国防科技大学学报

一九八七年第一期 总第五十七期

No.1 1987 Sum. 57

用差示扫描量热法(DSC) 研究环氧树脂固化动力学

毛友安 童乙青

提 要 本文综述并比较了环氧树脂固化动力学的等温和动态DSC研究, 阐述了两种方法的特点,分析了两种方法研究结果不一致的可能原因。

一、前 言

环氧树脂在复合材料、涂料、粘接剂等方面有广泛的用途。环氧树脂是一种热固性树脂,其固化产物的力学性能除与其组成有关外,还与固化制度的选择有关。因此,对固化过程进行研究,不但有理论意义,而且还有实用价值。目前已提出了不少研究方法,如化学法^[1]、红外光谱法^[2—3]、电阻法^[4]、凝 胶 时间法^[5]、X一光 电子能谱法^[6]、凝胶渗透色谱法^[7]、裂解色谱法^[8]、差热分析法(DTA)^[9-10]、差示扫描量热法(DSC)等^[11-13]。其中,DSC具有样品用量少、精密度较高等优点,因而发展较快。DSC包括等温DSC和动态DSC两种。采用这两种方法得到的动力学结果相差较大^[14、15],而且对如何使用这两种方法研究环氧固化也存在异议^[16]。本文综述和比较了环氧树脂固化动力学的等温、动态DSC研究,分析了两种方法研究结果不一致的可能原因,以期正确地指导使用DSC研究环氧树脂的固化动力学。

二、等温 DSC

DSC研究环氧树脂的固化动力学是基于热固性树脂的固化放热反应。反应程度 α 通常正比于反应的放热量,反应速度 $\frac{d\alpha}{dt}$ 正比于热流率 $\frac{dH}{dt}$,即

$$\alpha = \frac{\Delta H t}{\Delta H_0} \tag{1}$$

本文1986年1月31日收到

$$\frac{d a}{dt} = \frac{1}{\Delta H_0} \cdot \frac{d H}{dt}$$
(2)

ΔHt是反应从开始到 t 时刻放出的热量, ΔH₀是全部反应所放出的热量。这是等温和动态 DSC 研究动力学的基本关系式。显然,测定固化反应程度和固化反应速度 都 需要准确测定 ΔH₀. 对一定的固化体系与试样量, ΔH₀应为常数。有些体系 已 得到了公认的 ΔH₀值^{[15][17-20]}。

目前,已提出了几种测定 AH_0 的方法。Fava^[21]曾用等温DSC测定 AH_0 、发现 AH_0 值不 是常数,而是随固化温度 T_{00} 变化。根据Enns和Gillham^[22]的时间一温度一转变图(TTT 图),仅当 T_{00} 高于完全固化体系的玻璃化温度 $T_{0\infty}$ 时,才能达到完全固化,才能准确测 定 AH_0 .因此,测 AH_0 的等温实验应在 $T_{0\infty}$ 以上的温度下进行。任何固化体系都有最佳 等温固化温度范围;在这一范围内,不同 T_{00} 下,固化都能达到完全,实验测得的 AH_0 值 彼此接近。理论上,只要 T_{0} 大于 $T_{0\infty}$,就能测定 AH_0 值,但实际上 T_{0} 不能太高。因为 在试样加热或建立仪器平衡期间总会发生部分反应,等温DSC无法记录这部分反应热, 如果 T_{00} 太高,这部分反应就很重要, AH_0 值会因此严重偏低。对高温固化体系($T_{0\infty}$ 较 大),由于技术上的困难,不宜用等温DSC测 AH_0 .

Mijovic等[23]用 H_{ult} 表示上述 ΔH_0 ,称固化最终热量。先做等温实验,由等温曲线上放热峰面积求等温固化热 H_T ,再使经等温实验的试样冷却,做动态实验,测反应的残余热 H_B ; H_{ult} 为 H_T 与 H_R 之和。这种方法主要适用于 T_{goo} 较高、等温固化在 T_{goo} 以下进行的固化体系。

Prime^[24]曾建议用动态 DSC 测 ΔH_0 ,采用不同升温速率,精密度在±4%内,准确 度在±6%内。Fava^[21]用动态DSC测定环氧树脂与酸酐的固化热。其结果表明存在一最 佳升温速率范围,升温速率 ϕ 太小,因仪器灵敏度的限制,固化反应的起始和末了部分 不能记录, ΔH_0 值偏低;若 ϕ 太大,在固化 后期可能发生热降解,又使 ΔH_0 偏低。 Schiraldi 等发现^[16],在固化后期确实会有热降解。有人发现^[15、25], ϕ 在 2~20°C/分 之间,测得的 ΔH_0 值基本为常数。对所研究的体系,许多作者测得的 ΔH_0 值与文献值吻 合^[15、18、19、26、27],表明在实验误差范围内可以达到完全固化。

很多作者曾用等温DSC研究环氧固化动力学^{[18、23][28-36]}。等温DSC有两种,等温法 I 直接连续检测反应速度和固化程度,等温法 I 通过测定已部分固化的试样在固化完成期间放出的热量,确定原来部分固化试样的固化程度。下面分别介绍。

1. 等温法]

用等温法 I 在整个固化过程(从开始到结束)中,由 DSC 仪同时 检 测 反 应 速 度 $d\alpha/dt$ 和反应程度 α ,直接使用微分动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \tag{3}$$

k为反应速度常数, $f(\alpha)$ 为固化反应的机理函数。

等温DSC曲线的纵标为dH/dt,横标为时间t.根据(2)式,dα/dt与dH/dt变化规 律相同,都随时间t变化。按反应机理,环氧树脂的固化反应可分为n级反应和自催化反 应两种类型:

n级反应:
$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$
 (4)

自催化反应:
$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$$
 (5)

n和m是反应级数。n级反应的特点是反应开始时dα/dt最大,在DSC曲线上就是t=0处出现极大值(图1)。自催化反应的特点是在α为30~40%时dα/dt最大,DSC曲线出现极大值(图2)。因此,由等温DSC曲线的形状可粗略估计固化反应机理。由等温



图 1 n级反应的等温DSC曲线[30]

图 2 自催化反应的等温DSC曲线[33]

DSC曲线,按(1)计算 t 不同时的 α 可作出 α —t 曲线。由 α —t 曲线的形状也可判断固化反应机理。 n 级反应开始时 $d\alpha/dt$ 最大,故 α —t 曲线在 t=0 时斜率最大(图3);自催化反应在 α 为0.3~0.4时 $d\alpha/dt$ 最大, α —t曲线上显示出诱导期,最大斜率出现在 α =0.3~0.4附近,形状为倒 "S"形(图4)。



对环氧一胺固化体系,Horie等^[18]推导了含外加催化剂的自催化反应体系的动力学 方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1' + k_1 \alpha) (1 - \alpha) (B - \alpha)$$
(6)

 k_1' 为外加催化剂起催化作用时的反应速度常数, k_1 为自催化作用的反应速度常数,B为开 始反应时胺基氢原子当量数与环氧基 当 量 数 之比(等当量混合时,B=1)。Dutta 和 Ryan^[19、32]及Barton^[36]曾采用类似方程。根据(6)及等温DSC曲线,用 $d\alpha/dt/[(1-\alpha)$ ($B-\alpha$)]对 α 作图,可求出不同固化温度下的 k_1 和 k_1' 值,由Arrhenius式:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{7}$$

求得相应的活化能 E 和频率因子 A. 对 n 级反应, 由(3)、(4)可得:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1-\alpha)$$
(8)

由(8)、(7)和等温DSC曲线即可求得 E 和 A.

机理函数*f*(*a*)不明确的固化反应,也可根据等温 DSC曲线求活化能。由(3)、(7) 得:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[f(\alpha) \cdot A\right] - \frac{E}{RT}$$
(9)

在若干固化温度不同的等温DSC曲线上,当 α 一定时, $\ln[f(\alpha) \cdot A]$ 为常数, $\ln(d\alpha/dt)$ 与1/T是线性关系,可求出E值。文献[38]曾用过这种方法。

2. 等温法]

如果固化反应温度低, 热流率dH/dt小, 则不能直接用DSC仪检测, 等温法 [失效; 为此提出等温法]. 本法是将几份同样的试样等温固化, 固化时间长短不一。然后对试样做动态DSC实验, 由动态 DSC 的放热峰面积求交联完成期间释放的热量 ΔH_{R} . 动态实验前, 等温固化的反应程度 α 按下式计算:

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_R}{\Delta H_0} \tag{10}$$

等温法 **【**不能直接测定dα/dt,但可作出α—t曲线,由曲线斜率求不同时刻的dα/dt.由 等温法 **【**的实验结果求动力学参数的方法与等温法 **【**相同。当ΔH_R 减 小 时,等温法 **【** 的灵敏度降低。

这两种等温方法都有应用^[31],有人^[21]曾详细研究过等温法 【和 】,结果表明两种 方法是等价的。

三、动态 DSC

Borchardt和Daniels^[39]最早提出用动态DTA和DSC研究反应动力学。动态DSC实验 中,试样连续地程序升温,直至反应完毕。通过动态DSC实验获得固化动力学信息的方 法有三类。 1. 动态法A

Barrett^[40]最早使用这种方法。此法求动力学参数只需一条动态 DSC 曲线,其数学 处理方法有几种。对 *n* 已知的反应,文献[41]介绍了一种方法:

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta H_0} \cdot \frac{dH}{dt}\right) - n\ln\left(\frac{\Delta H_0 - \Delta H_4}{\Delta H_0}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln A \tag{11}$$

根据(11)和动态 DSC 曲线, 通过作图或计算机处理可求 E n A. 若 n 为未知, 则用 Freeman-Carroll的差减法^[42]求 E n n:

$$\frac{\Delta \ln (dH/dt)}{\Delta \ln (\Delta H_0 - \Delta H_i)} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln (\Delta H_0 - \Delta H_i)}$$
(12)

该差减法的发展得到下式[43]:

$$\left[\frac{d^2 H/dT^2}{dH/dT}\right] \cdot T^2 = \left[\frac{E}{R} - \frac{nT^2}{(1-a)\Delta H_0} \cdot \left(\frac{dH}{dt}\right)\right]$$
(13)

 $\frac{dH}{dT}$ 由 $\frac{dH}{dt}$ 经 $\phi = \frac{dT}{dt}$ 转化而来。根据(13)和动态 DSC 曲线可求 E、 n. 文献[28]、[44] 也曾用到此法。

动态法A的突出特点是快速简单。理论上,一条动态DSC曲线包含了一系列等温实 验体现的所有动力学信息,实际上目前这种方法只对某些反应适用。许多作者的研究表 明^[14、15、20、24、45],这种方法测得的动力学结果缺乏一致的准确度,且与等温法相比, 结果总偏高。

2. 动态法 B

动态法 B 需要升温速率不同的几个动态实验,利用放热峰峰顶温度 T_p随升温速率 ¢ 变化的规律,估计反应的 E 和 A.数学处理方法也有几种。Kissinger 法^[46]已用于处 理 n 级固化反应的动态DSC实验:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{E'}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p}$$
(14)

$$A = \frac{E\phi}{RT_p^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{T_p^2}\right)$$
(15)

若 φ 不同的动态实验中, A 近似为常数,则由(14)和一组 φ 不同的动态 DSC 曲 线 可求 E和 A, 由(15)也可求 A. Kissinger 法 处 理 所得动力学参数结果与等温法相比, 略偏 低。

Ozawa[47、48]用积分法推导出:

$$\log \phi = \log \frac{AE}{R \cdot F(a)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$
(16)

在 ϕ 不同的动态DSC曲线上,相应于同一 α 处的一系列温度 T_i 与 ϕ_i 相对应, $F(\alpha)$ 为常数, log ϕ_i 对 1/ T_i 作图,可求 E、 Prime^[15]及Horowitz等^[49]发现,在一组 ϕ 不同的动态DSC曲线上,峰顶处的反应程度 a_p 为常数,与 ϕ 无关。因而利用 T_p 不必求 a_p ,Ozawa

法简化为

$$\log \phi = \log \frac{AE}{R \cdot F(\alpha_p)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_p}$$
(17)

Donnellan等^[50]用这种方法求的 E 与福里哀变换红外光谱法结果一致。Ozawa 法避免选择机理,不需考虑 $f(\alpha)$ 的具体形式,直接求 E 值。

还有一些E、 ϕ 、 T_p 的关系式^[14、43],有的有错误,有的太不准确,在此不赘述。

动态法 B 的优点是适于多种反应,测定结果不受溶剂效应、基线漂移和二次反应的 影响,且峰顶温度T,的测定不受实验前试样固化情况的影响,因而结果可能较准。

3. 动态法C

动态法 C 是 B 的推广。利用 φ 不同的一组动态DSC曲线上, a 一定时温度随 φ 变化的性质求动力学参数。其数学处理方法主要是Barton提出的方法^[26、27]

$$\ln \frac{(d\alpha/dt)_1}{(d\alpha/dt)_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
(18)

 $(da/dt)_1$ 、 $(da/dt)_2$ 和 T_1 、 T_2 分别为 ϕ 不同的两条动态DSC曲线上,同一 α 对应的反应速度和相应的温度。由(18)可计算 *B*. 也可把动态 DSC 曲线转化为 a-t 曲线,根据后者求出一系列 α 下的 *B* 值,进行比较。高家武^[38]和Fava^[21]用过这种方法。

使用动态法C不需知道 f(a)的具体形式, 就可得 到 时间一温度一固化度的关系。

四、等温法与动态法比较

用等温法表征热固性树脂(包括环氧树脂)的固化动力学是比较准确的。但与动态法相比,等温法比较费时。此外,使用等温法有一定限制,仪器检测灵敏度限制了热流率不能太小,否则无法检测;加热和建立仪器热平衡限制了热流率不能太大。例如,对快速或高温下的固化反应,在仪器达到热平衡、开始记录前,反应的重要部分可能已经发生,严重影响实验结果,尤其对 n 级反应。

动态法A的优点是快速简单,只需一条实验曲线,但准确性差,结果常偏高。动态法B和C的准确度较A高,但较费时。动态法B的结果与等温法接近,但较后者省时间。目前,动态法B在准确度和效率两方面都是较好的。

动态DSC和等温DSC得到的动力学结果不一致的原因可能很多。首先,动态法采用 的动力学方程与等温法相同,可能没有体现动态过程的特点。等温过程中 α 只是时间的 函数,而动态过程中 α 是时间和温度的函数,它们的动力学方程应有区别。MacCallum 和Tanner^[51]提出了动态过程的动力学方程

$$\frac{da}{dt} = \left[\frac{\partial a}{\partial t}\right]_T + \phi \cdot \left[\frac{\partial a}{\partial T}\right]_t \tag{19}$$

 $\left[\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right]_r$ 相当于等温过程的 $d\alpha/dt$. Prime^[15]进一步推导出

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \left(1 + \frac{tE\phi}{RT^2}\right) \right]$$
(20)

Prime用(20)研究环氧一二胺、环氧一聚酰胺体系的固化动力学,所得结果与 Kissinger法相近。

其次,以往的研究对同一体系的动态、等温固化,采用同一机理函数,即假定动态、等温固化过程中,反应机理相同,这可能不确切。已经有人发现^[33、52],低温和高温下固化机理不同。等温DSC用于低温研究,动态DSC实验的温度范围远大于等温DSC的温度范围,研究的主要是高温下的反应,因而动态、等温过程的固化机理可能不同,这将直接导致动力学参数不同。

此外,在固化过程中,随着固化程度的增加,反应体系的粘度也增大,影响反应基 团的扩散,产生减速作用,可能导致反应由速度控制变为扩散控制。动态过程中,温 度连续升高,固化程度的增加比等温过程快,减速作用的影响可能较大,也应引起注 意。

五、结 语

通过以上综述,我们初步认为:

1. 环氧树脂的固化是复杂的化学过程,影响因素多,反应机理复杂,应该用不同 方法从不同方面研究。

- 2. 虽然DSC研究环氧固化还有很多问题,但仍不失为一种有用方法。
- 3. 等温法较动态法准确,但较费时间。动态法B和C较A准确。
- 4. 等温、动态DSC研究结果不一致的原因可能主要有三个方面。

参考文献

- [1] L.Shechter, et al., Indu. Eng. Chem., V.48, No.1, 94-97(1956).
- [2] 倪美君等,玻璃钢/复合材料, 1, 16-20(1985)。
- [3] H.Batzer, et al., J.Appl.Polym.Sci., V.91, 601(1975).
- [4] B.Miller, J.Appl.Polym.Sci., V.10, 217(1975).
- [5] I.T.Smith, Polymer, V.2, 95(1961).

.

- [6] 王殿勋等,杭州复合材料学术会议论文集 (1983), p.189-96.
- [7] K.Dusek, et al., J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., V.15, 2393-400(1977).
- [8] 汪昆华,王艳芬,第三次裂解色谱学术交流会报告(郑州,1984),No.18.
- [9] A.Schiraldi, et al., J.Therm.Anal., V.21, No.2, 299-307(1981).
- [10] A.Schiraldi, et al., J.Therm.Anal., Proc. Int. Conf., 7th 1982, 2, 1151-54.
- [11] L.T.Pappalardo, Plast. Eng., V.31, No.3, 52-55(1975).
- [12] M.R.Kamal, AMMRC MS 77-2 (ADA036082), 237-50.
- [13] W.D.Bascom, P.Peyser, 同上, 259-66.

- [14] P.Peyser, W.D.Bascom, J.Polym. Sci., Polym. Letters Ed., V.13, 129-30(1975).
- [15] R.B.Prime, Polym. Eng. Sci., V.13, 365(1973).
- [16] A.Schiraldi, et al., J.Therm.Anal., V.28, No.2, 295-301(1983).
- [17] C.H.Klute, et al., J.Appl.Polym.Sci., V.5, 86-95(1961).
- [18] K.Horie, et al., J.Polym.Sci., A-1, V.8, 1357(1970).
- [19] A.Dutta, M.E.Ryan, J.Appl. Polym. Sci., V.24, 635-49(1979).
- [20] S.Sourour, M.R.Kamal, Thermochim.Acta, V.14, 41-59(1976).
- [21] R.A.Fava, Polymer, V.9, 137-51(1968).
- [22] J.B.Enns, J.K.Gillham, J.Appl. Polym.Sci., V.28, 2567-91(1983).
- [23] J.Mijovic, et al., J.Appl. Polym. Sci., V.29, 1449-62(1984).
- [24] R.B.Prime, Thermal Characterization of Polymer Materials, E.A.Turi ed., N.Y., Chap.5, 449(1981).
- [25] G.L.Hagnauer, et al., ADA054625, 1978.
- [26] J.M.Barton, J.Macromol. Sci., Chem., A(8), 53-64(1974).
- [27] 同上, Polymer Characterization by thermal Methods of Analysis, J.Chiu, ed., N.Y., 25(1979).
- [28] T.Olcese, et al., J.Polym. Sci., Symp., No.53, 113-26(1975).
- [29] R.L.Miller, M.A.Oebser, Thermochim. Acta, V.36, 121-31(1980).
- [30] G.Widmann, Thermal Analysis, I.Buzas, ed., V.3, 359-66, London, (1975).
- [31] M.A.Acitelli, et al., Polymer, V.12, 333-43(1971).
- [32] M.E.Ryan, A.Dutta, Polymer, V.20, 203(1979).
- [33] C.C.Riccardi, et al., J.Appl. Polym. Sci., V.29, No.8, 2481-92(1984).
- [34] 陈楠, 杭州复合材料学术会议论文集, p.197-204(1983).
- [35] 黄吉甫等, 高等学校化学学报, 3, 421-25(1984).
- [36] J.M.Barton, Polymer, V.21, 603-06(1980).
- [37] A.R.Greenberg, I.Kamal, J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed, V.15, 2137-49(1977).
- [38] 高家武, 玻璃钢, 1, 11-15(1982).
- [39] H.J.Borchardt, F.Daniels, J.Am. Chem. Soc., V.79, 41-46(1957).
- [40] K.E.J.Barrett, J.Appl. Polym. Sci., V.11, 1617-26(1967).
- [41] P.Peyser, W.D.Bascom, J.Appl. Polym. Sci., V.21, 2359-73(1977).
- [42] E.S.Freeman, B.Carroll, J.Phys. Chem., V.62, 394(1958).
- [43] L.W.Crane, et al., J.Polym. Sci., Polym. lett. Ed., V.11, 533-40(1973).
- [44] M.Cizmeciogly, et al., SAMPE Q., April, 16-20(1982).
- [45] L.J.Taylor, et al., Anal. Chem., V.42, 297-99(1970).
- [46] H.E.Kissinger, Anal. Chem., V.29, 1702(1957).
- [47] T.Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., V.38, 1881(1965).
- [48] 同上, J.Therm. Anal., V.2, 301(1970).
- [49] N.H.Horowitz, G.Metzger, Anal. Chem., V.35, 1464-68(1963).
- [50] T.Donnellan, et al., Polym. Eng. Sci., V.22, No.13, 821-25(1982).
- [51] J.R.MacCallum, J.Tanner, Nature, V.225, 1127(1970).
- [52] E.B.Stark, et al., Thermochim. Acta, V.77, 19(1984).

Study of Curing Kinetics of Epoxy Resins Using Differential Scanning Calorimetry

r

>

£

Mao Youan Tong Yiqing

Abstract

The studies of curing kinetics of epoxy resins using isothermal and dynamic differential scaning calorimetry were reviewed and compared to each other. The features of two methods were described. The possible reasons for different results obtained by these two methods were analysed.

<u>.</u>

CICR-86 国际雷达会议简讯

我校电子技术系孙仲康教授、梁甸农副教授、郭桂蓉副教授、申强助教、成大海硕士 等一行五人,于1986年11月4日至7日在南京出席了第一届中国国际雷达会议。参加这 次会议的有美国、英国、法国、意大利、苏联、挪威、瑞典、日本、印度、科威特、加拿 大、波兰和我国专家学者共二百七十人。这次会议是自1980年我国开始参加国际雷达会 议以来,首次在中国举行的大型学术交流活动,会上共宣读论文一百二十篇,其中有我 校论文五篇。大会主席申仲义在开幕词中指出:"这批论文反映了八十年代世界各国雷 达的新产品、新成果,代表了现代雷达技术的最新发展趋势,必将对促进雷达理论、 技术的发展,加强国际间的经济技术合作、增进各国科学家之间的友谊和相互了解产生 积极影响。"

孙仲康教授作为分会主席主持了"雷达跟踪器"专题的学术交流,并在"滤波器设计"分组会上宣读了题为《相干接收系统中匹配滤波器和可逆滤波器的应用》的论文。梁甸农副教授在"阵列天线"分组会上宣读了题为《开环数字处理旁瓣对消技术在扫描雷达中的应用》的论文。郭桂蓉副教授在"雷达信号处理"分组会上宣读了题为《雷达信号模糊处理》的论文。成大海硕士在"滤波器设计"分组会上宣读了题为《自适应杂波抑制算法的理论与实验研究》的论文。这些论文受到了国内外专家学者们的好评。会议期间,我校与会代表还同世界各国专家学者进行了广泛的接触和交谈。

(电子技术系通讯员)