

咪唑固化不同类型环氧树脂的固化特征、 固化动力学及其反应活性*

张保龙 黄吉甫 丁培元 黄常华

杜宗杰 史凤英**

(南开大学化学系, 天津)

摘 要

以咪唑为固化剂, 对缩水甘油醚型、缩水甘油酯型环氧树脂(简称链型环氧树脂)及脂环环氧树脂的固化特征、固化动力学及反应活性进行了研究。DSC 实验结果表明, 固化过程均分两阶段进行, 链型环氧树脂固化反应表现活化能低于脂环环氧树脂。各树脂第一阶段的表现反应活化能均低于第二阶段活化能。当脂环环氧树脂中混入不同比例的链型环氧树脂后, 固化反应速率均较脂环环氧树脂单独固化时快, 当链型环氧树脂量大于50%时, 更为明显。

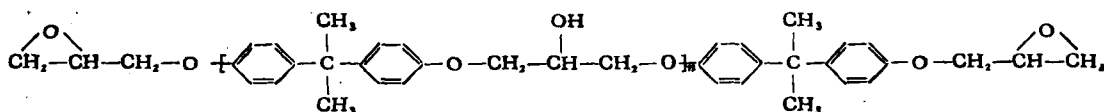
关键词 环氧树脂、咪唑、固化反应、动力学

Farkas 等^[1]曾对环氧基与咪唑的反应进行了研究。证实反应起始阶段主要为咪唑中 >NH 与环氧键之间的加成反应, 反应后阶段则是加成物烷氧负离子引发的聚合反应。但对咪唑固化不同结构多官能团环氧树脂的固化反应未见深入研究。本文以咪唑为固化剂, 对四种不同结构环氧树脂的固化特征、固化过程、固化动力学及反应活性进行了研究, 并对脂环环氧树脂与链型环氧树脂单独、混合固化时, 两类环氧基的反应活性及其相互影响进行了探讨。

实 验 部 分

1. 仪器 CDR-1 型差动热分析仪。

2. 药品 固化剂: 咪唑、间苯二胺均为分析纯、四氢邻苯二甲酸酐为天津合成材料研究所合成; 促进剂: 2, 4, 6-三(N, N'-二甲基氨基甲基)苯酚(下称 DMP-30); 四种不同的环氧树脂结构如下:



双酚 A = 缩水甘油醚(简称: E-51, 环氧值 0.56)

* 中国科学院科学基金资助项目, 本刊于 1986 年 2 月 4 日收到。

** 本校化学系 85 届毕业生。

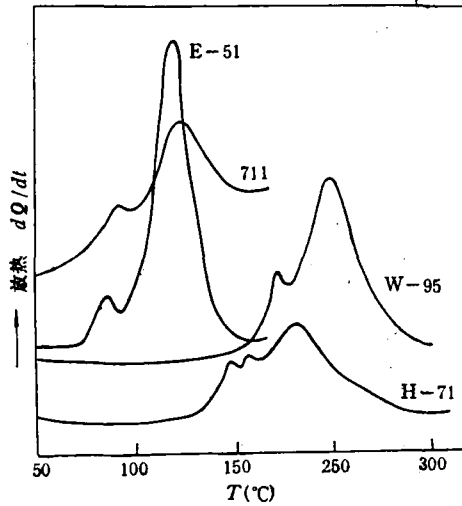


图 1 咪唑固化环氧树脂的 DSC 等速升温曲线
 量程: $\pm 5 \text{ mcal/s}$; $V_T = 5^\circ\text{C}/\text{min}$; 纸速 $V_p = 5 \text{ mm}/\text{min}$

表 1 各环氧树脂固化体系等速升温固化反应表观活化能

固化体系	E-51/咪唑		711/咪唑		H-71/咪唑			W-95/咪唑	
	加成	聚合	加成	聚合	加	成	聚合	加成	聚合
表观反应活化能 $E_a(\text{kJ}/\text{mol})$	68.5	71.3	69.4	81.1	75.1	78.0	64.4	93.4	97.4
相关系数	-0.9993	-0.9923	-1.0000	-0.9961	-1.0000	-0.9992	-0.9972	-0.9978	-0.9963

面的小峰应主要是咪唑中N原子与环氧基之间的加成反应所贡献，而后部大峰则是加成反应后所形成的烷氧负离子与环氧基之间催化聚合反应所致。H-71-咪唑固化体系 DSC 曲线前部两个放热峰似与 1:1、1:2 加成反应速率差别有关，可能是由于这类环氧树脂及咪唑固化体系结构的影响所致。

根据 Donnellan^[3] 公式,对各体系进行 0.5、1、2、5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 等速升温固化,以此求得诸体系各阶段表观反应活化能,见表 1。除 H-71 树脂外,各体系交联聚合活化能均大于加成反应活化能。而脂环环氧树脂-咪唑体系活化能大于链型环氧树脂,由图 1 及表 1 的结果不难得出:脂环环氧基与咪唑固化体系的反应活性小于链型环氧基。

2. 恒温固化过程及动力学

以咪唑为固化剂,对 711 和 W-95 分别进行不同温度下恒温固化,典型的 DSC 曲线如图 2 所示。体系在不同温度下恒温固化,达到相同转化率时,固化温度与时间符合 Arrhenius 关系式^[2]:

$$\ln t = (E_a/RT) + C$$

上式中 E_a 为表观反应活化能, R 为气体常数, C 为常数。以 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图,得到不同转化率下,两体系恒温固化表观反应活化能(表 2)。表 2 同样表明,脂环环氧树脂与咪唑反

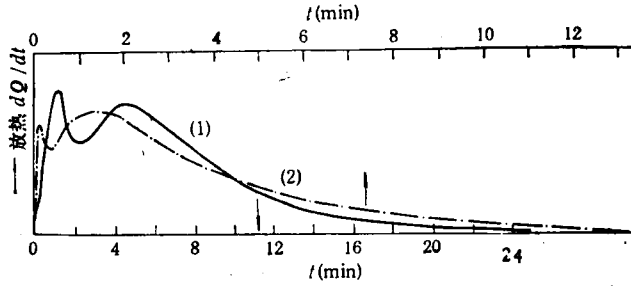


图2 环氧树脂恒温固化 DSC 曲线

量程: $\pm 5 \text{mcal/s}$; 纸速: $V_p = 10 \text{mm/min}$; 曲线: (1) W-95/咪唑体系, 180°C ;
(2) 711/咪唑体系, 200°C

表2 711/咪唑、W-95/咪唑恒温固化表观反应活化能

$E_a(\text{KJ/mol})$ 体系	转化率 (α)								$E_a(\text{KJ/mol})$
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	
711/咪唑	50.3	53.6	51.4	52.6	51.3	48.7	44.0	42.1	51.5
W-95/咪唑	50.8	54.8	56.8	57.7	57.8	57.9	53.6	52.8	56.9

应的表观活化能大于链型环氧树脂。恒温实验活化能值小于等速升温结果, 与文献报道相同^[4], 这种差别, 与实验条件和数学处理方法不同有关。

2. 链型及脂环环氧树脂共固化时, 链环氧基对脂环环氧基的促进作用

将脂环环氧树脂 H-71 与链型环氧树脂 711 以 1:1 当量比混合, 以咪唑为固化剂进行等速升温固化时, 其 DSC 热谱图同样显示两个放热峰(图 3), 与 H-71、711 单独固化 DSC 谱图相比, 其相应的反应放热峰峰值温度均较 H-71 树脂单独固化时低, 而稍高于

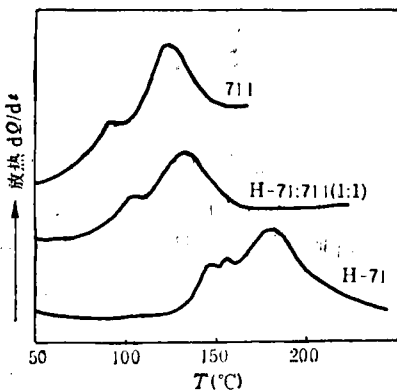


图3 咪唑固化 H-71、711、W-95 (1:1) 各体系等速升温 DSC 曲线

量程 $\pm 5 \text{mcal/s}$; $V_T = 5^\circ\text{C/min}$;
纸速 $V_p = 5 \text{mm/min}$

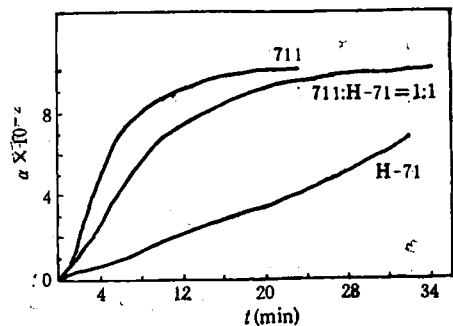


图4 咪唑固化 H-71、711、H-71/711(1:1) 体系恒温固化转化率-时间关系

恒温固化温度 120°C

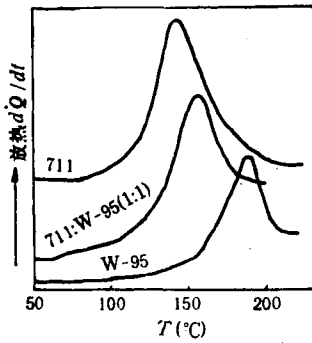


图 5 间苯二胺固化 711、711/W-95 (1:1)、W-95 各体系 DSC 等速升温曲线

量热士 5mcal/s; $V_T = 5^\circ\text{C}/\text{min}$; 纸速 $V_p = 5\text{mm}/\text{min}$

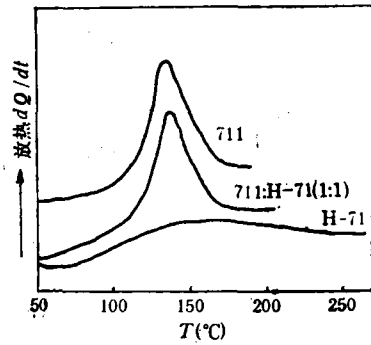


图 6 四氢邻苯二甲酸酐固化 711、711/H-71 (1:1)、H-71 各体系等速升温曲线

DMP-30 用量为树脂重量的 0.5%, 其它条件同图 5

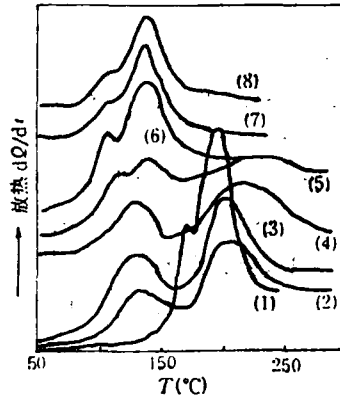


图 7 咪唑固化 W-95/711 不同当量比体系等速升温 DSC 曲线

W-91/711 当量比: 曲线: 1. 1: 0; 2. 5:1; 3. 4:1; 4. 3:1; 5. 2:1; 6. 1:1; 7. 1:2; 8. 1:3; 其它实验条件同图 5

711. 另外比较 H-71/711 (1:1)、711、H-71 三体系在 120°C 恒温固化时, 转化率 α 对固化时间关系曲线(图 4) 可知, 达到同一转化率时, 1:1 体系所需时间也介于 711 和 H-71 之间。以上结果表明, 脂环环氧树脂与链型环氧树脂共固化时, 活性较高的链环氧基对活性较低的脂环环氧基开环可能有一定的促进作用。对咪唑固化 E-51/H-71、711/W-95、E-51/W-95 各体系的研究, 也得出同样的实验结果。

为考察其它固化剂对环氧基活性的影响, 分别以间苯二胺、四氢邻苯二甲酸酐为固化剂对 711、W-95、H-71 树脂进行单独及混合 DSC 等速升温固化实验, 结果见图 5、6。由图可知, 在胺类、酸酐类固化剂的作用下, 链环氧基对脂环环氧基的开环同样具有一定的促进作用。

为了确定两种环氧基的配比对促进作用的影响, 在 W-95 中混入不同比例的 711, 以咪唑为固化剂进行一系列等速升温固化实验, 结果如图 7 所示。由图 7 中各曲线放热峰

的位置可以看出,当链环氧基与脂环环氧基当量比小于1时,链环氧基对脂环环氧基开环固化反应的作用不明显,只有当链环氧基与脂环环氧基的当量比大于或等于1时,这种促进作用方比较明显。

参 考 文 献

- [1] Farkas, A., Strohm, P. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 159.
- [2] 黄吉甫、王德润、张保龙等,高等学校化学学报, 1984, 5, 421.
- [3] Donnellan, T., Roylance, D., *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 13, 821.
- [4] Olcese, T., Spelta, O. and Vargiu, S., *J. Polym. Sci., Symp.*, 1975, 53, 113.

CURING CHARACTERISTICS, KINETICS AND REACTIVITIES OF VARIOUS EPOXY RESIN SYSTEMS CURED WITH IMIDAZOLE

ZHANG Baolong, HUANG Jifu, DING Peiyuan, HUANG Changhua,
DU Zongjie and SHI Fengying

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The curing characteristics, kinetics and reactivities of the diglycidyl ether, diglycidyl ester type resins and aliphatic cycloepoxy resins cured with imidazole have been studied by DSC. The results of dynamic and isothermal DSC show that the whole curing reactions proceed in two stages, that the apparent activation energy in the first stage of various epoxy resin, except the H-71 epoxy resin, is higher than that in the second stage, and that the reactivity of the cycloaliphatic epoxy resins with imidazole is higher than those of bisphenol A type epoxy resin and diglycidyl tetrahydrophthalate resin.

It was found that in the co-curing systems of the aliphatic and cycloaliphatic epoxy resins with imidazole, m-phenylene diamine and anhydrides as curing agents, the former component can accelerate the reaction considerably.

Key words Epoxy Resins, Imidazole, Curing, Kinetic