

环氧树脂-三乙醇胺体系固化行为的预估*

何平笙 李春娥 梁谷岩

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥)

摘 要

应用 Flory 凝胶化理论和非平衡态热力学涨落理论对环氧树脂-三乙醇胺体系不同温度下的凝胶化时间 t_g 和 t_g 以后树脂体系的固化行为进行了预估。动态扭振的实验表明, 理论预估与实验有良好的相符。

关键词 环氧树脂、固化行为、非平衡态热力学涨落理论、动态扭振法

本是线形高分子的环氧树脂, 固化后不熔不溶, 给固化过程的研究带来了不少困难, 而热固性树脂的固化过程不但是胶粘剂胶接工艺的关键之一, 也是树脂基复合材料成型工艺的关键。因此, 人们在迫切希望建立一个快速定量跟踪树脂固化过程装置的同时, 也希望建立一个通过有限实验数据来预估全部固化过程的理论公式。

前文^[1]运用 Hsich 的非平衡态热力学涨落理论预估了环氧树脂-咪唑-SiO₂ 体系的固化行为, 本文继续用 Hsich 理论来预估环氧树脂-三乙醇胺体系的固化行为, 对拟合的方法进行了改进和对参数 τ 和 β 的求取进行了数学推导, 同时, 因计算机的应用, 采取了原来不可能采取的处理手段, 使理论计算与动态扭振实验结果的相符更真实可信。

理 论 部 分

Hsich 的非平衡态热力学涨落理论^[2]是直接描述固化过程中体系物理力学性能的变化。根据 Hsich 的这个理论, 在任何一个化学反应(化学松弛)过程中, 体系物理力学性能的变化都可由热力学有序参数的均方涨落值来估算。

固化反应可考虑为一组多元的化学反应, 每个单元反应都与热力学有序参数 ξ 有关。并假定固化反应的动力学过程与聚合物结构的松弛过程类似, 则固化体系在固化过程中的物理力学性能可表示为:

$$\begin{aligned}\frac{G_{\infty} - G(t)}{G_{\infty} - G_0} &= \sum_i w_i (\Delta \xi_i)^2 \cdot \exp[-(t/\tau_i)] \\ &= \sum_i g_i \exp[-(t/\tau_i)]\end{aligned}\quad (1)$$

这里 G_0 和 G_{∞} 分别为体系起始和最终的物理力学性能, $G(t)$ 为 t 时刻的性能, w_i 是权

* 1987年2月29日收到。

重常数和 $g_i = w_i(\Delta\xi)^2$, $(\Delta\xi)^2$ 是有序参数 ξ_i 的均方涨落值, τ_i 是与 ξ_i 有关的化学反应的时间常数, 亦即松弛时间. 把这些单个松弛过程加和为连续的分布, 并用归一化条件 $\sum_i g_i = 1$, 可推导得如下公式

$$\frac{G_\infty - G(t)}{G_\infty - G_0} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (2)$$

式中 β 是指描述松弛时间谱宽度的常数.

在式(2)中, G_0 和 G_∞ 是可测定的, 只要知道了在固化条件下固化体系的 τ 和 β 值, 就能推求出固化过程中任何时刻的物理力学性能 $G(t)$.

实 验 部 分

1. 材料

双酚 A 环氧树脂 E51, 系上海树脂厂生产, 固化剂三乙醇胺(化学纯), 上海试剂三厂生产. 环氧树脂和三乙醇胺按 100:23.4 混合(重量计), 在动态扭振装置上分别作 59、70、72、87、90、92、104℃ 的等温固化实验.

2. 动态扭振实验

测定树脂体系等温固化的动态扭振实验装置详见文献[3,4]. 混合好的环氧树脂-三乙醇胺物料等量填充在兼作扭振子的下模中, 以一定频率作小角度扭振. 为维持这扭振所需的扭矩由传感器转变为电量后在记录仪上记录. 随树脂体系固化程度增加, 扭矩随之增大. 这样, 扭矩随固化时间变化的实验曲线的外包络线就是树脂在该温度下的等温固化曲线. 由于这扭矩正比于树脂体系模量, 因此, 它即代表了固化过程中体系的物理力学性能 G .

结 果 与 讨 论

1. 凝胶化时间和活化能

环氧树脂-三乙醇胺体系的等温固化曲线都有类似的性状. 图 1 是 90℃ 下该体系的等温固化曲线. 由图可见, 在 OA 段时间里, 固化反应还不足以使线形环氧树脂分子形成网状结构, 树脂一直保持着液体状态, 在很低频率的扭振下, 不出现扭矩, 反映在固化曲线上是一条直线 OA. 从 A 开始, 线形的环氧树脂分子正式形成了三维空间的网状结构,

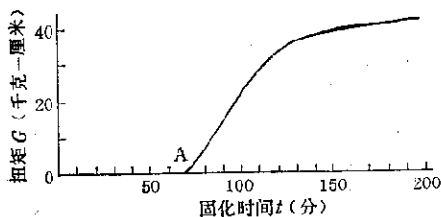


图 1 环氧树脂-三乙醇胺体系 90℃ 下的等温固化曲线

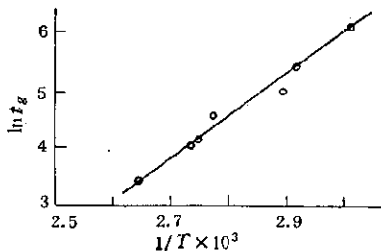


图 2 环氧树脂-三乙醇胺体系的凝胶化时间 t_g 与固化温度 T 的关系

本来是液体的环氧树脂开始出现凝胶, 因而 OA 段反映的时间就是环氧树脂的凝胶化时间 t_g , A 点即是凝胶化点。由不同温度等温固化曲线求得的环氧树脂-三乙醇胺体系的凝胶化时间列于表 1。

表 1 环氧树脂-三乙醇胺体系在不同固化温度下的 t_g , τ 和 β 值

$T(^{\circ}\text{C})$	59	70	72	87	90	92	104
$t_g(\text{min})$	468	243	155	105	68	60	33
$\tau(\text{min})$	82.9	56.9	55.0	34.1	34.4	32.4	28.7
β	2.4	2.9	1.4	2.1	1.2	1.2	1.1

根据 Flory 凝胶化理论^[4], 固化树脂体系在凝胶点时的化学转化是一定的, 与反应温度和实验条件无关。因此, 可以从凝胶化时间 t_g 来推求环氧树脂-三乙醇胺体系固化反应的表观活化能 E , 它们之间的关系为

$$\ln t_g = c + E/RT \quad (3)$$

式中 T 为固化反应温度 (K), R 为气体常数, c 为常数。将表 1 中的 t_g 对 $1/T$ 作图, 得到一条直线 (图 2), 由其斜率求得环氧树脂-三乙醇胺体系的表观活化能为 62.4 KJ/mol。这表明树脂体系的凝胶化时间与固化温度的关系与 Flory 理论符合良好, 因此, 原则上只要测定两、三个温度下的凝胶化时间就能通过式 (3) 来理论预估任何温度下树脂体系的凝胶化时间。

2. 凝胶点后固化曲线的一级反应近似

凝胶点 A 以后树脂体系的模量增加, 模量增加的快慢反映树脂的固化反应速度, 而模量的大小可以认为是树脂体系的相对固化程度。文献报道环氧树脂-三乙醇胺体系的固化反应为一级反应^[6]。如是, 应满足

$$\frac{d[G_{\infty} - G(t)]}{[G_{\infty} - G(t)]} = -kT$$

即

$$\ln [G_{\infty} - G(t)] = -k(t - t_g) + c \quad (4)$$

图 3 是环氧树脂-三乙醇胺体系 90 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\ln [G_{\infty} - G(t)] \sim (t - t_g)$ 图。由图可见, 90 $^{\circ}\text{C}$ 下的这种关系是一条较好的直线, 表明在这个温度下一级反应近似是可以的。这样由直线斜率求出反应速率常数 k 以后也可由式 (4) 来理论预估树脂体系的固化行为。但在较低的温度 70 $^{\circ}\text{C}$, $\ln [G_{\infty} - G(t)] \sim (t - t_g)$ 的线性关系很不好。因此, 一级反应近似有相当局限性, 它不能对体系不同温度下的固化行为, 特别是在较低温度下的固化行为作出预估。这可能是由于 70 $^{\circ}\text{C}$ 的固化温度低于树脂体系的玻璃化温度, 使得凝胶点以后一级反应不再成立。

3. 非平衡态热力学涨落理论预估固化行为

非平衡态热力学涨落理论原是用来预估天然橡胶-碳黑体系的硫化行为的^[2]。我们曾用它来预估环氧树脂-咪唑-SiO₂ 体系的固化行为^[1], 理论与实验有很好符合, 现在我们

把非平衡态热力学涨落理论用于环氧树脂-三乙醇胺体系固化行为的预估。

由图 1 的分析可知,在凝胶点以前树脂体系的扭矩均为零,所以 $G_0 = 0$, 而 G_∞ 可由实验等温固化曲线的平坦部分直接读出,即固化曲线的极大扭矩。这样,描写凝胶点后环氧树脂固化体系固化行为,式(2)应为

$$\frac{G_\infty - G(t)}{G_\infty} = \exp \left[- \left(\frac{t - t_g}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (5)$$

则树脂体系在 t_g 以后的任何时刻 t 时的物理力学性能 $G(t)$ 为

$$G(t) = G_\infty \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - t_g}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (6)$$

除 G_∞ 和 t_g 可从实验等温曲线直接读取外,预估树脂体系在固化的任一时刻 t 时的物理

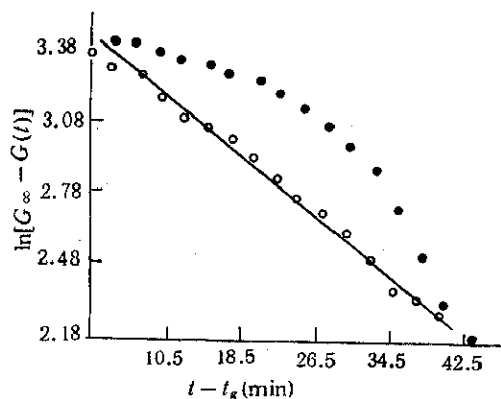


图3 环氧树脂-三乙醇胺体系 90°C 和 70°C 的 $\ln[G_\infty - G(t)] \sim (t - t_g)$ 关系
—●— 70°C; —○— 90°C

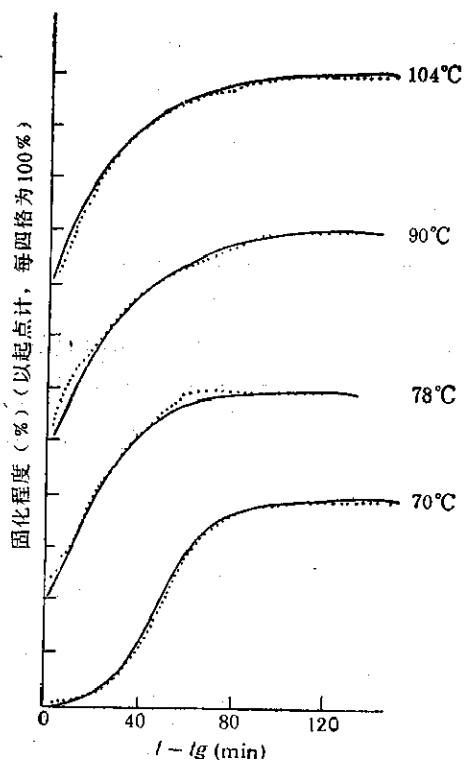


图4 环氧树脂-三乙醇胺体系四个温度下固化行为的理论预估(实线)与实验曲线(点线)的比较

力学性能还需知道参数 τ 和 β 。

在前文^[1]中,为求得 τ ,曾令 $t = t_g + \tau$, 则 $G(t_g + \tau) = G_\infty \{1 - e^{-1}\} = 0.63G_\infty$, 即在固化曲线上求得相应于 $0.63G_\infty$ 扭矩值的时间 t , 就可推求出松弛时间 $\tau = t - t_g$ 。这时参数 β 就由对所有实验固化曲线进行与式(6)的最小二乘法拟合而得到。这种方法较为简便,并在环氧树脂-咪唑-SiO₂ 体系的固化行为预估上是成功的。本文将提供另一更为精确的拟合法,通过误差分析和计算机来为预估 $G(t)$ 而求取最佳的 τ 和 β 值。

为简单起见,把完全固化的 G_∞ 归一化而取作 1。由式(6)知,由于 τ 和 β 的微小改变所引起的理论与实验的偏差分别为

$$\Delta_\tau = \sum_{i=1}^n \{ \exp[-(t_i/\tau)^\beta] - \exp[-(t_i/\tau_i)^\beta] \}^2 \quad (7)$$

和

$$\Delta_\beta = \sum_{i=1}^n \{ \exp[-(t_i/\tau)^\beta] - \exp[-(t_i/\tau)^\beta] \}^2 \quad (8)$$

则理论曲线与实验曲线偏差最小的 τ 、 β 应满足

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta_{\tau}}{\partial \tau} = 0 \\ \frac{\partial \Delta_{\beta}}{\partial \tau} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

以二维空间的正交寻找方法,应用计算机对上述超越方程求取 τ 、 β 的数值解,也一并列于表 1。

以表 1 所列的 τ 、 β 代入式(6),计算机即绘制出环氧树脂-三乙醇胺体系的理论固化曲线。图 4 所示的是该树脂体系 70、78、90 和 104℃ 的理论固化曲线。为比较起见,图中也同时绘出了相同温度的实验固化曲线(点线)。由图可见,式(6)预估的固化行为与实验结果有良好的相符。其它温度下环氧树脂-三乙醇胺体系理论固化曲线和实验固化曲线的相符情况也是较好的。因此,对某种树脂体系,应用非平衡态热力学涨落理论只要做有限的几个实验求取得参数 τ 和 β 后,用式(6)即可预估该体系的整个固化行为。前文^[1]和本文的结果表明,用非平衡热力学涨落理论来描述热固性树脂体系的固化行为是成功的,特别是非平衡态热力学涨落理论把固化参数(时间、温度、组分)直接与树脂体系的物理力学性能相联系,从而比依据量热学测量而建立起来的固化理论更实际。

参 考 文 献

- [1] 何平笙、李春娥、赵炉,复合材料学报,1985,2(4),9.
- [2] H. S. -Y. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 3265.
- [3] 李春娥、曹淼湧、何平笙、刘翠侠、刘彦,《工程塑料应用》,1983,(3),42.
- [4] 何平笙、李春娥、刘彦、曹淼湧、魏春鸣,《粘接》,1984,(3),1.
- [5] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p353.
- [6] May C. A. and Tanaka Yoshio, *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1973, p193.

THEORETICAL PREDICTION OF CURE BEHAVIOR OF EPOXY RESIN-TRIETHANOLAMINE SYSTEM

HE Pingsheng LI Chune and LIANG Guyan

(Department of Applied Chemistry University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Flory's gelation theory and the nonequilibrium thermodynamic fluctuation theory have been used to predict the gelation time t_g and the cure behavior after t_g of epoxy-triethanolamine system at various temperatures. The experimental results of the dynamic torsional vibration method showed there was a good agreement between the theoretical predictions and the experiments.

Key words Epoxy resin, Cure behavior, Nonequilibrium thermodynamic fluctuation theory, Dynamic torsional vibration method