

含芳基噻唑基团环氧树脂材料的制备及热性能

陈明锋 卢庆新 刘灿培* 林金火

(福建师范大学材料科学与工程学院,福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 制备了一种含芳基噻唑基团热稳定环氧树脂材料(TDABZ),通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其结构进行了表征,采用热重分析-微焓热重分析(TGA-DTG)计算了TDABZ的热分解动力学参数,利用热重分析(TGA)和动态热机械分析(DMTA)探讨了TDABZ的耐热性能。结果表明,TDABZ通过TGDDM结构中的环氧基团与混合固化剂(DDS和2-ABZ)结构中的活泼氢反应,在较低的温度下就能完全交联固化。通过Kissinger和Ozawa方法求得TDABZ的热分解活化能分别为205.5和221.9 kJ/mol。TDABZ固化物具有优异的耐热性能,双悬臂梁法测得的玻璃化转变温度(T_g)达到242.3℃,在 N_2 气氛下失重5%对应的温度(T_{d5})为340.2℃,最大失重速率对应的温度(T_{dmax})为395.5℃,600℃的质量保留率为24.1%,显著提高了环氧树脂的热稳定性能,拓宽了其应用领域。

关键词 环氧树脂;制备;热解动力学;热性能

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)03-0293-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.03.150251

环氧树脂由于具有优异的综合性能,引起了国内外研究学者的广泛兴趣。其中,4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油基环氧树脂(TGDDM)是一类四官能度的高性能环氧树脂,它与氨基固化的产物具有交联密度大,耐热性能好,粘结强度高和力学性能优异等优点,已应用于耐热胶粘剂和复合材料基体树脂^[1-3]。近年来,随着高性能环氧树脂基复合材料在航空航天领域应用的深入研究,对材料的耐热性能提出了越来越高的要求。

环氧树脂的耐热性能主要取决于本身的分子骨架结构、固化剂的结构和固化工艺等^[4],通过选择合适的固化剂提高树脂的耐热性能是研究的热点之一。Bhuvana等^[5]将含胺类酰亚胺结构固化剂(ATAI)与二氨基二苯甲烷(DDM)作为环氧树脂的混合固化剂,制备的固化产物玻璃化转变温度从134℃提高到156℃。Mustafa等^[6]利用含吡啶结构胺类固化剂(PDD)与4,4'-二氨基二苯砒(DDS)或DDM作为混合固化剂,固化TGDDM环氧树脂,显著提高了TGDDM树脂的热分解温度和玻璃化转变温度。研究发现,选用结构中含芳基或杂环结构的固化剂,在环氧树脂固化产物中引入芳基或杂环结构,是提高此类材料耐热性能的一种有效方法^[7-8]。

为了进一步提高TGDDM环氧树脂的耐热性能,本文以4,4'-二氨基二苯砒(DDS)和2-氨基苯并噻唑(2-ABZ)作为TGDDM的混合固化剂,制备一种含芳基噻唑基团热稳定环氧树脂材料(TDABZ)。通过FTIR分析了TDABZ固化前后的结构变化,采用TGA-DTG计算了TDABZ固化产物的热分解动力学参数,利用TGA和DMTA探讨了TDABZ的耐热性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

TGDDM,环氧值为0.80 mol/100 g,上海合成树脂研究所;DDS,分析纯,国药集团化学试剂有限公

2015-07-17 收稿,2015-09-28 修回,2015-12-05 接受

福建省自然科学基金项目(2015J05095)、福建省中青年教育科研项目(JA15107)、福建师范大学大学生创新创业训练计划(cxxl-2015106)资助

通讯联系人:刘灿培,教授;Tel:0591-83464353; Fax:; E-mail:lcpcorey@fjnu.edu.cn; 研究方向:高性能材料

司;2-ABZ,分析纯,上海百灵威科技有限公司,原料的结构式如表 1 所示。 Nicolet 5700 型红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司),扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ,固体样品采用 KBr 压片法,液体样品采用涂膜法;Pyris Diamond TGA-DSC 型同步热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司), N_2 气氛,升温速率为 5、10、15 和 20 K/min;DMAQ 800 型动态热机械分析仪(美国 TA 公司)在空气气氛中测定,温度范围:30 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 3 K/min,频率 1 Hz。

表 1 原料的化学结构式
Table 1 Chemical structure of the materials

Sample	Structure
TGDDM	
DDS	
2-ABZ	

1.2 实验方法

按 $m(\text{TGDDM}):m(\text{DDS}):m(2\text{-ABZ}) = 100:30:10$ 称量,将环氧树脂、固化剂用烧杯装好,放置于油浴中加热至 110 $^{\circ}\text{C}$,并以 400 r/min 的速度不断搅拌,使固化剂完全溶解于环氧树脂中,然后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中(真空度:0.08 MPa)脱除气泡 30 min,趁热浇铸于模具中,放置于烘箱中加热固化,固化条件为:120 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 140\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 160\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 177\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TDABZ 的结构

图 1 曲线 *a* 是 TDABZ 固化前的红外图谱。3461、3367 cm^{-1} 处是混合固化剂(DDS 和 2-ABZ)中 —NH_2 的特征吸收峰,1145 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰对应于 DDS 结构中的磺基结构,1600 cm^{-1} 处是苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰,902 cm^{-1} 处是 TGDDM 树脂中环氧基的特征吸收峰。这些特征吸收峰均对应于 TDABZ 固化前的结构。从 TDABZ 固化后的 FTIR 图谱(图 1 曲线 *b*)可以看出,固化剂结构中 —NH_2 的特征吸收峰和 TGDDM 树脂中环氧基的特征吸收峰都完全消失,而 1145 和 1600 cm^{-1} 处磺基和苯基的特征吸收峰均仍然存在,表明 DDS 和 2-ABZ 完全参与了固化反应,TDABZ 已经完全固化,制备得到了含芳基噻唑基团的 TDABZ 材料。

2.2 TDABZ 的热分解动力学

聚合物的热分解动力学模型可以分为宏观水平的唯象模型和微观水平的力学模型,唯象模型由于不涉及化学反应机理而被广泛采用,其研究热分解动力学是基于方程(1)而展开的。

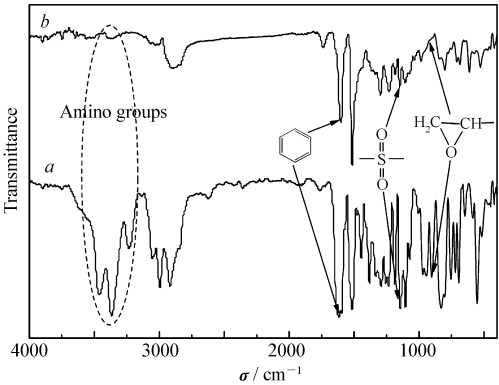


图 1 TDABZ 的红外图谱
Fig. 1 FTIR spectra of TDABZ
a. before curing; *b.* after curing

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(1)

式中, α 为热分解反应程度(转化率),可以通过式(2) 计算得到; t 为反应时间(min); T 为反应温度(K); A 为频率因子(min^{-1}); n 是反应级数; E 为热分解反应表观活化能(J/mol)。

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$$

(2)

式中, m 、 m_0 、 m_f 分别为样品热分解过程的实时质量、初始质量和最终质量。

基于此方程,应用热失重方法可以很好地研究聚合物的热分解动力学,通过测得不同升温速率的非等温 TGA 曲线,结合 Kissinger 法和 Ozawa 法,即可求出表观活化能。

根据 Kissinger 最大失重率法的理论,将方程式(1) 进行处理得方程式(3) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p}$$

(3)

式中, β 为升温速率(K/min), T_p 为 DTG 的峰值温度(K)。利用不同升温速率的 TGA 和 DTG 数据(如图 2 所示),以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(如图 3 所示),根据拟合直线的斜率求得 TDABZ 的热分解活化能 $E = 205.5 \text{ kJ/mol}$ 。

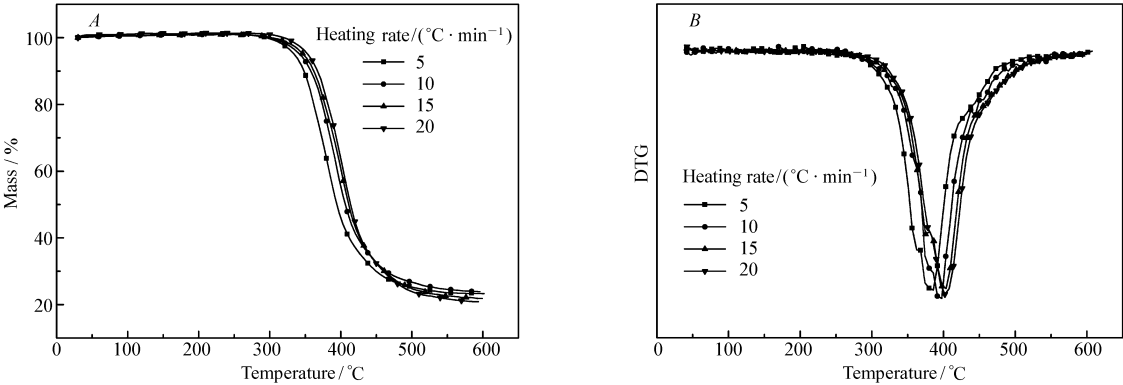


图2 不同升温速率下 TDABZ 的 TGA(A) 和 DTG(B) 曲线
Fig. 2 TGA(A) and DTG(B) curves of the cured TDABZ under different heating rates

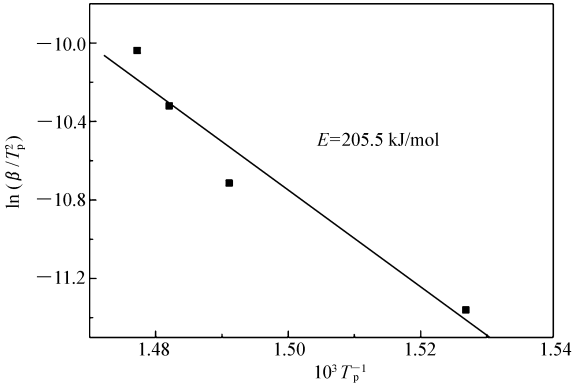


图3 TDABZ 的 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 曲线
Fig. 3 $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ diagram of cured TDABZ

根据 Ozawa 失重百分率法的理论,通过积分的方法对方程式(1) 进行处理得到方程式(4) :

$$\lg \beta = \lg \frac{AR}{R} = 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT}$$

(4)

从图 2A 的 TGA 曲线中,得到不同升温速率在相同转化率时所对应的温度(如表 2 所示)。

表 2 不同升温速率下 TDABZ 的 TGA 数据
Table 2 TGA data of cured TDABZ under different heating rates

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	T/K								
	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.2$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.6$	$\alpha=0.7$	$\alpha=0.8$	$\alpha=0.9$
5	607.3	625.2	635.5	647.8	655.2	663.4	672.5	689.7	718.7
10	625.4	639.1	650.9	658.7	664.5	674.3	684.1	699.8	727.1
15	630.9	644.5	654.3	666.1	673.8	679.7	689.5	707.1	734.5
20	635.8	649.5	659.3	669.1	673.9	684.7	692.5	708.2	739.5

根据方程式(4),以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图(如图 4 所示),图 4 的曲线从右到左转化率依次为 0.1、0.2、0.3 直到 0.9,不同转化率下得到的曲线基本平行,表明 TDABZ 固化物在各热分解阶段的机理相同^[9]。由拟合曲线的斜率求得不同转化率时的活化能 E 如图 5 所示,平均值为 $E = 221.9 \text{ kJ/mol}$ 。这比用 Kissinger 法计算得到的值略大,原因是两种计算方法所采用的数据不同,Kissinger 法是以分解速率最大时所对应的峰值温度为依据,而 Ozawa 法是取不同失重率下所对应的温度为依据^[10]。从图 5 可以看出,随着分解反应程度的增大, E 值呈变大的趋势,说明失重越困难,材料变得越稳定。这是由于在分解反应程度较小时,主要发生烷基的断裂,所需的活化能较低,而随着分解反应程度的增加,后期则主要是芳环等的裂解,因而所需要的活化能较高,材料变得越稳定。

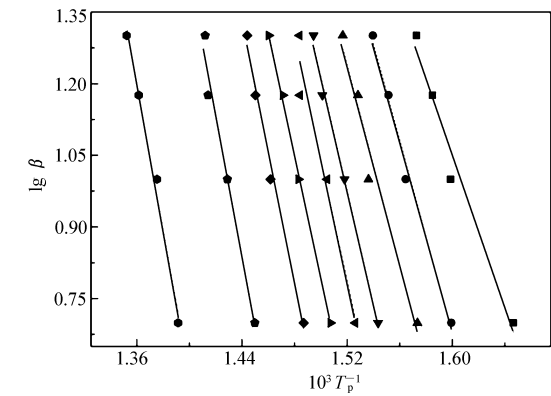


图 4 TDABZ 的 $\lg \beta \sim 1/T$ 曲线

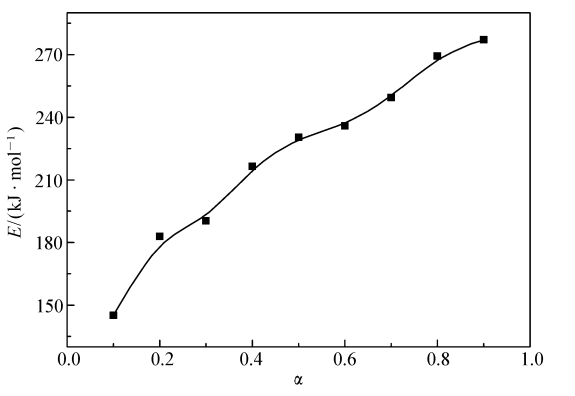


图 5 TDABZ 的活化能

Fig. 5 Active energy of TDABZ (Ozawa method)

2.3 TDABZ 的热性能

图 6 为 TDABZ 固化物的 DMTA 曲线。从曲线可以看出,TDABZ 固化物出现两个较高的玻璃化转变温度,分别达到 215.9 和 242.3 $^{\circ}\text{C}$,比用 DDBE 和 DDM 作为固化剂测得的 T_g 分别提高了约 45 和 30 $^{\circ}\text{C}$ ^[11]。这是因为 TGDDM 在固化过程中,分别与 DDS 和 2-ABZ 发生反应,形成了高度交联的三维网状结构的固化物,表明采用 DDS 和 2-ABZ 作为混合固化剂制备得到的 TDABZ 具有较好的热稳定性能。

图 7A 为 TDABZ 固化物在 N_2 气氛下的 TGA 和 DTG 曲线(升温速率为 10 K/min),TDABZ 固化物在 N_2 气条件下失重 5% 和 10% 对应的温度 ($T_{\text{d}5}$ 和 $T_{\text{d}10}$) 分别为 340.2 和 358.1 $^{\circ}\text{C}$,最大失重速率对应的温度 (T_{dmax}) 为 395.5 $^{\circ}\text{C}$,400 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 的质量保留率分别为 56.8% 和 24.1%,高于其它固化剂制备的 TGDDM 环氧树脂的性能^[7]。图 7B 为以 DDS

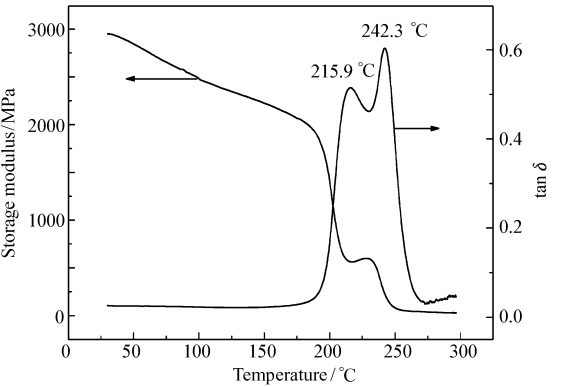


图 6 TDABZ 的 DMTA 曲线

Fig. 6 DMTA curves of cured TDABZ

和 2-ABZ 作为混合固化剂、单独以 DDS 和 2-ABZ 作为固化剂得到的 TGDDM 树脂固化产物的 TGA 曲线,和单独使用 2-ABZ 作为固化剂相比,以 DDS 和 2-ABZ 作为混合固化剂显著提高了树脂的热稳定性能, T_{d5} 、 T_{d10} 和 T_{dmax} 分别提高了 13.4、15.9 和 25.4 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为 DDS 结构中含有热稳定性良好的芳基基团,和 2-ABZ 一起作为 TGDDM 树脂的混合固化剂,在发生交联固化后,形成了含有大量芳基噻唑基团的环氧树脂固化产物,从而提高了 TDABZ 环氧树脂的热稳定性能。TGA 的数据进一步验证了 DMTA 的测试结果,表明 TDABZ 固化物具有优异的热稳定性能。

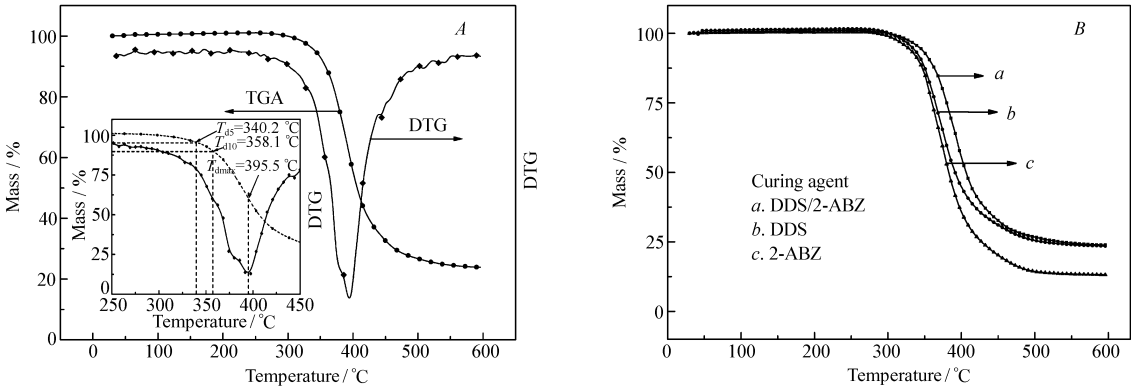


图 7 不同固化剂体系固化 TGDDM 的 TGA 曲线

Fig. 7 TGA curves of TGDDM cured by different curing agents

3 结 论

通过选用 DDS 和 2-ABZ 作为 TGDDM 环氧树脂的混合固化剂,制备并表征了一种含芳基噻唑基团的热稳定环氧树脂材料 (TDABZ)。计算了 TDABZ 的热分解活化能分别为 205.5 kJ/mol (Kissinger 法) 和 221.9 kJ/mol (Ozawa 法),可以为这类材料的应用提供理论依据。TDABZ 的固化物具有良好的热稳定性能,玻璃化转变温度 (T_g) 达到 242.3 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气氛下的 T_{d5} 、 T_{d10} 和 T_{dmax} 分别为 340.2、358.1 和 395.5 $^{\circ}\text{C}$,比单独以 2-ABZ 作为固化剂制备的 TGDDM 的固化产物分别提高了 13.4、15.9 和 25.4 $^{\circ}\text{C}$,显著提高了环氧树脂的热稳定性能,使其适用于耐高温复合材料的基体树脂和航空航天等高新技术领域,极大地拓宽了环氧树脂的应用范围,对耐热性环氧树脂的研究与发展应用具有一定的指导意义。

参 考 文 献

[1] Jang K, Cho W J, Ha C S. Influence of Processing Method on the Fracture Toughness of Thermoplastic-Modified, Carbon-Fiber-Reinforced Epoxy Composites[J]. *Compos Sci Technol*, 1999, **59**(7): 995-1001.

[2] Liu H P, Uhlherr A, Bannister M K. Quantitative Structure Property Relationships for Composites: Prediction of Glass Transition Temperatures for Epoxy Resins[J]. *Polymer*, 2004, **45**(6): 2051-2060.

[3] Meenakshi K S, Sudhan E P J. Development of Novel TGDDM Epoxy Nanocomposites for Aerospace and High Performance Applications Study of Their Thermal and Electrical Behavior[J/OL]. *Arab J Chem*, 2011-05-26. [published online ahead of print]

[4] SUN Manling. Application Theory and Technology of Epoxy Resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 5-12 (in Chinese).

孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 5-12.

[5] Bhuvana S, Sarojadevi M. Synthesis and Characterization of Epoxy/amine Terminated Amide-imide-imide Blends[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **108**(3): 2001-2009.

[6] Mustafa M F, Cook W D, Schiller T L, et al. Curing Behavior and Thermal Properties of TGDDM Copolymerized with a New Pyridine-containing Diamine and with DDM or DDS[J]. *Thermochim Acta*, 2014, **575**(1): 21-28.

[7] Liu W C, Varley R J, Simon G P. Understanding the Decomposition and Fire Performance Processes in Phosphorus and Nanomodified High Performance Epoxy Resins and Composites[J]. *Polymer*, 2007, **48**(8): 2345-2354.

[8] Xu G R, Xu M J, Li B. Synthesis and Characterization of a Novel Epoxy Resin Based on Cyclotriphosphazene and Its Thermal Degradation and Flammability Performance[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2014, **109**(1): 240-248.

- [9] WANG Qidong, SHI Tiejun, XU Guomei. Synthesis, Characterization of PT-ala Resin and Thermal Degradation Kinetics of Its Polymer[J]. *J Chem Ind Eng*, 2013, **64**(10):3851-3857(Chinese).
王启东, 史铁钧, 徐国梅. 酚酞烯丙胺型苯并噁嗪树脂的合成表征及其聚合物的热分解动力学[J]. 化工学报, 2013, **64**(10):3851-3857.
- [10] HE Jing, DUAN Xue, WANG Zuoxin. Study on the Kinetics and Mechanism of Thermal Degradation and Crosslinking of PEEK by Temperature Programmed Decomposition[J]. *Acta Chim Sin*, 1997, **55**(1):1152-1157(in Chinese).
何静, 段雪, 王作新. 程序升温分解对 PEEK 热分解动力学及其机理的研究[J]. 化学学报, 1997, **55**(1):1152-1157.
- [11] LI Jingrui, LIU Jialin, ZHANG Junying, et al. Non-isothermal Curing Reaction Kinetics of TGDDM/1,4-bis(4-diaminobenzene-1-oxy) *n*-Butane[J]. *J Chem Ind Eng*, 2013, **64**(9):3421-3427(in Chinese).
李景瑞, 刘嘉林, 张军营, 等. TGDDM/1,4-二(4-氨基苯-1-氧)正丁烷非等温固化反应动力学[J]. 化工学报, 2013, **64**(9):3421-3427.

Preparation and Thermal Property of Epoxy Resin Containing Aromatic Thiazole Groups

CHEN Mingfeng, LU Qingxin, LIU Canpei*, LIN Jinhua

(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,
Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract A kind of thermally stable epoxy resin containing aromatic thiazole groups(TDABZ) was prepared. The structure of TDABZ was characterized by Fourier transform infrared spectra(FTIR), and the thermal degradation kinetics parameters were determined by thermogravimetric analysis-derivative thermogravimetry(TGA-DTG). The thermal stability of the cured resin was studied by thermogravimetric analysis(TGA) and dynamic thermomechanical analysis(DMTA). TDABZ was completely cured under controlled condition by the reaction between epoxy group and the active nitrogen in DDS/2-ABZ. The activation energy value calculated by the Kissinger's and Ozawa's methods is 205.5 kJ/mol and 221.9 kJ/mol, respectively. The cured TDABZ exhibits excellent thermal stability with the glass transition temperature(T_g) of 242.3 °C, the temperature of 5% mass loss(T_{d5}) and the temperature at maximum mass loss rate(T_{dmax}) are 242.3 °C and 395.5 °C, respectively, and the residue at 600 °C is up to 24.1%, which can improve the thermal stability of epoxy resin, and broaden its applications.

Keywords epoxy resin; preparation; thermal degradation kinetics; thermal stability

Received 2015-07-17; Revised 2015-09-28; Accepted 2015-12-05

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province of China(No. 2015J05095), the Education Scientific Research Project for Young Teachers of Fujian Province(No. JA15107), the Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Fujian Normal University(No. cxxl-2015106)

Corresponding author: LIU Canpei, professor; Tel: 0591-83464353; Fax:; E-mail: lpcorey@fjnu.edu.cn; Research interests: high performance material