

1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐与环氧树脂 E-51 的固化工艺*

苏泽^{1,3}, 白金虎², 吴琼³, 刘龙^{2†}, 张延强^{2,3†}

(1 郑州大学 河南先进技术研究院, 郑州 450001; 2 中国科学院过程工程研究所 中国科学院粉体材料技术重点实验室, 北京 100190;

3 郑州中科新兴产业技术研究院, 郑州 450000)

(2022 年 3 月 28 日收稿; 2022 年 4 月 29 日收修改稿)

Su Z, Bai J H, Wu Q, et al. Curing process of 1,3-di(2'-aminoethyl)-2-methylimidazolium bromide with epoxy resin E-51[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2024, 41(1): 42-49. DOI:10.7523/j.ucas.2022.049.

摘要 通过咪唑环上的季铵化反应, 制备一种适用于环氧树脂的双氨基咪唑类离子液体固化剂 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐(DAIL)。以环氧树脂 E-51 作为基体树脂, 深入研究 DAIL 作为固化剂的固化工艺条件和固化物的性能。结果表明, DAIL 可作为环氧树脂 E-51 的中温固化剂使用, 二者的最佳质量比为 DAIL:E-51=20:100, 最佳固化温度范围为 74~105 °C, 后固化温度为 162 °C, 固化后的浇注体样条抗拉强度为 159 MPa, 弹性模量为 2 281 MPa, 断裂伸长率为 12.8%, 热分解温度为 424.4 °C。DMA 分析表明 DAIL/E-51 浇注体最大损耗因子 $\tan \delta$ 为 0.56, 玻璃转化温度 θ_g 为 83 °C, 对应的贮存模量 E' 为 290 MPa, 交联密度为 30 149 mol·m⁻³。该结果为高力学性能中温环氧树脂固化剂的使用提供了重要实验依据。

关键词 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐; 环氧树脂; 固化剂; 固化原理; 固化动力学
中图分类号: TB324; TQ323.5 **文献标志码**: A **DOI**: 10.7523/j.ucas.2022.049

Curing process of 1,3-di(2'-aminoethyl)-2-methylimidazolium bromide with epoxy resin E-51

SU Ze^{1,3}, BAI Jinhu², WU Qiong³, LIU Long², ZHANG Yanqiang^{2,3}

(1 Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2 CAS Key Laboratory of Science and Technology on Particle Materials, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100190, China; 3 Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract A diaminoimidazole ionic liquid curing agent, 1,3-di(2'-aminoethyl)-2-methylimidazolium bromide (DAIL) is prepared via quaternization of imidazole rings. With epoxy resin E-51 as matrix resin, the curing process conditions of DAIL as curing agent and the properties of cured products are studied in depth. The results show that DAIL can be used as a medium temperature curing agent for

* 国家自然科学基金(22178359, 21878278)资助

† 通信作者, E-mail: lliu@ipe.ac.cn; yqzhang@ipe.ac.cn

epoxy resins. The optimal ratio of the two is DAIL:E-51=20:100, the optimal curing temperature range is 74~105 °C, and the post-curing temperature is 162 °C. The tensile strength of the cured cast body splines is 159 MPa, the elastic modulus is 2 281 MPa, and the elongation at break is 12.8%, the thermal decomposition temperature is 424.4 °C. DMA analysis shows that the maximum loss factor $\tan\delta$ of the DAIL/E-51 cast body is 0.56, and the glass transition temperature θ_g is 83 °C, the corresponding storage modulus E is 290 MPa, and the crosslinking density is $30\ 149\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. This study provides an important experimental basis for the use of high mechanical properties of medium temperature epoxy resin curing agent.

Keywords 1,3-di (2'-aminoethyl)-2-methylimidazolium bromide; epoxy resin; curing agent; curing principle; curing kinetics

环氧树脂是一种耐腐蚀性强,力学性能良好,便于成型加工的高分子材料,广泛应用于涂料、胶黏剂等领域^[1-3]。环氧树脂本身为热塑性的线型结构,受热易软化,熔融,变成黏稠状或者液态^[4-6]。环氧树脂通常与固化剂复合使用,通过发生环氧开环反应形成三维网状结构,使其具有优良的力学性能^[7-8]。因此环氧树脂固化剂的结构是决定环氧树脂使用性能的关键因素。近年来,随着新型高分子基复合材料的研制,传统的胺类、酸酐类、咪唑类等环氧树脂固化剂已经不能够满足新型复合材料的研制需求^[9-11],开发新型环氧树脂固化剂并进一步拓宽应用范围是环氧树脂领域研究的重要方向之一。

离子液体是一种由有机阳离子和无机阴离子或有机阴离子组成的低温熔融盐,室温下为液体状^[12-13],具有结构可设计性、蒸汽压低、环境友好的特点^[14],可根据需要设计成不同性质的功能材料。离子液体作为固化剂的使用也具有其独特效果,如 Rahmathullah 等^[15]研究表明 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺[EMIM][N(CN)₂]可作为环氧树脂的热潜伏性固化剂;[EMIM][N(CN)₂]用于环氧树脂的聚合,不仅表现出良好的相容性,且固化之后会产生好的交联结构和机械性能。Ostrowska 和 Markiewicz^[16]合成了一系列离子液体固化剂:二烷基二甲基四氟硼酸铵[D₂M₂AM][BF₄]、1-甲基可碱四氟硼酸酯[MTHB][BF₄]、二烷基二甲基胺[D₂M₂AM][THB]、二烷基二甲基茶碱酸铵[D₂M₂AM][THP],用这些离子液体固化后的环氧树脂作为钨络合物催化剂载体,具有良好的催化稳定性,且不需要额外功能载体。我们通过咪唑环上引入酰胺或双酰胺结构合成了系列氨基,双氨基功能化的离子液体^[17-19]:1-乙基-3-(2-氨基-2-氧乙基)-二氰胺盐、1-甲基-3-(2-氨基-

2-氧乙基)-二氰胺盐、1-丁基-3-(2-氨基-2-氧乙基)-二氰胺盐等;1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-烯丙基-咪唑溴化盐、1-(3-氨基-3-氧丙基)-3-(2-氨基-2-氧乙基)-咪唑氯化盐、1-烯丙基-3-(2-氨基-2-氧乙基)-咪唑氯盐等,用这些离子液体固化环氧树脂,表现出较高的耐热性能和力学性能,但是这些离子液体的固化温度较高,最高达到 200 °C 以上,属于高温固化剂,不适用于中低温固化反应。

1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐(DAIL)^[20]是一种双氨基功能化的离子液体,两侧的氨基可对环氧基团发生亲核加成反应,实现环氧树脂的固化。由于离子液体中的氨基为脂肪胺结构,碱性更强,亲核性更大,与前述酰胺功能化的离子液体相比可大幅降低固化反应的温度。本研究选用 E-51 作为基体树脂,以 DAIL 作为固化剂,通过 DSC 分析研究固化反应的基本过程,获得了最佳的固化工艺参数和固化反应动力学,进一步利用最佳的工艺条件获得了固化物样条,测试了它们的力学性能和耐热性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

离子液体合成和固化工艺所用原料为:KCl, 99.5%,天津市大茂化学试剂厂;NaH, 60%,麦克林;CaH₂, 97%,麦克林;DMF, 99.5%,天津市大茂化学试剂厂;H₃PO₄, 85%,麦克林;CH₂Cl₂, 99.5%,天津市大茂化学试剂厂;乙腈, 95%,麦克林;CH₃OH, 99.5%,天津市大茂化学试剂厂;CH₃CH₂OH, 99.7%,天津市大茂化学试剂厂;无水 MgSO₄, 麦克林;盐酸, 37%;无水乙醚, 99%,天津东政有限公司;乙酸乙酯, 99.5%,天津致远有限公司;2-甲基咪唑, 98%,阿拉丁;三苯基氯甲烷, 98%,阿拉丁;2-溴乙胺氢溴酸盐, 97%,阿拉

丁;双酚 A 型环氧树脂 E-51 (环氧值: 0.51 ~ 0.54), 深圳市标乐实业有限公司。

1.2 实验方法

DSC 测试: 瑞士 Mettler-Toledo 差示扫描量热仪(DSC1); 试样量 2~5 mg, 温度范围是 25~220 °C, 气体氛围为 N₂, 流速 50 mL·min⁻¹。

热性能测试: 法国 SETARAM LABSYS 高温热重分析仪(DTG-60H); 温度范围 25~900 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, N₂ 氛围流速 50 mL·min⁻¹。

拉伸性能测试: CTM8050 微机控制电子万能材料试验机, 上海协强仪器制造有限公司; 测试方法采用 GB/T 1040—2006。

动态力学分析: 美国 TA 公司动态机械分析仪(Q800); 温度范围 25~300 °C, 升温速率 3 °C·min⁻¹, 频率 1 Hz, 振幅 20 μm, 夹具为拉伸夹具, 空气气氛。

红外光谱测试: 美国热电公司傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-380), 测试过程以 KBr 制片作为背景。

核磁: 瑞士 Bruker 制造 600 MHz 液体核磁共振波谱仪(AVANCE III HD 600); 采用 d₆-DMSO 作溶剂, 使用 Me₄Si 标准。

1.3 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐(DAIL)的制备^[20]

1) N-三苯甲基-2-溴-乙氨基的制备: 2-溴乙胺氢溴酸盐(85.0 g, 0.41 mol)和三苯基氯甲烷(114.8 g, 0.41 mol)按 1:1 的比例混合, 加入二氯甲烷 600 mL, 升温至 38 °C; 将三乙胺 60 mL 和二氯甲烷 40 mL 混合均匀后, 用恒压滴液漏斗逐滴滴入, 然后温度降至室温, 反应 24 h; 分别用去离子水、10% 磷酸、卤水各 1 000 mL 依次洗涤、萃取、旋蒸将溶剂去除, 得淡黄色固体, 用 600 mL 甲醇再反复洗涤固体 3~5 次, 最终得到白色粉末状固体 77.9 g, 产率 69.3%; ¹H NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ = 7.41 ~ 7.28 (m, 15H), 3.54 (t, 2H), 3.03 (t, 2H)。

2) 1,3-二(2'-(三苯甲基氨基)乙基)-2-甲基咪唑溴盐的制备: 将 2-甲基咪唑(4.9 g, 0.06 mol)用无水 DMF 300 mL 溶解, 室温搅拌 0.5 h, 加入 N-三苯甲基-2-溴-乙氨基(52.7 g, 0.14 mol), 回流反应 8 h, 旋蒸除去 DMF; 向上述产物中加入 300 mL 乙腈, 搅拌溶解, 配 300 mL 饱和 NaCl 溶液反复洗涤萃取, 旋蒸将乙腈去除; 再用 200 mL

乙酸乙酯反复洗涤, 得到黄色固体 29.6 g, 产率 67.44%; ¹H NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ = 7.67 (s, 2H), 7.21~7.20 (t, 30H), 4.31~4.29 (t, 4H), 2.76 (s, 3H), 2.34~2.32 (t, 4H)。

3) 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴氢氯酸盐的制备: 将 1,3-二(2'-(三苯甲基氨基)乙基)-2-甲基咪唑溴盐(20.0 g, 0.026 mol)用 80 mL 甲醇溶解, 温度降至 0 °C, 滴加 68 mL 3 mol/L 盐酸, 滴加完成之后, 降至室温反应 24 h; 旋蒸除去甲醇, 用 50 mL 去离子水溶解旋蒸后的产物, 50 mL 无水乙醚洗涤提纯。将水除去, 得棕黄色固体 8.0 g, 产率 91.2%; ¹H NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ = 7.73 (s, 2H), 4.11 (t, 4H), 3.67~2.98 (m, 4H), 2.87 (t, 4H), 2.66 (s, 3H)。

4) 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐的制备: 将 1,3-二(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴氢氯酸盐(7.1 g 0.022 mol)用 30 mL 去离子水溶解, 加氢氧化钠(1.8 g, 0.044 mol)中和, 反应 3 h, 旋蒸除去水。在产物中加入 10 mL 乙醇溶解, 呈黄色液体且有不容的白色固体, 过滤掉白色固体, 滤液旋蒸得黄色黏稠液体为最终产物 5.0 g, 产率 98%。¹H NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ = 7.73 (s, 2H), 4.11 (t, 4H), 3.67~2.98 (m, 4H), 2.87 (t, 4H), 2.66 (s, 3H)。¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 145.04, 121.85, 50.94, 41.88, 10.29。IR: FTIR (ATR): ν = 3 351, 3 070, 2 962, 2 933, 2 869, 1 589, 1 475, 1 461, 1 157 cm⁻¹。

1.4 样条的制备

DAIL 固化样条: 称取定量环氧树脂 E-51 倒入单口瓶中, 60 °C 下用真空干燥箱抽真空 1.5 h, 除气泡; 将温度降至室温与 DAIL 按质量比混合后转移至聚四氟乙烯模具中, 放入真空干燥箱继续抽气泡 2 h, 按照 DSC 测试的固化程序固化完成, 得到标准哑铃型浇注体样条。

2 结果与讨论

2.1 固化反应基本原理

DAIL 是一种双氨基功能化的离子液体, 含有 2 个伯胺官能团。其固化原理如图 1 所示, 固化过程共分为 3 个阶段: 第 1 阶段咪唑两边的伯胺和环氧基发生反应生成仲胺; 第 2 阶段 2 个仲胺和环氧基反应生成叔胺; 第 3 阶段两边的羟基与环氧基反应, 完成深度固化。由于 DAIL 阳离子

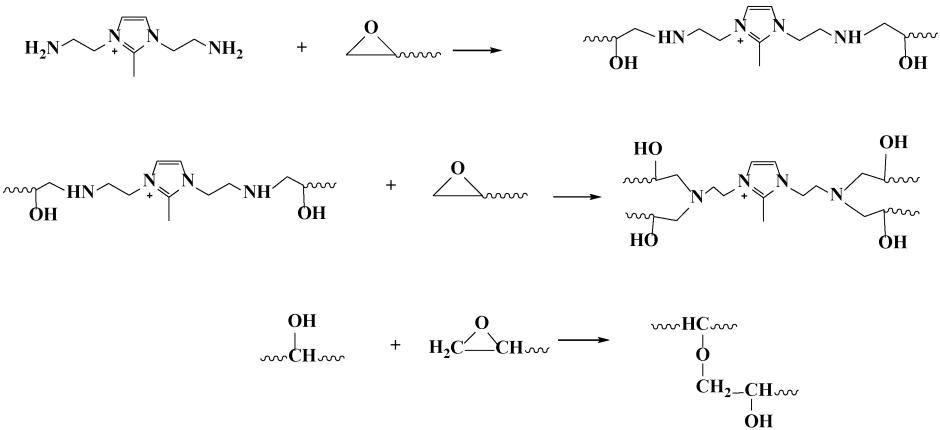


图 1 固化反应原理^[21]

Fig. 1 Curing reaction principle^[21]

参与了多步固化反应,形成的交联网状结构更为致密,抗拉强度和弹性模量更高;同时,DAIL 结构中的 Br⁻ 利用静电作用嵌在交联网络的空隙中,起到润滑和增塑的作用,使其在抗拉强度成倍增加的同时还保持较优的断裂伸长率。

对 DAIL、E-51 以及经过完整的固化阶段后所得浇注体进行红外分析,如图 2 所示。在 DAIL 红外光谱曲线中,3 351、1 589 cm⁻¹ 为伯胺吸收峰,1 238 cm⁻¹ 为 C—O—C 吸收峰,916 cm⁻¹ 为环氧基的特征峰。经过固化反应之后,2 个氨基的特征峰消失了,环氧树脂的环氧基特征峰也消失了,反而 3 318 cm⁻¹ 处羟基的吸收峰变大,进一步证明环氧树脂与双氨基发生了环氧开环反应,完成了一二阶段的固化过程。

2.2 最佳固化剂用量的确定

按照 15:100、18:100、20:100、23:100、25:100 的质量配比,用离心管称取 DAIL 和环氧树脂 E-51,

混合均匀后立即进行 DSC 测试,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,量取固化反应的放热量。

固化剂的用量与放热量的关系如图 3 所示,不同质量配比下的放热峰面积依次为 68.72、72.22、86.51、77.10、58.38 J·g⁻¹,DAIL:E-51 = 20:100 时,固化反应放热量最大。根据化学计量方法计算的固化剂用量为

$$\omega = \frac{\text{胺的分子质量}}{\text{胺分子中活泼氢原子数}} \times \text{环氧值}$$
$$= \frac{169.15}{4} \times (0.51 \sim 0.54).$$

上述计算表明,DAIL 固化环氧树脂 E-51 的最佳用量范围为 21.56%~22.83%,结合 DSC 测试的放热峰面积,本研究确定 DAIL 与 E-51 的固化比例为 20:100。

2.3 最佳固化温度的确定

确定用离子液体 DAIL 固化环氧树脂 E-51 最佳质量配比为 DAIL:E-51 = 20:100 后,将在不

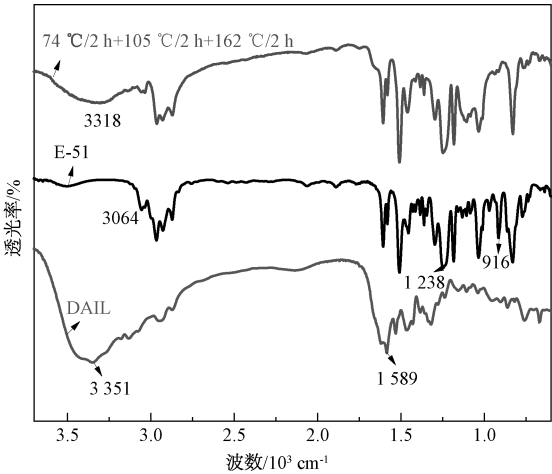


图 2 DAIL、E-51 和固化物的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of DAIL、E-51 and cured produced

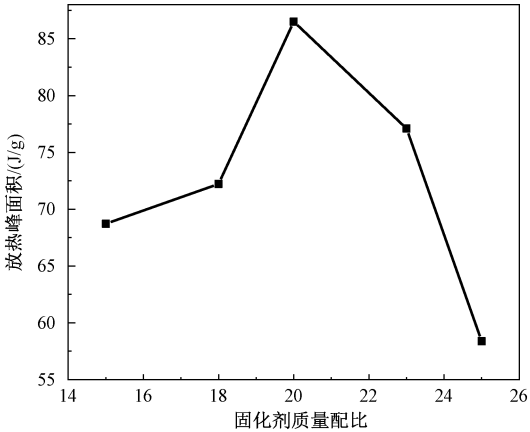


图 3 不同配比下放热积分面积曲线

Fig. 3 Heat release integral area curve under different ratio

同的升温速率 5、10、15、20 ℃·min⁻¹ 下进行 DSC 测试,找出不同升温速率下的峰的起始温度 θ_o 、峰顶温度 θ_p 和峰终止温度 θ_e ,如表 1 所示。

表 1 中,DSC 测试不同的升温速率对放热峰的特征温度有一定的影响,随着升温速率的增大,放热峰的 3 个特征温度依次增大。对不同的特征温度进行线性拟合如图 4。由外推法得到升温速率为 0 ℃·min⁻¹ 的 3 个特征温度 θ_o 、 θ_p 、 θ_e 分别为 74、105 和 162 ℃,说明 DAIL/E-51 固化体系的凝胶化温度、固化温度和后固化温度分别为 74、105 和 162 ℃^[22]。

2.4 非等温固化反应动力学

2.4.1 Kissinger^[23] 法

采用 Kissinger 方程(1)和 Crane 方程(2)处理表 1 中的特征值数据,从而求得表观活化能(E_k),指前因子(A),反应级数(n),最终求得反应速率方程

$$\ln \frac{\beta}{\theta_p^2} = \ln \frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{R\theta_p} \tag{1}$$

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(\theta_p^{-1})} = - \frac{E_1}{nR} \tag{2}$$

表 1 DAIL/E-51 体系不同升温速率下的 DSC 特征温度
Table 1 DSC characteristic temperatures of DAIL/E-51 system at different heating rates

$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$\theta_o/\text{℃}$	$\theta_p/\text{℃}$	$\theta_e/\text{℃}$
5	78.0	110.6	169.7
10	81.3	120.8	183.0
15	85.0	128.0	191.5
20	89.0	132.0	197.7

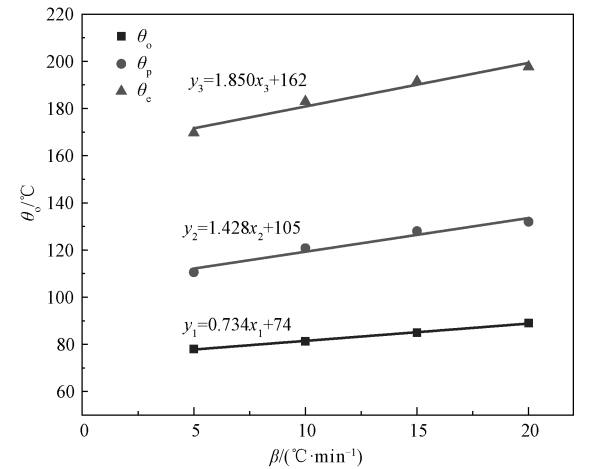


图 4 DAIL/E-51 体系在不同升温速率下的特征温度拟合曲线

Fig. 4 Characteristic temperature fitting curves of DAIL/E-51 system at different heating rates

其中: β 为升温速率, θ_p 为 DSC 曲线峰顶温度, A 为指前因子, R 是理想气体常数。

根据表 2 中的特征温度,以 $-\ln(\beta/\theta_p^2)$ 对 $1/\theta_p$ 拟合,如图 5(a) 所示,斜率为 E_k/R ,截距为 $-\ln(AR/E_k)$,拟合方程为 $y = 9\,172.93x - 13.61$,拟合的相关系数为 $R = 0.999$ 。直线斜率 $E_k/R = 9\,172.93$,截距 $-\ln(AR/E_k) = -13.61$,由此可得 $E_k = 76\,263.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 6.20 \times 1\,010$ 。

2.4.2 Flynn-Wall-Ozawa 法^[24-25]

Flynn-Wall-Ozawa 基本反应动力学方程如下式所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-E_1/R\theta} \tag{3}$$

令 $\beta = \frac{d\alpha}{dt}$ 整理得

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_1}{Rg(\alpha)} \right) - 2.313 - 1.052 \frac{E_1}{R\theta} \tag{4}$$

其中: α 为转化率, θ 为温度, $f(\alpha)$ 为反应类型, E_1 为活化能, A 为指前因子, R 为气体常数。

以 $\log \beta$ 对 $1/\theta$ 进行线性拟合得图 5(b) 所示, $y = -9\,962.95x + 27.56$,直线的斜率为 $-1.052E_1/R = -9\,962.95$,即可求出活化能 E_1 为 $78\,737.61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据 Crane 方程(2)^[26] 可求出反应级数 n 。由表 1 的特征温度, $\log \beta$ 对 $1/\theta_p$ 进行线性拟合,如图 5(b) 所示,已知直线斜率 $-\Delta E_1/nR = -9\,962.95$,所以反应级数 $n = 0.95$ 。

综上,可以求出反应速率

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{E_1}{R\theta}} = 6.20 \times 10^{10} e^{-\frac{78\,737.61}{8.314\theta}} (1-\alpha)^{0.95} = 6.20 \times 10^{10} e^{-\frac{9\,470.48}{\theta}} (1-\alpha)^{0.95}$$

所以,反应速率常数为 $K = Ae^{-\frac{E_1}{R\theta}} = 6.20 \times 10^{10} e^{-\frac{9\,470.48}{\theta}}$,反应级数 $n = 0.95$ 。

以上结果表明,由 Kissinger 法和 Ozawa 法算的活化能参数相差不大,且与酰胺功能化的离子液体固化剂的活化能($81\,795.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)相比^[17],有了很大程度的降低,而活化能越低反应越容易发生,所以说明 DAIL 与 E-51 的固化反应更容易发生。

2.5 浇注体力学性能

按照 20:100 的固化剂用量,称取 10.4 g 环氧

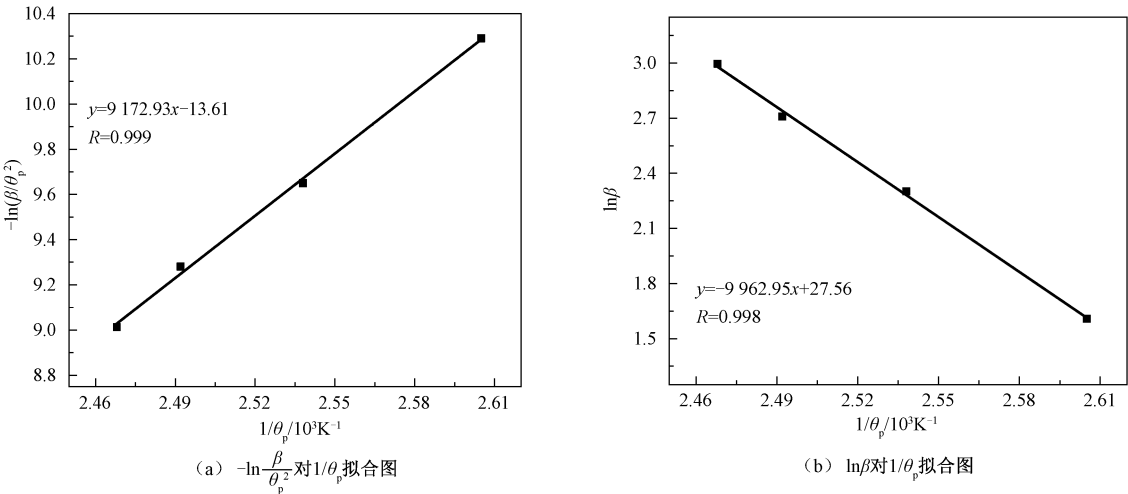


图 5 $-\ln\frac{\beta}{\theta_p^2}$ 和 $\ln\beta$ 对 $1/\theta_p$ 拟合图

Fig. 5 Linear fitting of $-\ln\frac{\beta}{\theta_p^2}$ and $\ln\beta$ vs. $1/\theta_p$

树脂 E-51,2.9 g 的 DAIL,根据以上测试的 74 ℃/2 h+105 ℃/2 h+162 ℃/2 h 的固化程序进行固化,对固化后的样品与常用的中温固化剂 2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI)固化后的样品进行拉伸性能测试,结果如表 2 所示。DAIL/E-51 固化样条的抗拉强度达到 159 MPa,弹性模量达到 2 281 MPa,断裂伸长率为 12.7%,而传统的咪唑类中温固化剂 2-乙基-4-甲基咪唑固化后的抗拉强度为 37 MPa,弹性模量 316 MPa。这说明用 DAIL 做固化剂的抗拉强度达到 2E4MI 的 4 倍以上,弹性模量达到 2E4MI 的 7 倍以上,同时保持较高的断裂伸长率。

2.6 浇注体热分析

采用动态力学分析 DMA 和热重 TGA 对浇注

表 2 DAIL/E-51 固化样条力学性能			
Table 2 Mechanical properties of curing spline of DAIL/E-51			
样条	σ_1 /MPa	E_1 /MPa	ε_1 /%
DAIL/E-51	159	2 281	12.7
2E4MI/E-51	37	316	22.3

注: σ_1 为拉伸强度, E_1 为拉伸模量, ε_1 断裂伸长率。

体样条进行热行为研究。如图 6 所示,DAIL/E-51 体系固化样条热分解峰温度为 424.4 ℃,2E4MI/E-51 体系样条的分解峰温度为 425.0 ℃,说明当 DAIL 作为固化剂时,力学性能大幅提升的同时还保持与 2E4MI 作为固化剂时相当的耐热性能。

图 7 为 DAIL/E-51 体系固化样条的 DMA 曲线,DAIL/E-51 浇注体最大损耗因子 $\tan\delta$ 为

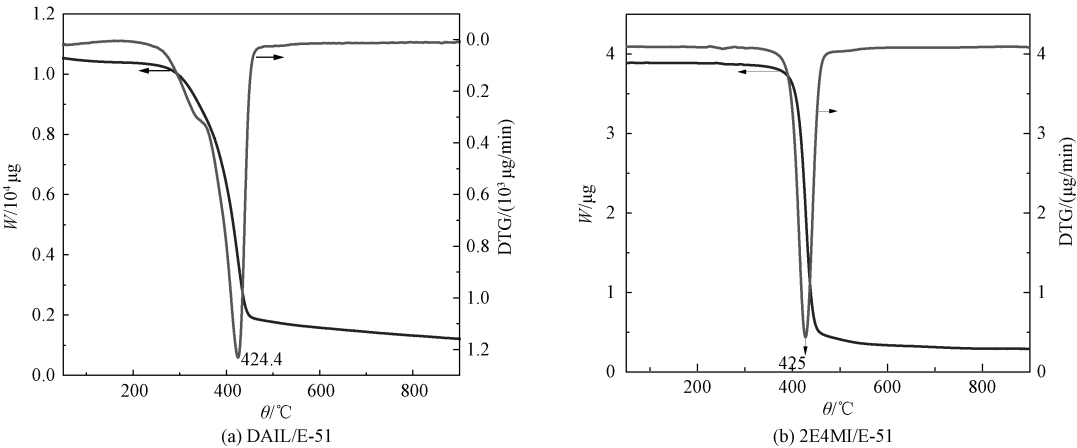


图 6 2 种固化剂固化样条的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of two kinds of curing agents curing splines

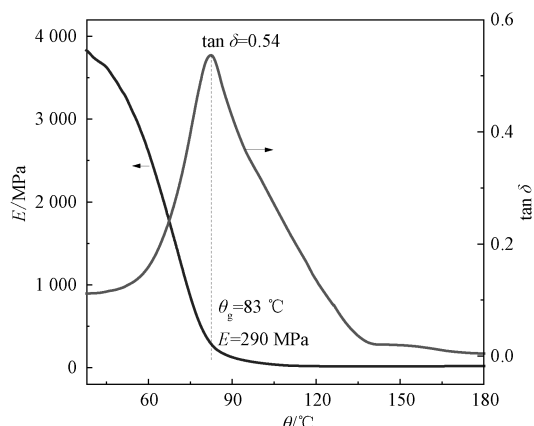


图 7 DAIL 固化 E-51 的 DMA 曲线

Fig. 7 DMA curve of DAIL cured E-51

0.54, 玻璃转化温度 θ_g 是最大损耗因子处对应的温度为 83 °C, 说明浇注体样条向橡胶态转变的温度为 83 °C, 对应的贮存模量 E' 为 290 MPa。

根据获得的玻璃转化温度和橡胶区域的储存模量, 进一步计算交联密度, 计算公式^[27]如下

$$E' = 3 \times v_e \times R \times T_r \quad (5)$$

其中: E' 是橡胶区域贮存模量(Pa), v_e 是交联密度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), R 是气体常数($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T_r 是橡胶区域温度(K) $T_r = T_g + 30$ ($T_g = \theta_g + 273.15 \text{ K}$)。计算的交联密度结果为 $30149 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3 结论

1,3-2-(2'-氨基亚乙基)-2-甲基咪唑溴盐(DAIL)可作为环氧树脂的中温固化剂使用,与环氧树脂 E-51 的最佳用量比例为 20:100,最佳固化温度为 74~105 °C,后固化温度为 162 °C。DAIL 与 E-51 的浇注体样条热分解温度为 424.4 °C,抗拉强度为 159 MPa,玻璃转化温度为 83 °C,交联密度为 $30149 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,说明 DAIL 可以对中温环氧树脂的力学性能进行改性。

参考文献

[1] 赵明,曹宇鑫,刘波,等. 聚硫醇表面功能化二硫化钼纳米片对环氧树脂胶粘剂的影响[J]. 中国胶粘剂, 2020, 29(12): 1-6. DOI:10.13416/j.ca.2020.12.002.

[2] 胡晓兰,周川,代少伟,等. 氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂复合材料的微观形貌与动态热力学性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(5): 1070-1080. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.001.

[3] 高宾,赵彬,王艳,等. 高固体分低表面处理环氧涂料性能研究[J]. 中国涂料, 2020, 35(3): 31-36. DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2020.03.007.

[4] 胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1-2.

[5] Maka H, Spychaj T, Pilawka R. Epoxy resin/ionic liquid systems: the influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(14): 5197-5206. DOI:10.1021/ie202321j.

[6] Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11. DOI:10.1016/j.jiec.2015.03.026.

[7] Karel D. Network formation in curing of epoxy resins [J]. Advances in Polymer Science, 1986, 78: 1-59. DOI: 10.1007/BFb0035356.

[8] Natarajan M, Murugavel S C. Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(8): 3319-3340. DOI:10.1007/s00289-016-1885-y.

[9] 王伟. 环氧树脂固化技术及其固化剂研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(3): 29-33, 37. DOI: 10.3969/j.issn.1002-7432.2001.03.008.

[10] Lin J J, Speranza G P, Waddill H G. Synthesis and reactivity of mannich-derived polyoxyethylene amines as epoxy curing agents [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(12): 2339-2346. DOI: 10.1002/(sici)1097-4628(19971219)66:12<2339:aid-app15>3.0.co;2-v.

[11] 祁小云,谭硕望. 环氧树脂功能性固化剂的研究现状与进展[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(2): 37-38. DOI: 10.13909/j.cnki.1009-1815.2005.02.015.

[12] Mori D I, Gin D L. Curable ionic liquid prepolymer-based ion gel coating system for toxic industrial chemical hazard mitigation on porous substrates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(47): 16012-16020. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01292.

[13] Singh R P, Verma R D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(22): 3584-3601. DOI: 10.1002/anie.200504236.

[14] Scott M P, Rahman M, Brazel C S. Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA [J]. European Polymer Journal, 2003, 39(10): 1947-1953. DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00129-0.

[15] Rahmathullah M A M, Jeyarajasingam A, Merritt B, et al. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins [J]. Macromolecules, 2009, 42(9): 3219-3221. DOI:10.1021/ma802669k.

[16] Ostrowska S, Markiewicz B, Wąsikowska K, et al. Epoxy resins cured with ionic liquids as novel supports for metal complex catalysts [J]. Comptes Rendus-Chimie, 2013, 16(8): 752-760. DOI:10.1016/j.crci.2012.12.005.

[17] 高升,刘龙,张延强,等. 3-(2-氨基-2-氧乙基)-1-丁基咪唑二氰胺盐对环氧树脂(E-51)的固化工艺[J]. 中国科学

院大学学报, 2020, 37(3): 289-294. DOI:10.7523/j.issn.2095-6134.2020.03.001.

[18] Jiang Z Y, Wang Q C, Liu L, et al. Dual-functionalized imidazolium ionic liquids as curing agents for epoxy resins [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020 (59): 3024-3034. DOI:10.1021/acs.iecr.9b06574.

[19] Liu L, Gao S, Jiang Z Y, et al. Amide-functionalized ionic liquids as curing agents for epoxy resin: preparation, characterization, and curing behaviors with TDE-85 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58 (31): 14088-14097. DOI:10.1021/acs.iecr.9b01888.

[20] Zhang J Z, Cai J, Dong H F, et al. A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO₂ capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (17): 5835-5841. DOI:10.1021/ie4001629.

[21] 汪多仁. 环氧树脂的合成与应用[J]. 热固性树脂, 2001, 16(1): 42-45. DOI:10.13650/j.cnki.rgxsz.2001.01.013.

[22] Tan X, Zeng L M, Liao Q L, et al. Model-fitting kinetic analysis of novel phosphorus-containing curing agent for epoxy resin[J]. Thermochimica Acta, 2017, 657: 197-202. DOI: 10.1016/j.tca.2017.10.001.

[23] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706. DOI:10.1021/ac60131a045.

[24] Opfermann J, Kaisersberger E. An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis [J]. Thermochimica Acta, 1992, 203: 167-175. DOI:10.1016/0040-6031(92)85193-Y.

[25] Chen M F, Zhou Q, Ni L Z, et al. Synthesis, cure kinetics, and thermal properties of a novel boron-silicon hybrid polymer [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114(3): 1317-1324. DOI:10.1007/s10973-013-3148-6.

[26] 阳富强, 吴超, 石英. 热重与差示扫描量热分析法联用研究硫化矿石的热性质[J]. 科技导报, 2009, 27(22): 66-71. DOI:10.3321/j.issn:1000-7857.2009.22.015.

[27] Małka H, Spychaj T, Zenker M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 31: 192-198. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.023.