

双(2,3-环氧环戊基)醚与双酚 A 环氧树脂 混合体系固化机理的研究*

金士九 顾菊瑛

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用红外光谱法、电导法和化学分析对双(2,3-环氧环戊基)醚(W-95)与4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)的反应速度进行了测定,并和双酚 A 环氧树脂(E-54)与MDA的反应进行了比较。两个反应体系的表现反应活化能的测定结果接近相等。若W-95的环氧基与MDA的I级胺和II级胺的反应速度为 k'_1 和 k'_2 ,而E-54的为 k_1 和 k_2 ,则它们的相对反应速度为: $k_1:k_2:k'_1:k'_2 = 200:22:20:1$ 。本文对W-95和E-54混合体系的固化机理也作了探讨。

双(2,3-环氧环戊基)醚是一种性能优良的环氧化合物。用芳香胺类固化它可以得到强韧的产物^[1-3]。它又是双酚 A 环氧树脂的一种优良稀释剂^[4],混合体系经高温固化后有高强度、耐高温等特点。研究双(2,3-环氧环戊基)醚及它与双酚 A 环氧树脂的混合体系的固化过程将有一定的意义。研究树脂固化过程的方法有:直流电导^[5-7]、介电损耗、红外光谱^[7-9]、核磁共振、扫描量热(DSC)^[10,11]、化学分析和体积收缩^[12]等。最近用扭辫法(TBA)对双酚 A 环氧-芳胺体系的固化过程进行了较多的研究^[13],但我们发现用TBA法对双(2,3-环氧环戊基)醚的固化进行研究时,若不能控制它的挥发将会得到错误的结果。

实 验 部 分

1. 试样

双(2,3-环氧环戊基)醚(W-95)(以下简称W-95),环氧值0.975;双酚 A 环氧树脂(E-54)(以下简称E-54),环氧值0.537;4,4'-二氨基二苯基甲烷(简称为MDA),化学纯,使用时过200目。按等当量称量环氧和芳胺,搅拌均匀并稍微加热使胺溶解。

2. 红外光谱测定

样品夹于NaCl晶片,放入样品加热池,在岛津IR-430红外光谱仪上恒温条件下每隔几分钟测定一次环氧基红外吸收峰(W-95: 843 cm^{-1} ; E-54: 915 cm^{-1}),以2950 cm^{-1} 的C-H振动吸收峰作为内参比,按下式求取环氧基表观反应率 α_t :

* 本刊于1980年3月4日收到。

$$\alpha_t = \left[1 - \frac{(D_{843} \text{厘米}^{-1} / D_{2950} \text{厘米}^{-1})_t}{(D_{843} \text{厘米}^{-1} / D_{2950} \text{厘米}^{-1})_{t_0}} \right] \times 100\%$$

3. 电导测定

平行极电导测定池(电极面积 A 厘米²; 两极距离 d 厘米)放入恒温硅油浴中, 用高阻计不断测定其电阻 R , 树脂体积电阻系数 $\rho = \frac{R \cdot A}{d}$.

4. 化学分析

已固化的树脂样品粉碎后过 200 目, 按文献^[14]的方法测定其剩余环氧值和 I 级芳胺值, 但对 W-95 的样品我们发现需在 100℃ 以上回流 2 小时。

结果与讨论

1. 表观反应速度和活化能

当量比的 W-95/MDA 和 E-54/MDA 体系用红外光谱法测得不同温度下环氧基表观转化率的结果如图 1 和图 2。由图中曲线的最大斜率得该温度的表观反应速度(表 1), 数据按 Arrhenius 方程作图(图 5), 求得 W-95/MDA 的表观反应活化能(E')为 12.8 千卡/克分子; 求得 E-54/MDA 的 E 为 12.9 千卡/克分子, 两者基本相等。在同一温度下(例 90℃), E-54/MDA 比 W-95/MDA 固化速度要快 10 倍。用电导法对同样的两体系测定结果见图

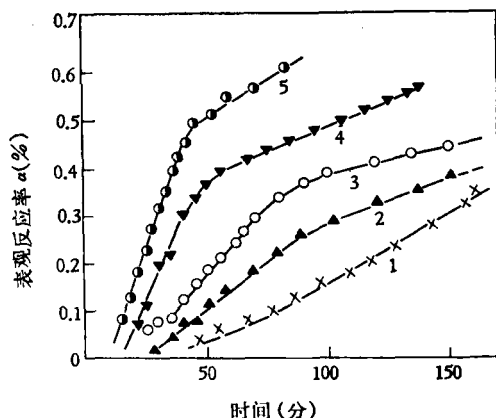


图 1 W-95/MDA 环氧表观反应率与时间的关系

1.—×—90℃; 2.—▲—100℃; 3.—○—110℃;
4.—▼—120℃; 5.—●—130℃

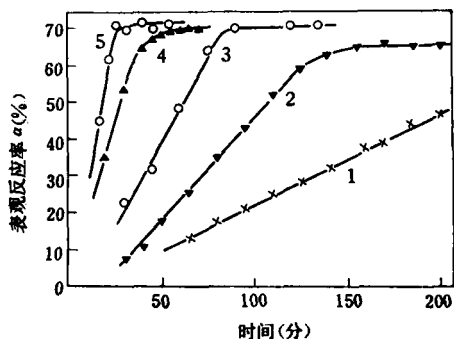


图 2 E-54/MDA 环氧表观反应率与时间的关系

1.—×—50℃; 2.—▼—60℃; 3.—○—70℃;
4.—▲—80℃; 5.—●—90℃

表 1 W-95/MDA 和 E-54/MDA 的表观反应速度

W-95/MDA		E-54/MDA	
反应温度 (℃)	表观反应速度(%/分)	反应温度 (℃)	表观反应速度(%/分)
90	0.28	50	0.24
100	0.39	60	0.56
110	0.58	70	0.91
120	0.95	80	1.80
130	1.72	90	2.77

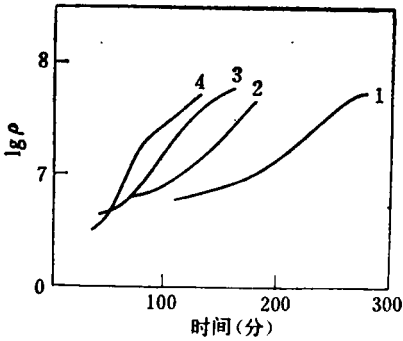


图 3 W-95/MDA 体系在固化过程中
体积电阻系数的变化

1. 100℃; 2. 110℃; 3. 120℃; 4. 140℃

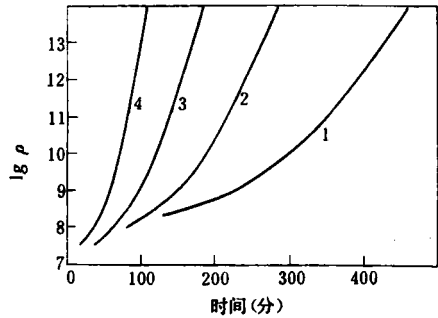


图 4 E-54/MDA 体系在固化过程中
体积电阻系数的变化

1. 50℃; 2. 60℃; 3. 70℃; 4. 80℃

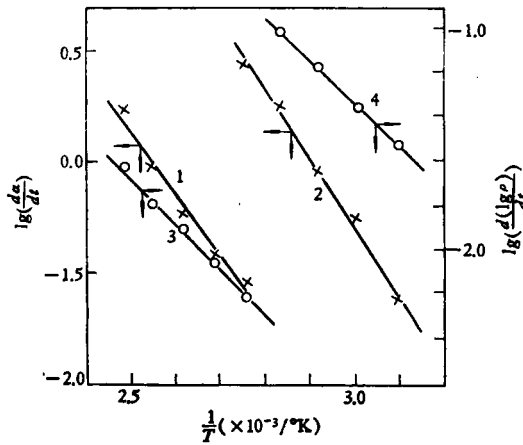


图 5 表观反应速度与温度的关系

—×— 用红外光谱法测定 1. W-95/MDA; 2. E-54/MDA
—○— 用电导法测定 3. W-95/MDA; 4. E-54/MDA

表 2 几种方法测定的体系表观反应活化能

测 量 方 法	W-95/MDA	E-54/MDA
	E (千卡/克分子)	E (千卡/克分子)
红外光谱法	12.8	12.9
电 导 法	8.74	8.81
电导“转折”时间	13.1	12.0

3 和图 4, 曲线的最大斜率为表观反应速度, 将其与温度的倒数作图 (图 5) 也可求得表观反应活化能 (见表 2), 结果表明同一温度下 (例 90℃) E-54/MDA 比 W-95/MDA 的固化速度快 22 倍。

在固化反应初期, 红外光谱法测反应速度是比较灵敏的, 而电导法在初期变化极小, 后期却有数量级的变化。假如将电导法中初始变化的直线延长线和曲线有最大变化时的延长线的交点所对应的时间记为电导“转折”时间 t_g 。从图 3 和图 4 可求得各反应温度的

t_g , 并可从图 1 和图 2 中求得相应的该时刻的反应率 $\alpha_{(t_g)}$, 结果可发现对同一体系各反应温度下的 $\alpha_{(t_g)}$ 值基本一致。所以 t_g 也可以作为动力学参数对温度的倒数作图而求得活化能(表 2)。由于 t_g 长短是固化初期反应速度的反映, 所以求得的活化能值与红外光谱法的相近。

Acitelli 等^[7]认为 t_g 就是体系的凝胶化时间。所以通过红外法观察到的实际是体系凝胶化以前的反应速度; 相反, 电导法观察的则是凝胶化后的反应速度。因此使用两种方法正好观察到体系固化的全过程。在凝胶化以前 E-54/MDA 比 W-95/MDA 反应速度快 10 倍, 凝胶化以后则快 22 倍, 两体系的表现反应活化能则基本相等。

2. W-95 与 I 级和 II 级芳胺的相对反应速度

Schechter^[15] 的实验表明 MDA 和双酚 A 环氧树脂反应生成的 III 级胺有很大的位阻, 不能催化醚化反应, 所以固化反应只需考虑环氧基与胺上活泼氢的反应。Bell^[14] 根据这实验结果建立了用化学分析法来求取环氧基与 I 级和 II 级芳胺的相对反应速度的方法, 并求得 Epon 828 (E-54 与它相当) 与 MDA 的 I 级和 II 级芳胺的反应速度比 ($k_1:k_2$) 为 7~12:1。我们用此方法对 W-95 体系进行测定, 结果见表 3。W-95/MDA 体系中 W-95 与 I 级芳胺和与 II 级芳胺的相对反应速度比为 16~22:1。

表 3 W-95/MDA 体系的化学分析结果

编 号	配 量		固化*后化学分析结果		计 算	
	W-95 (克)	MDA (克)	剩余环氧值	剩余 I 级芳胺值	剩余 II 级芳胺值	k_1/k_2
27	5.00	4.00	0.021	0.007	0.362	16
28	5.00	4.25	0.017	0.013	0.390	18
29	5.00	4.50	0.019	0.025	0.411	22

* 固化条件: 150℃/7 小时。

基于环氧 (E-54 和 W-95) 与 II 级芳胺的反应要比与 I 级芳胺的反应慢得多, 因而可以把体系的固化看作为一个分步反应体系^[14]。固化初期主要是环氧基与 I 级芳胺的反应, 凝胶化以后的反应则主要是环氧基与 II 级芳胺的反应。作为一个非常粗略的估计方法, 我们可以把红外光谱法得到的 E-54/MDA 和 W-95/MDA 两体系的相对反应速度比看成是与 I 级芳胺反应的速度比, 即 k_1/k'_1 ; 把电导法得到的看作与 II 级芳胺反应的速度比, 即 k_2/k'_2 。综上结果得表 4。假设表 4 中 I、III、IV 项测定结果正确, 取 $k_1/k_2 = 9/1$; $k_1/k'_1 = 10/1$; $k_2/k'_2 = 22/1$, 计算得 $k'_1/k'_2 = 20/1$, 而化学分析结果为 $k_2/k'_2 = 16 \sim 22/1$, 二者符合, 这也说明以上分析作为粗略估计是可以的。

表 4 四个相对反应速度

反应速度	I	II	III	IV	综合结果
	化学分析	化学分析	红外光谱法	电 导 法	
k_1	7~12		10		~200
k_2	1			22	~ 22
k'_1		16~22	1		~ 20
k'_2		1		1	1

3. E-54/W-95(100/50, W/W) 混合体系的固化机理

用当量比的 MDA 固化 E-54/W-95(100/50, W/W; 107/97, N/N) 混合体系时, 由于 k_1 最大, 固化初期 II 级胺浓度又低, 所以必然是固化初期以 E-54 与 MDA 的 I 级芳胺反应为主。对该体系等速升温 (1℃/分) 固化进行红外光谱监测(图 6), 结果表明当从室温升到 100℃ 时 (约 90 分钟), E-54 环氧基大部分已参与了反应。混合体系中由于 W-95 的环氧吸收峰与 E-54 的吸收峰重叠, 不能看到 W-95 的变化, 我们用当量比 W-95/MDA 在 1℃/分的升温条件下进行红外监测, 结果表明达到 100℃ 时 W-95 的环氧基仅有 7% 左右的反应率。

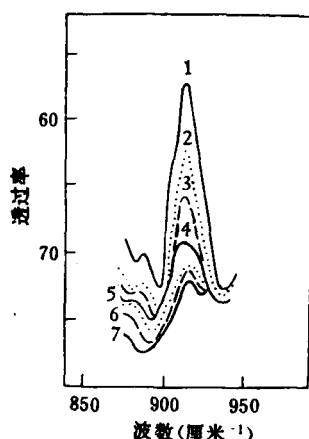


图 6 混合体系升温过程中 E-54 环氧基吸收峰的变化
1. 20℃; 2. 55℃; 3. 71℃; 4. 92℃; 5. 103℃; 6. 113℃; 7. 124℃

鉴于 $k_1/k'_1 = 10$, 混合体系中 W-95 的环氧基反应率为 10% 以上时, E-54 的未反应的环氧基数量一定不多了, 所以混合体系到了固化后期, 虽也有剩余的双酚 A 环氧与 II 级芳胺的反应, 但应以 W-95 环氧基与 II 级芳胺的反应为主。作为分步反应体系, 对用当量比的 MDA 固化 E-54/W-95 (100/50, W/W) 体系的模式可设想为: 首先由双酚 A 环氧树脂分子与 MDA 的 I 级芳胺生成线性高分子, 然后由 W-95 与 II 级芳胺反应生成交联体系。当然实际的反应体系情况要复杂得多。

参 考 文 献

- [1] Burhans, A. S., Harvey, J. R., Mulvaney, W. P., Sellers, R. F., Smith, S. G., "Proceedings of SPI Reinforced Plastics Division" (20th Conference), Section 1-D, (1965).
- [2] Madden, J. J., Burhans, A. S., Pitt, C. F., *Adhesives Age*, 8(6), 22(1965).
- [3] Soldatos, A. C., Burnas, A. S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 6(4), 205(1967).
- [4] May, C. A., Tanaka, Yoshio, "Epoxy Resins, Chemistry and Technology". Marcel Dekker, New York, 298(1973).
- [5] Aukward, J. A., Warfield, R. W., Petree, M. C., *J. Polymer Sci.*, 27, 199(1958).
- [6] Fava, R. A., Horsfield, A. E., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, 117(1968).
- [7] Acitelli, M. A., Prime, R. B., Sacher, E., *Polymer*, 12, 335(1971).
- [8] 张德和, 高分子通讯, 6, 95(1964).
- [9] O'Neill, B. L., Cole, C. P., *J. Appl. Chem.*, 6, 356(1965).
- [10] Barton, J. M., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A8, 25(1974).

- [11] Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., Kambe, H., *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 1357(1970).
[12] 矢野 彰一郎, 小菅沼雄, 金丸 竞, 工化雜誌, **73**, 1476(1970).
[13] Babayersky, P. G., Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2067(1973).
[14] Bell, J. P., *J. Poly. Sci.*, A-2, 8, 417(1970).
[15] Schechter, L., Wynstra, J., Kurkky, R. P., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 94(1956).

A STUDY OF CURING MECHANISM OF BIS (2,3-EPOXYCYCLOPENTYL) ETHER AND BIS-PHENOL-A EPOXY RESIN MIXTURE SYSTEM

Jin Shijiu, Gu Juying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The reaction rate of bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether (W-95) with methylene dianiline (MDA) was determined and compared with that of bis-phenol-A diglycidyl ether (E-54) with MDA by means of infrared spectroscopy, D. C. conductivity measurement and chemical analysis. The apparent energies of activation of the two reaction systems are approximately equal. If the reaction rates of primary amine and secondary amine with epoxy group of W-95 are k'_1 and k'_2 , and that of E-54 are k_1 and k_2 respectively then the reaction rates of $k_1:k_2:k'_1:k'_2$ were found to be 200:22:20:1.

The curing process of a system composed of a mixture of W-95 and E-54 (50/100, W/W) with MDA as curing agent was studied. It has been found that at the early stage of the reaction, the ring-opening of the E-54 epoxy groups is initiated by the primary amines with the formation of linear polymeric chains. Then, the secondary amines in the polymer molecules react further with the epoxy groups of the W-95 to form crosslinked chains.