

文章编号: 1001- 2486(2006) 02- 0031- 04

新型潜伏性环氧树脂体系固化动力学*

邢素丽, 王 遵, 曾竟成, 肖加余, 杨孚标, 邱求元

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用非等温差示扫描量热(DSC)技术对改性咪唑类固化剂(MIM)及其微胶囊固化剂(MIC)与 E-51 环氧树脂的固化反应过程进行了跟踪,并利用 Kissinger 和 Crane 方程对该固化反应进行了动力学分析,在此基础上探讨了固化剂包覆处理前后其环氧树脂体系的固化动力学参数与固化剂室温贮存性能的关系。结果表明:在不同升温速率下, E-51/MIM 反应体系的放热量均大于 E-51/MIC 体系;两固化反应体系的反应级数均为 0.89;与 E-51/MIM 体系相比, E-51/MIC 体系的固化反应活化能和频率因子均较大,并具有更好的室温贮存性能。

关键词:潜伏性固化剂;微胶囊;固化反应动力学;环氧树脂;差热分析

中图分类号:TQ323.5 文献标识码:A

Study on the Curing Kinetics of the Novel Latent Epoxy Resin Systems

XING Su-li, WANG Zun, ZENG Jing-cheng, XIAO Jia-yu, YANG Fu-biao, QIU Qiu-yuan

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The curing processes of E-51 epoxy resin with two types of curing agents, such as a modified 2-ethyl-4-methylimidazole (MIM) and a microcapsule type curing agent with MIM as the core material (MIC), were studied in detail by the non-isothermal differential scanning calorimeter (DSC) technique respectively, and the kinetics of the curing processes were analyzed by Kissinger and Crane equations, based on which the relationship between the curing kinetic parameters of the curing systems with the storage lives of the curing agents at room temperature were discussed in detail. Compared with E-51/MIM system at different heating rates, it was found that E-51/MIC system exhibited lower exothermic heat, the same reaction order (0.89), higher apparent activation energy, higher frequency factor and longer storage life at room temperature.

Key words: latent curing agent; microcapsule; curing kinetics; epoxy resin; DSC analysis

环氧树脂是一类具有良好的粘接性、电绝缘性和化学稳定性的热固性高分子材料。作为胶粘剂、涂料和复合材料的树脂基体等,环氧树脂被广泛地应用于建筑、机械、航空航天等领域^[1]。环氧树脂使用时只有加入固化剂并在一定条件下发生固化反应生成立体交联网状结构,才会表现出上述优良性能并成为真正具有使用价值的环氧材料^[2]。因此,环氧固化物的性能除取决于环氧树脂本身的分子结构以外,还取决于所使用的固化剂的结构。近年来,室温下具有较长贮存期、中温下(363~393K)能够迅速固化的潜伏性中温固化剂体系一直是相关领域的研究热点。其中,本文作者采用界面聚合技术成功制备了一种新型中温潜伏性微胶囊型固化剂 MIC,该固化剂不仅可使环氧树脂在中温下实现快速固化,而且在环氧体系中的室温潜伏性可达 3 个月以上,对应的环氧固化物也表现出较好的耐热性能和力学性能。至今为止,还没有关于环氧树脂/MIC 微胶囊型固化剂体系固化反应动力学的研究报道。

环氧树脂体系固化反应动力学的研究是环氧复合材料技术的重要研究依据,可为环氧复合材料的成型制备工艺的改进提供理论指导。目前,关于环氧树脂体系固化反应动力学的研究方法很多,主要有等温 DSC 分析法^[3]、非等温 DSC 分析法^[4-5]、拉曼光谱法^[6]、红外光谱法^[7-8]及动态扭振法^[9]等。在实

* 收稿日期:2005-06-21

基金项目:国防科技重点实验室基金项目(51489040105KG0101); 国家部委资助项目(41327020301)

作者简介:邢素丽(1976-),女,博士生。

际应用中,应根据固化反应的类型选择合适的研究方法。

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂 E-51, 岳阳石化公司环氧树脂厂产; MIM, 一种新型的环氧树脂改性咪唑固化剂, 常温下适用期为 4 天, 属中低温固化剂, 自制, 用作 E-51 固化剂时标准用量是 16phr; MIC 是以 MIM 为芯材制备的微胶囊型固化剂, 自制, 用作 E-51 固化剂时标准用量是 20phr(其有效成分为 80%)。

1.2 仪器

采用 WRF-1 型差示扫描量热分析仪对 E-51/MIM 和 E-51/MIC 两种体系的固化反应过程进行了跟踪。温度范围为 298~ 573K, 升温速率(Φ)分别为 3、5、10、15、20K/min, 保护气体为氮气。

1.3 样品制备

将固化剂 MIM 与 MIC 分别按标准用量与 E-51 环氧树脂均匀混合, 在干燥箱中真空保存, 待用。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别是 E-51/MIM 和 E-51/MIC 两种固化体系在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线。可以看出, 随着升温速率的增大, 上述两体系放热峰的起始时间、达到峰值的时间及终止时间均呈下降的趋势, 即放热反应峰的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)及终止温度(T_f)均向高温方向移动; 并且对于每一种体系而言, 升温速率越大, 放热峰越尖锐, 固化反应放热越集中, 说明反应速率越快。

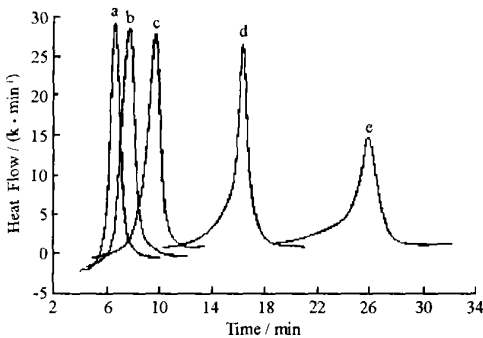


图 1 E-51/MIM 体系 DSC 曲线

Fig. 1 A series of DSC curves of E-51/MIM

a 20K/min; b 15K/min; c 10K/min; d 5K/min; e 3K/min

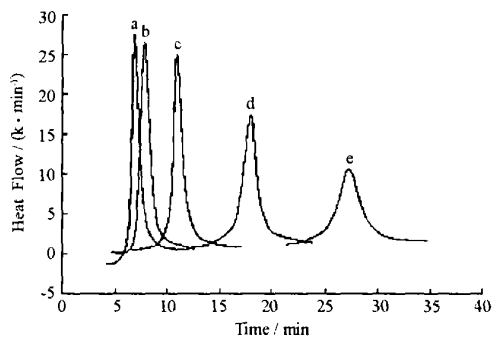


图 2 E-51/MIC 体系 DSC 曲线

Fig. 2 A series of DSC curves of E-51/MIC

a 20K/min; b 15K/min; c 10K/min; d 5K/min; e 3K/min

由于微胶囊固化剂 MIC 的囊芯为 MIM, 可见 E-51/MIM 和 E-51/MIC 两体系中的有效固化剂成分相同, 因此两体系应具有相同的固化反应机理^[10]。然而, 结合图 1、图 2 及 E-51/MIM 和 E-51/MIC 两体系对应的固化热力学参数(如表 1 所示)却不难发现, 相对于 E-51/MIM 体系而言, E-51/MIC 体系固化反应的起始温度、峰值温度和终止温度均较高。造成上述差别的原因是由于微胶囊 MIC 中的固化剂成分受囊壁的保护, 使囊芯固化剂在升温过程中首先必须突破囊壁的限制, 然后才能进入环氧树脂基体中并实现环氧树脂的固化, 从而形成了微胶囊固化剂在树脂基体中的缓释过程, 对应的固化反应也相应被延迟。此外, 从表 1 还可以发现, E-51/MIC 体系放热量较 E-51/MIM 略小, 主要是因为微胶囊囊壁破裂时吸收热量造成的。

表1 E-51/MIM和E-51/MIC两体系不同升温速率下的固化热力学参数

Tab. 1 Thermodynamics parameters of the E-51/MIM and E-51/MIC curing reactions at different heating rates

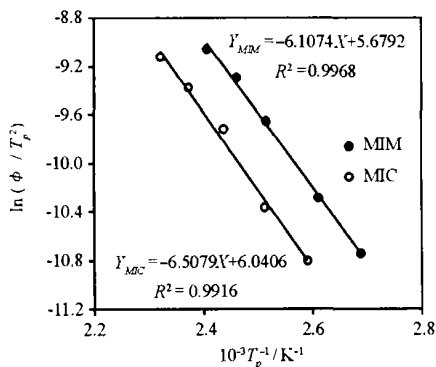
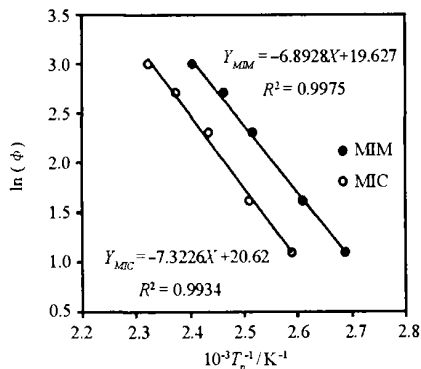
$\Phi/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	E-51/MIM				E-51/MIC			
	T_f/K	T_p/K	T_f/K	$-\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	T_i/K	T_p/K	T_f/K	$-\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
3	335.94	371.97	379.85	539.06	358.67	386.08	428.09	481.26
5	348.56	383.15	386.08	562.36	360.79	398.27	433.33	515.94
10	347.77	397.46	404.82	527.51	363.11	410.36	446.51	512.46
15	344.49	406.13	430.95	536.63	368.53	421.14	458.35	481.26
20	354.72	415.60	444.43	496.08	360.95	430.51	487.69	485.16

通过以上分析可知, E-51/MIM和E-51/MIC两体系的固化反应过程存在一定差别,为了解上述两体系的固化反应动力学、优化其固化工艺,本文采用 Kissinger 方程对其固化反应动力学进行了研究。根据 Kissinger 方程^[11],热固性树脂的固化反应表观活化能 E_a 、 T_p 和 Φ 之间的关系式如下所示:

$$\ln(\Phi T_p^2)/d(1/T_p) = -E_a/R \quad (1)$$

式中, R 为理想气体常数, T_p 可由 DSC 测定。

根据实验所用不同的升温速率及对应的固化反应放热峰的峰值温度,以 $\ln(\Phi T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图如图3所示。不难看出,上述两体系的 $\ln(\Phi T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 均呈很好的线性关系。采用线性回归,可得到两体系固化反应的线性回归方程分别为 $Y_{MIM} = -6.1074X + 5.6792$ 和 $Y_{MIC} = -6.5079X + 6.0406$, 相关系数 R_{MIM}^2 和 R_{MIC}^2 分别达到了 0.9968 和 0.9916, 说明采用 Kissinger 方程对上述两体系的动力学研究是合理的。由线性回归方程可知,两直线的斜率 $-E_{aMIM}/R$ 和 $-E_{aMIC}/R$ 分别为 -6.1074 和 -6.5079 , 由此可得到上述两体系的固化反应表观活化能 E_{aMIM} 和 E_{aMIC} 分别为 50.8kJ/mol 和 54.1kJ/mol 。两体系固化反应表观活化能的差别证实了 DSC 的分析结果,即 E-51/MIC 体系固化反应的起始温度、峰值温度和终止温度均较高,而反应放热量却较低。

图3 $\ln(\Phi T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线Fig. 3 Kissinger's plot of $\ln(\Phi T_p^2)$ versus $1/T_p$ 图4 $\ln \Phi$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线Fig. 4 Crane's plot of $\ln \Phi$ versus $1/T_p$

采用 Crane 方程^[12] 计算了上述两体系的固化反应级数(n), Crane 方程如下所示:

$$d(\ln \Phi)/d(1/T_p) = -[E_a/(nR) + 2T_p] \quad (2)$$

式(2)中,由于 $E_a/(nR) \gg 2T_p$, 因此 Crane 方程可简化为 $d(\ln \Phi)/d(1/T_p) = -E_a/(nR)$ 。根据实验所用不同的升温速率及对应的固化反应放热峰的峰值温度,以 $\ln \Phi$ 对 $(1/T_p)$ 作图如图4所示。可以看出,上述两体系的 $\ln \Phi$ 与 $(1/T_p)$ 均具有很好的线性关系。采用线性回归,可得到两体系的线性回归方程分别为 $Y_{MIM} = -6.8928X + 19.627$ 和 $Y_{MIC} = -7.3226X + 20.062$, 对应的相关系数 R_{MIM}^2 和 R_{MIC}^2 分别达到了 0.9975 和 0.9934, 说明采用 Crane 方程对上述两体系的动力学研究是可靠的。由线性回归方程可知,两直线的斜率 $-E_{aMIM}/(nR)$ 和 $-E_{aMIC}/(nR)$ 分别为 -6.8928 和 -7.3226 , 于是可得到两体系的固化反应级数均为 0.89。由此可知,上述两体系的固化反应均为复杂反应,而相同的反应级数说明两体系的固化反应机理相同,这与上文的分析相一致。

本文还分别采用 Kissinger 方程 ($A \approx [\Phi E_a \exp (E_a / RT_p)] / RT_p^2)^{[11]}$ 和 Arrhenius 方程 ($K = A \exp (- E_a / RT))^{[13]}$ 计算出了上述两体系在不同升温速率下的固化反应频率熵因子 (A) 及峰温时的反应速率常数 (K_p), 计算结果如表 2 所示。

表 2 E-51/MIM 和 E-51/MIC 两体系不同升温速率下的固化动力学参数

Tab. 2 The curing kinetic parameters of E-51/MIM and E-51/MIC systems at different heating rates

$\Phi / (K \cdot \text{min}^{-1})$	E-51/MIM			E-51/MIC		
	T_p / K	$10^{-6}A$	K_p	T_p / K	$10^{-6}A$	K_p
3	371.97	1.80	0.13	386.08	2.73	0.13
5	383.15	1.75	0.21	398.27	2.55	0.20
10	397.46	1.83	0.39	410.36	2.97	0.39
15	406.13	1.89	0.56	421.14	2.82	0.55
20	415.60	1.71	0.70	430.51	2.57	0.70

结合表 2 和表观活化能的计算结果可知, 与 E-51/MIM 体系相比, E-51/MIC 体系固化反应的表现活化能和频率熵因子均较大。由于表现活化能是表征化学反应前后体系能量变化的量度, 而频率熵因子是各反应物反应前后混乱度的量度, 结合潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数特征的研究结果^[14]可知, E-51/MIC 体系理论上应该具有更好的室温贮存稳定性, 这与我们前期的实验结果完全一致。此外, 从表 2 还可以看出, 在每一个升温速率下, 上述两体系在各自固化反应峰温处的反应速率常数均很接近, 由此可以判断, 经微胶囊包覆改性处理工艺制得的 MIC 固化剂与环氧树脂仍保留着改性前的反应活性。

3 结论

非等温固化动力学研究表明, E-51/MIM 与 E-51/MIC 两体系的固化反应级数相等, 均为 0.89; 后者的固化反应活化能和频率熵因子均较大, 两体系的反应表现活化能分别为 $50.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $54.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 相对于未包覆处理的固化剂而言, 经过微胶囊化处理的固化剂, 其环氧树脂体系的频率熵因子及反应活化能均较高, 该一固化动力学特征宏观上表现为该树脂体系在室温下具有优异的潜伏性能、在中温条件下具有较高的反应活性。

参考文献:

- [1] 颜鸣皋, 吴学仁, 朱知寿. 航空材料技术的发展现状[J]. 航空制造技术, 2003, (12): 19-25.
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [3] Lee J L, Choi H K, Shim M J, et al. Kinetic Studies of an Epoxy Cure Reaction by Isothermal DSC Analysis. *Thermochimica Acta*, 2000, 343: 111-117.
- [4] Choi E J, Seo J C, Bae H K, et al. Synthesis and Curing of New Aromatic Azomethine Epoxies with Alkoxy Side Groups[J]. *Europ. Polym. J.*, 2004, 40: 256-265.
- [5] Assche G V, Hemelrijck A V, Rahier H, et al. Modulated Differential Scanning Calorimetry: Non-isothermal Cure, Vitrification, and Devitrification of Thermosetting System[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 286: 209-214.
- [6] Rocks J, Rintoul L, Volwinkel F, et al. The Kinetic and Mechanism of Cure of an Amino-glycidyl Epoxy Resin by a Co-anhydride as Studied by FT-Raman Spectroscopy[J]. *Polym.*, 2004, 45: 6799-6811.
- [7] Scherzer T, Decker U. The Effect of Temperature on Kinetics of Diacrylate Photopolymerizations Studied by Real-time FTIR Spectroscopy[J]. *Polym.*, 2000, 41: 7681-7690.
- [8] 刘静, 赵敏, 张荣珍, 等. FTIR 法研究环氧树脂固化反应动力学[J]. 功能高分子学报, 2000, 13: 207-210.
- [9] 程义云, 陈大柱, 何平笙. 环氧树脂/PAMAM 体系的固化动力学研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17: 661-665.
- [10] 陈平, 王德中. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [11] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. *Anal. Chem.*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [12] 张春玲, 牟建新, 于文志, 等. 含联苯结构环氧树脂体系固化反应动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25: 1938-1940.
- [13] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] 陈平, 张岩, 石岩, 等. 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数的特征研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16: 52-57.