

非等温法研究 EOCN/DDS 体系的固化反应动力学

田秀娟¹, 尹青青¹, 王忠卫¹, 高 军²

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:针对邻甲酚醛环氧树脂 (EOCN) 与固化剂二氨基二苯砜 (DDS) 的固化过程, 采用差示扫描量热仪 (DSC) 测试了 4 组线性升温数据, 利用 Kissinger 和 Crane 两种动力学方法建立了 EOCN/DDS 固化体系的 n 级动力学方程; 利用 Vyazovkin 方法建立了非模型动力学, 得到了固化反应的活化能, 并预测了该体系不同温度下转化率 (α) 与时间 (t) 的关系曲线。对比分析了非模型动力学与 n 级模型动力学在预测 EOCN/DDS 固化体系固化行为的特点。结果表明, 非模型动力学能够避免模型及模型参数选择不当造成的误差, 准确预测环氧树脂的固化行为, 为该体系固化条件的选择提供了理论指导。

关键词:环氧树脂; 反应活化能; 差示扫描量热仪; 固化反应; 动力学模型

中图分类号: V255

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2014)05-0037-05

Curing Kinetics of EOCN/DDS by Non-isothermal Method

Tian Xiujuan¹, Yin Qingqing¹, Wang Zhongwei¹, Gao Jun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The curing process of epoxy creso novolac resins (EOCN) and curing agent (DDS) was studied in this paper. The data of four linear temperatures were obtained by differential scanning calorimetry (DSC). The n degree kinetic model and the curing kinetic model equation were calculated by Kissinger and Crane methods. The model free kinetics (MFK) was set up by Vyazovkin method. The activation energy and curves of conversion rate (α) and reaction time (t) at different temperatures were obtained. The serviceability of n degree kinetic model and MFK was analyzed. The results show that compared to n degree kinetic model with errors caused by poor choice, MFK is more reliable to predict the curing process of EOCN/DDS and provide instruction of the curing condition.

Key words: epoxy resin; reaction activation energy; differential scanning calorimetry; curing reaction; kinetic model

环氧树脂是热固性树脂, 在使用过程中需要固化, 掌握固化反应规律和固化反应机制是获得良好固化性能的前提。因此, 固化动力学参数对固化后产物的结构, 固化工艺的确定非常重要。非等温和等温固化是目前常用的两种研究树脂固化过程的方法, 应用比较多的是模型拟合法, 依照 Arrhenius 方程, 反应速率 $d\alpha/dt$ 与温度和转化率 α 的关系为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

其中: A 为频率因子, 也称指前因子; E 为活化能; R 是气体常数; $f(\alpha)$ 为不同反应机理作用的反应模型。常见的反应模型有 n 级动力学模型, Kamal 模型和自催化模型^[1-2]。不管使用什么模型, 均是假定活化能 E 为常数, 然而对于较为复杂的反应过程, 会涉及到多个反应, 反应活化能在每个反应阶段均会发生变化, 对应的

收稿日期: 2014-03-03

基金项目: 青岛开发区科技发展计划项目 (2011-2-38)

作者简介: 田秀娟 (1979—), 女, 江苏徐州人, 实验师, 博士研究生, 主要从事阻燃剂的合成与应用研究。E-mail: txj79@sohu.com

动力学模型也不相同,也就无法用一个固定的动力学模型来描述整个固化反应过程,因此模型法不能真实地预测环氧树脂的固化行为^[3]。

为了克服模型动力学的弊端,目前非模型动力学成为众多学者研究的热点。甘丽等^[4]用升温和等温两种非模型动力学方法研究了环氧树脂的固化反应,结果是等温方法的非模型动力学更适用于描述和预测环氧树脂固化体系的固化过程,并且能为反应过程机理变化提供理论依据。李恒等^[5]用非等温的非模型方法研究了双酚 A 环氧树脂体系的固化行为,结果表明,非模型动力学相对于模型动力学能更加准确地描述和预测环氧树脂体系固化过程,能为固化条件的选择提供一定的指导。

非模型动力学(model free kinetics, MFK)是假设固化度相同时,固化速率仅与温度(T)有关,基本形式与式(1)相同,但是并不假定 $f(\alpha)$ 为一固定的形式,而是通过实验过程中的微分和积分信号,计算机进行复杂的数学处理,计算得到模型方程 $f(\alpha)$,指前因子(A)与活化能(E)与固化度 α 之间的关系,此模型可以避免模型动力学中参数选择不当造成的误差,能更好的描述整个反应过程^[5]。

本文研究了甲酚醛环氧树脂(epoxy creso novolac resins, EOCN)/二氨基二苯砜(diamino diphenyl sulfone, DDS)固化体系,采用升温方法,对差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)数据进行分析,用 n 级模型动力学计算了 $f(\alpha)$,指前因子与活化能,并用非模型动力学对 EOCN/DDS 体系在不同温度下固化度与反应时间的关系进行了预测,比较两种方法在环氧树脂体系固化行为的适用性。

1 试剂与仪器

邻甲酚醛环氧树脂,湖南嘉盛德材料科技有限公司,环氧值为 0.51;二氨基二苯砜固化剂,上海馨晟化工科技有限公司。

差示扫描量热仪:DSC1(瑞士 Mettler-Toledo 公司),氮气气氛测试,气体流速为 50 mL/min,升温速率分别为 5,10,15,20 K/min,升温范围从 100 °C 到 300 °C。

2 结果与讨论

2.1 n 级固化动力学模型

EOCN/DDS 体系非等温固化反应的 DSC 曲线如图 1 所示。体系的固化过程为单一的放热峰,随着升温速率的增加,曲线向高温偏移。主要原因是随着升温速率的增加,d H /d t 也随着增加,单位时间内放出的热量增多,温差增大,DSC 曲线向高温偏移^[6]。

图 2 为不同升温速率 DSC 曲线按固化反应程度对温度的作图,可以看出,随着升温速率的增加,反应速率加快,反应时间明显缩短,在同一温度下,升温速率增加,固化度减小。相同的固化度,升温速率越大,温度也越高。

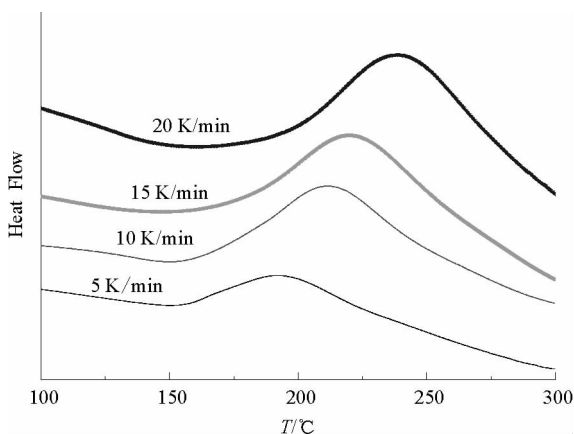


图 1 EOCN/DDS 体系不同升温速率 DSC 曲线

Fig. 1 DSC scans of EOCN/DDS at different heating rates

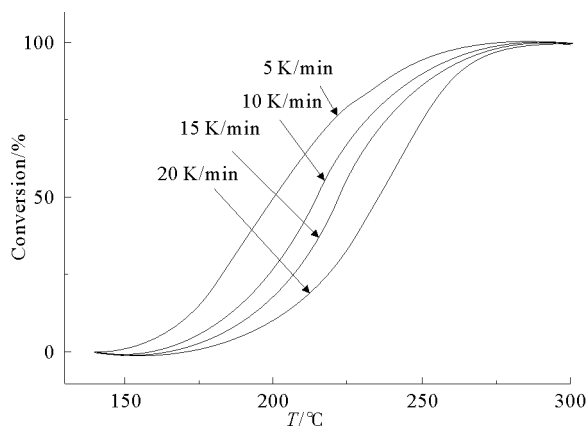


图 2 不同升温速率下的 EOCN/DDS 体系转化率-温度曲线

Fig. 2 Dependence of conversion degree on temperature for EOCN/DDS

在环氧树脂固化反应中, DSC 测量的固化反应热与环氧基团的开环量成正比, 也就是说, 反应焓值与固化度 α 成正比, 固化反应速率方程如式(1)所示。当 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 时, 环氧树脂固化反应的 n 级动力学模型可以表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

本文中, 以常用的 Kissinger^[7] 方法计算 EOCN/DDS 体系固化反应的活化能 E , 表达式为:

$$\ln \frac{\beta_1}{T_p^2} = \left\{ \ln \frac{AR}{E} - \frac{E_k}{RT_p} \right\} \quad (3)$$

其中: β 为固化反应的升温速率; T_p 为 DSC 曲线的峰值。EOCN/DDS 体系不同升温速率的焓值 ΔH , 初始固化温度 T_i , 放热峰值 T_p , 固化终止温度 T_f 见表 1。以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $(1/T_p)$ 作图, 线性拟合取斜率为 $(-E/R)$, 截距为 $\ln(AR/E)$, 如图 3 所示。从而求得 EOCN/DDS 固化体系的活化能 $E = 58 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A = 5.295 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 相关系数为 0.997 21。

为进一步研究体系的固化行为, 采用 Crane 方程求解反应级数:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E}{nR} + 2T_p\right) \quad (4)$$

当 $E/(nR) \geq 2T_p$ 时, 可得

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} \quad (5)$$

以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 线性拟合如图 4 所示, 其直线斜率为 $-E/nR$, 相关系数为 0.997 97, 结合 Kissinger 方法求出的 E 值, 代入到 Crane 方法中, 可以求出反应级数 $n = 0.879$, n 级动力学模型方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.295 \times 10^5 \exp\left(-\frac{53}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.33} \quad (6)$$

n 值不是一个整数, 这表明 EOCN/DDS 体系的固化反应不是简单的一级反应, 过程复杂。因此用 n 级动力学来反映该体系的固化过程并不适合。

表 1 EOCN/DDS 体系不同升温速率固化反应参数

Tab. 1 The respective values of ΔH , T_i , T_p ,

T_f at different heating rates

升温速率/(K/min)	ΔH /(J/g)	T_i /°C	T_p /°C	T_f /°C
5	275	152	192	237
10	270	160	210	250
15	263	170	225	263
20	260	181	232	280

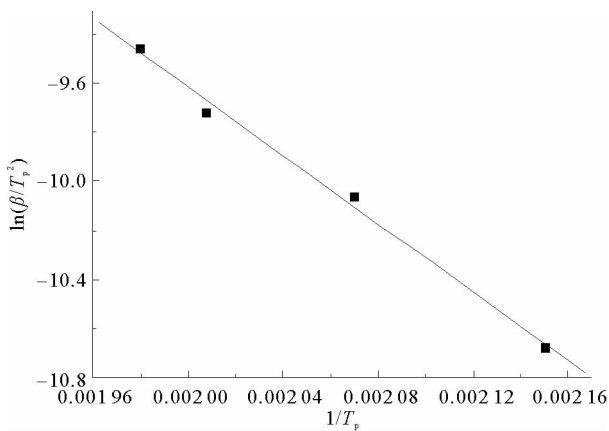


图 3 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $(1/T_p)$ 拟合关系图

Fig. 3 Relation curve between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $(1/T_p)$

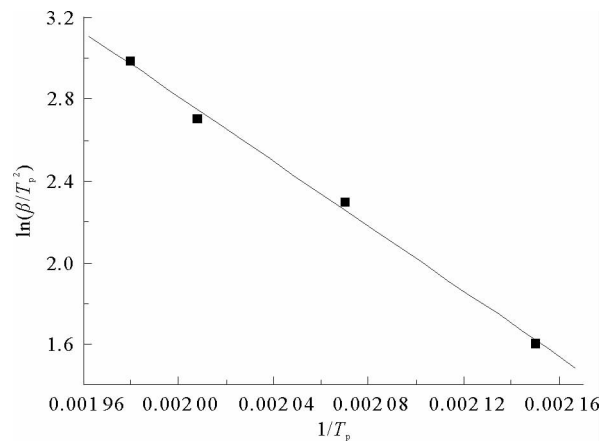


图 4 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 拟合关系图

Fig. 4 Relation curve between $\ln \beta$ and $1/T_p$

2.2 非模型动力学

非模型动力学的数学处理方法一般采用积分法和微分法。其中微分法对数据要求较高, 噪音的干扰会影响实验数据的稳定性。因此采用的是积分方法, 常用的是非线性的 Vyazovkin 积分方法^[8], 公式为:

$$\phi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{J[E/T_i(t_a)]}{J[E/T_j(t_a)]} \quad (7)$$

其中： i 和 j 为不同升温速率的测试结果， $i \neq j$ ， n 为实验次数，这里 $n=4$ ， J 为温度积分。将实验中测得的 T 和 β 代入式(7)，改变活化能 E 值，使得式(7)取最小值，此时的活化能为该固化度下的反应活化能，采用 Mettler-Toledo 公司开发的 AMFK 软件对 DSC 数据进行处理，通过数学计算得到了活化能(E)与固化度(α)关系的曲线，并预测了不同温度下固化度与时间的关系曲线。

图 5 为活化能与固化度关系的曲线。可以看出，活化能 E 并不是一个定值，而是随着固化度的变化发生改变。固化度 $< 80\%$ ，活化能基本上保持不变，固化度 $> 80\%$ ，活化能迅速增加。

图 6 为非模型动力学计算得到的对反应温度 264, 233, 202 和 171 $^{\circ}\text{C}$ 时的转化率与时间关系的预测。由图可以预测达到一定转化率所需的温度和时间，由此可以判定固化条件。

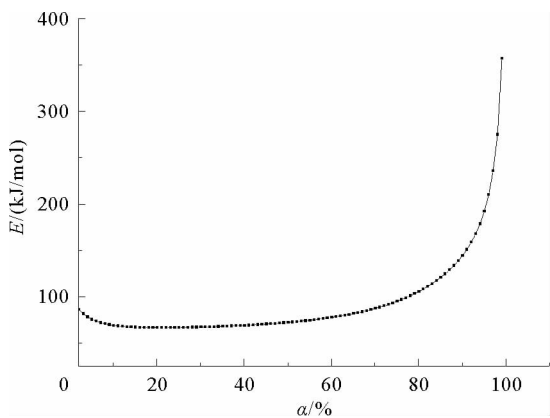


图 5 反应活化能与转化率关系图

Fig. 5 Relation between E and α

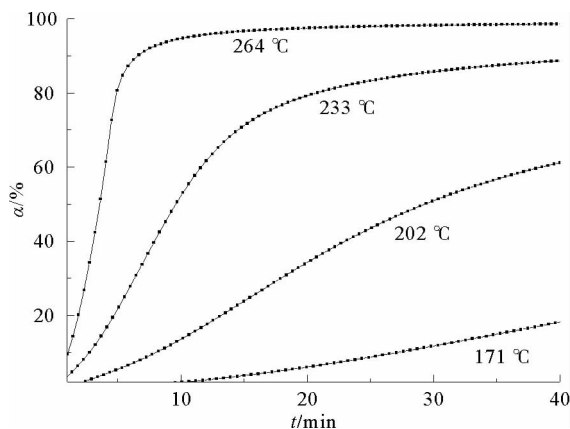


图 6 不同温度预测转化率与时间的关系

Fig. 6 Relation between α and t at different temperature

2.3 固化工艺参数的确定

研究是以不同的升温速率对 EOCN/DDS 体系进行固化，实际上，EOCN/DDS 体系是在等温条件下进行固化的，因此可以根据升温速率和温度之间的关系进行线性外推，当 $\beta=0$ 时，求得特征温度(图 7)^[6]。该数据对实际固化条件的选择具有一定的参考价值。本实验中，当 $\beta=0$ 时， $T_i=141.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_p=181\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_f=222\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结合非模型动力学预测曲线，考虑到温度越高，对设备的要求也越高，选择固化温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，固化时间为 $2\sim 3\text{ min}$ 。实验测试，此条件固化，树脂性能符合要求。

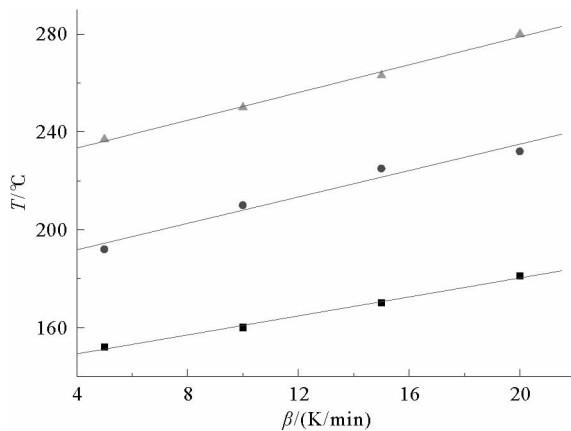


图 7 T 与 β 的外推曲线

Fig. 7 Extrapolated curves of T and β

3 结论

采用非等温 DSC 测试方法，建立了 EOCN/DDS 固化体系的 n 级动力学模型和非模型动力学模型。二者相比，非模型动力学更能准确地预测该体系的固化反应过程。通过线性拟合外推法和非模型动力学预测曲线，确定了合理的固化条件：固化温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，固化时间为 $2\sim 3\text{ min}$ 。

参考文献：

[1] Li S Y, Jarvela P. Application of a model-free isoconversional method to the cure of phenolic systems [J]. Journal Polymer

- Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39: 525-1528.
- [2] 王焱, 王先胜, 陈海生. 等温 DSC 法研究树枝状大分子 PAMAM 与环氧树脂的固化反应动力学[J]. 高分子学报, 2006(5): 727-731.
Wang Yan, Wang Xiansheng, Chen Haisheng. Studies on curing kinetics of dendritic polymer pamam with epoxy resin by isothermal DSC[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(5): 727-731.
- [3] Matthias W. 热分析应用基础[M]. 陆立明译. 上海: 东华大学出版社, 2011: 98-91.
- [4] 甘丽, 孙志杰, 顾轶卓, 等. 升温与等温法非模型动力学研究环氧树脂固化反应[J]. 高分子学报, 2010(8): 1016-1022.
Gan Li, Sun Zhijie, Gu Yizhuo, et al. Epoxy resin curing reaction studied by dynamic and isothermal model free kinetics[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(8): 1016-1022.
- [5] 李恒, 王德海, 钱夏庆. 非等温法研究环氧树脂体系固化动力学[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(2): 266-269.
Li Heng, Wang Dehai, Qian Xiaqing. Curing kinetics epoxy resin by non-isothermal DSC method[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(2): 266-269.
- [6] Sbirrazzuoli N, Mititelu-Mija A, Vincent L, et al. Isoconversion kinetics analysis of stoichiometric and off stoichiometric epoxy amine cures[J]. Thermochimica Acta, 2006, 477(2): 167-177.
- [7] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [8] Vyazivkin S. Model free kinetics staying free of multiplying entities without necessity[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 83(1): 45-51.

(责任编辑: 吕海亮)

“能源与环境材料”研究专栏征稿

征稿范围:

- ◇ 煤的清洁利用
- ◇ 氢能及燃料电池材料
- ◇ 太阳能与电池材料
- ◇ 光催化材料
- ◇ 环境资源与环境材料化学
- ◇ 海洋能利用及相关材料
- ◇ 风能利用与相关材料
- ◇ 新型储能材料
- ◇ 生物能源
- ◇ 新型可再生能源开发利用

欢迎相关领域专家学者和工程技术人员踊跃投稿, 来稿请注明“能源与环境材料”研究专栏。稿件通过专家评审后优先发表, 优稿优酬。

投稿平台: http://xuebao.sdust.edu.cn/index_z.asp

电子邮箱: zkchem@sdust.edu.cn

联系电话: 0532-86057859

山东科技大学学报(自然科学版)编辑部