

度。因此可用 $1/n$ 来表征其交联度。

固化剂：4,4-二氨基二苯基甲烷。

固化条件：在 80°C 加热 2 小时， 160°C 3 小时，然后在 180°C 后处理 8 小时。用作 DSC 测量的试样直径约为 3—4mm，重量约 10mg。在做各种测试之前均将试样加热到 T_g 温度以上 (200°C)，并在空气中迅速淬火，然后做各种存放条件试验。

表 1 四种环氧树脂的配比及实验结果

试样 No.	环氧值	聚合度 (n)	固化剂用量 (Wt%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	最大过剩焓 ΔH_{\max} arbt. unit	活化能 ΔE (kcal/mol)
1	~0.54	~1.09	36	166	2.2	7.6
2	~0.50	~1.18	30	160	3.0	7.0
3	~0.42	~1.40	25	143	2.4	6.7
4	~0.20	~2.94	12	127	3.7	6.2

2. DSC 测量

采用 Mettler TA 22 型 DSC 仪，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，灵敏度相当于 $0.5\text{mcal}/\text{sec}$ ，过剩焓是根据吸热峰的面积用称重法求得。

讨 论

1. 试验方法的改进

由于环氧树脂在物理老化过程中过剩焓的变化很小，用 Al_2O_3 或其他材料作参比物的常用 DSC 法并不适用，为此我们发展了用补偿式 DSC 法（简写成 CDSC 法）来研究环氧树脂的物理老化。所谓 CDSC 法是采用与样品具有相同几何尺寸，同样重量而未物理老化的环氧树脂，即淬火的环氧树脂作参比物。由于参比物与被测物的导热系数、热容能很好匹配，仪器灵敏度则可以提高 5 倍而不降低其信噪比，实验结果的重复性好，为定量测定物理老化峰的面积、研究环氧树脂物理老化动力学提供了可能。

图 1 为 DSC 与 CDSC 法研究物理老化模式的比较。图中实线表示物理老化后的试样，虚线表示淬火的参比物的 DSC 曲线。图 1(1) 为物理老化后的试样在 DSC 曲线上只出现附加在老化前 DSC 曲线上的附加吸热峰，而试样的 DSC 曲线与老化前重合，其相应的 CDSC 曲线则为一完整的吸热峰，峰形的不对称程度与附加峰的形状有关。图 1(2) 为老化后试样除有附加吸热峰外，其 DSC 曲线移向低温，在此情况下其相应的 CDSC 曲线出现两个吸热峰。图 1(3) 为老化后试样无附加峰其 DSC 曲线移向低温，此时其相应的 CDSC 曲线为一较宽的吸热峰。图 1(4) 为老化后试样无附加峰，其 DSC 曲线移向高温，此时其相应的 CDSC 曲线为一较宽的放热峰。由此可见用 CDSC 法研究物理老化，不但能较精确的测量其物理老化峰面积，同时还能提供更多的结构变化信息。

2. 环氧树脂热焓松弛特征

图 2 为 No.4 样品在退火温度 $T_a = 80^{\circ}\text{C}$ ，不同退火时间 (t_a) 的 DSC 曲线与其相

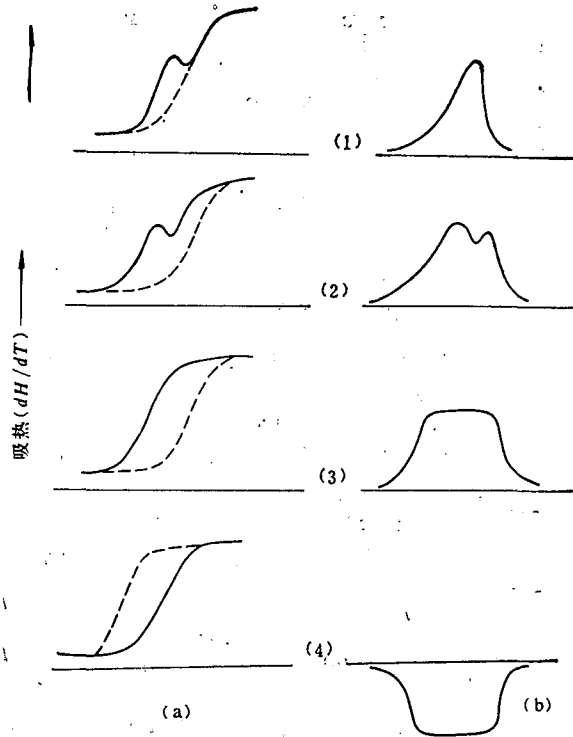


图1 物理老化试样的 DSC 曲线
(a) 与其相应的 CDSC 曲线 (b) 的比较模式图

应的 CDSC 曲线。图 2(a) 的 DSC 曲线与文献报道的环氧树脂物理老化的 DSC 曲线^[4]一致, 当 $t_a = 1$ 小时时在 110°C 处出现一新的吸热峰, 即所谓的过剩热焓峰或物理老化峰^[2,3], 其峰温 (T'_g) 随退火时间的增加移向高温, 而物理老化峰的面积(A)亦随老化时间的增加而增加。图 2(b) CDSC 曲线 T'_g 峰的变化规律与图 2(a) 相同, 只是在高温侧还有一小吸热峰 (T_g 峰)。图 2(b) 的结果与图 1(2) 的 CDSC 模式一致, 说明环氧树脂在物理老化过程中 DSC 曲线的 T_g 转变区移向低温, 因而高温侧才可能出现吸热峰或向吸热方向偏移。这一结果与文献^[4]报道似有矛盾。最近 Mijovic^[5] 用动态力学温度谱法观察到环氧树脂在物理老化过程中 T_g 移向低温, 但未作解释。徐昌华等^[6] 在研究环氧树脂内应力对 T_g 的影响时, 观察到淬火的环氧树脂由于内应力使 T_g 移向高温。退火由于内应力逐渐消失使 T_g 逐渐移向低温, 再进一步退火由于物理老化, T_g 又逐渐移向高温。因此, 对环氧树脂而言, 物理老化应包括内应力的消失和自由体积减小两个过程。

3. 交联度对环氧树脂物理老化的影响

为了研究交联度对环氧树脂物理老化动力学的影响, 在不同退火温度下测定了不同交联度的四种样品的等温物理老化速率曲线, 图 3 和图 4 分别为样品 No. 1 和样品 No. 4 的等温老化曲线。由图 3 和图 4 可知, T'_g 峰的面积随时间的对数呈很好的线性关系, 由直线的斜率 (dA/dt) 即可求出试样在不同温度下的老化速率。根据 Arrhenius 方程用 $\log(dA/dt)$ 对 $1/T$ 作图得一直线(图 5), 由直线斜率求出活化能 ΔE 。不同试样的 ΔE

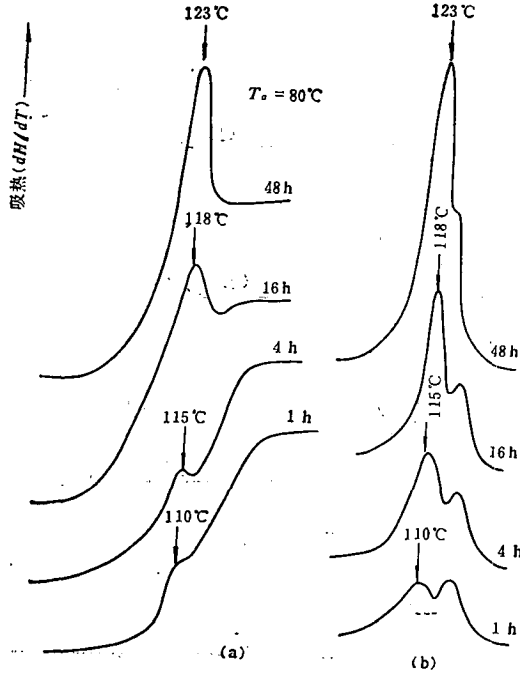


图 2 试样 No. 4 在 $T_g = 80^\circ\text{C}$, 不同退火时间 (t_a) 的 DSC 曲线 (a) 和 CDSC 曲线 (b)

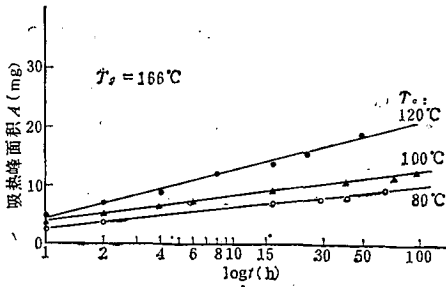


图 3 试样 No. 1 物理老化峰面积与时间的依赖性

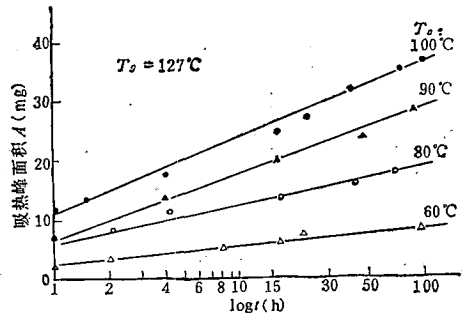


图 4 试样 No. 4 物理老化峰面积与时间的依赖性

列于表 1 中, 由表 1 可知, ΔE 出乎意料的低且与交联度无明显的规律. ΔE 与交联度无关, 说明环氧树脂热焓松弛运动单元小于交联点间的链段, 这是合理的. ΔE 比 β 转变的活化能低, 说明环氧树脂在低于 T_g 储存时热焓松弛运动单元小于在玻璃态的 β 转变.

用表征环氧树脂交联度的 n 值对老化 100 小时后 T_g' 物理老化峰可能达到的最大值 $(\Delta H)_{\max}$ 作图, 得图 6. 由于 $(\Delta H)_{\max}$ 与参加热焓松弛运动单元的数目有关, 图 6 的实验结果提示了环氧树脂物理老化运动单元比交联点间的链长小得多. 这与我们前面提到的 ΔE 低且与交联点间的分子量 n 无明显规律的实验结果是一致的.

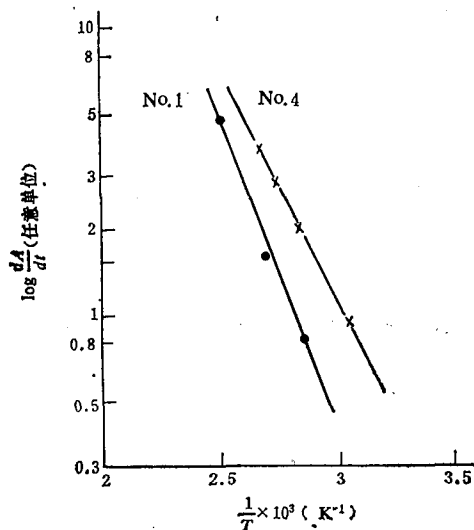


图5 试样 No. 1 和 No. 4 热焓松弛速率的 Arrhenius 作图

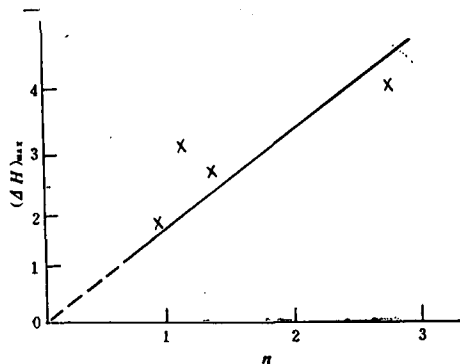


图6 聚合度 n 与 $(\Delta H)_{\max}$ 的相关性

参 考 文 献

- [1] Stuijk, L. C. E., "Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [2] Alan, R., Ian, M. doge, *Macromolecules*, 1982, 15(13), 756; 762.
- [3] Chai, C. K. and McCrum, N. G., *Polymer*, 1980, 21(6), 706.
- [4] Ophir, Z. H., Emerson, J. A., Wilkes, G. L., *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 5032.
- [5] Mijovic, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 2919.
- [6] 徐昌华, 唐坤荣, 陈士娟, 待发表.

EFFECT OF CROSS-LIKING ON THE PHYSICAL AGING OF EPOXY RESIN

CHEN Yuping and QI Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A method of comparative DSC technique is proposed for physical aging study. The essential of the comparative DSC technique consists of comparing the enthalpy relaxation behavior of aged sample with quenched sample as a reference. The accuracy of comparison is improved because of simultaneous measure of the sample and reference which makes noise of the apparatus subtractive. The technique has been applied to study the influence of crosslinking on the enthalpy relaxation behavior of epoxy resins. Effect of cross-linking on the kinetics of enthalpy relaxation of epoxy resins are obtained and discussed.