

动态弹簧分析法的改进及其在研究 环氧树脂固化过程中的应用*

杨玉昆 张秀梅 李宗禹 漆宗能

(中国科学院化学研究所)

摘 要

在文献^[4]的基础上改进了动态弹簧分析法,提高了测试精度,使此法不但适用于高聚物的高弹态而且也适用于它的玻璃态。

将改进了的动态弹簧分析法试用于环氧树脂的等温固化过程的研究,测定了等温固化过程中环氧树脂动态贮能模量和内耗的变化曲线,并进行了表观动力学分析。

1972年永沼俊二等^[1-3]提出了一种新的研究高聚物动态粘弹性的方法,动态弹簧分析法(简称 DSA 法)。所谓 DSA 法就是将高聚物试样溶液浸附于特制的螺旋弹簧上,由于弹簧的螺距很小,利用液体的表面张力使其在弹簧的螺距间形成一层高聚物试样溶液膜,经蒸发干燥后即成如图 1 那样的复合弹簧试样。用强迫振动非共振法测定此复合弹簧试样的动态力学温度谱即可定性地得到被试验高聚物的动态力学温度谱。

最近, G. A. Sench 和 W. J. Macknight^[4] 利用并联模型对复合弹簧试样作了定量处理,用 DSA 法求得了聚合物本身的动态贮能模量值。但他们的结果表明,这种定量处理只适用于聚合物的高弹态,却不适用于玻璃态。

我们在 Senich 等的基础上对动态弹簧分析法的试样作了一些改进,使此法不但适用于高聚物的高弹态,而且也适用于玻璃态;并将此法试用于环氧树脂等温固化过程的研究,得到了较好的结果。

实 验 方 法

材料 聚甲基丙烯酸甲酯,市售,直接切成片状样品或配成 5% 的二氯乙烷溶液。双酚 A 环氧树脂 E-55,自制,环氧值 0.558; 4,4'-二氨基二苯甲烷,市售,化学纯,用量为按当量比计算的理论量。

弹簧的绕制 弹簧用市售的镀铜丝绕制而成。绕制前先用细纱布仔细打磨去锈,再用丙酮棉擦洗干净。绕制后再在两端各焊上一个铜片以加固端部(图 1B),然后在丙酮中浸泡 2 小时,洗净干燥后待用。

* 1980 年 8 月 26 日收到。

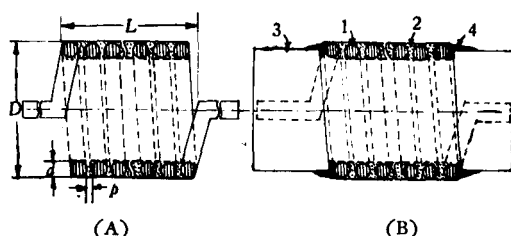


图1 改进前(A)后(B)复合弹簧试样示意图

1. 弹簧镍铜丝; 2. 聚合物膜; 3. 铜片; 4. 焊锡固定铜片

复合弹簧试样的制备 将聚合物溶液在弹簧外面均匀地涂刷三次, 每次室温晾置 10 分钟, 然后真空加热干燥; 环氧树脂配制后直接均匀地涂于弹簧外面, 每个样品聚合物用量约为 100 毫克, 加热固化后即得图 1B 那样的复合弹簧试样。

动态力学性能测试 聚合物及其复合弹簧试样的动态储能模量和内耗用 N-VES 型粘弹谱仪(日本岩本制作所制)测定, 频率 1.0 赫芝, 升温速度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。等温测试时温度波动为 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 。

结 果 和 讨 论

动态弹簧分析法的改进

G. A. Senich 和 W. J. Macknight^[4] 根据并联模型由弹簧的动态复数模量 M_r^* 复合弹簧试样的内耗角 δ_c 以及试样中聚合物的体积分数 ϕ_p 求得聚合物的动态储能模量 M_p' 为:

$$M_p' = \frac{M_r^*}{\phi_p} [M_r \cos \delta_c + \phi_p - 1] \quad (1)$$

式中 $M_r = M_c^*/M_r^*$ 为复合弹簧与弹簧的相对模量, 其中 M_c^* 为复合弹簧试样的动态复合模量。假定由弹簧制成复合弹簧试样后其长度 L 和截面积 A 不变, 则 M_r 可很容易地从粘弹谱仪的测试中计算得到:

$$M_r = \frac{\Delta F_c \cdot \Delta L_s}{\Delta F_s \cdot \Delta L_c} \quad (2)$$

式中 ΔF_c 、 ΔF_s 和 ΔL_c 、 ΔL_s 分别为试样、弹簧的动态力和动态形变。

为了检验公式 (1) 的正确性, 我们按文献^[4]的方法绕制了弹簧并制得了图 1A 那样的复合弹簧试样, 将 DSA 法测得的聚合物动态储能模量 M_p' 和内耗 (用试样的内耗 $\tan \delta_c$ 表示) 与直接从聚合物本体测得的动态储能模量和内耗进行了比较, 得到了与 Senich 等基本一致的结果 (见图 2 和表 1 的弹-25 试样): 根据 (1) 式计算得的聚合物动态储能模量 M_p' 在高弹态时与直接从聚合物本体测得的模量相同, 但在玻璃态时则要比直接从本体测得的模量低 1—2 个数量级, 即 (1) 式只适用于高弹态, 却不适用于玻璃态。

Senich 等认为, (1) 式不适用于玻璃态可能是由于弹簧端部刚度不够的缘故。为了证明这一点, 我们将弹簧的两端各焊上一个铜片使其加固, 然后再制成复合弹簧试样 (如图 1B)。结果表明, 由这种改进后的复合弹簧试样求得的高聚物动态储能模量 M_p' , 对于聚甲基丙烯酸甲酯来说, 无论在高弹态还是在玻璃态, 都能较好地与直接从聚合物本体测得的

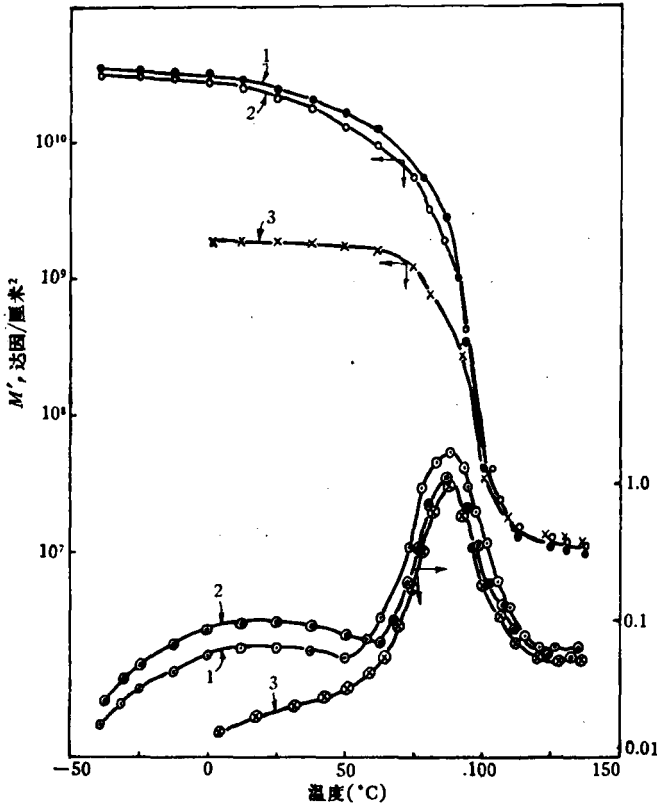


图2 聚甲基丙烯酸甲酯的复合弹簧试样与本体试样的动态粘弹谱的比较
1. PMMA 本体试样; 2. 弹-37 复合弹簧试样(改进后); 3. 弹-25 复合弹簧试样(改进后)

表1 从复合弹簧试样计算的结果与直接从聚合物*本体测试的结果的比较

试样号	弹簧端部加固情况**	聚合物的体积分数 ϕ_v (%)	试 样干燥条件	结 果		
				玻璃化温度 T_g (°C)	玻璃态时的动态储能模量*** (达因/厘米 ²)	高弹态时的动态储能模量**** (达因/厘米 ²)
本体-1	—	—	—	95	2.73×10^{10}	2.62×10^7
本体-4	—	—	—	92	3.12×10^{10}	1.79×10^7
本体-4	—	—	—	100*****	3.29×10^{10} *****	—
弹-5	未加固	27.4	真空 105°C/2 小时	94	1.72×10^9	2.42×10^7
弹-36	加 固	27.4	真空 105°C/2 小时	94	2.11×10^{10}	2.59×10^7
弹-36	加 固	27.4	真空 105°C/2 小时	99*****	2.05×10^{10} *****	2.70×10^7 *****
弹-23	加 固	27.0	真空 105°C/2 小时	94	1.54×10^{10}	2.93×10^7
弹-37	加 固	32.5	真空 105°C/2 小时	93	2.75×10^{10}	1.90×10^7
弹-31	加 固	24.0	真空 110°C/2 小时	100	2.14×10^{10}	1.91×10^7

* 为聚甲基丙烯酸甲酯。
** 弹簧参数为：铜丝直径 d 为 0.5 毫米(弹-31 为 0.3 毫米); 弹簧直径 D 为 4.0 毫米; 卷数 n 为 26—30; 平均间距 r 为 0.13—0.18 毫米; 弹簧长度 L 为 16—19 毫米。
*** 数据取自 $T_g - 70^\circ\text{C}$ 时的动态储能模量。
**** 数据取自 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 时的动态储能模量。
***** 测试时振动频率为 10 赫芝, 其余为 1.0 赫芝。

数值相一致,如图 2 和表 1 所示。即用改进后的复合弹簧试样,(1)式不仅适用于高聚物的高弹态而且也适用于玻璃态。

但是必须指出,由于(1)式没有考虑到在测试时弹簧的金属丝和高聚物在界面上可能产生的各种复杂的运动,因此它只能近似地适用。

动态弹簧分析法在研究环氧树脂固化过程中的应用

我们参照扭摆分析(TBA)法^[5,6]将一种典型的环氧树脂(4,4-二氨基二苯甲烷固化的双酚 A 环氧树脂)在 85℃—145℃ 的温度范围内进行了等温固化,并用 DSA 法测定了环氧-弹簧复合试样在固化过程中的动态贮能模量和内耗角的变化,并根据(1)式求得了固化过程中环氧树脂本身的动态贮能模量 M'_p 的变化,部份结果见图 3。图中环氧树脂的 M'_p 和内耗 $\tan \delta_p$ (用复合弹簧试样的内耗 δ_c 来表示)曲线的形状与扭摆分析中的相对刚度和阻尼曲线^[5]相类似。在所研究的温度范围内,内耗曲线皆出现两个峰,动态贮能模量也有两个相应的急剧转变的区域,分别标志着环氧树脂固化过程中的凝胶转变和玻璃化转变。出现这两种转变所需要的时间分别称为凝胶化时间和玻璃化时间。

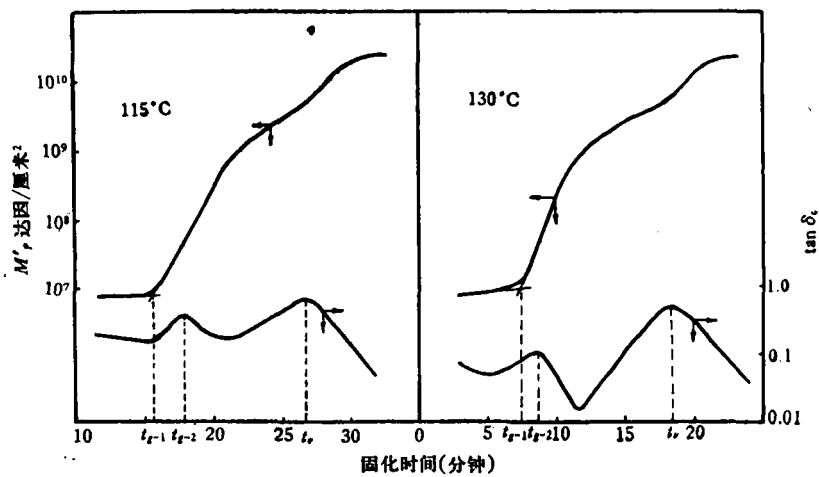


图 3 环氧树脂在 115℃ 和 130℃ 等温固化过程中动态贮能模量 M'_p 和内耗 $\tan \delta_c$ 的变化曲线

将动态贮能模量开始急剧增加的时间确定为凝胶化时间 t_{g-1} , 而将内耗曲线的凝胶

表 2 双酚 A 环氧树脂*等温固化过程的动态弹簧分析结果

固化温度	$T^{\circ}\text{C}$	85	100	115	130	145	用阿伦尼乌斯公式求得的表观活化能 千卡/克分子
	$\frac{1}{T} \times 10^3$	2.79	2.68	2.58	2.48	2.39	
凝胶化时间	t_{g-1} , 分钟	50.0	2.64	15.5	7.2	4.7	11.8
	t_{g-2} , 分钟	—	30.0	17.5	8.3	5.3	12.2
玻璃化时间, t_v , 分钟		60.0	38.0	27.0	18.0	17.5	—
$\frac{d(\log M'_p)}{dt} \times 10^3$, 秒 ⁻¹		1.70	3.60	6.57	11.1	18.6	11.7

* 用 4, 4-二氨基二苯甲烷固化。

转变峰所对应的时间确定为凝胶化时间 t_{g-2} , 并将内耗曲线的玻璃化转变峰所对应的时间确定为玻璃化时间 t_v . 由此求得的这种环氧树脂等温固化的凝胶化时间和玻璃化时间列于表 2.

根据 Flory 的凝胶化理论^[7], 对于给定的聚合物体系凝胶点时的反应程度是一定的, 与反应的温度和实验的条件无关, 亦即体系的凝胶化时间是固化反应的一个动力学参数. 经过简单的推导, 可以得到(3)式:

$$\log t_g = C + E/RT \quad (3)$$

其中 T 为反应温度, R 为气体常数, E 为固化反应的表观活化能. 将表 2 中的 t_{g-1} 和 t_{g-2} 对 $1/T$ 作图, 可得两条很好的直线(图 4), 从直线的斜率可求得这种环氧树脂固化的表观活化能分别为 11.8 和 12.2 千卡/克分子.

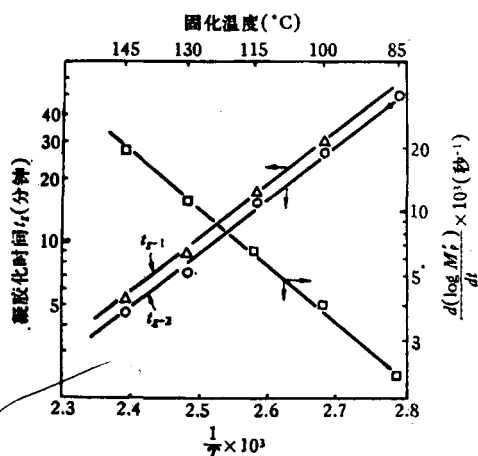


图 4 凝胶化时间 t_g 以及凝胶化初期动态贮能模量变化的速度与固化温度的关系.

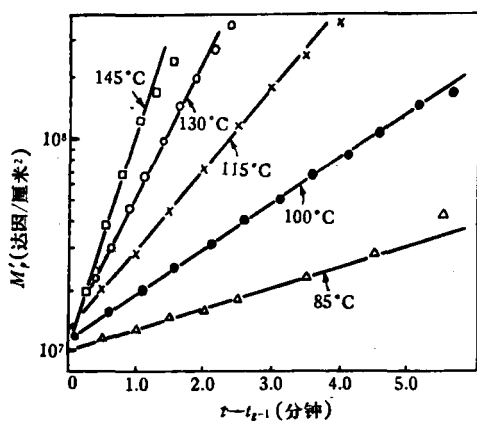


图 5 凝胶化初期环氧树脂的动态贮能模量 M'_p 与固化时间的关系.

在凝胶化初期环氧树脂的动态贮能模量的对数 $\log M'_p$ 与固化时间 t 之间呈现很好的线性关系(详见图 5). 由图 5 求得的各个温度时直线的斜率 $d \log M'_p / dt$ 代表着凝胶化初期树脂的动态贮能模量的变化速度, 其数值列于表 2. 将 $d(\log M'_p) / dt$ 的对数对固化温度的倒数作图, 也可得一条很好的直线(见图 4). 从直线的斜率可求得凝胶化初期树脂的动态贮能模量变化的活化能为 11.7 千卡/克分子.

这些活化能的数值与用其它方法获得的数值^[7]相近; 图 4 中各点的线性关系也很好, 用最小二乘法计算求得这些直线的相关系数分别为 0.995、0.986 和 0.999. 这说明改进后的动态弹簧分析法不仅可以用来测定环氧树脂固化过程中动态贮能模量和内耗的变化, 而且还可以获得某些表观动力学的数据.

参 考 文 献

- [1] 永沼俊二等, 高分子化学, **29**(322), 105(1972).
- [2] 永沼俊二等, 高分子化学, **29**(327), 519(1972).
- [3] 永沼俊二等, 色材协会志, **45**(6), 298(1972).
- [4] Senich C. A. Macknight, W. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**(9), 2633(1978).
- [5] Babayevsky, P. G., Gillham, J. K., *ibid.*, **17**(7), 2067(1973).

[6] Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.* 16(5), 353(1976).

[7] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, (1953) p. 353.

IMPROVED DYNAMIC SPRING ANALYSIS AND ITS APPLICATION TO THE STUDY OF THE CURING PROCESSES OF EPOXY RESINS

Yang Yukun, Zhang Xiumae, Lee Zongyu and Qi Zongneng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The dynamic spring analysis (DSA) has been improved by strengthening two ends of the spring. In this way the accuracy of measuring dynamic modulus was increased. The improved method can be applied not only to the rubbery state of polymers but also to their glassy state.

The isothermal curing processes of the bisphenol A epoxy resin cured by 4, 4'-diaminodiphenylmethane were measured by the improved DSA method. The apparent kinetic analysis of the curing processes has been made.