

2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂的固化 反应机理、动力学及其反应活性*

陈 平

(哈尔滨玻璃钢研究所, 哈尔滨, 150036)

刘立柱

(哈尔滨电工学院, 哈尔滨, 150040)

摘 要

本文应用 DSC 和 FTIR 对 2-乙基-4-甲基咪唑固化双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂体系的固化反应机理和 2-乙基-4-甲基咪唑固化双酚 A 二缩水甘油醚型、缩水甘油酯与脂环型环氧树脂体系的固化反应特征、动力学及其反应活性进行了研究。结果表明, 双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂/咪唑体系的固化反应是分两步独立进行的, 第一步是加成反应, 第二步是催化聚合反应。缩水甘油酯与脂环型环氧树脂(TDE-85)/咪唑体系的固化反应过程也分两步进行, 第一阶段反应主要是缩水甘油酯型环氧基进行的加成反应和催化聚合反应, 第二阶段主要是脂环型环氧基进行的加成反应。各体系第一阶段的表现反应活化能均低于第二阶段活化能。当 TDE-85 型环氧树脂中引入缩水甘油醚型环氧树脂后, 固化反应速率均较 TDE-85 环氧树脂单独固化时快。

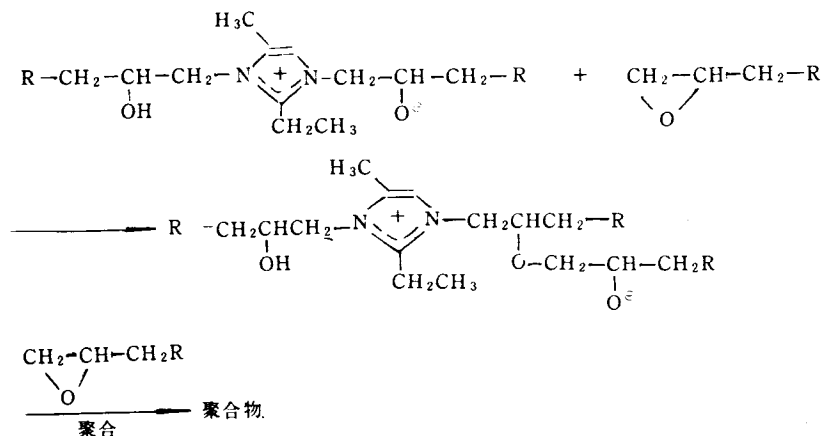
关键词 环氧树脂、2-乙基-4-甲基咪唑、固化反应、动力学、反应机理

咪唑, 特别是 2-乙基-4-甲基咪唑是环氧树脂的催化型固化剂, 最终产物具有优异的化学稳定性和介电性能。尽管咪唑类固化剂已经广泛应用在环氧树脂体系中, 然而它们在固化反应过程中的作用机理却了解的不多。

有人^[1-3]曾对环氧基与咪唑反应进行了研究, 证实反应起始阶段主要是咪唑中的氮(N)原子与环氧基之间的加成反应, 反应后阶段则是加成物烷氧负离子催化引发的聚合反应。但都未指明, 它们是共同进行的, 还是分阶段独立进行反应的。本文通过改变咪唑与双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂的摩尔比, 借助 DSC 和 FTIR 分析技术对其固化反应机理进行了深入研究。

此外, 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 TDE-85 (含有缩水甘油酯和脂环环氧基) 环氧树脂及其与不同比例双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂体系的共固化特征、固化反应动力学和固化反应活性进行了研究, 对其两类环氧树脂的反应活性及其相互影响也进行了探讨。

* 1992 年 4 月 17 日收到



从以上反应中我们可见, 反应是分二阶段进行的, 但是 Farkas 等人未指明这两个阶段的反应是共同进行的, 还是分别独立进行的. 从图 1(a) 的 DSC 固化曲线可见, 其两个放热峰的峰值与峰位相差较小, 从其固化反应过程可以认为, 此两个放热峰分别是与 1:1 和 1:2 加成反应速率略有差别相关. 根据 Domellán^[4] 公式, 对此体系分别进行了 1.25; 2.5; 5 和 10 °C/min 等速升温 DSC 扫描, 以此求得两个阶段的表观反应活化能分别为 62.5 和 63.6 kJ/mol. 从图 1(b) 可见, 其两个放热峰的峰位和峰值都相差较大, 且从固化反应过程分析认为, 此两个放热峰分别为环氧基与咪唑中 N 原子的加成反应所贡献, 而后大部分是加成反应形成的烷氧负离子与环氧基之间的催化聚合反应所致. 同样应用 Donnillan 公式求得这两个阶段的表观反应活化能分别为 65.1 kJ/mol 和 69.4 kJ/mol.

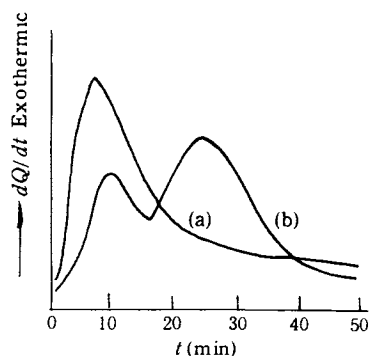


Fig.2 The DSC isothermal curing curves at 350K for DGEBA cured with EMI-2.4
(a) EMI-2.4:DGEBA=0.5
(b) EMI-2.4:DGEBA=0.25

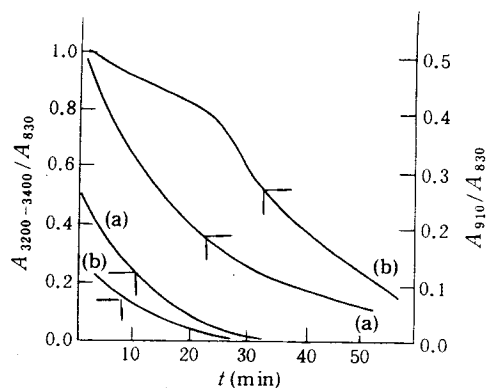


Fig.3 FTIR spectrum absorption change at 350K for DGEBA cured with EMI-2.4
(a) EMI-2.4:DGEBA=0.5
(b) EMI-2.4:DGEBA=0.25

为了得到更多的证据,我们对 EMI-2,4 与 DGEBA 摩尔比为 0.5 和 0.25 的体系又分别做了等温 DSC 固化和 A 3200—3400 (氨基 $\text{NH}=\text{NH}$)/A 830 (苯环,内标)、A 910 (环氧基)/A 830 (其中 A 是吸光度)与固化时间 t FTIR 吸收变化,分别如图 2 和图 3 所示。

从图 2 可见, (a) 配方呈现单一的放热峰, 而 (b) 配方除在 (a) 配方处产生一个吸收峰以外, 在其后又产生了第二个放热峰。这由此认为在 (a) 体系中由于 1:1 和 1:2 加成反应的反应活化能相近, 在此温度下的敏感性下降, 所以产生单一的放热峰。根据 Arrhenius 关系式, $\ln t_{\text{gel}} = (E_a/RT) + C$ (式中 E_a 是表观反应活化能, R 是气体常数, T 是绝对温度, C 是常数), 以 $\ln t_{\text{gel}}$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线, 以此求得等温固化的表观反应活化能为 43.5 kJ/mol。对于 (b) 体系, DSC 固化曲线上出现了两个放热峰, 由于第一个放热峰的峰位与 (a) 体系相同, 由此可以断定此放热峰仍然是咪唑中 N 原子与环氧基进行加成反应的放热峰, 随后 15 分钟出现的第二个放热峰是加成反应形成的烷氧负离子引发环氧基的催化聚合反应。根据同样的方法, 求得 (b) 体系两个放热峰的等温固化表观反应活化能分别为 50.7 kJ/mol 和 63.5 kJ/mol。这与等速升温 DSC 的分析结果一致。

从图 3 可见, 对于 (a) 固化体系, 环氧基最初下降的速率较快, 在大约 30 分钟时迅速下降, 最后环氧基的浓度大约是反应前的 15%。对于 (b) 固化体系, 环氧基在最初 20 分钟下降缓慢, 然后开始迅速下降, 在反应 40 分钟后趋于平衡, 最后反应的环氧基浓度是反应前的 80%。而胺基的浓度对于这两个体系都迅速下降, 仅 20 分钟左右就接近于零。值得指出的是: 在反应 40 分钟左右, 对于 (b) 固化体系其玻璃化转变温度 (T_g) 大约为 60 °C 左右, 而对于 (a) 固化体系其 T_g 值仅接近于室温。

比较 FTIR 和 DSC 的实验结果, 在最初固化反应中显示 —NH 的浓度未发生变化, 在固化反应过程中, 一个环氧基能够与所有的 N 原子发生反应。在 (a) 固化体系中, 加成物的形成是主要的, 并且消耗掉几乎全部的环氧基。然而, 对于 (b) 固化体系, 仅有一半的环氧基与 EMI-2,4 中的 N 原子反应形成加成物, 并且剩余的环氧基能够发生反应形成由烷氧负离子引发的聚醚交联聚合物。DSC 谱图中, (b) 固化体系中的第二个放热峰就是这个聚醚交联反应所贡献的。这个反应机理可以通过 EMI-2,4/DGEBA 从 0.5 减少到 0.25 时, 其固化物的 T_g 值增加而得到证明。正象图 3 中显示的那样, 在大约 20 分钟后胺基 (—NH) 的浓度几乎接近于零, 这个时间与 (b) 固化体系在第二个峰开始时的那一点相近。这说明只有在咪唑中 N 原子与环氧基的加成反应完成以后, 聚醚反应才能进行, 这一点在 (b) 固化体系产生第二个放热峰 (DSC 谱图) 时, FTIR 光谱中才逐渐产生醚键 ($1100 \sim 1140\text{cm}^{-1}$)^[9] 吸收谱带, 且随着固化时间的延长迅速增加和环氧基此时开始迅速下降可以得到证明。

2. 咪唑固化混合环氧树脂体系的固化反应特征、动力学及其固化反应活性

EMI-2,4 固化不同 DGEBA/TDE-85 摩尔比体系的等速升温 DSC 固化曲线如图 4 所示。

从图 4 可见, 随着 DGEBA:TDE-85 摩尔比的逐渐减少, 其第一个固化放热峰和第二个固化放热峰的峰值温度都逐渐向高温方向移动。并且 (1) 体系的第二个放热峰的

峰位基本上与(6)体系第一个放热峰的峰位相同. 这说明随着 DGEBA/TDE-85 当量配比的逐渐减少, 其第一个放热峰逐渐由缩水甘油醚型环氧基与 EMI-2,4 中 N 原子的加成反应, 逐步过渡为缩水甘油酯型环氧基与咪唑中 N 原子的加成反应和由此加成反应形成的烷氧负离子引发的聚醚反应, 第二个放热峰逐步由缩水甘油醚型环氧基的催化聚醚反应向 TDE-85 中的酯环族环氧基的加成反应和催化聚合反应过渡. 并且我们发现在 DGEBA:TDE-85 摩尔比大于 1 的固化体系时, 其第一个和第二个放热峰的峰位基本上与 EMI-2,4 单独固化 DGEBA 体系相同, 说明缩水甘油醚型环氧基对 TDE-85 中的脂环族环氧基的反应具有明显的促进作用. 而当 DGEBA 和 TDE-85 摩尔比等于或小于 1 时, 其第一个放热峰的峰位与 EMI-2,4 单独固化 DGEBA 体系相近, 第二个放热峰向更高的温区移动, 说明此时缩水甘油醚型环氧基对 TDE-85 中的脂环族环氧基不具有促进作用.

我们对 EMI-2,4/DGEBA:TDE-85=0.1/1:0, 0.1/0.5:0.5 和 0.1/0:1 三个体系的两个放热反应的表现反应活化能进行了计算, 其值分别为 $E_{a1}=69.2\text{ kJ/mol}$, $E_{a2}=71.4\text{ kJ/mol}$; $E_{a1}=70.4\text{ kJ/mol}$, $E_{a2}=98.7\text{ kJ/mol}$; $E_{a1}=73.2\text{ kJ/mol}$, $E_{a2}=107.8\text{ kJ/mol}$. 由这些结果可知, 其缩水甘油醚型环氧基与缩水甘油酯型环氧基反应活性相当, 而远远地大于脂环族环氧基的反应活性. 由图 4 还可见, 缩水甘油醚型环氧基对 TDE-85 中的脂环族环氧基的固化反应具有促进作用, 其促进效果在摩尔比大于 1 以后明显, 且随着摩尔比的增加而逐渐加强.

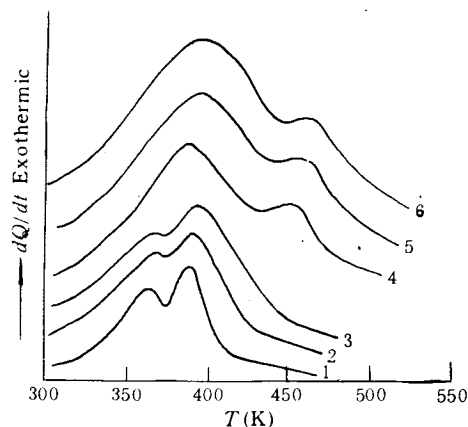


Fig.4 The DSC curing curves for EMI-2,4/Epoxy with the different DGEBA/TDE-85 molecule ratios, $\Phi=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

(1) 0.1/1:0, (2) 0.1/0.8:0.2, (3) 0.1/0.66:0.33, (4) 0.1/0.5:0.5, (5) 0.1/0.33:0.66, (6) 0.1/0:1

参 考 文 献

- [1] Farkas, A., Strohm, P. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1968**, 12, 159
- [2] Barton, J. M., Shepard, P. M., *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 919
- [3] Barton, J. M., *Adv. Polym. Sci.*, **1985**, 72, 112
- [4] Donnellan, T., Roylance, D., *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, 13, 821
- [5] 陈平, 费敏明, 唐传林, *高分子学报*, **1990**, (2), 244

CURING MECHANISM, KINETIC, REACTIVITIES OF EPOXY RESINS SYSTEM CURED WITH 2-ETHYL-4-METHYLIMIDAZOLE

CHEN Ping

(*Harbin Fiber Reinforced Plastic Institute, Harbin, 150036*)

LIU Lizhu

(*Harbin Institute of Electrical Technology, Harbin, 150040*)

ABSTRACT

The curing mechanism of bisphenol-A diglycidyl ether type epoxy resin (DGEBA) cured with 2-ethyl-4-methylimidazole (EMI-2,4), and the curing characteristics, kinetic and reactivities of DGEBA, diglycidyl ester and aliphatic cyclo type epoxy resin (TDE-85) cured with EMI-2,4 have been studied by DSC, FTIR in this paper. The results of DGEBA cured with EMI-2,4 show that the whole curing mechanism can be separated into two stages. The first stage was addition, the second stage was catalytic-polymerization. The whole curing of TDE-85 epoxy resin cured with EMI-2,4 proceed in two stages as well. The first stage mainly was addition and catalytic-polymerization of diglycidyl ester type epoxy group, the second stage mainly was addition of aliphatic cyclo epoxy group. The apparent activation energy in the first stage of various epoxy resin cured system is lower than that in the second stage. It was found that in the co-curing system of reactivity of TDE-85 with DGEBA type epoxy resin cured with EMI-2,4 is higher than that of TDE-85 epoxy resin.

Key words Epoxy Resin, 2-Ethyl-4-Methylimidazole, Curing, Kinetic, Curing Mechanism