

# 4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸单丁酯单缩水甘油酯/m-PDA 的热固化特征\*

黄吉甫 张保龙 王德润 贾国强 李 燕

(南开大学化学系,天津)

杨 颢 柳志欣

(天津合成材料工业研究所,天津)

## 摘 要

本文叙述了4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸单丁酯单缩水甘油酯(DME-47)/间-苯二胺(m-PDA)体系的热固化特征。结果表明,由于DME-47中羧酸缩水甘油酯型环氧基的反应活性远大于脂环环氧基。所以,DME-47/m-PDA体系固化反应明显地分两阶段进行。由TBA恒温固化动力学数据求得体系在100—160°C表观反应活化能 $E_a = 13.9\text{kcal/mol}$ ,在160—240°C $E_a = 16.6\text{kcal/mol}$ 。根据实验数据按Arrhenius关系式推算,本体系在室温25°C下可以存放80天左右而不凝胶化,20°C下可存放120天左右。

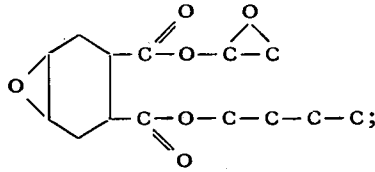
对于脂环环氧基与缩水甘油醚型环氧基反应活性的研究,Tanaka和Mika<sup>[1]</sup>曾作过评述。作者曾对4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)/间-苯二胺体系的固化行为作过研究<sup>[2]</sup>,结果表明,在100°C以下恒温固化时,主要为羧酸缩水甘油酯型环氧基的反应,而在130°C以上固化时,脂环环氧基方能参与交联反应。在20—120°C TDE-85/m-PDA体系的表现反应活化能 $E_a = 13.2\text{kcal/mol}$ ,与文献<sup>[3]</sup>值相接近。在更高的温度下固化时TBA已不能检测出体系的凝胶化时间,所以实验未能得到高温区的表现反应活化能值。为了进一步考察同分子内的羧酸缩水甘油酯型与脂环环氧基反应活性的差异,不同活性环氧基对固化反应表现反应活化能的影响。本文以TDE-85为基础,特意合成了一种新的双官能团环氧化合物——4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸单丁酯单缩水甘油酯(DME-47),并以TBA、DSC、IR等手段对DME-47/m-PDA体系的固化特征作了研究。同时,对该固化体系室温贮存安全期进行了实验考察。

## 实 验 部 分

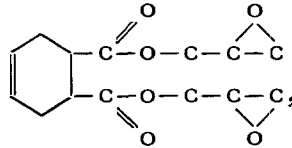
样品: 间-苯二胺(m-PDA),分析纯,白色针状晶体。

树脂: (1) DME-47 环氧值为0.47,结构式为

\* 本工作得到中国科学院科学基金资助。1983年7月18日收到。



(2) 711# 环氧值为 0.62, 结构式为



均为浅黄色液体。

实验配比与操作: DME-47/m-PDA、711#/m-PDA 二体系均以等当比进行反应。将称量好的环氧树脂、固化剂放入适量丙酮加以溶解以备实验用。TBA、DSC 操作见文献<sup>[4]</sup>。IR 实验采用 KBr 压片涂膜法。将配制好的树脂或树脂/固化剂丙酮溶液均匀地涂在 KBr 压片上,抽空一小时后放在 IR-408 型红外仪中进行检测。

### 结 果 和 讨 论

#### 1. 缩水甘油酯型和脂环环氧基活性差异及其对体系固化过程的影响

为考察 DME-47 中羧酸缩水甘油酯型与脂环环氧基活性差异及其对固化过程的影

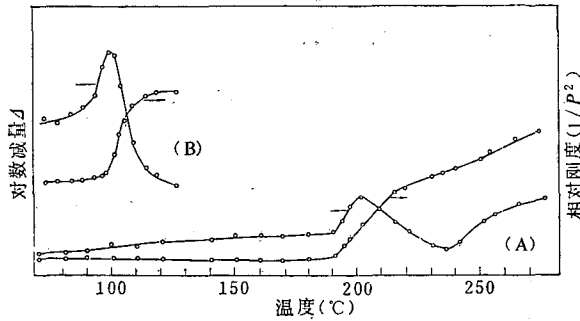


图 1 DME-47/m-PDA(A)、711#/m-PDA(B) 两体系 TBA 等速升温曲线

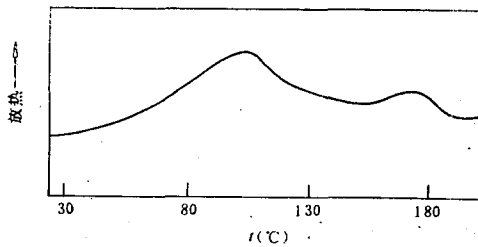


图 2 DME-47/m-PDA(1:1) 体系 DSC 升温固化曲线  
 量程:  $\pm 2.5$  mcal/s, 温速:  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  
 纸速:  $0.5$  mm/min, 重量:  $19.2$  mg.

响,我们对 DME-47/m-PDA 体系进行了 TBA 等速升温实验,见图 1-A。由图可见,在接近 200°C 时相对刚度方出现急剧上升,伴之出现相应的阻尼峰,体系方明显交联。为比较其中两类环氧基的活性差异,我们对只含羧酸缩水甘油酯型环氧基的双官能团环氧化合物四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯 711<sup>#</sup>/m-PDA 体系也进行了 TBA 等速升温固化实验,图 1-B,在 95°C 附近,711<sup>#</sup> 固化体系的 TBA 曲线即出现相对刚度的急剧上升和相应的阻尼峰。显然,711<sup>#</sup>/m-PDA 体系的固化反应速率比 DME-47/m-PDA 体系要快得多,比较此两种环氧树脂的结构可知,虽然 DME-47 与 711<sup>#</sup> 都为双官能团环氧化合物,但 711<sup>#</sup> 中的环氧基均为羧酸缩水甘油酯型环氧基,而 DME-47 中两个环氧基之一为脂环环氧基。显然,正是 DME-47 中所含的脂环环氧基使其固化反应的速率远低于 711<sup>#</sup>/m-PDA 体系,由此不难得出,脂环环氧基的活性要比羧酸缩水甘油酯型环氧基的反应活性低得多。此外,由 DME-47/m-PDA、711<sup>#</sup>/m-PDA 在 100°C 恒温固化的凝胶化时间( $t_{gel}$ )及玻璃化时间( $t_{vit}$ )见表 1 可知,711<sup>#</sup>/m-PDA 的凝胶化时间仅为 DME-47/m-PDA 体系的 1/40,再次说明脂环环氧基的反应活性远低于羧酸缩水甘油酯型环氧基的活性。

表 1 DME-47/m-PDA 和 711<sup>#</sup>/m-PDA 100°C 恒温固化凝胶化时间( $t_{gel}$ )和玻璃化时间( $t_{vit}$ )

体系	时间 (min)	$t_{gel}$	$t_{vit}$
DME-47/m-PDA		1000	13000
711 <sup>#</sup> /m-PDA		25	210

此外,我们对 DME-47/m-PDA 进行了 DSC 等速升温固化实验,见图 2,图中所显示的两个反应放热峰表明,本体系固化确实分两阶段进行。第一个放热峰主要是羧酸缩水甘油酯型环氧基的开环反应,而第二个放热峰则是脂环环氧基开环反应所致。与图 1-A 对照说明,本体系 1°C/min 升温固化过程中 170°C 以前主要为羧酸缩水甘油酯型环氧基的反应,因此体系难于形成交联网络。图 1-A 中 170°C 以前相对刚度未见明显变化,而只有升温至 170°C 以上时,脂环环氧基方具有足够高的反应活性而明显地参与交联反应,体系才急剧地形成交联网络,图 1-A 中才出现相对刚度的急剧上升,并伴之出现相应的阻尼峰。这也说明,本体系升温固化明显地分两阶段进行。

为进一步观察反应过程中脂环环氧基与羧酸缩水甘油酯型环氧基的变化,我们做了 DME-47 和 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸二丁酯、四氢邻苯二甲酸单丁酯单缩水甘油酯两种单官能团模拟化合物的红外光谱,见图 3-A,其中脂环环氧基的吸收峰在 868 $\text{cm}^{-1}$ ,羧酸缩水甘油酯型环氧基的吸收峰在 910 $\text{cm}^{-1}$ 。将 DME-47/m-PDA 试样在 KBr 压片上涂膜,等速升温至 80、100、143、170°C 后进行红外检测,见图 3-B, DME-47 中羧酸缩水甘油酯型环氧基吸收峰 910 $\text{cm}^{-1}$  比脂环环氧基吸收峰 868 $\text{cm}^{-1}$  消失快得多。

## 2. 两环氧基的反应活性与表现反应活化能

由上述结果可知, DME-47 中羧酸缩水甘油酯型环氧基与脂环环氧基活性相差较大。由作者对羧酸缩水甘油酯型环氧基及脂环环氧基单官能团环氧模拟化合物与二甲胺反应

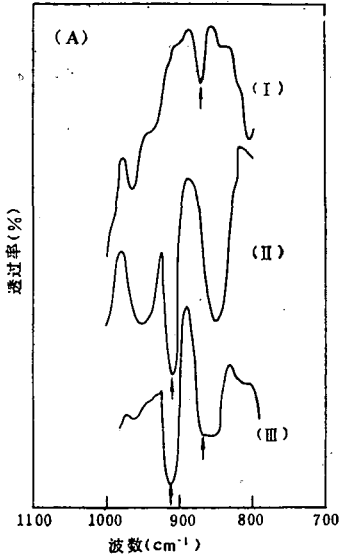


图 3-A 三种不同环氧化合物的红外光谱图  
 I- 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸二丁酯; II- 四氢邻苯二甲酸单丁酯单缩水甘油酯; III- 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸单丁酯单缩水甘油酯/间-苯二胺。

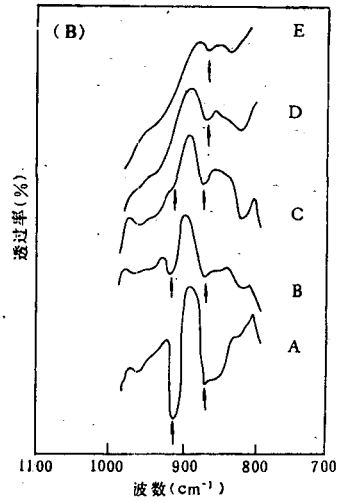


图 3-B DME-47/m-PDA (1:1) 体系从室温(曲线 A) 起以 1°C/min 升温至 80°C(B)、100°C (C)、143°C(D)、170°C(E) 红外光谱图

动力学研究得出,羧酸缩水甘油酯型环氧基/二苯胺反应活化能  $E = 11.7\text{kcal/mol}$ , 脂环环氧基/二苯胺反应活化能  $E = 18.2\text{kcal/mol}$ , 为考察 DME-47 中两不同活性环氧基在不同温度区对固化体系表观反应活化能的影响, 我们

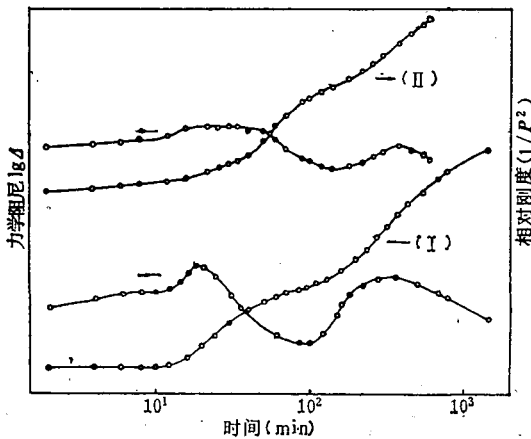


图 4 DME-47/m-PDA (1:1) 体系恒温固化 120°C TBA 相对刚度 ( $1/P^2$ )、阻尼 ( $\Delta$ ) 曲线

(I) DME-47/m-PDA (1:1) 体系恒温固化 (200°C) TBA 典型曲线; (II) DME-47/m-PDA(1:1) 体系室温 (25°C 左右) 放置 32 天后 180°C 恒温固化 TBA 曲线

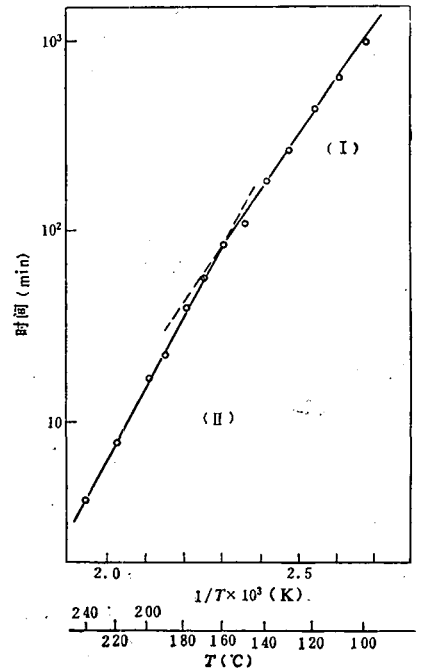


图 5 DME-47/m-PDA(1:1) 体系 Arrhenius 关系曲线

对 DME-47/m-PDA 体系在一系列温度下进行了 TBA 恒温固化实验,典型的 TBA 恒温固化曲线见图 4-(2)。图中第一个阻尼峰顶所对应的时间为凝胶化时间,第二个峰顶所对应的时间为玻璃化时间。体系在不同温度下固化的凝胶化时间 ( $t_{gel}$ ) 和玻璃化时间 ( $t_{vit}$ ) 见表 2。分别以不同温度下的  $t_{gel}$  对  $1/T(^{\circ}K)$  作图,得到本体系的 Arrhenius 关系曲线<sup>[5]</sup>见图 5。图 5 中体系在不同温度区分得到基本呈线性的 Arrhenius 关系曲线,由两条直线的斜率求得体系在 100—160 $^{\circ}C$  之间表观反应活化能  $E_a = 13.9kcal/mol$ , 在 160—240 $^{\circ}C$  之间  $E_a = 16.6kcal/mol$ 。对于一般具有不同活化能的两种反应混合体系,其 Arrhenius 关系曲线在不同温度区可能呈斜率不同的两条直线<sup>[6]</sup>。本固化体系在不同温度区具有不同的表观反应活化能,显然是由于 DME-47 中羧酸缩水甘油酯型环氧基与酯环环氧基相互竞争反应的结果。

表 2 DME-47/m-PDA 体系恒温固化凝胶化时间 ( $t_{gel}$ ) 玻璃化时间 ( $t_{vit}$ )

时间 (min)		温度 ( $^{\circ}C$ )												
		100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	220	240
DME-47	$t_{gel}$	1000	640	440	270	185	110	76	57	40	23	17.5	8	4
m-PDA	$t_{vit}$	13000			4000			1350		600		330	115	54

### 3. 室温贮存稳定性

鉴于 DME-47 中脂环环氧基反应活性远低于羧酸缩水甘油酯型环氧基,且由于脂环环氧基与二胺反应的表观反应活化能大于羧酸缩水甘油酯型环氧基/二胺反应的表观反应活化能。所以,用胺类固化剂固化时,在室温下两环氧基的反应活性差异更大,即室温下固化时,脂环环氧基开环反应就变得更为困难,这样,即可能使本固化体系在室温下具有较长的贮存期。为此,我们对室温 (25 $^{\circ}C$  左右) 下贮存 32 天后的 DME-47/m-PDA 试样进行了 TBA180 $^{\circ}C$  恒温固化实验(图 4-(2))。结果,固化曲线仍呈现明显的凝胶化峰及玻璃化峰,这从本体系在室温下存放一个月后仍呈粘流态的直观观察也可说明。根据表 2 数据,按 Arrhenius 关系式外推结果表明, DME-47/m-PDA 体系在室温 (25 $^{\circ}C$ ) 下可以存放 80 天左右而不凝胶化,在 20 $^{\circ}C$  下则可以存放四个月左右而不凝胶化。这一特征为本树脂在胺类固化剂存在下室温存放和加工提供了较长的安全期。

致谢 本工作得到何炳林教授的大力支持,杜景龙、王永庆同志为本工作做了部分 IR 实验,特表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Tanaka Y. and Mika T. F., in *Epoxy Resins Chemistry and Technology* (May Chem. Abstr. and Tanaka Y., eds.) Marcel Dekker, New York, 1973, P. 136—141.
- [2] 黄吉甫、张保龙、王德润,庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文摘要集,1982,546; 高分子通讯,1983,(6), 414.
- [3] Babayevsky P.G. and Gillham J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2067.
- [4] 黄吉甫、王德润、张保龙等,《高等学校化学学报》,1982,(3), 418.
- [5] Gillham J. K., *AIChE. J.*, 1974, 20, 1066.
- [6] 王琪,化学动力学导论,吉林人民出版社,1982, P. 106.

**THE CURING CHARACTERISTICS OF BUTYL GLYCIDYL-4,  
5-EPOXYCYCLOHEXANE-1, 2-DICARBOXYLATE  
WITH *m*-PHENYLENE DIAMINE**

HUANG Jifu, CHANG Baolong, WANG Derun, JIA Guoqiang and LI Yan  
*(Department of chemistry, Nankai University, Tianjin)*

YANG Biao and LIU Zhixin  
*(Tianjin Institute of Synthetic Materials, Tianjin)*

**ABSTRACT**

The curing characteristics of butyl glycidyl-4, 5-epoxycyclohexane-1, 2-dicarboxylate with *m*-PDA have been studied by TBA, DSC, and IR. It is found that the curing process of the curing system proceeds in two stages, and the apparent activation energy is 13.9 kcal/mol in the temperature range from 100 to 160°C and 16.6 kcal/mol from 160 to 240°C. Owing to the lower reactivity of the cycloaliphatic epoxy ring in the molecule, the sample storage life for about eighty days is predicted based on the extrapolation of the experimental data.