

环氧树脂/三乙硫醇胺固化反应行为的研究*

崔占臣 吕长利 杨 柏**

苏小平 杨 海 霍承松

(吉林大学化学系 长春 130023)

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘 要 用差热式扫描量热仪(DSC)对双酚-A 环氧(DGEBA)/三乙硫醇胺自催化固化体系的固化反应过程进行分析,并根据 Kissinger 和 Ozawa 方法分别求得体系固化反应的表现活化能 ΔE 为 41.35 和 46.6 kJ/mol;根据 Crane 等理论计算得到该体系的固化反应级数 $n = 0.84$ 及指前因子 $A = 7.43 \times 10^3 (\text{s}^{-1})$;同时利用 FTIR 在位跟踪固化反应过程特征官能团吸收峰的变化,确定了最佳固化反应工艺条件: $T_{\text{凝胶}} = 80^\circ\text{C}$, $T_{\text{固化}} = 120^\circ\text{C}$, $T_{\text{后处理}} = 160^\circ\text{C}$.

关键词 环氧树脂, 含氮多硫醇, 自催化, 固化动力学

环氧树脂具有优良的机械性能、介电性能和热稳定性,已被广泛应用于电子、电气、机械制造、航天航空等领域来制造涂料、粘合剂、电气绝缘材料、复合材料等。目前对环氧树脂与胺类及酸酐固化反应的研究较多^[1-4],而对多硫醇固化环氧树脂反应行为的研究则较少。通常多硫醇固化环氧树脂时反应活性较低,只有在使用路易斯碱催化时,才具有低温固化特性。由于三乙硫醇胺具有较高的折射率,因此可得到透明高折射率光学树脂材料^[5]。环氧树脂/三乙硫醇胺固化体系具有自催化作用,不须使用促进剂,即可实现低温固化。本文采用 DSC 法对该固化体系的固化动力学参数进行测定,并结合 FTIR 在位跟踪固化,为该体系的固化工艺的确定提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器测试条件

DSC 用美国 PERKING-ELMER 7 热分析系统, N_2 气氛,升温速率分别为 5、10、15、20 K/min; FTIR 用美国 Nicolet360 型红外光谱仪。

1.2 原料

双酚-A 二缩水甘油醚(DGEBA),经丁酮、甲醇分级沉淀,环氧值 0.54 ~ 0.55;三乙硫醇胺(按参考文献[6,7]合成)。

1.3 固化树脂的制备

将环氧树脂和三乙硫醇胺按等当量混合均匀,减压脱气至无气泡,待测试用。

2 结果与讨论

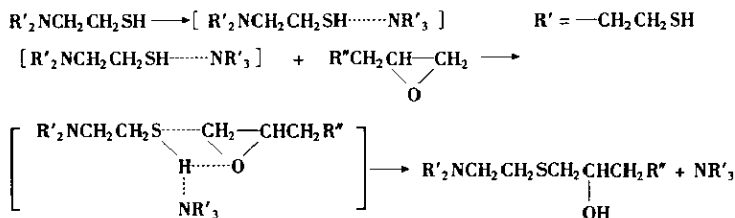
2.1 反应机理及固化工艺的确定

一般液体硫醇固化环氧树脂的反应活性较低,为此需要加入适量的三级胺作促进剂。研究发现,若加入适当的催化剂,该体系比环氧树脂与胺的固化反应更迅速,而且可以在低温下反应。如加入叔胺、吡啶等促进剂时,在室温下可固化而不发热。其中叔胺类催化剂的碱性和空间位阻对其固化反应速度影响较大^[8]。三乙硫醇胺固化环氧树脂的反应机理与环氧树脂同醇和酸的反应机理相似,都要经过形成中间复合物的过程^[8,9],如反应式(1)所示。

实验发现,含氮三元硫醇(三乙硫醇胺)具有自催化作用,其在室温下就能缓慢固化环氧树脂(一般在 24 ~ 48 h 内就已凝胶化),这是由于含氮的三乙硫醇胺自身就是三级胺,所以不用加促进剂,就能自催化固化。通过树脂固化的 DSC 测定结果数据(见表 1),以升温速率 ϕ 分别对固化初始温度 T_i ,峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 作图,并外推至 $\phi = 0$ 时,得到该体系的初步固化工艺 $T_{\text{凝胶}} = 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{固化}} = 165^\circ\text{C}$, $T_{\text{终止}} = 185^\circ\text{C}$;考虑到实际固化过程等因素,选定初始固化温度为 80°C ,通过 FTIR 在位跟踪固化反应过程。

图 1 是 DGEBA/三乙硫醇胺固化反应的 FTIR 谱图,在 80°C 固化 1 h,三乙硫醇胺的巯基峰 2545 cm^{-1} 的强度明显变弱,2 h 后巯基峰几乎消失。而

* 2001-04-30 收稿,2001-08-26 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 29925412);** 通讯联系人



Scheme 1 Schematic representation of curing mechanism for DGEBA/TMTEA system

Table 1 The results of DSC scans of DGEBA/TMTEA (stoichiometric amount) at different heating rates

ϕ (K/min)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)
5	109.6	180.2	197.8	338.7
10	119.5	204.7	223.9	345.1
15	137.8	219.4	239.6	320.9
20	138.7	230.0	248.7	321.0
ΔE (kJ/mol)				
46.6(Ozawa)				
41.35(Kissinger)				
$A \times 10^{-3}(\text{s}^{-1})$				
7.43				

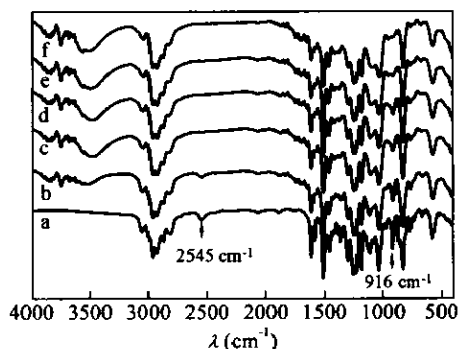
环氧的特征吸收峰 916 cm^{-1} 也随着固化时间的延长,强度明显变弱.并且在 3500 cm^{-1} 附近出现羟基峰.表明巯基已与环氧基反应,使之开环生成羟基,且巯基与环氧环的反应速度较快. 80°C 固化 3 h 后,环氧吸收峰的强度继续变小,但变化不大;接着升温至 120°C 反应 1.5 h 后环氧峰又进一步减弱,再升温到 160°C 反应 30 min,环氧吸收峰几乎全部消失;说明反应已接近完全,这与 DSC 测试结果相一致.从红外谱图上还可以看到,随着反应的进行,羟基峰向高波数方向移动,而环氧基团的峰值向低波数方向移动(由 917 cm^{-1} 移到 904 cm^{-1}).

通过以上对 DGEBA/三乙硫醇胺固化反应过程的分析,确定其固化反应条件为 60°C 0.5 h; 80°C 4 h;然后以 $10\text{ K}/20\text{ min}$ 速度升至 120°C 固化 2 h,最后升温至 160°C 固化 0.5 h.

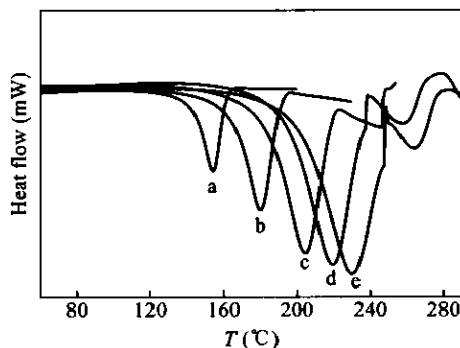
2.2 树脂体系固化反应的表现动力学研究

研究反应动力学的方法有等温法和非等温法两种,用 DSC 非等温法的优点是,试样用量少,测定时间短,只需作几次测定即可.图 2 是 DGEBA/三乙硫醇胺(等当量配比)固化体系在不同升温速率下的 DSC 动态扫描曲线,从图可见,随着扫描速率的增加,体系固化的初始温度 T_i ,峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 依次向高温方向移动,当升温速率大于 $10\text{ K}/\text{min}$ 时,终止固化温度大于 240°C ,这时样品开始分解,体系又出现了第二放热峰,所以选择第一个放热峰为研究参数.

树脂体系固化反应的表现活化能的大小直观

**Fig. 1** The FTIR spectra of DGEBA/TMTEA curing reaction

a) Before reaction; b) 1 h at 80°C ; c) 2 h at 80°C ; d) 3 h at 80°C ; e) 3 h at 80°C + 1.5 h at 120°C ; f) 3 h at 80°C + 1.5 h at 120°C + 0.5 h at 160°C

**Fig. 2** The dynamic DSC scans of DGEBA/TMTEA (stoichiometric amount) at different heating rates

a) $2.5\text{ K}/\text{min}$; b) $5\text{ K}/\text{min}$; c) $10\text{ K}/\text{min}$; d) $15\text{ K}/\text{min}$; e) $20\text{ K}/\text{min}$

地反映了固化反应的难易程度,目前非等温法计算固化反应的表现活化能主要有两种方法(Kissinger法和Ozawa法).

2.2.1 Kissinger法^[10] 根据 Kissinger 方程峰值温度与升温速率有如下关系:

$$\frac{\text{dln}\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)}{\text{d}\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\Delta E/R; \quad (1)$$

其中, ϕ 为升温速率(K/min); T_p 为峰值温度(K); R 为理想气体常数, (8.31441 J/mol·K); ΔE 为表观活化能(J/mol)。

根据不同升温速率的 DSC 曲线所得到的 T_p 值,按 Kissinger 方程,以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(图 3),可得一直线,由斜率可计算得到体系固化反应的表观活化能为 $\Delta E = 41.35$ kJ/mol。

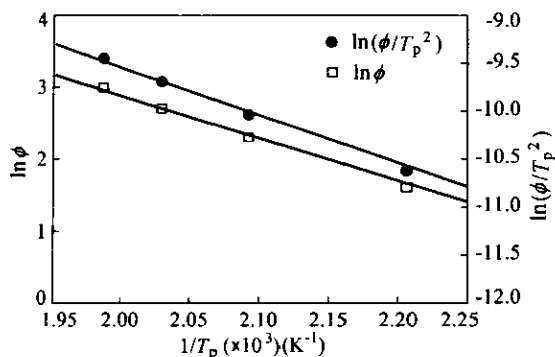


Fig.3 Kissinger plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ and crane plot of $\ln\phi$ versus $1/T_p$

树脂体系的固化反应级数可由 Crane 方程^[11]求得:

$$\frac{d\ln\phi}{d(1/T_p)} = - \left(\frac{\Delta E}{nR} + 2T_p \right) \quad (2)$$

其中, n 为反应级数。

当 $\Delta E/nR \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略,以 $\ln\phi$ 对 $(1/T_p)$ 作图(图 3),可得一直线,直线斜率为 5.9×10^3 ,由此可得树脂体系的反应级数为 0.84。

此外,由 Kissinger 法计算频率因子 A 的近似值公式(3)可求得频率因子 A 。

$$A \approx \frac{\phi \Delta E \exp(\Delta E/RT_p)}{RT_p^2} \quad (3)$$

求得 $A = 7.43 \times 10^3$ (s⁻¹),将 A 、 ΔE 的计算值代入 Arrhenius 方程: $k = A \exp(-\Delta E/RT)$,求得不同温度下固化反应的速率常数(见图 4)。

2.2.2 Ozawa 法^[12]

$$\lg\phi = -0.4567 \frac{\Delta E}{RT} + \left(\lg \frac{A\Delta E}{R} - \lg F(x) - 2.315 \right) \quad (4)$$

其中, $F(x)$ 是与转化率有关的函数。

在相同的转化率下,以 $\lg\phi$ 对 $1/T_p$ 作图(图 5)

可得一直线,其斜率为 $0.4567\Delta E/R = 2.56 \times 10^3$,由此可以计算出活化能为 46.6 kJ/mol,较 Kissinger 法略高。以上所得动力学参数已列在表 1 中。

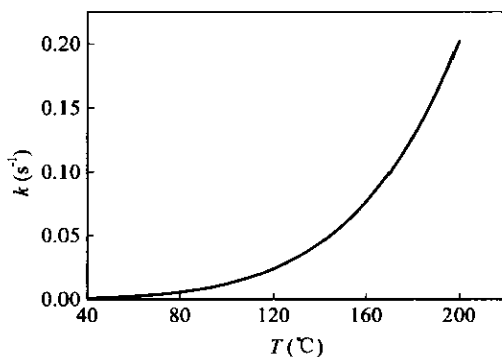


Fig.4 Plot of rate constants versus temperature

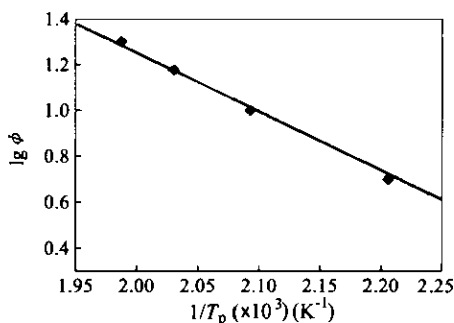


Fig.5 Ozawa's plot of $\lg\phi$ versus $1/T_p$

通过 Kissinger 方法及 Ozawa 方法对 DGEBA/三乙硫醇胺固化体系分析可知,含氮多硫醇(三乙硫醇胺)/DGEBA 固化体系的表观活化能明显较芳环二胺固化 DGEBA 体系低 $8 \sim 18$ kJ/mol^[1,13,14];较酸酐/三级胺固化剂^[4],如邻苯二甲酸酐/叔胺固化体系低 $20 \sim 30$ kJ/mol。可见含氮三乙硫醇胺固化环氧树脂的反应更易进行,其中氮原子的催化作用在这里起到了主要作用。

综上所述,采用三乙硫醇胺作为固化剂来固化环氧树脂,红外在位跟踪和 DSC 方法确定了最佳固化条件。用 Kissinger 和 Ozawa 方法研究了固化体系的动力学特征,并计算得到了一些动力学参数。研究结果表明,含氮的三乙硫醇胺在固化环氧树脂时具有自催化作用,且反应活化能较低,有必要对该固化体系进行进一步研究。

REFERENCES

- 1 Gupta N, Varma I K. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 1759 ~ 1766
- 2 Lu M, Kim S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 2401 ~ 2408
- 3 Ooi S K, Cook W D, Simon G P, Such C H. *Polymer*, 2000, 41: 3639 ~ 3649
- 4 Liu X X(刘祥萱), Lu L D(陆路德), Yang X J(杨绪杰), Wang X(汪信). *Thermosetting Resin(热固性树脂)*, 2000, 15(1): 26 ~ 28
- 5 Cui Z C(崔占臣). *Preparation and Property Studies of New Type Sulfur-containing Optical Resins with High Refractive Index(新型高折射率光学树脂的制备与性能研究)*. Ph D. Thesis Jilin University(吉林大学博士学位论文), 2001
- 6 Kimura E, Young S, Collman J P. *Inorg Chem*, 1970, 9(5): 1183 ~ 1187
- 7 Barbaro P. *Inorg Chem*, 1994, 33: 3180 ~ 3186
- 8 May C A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc; 1988. 310 ~ 312
- 9 Chen P(陈平), Liu S P(刘胜平). *Epoxy Resins(环氧树脂)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999. 48 ~ 49
- 10 Kissinger E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702 ~ 1706
- 11 Crane L W. *J Polym Sci*, 1972, 12: 120 ~ 131
- 12 Ozawa T. *J Thermal Anal*, 1970, 2: 301 ~ 310
- 13 Gonis J, Simon G P, Cook W D. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72: 1479 ~ 1488
- 14 Mao Y A(毛友安), Tong Y Q(童乙青). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1991, (3): 18 ~ 22

AUTOCATALYTIC CURING BEHAVIOR OF EPOXY/NITROGEN-CONTAINING POLYTHIOL SYSTEM

CUI Zhanchen, LÜ Changli, YANG Bai

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

SU Xiaoping, YANG Hai, HUO Chengsong

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract Autocatalytic curing system of bisphenol-A epoxy resin(DGEBA)/trimercaptothioethylamine(TMTEA) was studied by means of differential scanning calorimetry(DSC). The apparent activation energies obtained by Kissinger and Ozawa equations were relatively constant, namely, 41.35 and 46.6 kJ/mol, and the curing reaction order and pre-exponential factor A of this system were calculated by using the theory of Crane *et al*. Meanwhile by *in situ* tracing of FTIR of absorption peak variations of the functional groups in the curing reaction process, the optimum curing reaction conditions were determined: $T_{\text{gel}} = 80^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cure}} = 120^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{treat after}} = 160^{\circ}\text{C}$.

Key words Epoxy resin, Nitrogen-containing polythiol, Autocatalytic, Curing kinetics