第 16 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 4
1999 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1999

硼胺络合物/环氧树脂体系的固化反应机理及其动力学

陈 平 张 岩
(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040) (哈尔滨玻璃钢研究所, 150036)

摘 要 应用DSC 和 IR 分析技术, 研究了含有噁硼杂环的硼胺络合物与环氧树脂体系的固化反应机理和固化反应动力学。结果表明, 固化反应主要是硼胺络合物与体系中羟基化合物形成含氢质子的配位络合物, 然后由此引发体系的环氧基进行的阳离子开环聚醚反应, 整个体系的固化反应过程遵循一级动力学方程。

关键词 硼胺络合物, 环氧树脂, 固化反应机理, 固化反应动力学
中图分类号 TB332

自从 1955 年 Greenlee 等[1]报道三氟化硼及其胺类络合物可固化环氧树脂以来, 含硼固化剂用作环氧树脂的研究获得了迅速发展, 已成为环氧树脂固化剂类型中颇具特色, 且十分引人注目的一类固化剂。

硼酸酯类的硼胺络合物是国内 70 年代研制成功的一类含噁硼杂环的硼胺络合物。其特点是挥发性小, 沸点高, 刺激性小, 粘度低, 易与环氧树脂混溶, 操作方便; 与环氧树脂的配合物保持 4～6 月, 其粘度变化不大, 贮存期长, 固化物性能好。其用量占环氧树脂用量的 5～15 phr, 常用于环氧树脂无溶剂浸渍漆、胶粘剂和复合材料用基体树脂等方面。

目前, 对硼酸酯类硼胺络合物与环氧树脂的固化反应机理尚无统一的认识。有人认为, 它与三氟化硼·胺络合物固化环氧树脂的反应机理相似, 即按照阳离子催化聚合反应机理进行固化反应, 而有些人则认为, 这类硼胺络合物受热分解产生叔胺, 然后由叔胺固化环氧树脂进行聚醚交联反应, 即按阴离子催化聚合反应机理进行反应。就此问题, 我们分别选择了二类环氧树脂(双酚A 型和脂环族型) 与 β,β'-二甲氨基乙氧基-1, 3, 6, 2-三噁硼杂环反应, 然后通过 DSC 测定体系的固化反应活化能、反应级数和 IR 光谱对固化反应进行实时跟踪, 对其固化反应机理和动力学进行了较系统的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: 双酚A 二缩水甘油醚(E-54), 环氧值 0.53; 双(2, 3-环氧环戊基醚(W-95), 环氧值 0.98; 固化剂: β,β'-二甲氨基乙氧基-1, 3, 6, 2-三噁硼杂八环(594), 胺值 84 mg/g (KOH)。

收修改稿、初稿日期: 1998-09-18, 1998-04-15
黑龙江省自然科学基金资助项目(97B-3)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2　配方设计

A　E-54∶594= 1∶0.1 (当量比); B　E-54∶W-95∶594= 0.5∶0.5∶0.1 (当量比); C　W-95∶594= 1∶0.1 (当量比)。

1.3　仪器分析

DSC: 在 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪中进行分析测试。

IR: 在 PE-2000 型傅里叶红外光谱仪中进行测试。未固化的环氧胶液涂于 NaCl 晶片上进行扫描; 固化后的样品, 在研钵中研磨成粉末与 KBr 混合后压片制样, 然后进行扫描测试。

2　结果与讨论

以上三种配方等速升温(升温速率= 5℃/min)的 DSC 固化曲线如图 1 所示。

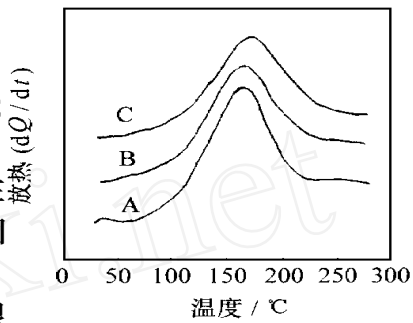

图 1　等速升温 DSC 固化曲线

Fig. 1　The DSC curing curves

从图 1 可见, 三种固化体系在 130～240℃之间均存在一个放热峰, 该放热峰是由硼胺络合物与环氧树脂发生固化反应引起的。对上述三种配方分别进行了 2.5℃/min、5℃/min、10℃/min 和 20℃/min 的等速升温 DSC 扫描, 根据 Kissinger[2] 公式

$$\frac{d(\ln \Phi/T_P^2)}{d(\ln 1/T_P)} = -\frac{E}{R} \qquad (1)$$

求得上述三种固化体系的表观固化反应活化能分别为 E_a= 95.7 kJ/mol; E_b= 83.9 kJ/mol; E_c= 109.2 kJ/mol。根据 Crane[3] 公式

$$\frac{d(\ln \Phi)}{d(1/T_P)} = -\frac{E}{nR} \qquad (2)$$

求得各固化体系的表观反应级数均近似为 1。式中: Φ 为升温速率, T_P 为 DSC 固化曲线上放热峰的峰值温度, E 为表观反应活化能, R 为气体常数, n 为表观反应级数。

众所周知, 不同类型的环氧树脂, 由于其环氧基所处的位置不同, 它们对亲电或亲核性固化剂的反应活性也不相同。由于双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂中的环氧基是处于端位(—CH—CH2, O), 所以对易于进攻端位碳原子的亲核性固化剂活泼; 反之对于脂环族环氧树脂, 由于其环氧基两端的碳原子处于"中间的位置, 其氧原子相对突出在外"(—CH—CH—, O), 因此, 脂环族环氧树脂中的环氧基相对易被亲电性固化剂所进攻, 发生固化反应。从配方 A 和配方 C 的表观反应活化能的值可见, 其对硼胺络合物类固化剂的反应能力好像是双酚 A 缩水甘油醚上的环氧基比脂环族上的环氧基反应活性高, 并且由此认为, 硼胺络合物对环氧树脂固化反应是按阴离子催化机理进行的, 但是这个结论是错误的。如果是这样的话, 那么配方 B 的表观反应活化能应该介于配方 A 与 C 之间, 但是事实是配方 B 的表观反应催化能比配方 A 和配方 C 均低, 这是说明硼胺络合物与环氧树脂中的环氧基是按阳离子催化机理进行开环固化反应的。如果这样推断, 那么配方 C 的表观反应活化能又应比配方 A 要低。为此设想, 如果该类含噁硼杂环的硼胺络合物要与环氧基进行阴离子开环聚合反应, 那么硼胺络合物应具有引发进行阳离子开环固化反应的电子接受体, 而此接受体的形成要靠体系提供氢质子给予体——羟基来实现, 我们从脂环族环氧树脂的结构式和合成反应过

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

程可知, 它不具备羟基, 尽管该类硼胺络合物易与脂环族环氧基进行开环固化反应, 但是固化体系中羟基含量少, 也就难以引发环氧基发生开环固化反应, 所以反应活化能较高。同时也正是由于硼胺络合物在引发环氧基进行开环聚合反应之前, 有与体系中羟基形成一种含氢质子的络合反应, 才使得整个体系的表观反应级数只能近似等于 1。

为了更进一步说明上述推断的正确性。我们对 a, b, c 三种配方在固化前和固化后分别进行了 IR 光谱分析, 结果如图 2～4 所示。

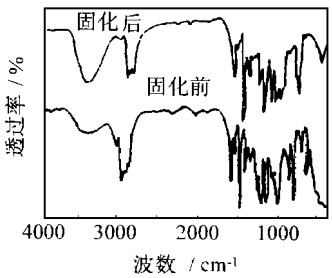

图 2 配方 A 固化前后的 IR 谱图

Fig. 2 IR Spectrum absorption change at front and back for A

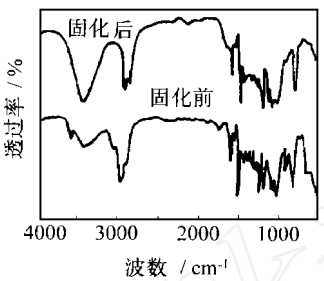

图 3 配方 B 固化前后的 IR 谱图

Fig. 3 IR Spectrum absorption change at front and back for B

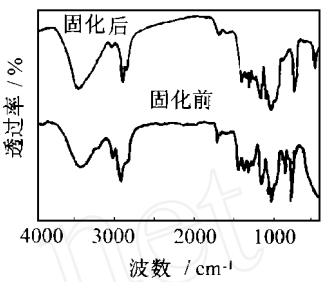

图 4 配方 C 固化前后的 IR 谱图

Fig. 4 IR Spectrum absorption change at front and back for C

从图 2～4 可见, 无论固化前, 还是固化后, 配方 A～C 在 1340～1380 cm^{-1}(硼-氮配位键)处的吸收谱带的强度都未有明显的变化, 这由此说明硼-氮配位键在固化过程中始终是以化学键的方式键合在一起, 因此不能发生像叔胺引发环氧树脂中环氧基那样的按阴离子机理聚合的开环聚醚固化反应。这进一步证实上述推断的正确性。此外, 比较固化反应前、后的 IR 光谱还可见, 固化前 910～924 cm^{-1}(环氧基)[4]吸收谱带, 在固化反应后基本消失, 而在 1060～1120 cm^{-1}(醚键)[5]的吸收谱带大量增强, 证明体系是按离子催化机理进行的聚醚反应。

3 结 论

通过 DSC 和 IR 分析研究得出如下结论: 固化反应主要是硼胺络合物与体系中羟基化合物形成含氢质子的配位络合物, 然后由此引发体系中的环氧基进行的阳离子开环固化反应, 形成聚醚交联网络结构; 而不是有些人认为的硼胺络合物受热分解产生叔胺, 然后由叔胺引发环氧基进行的阴离子聚合反应。整个固化反应遵循一级动力学方程。

参 考 文 献

1 徐晓鸣. 热固性树脂, 1989 (3): 32～35

2 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1702～1709

3 Crane L W. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1973, 11: 533～538

4 陈 平, 费敏明, 唐传林. 高分子学报, 1990, (2): 244～248

5 陈 平, 张东兴, 韩丽洁. 复合材料学报, 1997, 14(4): 31～36

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CURING MECHANISM AND KINETICS OF BORON-AMINE COMPLEX/EPOXY RESIN SYSTEM

Chen Ping
(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Zhang Yan
(Harbin FRP Institute, Harbin 150036)

Abstract　The curing mechanism and kinetics of epoxy resin with cured boron-amine complexes containing oxaborinane were studied by means of DSC and IR. The results indicated that the first complexes containing hydrogen proton came into being only after the reaction of boron-amine complexes with hydrogen groups of the system, and the polyether cross network was formed by initiation epoxy groups. The study of the curing kinetics reveals that the whole curing process follows the first order kinetics.

Key words　boron-amine complex, epoxy resin, curing kinetics, curing mechanism

(上接第 49 页)

最近, 为进一步提高生产效率, 要求固化更快的固化系统, 主要使用AAPO (パ- キュアA, 译名"超固A ") 为改善冬季作业性能提出低粘度的AAPO (速固AL), 还有以快速固化为目的的APPO (速固AH), AL 与A 相比在保持同等固化性能的同时有低粘度。

速固A、AL、AH 都有红色着色品, 这些着色品随着树脂的凝胶化而退色, 固化后红色完全消失, 这一特征在闭模成型中可作为脱模时间的尺度。

从经济侧面要求缩短成型周期, 为改善环境则强烈要求苯乙烯低残留。为达此目的, 新开发的固化剂(超固 101) 最合适。有表中对比数据表明, 101 与A 相比凝胶时间和固化时间都稍长, 但表面硬度都高。以中等固化条件(固化剂 1%, 25℃) 成型的 2 mm 厚注型板进行表面硬度与苯乙烯残留量试验, 用 101 的硬度比用A 的高(32/22), 苯乙烯残留量低(刚脱模时 6.2%/7.5%, 1 天后二者相同为 4.1%)。

更高温度下的固化剂选超固 204 是合适的, 其特点是: 在 40～60℃下与AAPO 相比, ① 在短时间内可得到高固化度的固化产物, 有可能缩短成型周期, ② 在低收缩UP 中能大幅度改进固化程度。对应使用目的, 进一步可使用AAPO 与TBPO 的组合或TBPB 及THPB 与促进剂并用的体系。

与成型制品高质量化要求相对应, 最常用的典型丙烯酸酯树脂的RTM 成型预计今后会发展。在丙烯酸酯树脂的固化中用MEKPO/Co 促进剂体系时固化速度慢, 所以一般使用BPO 的稀释物/胺类促进剂。

BPO 纯度 40% 的糊在消防法中规定为非危险品, 最近又有使用性更好的非危险品粉状BPO 稀释品上市, 从而可选择考虑了固化特性及作业性都好的固化剂。

1.3　手糊、喷射用固化剂

手糊和喷射成型在常温固化体系下进行, 基本使用下列固化体系。

(1) 过氧化甲乙酮(MEKPO)/金属皂

化药アクゾ(株) 的カヤメックM 为标准品, 速固化型有カヤメックA。是最一般使用的固化剂, 过氧化物单品用量最大。为安全起见稀释到 55%, 而为适应所要求的性能, 开发了各种类型的固化剂品种。

(下转第 71 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net