

非等温 DSC 法研究甲壳型液晶 PBPCS 改性环氧树脂的 固化动力学*

李晓靓¹ 柴春鹏^{1**} 李昌峰¹ 李国平¹ 罗运军¹ 范星河²
沈志豪² 周其凤²

(¹ 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

(² 北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 采用非等温 DSC 法对聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯酚)酯(PBPCS)/环氧树脂/甲基四氢苯酐固化体系的固化反应热行为以及固化动力学进行了研究,分别利用 Kissinger 和 Ozawa 动力学模型计算得到各体系固化反应的表现活化能,利用 Crane 模型计算出固化反应级数,得出了适于该树脂体系固化反应过程的动力学方程.结果表明该体系固化反应按照一级反应进行,PBPCS 的加入不改变环氧树脂的固化机理,甲壳型液晶高分子 PBPCS 可以用于环氧树脂的改性研究.通过固化体系的 DSC 分析确定了体系固化工艺为 90 ℃/2h→120 ℃/2h→140 ℃/1.5h,为聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯酚)酯/环氧树脂/甲基四氢苯酐体系的固化、性能测试和应用提供了理论依据,也为甲壳型液晶高分子改性环氧树脂的研究提供一定理论基础.

关键词 环氧树脂,甲壳型液晶高分子,固化动力学,改性

固化后的环氧树脂具有良好的粘结性能、力学性能、耐溶剂性、电绝缘性和较高的机械强度、固化收缩率小等优点,被广泛应用于航空、航天、化工、电子技术、交通运输等领域^[1].目前,通用型的环氧树脂存在易开裂、抗冲击韧性差、热稳定性差等方面的不足^[1,2],为了使环氧树脂由通用型产品向高功能化、高附加值产品的方向转化,国内外学者对环氧树脂的改性进行了大量的研究工作.研究表明,高分子液晶改性的环氧树脂比其它改性方法得到的环氧树脂具有更高的耐热性、韧性、拉伸强度和冲击强度,同时尺寸稳定性和取向方向的介电性能也均有所改善^[3],这主要是因为高分子液晶在结构上含有介晶刚性单元和一部分柔性链段,固化过程中能形成高度的自增强结构,在树脂基体中以分散相颗粒或微纤的形式存在,在应力作用下可以引发微裂纹和剪切带使体系吸收大量的断裂能,从而提高体系的韧性和强度.

固化反应中固化速率、固化温度和固化时间等均是树脂基复合材料制备过程中的重要参数,也是改性和优化必备的信息,因此,为了更好地确

定固化工艺以及了解固化过程与复合材料性能之间的关系,获取最佳的固化条件,研究固化反应动力学是十分必要的^[4].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,被广泛应用于研究树脂基复合材料的固化反应动力学.相对于等温法而言,非等温 DSC 方法的优点在于测试时间短,并且避免了在等温线开始时的面积损失估计^[5].

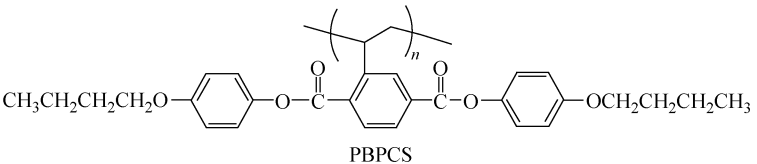
研究表明,与 Finkelmann 的“F-R 去偶理论”^[6]不同,将体积庞大的刚性棒状液晶基元直接连在柔性主链上形成的腰接型侧链液晶高分子称为甲壳型液晶高分子,是液晶高分子的一种新类型.聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯酚)酯(PBPCS)是一种典型的基于乙烯基对苯二甲酸的热致型甲壳型液晶高分子,其化学结构属于侧链型,但某些性质却与主链型液晶高分子类似^[7,8].甲壳型液晶高分子具有独特的分子结构,在液晶相变过程的形态学和先进功能材料领域具有重要的研究价值,目前用于树脂改性方面的研究还鲜见报道.

* 2012-12-25 收稿,2013-01-26 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:Chaicp@bit.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12420

本文按照一定比例将 PBPCS 添加到环氧树脂 E-51 中,得到 PBPCS/E-51/MeTHPA 固化体系.为了对这种体系的固化反应过程有进一步的了解,以期确定固化工艺,为甲壳型液晶高分子改性环氧树脂的研究提供一定理论基础,采用非等温 DSC 法对该固化体系的固化反应热行为及固化动力学参数进行分析计算,确定反应动力学参数,推导出适于该树脂体系固化反应过程的动力学方程,为 PBPCS/E-51/MeTHPA 体系的固化、性能测试和应用提供理论依据.



1.2 固化环氧树脂样品的制备

将环氧树脂 E-51 分别与其质量 1 wt% ~ 5 wt% 的 PBPCS 共混并溶于二氯甲烷中,混合均匀后减压除去溶剂,冰浴下加入 E-51 质量 85% 的固化剂 MeTHPA 和 2% 的促进剂 *N,N'*-二甲基苄胺,充分混合,得到固化体系 PBPCS/E-51/MeTHPA.

1.3 仪器及设备

示差扫描量热仪(DSC)使用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司制造的 TGA/DSC1 热重/示差扫描量热分析仪,氮气保护,氮气流量约为 20 mL/min,升温范围 30 ~ 180 ℃,升温速率分别取 β = 5, 10, 15, 20 K/min.

热失重(TG),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司的 TGA STAR system,扫描范围 30 ~ 600 ℃,升温速率 10 K/min,氮气流速 40 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 升温速率对固化反应的影响

采用非等温 DSC 方法分析固化动力学,从

1 实验部分

1.1 主要试剂

环氧树脂,E-51,中国石化集团资产有限公司巴陵分公司;甲基四氢苯酚(MeTHPA),浙江温州清明化工有限公司;*N,N'*-二甲基苄胺,化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;二氯甲烷,分析纯,北京化工厂;聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯酚)酯(PBPCS)(数均分子量 77000,分子量分布 1.7),按文献[6]方法自制,化学结构式为:

DSC 谱图上得到体系在不同升温速率下的固化放热峰的初始温度 T_i 、峰值温度 T_p 及终点温度 T_f . 图 1 为 PBPCS 添加量分别为 1 wt% ~ 5 wt% 的 PBPCS/E-51/MeTHPA 固化体系的固化反应热曲线.

从图 1 可以看出,随着升温速率的提高,反应的初始温度有所提高,这是因为在较低的升温速率下,固化体系有足够的时间进行反应,反应热的释放跟得上温度的变化,表现为较低温度下就开始固化反应;当升温速率加快时,体系来不及反应,反应热的释放跟不上温度的变化,表现为在较高的温度时才发生固化反应.而且,反应的峰值温度和终点温度也均有所提高,表 1 给出了 3 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA 固化体系在不同升温速率下的反应初始温度、终点温度、固化时间和反应热.从表 1 可以看出,随着升温速率的提高,固化反应放出的热量增大,固化反应时间缩短.其它 PBPCS 添加量的固化体系也均有类似规律.

Table 1 The DSC data of 3 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA at different heating rates

Heating rates (K/min)	Initial temperature (℃)	Final temperature (℃)	Reaction time (min)	Reaction heat (J/g)
5	97.13	142.12	8.998	197.76
10	103.93	150.49	4.656	244.27
15	110.45	160.07	3.308	248.61
20	114.95	164.83	2.494	259.75

2.2 固化工艺参数的确定

环氧树脂体系固化工艺参数的确定通常采用外推法^[9],即认为固化温度与升温速率是成线性关系的,结果见图 2.

采用外推法分别求得恒温时放热起始温度即凝胶温度、放热峰值温度即固化温度,峰终温度及后处理温度,如表 2.

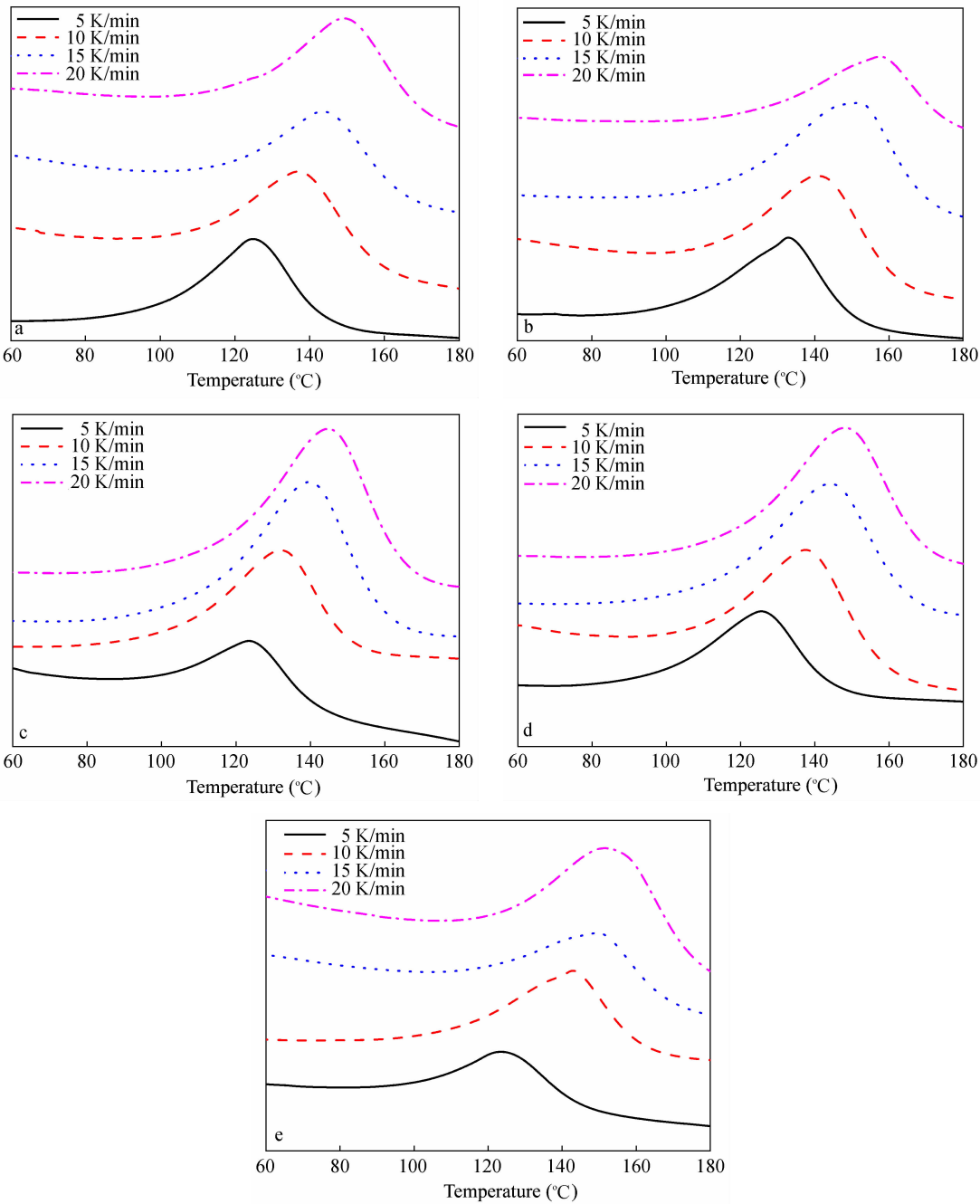


Fig. 1 DSC curves of PBPCS/E-51/MeTHPA at different heating rates: (a) 1 wt% PBPCS, (b) 2 wt% PBPCS, (c) 3 wt% PBPCS, (d) 4 wt% PBPCS and (e) 5 wt% PBPCS

Table 2 The curing temperature values of PBPCS/E-51/MeTHPA

Curing system	Gelation temperature (°C)	Curing temperature (°C)	Post treatment temperature (°C)
1 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	90. 81	118. 92	138. 59
2 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	92. 26	121. 79	140. 77
3 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	91. 62	117. 09	134. 95
4 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	91. 75	120. 42	139. 23
5 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	92. 65	120. 76	139. 42

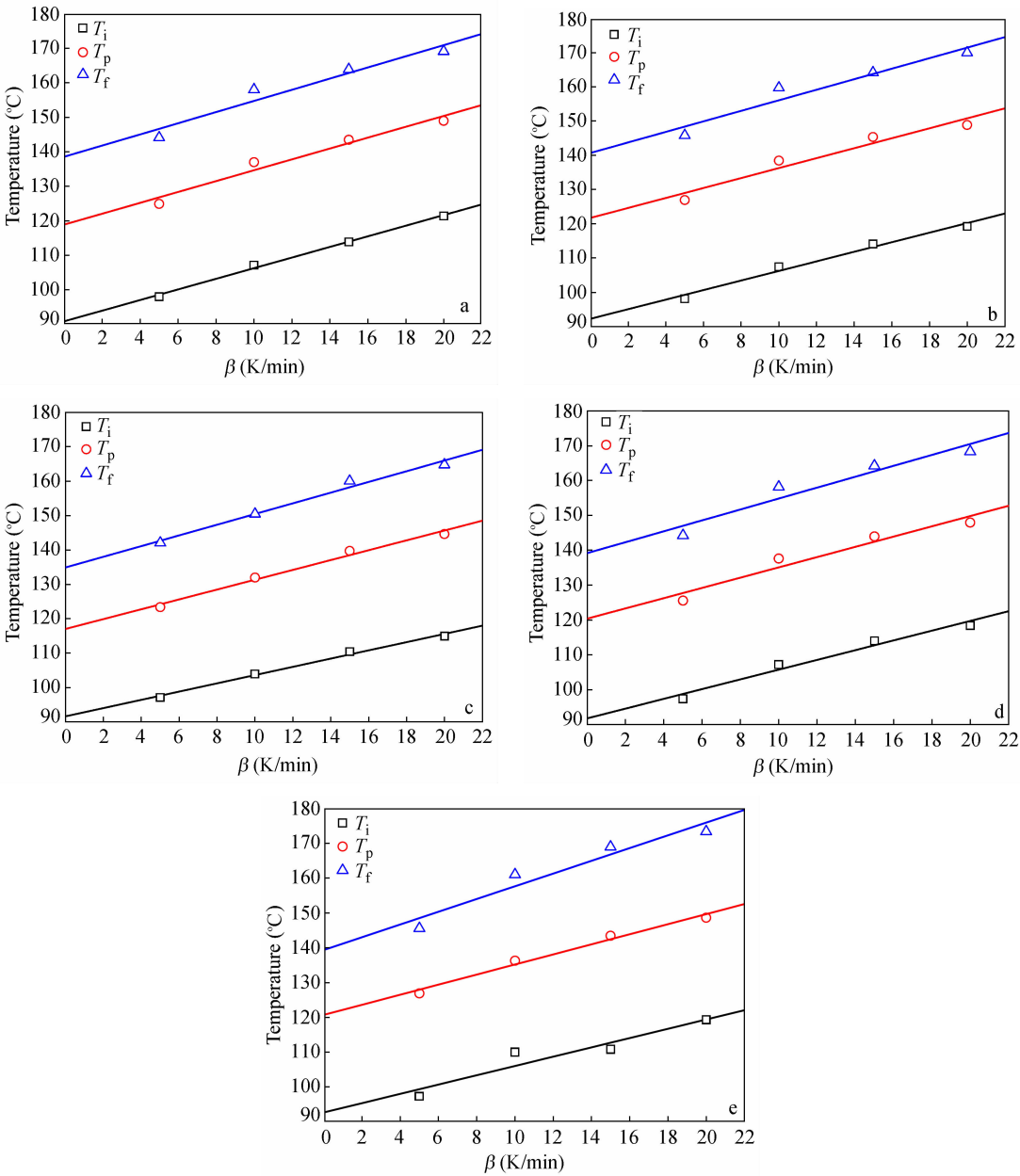


Fig. 2 β - T curves of extrapolation method (a) 1 wt% PBPCS, (b) 2 wt% PBPCS, (c) 3 wt% PBPCS, (d) 4 wt% PBPCS and (e) 5 wt% PBPCS

由于液晶高分子/环氧树脂体系只有在介晶态成型,才能形成较多的取向有序的介晶域,其介晶相的温度范围决定了其固化工艺,通常液晶高分子/环氧树脂体系的固化要在介晶相温度范围的低温阶段进行.

本文制备的 PBPCS 在 104 ~ 186 °C 温度区间内呈现液晶相^[7],由表 1 得到体系固化工艺的凝胶温度、固化温度和后处理温度分别为 90 °C, 120 °C 和 140 °C,考虑到升温速率的影响,选择初始固化温度为 90 °C,为了传热均匀,采用阶梯升温方式,固化温度为 120 °C,后处理温度为

140 °C. 因此,已报道的环氧树脂/酸酐体系的固化动力学^[10,11]研究确定出 PBPCS/E-51/MeTHPA 体系的固化工艺为: 90 °C/2h → 120 °C/2h → 140 °C/1.5h.

2.3 固化反应表观动力学

从 DSC 曲线的变化峰所对应的温度不但可估计某反应进行的温度区间,而且还可以用来研究某反应的固化特性和固化反应动力学参数,如表观活化能(ΔE)和反应级数(n),对了解固化反应有重要的作用. 表观活化能是决定固化反应能否进行的能量参数,参与反应的分子只有获得大

于 ΔE 的能量,固化反应才能进行下去;固化反应级数的测定,可以推测固化反应的机理。

体系固化反应的表观活化能一般可以用 Kissinger 方程^[12]求得。

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

(1)

式中 β 为升温速率,单位 K/min; T_p 为峰值温度,单位 K; R 为理想气体常数,8.314 J/mol·K, E 为表观活化能,单位 J/mol。

根据 Kissinger 方程,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,线性拟合得一直线,如图 3 所示。将得到的直线斜率代入 Kissinger 方程可得表观活化能 ΔE ,

Table 3 The kinetic parameters of curing reaction of PBPCS/E-51/MeTHPA

System	Apparent activation energy (kJ/mol)		Reaction order
	Kissinger method	Ozawa method	
1 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	74.03	76.84	0.93
2 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	80.14	82.66	0.94
3 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	80.12	82.48	0.94
4 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	80.03	82.66	0.94
5 wt% PBPCS/E-51/MeTHPA	82.36	84.77	0.93
E-51/MeTHPA ^[15]	73.13	73.58	1.01

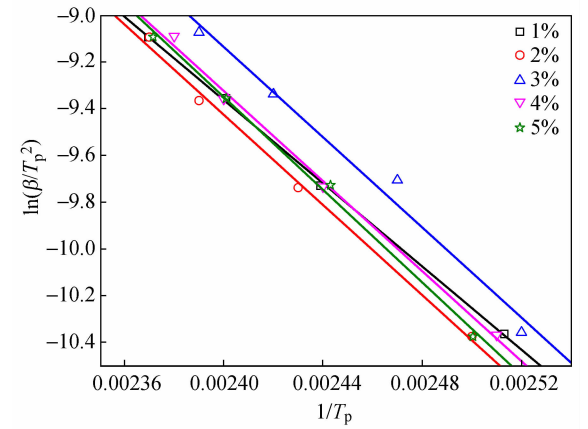


Fig. 3 Fitting curves of Kissinger equation

固化体系的固化反应级数可由 Crane 方程^[14]求得:

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{\Delta E}{nR} + 2T_p\right)$$

(3)

式中 n 为反应级数,其他参数与 Kissinger 方程相同。

当 $\Delta E/(nR) \gg 2T_p$ 时,则 $2T_p$ 可以忽略,以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,线性拟合得一直线,如图 5 所示。

将直线斜率代入 Crane 方程,可求得固化反

如表 3。

表观活化能的计算采用 Ozawa 法^[13],其方程式为:

$$\Delta E = \frac{-R}{1.052} \cdot \frac{\Delta\ln\beta}{\Delta(1/T_p)}$$

(2)

式中参数与(1)式相同。

通过 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,如图 4 所示,先求得 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 的拟合方程得到直线斜率,代入 Ozawa 方程可算得 ΔE ,如表 3。这和 Kissinger 方程所计算活化能的变化规律相吻合,但 Ozawa 方程所得活化能的值略大于 Kissinger 方程。

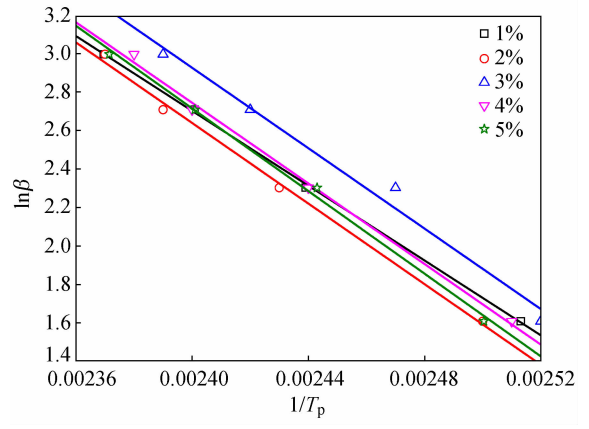


Fig. 4 Fitting curves of Ozawa equation

应级数如表 3。可见反应级数均接近 1,即固化反应近似于一级反应,与 DSC 曲线显示单峰相一致。

表 2 可以看出, PBPCS/E-51/MeTHPA 体系表观活化能比纯环氧树脂 E-51/MeTHPA 体系的表观活化能 ΔE 有所升高,但升高的程度不大。原因可能是由于 PBPCS 在体系固化过程中虽然不参与固化反应,但是会发生各向同性向各向异性的转变,这一相变过程会使得 ΔE 升高;此外,分散在体系中的 PBPCS 在一定程度上限制了环氧化合物链段的运动,阻碍了环氧化合物与固化剂

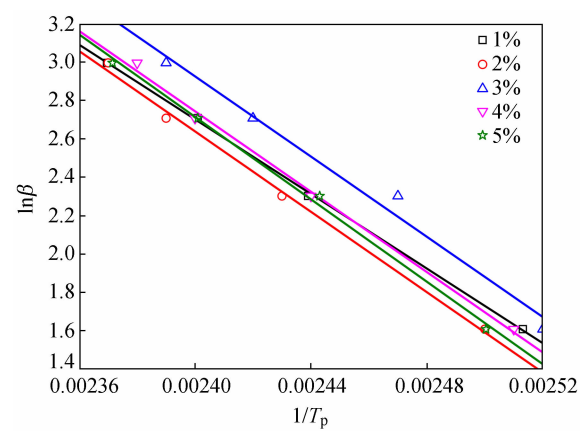


Fig. 5 Fitting curves of Crane equation

的碰撞,也会使得 ΔE 升高。

以上分析结果表明,在 1 wt% ~ 5 wt% 的 PBPCS/E-51/MeTHPA 固化体系中,表观活化能较低,表观反应级数接近于1,反应放热集中,反

应容易进行,并且 PBPCS 的加入并不改变环氧树脂的固化机理。

3 结论

综上所述,PBPCS/E-51/MeTHPA 非等温固化反应按照一级反应进行,利用 Kissinger 和 Ozawa 动力学模型和 Crane 模型分析计算得出的结果与 DSC 得到的曲线吻合得较好,表明 PBPCS 的加入不改变环氧树脂的固化机理,甲壳型液晶高分子可以用于环氧树脂的改性研究. 通过固化体系的 DSC 数据确定了体系的固化工艺为 90 ℃/2h→120 ℃/2h→140 ℃/1.5h,为聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯酚)酯/环氧树脂/甲基四氢苯酐体系的固化、性能测试和应用提供了理论依据,也为甲壳型液晶高分子改性环氧树脂的研究提供一定理论基础。

REFERENCES

1 Gong Dajun(宫大军),Wei Borong(魏伯荣). Chemistry and Adhesion(化学与黏合),2010,32(6):50~54

2 Wei Zhenjie(魏振杰),Liu Weiqu(刘伟区),Li Hongjing(李宏静),Ma Songqi(马松琪),Yan Zhenlong(闫振龙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(2):148~153

3 Balamurugan R,Kannan P. J Mater Sci,2010,45:1321~1327

4 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

5 Bryan Bilyeu. Characterization of cure kinetics and physical properties of a high performance,glass fiber-reinforced epoxy prepreg and a novel fluorine-modified,amine-cured commercial epoxy. Doctoral Dissertation of University of North Texas,2003. 28~30

6 Finkelmann H,Ringsdorf H,Wendorff J H. Macromol Chem,1978,179:273~277

7 Zhao Yongfeng(赵永峰),Fan Xinghe(范星河),Chen Xiaofang(陈小芳),Wan Xinhua(宛新华),Zhou Qifeng(周其凤). Science in China Ser. B Chemistry(中国科学 B 辑 化学),2005,35(6):446~454

8 Zhou Qifeng(周其凤),Wang Xinjiu(王新久). Liquid Crystalline Polymers(液晶高分子). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),1994. 25~31

9 Hojjati M,Johnson A,Cole K C. Science and Engineering of Composite Materials,2000,9(3):111~122

10 Li Hong(李红),Zhu Yan(朱艳),Ning Rongchang(宁荣昌),Xu Lei(许磊). Adhesion in China(粘接),2008,29(9):12~15

11 Qi Kailiang(齐锴亮),Zhang Guangcheng(张广成),Li Songming(礼嵩明). China Adhesives(中国胶粘剂),2010,19(6):4~6

12 Kissinger H E. Chem,1957,29:1702

13 Ozawa T. Chem,1965,38(11):1881~188

14 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

15 Xia Min(夏敏). The Study on The Synthesis,Characterization and Applications of Hyperbranched Epoxy Compounds(超支化环氧化合物的合成、表征与应用研究). Doctoral Dissertation of Beijing Institute of Technology(北京理工大学博士学位论文),2007

NON-ISOTHERMAL CURE KINETICS OF MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTAL POLYMER PBPCS MODIFIED EPOXY RESIN

Xiao-jing Li¹, Chun-peng Chai¹, Chang-feng Li¹, Guo-ping Li¹, Yun-jun Luo¹,
Xing-he Fan², Zhi-hao Shen², Qi-feng Zhou²

(¹ School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute and Technology, Beijing 100081)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Curing process and curing kinetics of poly { 2,5-bis[(4-butyloxyphenyl) oxycarbonyl] styrene/ epoxy resin/methyl tetrahydrophthalic anhydride, PBPCS/E-51/MeTHPA, systems were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) using the non-isothermal method under different heating rates. Apparent activation energy of the curing systems was calculated by Kissinger method and Ozawa method respectively, and the reaction series were computed by means of Crane formula, then the kinetic equation was concluded. The results indicated that the curing process of the curing reactions followed the first order reaction, and the addition of PBPCS didn't change the curing mechanism of epoxy resin. So mesogen-jacketed liquid crystal polymers could be used for the modification research of epoxy resin. Based on the data of DSC, the optimized curing process of the curing systems is 90 °C/2h→120 °C/2h→140 °C/1.5h. The results would provide a theoretical basis for curing, performance test and application of PBPCS/E-51/MeTHPA systems, and for epoxy resins modified with mesogen-jacketed liquid crystal polymers.

Keywords Epoxy resin, Mesogen-jacked liquid crystal polymer, Cure kinetics, Modify