

含苯并噁唑环氧树脂的合成、固化动力学及热性能

黄慧琳^{1,2}, 周云超², 刘小云²

(1. 上海华谊树脂有限公司, 上海 200241; 2. 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 通过两步法制备了两种含苯并噁唑结构的环氧树脂 DAROH-O 与 HOH-O, 采用红外光谱和核磁共振波谱分析对树脂的结构进行了表征。结果表明, 在使用二氨基二苯基甲烷 (DDM) 为固化剂的情况下, 对 DAROH-O/DDM 体系来说, 采用 Kissinger 法计算得到的表观反应活化能为 176.92 kJ/mol, 采用 Ozawa 法计算得到反应活化能 175.36 kJ/mol。对 HOH-O/DDM 体系来说, 采用 Kissinger 法计算得到的表观反应活化能为 198.45 kJ/mol, 采用 Ozawa 法计算得到的表观反应活化能为 196.15 kJ/mol。热重分析表明这两种环氧树脂固化物的耐热性均要远高于普通双酚 A 环氧树脂/DDM 固化物。固化物的失重过程包括两个阶段, 第一阶段的分解出现在 350~370°C 左右, 第二阶段的分解发生在 600°C 左右, 属于苯并噁唑环的分解。

关键词: 苯并噁唑; 环氧树脂; 耐高温; 固化动力学; 热性能

中图分类号: TB35

文献标志码: A

Synthesis, Curing Kinetics and Thermal Stability of Epoxy Resin Containing Benzoxazole Ring

HUANG Huilin^{1,2}, ZHOU Yunchao², LIU Xiaoyun²

(1. Shanghai Huayi Resins Co. Ltd, Shanghai 200241, China

2. Key Laboratory of Special Functional Polymer Materials and Related Technology of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this work, two kinds of epoxy resin, DAROH-O and HOH-O, which contain benzoxazole ring, were prepared. Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis confirmed that the structure of the synthesized product was consistent with the expected structure. Differential scanning calorimeter (DSC) studies show that the apparent activation energy of the curing reaction by Kissinger method is 176.92 KJ/mol and is 175.36 KJ/mol by the Ozawa method for the DAROH-O/DDM system. For the HOH-O/DDM system, the apparent activation energy obtained is 198.45 KJ/mol and 196.15 KJ/mol, by Kissinger method and Ozawa method, respectively. The thermogravimetric analysis (TGA) shows that the thermostability of two epoxy resins were almost the same. The weight loss process includes two stages: the first weight loss occurs at about 350-370°C, and the second weight loss occurs at about 600°C, which belongs to the decomposition of the benzoxazole ring.

收稿日期: 2018-06-16

作者简介: 黄慧琳(1985-), 女, 硕士生, 上海人, 研究方向为高性能树脂。E-mail: hhl_irene@163.com

通信联系人: 刘小云, E-mail: liuxiaoyun@ecust.edu.cn

Key words: benzoxazole; epoxy resin; high temperature resistant; curing kinetics; thermal stability

环氧树脂具有优异的粘结性能、力学性能、电绝缘性能、化学稳定性等优点,且固化物收缩率低、加工性好、成本低廉,因此被广泛应用于胶黏剂、涂料、功能材料等行业^[1-3]。随着环氧树脂应用领域的扩展,尤其是在航空领域越来越多的应用,对于环氧树脂的耐高温性能也提出了更高的要求,因此最近数年来耐高温环氧树脂的研究成为高性能环氧树脂的研究热点之一^[4]。

目前,提高环氧树脂耐高温性能的方法主要有开发新型环氧基体或固化剂、与耐热聚合物和填料共混共聚等^[3]。从机理上来说所采用的方法主要可以分成两类,一是化学法,即通过分子结构设计,在环氧树脂或固化剂结构中导入耐热性较好的化学结构,如苯环、稠环、酰亚胺、液晶结构等,以改善其整体耐热性;二是物理法,即采用共混、共聚等方法对环氧树脂进行改性,如与热塑性聚合物、有机硅共混等^[5]。

在化学法中,将含有芳杂环耐热结构单元引入到环氧树脂基体化学结构中是最常用的方法之一^[6-10]。这些耐热性基团,尤其是苯环、联苯稠环(萘、蒽、芘等)、酰亚胺等刚性结构可以在提高环氧树脂耐热性的同时,使聚合物骨架结构刚度提高,分子旋转运动受到限制,从而提高环氧树脂的力学性能和耐腐蚀性能等其他性能^[8]。如谭怀山等^[9]合成了一种含联苯结构的环氧树脂,热重分析结果表明其失重 5% 的温度为 360℃, 650℃ 残碳率为 36.87%。李默宇等^[10]制备了一种低粘度的芳香胺类固化剂,用于固化 1,2 环氧环己烷 4,5 二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85),得到了一种含苯环结构的环氧树脂固化物,其 T_g 可达 200℃。

聚苯并噁唑是一种耐高温高性能聚合物,其空气中分解温度高达 600℃,而且力学性能优异。本文采用分子结构设计的方法,首次在环氧树脂单体中引入耐高温高刚性的苯并噁唑结构,从而提高树脂基体耐热性能和力学性能。本文研究采用两步法合成环氧树脂,减少环氧氯丙烷在碱性条件下的水解,使得反应温度容易控制,可获得较高的产率。本文并利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)验证产物组成结构,利用差示扫描量热法(DSC)对合成产物的固化动力学进行探讨研究,通过热重分析方法(TG)对产物的热性能加以分析研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷(BAP),分析纯,4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR),分析纯,常州阳光化工厂;对羟基苯甲酸,多聚磷酸,氢氧化钠,甲苯,均为分析纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司;二氨基二苯基甲烷(DDM),化学纯,购自国药集团化学试剂有限公司;冰乙酸,乙酸酐,四丁基溴化铵,溴化氢(40%),无水乙醇,丙酮,盐酸,环氧氯丙烷,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试及表征

傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR):采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司),测试

范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 利用溴化钾压片或热涂法制备样品。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$): 采用 AVANCE-III 型波谱仪 (德国 BRUKER) 对实验产物进行分析, 用氘代氯仿 (CDCl_3) 作为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为参比物, 扫描频率为 400 MHz 。

差示扫描量热分析 (DSC): 采用美国 Modulated DSC2910 差示扫描量热仪对实验产物进行差示扫描量热分析, 称取 10mg 左右, 放入铝坩锅中, 以 Al_2O_3 为参比物, 通入氮气流, 然后设定温度控制程序, 以 $5, 10, 15, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度对树脂进行升温。

热重分析 (TGA): 采用美国杜邦 951 型号热重分析仪对实验产物进行热重分析, 以 7mg 样品在氮气流速为 $20\text{mL}/\text{min}$, 加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的环境中进行测试, 测试温度区间为室温到 800°C 。

1.3 合成步骤

1.3.1 含噁唑环二酚 (DAR-OH) 的合成 图 1 是由 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐 (DAR) 与对羟基苯甲酸的合成反应方程式, 合成步骤如下: 在氮气保护下, 将 5.00g DAR、 75g PPA 加入到装有搅拌器、温度计及冷凝管的反应瓶中, 搅拌加热至 60°C 时, 加入 6.48g 对羟基苯甲酸。用真空泵将反应装置抽真空, 再关闭抽真空阀门, 通入氮气, 反复进行三次, 确保空气被除尽。反应进行过程中一直通入氮气进行保护。温度上升至 90°C 时, 停止通氮气, 进行抽真空, 除去反应产生的 HCl , 反复多次后至体系稳定, 抽真空 24h , 温度保持在 90°C 左右。抽真空结束后, 继续通氮气, 温度缓慢上升, 每隔 12h 升高 10°C , 最终达到 160°C , 再过 12h 后, 调至 180°C 。约 12h 后, 停止反应。冷却后, 加入蒸馏水于其中进行抽滤, 溶液为黄色。抽滤后以乙醇为抽提液进行抽提, 然后在真空烘箱中烘干, 得褐色粉末 DAR-OH, 产率 86% 。得到的 DAR-OH 的熔点为 101°C 。

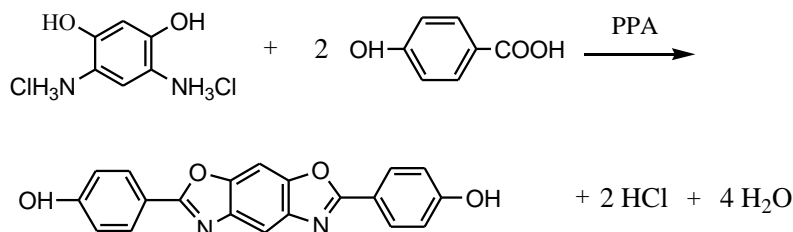


图 1 DAR-OH 的合成

Fig.1 Synthesis of DAR-OH

1.3.2 含噁唑结构环氧树脂 (DAROH-O) 的合成 图 2 是由 DAROH 与环氧氯丙烷合成反应的方程式, 具体实验步骤如下: 在四口烧瓶中加入 DAROH 和环氧氯丙烷 (DAROH 与 ECH 物质的量之比为 $1:10$), 加热至 50°C , 搅拌溶解。然后加入 0.1% 催化剂四丁基溴化铵, 升温至 75°C , 在 N_2 保护下反应 2h 。用恒压漏斗滴加质量浓度为 30% 的 NaOH 水溶液, 控制温度在 $75^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ 之间。反应 4h 后, 减压蒸馏出过量环氧氯丙烷和水。采用 80°C 去离子水洗 $5\sim 6$ 次, 直至水洗液滴加 AgNO_3 无白色沉淀。减压蒸馏出溶剂, 得到淡黄色粉末 DAROH-O, 产率 85% 。

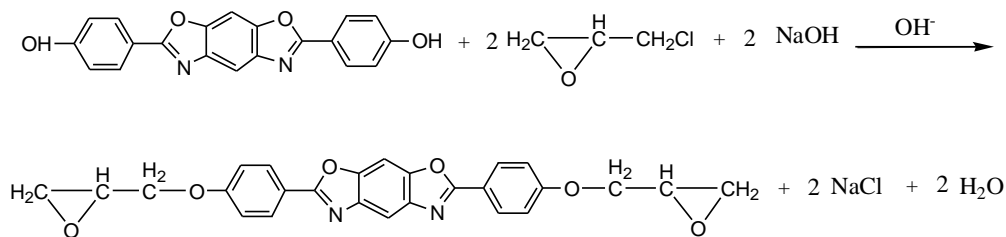


图 2DAROH-O 的合成

Fig.2 Synthesis of DAROH-O

1.3.3 含噁唑环双酚 A 型二酚 (HOH) 的合成 图 3 是由 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷与对羟基苯甲酸的合成反应方程式, 具体实验步骤如下: 在氮气保护下将 5.00gBAP、75gPPA 加入到装有搅拌器、温度计及冷凝管的反应瓶中, 搅拌加热至 60℃时, 加入 5.35g 对羟基苯甲酸。用真空泵将反应装置抽真空, 再关闭抽真空阀门, 通入氮气, 反复进行三次, 确保空气被除尽。反应进行过程中一直通入氮气进行保护。温度上升至 90℃时, 停止通氮气, 进行抽真空, 除去反应产生的 HCl, 反复多次后至体系稳定, 抽真空 24h, 温度保持在 90℃左右。抽真空结束后, 继续通氮气, 温度缓慢上升, 每隔 12h 升高 10℃, 最终达到 160℃, 再过 12h 后, 调至 180℃。约 12h 后, 停止反应。冷却后, 加入蒸馏水于其中进行抽滤, 溶液为黄色。抽滤后用乙醇为抽提液进行抽提, 抽提后将产物放入真空烘箱烘干, 得褐色粉末 HOH, 产率为 88%, 得到的 HOH 的熔点为 97℃。

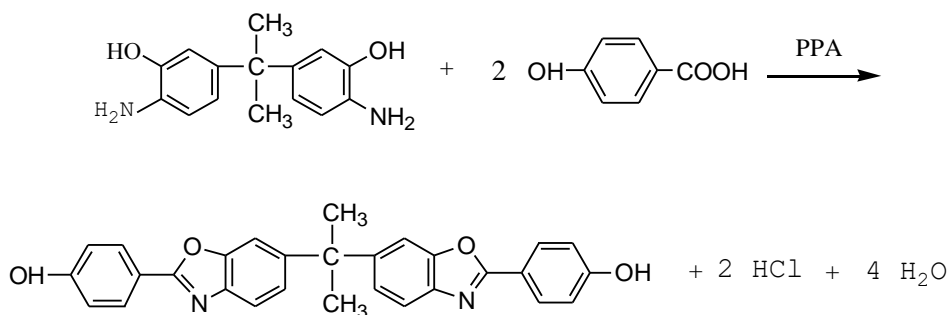


图 3 HOH 的合成

Fig.3 Synthesis of HOH

1.3.4 双酚 A 噁唑结构环氧树脂 (HOH-O) 的合成 图 4 是由 HOH 与环氧氯丙烷合成反应的方程式, 具体实验步骤如下: 首先在四口烧瓶中加入 HOH 和环氧氯丙烷 (HOH 与 ECH 物质的量之比为 1: 10), 加热至 50℃, 搅拌溶解。加入 0.1% 催化剂四丁基溴化铵, 升温至 75℃, 在 N₂ 保护下反应 1.5h。用恒压漏斗滴加质量浓度为 30% 的 NaOH 水溶液, 控制温度在 75~85℃之间。反应 3.5h 后, 减压蒸馏出过量环氧氯丙烷和水。采用 80℃去离子水洗 5~6 次, 直至水洗液滴加 AgNO₃ 无白色沉淀。减压蒸馏出溶剂, 得到淡黄色粉末 HOH-O, 产率 92%。

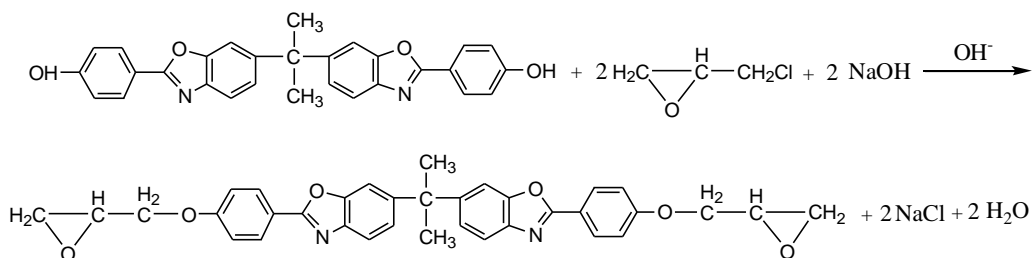


图 4 HOH-O 的合成

Fig.4 Synthesis of HOH-O

1.3.5 环氧值的测量 根据国标 GB/T 4612-2008, 采用红外与化学法联用的方法^[11], 测定环氧值 (mol/100g)。测试结果为 DAROH-O 环氧值为 0.21; HOH-O 环氧值为 0.17。

2 结果与讨论

2.1 树脂化学结构表征

图 5 为合成的含噁唑结构环氧树脂 DAROH-O 与 DAROH 对比的 FT-IR 红外光谱图。从图 5 中可以看出, 两者皆在 1608cm^{-1} 和 989cm^{-1} 处出现了明显的噁唑环吸收峰, 在 1514cm^{-1} 和 1456cm^{-1} 两个峰为苯环的特征吸收峰; 与 DAROH 不同, DAROH-O 在 915cm^{-1} 和 866cm^{-1} 处出现了环氧基团的特征峰, 证明了环氧基团的存在; 而 DAROH 在 3400cm^{-1} 左右出现的明显羟基吸收峰, 在 DAROH-O 中消失, 说明在与环氧氯丙烷的反应中, 羟基参与反应, 并最终被环氧基团所取代, 产物为两端带环氧基团的含噁唑结构环氧树脂。

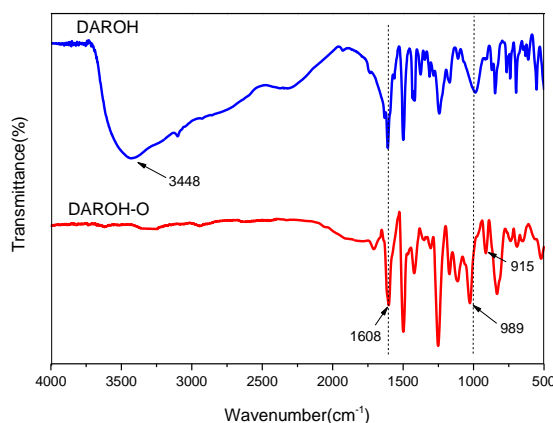


图 5 DAROH-O 和 DAROH 的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR Spectrum of DAROH-O and DAROH

图 6 为合成的含噁唑结构环氧树脂 HOH-O 与中间产物 HOH 的 FTIR 红外光谱对比图。从谱图中可以看出, 两者皆在 1606cm^{-1} 和 992cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰, 这些位置是噁唑环的特征吸收峰, 表明两者的结构中都存在噁唑结构; 与 HOH 不同处在于 3400cm^{-1} 左右原本出现的明显羟基吸收峰消失不见, 说明羟基在与环氧氯丙烷的反应中被反应消耗; 且 DAROH-O 的曲线在 915cm^{-1} 和 866cm^{-1} 处出现了环氧基团的特征峰, 更进一步有力证明了目标产物为带环氧基团的含噁唑结构环氧树脂 HOH-O。

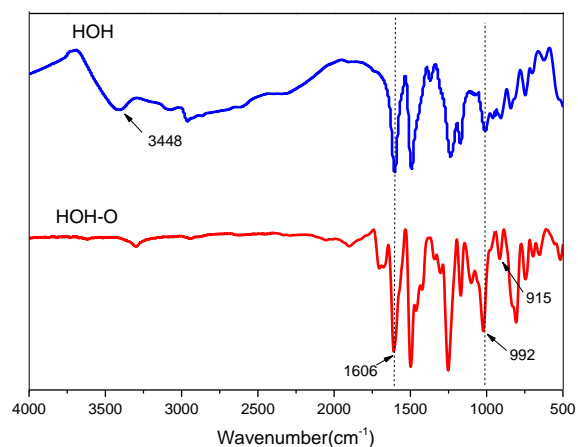


图 6 HOH-O 和 HOH 的 FTIR 图谱

Fig.6 FTIR spectrum HOH-O and HOH

图 7 为 DAROH-O 与 DAROH 的 HNMR 对比图。如图所示，图中 7.1~8.3 处的两个峰为苯环上 H 原子化学位移，其中化学位移向高场移动的 H，是由于更靠近醚键。4.0-4.3 处的峰为 DAROH-O 的亚甲基处的 H 原子的化学位移，3.3 处为叔碳的 H 原子化学位移，由于同碳耦合的作用，环氧基上的亚甲基的 2 个 H 原子也分为两个峰，分别在化学位移 2.7~2.9 处出峰。通过 DAROH-O 的氢谱核磁以及 DAROH 的氢谱对比分析，以及红外图谱信息，确定合成出产物结构符合目标分子式。

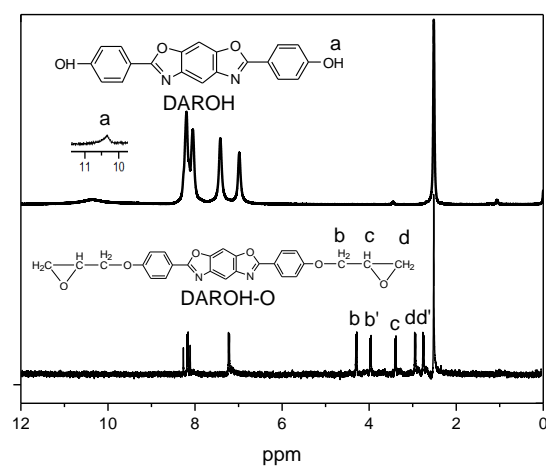


图 7 DAROH-O 的核磁氢谱图谱

Fig.7 ^1H NMR Spectrum of DAROH-O

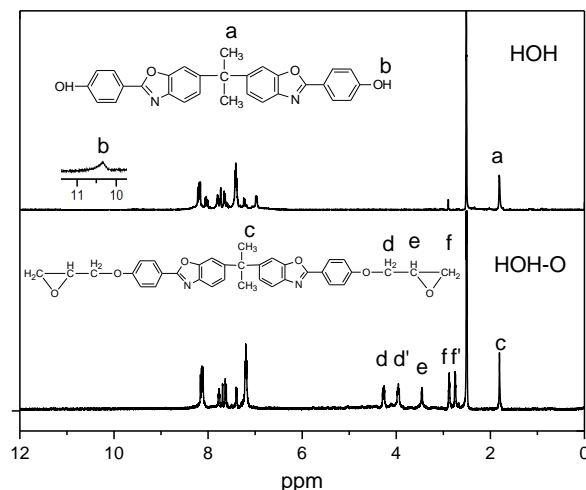


图 8 HOH-O 的核磁氢谱图谱

Fig.8 ^1H -NMR spectrum of HOH-O

图 8 中 3.95~4.25 处的峰为 ECH 上亚甲基处的 H 原子的化学位移; 3.50 处为 ECH 上叔碳的 H 原子化学位移; 而由于同碳耦合的作用, 环氧基上的亚甲基的 2 个 H 原子分为两个峰, 分别在 2.70~2.90 处出峰, 证明了环氧基团的接入; 桥结构的甲基上的氢出峰位置在 1.8 处; 6.90~8.21 处出现的峰为苯环上 H 原子的化学位移, 其中化学位移向高场移动的 H 是由于更靠近醚键而导致。通过氢谱核磁结合红外图谱分析, 确定了合成产物 HOH-O 的分子结构符合目标结构。

2.2 固化特征及固化动力学

为研究树脂的固化反应过程和反应活性, 使用 DDM 为固化剂, 首先对 DAROH-O/DDM 体系进行测试, DAROH-H 与 DDM 物质的量之比为 1:1^[12]。结果如图 9 所示, 升温速率分别为 5、10、15、20°C/min。固化曲线上先出现一个熔融吸热峰, 其后一个环氧固化放热峰。从图 9 的 DSC 曲线可得知, DAROH-O 的熔点为 102°C, 固化热焓 ΔH 为 298.7 J/g⁻¹。

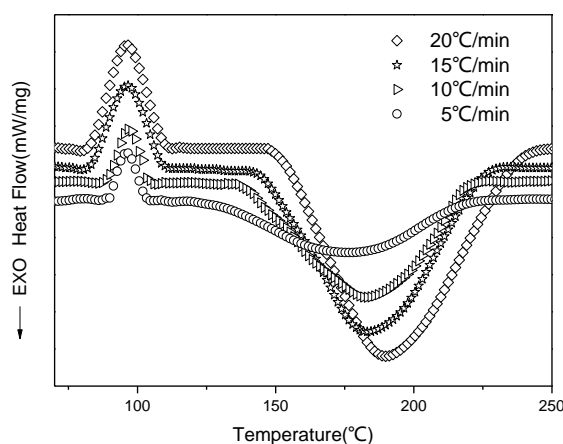


图 9 不同升温速率下 DAROH-O 的 DSC 曲线

Fig.9 DSC Curves of DAROH-O under Different Heating Rate

分析图中不同的升温速率下的动态 DSC 曲线还可以发现, 固化反应的特征温度与升温速率有着密切的关系, 随着升温速率的提高, 体系的固化起始温度、峰值温度以及结束温度均增加。通过对图中不同升温速率的动态 DSC 图进行分析, 得到如表 1 所示的样品在不同升温速率下的 T_i 、 T_p 、 T_f 等参数。

表 1 不同升温速率下 DAROH-O 非等温 DSC 曲线各参数

Table 1 Non-isothermal DSC parameter for different heating rate

β (K/min)	T_p /K	$1/T_p \times 10^{-3}$	$1/T_p^2 \times 10^{-6}$	$\beta/T_p^2 \times 10^{-6}$	$\ln \beta$	$\ln (\beta/T_p^2)$
5	448.26	2.2308	4.976684	24.88342	1.6094379	-10.6013
10	454.36	2.2008	4.843952	48.43952	2.3025851	-9.93519
15	458.36	2.1816	4.759777	71.39665	2.7080502	-9.54726
20	461.16	2.1684	4.702153	94.04306	2.9957323	-9.27176

在非等温固化 DSC 的数据处理中, 常用 Kissinger 方程以及 Crane 方程^[13-16]来处理数据并得到表观活化能、指前因子等固化动力学参数。

Kissinger 方程计算固化反应表观活化能的方程式如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中 β 为线性升温速率, T_p 为峰值温度, A 为指前因子, E 为固化反应表观活化能, R 为气体常数^[17]。

根据 Kissinger 方程, 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图进行拟合, 得到如下图 10 所示的结果。拟合方程为 $Y=36.878-21.278X$ 。线性回归系数 R^2 为 0.99921。根据斜率可以计算出表观活化能为 176.92 kJ/mol。根据截距, 计算出频率因子 $\ln A$ 为 39.9357。

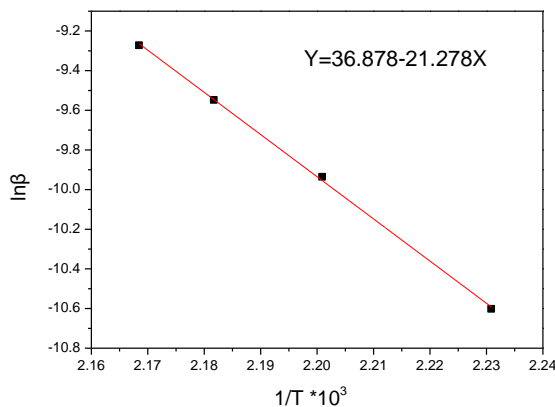


图 10 DAROH-O 的 Kissinger 拟合曲线

Fig.10 Kissinger fitting curve of DAROH-O

Ozawa 方法假设不同升温速率的峰值温度转变程度是衡定的, 它可以表示为:

$$\ln \beta = -1.052 \frac{E}{RT_p} + C \quad (2)$$

式中, C 是一个常数, 其他的参数与前面的描述相同。 E 能够根据 $\ln \beta$ 和 $1/T_p$ 拟合直线的斜率得到。图 11 显示了 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 的关系曲线。拟合方程为 $Y=51.1165-22.1877X$ 。线性回归系数 R^2 为 0.99928。根据斜率, 可以计算出表观活化能 E 为 175.36 kJ/mol。

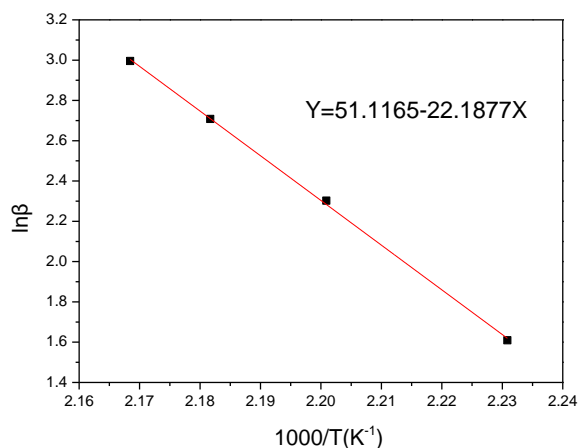


图 11 DAROH-O 的 Ozawa 拟合曲线

Fig.11 Ozawa fitting curve of DAROH-O

同样, 对 HOH-O/DDM 体系进行测试, HOH-O 与 DDM 物质的量之比为 1:1。测试结果见图 12, 升温速率分别为 5、10、15、20°C/min。从图 12 可得知, DAROH-O 的熔点为 99°C, 固化热焓 ΔH 为 241.4 J/g。表 2 为样品在不同升温速率下的 T_i 、 T_p 、 T_f 等参数。

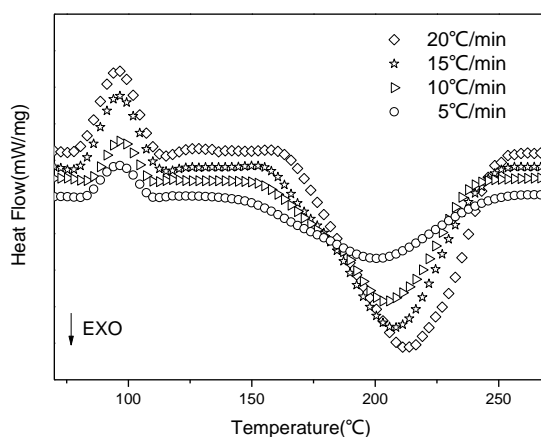


图 12 不同升温速率下 HOH-O 的 DSC 曲线

Fig.12 DSC Curves of HOH-O under Different Heating Rate

表 2 不同升温速率下 HOH-O 非等温 DSC 曲线各参数

Table 2 Non-isothermal DSC parameter for different heating rate

$B/(K \cdot \min^{-1})$	T_p/K	$1/T_p \times 10^{-3}$	$1/T_p^2 \times 10^{-6}$	$\beta/T_p^2 \times 10^{-6}$	$\ln \beta$	$\ln (\beta/T_p^2)$
5	473.26	2.113003	4.464783	22.32392	1.6094379	-10.7099
10	480.06	2.083049	4.339193	43.39193	2.3025851	-10.0452
15	483.06	2.070215	4.285464	64.28196	2.7080502	-9.65223
20	486.16	2.056988	4.230986	84.61971	2.9957323	-9.37734

同样, 首先用 Kissinger 方法计算活化能, $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图拟合得如图 13 所示一条直线。拟合方程为 $Y=39.7206-23.8681X$ 。线性回归系数 R^2 为 0.9941。根据斜率, 可以计算出表观活化能为 198.45kJ/mol。根据截距, 计算出频率因子 $\ln A$ 为 42.89。

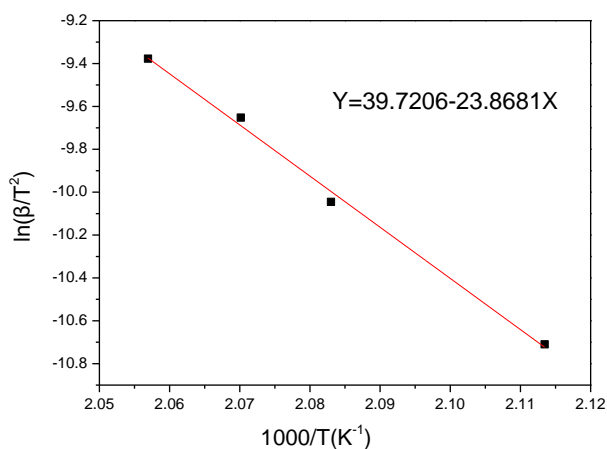


图 13 HOH-O 的 Kissinger 拟合曲线

Fig.13 Kissinger fitting curve of HOH-O

用 Ozawa 方法以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图拟合得直线, 结果如图 14 所示。拟合方程为 $Y=54.0477-24.8182X$ 。线性回归系数 R^2 分别为 0.9946。根据斜率, 可以计算出表观活化能 E 大约为 196.15kJ/mol。

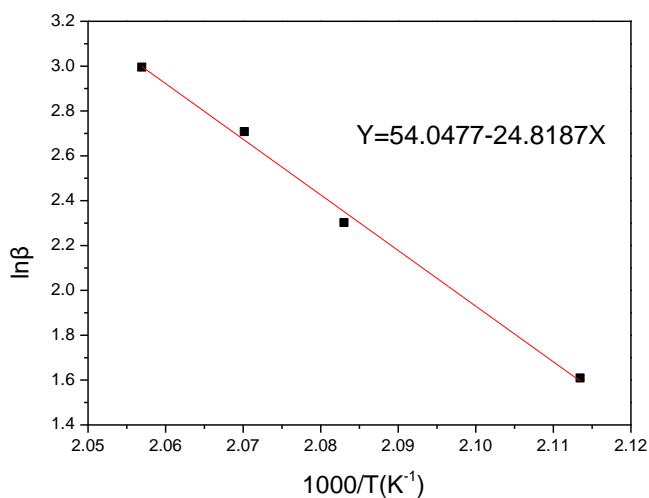


图 14 HOH-O 的 Ozawa 拟合曲线

Fig.14 Ozawa fitting curve of HOH-O

本研究中的 DAROH-O/DDM 和 HOH-O/DDM 体系的固化活化能分别为 175.36kJ/mol 和 196.15kJ/mol, 与传统的 DGEBA 环氧/DDM 体系的固化活化能 74.59 相比要高的多^[18], 这表明 DAROH-O/DDM 和 HOH-O/DDM 体系中基团活动能力较弱。这在 DSC 固化曲线上也有所反应: DAROH-O/DDM 和 HOH-O/DDM 两个体系的固化峰值温度都要远高于 DGEBA/DDM 体系的固化峰值温度 (约 100℃) ^[18]。

2.3 固化物的热稳定性

DAROH-O/DDM 固化物的热重分析结果见图 15, 实线为固化物的热失重曲线, 虚线为固化物的失重速

率微分曲线。由失重曲线可以看出,DAROH-O/DDM 固化物的起始分解温度为 274°C,5% 失重温度为 300.5°C,显示出良好的热稳定性。固化物在 356.7°C 失重速率达到最大值。失重速率曲线峰在 356.7°C 的主失重峰之后,在 580°C 还有一个失重峰,表明 DAROH-O/DDM 固化物的分解可能主要经历了两步。其中,第一步在 350°C 左右,主要是环氧固化物结构的热解,第二步在 580°C 左右的失重则是噁唑结构的热解^[19]。

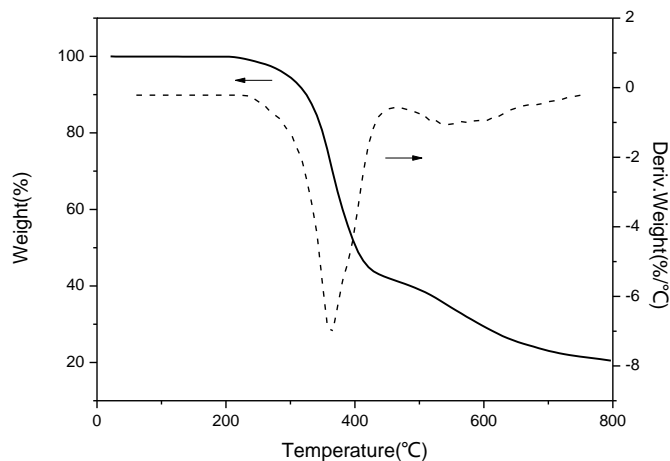


图 15 DAROH-O 的 TGA 曲线

Fig.15 TGA curve of DAROH-O

同样,HOH-O/DDM 固化物的热重分析结果见图 16。实线为 HOH-O 的热失重曲线,虚线为 HOH-O 的失重速率曲线,其 5% 失重温度为 310.2°C。失重速率曲线上也是出现双峰,峰值温度分别为 370.1°C 和 625.3°C。说明 HOH-O/DDM 的失重同样包括两个部分:第一步主要是环氧结构的分解,第二步则是苯并噁唑结构的分解,其分解温度与文献报道一致^[19]。

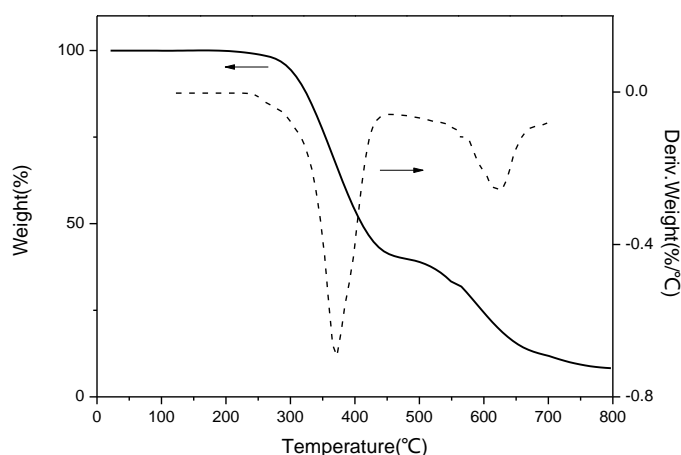


图 16 HOH-O 的 TGA 曲线

Fig.16 TGA curve of HOH-O

与 DAROH-O/DDM 相比,HOH-O/DDM 体系虽然采用双酚 A 型 DAR 引入了甲基,但其固化物的热稳定性与 DAROH-O/DDM 没有太大区别,而后者合成更为容易、产率更高,表明未来 HOH-O 型的环氧树脂可能更有发展潜力。

DGEBA/DDM 体系固化物的热分解温度 ($T_{5\%}$) 在 270°C 以下,而无论 DAROH-O/DDM 体系还是 HOH-

O/DDM 体系, 其固化物 $T_{5\%}$ 都超过了 300°C , 且在 500°C 下仍然保有 40%~45% 的质量, 说明其热稳定性要远高于普通的环氧树脂, 有望用于耐高温的应用中^[20]。

3 结论

通过 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷 (BAP) 和 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐 (DAR) 分别与对羟基苯甲酸反应, 制备出中间产物含噁唑结构二酚 (DAROH 与 HOH); 中间产物经与环氧氯丙烷在碱性条件下, 以四丁基溴化铵催化剂反应合成最终目标产物含噁唑结构环氧 DAROH-O 与 HOH-O, 并采用红外光谱和核磁共振波谱分析, 对合成产物的结构进行了表征。

使用 DDM 为固化剂, 对产物动力学进行了研究。对 DAROH-O/DDM 体系, 采用 Kissinger 方程拟合计算得到的表观反应活化能为 176.92kJ/mol , Ozawa 方程拟合计算得到反应活化能为 175.36kJ/mol 。对 HOH-O/DDM 体系, 采用 Kissinger 方程拟合计算得到的表观反应活化能为 198.45kJ/mol , 采用 Ozawa 方程拟合计算得到的表观反应活化能为 196.15kJ/mol 。

热重分析表明两种环氧树脂固化物的耐热性差别不大, 其失重过程包括两个阶段, 第一阶段主要是环氧结构的分解, 最快分解速度出现在 $350\sim 370^{\circ}\text{C}$ 左右; 第二阶段则是苯并噁唑结构的分解, 发生在 600°C 左右。

参考文献:

- [1] 孙曼灵, 吴良义. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 4-8.
- [2] 张鸿飞, 张德震, 吕幸辉, 等. 聚氨酯改性三官能团环氧树脂的性能[J]. 功能高分子学报, 2015, (2): 207-213.
- [3] 于越, 黄凤春, 张浩, 等. 耐高温环氧树脂改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2017(7): 54-58.
- [4] 徐佳佳. 耐高温环氧树脂研究进展[J]. 化工管理, 2017(28): 78-78.
- [5] 刘晓蓓, 王晓洁, 惠雪梅. 耐高温环氧树脂研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(3): 118-121.
- [6] 李晓丹, 刘向阳, 翟燕, 等. 混合酰亚胺化方法制备 BTDA/ODA 型聚酰亚胺薄膜的聚集态结构的研究[J]. 工程科学与技术, 2010, 42(1): 133-137.
- [7] 孙维林, 卢凤才. 1,4-双[4-(2-氨基-5-苯基)噁唑基]苯及其聚酰亚胺的合成及性能[J]. 高分子学报, 1999(5): 600-605.
- [8] 曾小亮, 刘甲, 熊远钦, 等. 高耐热性环氧树脂的研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28 (6) : 986-990
- [9] 谭怀山, 欧雄燕, 代堂军, 等. 新型含联苯结构环氧树脂的合成与性能 [J]. 化工新型材料, 2008, 36 (11) : 49-50
- [10] 李默宇, 梁胜彪, 孟庆云, 等. 碳纤维湿法缠绕用高模量高韧性环氧树脂基体 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2009 (2) : 72-77
- [11] 尹旭芳. 红外与化学法联用表征双酚 A 型环氧树脂的环氧值[J]. 中国化工贸易, 2017(31): 134.
- [12] 甘芸, 张墩明. 氢化双酚 A 型环氧树脂的固化动力学[J]. 功能高分子学报, 2013, 26(2): 207-211.

- [13] 刘魏魏, 杨克伦, 李桐, 等. 纤维缠绕用环氧树脂固化动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(2).
- [14] 何自强, 张惠玲. 环氧树脂/对甲基苯基双胍固化反应动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(12):53-59.
- [15] 钟翔屿, 包建文, 李晔, 等. 改性氰酸酯树脂反应动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(12):38-42.
- [16] 王权. 新型潜伏性环氧固化剂的合成及其固化性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [17] 王维, 钟保元, 漆宗能. 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油基环氧与 4,4'-二氨基二苯甲烷固化反应研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1989 (9) :17-23.
- [18] 张道洪, 陈玉坤, 蒋世宝, 等. 超支化环氧/双酚 A 环氧杂化树脂的固化反应动力学[J]. 石油化工, 2006(35):250-254.
- [19] 宋皖, 王彦, 于俊荣, 等. 含支化结构低介电聚苯并噁唑的制备及性能[J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2017, 43(1):1-8.
- [20] 李鸿岩, 刘宁, 费明, 等. 双马来酰亚胺改性环氧/二氨基二苯甲烷固化体系的性能研究[J]. 绝缘材料, 2012(45):46-50.