

环氧树脂热裂解的研究

吳世康 周漪琴*

(中国科学院化学研究所)

由于高聚物材料的应用日益广泛,对高聚物热稳定性问题的研究也有了相应的发展。近年来,在高聚物热裂解动力学^[1]方面出现了一系列新的研究方法,如等速升温热重分析法^[2],差热分析法^[3]等。前者允许在一较宽的温度范围内观察热分解现象,计算裂解活化能。后者可以发现高聚物在加热过程中,体系的相变、异构化、氧化等现象。而利用不同等速升温条件下的差热分析法^[4-6],使我们有可能对整个裂解过程中在一定温度范围内某个确定反应的动力学数据进行计算。然而仅有的一些工作大部分只涉及热塑性树脂。本工作利用等速升温条件下的热重分析法和差热分析法以及恒温下的失重法来研究固化环氧树脂在空气中热裂解过程动力学,以及将上述方法得到的结果配合温度形变曲线的测定,对用不同固化剂固化的环氧树脂裂解过程中的各种现象进行了分析。

研究试样

1. 将环氧树脂(Epon 828)70克加入30克顺丁烯二酸酐,在60—70℃时均匀混合,逐去气泡,在70℃加热3小时,120℃加热3小时然后在200℃下分别进行热处理2,4,6,8小时,得到四种试样。

2. 将国产#101环氧树脂100克加入三次乙基四胺20克,在常温下固化,然后在200℃分别继续热处理2,4,6,8小时,共得五种试样。

实验设备及数据处理

恒温下失重分析法:我们采用了国产扭力天平,其最大秤量为50毫克,最小分度为0.1毫克。样品小篮系铝制,悬线采用玻璃丝。电炉温度误差小于±1℃,最高工作温度为500℃。活化能计算按 Madorsky^[7]方法。

等速升温下的失重分析法:失重分析部分仪器同上。等速升温靠同步马达经四挡减速齿轮带动调压变压器实现,升温速度均为2.5℃/分钟。按 Freeman^[2]的推导,结合质量作用定律和 Arrhenius 公式得如下关系:

$$Ae^{-E/RT} = \frac{-dx/dt}{x^n} \quad (1)$$

公式(1)经数学处理后得

$$\frac{-E/R \left(\Delta \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln x} = \frac{\Delta \ln(-dx/dt)}{\Delta \ln x} - n \quad (2)$$

以 $\Delta \frac{1}{T} / \Delta \ln x$ 对 $\Delta \ln(-dx/dt) / \Delta \ln x$ 作图得一直线,根据其斜率和截距即可分别算

* 张玉振、翟文慧参加部分实验工作。

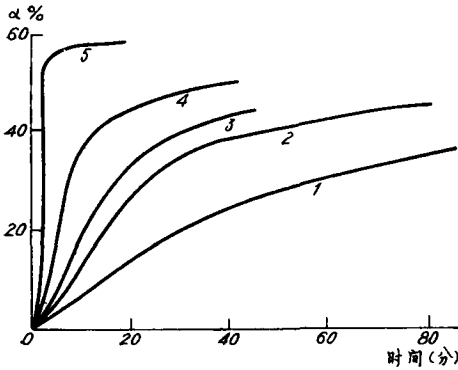


图1 恒温下热重分析动力学曲线
(1)325.8°C,(2)339°C,(3)343.5°C,(4)355.5°C,
(5)365°C(环氧树脂 Epon 828, 以 30% 顺丁
烯二酸酐固化, 经后热处理 2 小时)。

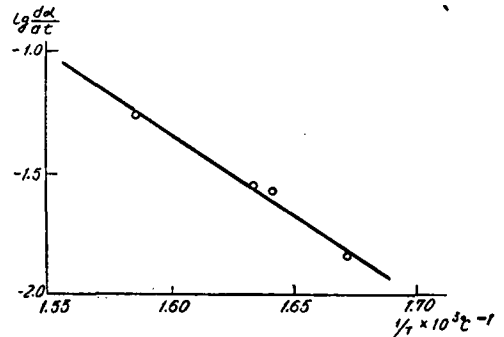


图2 恒温下热重分析法计算裂解活化能

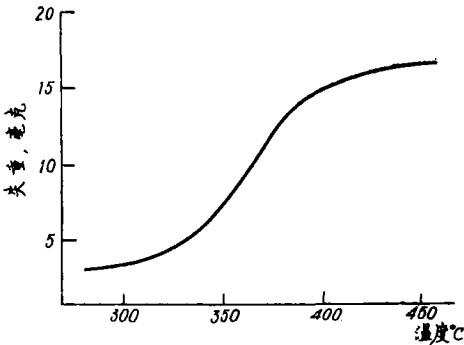


图3 等速升温热重分析动力学曲线(1)
(环氧树脂 Epon 828, 以 30% 顺丁烯二酸酐固化,
经后热处理 2 小时)

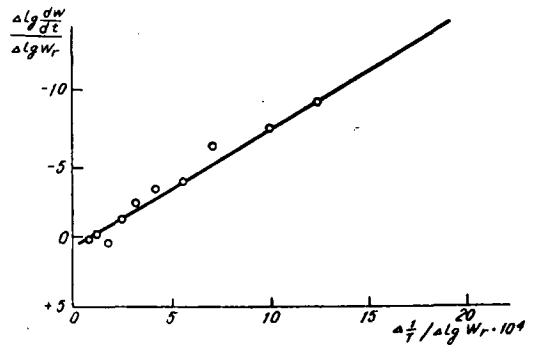


图4 等速升温热重分析法计算裂解活化能
(环氧树脂 Epon 828, 以 30% 顺丁烯二酸酐固化,
经后热处理 2 小时)

表1 环氧树脂裂解活化能数据比较

试 样	热重分析法测得的活化能数据 千卡/克分子	恒温失重法测得的活化能 千卡/克分子	Нейман 等应用恒温失重法 测得的活化能 千卡/克分子 (对相似试样)
以 30% 顺丁烯二酸酐固化环氧树脂 828 (后热二小时)	35.6	34.7	30
同上, 后热四小时	36.2	—	—
以三次乙基四胺固化环氧 #101 (常温固化)	23.8	—	27

表2 以 30% 顺丁烯二酸酐固化环氧 Epon 828 试样的 T_g 与第一放热峰的温度比较

在 200°C 后热处理时间 (小时)	由温度形变曲线测得的 T_g °C	第一放热峰温度
2	40	69
4	72	90
8	90	115
10	110	110

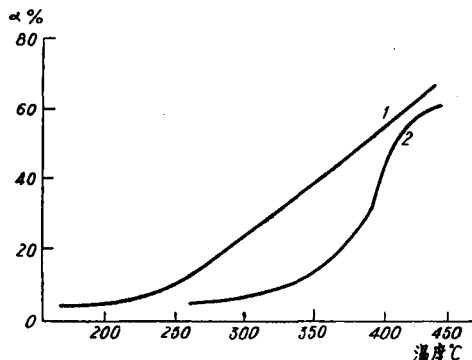


图 5 不同固化剂固化环氧树脂的裂解深度
1. 以三次乙基胺固化环氧 #101 (常温固化),
2. 以顺丁烯二酸酐固化 Epon 828 (后热四小时)。

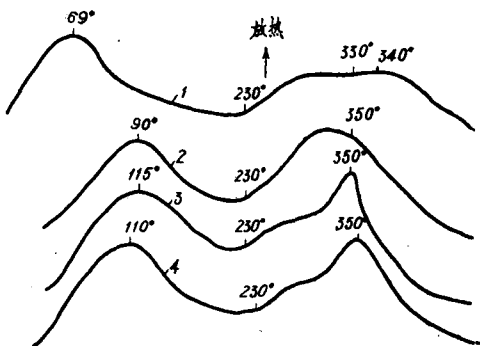


图 6 以 30% 顺丁烯二酸酐固化的环氧树脂 Epon 828 经不同后热处理试样的热谱
(1) 后热处理 2 小时, (2) 4 小时, (3) 8 小时, (4) 10 小时。

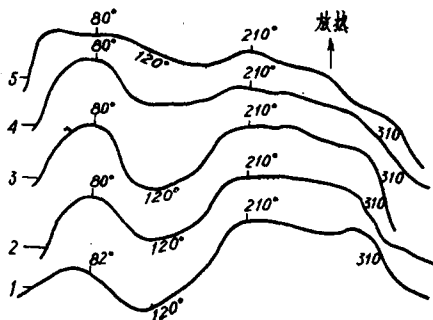


图 7 以三次乙基胺固化的环氧树脂 #101 经后热处理试样的热谱
(1) 未经后热处理, (2) 后热处理 2 小时, (3) 后热处理 4 小时, (4) 后热处理 6 小时, (5) 后热处理 8 小时。

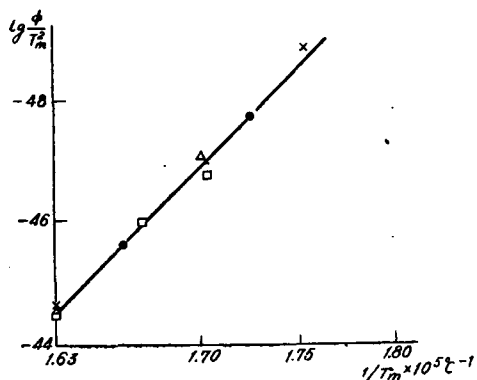


图 8 等速升温差热分析法测环氧树脂裂解过程中环氧基团异构化反应活化能 (以 30% 顺丁烯二酸酐固化环氧 Epon 828 试样)
●——经后热处理 2 小时, △——经后热处理 6 小时, ×——经后热处理 4 小时, □——经后热处理 8 小时。

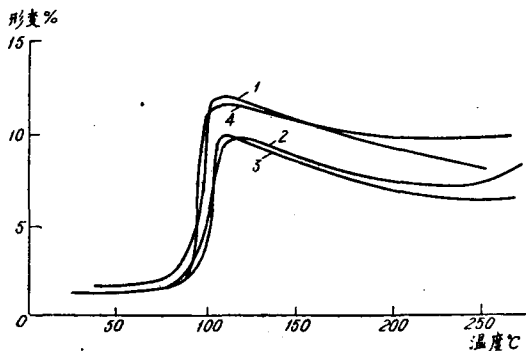


图 9 以三次乙基胺固化的环氧树脂(1)和经后热处理 2 小时(2), 6 小时(3) 8 小时(4)试样的温度变形曲线。

温速度时峰温的轉移，按公式(5)求得了反应活化能为 16.3 千卡/克分子(见图 8)。(按 Heckert^[12] 的工作知道此异构化反应为一級反应。)

图 7 在以胺固化环氧树脂經不同后热处理試样的热譜上，可以看到随后热处理時間的增长，表示环氧基团裂解异构化的放热峰由大变小，以至消失，表明固化反应益趋完全。图中 80℃ 时体系轉向吸热，这和試样的温度形变曲綫上的玻璃化轉变温度相应。从 120℃ 起試样开始放热，而且从图中可見放热的程度随固化的益趋完全而减少。我們认为，这可能是由于試样在試驗过程中进一步固化放热^[13]而引起的。試样的温度形变曲綫上出現反常的特征峰(图 9)以及等速升温曲綫上在 210℃ 以前未观察到任何失重或增重現象都可作为可能进一步固化的証据。从 210° 起热譜綫变平，而逐漸轉向吸热，从等速升温失重曲綫上我們知道这是由于試样开始裂解所引起的。因而，如果我們結合了温度-形变曲綫，温度-重量变化曲綫以及温度-吸热放热曲綫(即热譜)就有可能在一定温度范围内对树脂所发生的各种变化，包括玻璃化轉变、固化反应、裂解反应、氧化、异构化等有一个較清楚的了解。

参 考 文 献

- [1] N. Grassie, "Chemistry of High Polymer Degradation Processes", Butterworths, London 1956.
- [2] E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. **62**, 394 (1958).
- [3] C. B. Murphy, Modern plastics **37**, No. 8, 125 (1960).
- [4] P. Murray, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. **54**, 151; 204 (1955).
- [5] H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. **57**, 217 (1956).
- [6] H. E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1703 (1957).
- [7] S. L. Madorsky, J. Res. Natl. Bur. Stand. **62**, 219 (1959).
- [8] N. S. Neiman, J. Polymer Sci. **56**, 383 (1962).
- [9] 吳世康、翟文慧, 科学通报 No. 5, 44 (1962)。
- [10] H. C. Anderson, Anal. Chem. **32**, 1531 (1959).
- [11] М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев, Высокомол. соед. **1**, 1531 (1959).
- [12] W. W. Heckert, J. E. Mark, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2706 (1929).
- [13] I. T. Smith, Polymer **2**, 95 (1961).

A STUDY OF PYROLYSIS OF EPOXIDE RESINS

WU SHIH-KANG AND CHOW I-GEN

(Institute of Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

The kinetics of pyrolysis of two epoxide resins, hardened by maleic anhydride and by triethylenetetraamine, were studied by thermo-gravimetry.

A comparison of various methods—*isothermal and non-isothermal thermo-gravimetry* shows that the non-isothermal method gave sufficiently accurate kinetic data, as the isothermal method. The non-isothermal method is less time consuming and probably gives more representative values for the whole heating range.

Kinetic data of isomerization of epoxy-groups have been obtained by differential thermal analysis.

Useful informations about the chemical changes taking place in the heating process of epoxide resins can be obtained by joint use of non-isothermal thermo-gravimetry, differential thermal analysis and thermo-mechanical methods.