



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101817970 B

(45) 授权公告日 2011.08.24

(21) 申请号 201010148688.X

审查员 翟燕燕

(22) 申请日 2010.03.11

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

(72) 发明人 李万捷 刘成岑 张文涛 赵晋梅

(74) 专利代理机构 山西太原科卫专利事务所
14100

代理人 戎文华

(51) Int. Cl.

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

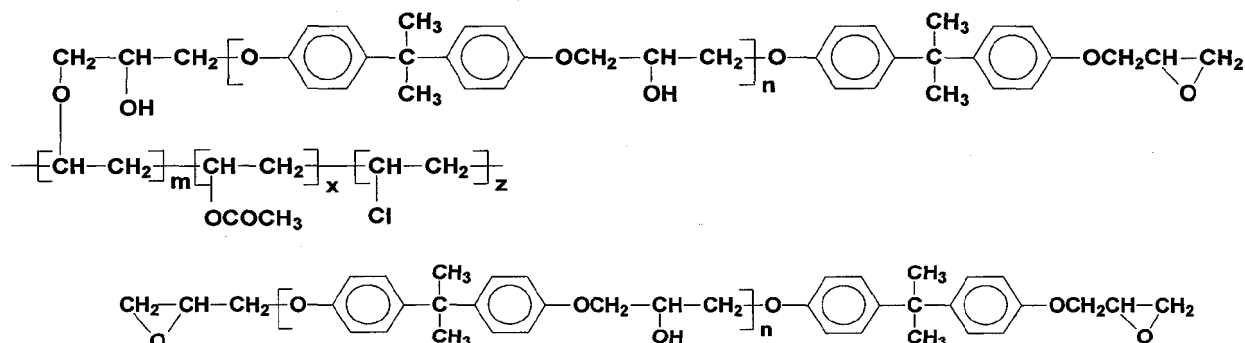
一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物及其制备方法

(57) 摘要

一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物及其制备方法,是以羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯、双酚 A 型液态环氧树脂、三氟化硼乙醚络合物、丙酮等原料,在丙酮溶剂中、三氟化硼乙醚络合物催化剂作用下,使双酚 A 型液态环氧树脂中的环氧基与羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯中的羟基发生接枝反应,得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型环氧树脂复合物,该复合物具有环氧树脂作为粘合剂的附着力、硬度、刚性、耐化学性、抗腐蚀、快干性等特点,同时使环氧树脂具有高韧性、不助燃的特点,提高了环氧树的耐冲击性,改善了环氧树脂的性脆,降低了环氧的开裂现象。可广泛用作纸张、金属、建筑材料等保护性涂料和防腐涂料。

1. 一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物, 其所述复合物组成是一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯接枝双酚 A 型环氧树脂接枝共聚物与双酚 A 型环氧树脂均聚物的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物, 其所述环氧树脂复合物的组成结构式如下:



上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%, 醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%, 乙烯醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%;

其制备方法按下列步骤进行, 加料量按质量份数计:

(1) 羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯溶液配制: 称取相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 40 ~ 70 份溶解于 500 份丙酮中, 使其完全溶解备用;

(2) 接枝改性反应: 称取 120 ~ 150 份双酚 A 型液态环氧树脂, 加入具有回流装置的容器中, 放入恒温水浴, 再加入 54 ~ 57 份的上述步骤 (1) 的溶液和占羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯和液态环氧树脂总质量的 0.03 ~ 0.06% 的三氟化硼乙醚络合物, 使其充分搅拌混合均匀; 搅拌升温于 82 ~ 88°C 下恒温反应 5 ~ 6 小时, 得到含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂;

(3) 将上述步骤 (2) 的反应物溶液于 50 ~ 56°C 下, 抽真空脱出部分丙酮或全部丙酮溶剂, 制得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂产物, 降至室温, 密封保存。

3. 一种用于权利要求 1 或 2 所述的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物的制备方法, 其制备方法按下列步骤进行, 加料量按质量份数计:

(1) 羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯溶液配制: 称取相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 40 ~ 70 份溶解于 500 份丙酮中, 使其完全溶解备用;

(2) 接枝改性反应: 称取 120 ~ 150 份双酚 A 型液态环氧树脂, 加入具有回流装置的容器中, 放入恒温水浴, 再加入 54 ~ 57 份的上述步骤 (1) 的溶液和占羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯和液态环氧树脂总质量的 0.03 ~ 0.06% 的三氟化硼乙醚络合物, 使其充分搅拌混合均匀; 搅拌升温于 82 ~ 88°C 下恒温反应 5 ~ 6 小时, 得到含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂;

(3) 将上述步骤 (2) 的反应物溶液于 50 ~ 56°C 下, 抽真空脱出部分丙酮或全部丙酮溶剂, 制得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂产物, 降至室温, 密封保存。

一种羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物及其制备方法,该复合物组成为一种羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯接枝双酚 A 型环氧树脂接枝共聚物与双酚 A 型环氧树脂均聚物的混合物。

背景技术

[0002] 针对环氧树脂固化物质脆、冲击强度低,容易产生应力开裂,从而影响绝缘浇注制品的质量缺点,人们一直致力于增加环氧树脂的韧性研究。最初人们采用在环氧树脂中加入一些增塑剂、增柔剂等方法,但加入这些低分子量物质会大大降低材料的耐热性、硬度、模量及电性能。也有在环氧树脂中加入橡胶粉体对环氧树脂进行改性,黄帆、乔金梁等公开了“一种增韧环氧树脂组合物及其制备方法”(CN1536021)和“一种环氧树脂组合物及其制备方法”(CN1536020),用无机粒子、橡胶粒子改性环氧树脂,使环氧树脂显著提高韧性。此种改性方法属于物理填充改性,填充物与环氧树脂大分子间无化学键存在,填充量小时改性作用不明显,填充量大时会使环氧树脂固化物力学性能降低。随后又开展了用反应性液态化合物增韧环氧树脂的研究工作,以期在热性能、模量及电性能下降不大的情况下提高环氧树脂的韧性。张斌、刘伟区公开了“一种有机硅改性环氧树脂的方法”(CN1328071),采用有机硅与环氧树脂先分散乳化混合,然后再在高温条件下反应的方法,改性环氧树脂材料;刘晓亚、刘敬成等公开了“一种反应性液体橡胶 - 环氧树脂聚合物的制备方法”(CN101591422),在 100-200 份环氧树脂中,加入 5-50 份的含羧基或羟基的反应性液体橡胶作改性剂,制备了一种韧性优异的反应性液体橡胶 - 环氧树脂聚合物;洁华公开了“一种改性环氧树脂胶粘剂及其制备方法”(CN1670109),以聚氨酯预聚物对环氧树脂进行改性处理,改性后的环氧树脂固化物冲击强度和韧性有了显著提高。但在环氧树脂中加入的反应性液态化合物均为弹性体预聚物,增加用量增韧效果好,但会降低环氧树脂固化物的刚性和硬度。

[0003] 羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯聚合物是一种已工业化的商品,由于醋酸乙烯酯的内增塑作用,使羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯具有良好的低温加工性能和低温柔韧性,溶解性能得到改善,且拥有聚氯乙烯的抗腐蚀性、不燃性以及醋酸乙烯酯的强粘性和可塑性,易于加工等特点。羟基的存在使羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯具有可反应特性,广泛用作木材、鞋、玻璃、软、硬 PVC 膜和板、纸张粘饰涂料、罐头涂料和磁带粘合涂料、油墨的粘结料。发明人申请授权的一种“改性聚氨酯组合物及其制备方法”(CN1746223),是以氯乙烯 - 醋酸乙烯酯对聚醚型聚氨酯进行改性,以提高聚氨酯弹性体的电绝缘性和阻燃性。本发明专利是在溶剂存在下和催化剂作用下,将羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯大分子通过化学反应引入环氧树脂大分子链中,使羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯大分子链上的羟基和环氧树脂中的环氧基发生反应,在环氧树脂体系中形成羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯接枝环氧树脂接枝共聚物。羟基氯乙烯 - 醋酸乙烯酯引入环氧树脂体系中,可明显提高环氧树脂固化物的柔韧性和抗冲击强

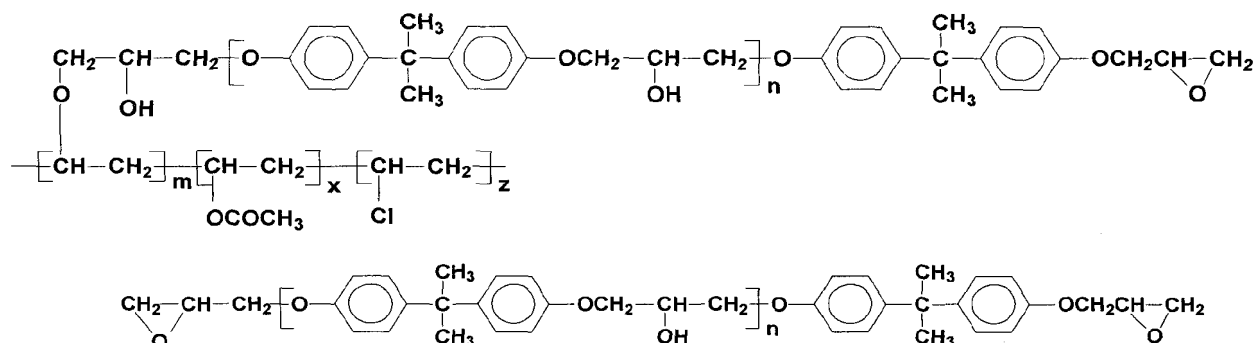
度,降低应力开裂现象,同时可保持环氧树脂固化物较高的硬度和刚性。也更进一步提高了环氧树脂与其它物质的相容性、附着力以及耐磨性、阻燃性,可在多种领域作为粘合剂和涂覆材料使用。

发明内容

[0004] 基于上述现有技术,针对双酚 A 型液态环氧树脂固化后的固化物质脆、冲击强度低,容易产生应力开裂,从而影响制品质量的缺点,本发明提供一种羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物及其制备方法,以羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯为改性剂,对双酚 A 型液态环氧树脂进行化学改性,在环氧树脂体系中引入在室温下具有柔韧性的羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯大分子,使环氧树脂体系中的部分环氧基与羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯大分子链中羟基发生反应,使环氧树脂体系中含有羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯接枝环氧树脂的接枝共聚物,提高环氧树脂的韧性和强度,且不影响环氧树脂的原有特性,扩大其应用领域。

[0005] 为了实现上述目的,本发明自称的一种羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物,其组成是一种羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯接枝双酚 A 型环氧树脂接枝共聚物与双酚 A 型环氧树脂均聚物的混合物,其复合物的组成结构式如下:

[0006]



[0007] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烷链段摩尔含量为 70 ~ 73%, 醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%, 乙烯醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。

[0008] 本发明如上所述的一种羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯改性环氧树脂复合物的制备方法是通过以下步骤来实现的,加料量按质量份数计:

[0009] (1) 羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯溶液配制:称取相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯 40 ~ 70 份溶解于 500 份丙酮中,使其完全溶解备用;

[0010] (2) 接枝改性反应:称取 120 ~ 150 份双酚 A 型液态环氧树脂,加入具有回流装置的容器中,放入恒温水浴,再加入 54 ~ 57 份的上述步骤 (1) 的溶液和占羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯和液态环氧树脂总质量的 0.03 ~ 0.06% 的三氟化硼乙醚络合物,使其充分搅拌均匀;搅拌升温于 82 ~ 88℃ 下恒温反应 5 ~ 6 小时,得到含有丙酮溶剂的羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂;

[0011] (3) 将上述步骤 (2) 的反应物溶液于 50 ~ 56℃ 下,抽真空脱出部分丙酮或全部丙酮溶剂,制得羟基氯乙烷-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂产物,降至室温,密封保存。

[0012] 本发明以羟基化氯乙烷-醋酸乙烯酯、双酚 A 型液态环氧树脂、三氟化硼乙醚络合

物、丙酮等为原料,制备羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性液态环氧树脂,该改性物的组成为一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯接枝双酚 A 型环氧树脂接枝共聚物与双酚 A 型环氧树脂均聚物的混合物。按盐酸丙酮法(GB/T1677-2008 增塑剂环氧值的测定)测得环氧基团摩尔含量为 $0.38 \sim 0.42\text{mol}/100\text{g}$ 。在室温下,该改性环氧树脂可和多种含活泼氢的物质发生化学交联反应形成环氧固化物。羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯大分子链的引入,使环氧树脂固化后在所形成的固化物分子结构中,嵌入了室温下具有柔韧性的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯分子链段,同时还保持有环氧树脂原有的良好特性,该改性环氧树脂既体现了环氧树脂作为粘合剂的附着力、硬度、刚性、耐化学性、抗腐蚀、快干性等特点,由于羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯大分子链的引入,同时给予环氧树脂的固化物具有高韧性、不易燃、不助燃的特点,提高了双酚 A 型环氧树脂固化物的耐冲击性,改善了双酚 A 型环氧树脂固化物性脆的缺陷,降低了环氧固化物应力开裂现象,扩大了环氧树脂的粘结范围和应用领域,可广泛用作纸张、金属、建筑材料等的保护性涂料和防腐涂料。

[0013] 该改性增韧环氧树脂制备方法工艺简单,产品适应性强,该改性环氧树脂和三乙烯四胺固化剂反应后,其漆膜的冲击强度($1\text{kg} \times 50\text{cm}$)由未改性的裂纹密集改善为裂纹较少,冲击强度测试方法是按《漆膜耐冲击性测定法》GB/T1732-1993 中的规定进行;漆膜柔韧性曲率半径由 1.5mm 改善到 0.5mm ,柔韧性测试方法是按《漆膜柔韧性测定法》GB/T1731-1993 中的规定进行;未改性的环氧固化物漆膜硬度为 0.42 ,改性后漆膜硬度为 0.41 ,漆膜硬度是参照《漆膜硬度测定法摆杆阻尼试验》GB1730-82 进行,由此说明该羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性环氧树脂共聚物与固化剂反应后形成的固化物柔韧性和脆性得到了明显改善,抗冲击强度得到了明显提高,硬度和刚性未受明显影响。

具体实施方式

[0014] 本发明以羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯为改性剂,对双酚 A 型液态环氧树脂进行化学改性,在环氧树脂体系中引入在室温下具有柔韧性的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯大分子,使环氧树脂体系中的部分环氧基与羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯大分子链中羟基发生反应,使环氧树脂体系中含有羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯接枝环氧树脂的接枝共聚物。

[0015] 本发明将双酚 A 型环氧树脂接枝共聚物与双酚 A 型环氧树脂均聚物按比例进行混合,即得到一种羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯接枝改性双酚 A 型环氧树脂的复合物。

[0016] 下面通过具体实施例进一步详细说明,本实施例的加料量按质量份数计:

[0017] 实施例 1

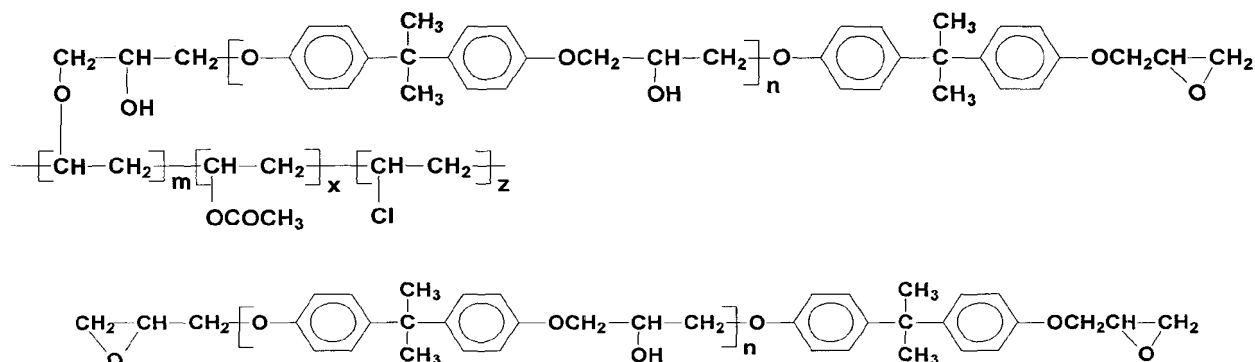
[0018] (1) 羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯溶液配制:称取相对分子质量为 $22000 \sim 24000$ 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 40 份溶解于 500 份丙酮中,使其完全溶解备用。

[0019] (2) 接枝改性反应:称取 120 份的双酚 A 型液态环氧树脂(E-44),加入具有回流装置的容器中,放入恒温水浴,再加入 54 份上述步骤(1)的溶液和三氟化硼乙醚络合物(三氟化硼乙醚络合物占羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯和液态环氧树脂总量的 $0.03 \sim 0.06\%$),使充分搅拌混合均匀。搅拌升温于 87°C 下恒温反应 5 小时,得含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂。

[0020] (3) 将上述步骤(2)的反应物溶液于 53°C 下,抽真空脱出部分丙酮或全部丙酮溶剂,制得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂,降至室温、密封保存。

[0021] 制得的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂复合物,其组成结构式为:

[0022]

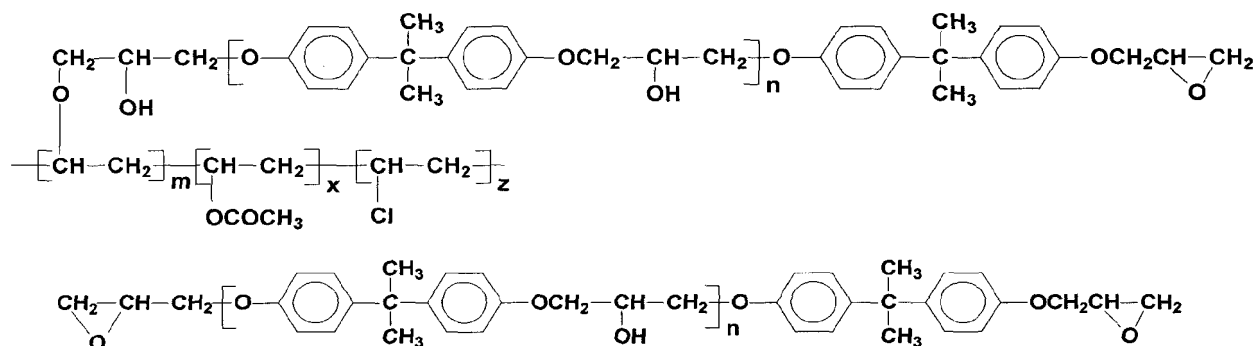


[0023] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%,醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%,乙烯醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。

[0024] 实施例 2

[0025] 如具实施例 1 的方法,将相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 50 份溶解在 500 份丙酮中,使其完全溶解,取 55 份羟基化氯乙烯-醋酸乙烯酯丙酮溶液,加入到容器中,再加入 130 份双酚 A 型液态环氧树脂 (E-51) 和三氟化硼乙醚络合物 (加入量和实施方式 1 相同),充分搅拌混合均匀。于 85°C 下恒温反应 5.5 小时,得含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂。将上述反应物溶液于 55°C 下,抽真空脱出部分丙酮得到羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂复合物,降至室温、密封保存。其组成结构式为:

[0026]



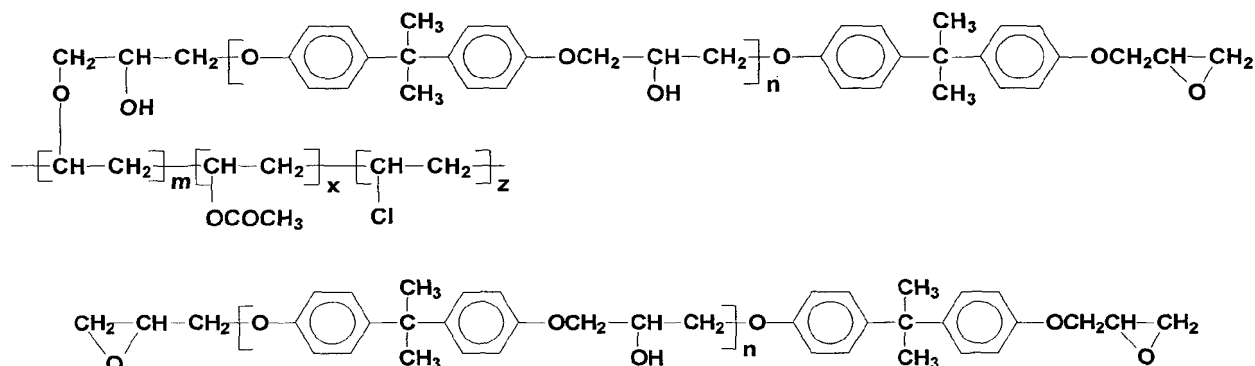
[0027] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%,醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%,乙烯醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。

[0028] 实施例 3

[0029] 如实施例 1 的方法,将相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 60 份溶解在 500 份丙酮中,使其完全溶解,取 56 份羟基化氯乙烯-醋酸乙烯酯丙酮溶液,加入到容器中,再加入 140 份双酚 A 型液态环氧树脂 (E-44) 和三氟化硼乙醚络合物 (加入量和实施方式 1 相同),充分搅拌混合均匀。于 83°C 下恒温反应 6 小时,得含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂。将上述反应物溶液于 54°C 下,抽真

空脱出部分丙酮得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂复合物,其组成结构式为:

[0030]

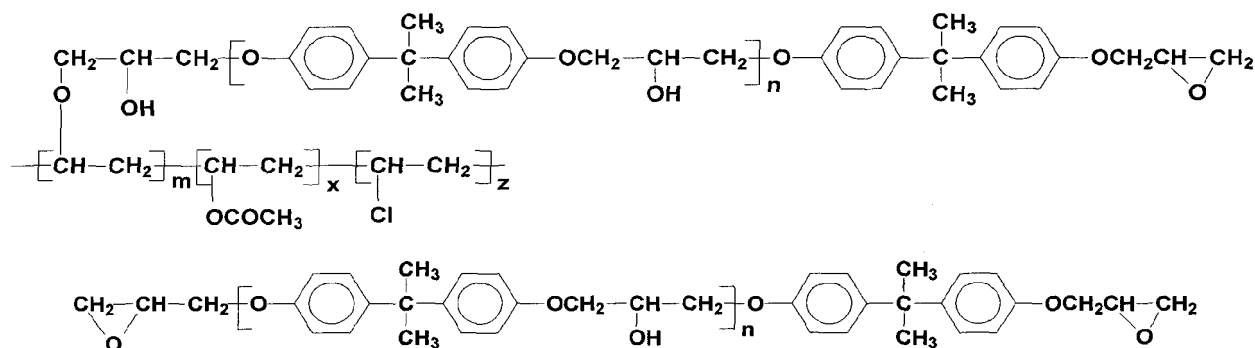


[0031] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%,醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%,乙醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。

[0032] 实施例 4

[0033] 如实施例 1 的方法,将相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 70 份溶解在 500 份丙酮中,使其完全溶解,取 57 份上述羟基化氯乙烯-醋酸乙烯酯丙酮溶液,加入到容器中,再加入 150 份双酚 A 型液态环氧树脂 (E-51) 和三氟化硼乙醚络合物 (加入量和实施方式 1 相同),充分搅拌混合均匀。于 86°C 下恒温反应 5.5 小时,得含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂。将上述反应物溶液于 54°C 下,抽真空脱出部分丙酮得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂复合物,降至室温、密封保存。其组成结构式为:

[0034]



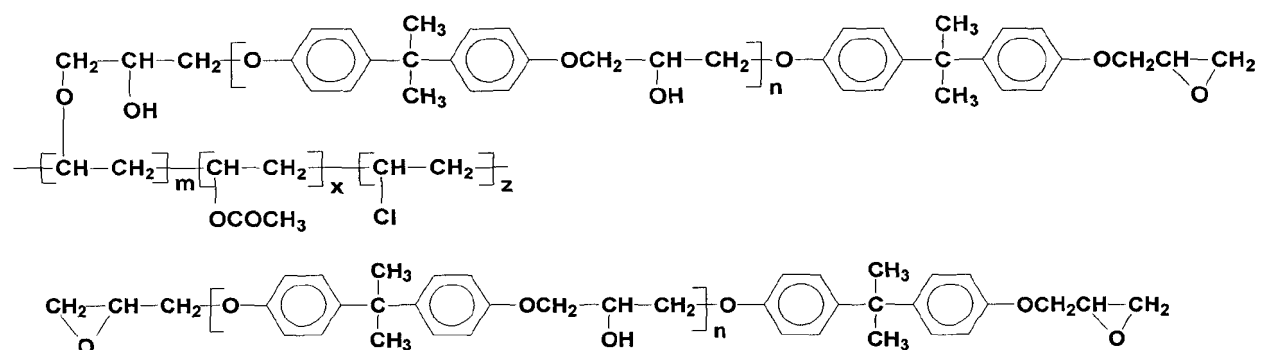
[0035] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%,醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%,乙醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。

[0036] 实施例 5

[0037] 如实施例 1 的方法,将相对分子质量为 22000 ~ 24000 的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯 55 份溶解在 500 份丙酮中,使其完全溶解,取 56 份羟基化氯乙烯-醋酸乙烯酯丙酮溶液,加入到容器中,再加入 135 份双酚 A 型液态环氧树脂 (E-51) 和三氟化硼乙醚络合物 (加入量和实施方式 1 相同),充分搅拌混合均匀。于 84°C 下恒温反应 6 小时,得含有丙酮溶剂的羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂。将上述反应物溶液于 54°C 下,抽真空脱出部分丙酮得羟基氯乙烯-醋酸乙烯酯改性双酚 A 型液态环氧树脂复合物,其组成结

构式为：

[0038]



[0039] 上述接枝共聚物的链段摩尔组成为氯乙烯链段摩尔含量为 70 ~ 73%，醋酸乙烯酯链段的摩尔含量为 11 ~ 13%，乙烯醇接枝环氧树脂链段的摩尔含量为 16 ~ 17%。