

TDE—85/芳香族胺固化体系动力学研究

郑亚萍 宁荣昌 乔生儒

(西北工业大学化工系 西安 710072)

摘 要 测试了 TDE—85/芳香族胺体系在不同升温速率下的 DTA 曲线,通过 Ozawa 方程、Kissinger 方程计算各体系的活化能,利用 Crane 方程计算各体系的反应级数。结果表明,DTA 曲线均呈单峰,两种计算活化能的方法近似,TDE—85 中两种环氧基反应活性近似,各体系反应级数均接近于 1 级反应。

关键词 脂环族环氧树脂,活化能,反应级数

A Study on Curing Kinetics of TDE-85/ Aromatic Amine

Zheng Yaping Ning Rongchang Qiao Shengru

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

Abstract TDE-85/ amine systems are studied by DTA at different heating rates. Activation energy is calculated by Kissinger and Ozawa methods, and order of reaction is computed by Crane method. It is indicated that both activation energy calculating methods will result in almost the same value, and almost same curing activation of two functional epoxy groups of TDE-85 resin with near one order of reaction will be considered for studied resin systems in this paper.

Key words Licycloaliphatic epoxy resin, Activation energy, Order of reaction

1 前言

脂环族环氧树脂由于环氧基直接连在脂环上,固化物分子交联密度高,具有很高的机械强度与耐温性,是一种强而韧的基体。可用于高性能复合材料基体。作者对于 TDE—85/芳香族胺固化体系的最佳配比、固化工艺、机械性能及耐温性都做了初步研究^[1,2]。本文拟对该体系的固化动力学参数进行测试,以期在实际应用提供理论基础。

2 实验部分

2.1 原材料

TDE—85 环氧树脂,环氧值 0.85 eq/100g,天津合成材料研究所;

间苯二胺(MPD),化学纯,上海三联化工厂;

间苯二甲胺(A—50),化学纯,西安化学试剂厂;

4,4—二氨基二苯基甲烷(DDM),化学纯,上海化学试剂厂;

4,4—二氨基二苯基砷(DDS),化学纯,上海化学试剂厂。

2.2 DTA 分析

采用上海分析天平总厂生产的 ZRY—IP 型 DTA 分析仪,在 N₂ 气氛下,升温速率分别为 5 /min、10 /min、20 /min 测试不同体系峰温。

3 结果与讨论

3.1 不同升温速率下 DTA 分析

TDE—85 属于脂环族环氧树脂,平均环氧基数大于 2 小于 3。TDE—85 中含有两种不同类型的环氧基,由于环氧基直接连在脂环上,其交联密度较高,赋予其很优异的物理、机械性能^[3]。为了研究其细观动力学,以指导实验,测定 TDE—85/芳香胺固

收稿日期:1999-11-17;修回日期:2000-05-22

郑亚萍,1969 年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料、涂料、胶粘剂方面的研究工作

化剂,在不同升温速率下的 DTA 分析结果见表 1。

表 1 TDE-85/芳香胺固化体系 DTA 分析结果

Tab.1 DTA datum of TDE-85/amine curing systems

固化体系	升温速率 / min ⁻¹	起始峰温 T _i /	峰顶温度 T _p /	峰终温度 T _f /
TDE-85/MPD	5	101.7	127.6	172.1
	10	114.2	142.3	191.2
	20	129	165.2	224.4
TDE-85/A-50	5	44.8	99.3	159.1
	10	69.5	104.2	183
	20	77.1	124.6	200.5
TDE-85/DDM	5	88.9	124.5	187.5
	10	109.8	147.6	231.6
	20	122	165.8	240.2
TDE-85/DDS	5	164.8	189	250.5
	10	170.8	213.7	261.4
	20	190	235.2	303.5

从 DTA 分析可以看出,峰形均呈单峰,也就是说,TDE-85 中两种不同类型的环氧基的反应活性比较接近,并没有明显差异。换言之,在研究动力学参数时,可不考虑环氧基类型的差异。随着升温速率的增大,峰形没有变化,峰温差异较大,峰温朝高温方向移动。

3.2 活化能的分析^[4]

热固性材料固化反应是放热反应,固化反应程度正比于反应热,可用差示扫描测量放热来研究热固性树脂的固化动力学。环氧树脂固化反应是否能进行是由反应的活化能决定的。活化能是一个反应进行过程中的能量条件,只有反应分子得到了这部分能量,固化反应才能正常进行。但是,固化反应是各种形式相互联系起来的反应,不是简单的反应,即所谓“重叠”,所以它的活化能应以“表观活化能”来表示。

根据放热峰温随升温速率的变化进行分析计算“表观活化能”。在放热峰时的反应程度 p_p 是恒定的,与升温速率无关。根据这一结论,以 Ozawa 方法直接可引出下式:

$$E_0 = - \frac{R}{0.4567} \cdot \frac{\log}{(1/T_p)} = - \frac{R}{1.052} \cdot \frac{\ln}{(1/T_p)} \quad (1)$$

式中 E_0 为表观活化能; β 为等速升温速度; R 为理想气体常数。

根据 DTA 分析结果,求出不同体系 $\ln \beta - 1/T_p$ 值,见表 2,根据表中数据以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图,得出不同体系的斜率(见表 3),将其代入(1)式。计算得出 E_0 (指用 Ozawa 方法算出的活化能),结果见表 3。

目前,对于树脂固化反应的表观活化能的计算还可采用另一种方法,即 Kissinger 方程:

$$\frac{d[\ln \frac{\beta}{T_p^2}]}{d[\frac{1}{T_p}]} = - \frac{E_K}{R} \quad (2)$$

式中: E_K 为表观活化能(E_K 指用 Kissinger 方法计算出的活化能)。

由表 1 结果计算 $-\ln \frac{\beta}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 值,列于表 2 中,根据表 2 数据,作 $-\ln \frac{\beta}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 关系曲线,得出不同曲线斜率(见表 3),将斜率代入(2)式计算 E_K ,结果见表 3。

由表 3 可见,按 Ozawa 方程和 Kissinger 方程求出的不同的体系,其 E 值接近,取其平均值,作为该体系的活化能。

从表 3 可以看出,不同的体系活化能不一样,也就是说,反应的难易程度不一样。一般活化能越低,反应越容易进行;活化能越高,反应越难进行。从计算结果看出 TDE-85/DDM 活化能最低,而 TDE-85/A-50 活化能最高,反应最难。而实际 A-50 是一种室温固化剂,在室温下就可以起反应,而 DDM 一般需加热,方可进行反应。也就是说,计算结果与实际有些不同。这要从固化剂的应用工艺来考虑。我们知道,在这四种固化剂中,A-50 为液态与 TDE-85 直接混合,即可测试 DTA。而其余三种固化剂,均为固态,需先将其加热到熔点,才可进行混合,测试 DTA。三种固化剂的熔点分别为 MPD

63、DDM 89、DDS 175。升温速率为 5 /min，三个体系起始峰温分别为 TDE-85/MPD 101.7，TDE-85/DDM 88.9、TDE-85/DDS 164.8。也就是说，熔融固化剂时，整个体系的分子也吸收了一部分能量，从而使整个体系容易起反应，从而使 DTA

测试结果降低，TDE-85/A-50 没有熔融加热过程，比较接近真实的值。

对于 MPD、DDM、DDS 三种固化剂，其活性一般为 DDM > MPD > DDS^[5]。而实际计算的 E 值，与之相符。

表 2 TDE-85/芳香胺 $\ln \frac{1}{T_p} - \ln \frac{1}{T_p^2}$ 值

Tab.2 Datum of $\ln \frac{1}{T_p}$ and $-\ln \frac{1}{T_p^2}$ for TDE-85/amine systems

固化体系	/ min ⁻¹	$\ln \frac{1}{T_p}$	T_p / K	$\frac{1}{T_p} / 10^{-3} K^{-1}$	$-\ln \frac{1}{T_p^2}$
TDE-85/MPD	5	1.61	401.3	2.49	10.380
	10	2.30	416.0	2.40	9.759
	20	2.99	438.9	2.28	9.173
TDE-85/A-50	5	1.61	373	2.68	10.234
	10	2.30	377.9	2.65	9.567
	20	2.99	398.3	2.51	8.979
TDE-85/DDM	5	1.61	397.5	2.52	10.361
	10	2.30	420.6	2.38	9.781
	20	2.99	438.8	2.28	9.172
TDE-85/DDS	5	1.61	462	2.16	10.662
	10	2.30	486.7	2.05	10.073
	20	2.99	508.2	1.97	9.466

表 3 动力学参数计算结果

Tab.3 Calculated results of kinetic parameters

体系	$\ln \frac{1}{T_p}$ 曲线斜率	E_0 / kJ mol ⁻¹	$-\ln \frac{1}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 曲线斜率	E_K / kJ mol ⁻¹	焓 / kJ mol ⁻¹	反应级数 n
TDE-85/MPD	- 6.36	50.26	5.75	47.81	49.04	0.93
TDE-85/A-50	- 8.12	64.17	7.38	61.36	62.77	0.93
TDE-85/DDM	- 5.66	44.73	4.902	40.76	42.74	0.95
TDE-85/DDS	- 7.143	56.45	6.134	51.00	53.73	0.95

3.3 反应级数分析

反应级数可由 Crane 方程求出，Crane 方程为：

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

由表 3，用 $\ln \frac{1}{T_p}$ 曲线斜率代入 (3) 式，计算得出 n，见表 3。

从反应级数可以看出，n 均接近于 1，近似于一级反应，与 DTA 显示单峰相一致。在四种固化剂中，A-50 与 MPD 结构相近，n 值相近；DDM、DDS 结构相近，n 值相等。

由上面计算结果，可以写出不同体系的动力学方程 (见表 4)。

表 4 固化反应动力学方程

Tab. 4 kinetic equations of curing reactions

体系	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	n	动力学方程
TDE-85/MPD	49.04	0.93	$-\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.93}$
TDE-85/A-50	62.77	0.93	$-\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.93}$
TDE-85/DDM	42.74	0.95	$-\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.95}$
TDE-85/DDS	53.73	0.95	$-\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.95}$

4 结论

TDE-85 中,两种环氧基的反应能力近似,固体固化剂的熔融过程,降低体系的活化能测试值。TDE-85/芳香族胺固化体系均接近一级反应。

参考文献

- 1 郑亚萍,宁荣昌. TDE-85/DDS 固化体系性能研究. 玻璃钢/复合材料,1999;(6):9
- 2 郑亚萍,宁荣昌. 复合材料用高模量树脂基体的研究. 化工新型材料,1999;(11):29
- 3 孙曼灵. 高分子材料. 西北工业大学出版社,1990:80
- 4 刘振海. 热分析导论. 化学工业出版社,1991:118
- 5 山下晋三等. 交联剂手册. 化学工业出版社,1989:

341

欢迎订阅《全国第三届航空航天装备失效分析学术会议论文集》

“全国第三届航空航天装备失效分析学术会议”于 2000 年 10 月中旬在云南昆明市召开。本次会议由国防科工委、中国民航总局、空军装备部、中国航空学会主办,由民航技术安全中心、航天七三所联合承办。论文集汇集了航空、航天、空军、民航四大系统数十所大专院校、科研院所及工厂的上百名从事失效分析技术人员的科技成果,代表了目前国内航空航天领域失效分析的最高水平。

会议收到论文投稿 100 余篇,经评审录用 80 篇,论文内容包括:发动机系统的失效分析、机(箭)体系统的失效分析、电子元器件失效分析及预防、失效机理研究、失效分析新技术、失效的统计及综合分析、质量管理等方面。论文集还收集了国内失效分析专家——北京航空航天大学钟群鹏教授(工程院院士)、北京航空材料研究院的吴学仁总师、航天科技集团电子元器件可靠性首席专家朱明让研究员及空军第一研究所张栋研究员等为大会做的专题报告。会议论文集以《宇航材料工艺》增刊方式出版。

该论文集对航空、航天领域从事设计、工艺、质量管理、失效分析的技术人员具有很高的实用价值;对于从事材料研究的技术人员也具有一定的参考价值。

该论文集定价为每本 80 元人民币,存量有限,欢迎各界读者从速订购。

邮汇 (100076)北京 9200 信箱 73 分箱 15 号 徐琪收

信汇 户名:七三所

开户行:工商银行北京东高地分理处

帐号:088003-40

联系人:徐琪

电话:010-68383286