复合材料学报 第20卷 第4期 8月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 4 August 2003

文章编号: 1000-3851(2003)04-0081-07

含芴结构环氧树脂的合成与性能

张 炜, 申 蕾, 王新庆, 黄鹏程
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 合成了一种耐湿热性能优异的环氧树脂 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴,通过对环氧化反应影响因素的讨论确定了最佳的环氧化反应条件,使产物环氧值达到了理论值的 97 %。确定了纯的 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂的固化工艺,并对其树脂浇注料的力学性能进行了评测。为研究 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴对其它环氧树脂体系湿热性能的影响,对 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80 树脂体系的吸水率进行了测定,并比较了该体系吸水前后玻璃化转变温度和模量的变化,从而证明了 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴对提高环氧树脂耐湿热性能的作用。

关键词: 环氧树脂; 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴; 合成; 湿热性能; 吸水率
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 9,9-BIS [4-(2,3-EPOXYPROXY)PHENYL] FLUORENE

ZHANG Wei, SHEN Lei, WANG Xinqing, HUANG Pengcheng
(School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: A kind of highly moisture-resistant epoxy resin, 9,9-bis[4-(2,3-epoxyproxy)phenyl]fluorene (Ⅱ), was synthesized. The optimal epoxidizing condition was obtained by studying the influence of different factors in the reaction, such as the amount of the reactants and their concentration, the amount of the catalyzer, the reaction temperature and time. As a result the epoxy value of the products reached 97% of the calculated value. The mechanical properties of the cured pure Ⅱ resin were studied. The water-absorbance, the glass transfer temperature and the module of the pure Ⅱ and the Ⅱ/AG-80 mixtures before and after absorbing water were investigated. The results indicate that the water-absorbance of the resin mixtures is reduced by the addition of Ⅱ, and T_g and E' remain comparatively high after absorbing water compared with the pure AG-80. The addition of Ⅱ could improve the hot-wet property of AG-80.

Key words: epoxy resin; 9,9-bis[4-(2,3-epoxyproxy)phenyl]fluorene; synthesis; hot-wet property; water-absorbance

作为一种重要的热固性树脂,环氧树脂因其良好的耐热性、耐化学性、耐磨性、强的粘结力等特点,被广泛用于复合材料基体、绝缘材料、胶粘剂等领域。目前最广泛应用的环氧树脂是二官能度的双酚A型环氧树脂,其次还有多官能度的AG-80(即TGDDM)环氧树脂等。但由于这些环氧树脂基体中含有大量由反应生成的羟基等极性基团,吸水率高,吸水后性能显著下降,因此它们的耐湿热性能普遍较差[1]。

迄今发现的吸水率最低,而机械性能和耐热性良好的环氧树脂是一种含有多苯环芴结构的环氧树脂,结构如图1。芴结构的引入,可以降低树脂固化后的交联密度,而苯环数目的增加既可提高分子链的刚性,使树脂的玻璃化转变温度提高,又可使分子

收稿日期: 2002-11-12; 收修改稿日期: 2003-01-21
作者介绍: 张 炜(1977-),女,博士研究生,主要从事高分子合成研究。
通讯作者: 黄鹏程, E-mail: huangpc@buaa.edu.cn

的非极性增加,降低了树脂的吸水性,因而这种树脂的耐湿热性能得到很大提高。Shell 公司研制的 Epon HPT 1079 树脂[1] ($R_0 = R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$),以 DDS 固化后,树脂体系的玻璃化转变温度为 279℃,吸水率低于 2.8 %,吸水后模量下降9.1 %,是一种湿热性能优异的环氧树脂。

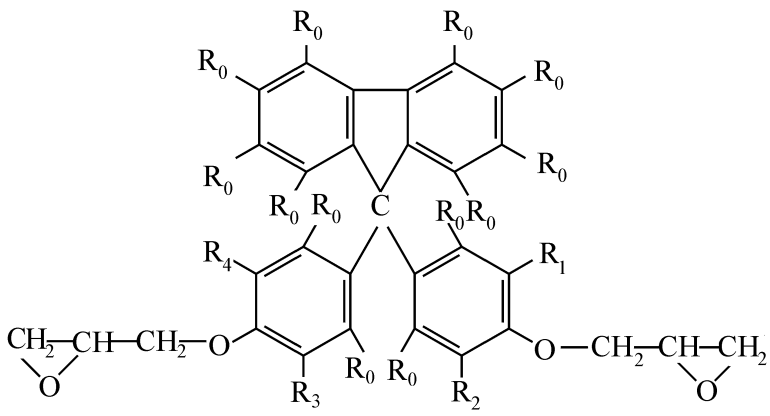


图 1　含芴结构环氧树脂

Fig. 1　The epoxy resin containing the structure of fluorene (in which, R_0 can be hydrogen, a halogen, a linear or branched alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, an aromatic group, a nitro group, an acetyl group, or a trimethylsilyl group; R_1, R_2, R_3, R_4 can independently be hydrogen, aromatic groups, the halogens, and linear or branched alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms.)

由于这种环氧树脂的特殊性能,使其在航空材料方面的应用有很大的潜力,受到国外很多大公司和研究机构的广泛重视,但目前在国内还未有这种含芴结构环氧树脂的研究。因此,本文作者合成了上述含芴结构的环氧树脂,确定其固化条件后,对树脂浇注料的基本力学性能进行了表征,并讨论了 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80 树脂体系的湿热性能。

1　实验部分

1.1　原　料

除芴酮由 LDBA 进口封装、3-巯基丙酸购自 SIGMA 公司外,本文中提及的其它所有药品均在国内购得,使用前未做任何处理。

1.2　9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴的合成[2,7]

按文献报道的方法[2~6],合成了 9,9-二(4-羟基苯基)芴,其熔点(220～225℃)及红外谱图均与文献报道一致。

称取自行合成的 9,9-二(4-羟基苯基)芴 21.5 g (0.05 mol)以及 21 g(0.01 mol)四乙基溴化铵,55.5 g(0.6 mol)环氧氯丙烷和 10 g 二氧六环置于配有磁力搅拌的三口烧瓶中,搅拌形成浑浊液,升温至 65℃反应 30 min 后,滴加 12 g 50%(0.15 mol) NaOH 溶液的同时减压(165 mmHg)连续蒸出水和溶剂。约 1 h 滴加完 NaOH 溶液后,保持压力再反应 1 h,产物用冷水洗至中性后烘干,得到黄色固体 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴。

标定产物环氧值,最高可达 0.417 mol/100 g,为理论环氧值的 97 %。

1.3　性能测试

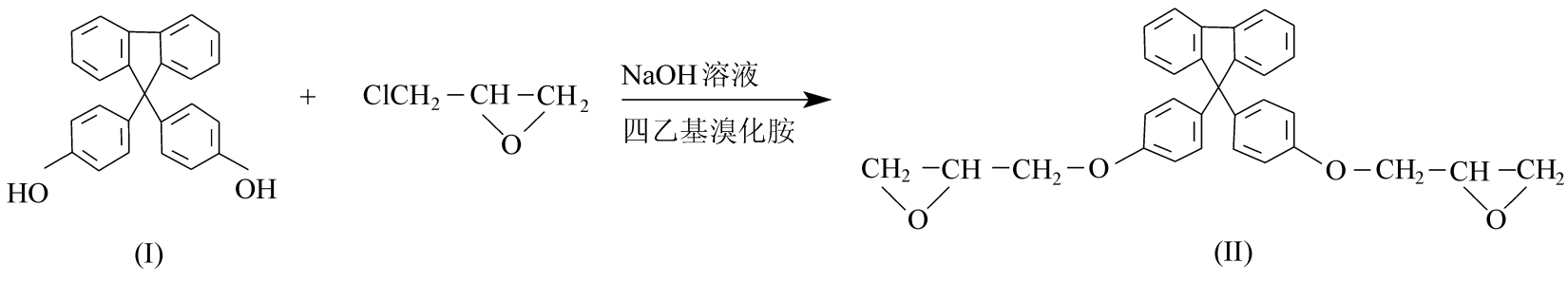
DSC: Rheometric Scientific 公司生产,参比物:空坩埚,升温速率:10℃/min; DMTA: Rheometric Scientific 公司生产,升温速率:5℃/min;冲击性能测试:GB/T 2571-1995;弯曲性能测试:GB/T 2570-1995;拉伸性能测试:GB/T 2568-1995;压缩性能测试:GB/T 2569-1995。

2　实验结果及讨论

2.1　9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴的合成

9,9-二(4-羟基苯基)芴(Ⅰ)经环氧化得到 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴(Ⅱ)的反应如式(1)。

由于最终得到的为环氧产物,因此可以通过测定产物的环氧值来表征其反应程度。产物理论环氧值为 0.43 mol/100 g,试验测定值越接近此值,则产物环氧化程度越高。我们以提高产物环氧值为目的,研究了影响该环氧化反应的各项因素,例如环氧氯丙烷用量、NaOH 溶液浓度及用量、四乙基溴化胺用量、反应时间和温度等。此外还对比了两种不同的方



(1)

表 1　影响环氧值的各项因素

Table 1　The factors influencing the epoxy value in the reaction

编号	方法	I / mol	环氧氯丙烷 / mol	NaOH 浓度 / %	NaOH 用量 / mol	四乙基溴化胺 / mol	溶剂	反应时间 / h	反应温度 / ℃	环氧值 / (mol/100g)
1	A	1	2	30	2		丙酮	4	65	0.18
2	A	1	4	30	2		丙酮	4	45	0.23
3	A	1	4	30	2		丙酮	4	65	0.22
4	A	1	6	30	2		丙酮	4	65	0.24
5	A	1	8	30	2		—	4	65	0.23
6	A	1	12	30	2		—	4	100	0.26
7	A	1	4	30	2		丙酮	1	65	0.19
8	A	1	4	50	2		丙酮	1	65	0.20
9	A	1	4	30	2		—	4	65	0.14
10	A	1	4	30	2		二氧六环	4	65	0.27
11	A	1	4	30	2		DMF	4	65	0.022
12	A	1	4	30	2		乙醇	1	65	0.21
13	A	1	4	30	2		乙醇	2	65	0.23
14	A	1	4	30	2		乙醇	4	65	0.26
15	A	1	4	30	2		乙醇	5.5	65	0.25
16	A	1	4	30	2	0.12	乙醇	8	65	0.23
17	A	1	4	30	2		—	4	65	0.26
18	A	1	12	30	2	0.2	—	4	100	0.35
19	A	1	12	30	2	0.4	—	4	100	0.33
20	A	1	12	30	2.5	0.2	—	4	100	0.325
21	A	1	12	50	3	0.2	—	4	100	0.33
22	A	1	12	50	3	0.4	—	4	100	0.31
23	A	1	12	30	3	0.2	乙醇	4	回流	0.352
24	B	1	6	50	3	0.2	二氧六环	2.5	65	0.34
25	B	1	8	50	3	0.1	二氧六环	2.5	65	0.38
26	B	1	8	50	3	0.2	二氧六环	2.5	65	0.40
27	B	1	8	50	3	0.4	二氧六环	2.5	65	0.38
28	B	1	12	50	3	0.2	二氧六环	2.5	65	0.41
29	B	1	14	50	3	0.2	二氧六环	2.5	65	0.40

法: A 一定量的 9, 9-二(4-羟基苯基) 芴、四乙基溴化铵、环氧氯丙烷及溶剂混合, 加热搅拌一段时间后, 滴加 NaOH 溶液, 滴加完毕后继续反应一段时间, 停止反应, 进行后处理(减压蒸出过量环氧氯丙烷, 用热水洗产物至中性后烘干), 得到黄色固体9, 9-二(2, 3-环氧丙氧基苯基) 芴; B 如 1. 2 中的方法。各反应条件对环氧值的影响列于表 1。

从表中可以看出各项反应条件对产物环氧值的影响。由实验 1～6 发现, 随着环氧氯丙烷用量的加大, 环氧化反应进行的越完全, 环氧值呈增大的趋势。而且当环氧氯丙烷用量足够大时, 可起到溶剂的作用, 无需加入其它溶剂就可以保证反应体系的均匀混合, 得到较高环氧值的产物。反应温度由 45℃提高至 65℃时, 对环氧值没有明显影响, 而提高至 100℃后, 环氧化反应受到较明显的活化, 环氧值有了一定的提高, 但环氧值最大为 0. 26, 仅为理论值的 60 %。在此反应中, NaOH 起催化及脱氯化氢的作用, 但由实验 7～8 和 20～21 发现, 只要达到理论用量, NaOH 浓度和用量对产物环氧值没有明显的影响。在实验 9～11 和 14 中, 尝试在环氧氯丙烷较少的条件下, 加入不同的溶剂使反应体系均匀。最终发现, 与不加溶剂相比, 二氧六环和乙醇最有利于环氧化反应的进行, 而 DMF 由于其很强的极性使得环氧化反应几乎未进行。在其它条件相同的情况下

(实验 12～16),反应时间的适当延长有利于环氧值的提高,但当反应时间超过 4 小时后,环氧化产物可能发生水解、开环、聚合等副反应,使得环氧值略有下降。

根据文献[7]报道,四乙基溴化胺可催化环氧化反应,其原理可能是活性较大的溴取代环氧氯丙烷中的氯,使环氧化反应活性增加。在反应 17～19 及 21～22 中研究了四乙基溴化胺用量的影响,发现四乙基溴化胺用量存在最佳值 0.2 mol/1 mol 9,9-二(4-羟基苯基)芴。当用量少于和多于此最佳值时,环氧值都不能得到较大的提高。

综合上述讨论,设计实验 23,采用大的环氧氯丙烷用量、最佳量的四乙基溴化胺和最佳反应时间,适当加大 NaOH 的用量,以乙醇为溶剂保证反应体系在反应过程中始终均匀混合,反应温度尽可能高。最终得到的环氧化产物的环氧值为 0.35,仍与理论环氧值相差甚远。

通过对实验过程的分析及参考文献[2]和文献[7],发现反应体系和后处理过程中的水可能是影响环氧值的重要因素。水的存在,特别是在高温、碱性条件下,可能导致环氧基团的水解,使环氧值下降。为此,对部分环氧产物进行水煮实验(沸水煮 40 min),发现环氧值有很大的下降,证明水的存在确能导致环氧值的下降,因此根据文献[2]、[7]采用了可避免水的影响的实验方法。在此实验方法中,环氧氯丙烷大过量,同时起反应物和溶剂的作用;以沸点与水接近的二氧六环为副溶剂,在减压条件下进行反应,使反应体系中的水随二氧六环不断蒸出;采用较大的 NaOH 浓度,较短的反应时间,较低的反应温度,尽量减少水解的发生。按此实验条件进行了实验 24～29。

由实验 24～29 可以看出,随环氧氯丙烷用量的加大,环氧值有较大的提高,但用量增加到一定程度后对环氧值的影响不大。四乙基溴化胺的用量仍存在最佳值,在此最佳值下产物环氧值达到了最大。此外,实验中发现,随各反应物用量等比例的放大,反应过程中物质搅拌混合更加均匀,环氧值可以有进一步的增加,最终可达到理论环氧值的 97 %。

通过上述分析,得到了制备 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴的最佳条件:9,9-二(4-羟基苯基)芴:环氧氯丙烷:NaOH(50 %):四乙基溴化胺= 1:12:3:0.2;二氧六环为副溶剂,减压;反应时间 2.5 h,反应温度 65℃。在此条件下,环氧化反应效率最高,产物环氧值最高。

2.2　纯 9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴树脂体系的力学性能

2.2.1　9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂的固化

为提高树脂的耐热性能,以 4,4'-二胺基二苯砜(DDS)为固化剂,树脂/固化剂= 100/25。DSC 曲线如图 2。

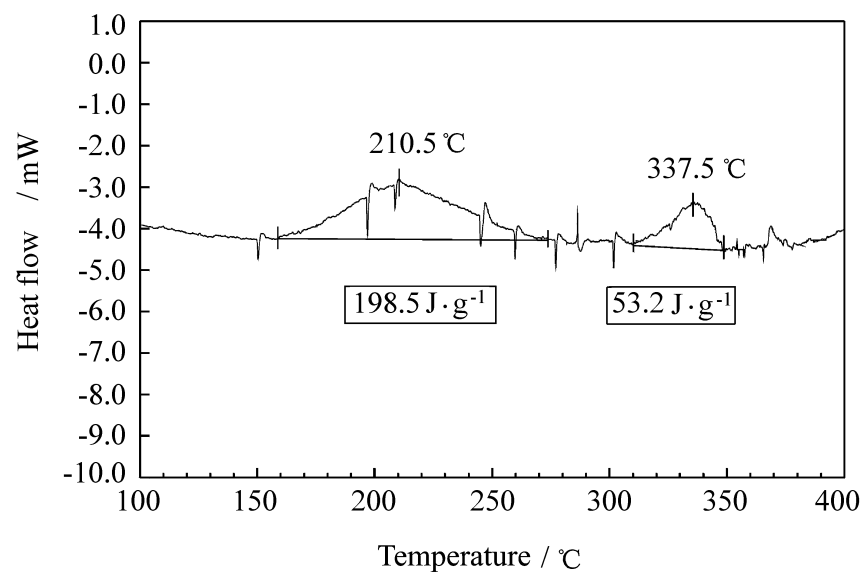


图 2　9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂/DDS 体系的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC of 9,9-bis[4-(2,3-epoxyproxy)phenyl]fluorene/DDS

由图中可以看出,DSC 曲线上有两个峰,第一峰应为环氧基团与氨基反应放热峰,起始放热温度为 150℃,峰顶温度为 210℃;第二峰可能为环氧化反应不完全,剩余羟基与氨基的反应放热峰,起始温度为 310℃,峰顶温度为 337℃。因此,选择 200℃为固化温度。

浇注料在上述条件下分别固化 2、4、6、8 h 后进行 DMTA 测试,考察其玻璃化转变温度,结果如表 2。

表 2　不同固化时间对 A_g 的影响

Table 2　Effect of curing temperature on A_g

Curing time/h	2	4	6	8
T_g/℃	236.4	243.9	246.4	246.2

由表中可以看出,随固化时间的延长,T_g 逐渐提高,但至 6 h 后 T_g 并没有明显提高,因此选择固化时间为 6 h。

2.2.2　9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂力学性能表征

测试 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂浇注料以 2.1.1 中条件固化后的冲击性能、弯曲性能、拉伸性能、压缩性能。测试结果如表 3。

从表中可以看出, 随树脂环氧值的提高, 其冲击性能得以改善, 但与其它常用树脂相比, 其各种性能均较差, 脆性较大。因此这种树脂不利于单组分使用, 必须对其进行增韧, 或利用其 T_g 较高和疏水的特性, 将其与其它树脂混合使用, 以提高整个树脂体系的湿热性能。

2.3　9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80 树脂体系的湿热性能

2.3.1　9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80 树脂体系的固化

以 DDS 为固化剂, 并以 2-乙基-4-甲基咪唑、N, N'-二甲基苄胺、三氟化硼单乙胺络合物为促进剂。由上述合成的含芴结构环氧树脂和 AG-80 环氧树脂混合得到的树脂体系的配方及 DSC 结果如表 4。

由表中可以看出, 对于纯 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴树脂体系, 以 2-乙基-4-甲基咪唑为促进剂时, 起始出峰温度较低, 只有 120℃, 且为单峰; 而以 2-乙基-4-甲基咪唑和三氟化硼络合物为双组分促进剂时, 虽然出峰温度也只有 120℃, 但峰形复杂, 不利于树脂体系在某一较小温度范围内的完全固化。对纯 AG-80 树脂而言, 用 2-乙基-4-甲基咪唑作促进剂, 其初始出峰温度也是 120℃, 但是对于 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴和 AG-80 的混合树脂体系, 同样采用 2-乙基-4-甲基咪唑作为促进剂, 初始出峰温度提高到了 150℃。但 2-乙基-4-甲基咪唑、三氟化硼单乙胺和 N, N'-二甲基苄胺的加入量对树脂体系固化温度的影响不大。

结合红外光谱测定固化度的结果及 DMTA 测

表 3　9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴环氧树脂力学性能

Table 3　Mechanical properties of the cured 9, 9-bis[4-(2, 3-epoxyproxy)phenyl]fluorene

环氧值/(mol/100g)	冲击性能		弯曲性能		拉伸性能		压缩性能	
	冲击能/(kJ·m^{-2})	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa
0.42	2.59	62.4	2.0				
0.38	1.14			20.8	3.5	132.84	1.49

表 4　几种树脂体系的配方及 DSC 结果

Table 4　DSC results of the seven resin systems

配方	AG-80	含芴结构环氧树脂	DDS	2-乙基-4-甲基咪唑	三氟化硼单乙胺络合物	N, N'-二甲基苄胺	DSC 结果	
							起始放热温度/℃	峰顶温度/℃
A	0	100	25	2			< 120	209
B	0	100	25	2	2		120	128(中强) 209(强) 305(弱)
C	50	50	40	2			150	212(强) 292(弱)
D	50	50	40		1	2	160	215(强) 308(弱)
E	50	50	40	1	0.5	0.5	150	209(强) 301(弱)
F	50	50	40	5			150	211(强) 317(弱)
G	100	0	60	2			120	145

表 5　不同配方树脂体系吸水率及吸水前后玻璃化温度及储能模量的变化

Table 5　Comparison of A_g and 2 ′before and after absorbing water for different resin systems

试样号	环氧树脂		DDS	2-乙基-4-甲基咪唑	吸水率/%	T_g/℃		$E' \times 10^9$ Pa			
	AG-80	含芴环氧树脂				吸水前	吸水后	25℃		120℃	
								吸水前	吸水后	吸水前	吸水后
1	100	0	60	2	5.8	174	122	2.82	2.22	2.20	0.43
2	75	25	50	2	3.6	245	194, 243	3.22	2.20	2.30	1.70
3	50	50	40	2	3.7	245	189, 247	2.33	2.15	2.00	1.43
4	25	75	33	2	3.1	241	191, 242	3.33	1.31	2.70	1.19
5	0	100	25	2	3.0	251	188, 236				

试结果，确定以 2% 2-乙基-4-甲基咪唑为促进剂，DDS 为固化剂，固化条件为 120℃下 2 h, 140℃下 4 h, 180℃下4 h。

2.3.2　9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80 树脂体系湿热性能的表征

为表征 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴/AG-80/DDS 树脂体系的湿热性能，对固化后的不同配方的树脂体系的吸水率(即连续煮沸 48 小时后试样重量的变化)进行了测定，并比较了吸水前后树脂体系动态热机械性能的变化。表 5 为不同配方树脂体系的吸水率及吸水前后玻璃化温度及储能模量的变化。图 3 和图 4 分别为试样 1 和试样 2 吸水前后的 DMTA 曲线。

由表 5 中数据可以看出，在相同水煮条件下，不含 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴的环氧树脂体系的吸水率明显高于含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴的环氧树脂体系的吸水率，并且随 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴含量的增加，树脂体系的吸水率呈下降趋势。当9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴含量为 25 % 时，吸水率下降了 38 %；当 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴含量达到 75 % 时，吸水率下降了 47%。这主要是由于 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴结构中的芴基团的强的疏水作用造成的。

在图 3 中，试样 1 即纯 AG-80 环氧树脂体系吸水后内耗峰向低温方向移动，T_g 由 174℃降低至 122℃，下降了 30 %。图 4 中，混合环氧树脂体系在吸水后 tgW曲线存在较为明显的两个峰，第一个峰的位置在 190℃附近，第二个峰的位置与吸水前树脂体系的内耗峰位置相近，在 243℃附近。同样，在所有含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴的树

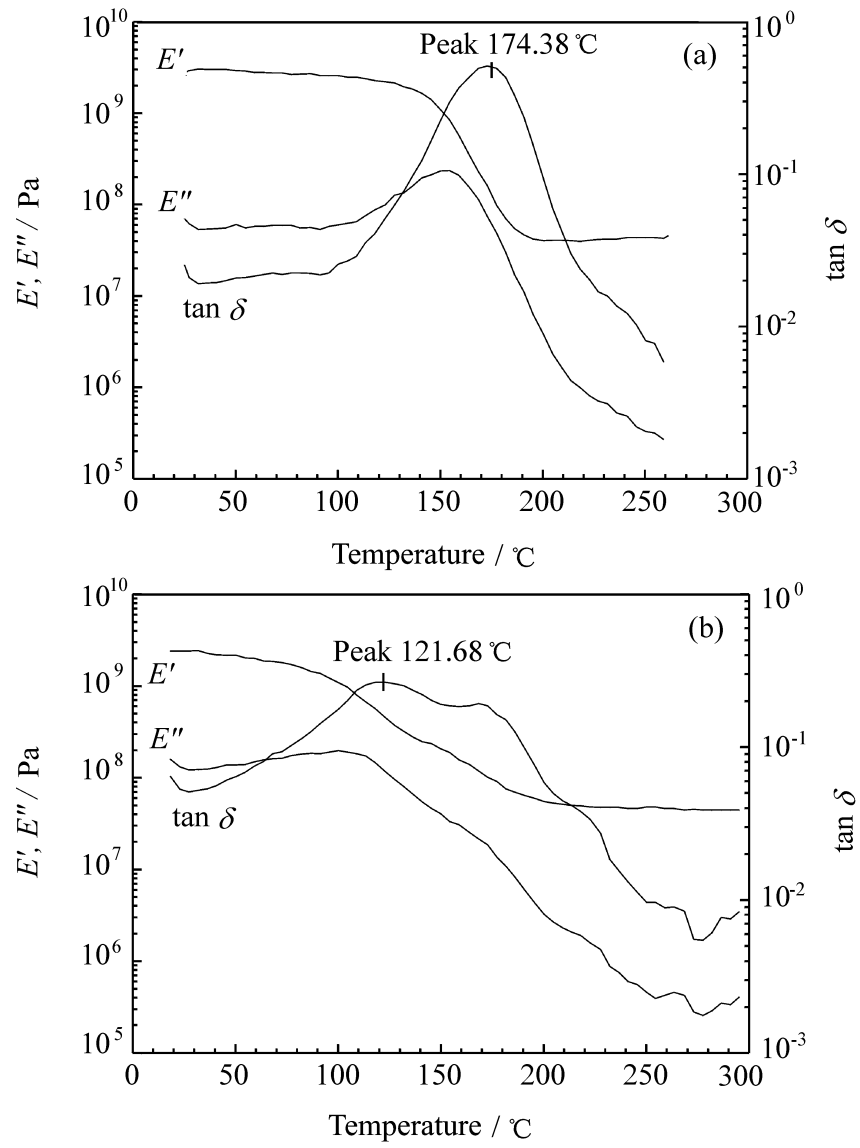


图 3　试样 1 吸水前(a)、吸水后(b)的 DMTA 曲线

Fig. 3　DMTA results of the sample 1 before (a) and after (b) absorbing water

脂体系中，吸水后都出现明显的双峰现象，较低的 T_g 峰都在 190℃左右，比吸水前下降了约 22 %，而高 T_g 峰都在 245℃左右，与吸水前的 T_g 峰相近(见表 5)。其原因可能是由于 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基]芴的加入使得吸水速率降低，虽经 48 小时煮沸，仍有少部分树脂未吸水，因而表现出原有的 T_g。图 3、图 4 中显示，吸水后环氧树脂体系的 tgW峰形变宽，这一方面是由于上面讨论的原因导致内耗峰分裂，峰与峰之间的重叠造成；另一方面，由于浸

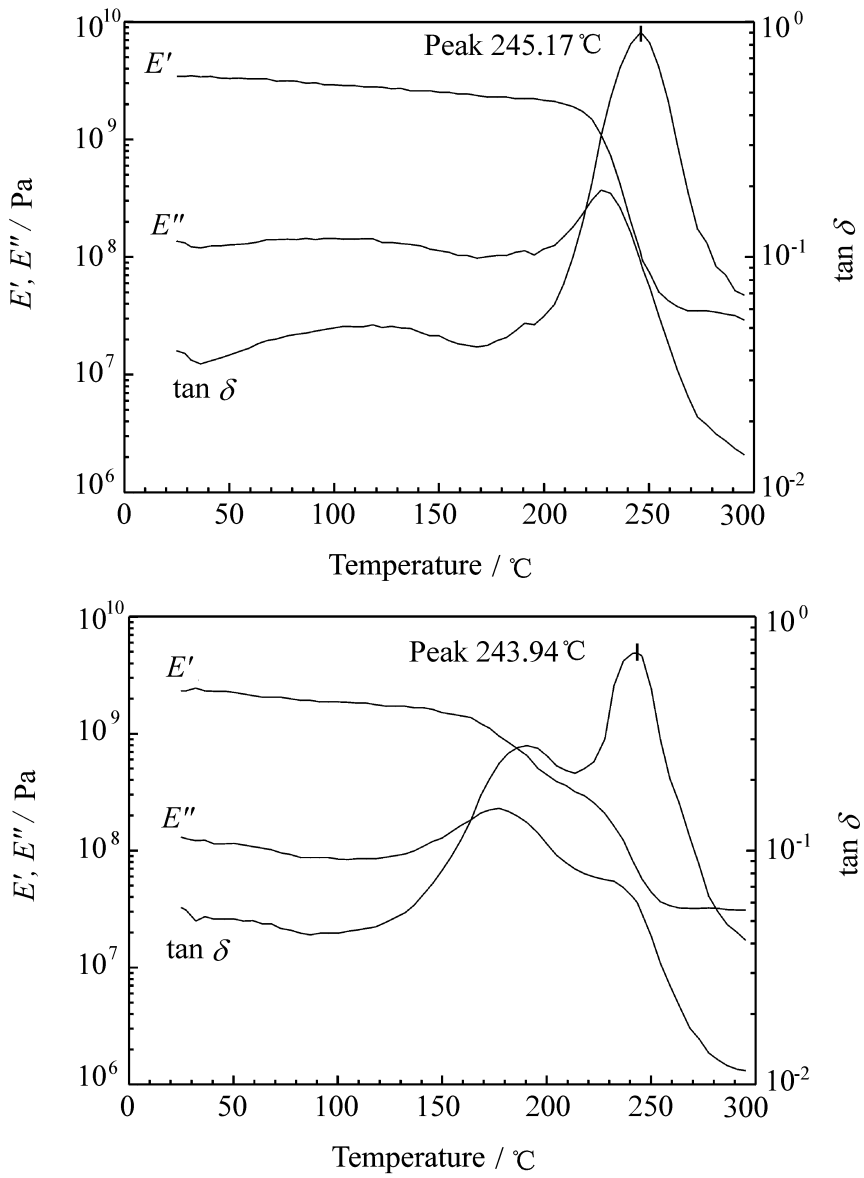


图 4　试样 2 吸水前(a)、吸水后(b)的 DMTA 曲线

Fig. 4　DMTA results of the sample 2 before (a) and after (b) absorbing water

注料芯部与表层吸水率有差别, 表层完全吸水 tgW 峰值最低, 芯部未吸水仍保持了原树脂的性质, tgW 峰值最高, 在芯部与表层间存在的含水量梯度造成了 tgW峰值的梯度, 使得 tgW峰形变宽。总之, 含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的树脂体系, 吸水后的 T_g 在 190℃左右, 明显高于纯 AG-80 树脂吸水后的 T_g(120℃左右), 并且吸水后 T_g 的下降幅度较小。

从表 5 中还可看出, 在 25℃时, 所有树脂样品在吸水前后的储能模量都相近, 且变化不大, 而在 120℃下吸水前后储能模量的变化较大, 吸水前各试样的模量相近; 而吸水后, AG-80 单组分树脂体系的试样模量只有 0.43 GPa, 而所有含 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的树脂体系模量在 1.2～1.7 GPa之间, 为纯 AG-80 树脂的 2.5-4 倍。由此说明, 含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的环氧树脂体系吸水后, 在较高温度下仍能保持较高的模量。综合上述结果表明, 含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的环氧树脂体系吸水率低, 与纯 AG-80 树脂体系相比, 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴含量为 25 % 时, 吸水率下降 38 %; 当 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴含量为 75 % 时, 吸水率下降了 47 %。同时, 含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的环氧树脂体系吸水后的玻璃化转变温度由纯 AG-80 树脂的 120℃左右提高到 190℃左右。并且在 120℃下, 含 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的环氧树脂体系吸水后储能模量为纯 AG-80 树脂体系吸水后储能模量的 2.5～4 倍。因而 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴可以用来改善环氧树脂的湿热性能。

3　结　论

合成了一种疏水性环氧树脂 —— 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴, 并且通过改进反应条件, 使环氧值达到理论值的 97 %。确定了以 DDS 为固化剂, 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴树脂浇注料的固化条件, 并对固化后树脂的力学性能进行了表征, 发现其各项力学性能均较差, 不利于单独使用, 应配合其它树脂以提高它们的湿热性能。

通过对 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴/AG-80 树脂体系的固化条件, 及固化后树脂的湿热性能的研究发现, 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的加入可以使 AG-80 树脂体系固化后的吸水率大大下降, 与纯 AG-80 树脂体系相比, 当 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴含量为 75 % 时, 吸水率可下降近 50 %。与此同时, 吸水后含有 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴的树脂体系的玻璃化转变温度由纯 AG-80 树脂的 120℃提高到 190℃左右, 并且吸水后仍能保持较高的高温(120℃) 模量, 为纯 AG-80 树脂的 2.5～4 倍。

因此, 9, 9-二[4-(2, 3-环氧丙氧基) 苯基] 芴在提高环氧树脂耐湿热性能方面有着巨大的潜力, 在航空用环氧树脂领域有着极为重要的应用价值。

参考文献:

[1] Schlaudt L M. Toughenable Epoxy Resin for Elevated Temperature Applications [A]. In: Zakrzewski G A, ed. The 34th International SAMPE Symposium (May 8- 11) [C]. Covina Calif: SAMPE, 1989. 917- 920.

[2] Schultz W J. Glycidylethers of Fluorene-Containing Bisphenols [P]. US Pat: 4707534, 1987- 11- 17.

[3] Almer. Improved Epoxide Resin Compositions and Method [P]. Eur Pat: 0325058B1, 1989- 7- 26.

[4] John E. Process for Purification of 9, 9-Bis-hydroxy-Phenyl-fluorene [P]. US Pat: 4024194. 1977- 5- 17.

[5] Siaboles O. Condensation Process [P], US Pat: 4467122. 1984- 8- 21.

[6] Rohm Gmbh. Verfahren für Herstellung von 9, 9-Bis-(4-Hydrixu Phenyl)-Fluorene [P], DE Pat: 34 39 484A1, 1986- 5- 7.

[7] Mormarm W. Liquid crystalline thermosets from triaromatic ester group containing diepoxides and aromatic diamines [J]. Macromli Chem Phys, 1998, 199: 853- 859.

责任编辑: 孙丽娟