

基于非等温法的耐高温环氧树脂体系固化反应动力学研究

Curing Reaction Kinetics of Heat-resistant Epoxy Resin System by Non-isothermal Method

曹伟伟^{1,2}, 朱 波³, 朱文滔³, 王永伟³, 龙国荣²

(1 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2 泰山体育产业集团有限公司, 山东 乐陵 253600; 3 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

CAO Wei-wei^{1,2}, ZHU Bo³, ZHU Wen-tao³,

WANG Yong-wei³, LONG Guo-rong²

(1 College of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University,

Tianjin 300387, China; 2 Taishan Sports Industry Group, Leling 253600,

Shandong, China; 3 College of Materials Science and Engineering,

Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用不同升温速率下的非等温 DSC 研究一种 TR1219B 耐高温环氧树脂体系的固化反应, 分别通过 n 级反应模型和 Malek 最大概然机理函数法确定固化反应机理函数, 求解固化反应动力学参数, 得到固化反应动力学模型。结果表明: 通过 Kissinger 和 Crane 方法求解动力学参数所得到的 n 级反应模型与实验值差别较大; 采用 Malek 方法判别机理表明, 该固化反应按照自催化反应机理进行, 实验得到的 DSC 曲线与模型计算所得到的曲线吻合良好, 所确立的模型在 5~20K/min 的升温速率下能较好地描述该环氧体系的固化反应过程。

关键词: 环氧树脂; 固化反应; 动力学模型; Malek 法; DSC

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.08.013

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)08-0067-05

Abstract: The curing processing of TR1219B heat-resistant epoxy system was studied by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) at different heating rates. The curing kinetic mechanism function and the kinetic parameters were determined using n order reaction model and the most probability mechanism function method given by Malek respectively, and the kinetic model was built. The results indicate that the n order model deviates significantly from experimental data by Kissinger and Crane methods. While the most probability mechanism function method show that the process of curing reactions follows an autocatalytic reaction, and the DSC curves from the autocatalytic model can well agree with that of experiment, the autocatalytic model can well depict the curing reaction process of the studied epoxy resins in the range of 5-20K/min.

Key words: epoxy resin; curing reaction; kinetic model; Malek method; DSC

树脂基复合材料无论在力学性能还是某些特殊性能方面都表现出优异的特点, 在航空航天、交通领域、建筑补强以及体育用品方面的应用越来越广泛^[1]。作为高性能复合材料, 树脂基体是决定复合材料整体质量的重要因素, 而环氧树脂由于其优良的力学和化学性质^[2], 成为复合材料首选基体材料^[3], 因此环氧树脂的特性研究是决定复合材料制备工艺的关键工作。在复合材料的成型制备过程中, 树脂的固化反应是关键环节, 决定固化过程的重要参数有固化度、固化速率、

固化温度和固化时间等^[4], 能够及时模拟并掌控这些参数的变化规律, 对优化固化工艺参数具有重要意义。所以, 要获得性能优异的复合材料, 建立环氧树脂基体的固化反应动力学模型并研究其固化反应的变化特性, 对于确定最终基体树脂的固化工艺具有重要作用。近年来国内外不少学者利用 DSC, DMA, DETA 和 FTIR 技术研究不同树脂的固化行为, 如 Rosu 等^[5,6]研究了特种环氧树脂和多官能度环氧树脂的 DSC 曲线, 并建立了针对其树脂体系的固化动力学模型, 结果

表明自催化模型能较好地适用于高性能环氧树脂的固化动力学模拟; Donghyon 等^[7]在等温条件下用 DSC 研究确定了改性 TGDDM 的反应动力学参数, 研究表明扩散反应随着固化度的提高而提高, 同时在固化反应方程中成功引入了扩散因子来研究改性树脂体系的固化特性; Park 等^[8]和 Rouison 等^[9]对含特种官能团树脂的反应动力学也有过研究, 结果表明抑制剂的引入对于固化反应有较大影响, 同时 DSC 非等温法可较好决定固化动力学参数。徐永芬等^[10], 赵卫娟等^[11], 袁钻如等^[12]对多官能度环氧树脂及其改性体系的固化过程动力学进行了深入研究, 结果表明自催化模型可用于活性较高的环氧树脂的固化反应研究。

本工作针对一种 TR1219B 耐高温环氧树脂体系, 运用 n 级反应模型和 Malek 模型对其非等温 DSC 曲线进行对比分析, 确定了该树脂体系的固化反应动力学参数, 建立描述该体系固化反应的动力学方程, 模型计算结果与实验所得数据吻合较好, 可用于该树脂体系的固化反应特性研究。

1 实验

1.1 原材料及实验设备

耐高温环氧树脂体系由山东泰山体育产业集团有限公司提供, 树脂体系型号为 TR1219B; 采用 DSC-I 型差示量热扫描仪进行树脂体系的固化反应研究; 用 HZK 型电子分析天平进行 DSC 分析样品的称量。

1.2 实验原理

利用 DSC 结果对环氧树脂体系的固化反应分析, 基于以下三点假设^[13]:

(1) 固化反应速率 $d\alpha/dt$ 正比于热流速率 φ

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H} = \frac{\varphi}{\Delta H} \quad (1)$$

式中: α 为固化度; t 为时间; H 为焓值; ΔH 为固化反应过程中的总放热焓。

(2) 动力学分析的基本速率方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度; $k(T)$ 为反应速率常数; $f(\alpha)$ 为固化度 α 的函数, 该函数与动力学模型相关。反应速率常数 $k(T)$ 为温度 T 的函数, 同时遵循 Arrhenius 方程:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中: A 为指前因子; E_a 为表观活化能; R 为气体常数。联立式(1)~(3), 可以用式(4)描述环氧树脂体系的固化反应过程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT)f(\alpha) \quad (4)$$

(3) 固化反应过程中的放热焓正比于固化度。

1.3 实验方法

将自制环氧树脂体系各组分按配比均匀混合, 在 40℃ 抽真空排除气泡, 取适量混合物放置于 DSC 铝坩埚内, 在高纯氮气保护下以 5, 10, 15, 20K/min 的加热速率进行扫描, 记录 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 n 级反应模型

n 级反应模型是描述树脂体系固化反应的最简单模型, 基本表达式为

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

式中: n 为反应级数。引入 Kissinger 方程^[13]和 Crane 方程^[14](式(6)和式(7))对不同升温速率下的 DSC 数据进行归一化处理, 二者均从 DSC 曲线最高点对应于最大反应速率出发, 以求得反应动力学参数 E_a , A 和 n 。

Kissinger 方程^[13]:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (6)$$

Crane 方程^[14]:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = - \left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p \right) \quad (7)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为 DSC 曲线的峰值温度。当 $E_a/nR \gg 2T_p$ 时, Crane 方程可表示为 $d \ln \beta / d(1/T_p) = -E_a/nR$ 。分析不同升温速率的 DSC 曲线, 根据 Kissinger 方程对 $1/T_p$ 和 $\ln(\beta/T_p^2)$ 作图, 进行线性拟合, 其斜率为 $-E_a/R$, 截距为 $\ln(AR/E_a)$, 可求得 E_a 和 A 。将 E_a 代入 Crane 方程, 以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 线性拟合得到斜率为 $-E_a/nR$ 的直线, 可求得 n 。

图 1 为不同升温速率下 TR1219B 环氧树脂体系的 DSC 曲线。可以看出, 放热速率随着升温速率的提高逐渐增加, 且放热峰的峰值温度也向高温方向移动。这主要是因为随着升温速率提高, 树脂体系的热流速率也不断增大, 单位时间产生的热效应变大, 产生的温度差增加使固化放热峰向高温方向移动; 同时固化反应温度随着升温速率的提高而升高, 固化时间缩短。

$\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 和 $\ln \beta - 1/T_p$ 的变化关系如图 2 和图 3 所示。

由图 2, 3 的线性关系可以得到固化反应动力学参数 E_a , A 和 n , 其中 $E_a = 66.80 \text{ kJ/mol}$, $A = 25.95 \times 10^5$, $n = 0.89$, 根据所求动力学参数, 可建立该树脂体系的 n 级固化反应动力学模型(式 8)。

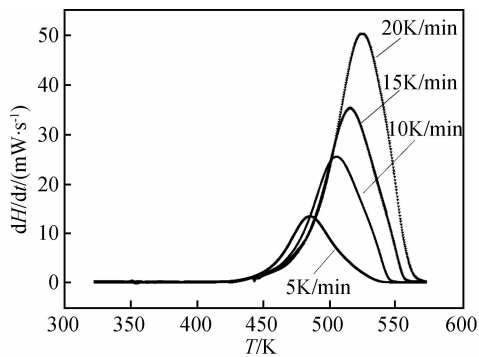


图 1 不同升温速率下 TR1219B 环氧树脂体系的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of TR1219B epoxy resin system at different heating rates

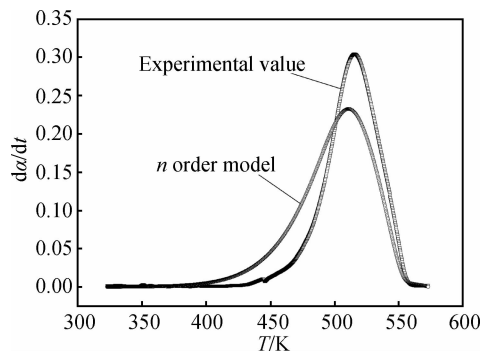


图 4 实验值和 n 级模型计算值的结果对比曲线
Fig. 4 The comparison curves of experimental and calculated values by n order model

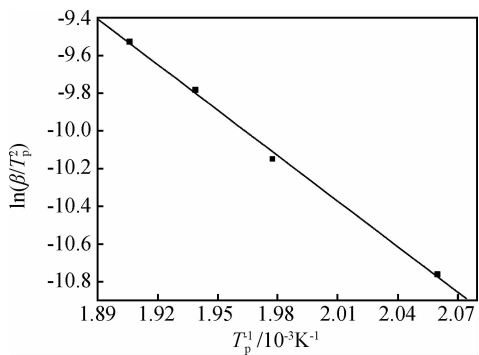


图 2 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线
Fig. 2 The relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$

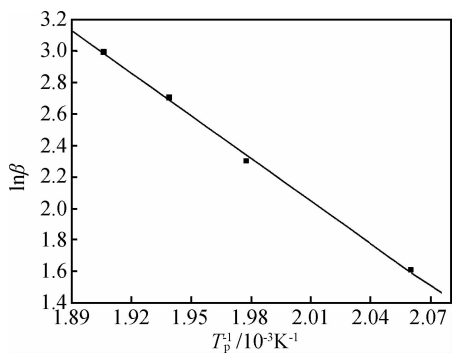


图 3 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线
Fig. 3 The relationship between $\ln\beta$ and $1/T_p$

$$d\alpha/dt = 25.95 \times 10^5 \exp(-8034.52/T)(1-\alpha)^{0.89} \quad (8)$$

为确定该模型准确性,选取 15K/min 的 DSC 曲线进行验证,结果如图 4 所示。可以看出,实验曲线与计算曲线的拟合度较差,数据存在较大偏差,因此 n 级反应动力学模型不能很好地描述 TR1219B 环氧树脂体系的固化反应过程。

2.2 Malek 最大概然函数模型

首先通过等转化率法^[15]求出固化反应的表现活化能。将式(4)取对数,则为式(9)。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT \quad (9)$$

从式(9)可知,当取相同的 α 时,在不同升温速率下, $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 成正比。通过对 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 的关系作图可以求得 E_a 。

图 5 为固化度 α 在 0.2~0.8 之间时 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 的关系图。由该曲线可求得等转化率下的活化能 E_a ,如图 6 所示。

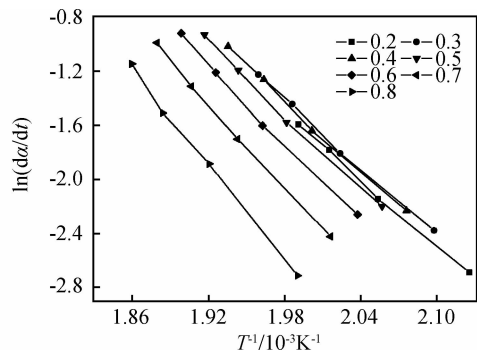


图 5 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 的关系曲线
Fig. 5 The relationship between $\ln(d\alpha/dt)$ and $1/T$

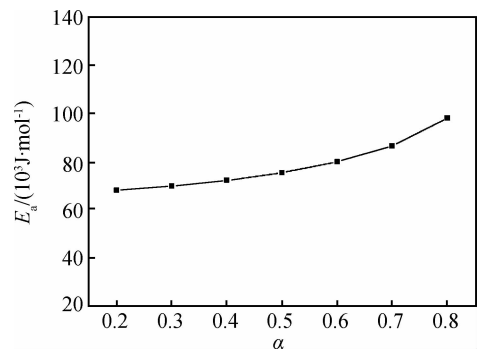


图 6 E_a 与 α 的关系曲线
Fig. 6 The relationship between E_a and α

从图 6 可知,活化能随着转化率的增大而有所增加。在 $0.2 < \alpha < 0.5$ 范围内,随着固化度的增加,活化能变化不大,当 $\alpha > 0.5$ 时,活化能逐渐提高,这可能是

因为反应后期扩散控制占到反应的主导因素,所求得的活化能平均值为 78555.73J/mol。根据 Malek 方法^[15],引入两个方程 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 来确定反应动力学模型:

$$y(\alpha) = (d\alpha/dt)\exp(x) \tag{10}$$

$$z(\alpha) = \pi(x)(d\alpha/dt)(T/\beta) \tag{11}$$

式中: T 为绝对温度; x 为 E_a/RT ; $\pi(x)$ 是温度的积分表达式。由式(4)和式(10)可知 $y(\alpha)$ 正比于 $f(\alpha)$,其中 $y(\alpha)$ 代表动力学模型的变化。Montserrat 等^[16]指出, $\pi(x)$ 可以用 Senum 等^[17]提出的表达式来表示

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 19x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \tag{12}$$

用以上求得的 E_a 值代入式(10)和式(11),分别计算 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$, $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 数据归一化后与 α 的关系曲线,分别如图 7 和图 8 所示。

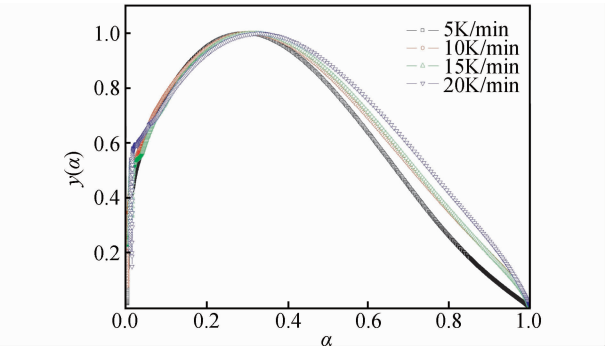


图 7 $y(\alpha)$ 与 α 的关系曲线
Fig. 7 The relationship between $y(\alpha)$ and α

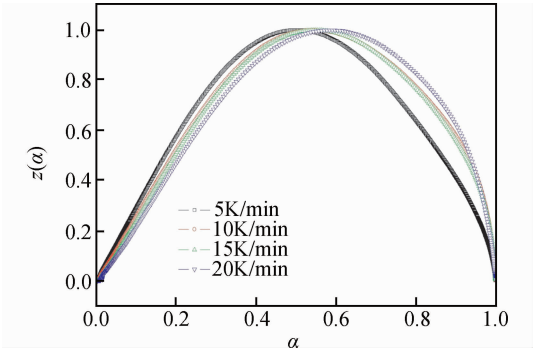


图 8 $z(\alpha)$ 与 α 的关系曲线
Fig. 8 The relationship between $z(\alpha)$ and α

$y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 的最大值所对应的固化度分别记为 α_M 和 α_p^∞ ,以这两个值作为机理函数表达形式的判断方法^[15]。表 1 为不同升温速率下的 α_M 和 α_p^∞ 值,其中 α_p 是 DSC 曲线峰值温度所对应的固化度。

由表 1 可知, α_M 和 α_p^∞ 与升温速率无关,并且 $\alpha_p^\infty \neq 0.632, \alpha_M \in (0, \alpha_p)$ 。根据 Malek 的判断方法^[18],该体系固化过程可以用 Sestak-Berggren 双参数自催化动力学模型^[19]来表示(式 13)。

表 1 由 DSC 曲线分析所得的 α_p, α_M 和 α_p^∞ 值

Table 1 The values of α_p, α_M and α_p^∞ calculated from DSC analysis

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	α_p	α_M	α_p^∞
5	0.4812	0.2551	0.4979
10	0.5216	0.3148	0.5479
15	0.5276	0.3038	0.5422
20	0.5571	0.3287	0.5838

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \tag{13}$$

由式(9)和(13)可得

$$\ln[(d\alpha/dt)e^x] = \ln A + n \times \ln[\alpha^p(1 - \alpha)] \tag{14}$$

图 9 为固化度为 0.2~0.8 时 $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ 与 $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 的关系曲线。

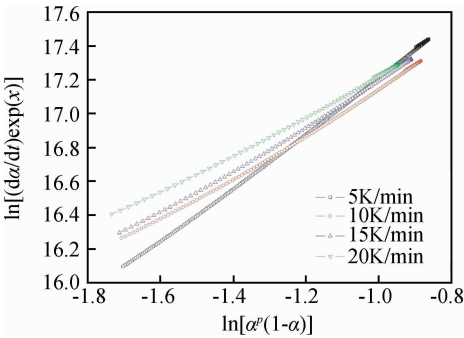


图 9 $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ 与 $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 的关系曲线
Fig. 9 The relationship between $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ and $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$

通过 $\ln[(d\alpha/dt)e^x]$ 与 $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 关系曲线可求出动力学参数 n 和 A 。其中 $p = m/n$, 且 $\alpha_M = m/(m+n)$ 即 $p = \alpha_M/(1-\alpha_M)$ ^[18], 即可求得 m 。将所求自催化模型动力学参数列于表 2 中。

表 2 自催化模型动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of autocatalytic model

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	m	n	$\ln A$	$E_a/(J \cdot \text{mol}^{-1})$
5	0.678	1.630	18.84	
10	0.576	1.321	18.52	
15	0.608	1.323	18.47	
20	0.567	1.158	18.38	
Average value	0.61	1.36	18.55	78555.73

由表 2 的动力学参数可以得出环氧树脂体系的固化反应动力学模型为

$$d\alpha/dt = A\exp(-78555.73/RT) \times \alpha^{0.61}(1 - \alpha)^{1.36} \tag{15}$$

取升温速率为 15K/min 时的模型曲线和实验曲线进行验证对比,结果如图 10 所示。可见,曲线中的数据基本一致,仅仅在固化反应结束过程出现一定数据偏离。这可能是由于在反应后期,随着温度升高固

化反应逐渐转化为扩散控制的缘故。总体来讲,在5~20K/min 升温速率范围内,该模型可以较好地模拟 TR1219B 环氧树脂体系的固化反应过程。

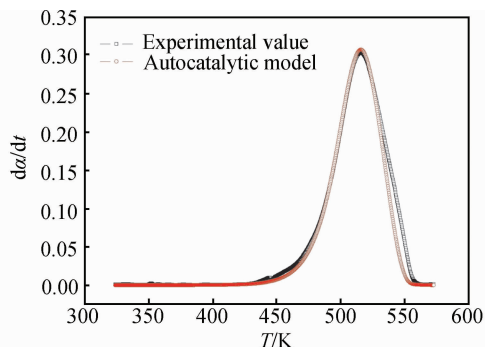


图10 实验值和自催化模型计算值的结果对比曲线

Fig. 10 The comparison curves of experimental and calculated values by autocatalytic model

3 结论

(1)采用 n 级反应模型对 TR1219B 耐高温环氧树脂体系的固化反应过程进行描述,经分析由该模型计算的固化反应速率 da/dt 与温度 T 的关系曲线与实验曲线存在较大数据偏差,不能很好地模拟整个固化反应过程。

(2)根据 Malek 方法得出,TR1219B 环氧树脂体系的固化反应按照自催化反应机理进行,根据 Sestak-Berggren 方程所确立的反应模型可以较好地描述该体系在 5~20K/min 升温速率下的固化过程,固化反应动力学模型表达式为 $da/dt = 1.14 \times 10^8 \exp(-78555.73/RT) \times \alpha^{0.61} \times (1-\alpha)^{1.36}$, 其中 $\ln A = 18.55$ 。该模型的计算结果与实验所得数据吻合较好。

参考文献

- [1] 黄发荣,周燕. 先进树脂基复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2008.139-251.
- [2] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.278-313.
- [3] 张以河. 复合材料学[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [4] 于佳,张博明,王殿富,等. 典型双马来酰亚胺树脂固化动力学模型的研究[J]. 复合材料学报,2011,21(1):78-83.
YU J, ZHANG B M, WANG D F, et al. Study of cure kinetic model of typical bismaleimide[J]. Acta Materiae Composite Sinica,2011,21(1):78-83.
- [5] ROSU D, CASCAVAL C N, MUSTATA F, et al. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data[J]. Thermochimica Acta,2002,383(1-2):119-127.
- [6] ROSU D, MUSTATA F, CASCAVAL C N. Investigation of the curing reaction of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry[J]. Thermochimica Acta,2001,370(1-2):105-110.
- [7] DONGHYON KIM, JUNG-OK BEAK, YOUNGSON CHOE. Cure kinetics and mechanical properties of the blend system of ep-

oxy/diaminodiphenyl sulfone and amine terminated polyetherimide-carboxyl terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) block copolymer[J]. Korean Chemical Engineer,2005,22(5):34-36.

- [8] PARK SOOJIN, JIN F L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with an-hydride[J]. Polymer Degradation and Stability,2004,86(3):515-520.
- [9] ROUISSON D, SAIN M, COUTURIER M. Resin transfer molding of natural fiber reinforced plastic I: kinetics study of an unsaturated polyester resin containing an inhibitor and various promoters[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89(9):2553-2561.
- [10] 徐永芬,虞鑫海,赵炯心,等. 多官能环氧树脂/2,2,-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷体系的固化反应动力学研究[J]. 绝缘材料,2007,40(4):42-44.
XU Yong-fen, YU Xin-hai, ZHAO Jiong-xin, et al. Study on the cure kinetics of the multifunctional epoxy resin/2,2,-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoro propane system[J]. Insulating Materials,2007,40(4):42-44.
- [11] 赵卫娟,张佐光,孙志杰,等. 非等温法研究 TGDDM/DDS 体系固化反应动力学[J]. 高分子学报,2006,(4):564-568.
ZHAO Wei-juan, ZHANG Zuo-guang, SUN Zhi-jie, et al. Cure kinetics of TGDDM/DDS system studied by non-isothermal method[J]. Acta Polymerica Sinica,2006,(4):564-568.
- [12] 袁铭如,谢鸿峰,刘炳华,等. 碳纳米管/环氧树脂复合物的固化行为[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(5):631-637.
YUAN Zuan-ru, XIE Hong-feng, LIU Bing-hua, et al. Study of curing behaviors of carbon nanotubes/epoxy composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2005,21(5):631-637.
- [13] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry,1957,29(11):1702-1707.
- [14] CRANE L W, DYNES P J, KAELEBLE D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science,1973,11(8):533-540.
- [15] MALEK J. The kinetics analysis of non-isothermal data[J]. Thermochimica Acta,1992,200(1-2):257-269.
- [16] MONTSERRAT S, MALEK J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin[J]. Thermochimica Acta,1993,228(1-2):47-60.
- [17] SENUM G I, YANG R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,1977,11(3):445-447.
- [18] MALEK J. Kinetics analysis of crystallization processes in amorphous materials[J]. Thermochimica Acta,2000,355(1-2):239-253.
- [19] SESTAK J, BERGGREN G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures [J]. Thermochimica Acta,1971,3(1):1-12.

基金项目:国家 863 计划资助项目(2009AA035301);中国博士后基金资助项目(2012M511544)

收稿日期:2013-02-04;修订日期:2013-12-25

通讯作者:朱波(1969-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高性能树脂、碳纤维树脂基复合材料的研究工作,联系地址:山东省济南市历下区经十路 17923 号山东大学千佛山校区主楼 311(250061),E-mail:zhubo@sdu.edu.cn