

·研究简报·

等温 DSC 法研究树枝状大分子 PAMAM 与环氧树脂的固化反应动力学*

王 焱^{1,2} 王先胜^{1,2} 陈海生^{1**}

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (² 中国科学院研究生院 北京 100049)

关键词 PAMAM, 环氧, 等温 DSC, 反应级数, 活化能

聚酰胺-胺(PAMAM)树枝状大分子是近些年来在科学界引起广泛关注的一种聚合物^[1-3].它具有高度规整的分子结构,形状接近球体,表面存在密集的官能团,而内部则存在大量的空腔,这些特殊结构导致了它的许多性质与线性高分子存在很大差异,从而吸引了众多的科学家投入对它特殊性能和特殊应用的研究中去.环氧树脂基复合材料由于性能方面的优势,被大量的使用于电气、半导体电子、特种涂料和航空航天等高科技领域.随着这些领域的快速发展,对环氧树脂材料的力学性能、电磁性能、光性能和化学性能也提出了更高的要求,所以环氧材料的改性研究也一直是科研工作者的研究热点.最近几年,关于 PAMAM 对环氧树脂固化改性方面的研究开始引起了国内外科学界的广泛关注.由于 PAMAM 的分子表面和分子内部可以引入一些具有特殊结构和性能的官能团或纳米粒子^[4,5],通过固化反应可以将这些官能团或纳米粒子引入环氧材料中,从而改善材料的力学性能、光电性能和电磁性能^[6],改性后的环氧材料在航空航天、电子封装、高性能涂料等高新技术领域将拥有重要的使用价值.

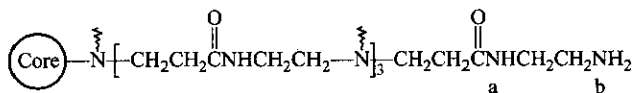
到目前为止,PAMAM 对环氧树脂的固化改性

研究还处于初始阶段,关于 PAMAM 与环氧树脂的等温固化反应动力学研究尚鲜见报道.由于固化反应动力学研究是固化反应中最基本也是最重要的研究,其直接影响到环氧材料的制备以及性能,所以对其进行深入研究是非常必要的.本文使用等温 DSC 法对 PAMAM 与双酚-A 环氧树脂的固化反应过程进行了追踪,通过 Kamal 方程计算出了反应的一系列动力学参数和活化能,并以此对该固化反应的动力学进行了研究.

1 实验原料

E-44 型双酚 A 型环氧树脂(环氧值 0.44),工业级,无锡树脂厂生产.

PAMAM(第 4 代),相对分子质量约 6900,博雷森公司生产.本实验使用的第四代 PAMAM 以乙二胺为引发核, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ 为重复单元合成得到,每分子 PAMAM 具有 32 个支链.由于 PAMAM 分子最外端的胺基(b)和酰胺基(a)官能团上的活性氢可以与环氧环发生开环反应,所以能够起到环氧固化的作用.按活性氢与环氧官能团摩尔比 1:1 计算得出 PAMAM 和 E-44 的质量比为 32:100.



2 仪器与测试

使用美国 Perkin Elmer 公司 Diamond 型 Dsc 分析仪,用高纯钼作能量和温度校正.所有测量均在 40 mL/min 流速的高纯氮气气氛下进行,参比物为

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. PAMAM 与 E-44 按等摩尔比快速混合均匀,取约 10 mg 混合物放入铝制样品皿中密封.将样品皿放入仪器中,用快速的升温速率(200 K/min)迅速升温至指定固化温度后开始恒温固

化.待 DSC 曲线回复至基线可认为反应结束,测定恒温固化反应热为 ΔH_i .将样品皿迅速冷却至室温,然后以 10 K/min 的速率升温扫描至 300℃,测定剩余反应热为 ΔH_r .总反应热为 $\Delta H_o = \Delta H_i + \Delta H_r$,等温固化温度分别为 50℃、60℃、70℃.

3 等温固化动力学研究

应用等温 DSC 数据分析并确定等温固化反应过程中的动力学参数是较为常见的分析方法.在固化反应中,DSC 测量出的反应放热与环氧基团的开环量是成正比的,即反应热与反应转化率 α 成正比.因此反应转化率 α 可以用下式表示:

$$\alpha = \Delta H_i / \Delta H_o. \tag{1}$$

其中 ΔH_i 为体系恒温固化反应热, ΔH_o 为体系完全固化时的总反应热.

因此等温固化反应中,反应速率和 DSC 热流值 dH/dt 之间存在如下关系:

$$d\alpha/dt = (dH/dt)/\Delta H_o. \tag{2}$$

关于环氧-胺体系的固化反应动力学过程已经有过大量的研究^[7~10],按固化反应历程的不同可以将固化反应动力学模型概括为自催化反应模型和 n 级反应模型.

n 级反应模型的动力学方程可以表示为

$$d\alpha/dt = k(1 - \alpha)^n \tag{3}$$

式中 α 为反应转化率, k 为反应速率常数.反应速率常数 k 遵循 Arrhenius 方程. n 级反应模型的特点是反应初期的反应速率最大,然后反应速率随时间增加而减小.

自催化反应模型为大多数环氧固化体系所遵循的反应机理,其动力学方程可以用半经验的 Kamal 方程^[11,12]来表示:

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \tag{4}$$

式中 α 为反应转化率, m 和 n 为反应级数, k_1 和 k_2 分别为非催化反应速率常数和自催化反应速率常数.自催化反应模型的特点是反应存在诱导期,当反应经历一定时间后,固化反应速率才达到最大值.

图 1 为反应物分别在 50℃、60℃、70℃下反应时的等温 DSC 图,图中基线的选择方法参考文献[13].由图可知随着固化反应温度的增加,固化反应完成所需要的时间缩短,DSC 曲线上出现放热峰值的时间也逐渐缩短.

表 1 给出了各个反应温度下的 DSC 反应热数据.随固化温度升高,剩余反应热逐渐减少,通

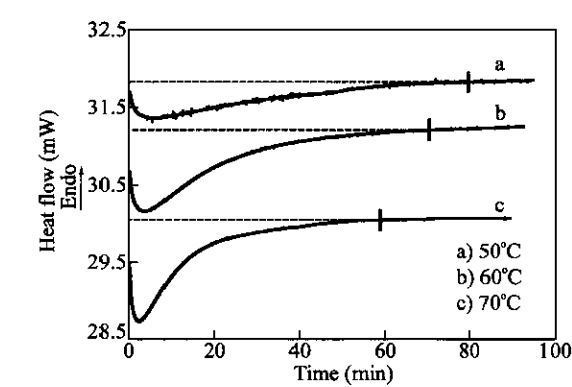


Fig. 1 The isothermal DSC curve of the reaction at 60℃

过公式(1)得到的反应转化率也不断提高,在 50℃固化时最终转化率为 0.64,在 70℃固化时转化率可以达到 0.80.从转化率数据也可以看出该反应对温度的要求不是太高,70℃下即可达到较高的转化率,这也说明 PAMAM 具有较强的固化反应活性.

Table 1 Isothermal cure heat of reaction, residual heat of reaction and ultimate heat of reaction

Temperature(℃)	50	60	70
ΔH_i (J/g)	170.12	200.91	223.53
ΔH_r (J/g)	96.71	72.34	55.24
ΔH_o (J/g)	266.83	273.25	278.77
α	0.64	0.73	0.80

通过等温 DSC 的数据并结合公式(2)可以作出 PAMAM/E-44 固化体系分别在 50℃、60℃、70℃下等温固化时的反应速率 $d\alpha/dt$ 随时间的变化曲线(如图 2),将该曲线积分可以得到反应转化率 α 随时间的变化曲线(如图 3).从图 2 可以看出在各种反应温度下,开始阶段反应速率呈上升趋势,当达到一个最大值后又逐渐减小,反应速率最大值并不是出现在 $t = 0$ 时,50℃、60℃、70℃下反应速率最大值分别出现在 5.41 min、4.05 min 和 2.53 min 时.说明该固化反应遵循自催化反应历程.从图 2 观察出 PAMAM/环氧树脂体系的自催化动力学图形与普通固化体系的自催化动力学图形相似,这是由于自催化反应模型是一种唯象(宏观水平)模型,它将固化反应作为一个宏观的整体反应来进行研究,作为一个整体反应来看 PAMAM/环氧树脂的固化反应机理与普通固化剂/环氧树脂的反应机理在本质上是相同的,都是胺基与环氧基的开环反应,因而它们的自催化动力学也不会出现本质上的不同.随着反应温度的升高,体系的最大反应速率 $d\alpha/dt$ 逐渐增大,达到最大反应速

率的时间也逐渐缩短.通过 Kamal 方程对此等温固化曲线进行处理,利用最小二乘法对数据进行非线性回归,得到固化反应动力学参数值如表 2.

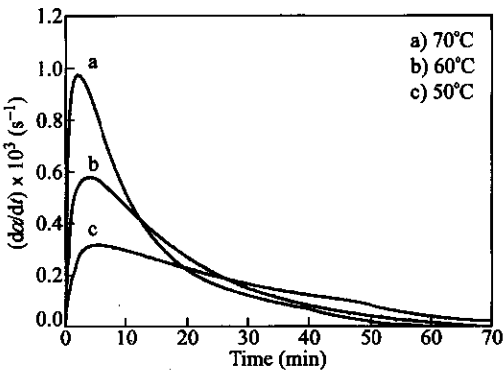


Fig. 2 The curves of reaction rate da/dt versus time(t) at different temperatures

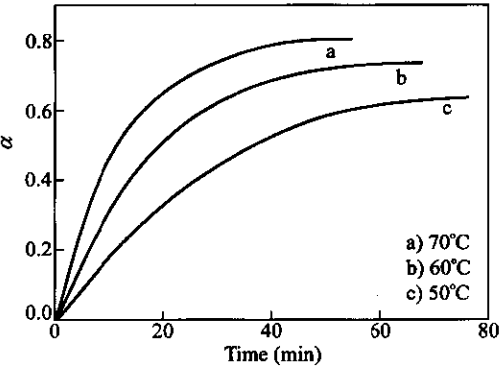


Fig. 3 The curves of conversion α versus time(t) at different temperatures

Table 2 Kinetic parameters for isothermal curing system					
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	m	n	$m+n$	$k_1 \times 10^3$ (s^{-1})	$k_2 \times 10^3$ (s^{-1})
50	0.23	2.06	2.29	0.04	0.54
60	0.26	1.81	2.07	0.09	0.96
70	0.27	1.86	2.13	0.15	1.82

从表 2 中可以看出, k_1 比 k_2 小一个数量级左右,相比之下 k_2 会对反应产生较大的影响, k_1 和 k_2 都会随温度的升高而增大. $m+n$ 为体系总的反应级数,它的值在 2.07 ~ 2.29 之间.自催化反应模型认为环氧开环反应生成的羟基会对剩下的环氧-胺开环反应起到催化作用,这称为自催化反应,自催化反应是三分子反应^[14,15].在反应初始阶段体系中主要以环氧-胺反应为主,该反应为两分子反应,随着环氧-胺反应进行,体系中羟基含量不断增加,三分子的自催化反应所占的比例也越来越大.反应体系中既存在两分子反应也存在

三分子反应,所以从实验得出该反应的总反应级数介于 2 与 3 之间.

速率常数 k_1 和 k_2 的值与温度有关,其服从 Arrhenius 方程.通过线性拟合(图 4),得出 k_1 和 k_2 对应的活化能 E_1 和 E_2 分别为 59.79 kJ/mol 和 56.51 kJ/mol (其线性相关系数 R_1 、 R_2 分别为 0.9940、0.9986).

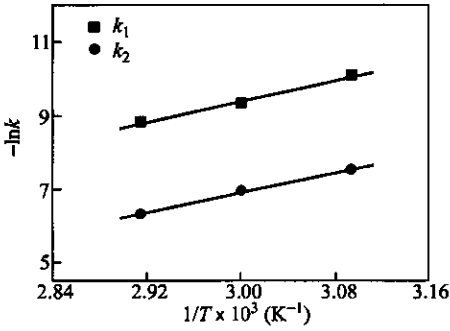


Fig. 4 Kinetic constants k_1 and k_2 as a function of curing temperature

图 5、6、7 分别为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应时 da/dt - α 的实验数据与动力学模拟曲线的比较.在反应前期,实验数据与由自催化方程得到的模拟曲线符合较好,但在反应后期,当转化率超过 50% 以后,实验数据与理论曲线的偏差也越来越大.这主要是由于随着反应进行,体系中反应物分子量不断增大,体系黏度也增加,分子扩散速度减慢,体系逐渐由动力学控制状态转变为扩散控制状态^[16].观察曲线还可以看出反应温度越低,理论曲线与实际值之间出现偏离时的反应转化率越小,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时在转化率为 0.50 左右时开始出现偏离,60 $^{\circ}\text{C}$ 时在 0.56 时出现,70 $^{\circ}\text{C}$ 是则在 0.62 时出

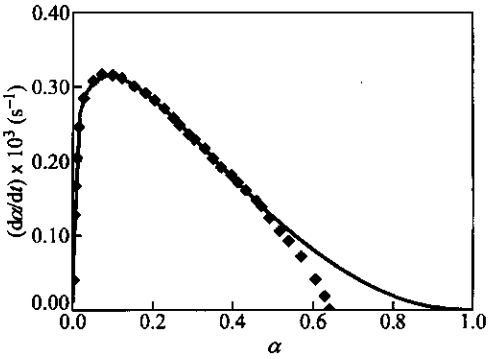


Fig. 5 The theoretic curve of da/dt versus α and experimental data at 50 $^{\circ}\text{C}$
◆ Experimental data; — Theoretic curve

现.这是由于反应温度越低时体系中聚合物的自由体积越小,链段的运动速率也越小,导致分子中反应基团的扩散速率越慢,也使反应的扩散控制阶段出现的越早.

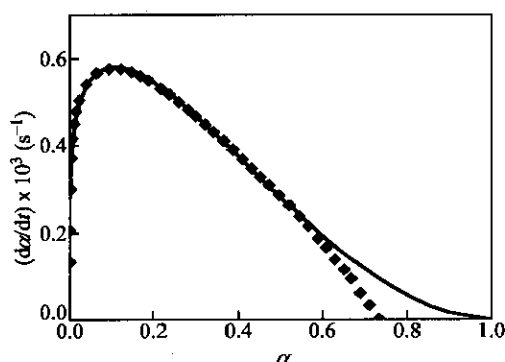


Fig. 6 The theoretic curves of da/dt versus α and experimental data at 60 °C

◆ Experimental data; — Theoretic curve

综上所述,树枝状大分子 PAMAM 与环氧树脂的固化反应符合自催化反应历程,可以用 Kamal 方程来进行表示,总反应级数 $m + n$ 在 2.07 ~ 2.29 之间,反应的活化能 E_1 和 E_2 分别为

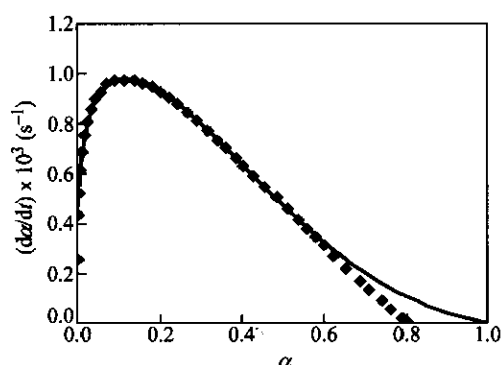


Fig. 7 The theoretic curves of da/dt versus α and experimental data at 70 °C

◆ Experimental data; — Theoretic curve

59.79 kJ/mol 和 56.51 kJ/mol. 反应在转化率为 50% 左右时开始达到扩散控制阶段,此时实验数据与理论曲线开始出现较大偏离.而且固化反应的温度越低,开始出现偏离时的反应转化率越低,50 °C 时约在转化率为 0.50 时出现偏离,60 °C 时在 0.56 时出现,70 °C 是则在 0.62 时出现.这说明反应温度越低,扩散控制阶段出现的越早.

REFERENCES

- 1 Voit B I. Acta Polymer, 1995, 4: 87 ~ 99
- 2 Tomalia D A, Naylor A M, William A. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29: 138 ~ 175
- 3 Petar R D, Jieming Li, Michael J O. Macromolecules, 2005, 35: 9323 ~ 9333
- 4 Bertrand D, Joaquin B, Raquel G. Macromolecules, 2002, 35: 370 ~ 381
- 5 Masaki O, Masamichi M, Yuri K. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 573 ~ 579
- 6 Tomalia D A, Baker H, Dewald J. Polymer, 1985, 17: 117 ~ 125
- 7 Mijovic J, Andjelic S. Macromolecules, 1995, 28: 787 ~ 794
- 8 Mijovic J, Andjelic S, Winnie-Lee C F. Macromolecules, 1995, 28: 2797 ~ 2803
- 9 Galy J, Grillet A C, Pascault J P. Polymer, 1989, 30: 2094 ~ 2099
- 10 Girard-Rydet E, Riccardi C C, Sautereau H. Macromolecules, 1995, 29: 7599 ~ 7607
- 11 Kamal M R, Sorour S, Ryan M. Soc Plast Eng Tech Pap, 1973, 19: 187 ~ 205
- 12 Sorour S, Kamal M R. Therm Chem Acta, 1976, 14: 41 ~ 52
- 13 Opalicki M, Kenny J M, Nicolas L. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1025 ~ 1037
- 14 Smith I T. Polymer, 1961, 2: 95 ~ 108
- 15 Clayton A M. Epoxy Resin Chemistry and Technology, 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1988. 298 ~ 299
- 16 Schawe J-E-K. Thermochimica Acta, 2002, 388: 299 ~ 312

STUDIES ON CURING KINETICS OF DENDRITIC POLYMER PAMAM WITH EPOXY RESIN BY ISOTHERMAL DSC

WANG Yan^{1,2}, WANG Xiansheng^{1,2}, CHEN Haisheng¹

(¹ Guangzhou Institution of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The curing process of dendritic polymer PAMAM with bis-phenol A epoxy resin was investigated using isothermal differential scanning calorimetry (DSC), the mechanism of this reaction was autocatalytic. The data of two reaction rate constants k_1 , k_2 and reaction orders m , n were obtained from Kamal equation. The overall reaction order $m + n$ was between 2.07 and 2.29, the apparent activation energies of E_1 and E_2 were 59.79 kJ/mol and 56.51 kJ/mol, respectively. The reaction entered into a diffusion controlled stage at the conversion of 50%, experimental data and theoretic curve had deviation at this time. The reaction conversion, at which the deviation occurred, decreased with lowering curing temperature.

Key words PAMAM, Epoxy, Isothermal DSC, Reaction order, Activation energy