

脲衍生物对环氧树脂/双氰双胺固化体系 潜伏性促进作用研究*

黄吉甫 梁 贤 张保龙 丁培元 杜宗杰

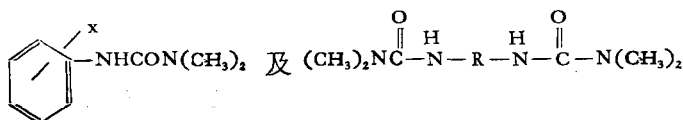
(南开大学化学系, 北京)

摘 要

本文用 DSC、TBA、旋转粘度计等手段对一系列不同结构及不同取代基取代的脲衍生物对环氧树脂/双氰双胺固化体系的潜伏性促进作用作了考察。结果表明, 其促进效果随脲的 α 位取代烷基碳原子数增加而减弱, 而其 β 、 γ 位上的取代基团变换时对促进作用无明显影响。由此得出 4, 4'-二(N, N-二甲基)脲二苯甲烷(简称 M-二甲)和 2, 4-二(N, N-二甲基)脲甲苯(简称 T-二甲)二种脲衍生物在本文所考察的 28 种化合物中具有最显著的促进效果, 其中 T-二甲的促进活性略高于 M-二甲, 它们均可使上述固化体系的固化温度降至 130℃ 左右, 含有此促进剂的固化体系即使在 30℃ 下贮存, 其粘度保持基本不变的时间仍可达三个月以上。

关键词 双氰双胺-环氧树脂、潜伏性促进剂、脲衍生物

环氧树脂、双氰双胺固化体系虽有一定的室温贮存期, 但其固化温度高达 170℃ 以上。专利曾报道结构为



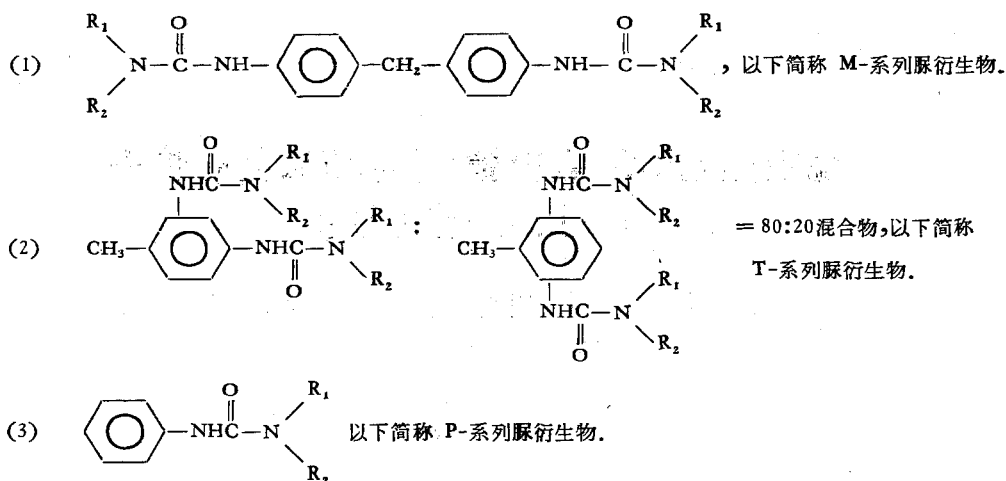
的脲衍生物可作为本固化体系的促进剂, 它们可使固化温度降至 120—130℃, 而在室温下仍能保持较低的反应速率^[1]。本工作较系统地合成了 28 种不同结构及不同取代基取代的脲衍生物, 试图就其对环氧树脂、双氰双胺体系的潜伏性促进作用进行比较, 以期进一步探讨脲衍生物的分子结构与其潜伏性促进作用的关系。

实 验 部 分

1. 促进剂种类

促进剂分别为下列三种类型:

* 1987 年 8 月 16 日收到。



上列三类衍生物的结构分别见表 1—3, 各衍生物均为本室合成, 经常规方法提纯, 元素分析与理论值相差均在允许误差之内. 用前碾磨成通过 200 目筛细粉.

2. 环氧树脂

双酚 A 型环氧树脂, 环氧值 0.52, 天津津东化工厂提供. 以下简称 618.

3. 固化剂

双氰双胺, C. P. 进口分装, 碾磨成通过 200 目筛细粉备用.

4. 仪器及测试方法

(1) DSC 及 TBA 仪及测试方法同文献[2].

(2) 旋转粘度计 (Rheotest 2 型) 用于测量不同配方固化体系在室温 (25℃) 下存放过程中粘度的变化. 按预定配方配制的固化体系存放于 25℃ 恒温箱内, 按一定间隔取出测量其粘度. 粘度计的锥板亦保持 25℃, 放入样品后恒温三分钟后开启旋转开关, 三分钟后读数.

结 果 和 讨 论

1. 脲系列衍生物对环氧树脂 618/双氰双胺体系固化过程的促进作用评价

(1) α 位上具有不同取代基脲衍生物促进作用差异: 未含促进剂的环氧树脂 618/双氰双胺 (100/10 重量比) 体系的 DSC 扫描放热峰起始温度 T_i 约为 170℃, 峰顶所对应的温度 T_p 高达 190℃ (图 1—2 中之曲线 1), 而分别加入 5 份 M、T、P 系列脲衍生物后, 体系的 DSC 放热峰所对应温度数据如表 1、2、3 所示. 结果可见: (i) 在环氧树脂/双氰双胺体系中, 脲系列衍生物对固化促进作用随其 α 位上取代基 R_1 、 R_2 的烷基碳原子数增加而下降. 然而 R_1 、 R_2 仅为氢原子时 (如表 3 中序号数为 6 的苯基脲) 也只表现出较弱的促进作用. 可见在系列脲衍生物中, 唯有当 R_1 、 R_2 均分别为甲基取代时, 才表现出最强的促进作用. (ii) 脲衍生物中, α 位上两个取代基之一为苯基, 而另一取代基仍为甲基时, 其促进性与均为甲基时相比有较明显的下降, 且也随烷基取代基碳原子的递加而逐次下降, 如表 2 中的 T-二 (N-甲基-N-苯基) 及 T-二 (N-乙基-N-苯基) 的 T_i 、 T_p 较之相对应的 T-二甲及 T-二乙均有较大上升 (表 2 中的序号 10—12). (iii) 图 1、2 中

表 1 环氧树脂 618/双氰双胺/M-系列脲衍生物体系的 DSC 扫描放热峰对应的温度

序号	脲的简称	R ₁	R ₂	5phr 脲		10phr 脲	
				T _i (°C)*	T _p (°C)*	T _i (°C)*	T _p (°C)*
1	M-二甲	-CH ₃	-CH ₃	138	150	135	145
2	M-二乙	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	151	172	146	163
3	M-二正丙	-n-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇	162	183	160	178
4	M-二正丁	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	160	183	160	178
5	M-二正戊	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₅ H ₁₁	156	181	151	174
6	M-二异丙	-i-C ₃ H ₇	-i-C ₃ H ₇	155	174	148	165
7	M-二异丁	-i-C ₄ H ₉	-i-C ₄ H ₉	160	186	154	176
8	M-二环己			145	162	140	156
9	M-二苄	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	180	197	177	194

* T_i-DSC 扫描反应放热峰起始偏离基线所对应的温度; T_p-DSC 扫描反应放热峰峰顶所对应的温度;
环氧树脂 618/双氰双胺/M-系列脲衍生物(100/10/5(10)重量比);

样品 10mg; 升温速率 5°C/min;

M-系列脲结构一般式为:

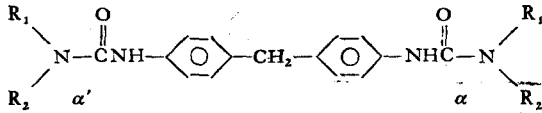


表 2 环氧树脂 618/双氰双胺/T-系列脲衍生物体系的 DSC 扫描反应放热峰所对应的温度

序号	脲的简称	-R ₁	-R ₂	T _i (°C)*	T _p (°C)*
1	T-二甲	-CH ₃	-CH ₃	120	142
2	T-二乙	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	144	164
3	T-二正丙	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	156	176
4	T-二正丁	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	155	177
5	T-二正戊	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₅ H ₁₁	174	193
6	T-二异丙	-i-C ₃ H ₇	-i-C ₃ H ₇	171	191
7	T-二异丁	-i-C ₄ H ₉	-i-C ₄ H ₉	165	188
8	T-二苄	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	171	193
9	T-二环己			176	194
10	T-二(N-甲基-N-苯基)	-CH ₃	- 	168	185
11	T-二(N-乙基-N-苯基)	-C ₂ H ₅	- 	170	188
12	T-二(N-苄基-N-苯基)	-CH ₂ - 	- 	174	192

* 同表 1. 环氧树脂 618/双氰双胺/T-系列脲衍生物=100:10:5 (重量比); 升温速度 5°C/min;

T-系列脲衍生物结构一般式为:

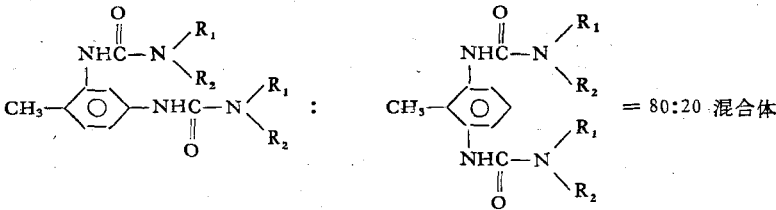


表 3 环氧树脂 618/双氰双胺/P-系列脲衍生物体系的 DSC 扫描反应放热峰所对应的温度

序 号	脲的简称	R ₁	R ₂	5phr 脲		10phr 脲	
				T _i (°C)	T _p (°C)	T _i (°C)	T _p (°C)
1	P-二甲	-CH ₃	-CH ₃	129	145	125	143
2	P-二乙	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	155	171	150	167
3	P-二正丙	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	160	180	157	173
	P-二正丁	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	160	182	157	175
5	P-二环己			182	197	180	196
6	P-二氢	-H	-H	152	181	154	175

环氧树脂 618/双氰双胺/P-系列脲衍生物(100/10/5(10)重量比)体系的 DSC 扫描反应放热峰所对应的温度, 样品重 10mg, 升温速率 5°C/min

P-系列脲衍生物结构一般式为:

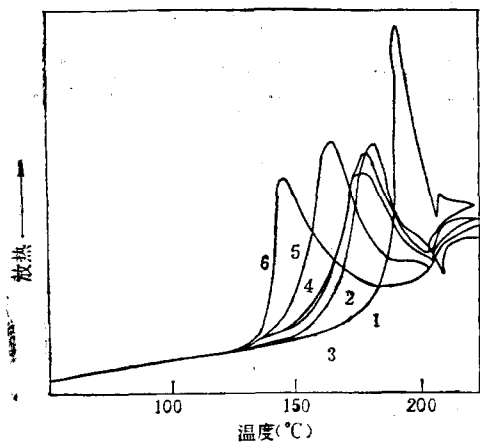
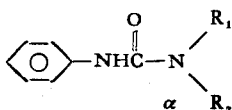


图 1 环氧树脂 618/双氰双胺/M-系列脲衍生物 (100/10/5 重量比)体系的 DSC 扫描曲线

升温速率 5°C/min, 灵敏度相当于 5mcal/sec

曲线: 1. 不含脲, 2. M-二正丁, 3. M-二正丙,

4. M-二正戊, 5. M-二乙, 6. M-二甲

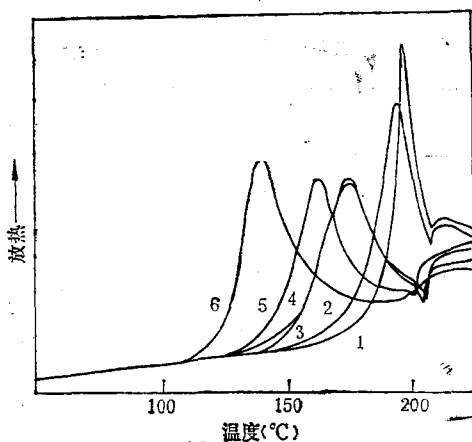


图 2 环氧树脂 618/双氰双胺/T-系列脲衍生物 (100/10/5 重量比)体系的 DSC 扫描曲线

升温速率 5°C/min, 灵敏度相当于 5mcal/sec

样品重量 10mg

曲线: 1. 不含脲, 2. T-二正戊, 3. T-二正丁,

4. T-二正丙, 5. T-二乙, 6. T-二甲

的大部份 DSC 曲线在 210°C 附近出现吸热峰,此峰显系体系内尚未反应完全的双氰双胺熔融吸热所致^[3] (实测双氰双胺 MP.207—209°C)。此峰也随脲衍生物 α 位烷基取代基的碳原子数减少而趋于缩小,直至 T-二甲, M-二甲及 P-二甲为促进剂时,体系的 DSC 曲线才无此吸热峰,这也表明其 α 位上均以甲基取代的脲衍生物不仅具有较高的促进活性、而且也可使双氰双胺在固化过程中能较完全地参予反应。此外,从图 1、2 的放热峰形状来看;无促进剂时,体系的固化放热峰形状较窄,放热较为集中,而随着促进剂脲衍生物 α 位上取代基碳原子数的减少,其峰形逐次展宽,固化反应放热趋于分散,这对缩小固

化过程中的过热现象也是很有利的。

(2) β 、 γ 位具有不同取代基团脲的促进作用比较: α 位均以甲基取代, 但其 β 、 γ 位上含有不同基团的脲为促进剂时, 体系的 DSC 结果如表 4、5。结果表明, 在脲的 α 位上

表 4 环氧树脂 618/双氰双胺体系以 β 位为硫、氧取代脲为促进剂时的 DSC 扫描结果

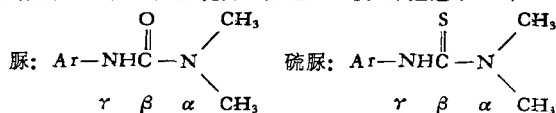
促进剂结构式	3phr 脲		5phr 脲		10phr 脲	
	T_i	T_m	T_i	T_m	T_i	T_m
	134	151	129	145	130	143
	140	160	130	150	130	145
	130	155	135	148	133	146
	130	150	128	146	126	142

环氧树脂 618/双氰双胺体系=100/10(重量比); 样品重 10mg, 升温速率 5°C/min。

表 5 环氧树脂 618/双氰双胺体系以 γ 位上为不同取代基团取代脲为促进剂时 DSC 扫描结果

促进剂	Ar	5phr		10phr	
		T_i	T_p	T_i	T_p
脲		129	145	130	143
		135	148	133	146
		131	143		
硫脲		130	150	130	145
		128	146	126	142
		126	144	131	147

环氧树脂 618/双氰双胺体系=100/10(重量比); 样品重 10mg; 升温速率 5°C/min;



取代基团不变(均为甲基)的情况下, 改变 β 、 γ 位上的基团基本上不影响原有的促进特性。

2. 含有脲衍生物促进剂的环氧树脂/双氰双胺体系贮存性考察

较满意的固化促进剂不仅能有效地降低固化温度, 同时, 又应能使体系仍保持一定的贮存期。为此, 有必要对其中促进效果较为满意的 T-二甲、M-二甲为促进剂的环氧树脂 618/双氰双胺体系的室温贮存期进行考察。

(1) 由表观反应活化能推算贮存寿命: 由 TBA 法测得凝胶化时间 t_{gel} (表 6), 按 t_{gel} 与固化温度 $T(K)$ 之间的 Arrhenius 关系式, 即 $t_{gel} = C \cdot e^{E/RT}$ (其中 E 为表观反应活化能, R 为气体常数, C 为常数)^[4], 以 $\ln t_{gel}$ 对 $1/T$ 作图, 求得活化能 E (图 3、表 7), 由此再按 Arrhenius 关系式外推, 求得室温下达到凝胶化点的时间, 并以此时间表征

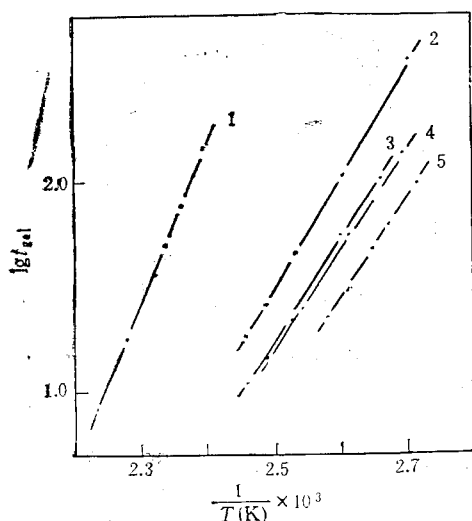


图3 环氧树脂 618/双氰双胺(100/10)体系含有 M-二甲、T-二甲促进剂时的 Arrhenius 曲线:
1. 不含促进剂; 2. 3phr M-二甲; 3. 3phr T-二甲;
4. 5phr M-二甲; 5. 5phr T-二甲

室温下体系的贮存寿命(表 7)。结果可见, T-二甲、M-二甲两种脲促进剂不仅对环氧树脂 618/双氰双胺体系有明显的促进作用, 而且使体系仍保持足够的贮存期, 固化反应表观活化能 E 及室温贮存期均随促进剂浓度增大而降低。其中以 M-二甲为促进剂时, 体系的活化能和贮存期均高于含相应浓度 T-二甲的体系。为更确切地表明 M-二甲、T-二甲两种促进剂活性差异, 可将重量百分浓度改换为 mol./200 克树脂, 并以 $R = (\text{凝胶化时间}) \times (200 \text{ 克树脂中促进剂克分子浓度})$ 表示其相对反应活性^[5], R 值愈小, 表示活性愈高, 表 8 结果同样表明促进剂 T-二甲的活性确高于 M-二甲, 并且它们的活性差异程度有随温度升高而渐趋缩小的趋势。

(2) 含有促进剂的环氧 618/双氰双胺体系在贮存过程中粘度的变化: 由凝胶化时间推算贮存期难免与实际会有一定偏差, 故又以锥板粘度计检测本体系室温下存放过程中

表 6 环氧树脂 618/双氰双胺/脲衍生物促进剂体系的凝胶化时间 t_{gel} (TBA 法测得)

环氧树脂 618/双氰双胺/T-二甲 (100/10/3 重量比)	固化温度(℃) $t_{gel}(\text{min})$	143.5 7	133 11	123 21	112 50	102 100
环氧树脂 618/双氰双胺/T-二甲 (100/10/5 重量比)	固化温度(℃) $t_{gel}(\text{min})$	115 22	110 30	105 48	101 60	96 96
环氧树脂 618/双氰双胺/M-二甲 (100/10/3 重量比)	固化温度(℃) $t_{gel}(\text{min})$	97.5 370	110 105	122 45	130 25	134 18
环氧树脂 618/双氰双胺/M-二甲 (100/10/5 重量比)	固化温度(℃) $T_{gel}(\text{min})$	99 134	104 84	110.5 54	120.5 24	129 14

表 7 有脲促进剂的环氧树脂 618/双氰双胺(100:10 重量比)体系的表现反应活化能及其用 Arrhenius 公式推算的室温贮存期

促进剂名称	浓 度 (phr)	活化能 E (kJ/mol)	贮存期(天)		直线相关系数 r
			25(℃)	30(℃)	
T-二甲	3	94.1	185	99	0.9968
	5	92.4	85	46	0.9975
M-二甲	3	102.8	814	427	0.9996
	5	93.5	161	89	0.9992

表 8 促进剂 T-二甲、M-二甲在环氧树脂 618/双氰双胺(100/10)体系中的相对活性

促进剂浓度	浓 度		凝化时间 (min)				相对反应活性 (min · mol.)			
	促进剂对树脂 重量比 (phr)	200 克树脂中促进 剂的摩尔浓度 (mol/200g)	96℃	112℃	123℃	133℃	96℃	112℃	123℃	133℃
T-二甲	3	0.0274	96	56	21	11	2.63	1.37	0.58	0.30
M-二甲	3	0.0203	380	100	42	20	7.71	2.03	0.85	0.40

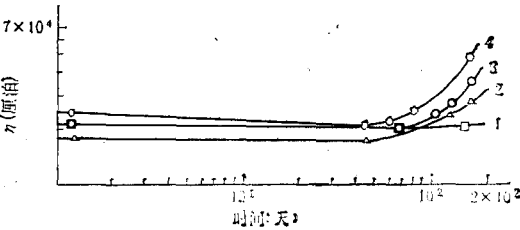


图 4 环氧 618/双氰双胺/M-二甲固化体系 30℃ 下粘度随时间变化关系曲线
环氧 618/双氰双胺/M-二甲
1. 100:10:0; 2. 100:10:1 3.100:10:3; 4. 100:10:5

粘度的变化速率。由粘度-时间关系曲线(图 4、5) 可以看出：由含有不同促进剂的固化体系贮存过程中粘度增长速率顺序判定促进剂的活性顺序为：2-乙基 4-甲基咪唑(EMI) > T-二甲 > M-二甲，此规律与表 8 所列相对活性及由活化能推算的贮存寿命顺序(表 7) 一致。体系中分别含有 1、3、5phr M-二甲促进剂时，在 30℃ 下存放 100 天以上其粘度基本上仍无明显增大，而在相同条件下改用 T-二甲为促进剂时，其粘度保持基本不变的存放时间明显缩短(图 5)。在环氧 618/双氰双胺(100:10 重量)体系中仅加入 0.5 phr 2-乙基 4-甲基咪唑为促进剂时，于 25℃ 下仅存放 6 天，其粘度已由起始时的 1.8×10^4 厘泊增大至 1.8×10^5 厘泊，可见 2-E-4MI 虽也具有促进作用，但不足以使体系保持室温贮存性，而 M-二甲及 T-二甲不仅具有促进性，而且可使固化体系在室温下有较长的贮存稳定性，但一旦升温至 120℃ 以上即可较快地发生固化反应。

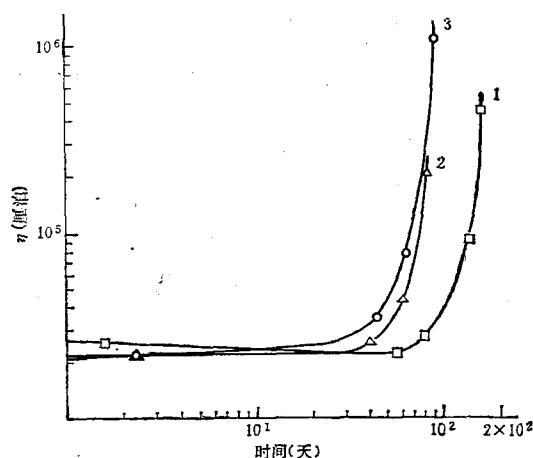


图5 环氧618/双氰双胺/T-二甲固化体系 30°C
下粘度随时间变化关系曲线环氧618/双氰双胺/
T-二甲

1. 100:10:1; 2. 100:10:3; 3. 100:10:5

参 考 文 献

- [1] Son, P. N. and Weber, C.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 5, 1305. USP., 3,386,955, **1968**
- [2] 黄吉甫, 张保龙, 王德润, 高分子通讯, **1983**, 6, 414.
- [3] Schneider, N.S., *Polym. Eng. Sci.*, **1979**, 4, 304.
- [4] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press. Ithaca, Chap. III, IX, **1953**.
- [5] Smith, J.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, 23, 1385.

STUDIES ON THE CHARACTERIZATION OF UREAS AS LAT- ENT ACCELERATORS FOR DICYANDIAMIDE- CURED EPOXY RESIN

HUANG Jifu, LIANG Xian, ZHANG Baolong, DING Peiyuan and DU Zongjie

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

A series of different substituted ureas were evaluated as latent accelerators in the curing of dicyandiamide-cured epoxy resin by DSC, TBA and rotation viscometer techniques. Experimental work revealed that the accelerating effect of the substituted ureas was promoted with the decrease of the magnitude of the α substituents, whereas the nature of the substituents on the β and γ locations has no disturbance on the accelerating level. Comparison of various ureas shows 4, 4'-bi(N, N-dimethyl) urea diphenyl methane and 2, 4-bi(N,N-dimethyl) urea toluene to be the most effective among the accelerators evaluated in this work. The temperature required for cure completion of dicyanidimide-cured bisphenol A epoxy resin was decreased from 170°C to 130°C using these optimized accelerators. The storage life of epoxy formulation with 3phr accelerators at 30°C might be delayed to over three months based on the extrapolation from Arrhenius plots and viscosity-storage time curves.

Key words Dicyandiamide-Epoxy resin, Latent accelerator, Urea derivative