

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.014

EP/MeTHPA/TAP 树脂体系固化动力学

杨浩, 黄文煜, 周栋, 张唯悦, 刘启抱

(上海复合材料科技有限公司, 上海 201114)

摘要: 将环氧树脂 (EP)/ 甲基四氢苯酐 (MeTHPA)/ 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (TAP) 按照 100 : 140 : 1 混合, 采用非等温 DSC 法研究了该体系在 2, 10, 15, 20 K/min 不同升温速率下的固化行为, 得到固化参数和焓值。采用 Kissinger 法、Ozawa 法、Ozawa-Flynn-Wall 法以及 Starink 法四种方法计算了体系的活化能 E_a , 最终确定其值为 95.80 kJ/mol。通过 Malek 法求解了自催化固化动力学 SB(m, n) 模型, 确定了反应级数 $n=1.39$, $m=0.56$, 指前因子 $\ln A=27.10$, 最终确定了固化动力学方程, 并将计算值与实验值做了比较。动力学结果分析表明: 通过模型计算得到的曲线能够很好地与实验值吻合, 并且能够很好地模拟 EP/MeTHPA/TAP 体系的固化过程。

关键词: 环氧树脂; 活化能; Malek 法; 固化动力学方程

中图分类号: TQ 323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0067-05

Curing Kinetics of TDE-85/MeTHPA/DMP-30 Resin System

Yang Hao, Huang Wenyu, Zhou Dong, Zhang Weiyue, Liu Qibao
(Shanghai Composite Material Technology Co. Ltd., Shanghai 201114, China)

Abstract : EP / MeTHPA / TAP was mixed according to 100 : 140 : 1, and the curing behavior of the system at different heating rates of 2, 10, 15, 20 K / min was studied by non-isothermal DSC method, and the curing Parameters and enthalpy values were obtained. The four methods of Kissinger, Ozawa, Ozawa-Flynn-Wall and Starink method were used to calculate the activation energy E_a of the system, and the final value was determined to be 95.80 kJ/mol. The autocatalytic curing kinetics SB(m, n) model was solved by Malek method, and the reaction order $n=1.39$, $m=0.56$, and the pre-exponential factor $\ln A=27.10$ were determined. Finally, the curing kinetic equation was determined, and the calculation value is compared with the experimental value. Analysis of kinetic results show that the curve calculated by the model can be in good agreement with the experimental value, and can simulate the curing process of the EP / MeTHPA / TAP system.

Keywords : epoxy resin ; activation energy ; Malek method ; curing kinetic equation

环氧树脂 (EP) 能够与多种固化剂反应形成三维网络结构^[1], 是一种理化性能优异且稳定的热固性材料, 被广泛应用于国民经济的各个领域^[2]。TDE-85 EP 官能度为 3, 分子结构单元中含有 2 个缩水甘油酯基和 1 个脂环族环氧基, 具有反应活性高、黏度低、力学性能优异以及工艺性好等优势^[3], 其常与酸酐固化剂组合以液体成型的方式生产碳纤维增强复合材料并运用于航天产品^[4]。为了对科研生产提供理论支持, 笔者对 EP/ 甲基四氢苯酐 (MeTHPA)/ 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (TAP)

树脂体系进行了非等温固化动力学研究。

对于组分及配比恒定不变的 EP 体系, 其固化反应动力学进程会在较大程度上影响到最终固化物三维交联网络的形成以及其拓扑结构^[5], 从而影响到最终树脂产品的性能。对热固性树脂固化反应动力学的研究有助于理解其对应的固化反应机理、反应条件、网络结构与性能之间的相互关系, 可为后续树脂配方的设计、固化工艺的选取、成型方式优化以及在实际过程中的运用提供重要的指导^[6], 以达到优化最终使用性能的目的。

通信作者: 杨浩, 硕士, 工艺师, 主要从事复合材料成型工艺研究 E-mail : 1245823006@qq.com

收稿日期: 2020-09-20

引用格式: 杨浩, 黄文煜, 周栋, 等. EP/MeTHPA/TAP 树脂体系固化动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12) : 67-71.

Yang Hao, Huang Wenyu, Zhou Dong, et al. Curing kinetics of TDE-85 / MeTHPA / DMP-30 resin system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12) : 67-71.

1 实验部分

1.1 原材料

EP:TDE-85,工业级,天津晶东化学复合材料有限公司;

MeTHPA:工业级,上海华谊树脂有限公司;

TAP:工业级,上海华谊树脂有限公司。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:NETZSCH DSC 204型,德国耐驰公司;

真空烘箱:DHG90000型,杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

电动搅拌器:SN-OES-100SH型,浙江力辰仪器科技有限公司。

1.3 试样制备

将EP,MeTHPA,TAP按照质量比100:140:1称取混合倒入烧杯,之后用电动搅拌器将该树脂混合物于室温下搅拌10 min,使其混合均匀,最后将其置于-0.098 MPa环境的真空烘箱中脱泡处理20 min后备用。

1.4 性能测试

使用DSC仪研究该树脂体系的非等温固化行为。称取5~10 mg的样品放入坩埚,将坩埚密封放入仪器后进行升温扫描,参比坩埚为相同型号的空坩埚。该实验的测试条件为:四组不同升温速率(β):2,10,15,20 K/min, N_2 流量为50 mL/min,测试温度范围为25~200℃。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

图1为树脂体系的非等温DSC曲线。

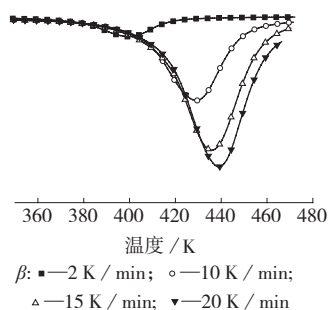


图1 EP/MeTHPA/TAP体系非等温DSC曲线

从图1可看出,随着 β 的提高,固化放热峰向更高的温度移动,这是由于 β 增加使得树脂体系在低温下反应的时间缩短,需要通过更高的温度使其完成固化反应。从图1还可看出,随着 β 的提高,放热峰变窄,放热更加集中。固化特征温度见表1。

表1 EP/MeTHPA/TAP体系DSC特征温度

$\beta / (K \cdot min^{-1})$	$T_{start} / ^\circ C$	$T_{peak} / ^\circ C$	$T_{end} / ^\circ C$	焓变 / $(J \cdot g^{-1})$
2	101.2	126.8	159.2	279.8
10	110.8	155.3	178.4	281.2
15	119.5	161.7	185.6	282.1
20	129.4	168.1	194.5	282.4

注: T_{start} 为峰起始温度, T_{peak} 为峰值温度, T_{end} 为峰尾温度。

分析实验测试结果可得到EP/MeTHPA/TAP树脂体系不同 β 下的固化度(α)与温度(T)见图2, α 与时间(t)关系图见图3。从图中可以看出,在同一温度下, β 越大, α 越小,曲线为类S形曲线,即在反应起始阶段, α 增长较为缓慢,之后较快增长,再后来又变慢;从图3可以看出,加快 β 会使这些 α 曲线变得越来越陡峭,反应时间大大缩短。 α 随着时间的增大而迅速增大除了与温度的上升有关外,还与体系自催化对反应的促进作用有一定的联系。反应后期,活性基团的浓度越来越低,交联密度不断增大,导致 α 增长得越来越慢。

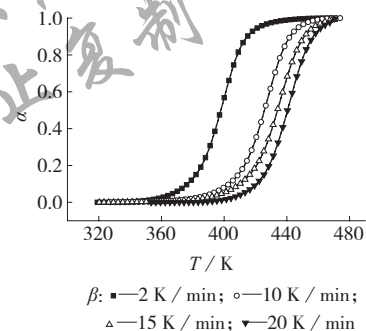


图2 EP/MeTHPA/TAP体系 α - T 曲线

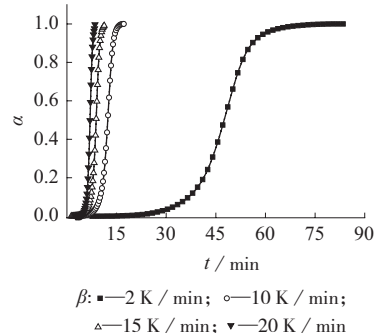


图3 EP/MeTHPA/TAP体系 α - t 曲线

2.2 固化动力学分析

(1) 固化动力学方程提出。

DSC反应动力学研究的基本假设是:反应热与反应基团的 α 成正比^[7-8]。为了求得反应速率 da/dt ,可将 α 对 t 求导,如图4为 da/dt 和 α 关系曲线。

动力学三参数即指数前因子(A)、活化能(E_a)和动力学模型式 $f(\alpha)$ 之间互补性很强,换言之 E_a 的任何变化都将导致 A 或 $f(\alpha)$ 向反方向变化,因此

E_{α} 可通过不同模型求解后取值,对于其它参数乃至整个模型的求解可采用 Malek 法来实现。

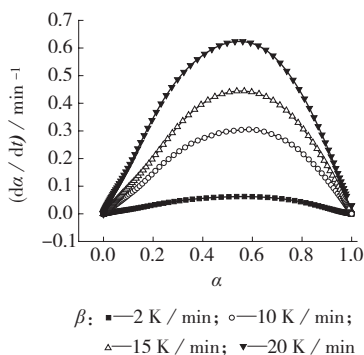


图4 EP/MeTHPA/TAP 体系 $da/dt-\alpha$ 曲线

(2) E_{α} 的求解。

为获得放热峰值温度 (T_p) 与 β 的关系,采用 Kissinger 法^[9] 等以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,如图 5 所示,通过线性拟合可以获得离散点斜率,此斜率即为体系的 E_{α} ,求得结果为 99.38 kJ/mol。

Ozawa 等认为固化放热峰值恒定不变^[10],采用 Ozawa 法以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图见图 6,求解 E_{α} 为 99.36 kJ/mol。

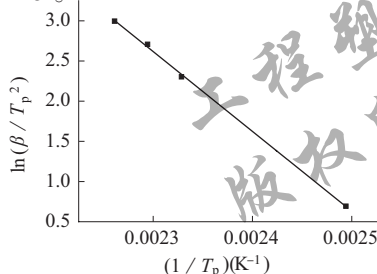


图5 Kissinger 拟合曲线

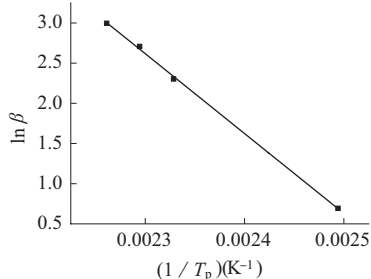


图6 Ozawa 拟合曲线

若 E_{α} 在整个固化过程中不是一个常数,而是随着 α 的变化而变化,利用等转化率法就能知道在整个固化过程中 E_{α} 的变化情况,方法之一就是 Flynn-Wall-Ozawa 法。在不同 α 下,以 $\ln\beta$ 对 $1/T_i$ (T_i 为每个 α 对应的温度) 作图,如图 7 所示,并对离散数据进行线性拟合,所得的斜率即为所求 E_{α} ,结果如图 8 所示,其平均值为 95.80 kJ/mol。

与 Ozawa-Flynn-Wall 法类似 Starink 法^[11] 为另一种等 α 法求解 E_{α} 的一种方法。

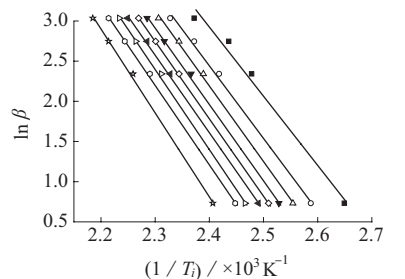


图7 Ozawa-Flynn-Wall 法拟合曲线

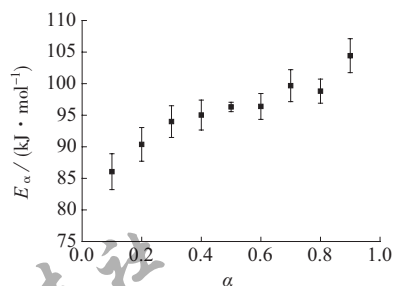


图8 Ozawa-Flynn-Wall 法求解的不同 α 的 E_{α}

在不同 α 下,以 $\ln(\beta/T_i^{1.92})$ 对 $1/T_i$ 作图,如图 9 所示,并对数据进行线性拟合,所得的斜率即为所求 E_{α} ,结果如图 10 所示,其平均值为 87.79 kJ/mol。

据图 8 和图 10 看出,该体系 E_{α} 呈现逐渐增长的趋势,是因为固化反应过程中,树脂体系分子间发生交联,分子量增大,官能团的扩散位阻增大,需要吸收更多热量使反应进行。通过 4 种方法计算出的 E_{α} 相差较小,笔者选择 4 个值的中间值 95.80 kJ/mol 作为后续固化动力学方程的重要参数。

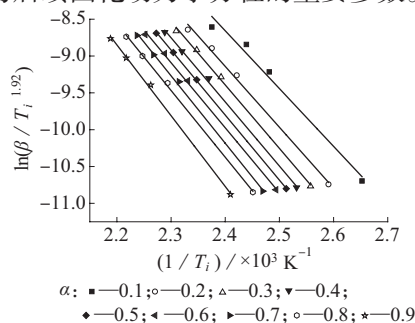


图9 Starink 法拟合曲线

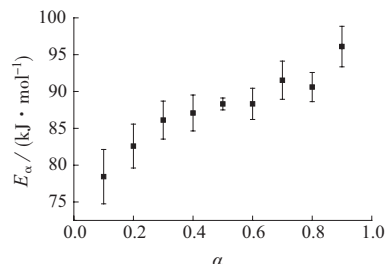


图10 Starink 法求解的不同 α 的 E_{α}

(3) 固化动力学方程确定。

固化动力学方程是研究树脂固化反应过程的常见的数学模型,可以用来预测整个树脂体系的固化进程,是固化制度建立的重要依据,可为后续复合材料的成型提供理论支撑^[12]。常用的 Malek 法需通过定义构造函数 $y(\alpha)$ [式 (1)] 和 $z(\alpha)$ [式 (2)] 求解动力学模型 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ ^[13-14], 其中:

$$y(\alpha) = \exp(u) \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

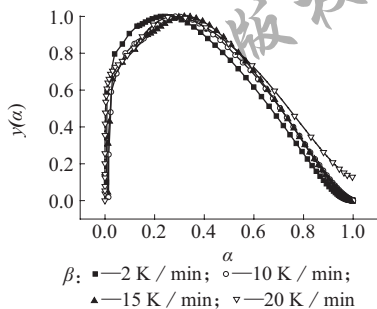
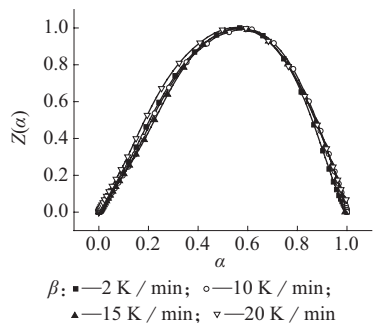
$$z(\alpha) = \pi(u) \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\beta} \quad (2)$$

式中 u 为约化活化能,其值等于 E_α / RT , 其中 R 为普适气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

$\pi(u)$ 为温度积分,常用 Yang 和 Senum 推导出的四阶有理式近似:

$$\pi(u) = \frac{u^3 + 18u^2 + 88u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \quad (3)$$

把实验数据代入式 (1)、式 (2), 便可得到 $y(\alpha)-\alpha$ 和 $z(\alpha)-\alpha$ 关系曲线。将其看做实验曲线。如果所得的实验曲线能够和标准曲线重叠, 那么就可以认为该标准曲线所对应 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 就是所求的最概然动力学方程^[15]。实验计算结果如图 11 和图 12 所示。

图 11 $y(\alpha)-\alpha$ 关系曲线图 12 $z(\alpha)-\alpha$ 关系曲线

通过图 11 和图 12 的形状可以确定曲线 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 峰值所对应的 α , 分别为 α_M 和 α_p^∞ , 具体数

值见表 2。

表 2 EP/MeTHPA/TAP 体系 α 参数表

$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	α_M	α_p^∞	α_p
2	0.29	0.56	0.54
10	0.28	0.58	0.59
15	0.31	0.57	0.57
20	0.29	0.58	0.56
平均值	0.29	0.57	0.56

分析表中数据可知 α_M 远小于 α_p (DSC 曲线中最大放热峰值对应的 α), 并且 α_p^∞ 的值也要小于 0.632, 根据 Malek 法的分析标准, 可通过双参数自催化模型 $SB(m, n)$ 来求解动力学方程, 如式 (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (4)$$

式中: $\alpha_M = \frac{m}{m+n}$, 设 $S = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_M}{1-\alpha_M}$

那么式 (4) 可以转换为式 (5)。

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)e^u\right] = \ln A + n \ln[\alpha^S(1-\alpha)] \quad (5)$$

利用线性最小二乘法求得 n , 进而求得 m , 从而获得完整的速率方程。求解结果见图 13, 从图 13 可以得到相关固化动力学参数见表 3。

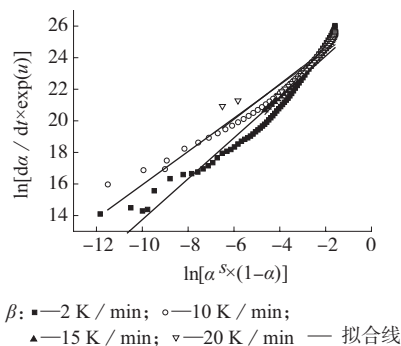
图 13 $\ln[\alpha^S(1-\alpha)]-\ln[da/dt \times \exp(u)]$ 关系图

表 3 EP/MeTHPA/TAP 体系动力学参数

$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	n	m	$\ln A$	$E_\alpha / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
2	1.29	0.53	26.69	95.80
10	1.35	0.55	26.49	95.80
15	1.69	0.67	27.89	95.80
20	1.25	0.51	26.77	95.80
平均值	1.39	0.56	27.10	95.80

将所求的 $m, n, \ln A, E_\alpha$ 以及 $\alpha, T, d\alpha/dt$ 代入式 (5) 中即可得到固化反应速率方程, 如式 (6) 所示, 将实验值 α 和 T 代入该方程, 便可求出拟合反应速率, 将实验反应速率与拟合反应速率作图如图 14 所示, 从图 14 可知, $SB(m, n)$ 模型可在较宽广的 T 和 α 范围内很好地描述 EP/MeTHPA/TAP 体系动态升温条件下的固化反应速率。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \exp 27.10 \exp\left(\frac{-95800}{RT}\right) \alpha^{0.56} (1-\alpha)^{1.39} \quad (6)$$

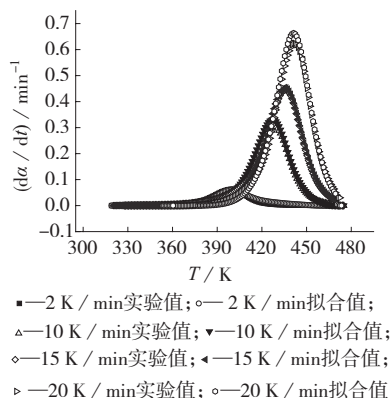


图 14 模拟与实验对比图

3 结论

通过非等温 DSC 法对 EP/MeTHPA/TAP 体系进行了固化动力学研究,通过 4 种方法计算出体系的活化能中间值 95.80 kJ/mol。通过 Malek 法求解了自催化固化动力学参数,最终确定了固化动力学方程 $\frac{d\alpha}{dt} = \exp 27.10 \exp\left(\frac{-95800}{RT}\right) \alpha^{0.56} (1-\alpha)^{1.39}$ 。

该模型计算得到的曲线能够很好地与实验曲线吻合,能够很好地模拟 EP/MeTHPA/TAP 体系的固化过程。

参考文献

- [1] 陈兵,王晓洁,王喜占. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(2): 55-58.
Chen Bing, Wang Xiaojie, Wang Xizhan. Research progress of epoxy resin in toughening modification[J]. China Adhesives, 2017, 26(2): 55-58.
- [2] 杨浩,张彦飞,赵雪婷,等. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12): 148-152.
Yang Hao, Zhang Yanfei, Zhao Xueting, et al. Research progress of toughening modification of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12): 148-152.
- [3] 殷忠义,邓海亮,薛伟峰,等. 碳纤维针刺预制体增强 TDE-85 树脂材料微观研究 [J]. 电子工艺技术, 2019, 40(2): 100-103.
Yin Zhongyi, Deng Hailiang, Xue Weifeng, et al. Study on mesostructure of carbon fiber needling preform reinforced epoxy resin TDE-85 composites[J]. Electronics Process Technology, 2019, 40(2): 100-103.
- [4] Zhang Dandan, Wang Rumin, Farhan S, et al. Chemorheological behaviors of TDE-85 toughened by low viscosity liquid epoxy for RTM process[J]. Polymer Testing, 2018, 70: 310-319.
- [5] Ferdosian F, Yuan Zhongshun, Anderson M, et al. Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties[J]. Thermochimica Acta, 2015, 618: 48-55.
- [6] Yi C, Rostrom P, Vahdati N, et al. Curing kinetics and mechanical properties of epoxy based coatings: The influence of added solvent[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124: 165-174.
- [7] Ferdosian F, Zhang Yongsheng, Yuan Zhongshun, et al. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins[J]. European Polymer Journal, 2016, 82: 153-165.
- [8] Hu Janhua, Shan Jiye, Zhao Jianping, et al. Water resistance and curing kinetics of epoxy resins with a novel curing agent of biphenyl-containing amine synthesized by one-pot method[J]. Thermochimica Acta, 2015, 606: 58-65.
- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29 (11): 1702-1706.
- [10] Sudheer K, Sushanta K S, Smita M, et al. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole[J]. Thermochimica Acta, 2017, 654: 112-120.
- [11] Zhang Guangping, Zhang Jian, Wang, Fang, et al. Thermal decomposition and kinetics studies on the poly (2,2-dinitropropyl acrylate) and 2,2-dinitropropyl acrylate-2,2-dinitrobutyl acrylate copolymer[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122(1): 419-426.
- [12] 李玲,信雅全,秦旭峰,等. 海因环氧树脂的合成及其与六氢苯酐的固化行为 [J]. 表面技术, 2018, 47(1): 230-235.
Li Ling, Xin Yaquan, Qin Xufeng, et al. Curing kinetic of hydantoin epoxy / HHPA system by non-isothermal data[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 230-235.
- [13] Hu Janhua, Shan Jiye, Wen Dehua, et al. Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 218-225.
- [14] Jubsilp C, Damrogsakul S, Takeichi T, et al. Curing Kinetics of arylamine based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry[J]. Thermochimica Acta, 2006, 447(2): 131-140.
- [15] Vecchio S, Rocco R D, Ferragina C, et al. Thermal and Kinetic Study of Dehydration and De-composition Processes for Copper Intercalated γ -zirconium and γ -titanium Phosphates[J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(2): 181-187.