

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.019

咪唑促进双氰胺固化环氧树脂体系固化动力学

谢利鹏, 刘晓龙, 张鹏, 张彦飞

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要:采用差示扫描量热(DSC)法研究了2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI)的含量对双氰胺(DICY)固化环氧树脂体系固化动力学的影响。非等温DSC测试结果表明,2E4MI能大幅度降低DICY固化环氧树脂所需要的温度和活化能,从而加快反应的进行。当2E4MI用量为0.2份时,活化能最低为84.2 kJ/mol且整体活化能随固化度的变化较小、固化更均匀。在2E4MI最佳用量(0.2份)下对固化体系进行等温DSC以及潜伏性测试,结果表明,该体系在160℃下20 min内可完成固化,室温储存15 d的固化度仅为0.146,说明其适合作为快速固化环氧树脂储存体系。

关键词:环氧树脂; 双氰胺; 咪唑; 活化能; 潜伏性; 快速固化

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0102-06

Curing Kinetics of Dicyandiamide Cured Epoxy System Promoted by Imidazole

Xie Lipeng, Liu Xiaolong, Zhang Peng, Zhang Yanfei

(School of Materials Science and Engineering of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : The effects of 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MI) contents on curing kinetics of dicyandiamide (DICY) cured epoxy resin system were studied by differential scanning calorimetry (DSC) method. The testing results of non-isothermal DSC demonstrate that 2E4MI can greatly reduce the temperature and activation energy required for DICY curing epoxy resin, thus accelerating the reaction. When the content of 2E4MI is 0.2 phr, the activation energy is the lowest (84.2 kJ/mol), and the overall activation energy changes little with the curing degree changing, resulting in more uniform curing. Finally, 0.2 phr was selected as the optimal content of 2E4MI, and the curing system was used for isothermal DSC and latent study. The results show that the system can be cured within 20 minutes at 160℃, and the curing degree is only 0.146 within 15 days storage at room temperature, indicating that it is suitable for fast curing epoxy resin storage system.

Keywords : epoxy resin ; dicyandiamide ; imidazole ; activation energy ; latent ; fast curing

环氧树脂具有良好的粘结强度、耐腐蚀性以及力学性能,因而被广泛应用于纤维复合材料、涂料、胶粘剂等多个领域^[1-2]。环氧树脂本身是线性结构的低分子化合物,它需要与固化剂中某些基团发生固化反应形成稳定的三维交联网状大分子固化物后才可以被实际应用。环氧树脂的固化剂种类很多,例如胺类(如脂肪族胺,芳香族胺,脂环族胺和杂环胺)、有机酸酐、聚酰胺和多硫化物等,其中伯胺的应用更为普遍^[3]。

目前,大多数固化剂与环氧树脂必须分开储存,这会增加操作时间、降低生产效率。而使用潜伏性固化剂可以有效解决这一问题。双氰胺(DICY)

是最早应用的一种潜伏性固化剂,它在常温下可与环氧树脂共混而不发生反应,储存期可达6~12个月,但是由于其固化温度高且固化过程会发生沉淀所以单独使用不能满足工程要求^[4-5]。有鉴于此,可以添加一些促进剂,在不大幅度降低适用期的同时,能快速固化并增强固化物的其它性能。咪唑及其衍生物不仅是固化剂,而且是具有高催化和交联效率的特殊叔胺。因此,仅需要少量的咪唑即可显著提高固化效率,并且还可以确保整个体系的高性能。其中2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI)是一种液体咪唑,在室温下与环氧树脂相容性极好且因为分子结构中乙基取代了氢原子,导致空间位阻增大,所以其与环

通信作者: 张彦飞, 博士, 副教授, 主要研究方向为树脂基复合材料 E-mail: zhangyanfei208@sina.com

收稿日期: 2020-11-19

引用格式: 谢利鹏, 刘晓龙, 张鹏, 等. 咪唑促进双氰胺固化环氧树脂体系固化动力学[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 102-107.

Xie Lipeng, Liu Xiaolong, Zhang Peng, et al. Curing kinetics of dicyandiamide cured epoxy system promoted by imidazole[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 102-107.

氧树脂混合物有较长的潜伏期^[6]。

目前,很多学者研究开发了快速固化环氧树脂储存体系。M. Hesabi 等^[7]研究了 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),2-二甲氨基乙醇和(二甲氨基甲基)苯酚及 1-甲基咪唑四种不同取代基的叔胺对环氧树脂/DICY 体系固化的促进作用,实验结果表明,所有的叔胺都能显著降低固化温度,提升固化效率。Chen Kunlung 等^[8]利用不同分子量的聚乙二醇(PEG)与咪唑复合制备配合物,通过将咪唑包覆降低其反应活性、延长储存期,并且这种配合物还能在高温下释放咪唑从而快速固化。Wang Fang 等^[9]通过 2E4MI 和丁基缩水甘油醚(BGE)的反应合成了一种新型咪唑配合物 EMI-g-BGE,差热分析结果表明其表观活化能提高了 22.77 kJ/mol,这表明新型固化剂 EMI-g-BGE 在固化过程中有更低的反应活性。以上配合物与环氧树脂混合体系虽然有较长的潜伏期,但是制作难度大、产率低、成本高,且因为一般是固体与液体树脂不易均匀混合,所以不适于大规模工业化使用。笔者使用 2E4MI 与 DICY 复配作为固化剂,有效解决了上述问题,通过差示扫描量热(DSC)法表征固化动力学,计算活化能(E_a),最后确定了 2E4MI 最佳用量,为快速固化环氧树脂储存体系的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型环氧树脂(DGEBA):E-51,南通星辰合成材料有限公司;

DICY:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

2E4MI:纯度 96%,上海思域化工科技有限公司;

脱模剂:SC-705,北京科拉斯科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

数显高速均质仪:FJ200-S 型,湖南力辰仪器科技有限公司;

DSC 仪:DSC3 型,瑞士梅特勒-托利多精密仪器有限公司。

1.3 样品制备

根据表 1 各组分的用量,在室温下将 DGEBA, DICY 和 2E4MI 依次加入混合容器中,之后利用数显高速均质仪充分搅拌 2 min,随后立即称取样品转移到坩埚中进行固化动力学测试。

1.4 测试与表征

(1) DSC 测试。

DSC 测试在氮气氛围下(50 mL/min)进行。

表 1 不同体系各组分的用量

体系编号	DGEBA	DICY	2E4MI
4D0E	100	4	0
4D2E	100	4	0.2
4D4E	100	4	0.4
4D6E	100	4	0.6
4D8E	100	4	0.8

测试之前将 7~8 mg 样品密封在带盖的平底铝坩埚(40 μ L)中,密封前在每个盖的中心扎一个针孔防止固化过程中坩埚内压太大并用相同的空坩埚作参照样。非等温 DSC 测试中,在 25~300℃的范围内分别以 2.5,5,10,15,20℃/min 的升温速率对样品进行扫描;等温 DSC 测试中,以 40℃/min 的升温速率升高至 160℃并保持 90 min。

DSC 是研究热固性树脂固化动力学中最常用的热分析方法之一。研究中 DSC 记录的热量释放与环氧树脂中环氧基的消耗程度成正比。通常将体系在某时间段内释放的热量与固化反应总放热量的比值称为该时间段内的固化度^[10]。采用 Ozawa-Flynn-Wall 法研究 E_a 随固化度的变化关系^[11-14]。Ozawa-Flynn-Wall 法可以表示为:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT_i} \right) \quad (1)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

式中: β ——升温速率;

A, R ——指前因子,摩尔气体常量;

α ——固化度;

T_i ——特定固化度下的温度;

$g(\alpha), f(\alpha)$ ——与固化度有关的函数。

根据公式以 $\ln \beta$ 为纵坐标, $1/T_i$ 为横坐标作图,通过斜率就可以计算在相应固化度下的 E_a 值。

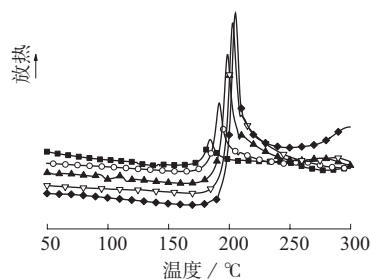
(2) 潜伏性测试。

选出性能最好的一个体系,在室温下储存 15 d 后进行非等温 DSC 测试。在 25~300℃的范围内以 10℃/min 的升温速率对样品进行扫描,通过对放热峰积分得到放热焓,计算固化度。计算得到的储存期内的固化度越低证明在储存期内固化的树脂量越少,即体系潜伏性越好,在室温下能储存更长的时间而不变质。

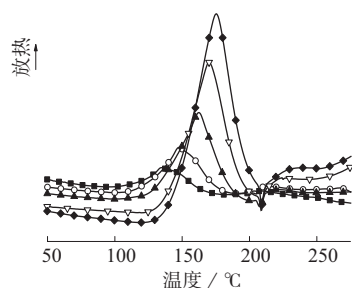
2 结果与讨论

2.1 非等温 DSC 测试结果分析

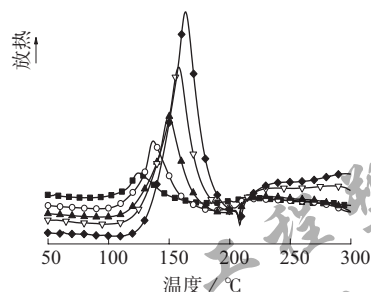
将非等温 DSC 测试结果进行绘制得到不同体系在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示,并对图 1 进行分析得到不同体系的固化参数列于表 2。



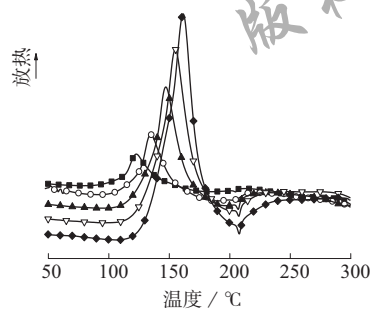
(a)



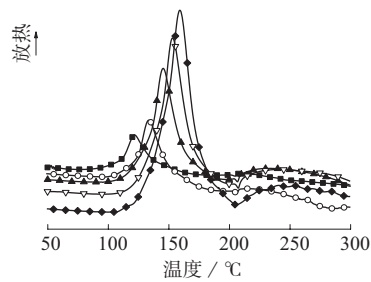
(b)



(c)



(d)



(e)

升温速率: ■—2.5 °C/min; ○—5 °C/min; ▲—10 °C/min;
▼—15 °C/min; ◆—20 °C/min
a—4D0E; b—4D2E; c—4D4E; d—4D6E; e—4D8E

图1 不同升温速率下不同体系的DSC曲线

表2 不同升温速率下不同体系的固化参数

体系编号	$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\text{onset}} / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}} / ^{\circ}\text{C}$
4D0E	2.5	158	184	230
	5	167	191	231
	10	174	198	253
	15	179	202	266
	20	182	205	264
4D2E	2.5	87	134	180
	5	96	147	185
	10	113	162	191
	15	117	170	204
	20	124	175	207
4D4E	2.5	70	124	180
	5	90	136	188
	10	99	149	196
	15	106	158	208
	20	111	164	210
4D6E	2.5	67	122	184
	5	83	134	190
	10	96	147	200
	15	106	155	211
	20	110	161	213
4D8E	2.5	65	121	183
	5	79	133	188
	10	91	145	201
	15	102	153	206
	20	106	159	209

注: β 为升温速率, T_{onset} 为起始温度, T_p 为峰值温度, T_{end} 为终止温度。

由图1和表2可以看出, DICY固化环氧树脂的峰值温度普遍偏高,这是因为DICY在室温下与环氧树脂的混溶性差,只有在较高的温度下才能溶于树脂参加反应,这也导致了DICY与树脂的加成反应放热更剧烈。随着2E4MI含量的增加放热峰的峰值温度向低温方向偏移,说明2E4MI能降低DICY固化环氧树脂的固化温度。同时可以观察到随着升温速率的增加,固化放热峰变得尖锐,且固化起始温度、峰值温度、终止温度均升高。这是因为升温速率增加后,树脂在低温下固化时间太短,因此需要更高的温度来固化,并且温度越高,体系反应活性增大,放热越剧烈。在添加促进剂的4个体系中,4D8E体系固化反应温度降低最明显,其固化起始温度降低了48.8%,峰值温度降低了27.6%,终止温度降低了20.6%。同时在图1中可以看到加入促进剂后, DSC曲线在终止温度后又有所上升,且随升温速率的提高这些现象越来越明显。这可能是因为添加促进剂后固化速度加快,会有一些DICY未及时参加反应从而在较高的温度下分解放热,而随升温速率增大,会导致残留的DICY变多,从而使曲线上更明显。

一般情况下,2E4MI 分两步固化环氧树脂,最初是由碱性较强的吡啶型氮原子攻击环氧树脂使其开环,然后发生质子转移形成咪唑与环氧基团物质的量之比为 1:1 的加合物,并将咪唑中的吡咯型氮原子转化成吡啶型氮原子,接着再与环氧基团发生加合,最后由 O^- 和 $-OH$ 发生醚化反应进一步固化树脂^[15-16]。图 1b~图 1e 显示,对于 4D2E,4D4E,4D6E 和 4D8E 体系,固化过程只有一个放热峰,证明咪唑与 DICY 之间存在相互影响,而不是单独固化树脂。普遍认为咪唑等叔胺作为促进剂时,会将 DICY 分子上的氢原子吸走,变成 DICY 阴离子,之后与咪唑阳离子共同固化树脂,从而加快固化反应速率^[17]。

2.2 固化度与固化反应速率分析

4D0E 和 4D2E 体系的固化度随温度的变化曲线如图 2 所示,固化反应速率与固化度的关系曲线如图 3 所示,4D4E,4D6E 和 4D8E 体系对应的关系变化曲线与 4D2E 体系类似。由图 2 可以看到,固化度随温度的变化曲线整体呈 S 型,随着升温速率的增加,固化完全所需的温度也越高。图 3 中,反应速率随着固化反应的进行先升高后下降。升高主要是受到温度和自催化反应的影响,后期速率下降可能是由于活性官能团减少以及体系黏度增大阻碍反应进行导致的。在最大反应速率下的固化度几乎不变,说明升温速率对固化反应的机理没有影响。

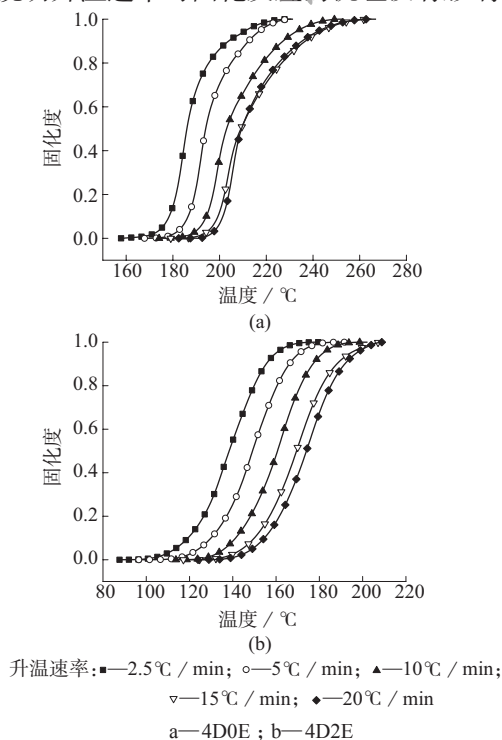


图 2 不同升温速率下 4D0E 和 4D2E 在不同温度下的固化度

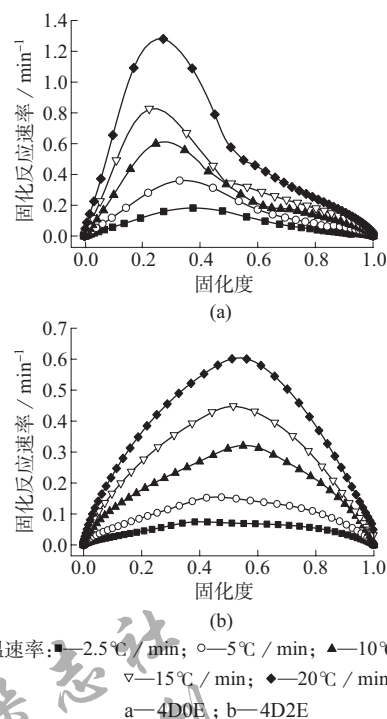


图 3 不同升温速率下 4D0E 和 4D2E 固化反应速率与固化度的关系

2.3 固化反应的 E_a

图 4 是根据 Ozawa-Flynn-Wall 法作出的 4D0E 和 4D2E 的 $\ln\beta-1/T_i$ 拟合曲线,其余体系曲线类似。该拟合曲线可用于确定 E_a 与固化度之间的变化关系,结果如图 5 所示。

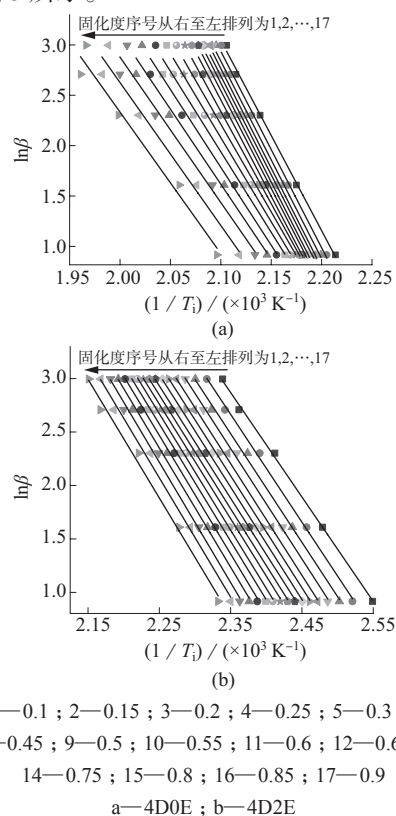
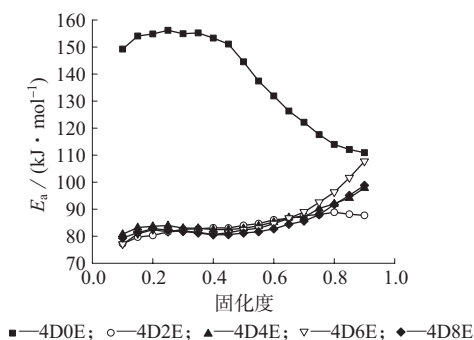


图 4 4D0E 和 4D2E 的 Ozawa-Flynn-Wall 法拟合曲线

图5 不同体系的 E_a 与固化度的变化关系

由图4计算得出4D0E, 4D2E, 4D4E, 4D6E, 4D8E体系的平均 E_a 分别为138, 84.2, 86, 86.5, 84.7 kJ/mol。与4D0E体系相比, 4D2E, 4D4E, 4D6E和4D8E体系的 E_a 分别降低了39%, 37.7%, 37.3%, 38.6%。其中4D2E体系的 E_a 降低最多, 说明反应最容易进行, 而加入更多的咪唑后体系黏度变大的速率更快, 会提高反应的整体 E_a 。总体而言, 2E4MI的加入确实能大幅度地降低反应 E_a , 加快固化反应速率。

由图5可见, 对于4D0E体系, 当固化度 > 0.5 时, E_a 从151.1 kJ/mol降低到110.9 kJ/mol, 这主要与体系的自催化作用有关。对于4D4E, 4D6E和4D8E体系, 固化前期 E_a 会有一些降低, 这主要是因为前期随着温度的升高树脂黏度降低, 固化剂与树脂的相容性更好, 分子更容易发生有效碰撞。固化后期 E_a 都有明显增加, 这是由于后期树脂体系的黏度快速增大, 开始发生凝胶反应, 代表无限分子网络开始形成, 极大地阻碍了分子链段之间的自由移动。对于4D2E体系, 反应过程后期 E_a 变化不大, 可能是由于自催化作用与黏度增大的影响相抵消所致。综上4D2E体系的平均 E_a 最低, 更容易发生固化反应, 且整体 E_a 变化较小, 后期反应难度没有剧增, 因此体系固化更均匀, 性能更好。最终选择该体系进行后续的等温 DSC 和潜伏性测试。

2.4 等温 DSC 测试结果分析

图6为4D0E和4D2E体系在160℃时的等温 DSC 曲线。尽管树脂体系在测试之前以40℃/min的升温速率快速升温, 但是在温度升高到160℃之前仍不可避免地发生一些固化。可以看出4D2E的固化放热峰强度明显高于4D0E, 这是因为咪唑的催化促进作用导致的。在等温 DSC 研究中, 固化放热曲线与基线的切点对应于固化反应完成的时间。因此在160℃下4D0E和4D2E体系完全固化所需要的时间分别约为20 min和70 min, 进一步证明咪唑促进剂缩短了固化时间, 有利于体系快速固化。

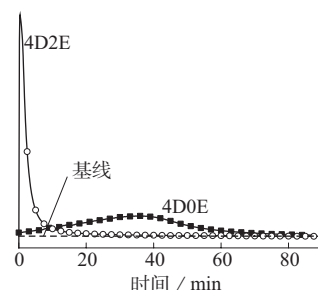


图6 4D0E和4D2E体系在160℃下的等温 DSC 曲线

2.5 潜伏性测试结果分析

图7是4D2E体系储存前后的非等温 DSC 曲线。通过对体系储存15 d后测试的 DSC 曲线积分, 算出固化反应过程总的放热量, 即该体系储存后剩余的活性分子反应所能释放的热量, 然后与未储存的体系进行比较, 算出4D2E体系储存15 d后进行固化反应能达到原体系固化度的85.4%, 即体系在室温储存期内, 固化度仅达到0.146。说明4D2E体系具有较好的潜伏性, 在室温下储存时间长, 可以满足快速固化潜伏性树脂体系的制备要求。

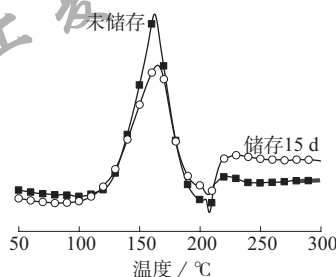


图7 4D2E体系储存前后的非等温 DSC 曲线

3 结论

主要研究了不同用量的咪唑促进剂2E4MI促进 DICY 制备的快速固化环氧树脂储存体系的固化动力学以及潜伏性。主要结论如下:

(1) 非等温 DSC 结果表明, 咪唑的加入能大幅度降低固化反应温度, 其中4D8E体系降低最明显, 固化起始温度降低了48.8%, 峰值温度降低了27.6%, 终止温度降低了20.6%。这主要是因为咪唑会将 DICY 分子上的氢原子吸走, 使其变成 DICY 阴离子参加反应。

(2) 利用 Ozawa-Flynn-Wall 法计算的 E_a 表明, 4D2E体系的活化能最低, 为84.2 kJ/mol, 固化反应所需的能量最少, 更容易进行。

(3) 4D2E体系在160℃下的固化时间约为20 min。在潜伏性实验中, 4D2E体系在室温储存15 d内的固化度仅为0.146, 满足快速固化潜伏性树脂体系的制备要求。

参考文献

- [1] 杨浩,张彦飞,赵雪婷,等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):148-152.
Yang Hao, Zhang Yanfei, Zhao Xueting, et al. Research progress on toughening modification of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application,2018,46(12):148-152.
- [2] Turon A, Camanho P P, Costa J, et al. A damage model for the simulation of delamination in advanced composites under variable-mode loading[J]. Mechanics of Materials,2006,38(11):1 072-1 089.
- [3] 亓海霞,陈凯峰. 快速固化环氧固化剂的研究进展[J]. 上海涂料,2013,51(10):32-36.
Qi Haixia, Chen Kaifeng. Research progress of fast curing epoxy curing agent[J]. Shanghai Coatings,2013,51(10):32-36.
- [4] 赵玉春,刘浩,李智慧,等. 环氧树脂中温潜伏型固化剂研究进展[J]. 热固性树脂,2019,34(4):66-70.
Zhao Yuchun, Liu Hao, Li Zhihui, et al. Research progress of intermediate temperature latent curing agent for epoxy resin[J]. Thermosetting Resin,2019,34(4):66-70.
- [5] 南巡,周宇,凌辉,等. 改性双氰胺研究进展[J]. 宇航材料工艺,2019,49(2):7-10.
Nan Xun, Zhou Yu, Ling Hui, et al. Research progress of modified dicyandiamide[J]. Aerospace Materials & Technology,2019,49(2):7-10.
- [6] Ham Y R, Kim S H, Shin Y J, et al. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2010,16(4):556-559.
- [7] Hesabi M, Salimi A, Beheshty M H. Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy / dicyandiamide system[J]. Polymer Testing,2017,59:344-354.
- [8] Chen Kunlung, Shen Yunhwei, Yeh Mouyung, et al. Complexes of imidazole with poly(ethylene glycol)s as the thermal latency catalysts for epoxy-phenolic resins[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2012,43(2):306-312.
- [9] Wang Fang, Xiao Jun, Wang Jingwen, et al. A novel imidazole derivative curing agent for epoxy resin:Synthesis, characterization, and cure kinetic[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,107(1):223-227.
- [10] Zhao Xueting, Huang Zhenqiang, Song Ping, et al. Curing kinetics and mechanical properties of fast curing epoxy resins with isophorone diamine and *N*-(3-aminopropyl)-imidazole[J]. Journal of Applied Polymer Science,2019,136(37).DOI:10.1002/app.47950.
- [11] 赵雪婷. RTM 工艺用快速固化环氧树脂体系的研究[D]. 太原:中北大学,2020.
Zhao Xueting. Research on fast curing epoxy resin system for RTM process[D]. Taiyuan:North University of China,2020.
- [12] Doyle C D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data[J]. Journal of Applied Polymer Science,1962,6(24):639-642.
- [13] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull Chem Soc Jpn,1965,38(11):1 881-1 886.
- [14] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Letters,1966,4(5):323-328.
- [15] 潘鹏举,单国荣,黄志明,等. 2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂体系动力学模型[J]. 高分子学报,2006(1):21-25.
Pan Pengju, Shan Guorong, Huang Zhiming, et al. Kinetic model of 2-ethyl-4-methylimidazole curing epoxy resin system[J]. Acta Polymerica Sinica,2006(1):21-25.
- [16] Ghaemy M, Sadjady S. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,100(4):2 634-2 641.
- [17] 胡玉明. 环氧树脂固化剂及添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2011:212-214.
Hu Yuming. Epoxy resin curing agent and additives[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011:212-214.