

# 用液态含环氧基丙烯酸酯低聚物改性环氧树脂

Epoxy Resin Modified by Liquid Acrylate Oligomer  
Containing Epoxy Groups

张 斌<sup>1,2</sup>, 张绪刚<sup>1</sup>, 张密林<sup>2</sup>, 孙明明<sup>1</sup>, 李坚辉<sup>1</sup>

(1 黑龙江省石油化学研究院 胶粘剂工程技术研究中心, 哈尔滨 150044;

2 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

ZHANG Bin<sup>1,2</sup>, ZHANG Xu-gang<sup>1</sup>,

ZHANG Mi-lin<sup>2</sup>, SUN Ming-ming<sup>1</sup>, LI Jian-hui<sup>1</sup>

(1 Research Center of Adhesive Engineering Technology, Petrochemistry

Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150044, China; 2 School of Materials

Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**摘要:** 采用溶液聚合法合成了以丙烯酸丁酯为主链的液态含环氧基丙烯酸酯低聚物,并用其对环氧树脂进行增韧改性。讨论甲基丙烯酸环氧丙酯以及低聚物用量对改性环氧树脂力学性能的影响,并研究了改性环氧树脂的微观形态和耐热性能。结果表明:当低聚物用量为1%(质量分数),丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸环氧丙酯的质量比为8:2时,改性环氧树脂的拉伸强度和冲击强度比纯环氧树脂提高6.7%和219.1%,同时体系的耐热性能基本不下降;改性环氧树脂呈两相结构,随低聚物用量增加橡胶粒子粒径尺寸增大;且 $T_g$ 先升高后降低。

**关键词:** 丙烯酸丁酯; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 低聚物; 改性环氧树脂; 增韧

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2017)04-003-04

**Abstract:** Liquid acrylate oligomers containing epoxy groups were synthesized by solution polymerization, and used to modify epoxy resin. The influence of epoxypropyl methacrylate (GMA) and oligomer content on the mechanical properties of modified systems was discussed. The morphology and thermodynamics properties of modified epoxy resins were studied. The results showed that the tensile strength was improved about 6.7% and impact strength was improved about 219.1%, and the property of heat resistant was remained, when mass ratio of BA/GMA was 8/2 and the mass fraction of oligomer was about 1%. The modified epoxy resins had two-phase morphology. With the increased of the oligomer content, the sizes of rubber particles increased, and  $T_g$  rised at first and then dropped.

**Key words:** butyl acrylate; epoxypropyl methacrylate; oligomer; modified epoxy resin; toughening

环氧树脂的增韧改性一直是高分子材料的研究热点之一。利用液体橡胶增韧改性环氧树脂胶粘剂,具有良好的应用效果,如端羧基液体丁腈橡胶<sup>[1]</sup>等,这类材料主链中含有双键,在高温情况下,容易发生氧化降解或进一步交联而失去弹性。饱和链的液体橡胶,如聚氨酯、有机硅以及丙烯酸酯类液体橡胶,主链结构不含双键,抗热老化性能优异,尤其是丙烯酸酯类液体橡胶,具有优良的增韧、增强性能。

侧链含环氧基的液态丙烯酸酯液体橡胶可以直接与环氧树脂共混,不用进行预聚反应,并具有良好的相容性,在固化反应时通过与固化剂交联将低聚物嵌入到环氧树脂网络中,增韧效果良好。目前国内外对此

类液体橡胶有一些研究,如Takao Iijima<sup>[2]</sup>用丙烯酸丁酯、丙烯酸缩水甘油酯等合成的液体橡胶,能提高8%的断裂韧性;张保龙等<sup>[3]</sup>合成了含环氧基团的丙烯酸酯聚合物,可使改性环氧树脂的冲击强度提高5%,且 $T_g$ 有所提高;孔杰等<sup>[4]</sup>用丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸缩水甘油酯等合成的三元共聚液体橡胶来改性环氧树脂胶粘剂,剪切强度显著提高。这类增韧剂的增韧性能受反应条件、单体种类以及固化剂的影响较大,不同体系的增韧性能有一定差别;而且,有些增韧剂提高韧性的同时又不损失耐热性能。

本工作采用溶液聚合法,用丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯合成了含环氧基的液态丙烯酸酯低聚

物,采用 FT-IR 进行了表征。考察低聚物改性环氧树脂与 4,4'-二氨基二苯甲烷固化体系的力学性能,研究了投料比及低聚物含量对改性环氧树脂增韧性能的影响,通过 SEM 观察微观结构, DSC 考察体系的耐热性能,探讨增韧体系结构与性能的关系。

## 1 实验

### 1.1 原材料

环氧树脂 E-51, 工业级, 无锡树脂厂; 丙烯酸丁酯 (BA), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA): 北京东方化工厂; 十二碳硫醇, 分析纯, 黑龙江省石油化学研究院; 过氧化苯甲酰, 分析纯, 汕头市西陇化工厂; 4,4'-二氨基二苯甲烷, 工业级, 张家港市第四化工厂。

### 1.2 分析与测试

采用德国 BRUKER 公司的 VECTOR22 型红外色谱仪对合成的低聚物进行表征; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-84 型扫描电镜观察环氧树脂固化物断裂面的微观形态, 断裂面采用喷金处理; 采用 PERKIN-ELMER DSC-7 Calorimeter 测定  $T_g$ , 升温速率为  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为  $-75 \sim 2^\circ\text{C}$ ; 采用英国 INSTRON 公司的 4467 型电子拉力机测试力学性能, 拉伸性能按 GB 2568-81 执行, 弯曲性能按 GB 257-81 执行, 冲击强度按 GB 2571-81 执行; 采用上海跃进医疗器械厂的 1-3-5 型电热恒温鼓风干燥箱对试样进行固化, 固化条件为  $1^\circ\text{C}$  下固化 3h。

### 1.3 丙烯酸酯液体橡胶的合成及表征

#### 1.3.1 合成反应工艺条件

以甲苯为溶剂, 加入少量乙酸乙酯, 将 BA 和 GMA 一次性投料; 在  $\text{N}_2$  保护下, 水浴加热至  $85^\circ\text{C}$ , 开始滴加用乙酸乙酯溶解的过氧化苯甲酰, 同时分批加入十二碳硫醇, 反应 5h 后加入单体总量 1% (质量分数) 的对苯二酚, 真空抽掉未反应的单体和溶剂, 然后用环己烷洗涤 3 次, 在  $7 \sim 8^\circ\text{C}$  下烘干至恒重。

#### 1.3.2 丙烯酸酯液体橡胶的表征

图 1 是 BA 和 GMA 质量比为 8 : 2 的低聚物的 FT-IR 谱图。由图 1 可见, 在  $1736\text{cm}^{-1}$  处是酯基的吸收峰,  $99\text{cm}^{-1}$  处是环氧基团的典型吸收峰,  $759\text{cm}^{-1}$  处是亚甲基伸缩振动吸收峰。由此可见, 合成的低聚物中含有酯基和环氧基。

### 1.4 改性环氧树脂的固化

低聚物和 E-51 按比例混合均匀即得到改性环氧树脂。按改性环氧树脂中的环氧基加入 4,4'-二氨基二苯甲烷固化剂, 在  $1^\circ\text{C}$  下固化 3h, 得到改性环氧树

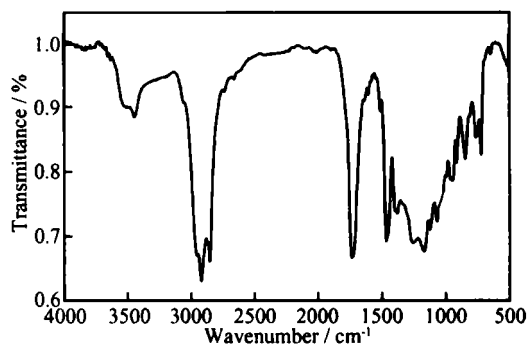


图 1 低聚物的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of oligomer

脂固化物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GMA 质量分数对改性环氧树脂力学性能的影响

低聚物用量为环氧树脂的 1% (质量分数), 考察低聚物中 GMA 含量对改性环氧树脂力学性能的影响 (见图 2)。从图 2 可知, 随 GMA 含量增加, 改性环氧树脂的拉伸强度和拉伸模量先增大后下降, 均在含量为 25% 达到最大, 与纯环氧树脂比, 二者最大可提高 12.5% 和 15.7%; GMA 含量为 2% 时, 拉伸强度和拉伸模量也均高于纯环氧树脂, 可提高 6.7% 和 13.5%; 改性环氧树脂的断裂伸长率均高于纯环氧树脂, 并随 GMA 含量增加逐渐增大 (见图 2a, b); 随 GMA 含量的增加, 改性环氧树脂的弯曲强度、弯曲模量和挠度都是达到峰值后下降, 峰值位置分别在 25%, 2% 和 25%; 但从弯曲性能测试来看, 改性环氧树脂的弯曲强度和弯曲模量均较纯环氧树脂低, 而挠度均高于纯环氧树脂 (见图 2c, d); 不同 GMA 含量的低聚物改性环氧树脂的冲击强度均较纯环氧树脂有大幅度提高, GMA 含量在 2% 时达到峰值, 较纯环氧树脂提高 219.1% (见图 2e)。总体来看, GMA 含量为 2%, 25% 时, 具有良好的增韧效果, 含量过大或过小都达不到良好增韧目的。

### 2.2 低聚物用量对改性环氧树脂力学性能的影响

选择 BA 和 GMA 质量比为 8 : 2 的低聚物, 研究其用量对改性环氧树脂力学性能的影响 (见图 3)。从图 3 可以看出, 随低聚物用量的增加, 改性环氧树脂的拉伸强度和拉伸模量都先升高后降低, 峰值的位置均在 1%, 较纯环氧树脂可提高 6.7% 和 13.5%; 用量达到 5% 时, 拉伸强度和拉伸模量下降一倍左右; 断裂伸长率均高于纯环氧体系, 在 1% ~ 5% 之间变化不大, 用量为 3% 时, 较纯环氧树脂可提高 61.1% (见图 3a, b)。随低聚物用量的增加, 改性环氧树脂的

弯曲强度和弯曲模量逐渐降低; 而挠度均高于纯环氧树脂的(见图 3c, d)。改性环氧树脂的冲击强度均较纯环氧树脂有较大幅度提高, 随低聚物用量的增加, 冲

击强度先增大后降低, 用量为 1 % 时出现峰值, 与纯环氧树脂相比可提高 219.1% (见图 3e)。总体来看, 低聚物用量为 1 %, 15% 时, 增韧效果良好。

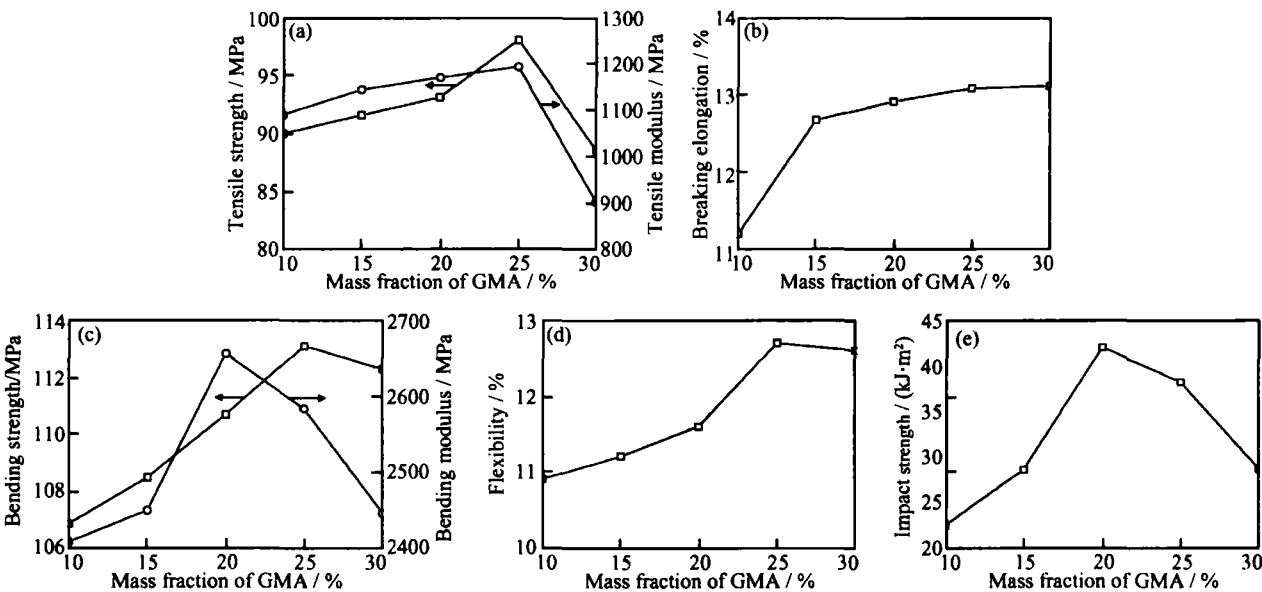


图 2 GMA 含量对力学性能的影响 (a) 拉伸强度和模量; (b) 伸长率; (c) 弯曲强度和模量; (d) 挠度; (e) 冲击强度  
Fig. 2 The effect of mass fraction of GMA on mechanical properties (a) tensile strength and tensile modulus; (b) breaking elongation; (c) bending strength and bending modulus; (d) flexibility; (e) impact strength

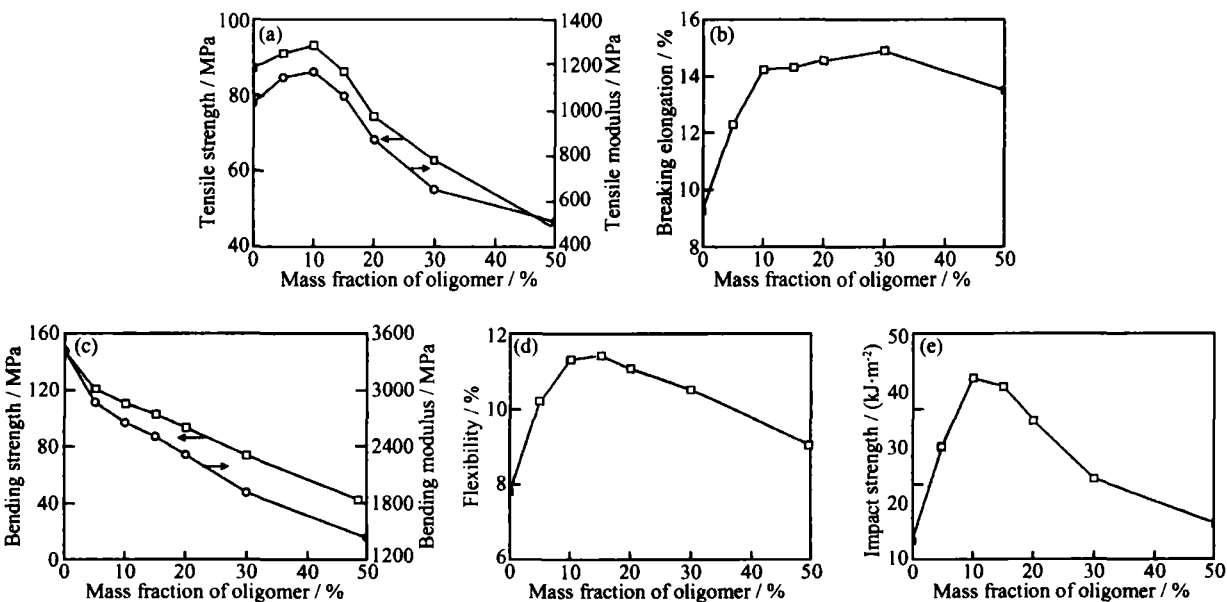


图 3 低聚物用量对力学性能的影响 (a) 拉伸强度和模量; (b) 伸长率; (c) 弯曲强度和模量; (d) 挠度; (e) 冲击强度  
Fig. 3 The effect of mass fraction of oligomer on mechanical properties (a) tensile strength and tensile modulus; (b) breaking elongation; (c) bending strength and bending modulus; (d) flexibility; (e) impact strength

2.3 微观形态

图 4 为不同低聚物用量的断裂表面 SEM 图片。从图 4 可以看出, 与纯环氧树脂相比(见图 4a), 改性环氧树脂的断裂面均呈两相结构, 球状的橡胶粒子分散在连续的环氧树脂基体当中。当低聚物用量为

1 % 时(见图 4b), 断裂表面的橡胶粒子脱出“ 孔穴” 的大小和分散都十分均匀。低聚物用量增加到 3 % (见图 4c), 可以看出“ 孔穴” 的尺寸变大, 并出现橡胶粒子“ 团聚” 现象<sup>[5]</sup>, 这种“ 团聚” 现象容易产生缺陷而引发断裂, 这种现象解释了冲击强度在低聚物用量为 1 %

左右时较高, 而随低聚物用量增加呈下降趋势<sup>[6]</sup>的原因。断裂表面也展现一个明显的变化趋势。纯环氧树脂作为脆性体系, 体现较小弯曲形变和塑性形变。相比之下, 改性环氧树脂断裂表面体现出较大的形变。

当低聚物用量增大到 5 % (见图 4d), 虽然低聚物用量较大, 但橡胶粒子产生的“孔穴”却少于低聚物用量为 3 % 的体系, 而且形变也下降。这些断裂表面的变化与材料的拉伸性能和弯曲性能测试是一致的<sup>[7]</sup>。

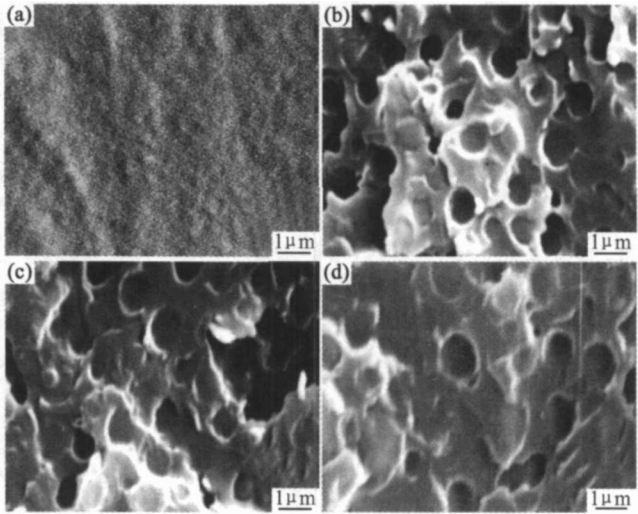


图 4 不同低聚物用量的断裂表面 SEM 图片 (a) 纯环氧树脂; (b) 1 %; (c) 3 %; (d) 5 %

Fig. 4 SEM photographs of fracture surface of the different oligomer content (a) pure epoxy resin; (b) 1 %; (c) 3 %; (d) 5 %

2.4 耐热性能

改性环氧树脂中低聚物用量与  $T_g$  的关系见图 5。从图 5 可知  $T_g$  在低聚物用量达到 5% 左右略有提高; 随低聚物用量增加,  $T_g$  逐渐下降; 低聚物用量为 1 % 时,  $T_g$  基本接近纯环氧树脂, 说明低聚物用量不超过 1 % 时, 基本不影响改性环氧树脂的耐热性能。

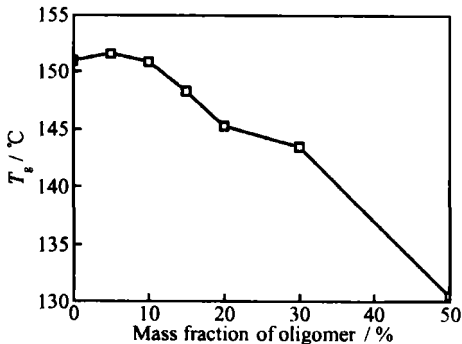


图 5 低聚物用量对  $T_g$  的影响

Fig. 5 The effect of mass fraction of oligomer on  $T_g$

3 结论

- (1) 低聚物用量为 1 %, BA 和 GMA 质量比为 8 : 2 的改性环氧树脂拉伸强度和冲击强度比纯环氧树脂可提高 6. 7% 和 219. 1%, 同时体系的耐热性基本不下降。
- (2) 低聚物用量为 1 %, 断裂表面的橡胶粒子脱出“孔穴”的大小和分散都十分均匀, 增韧效果较好; 用

量增加到 3 %, 分散的球状粒子密集程度增大, 并出现一定的“团聚”现象, 容易产生缺陷, 增韧效果变差。

参考文献

[1] 罗延龄. 活性端基液体橡胶合成技术[J]. 合成橡胶工业, 2 1, 24(3): 119- 122.

[2] TAKAO IJIMA, MASAO TOMOI, JUNICHI YAMASAKI. Toughening of epoxy resins by modification with acrylic elastomers containing pendant epoxy groups[J]. Eur Polym J, 199 , 26 (2): 145- 151.

[3] 张保龙, 廖少文, 石可瑜, 等. 含环氧基的丙烯酸酯共聚物改性环氧树脂[J]. 应用化学, 1998, 15(4): 9- 12.

[4] 孔杰, 宁荣昌, 唐玉生, 等. 丙烯酸酯液体橡胶改性环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 粘接, 2 2, 23(6): 29- 32.

[5] RATNA D, AJIT BANTHIA. Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber[J]. Polymer International, 2 , 49: 281- 287.

[6] 张绪刚, 张斌, 张密林, 等. 液态含羧基丙烯酸酯低聚物改性环氧树脂[J]. 合成橡胶工业, 2 5, 28(5): 364- 368.

[7] HE J, RAGHAVAN D, HOFFMAN D, et al. The influence of elastomer concentration on toughness in dispersions containing performed acrylic elastomeric particles in an epoxy matrix[J]. Polymer, 1999, 4 : 1923- 1933.

收稿日期: 2 6- 9-29; 修订日期: 2 6-12- 5  
作者简介: 张斌(1964- ), 男, 博士, 研究员, 主要从事合成高分子胶接与密封材料的研究, 联系地址: 哈尔滨市中山路 164 号黑龙江省石油化学研究院胶粘剂工程技术研究中心(15 4 )。