

三缩水甘油胺环氧树脂的性能及固化动力学

董自龙¹, 余小龙¹, 陈泽源¹, 赵普杰², 王芳¹, 朱新宝^{1*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 安徽省环氧树脂及助剂工程技术研究中心, 安徽 黄山 245900)

摘要: 以 *N*-苯基对苯二胺 (ADPA) 和环氧氯丙烷 (ECH) 为原料、苄基三乙基氯化铵 (TEBAC) 为催化剂, 通过两步法合成了一种三官能度环氧树脂 *N*-苯基对苯二胺三缩水甘油胺 (ADPTGA), 采用 FTIR、¹HNMR 对其进行了表征。将 ADPTGA 添加到双酚 A 环氧树脂 (E-51) 中, 以 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 为固化剂进行固化, 通过黏度、储存稳定性、力学性能、TGA、SEM 测试, 探究了 ADPTGA 添加量 (以 E-51 质量计, 下同) 对复合环氧树脂体系 (ADPTGA/E-51/DDM) 性能的影响。通过非等温 DSC 测试, 分析了 E-51/DDM (phr) 和 ADPTGA/E-51/DDM 体系的固化动力学。结果表明, ADPTGA 环氧值为 0.68 mol/100 g, 25 °C 时黏度为 5~6 Pa·s。当 ADPTGA 添加量为 10% 时, ADPTGA/E-51/DDM 体系固化物 (10phr) 性能最佳, 其拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度比 phr 分别提高了 45.8%、54.5%、22.8%、41.2%, 玻璃化转变温度提高了 5.5 °C; phr 和 10phr 固化过程结果符合双参数自催化 (Šesták-Berggren) 模型, 固化过程不受升温速率 (5~20 °C/min) 影响。
关键词: *N*-苯基对苯二胺; 环氧氯丙烷; 缩水甘油胺环氧树脂; 力学性能; 固化动力学; 建筑用化学品
中图分类号: TQ413.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1385-08

Properties and curing kinetics of triglycidylamine epoxy resins

DONG Zilong¹, YU Xiaolong¹, CHEN Zeyuan¹, ZHAO Pujie², WANG Fang¹, ZHU Xinbao^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Anhui Engineering Research Center for Epoxy Resin and Additives, Huangshan 245900, Anhui, China)

Abstract: A trifunctional epoxy resin, *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine triglycidylamine (ADPTGA), was synthesized by a two-step process using *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine (ADPA) and epichlorohydrin (ECH) as raw materials, benzyltriethylammonium chloride (TEBAC) as catalyst, characterized by FTIR and ¹HNMR, and added into bisphenol A epoxy resin (E-51), which was then cured with diaminodiphenylmethane (DDM) as curing agent. The effect of ADPTGA addition (based on the mass of E-51, the same below) on the performance of composite epoxy resin system was evaluated by viscosity determination, storage stability test, mechanical property test, TGA and SEM. And the curing kinetics of E-51/DDM (phr) and ADPTGA/E-51/DDM systems were analyzed by non-isothermal DSC tests. The results showed that the epoxy value of ADPTGA was 0.68 mol/100 g, and the viscosity was 5~6 Pa·s at 25 °C. When the addition amount of ADPTGA was 10%, the cured product (10phr) of ADPTGA/E-51/DDM system exhibited the best performance, with its tensile strength, elongation at break, flexural strength, and impact strength increased by 45.8%, 54.5%, 22.8% and 41.2%, respectively, compared with those of phr, and the glass transition temperature increased by 5.5 °C. The curing process of phr and 10phr were in accordance with the two-parameter autocatalytic (Šesták-Berggren) model, and the rate of temperature increase (5~20 °C/min) showed no influence on the curing process.

Key words: *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine; epichlorohydrin; glycidyl amine epoxy resin; mechanical properties; curing kinetics; building chemicals

收稿日期: 2024-06-26; 定用日期: 2024-07-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240511

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD2200802)

作者简介: 董自龙 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 2276669600@qq.com. 联系人: 朱新宝 (1963—), 男, 教授, E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn.

环氧树脂 (EP) 成本低廉、性能优异, 已被广泛应用于电气绝缘材料、黏合剂、涂料、电子封装和铸造等领域^[1]。然而, 通用型双酚 A 环氧树脂 E-51 往往不具备高模量复合材料的性能和足够的耐热性, 限制了其在高科技领域的应用^[2]。通常, 在环氧树脂体系中掺入阻聚剂、填料、纳米材料等, 是提高环氧树脂综合性能的有效途径。然而, 这些方法通常会增加体系黏度并导致严重的操作问题^[3]。基于树脂结构与性能之间的一般相关性可以发现, 更高的交联密度能够有效地改善树脂的性能。因此, 开发多官能团环氧化物是改善环氧树脂性能最有效的方法之一。其中, 缩水甘油胺环氧树脂因具有多个环氧官能团, 其环氧值较高, 在适宜的温度下可以与酸酐、芳香胺类固化剂形成高度交联的三维网状结构固化物, 此固化物交联密度大、力学性能优异、耐热性好, 能够有效改善双酚 A 型环氧树脂的力学性能和耐热性^[4-6]。

N,N,N',N'-四缩水甘油胺-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (TGDDM) 是多胺类环氧化物的典型代表。自 20 世纪 70 年代以来, TGDDM 作为航空航天纤维增强复合材料的基体, 表现出优越的性能。但是, TGDDM 黏度大, 易自交联, 导致其可加工性差, 固化物坚硬、质脆等, 限制了其在某些场合中的应用^[7]。SIDDIQI 等^[8]以 2-(4-氨基苯氧基)乙氧基苯胺乙烷为原料, 合成了一种多官能度缩水甘油胺型环氧树脂, 分别以 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 和 Jeffamine 固化剂固化, 得到两种环氧聚合物, 通过 DSC 和 TGA 对环氧聚合物的热性能进行分析, 结果表明, 缩水甘油胺型环氧树脂是柔性亚甲基段和刚性四官能度环氧树脂的良好结合, 在不损失热性能的同时, 具有良好的可加工性。近年来, *N*-苯基对苯二胺 (ADPA) 因其具有高含氮率和刚性双苯环的结构特点, 在环氧树脂固化剂、橡胶防老剂、石油产品添加剂和阻燃剂等领域发挥出色作用。现有研究^[9-11]已将 *N*-苯基对苯二胺用于环氧树脂的固化, 但其不能单独使用, 往往需要配合酚醛树脂使用, 且固化后的环氧树脂机械强度和耐热性未见明显提升。

本文拟直接以 ADPA、环氧氯丙烷 (ECH) 为

原料, 以苄基三乙基氯化铵 (TEBAC) 为催化剂, 通过工业上简单的开环和闭环两步法制备工艺, 合成了 *N*-苯基对苯二胺三缩水甘油胺 (ADPTGA), 并将其用于环氧树脂 E-51 的改性, 以提高材料的耐热性及力学性能。通过 DSC、TG 等测试方法, 系统研究了 ADPTGA 添加量对 E-51 体系性能的影响, 并拟合体系固化动力学方程。以期为 ADPTGA 工业化生产应用及改性 E-51 环氧树脂提供基础性研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

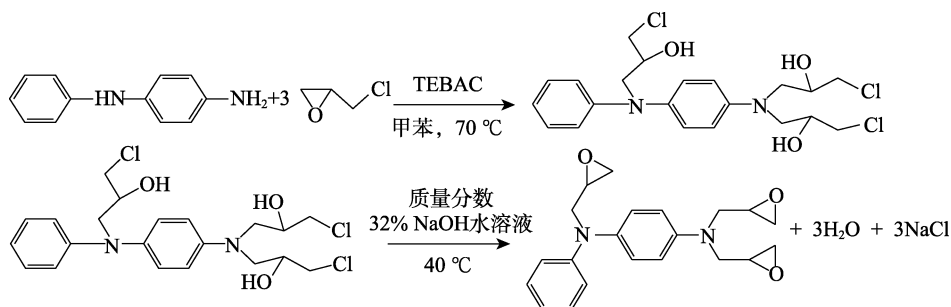
E-51 环氧树脂、ADPA、ECH、无水乙醇、DDM (质量分数 98%), 工业级, 安徽新远科技有限公司; NaOH、甲苯、TEBAC, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AV600 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪 (DSC), 德国 Netzsch 公司; DTG-60AH 型差热热重同步分析仪 (DTG), 日本 Shimadzu 公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; 916Ti-Touch 型自动电位滴定仪, 瑞士 Metrohm 公司; DV2T 型黏度仪, 美国 Brookfield 公司; ETM504C 型微机控制电子万能试验机, 深圳万测试验设备有限公司; PTM7000 型塑料摆锤式冲击试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 两步法合成 ADPTGA

将 46.06 g (0.25 mol) ADPA、150 mL 甲苯、1.20 g TEBAC 催化剂加入到四口烧瓶中, 混合后升温到 70 °C, 待固体 ADPA 全部溶解后, 于 1 h 内滴加 76.31 g (0.83 mol) ECH, 保温反应 4 h; 反应结束后, 将其冷却到 40 °C, 于 1 h 滴加 97.50 g 质量分数 32% 的 NaOH 水溶液, 保温反应 2 h; 反应结束后, 过滤、分液, 取下层有机相加入分液漏斗中水洗至中性, 经减压蒸馏回收溶剂甲苯, 最后得到黑色黏稠状液体 63.80 g, 即 ADPTGA, 产率 72.5%。其反应式如下所示。



经测定, ADPTGA 环氧值为 0.68 mol/100 g, 25 °C 时黏度为 5~6 Pa·s。

1.2.2 固化样条制备

依次称取添加量 0%、5%、10%、15%、20% (以 E-51 环氧树脂质量为基准, 下同) 的 ADPTGA, 与 E-51 环氧树脂配成 ADPTGA/E-51 型环氧树脂体系。以 DDM 为环氧树脂固化剂, 用量分别为 25.3%、26.8%、28.4%、30.0%、31.6% (以 E-51 环氧树脂质量为基准, 下同)。在一次性塑料杯称取所需用量的 DDM 固化剂, 将 DDM 于 100 °C 加热融化成液体, 然后与 ADPTGA/E-51 型环氧树脂混合搅拌, 去除体系气泡。参照 GB/T2567—2008《树脂浇铸体性能试验方法》, 在标准模具中浇铸 ADPTGA/E-51/DDM 树脂制备固化样条。固化温度和时间分别为 100、130、160 °C 各 2 h, 然后冷却至室温, 脱模, 得到不同 ADPTGA 添加量 (0%、5%、10%、15%、20%) 的 ADPTGA/E-51/DDM 体系固化物样条, 分别记为 phr、5phr、10phr、15phr、20phr。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。 ^1H NMR 测试: 氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 25.0 kV。DSC 测试: 取 5~10 mg 样品, 在 N_2 气氛, 温度范围 50~200 °C, 升温速率 5 °C/min 的条件下, 测量样品的玻璃化转变温度 (T_g)。在温度范围 50~300 °C, 升温速率分别为 5、10、15、20 °C/min 条件下测量样品的固化放热峰。DTG 测试: 取 5~10 mg 样品在 N_2 气氛, 温度范围 50~800 °C, 升温速率 10 °C/min 条件下测定。环氧值测定: 参照 GB/T 4612—2008《塑料 环氧化合物 环氧当量的测定》, 采用电位滴定仪测试样品的环氧值。黏度测定: 用黏度仪进行测定, 测定温度 25 °C, 选用 28 号转子。储存稳定性测试: 在 40 °C 下对产品进行热空气老化, 每隔 14 d 对产品的黏度 (25 °C) 进行测定。力学性能测试: 采用微机控制电子万能试验机测定样品的拉伸性能和弯曲性能, 测试速率为 10 mm/min, 测试温度 25 °C。冲击强度测试: 采用塑料摆锤式冲击试验机进行测定, 试样为无缺口试样, 测试温度 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

图 1 为 ADPTGA 和 ADPA 的 FTIR 谱图。

从图 1 可以看出, ADPTGA 谱图中, 2919 cm^{-1} 处为烷基链上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1598 和 1515 cm^{-1} 处为苯环骨架伸缩振动吸收峰, 1373 cm^{-1}

处为 C—N 键的伸缩振动吸收峰, ADPTGA 上原 ADPA 的伯胺、仲胺的特征吸收峰基本消失, 在 1234 cm^{-1} 处出现的新峰对应于 C—O—C 键的不对称伸缩振动, 906 cm^{-1} 处为环氧基的特征吸收峰, 结果表明, 产物 ADPTGA 成功合成。

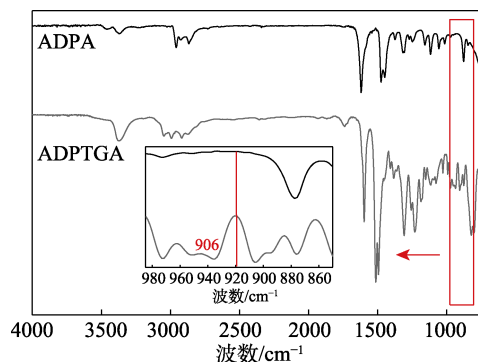


图 1 ADPTGA 和 ADPA 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of ADPA and ADPTGA

图 2 为 ADPTGA 和 ADPA 的 ^1H NMR 谱图。

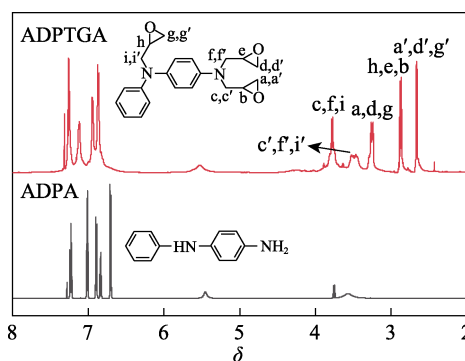


图 2 ADPTGA 和 ADPA 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of ADPA and ADPTGA

从图 2 可以看出, δ 3.74 和 5.43 处峰归属于 ADPA 胺基上的氢。ADPTGA 的 ^1H NMR 谱图中, 胺基特征峰消失, δ 7.14 处峰归属于芳香环上的氢, δ 3.78(c, f, i) 和 3.57(c', f', i') 处峰归属于亚甲基中的氢, δ 2.87(h, b, e) 处归属于环氧基团上次甲基特征氢, δ 3.26(a, d, g) 和 2.60(a', d', g') 处峰代表环氧基团亚甲基特征氢。综合 FTIR 和 ^1H NMR 谱图可知, 本文成功合成了产物 ADPTGA。

2.2 储存稳定性分析

图 3 为 ADPTGA 储存稳定性测试中黏度变化结果。

由于缩水甘油胺型环氧树脂中含有对固化起促进作用的叔胺基团, 易发生自交联反应, 从而导致产品黏度的上升。因此, 评价缩水甘油胺型环氧树脂的一个重要指标是储存稳定性。从图 3 可以看出, 当 ADPTGA 放置 14 d 时, 其黏度仅提升了 5.4% (从

5.55 Pa·s 升到 5.85 Pa·s)。放置 14 d 后, 其黏度继续升高, 第 28 d 时黏度 (6.75 Pa·s) 提升了 21.6%, 这是因为, ADPTGA 发生了自交联反应导致体系黏度增加。随后, 其黏度随放置时间的变化趋于稳定, 第 56 d 时黏度 (7.05 Pa·s) 提升了 27.0%。结果表明, ADPTGA 具有良好的储存稳定性^[12]。

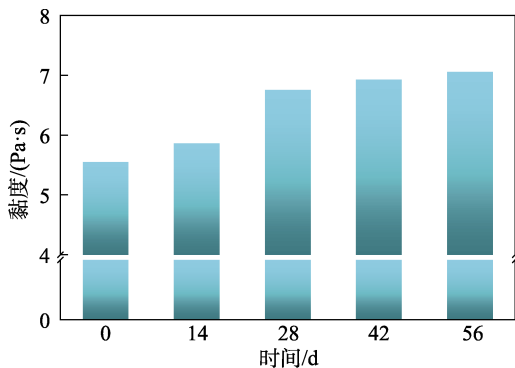


图 3 ADPTGA 黏度随时间的变化

Fig. 3 Variation of viscosity of ADPTGA with time

2.3 DSC 分析

图 4 为 ADPTGA/E-51/DDM 固化物的 DSC 测试结果。

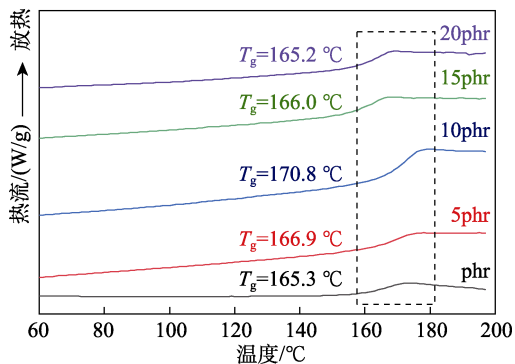


图 4 ADPTGA/E-51/DDM 固化物的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of ADPTGA/E-5/DDM cured product

T_g 是衡量高分子聚合物热学性能的重要特征温度。从图 4 可以看出, 随着 ADPTGA 添加量 (5%~20%) 的增加, ADPTGA/E-51/DDM 固化物的 T_g 呈现先上升后下降的趋势, 当 ADPTGA 添加量为 10% 时, 10phr 的 T_g 最高, 为 170.8 °C, 比 phr 的 165.3 °C 提高了 5.5 °C。这是因为, 加入的 ADPTGA 含有 3 个环氧基团, 环氧值高, 并且以刚性的双苯环结构作为分子骨架, 固化后提高了固化物体系的交联密度, 使体系的 T_g 提升。当 ADPTGA 添加量 >10% 后, 柔性链的增多使体系的交联密度略微降低, 从而导致 T_g 下降, 并且体系内的柔性基团, 如反应中未反应完全的羟基、胺基等数

量增加, 从而导致体系的 T_g 下降^[13]。

2.4 固化动力学分析

图 5 为采用非等温 DSC 对不同 ADPTGA 添加量的 ADPTGA/E-51/DDM 体系的固化测试结果。

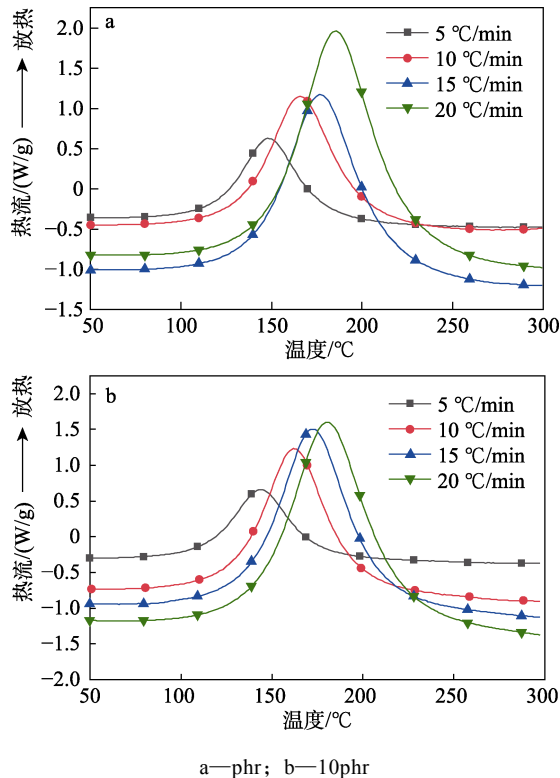


图 5 不同固化体系在不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of different curing systems at different temperature rise rates

了解固化机理和动力学可以为实际应用提供理论指导^[14]。从图 5 可以看出, 所有曲线只呈现单一固化放热峰, 表明 ADPTGA/E-51/DDM 体系为单步反应机制和均匀交联结构。并且随着升温速率 (5、10、15、20 °C/min) 的提高, 固化放热峰向高温方向移动。这是因为, 随着升温速率的提高, 体系没有足够的时间吸收热量以完成固化, 从而出现固化反应放热滞后的现象。

在非等温过程中, 固化反应产生的热量与固化转化率 (α) 成正比, 固化过程的 $d\alpha/dt$ 可由公式 (1) 计算。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \times \frac{1}{\Delta H} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为转化率; t 为固化反应时间, s; $d\alpha/dt$ 为固化反应速率, s^{-1} ; dH/dt 为热流速率, kW; ΔH 为总放热量, kJ; $f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式; k 是由 Arrhenius 方程 [公式 (2)] 表示的随温度变化的反应速率常数。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为热力学温度, K 。

E_a 通过 Kissinger 方程 [公式 (3)] 计算得到。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E_a} \quad (3)$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}C/min$; T_p 为在该升温速率下 DSC 曲线的峰值温度, K 。

图 6 为 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 的回归曲线。根据线性拟合后的直线斜率计算出 phr 和 10phr 的 E_a 分别为 51.70 和 51.03 kJ/mol 。相比 phr, 10phr 体系的活化能略微降低, 这可能是因为, 叔胺基团的引入起到了固化反应促进剂的作用, 从而加速了固化反应的发生, 降低了体系活化能。

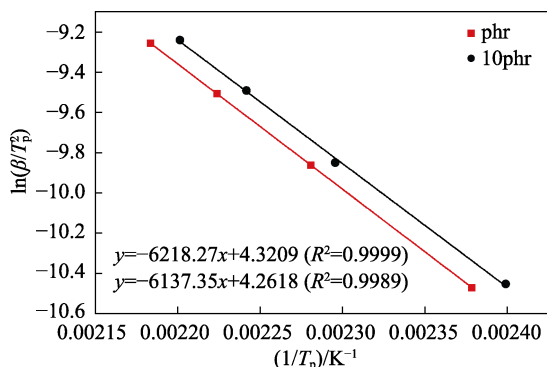


图 6 不同固化体系 $\ln\beta/T_p^2-1/T_p$ 的线性拟合

Fig. 6 Linear fitting of $\ln\beta/T_p^2-1/T_p$ for different curing systems

转化率 (α) 根据公式 (4) 计算。

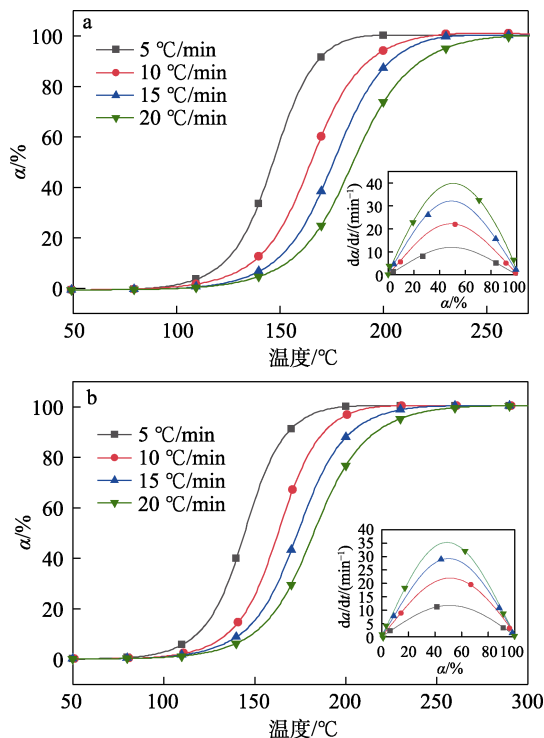
$$\alpha/\% = \Delta H_t / \Delta H \times 100 \quad (4)$$

式中: ΔH_t 为时间为 t 时固化体系的放热量, kJ ; ΔH 为固化反应总放热量, kJ 。

图 7 为不同升温速率 (β) 下转化率 (α) 随温度的变化。从图 7 可以看出, 固化体系分成固化起始阶段、快速固化阶段和固化完成阶段。随着 β 的减小, α 曲线变得更加陡峭。 α 随温度升高而迅速升高, 这与自催化加速反应有关。在固化完成阶段, 活性基团含量降低, 而交联密度增加, T_g 逐渐升高, 导致 α 的增长逐渐变慢。

分别对图 7 中的曲线进行微分处理可得到反应速率 (da/dt) 和转化率 (α) 的关系曲线 (图 7 插图)。从插图中可以看出, da/dt 首先随着 α 的增加而增大, 当 $\alpha=0.5$ 时达到最大值, 然后随着 α 的进一步增大而减小。然而, 不同 ADPTGA 掺杂量对曲线的影响不大, 说明不同的 ADPTGA 掺杂量、不同的升温速率对 ADPTGA/E-51/DDM 体系的固

化动力学影响较小。



a—phr; b—10phr; 插图是 da/dt 与转化率的关系曲线
图 7 转化率与温度的关系曲线

Fig. 7 Conversion rate versus temperature curves

确定合适的动力学模型对于准确描述固化过程至关重要。采用 Málek 方法^[15]选择动力学模型, 可以提供具体的动力学模型并计算模型参数。通过建立 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 函数, 确定具体的动力学模型如下:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp(x) \quad (5)$$

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \pi(x) \cdot \frac{T}{\beta} \quad (6)$$

式中: x 为约化活化能 [$E_a/(RT)$]; T 为热力学温度, K ; $\pi(x)$ 为温度积分表达式, 可以用 SEMUN 和 YANG 导出的四阶有理式^[16]表示。

归一化的 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 函数为确定最合适的动力学模型来计算动力学参数提供有效的参考。将各项数据 [da/dt 、 $E_a/(RT)$ 、 T 、 β] 依次带入到公式 (5) 和 (6) 后进行归一化, 得到的函数曲线如图 8 所示。令 $da/dt-\alpha$ 、 $y(\alpha)$ 、 $z(\alpha)$ 曲线达到最大值时对应的转化率依次记为 α_p 、 α_m 、 α_p^{∞} , 每一组的关系均满足 $\alpha_m < \alpha_p < \alpha_p^{\infty}$, 且 $\alpha_p^{\infty} \neq 0.632$ 。从图 8 中可以清晰地看出, $y(\alpha)$ 、 $z(\alpha)$ 曲线几乎不受 β 的影响, 并且 $y(\alpha)$ 的峰值出现在 $\alpha_m > 0$ 时, 这些特征均表明, 其是以自催化反应主导的固化反应体系, 固化过程不受升温速率 ($5\sim 20^{\circ}C/min$) 影响, 因此, 可使用 Málek 方法的 Šesták-Berggren 模型来描述固化过程。

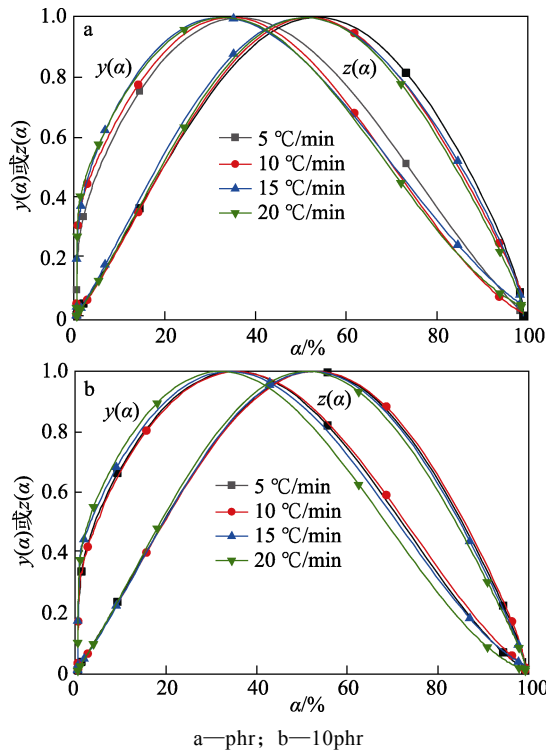


图 8 不同固化速率下的 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 归一化曲线
Fig. 8 Normalised $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ curves at different curing rates

根据 Šesták-Berggren 模型 (简称为 SB 模型), 其反应速率方程如公式 (7) 所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (7)$$

式中: A 为指数前因子; E_a 为表观活化能, kJ/mol; m 为自催化反应的级数; n 是与固化剂反应的级数。

根据 Málek 方法, p 为 m 与 n 的比值, 如公式 (8) 所示。

$$p = \frac{m}{n} \quad (8)$$

因此, 公式 (8) 可转化为公式 (9)。

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] = \ln A + n \ln[\alpha^p (1-\alpha)] \quad (9)$$

根据公式 (9), 对 $\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right]$ - $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ 的线性回归线进行拟合, 如图 9 所示。

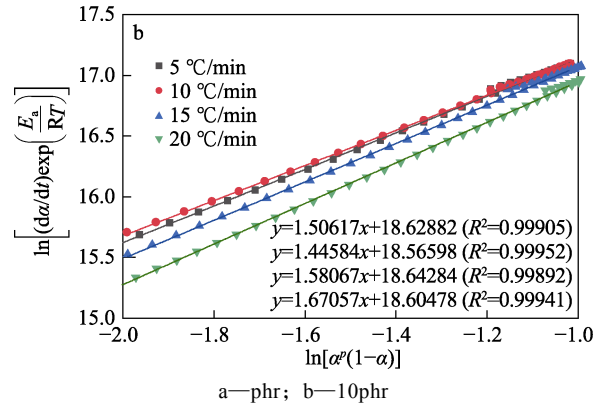
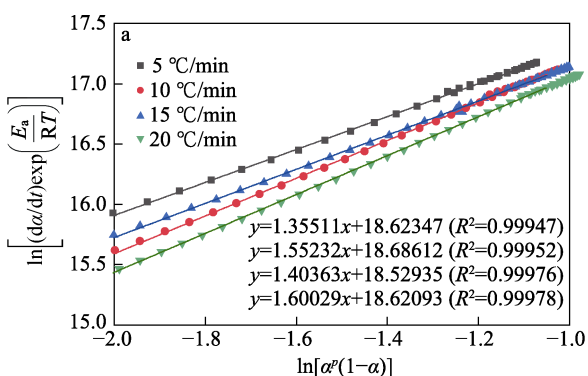


图 9 不同固化体系 $\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right]$ 对 $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ 的线性回归
Fig. 9 Linear regression of $\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right]$ on $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ for different curing systems

通过拟合后的直线斜率 (n) 和截距 ($\ln A$) 可求得 n 和 A , 根据公式 (8) 可以求出 p 、 m , SB 模型对应的动力学方程列于表 1。计算模型拟合曲线与实验值及结果对比如图 10 所示。

表 1 不同固化体系的固化速率方程
Table 1 Curing rate equations for different curing systems

固化体系	固化速率方程
phr	$\frac{d\alpha}{dt} = 1.22 \times 10^8 \exp\left(\frac{-51077}{RT}\right) \alpha^{0.7515} (1-\alpha)^{1.4778}$
10phr	$\frac{d\alpha}{dt} = 1.21 \times 10^8 \exp\left(\frac{-50414}{RT}\right) \alpha^{0.7515} (1-\alpha)^{1.5508}$

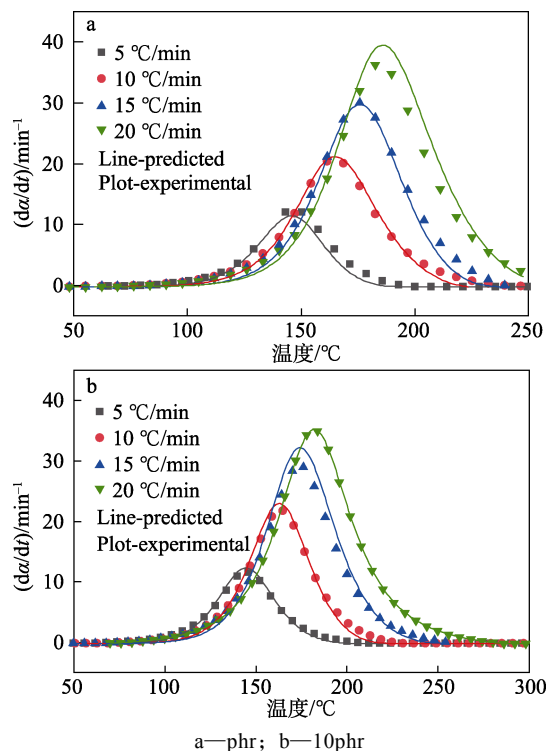
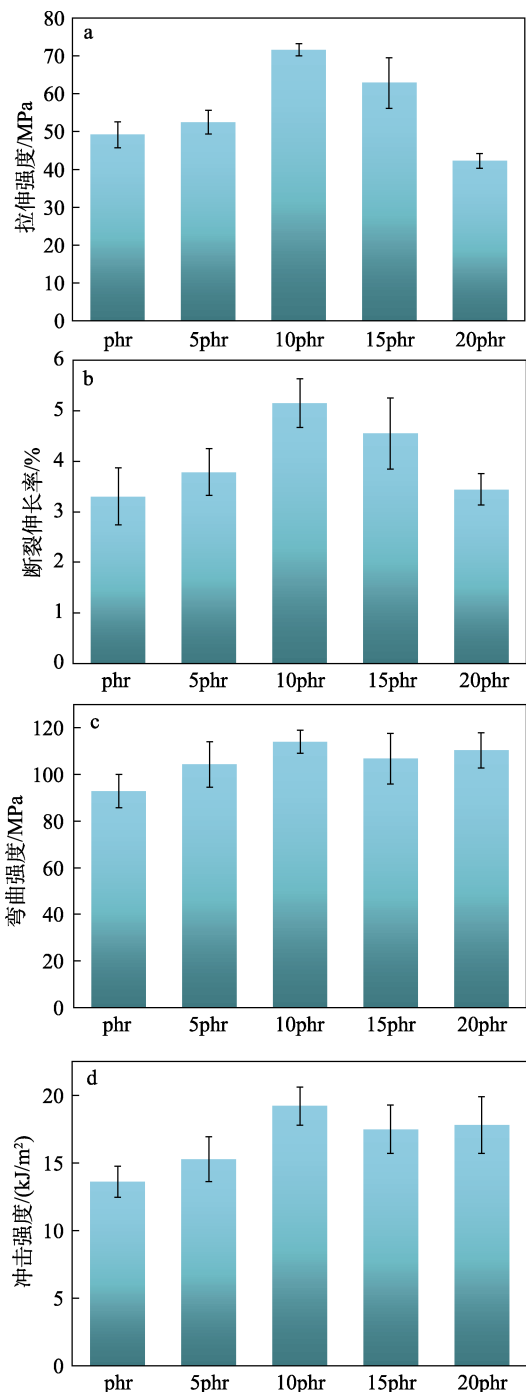


图 10 SB 动力学方程模拟曲线与实验值对比
Fig. 10 Comparison between simulated curves and experimental values of SB kinetic equation

从图 10 可以看出, ADPTGA/E-51/DDM 体系的非等温固化过程可以用双参数自催化模型 (Šesták-Berggren) 准确描述。

2.5 力学性能分析

图 11 为 ADPTGA/E-51/DDM 固化样条的拉伸、弯曲和冲击性能测试结果。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—弯曲强度; d—冲击强度

图 11 ADPTGA/E-51/DDM 固化物的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of ADPTGA/E-51 curing products

从图 11 可以看出, 适量添加 ADPTGA, 可以有效改善环氧树脂 E-51 的力学性能。当 ADPTGA

添加量为 10% 时, 10phr 的拉伸强度 (图 11a)、断裂伸长率 (图 11b) 和弯曲强度 (图 11c) 最大, 其拉伸强度由 phr 的 49.1 MPa 提升到 71.6 MPa, 提升了 45.8%; 断裂伸长率由 phr 的 3.3% 提升到 5.1%, 提升了 54.5%; 弯曲强度由 phr 的 92.9 MPa 提升到了 114.1 MPa, 提升了 22.8%。通常, 材料的刚性越强, 拉伸强度和弯曲强度越高。ADPTGA 分子骨架是以刚性的双苯环结构为主, 且接枝 3 个环氧基团, 环氧当量大, 且固化剂采用刚性的 DDM, 经过高温固化后交联密度高, 刚性增强, 因此拉伸强度和弯曲强度上升。同样地, 刚性结构的引入会引起材料韧性的下降, 从而导致抗冲击强度 (图 11d) 的下降。然而, 10phr 的冲击强度由 phr 的 13.6 kJ/m² 提升到 19.2 kJ/m², 提升了 41.2%, 与同类型航空级材料 TGDDM 相比, 在韧性上更是得到了一定的提升^[16]。这可能是由于, ADPTGA 具有多环氧基团, 和 E-51 结构类似, 能均匀地分散在体系中, 并且体系中存在的未闭环完全的羟基也起到了一定的增韧作用^[17-18]。

2.6 热稳定性分析

图 12 为 phr 和 10phr 的 TG 和 DTG 曲线。从图 12 可以看出, 所有曲线均呈现单步降解趋势, 10phr 固化物 700 °C 时的残炭量为 14.5%, 比 phr 固化物提高了 1.2%。且 10phr 最大分解速率时的温度在 382~386 °C, 相比 phr 固化物略高 2~4 °C, 热稳定性得到了稍许的提升。其原因可能是, 刚性苯环结构的引入不仅大大改善了材料的力学性能 (图 11), 也改善了其热稳定性^[19]。

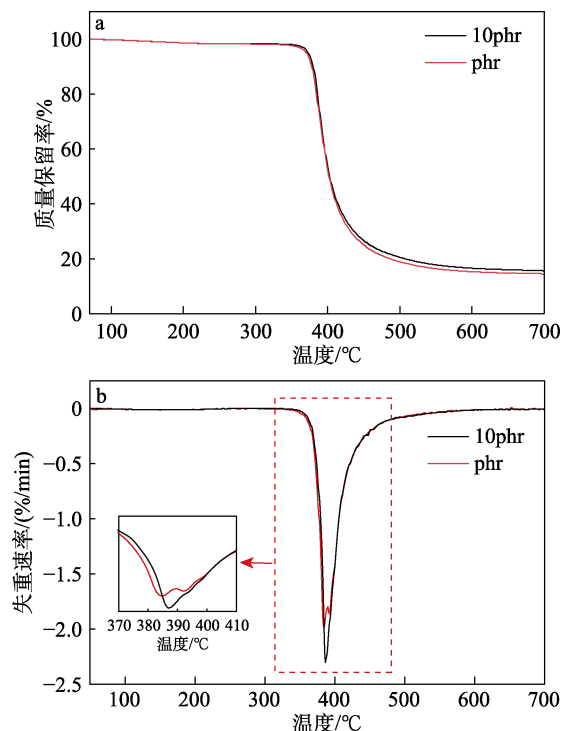
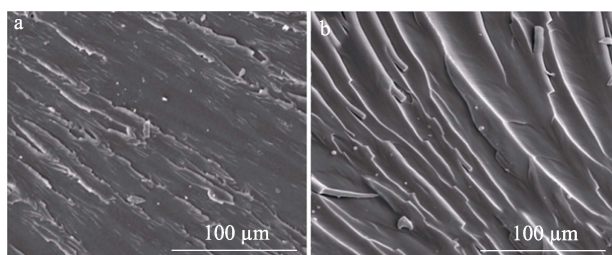


图 12 phr 和 10phr 的 TG (a) 及 DTG (b) 曲线
Fig. 12 TG (a) and DTG (b) curves of phr and 10phr

2.7 断裂面形貌分析

图 13 为 phr 和 10phr 的冲击断裂样条的断裂面 SEM 图。



a—phr; b—10phr

图 13 不同固化体系的固化物冲击样条断裂面 SEM 图
Fig. 13 SEM images of fracture surfaces of impact samples of curing products with different curing systems

从图 13 可以看出, phr 固化物的表面光滑平整, 仅出现少量裂纹, 而 ADPTGA 添加量为 10% 时, 10phr 尽管小部分出现凸棱、定向原丝等韧性断裂特征, 但固化物的断裂面表面总体变得更加光滑, 出现更多光滑、规则的裂纹, 这是典型的刚性断裂的特征。这是因为, 加入适量 ADPTGA 代替 E-51, 提高了复合树脂的交联密度^[20]。因此, 与 phr 树脂相比, 复合树脂的刚性(拉伸强度和弯曲强度)得到增强(图 11)。

3 结论

本文以 ADPA、ECH 为原料, 通过工业常用两步法成功制备了环氧树脂 ADPTGA。将 ADPTGA 添加到 E-51 中, 以 DDM 为固化剂, 制得固化物样条, 研究其固化性能。

(1) ADPTGA 环氧值为 0.68 mol/100 g, 25 °C 时黏度为 5~6 Pa·s。

(2) 适当 ADPTGA 添加量能显著提升环氧树脂的力学性能。当 ADPTGA 添加量为 10% 时, 10phr 的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度比 phr 固化物分别提高了 45.8%、54.5%、22.8%、41.2%; T_g 提升了 5.5 °C。10phr 在不损失优良耐热性和热稳定性的同时, 具有良好的力学性能。

(3) ADPTGA/E-51/DDM 体系的固化过程不受升温速率(5~20 °C/min)影响, 并且可用 Šesták-Berggren 模型准确描述体系固化过程。

参考文献:

[1] YAO T Y, YANG R H, SUN C, *et al.* Pyrolysis kinetics of lignin-based flame retardants containing MOFs structure for epoxy resins[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2699-2699.
[2] UICICH F J, JOUYANDEH M, FASCE D, *et al.* Fluorinated-polyhedral oligomeric silsesquioxane (F-POSS) functionalized halloysite nanotubes (HNTs) as an antifouling additive for epoxy resin[J].

Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 30(3): 727-747.
[3] DE B, KARAK N. Ultralow dielectric, high performing hyperbranched epoxy thermosets: Synthesis, characterization and property evaluation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 35080-35088.
[4] GAO K (高康), XIANG Y L (向艳丽), FANG J B (方建波), *et al.* Structure and properties of fluorinated acrylate polymer microspheres filled epoxy resin coatings[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(8): 66-73.
[5] FENG H Y (冯浩洋), HU J Y (胡靖媛), CHEN Q (陈青), *et al.* Synthesis and properties of degradable and recycled bio-based amine cured epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2577-2584.
[6] XU L, YU L, ZHAO Y S, *et al.* Preparation and research of epoxy modified by carboxyl-terminated polybutylene adipate at room temperature[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(32): 20471-20480.
[7] LIU W S (刘伟帅), WANG J (王建), MIAO R Z (苗瑞珍), *et al.* Molecular dynamics simulations of the cross-linked epoxy resin TGDDM/DDSD[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(5): 109-114.
[8] SIDDIQI M H, SIRAJ A, KHALID N, *et al.* Thermally stable epoxy polymers from new tetraglycidyl amine-based resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(1): 205-214.
[9] LIN J L (林佳莉). Synthesis and characterization of *N,N'*-xylyl-phenylenediamine as rubber anti-aging agent[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2021.
[10] TAO G, CHEN Z R, YANG F, *et al.* Synthesis and applications of a new type of 1,4-diaminophenyltetraglycidyl amine[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2023, 32(4): 513-522.
[11] ACHINTYA R, DHARAM R, KUMAR D, *et al.* Poly(glycidyl amine)-loaded SBA-15 sorbents for CO₂ capture from dilute and ultradilute gas mixtures[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(11): 3137-3147.
[12] WU H (吴海), XIAO J Y (肖加余), XING S L (邢素丽), *et al.* Chemorheological characteristics of high-temperature resistant glycidylamine epoxy[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2016, 33(4): 741-748.
[13] CAO Z L (曹兆林), YAO Y C (姚玉成), TAN J H (谈继淮), *et al.* Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(7): 3224-3231.
[14] YU M, FU Q H, ZHANG T T, *et al.* Properties and curing kinetics of epoxy resin toughened by dimer acid diglycidyl ester[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 699: 1-10.
[15] LIEPA P, JURATE S J, NERINGA L, *et al.* The effect of reactive diluents on curing of epoxy resins and properties of the cured epoxy coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2023, 20(4): 1207-1221.
[16] YAO Y C (姚玉成), CAO Z L (曹兆林), LIU T T (刘坛坛), *et al.* Preparation and curing properties of fatty acid glycidyl esters[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(7): 16-24.
[17] ZHANG F F, ZONG L, BAO F, *et al.* Novel phthalazinone-bearing tetrafunctional epoxy: Synthesis, characterization, and their toughening application for TGDDM system[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(4): 635-644.
[18] LIU T, YONG X, CHEN R S, *et al.* Hyperbranched polyether as an all-purpose epoxy modifier: Controlled synthesis and toughening mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 1188-1198.
[19] LI S (李帅), ZHANG K (张坤), WANG Y G (王义刚), *et al.* Synthesis and application of waterborne hyperbranched epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 611-617.
[20] ZHANG T T, TAN J H, HAN X, *et al.* Novel epoxy-ended hyperbranched polyether derived from xylitol as sustainable tougheners for epoxy resin[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94(2): 107053.