

2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂体系动力学模型*

潘鹏举 单国荣** 黄志明 翁志学

(化学工程联合国家重点实验室(聚合反应工程实验室) 浙江大学化学工程系 杭州 310027)

摘 要 由 2-乙基-4-甲基咪唑(2,4-EMI)固化双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂(DGEBA)的等温差示扫描量热(DSC)实验结果发现固化反应分两阶段进行,催化聚合反应有一诱导期.由 DSC 测试结果求得催化聚合反应的速率常数.从反应机理出发,以诱导期为边界,建立两阶段的微观固化动力学模型.从扩散的角度在模型中引入临界固化度(α_c)和扩散因子,进一步建立扩散控制固化动力学模型,对不同 2,4-EMI 含量和固化温度(T_c)的体系,计算得到 α_c .研究发现扩散因素对固化动力学影响较大,固化反应前期由化学动力学控制,后期由扩散因素控制; α_c 主要由体系的玻璃化转变决定, T_c 越高,体系玻璃化转变时对应的固化度越大, α_c 越大.

关键词 环氧树脂, 2-乙基-4-甲基咪唑, 固化动力学, 扩散

2-乙基-4-甲基咪唑(2,4-EMI)是环氧树脂的催化型固化剂,与其它固化剂相比,最终产物具有更加优异的机械性能、介电性能和热稳定性.目前对胺类及酸酐类固化剂固化环氧树脂的反应动力学和动力学模型研究较多^[1-5],其固化反应机理和模型已经比较成熟,而咪唑类固化环氧树脂体系的动力学研究较少.对 2,4-EMI/DGEBA 体系,陈平等^[6]研究了其反应机理和固化动力学;Heise 等^[7]建立了固化动力学模型,但模型计算值和实验值进行比较,在反应后期偏差较大,主要是没有考虑扩散因素的影响.

本文对 2,4-EMI/DGEBA 体系,利用等温 DSC 研究固化反应动力学,建立固化动力学模型,重点研究扩散因素对固化动力学的影响,并且将模型计算值和实验数据进行对比.

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂,双酚 A 二缩水甘油醚型,环氧值 0.51 mol/100 g,江苏吴江合力树脂有限公司;固化剂,2-乙基-4-甲基咪唑,化学纯,天津化学试剂有限公司.

1.2 固化树脂制备

将 DGEBA 和 2,4-EMI 按各种质量比搅拌均匀,减压脱气至无气泡,待测试用.

1.3 固化动力学研究

用 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪研究

2,4-EMI/DGEBA 体系固化动力学, N_2 气氛,准确称取样品约 6 mg 于铝制样品池,密封待用.

等温 DSC 固化温度分别为 90、95、100、110 和 120℃,当等温 DSC 固化热流曲线水平无变化时,认为反应结束,求得恒温固化反应热为 ΔH_{iso} ,然后将恒温固化后的样品在空气中冷却至室温,再以 20 K/min 升温至 300℃,测定剩余反应热 ΔH_{res} ,总的固化反应热 $\Delta H_{tot} = \Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$.某一时刻的固化度正比于已放出的热量,即 $\alpha = \Delta H_t / \Delta H_{tot}$.

2 结果与讨论

2.1 2,4-EMI/DGEBA 体系固化过程分析

Farkas^[8]和 Barton 等^[9]均指出 2,4-EMI 固化环氧树脂的反应机理(如图 1),首先是 2,4-EMI 中 N 原子与环氧基的加成反应,生成 1:1 加成物(1 位进攻)和 1:2 加成物(1 位和 3 位进攻),1:2 加成物中含有亲核的烷氧负离子;其次是烷氧负离子与环氧基之间的催化醚化聚合反应.

用 phmr 表示每 100 mol 环氧基中所含固化剂的摩尔数,即 mol%.图 2 和图 3 分别是不同组成的 2,4-EMI/DGEBA 体系在 $T_c = 90^\circ\text{C}$ 时和 phmr = 8.9 体系在不同固化温度下的等温固化 DSC 曲线.从图可知,当 phmr ≤ 25 时,等温 DSC 曲线中主放热峰之前有一个小峰,这是由加成反应引起的,Heise 等^[10]和 Ooi 等^[11]的研究也证明了这一点,而主放热峰主要是由催化聚合反应引起的.随着 2,

* 2004-07-29 收稿,2004-10-08 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

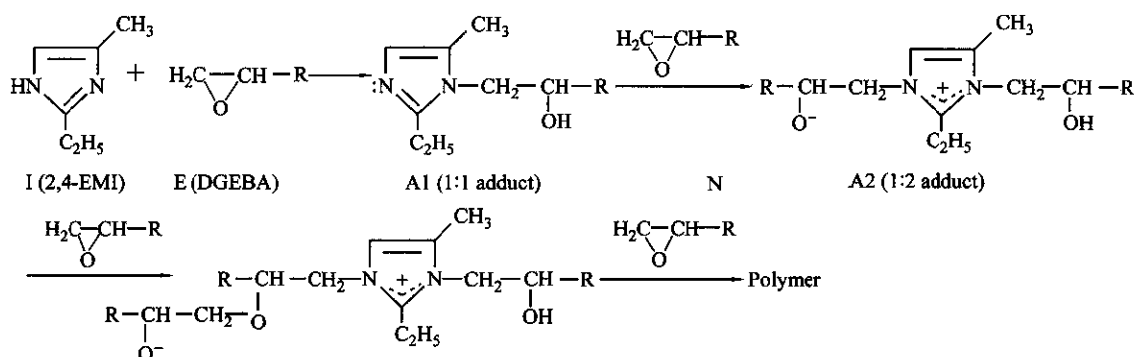


Fig. 1 Proposed mechanisms of DGEBA cured by 2,4-EMI

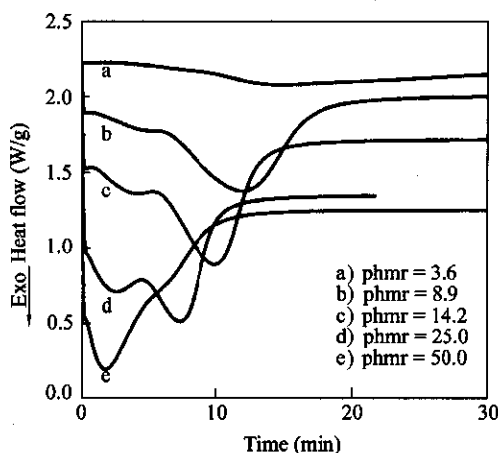


Fig. 2 Isothermal DSC curing curves of DGEBA with various concentrations of 2,4-EMI at 90°C

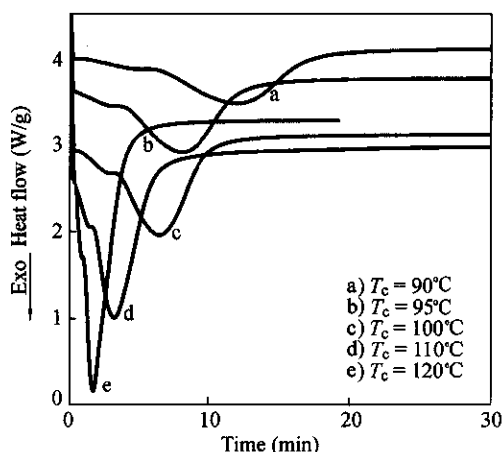


Fig. 3 Isothermal DSC curing curves of DGEBA with 2,4-EMI at various temperatures at phmr = 8.9

4-EMI 含量的增加,加成放热峰与催化放热峰的面积之比增大,催化放热峰所对应的时间减小,这是因为 2,4-EMI 含量增加时,加成反应所占的比例增大,反应的起始温度降低,反应速率增大.随着 T_c 的增大,反应速率增大,放热峰所对应的时

间减小.

当 $\text{phmr} = 3.6$ 时,DSC 曲线的峰拖尾很长,这可能是因为体系中 2,4-EMI 较少时,活性烷氧负离子的浓度较小,催化聚合反应中环氧基的开环不完全,高温时剩余的环氧基与羟基发生醚化交联反应^[10].

2.2 2,4-EMI/DGEBA 体系微观固化动力学模型建立

由等温 DSC 曲线可知,在催化聚合反应之前有一个诱导期存在,当环氧基反应速率明显增大,即催化聚合反应开始时,催化聚合反应诱导期结束. Heise 等^[7] 实验得到 2,4-EMI/DGEBA 体系诱导期 t_{ind} 与固化温度 T_c 的关系为:

$$t_{\text{ind}}(s) = \exp\{[8969/T_c(K)] - 18.74\} \quad (1)$$

在催化聚合诱导期内,主要进行加成反应,故建立 2,4-EMI/DGEBA 固化体系微观动力学模型为:

$$d[I]/dt = -k_a[I][E] \quad (2)$$

$$d[A1]/dt = k_a[I][E] - k'_a[A1][E] \quad (3)$$

$$t < t_{\text{ind}}$$

$$d[A2]/dt = k'_a[A1][E] \quad (4)$$

$$d[E]/dt = -k_a[I][E] - k'_a[A1][E] \quad (5)$$

$$t \geq t_{\text{ind}}$$

$$d[A2]/dt = k'_a[A1][E] - k_c[A2][E] \quad (6)$$

$$d[E]/dt = -k_a[I][E] - k'_a[A1][E] - k_c[A^*][E] \quad (7)$$

$$[A^*] = [I]_0 - [I] - [A1] \quad (8)$$

式中 $[I]_0$ 是初始时刻 2,4-EMI 的浓度, $[E]$ 、 $[I]$ 、 $[A1]$ 、 $[A2]$ 和 $[A^*]$ 分别是环氧基、2,4-EMI、1:1 加成物、1:2 加成物和活性中心的浓度, k_a 、 k'_a 和 k_c 分别是 1:1 加成、1:2 加成和催化聚合反应的速率常数, Heise 等^[7] 指出 $k_a = k'_a$, 并且求得 2,4-

EMI/DGEBA 体系的加成反应动力学常数(表 1). 在催化聚合反应阶段, $[A^*]$ 基本不变, 故认为催化聚合反应为准一级反应, 设速率常数 $k'_e = k_e[A^*]$, 在等温 DSC 曲线催化聚合反应阶段, 利用(9)式可求得不同组成 2,4-EMI/DGEBA 体系催化聚合反应的动力学常数值(表 1).

$$\ln(1 - \alpha) = -k'_e t \quad (9)$$

Table 1 Activation energies (E_a) and frequency factors (A) of 2,4-EMI/DGEBA system

phmr	Adduct reactions k_a (L/mol·s)		Catalytic polymerizations k'_e (s ⁻¹)		R
	E_1 (kJ/mol)	$\ln(A)$	E_2 (kJ/mol)	$\ln(A)$	
8.9	74.00	18.33	69.51	17.16	-0.9988
14.2	74.00	18.33	78.90	20.71	-0.9915

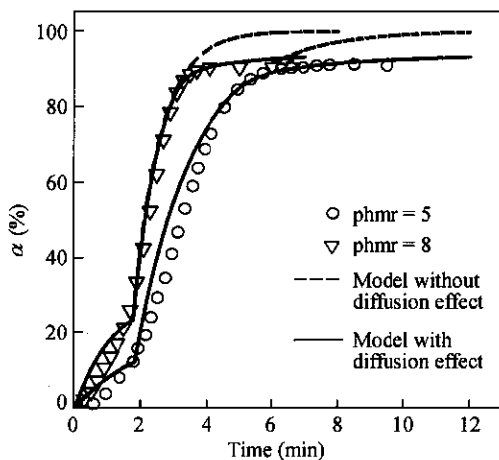


Fig. 5 Kinetic simulation and comparison with experimental data of the curing of DGEBA with various concentrations of 2,4-EMI at 110°C

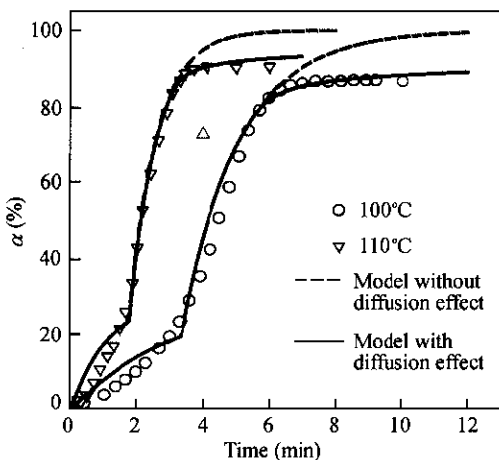


Fig. 4 Kinetic simulation and comparison with experimental data of the curing of DGEBA with 14.2 mol% 2,4-EMI at various temperatures

对不同 T_c 和 phmr 的体系, 用 Runge-Kutta 法解动力学方程, 得到固化度 α 与反应时间 t 的关系, 与等温 DSC 积分得到的实验结果进行比较, 如图 4 和图 5 中虚线所示. 在反应前期, 模型计算值与实验值符合较好, 而在反应后期, 模型计算值与实验值的偏差较大, 这是因为没有考虑扩散控制的影响. 随着反应进行, 体系的分子量增大, 粘度增加, 分子自由体积减小, 聚合物链段的运动受到阻碍, 扩散对反应的影响越来越大. 随着树脂交联密度的增加, 体系的玻璃化温度提高, 当体系的玻璃化温度达到固化温度时, 树脂由粘弹态变成玻璃态, 聚合物链段运动被冻结, 分子间碰撞几率很小, 反应由扩散控制, 固化反应速率很小, 反应几乎停止. T_c 越低, 体系的自由体积越小, 聚合物中链段的运动速率越小, 扩散控制的影响越大.

2.3 2,4-EMI/DGEBA 体系扩散控制固化动力学模型建立

在固化反应后期, 扩散控制占主导, 所以必须考虑扩散因素对固化过程的影响. 前人对扩散控制的数学模型研究的传统方法^[12,13] 是实验得到 $T_g \sim \alpha$ 关系, 然后将 $T_c - T_g$ 项代入 WLF 方程来表示扩散控制的反应速率, 该方法得到的扩散速率的表达式较复杂. Chern 和 Poehlein^[3] 从自由体积理论出发推导出了一个简单的半经验的表达式, 当固化度达到临界值 α_c 时, 扩散控制占主导, 扩散控制速率常数 K_d 写成:

$$K_d = K_e \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (10)$$

其中, K_e 是化学动力学控制速率常数, C 是常数. 总的有效速率常数 K_e 为:

$$1/K_e = 1/K_d + 1/K_c \quad (11)$$

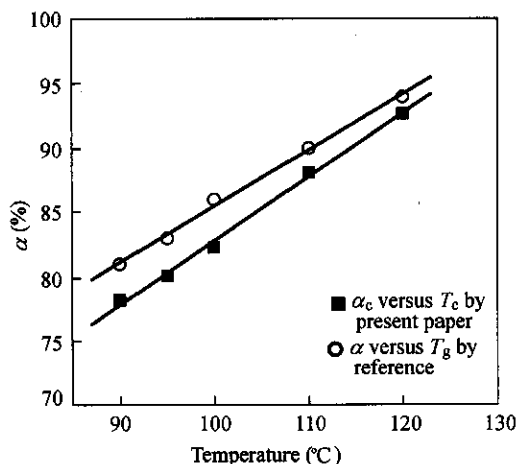
定义扩散因子 $f(\alpha)$ 为总的有效速率与化学控制速率的比值, 推导如下:

$$f(\alpha) = K_e/K_c = \{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]\}^{-1} \quad (12)$$

计算中 $f(\alpha)$ 等于 $d\alpha/dt$ 的实验值和按化学动力学模型得到的计算值的比值, 然后非线性拟合得到参数 α_c 和 C , 结果如表 2. 在模型中加入扩散因子, 模型计算值与实验值的比较如图 4 和图 5 中实线所示, 加入扩散因子的模型能较好描述实验值. 用该扩散控制固化动力学模型, 结合实验数据, 可以得到具有物理意义(即化学控制速率等于扩散控制速率时的固化度)的参数——临界固化度(α_c).

Table 2 Parameters α_c and C in the model with diffusion effect

phmr	Parameter	$T_c(^{\circ}\text{C})$				
		90	95	100	110	120
8.9	α_c	0.782	0.801	0.823	0.881	0.927
	C	46.9	48.8	45.7	51.2	53.5
14.2	α_c	0.761	0.810	0.829	0.878	0.924
	C	48.3	51.1	47.0	52.7	57.5

Fig. 6 Relation of α_c versus T_c and α versus T_g for 2,4-EMI/DGEBA system at phmr = 8.9

由式(12)可知,当 $\alpha < \alpha_c$ 时, $f(\alpha) \approx 1$,反应

由化学动力学控制,扩散因素的影响可以忽略不计;当 α 接近 α_c 时, $f(\alpha)$ 迅速减小,当 $\alpha = \alpha_c$, $K_d = K_c$, $f(\alpha) = 0.5$;当 $\alpha > \alpha_c$ 时, $f(\alpha) \approx 0$,聚合物链段运动被冻结,反应速率很小。

对环氧树脂固化体系,前人^[13,14]给出很多 T_g 与固化度(α)的关系式,如 Heise 等^[10]给出了 2,4-EMI/DGEBA 体系的 $T_g \sim \alpha$ 关系,且发现当 $5 \leq \text{phmr} < 10$ 时,phmr 对 T_g 影响很小.利用此结论,可得到 phmr = 8.9 时 2,4-EMI/DGEBA 体系的 $T_g \sim \alpha$ 关系,如图 6.将用扩散控制固化动力学模型得到的临界固化度数据(表 2 中 phmr = 8.9)与固化温度作图,见图 6.由图 6 可知, $\alpha_c(T_c)$ 略小于 $\alpha(T_g = T_c)$,即临界点总在玻璃化转变之前达到,随着固化温度升高,两者之差逐渐减小,说明扩散因素的影响逐渐减小.从理论上分析,当 T_c 升至体系完全固化时的玻璃化温度(T_g^*)时,反应完全由扩散控制,即 $\alpha_c(T_c)$ 和 $\alpha(T_g = T_c)$ 的交点将在 T_g^* 附近.实验结果表明, α_c 值主要由体系的玻璃化转变决定,固化温度(T_c)越高,体系玻璃化转变时对应的固化度越大, α_c 亦越大。

REFERENCES

- 1 He Pingsheng(何平笙), Li Chune(李春娥), Liang Guyan(梁谷岩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (1): 81 ~ 85
- 2 Cui Zhanchen(崔占臣), Lu Changli(吕长利), Yang Bai(杨柏), Su Xiaoping(苏小平), Yang Hai(杨海), Huo Chengsong(霍承松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 149 ~ 152
- 3 Chern C S, Poehlein G W. Polym Eng Sci, 1987, 27: 788 ~ 795
- 4 Cole K C, Heckler J J, Noel D. Macromolecules, 1991, 24: 3093 ~ 3097
- 5 Cole K C, Heckler J J, Noel D. Macromolecules, 1991, 24: 3098 ~ 3110
- 6 Chen Ping(陈平), Liu Lizhu(刘立柱). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (6): 641 ~ 645
- 7 Heise M S, Martin G C. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 721 ~ 738
- 8 Farkas A, Strohm P F. J Appl Polym Sci, 1968, 12: 159 ~ 168
- 9 Barton J M, Shepherd P M. Makromol Chem, 1975, 176: 919 ~ 930
- 10 Heise M S, Martin G C. Macromolecules, 1989, 22: 99 ~ 104
- 11 Ooi S K, Cook W D, Simon G P, Such C H. Polymer, 2000, 41: 3639 ~ 3649
- 12 Kim D H, Kim S C. Polym Bull, 1987, 18: 533 ~ 539
- 13 Opalicki M, Kenny J M, Nicolais L. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1025 ~ 1037
- 14 Pascault J P, Williams R J J. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1990, 28: 85 ~ 95

CURING KINETIC MODEL OF THE 2-ETHYL-4-METHYLIMIDAZOLE/EPOXY SYSTEM

PAN Pengju, SHAN Guorong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering (Polymer Reaction Engineering Division),*

Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The system of bisphenol-A diglycidyl ether type epoxy resin (DGEBA) cured with 2-ethyl-4-methylimidazole (2,4-EMI) was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) in isothermal mode. Analysis of DSC curves indicated that the curing reaction could be separated into two stages, the addition reaction and the catalytic polymerization, as proposed in the literatures. The catalytic polymerization reaction has an induction period which decreases with the increasing of curing temperature (T_c). The rate constants for the catalytic polymerization stage were calculated from DSC studies. A curing kinetic model separated into two steps by the induction period was developed based on the reaction mechanism. The model can predict part of the experimental results, but some deviations are observed at the higher values of curing degree (α). A critical value of curing degree (α_c) and a diffusion factor were introduced, and a diffusion controlled curing kinetic model was developed. For the systems of various concentrations of 2,4-EMI cured in the temperature range of 90 ~ 120°C, the values of α_c were calculated. The studies show that the diffusion factors affect the curing kinetics greatly in the higher values of α . When the value of α is low, the reaction is controlled by the chemical factors, but it is controlled by diffusion, when α is high. The value of α_c is mainly affected by the glass transition of the system. With the increase of T_c , the curing degree at the glass transition increases and thus the value of α_c increases too.

Key words Epoxy resin, 2-Ethyl-4-methylimidazole, Curing kinetics, Diffusion