

聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系的固化动力学研究

张天才¹, 张凯², 王永凤¹, 张小华¹, 谭延江¹, 王艳艳¹

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 中国工程物理研究院, 绵阳 621000)

[摘要] 采用示差扫描量热法(DSC)研究了以聚醚胺/酚醛胺为固化剂的环氧树脂体系的固化反应。在 25 ~ 230 ℃ 范围内, 以不同的升温速率(5, 10, 15, 20 ℃/min) 升温, 对该体系的固化动力学参数进行分析。由 Kissinger 方程求得该体系固化反应的表现活化能为 61.76 kJ/mol, 频率因子 A 为 $7.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; 由 Crane 方程得出固化反应级数为 1.116。最终建立了固化动力学方程, 即 $-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{1.116}$, 其中 $k = 7.1 \times 10^7 \exp(-7429/T)$ 。

[关键词] 聚醚胺/酚醛胺; 环氧树脂; 固化反应; 动力学参数

[中图分类号] TQ584; O643.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0050-03

Study on the Curing Kinetics of the Polyether Amine/Phenolic Amine with Epoxy Resin

ZHANG Tian-cai¹, ZHANG Kai², WANG Yong-feng¹, ZHANG Xiao-hua¹, TAN Yan-jiang¹, WANG Yan-yan¹

(1. The Southwest Technology and Engineering Institute, Chongqing 400039, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

[Abstract] The curing behavior of polyether amine/phenolic amine with epoxy resin was studied by different scanning calorimetry. The kinetics parameters of this system were analyzed at heating rates 5, 10, 15 and 20 ℃/min from 25 ℃ to 230 ℃. According to Kissinger equation, the apparent activation energy was 61.76 kJ/mol and frequency factor was $7.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. According to Crane equation, the order of reaction was 1.116, and the kinetics equation of curing reaction was found to be $-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{1.116}$, $k = 7.1 \times 10^7 \exp(-7429/T)$.

[Key words] polyether amine/phenolicamine; epoxy resin; curing reaction; curing kinetics parameters

环氧树脂以其优良的粘结、耐腐蚀、绝缘、高强度和加工性能, 被广泛应用于耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢复合材料等的制造, 在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输、化学建材、水利电力及其它许多工业领域中起着重要的作用, 已成为各工业领域不可缺少的基础材料^[1]。传统环氧树脂固化后, 存在质脆、韧性低、易开裂、抗冲击性差等缺点, 应用受到很大的限制。对环氧树脂进行增韧改性, 是解决这一问题的有效方法^[2-4]。

国内外学者围绕通过物理添加法、化学改性法或两种方法相结合对环氧树脂进行增韧改性, 开展了大量研究工作^[5-9]。采用含有柔性链段的环氧固化剂, 使得固化过程中产生微观相分离, 形成紧密、疏松相间的两相网络结构, 是提高环氧树脂固化物韧性的常用技术手

段^[10-11], 但这会在一定程度上降低固化物的拉伸强度和耐热性^[12]。若以聚醚胺/酚醛胺混合体系为固化剂, 结合聚醚胺的柔顺性及酚醛胺环状结构的刚性和强度, 可保证固化物在具有一定强度的基础上, 韧性获得提高。目前国内外关于聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系的研究, 特别是关于其反应动力学研究相对较少。文中采用 DSC 测试方法, 对聚醚胺 D400/酚醛胺 LITE2001-环氧树脂体系在不同升温速率下的固化反应动力学进行研究, 并建立了此体系固化反应的动力学方程。

1 实验

1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 DER331, 环氧当量为 182 ~

[收稿日期] 2012-10-22; **[修回日期]** 2012-11-15

[基金项目] 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助(10976027)

[作者简介] 张天才(1979—), 男, 四川泸州人, 硕士, 高级工程师, 主要从事特种功能材料的研究。

192 g/当量,由美国陶氏化学公司提供;聚醚胺 D400,胺活泼氢当量为 115 g/当量,由美国 Huntsman 公司提供;酚醛胺 LITE2001,胺活泼氢当量为 132 g/当量,由美国卡德莱公司提供。

1.2 DSC 测试

将聚醚胺 D400 和酚醛胺 LITE2001 (等物质的量比)混合均匀后,加入环氧树脂 DER331 中混合,并真空脱泡,然后在 Q600SDT 型同步热分析仪(美国 TA 公司)上进行动态 DSC 测试。测试条件如下:高纯氮气的流量为 50 mL/min,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C/min,扫描范围为 25 ~ 230 °C。

2 结果与讨论

2.1 非等温 DSC 曲线分析

聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系分别在 5, 10, 15, 20 °C/min 升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,该体系的固化反应为放热反应。一般认为,环氧树脂与胺的固化反应分为三个阶段:首先伯胺中的活泼氢与环氧基反应,生成仲胺;然后仲胺中的活泼氢与环氧基再进一步反应,生成叔胺;最后剩余的胺基、羟基与环氧基继续反应,形成交联网状的分子结构^[13]。该体系在不同升温速率(β)下的固化反应动力学数据(起始温度 t_i 、峰顶温度 t_p 、终止温度 t_f 和总反应焓 ΔH)见表 1,这些数据反映了环氧树脂的固化过程。可以看出,随着升温速率的提高,树脂固化体

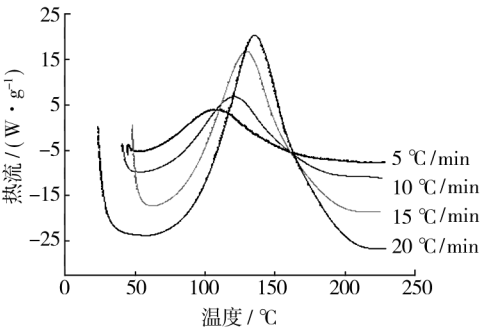


图 1 不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves in different heating rates

表 1 不同升温速率下固化的特征温度和总反应焓

Tab. 1 Curing temperature in different heating rates and total reaction enthalpy

β /(°C · min ⁻¹)	t_i /°C	t_p /°C	t_f /°C	ΔH /(J · g ⁻¹)
5	65.51	109.12	166.02	157.1
10	76.10	121.53	178.62	160.5
15	86.45	129.79	183.43	184.7
20	96.47	135.40	193.55	189.7

系单位时间内的放热量增加,反应的 t_i , t_p 和 t_f 均有不同程度的提高,固化反应的时间缩短,放热峰向高温方向飘移。

2.2 固化反应动力学计算模型

2.2.1 Kissinger 方程

反映固化反应难易程度的表观活化能 ΔE 可由 Kissinger 方程求出。Kissinger 方程为:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{\Delta E}{RT_p^2} \tag{1}$$

即:

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

式中: β 为升温速率 (°C/min); T_p 为峰顶温度 (K); A 为频率因子; ΔE 为表观活化能 (J/mol); R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。根据不同升温速率的 DSC 曲线所得的 t_p 算出 T_p 值,以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,可得一线性回归直线,由斜率 $\Delta E/R$ 可求得表观活化能 ΔE ,由直线的截距 $-\ln(AR/\Delta E)$ 可求得频率因子 A 。

2.2.2 Crane 方程

固化反应级数 n 可由 Crane 方程求得。Crane 方程为:

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

当 $\frac{\Delta E}{nR} \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略。以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作线性回归,求得直线斜率,再结合由 Kissinger 方程求出的表观活化能 ΔE ,即可求出反应级数 n 。

2.2.3 反应动力学方程

环氧树脂的固化反应动力学方程可表示为:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \tag{4}$$

式中: $k(T) = A \exp[-\Delta E/(RT)]$; α 为反应程度。根据 Kissinger 方程和 Crane 方程求得的表观活化能 ΔE 、频率因子 A 、反应级数 n 以及 (4) 式,即可建立混合固化剂-环氧树脂体系的反应动力学方程。

2.3 固化动力学参数分析

2.3.1 反应活化能 ΔE 及频率因子 A

对表 1 中混合固化剂-环氧树脂体系的固化反应动力学数据进行处理,结果见表 2。

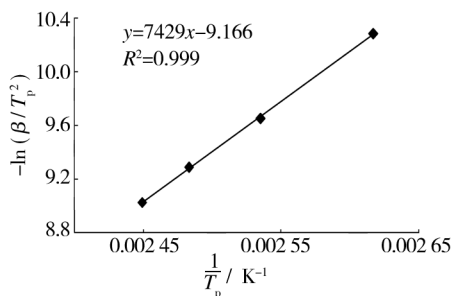
根据 Kissinger 方程,以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,并进行线性拟合,得一直线,如图 2 所示。所得直线的线性回归方程式为 $y=7429x-9.166$,线性回归系数为 0.999,说明采用 Kissinger 方程对混合固化剂-环氧树脂体系的研究是合理的。由方程式可知,直线的斜率为 7429,截距为 -9.166,从而求得混合固化剂-环氧树

表2 动力学数据处理结果

Tab.2 The analysis of kinetic data

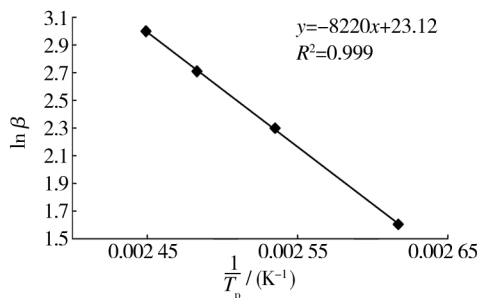
$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	5	10	15	20
T_p/K	382.12	394.53	402.79	408.40
$(1/T_p)/\text{K}^{-1}$	0.002 617	0.002 535	0.002 483	0.002 449
$\ln \beta$	1.609 438	2.302 585	2.708 050	2.995 732
$-\ln(\beta/T_p^2)$	10.282 030	9.652 805	9.288 780	9.028 762

脂体系的表现活化能 ΔE 为 61.76 kJ/mol, 频率因子 A 为 $7.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

图2 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系Fig. 2 The diagram of $-\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$

2.3.2 固化级数 n

根据 Crane 方程和表 2 的数据, 以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 并进行线性拟合, 得一直线, 如图 3 所示。所得直线的线性回归方程式为 $y = -8220x + 23.12$, 线性回归系数为 0.999。由方程式可知, 直线的斜率 $-\Delta E/(nR)$ 为 -8220, 求得反应级数 n 为 1.116。

图3 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 的关系Fig. 3 The diagram of $\ln \beta$ and $1/T_p$

2.3.3 固化动力学方程

将求得的表现活化能 ΔE 、频率因子 A 和反应级数 n 带入式(4), 可得固化动力学方程:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{1.116} \quad (5)$$

式中, $k = 7.1 \times 10^7 \exp(-7429/T)$ 。

3 结语

根据建立的固化动力学方程, 可计算在恒温条件下, 聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系达到预

定固化程度所需要的反应时间。该固化动力学方程可为聚醚胺/酚醛胺混合固化剂的应用提供理论指导。

[参考文献]

- [1] 孙曼玲. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] 丛巍巍, 周张键, 宋书香, 等. 纳米填料对环氧树脂防腐涂料耐磨性能的影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71—74.
- [3] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 环氧树脂增韧改性新技术[J]. 中国胶粘剂, 2002, 11(2): 37—40.
- [4] 刘志中, 王新灵, 罗荫培, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 中国塑料, 1998, 12(6): 12—18.
- [5] NAKAMURA Y, YAMAGUCHI I M, KITAYAMA A A, et al. Effect of Particle Size on Fracture Toughness of Epoxy Resin Filled with Angular-shaped Silica[J]. Polymer, 1991, 32(12): 2221—2229.
- [6] MOLONEY A C, KAUSCH H H, STIEGER H R. The Fracture of Particulate-filled Epoxide Resins[J]. J Mater Sci, 1984, 19(4): 1125—1130.
- [7] BAGHERI R, PEARSON R A. Interfacial Studies in CTBN-modified Epoxies[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58(2): 427—437.
- [8] SCHRODER N, KONCZOL L, DOLL W, et al. Modification of Epoxy Resin with α, ω -oligo(butylmethacrylate) diols[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70(4): 785—796.
- [9] 郑亚萍, 王波. TiO_2 环氧树脂纳米复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(4): 11—13.
- [10] 张孝阿, 张军营. 高断裂伸长率环氧树脂体系的研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(11): 1—4.
- [11] 杨果, 潘勤彦, 潘皖江, 等. 柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响[J]. 材料工程, 2006(5): 16—21.
- [12] 谭家顶, 程珏, 郭晶, 等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723—1730.
- [13] 刘廷栋, 王道昌, 许鑫平. 环氧树脂固化机理[J]. 热固性树脂, 1989(2): 38—48.