

# 含芳香酯基液晶基元环氧树脂固化动力学 FTIR 研究

陈立新<sup>1</sup>, 王汝敏<sup>1</sup>, 蓝立文<sup>1</sup>, 徐亚洪<sup>2</sup>, 廖建伟<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学化工系, 陕西 西安 710072; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 应用 DTA 分析研究了含液晶基元的环氧化物—对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚与四种芳香胺类固化剂的固化行为, 选择了 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂。根据环氧树脂自催化固化反应模型和氨基氢等活性假设, 利用傅立叶变换红外光谱法研究了液晶环氧/4,4'-二氨基二苯甲烷体系在 90℃、120℃、140℃ 恒温固化时的动力学行为。结果表明, 在反应程度低于 40% 时, 符合自催化模型。

**关键词:** 液晶环氧; 自催化模型; 固化行为

中图分类号: TB39

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2001)01-0043-04

液晶高分子作为一类优秀的结构材料, 具有强度高, 模量高, 耐高温以及线膨胀系数小等特点, 在航空、航天、电子、化工和医疗等领域获得了重要应用<sup>[1]</sup>。目前该领域的研究已延伸到交联聚合物体系, 其中液晶环氧树脂是最受人青睐的一类。Carfagna<sup>[2~4]</sup>、Ober 和 Jahromi 等三个研究小组在液晶性环氧树脂领域内作了大量的工作, 研究范围覆盖了包括聚合反应条件及反应力学、反应机理探讨, 液晶有序化结构对反应动力学的影响和热固性液晶环氧树脂的物理性质等方面。然而目前的研究还不够系统, 主要问题之一就是如何看待液晶有序对固化过程的影响。当体系出现液晶性有序排列后, 由于聚合物的构象的变化, 反应体系中聚合物的扩散速率将受到影响。当反应为化学反应控制时, 聚合物的扩散速率对动力学影响较小, 而当体系进入扩散反应控制后, 聚合物的扩散速率将显著影响固化反应动力学。液晶有序性不仅会影响固化动力学, 而且会影响产物的结构和性能。

傅立叶变换红外光谱法 (FTIR 法) 是研究环氧树脂固化动力学的最常用的方法之一, 与其它方法相比具有数据获取相对简单的优点, 并与其它方法所得数据有一定的可比性。对所得的数据进行处理可以得到表观反应速率常数, 通过建立化学反应控制动力学模型可以求出化学反应速率常数, 由表观反应速率常数、化学反应速率常数和扩散反应常数之间的关系可计算出扩散反应速率

常数。

本文根据 DTA 分析结果选择了 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 为对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚 (PHBHQ) 的固化剂, 确定了固化工艺。选择 914 $\text{cm}^{-1}$  处的环氧基团特征吸收峰为固化过程标识峰, 830 $\text{cm}^{-1}$  处的苯环骨架振动峰为内标峰, 采用 FTIR 原位测定了 PHBHQ/DDM 体系固化过程, 得到了动力学曲线。

## 1 FTIR 原位测试原理

914 $\text{cm}^{-1}$  处的环氧基团特征吸收峰和 830 $\text{cm}^{-1}$  处的苯环骨架振动峰均符合朗伯-比耳定律:

$$A_{914} = \varepsilon_1 C_1 L_1 \quad A_{830} = \varepsilon_2 C_2 L_2 \quad (1)$$

其中  $\varepsilon$  为吸光系数,  $L$  为样品厚度,  $C$  为基团在样品中的浓度,  $A$  为样品在该波数处的吸光度。由于环氧基团与苯环在同一个样品中, 有  $L_1 = L_2$ ; 由于在反应过程中不出现苯环骨架的变化, 因而苯环的浓度  $C_2$  在反应中保持不变; 在恒温固化过程中,  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  也为常数, 这样:

$$A = A_{914}/A_{830} = \varepsilon_1/(\varepsilon_2 C_2) \cdot C_1 = A_k \cdot C_1 \quad (2)$$

可见环氧基团的相对吸光度  $A$  与其浓度  $C$  成正比。

记  $A_0$  为初始时刻环氧基团的相对吸光度,  $A_t$  为  $t$  时刻的相对吸光度,  $\alpha$  为环氧基团的反应程度, 即环氧树脂的固化度, 可由下式得到:

$$\alpha = (C_0 - C_t)/C_0 = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (3)$$

其中, 环氧基团的初始浓度可在室温得到; 反应起

始时间可以由外推法确定。

## 2 自催化固化反应模型

在环氧树脂固化动力学的研究中<sup>[5-6]</sup>, 普遍采用自催化固化反应模型。其基本假设是: ①氨基氢与环氧基团在没有催化剂存在时的反应速率常数为零; ②氨基氢与环氧基团可以被反应体系中的含活泼氢的杂质催化, 也可以被反应生成的羟基催化, 并且假设催化剂在反应中不被消耗; ③同时不考虑氨基氢的活性差别(即氨基氢等活性假设)。当环氧基团与氨基氢为等摩尔投料时, 可以得到:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= (K_1\alpha + K_2)(1-\alpha)^2 \\ &= K_1(\alpha + B)(1-\alpha)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $K_1$ , 为环氧基团与氨基氢在受到反应生成的羟基催化时的表观反应常数;  $K_2$  为环氧基团与氨基氢受到反应体系中初始催化剂催化时的表观反应速率常数;  $B = K_2/K_1$ ;  $t$  为反应时间。这里,  $K_1$  与  $K_2$  均为相应反应速率常数与某些浓度的乘积。

## 3 实验部分

### 3.1 原料

对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚(PHBHQ): 本实验室合成<sup>[7]</sup>; 4, 4'-二氨基二苯甲烷(DDM): 化学纯, 北京化工厂; 4, 4'-二氨基二苯砜(DDS): 化学纯, 上海试剂厂; 4, 4'-二氨基二苯基双酚 A(DDBA): 工业品, 进口; 4, 4'-二氨基二苯醚(DDE): 化学纯, 西安化学试剂厂。

### 3.2 傅立叶变换红外光谱法

根据环氧单体的环氧当量值, 按等化学计量比称量环氧单体与胺类固化剂。将粉末样品溶于丙酮中, 涂在 KBr 晶片上, 挥发干后, 常温下在 Nicolet 750 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪上扫描得到谱图。之后, 样品从室温迅速升温到指定固化温度, 扫描范围:  $400 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 。

## 4 结果与讨论

### 4.1 固化剂的选择

选择芳香胺为固化剂, 可使固化反应易于控制与研究。我们选择了几种不同的胺类固化剂, 如表 1 所示。

表 1 所用胺类固化剂

Table 1 Amine curing agents used in experiment

Curing agents	Melting point
DDM	90-93
DDS	175-177
DDBA	124-127
DDE	183-186

图 1 为 PHBHQ 分别与四种胺类固化剂混合后的 DSC 谱图。

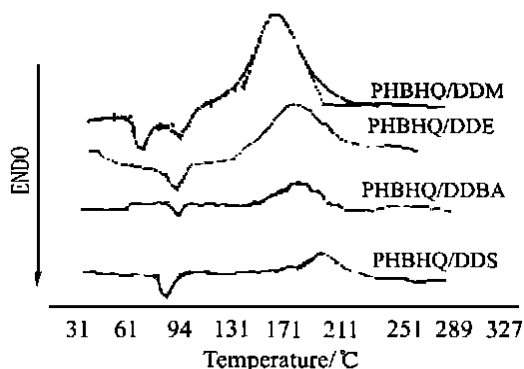


图 1 PHBHQ/二元胺体系的 DTA 图

Fig. 1 DTA graph of PHBHQ/Diamine system

可以看出, 不同的固化剂表现有不同的固化行为。对 PHBHQ/DDM 体系, 环氧单体与固化剂在  $72.8^\circ\text{C}$  出现低共熔物, 并且两者发生反应, 使末端基团极性增强, 显示出液晶态; 第二个吸热峰是在  $95.1^\circ\text{C}$ , 是液晶相向各相同性相转变; 第三个放热峰  $157.2^\circ\text{C}$  是体系交联反应的放热峰。PHBHQ/DDBA 体系在  $100.9^\circ\text{C}$  可形成低共熔体系, 且体系放热温度在  $174.4^\circ\text{C}$ 。在环氧树脂的一般固化温度范围内, 但由于形成低共熔物的温度超出了 PHBHQ 的液晶相变温度 ( $83 \sim 94^\circ\text{C}$ ), 不能确保体系在液晶相变温度范围内固化。PHBHQ/DDS 体系, 环氧单体与固化剂的相容性不是很好, 没有低共熔点, 固化过程将出现非均相的现象; 同时该体系的放热温度很高 ( $206.2^\circ\text{C}$ ), 其固化条件就变得相对苛刻。事实上, DDS 较少单独用作固化剂, 通常都是以较少比例与其它固化剂配合使用。在本实验中, 选择了 PHBHQ/DDM 体系进行研究。

### 4.2 固化动力学

图 2 是 PHBHQ/DDM 体系在  $90^\circ\text{C}$  恒温固化时在不同固化时间的红外光谱图。可以看到它清晰的反应了固化过程环氧基团浓度的变化。同样

方法,得到了 120 °C, 140 °C 两组恒温固化原位红外光谱图, 经过同样的数据处理过程得到了如图 3 所示的三条恒温固化动力学曲线。下面以 90 °C 曲线为例, 对整个处理过程进行说明。

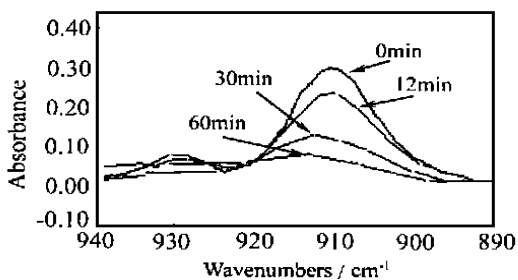


图 2 PHBHQ/DDM 体系在 90 °C 不同固化时间的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectras of PHBHQ/DDM for different time at temperature 90 °C

对图 3 中 90 °C 曲线的多项式进行一次微分, 可以得到反应速率 ( $d\alpha/dt$ )-反应程度 (或时间) 的数量关系, 如图 4 所示。

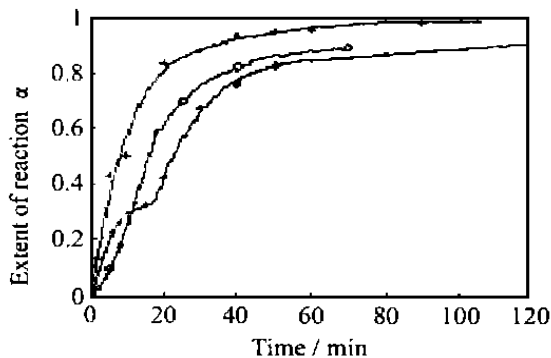


图 3 等温固化的  $\alpha t$  曲线

Fig.3 The relationship between  $\alpha t$  at different reaction temperature

以  $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2$  对  $\alpha$  作图, 在反应程度低于 60% 的情况下, 近似得到一条直线, 由所得直线的斜率与截距可求出  $K_1$ 、 $K_2$  (或 B) 的数值, 如图 5 所示。在比速度曲线上 (图 6), 斜率发生变化的地方, 既  $\alpha$  约为 0.4 时, 曲线符合式 (4)。主要原因是在固化过程中, 随着反应程度的不断增大, 体系粘度增加, 反应基团扩散困难, 使得曲线偏离了直线。

结果表明, 在固化反应初期, 即反应程度在 0.4 以下, PHBHQ/DDM 体系的固化行为的确符合 (4) 式的动力学形式。

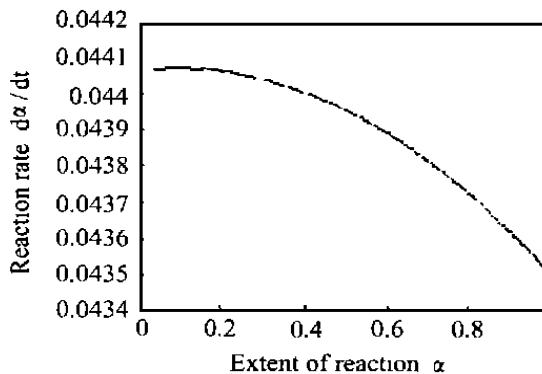


图 4 PHBHQ/DDM 体系 90 °C 等温固化反应速率曲线

Fig.4 The reaction rate of PHBHQ/DDM in the isothermal curing at 90 °C

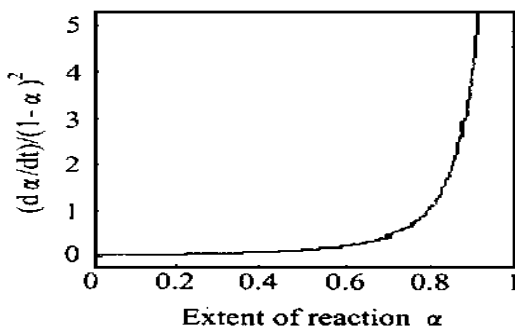


图 5 PHBHQ/DDM 在 90 °C 下等温固化反应速度常数曲线

Fig.5 The reaction rate constant of PHBHQ/DDM in the isothermal curing at 90 °C

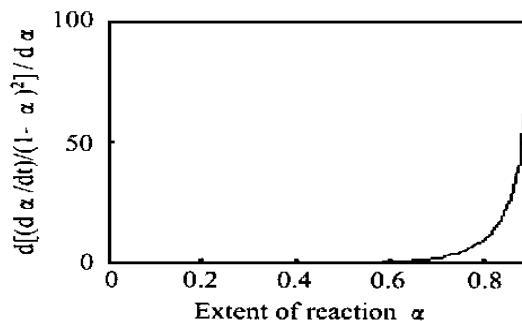


图 6 90 °C 等温固化比速度斜率曲线

Fig.6 The specific reaction rate constant in the isothermal curing at 90 °C

### 5 结论

根据环氧树脂自催化固化反应模型和氨基氢等活性假设, 利用傅立叶变换红外光谱法研究了液晶环氧/4,4'-二氨基二苯甲烷体系在 90 °C、

120 °C、140 °C恒温固化时的动力学行为。结果表明,在反应程度低于 40% 时,符合自催化模型,而反应程度高于 40% 以后,反应主要由基团的扩散控制。

### 参考文献

[1] 李新贵,黄美荣. 液晶高聚物的历史与进展[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, (4): 1- 8.

[2] CAFAGNA C, AMENDOLA E, GIAMBERNI M, et al. Water sorption in a novel liquid crystalline epoxy resin [ J]. Polym Eng Sci, 1995, 35(2): 137- 143.

[3] GIAMBERINI M, AMENDOLA E, CAFAGNA C. Curing of a rigid rod epoxy resin with an aliphatic diacid: An example of a lightly crosslinked liquid crystalline thermoset [ J]. Macromol Rapid Commun, 1995, 16: 97- 105.

[4] AMENDOLA E, CAFAGNA C. Curing reactions of a liquid crystalline epoxy resin based on the diglycidyl ether of 4, 4'-dihydroxy  $\alpha$  methylstilbene [ J]. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 1577- 1591.

[5] WISE C W, COOK W D, GOODWIN A A, et al. Thermoplastic and thermoset main chain liquid crystal polymers prepared from biphenyl mesogen [ J]. Polymer, 1997, 38: 3251- 3261.

[6] SENEN P A, MERCEDES P P, MARTA P P, et al. Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy amine: kinetic questions [ J]. Polymer, 1997, 38: 3795- 3800.

[7] 陈立新, 王汝敏, 蓝立文, 等. 含芳香酯基液晶基元环氧树脂 羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚的合成与表征 [ J]. 西北工业大学学报, 2000, 增刊, 223- 227.

## Curing kinetics of a liquid crystalline epoxy with the aromatic ester mesogen by FTIR

CHEN Lixin<sup>1</sup>, WANG Rurmin<sup>1</sup>, LAN Liwen<sup>1</sup>, LIAO Jiarwei<sup>2</sup>, XU Yāhong<sup>2</sup>

(1. Northw estern Polytechnic University, Xi'an 710072, China; 2. Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** The curing processes of diglycidylether of 4- hydroxyphenyl- 4- hydroxybenzoate (PHBHQ) with four different amine curing agents were studied by means of the DTA. A suitable curing agent, 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) was selected as well. Based on the self- catalyzed curing model of epoxy resin and equal activity of hydrogen amino, the isothermal curing processes of PHBHQ/ DDM liquid system at 90 °C, 120 °C, 140 °C were monitored by Fourier Transform Infra Red Spectrum (FTIR). The result showed that the curing process was accorded with the self- catalyzed curing model when the reaction extent belled 40%.

**Key words:** liquid crystalline epoxy; self catalyzed curing model; curing behavior