

一种液晶环氧树脂固化中扩散控制动力学研究*

刘伟昌 申胜军 王晓工 周其库 刘德山**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 根据扩散控制反应的基本原理,建立了合适的反应模型,描述了4,4'-二(2,3-环氧丙氧基)偶氮苯(DGEAP)/4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)环氧树脂的固化行为.该模型认为,随着环氧基团反应程度的提高,基团的反应半径将受到影响.当体系中出现了介晶基元的有序排列时,与之相连的反应基团的分布也受到影响,有序区内的局部浓度将变大,产生假浓度效应,并最终影响扩散控制反应动力学.通过与普通环氧树脂固化动力学的比较,证实了这一效应.

关键词 固化,扩散控制,有序区,假浓度效应

在环氧树脂固化过程中,随着固化反应的进行,体系出现支化与交联.当体系树脂的玻璃化转变温度 T_g 升高到刚好与固化温度 T_c 相等时,聚合物链段被基本冻结,松弛时间趋于无穷大,此现象被称为硫化(Vitrification)^[1,2].此时反应进入扩散控制.

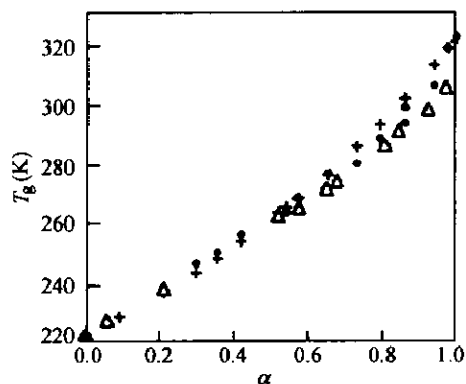


Fig.1 The typical relationship between T_g and α of epoxy resin

Δ Experimental data at 30°C; + Obtained by calculation; $\bullet$ Experimental data at 100°C

进一步固化可使 T_g 高于 T_c . 通过长时间的高温后固化处理,树脂固化基本完全, T_g 达到 $T_{g\infty}$, 反应结束.典型的玻璃化转变温度与反应程度的关系^[3]如图1所示.本文研究的体系为4,4'-二(2,3-环氧丙氧基)偶氮苯(DGEAP)/4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)体系,该体系的 $T_{g\infty} = 171^\circ\text{C}$ (图2).

有文献报道^[3~6],在热固性树脂体系中加入

液晶化合物会对体系的固化反应速率产生影响,并且固化过程中产生的液晶有序也会影响固化动力学.在体系固化过程中,分子中的液晶基元可以发生自发取向,形成有序的规则排列^[6].可以想见,这种在固化过程中出现的液晶有序性除了可以对产物的物理性质有明显的影响外,还可以影响固化过程本身,即影响固化动力学.因为液晶基元上直接联有反应性环氧基团,其有序排列势必引起环氧基团在固化体系中的不均匀分布.当固化反应处于化学反应控制时,影响反应速率的是环氧基团的总浓度,而进入扩散控制阶段后,环氧基团的分布会影响反应动力学.

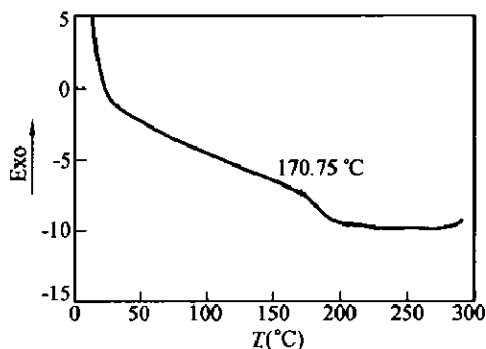


Fig.2 The DSC spectrum of DGEAP/DDM system (cured at 180°C for 120h)

本工作研究了液晶有序性对树脂固化过程中扩散控制动力学部分的影响.运用分子扩散模型建立了液晶环氧树脂的固化过程中扩散控制动力学模型,提出了假浓度效应,较好地解释了液晶有序性对固化动力学的影响,并与各向同性的环氧

树脂进行了对比,证实了假浓度效应的存在。

1 扩散反应速率常数的计算

1.1 实验计算

当然在实际固化过程中,同时存在化学反应控制与扩散控制两种反应机理,只是在某一阶段以一种机理为主而已。其表观反应速率常数分别记为 K_{chem} 或 K_{diff} , 则总反应速率常数, 或称总表观反应速率常数 K 应该是 K_{chem} 与 K_{diff} 的某种函数形式。有意见认为^[7] 总反应速率常数可以表示为:

$$K = K_{\text{chem}} \times K_{\text{diff}} \quad (1)$$

本文采用的是现在被广泛接受的形式^[8-11], 如式 2 所示:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{\text{chem}}} + \frac{1}{K_{\text{diff}}} \quad (2)$$

当固化过程进入扩散控制后, 只有环氧基团与固化剂上的活泼氢发生碰撞时, 才可能发生固化反应。实际上这时由于聚合物分子链段的运动被冻结, 反应性基团往往难以发生碰撞, 因而反应速率明显降低。在处理过程中, 一般仍假设固化行为可以一直由动力学控制反应的动力学形式, 即式(3)所描述^[1]

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= (K_1\alpha + K_2)(1 - \alpha)^2 \\ &= K_1(\alpha + B)(1 - \alpha)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

式中 K_1 为环氧基团与氨基氢在受到反应生成的羟基催化时的表观反应速率常数; K_2 为环氧基团与氨基氢受到反应体系中初始催化剂催化时的表观反应速率常数; $B = K_2/K_1$; α 表示反应程度。由式(3)得到的表观反应速率常数 K_1 被认为是总表观速率常数 K , 而化学反应控制反应速率常数由文献[1]求得, 通过式(2)可以求出扩散控制反应速率常数。

1.2 理论计算

目前关于扩散动力学的研究中, 扩散反应速率常数 k_{diff} 可以表示为^[8,12,13]:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi N_{\text{av}} r D \quad (4)$$

式中 N_{av} 为 Avogadro 常数, r 为反应半径, D 为固化温度下的扩散常数。从量纲的角度出发, 我们考虑 K_{diff} (其单位与 K_{chem} 一致):

$$K_{\text{diff}} = k_{\text{diff}} \times \frac{e_0^2}{2} \quad (5)$$

式中 e_0 为树脂中环氧基团的初始浓度。

通过 WLF 方程^[8,14] 可以将 D 与树脂玻璃化温度下的扩散系数 D_0 关联为式(6), 并且进一步将扩散反应速率常数表示为式(7):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right) \quad (6)$$

$$K_{\text{diff}} = K_{\text{diff}0} \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right) \quad (7)$$

式中 T, T_g 为树脂的固化温度和玻璃化转变温度; $D_0, K_{\text{diff}0}$ 分别为玻璃化温度 T_g 下的扩散常数和扩散反应速率常数; C_0, C_2 为常数, 依据经验取值, 通常 $C_1 = 40 \sim 42, C_2 = 51.6$

因此

$$K_{\text{diff}}(\alpha, T) = 4\pi N_{\text{av}} \times r(\alpha) \times D(T) \quad (8)$$

这里扩散常数 D 只是固化温度 T 的函数。从式(4)可以看到, 实际上真正影响扩散速率反应常数的, 是环氧基团的反应半径 r 。

2 模型的建立

如图 3 所示, 联有环氧基团的端链段示意于图中半径为 r_b 的球 B , 其中参与反应的环氧基团可在球 B 的表面附近半径为 r_{e0} 的球 E 区域内移动。含有潜交联点(如仲胺、叔胺)等的聚合物网络示意于图中球 A , 其有效反应半径为 r_a 。二者的有效接触可以使它们发生反应^[12]。进一步, 假定球 A 是静止的, 球 B 相对于球 A 有旋转运动, 线速度为 v_e , 同时向球 A 靠近。

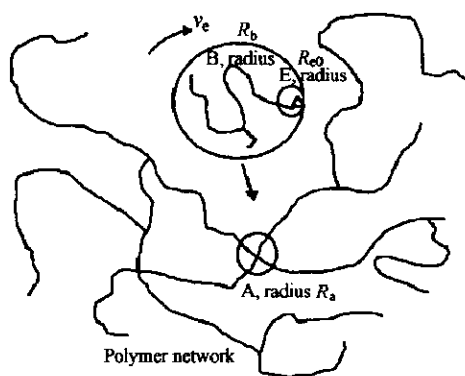


Fig. 3 The model of diffusion-controlled reaction

对球 B 上的每一个环氧基团, 在时间 t_b 内的运动距离为 $v_e t_b$, 则在这段时间内, 环氧基团在球 E 上扫过的表面积 A_s 为:

$$A_s = \pi r_{e0}^2 + 2r_{e0} v_e t_b \quad (9)$$

同时, 在这段时间内, 球 B 向球 A 位移的距离为 d_t 。根据布朗运动的理论^[15], 可以得到:

$$v_e t_b = d_t/2 \quad (10)$$

因此,上式可以写为:

$$A_s = \pi r_{e0}^2 + r_{e0} d_t \quad (11)$$

记球 B 上含有的环氧基团的个数为 n , 则球 B 上环氧基团所占表面积 A_n 为:

$$A_n = n \times A_s \quad (12)$$

当球 B 与球 A 接触时,实际发生反应的几率等于球 E 与球 A 接触的几率 P_e :

$$P_e = A_n/4\pi r_b^2 \quad (13)$$

这样球 B 上环氧基团的有效面积可表示为:

$$\begin{aligned} A &= P_e \times A_n \\ &= A_n^2/4\pi r_b^2 \end{aligned} \quad (14)$$

仍然将该有效面积视为一个反应球的表面积,则其反应半径为:

$$\begin{aligned} r_e &= \sqrt{A/4\pi} \\ &= A_n/4\pi r_b \\ &= n \frac{\pi r_{e0}^2 + r_{e0} d_t}{4\pi r_b} \\ &= n r_{e0} \left(\frac{r_{e0}}{4r_b} + \frac{d_t}{4\pi r_b} \right) \\ &= K_r r_{e0} n \end{aligned} \quad (15)$$

对于一般的环氧-胺固化体系,

$$n = 2(1 - \alpha) \quad (16)$$

而对本文研究的液晶环氧树脂,由于液晶基元在树脂中的有序排列,在有序区域内环氧基团的浓度将发生变化(如图 4 所示,局部浓度将变大),由于树脂中环氧基团的总浓度并没有发生变化,因此将这种局部浓度变化称为“假浓度效应”(Pseudo-concentration effect)^[5]. 用函数 $f(\alpha)$ 来描述这种变化:

$$n = 2(1 - \alpha)f(\alpha) \quad (17)$$

对于各向同性环氧树脂, $f(\alpha) = 1$, 但当存在“假浓度效应”时, $f(\alpha)$ 的值通常不为 1. 在我们这种情况下,有序区内的分子链段球 B 上的环氧基团的数目将变大,因此 $f(\alpha) > 1$.

将式(17)代入式(15)中,可得:

$$r_e = 2K_r(1 - \alpha)f(\alpha)r_{e0} \quad (18)$$

最后得到:

$$\begin{aligned} K_{diff} &= 4\pi N_{av} D r_e \\ &= 8\pi N_{av} D K_r r_{e0} (1 - \alpha)f(\alpha) \\ &= K_{diff0} (1 - \alpha)f(\alpha) \end{aligned} \quad (19)$$

这就是扩散控制反应动力学方程.

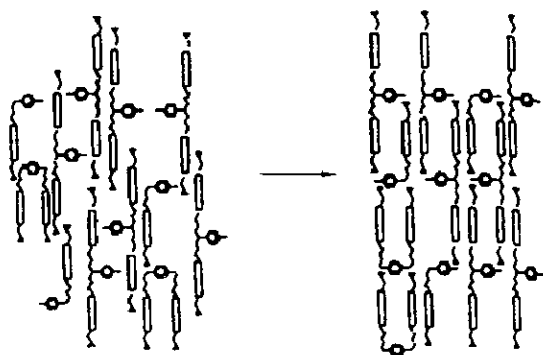


Fig. 4 The effect of orientation ordered on the local concentration of reactive group

3 结果与讨论

从文献[1]可以得到各固化温度下的固化反应速率常数 K_{chem} . 假设固化过程总是动力学控制的,并符合式(3)的具体形式. 这样可以得到表观速率常数 K (见图 5). 由式(2)即可求出扩散反应速率常数 K_{diff} (见图 6). K_{diff} 值只在扩散控制阶段时才有意义.

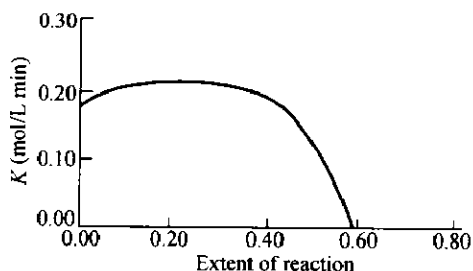


Fig. 5 The apparent reaction rate constant of DGEAP/DDM in the isothermal curing at 130°C

由图 6 可以看到, $K_{diff}-\alpha$ 的关系为非线性的. 在扩散反应初期, $f(\alpha)$ 近似等于 1, K_{diff} 随 α 的增大而呈直线关系迅速下降. 随着反应程度的增大,体系的液晶有序性对反应性基团的局部浓度的影响加大, $f(\alpha)$ 逐步偏离 1, 因此 $K_{diff}-\alpha$ 关系变为非线性, 曲线上各点处切线斜率的绝对值逐步减小, 说明 K_{diff} 随 α 的增大而降低的趋势减弱. 这暗示了 $f(\alpha)$ 对 K_{diff} 的贡献. 实际上, 在有序区内发生了“浓度集中”现象(见图 4), 在该区域内 $f(\alpha) > 1$; 由于体系中环氧基团的总浓度在该瞬间是一个常数, 是不受有序排列影响的, 这样在非有序区内必然存在“浓度变稀”的现象, 这时 $f(\alpha) < 1$. 总的来说, 液晶基元的有序排列对固化动力学的影响应该是上述两个方面的综合. 这种

局部浓度对反应程度的影响被称为“假浓度效应”。

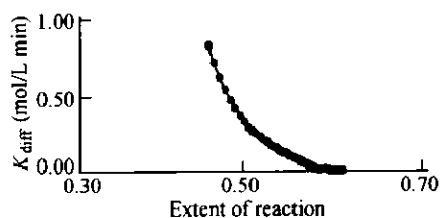


Fig. 6 The diffusion reaction rate constant of DGEAP/DDM in the isothermal curing at 130°C

为了突出说明液晶有序性对固化动力学的影响,将其与一般环氧树脂的一个固化实例进行对比,该例数据源自文献[11].其数据处理过程与上述过程完全一致.图7显示了该例中扩散反应速率常数与反应程度的关系.

由图7看出,一般环氧树脂扩散反应速率常数与反应程度的关系为线性,即 $f(\alpha) = 1$.说明由于体系始终是各向同性的,在这种体中不存在局部反应性基团富集的“浓度集中”现象.这与我们的扩散控制反应模型完全吻合.

尽管图6和图7在反应程度的范围上不一致,但二者仍具有可比性.记树脂固化反应由化学反应控制进入扩散控制时的反应程度为 α_c .对于

实例体系, α_c 在 0.85 附近.而本文研究的液晶型环氧树脂体系, α_c 不到 0.40. α_c 的不同是由反应体系的温度、反应物和产物的物理性质等因素造成的.因为上述图表区均是表征体系在反应程度大于 α_c 后的动力学特征,所以数据间存在可比性.

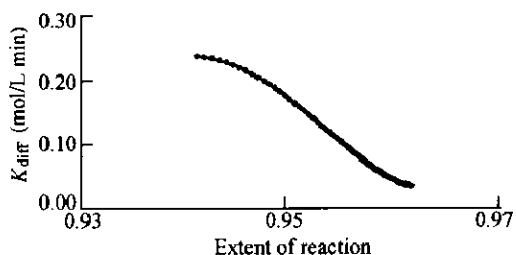


Fig. 7 The relationship between the diffusion reaction rate and the extent of reaction in the isothermal curing of traditional epoxy resin

$f(\alpha)$ 为 α 的某种形式的函数.通过对不同固化温度的研究发现对 DGEAP/DDM 这同一体系,不同固化温度所获得的扩散反应速率常数与反应程度的关系曲线较相似,暗示了 $f(\alpha)$ 在不同固化温度下有相似的函数形式. $f(\alpha)$ 应由树脂中各组分的化学结构,官能度,介晶基元的形状或长径比,基团的浓度等因素所决定.

REFERENCES

- 1 Clayton A M. Epoxy Resin Chemistry and Technology. New York: Dekker M, 1988. 341 ~ 343
- 2 Montserrat S. J. Appl Polym Sci, 1992, 44: 545 ~ 554
- 3 Siddiqi H M, Dumon M, Eloundou J P, Pascault J P. Polymer, 1996, 37: 4795 ~ 4802
- 4 Guymon C A, Bowman C N. Macromolecules, 1997, 30: 5271 ~ 5278
- 5 Liu J P, Wang C C, Campbell G A, Earls J D, Priester R D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 1105 ~ 1124
- 6 Liu Xiechang (刘伟昌), Shen Shengjun (申胜军), Zhou Qixiang (周其庠), Liu Deshan (刘德山). J Tsinghua Un (清华大学学报), 1998, 38 (12): 104 ~ 106
- 7 Stutz H, Mertes J, Neubecjer K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 1879 ~ 1886
- 8 Wise C K, Cook W D, Goodwin A A. Polymer, 1997, 38: 3251 ~ 3261
- 9 Girard R E, Riccardi C C, Sautereau H, Pascault J P. Macromolecules, 1995, 28: 7599 ~ 7607
- 10 Su C C, Woo E M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1997, 35: 2141 ~ 2150
- 11 Wisanrakkit G, Gillham J K. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 2885 ~ 2929
- 12 Kurdiker D L, Peppas N A. Macromolecules, 1994, 27: 4084 ~ 4092
- 13 Smoluchowski M. Phys Chem, 1918, 92: 129
- 14 Finzel M C, Delong J, Hawley M C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 673 ~ 689
- 15 Einstein A. Investigations on the Theory of Brownian Movement. Furth R eds, London: Methuen, 1926. 26

THE DIFFUSION-CONTROLLED CURING KINETICS OF A LIQUID CRYSTALLINE EPOXY RESIN

LIU Weichang, SHEN Shengjiu, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang, LIU Deshan

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A curing reaction model suitable for a novel liquid crystalline epoxy resin 4,4'-diglycidyl ether of azobisphenol/4,4'-diaminodiphenyl methane (DGEAP/DDM) system was established on the base of the principle of diffusion-controlled reactions. The reaction radius of the reactive group in DGEAP/DDM curing decreased with the increase of the extent of the reaction, which was the same as that in the curing of traditional epoxy resins. Because of the effect of orientation orders on the distribution of the reactive group, which was called the "pseudo-concentration effect", the concentration of the reactive group in the ordered domain was higher than that in the isotropic domain. It was confirmed by the comparison of the DGEAP/DDM system with the ordinary epoxy resin system that the pseudo-concentration effect does exist and affect the diffusion-controlled reaction kinetics.

Key words Curing, Diffusion-controlled, Ordered domain, Pseudo-concentration effect