

4,5-环氧环己烷1,2-二甲酸二缩水甘油酯与2-甲基咪唑的固化特征*

黄吉甫 张保龙 仇伟军 路延令

(南开大学化学系,天津)

摘 要

用扭辫分析法 (TBA)、示差扫描量热法 (DSC) 对 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸二缩水甘油酯、2-甲基咪唑体系的固化特征作了研究;由 TBA 法测得的玻璃化时间、固化温度的关系曲线呈 W 型,表明本体系整个固化过程系通过两个交联反应阶段完成的,即其玻璃化曲线在 80°C 通过最小值后的向上延伸为交联反应第一阶段,在 120°C 以上,玻璃化时间又趋缩短,并在 180°C 通过第二个最小值后又向上急剧延伸为交联反应的第二阶段。第一、二阶段反应趋近完全时试样的玻璃化温度分别为 130°C、190°C。参照 Farkas 等的工作对本体系的交联反应过程作了讨论。

咪唑类化合物为环氧树脂的催化型固化剂^[1,2]。Farkas 等对 2-乙基 4-甲基咪唑与双酚 A 环氧的反应表明^[3],起催化作用的不是咪唑本身,而是咪唑在与环氧加成时所形成的烷氧离子催化中心,后者才进一步使环氧基催化聚合,咪唑与环氧加成反应的速率大于催化聚合的速率。由此推理,双官能度环氧体系只有在烷氧离子与环氧基进行催化聚合时才形成交联网络;而对三官能度环氧,则在其与咪唑加成阶段即有可能形成交联网络,因而烷氧离子催化环氧基聚合应主要将在其前期加成阶段形成的网络上进行。由此预期,三官能度环氧、咪唑体系将表现出与双官能度环氧体系不同的固化行为。本文用扭辫分析法 (TBA)、示差扫描量热法 (DSC) 对既含有脂环环氧基及羧酸缩水甘油酯基的三官能度 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸二缩水甘油酯(简称 TDE-85)、2-甲基咪唑 (2-MI) 体系的固化特征进行研究,以期在选择科学的热固化程序提供依据。

实 验

试样: 4,5-环氧环己烷 1,2-二甲酸二缩水甘油酯, 环氧值; 0.89。2-甲基咪唑, 浅黄色晶体, 用前经重结晶。四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(简称 711), 环氧值 0.61。

配比: TDE-85/2-MI = 100/5 (重量比), 换算成当量比为 7.21/1。711/2-MI = 100/3.47 (重量比), 换算成当量比为 7.21/1。

扭辫分析及示差扫描量热仪同文献[4]。一定配比试样用适量 CHCl₃ 溶解, 供 TBA

* 中国科学院科学基金资助的课题; 1984年7月4日收到。

试辨及 DSC 用。TBA 及 DSC 试样测试前均经抽真空一小时,以除去溶剂。每次实验均用新配制的试样,从配制到开始测试的时间不超过两小时。

结果与讨论

由 TBA 仪测得 TDE-85/2-MI 体系在不同固化温度下的力学阻尼及相对刚度的时间谱,由谱图所指示的凝胶化、玻璃化时间绘制凝胶化、玻璃化相图^[4,5],结果见表 1 和图 1。由图 1 可见其玻璃化曲线与一般双酚 A 型环氧、咪唑固化体系的玻璃化曲线^[1]有明显的区别;前者的玻璃化曲线在通过最低点后便径直向上延伸,在更高的固化温度时不会再

表 1 TDE-85/2-MI(100/5) 恒温固化 t_{gel} 和 t_{vit} 。

$T_{cure}(^{\circ}C)$	50	70	80	90	100	110	120	130	140	160	180	190
$t_{gel}(\text{min})$	190	65	36	30	22	15	9.5	7	5			
$t_{vit}(\text{min})$	320	130	90	150	240	270	280	230	180	95	55	350

显示玻璃化。而本体系的玻璃化时间在 80°C 附近第一次通过最小值后,在 120°C 附近又开始转向缩短,约在 180°C 通过第二个最小值,随即急剧向上延伸。由玻璃化曲线两次通过最小值的形状特征可以推断,本固化体系的交联过程是通过两阶段反应完成的;玻璃化曲线第一次通过最低点后的向上延伸表明第一阶段交联反应已趋近完成;而 120°C 以上其玻璃化时间又趋于缩短,表明体系中形成了新的反应使交联速率再次增加,而足以提供更高的交联密度,直至 180°C 附近第二阶段反应才趋近完成。以对数凝胶化时间对固化温度 $1/T(K)$ 作图(图 2),求得表观反应活化能 $E_a = 44.8\text{KJ/mol}$,上述阶段性反应特征在 DSC 温度谱中也有所反映;相同配比试样的 DSC 谱出现多重放热峰(图 3a、b、c 峰),b、

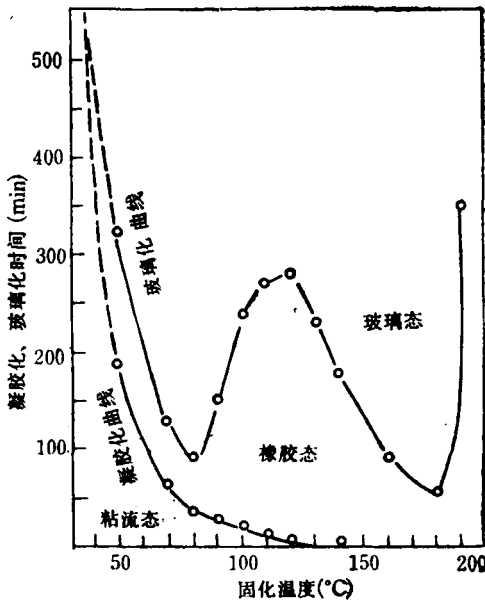


图 1 TDE-85/2-MI(100/5) 凝胶化、玻璃化相图

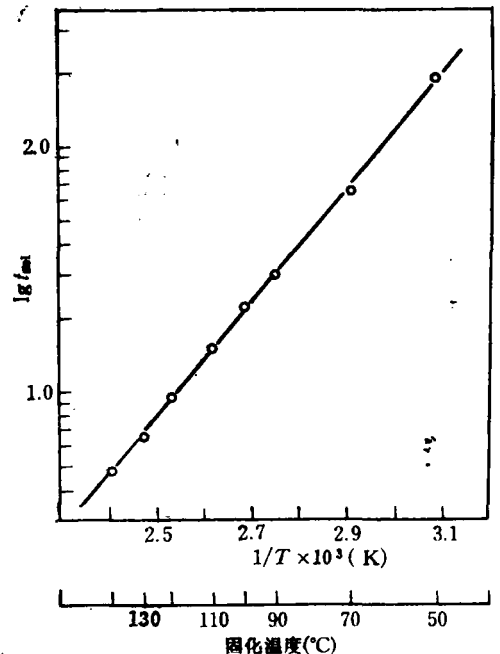


图 2 TDE-85/2-MI(100/5) 体系 Arrhenius 关系曲线。表观反应活化能 $E_a = 44.8\text{KJ/mol}$ 。相关系数 $\rho = 0.999$

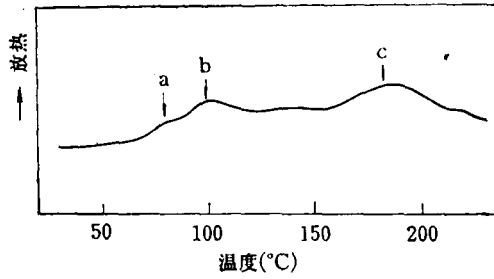


图 3 TDE-85/2-MI(100/5) 体系 DSC 扫描曲线

升温速率: 1°C/min; 量程: ±2.5mcal/sec; 气氛: 空气; 样重: 13.4mg

c 峰之间有较大的分离度, 如在 b 峰峰尾温度 (约 105°C) 保持两小时后冷却至室温的试样, 再次进行 DSC 扫描, a、b 峰均会消失, 而 c 峰仍未见缩小。如加大咪唑用量 (即 > 5%), a、b 峰明显增大, 而 c 峰则相应变小, 直至以环氧基与 2-MI 等当量配比时, c 峰基本消失。这也说明固化体系存在着两个反应阶段, 而且第一阶段的反应速率明显地大于第

表 2 恒温固化温度与玻璃化温度关系

T 固(°C)	50	70	80	90	100	110	120	130	140	160	180	190
T _g (°C)	117	130	130	128	130	137	150	165	172	180	190	191

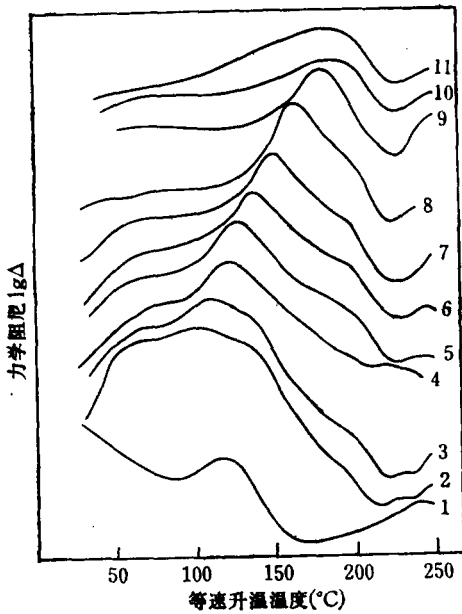


图 4 恒温 TBA 固化实验后试样的力学阻尼温度谱
升温速率: 1°C/min;
试样固化温度: 1—50°C; 2—70°C; 3—80°C; 4—90°C; 5—100°C; 6—110°C; 7—120°C; 8—130°C; 9—160°C; 10—180°C; 11—190°C

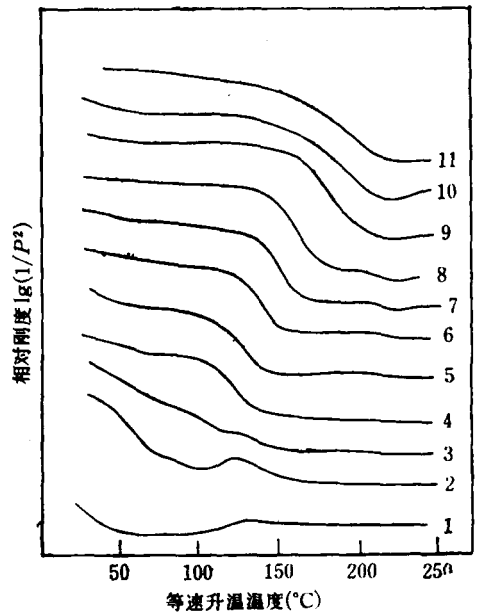


图 5 恒温 TBA 固化实验后试样的相对刚度温度谱
升温速率: 1°C/min;
试样固化温度同图 4

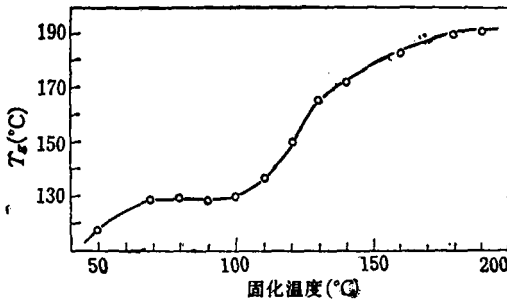


图6 TDE-85/2-MI(100/5)体系的固化温度 T_{cure} 与 T_g 关系图

二阶段。此外，将上述不同温度下恒温固化至相对刚度稳定后的试辨进行TBA二次扫描，以测定固化后试辨的玻璃化转变温度(结果见图4、5和表2)，玻璃化温度与试样原固化温度的关系曲线(图6)出现两次平台；固化温度70—100℃之间试样的 T_g 趋近130℃平稳值，继续升高固化温度， T_g 值明显升高，原固化温度为170—190℃的试样，其玻璃化温度又趋近190℃稳定值。玻璃化转变温度两次出现平稳区及玻璃化曲线呈现两个极小值的结果均支持本体系交联过程按两阶段完成的推论，且由图6看出第一、二阶段反应趋近完全时体系的 T_g 值分别约为130℃、190℃。比较图4、5中各玻璃化转变峰的形状可知，以原固化温度为160℃试样的转变峰最窄，160℃以上固化试样的玻璃化温度虽略有提高，但其转变温度区域又趋于展宽，而低于160℃固化试样的玻璃化转变峰也逐步展宽，峰形呈明显肩形，表明在此条件下体系的固化还未完全，且其形成的网络具有明显的不均一性及较宽的网络分布。

根据 Farkas 提出的反应机理^[2,3]，不难理解，对于双官能度双酚A型环氧，在其与咪唑的加成阶段不足以形成交联，只有在其加成反应中形成的烷氧离子进而引发其余环氧基催化聚合时才形成交联，从而其玻璃化曲线仅显示单一交联过程^[4]。而本工作所用的TDE-85，由于其分子中所含的环氧基数大于2，因而在其与咪唑发生加成反应时即可以形成交联网络，由于加成反应速率大于催化聚合^[5]，加成反应所形成的烷氧离子使环氧基催化聚合则主要将在加成反应阶段形成的网络上进行，而使交联密度再次急剧增高，W

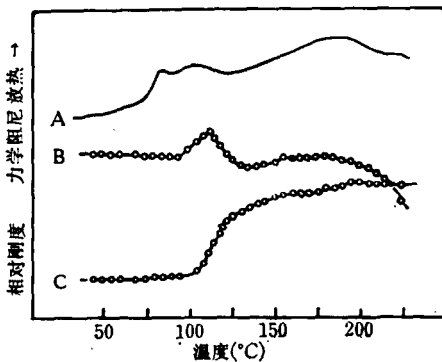


图7 TDE-85/2-MI(100/5)体系
A: 等速升温 DSC 曲线(2℃/min;量程: ±2.5mcal/sec, 气氛: N_2)
B: TBA 等速升温(2℃/min)力学阻尼曲线
C: TBA 等速升温 (2℃/min)相对刚度曲线

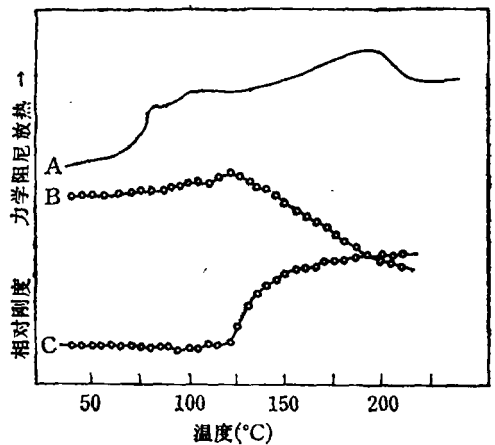


图8 711环氧/2-MI(100/5)体系
A、B、C 曲线注解同图7

型的玻璃化曲线看来就是这种交联过程阶段性的反映。

虽然双官能度环氧 711*/2-MI 及三官能度环氧 TDE-85/2-MI 体系的 DSC 谱均呈多重放热峰(图 3,7,8),但三官能度体系的凝胶化温度(以 TBA 谱中相对刚度突变所对应的温度确定)与 DSC 谱中放热峰 b 的温度区相对应;而双官能度 711* 体系则在 b 峰之后 c 峰区才出现凝胶化,可见其 a、b 反应峰并未形成可察觉的交联。而对三官能度体系,在其 b 峰区已显示出交联特征。溶解性试验也表明, DSC 扫描至 b 峰尾急冷的双官能度体系试样在丙酮内完全溶解,而三官能度体系试样在同等条件下仅呈溶胀状态,因此,本体系在 100℃ 以下的玻璃化曲线及 DSC 谱中的 a、b 峰基本上仅是环氧基与咪唑加成反应的贡献,而 120℃ 以上的玻璃化曲线才是加成反应及其形成的烷氧催化聚合共同的贡献。

根据本体系交联过程阶段性特征,其固化程序也应采用由低温逐步向高温分段固化,为不使反应热释放过于集中,有必要在 100℃ 以下进行预固化,高温固化建议在 160—170℃;在此固化温度下固化试样的玻璃化温度不仅已接近 190℃ 极限,而其网络分布也较均一,如再提高固化温度,对玻璃化温度并无明显提高,相反在接近降解区的高温下固化,可能降低制品的综合性能。

参 考 文 献

- [1] Glanat, C. A., Gillham, J. K., *Polym. Prepr.*, 1976, 16, 694.
- [2] Barton, J. M., Shepherd, P. M., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 919.
- [3] Farkas, A., Strohm, P. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12(1), 159.
- [4] 黄吉甫, 张保龙等, 高分子通讯, 1983(6), 414.
- [5] Gillham, J. K., Benci, J. A., Noshay, A., *J. Polym. Sci.*, 1974, 18, 951.

THE CURING CHARACTERISTICS OF DIGLYCIDYL 4,5-EPOXYCyclohexane 1,2-DICARBOXYLATE WITH 2-METHYLIMIDAZOL

HUANG Jifu, ZHANG Baolong, QIU Weijun and LU Yanling

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

Studies on the curing characteristics of Diglycidyl 4,5-Epoxy cyclohexane 1,2-Dicarboxylate with 2-Methylimidazol have been conducted by TBA and DSC. The whole curing process of this system proceeds in two crosslinking stages as indicated by the fact that the vitrification curve constructed from TBA data has the shape of the letter *w*. The increase of vitrification time after the first minimum at 80°C implies the completion of the first crosslinking stage; the drop of vitrification time above 120°C followed by the second minimum at 180°C and the increase again after that, shows the completion of the second stage. The limiting T_g for the first and the second crosslinking stages were found to be 130°C and 190°C respectively. The reaction sequences accounted for these complicate curing characteristics are discussed.