

丙烯酸酯封端环氧丙烷聚醚聚氨酯与双酚 A 型 环氧树脂共混固化体系

— 伦汉 华道本 黄家贤*

(南开大学化学系 天津 300071)

韩 敏

(天津市聚氨酯泡沫材料厂 天津)

关键词 环氧树脂, 聚环氧丙烷, 共混物, 制备

环氧树脂改性一直是比较活跃的研究领域, 近 20 多年来国外相继成功开发了多种具有活性端基低分子量液体橡胶, 如丁腈橡胶、聚硫橡胶、聚丙烯酸酯等环氧树脂改性增韧剂^[1~5]。然而, 尽管聚醚原料易得, 并具有优异柔性和耐低温性能, 但由于聚醚与环氧树脂相容性差或缺乏直接键合作用, 长期以来聚醚改性环氧树脂报道并不多见。我们使用甲苯二异氰酸酯和丙烯酸- β -羟乙酯对双端羟基环氧丙烷聚醚进行封端, 解决了两者键合问题, 从而开辟了一条新的改性环氧树脂途径。

甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业纯(天津市聚氨酯泡沫材料厂); 聚环氧丙烷(PPO), 端羟基数为 2, 分子量 2000(天津市聚氨酯泡沫材料厂); 双酚 A 型环氧树脂(DGEBA), E-51(天津市津东化工厂); 固化剂 593(天津市合成材料研究所); 丙烯酸- β -羟乙酯(HEA), 聚合级(北京东方化工厂)。

在通氮气保护干燥的反应器中, 室温条件下加入定量的 TDI 和 PPO, 升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 后, 再升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 加入定量的 HEA 和催化剂以及阻聚剂, 维持反应 2 h, 结束反应, 产物是丙烯酸酯基封端的单嵌段环氧丙烷聚醚聚氨酯(APU₁)。丙烯酸酯封端多嵌段环氧丙烷聚醚聚氨酯(APU_m, $m=2, 3, \dots$) 合成方法为: 在通氮气保护干燥的反应器中, 室温条件下加入定量的 TDI 和 PPO, 升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 后, 再加入适量扩链剂和催化剂, 升温至 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 然后加入定量的 HEA 和阻聚剂维持 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 结束反应。有关合成配方见表 1。

表 1 丙烯酸酯封端环氧丙烷聚醚聚氨酯合成配方

原料	PPO/g	TDI/g	乙二醇/g	HEA/g
单嵌段	100	19.2	0	13.0
两嵌段	100	19.2	1.56	5.74
三嵌段	100	19.2	2.07	3.83
四嵌段	100	19.2	2.33	2.87
五嵌段	50	9.2	1.24	1.15

催化剂为三乙基胺, 用量为 HEA 的 0.4%; 阻聚剂为对苯二酚, 用量为 HEA 的 0.2%。

按一定配比分别称取若干克环氧树脂, 固化剂 593 及 APU_m 于干净的小烧杯中, 加热至 50 $^{\circ}\text{C}$ 混匀, 并置于真空干燥器中真空脱气, 然后置于聚四氟乙烯模中, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 固化 4 h, 即得固化样品。

用 JEOL 公司生产的 JNM-PMX-60SI 型核磁共振谱仪测定¹H NMR; 拉伸力学性能用长春第二材料试验机厂 WD-1 型标准电子万能材料试验机测定; 动态粘弹谱用 TOYO BALD-

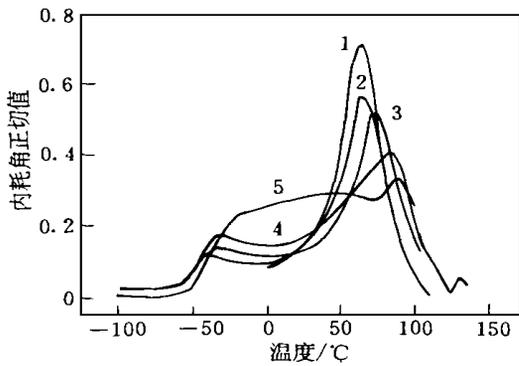


图 2 不同嵌段数 APU_m 与 DGEBA 共混固化物的粘弹谱图

(配料比为 DGEBA/ APU_m /固化剂 593= 10/10/3, 图中 1 号为一嵌段, 2 号为二嵌段, 余者依次类推)

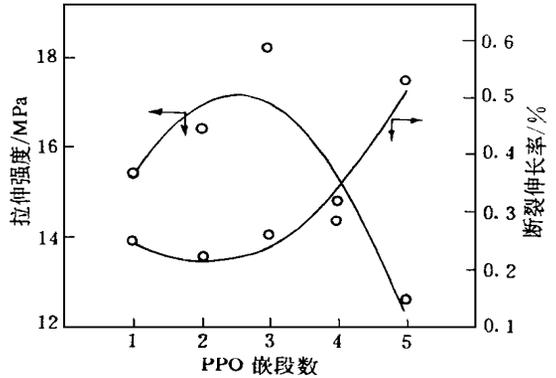


图 3 APU_m 与 DGEBA 共混固化物中 PPO 嵌段数与位伸强度、断裂伸长率关系曲线

(配料比为 DGEBA/ APU_m /固化剂 593= 10/10/3)

过 3 后, 共混物结构则转变为柔软聚醚聚氨酯链段相区和坚硬的环氧树脂链段相区并存的两相结构, 因而位伸强度有所下降, 对应的断裂伸长率则大大增加, 此时样品表现为柔软而富有弹性, 具有最为理想的增韧改性结构。

参 考 文 献

- 1 Nashay A, Robeson L M. *J Polym Chem Sci*, 1974; **12**: 689
- 2 Clark J N, John H Daly, Andrew Garton. *J Appl Polym Sci*, 1984; **29**: 3381
- 3 Pogamy G A. *Polymer*, 1970; **11**: 66
- 4 Anne C G, Jocelyne G, Jean F G *et al.* *Polymer*, 1991; **32**: 1885
- 5 Geil P H, Takahama. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1983; **21**: 1247

Blends of Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Poly(propylene oxide) Containing Acrylate End-groups

Ding Lunhan, Hua Daoben, Huang Jiaxian*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Han Min

(PU Foam Materials Factory of Tianjin, Tianjin)

Abstract Poly(propylene oxide) containing two acrylate end groups was prepared firstly by reaction of poly(propylene oxide) with tolylene diisocyanate and 2-hydroxyethylene acrylate. Then it was used as a reactive modifier for epoxy resins of diglycidyl ether of bisphenol A type in the presence of curing agent containing amine groups. Due to the linkage between acrylate end groups and curing agents, the compatibility of epoxy resin with modifiers was improved.

Keywords epoxy resin, poly propylene oxide, blend, preparation