

低粘度环氧树脂体系的固化动力学及其热稳定性^{*}

林 琳, 宋 巍, 李长青

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 采用一种新型奇士增韧剂对环氧树脂进行增韧改性, 获得一种热熔预浸料用环氧树脂体系, 采用 NDJ-8S 型旋转粘度仪对环氧树脂体系的粘度进行测定, 应用差示扫描量热法(DSC)对环氧树脂体系的固化反应过程进行分析, 并确定其固化反应动力学参数, 利用热失重分析法(TGA)对其热稳定性进行研究。结果表明: 环氧树脂体系的粘度较低, 50 ℃时仅为 3.5 Pa·s。采用外推法得出环氧树脂体系的凝胶温度为 58.82 ℃, 固化温度为 139.08 ℃, 后固化温度为 265.92 ℃, 通过计算得出表观活化能 E 为 53.1 kJ/mol, 反应能级为 0.88。室温下固化反应速率较低, 约为 $3.28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 有利于存储, 同时树脂体系起始分解温度达 271.23 ℃, 具有良好的热稳定性。

关键词: 低粘度; 固化动力学; 热稳定性

中图分类号: TQ323.5; O643.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)05-0073-05

Curing Kinetics and Thermal Stability of Low Viscosity Epoxy Resin Systems

LIN Lin, SONG Wei, LI Chang-qing

(Department of Equipment Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: A new toughener was applied to toughening the epoxy resin, and got a hot-melt prepreg epoxy resin. The NDJ-8S rotation viscometer was adopted in the viscosity testing. The curing kinetics and thermal stability of different elements mingle epoxy resin was studied by DSC and TGA, and the determination of cure kinetic parameters was confirmed. The results showed that the viscosity of epoxy resin systems was very low, just 3.5 Pa·s at 50 ℃. The gelling temperature, curing temperature and post curing temperature were 58.82 ℃, 139.08 ℃, 265.92 ℃, which obtained by extrapolating $T-\beta$ curves. The values of apparent activation energy was 53.1 kJ/mol and the reaction order was 0.88. The epoxy resin curing reaction rate at room temperature was $3.28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, which was favorable to storage. The initial decomposition temperature of the adhesive system was 271.23 ℃, which showed high thermal stability.

Key words: low viscosity; curing kinetics; thermal stability

0 引 言

复合材料贴片胶接修复技术作为一种新型的应急维修技术, 与传统的机械修理方法相比, 具有结构增重小、抗疲劳性能好、耐腐蚀性能好等优点, 是一种可靠、低成本、高效益的结构补强修补方法^[1-6]。复合材料贴片主要由纤维增强材料和树脂基体材料组成。环氧树脂作为复合材料基体树脂具有粘接强度高、耐腐蚀性好、力学性能强等优点^[7], 但因其粘度大, 与纤维增强材料复合时浸润性差, 最终影响复合材料贴片的胶接修补强度。采用奇士增韧剂对环氧树脂改性可达到降粘的效果。文中利用旋转粘度仪对其

粘度进行了测定, 并应用示差扫描量热法(DSC)研究树脂体系固化反应过程, 利用热失重分析法(TGA)获得树脂基体的热稳定性能, 观察了复合材料贴片的显微形貌。

1 试验材料与方法

将双酚 A 型环氧树脂 E-51 和 E-44、4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(AG-80)、1,2'-环氧己烷 4,5-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)按 2:1:3:4 的质量比加热至 120 ℃进行熔融混合, 加入奇士增韧剂(CC)机械搅拌 1.5 h; 降温至 80 ℃后加入 10% 的固化剂 4,4'-二氨基二苯砒(DDS), 机械搅拌 20 min, 而后加入 0.5% 的促进剂咪唑搅拌均匀, 取出环氧树脂, 将其置于真空干燥箱中脱泡 20 min, 取出后冷却至室温

收稿日期: 2011-05-23; 修回日期: 2011-09-19

基金项目: * 武器装备预研基金(代号略)

作者简介: 林琳(1984—), 男(汉), 安徽蚌埠人, 硕士生。

备用。

采用 NDJ-8S 型旋转粘度仪测定环氧树脂体系在 50~130 ℃之间的粘度,每隔 10 ℃取一点。采用 Pyris1 型差示扫描热分析仪测量树脂基体固化反应过程,其基本参数为: N₂ 氛围, 温度范围为 30~350 ℃, 升温速率分别为 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min、20 ℃/min, 样品质量为 6~7 mg。采用热失重分析仪测试树脂的热稳定性, 其基本参数为: N₂ 氛围, 升温速率为 10 ℃/min, 温度为 25~580 ℃; 复合材料贴片的显微形貌由 S4800 型扫描电子显微镜观察得到, 为使材料充分导电, 测试前对试样进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂体系的粘度

图 1 为环氧树脂体系粘度与温度的关系曲线。图 2 为环氧树脂与纤维复合后的材料贴片的

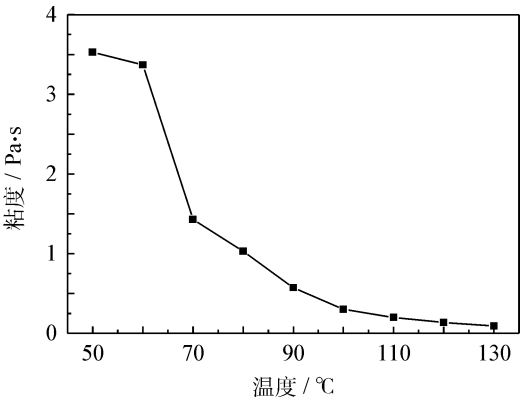


图 1 环氧树脂体系的粘度与温度的关系曲线
Fig. 1 Dynamic viscosity and temperature of the epoxy resin systems

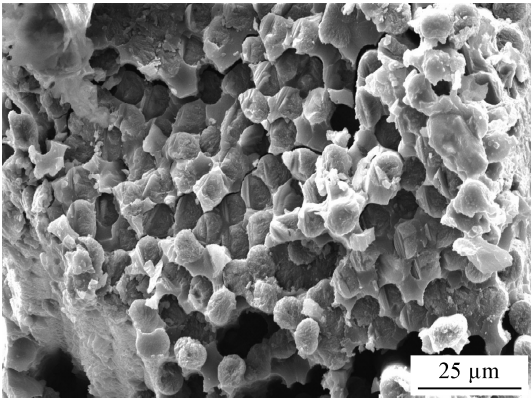


图 2 复合材料贴片显微形貌
Fig. 2 SEM micrographs of composite patch

显微形貌。从图 1 中可以看出,该环氧树脂体系粘度较低,50 ℃时仅为 3.5 Pa·s。60~130 ℃时的粘度为中温热熔预浸料用环氧树脂^[8]的 1/10~1/5,在 90~130 ℃之间是一种热熔预浸料用中温固化环氧树脂^[9]的 1/5~1/4,有利于环氧树脂与纤维之间的充分浸润。图 2 中可以看出,环氧树脂分布均匀,浸入纤维较好,两者界面结合比较紧密,有利于提高复合材料贴片的修补强度。

2.2 环氧树脂体系的固化反应过程

图 3 所示为环氧树脂体系分别在 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 和 20 ℃/min 4 种不同升温速率下的 DSC 曲线图。由图可以看出,在不同的升温速度下,曲线的起始温度、峰值温度、终止温度和形状存在明显的差异。且随着升温速率的增加,反应放热峰向高温方向移动,这是因为随着升温速率的增加,热惯性变大,环氧树脂体系在单位时间内产生的热量较大,产生的温差也越大,因此,固化放热峰相应地向高温方向移动。从图 3 可以看出,环氧树脂体系呈现出 2 个放热峰,在升温速率为 5 ℃/min、10 ℃/min 时,第 2 个放热峰不是很明显,随着升温速率的增加,体系第 2 个放热峰开始明显呈现,且升温速率越大第 2 个放热峰的面积也越大,这是由于随着升温速率的增加,反应时间较短,体系在较低的温度下没能及时固化。

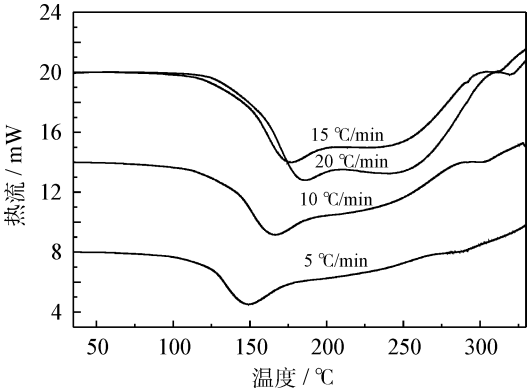


图 3 环氧树脂体系在不同升温速率的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves under different heating rates of the epoxy resin systems

表 1 是环氧树脂在不同升温速率下的特征固化温度。由表可以看出,环氧树脂体系的放热量(−ΔH)值随升温速率的增加而减少。这说明

环氧树脂体系的固化反应完全程度随升温速率增加而降低。

不同升温速率下的 T_i 、 T_p 、 T_f 对升温速率 β 的拟合曲线如图 4 所示。采用外推法得出升温速率为 $\beta=0$ 时的各参数,即分别以起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和终止温度 T_f 为纵坐标,以升温速

率 β 为横坐标做曲线进行线性拟合,得到该直线与纵坐标的交点,即为 $\beta=0$ 时的 T_i 、 T_p 、 T_f 。如图 4 所示,3 条拟合直线在纵坐标上的截距分别为 331.82 K、412.08 K、538.92 K,即凝胶温度 $T_i=58.82\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、固化温度 $T_p=139.08\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和后固化温度 $T_f=265.92\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 环氧树脂在不同升温速率下的特征固化温度

Table 1 Characteristic curing temperatures of the epoxy resin for different heating rates

$B/(\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_i/K	T_p/K	T_f/K	$-\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
5	340.69	422.35	549.02	511.89
10	349.56	439.30	560.99	433.50
15	362.87	449.79	573.66	404.24
20	362.87	459.83	581.19	382.52

注: T_i 为起始温度; T_p 为峰值温度; T_f 为终止温度; $-\Delta H$ 为体系放热量

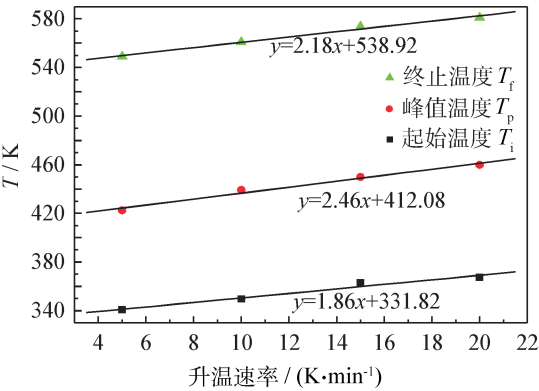


图 4 环氧树脂体系的固化温度 (T) 与升温速度 (β) 的关系曲线

Fig. 4 Relationship of curing temperature (T) and heating rate (β) of the epoxy resin systems

2.3 环氧树脂体系的固化反应动力学参数

环氧树脂体系固化反应的难易程度直接由表观活化能的大小来反映。根据 Kissinger^[10] 和 Crane^[11] 方程对上述数据进行处理,以确定反应表观活化能和反应能级。

Kissinger 方程: $\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R}$ (1)

Crane 方程: $\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -(\frac{E}{nR} + 2T_p)$ (2)

当 $E/nR \gg 2T_p$ 时,方程(2)可以简化为:

$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -(\frac{E}{nR})$ (3)

其中, T_p 为峰值温度, K; E 为表观活化能, J/mol; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; R 为摩尔气体常数, 为 8.314 J/(mol · K); n 为反应能级;

采用 Kissinger 和 Crane 方程, 根据实验不同的升温速率及对应的固化反应放热峰的峰值温度, 以 $\ln\beta$ 和 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 分别对 $1/T_p$ 作曲线 (如图 5), 由图可以看出 $\ln\beta$ 和 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 都有很好的线性关系。采用线性回归, 可得到体系固化反应的线性回归方程分别为: $y = -7.27x + 18.83$ 和 $y = 6.38x - 4.65$, 曲线斜率分别为 -7.27 和 6.38 , 相关系数 R^2 分别为 0.9980 和 0.9972。根据 Kissinger 和 Crane 方程, 通过计算可以得出该环氧树脂体系的固化反应表观活化能为 53.1 kJ/mol, 反应能级为 0.88, 不是整数, 该环氧树脂体系为接近 1 级反应的复杂反应, 说明采用 Kissinger 和 Crane 方程对该环氧树脂体系的动力学分析是合理、可靠和准确的, 为该环氧树脂体系固化工艺的确定及应用提供了理论依据。

通过上述方法可计算出环氧树脂体系 A 为 $6.67 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 将所得的 E 、 A 和 n 值分别代入非等温条件下的动力学方程:

$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$

$k = A \exp(\frac{-E}{RT})$

式中 α 为固化度, k 为固化反应速率。由此可得出环氧树脂体系的固化动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 6.67 \times 10^6 \exp\left(\frac{-53.1}{RT}\right)(1-\alpha)^{0.88} \quad (4)$$

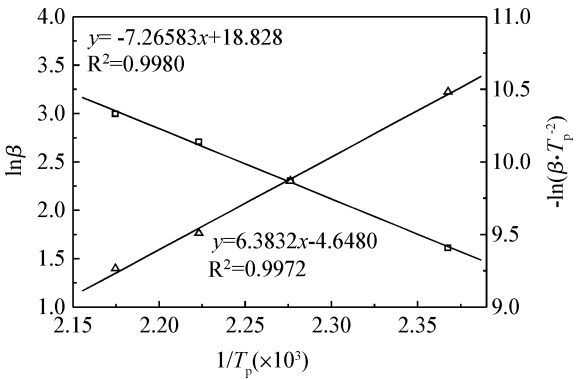


图 5 $\ln\beta$ 和 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 分别对 $1/T_p$ 的拟合关系曲线
Fig. 5 Linear fitting of $\ln\beta$ and $-\ln(\beta/T_p^2)$ with $1/T_p$

应用式(4)可以预测树脂在不同的恒定温度条件下,达到预定固化度所需要的时间;或一定时间范围内,达到预定的固化度所需要的温度。同时,由方程可以计算出该环氧树脂在室温的固化反应速率为 $3.28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,而 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时的固化反应速率分别为 $2.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.67 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$,因此得出,该环氧树脂在室温条件下活性比较低,有利于室温下的存储及低温下的长期保存。

图 6 是不同升温速率下的环氧树脂转化率与温度的关系曲线。从图中可以看出,在转化率一定的前提下,升温速率越高,所需固化温度也越高;但在同一温度下,升温速率越低,转化率越高。

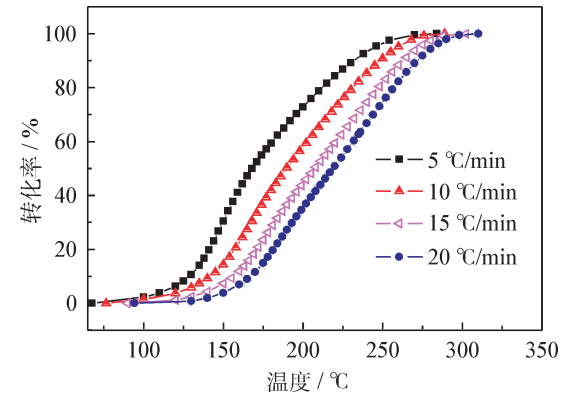


图 6 不同固化速率下的转化率与温度的关系曲线
Fig. 6 Relationship of conversion and temperature under different heating rates

这是因为在较低的升温速率下,树脂体系有足够的时间进行固化反应,能达到较高的反应程度;而当升温速率加快时,环氧树脂体系来不及反应,反应程度较低。

2.4 环氧树脂体系的热稳定性分析

图 7 是环氧树脂体系的热失重曲线和微分热失重曲线。由图可以看出,环氧树脂体系在 $271.23\text{ }^\circ\text{C}$ (失重 5%时的温度)开始分解,且在室温到 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,随着温度的增加,环氧树脂体系的热失重比较缓慢;当温度在 $320\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 区间时,随着温度的增加,环氧树脂体系的热失重逐渐加快,且在 $414.55\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值,此时,环氧树脂固化物主链发生裂解、失重也最快。在 $271.23\sim 414.71\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重率约为 60%,这是由于环氧树脂固化物主链发生裂解、稠合、炭化所致。 $414.71\sim 580\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重率约为 30%,在此过程中,体系进一步发生炭化,直至所有的有机物裂解,并保持一定的焦炭保持率。在温度低于 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于样品中含有水分、易挥发的有机物及吸附的小分子物^[12],环氧树脂体系只有轻微的热失重。因此,环氧树脂体系具有良好的热稳定性。

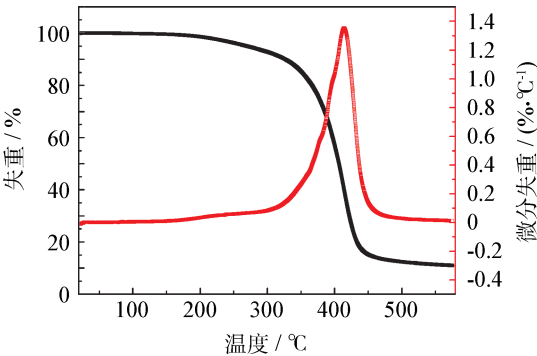


图 7 环氧树脂体系 TG-DTG 曲线
Fig. 7 TG-DTG curves of the epoxy resin systems

3 结 论

- (1) 采用奇士增韧剂 CC 改性后的环氧树脂体系粘度较低,与纤维复合后,环氧树脂分布均匀,浸入纤维较好,两者界面结合比较紧密,有利于提高复合材料贴片的修补强度。
- (2) 应用 DSC 研究环氧树脂固化反应动力学,结果表明,通过分析得出了环氧树脂体系的凝胶温度为 $58.82\text{ }^\circ\text{C}$,固化温度为 $139.08\text{ }^\circ\text{C}$,后

固化温度为 265.92 ℃。该环氧树脂体系的固化反应表观活化能为 $E=53.1\text{ kJ/mol}$ 。室温下的固化反应速率为 $k=3.28\times10^{-3}\text{ s}^{-1}$,活性较低,有利于存储。

(3) 通过对环氧树脂体系的热失重曲线和微分热失重曲线进行分析,得出该环氧树脂体系的初始分解温度达到了 271.23 ℃,表明该固化体系具有良好的热稳定性。

参考文献

[1] 马世宁. 装备战场应急维修技术 [M]. 北京:国防工业出版社, 2009.

[2] 马世宁,孙晓峰,朱乃妹. 微波修复技术研究与发展 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 100-105.

[3] 杨孚标,肖加余,江大志,等. 复合材料单面修补铝合金裂纹板的疲劳破坏特性 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(5): 210-214.

[4] 杨孚标,肖加余,江大志,等. 碳纤维/ 环氧复合材料单面修补中心裂纹铝合金板的静态和疲劳特性 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 1-5.

[5] Kaddouri K, Ouinas D, Bachir Bouiadja B. FE analysis of the behaviour of octagonal bonded composite repair in aircraft structures [J]. Computational Materials Science, 2008(43): 1109-1111.

[6] 杨孚标,江大志,王遵,等. 含中心裂纹铝合金板的复合材料贴片单面修复效果 [J]. 机械工程材料, 2007, 31(3): 22-25.

[7] 董新,蔡智奇,皮丕辉,等. 环氧树脂/聚酰胺/DDM 体系的固化行为及力学性能 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(1): 21-24.

[8] 成秀燕,陈淳,张佐光,等. 中温热熔预浸料用环氧树脂胶膜配方的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2007, 6: 9-13.

[9] 李明琦,李鹏,杨小平. 热熔预浸料用中温固化环氧树脂体系的制备 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2009, 1: 34-37.

[10] Kissinger He. Reaction kinetics in different thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1707.

[11] L W Crane. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. Journal of Polymer Science, 1973 (11): 533-540.

[12] 付继芳. 环氧树脂的纳米材料高性能化改性及其性能研究 [D]. 上海大学, 2008.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
Tel: 152 1083 5236
E-mail: linwei52018@yahoo. cn

• 学术动态 •

2011 中国 (宁波) 新材料与产业化国际论坛

2011 年 11 月 8~12 日,由中国科学院、中国机械工程学会、中国材料研究学会、浙江大学、宁波市人民政府主办,宁波市科学技术局、中国机械工程学会材料分会、中国材料研究学会青年委员会承的“中国(宁波)新材料与产业化国际论坛”将在宁波举办。会议将围绕固体氧化物燃料电池、动力锂离子电池、轻合金及其复合材料、模具材料、化工与高分子材料、汽车零部件材料等展开专题会议讨论。

宁波是首批 7 个新材料产业国家高技术产业基地之一,新材料产业在宁波市高新技术产业中占有重要位置。2010 年宁波新材料产业产值达 709.61 亿元,占全市高新技术产业产值的 33.49%。目前,宁波已有 300 多家企业从事新材料的研制和生产,其中 3 家企业成功上市,形成了上千家企业从事材料生产和加工的产业链。特别是在磁性材料、高性能金属材料、化工新材料、电子信息材料、新能源及节能环保材料、新型纺织材料等 6 大领域,具有雄厚的产业基础和较强的竞争实力。为更好地促进新材料技术水平的提升,推动材料产业的健康发展,宁波市携手中国科学院、中国机械工程学会、中国材料研究学会和浙江大学,联合举办 2011 中国(宁波)新材料与产业化国际论坛,诚邀各界人士莅临。

(陈茜 供稿)