

咪唑改性氧化石墨烯对阻燃环氧 固化动力学的促进作用

胡建华^{1,2}, 单继业², 童真²

(1. 中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广州 510070;

2. 华南理工大学材料科学研究所, 广州 510640)

摘要 讨论了添加量为1% (Per hundreds of resin) 的咪唑改性的氧化石墨烯(GO-IPDI-MZ)对磷质量分数为1.5%的环氧树脂体系(1.5P-D-U-EMI)固化的影响. 差示扫描量热法(DSC)研究结果表明, 当GO-IPDI-MZ添加量为1%时不会改变1.5P-D-U-EMI的非等温自催化固化反应特征. 添加1% GO-IPDI-MZ的磷质量分数为1.5%的环氧树脂(1.5P-D-GOM-1)的固化起始温度(T_{onset})和峰顶温度(T_p)均比1.5P-D-U-EMI体系低, 而总的固化热(ΔH)比1.5P-D-U-EMI体系高. 说明GO-IPDI-MZ添加量为1%时, 对环氧体系起到一定的促进固化和共固化作用. 等温DSC分析表明, 在固化反应后期, 体系出现了玻璃化转变现象, 在此阶段, 含扩散控制因子的Kamal模型预测结果与实验结果吻合较好. GO-IPDI-MZ的加入使固化反应相对均匀地进行, 对固化反应会产生促进和共固化作用.

关键词 咪唑改性氧化石墨烯; 阻燃环氧; 固化动力学; 共固化; 差示扫描量热法

中图分类号 O631; O643.1

文献标志码 A

氧化石墨烯作为石墨烯的氧化产物, 其表面含有丰富的含氧基团, 容易分散在水中形成稳定的悬浮液^[1], 但不容易分散到有机溶剂中. 通过化学改性可以改善氧化石墨烯在有机溶剂及有机基体中的分散性, 还可以引入功能性基团, 提高复合材料的模量、强度、阻燃性、玻璃化转变温度及热稳定性等性能. Liu等^[2]发现, 加入0.8%的咪唑改性的氧化石墨烯(G-IMD)对环氧树脂-酸酐固化有非常明显的促进作用, G-IMD填充量为0.4%时, 环氧固化物拉伸强度增加了一倍多. Kim等^[3]将氨基苯甲酸改性的氧化石墨烯作为环氧树脂的共固化剂, 改性后的氧化石墨烯还可以增强环氧树脂的力学性能, 当改性氧化石墨烯添加量为4%时, 复合材料的拉伸强度比纯的环氧树脂要高很多. Wang等^[4]将聚磷酰胺(PPA)改性氧化石墨烯(PPA-g-GNS)用作环氧树脂的新型阻燃剂, 其环氧固化物有较高的氧指数和较低的热释放速率, 比PPA环氧固化物具有更好的阻燃效果; PPA-g-GNS环氧固化物残炭率更高, 是阻燃性能提高的重要原因, 同时PPA-g-GNS环氧固化物比纯环氧固化物和PPA环氧固化物具有更高的拉伸强度. Wang等^[5]将四氧化三钴/氧化石墨烯和二氧化锡/氧化石墨烯2种杂化材料应用于阻燃环氧树脂, 发现加入氧化石墨烯杂化材料的纳米复合材料的热稳定性提高, 热释放速率降低, 燃烧过程中可燃性气体和一氧化碳的释放量都远低于EP固化物.

现有的研究侧重于添加功能化氧化石墨烯来提升环氧树脂复合材料的各种性能. 关于无卤阻燃环氧的研究主要集中在阻燃环氧树脂、阻燃固化剂和纳米阻燃剂的合成及这些阻燃固化物阻燃性能和热分解过程, 很少考察阻燃环氧固化过程动力学, 尤其是对添加了功能化石墨烯的阻燃环氧固化动力学研究更少. 本文研究了咪唑改性氧化石墨烯对含磷1.5%的环氧体系固化动力学的影响.

收稿日期: 2017-01-23. 网络出版日期: 2017-09-05.

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金(批准号: U1201243)和广东省科学院人才资助专项(批准号: 2017GDASCX-0826)资助.

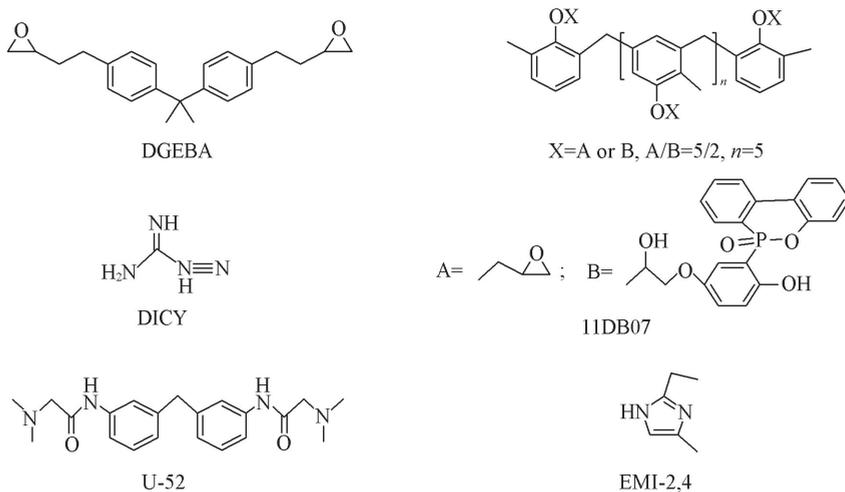
联系人简介: 胡建华, 男, 博士, 助理研究员, 主要从事材料结构与性能研究. E-mail: fox7709@126.com

童真, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理研究. E-mail: mcztong@scut.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂(DGEBA),工业纯,牌号 EPIKOTE 828,环氧当量 170~190 g/mol,荷兰皇家壳牌石油公司;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)改性线性酚醛环氧,牌号 11DB07,磷质量分数为 3.2%,工业品,结构式见文献[6],广东中山台光电子材料股份有限公司;双氰胺(DICY),微粉状,美国 CVC 化学品公司;有机脲类[*N,N'*-(亚甲基二-4,1-亚苯基)二(*N',N'*-二甲基脲)],牌号 U-52,微粉状,美国 CVC 化学品公司;2-乙基-4-甲基咪唑(EMI-2,4),纯度 99%,阿拉丁试剂公司;咪唑改性氧化石墨烯(GO-IPDI-MZ),参照文献[7]方法合成;1.5P-DOPOER 表示磷质量分数为 1.5%的环氧树脂,由 EP828 和 11DB07 按质量比 17:15 均匀混合而成,主要原材料结构式见 Scheme 1.



204 F1 型差示扫描热分析(DSC)仪,德国 Netzsch 公司;209F3 型热重分析(TG)仪,德国 Netzsch 公司,测试温度范围为 40~800 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气气氛.

1.2 实验过程

将 $m(1.5P-DOPOER) : m(DICY) : m(U-52) : m(EMI-2,4) : m(GO-IPDI-MZ) = 100 : 4.5 : 1.5 : 1 : x$ 的体系标记为 1.5P-D-GOM- x . 准确称取各组分,将 1.5P-DOPOER, DICY, U-52 和 GO-IPDI-MZ 混合 30 min,于 40 °C 真空除气泡,加入 EMI-2,4 后混合 5 min,密封后于 -20 °C 冰箱中冷藏备用. 1.5P-D-U-EMI 为未加 GO-IPDI-MZ 的样品,作为对照.

1.3 表征

DSC 测试温度为 20~250 °C,升温速率分别为 2.5, 5, 10 °C/min,干燥高纯氮气,氮气流量 50 mL/min. 考察 130, 140, 150 和 160 °C 时体系等温固化动力学. 先以 40 °C/min 速率迅速升温至预定温度,进行等温测试,当热流曲线平行于水平基线时可认为反应结束. 等温扫描后将样品快速冷却至室温,再以 10 °C/min 的升温速率二次升温至 250 °C,测定残余反应热.

2 结果与讨论

2.1 1.5P-D-GOM- x 的热稳定性分析

图 1(A) 为不同 GO-IPDI-MZ 添加量的环氧固化物的热失重(TGA)及热失重速率(DTG)曲线. 可见体系从 300 °C 左右开始失重,主要热失重处于 350~450 °C 之间,这主要来源于环氧树脂的降解^[8]. 在 800 °C 热分解后,环氧固化物的残炭率为 20% 左右,功能性 GO-IPDI-MZ 加入量对残炭率影响很小. 表明 GO-IPDI-MZ 的加入不影响环氧树脂体系的热稳定性. 仇士龙等^[9]观察到,氧化石墨烯的加入会降低环氧树脂体系的热稳定. GO-IPDI-MZ 的咪唑基团参与了固化反应,以共价键结合在环氧网络中,因而没有降低环氧固化物的热稳定性. 图 1(A) DTG 曲线表明,不同 GO-IPDI-MZ 添加量的环氧固化物都

只有单一的热分解峰,对于 1.5P-D-GOM- x 体系,失重最大峰值主要在 400 °C 左右,GO-IPDI-MZ 的加入也没有改变环氧树脂的热降解历程.表明 GO-IPDI-MZ 表面带有的活性官能团(如咪唑基)参与了固化反应且均匀分散在环氧的网络中.

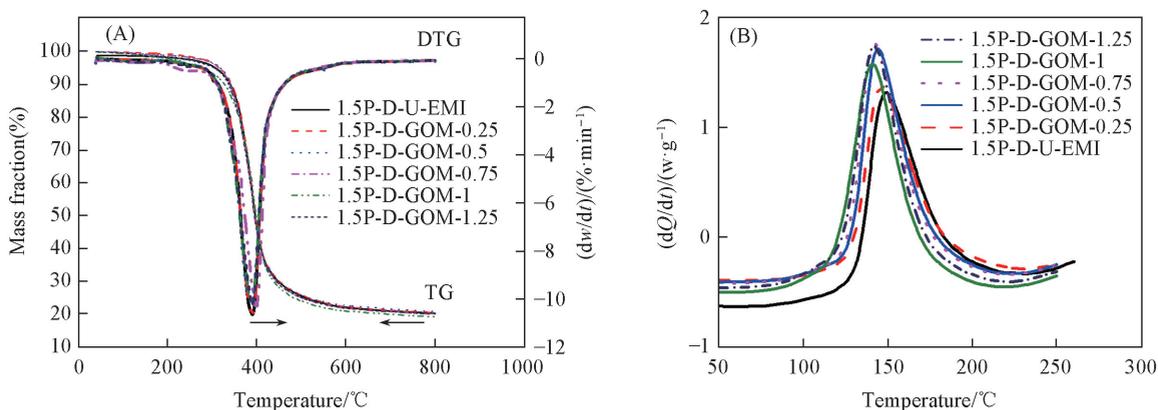


Fig.1 TG and DTG thermograms of 1.5P-D-GOM- x with indicated x (A) and non-isothermal DSC thermograms of curing reaction for 1.5P-D-GOM- x systems(B)

2.2 1.5P-D-GOM- x 体系的非等温固化动力学

GO-IPDI-MZ 由于含有咪唑官能团,可以固化环氧树脂,但单独使用时添加量很高(50 Phr),导致流动性差,因此不能单独作为固化剂使用^[10].在 1.5P-D-U-EMI 体系中加入少量 GO-IPDI-MZ 既能够均匀分散,又可保持其性能.不同 GO-IPDI-MZ 含量的环氧体系在 10 °C/min 升温速率下的非等温固化热流曲线如图 1(B)所示,固化起始温度(T_{onset})、峰顶温度(T_p)、终止温度(T_{end})和总的固化热 ΔH 数据列于表 1.随着 GO-IPDI-MZ 含量增加(不超过 1%时), T_{onset} 、 T_p 和 T_{end} 均降低.当 GO-IPDI-MZ 添加量为 1.25 Phr 时,这些特征温度略有升高,但比 1.5P-D-U-EMI 体系还低. ΔH 值呈相反的变化:随 GO-IPDI-MZ 添加量的增加而增大.可见,GO-IPDI-MZ 能够促进 1.5P-D-U-EMI 体系的固化反应;从固化热 ΔH 值随 GO-IPDI-MZ 添加量的增加而增大来看,还有一定的共固化作用.当 GO-IPDI-MZ 添加量为 1 Phr 时共固化作用达到最高,环氧复合材料的力学性能和导热性能也最佳^[7].这是因为 GO-IPDI-MZ 不仅改善了氧化石墨烯的分散性,而且可作为共固化剂参与固化反应.当 GO-IPDI-MZ 添加量为 1 Phr 时,这 2 个作用达到最佳状态,增强了氧化石墨烯填料与环氧树脂基体的相容性^[7].

Table 1 Parameters from the non-isothermal curing reaction thermograms of 1.5P-D-U-GOM- x (10 °C/min)

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{epoxide})$
1.5P-D-U-EMI	133.3	148.9	179.7	327.9	87.7
1.5P-D-GOM-0.25	130.3	146.0	176.8	331.2	88.8
1.5P-D-GOM-0.5	128.9	143.8	174.5	364.1	97.9
1.5P-D-GOM-0.75	126.9	142.6	173.4	374.0	100.7
1.5P-D-GOM-1	120.2	140.7	167.0	397.7	107.4
1.5P-D-GOM-1.25	124.7	141.5	167.5	390.2	105.5

选择 1.5P-D-GOM-1 体系作固化动力学分析.图 2 给出 1.5P-D-GOM-1 体系和 1.5P-D-U-EMI 体系在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线, T_{onset} 、 T_p 和 ΔH 数据列于表 2.1.5P-D-GOM-1 体系在各升温速率下的 T_{onset} 和 T_p 都比 1.5P-D-U-EMI 体系的低;而 1.5P-D-GOM-1 体系的 ΔH 比 1.5P-D-U-EMI 体系的高,再次说明 GO-IPDI-MZ 确实对环氧体系起到了促进固化和共固化作用.

图 3 给出 1.5P-D-GOM-1 体系和 1.5P-D-U-EMI 体系在不同升温速率下的转化率 α 随固化温度 T 的变化情况.可见 α 随着温度的升高而增大,最后趋向于 1,固化反应完全, α 快速增长同固化体系的自催化作用有关^[11],与文献[6]结果一致.说明 GO-IPDI-MZ 的加入并未改变 1.5P-D-U-EMI 体系非等温固化反应的自催化特性.在固化反应结束前,同一温度下 1.5P-D-GOM-1 体系的 α 比 1.5P-D-U-EMI 体系的要高一些,说明 GO-IPDI-MZ 对环氧非等温固化反应有促进作用.

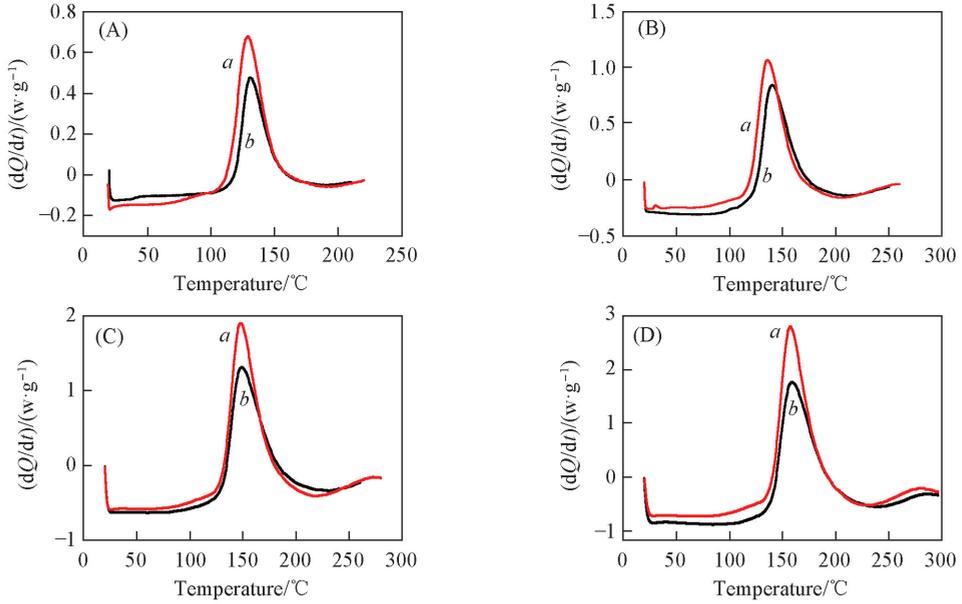


Fig.2 Non-isothermal DSC thermograms at indicated heating rates for the curing reaction of **1. 5P-D-GOM-1(a)** compared with that of **1. 5P-D-U-EMI(b)**

Heating rate/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): (A) 2.5; (B) 5; (C) 10; (D) 15.

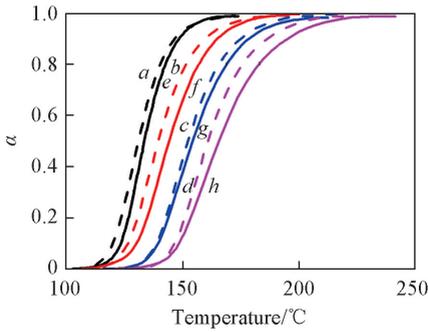


Fig.3 Conversion α of **1. 5P-D-GOM-1 (a—d)** and **1. 5P-D-U-EMI (e—h)** systems plotted as a function of temperature during the non-isothermal curing at indicated heating rates

Heating rate/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): a,e. 2.5; b,f. 5; c,g. 10; d,h. 15.

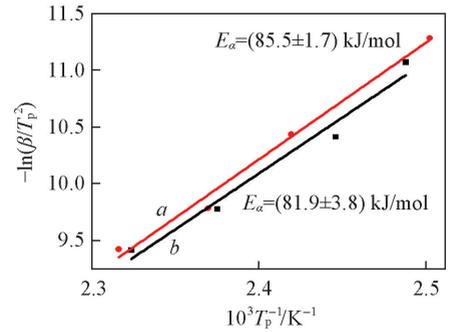


Fig.4 Kissinger plot of $-\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$

a. 1. 5P-D-U-EMI; b. 1. 5P-D-GOM-1.

对于 1. 5P-D-GOM-1 体系，将表 2 的 T_p - β 用 Kissinger 方法关联^[12]，以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图 (图 4)，可得到 1. 5P-D-GOM-1 体系的固化反应活化能 E_a 为 (81.9 ± 3.8) kJ/mol，比 1. 5P-D-U-EMI 体

Table 2 Parameters for the non-isothermal curing reaction thermograms of **1. 5P-D-GOM-1** and **1. 5P-D-U-EMI** systems*

System	$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
1. 5P-D-U-EMI	2.5	119.5	130.9	327.2
	5	125.7	140.2	327.7
	10	133.3	148.9	327.9
	15	142.1	158.6	328.3
1. 5P-D-GOM-1	2.5	114.1	128.8	397.5
	5	120.2	135.7	392.2
	10	132.0	147.9	397.7
	15	140.7	157.2	398.4

* The average $\Delta \bar{H}$ value for 1. 5P-D-U-EMI is 327.8 J/g (88.5 kJ · mol⁻¹ epoxide) and the value for 1. 5-D-GOM-1 is 396.5 J/g (107.1 kJ · mol⁻¹ epoxide).

系的固化活化能(85.5±1.7) kJ/mol 稍低,说明 GO-IPDI-MZ 对环氧非等温固化反应有促进作用.

2.3 1.5P-D-GOM-1 环氧体系等温固化动力学

图 5 给出 1.5P-D-GOM-1 体系的等温固化转化率-时间曲线. 起初转化率随时间急剧增大, 然后增大趋势变慢. 根据对 1.5P-D-U-EMI 体系固化的研究结果可知, 该固化反应为自催化反应, 最终转化率只能达到某个极限值 α_T ($\alpha_T < 1$), 这个极限值由残余反应热和总反应热之比得到^[13](表 3). 在固化反应后期体系出现了玻璃化转变, 形成的交联网络限制了反应活性基团的移动, 固化反应进入扩散控制阶段. 固化温度升高将缩短反应时间, α_T 也随温度的升高而增大. 在同一温度下, 1.5P-D-GOM-1 体系的 α_T 稍微高一些^[13], 这是因为 GO-IPDI-MZ 含有咪唑基团, 参与了环氧树脂的固化反应.

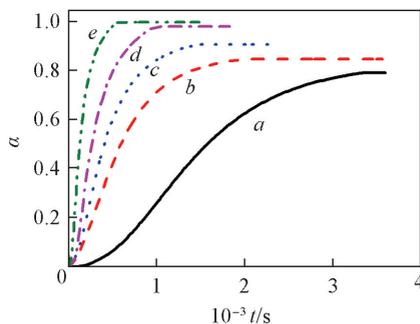


Fig.5 Conversion α for 1.5P-D-GOM-1 as a function of curing time at different isothermal temperatures

Temperature/°C: a. 110; b. 120; c. 130; d. 140; e. 150.

Table 3 Maximum conversion α_T of the isothermal curing for the 1.5P-D-GOM-1 and 1.5P-D-U-EMI systems

System	α_T				
	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
1.5P-D-U-EMI	0.727	0.845	0.906	0.958	0.981
1.5P-D-GOM-1	0.790	0.846	0.907	0.980	0.998

采用 Kamal 模型 [$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$] 和扩散控制的 Kamal 模型^[13]

$\left\{ d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \right\}$ 对 1.5P-D-GOM-1 环氧体系等温固化动力学进行拟合,

动力学参数见表 4. k_1 为非自催化反应速率常数, k_2 为自催化反应速率常数, m 和 n 分别代表非自催化和自催化反应的级数. C 为拟合常数, α_c 代表临界转化率. 图 6 给出用 Kamal 模型和扩散控制因子修正

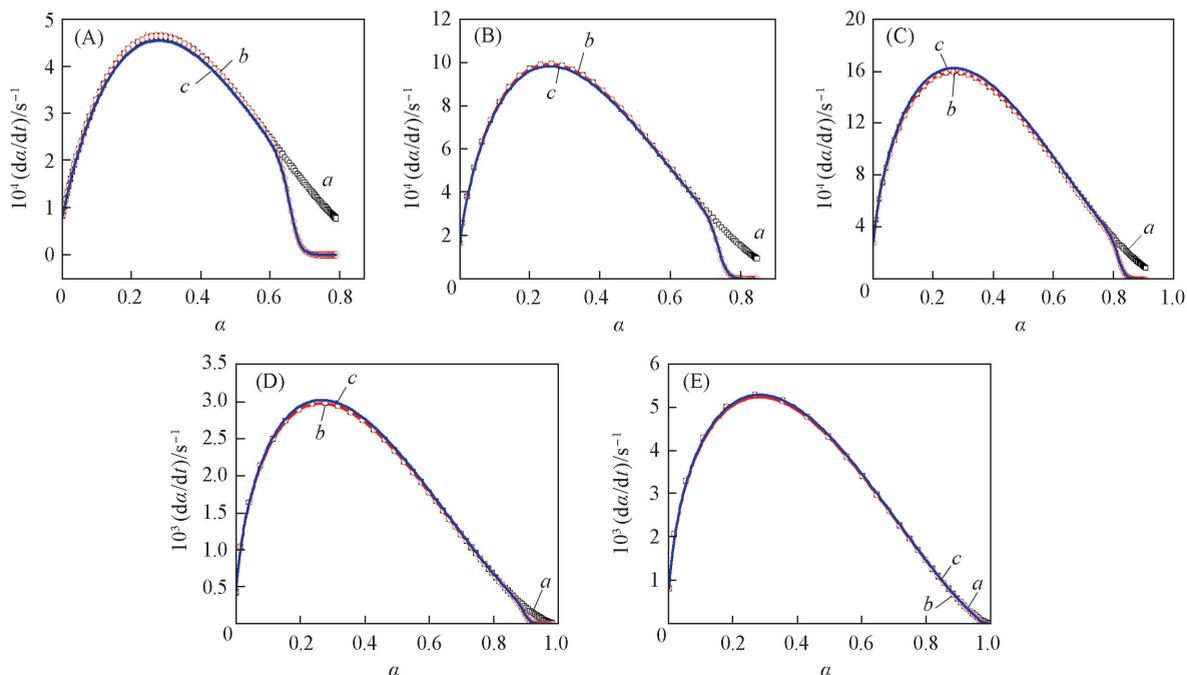


Fig.6 Comparison of Kamal model (a), the diffusion factor modified Kamal model (b) and experimental data (c) for the isothermal curing of 1.5P-D-GOM-1

Temperature of curing/°C: (A)110; (B) 120; (C) 130; (D) 140; (E) 150.

的 Kamal 模型的计算结果与实验得到的固化速率. 在起始阶段, 固化反应由化学反应控制, Kamal 模型拟合结果与实验吻合; 在反应后期, 体系中形成的环氧交联网络发生玻璃化转变, 限制了反应物的移动, 反应进入扩散控制阶段. 此阶段含扩散控制因子的 Kamal 模型的计算结果与实验结果吻合. 固化温度越高, 网络松弛越容易, 反应物越容易移动, 活性基团碰撞机会越大, 扩散控制的影响越小.

Table 4 Kinetic parameters of the autocatalytic model for isothermal curing

$T/^\circ\text{C}$	$10^4 k_1/\text{s}^{-1}$	$10^3 k_2/\text{s}^{-1}$	m	n	α_c	C
110	0.84	2.79	0.918	2.18	0.66	68.2
120	1.65	4.72	0.766	2.04	0.74	76.4
130	2.78	6.65	0.733	1.81	0.82	84.6
140	4.29	11.00	0.658	1.68	0.90	92.3
150	8.10	17.40	0.625	1.49	0.98	104.8

图 7 给出 1.5P-D-GOM-1 体系的 $\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 的关系图^[13], 根据 Arrhenius 方程得到反应活化能 $E_{a1} = (73.9 \pm 1.0) \text{ kJ/mol}$ 和催化活化能 $E_{a2} = (60.7 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A_1 = 1.04 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $A_2 = 5.24 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. $E_{a2} < E_{a1}$, 化学控制的固化动力学表现为自催化特征^[6]. 1.5P-D-GOM-1 体系的 E_{a1} 小于 1.5P-D-U-EMI 体系的 E_{a1} (146.03 kJ/mol)^[14], 再次说明含有咪唑基团的 GO-IPDI-MZ 能够促进环氧的固化反应. 1.5P-D-GOM-1 体系的 E_{a1} 和 E_{a2} 相差不大, 说明 GO-IPDI-MZ 的加入使固化反应相对均匀地进行. 活性官能团(如羧基、环氧基和羰基等)的加入能够促进环氧树脂的开环反应, 研究表明, 带有活性官能团的碳纳米管由于官能团参与反应, 对固化反应会产生影响^[14]. GO-IPDI-MZ 上含有咪唑基团, 因此能够对环氧体系的固化行为产生显著影响.

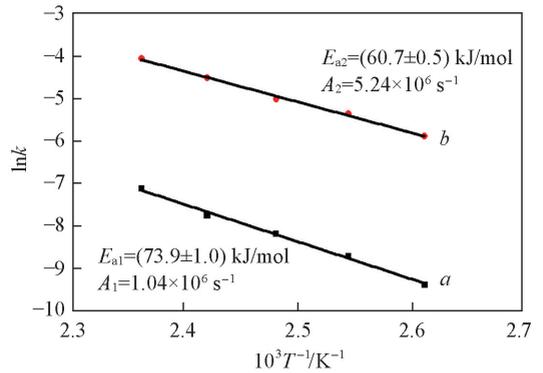


Fig.7 Arrhenius plots of $\ln k_1(a)$ and $\ln k_2(b)$ vs. $1/T$

3 结 论

本文研究了咪唑改性氧化石墨烯(GO-IPDI-MZ)对含磷 1.5%的环氧(1.5P-D-U-EMI)体系固化动力学的影响. 少量 GO-IPDI-MZ 的加入不会改变环氧树脂固化物的热稳定性, 当 GO-IPDI-MZ 用量为 1% 时不改变 1.5P-D-U-EMI 体系非等温固化的自催化反应特征, 但对所研究的环氧体系能起到促进固化和共固化作用. 等温固化动力学研究表明, 在反应起始阶段, 固化反应由化学反应控制, Kamal 模型能够很好地描述实验结果; 在固化反应后期阶段, 环氧形成交联网络限制了反应物的移动, 固化反应进入扩散控制阶段, 此时要用含扩散控制因子的修正 Kamal 模型才能够较好地预测实验结果.

参 考 文 献

- [1] Lef A., He H. Y., Riedl T., Forster M., Klinowski J., *Solid State Ion.*, **1997**, 101, 857—862
- [2] Liu W. S., Koh K. L., Lu J. L., Yang L. P., Phua S. L., Kong J. H., Chen Z., Lu X. H., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 18395—18402
- [3] Kim K. S., Jeon I. Y., Ahn S. N., Kwon Y. D., Baek J. B., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7337—7342
- [4] Wang X., Xing W. Y., Feng X. M., Yu B., Song L., Hu Y., *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 1145—1154
- [5] Wang X., Xing W. Y., Feng X. M., Yu B., Lu H. D., Song L., Hu Y., *Chem. Eng. J.*, **2014**, 250, 214—221
- [6] Hu J. H., Shan J. Y., Wen D. H., Liu X. X., Zhao J. Q., Tong Z., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2014**, 109, 218—225
- [7] Lei L. Q., Shan J. Y., Hu J. H., Liu X. X., Zhao J. Q., Tong Z., *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 128, 161—168
- [8] Li Z., Wang R. G., Young R. J., Deng L. B., Yang F., Hao L. F., Jiao W. C., Liu W. B., *Polymer*, **2013**, 54, 6437—6446
- [9] Qiu S. L., *Studies on the Cure Behaviors of Epoxy/Graphite Oxide (GO) Nanocomposites*, Nanjing University, Nanjing, **2011**(仇士龙. 环氧树脂/氧化石墨烯纳米复合物的固化行为研究, 南京: 南京大学, **2011**)
- [10] Shan J. Y., *Preparation of Imidazole-functionalized Graphene Oxide and the Application in Epoxy Resin*, South China University of Technology, Guangzhou, **2015**(单继业. 咪唑改性氧化石墨烯及其在环氧树脂中的应用, 广州: 华南理工大学, **2015**)

- [11] Kenny J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 51, 761—764
- [12] Zhang C. L., Mu J. X., Yu W. Z., Mi X. Y., Fu T. Z., Pang J. X., Na H., Wu Z. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2004**, 25(10), 1937—1940(张春玲, 牟建新, 于文志, 米新艳, 付铁柱, 庞建勋, 那辉, 吴忠文. 高等学校化学学报, **2004**, 25(10), 1937—1940)
- [13] Hu J. H., Shan J. Y., Zhao J. Q., Tong Z., *Thermochim. Acta*, **2016**, 632, 56—63
- [14] Xie H. F., Liu B. H., Yuan Z. R., Shen J. Y., Cheng R. S., *J. Polym. Sci. Pt. B, Polym. Phys.*, **2004**, 42, 3701—3712

Curing Kinetics of Flame Retardant Epoxy Resin Promoted by Imidazole Grafting Graphene Oxide[†]

HU Jianhua^{1,2*}, SHAN Jiye², TONG Zhen^{2*}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center(Guangzhou), Guangzhou 510070, China;

2. Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract The curing kinetics of a flame-retardant epoxy resin(1.5P-D-U-EMI) containing 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO) with imidazole grafting graphene oxide(GO-IPDI-MZ) was investigated by differential scanning calorimetry. The non-isothermal autocatalysis curing mechanism of 1.5P-D-U-EMI was not changed by adding 1% of GO-IPDI-MZ. T_{onset} and T_p of the flame-retardant epoxy resin with 1 Phr of GO-IPDI-MZ(1.5P-D-GOM-1) were decreased compared with those of 1.5P-D-U-EMI, and the total curing heat ΔH of 1.5P-D-GOM-1 was higher than that of 1.5P-D-U-EMI. 1% of GO-IPDI-MZ plays a catalytic and co-curing action on the epoxy system. The phenomenon of diffusion control was observed at the later stage of isothermal curing, especially at low temperatures. The Kamal-Sourour model modified with diffusion expressed the observed reaction rate curves fairly well. The curing reaction became steady and uniform by introducing GO-IPDI-MZ.

Keywords Imidazole grafting graphene oxide; Flame retardant epoxy; Curing kinetics; Catalytic and co-curing action; Differential scanning calorimetry

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China(No.U1201243) and the Foundation for the Talents of the Guangdong Academy of Sciences, China(No.2017GDASCX-0826).