

升温与等温法非模型动力学研究环氧树脂固化反应^{*}

甘 丽 孙志杰 顾轶卓^{**} 李 敏 张佐光

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室 北京 100191)

摘 要 基于 DSC 数据,采用以 Vyazovkin 积分法为基础的升温法非模型动力学和等温法非模型动力学对双酚 A 型环氧树脂 E51/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)体系及多官能度环氧树脂 AG80/DDS 体系的固化过程进行了研究,并结合玻璃化转变温度的变化和原位红外测试技术,对比分析了升温与等温条件下的固化反应规律.结果表明,与传统的模型拟合法相比,非模型动力学更适合定量预测树脂固化反应过程,并能为固化过程中反应机理变化的研究提供重要依据;等温法非模型动力学能够更好地预测两种树脂体系在不同恒温条件下的固化反应历程,并且升温法与等温法非模型动力学所得到的反应活化能-固化度之间的变化关系不同,表明不同温度条件下树脂的反应机理不同,这与升温 and 恒温条件下玻璃化效应及环氧官能团的变化规律相吻合.

关键词 环氧树脂, 固化反应, 非模型动力学, 反应活化能, DSC

掌握热固性树脂的固化反应机制和固化反应规律是固化条件优选、获得良好固化性能的重要前提,也是工艺方法选取和树脂配方改进的重要依据.唯象模型中的模型拟合法是研究树脂固化反应动力学的传统方法,其基本形式如下:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (1)$$

其中, $d\alpha/dt$ 是反应速率, A 是频率因子, E 是反应活化能, R 是气体常数, T 是温度, $f(\alpha)$ 是反应模型.

模型分析中一般不考虑固化度对反应活化能、频率因子等动力学参数的影响,从数个待选模型中假定一个合适的反应模型形式 $f(\alpha)$ 来描述树脂的反应动力学行为,然后通过对实验数据拟合的方式对模型中的参数进行设置和调整,常用的反应模型形式有 n 级反应模型和自催化反应模型^[1,2].然而,对于一个复杂反应过程,往往涉及多个反应和扩散过程,反应活化能会在反应过程中发生变化,也很难用一个固定的模型来描述整个反应历程;另外模型形式选择不当或假设不合理,都会对模型的预测精度和适用范围造成很大影响,尤其是对反应后期的预测精度会明显下降^[1,2].

为了克服模型拟合法的缺点,非模型动力学成为了国外学者的研究热点.非模型动力学

(model free kinetics,简称 MFK^[3])是建立在反应活化能和频率因子均为固化度函数的假设之上的,其基本形式与公式(1)相同,但是不设定 $f(\alpha)$ 的具体形式,而是通过对实验数据中的微分或积分信号进行复杂的数学处理,得到 E 、 A 和 $f(\alpha)$ 与固化度的定量关系.该方法避免了模型拟合法中模型形式选择和参数调整的盲目性,也不需要加入经验性的参数,因此能更好地描述整个反应历程,并可以根据 E 的改变来分析反应机理的变化.

非模型动力学常采用多个线性升温的数据得到模型中各参数与固化度的关系,另外也可以采用其他温度历程下的数据,如等温过程,由于这种情况下数据处理更加灵活,因此称为高级非模型动力学(advanced model free kinetics,简称 AMFK^[4]).目前采用升温数据的 MFK 研究较多,而关于 AMFK 的适用性及非模型动力学测试数据选取依据的研究较少涉及.

本文针对两种高温固化环氧树脂体系双酚 A 型环氧树脂 E51/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)和多官能度环氧树脂 AG80/DDS,分别采用升温与等温的 Vyazovkin 积分法对 DSC 数据进行分析,研究了升温 and 等温下反应过程的差异,进而考察了两种体系不同温度历程下非模型动力学的适用

^{*} 2009-09-11 收稿,2009-11-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803002)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: benniegu@buaa.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09319

性,为非模型动力学的应用和其他体系固化反应机理的研究提供了重要参考。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型 E51 环氧树脂,蓝星新材料无锡树脂厂,环氧值 g/eq 0.51;多官能度 AG80 环氧树脂,上海树脂厂,环氧值 g/eq 0.83;DDS 固化剂,北京航空材料研究院提供;E51 与 DDS 质量比为 100:33,AG80 与 DDS 质量比为 100:58。

1.2 仪器与测试条件

DSC 测试采用 Mettler Toledo 公司生产的示差扫描量热仪 DSC1,氮气流速 40 mL/min,升温测试速率分别为 2,5,10 K/min。恒温测试温度为 170~230℃,间隔 10℃,均从室温以 200 K/min 的速率升到测试温度,再恒温测试,恒温测试结束后降温,再以 10 K/min 的速率升温来测试固化样品的玻璃化温度以及残余放热。其固化度可以通过下面的公式(2)计算得到:

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \quad (2)$$

其中, ΔH_0 是用 DSC 测得的总的放热, ΔH 是残余放热。

原位红外测试采用 Thermo Nicolet 公司的 NICOLET6700 型原位红外光谱仪,分别进行恒温测试和升温测试,恒温温度 180℃,升温测试温度范围 40~300℃,升温速率是 9 K/min。

2 结果与讨论

2.1 非模型动力学对固化反应的分析

2.1.1 非模型动力学的数学处理方法 由于微分法对实验数据稳定性有很大的依赖,噪音干扰比较严重,因此非模型动力学一般采用积分法,最为常用的是 Vyazovkin 方法,又叫等转化率(isoconversional principle)法^[3]。对公式(1)处理得到:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \equiv g(\alpha) = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT(t)}\right) dt \quad (3)$$

假设 $f(\alpha)$ 与升温速率无关,当固化度一定时, $f(\alpha)$ 是一个常数。定义:

$$I(E, T) = \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

于是,对于给定固化度 α ,在不同的线性升温速率 β_i 下有:

$$(A_\alpha/\beta_1)I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = (A_\alpha/\beta_2)I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) \\ = \cdots = (A_\alpha/\beta_n)I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (5)$$

消去 A_α , (5) 式可转化为下式的最小值:

$$\sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n [I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j] / [I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i] = \min \quad (6)$$

将实验数据 $T_{\alpha,i}$ 、 β_i 带入,改变 E_α 的值使(6)式取到最小值,此时的 E_α 为该固化度下的反应活化能。本文利用 DSC 仪器自带的专用计算软件对其中公式进行求解,得到活化能随固化度的变化曲线。

Vyazovkin 方法可以应用于各种温度制度,即 AMFK。本文分别采用 DSC 的升温 and 恒温数据进行 MFK 与 AMFK 分析,数据处理采用 Mettler Toledo 开发的高级非模型动力学软件(SW-Option Advanced Model Free Kinetics)完成。

2.1.2 升温法非模型动力学分析 采用线性升温数据进行非模型动力学分析是其最为常用的方法,首先基于 2,5,10 K/min 3 个升温 DSC 数据进行 MFK 分析,两个体系对应的放热量分别为 E51/DDS 体系,2 K/min 的放热量 429.0 J/g,5 K/min 的放热量 421.4 J/g,10 K/min 的放热量是 419.6 J/g,误差在 ± 6 J/g 范围之内;AG80/DDS 体系,2 K/min 的放热量 602.9 J/g,5 K/min 的放热量 612.2 J/g,10 K/min 的放热量是 614.4 J/g,误差在 ± 5 J/g 范围之内。两种体系测试误差均在文献[5]所规定的范围之内。

实验测得的不同恒温温度下固化度变化曲线与 MFK 预测值如图 1 所示。可以看到,对于 E51/DDS 体系,在 200℃ 以内预测值与实验值有明显偏差,并且随固化度增大而增大,而 200℃ 以上预测值与实验值吻合较好。对于 AG80/DDS 体系,情况则相反,在 200℃ 以下,预测值与实验值吻合较好,而 200℃ 及 200℃ 以上则偏差较大,说明采用升温数据的 MFK 模型不能很好地预测恒温条件下固化度变化情况。

2.1.3 等温法高级非模型动力学分析 鉴于升温法非模型动力学预测结果偏差较大的情况,采用等温法的高级非模型动力学对固化过程进行研究。基于 180,200,220℃ 3 个恒温 DSC 数据进行 AMFK 分析,实验测得的不同恒温温度下固化度变化曲线与 AMFK 预测值如图 2 所示。

图 2 表明,对于 E51/DDS 和 AG80/DDS 体系,AMFK 预测结果均很好,包括模型分析中采用

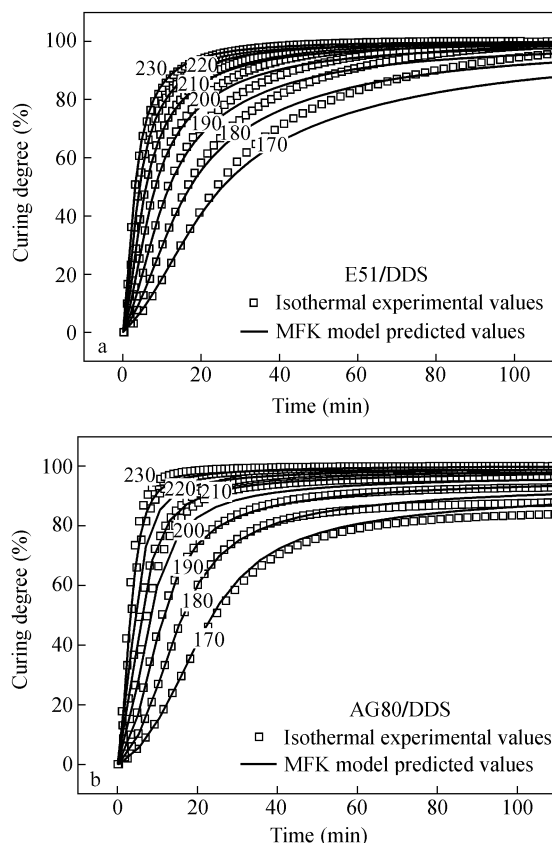


Fig. 1 Comparison of MFK model prediction from dynamic DSC data (2, 5, 10 K/min) and isothermal experimental values

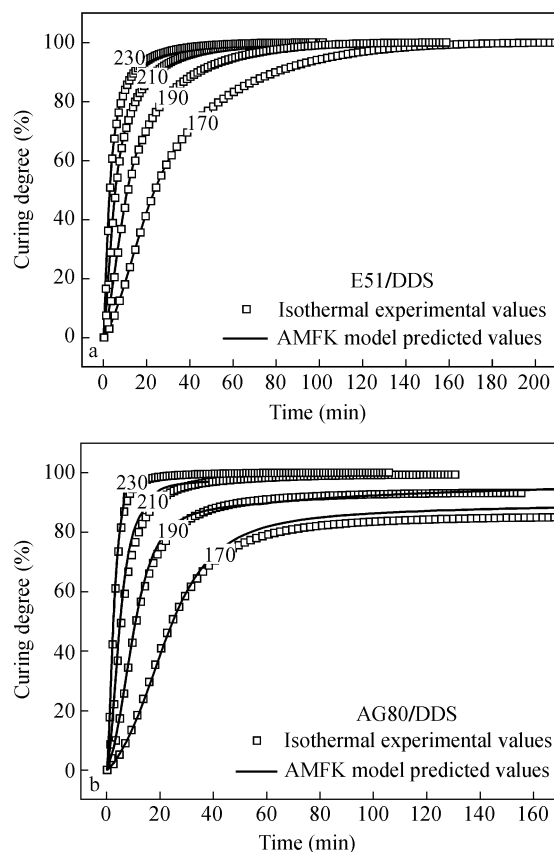


Fig. 2 Comparison of MFK model prediction from isothermal DSC data (180, 200, 220 °C) and isothermal experimental values

的 180 ~ 220 °C 范围之内及范围之外的情况,说明采用恒温数据的 AMFK 模型能很好地预测恒温条件下固化度的变化情况。

赵卫娟等^[6]采用模型拟合法对 AG80/DDS 体系进行了分析,发现采用自催化模型可以得到较好的结果,但是模型中涉及的反应级数、活化能等参数需要人为假定并通过拟合不断调整,缺乏理论根据,因此非模型动力学在预测精度和适用性方面具有优势。

2.2 升温与等温条件固化过程对比分析

前面的结果表明,升温与等温法的非模型动力学对树脂固化反应的预测效果有明显差别,这可能与树脂在不同温度历程下反应机理不同有密切关系,为此从反应活化能变化、玻璃化效应以及环氧官能团变化等方面对升温和等温条件的固化过程进行分析。

为了便于理解,简要说明玻璃化效应^[7,8]的概念。玻璃化效应是在树脂反应过程中,固化到一定程度树脂的玻璃化转变温度接近或超过固化温度时所发生的现象,在未发生玻璃化效应以前,反

应发生在液体状态,是化学控制阶段,随着反应的进行,玻璃化转变温度接近反应温度,链段难以运动,反应速度变得非常缓慢,甚至难以进行,反应变为扩散控制,此现象称为玻璃化效应。

2.2.1 反应活化能分析 非模型动力学可以给出反应活化能随固化度的变化规律,由反应活化能的变化可以分析反应机理的变化。图 3 分别给出了两种树脂体系基于升温 DSC 数据的 MFK 和基于恒温 DSC 数据的 AMFK 得到的反应活化能变化曲线。

从图 3(a)中看到,对于 E51/DDS 体系,MFK 的情况反应活化能随固化度的增长缓慢增加,在固化度到 90% 左右迅速增大;AMFK 的情况反应活化能随固化度的增长逐渐减小,在固化度到 90% 时迅速减少,呈现与 MFK 相反的情况,不同条件下反应活化能的变化规律不同,说明反应机理存在差异。当固化度较高时,树脂的玻璃化转变温度 T_g 可能会大于固化温度,从而使反应由化学控制转变为扩散控制^[9],有文献表明^[10]扩散作用的反应活化能在 20 kJ/mol 左右,因此可以认为

恒温条件下活化能迅速降低是玻璃化效应导致的,此时链段运动困难,反应官能团接触几率变小,活化能虽然减小,但反应进行几率大幅降低^[11].对于升温条件,很多情况下 T_g 的增加速度小于升温速度,因此活化能没有出现迅速降低的情况.

从图 3(b) 中看到,对于 AG80/DDS 体系,MFK 预测反应活化能起初随固化度的增长基本不变,在固化度到 75% 左右时迅速增大;AMFK 预测反应活化能初始阶段也基本不变,在固化度到 75% 左右时明显增大,但在固化度到 90% 时迅速减小.

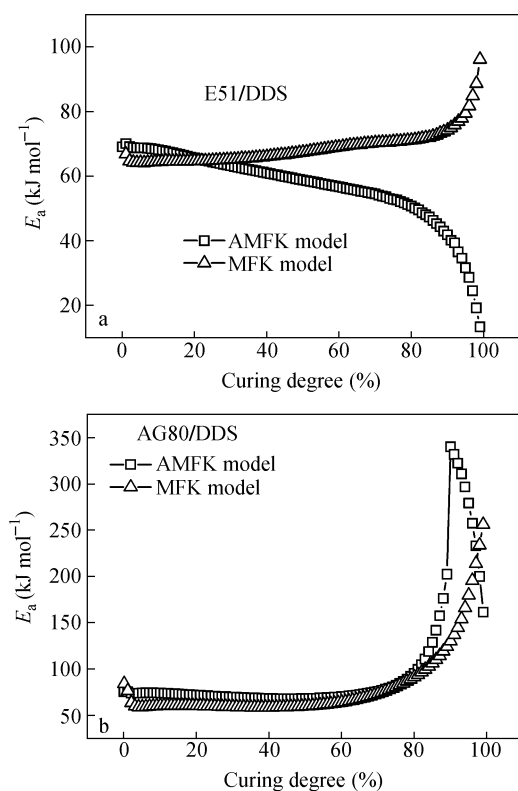


Fig. 3 Activation energy versus curing degree calculated from different models

AG80 属于多官能度环氧树脂,且分子链中含有叔胺(如图 4 所示),在较高的转化率和较高的温度下 AG80 容易发生自聚反应^[10],因此恒温 and 升温条件下反应活化能的显著增高可能是自聚反应所引起的,而恒温条件下固化度到 90% 时反应活化能的降低可能也与玻璃化效应有关.

本文中 MFK 与 AMFK 方法涉及的温度条件不一样,一种是升温条件,一种是恒温条件,两种条件下活化能随固化度的变化规律存在明显差异,表明两种温度条件下树脂固化反应历程不同,

因此应根据温度条件选择合适的非模型动力学方法来研究树脂固化反应过程.

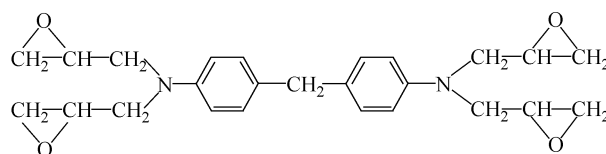


Fig. 4 The chemical structure of AG80

2.2.2 玻璃化效应分析 前面的分析表明,恒温条件下发生的玻璃化效应可能对反应后期产生影响.为此,采用 DSC 法测试了不同固化度下的 T_g ,并采用 DiBenedetto 方程来描述 T_g 与固化度 α 之间的关系^[12].

$$T_g(\alpha) = \frac{\lambda \alpha (T_{g1} - T_{g0})}{1 - (1 - \lambda) \alpha} + T_{g0} \quad (7)$$

其中, λ 是拟合参数, T_{g0} 是未固化树脂的玻璃化转变温度, T_{g1} 是完全固化后树脂的玻璃化转变温度.图 5 给出了两种树脂体系的 T_g 变化曲线,可以看到其定量关系符合 DiBenedetto 方程.两个体系的拟合参数分别为 0.56 (AG80/DDS) 和 0.22 (E51/DDS),这与文献^[13]报道的拟合参数在一个数量级上.

由图 5 可知,由于 AG80 环氧值高于 E51,固化交联密度更大,在相同固化度下 AG80 的 T_g 更高,固化度为 90% 时, E51 体系的 T_g 为 140℃ 左右, AG80 体系的 T_g 为 200℃ 左右,完全固化时, E51 体系的 T_g 为 220℃, AG80 体系的 T_g 为 230℃.

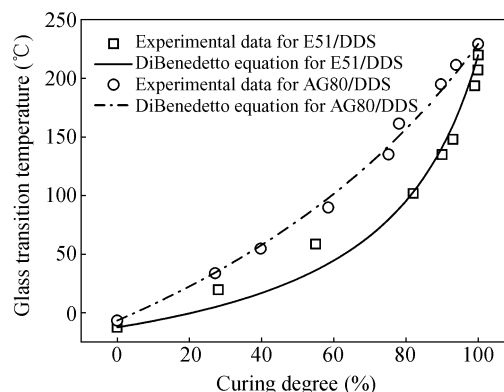


Fig. 5 Relationship between glass transition temperature and curing degree for two resin systems

反应过程中玻璃化效应是在固化度达到一定程度使得 T_g 接近或高于固化温度时发生的.根据 DSC 的结果, E51 体系在 170 ~ 230℃ 范围内固化 3 h 固化度均可达到 100%, AG80 体系只有在大

于 220℃ 的恒温条件下固化度才能达到 100%, 在 170、180、190、200、210℃, 可以达到的最大固化度分别为 84%、88%、93%、97%、99%。对于 E51 体系, 所涉及恒温条件下反应后期树脂的 T_g 达到 220℃, 大于或接近恒温温度, 所以会发生明显的玻璃化效应, 反应活化能会急剧变化; 而对于 AG80 体系, 只有在较高的恒温温度下反应后期才能使树脂的 T_g 大于或接近恒温温度, 玻璃化效应不像 E51 体系那样明显, 再考虑到 AG80 的自聚反应, 因此反应活化能的变化呈现先增大后减小的规律。

对于升温情况, 由于升温速度大于 T_g 的增加

速度, 不存在玻璃化效应, 两种树脂体系的反应活化能变化规律相似。

2.2.3 环氧官能团变化 环氧树脂与 DDS 反应过程中, 树脂中的环氧基团是参加固化反应的主要官能团, 原位红外可以在设定的温度历程下定量分析反应基团浓度的变化, 为此采用原位红外测试技术, 分别在 180℃ 和升温条件下研究了两种树脂体系环氧基团在反应过程中的变化情况, 从而分析不同温度条件下反应机理是否相同。

图 6 是 180℃ 条件下测试的两个树脂体系红外谱图随时间的变化结果, 其中 (a) 和 (b) 中的第二个图分别是两个树脂体系在 800 ~ 1000 cm^{-1}

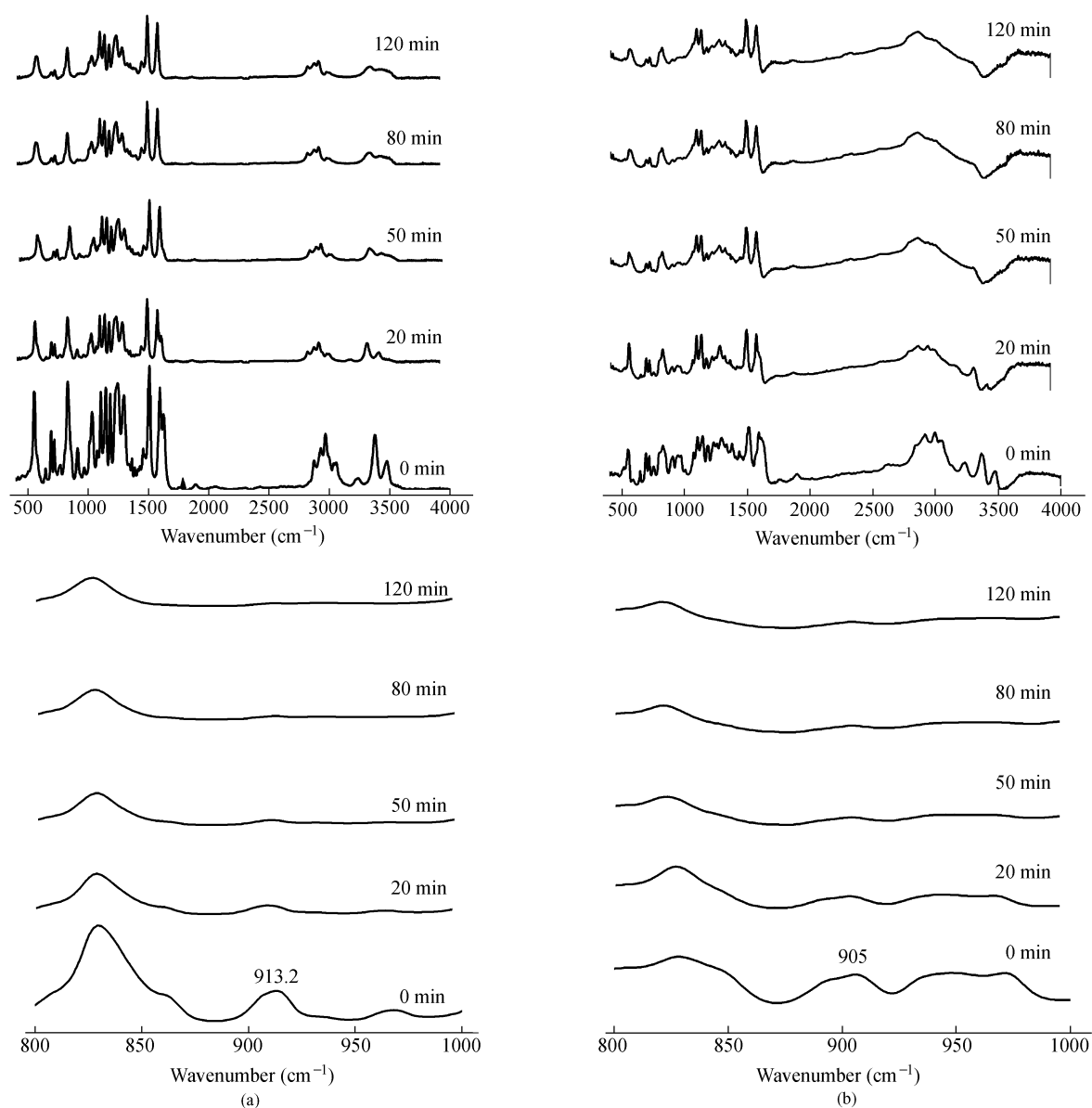


Fig. 6 IR spectrogram for two systems at 180℃

a) E51/DDS; b) AG80/DDS

的红外谱图,可以看到环氧基团特征峰随时间明显减小,对于 E51/DDS 体系,环氧基团的特征峰在 913.2 cm^{-1} ,对于 AG80/DDS 体系,环氧基团的特征峰在 905 cm^{-1} . 本论文通过计算环氧基团特征峰的峰面积来计算环氧基团的转化率,如下所示:

$$\alpha_t = 1 - \frac{S_t}{S_0} \quad (8)$$

α_t 是 t 时刻环氧基团的转化率, S_t 是 t 时刻环氧基团特征峰的峰面积, S_0 是初始时刻环氧基团特征峰的峰面积.

图 7 给出了 E51/DDS 体系与 AG80/DDS 体系恒温、升温条件下环氧基团反应程度的变化结果. 对于升温条件,两种树脂体系环氧基团均近似呈线性减小,表明了固化反应的持续进行. 对于恒温条件,两种树脂体系的情况相似,环氧基团先迅速减少然后缓慢变化直至完全反应.

对比两种温度条件,可以发现环氧基团浓度的变化规律不同,因此固化度的变化规律也不同,采用等温法的 AMFK 模型可以很好地预测恒温条件下的固化过程,而非等温法的 MFK 模型对固化反应预测源于升温变化数据,因此预测恒温条件下的固化过程时有一定偏差,可见非模型动力学测试数据的选取与不同温度条件下树脂的反应机理直接相关,同时对不同温度条件进行非模型动力学分析,也可以深入探讨温度条件对树脂反应机理的影响.

3 结论

本文所研究的环氧树脂体系在升温 and 恒温条件的反应历程不同,采用等温法的高级非模型动力学较升温下的非模型动力学能够更好地预测恒

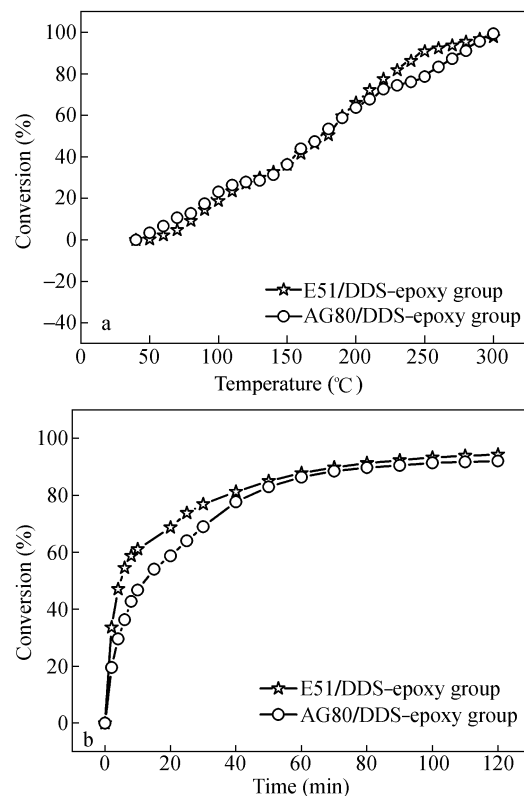


Fig. 7 Evolution of conversion of epoxy group measured by *in situ* infrared spectrum

a) Non-isothermal, 9 K/min; b) Isothermal, 180°C

温固化反应过程;非模型动力学由于不需要对反应模型形式进行假定和设置经验参数,最大限度地减少了模型建立中的不确定因素,预测结果与实验结果有很好的一致性,而且应用高级非模型动力学可以分析各种温度条件下的反应过程,有很好的灵活性,同时根据反应活化能的变化规律可以分析反应机理的变化,为固化反应的深入研究提供重要依据.

REFERENCES

- Li S Y, Järvelä P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 1525 ~ 1528
- Wang Yan(王焱), Wang Xiansheng(王先胜), Chen Haisheng(陈海生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (5): 727 ~ 731
- Vyazovkin S. J Comput Chem, 1997, 18(3): 393 ~ 402
- Vyazovkin S. J Comput Chem, 2001, 22, (2): 178 ~ 183
- Zvetkov V L. Polymer, 2001, (42): 6687 ~ 6697
- Zhao Weijuan(赵卫娟), Zhang Zuoguang(张佐光), Sun Zhijie(孙志杰). Zhang Daxing(张大兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (4): 564 ~ 568
- Schawe J. Thermochimica Acta, 2002, 288: 299 ~ 312
- Fraga I, Montserrat S, Hutchinson J M. J Therm Anal Calorim, 2008, 91(3): 687 ~ 695
- Sergei V, Camino L G, Luda M P. Polym Degrad Stab, 1995, 48: 359 ~ 370
- Sbirrazzuoli N, Vyazovkin S, Mititelu A, Sladic C, Vincent L. Macromol Chem Phys, 2003, (5): 204 ~ 209

- 11 Liu Weichang(刘伟昌), Shen Shengjun(申胜军), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其庠), Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (2): 167 ~ 171
- 12 DiBenedetto A T, J. Macromol Sci Rev Macromol Chem, 1969, C3: 69 ~ 73
- 13 Sheng X, Akinc M, Kessler M R. J Therm Anal Calorim, 2008, 93(1): 77 ~ 85

EPOXY RESIN CURING REACTION STUDIED BY DYNAMIC AND ISOTHERMAL MODEL FREE KINETICS

GAN Li, SUN Zhijie, GU Yizhuo, LI Min, ZHANG Zuoguang

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract The curing processes of bisphenol A epoxy resin E51/4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) and multi-functional epoxy resin AG80/DDS were studied using dynamic and isothermal model free kinetics (MFK) of Vyazovkin integral method based on DSC measurements. The MFK method from dynamic DSC data and the advanced MFK (AMFK) from isothermal DSC data were adopted to predict the evolution of curing degree and the relationship between activation energy and curing degree. Moreover, the curing reactions under dynamic and isothermal conditions were compared by the change of glass transition temperature and the experimental results of *in situ* infrared measuring method. The results show that comparing to traditional fitting model method, MFK is more suitable to predict quantitatively the curing process of epoxy resin and can provide important evidences for the study on the change of curing mechanism during curing reaction. Moreover, AMFK based on isothermal condition can predict the isothermal curing courses of two resin systems with higher accuracy. The relationships between reaction activation energy and the extent of cure obtained from dynamic and isothermal MFK are different, demonstrating that the curing mechanisms of two epoxy systems under different temperature conditions distinct. These results agree well with the vitrification effect and the evolution of epoxy group conversion under dynamic and isothermal conditions.

Keywords Epoxy resin, Curing reaction, Model Free Kinetics, Reaction activation energy, DSC