

# 4, 5-环氧环己烷 1, 2-二甲酸二缩水甘油酯的固化行为\*

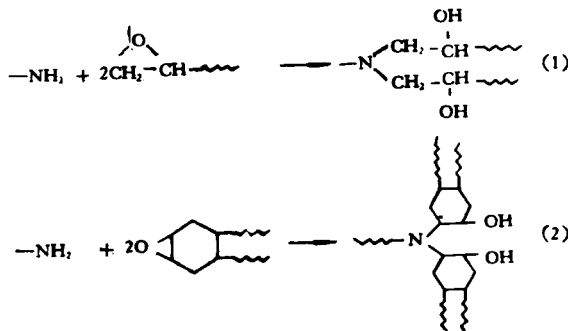
黄吉甫 张保龙 王德润 李英敏 沈金铎 杨 颺\*\*

(南开大学化学系)

## 摘 要

本文用动态力学扭辨分析法, 研究 4, 5-环氧环己烷 1, 2-二甲酸二缩水甘油酯与间苯二胺的热固化动态力学行为。结果表明: 固化过程分两个阶段进行, 低于 100°C 时, 交联反应主要在缩水甘油酯链的环氧基上进行; 100—130°C 时为酯链环氧基反应趋近完全和酯环环氧基反应速率逐步增大的过渡区; 130°C 以上固化时, 酯环环氧基才明显地参与固化交联反应。从 Arrhenius 关系曲线求得本固化体系凝胶点前表现反应活化能为 13.2 kcal/mol。

利用扭辨分析法 (TBA) 对一般环氧树脂的固化过程的研究, 已有不少报道<sup>[1-3]</sup>。4, 5-环氧环己烷 1, 2-二甲酸二缩水甘油酯包含有两个缩水甘油酯链上的环氧基和一个脂环环氧基, Balange 和 Denham 曾报道: 缩水甘油酯链上的环氧基的反应活性大于脂环环氧基<sup>[4]</sup>。因此, 在本环氧树脂的固化交联反应, 存在着这两种不同活性环氧基之间的反应竞争。



如果采用不同的时间-温度固化, 会使固化体系的交联网络结构产生差异, 使制品性能出现优劣。由 TBA 法所测数据绘制的凝胶化-玻璃化相图、程序升温固化动态力学谱

\* 1982年4月28日收到;

\*\* 现在在天津合成材料研究所。

图和不同温度固化后试样的二次 TBA 程序升温扫描图表明, 本环氧树脂的固化行为和 Gillham 等所测得的结果有较大的差别<sup>[1-3]</sup>, 从而得出其固化过程是分两个阶段进行的结论。

## 实 验 部 分

### 1. 样品

4, 5-环氧环己烷 1, 2-二甲酸二缩水甘油醚 (TDE-85) 环氧值: 0.89, 外观: 浅黄色粘稠液体; 间苯二胺, 化学纯, 经异丙醇三次重结晶后放置暗处备用, 外观为白色针状结晶。

### 2. 样品配比和制备

样品配比: TDE-85:*m*-PDA = 1:1, 将 TDE-85 和 *m*-PDA 溶于适量丙酮, 在氮气保护下存于冰箱中备用, 贮藏期不超过四天。

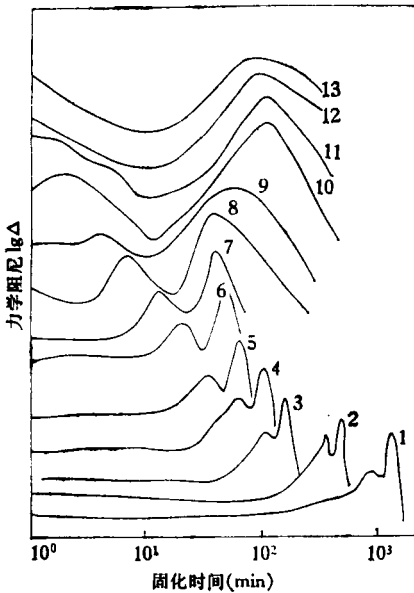


图 1a TDE-85/*m*-PDA(1:1) 恒温固化力学阻尼曲线  
曲线已作任意相对垂直位移。

固化温度

- 1— 20°C; 2— 40°C; 3— 60°C; 4— 70°C;  
5— 80°C; 6— 90°C; 7— 100°C; 8— 110°C;  
9— 120°C; 10— 130°C; 11— 140°C; 12— 160°C;  
13— 180°C。

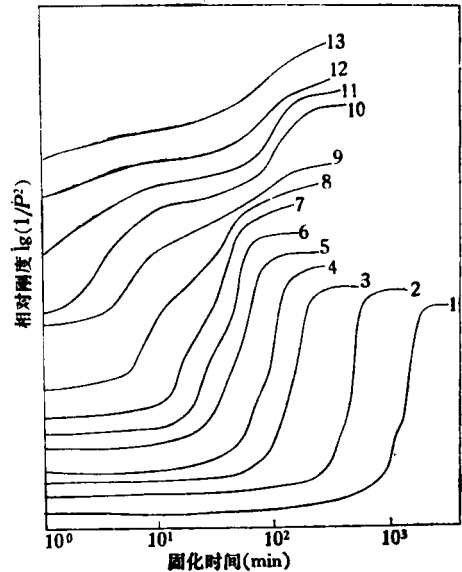


图 1b TDE-85/*m*-PDA(1:1) 恒温固化相对刚度曲线  
曲线已作垂直任意位移, 固化温度同图 1a。

**TBA 实验:** 将在 400°C 下处理好的多股玻璃丝辫子浸渍上述配制好的样品液, 室温下抽真空一小时后即放入调好温度的 TBA 炉内, 二分钟后开始记录时间。TBA 仪为长春第二材料试验机厂 NB-1 型。

## 结 果 和 讨 论

将试样在 TBA 仪中进行恒温固化,得到在不同温度下恒温固化的动态力学谱图(图 1)。图 1 第一个阻尼峰及其相对应的相对刚度急剧上升为粘流态环氧树脂凝胶化,表明固化体系由粘流态转变为橡胶态,而第二个较高的阻尼峰及其相对应的相对刚度的增加则是体系由橡胶态转变为玻璃态所致<sup>[5]</sup>。分别以两峰峰顶所对应的时间为固化体系的凝胶化时间( $t_{\text{凝胶化}}$ )和玻璃化时间( $t_{\text{玻璃化}}$ )。见表 1。对于一定的固化体系,其达到凝胶点的转化率是一定的<sup>[6]</sup>,因此,可将凝胶化时间与固化温度之间的关系用 Arrhenius 关系式联

表 1 TDE-85/m-PDA 恒温固化  $t_{\text{凝胶化}}$  和  $t_{\text{玻璃化}}$

固化温度 (°C)	20	40	60	70	80	90	100	110	120	130	140	160	180	200
$t_{\text{凝胶化}}$ (min)	860	340	100	60	36	22.5	12.5	7.0	4.5	—	—	—	—	—
$t_{\text{玻璃化}}$ (min)	1250	455	145	95	61	45	37	34	60	97	98	85	72	55

系起来,即  $t_{\text{凝胶化}} = \text{常数} \times e^{\frac{E}{RT}}$ , 其中,  $E$  为表观活化能,  $R$  为气体常数, 以  $\log t_{\text{凝胶化}}$  对固化温度倒数  $\left(\frac{1}{T(^{\circ}\text{K})}\right)$  作图(见图 2), 结果符合 Arrhenius 关系式, 但 20°C 时有较明显偏离, Gillham 等曾报道在固化温度较低时也曾有类似现象<sup>[7]</sup>。由直线的斜率求得表观活化能  $E = 13.2\text{kcal/mol}$ , 与文献报道基本相符。

以体系在不同温度下恒温固化时的凝胶化时间和玻璃化时间对固化温度作图(图 3)。由图可见, 体系达到凝胶化的时间随固化温度的提高而逐渐缩短; 玻璃化时间(vitrification)在 105°C 附近通过一个最小值, 105°C 以上渐趋变长, 在高于 130°C 以上固化时, 玻璃化时间又趋缩短, 玻璃化曲线渐渐向下延伸。按照一般双酚 A 型环氧树脂热固化行为解释<sup>[1,2]</sup>, 玻璃化时间取决于该温度下的反应速率和进入玻璃态所需交联密度两因素间的竞争。在较低温度固化时, 反应速率的增加较体系进入玻璃态所需交联密度的增加要快, 故玻璃化时间随固化温度提高而变短。而在较高温度区固化时, 则需更高的交联密度才能使体系克服链段热运动而进入玻璃态, 此时体系已达到较高的转化率, 反应速率已下降, 很难提供足够高的交联密度使体系玻璃化, 致使玻璃化时间随温度升高而变长, 在相图中玻璃化曲线经最低点后较快地向上延伸。本体系在 130°C 前的热固化行为与 Gillham<sup>[1-2]</sup> 所报道的规律相似, 所不同的是在 130°C 以上, 玻璃化时间并不象一般环氧树脂那样继续急剧延长, 而是骤然折向缩短方向变化。这一结果表明, 交联反应速率急剧增加, 提供更高的交联密度而使体系玻璃化。反应速率的突变, 表征了体系中反应速率较慢的基团, 在 130°C 以上反应速率急剧增长。而分子结构上与本环氧树脂有共同之处, 但不含脂环环氧基的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯的固化相图仍与一般双酚 A 型的相图相似<sup>[9]</sup>, 其玻璃化时间通过最小值后向延长方向伸展, 约在 110°C 附近出现  $T_{g\infty}$  值(固化完全时体系的最高玻璃化温度)并不显示玻璃化时间再次骤然缩短现象。本环氧树脂

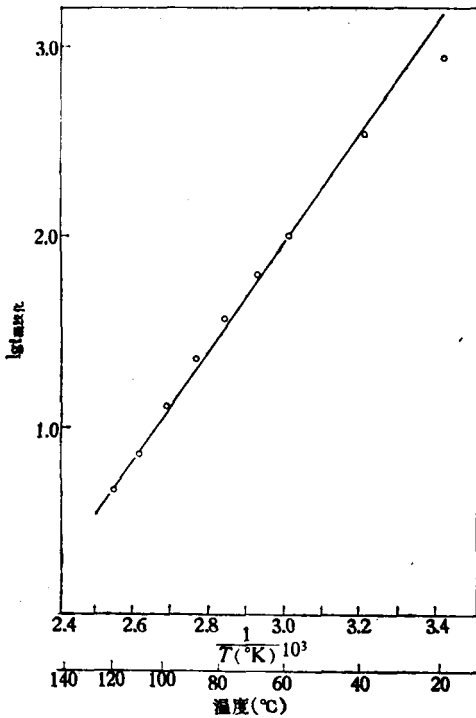


图2 TDE-85/m-PDA 固化体系 Arrhenius 关系曲

线  $\lg t_{\max}$  对  $\frac{1}{T(^{\circ}\text{K})}$  作图

表观活化能  $E = 13.2 \text{ kcal/mol}$ , 相关系数  $\rho = 0.998$ .

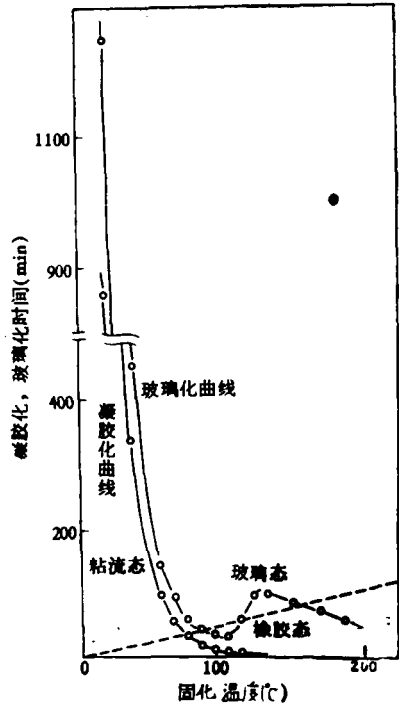


图3 TDE-85/m-PDA (1:1) 凝胶化和玻璃化相图

虚线为等速升温线 ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  
虚线经过粘流态→橡胶态→玻璃态→橡胶态→玻璃态。

分子中不仅含有两个酯链环氧基, 并含一个脂环环氧基. 由此我们得出结论: 本环氧树脂的热固化过程基本上可以分为两个阶段, 在  $105^{\circ}\text{C}$  以下固化时, 主要是活性较高的酯链环氧基的反应, 而脂环环氧基则在  $130^{\circ}\text{C}$  以上才明显参与反应. 当然, 所谓两个阶段并不截然分开的, 中间必然出现一个交迭区, 从图 3 可见, 在  $105-130^{\circ}\text{C}$  间, 本体系玻璃化曲线并不象一般双酚 A 型树脂热固化相图中那样随固化温度升高急剧上升, 而是上升较为缓慢, 这显然是由于在此温度区反应(2)已少量参与反应, 致使曲线上升比较缓慢. 因此, 在  $105-130^{\circ}\text{C}$  的过渡区实为酯链环氧基反应渐趋完全, 脂环环氧基反应速率逐步加速的过渡区.

此外, 程序升温固化动态力学谱图(图 4)也进一步证实了以上结论. 图 4 A 中第一个阻尼峰及其对应的相对刚度的急剧上升, 表明体系经凝胶化而进入玻璃态. 左侧的阻尼峰肩部即为体系凝胶化. 随着温度的升高, 出现第二个阻尼峰和相对刚度的轻度降低, 表明体系进入了橡胶态, 交联反应已接近完全. 结合相图的结果, 此时酯链环氧基反应已趋完全(第一阶段反应), 而相对刚度仅呈现轻度下降, 表明酯环环氧基反应速率已在逐步加速, 所以本体系在升温固化动态力学谱图中, 两阻尼峰中间的橡胶态实际上反应了反应(1)速率逐步降低, 反应(2)速率逐步加快的竞争过程. 当继续升高温度时, 由于反应(2)的反应速率进一步加快, 体系的交联密度再次急剧增加, 出现第三个阻尼峰及相对刚度的

急剧上升,致使体系又重新进入玻璃态。可见,程序升温固化动态力学谱图所揭示的本环

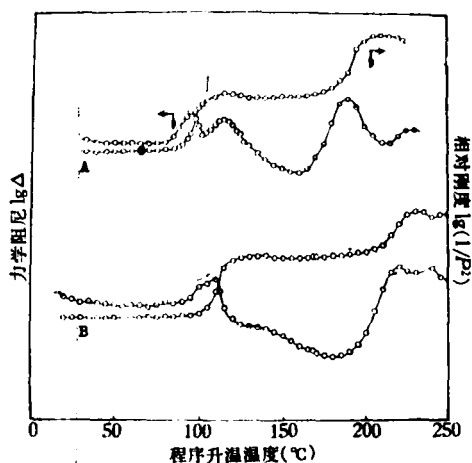


图4 程序升温固化动态力学曲线

体系从粘流态→橡胶态和玻璃态→橡胶态→玻璃态; A——升温速率为1(°C/min),  
B——升温速率为2(°C/min)。

氧树脂固化转变过程(凝胶态和玻璃态→橡胶态-玻璃态)与凝胶化-玻璃化固化相图所示过程(图3虚线所示)完全一致,从而进一步证实本环氧固化体系的热固化过程确实分两个阶段。

由于本环氧树脂中两个环氧基活性不同,在不同温度固化后的动态力学行为也必然不同,恒温固化至相对刚度基本不变的一系列辨子重新进行等速升温扫描(各试样热历史见表2),得出一系列动态力学谱图(图5)。图中各阻尼峰顶所对应的温度为不同热历史固化后试样的玻璃化转变温度 $T_g$ ,列于表2。

由图5和表2所列数据可见,在不同温度固化后的试样,其玻璃化转变温度随固化温度升高而升高。各试样经等速升温扫描后,玻璃化温度一般较原固化温度高10—20°C,

在不同温度固化后的试样,其玻璃化转变温度随固化

表2 不同热历史试样的玻璃化温度 $T_g$

固化温度(°C)	20	40	60	80	100	110	120	130	140	160	180	200
固化时间(min)	2200	760	540	160	150	220	250	300	300	330	360	400
$T_g$ (°C)	44	56	68	90	103	98*	110*	114*	164	183	220	255
						119	135	153				

\* 为第一个分裂阻尼峰所对应的温度。

这是由于本环氧树脂在热稳定极限温度以前,仍有未反应的基团能够在升温扫描过程中参与交联反应所致<sup>[8]</sup>。在100°C以下固化后的试样重新升温扫描时,其动态力学谱图仅出现单一的玻璃化转变峰,在峰的右侧呈肩形,这显然是未反应组分在升温过程中发生交联反应所致。值得注意的是110—130°C间固化后的试样,玻璃化转变峰分裂为两个峰(图5中箭头所示),并且随原固化温度的提高,第一个分裂峰相对变小,到130°C时已明显地缩小,与此同时,第二个峰则相应变大、展宽,直到140°C时,第一个分裂峰已检测不出。根据图3热固化相图所得结果,不难判定,在100°C以下固化后的试样之所以仅出现一个单一的玻璃化峰,是由于在此温度下固化样品时,试样中的网络基本是由酯链上环氧基开环(反应1)所形成,而在110°C以上固化后的试样,其动态力学谱图中出现的第二个阻尼峰显然是由于脂环环氧基参与交联反应,形成较紧密的网络所致。因此,在110°C以上固化,整个交联体系的网络除一部分仍为酯链上环氧基开环所形成的较疏松的网络外,另一部分已开始转变为较紧密的交联网络,即整个体系中形成了交联密度疏密程度不同的所谓两相区域,从而,其动态力学谱图上表现出各自的松弛温度。随着固化温度的提

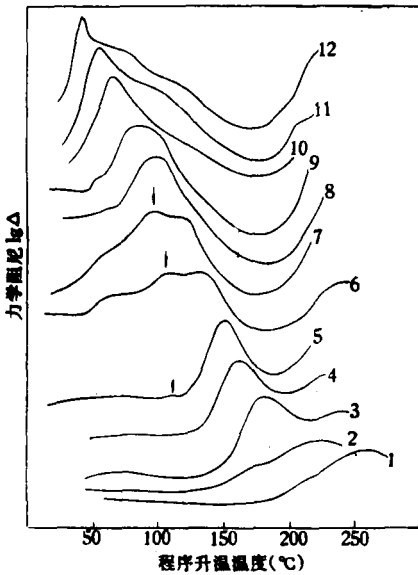


图 5a 不同温度恒温 TBA 固化实验后试样的第二次 TBA 程序升温扫描

升温速率: 2(°C/min) 恒温固化温度: 1—200°C;  
2—180°C; 3—160°C; 4—140°C;  
5—130°C; 6—120°C; 7—110°C;  
8—100°C; 9—80°C; 10—60°C;  
11—40°C; 12—30°C

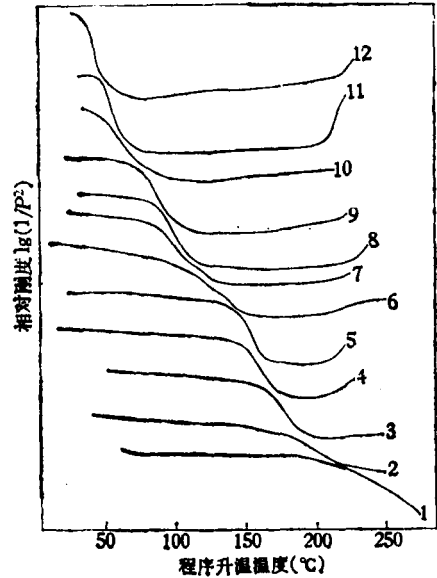


图 5b 不同温度恒温 TBA 固化实验后试样的第二次 TBA 第二次程序升温扫描

升温速率: 2°C/min; 固化温度同图 5a.

高,更多的脂环环氧基开环参与反应,反映较疏松网络区域转变的第一个分裂阻尼峰(图 5 中箭头所示)相对变小,它所对应的温度却差别不大,而第二个分裂阻尼峰仍随固化温度的提高持续地向高温区移动(见表 2)。上述结果又从另一侧面进一步表明: 105—130°C 固化温度区为酯链上环氧基反应趋于完全和脂环环氧基反应加速的过渡区。由此可以推断,酯链上环氧基趋于反应完全的玻璃化转变温度约为 110°C 附近。当固化温度高于 140°C 时,试样的升温扫描谱图中已不再显示第一个分裂峰,这显然是由于随着体系交联密度的进一步提高,较疏松的交联网络区域急剧缩小,已不足以表现出其独立的玻璃化转变温度。

综合本体系热固化相图和等速升温动力学转变谱图,可知本环氧树脂在 130°C 以下固化时,反应必然很不完全,而在高于 200°C 固化时,又接近本树脂的热稳定极限温度(TG 实验表明本环氧树脂固化体系急剧热分解温度在 260—265°C)。所以较合理的工艺应在 80—100°C 下预固化,后在 160—180°C 后固化,方能使交联反应趋近完全,使产品得到较优的物理性能。

致谢: 本工作曾得到何炳林教授的支持和指导,特表谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 676.  
[2] Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 353.

- [ 3 ] Gillham, J. K. and Benci, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 951.  
[ 4 ] Clayton, A. M. and Yoshio, T., "Epoxy Resins", "Chemistry and Technology", Marcel Dekker, INC., New York, 1973, 139 p.  
[ 5 ] Babayevsky, P. G. and Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2067.  
[ 6 ] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell university Press., Ithaca, New York., Chaps. 1953, III, IX.  
[ 7 ] Lewis, A. F. and Doyle, M. J., Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 683.  
[ 8 ] Glandt, C. A. and Gillham, J. K., *Polym. Preprints*, 1976, 16, 694.  
[ 9 ] 黄吉甫等,未发表工作。

## CURING BEHAVIOR OF DIGLYCIDYL-4, 5-EPOXYCYCLOHEXANE-1, 2-DICARBOXYLATE

Huang Jifu, Zhang Baolong, Wang Derun, Li Yingmin, Shen Jinduo and Yang Biao

(Department of Chemistry, Nankai University)

### ABSTRACT

The curing behavior of diglycidyl-4, 5-epoxycyclohexane-1, 2-dicarboxylate with m-phenylene diamine has been studied by TBA. It is shown that the whole curing process proceeds in two stages, i.e. curing reaction during temperatures below 100° C mainly occurs at the epoxides on the esterlinkages, whereas a rapid increase in reaction rate of the remaining epoxides on the cyclohexane ring occurs only at temperatures above 130° C. Between the temperature range from 100° C to 130° C, the reaction of the epoxides on the esterlinkages reaches completion, while the reaction rate of the epoxides on the cyclohexane ring begins to increase gradually. The apparent activation energy is 13.2 kcal/gram-mol.

作者更正: 本刊 1983 年第 5 期第 386 页,图 1、图 2 的照片应对调位置,图注不变。