

非等温 DSC 研究低共熔点芳胺/环氧 E44 固化动力学

谢建军^{1,2} 王爱民³ 曼亚珂¹ 潘勤敏¹

(1 苏州大学绿色高分子工程与催化技术实验室, 苏州 215123)

(2 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

(3 浙江方远反光材料公司, 台州 318000)

文 摘 采用非等温 DSC 法对低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系进行了固化动力学研究, 通过 Kissinger、Ozawa 和 Crane 方法获得了该体系固化动力学参数: 表观活化能 $E=49.2$ kJ/mol, 固化反应级数 $n=0.95$, 频率因子 $A=2.60 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。固化动力学方程可表示为: $\frac{d\alpha}{dt} = 2.60 \times 10^5 (1 - \alpha)^{0.95} \exp(-\frac{49200}{RT})$ 。初步确定了该体系固化工艺条件为 50℃/2 h、140℃/2 h、200℃后处理 2 h。填料 B₄C 加入量对该体系固化过程的 DSC 曲线几乎无影响。

关键词 环氧树脂, 固化剂, 低共熔点芳胺, 动力学, DSC

Curing Kinetics of an Eutectic Aromatic Amine/Epoxy Resin E44 by Nonisothermal DSC Method

Xie Jianjun^{1,2} Wang Aimin³ Man Yake¹ Pan Qinmin¹

(1 Green Polymer and Catalysis Technology laboratory, Soochow University, Suzhou 215123)

(2 School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004)

(3 Zhejiang Fangyuan Reflective Materials Co. Ltd, Taizhou 318000)

Abstract The curing reaction kinetics of an eutectic aromatic amine/epoxy resin E44 system is investigated by nonisothermal DSC method. The kinetic parameters of this system are calculated by Kissinger, Ozawa and Crane equations; the apparent activation energy $E=49.2$ kJ/mol (by Kissinger and Ozawa methods), the reaction order $n=0.95$ (by Crane equation), the frequent factor $A=2.60 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (by Kissinger method). The kinetic model of the curing process based on n order reaction equation is established, which is used for modeling the curing reaction characteristics. The curing conditions are defined as follow: 50℃/2 h, 140℃/2 h, post-curing 200℃/2 h. The curing behavior of the system is hardly affected by the change in the amount of the filler boron carbide (B₄C) added into the eutectic aromatic amine/epoxy resin E44 system.

Key words Epoxy resin, Curing agent, Eutectic aromatic amine, Kinetics, DSC

0 引言

环氧树脂因其具有优异的性能, 已被广泛地应用于电气、半导体电子、特种涂料和航空航天等高科技领域。对环氧树脂/固化剂体系进行固化动力学分析, 有助于初步确定新型环氧树脂及新型环氧固化剂体系的固化条件, 同时可在固化条件、环氧树脂及固

化剂的化学结构与固化产物的性能之间建立定量关系, 以优化固化工艺参数。热分析是研究环氧树脂固化动力学的有力手段, DSC 是极少数可以观测完整固化过程的测试方法之一, 张竞和黄培对环氧树脂固化动力学及其模拟方法进行了较系统的评述^[1]。目前文献报道多使用等温^[2-4]和非等温 DSC 法^[5-10]。

收稿日期: 2011-01-12

基金项目: 湖南省教育厅重点项目(10A030); 国家自然科学基金(21176163); 浙江省科技厅重点基金(2008C01067); 湖南省自然科学基金重点项目(11JJ2021)的资助

作者简介: 谢建军, 1963 年出生, 博士, 主要研究方向为功能高分子材料、聚合反应工程。E-mail: xiejianjun12@sina.com

通讯作者: 潘勤敏, 博士, 苏州大学特聘教授、博士生导师, 主要研究方向为化学工程、应用催化和功能高分子材料。Email: qpan@suda.edu.cn

环氧树脂固化剂中芳香胺类固化剂因其固化物具有优异的力学性能和高耐热性而倍受重视,但多数芳香胺固化剂常温下为固态且熔点较高,必须加热熔化后才能与环氧树脂 E44 相混,操作复杂,工艺性差。因此,对高熔点芳香胺固化剂进行改性,以获得工艺性良好的室温或中温固化剂具有重要的意义。目前,其改性方法包括低共熔点混合改性和合成改性。陈红宇、王斌等^[11-12]通过物理混合间苯二胺(*m*-PDA)、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)和3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA),DDM与二甲硫基甲苯二胺(DADMT),分别制备了三元、二元低共熔点固化剂,这些低熔点芳胺可延长树脂体系的使用期并提高其力学性能。胡玉明和吴良义^[13]对环氧树脂固化剂及芳香胺固化剂的改性进行了总结。叶炜等^[10]首先对低共熔点芳胺固化环氧树脂动力学进行了研究。Baller 等^[2]得到双酚 A 型环氧树脂/乙二胺体系中纳米填料 Al₂O₃ 和水的加入对其固化过程热流曲线和热容量具有类似的影响,填料表面及水中的羟基对该体系的固化具有催化效应,催化效应的强度取决于填料的类型。

本文在前人基础^[13]上制备了 *m*-PDA/DDM 低共熔点固化剂,并对此低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 进行了非等温固化动力学研究,确定了动力学模型参数,并对体系的固化工艺及填料对固化体系的影响进行了初步探讨。

1 实验

1.1 试剂与主要仪器

间苯二胺(*m*-PDA)、分析纯(99.5%),4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、化学纯(98.5%),碳化硼、化学纯(98.0%),国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂 E44,工业纯,苏州特种化学品有限公司。

Q200 型示差扫描量热分析仪(DSC),美国 TA 公司。

1.2 低共熔点芳胺固化剂配制

低共熔点芳胺固化剂配制按文献^[13]方法配制。

1.3 低共熔点芳胺固化剂用量确定

称取一定质量的低共熔点芳胺固化剂于一定温度下熔融,以约 5%、10%、12%、16%、20% 不同质量浓度(以环氧树脂质量为基准,下同)的固化剂与环氧 E44 混合,按 15°C/min 升温速率进行 DSC 扫描测定,以确定固化剂的最佳用量。

1.4 固化动力学测定

以适宜固化剂质量浓度与环氧 E-44 混合,搅拌均匀,进行固化动力学测定。然后称取 4 份约 6 mg 待固化样品于铝坩埚中,按 5、10、15、20°C/min 的升

温速率, N₂ 气氛,分别对其进行固化曲线扫描,以测量固化反应的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、终止温度 T_e 、热焓和玻璃化转变温度 T_g 。

2 结果与讨论

2.1 固化剂用量确定

不同质量浓度的低共熔点芳胺固化剂对环氧树脂固化过程的影响见图 1。可知,固化过程中该固化剂的质量浓度以 10% ~ 13% 时,DSC 曲线峰形、峰顶温度基本相同,放热量适中,此时固化剂用量比较适宜,所以下列实验中该固化剂质量浓度为 10%。

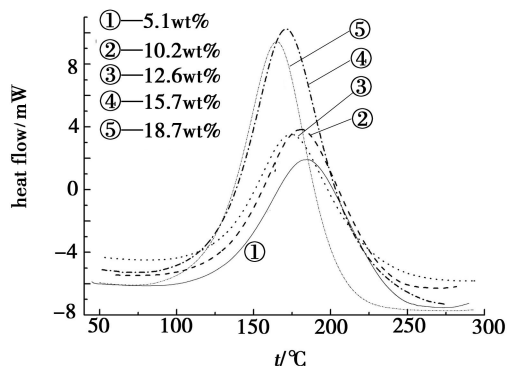


图 1 DSC 测定固化剂质量浓度对低共熔点芳胺/环氧 E44 体系固化过程的影响(升温速率 15°C/min)

Fig. 1 DSC measurement of the effect of the mass concentrations of curing agent on the curing process of the eutectic aromatic amine/E44 system

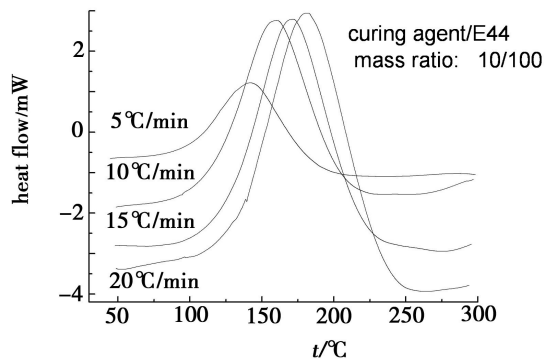


图 2 不同升温速率下 10% 低共熔点芳胺/环氧 E44 体系的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of 10% mass concentration of eutectic aromatic amine curing agent/E44 system at different heating rate

2.2 低共熔点芳胺/环氧 E44 固化体系固化动力学

图 2 给出不同升温速率下 10% 质量浓度的低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系固化过程的 DSC 曲线。结果表明,该体系的放热曲线随升温速率的不同而不同,升温速率增加,放热峰值温度增高。对整个固化体系,DSC 放热曲线在 80°C 以下基本平稳,固化放热量少,固化体系具有一定的潜伏性;当温度为 80 ~ 250°C 内,固化反应速率随温度升高而增加,放热曲线呈现规整的单峰,峰顶温度在 170°C 左右,是该固

化体系的特征放热峰,直接决定该体系的三维交联网络的主要结构;温度高于 250℃ 后,DSC 放热曲线又趋于平稳,说明该体系固化反应基本完成。升温速率大于 10℃/min 后,峰顶温度较高,说明要得到完全固化的树脂必须经历较高固化温度和后处理温度。

根据图 2,还可以得到 T_i 、 T_p 、 T_e 及该固化体系固化物的 T_g 和热焓,见表 1。

对于新型环氧树脂或新型固化剂,固化动力学研究是初步确定其固化工艺的有效手段,而固化动力学研究涉及所研究体系的表观活化能及其反应级数。表观活化能是决定固化反应能否进行的能量参数,而通过反应级数可以预测该固化体系的反应机理。

表 1 低共熔点芳胺/环氧 E44 固化体系的 DSC 参数

Tab.1 DSC parameters of the low eutectic aromatic amine/epoxy E44 curing system

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
5	50.3	142.6	243.9	119.2	266.0
10	64.8	160.1	261.3	138.3	246.9
15	71.4	171.4	269.0	149.4	238.8
20	86.6	181.6	261.9	156.8	207.9

一般地,固化反应体系的表观活化能可分别通过 Kissinger 方程或 Ozawa 方程得到^[3-5]。

Kissinger 方程

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \text{ 或 } \ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E} \quad (1)$$

Ozawa 方程

$$\frac{d[\ln(\beta)]}{d(1/T_p)} = -\frac{1.052E}{R} \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, T_p 为 DSC 曲线峰顶温度, R 为理想气体常数 8.314 J/(mol·K), E 为表观活化能。通过上述获得的表观活化能 E 并结合 Crane 方程(3)可求得反应级数 n ^[3-5](当 $E/nR \gg 2T_p$ 时)。

Crane 方程

$$\frac{d[\ln(\beta)]}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E}{nR} + 2T_p\right) \quad (3)$$

根据 Kissinger 式(1),以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,可得线性拟合直线见图 3,线性相关系数 $r^2=0.9959$,由其斜率、截距可分别求得表观活化能 $E_1=49.2$ kJ/mol、频率因子 $A=2.60 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。根据 Ozawa 方程(2),作 $\ln(\beta)-10^3/T_p$ 关系图,得线性拟合直线见图 4,线性相关系数 $r^2=0.9971$,由其斜率可求得表观活化能 $E_2=53.6$ kJ/mol 和由 Kissinger 方程得到的结果相仿,由于 Kissinger 方程通常更加广泛地被采用,我们取 Kissinger 方程的计算结果,即 49.2 kJ/mol 作为本研究体系的活化能。由于本体系 $E/R \gg 2T_p$,比较方程(2)和方程(3)可以得出,对于这类体

系其反应级数实际上是方程(2)的系数 1.052 的倒数,即 0.95,非常接近于一级反应。将上述数据代入式(4)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) = A(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

可得到该低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系固化过程速率方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.60 \times 10^5 (1-\alpha)^{0.95} \exp\left(-\frac{49200}{RT}\right) \quad (5)$$

根据 DSC 测试原理 $\beta=dT/dt$,则式(5)可写成为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{2.60 \times 10^5}{\beta} (1-\alpha)^{0.95} \exp\left(-\frac{49200}{RT}\right) \quad (6)$$

分别对式(5)、式(6)积分,由此即可预测该低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系固化过程中固化度随时间和温度变化关系。

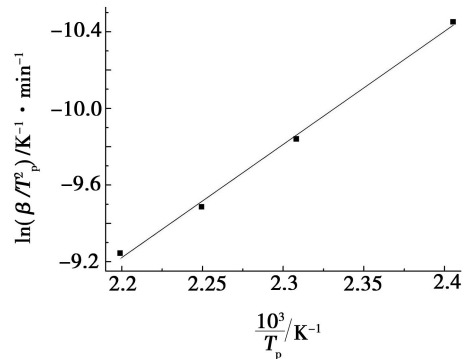


图 3 固化反应活化能计算的 Kissinger 方程拟合关系图
Fig.3 Linear fitting for activation energy by Kissinger equation

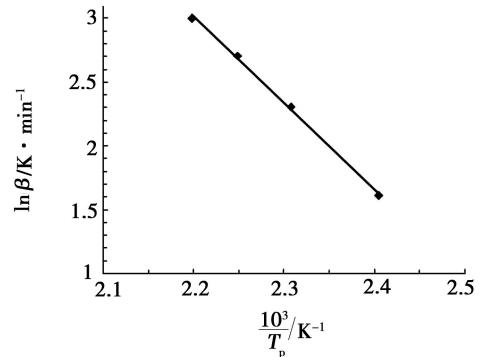


图 4 固化反应活化能计算的 Ozawa 方程拟合关系图
Fig.4 Linear fitting for activation energy by Ozawa equation

2.3 低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系固化工艺条件确定

由表 1 中不同升温速率 β 下低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系的 DSC 曲线的起始温度、峰顶温度和终止温度分别对 β 作图,并进行线性拟合如图 5 所示。对图中各 $T-\beta$ 直线外推到 $\beta=0$ 时,可得凝胶化温度 $T_i=39.4^\circ\text{C}$ 、 $T_p=133.1^\circ\text{C}$ 和 $T_e=234.0^\circ\text{C}$ 。结果表明,该低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系具有较低的起始固化温度即凝胶温度,高温时体系的反应活

性较高,要获得该固化体系高性能固化物必须经过后固化处理阶段。

实验对 10% 低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系 60℃ 恒温 30 min, 150℃ 恒温 30 min 固化, 220℃ 后处理 30 min。可知 150℃ 恒温 15 min 放热曲线平缓, 固化过程放热峰尖锐, 放热量大, 说明该体系具有快速固化的能力。结合图 1 可初步确定该体系固化工艺条件为 50℃/2 h、140℃/2 h、200℃ 后处理 2 h。

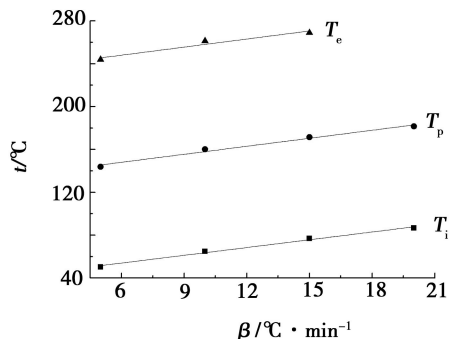


图 5 10% 质量浓度下低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系 $T-\beta$ 线性拟合

Fig. 5 Linear fitting of $T-\beta$ for the eutectic aromatic amine/epoxy E44 system at the mass concentration 10%

2.4 填料 B_4C 质量浓度的影响

图 6 给出升温速率 15℃/min 下填料 B_4C 质量浓度对低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系 DSC 曲线的影响。从图 6 可得, 填料 B_4C 加入量对该体系固化过程的 DSC 曲线几乎无影响。这是因为反应非常接近于一级反应。对于严格一级反应, 反应物的初始浓度不影响反应速率, 这进一步证实了我们实验结果的合理性。尽管反应动力学不受影响, 但是由于 B_4C 的加入改变了材料内部的网络结构, 因此 B_4C 对环氧树脂/固化剂体系制备的胶黏剂的耐高温粘接强度影响明显, 深入的影响规律有待进一步研究。

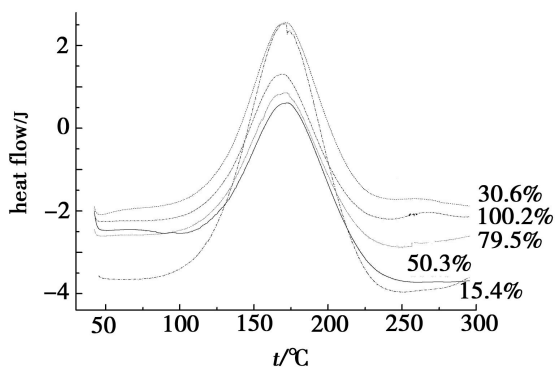


图 6 15℃/min 下填料 B_4C 质量浓度对低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系 DSC 曲线的影响
Fig. 6 Effect of the mass concentrations of the filler B_4C on DSC curves for the eutectic aromatic amine/epoxy E44 system at 15℃/min

3 结论

对低共熔点芳胺固化剂/环氧 E44 体系固化动力学进行了非等温 DSC 测定, 得到了相关热性能参数, 应用 Kissinger、Ozawa、Crane 方法进行了其固化动力学过程模拟, 获得了该体系固化动力学参数: 表观活化能 $E=49.2$ kJ/mol, 固化反应级数 $n=0.95$, 频率因子 $A=2.60 \times 10^5$ s⁻¹。固化动力学方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.60 \times 10^5 (1 - \alpha)^{0.95} \exp\left(-\frac{49200}{RT}\right)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{2.60 \times 10^5}{\beta} (1 - \alpha)^{0.95} \exp\left(-\frac{49200}{RT}\right)$$

初步确定了该体系固化工艺条件为 50℃/2 h、140℃/2 h、200℃ 后处理 2 h。填料 B_4C 加入量对该体系固化过程的 DSC 曲线几乎无影响。

参考文献

- [1] 张竞, 黄培. 环氧树脂固化动力学研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 58-61, 81
- [2] Baller J, Thomassey M, Ziehmer M, et al. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing [J]. Thermochimica Acta, 2011, 517: 34-39
- [3] 代晓青, 曾竟成, 刘钧. RFI 用环氧树脂固化动力学研究[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(4): 31-33
- [4] 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. TDE-85/芳香族胺固化体系动力学研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 41-44
- [5] Liu W B, Qiu Q H, Wang J, et al. Curing kinetics and properties of epoxy resin-fluorenyl diamine systems[J]. Polymer, 2008, 49: 4399-4405
- [6] Wang H M, Zhang Y C, Zhu L R, et al. Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units[J]. Thermochimica Acta, 2011, 521: 18-25
- [7] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGD-DMP/DDS 体系固化反应动力学[J]. 高分子学报, 2006(4): 564-568
- [8] 童晓梅, 杨明政. 非等温 DSC 法研究改性咪唑/环氧 E44 的固化反应动力学[J]. 陕西科技大学学报, 2010, 28(5): 32-36
- [9] 郭清兵, 陈江华, 谭赞华, 等. 环氧树脂固化动力学的非等温 DSC 研究[J]. 广东化工, 2010, 37(4): 68-69, 79
- [10] 叶伟, 王岚, 李全步, 等. 低共熔点芳胺固化环氧树脂动力学研究[J]. 热固性树脂, 2006, 21(6): 25-28
- [11] 陈红宇, 周润培, 朱辉明. 低熔点芳香胺环氧固化剂的研究— m -PDA、DDM、MOCA 的三元低共熔物作为环氧固化剂的研究[J]. 纤维复合材料, 1996(2): 13-17
- [12] 王斌, 景宽, 刘爱华, 等. 一种低共熔点芳香胺环氧固化剂的初步研究[J]. 固体火箭技术, 2001(2): 54-57
- [13] 胡玉明, 吴良义. 固化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-143

(编辑 任涛)