

高纯度液体环氧树脂的结构表征及固化动力学

罗毅程珏*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用柱分离法对液态双酚 A 环氧树脂 E51 进行分离, 得到分子量为 340 的单组分环氧树脂, 并对其进行了 IR、NMR 和 ESFMS 表征。研究了 E51 环氧树脂及单组分环氧树脂与 DDS 的固化反应动力学, 采用 DSC 测定了 E51 环氧树脂和单组分环氧树脂与 DDS 固化体系的固化反应表观活化能, 分别为 134.85 和 152.15 kJ/mol。通过对 2 种体系固化产物的 T_g 分析, 结果表明 E51/DDS 固化产物的 T_g 比单组分环氧树脂/DDS 固化产物的 T_g 低约 10, 分别为 202.2 和 212.4。

关键词: 环氧树脂; 柱分离; 硅胶; 固化动力学

中图分类号: TQ323.5; O633.13

引言

环氧树脂作为一种重要的热固性树脂, 具有优良的机械性能、绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐热性能及粘结性能^[1-3], 被广泛应用于涂料、复合材料、电子电气、粘结剂等众多行业^[4-5]。

双酚 A 型环氧树脂与其他环氧树脂(如双酚 F 型环氧树脂和双酚 S 型环氧树脂等)相比, 其原料易得, 成本最低, 因而产量最大, 在我国约占环氧树脂总产量的 90%, 用途最广, 被称为通用型环氧树脂。液态双酚 A 型环氧树脂的平均聚合度(n)一般在 0 和 1 之间。在实际生产中, 由于副反应的发生, 产物中除了含有 $n=0$ 和 $n=1$ 的环氧树脂外(质量分数约为 95%~96%), 还有少量的异质端基的产物(质量分数约为 4%~5%)。树脂中异质端基的结构包括以下几种: 1,2-氯化羟基、1,3-氯化羟基和 1,2-二羟基等。据文献报道, 这些异质端基对树脂的使用和性能有着很大的影响。一方面异质端基残存在固化产物中, 降低了固化物的电性能和耐腐蚀性能; 另一方面异质端基本身不参加固化反应, 但可以催化环氧基团与固化剂之间的固化反应, 缩短凝胶时间。不过, 对于这方面的研究很少有相关的文献报道, 因

为通常环氧氯丙烷与双酚 A 反应得到的树脂是一种混合物, 而非单一组成的环氧树脂, 要想得到单一组成的环氧树脂并不是很容易。因此, 为进一步研究单一组分环氧树脂及副产物对环氧树脂固化反应和固化产物性能的影响带来困难。

本文研究了由分离得到的单一组分环氧树脂的结构, E51 环氧树脂及分离得到的单一组分的环氧树脂与 DDS 固化剂固化反应的动力学。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

柱层析硅胶, 主要成分为 SiO_2 , 160~200 目, 网孔 75~96 μm , 试剂级, 青岛海洋化工厂分厂; 乙酸乙酯, 分析纯, 北京化工厂; E51, 进口分装, 前门化工试剂商店; DDS(二胺基二苯砜), 分析纯, 上海三爱思公司。

RE-52A 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; Nexus-670 FT-IR 型红外光谱仪, 美国 Nexus 公司; AV600 高分辨液体核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Quattro Premier XE 串联四极杆质谱, 美国 Waters 公司; 204 F1 差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 仪器公司。

1.2 柱分离

柱分离技术原理是基于样品在固定相和流动相之间的吸附作用不同而将样品分离成不同的组分, 本文选用 E51 液态环氧树脂为实验样品。实验中将样品树脂经过以硅胶为固定相、乙酸乙酯为流动相的硅胶柱, 并调整流动相流速(在 2 mL/min 左

收稿日期: 2006-11-09

基金项目: 北京市教委高分子化学与物理学科建设项目 (XK100100540/ XK100100640)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: chengjue@mail.buct.edu.cn

右)。分离后,将组成相同的组分收集在一起,通过旋转蒸发脱除溶剂得到单组分环氧树脂(以下称 HPE, high purity epoxy)。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外光谱分析 用 Nexus-670 FTIR 型红外光谱仪测量 HPE 的 FTIR 光谱,考察特征官能团吸收峰的位置变化。环氧指数 (I_e) 的计算公式如下所示:

$$I_e = \frac{S_a}{S_b}$$

上式中, S_a 表示 910cm^{-1} 处的峰面积, S_b 表示 1600cm^{-1} 处的峰面积。

1.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 结构表征 以 CDCl_3 为溶剂,用 AV600 高分辨液体核磁共振波谱仪考察 HPE 中各质子峰的位置和积分强度。

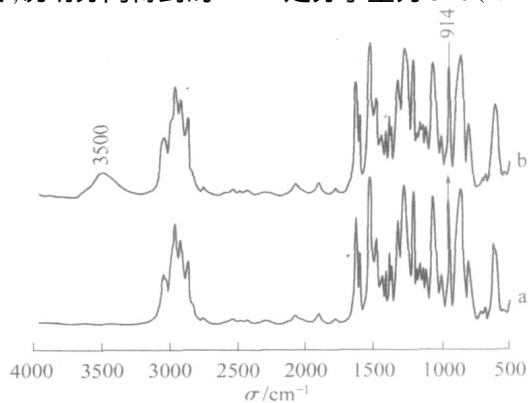
1.3.3 ES-MS 结构表征 以甲醇为溶剂,用 Quattro Premier XE 串联四极杆质谱考察 HPE 的 m/z 峰值。

1.3.4 固化行为分析 用德国 Netzsch 的 204 F1 差示扫描量热仪,分别以 10、15 及 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测试了 E51 和 HPE 与 DDS 固化反应的反应温度及固化产物的 T_g 值。

2 结果与讨论

2.1 HPE 的结构表征

图 1 中谱线 a 和 b 分别为 HPE 与 E51 环氧树脂的红外谱图,从图 1 中可以发现 HPE 和 E51 有两点主要差别:(1)曲线 b 在 3500cm^{-1} 处有明显的羟基吸收峰,而曲线 a 在 3500cm^{-1} 处的羟基峰完全消失,说明分离得到的 HPE 是分子量为 340 ($n=0$) 的



a—HPE; b—E51

图 1 HPE 和 E51 环氧树脂的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of HPE and E51

环氧树脂组分;(2) 根据公式计算二者的环氧指数, HPE 的环氧指数(0.637)明显高于 E51 的环氧指数(0.537),具体数据见表 1。

表 1 HPE 的 $^1\text{H-NMR}$ 峰位归属及积分面积

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ integrated peak intensities for HPE

H 位置		$S_{\text{积分}}$
1	2.7~2.8	2.006
2	3.3	0.899
3	3.9~4.2	2.099
4	6.8	2.045
5	7.1	2.013
6	1.6	3.002

图 2 是 HPE 的 ES-MS 谱图,从图中可以看出,主峰位置在 m/z 为 363 和 379 处,分别为钠离子化和钾离子化离子峰,并且为同一种物质(即 $363 - 23 = 379 - 39 = 340$),可以确定 HPE 的分子量为 340。

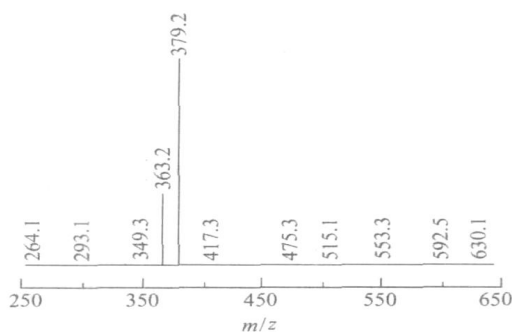


图 2 HPE 的 ES-MS 谱图

Fig. 2 ES-MS spectrum of HPE

图 3 是 HPE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。其中, $\delta = 1.6$ 处为甲基上的质子峰, $\delta = 2.7$ 和 2.8 处为环氧基上亚甲基的两个相互耦合的二重峰, $\delta = 3.3$ 处为环氧基上次甲基的质子峰, $\delta = 3.9$ 和 4.1 处是与环氧基

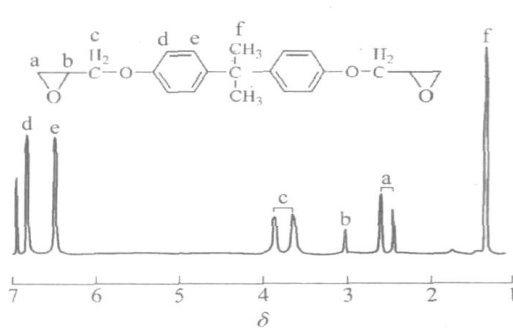


图 3 HPE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HPE

相连的亚甲基的两个偶合的二重峰, $\delta = 6.8$ 和 7.1 处为苯环上的质子峰。表 1 为各峰的积分面积, 吸收峰 1 至 6 的积分面积比值与 HPE 分子结构中相应位置上 H 的数目之比吻合。

综合以上各种分析结果, 可以认为经过柱分离得到的 HPE 环氧树脂是一种分子量为 340 的单一组分的环氧树脂。

2.2 HPE 和 E51 环氧树脂固化反应动力学

基体树脂的反应动力学参数对了解树脂的固化过程有着重要的作用, 如表观活化能和反应级数。表观活化能是一个化学反应难易程度的量度, 参加反应的分子只有获得大于表观活化能以上的能量, 才能进行固化反应。而反应级数则反映一个化学反应的复杂程度。

为了考察 E51 树脂中的极性物质组分对环氧基团反应是否存在催化的作用, 本文采用 DSC 对两种体系的固化反应行为进行了研究。选择 DDS 为固化剂固化 E51 和 HPE 环氧树脂, 图 4 为 E51/

DDS 及 HPE/DDS 体系不同升温速率固化反应的 DSC 曲线。

从图 4 中可看出, 随着升温速率的不断增加, 固化曲线的峰值温度不断向高温区移动, 造成这种现象的原因是因为随着升温速率的增加, 固化反应的放热滞后现象逐渐增强, 反应产生的温差变大, 从而使固化反应放热的峰值向高温方向移动^[6]。

树脂固化的表观活化能可以通过 Kissinger 方程 (1) 求得^[7-8]。

$$\ln \frac{AR}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{R T_p} \quad (1)$$

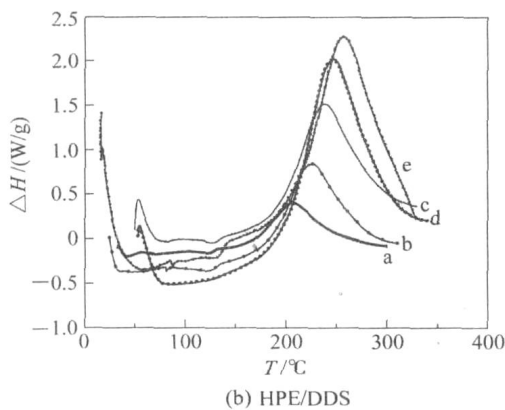
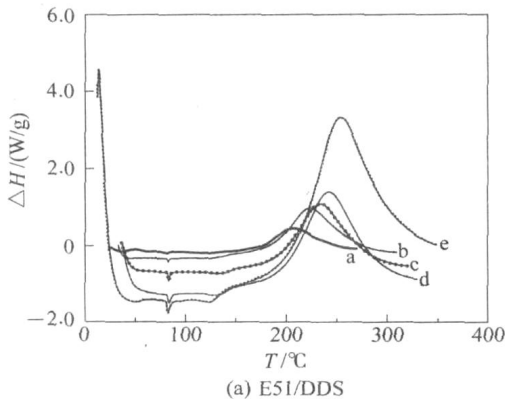
式中, β , 升温速率; T_p , 固化反应峰值温度; E_a , 固化反应的表观活化能; R , 理想气体常数; A , 碰撞因子。

以 $-\ln(\beta / T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可得一条直线 (见图 5), 从直线的斜率可求出固化反应的表观活化能 E_a 。表 2 为 E51/DDS 及 HPE/DDS 固化体系 DSC 数据及动力学数据。

表 2 E51/DDS 及 HPE/DDS 固化体系 DSC 数据及动力学数据

Table 2 DSC and kinetic data for HPE/DDS and E51/DDS

固化体系	β / (°C/min)	T_p / K	$(1/T_p) \times \ln[\beta / T_p^2]$ / $(10^3 / K^{-1} \cdot \text{min})$	$-\ln[\beta / T_p^2]$ / min
E51-DDS	5	479.35	2.086	1.609
	10	498.25	2.007	2.303
	15	511.75	1.954	2.078
	20	519.65	1.924	2.996
	25	524.75	1.906	3.219
HPE-DDS	5	478.55	2.090	1.609
	10	497.25	2.010	2.303
	15	507.15	1.972	2.078
	20	516.15	1.937	2.995
	25	520.75	1.920	3.219



升温速率, β / min: a—5; b—10; c—15; d—20; e—25

图 4 E51/DDS 及 HPE/DDS 体系不同升温速率时固化反应的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of HPE/DDS and E51/DDS at various heating rates

对以上两个固化体系以 $-\ln(\beta / T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图得到图 5, 其中 E51/DDS 固化体系的 $-\ln(\beta / T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线的斜率为 16.221, 得到 E_{128} 为 134.85 kJ/mol; HPE/DDS 体系的 $-\ln(\beta / T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的关系线曲线的斜率为 18.300, 得到 E_{HPE} 为 152.15 kJ/mol。

另外, 反应级数可由 Crane 方程

$$\frac{d \ln}{d(1/T_p)} = - \left(\frac{E_a}{nR} + 2 T_p \right)$$

得到^[7-8]。当 $E_a/R \gg 2 T_p$ 时,则 $2 T_p$ 可以忽略,以 \ln 对 $1/T_p$ 作图得一直线,其斜率 k 为 $-E_a/(nR)$ 。结合前面求出的 E_a 就可以得到固化反应的反应级数 n 。E51/DDS 固化体系的 \ln 与 $1/T_p$ 关系曲线如图 5 所示,从图上求得其斜率 k 为 -17238 ,计算得到 n_1 为 0.941;为 HPE/DDS 体系的 \ln 与 $1/T_p$ 的关系线曲线的斜率为 -19313 ,得到 n_2 为 0.948。由上面的两种体系固化反应活化能的计算结果可以看出,E51/DDS 体系的表现活化能小于 HPE/DDS 体系的表现活化能,说明 E51 环氧树脂比单组分 (n 为 0) 的第 1 组分容易反应,这证明了副产物分子的存在确实可以促进环氧基团的固化反应,即 E51 环氧树脂的副产物分子结构中的羟基对固化反应具有一定的促进作用。

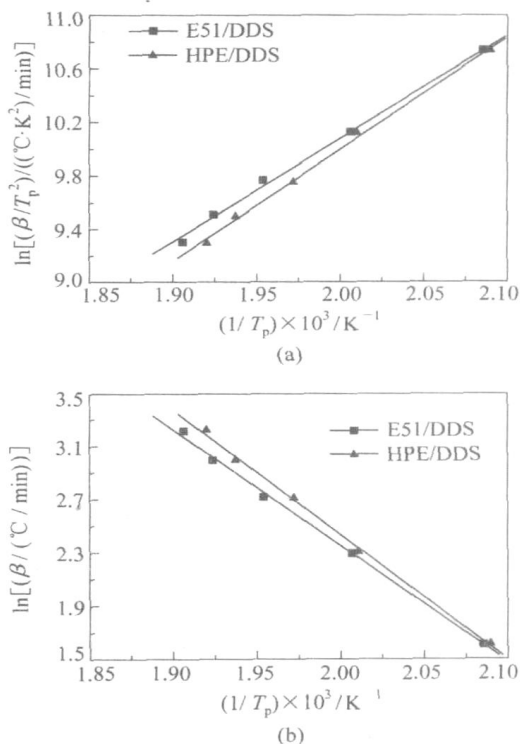


图 5 E51/DDS 及 HPE/DDS 体系的 \ln 、 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线

Fig. 5 Plots of \ln 、 $-\ln(\beta/T_p^2)$ against $1/T_p$ for HPE/DDS and E51/DDS systems

另外,还测得 E51/DDS 固化体系的 T_g 值(为 202.2),HPE/DDS 固化体系的 T_g 值为 212.4,即 HPE/DDS 固化体系的 T_g 值比 E51/DDS 固化体系的 T_g 值约高出 10(图 6)。说明了在 E51 环氧树脂中副产物的存在降低了固化产物交联密度,从而导致其 T_g 值下降;而 HPE 组分是纯净的

单一物质,其与 DDS 固化剂反应后,固化产物的交联密度高, T_g 也相应地高于 E51 树脂固化产物。

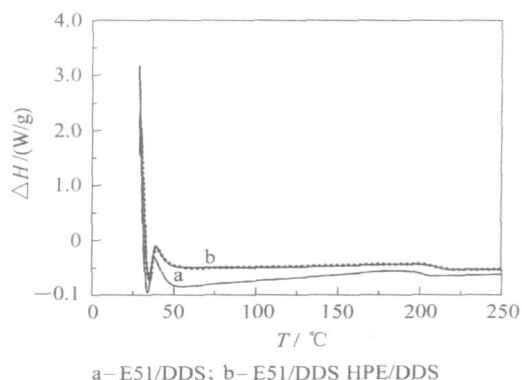


图 6 E51/DDS 和 HPE/DDS 体系的 T_g 曲线

Fig. 6 T_g curves of HPE/DDS and E51/DDS systems

3 结论

(1) 对液体双酚 A 环氧树脂进行了柱分离,通过 IR、¹H-NMR 和 ES-MS 表征手段,确定了 HPE 结构式为 $n=0$ 的环氧树脂结构。

(2) 选用 DDS 作为固化剂,研究了 E51/DDS、HPE/DDS 固化体系的固化反应动力学。HPE/DDS 和 E51/DDS 固化体系的表现活化能分别为 152.15 和 134.85 kJ/mol, HPE/DDS 和 E51/DDS 固化体系的固化产物的 T_g 分别为 212.4 和 202.2。

参考文献:

- [1] 孙曼灵, 吴良义. 环氧树脂的应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002:9.
- [2] 蔡永源. 国外环氧树脂应用技术进展[J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11:33-37.
- [3] 王玉瑛. 国内外环氧树脂现状[J]. 现代涂料与涂装, 2003, 2:35-37.
- [4] 汪多仁. 环氧树脂的合成与应用[J]. 热固性树脂, 2001, 16(1): 42-45.
- [5] 陈红, 吴良义. 磷系阻燃环氧树脂与固化剂[J]. 热固性树脂, 2002, 17(1): 39-43.
- [6] 陈少锋, 谢建良, 邓龙江. DSC 法研究聚异氰酸酯/环氧树脂胶粘剂的固化反应动力学及固化工艺[J]. 四川化工, 2006, 2(9): 1-4.
- [7] 徐刚. 用 DSC 法研究环氧树脂/环氧封端酚酞聚芳醚腈的固化特性[J]. 中国胶粘剂, 1999, 9(3): 24-26.
- [8] 何劲, 陈连喜, 刘全文, 等. 间甲苯胺改性双氰胺固化环氧树脂的 DSC 研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 128(6): 28-30.

(下转第 388 页)

Effect of tensility on the thermal decomposition and decomposition and initial cyclization of the cyano groups in polyacrylonitrile (PAN) fiber

LIU ZiMing TONG YuanJan WANG QiongLi XU LiangHua

(Institute of Carbon Fiber and Composite , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: The effect of a tensile force on the thermal decomposition and initial cyclization in polyacrylonitrile (PAN) has been studied by X-ray diffraction , sound velocimetry and IR spectroscopy. The results showed that in the initial stage of thermal decomposition and cyclization of the cyano groups of the PAN fiber , the tensile force can (1) ,effectively enhance the degree of order in the fiber molecule , (2) has a beneficial effect on the structural transition of the PAN fiber and enhances the primary structure of the precursor such that the degree of overall orientation and crystallinity of the PAN fiber is increased by application of the tensile force and (3) can accelerate the rates of both thermal decomposition and cyclization , particularly intramolecular cyclization. When the drawing ratio exceeds 4 % , the crystallite size begins to decrease , leading to an increase in the strength of the fiber.

Key words: polyarylonitrile ; order ; crystallite size ;crystallinity ;overall orientation degree

(上接第 384 页)

Structure characterization of high purity liquid epoxy resin and its curing behaviour kinetics

LUO Yi CHENG Jue

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: A liquid bisphenol-A epoxy resin E51 was fractionated using a column separation technique , and a single composition epoxy resin (high purity epoxy , HPE) with a molecular weight of 340 was collected. The structure of HPE was characterized by FTIR , ¹H-NMR and ESFMS. DSC was employed in order to monitor the curing reaction kinetics of E51 epoxy resin and HPE with 4,4-diaminodiphenyl sulfone (DDS) as hardener. The calculated apparent activation energies were 134.85 and 152.15 kJ/mol for the E51/DDS and HPE/DDS systems respectively. DSC measurements showed that the T_g of the HPE/DDS system was approximately 10 higher than that of the E51/DDS system , with the values being 212.4 and 202.2 respectively.

Key words: epoxy resin ; column separation ; silica gel ; curing kinetics