应用化学 5(3)，19—22 (1988)
Chinese Journal of Applied Chemistry

环氧树脂潜伏性固化促进剂的研究**

宋永贤　彭新生*　宋秀峰　李荣先
（中国科学院长春应用化学研究所）

摘　要　对环氧树脂/桐油酸酐/乙酰丙酮钕体系的热固化反应进行了研究．用DSC、TBA 和固化仪等手段测定了凝胶化时间和表观反应活化能，计算了反应动力学参数．结果表明，乙酰丙酮钕对体系的固化具有潜伏性促进作用．

关键词　环氧树脂　固化　潜伏性促进剂　动力学

酸酐固化的缩水甘油醚环氧树脂具有良好的机械和电气性能，比胺固化体系有更好的高温热稳定性[1,2]．关于酸酐体系固化促进剂的研究已有不少报道[3]，但都不够满意．较理想的促进剂要具有“潜伏性”．我们曾提出一系列新的环氧树脂固化促进剂[4]，本文报导环氧树脂（E-44)/桐油酸酐（TOA)/乙酰丙酮钕（AD）体系的研究，说明AD对本体系固化的潜伏性促进作用．

实　验　部　分

（一）原料

环氧树脂E-44，上海树脂厂生产，环氧值0.44，羟值0.3，桐油酸酐 308-1，上海树脂厂生产．乙酰丙酮钕，自制．丁酮，分析纯，使用前用 4 A分子筛干燥．

（二）样品制备与测试

1．固化仪试验　在日本JSR 型固化仪上进行．以应力增至最大应力10%处的时间作为凝胶化时间．

2．TBA分析　用丁酮作溶剂将样品浸涂在玻璃丝辫子上，在自制的SJH-751型扭辫分析仪上测定．由对数减量的最大值确定凝胶化时间；将未反应的样品冷至－100℃然后以1.5℃/min升温测定T_{g_0}(未反应样品的玻璃化温度)；等温固化后的样品，快速降至室温，以1.5℃/min升温至240℃测定T_g，重复进行同样的升降温测试，直至T_g不变为止，并以此作为$T_{g\infty}$（样品完全固化时的玻璃化温度）．

3．DSC分析　在Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计上进行，采用密封样品杯．

结　果　和　讨　论

（一）凝胶化时间

** 中国科学院科学基金资助课题．

表1为体系在150℃下的凝胶化时间。结果表明，加入AD可大大缩短凝胶化时间，并且当树脂用量增加时，尽管体系本身的凝胶化时间已大为缩短，AD的促进作用仍然十分明显。三种环氧树脂中无锡树脂厂的树脂最容易固化，但AD的促进效果最差。

表1 促进剂AD对环氧树脂凝胶化时间和玻璃化温度的影响

E-44/TOA/AD	150℃下凝胶化时间，min		T_{g0}，℃	$T_{g\infty}$，℃
wt%	固化仪结果	TBA结果		
50/100/0	125	196	-45	74
50/100/1	35	30	-43	74
50[a]/100/0	57	85		85
50[a]/100/1	24	35		80
50[b]/100/0		205		75
50[b]/100/1		29		77
100/100/0	59	127		
100/100/1	10	22		

a.无锡树脂厂环氧树脂E-44，环氧值0.43。 b.美国DOW化学公司环氧树脂DER331，环氧值0.52。

（二）反应活化能

1. 等温固化法[5] 活化能从反应达到某一恒定转化率的时间与固化温度的依赖关系来测定：

$$da/dt = Kf(a) \qquad (1)$$

式中a为反应程度（转化率），t为反应时间，$f(a)$为反应物浓度的函数，K为反应速度常数；和

$$K = A\exp(-E/RT) \qquad (2)$$

式中A为指前因子，E为活化能，R为气体常数，T为绝对温度。根据Flory的凝胶化理论[6]，达到凝胶点时的反应程度是一个常数，因此在凝胶点时由（1）式可得出：

$$\int_{a=0}^{a_{g,t}} \frac{da}{f(a)} = K\int_{t=0}^{t_{g,t}} dt = Kt_{g,t} = 常数 \qquad (3)$$

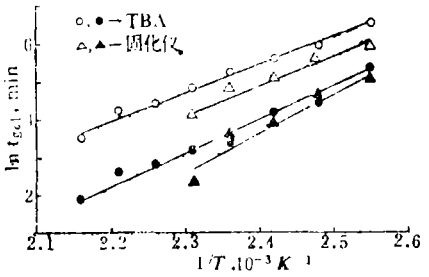


图1 凝胶化时间与温度倒数的关系
空心点为E-44/TOA
实心点为E-44/TOA/AD

式中$a_{g,t}$为凝胶点的a，$t_{g,t}$为凝胶化时间。（3）式表明，凝胶化时间与反应速度常数成反比，而与$f(a)$无关。从（2），（3）式可得：

$$A\exp(-E/RT)t_{g,t} = 常数 \qquad (4)$$

由ln $t_{g,t}$—$1/T$图上直线的斜率即可算出活化能E。

考虑到本体系在低于$T_{g\infty}$温度下固化速度很慢，因而只选择在$T_{g\infty}$以上的温度下进行等温固化实验，测定了在这些温度下的$t_{g,t}$。固化仪和TBA测得的活化能结果一致（图1、表2）。

表2 等温固化测定的活化能

测定	E-44/TOA/AD	不同温度（℃）下的凝胶化时间，min								活化能
方法	wt%	120	130	140	150	160	170	180	190	kJ/mol
固化仪	50/100/0	384	285	165	125	62				61.5
固化仪	50/100/1	180	100	50	35	11				91.6
TBA	50/100/0	710	400	260	196	130	84	69	33	61.5
TBA	50/100/1	205	85	67	30	25	17	14	7	66.9

2．等速升温固化法[7] 当以固定的升温速率ϕ进行热固化时，设α_p、t_p和T_p分别为放热峰处的反应程度、反应时间和反应温度，则由(1)和(2)可得：

$$\int_0^{\alpha_p}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=A\int_{t_0}^{t_p}e^{-\frac{E}{RT}}dt=\frac{A}{\phi}\int_{T_0}^{T_p}e^{\frac{-E}{RT}}dT\approx\frac{A}{\phi}\int_0^{T_p}e^{\frac{-E}{RT}}dT\approx\frac{AE}{\phi R}P(E/RT_p) \qquad (5)$$

α_p是一常数，与升温速度无关[7]，因此

$$\frac{AE}{\phi R}P(E/RT_p)=常数 \qquad (6)$$

将升温速率的对数对$1/T_p$作图（图2），由所得直线的斜率即可算出活化能E[8]．结果列于表3．它与等温固化法测得的（见表2）相当一致．

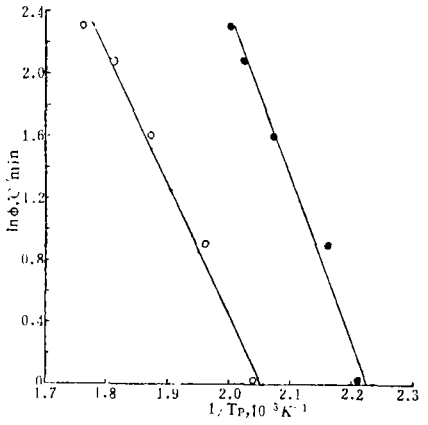


图2 升温速率与放热峰温度倒数的关系
1.空心圆点为E-44/TOA，2.实心圆点为E-44/TOA/AD

由上述结果可以看出，AD对本体系在高于$T_{g\infty}$的温度下固化有明显的促进作用．与一般催化剂不同的是，AD的加入使表观活化能反而升高．所谓活化能实际上就是表征反应受温度影响的剧烈程度，其数值愈大，速度常数随温度的变化也就愈大。因此，AD对本体系的加热固化过程具有加速作用。同时也可推知，当固化温度低于某个临界值后，它不但没有加速作用，反而会降低反应速率，即在温度较低时可延长反应物的贮存期，因而具有潜伏性特点．

表3 DSC等速升温固化测定的活化能

E-44/TOA/AD	不同升温速率（℃/min）下的放热峰温度（K）					活化能
wt%	1	2.5	5	8	10	kJ/mol
50/100/0	491	510	535	553	570	68.2
50/100/1	453	463	484	495	499	84.9

（三）反应速度常数

动力学方程中的指前因子A可由下式近似求出[7]：

$$A\approx\frac{\phi E\exp(E/RT_p)}{RT_p^2} \qquad (7)$$

由表3数据及式(2)和式(7)算出不同温度下的反应速度常数列于表4．可以看到加入AD后使150℃下的反应速度加快4倍，而使25℃下的反应速度减慢1/3；前一点已为150℃下的凝胶化时间$t_{gel}^{150℃}$所证实（由表4看出，加入AD后$t_{gel}^{150℃}$缩短为原来的约1/6.5，亦即加速了5.5倍）；后一点虽有待实验证明，但可以预料，活化能升高必然导致低温下反应速度的降低．同样，可以计算出临界反应温度（即体系加AD与不加AD时反应速度相等时的温度）为44℃，说明加AD后体系在44℃下的贮存期不受影响，而低于44℃时可延长贮存期．从表4还可看出，加入AD对体系未反应时的玻璃化温度T_{g0}和完全固化时的玻璃化温度$T_{g\infty}$基本上没有影响．

表4 促进剂AD对环氧树脂/桐油酸酐的动力学参数及玻璃化温度的影响

E-44/TOA/AD wt%	E kJ/mol	A min^{-1}	K_{150}℃ min^{-1}	t^{150}_{gel} min	K_{25}℃ min^{-1}	T_{g0} ℃	$T_{g\infty}$ ℃
50/100/0	68.2	6.34×10^{5}	2.40×10^{-3}	196	7.03×10^{-7}	−45	74
50/100/1	84.9	3.65×10^{8}	1.20×10^{-2}	30	4.71×10^{-7}	−43	74

综上所述，AD对环氧树脂/桐油酸酐的固化具有作为潜伏性促进剂的特征。这就是说，在加热固化时，这种促进作用才表现出来，而在室温下不但无促进作用反而可延缓反应亦即不影响（或可延长）反应物的室温贮存期；同时对体系的T_g也几无影响。

参 考 文 献

〔1〕Potter, W.G., "Epoxide Resins", (Iliffe Books, London, 1970)p75

〔2〕Lee, H. and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resin", (McGraw-Hill Book Company, 1967)p20

〔3〕Smith, J.D., In "Epoxy Resin Chemistry", ACS Symposium Series 114, Bauer,R.S., Ed. (ACS, Washington D. C., 1979) p48

〔4〕宋秀峰，彭新生，李荣先，中国专利 85102264

〔5〕Babayevsky, P.G. and Gillham,J.K., *J.Appl.Polym.Sci.*17, 2067 (1973)

〔6〕Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953)

〔7〕Prime, R.B., In "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Turi,E.A., Ed. (Academic Press, New York, 1981)P540

〔8〕Doyle, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.* 6, 639(1962)

（收稿：1987年2月9日，修改稿1987年12月10日）

STUDY ON THE LATENT ACCELERATOR FOR EPOXY RESIN

Song Yongxian, Peng Xinsheng*, Song Xiufeng and Li Rongxian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

The thermosetting reaction of the epoxy resin/tung oil acid anhydride/neodymium acetylacetonate(AD) system was studied. The time to gelation and the apparent activation energy for the reaction were determined by DSC, TBA and the cure test. The kinetic parameters were obtained. The results show that AD appears to be a latent accelerator for the anhydride-cured epoxy resin system.

Key words: Epoxy resin Cure Latent accelerator Kinetics