

# 改性松香脂环基环氧树脂的固化反应特性<sup>\*</sup>



孔振武, 黄 煊, 周 浩

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

KONG Z W

**摘 要:** 采用热分析及凝胶时间测定方法研究了以松香为基础的改性脂环基环氧树脂与改性甲基六氢苯酐的固化反应活性; 并通过 FT-IR 光谱定性分析及固化度测定的定量分析方法研究了该环氧树脂与改性液体酸酐体系的固化过程及其反应机理。结果表明, 该环氧树脂与改性液体酸酐的固化反应为放热反应, DSC 测定的反应热焓为 272~ 335 J/g; 环氧树脂与改性液体酸酐体系的凝胶时间与环氧树脂的结构与组成、固化温度及促进剂等因素有关; 固化反应过程及固化机理与促进剂作用下酸酐固化双酚 A 型环氧树脂的反应基本相同。

**关键词:** 松香; 脂环基环氧树脂; 固化反应

中图分类号: TQ351.471; O636.9 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)S0-0029-04

## CHARACTERIZATION OF CURING REACTION OF MODIFIED ROSIN BASED ALICYCLIC EPOXY RESIN

KONG Zhen-wu, HUANG Huan, ZHOU Hao

(*Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China*)

**Abstract** The activity of curing reaction of modified rosin based alicyclic epoxy resin with modified methyl hexahydrophthalic anhydride was investigated by thermal analysis and gelatin time determination. The curing process and reaction mechanism of this epoxy resin/ modified liquid anhydride system were studied by qualitative analysis of FT-IR spectrum and quantitative determination of curing degree. It was shown that curing reaction of this kind of epoxy resin with modified liquid anhydride was an exothermic reaction, and the reaction enthalpy determined by DSC method was 272- 335 J/g. The gelatin time of this epoxy resin with modified liquid anhydride was related to the chemical structure and the composition of epoxy resin, curing temperature and accelerator. The reaction process and curing mechanism were basically identical to the curing reaction of bisphenol A epoxy resin with anhydride in the presence of accelerator.

**Key words:** rosin; alicyclic epoxy resin; curing reaction

松香是一种天然萜烯树脂酸, 我国资源丰富, 价格低廉。松香的稠脂环萜烯化学结构具有优异的刚性、耐热性, 经改性后的稠环结构还具有很好的抗紫外线吸收性能。利用松香及其衍生物可合成许多精细化学品及特种高分子新材料<sup>[1~3]</sup>。

\* 收稿日期: 2004-02-13

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA501A14); 中国林科院科学技术发展基金重点项目(无编号)

作者简介: 孔振武(1965-), 男, 江苏泰兴人, 副研究员, 博士, 从事天然资源的化学利用及环氧树脂高分子材料的基础与应用技术研究。

自20世纪70年代以来,国内外就有饱和脂环基环氧树脂方面的相关报道,部分产品也已在电工电力行业的户外型变压器、互感器及绝缘件中得到应用。自1991年起,中国林科院林产化学工业研究所松脂化学利用研究室开展了以松香衍生物——马来海松酸酐合成环氧树脂的基础性研究工作<sup>[4-6]</sup>。在前期研究的基础上,进一步对以松香为基础的脂环基环氧树脂的合成与改性技术及其应用于户外电气绝缘制品的固化反应特性、固化物性能、耐候性能及真空浇注、APG注射成型技术等作了较为全面的研究。该产品现已在户外型互感器、绝缘件中得到应用并挂网运行多年。

本文主要报道此类环氧树脂与改性甲基六氢苯酐固化反应特性方面的研究工作。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

I型、II型改性脂环基环氧树脂,环氧值0.4~0.49 eq/100 kg, 25℃时粘度1 000~5 000 mPa·s, 中国林科院林产化学工业研究所生产;固化剂是以甲基六氢苯酐(MeHHPA)为基础的改性液体酸酐;促进剂DCT-1、DCT-2,其他试剂均为化学纯。

### 1.2 仪器

日本理学TAS-100型热分析仪;美国NICOLET公司170SX型傅立叶变换红外光谱仪;自制凝胶时间测定仪。

### 1.3 试样制备

按计算比例准确称取一定量的环氧树脂及固化剂,于室温下充分混合均匀备用。

### 1.4 动态DSC分析

精确称取试样3~5 mg,以10℃/min升温速率做DSC分析。

### 1.5 凝胶时间测定

取试样约20 g于长约150 mm、直径10 mm的玻璃试管中并插入铁丝,置于恒温油浴中,开始计时,并不断上下拉动铁丝,直至树脂出现拉丝时停止计时,记下所需时间即为凝胶时间。

### 1.6 固化过程的FT-IR分析

取试样若干份置于100℃烘箱中加热固化,并定时取出固化试样做红外光谱分析。

### 1.7 固化度测定

按上述方法,将100℃下不同固化时间的试样粉碎后精确称取10 g左右,在索氏提取器中以丙酮回流2~3 h,然后取出试样烘干,精确称重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动态DSC分析

由表1动态DSC分析结果表明,改性松香脂环基环氧树脂I型、II型与改性液体酸酐固化反应为放热反应,最高放热时的反应温度约在150℃。固化过程DSC谱图的峰形、反应峰温及放热效应均和国外产品基本一致。

表1 环氧树脂与改性液体酸酐反应的DSC参数

Table 1 DSC parameters of epoxy resins cured with modified liquid anhydride

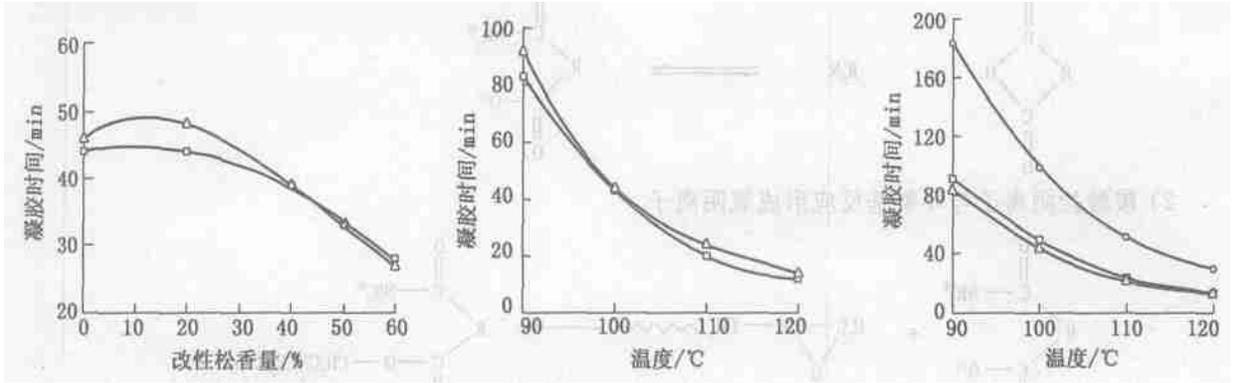
环氧树脂 epoxy resins	起始温度/℃ initial temp.	峰顶温度/℃ peak temp.	终点温度/℃ end temp.	反应热/(J·g <sup>-1</sup> ) reaction enthalpy
I型 type I	48	152	225	277.12
II型 type II	55	153	220	328.67
国外产品 product from abroad	60	151	210	329.92

### 2.2 凝胶时间及其影响因素分析

2.2.1 环氧树脂结构、组成的影响 由图1可见,随反应原料中改性松香含量的增加,所合成环氧树脂与改性液体酸酐固化时凝胶时间缩短,固化反应速度加快。

2.2.2 固化反应温度的影响 对于同一种环氧树脂固化体系, 凝胶时间主要受固化温度控制。由图 2 可见, 随固化温度的升高, 环氧树脂固化速度加快, 凝胶时间缩短。当固化温度达到 120 °C 以上时, 两个系列环氧树脂的凝胶时间均在 20 min 以内, 特别适合于 APG 注塑成型工艺。

2.2.3 促进剂的影响 图 3 为不同促进剂条件下采用改性液体酸酐固化时环氧树脂的凝胶时间随温度变化关系。在同一固化温度下, 添加促进剂后, 固化速度明显加快, 凝胶时间缩短; DCT-1、DCT-2 两种促进剂对固化反应的促进效果基本相同。



促进剂 accelerant: □—DCT-1;      环氧树脂 epoxy resin: □—I 型 type I;      ○—无促进剂 without accelerant;  
 —△—DCT-2                              —△—II 型 type II                              □—DCT-1; —△—DCT-2

图 1 改性松香含量对环氧树脂凝胶时间的影响

图 2 固化温度对环氧树脂凝胶时间的影响

图 3 促进剂对环氧树脂凝胶时间的影响

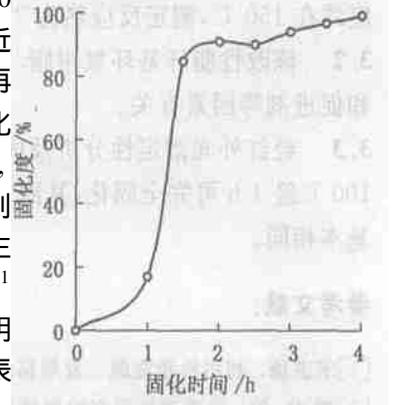
Fig. 1 Effects of modified rosin content on gelation time of epoxy resin

Fig. 2 Effects of curing temp. on the gelation time of epoxy resin

Fig. 3 Effects of accelerator on the gelation time of epoxy resin

### 2.3 环氧树脂与酸酐的固化反应过程

2.3.1 固化反应过程的定性分析——红外光谱分析法 采用 FT-IR 红外光谱对环氧树脂与改性液体酸酐的固化反应进行研究。将环氧树脂与固化剂常温下混合均匀后再在 100 °C 下加热并定时取样做红外光谱分析。由谱图分析结果可见, 反应前试样的红外光谱图在 1850 及 1780  $\text{cm}^{-1}$  位置存在很强的酸酐特征吸收峰, 而在 2500~2800  $\text{cm}^{-1}$  范围内未见羧基吸收峰, 表明固化剂以酸酐状态存在, 未与环氧树脂发生反应; 随着 100 °C 下固化反应进行至 1 h, 红外光谱图中 1850 及 1780  $\text{cm}^{-1}$  位置酸酐特征吸收峰逐渐减弱并消失, 同时 3450  $\text{cm}^{-1}$  附近羟基吸收峰加强, 并出现 2500~2800  $\text{cm}^{-1}$  范围内羧基吸收峰先增强再减弱的现象。红外光谱分析表明, 在固化反应过程中, 首先是酸酐催化开环生成羧酸, 羧酸再与环氧基反应, 同时产生羟基; 在固化反应初期, 酸酐的开环反应速度大于羧基与环氧基的反应速度, 而固化反应进行到一定程度后则以羧基与环氧基的反应为主。在固化时间 1~4.5 h 内, 主要是羧基与环氧基的交联反应, 从红外光谱图中看出 2500~2800  $\text{cm}^{-1}$  范围内羧基的吸收峰逐渐减弱并消失, 而 3450  $\text{cm}^{-1}$  附近羟基吸收峰明显加强; 继续延长固化时间, 红外光谱图中羟基吸收峰强度基本稳定, 表明固化反应基本反应完全。



2.3.2 固化反应过程的定量分析——固化度测定法 在对环氧树脂固化反应过程的定性研究基础上, 进一步通过测定固化度对固化反应程度做了定量分析。

图 4 环氧树脂体系固化度与固化时间的关系

Fig. 4 Relation between curing degree and curing time of epoxy resin system

在固化温度 100 °C 条件下, 对环氧树脂与酸酐固化体系每隔 0.5 h 取样并测定相应的固化度。从图 4 可见, 随固化时间的延长, 反应固化

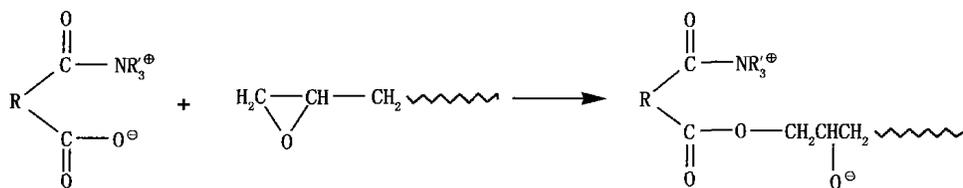
度提高。在固化反应初期的 2 h 内反应速度很快, 固化度迅速提高到 90 %; 继续延长固化时间, 反应速度减缓, 固化度逐渐提高; 达到完全固化约需 4 h。固化度测定结果与红外光谱定性分析结果基本一致。

2.3.3 固化反应机理分析 综合对固化反应过程的定性、定量分析表明, 该环氧树脂体系和普通双酚 A 型环氧树脂与酸酐在促进剂作用下的固化反应方式基本一致<sup>[7]</sup>, 均按以下反应机理进行:

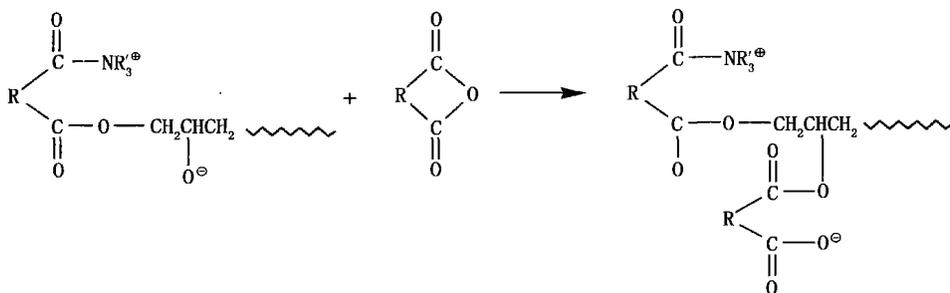
1) 在促进剂作用下, 酸酐开环形成羧酸盐阴离子



2) 羧酸盐阴离子与环氧基反应形成氧阴离子



3) 氧阴离子与其它酸酐反应, 再次形成羧酸盐阴离子



以上反应循环进行, 最终形成交联固化聚合物。

## 3 结论

3.1 由 DSC 分析表明, 该改性脂环基环氧树脂与改性液体酸酐的固化反应为放热反应, 最大放热反应约在 150 °C, 测定反应热为 272~ 335 J/g。

3.2 该改性脂环基环氧树脂/ 改性液体酸酐体系的凝胶时间与环氧树脂的化学结构及组成、固化温度和促进剂等因素有关。

3.3 经红外光谱定性分析及固化度定量分析结果表明, 该环氧树脂与改性液体酸酐在促进剂作用下, 100 °C 经 4 h 可完全固化, 其固化过程及固化机理与促进剂作用下酸酐固化双酚 A 型环氧树脂的反应基本相同。

### 参考文献:

- [1] 宋湛谦. 利用松脂资源 发展精细化工[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 67- 74.
- [2] 刘 峰, 等. 松香改性研究的现状及趋势[J]. 江西化工, 2001, 33(4): 3- 6.
- [3] 孔振武, 夏建陵, 黄 焕. 松香的精细化工利用(II)[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(5): 21- 28.
- [4] 孔振武. 马来海松酸类环氧树脂的合成及其表征[D]. 南京: 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 1994.
- [5] 孔振武, 王定选. 马来海松酸类环氧树脂固化产物性能[J]. 热固性树脂, 1995, 10(2): 25- 29.
- [6] 孔振武, 叶 素, 王定选. 马来海松酸类环氧树脂固化反应表征[J]. 热固性树脂, 1995, 10(3): 48- 53.
- [7] 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.