

双酚 A 型环氧树脂涂料的分离及表征

李万利, 林 建, 颜明发, 邹友思*

(厦门大学材料科学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 介绍了双酚 A 型环氧树脂涂料配方的剖析方法。通过 IR 及 NMR 等方法对纯化的环氧树脂进行了表征并与传统的化学滴定测环氧值方法比较, 用 NMR 法测定双酚 A 型环氧树脂数均相对分子质量的方法, 建立了数均相对分子质量与环氧值之间的关系。

关键词: 双酚 A 型环氧树脂涂料; 数均相对分子质量; IR; NMR

中图分类号: TQ 630.7+2 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2002)11-0574-03

Separation and Characterization of Bisphenol-A Epoxy Resin Paint

LI Wan-li, LIN Jian, YAN Ming-fa, ZOU You-si

(Department of Material Science, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: A separation method for bisphenol-A epoxy resin paint was reported, and epoxy resin was characterized by IR and NMR spectroscopy. In contrast to traditional chemical titration method of measuring epoxy value (E), the number average relative molecular mass (\bar{M}_n) of bisphenol-A epoxy resin was calculated in terms of integral intensity in NMR. The relation of E and \bar{M}_n was also given.

Key words: bisphenol-A epoxy resin paint; \bar{M}_n ; IR; NMR

环氧树脂是指那些分子中至少含有两个环氧基团的高分子化合物。环氧树脂涂料具有优异的防腐蚀性及耐化学药品性, 对众多底材具有极佳的附着力和良好的柔韧性, 能采用多种固化剂固化。此外, 环氧树脂涂料可以在相当宽的温度范围内固化, 而且固化时体积收缩小, 几乎无挥发性副产物产生。环氧树脂涂料的上述优异特性使它有着许多非常重要的用途。

双酚 A 型环氧树脂是环氧树脂中产量最大, 使用最广的一个品种, 也是涂料中应用最普遍的环氧树脂。本文介绍了双酚 A 型环氧树脂涂料配方的剖析方法, 并建立了数均相对分子质量与环氧值之间的关系。

1 实验部分

1.1 分析测试仪器及条件

^1H NMR (Varian Unity Plus 500 MHz 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); FTIR (Nicolet Avatar 360); 电子天平 (德国 Sartorius BS 110 S, $d = 0.1\text{ mg}$); 真空烘箱 (ZK-82B)

1.2 试剂

丙酮 (AR); 正己烷 (AR), 乙醇 (AR), 浓盐酸 (37%, 质量分数); 2-乙氧基乙醇 (AR), 对甲基吡啶 (AR); NaOH (AR); 酚酞指示剂

1.3 样品的初步检验

取少量涂料样品置于酒精灯火焰上, 如果样品缓慢燃烧 (甚至自行熄灭), 冒黑烟, 有辛辣气味, 则样品中可能含有环氧树脂。

将少量涂料样品放入试管中, 加入 2-乙氧基乙

收稿日期: 2002-02-27; 修回日期: 2002-07-21

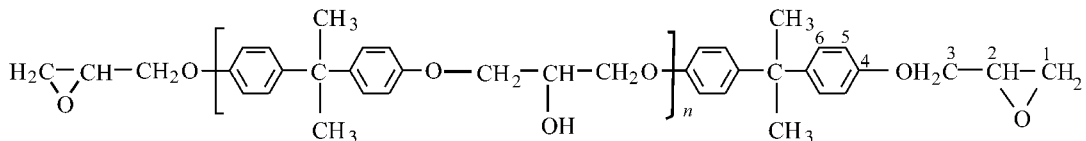
作者简介: 李万利 (1974~), 男, 硕士生, 主要从事活性聚合研究及酚醛树脂泡沫塑料制备研究。* 通讯联系人

醇 3 mL 和 0.2 mL (约 5 滴) 对甲基吡啶, 将试管置于 120 °C 油浴中加热, 观察逐渐显现的颜色, 如为蓝色即表明有环氧基存在^[1]。

1.4 样品的分离提纯

取约 3 g 样品 (精确到 0.1 mg) 加入到盛有 20 mL 正己烷的烧杯中, 搅拌, 沉淀, 得包含溶剂组分的上层清液和包含高聚物及无机填料的下层沉淀; 倾出上层清液用气相色谱测定其化学组成, 判断是否有溶剂, 下层沉淀减压烘干 (0.1 MPa, 60 °C) 后用 20 mL 丙酮溶解, 搅匀, 离心, 得下层无机填料和包含高聚物的上层清液; 无机填料经丙酮萃取 3 次, 烘干后测定其质量, 用发射光谱法、元素分析法测定化学组成。倾出的上层清液烘干后用 10 mL 丙酮溶解并加入到盛有 100 mL 正己烷的烧杯中沉淀, 将沉淀物减压烘干至恒重, 得纯的高聚物。

1.5 环氧值 E 的化学测定^[2]



2.2 红外光谱表征

测定分离提纯所得的高聚物的红外光谱特征吸收波数列于表 1。并与标准环氧树脂红外谱图^[3]对照, 可基本判定高聚物为环氧树脂。

表 1 双酚 A 环氧树脂的 IR 数据

波数/ cm^{-1}	归属	波数/ cm^{-1}	归属
575~555	C-O-C 面内弯曲振动		
830	对位取代苯环 H 的面外弯曲振动	3600~3200	OH 伸缩振动
1040	脂肪族 C-O 伸缩振动	3040~3030	芳环 C-H 伸缩振动
1250	苯醚伸缩振动	1610	芳环上的 C=C 伸缩振动
1360	双酚 A 中双甲基对称弯曲	1580	
1380	振动		
2970	甲基和亚甲基的 C-H 伸缩	1510	
~2800	振动		

2.3 ^1H NMR 核磁谱表征

将分离提纯所得的高聚物进行 ^1H NMR 测定。 ($\delta \times 10^{-6}$): 1.6 处的单峰为甲基上的氢。在 6.8 及 7.1 处, 有两个相互耦合的二重峰为苯环上的氢, 且由于与苯环相邻氧的共轭效应使 C_5 上氢的化学位移移向高场, 确定 6.8 处为 C_5 上的氢, 7.1 处为 C_6 上的氢。分析末端环氧丙烷基的结构可知, C_1 上的两个氢与 C_2 上的一个氢将形成一个弱耦合的 AMX 三旋系统, C_3 上的两个氢与 C_2 上的一个氢也

称取约 1 g 环氧树脂 (精确到 0.1 mg) 于磨口三角烧瓶中, 用移液管加入 25 mL 盐酸丙酮溶液 (将 2 mL 浓盐酸加入 80 mL 丙酮中), 加盖后摇动使树脂完全溶解。在阴凉处放置 1 h 后加入酚酞指示剂 3 滴, 用 0.200 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液滴定, 并按上述条件做空白滴定 2 次。环氧值 E 按下式计算:

$$E = \frac{(V_1 - V_2)N}{1000m} \times 100$$

式中, V_1 为空白滴定时所消耗的 NaOH mL 数, V_2 为样品滴定时所消耗的 NaOH mL 数, m 为树脂的质量 (g), N 为 NaOH 溶液的摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 双酚 A 型环氧树脂的结构

双酚 A 型环氧树脂是由双酚 A 和环氧氯丙烷在氢氧化钠存在下反应生成的, 其结构式如下:

将形成一个弱耦合的 AMX 三旋系统, C_1 和 C_3 上的氢分裂为四峰, C_2 上的氢分裂为八峰 (见图 1 的小图)。且 C_3 上的两个氢受与苯环相连氧的诱导效应将向低场移动。分析结果与谱图十分吻合。 δ 2.7 和 2.9 处的两组四峰为 C_1 上的两个氢, 3.9 和 4.2 处的两组四峰为 C_3 上的两个氢, 3.3 处的一组八峰为 C_2 上的一个氢。有文献报道 3.3 处的峰为单峰是不准确的。对于 4.1 和 4.3 处的小峰, 根据环氧树脂的结构及它们的积分强度, 可以认定为重复结构单元中的亚甲基氢 (4.3) 和次甲基氢 (4.1)。

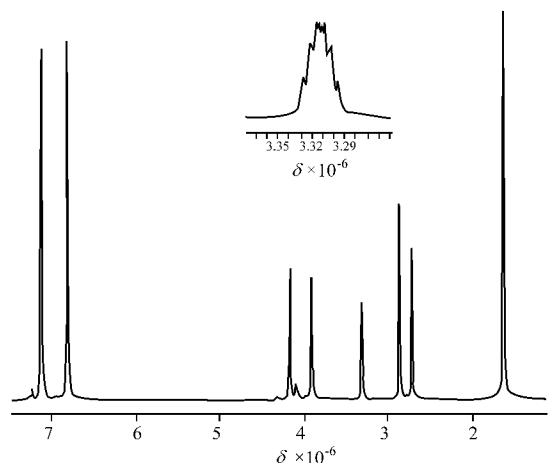


图 1 双酚 A 型环氧树脂的 ^1H NMR 谱

(下转第 565 页)

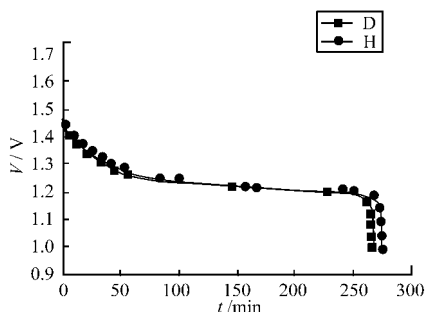


图 3 掺不同 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极在 0.2C 时的放电曲线
D: 掺有制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极; H: 掺有进口 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极

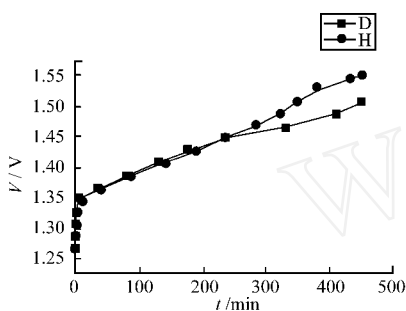


图 4 掺不同 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极在 0.2C 时的充电曲线
D: 掺有制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极; H: 掺有进口 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的镍电极

(上接第 575 页)

2.4 数均相对分子质量的计算

由上述 $^1\text{H NMR}$ 核磁谱的分析可知, $\delta 3.3$ 处的多重峰为末端环氧丙烷基上的次甲基氢, $\delta 1.6$ 处的单峰为甲基氢, 这两个峰基本上都是孤立单峰, 并且相距较远, 互不干扰, 结合它们的积分强度, 可以用于环氧树脂平均聚合度的计算^[3]:

$$n = \frac{y}{3x} - 1 \quad (1)$$

式中, x 为末端环氧丙烷基上的次甲基氢的积分强度, y 为甲基氢的积分强度, n 为平均聚合度。

由此可计算环氧树脂的数均相对分子质量 \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = 284n + 340 \quad (2)$$

2.5 数均相对分子质量与环氧值的关联

通过以上方法分离出纯净的环氧树脂并用 IR 及 NMR 表征后, 首要的工作是确定环氧树脂的环氧值。环氧值是表征环氧树脂相对分子质量的一个主要数据, 常用的环氧树脂涂料的环氧值在 0.51~0.33 之间。环氧值小于 0.33 的树脂常温下为固体。环氧值的测定方法过去大多用化学滴定法, 耗时较长, 步骤繁多, 误差亦大。用核磁共振氢谱法测定数

3 结论

3.1 在制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的过程中加入适量氨水可以避免产物晶粒过细, 有助于胶体的破坏, 使产物结晶性能较好; 并且, 氨水可以抑制产物在形成过程中被氧气氧化, 起到惰性气体保护的作用。

3.2 通过连续加料的湿法合成, 控制一定的 pH 值、反应温度和加料速度, 可以实现对晶体成核和长大速度的有效控制, 合成产物是 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 。

参考文献:

[1] Armstrong R D. J Power Sources[J], 1989, 25: 89-97.
[2] U bates M E. J Electrochem Soc[J], 1992, 139: 2697-2704
[3] Michael R, Kamath P V. J Power Sources[J], 1998, 70: 118-121.
[4] 谢 朋, 翟秀静, 翟玉秀. 电源技术[J], 1998, 22(4): 148-151.
[5] 李阳兴, 姜长印, 万春荣, 等. 电源技术[J], 1999, 23(6): 325-327.
[6] Jayashree R S, Kamath P V. Mater Chem [J], 1999, 9(4): 961-963
[7] Rajamathi M, Kamath P V, Seshadri R. Mater Res Bull[J], 2000, 35(2): 271-278

均相对分子质量, 准确度高, 速度快, 一个样品仅需 10 min。我们建立了数均相对分子质量与环氧值之间的关系。由环氧值的定义: 环氧值 E 是指每 100 g 树脂中所含环氧基的摩尔数:

$$E \cdot \bar{M}_n = 200 \quad (3)$$

经过验证, 由公式(3)计算得的 E 与由化学滴定法测得的 E 是基本一致的。由 $^1\text{H NMR}$ 测得的 $x, y, n\bar{M}_n$ 及由公式(3)计算得的 E 之间的关系列于表 2。

表 2 x, y, n, \bar{M}_n 及 E 的关系

树脂牌号	E	x	y	n	\bar{M}_n
618(E-51)	0.52	1.86	6.55	0.17	388
6101(E-44)	0.44	1.54	6.46	0.40	454
637(E-33)	0.32	1.20	7.16	0.99	621
601(E-20)	0.20	1.43	14.29	2.33	1000

参考文献:

[1] 朱善农, 等. 高分子材料的剖析[M], 北京: 科学出版社, 1988: 24
[2] 北京大学高分子教研室. 高分子实验与专论[M], 北京: 北京大学出版社, 1990: 352
[3] 冀克俭, 刘元俊, 等. 高分子材料科学与工程[J], 2000, (1): 162