

非等温法研究 TGDDM/DDS 体系固化反应动力学*

赵卫娟 张佐光** 孙志杰 张大兴

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要 采用 DSC 对 4,4'-四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(TGDDM)和 3,3'-二氨基二苯基砒(DDS)体系的固化反应动力学进行了研究.分别通过 n 级反应法和 Malek 的最大概然机理函数法确定了固化反应机理函数,求解了固化反应动力学参数,得到了固化反应动力学模型.结果表明,通过 Kissinger, Crane 方法求解动力学参数所得到的 n 级反应模型与实验值差别较大;而采用 Malek 方法判别机理,表明该固化反应按照自催化反应机理进行,实验得到的 DSC 曲线与模型计算所得到的曲线吻合的较好,所确立的模型在 5~20 K/min 的升温速率下能较好地描述 TGDDM/DDS 体系的固化反应过程,并为工艺参数的选择和工艺窗口的优化提供了理论依据.

关键词 环氧树脂, 固化反应, 动力学模型, Malek 法, DSC

4,4'-四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(TGDDM)具有优异的粘结性、耐热性和高模量等性能,通常可制成高性能的碳纤维复合材料,并可广泛用作飞机次结构的复合材料和宇航复合材料,另外还用作航空工业的耐热粘结剂^[1].众所周知,固化反应中固化度、固化速率、温度和固化时间等均是复合材料制造过程中的重要参数,也是模拟与优化必须具备的信息,而且固化后的物理性能主要取决于它们的交联结构、固化度以及固化度与时间和温度的关系^[2].因此为了更好的确定固化反应工艺以及了解固化过程与产品性能之间的关系,获取最佳的固化条件,研究固化反应动力学是十分必要的.示差扫描量热仪(DSC)是一种测量某样品的热流率与温度关系的方法,被广泛用于研究各种热固性聚合物的固化反应动力学.本文通过非等温方法测量了 TGDDM/DDS(3,3'-二氨基二苯基砒)体系的 DSC 曲线,并用 Kissinger, Crane 法^[3]和 Malek 的最大概然机理函数法对热力学数据进行分析,确定了反应动力学参数,指出了适于描述该树脂体系固化反应过程的动力学方程,对 TGDDM/DDS 体系在工业上合理应用提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 原理

DSC 作为一种基本热分析法,通过对 DSC 曲

线进行分析,可以得到总的反应动力学的定量数据,具有方便、快捷以及所需样品量少等优点.对于用 DSC 曲线进行动力学分析,首先要遵循以下几点假设^[4].

(1) 放热曲线总面积正比于固化反应总放热量.

(2) 固化过程的反应速率与热流速率成正比

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H} \quad (1)$$

其中, ΔH 代表整个固化反应的放热量, dH/dt 为热流速率, $d\alpha/dt$ 为固化反应速率.

(3) 反应速率方程可用 $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$ 表示,

其中 α 为固化反应程度, $f(\alpha)$ 为 α 的函数,其形式由固化机理决定, $k(T)$ 为反应速率常数,形式由 Arrhenius 方程决定,即

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

对于环氧树脂的固化反应,前人已经提出了多种固化模型,其中比较普遍适用的有 n 级反应和自催化反应两个基本类型.

n 级反应: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (3)

自催化反应: $f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$ (4)

式中, m, n 为反应级数.

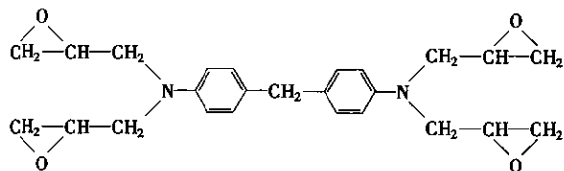
1.2 原材料及设备

实验中选用 TGDDM 环氧树脂,环氧值 E 为 0.75~0.85,由上海合成树脂研究所提供,其结构

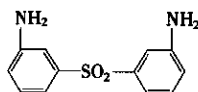
* 2005-01-31 收稿, 2005-04-29 修稿; 国家 973 项目(项目号 2003CB615602)和国家 863 项目(项目号 2001AA335020)资助;

** 通讯联系人, E-mail: szzhang@buaa.edu.cn

见化学式 1. 实验所用固化剂为 DDS, 由华北地区特种化学试剂开发中心提供, 其结构见化学式 2. 所采用的差示量热扫描仪为 DSC-SP 型, 美国 Rheometric Scientific 公司生产; 电子天平为 AE-260 型, 分度值 0.01, 美国 Mettler 公司生产.



Scheme 1 The chemical structure of TGDDM



Scheme 2 The chemical structure of DDS

1.3 实验方法

将 TGDDM 与 DDS 按照一定的配比混合均匀后, 在 30℃ 的温度下抽真空, 排除气泡. 采用差示量热扫描分析仪, 在高纯氮气的保护下取适量的混合物放置于 DSC 测试铝坩埚内, 以 5、10、20 K/min 的加热速率将试样进行扫描, 并记录 DSC 曲线.

2 结果与讨论

2.1 n 级反应法

本方法主要通过假设反应为 n 级反应, 将 Kissinger 和 Crane 两式用于 DSC 数据的归一化, 二者都是从 DSC 曲线最高点对应于最大反应速率出发的, 其方程可分别表示为:

Kissinger 方程:

$$\frac{d \ln(\phi / T_p^2)}{d \ln(1/T_p^2)} = \frac{E_a}{R} \quad (5)$$

Crane 方程:

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (6)$$

其中, ϕ 为升温速率, T_p 为 DSC 峰顶温度, R 气体常数, n 为反应级数.

在一组不同加热速率 DSC 曲线中找出所对应的峰顶温度, 并对 $\ln(\phi / T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作线性回归, 求得固化反应活化能. 将所得到的 E_a 值代入 Crane 公式, 就可得到体系的固化反应级数 n , 将所得到的 E_a 和 n 值按照 Kissinger 方法, 由式(7)可近似求得各固化体系的前置因子 A

$$A = \frac{E_a \exp(E_a / RT_p)}{RT_p^2} \quad (7)$$

图 1 为不同加热速率下 DSC 曲线, 从图中可以看出, 随着加热速率的提高, 其放热速率亦增加, 同时峰顶温度也随着向高温方向移动. 图 2、图 3 分别为 $\ln(\phi / T_p^2) \sim 1/T_p$ 、 $\ln \phi \sim 1/T_p$ 关系图, 由此就得了固化反应动力学参数 E_a 和 n , 其中 $E_a = 65.4 \text{ kJ/mol}$, $\ln A = 11.8$, $n = 1.04$. 由所求的动力学参数可得出体系的 n 级固化反应动力学模型, 如式(8).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-65400/RT)(1-\alpha)^{1.04} \quad (8)$$

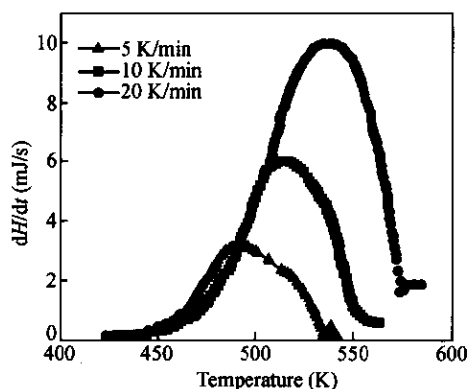


Fig.1 DSC curves recorded for TGDDM/DDS system

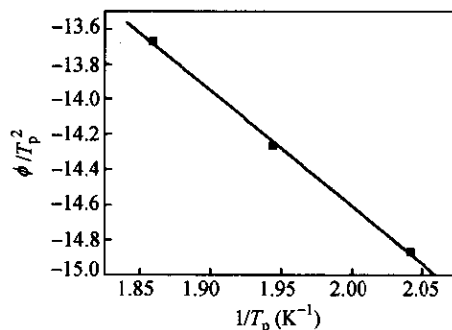


Fig.2 The curve of $\ln(\phi / T_p^2)$ versus $1/T_p$

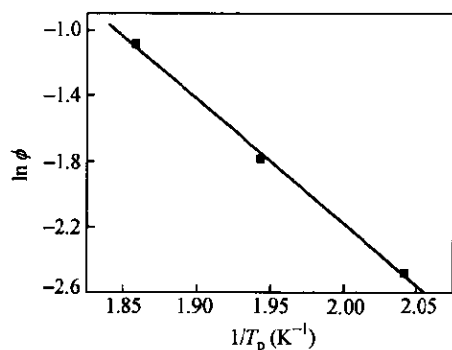


Fig.3 The curve of $\ln \phi$ versus $1/T_p$

实验另外测试了升温速率为 15 K/min 的 DSC 曲线来验证 n 级反应的合理性,如图 4 所示.由图中可以看出,实验曲线与计算曲线的偏差较大,因此 n 级反应的动力学模型不能很好地用来描述 TGDDM/DDS 体系的固化反应过程.

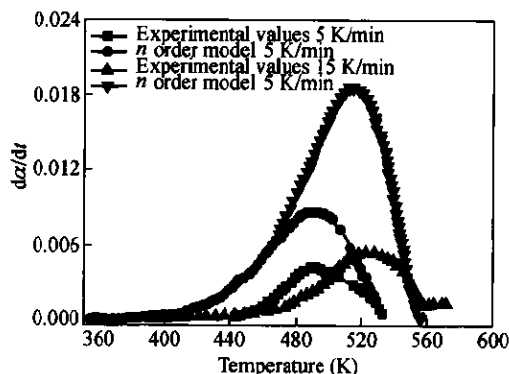


Fig. 4 Comparison of experimental values and computed ones by n order model.

2.2 Malek 最大概然函数法求取反应动力学参数

该方法是通过分析不同升温速率 ($\phi = 5, 10, 20$ K/min) 下的 DSC 曲线,利用 Malek 的最大概然机理函数法确定固化反应机理,求取动力学参数,从而得到固化反应动力学模型^[5,6].

用最大概然机理函数法求取动力学参数,首先是通过等转化率(等固化度)法求固化反应活化能.对反应速率方程 $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha)$ 取对数,则变为式(9).

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

由式(9)可知,通过作不同固化度 α 下 $\ln d\alpha/dt \sim 1/T$ 关系曲线,由其斜率就可得到反应活化能 E_a ,且 E_a 与 $f(\alpha)$ 的具体形式无关. E_a 的准确与否对于机理函数的判断至关重要.为此,引入了两个特殊的方程^[7].

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} e^u \quad (10)$$

$$z(\alpha) = \pi(u) \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\phi} \quad (11)$$

其中, u 为 E_a/RT , ϕ 为升温速率, T 为绝对温度, $\pi(u)$ 是温度积分的表达式,通常可以用下式表示:

$$\pi(u) = \frac{u^3 + 18u^2 + 88u + 96}{u^4 + 20u^3 + 240u^2 + 240u + 120} \quad (12)$$

$y(\alpha)$ 正比于 $f(\alpha)$, 代表了动力学模型的变化趋势,通过 $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ 的形状和最大值可以判断最适合反应过程的动力学机理函数.

用 E_a 值和所确定的动力学机理函数,根据下面的方程可以得到反应的前置因子 A

$$A = - \frac{\beta u_p}{T f'(\alpha_p)} \exp u_p \quad (13)$$

其中, $f'(\alpha_p)$ 机理函数的导数形式, α_p 是 DSC 曲线峰顶温度处的固化度.

根据式(9)求得的等转化率下的固化反应活化能见图 5.从图中可以看出,在 $0.1 < \alpha < 0.7$ 范围内,活化能随着固化度的增加变化不大,平均值为 74.28 kJ/mol,当 $\alpha > 0.7$ 时,活化能明显升高,这可能是因为反应后期扩散控制占主导地位的原因.

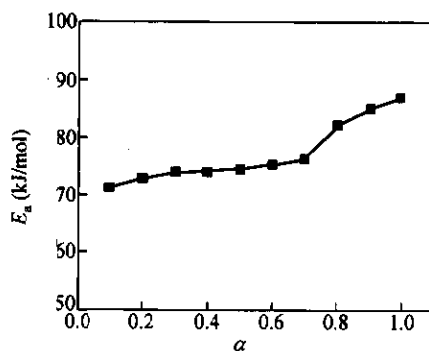


Fig. 5 Variation of E_a versus conversion α

用从 DSC 数据所求得的 E_a 值分别计算 $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ 值.图 6、7 给出了不同固化度 α 下的 $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ 值.对不同升温速率下的 $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ 值在 (0,1) 范围内标准化, $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ 最大值所对应的固化度分别记做 α_M 和 α_p^* ,且由这两个值可来判断机理函数的表示形式.表 1 列出了不同升温速率下的 α_M 和 α_p^* 值.从表中可看出 α_M 和

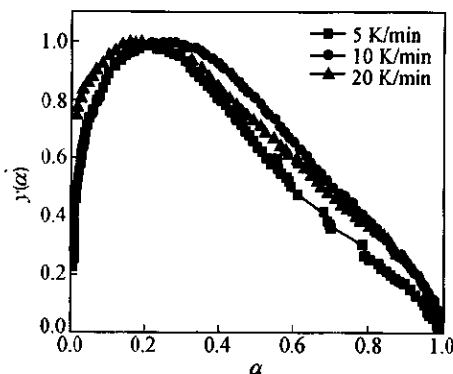


Fig. 6 Variation of $y(\alpha)$ function versus α

α_p^∞ 值并不依赖于升温速率,同时 $\alpha_p^\infty < 0.632$, 所以根据 Malek 提出的判断标准^[8],此固化反应可用 Sestak-Berggren 的两个参数自催化动力学模型来表示,即:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \tag{14}$$

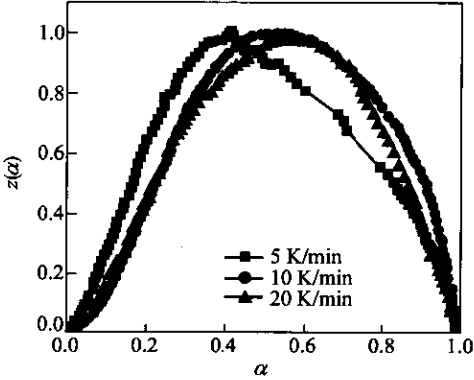


Fig.7 Variation of $z(\alpha)$ function versus α

Table 1 The values of α_M and α_p^∞ for TGDDM/DDS system

ϕ (K/min)	α_M	α_p^∞
5	0.2	0.43
10	0.23	0.53
20	0.2	0.55

将式(14)中 $f(\alpha)$ 引入式(9),则动力学参数 n 可以通过 $\ln[(da/dt)e^n] \sim \ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 直线的斜率求得,如图 8 所示.其中 $p = m/n$,且 $p = \frac{\alpha_M}{1-\alpha_M}$ ^[9],因此在求出 n 的基础上可得到反应级数 m .表 2 给出了计算得到的动力学参数.由所求的动力学参数可得出体系的固化反应动力学模型,如式(15).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-74280/RT) \alpha^{0.332} (1 - \alpha)^{1.257} \tag{15}$$

所得到的模型能否较好地反映 TGDDM/DDS 体系的固化反应过程,可通过模型计算得到的 da/dt 与 T 的关系曲线与实验曲线比较来验证,为此,实验另外测试了该体系在 15 K/min 升温速率下的 DSC 曲线,并将实验曲线与模型计算曲线进行了比较,如图 9 所示.从图中可以看出,实验曲线与计算曲线吻合的很好,只是在固化反应的后期出现了一定的偏差.另外从图中还可以看出,升温速率为 5 K/min 的实验曲线和计算曲线吻合的也较好.这说明该模型在 5 ~ 20 K/min 的升温速率范围内可以较好地描述 TGDDM/DDS 的固化

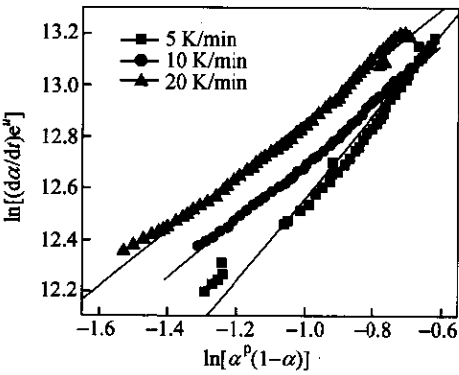


Fig.8 Variation of $\ln[(da/dt)e^n]$ versus $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ for TGDDM/DDS system

反应过程.因此应用此固化模型,可以预测 TGDDM/DDS 体系在某一温度条件下,达到预定的固化度所需要的时间;或在一定时间范围内,达到预定的固化度,制品所需要的温度.

Table 2 The kinetic parameters evaluated for the curing of TGDDM/DDS system

ϕ (K/min)	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	m	n
5		13.56	0.375	1.504
10		13.61	0.347	1.166
20		13.74	0.275	1.101
Mean	74.28	13.63	0.332	1.257

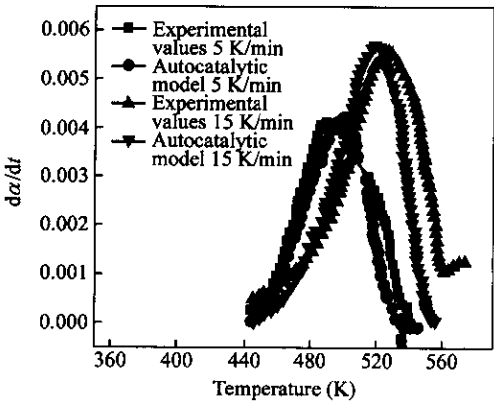


Fig.9 Comparison of experimental values and computed ones by autocatalytic reaction model

综上所述,TGDDM/DDS 非等温固化反应按照自催化反应机理进行,根据 Sestak-Berggren 方程所确立的模型较好地描述了该体系在 5 ~ 20 K/min 升温速率下的固化反应过程,且模型计算结果与实验所得到的数值吻合的较好.该模型将为 TGDDM/DDS 体系在复合材料成型过程中工艺参数的选择和优化提供必要的理论依据.

REFERENCES

- 1 Sun Manling(孙曼灵). Application Principal and Technology on Epoxy Resin(环氧树脂应用原理与技术). Beijing(北京): China Machine Press(机械工业出版社), 2002. 61 ~ 63
- 2 Yu Jia(于佳), Zhang Boming(张博明), Wang Dianfu(王殿富), Wu Zhanjun(武湛君), Zhang Baoyan(张宝艳), Chen Xiangbao(陈祥宝). Acta Materiae Composite Sinica(复合材料学报), 2004, 21(1): 78 ~ 83
- 3 Xu Weibing(徐卫兵), Bao Suping(鲍素萍), Shen Shijun(沈时骏), Tang Shupe(唐述培), He Pingsheng(何平笙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 457 ~ 461
- 4 Kissinger D E. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706
- 5 Rosu D, Mustata F, Cascaval C N. Thermochimica Acta, 2001, 370: 105 ~ 110
- 6 Hsieh H K, Chean C S, Woo E M. Polymer, 1998, 39(11): 2175 ~ 2183
- 7 Rosu D, Cascaval C N, Mustata F. Thermochimica Acta, 2002, 383: 119 ~ 127
- 8 Malek J. Thermochimica Acta, 2000, 355: 239 ~ 253
- 9 Hu Rongzu(胡荣祖), Shi Qizhen(史启祯). Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 185 ~ 190

CURE KINETICS OF TGDDM/DDS SYSTEM STUDIED BY NON-ISOTHERMAL METHOD

ZHAO Weijuan, ZHANG Zuoguang, SUN Zhijie, ZHANG Daxing

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract 4, 4'-tetraglycidyl-diaminodiphenyl methane (TGDDM) epoxy resins are widely used in the fields of aviation and airspace owing to their excellent properties, but the physical properties of the cured epoxy resins depend on their structure, the extent of cure, the curing conditions, the time and temperature of cure. So it is necessary to study the curing kinetics in order to obtain the optimal curing process. The Curing kinetics of TGDDM in presence of 3, 3'-diaminodiphenylsulfone (DDS) as the curing agent was studied by differential scanning calorimetry (DSC) technique at different heating rates. The kinetic mechanism function was determined using n order reaction and the most probability mechanism function method given by Malek respectively, the kinetic parameters of curing reaction were determined with the kinetic analysis of the data obtained by the thermal treatment, then the kinetic model was built. The results indicated that the n order model deduced from Kissinger and Crane equation, by which the parameters of curing reaction, the reaction order and activity energy were obtained, had great distinction with the experimental data. While the Malek analytical mechanism showed that the curing process of the curing reactions followed an autocatalytic reaction. The two-parameter (m, n) autocatalytic model can well describe the curing reaction processes of the studied epoxy resins. The DSC curves obtained using the experimental data showed a good agreement with that theoretically calculated under 5 ~ 20 K/min heating rate. The research results will provide theoretical basis for the choice of manufacturing process and the optimization of processing window.

Key words Epoxy resin, Curing reaction, Kinetic model, Malek method, DSC