

聚三唑树脂的固化动力学模型

薛书凯^{1,2} 张秋禹¹

(1 西北工业大学,西安 710072)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 运用分段拟合法所得的固化动力学模型描述了一种新型聚三唑树脂的固化行为。研究表明,该树脂体系在固化前期符合自催化模型,模型为 $\frac{d\alpha}{dt}=3.78\times 10^{16}\exp(-10200/T)\alpha^{0.653}(1-\alpha)^{2.015}$;在固化后期符合 n 级固化模型,模型为 $\frac{d\alpha}{dt}=3.34\times 10^{16}\exp(-10200/T)(1-\alpha)^{0.927}$ 。聚三唑树脂的固化工艺为:RT \rightarrow 80 $^{\circ}$ C \rightarrow 120 $^{\circ}$ C \rightarrow 150 $^{\circ}$ C。

关键词 聚三唑树脂,固化动力学,固化工艺

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.007

Curing Kinetic Model of Polytriazole Resin

XUE Shukai^{1,2} ZHANG Qiuyu¹

(1 Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

Abstract The kinetic parameters of polytriazole resin were determined and the kinetic model was built. Results revealed that the cure of the resin fits well with the autocatalytic model at the prior stage of the curing, while with the n -order model at the latter stage. Finally, the curing processing of polytriazole resin is studied.

Key words Polytriazole, Curing kinetics, Curing processing

0 引言

聚三唑树脂(polytriazole)特指主链结构中含有1,2,3-三唑环的一类耐高温树脂,是由叠氮与炔单体发生1,3-偶极环加成反应(1,3-dipolar cycloaddition reaction)生成的,是一种集环氧树脂和双马树脂优点为一体的新型树脂体系,其初始数均分子量约为1 000,活性较高,在室温下呈黏性液体、溶解性优异。

从聚三唑树脂的分子结构看,1,2,3-三唑环具有以下特征:(1)属于半芳香杂环,结构稳定、耐热;(2)有较强的瞬间偶极,使其与其他结构具有较好的黏合性;(3)有可形成氢键的原子结构,易于形成分子间或分子外氢键合作用。基于这些特征可预测三唑环在主链结构中会赋予聚合物新的特征。因此,该树脂无需固化剂可以在低温下发生固化反应,是为树脂基复合材料的低温固化技术而发展的新型树脂基体之一,无小分子放出,耐热性好,与碳纤维界面性能优良,吸湿率低,成型的复合材料性能优异,在航空航

天领域具有很好的应用前景。

目前,关于聚三唑树脂的研究多集中于树脂的合成以及性能表征等方面,关于树脂的固化动力学的研究与报道较少。树脂固化反应动力学研究大都采用唯象模型。通过模型拟合法假设固化过程符合某一动力学模型,进而得到动力学模型。本文采用 n 级固化模型、自催化模型以及分段拟合法所得的固化动力学模型描述了聚三唑树脂的固化行为。

1 试验

1.1 原材料

聚三唑树脂:固含量45%~50%,华东理工大学提供。

1.2 测试与表征

DSC测试:在TAQ20(美国TA公司)上进行,取10 mg样品,置于标准铝坩埚内,氮气流保护,升温速率分别为5、10和15 $^{\circ}$ C/min。

2 结果与讨论

收稿日期:2013-08-21;修回日期:2014-05-22

作者简介:薛书凯,1980年出生,高级工程师,主要从事树脂基复合材料的应用与研究。E-mail:13572822857@126.com

2.1 非等温 DSC 固化过程分析

不同升温速率下的 DSC 图谱见图 1。

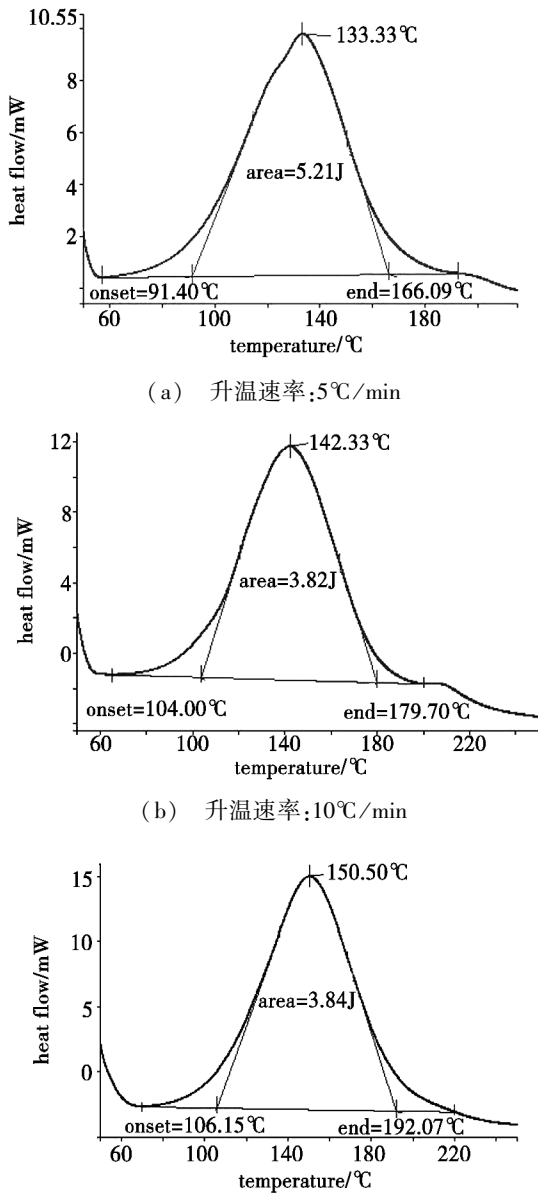


图 1 聚三唑树脂的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of polytriazole resin

从图 1 可以看出,在不同升温速率下聚三唑树脂的固化反应都有两个峰,其中在较低温度区是一个吸热峰,这是由于聚三唑树脂含有一定比例的丙酮。随着反应的开始和温度的逐渐升高,小分子溶剂被首先蒸发;然后在较高温度区是一个放热峰,这是由于聚三唑树脂开始发生固化反应引起的。而且固化反应放热峰位置与升温速率密切相关,固化起始温度、峰顶温度和固化结束温度都随着升温速率的增加而升高。随着升温速率的增大,固化反应温度也随之提高。

2.2 固化度

对聚三唑树脂在 80°C 下分别进行 4、6、8 和 10 h 固化,其固化度分别为:98.32%、99.61%、99.82% 和宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 4 期

99.85%。可以看出,聚三唑树脂在 80°C 下固化 4 h 后已经接近于完全固化,这主要是由于聚三唑树脂的高反应活性引起的。如果进一步延长固化时间,其固化度将缓慢增加,直至完全固化。这表明聚三唑树脂在相对较低温度下(80°C)即可进行固化。因此,聚三唑树脂可以作为一种低温固化、高温使用的候选树脂之一,这将有助于扩大其在航空航天等领域的应用范围。

2.3 固化动力学模型理论

树脂固化反应动力学模型主要分为 n 级固化模型和自催化模型两类^[1-3]。

n 级模型:

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

自催化模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

式中: α 为固化度, t 为固化反应时间, A 为指前因子, E 为表观活化能, R 为理想气体常数, T 为开氏温度。

2.4 固化反应动力学参数

为了进一步研究聚三唑树脂的固化动力学和固化反应机理,应该首先确定固化反应的表观活化能、指前因子和反应级数等动力学参数。采用 Kissinger 极值法、Crane 法对聚三唑树脂体系的固化动力学进行分析。

2.4.1 表观活化能

Kissinger 方程是对不同升温速率下的 DSC 曲线进行动力学处理的方法^[4],方程如下:

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (3)$$

式中: β 为升温速率, T_p 为峰顶温度。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图并进行线性拟合(图 2)。

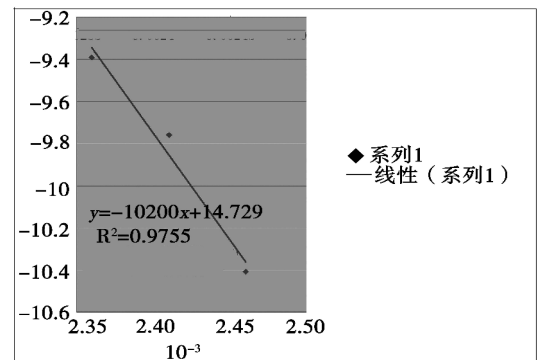


图 2 Kissinger 方程的线性拟合曲线

Fig. 2. Linear-fitting curve with Kissinger equation

根据直线斜率可以求得该树脂固化体系的表观活化能为 84.80 kJ/mol。

2.4.2 指前因子

根据式(3)可求得聚三唑树脂固化体系的 A 为 $3.34 \times 10^{16}/\text{min}$ 。

2.4.3 反应级数

树脂的反应级数由 Crane 方程求得:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} \quad (4)$$

以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图并进行线性拟合(图3)。根据直线斜率求得各固化体系的固化反应级数 n 为 0.927。由此可知,聚三唑树脂体系的固化反应级数为非整数,表明树脂的固化反应机理比较复杂。

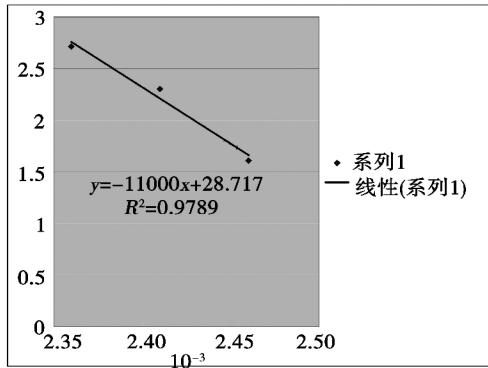


图3 Crane 方程的线性拟合曲线

Fig. 3 Linear-fitting curve with Crane equation

2.5 固化反应动力学模型

2.5.1 n 级固化反应模型

将上节求得的表现活化能、指前因子和反应级数,带入公式(1)中可得到聚三唑树脂体系的 n 级固化反应动力学模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.34 \times 10^{16} \exp(-10200/T) (1 - \alpha)^{0.927} \quad (5)$$

将上式转化为对数形式并移项得:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{10200}{T} = 0.927 \ln(1 - \alpha) + 17.47$$

根据上式以 $\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{10200}{T}$ 对 $\ln(1 - \alpha)$ 作图并与实验数据进行比较,见图4。

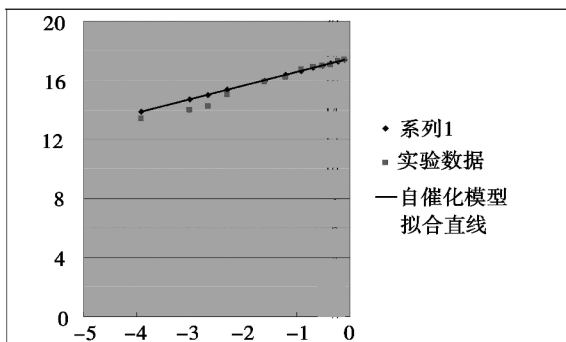


图4 n 级模型与实验数据的比较

Fig. 4. Comparison between n -order model and experimental data

由图可知,模型拟合直线只在固化度为 0.7 ~ 0.98 时与试验数据比较吻合。

2.5.2 自催化模型

由于 n 级固化反应模型的假设条件为:(1)反应开始时,反应物浓度最高,反应速率最大;(2)随着反应的进行,反应速率逐渐下降。因此,上述研究表明, n 级固化反应模型具有一定的局限性;而自催化反应的作用机理是反应分子向催化剂孔内扩散,然后反应物在孔内表面上进行化学反应,最后反应产物扩散到孔外。当扩散速率远远大于反应速率时,在发生化学反应之前,反应物分子能扩散到孔内很深处,使催化剂的全部内表面暴露于反应物分子中,这时的反应量相当于把内表面铺展成平面时的反应量。因此,本树脂体系在固化前期的固化机制应该符合自催化模型。

根据自催化模型公式,经过变换,得到下述固化反应动力学方程^[5-6]:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp(-E/RT) \right] = \ln A + n \ln[\alpha^p (1 - \alpha)]$$

采用非线性拟合软件,根据上述公式,以 $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp(-E/RT) \right]$ 对 $\ln[\alpha^p (1 - \alpha)]$ 进行非线性拟合,可求得反应级数和指前因子,将所求的动力学参数带入方程(2)可得聚三唑树脂的自催化动力学模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.78 \times 10^{16} \exp(-10200/T) \alpha^{0.653} (1 - \alpha)^{2.015} \quad (6)$$

根据上式以 $\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{10200}{T}$ 对 $\ln[\alpha^p (1 - \alpha)]$ 作图并与实验数据进行比较(图5)。

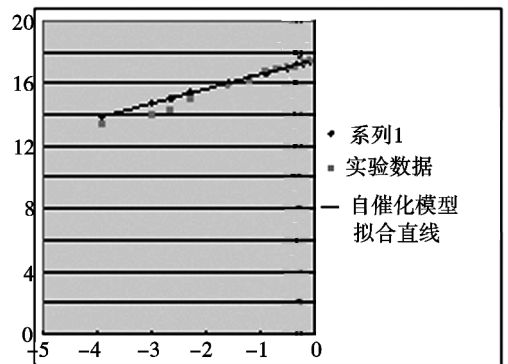


图5 自催化模型与实验数据的比较

Fig. 5 Comparison between the autocatalytic model and experimental data

由图5可知,模型拟合直线只在固化度为 0.1 ~ 0.7 时与试验数据比较吻合。

2.5.3 分段拟合模型

综上,聚三唑树脂固化前期遵循自催化动力学机理,而在固化度较高(0.7 ~ 0.98)时,符合 n 级动力学模型。于是提出了分段拟合的模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.78 \times 10^{16} \exp(-10200/T) \alpha^{0.653} (1 - \alpha)^{2.015} \quad (\alpha = 0.1 \sim 0.7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.34 \times 10^{16} \exp(-10200/T) (1 - \alpha)^{0.927}$$

$$(\alpha = 0.7 \sim 0.98)$$

图6是分段拟合模型曲线与实验数据的对比,可以看出,曲线与各个实验数据吻合的较好,从而说明运用分段拟合法所得的固化动力学模型能够较好地描述聚三唑树脂体系的固化行为。

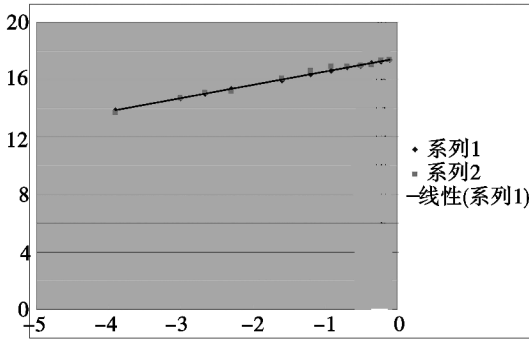


图6 分段拟合模型与实验数据的比较

Fig. 6 Comparison between subsection-fitting model and experimental data

2.6 固化工艺参数的确定

为了避免升温速率对DSC曲线中峰值温度的影响,将不同升温速率下的固化起始、峰顶和固化结束温度分别对升温速率作图,拟合出直线,并外推可得到升温速率为0时的固化起始温度、峰顶温度和固化结束温度为85.7、124.9和153.31℃,这些数据可以作为聚三唑树脂体系固化工艺的主要参数,最终结合树脂基体的凝胶特性和固化设备的升温速率参数控

制条件,确定聚三唑树脂的固化工工艺为RT→80℃→120℃→150℃。

3 结论

(1)运用分段拟合法建立了聚三唑树脂的固化动力学模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.78 \times 10^{16} \exp(-10200/T) \alpha^{0.653} (1 - \alpha)^{2.015};$$

$$(\alpha = 0.1 \sim 0.7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.34 \times 10^{16} \exp(-10200/T) (1 - \alpha)^{0.927}$$

$$(\alpha = 0.7 \sim 0.98)$$

(2)聚三唑树脂的固化工工艺为RT→80℃→120℃→150℃,并且固化反应机理较为复杂。

参考文献

- [1] 吴唯,刘明昌,陈玉,等. E-51 环氧树脂固化反应中动力学转变[J]. 复合材料学报,2011,28(4):1-6
- [2] 郭战胜,等. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变[J]. 复合材料学报,2004,21(4):34
- [3] 理莎莎,等. 高固体含量线性酚醛树脂的固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2012(4):53
- [4] 季庆娟,刘胜平. 酚醛树脂固化动力学研究[J]. 热固性树脂,2006,21(5):15
- [5] 张雪芳,高俊刚,等. 相反转法制备水性环氧树脂及其固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2012:128-137
- [6] 张超. 酚醛树脂的固化动力学研究[D]. 武汉理工大学,2010

(编辑 吴坚)

(上接第30页)

1.3.3 文摘的内容

文摘中应写的内容一般包括研究工作的目的、方法、结果和结论,而重点是结果和结论。

1.3.4 文摘的写作要求

- (1)要用第三人称而不用其他人称来写。避免出现“我们”、“笔者”、“本文”做句子的主语。可直接以“阐述了…”,“介绍了…”开始文摘。
- (2)简短精炼,明确具体。无空泛、含糊、多余的词语,应有较多的、有用的定性、定量信息。
- (3)格式要规范。尽可能用规范术语和非公知、公用的术语、符号。一般不出现插图、表格、公式等,不分段。文摘一般置于作者和工作单位之后,关键词之前。
- (4)文字表达应符合“语言通顺、结构严谨、标点符号准确”的要求。
- (5)属于背影材料、历史回顾、未来计划、复杂的数学式、图表等内容,一般没有必要在文摘中反映。

1.3.5 英文文摘

英文文摘的内容及写作要求同中文文摘,此外还要注意:

- (1)报道性文摘以150~180个词为宜,指示性文摘在100个词以内。但为了减少中文期刊在国际交流时的障碍,许多期刊正要求增大英文文摘的长度,以浓缩更多的有用信息。
- (2)一般不用第一人称“We…”叙述方式,有时也可以省去第三人称主语(如this paper),可直接用第三人称动词如present, discusses 开头。
- (3)语义表达准确,用词要恰当。

(未完待续)