酸酐固化环氧树脂/蒙脱土复合材料的等温固化动力学*

杨超 江学良 孙康

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要 用等温差示扫描量热法(DSC)研究了酸酐固化环氧树脂/蒙脱土复合材料的等温固化过程,考察了未处理的蒙脱土(MMT)和有机蒙脱土(OMMT)对环氧树脂固化动力学的影响. 实验表明, 环氧树脂的固化过程包含自催化机理,加入蒙脱土没有改变固化反应机理. 用 Kamal 方程对该体系的固化过程进行拟合,得到反应级数 m, n , 反应速率常数 k_1, k_2 , 总反应级数 $(m+n)$ 在 2.4~3.0 之间. MMT 的加入使环氧树脂体系的 k_1, k_2 有所降低,而 OMMT 的加入对体系的 k_1, k_2 影响较为复杂,加入蒙脱土对环氧树脂固化体系的活化能影响较小.

关键词: 环氧树脂, 甲基四氢苯酐, 蒙脱土, 固化动力学

中图分类号: O643.2

环氧树脂具有较好的力学性能、介电性能和突出的粘结能力,作为基体、涂料、电绝缘材料、胶粘剂等得到了广泛应用,在热固性树脂中处于主导地位. 环氧树脂/蒙脱土体系是现已制备出的一种性能良好的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料^[1-2]. 环氧体系的固化过程对其性能有着非常重要的影响,因此研究其固化过程有着十分重要的实际意义.

有关环氧树脂/蒙脱土复合材料固化动力学研究大都采用 Kissinger 方法和 Flynn-Wall-Ozawa 方法^[3-5],但由于 Kissinger 方法和 Flynn-Wall-Ozawa 方法没有考虑环氧树脂固化反应机理,不能真实反映其固化过程. 我们研究了未处理蒙脱土(MMT)和有机蒙脱土(OMMT)对环氧树脂(EP)固化反应机理的影响,利用 Kamal 模型计算了反应动力学参数和活化能.

1 实验部分

1.1 实验原料

双酚-A 环氧树脂(EP), DER331, 美国道化学公司, 环氧当量 175~210; 甲基四氢苯酐(MeTHPA), LHY-908, 上海化学试剂公司, 化学纯; 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30), 上海化学试剂公司, 分析纯; 有机改性蒙脱土(OMMT), DK2-123h, 即用十二烷基三乙氧基季铵盐改性过的蒙脱土, 浙江丰虹粘土化工有限公司; 未处理的蒙脱土(MMT), NB900,

浙江华特集团.

1.2 样品的制备

将未处理的 MMT 和 OMMT 分别以适当的质量比与 EP 混合,在 80 °C 搅拌 1 h,在所得混合物中加入 90% 的甲基四氢苯酐(相对环氧树脂的质量用量)和 5% 的 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,混合均匀,制得所需体系.

1.3 等温固化反应

样品的等温固化反应在美国 TA 公司的 Q10 型差示扫描量热仪上测试,每次取样品 5~10 mg,气氛为氮气,流速为 20 mL·min⁻¹. 在常温下将样品放入炉子,然后快速升温到指定温度,等温固化的温度范围为 120~135 °C. 仪器记录的是单位质量样品的固化热焓随时间的变化关系.

2 结果与讨论

环氧树脂的固化动力学有两种唯象模型,即 n 级反应模型和自催化模型,它们都是基于下式^[6-9]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中 α 为反应基团的转化率,即固化度,可表示为:

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H \quad (2)$$

ΔH_t 是反应经过时间 t 样品的固化焓变, ΔH 是样品完全固化时的焓变. 式(1)中, $\frac{d\alpha}{dt}$ 为固化反应的速率, t 是反应时间; $f(\alpha)$ 是已反应树脂量的函数,是由体系所决定的; k 是反应速率常数,其中 $\frac{d\alpha}{dt}$ 可

图 1 不同温度下等温固化反应的 α - t 曲线Fig.1 Conversion (α) vs cure time (t) at different temperaturesa) EP; b) $m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$; c) $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$

表示为:

$$d\alpha/dt = (1/\Delta H) \cdot (dH/dt) \quad (3)$$

反应速率常数 k , 由 Arrhenius 方程式给出:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

式中, A 是指前因子; E_a 是活化能; R 是普适气体常数; T 是温度.

Kamal 模型是用来拟合环氧树脂固化动力学的常用模型, 具体如下:

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

式中, k_1, k_2 是反应速率常数, m, n 是反应级数, $m+n$ 为总反应级数. 式(5)可写成如下形式:

$$d\alpha/dt = k_1(1-\alpha)^n + k_2 \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (6)$$

式(6)右边第一项是 n 级反应模型, 第二项是自催化反应模型, 所以 Kamal 模型是个包含 n 级反应和自催化反应的复合模型, 它描述的固化反应速率在 $t=0$ 时不为零, 这与 n 级反应模型有明显的区别, 其最大速率出现在 $t>0$ 的某个时刻.

图 1、图 2 分别是不同温度下的等温固化 α - t , $d\alpha/dt$ - t 曲线. 由图 1 可知, 在各温度下所有组成在反应起始阶段固化度上升很快, 在 20 min 内固化度都达到 80%; 对于同一组成的样品, 随着固化温

度的升高, 达到相同固化度所需的时间明显减少.

由图 2 可知, 随着固化温度的升高, 所有体系的固化速率都有明显的增加, 并且固化起始阶段固化速率就具有一个较大的值, 固化反应速率随固化时间的增加而增加, 达到最大值后, 逐渐减小到零. 这表明环氧树脂和环氧树脂/蒙脱土复合材料的固化过程都含有自催化反应, 蒙脱土的加入并没有改变环氧树脂体系的固化机理.

图 3 是不同温度下等温固化反应速率 $d\alpha/dt$ 与固化度 α 的实验数据和用 Kamal 模型拟合的曲线. 由图 3 可知, 起始阶段体系固化反应速率随固化度的增加而增加, 固化度在 0.2~0.4 之间, 固化反应速率达到最大值, 然后逐渐减小到零. 这也进一步证实环氧树脂和环氧树脂/蒙脱土体系的固化过程含有自催化反应, 这与高俊刚等人^[10]所得的结论是一致的. 对图 3 的实验数据用 Kamal 模型进行非线性回归拟合, 由图可知, 该实验数据与 Kamal 模型吻合得很好. 由 Kamal 模型拟合所得到的 k_1, k_2 以及 m, n 的值列于表 1 中, R 为曲线拟合的相关系数.

由表 1 可知, 在所研究的等温固化反应中, m 、

图 2 不同温度下等温固化反应的 $d\alpha/dt$ - t 曲线Fig.2 Reaction rate ($d\alpha/dt$) vs cure time (t) at different temperaturesa) EP; b) $m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$; c) $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$

图3 不同温度下等温固化反应 $da/dt-\alpha$ 的实验数据和 Kamal 模型拟合结果的比较

Fig.3 Comparison of experimental data for reaction rate (da/dt) vs conversion (α) and Kamal model curves at different temperatures

a) EP; b) $m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$; c) $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$

n 分别在 1.0~1.6 和 1.3~1.6 之间, $m+n$ 在 2.4~3.0 之间, $m+n$ 不随固化温度变化而变化. 同一固化温度下, 环氧树脂/未处理蒙脱土(EP/MMT)体系的反

应速率常数 k_1 、 k_2 比纯环氧树脂体系的 k_1 、 k_2 小, 这可能是加入未处理蒙脱土 (MMT), 使环氧树脂体系的粘度增加, 导致环氧树脂分子与酸酐分子的接

表 1 Kamal 模型的等温固化动力学参数

Table 1 The parameters of isothermal cure kinetics for Kamal model							
System	$T / ^\circ\text{C}$	$10^3k_1 / \text{s}^{-1}$	$10^3k_2 / \text{s}^{-1}$	m	n	$m+n$	R
EP	120	1.01	4.13	1.33	1.29	2.62	0.998
	125	1.42	5.78	1.34	1.41	2.75	0.999
	130	1.83	6.75	1.17	1.46	2.63	0.999
	135	2.53	7.63	1.03	1.45	2.48	0.999
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$	120	0.96	3.75	1.37	1.34	2.71	0.999
	125	1.27	4.90	1.29	1.45	2.74	0.999
	130	1.63	5.88	1.12	1.45	2.57	0.999
	135	2.25	6.83	1.02	1.47	2.49	0.999
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/5$	120	1.10	3.40	1.54	1.33	2.88	0.998
	125	1.37	4.58	1.37	1.44	2.81	0.999
	130	1.79	5.57	1.24	1.45	2.69	0.999
	135	2.30	6.43	1.45	1.47	2.92	0.999
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/9$	120	0.85	2.58	1.30	1.12	2.42	0.997
	125	1.09	3.70	1.29	1.28	2.57	0.998
	130	1.31	4.61	1.10	1.37	2.47	0.999
	135	1.75	5.55	0.99	1.43	2.42	0.999
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$	120	1.05	3.87	1.28	1.33	2.61	0.999
	125	1.33	5.21	1.16	1.41	2.60	0.998
	130	1.81	6.76	1.12	1.50	2.62	0.999
	135	2.49	9.43	1.11	1.62	2.73	0.998
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/5$	120	1.13	3.89	1.27	1.36	2.63	0.999
	125	1.54	5.16	1.19	1.43	2.62	0.996
	130	2.12	6.94	1.17	1.49	2.66	0.999
	135	2.78	8.53	1.02	1.46	2.48	0.997
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/9$	120	1.09	3.33	1.13	1.32	2.45	0.999
	125	1.65	5.24	1.26	1.46	2.72	0.999
	130	1.90	7.26	1.18	1.49	2.67	0.998
	135	2.73	7.74	0.99	1.48	2.47	0.998

图4 等温固化反应中 $\ln k-1/T$ 的曲线Fig.4 The curves of $\ln k$ vs $1/T$ of the isothermal curea) EP; b) $m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$; c) $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$

触困难,从而阻碍了固化反应的进行,降低了 k_1 、 k_2 。有机蒙脱土(OMMT)对环氧树脂体系固化反应的影响较为复杂,并且对 k_1 、 k_2 的影响也有不同。 $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$ 体系的 k_1 比纯环氧树脂体系的 k_1 小,但 $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/5$ 和 $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/9$ 体系的 k_1 却比纯环氧树脂体系的 k_1 稍大。EP/OMMT 体系的 k_2 与纯环氧树脂的 k_2 相比,变化不大,这说明加入有机蒙脱土(OMMT)主要影响体系 k_1 的大小,这种影响至少表现在两个方面:一是 OMMT 作为一种填充物的加入,使体系的粘度增加,阻碍固化反应的进行;二是 OMMT 里含有的季铵盐可促进环氧基团与酸酐之间的固化反应,这两方面的影响是相反的。当 OMMT 的质量分数达到 5% 时,OMMT 中的季铵盐对固化反应的促进作用稍大于 OMMT 对固化反应的阻碍作用,导致 EP/OMMT 体系 k_1 比纯环氧树脂体系的 k_1 稍大。 k_2 表征着体系的自催化反应速率常数,因而加入 OMMT 对其影响不大。

反应速率常数 k_1 、 k_2 与温度有关,服从 Arrhenius 方程式^[9]。图 4 是 $\ln k-1/T$ 的曲线,从图中可以得出相对应于 k_1 、 k_2 的活化能 E_{a1} 、 E_{a2} ,其结果列于表 2 中, $R(E_{a1})$ 和 $R(E_{a2})$ 分别为线性拟合活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 时

的相关系数。活化能 E_{a1} 的大小标志着体系反应起始阶段的能垒大小,活化能 E_{a2} 表征体系自催化能力。由表 2 可知,除了 $m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$ 体系外,其余体系的 E_{a1} 大于 E_{a2} ,说明反应起始阶段活化能较高,同时也说明该反应不服从 n 级反应模型。EP/MMT 体系和 EP/OMMT 体系的 E_{a1} 与纯环氧树脂体系的 E_{a1} 相比,变化不大,这表明加入蒙脱土对环氧树脂固化体系的活化能影响较小。值得注意的是,EP/OMMT 体系的 E_{a2} 大于纯环氧树脂和 EP/MMT 体系的 E_{a2} 。这说明尽管 EP/OMMT 体系的总的反应速率比较大,但 EP/OMMT 体系的自催化反应部分的贡献率相对于其它的体系反而小,也就是说,OMMT 对环氧树脂固化反应的促进作用并没有促进自催化反应,相关原因有待于进一步研究。

3 结论

(1) 酸酐固化环氧树脂/蒙脱土复合材料的固化反应含自催化反应,整个过程都符合 Kamal 模型。

(2) 蒙脱土的加入并不改变环氧树脂体系的固化机理,未处理蒙脱土(MMT)的加入使体系固化速率有所降低,有机蒙脱土(OMMT)的加入对体系固化速率的影响较为复杂,加入蒙脱土对环氧树脂

表 2 不同体系的固化反应活化能、指前因子

Table 2 Activation energy and pre-exponential factor for different systems

System	$E_{a1}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{a2}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A_1/\text{s}^{-1})$	$\ln(A_2/\text{s}^{-1})$	$R(E_{a1})$	$R(E_{a2})$
EP	80.28	53.41	17.67	10.91	0.999	0.973
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/3$	81.39	47.59	17.92	9.023	0.996	0.989
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/5$	71.10	50.12	14.91	9.712	0.997	0.985
$m(\text{EP})/m(\text{MMT})=100/9$	70.52	61.09	14.47	12.80	0.992	0.988
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/3$	77.28	78.21	16.76	18.37	0.997	0.996
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/5$	80.61	60.91	17.88	13.12	0.999	0.978
$m(\text{EP})/m(\text{OMMT})=100/9$	77.29	76.47	16.86	17.78	0.985	0.959

固化体系的活化能影响较小。

References

- 1 Lu, J.K.; Ke, Y.C.; Qi, Z.N.; Yi, X.S. *Polym. Communication*, **2000**, (2): 18 [吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 益小苏. 高分子通报 (*Gaofenzi Tongbao*), **2000**, (2):18]
- 2 Chen, P.; Wang, D.Z.: Epoxy resin and its application. Beijing: Chemical Industrial Press, 2004 [陈 平, 王德中. 环氧树脂及其应用. 北京:化学工业出版社, 2004]
- 3 Shen, S.J.; Bao, S.P.; Zhai, H.B.; Xu, W.B. *Chinese Journal of Appl. Chem.*, **2004**, **21**(2): 132 [沈时骏, 鲍素萍, 翟红波, 徐卫兵. 应用化学(*Yingyong Huaxue*), **2004**, **21**(2): 132]
- 4 Zhang, K.L.; Wang, F.; Wang, L.X.; Ren, L. *Chemistry and Adhesion*, **2004**, (1): 4 [张楷亮, 王 芳, 王立新, 任 丽. 化学与粘合(*Huaxue yu Nianhe*), **2004**, (1): 4]
- 5 Xu, W.B.; Shen, S.J.; Bao, S.P.; Hang, G.P.; Tang, S.P.; He, P.S. *Adhesion in China*, **2002**, **23**(6): 14 [徐卫兵, 沈时骏, 鲍素萍, 杭国培, 唐述培, 何平笙. 粘结(*Zhanjie*), **2002**, **23**(6): 14]
- 6 Gonzalez-Romero, V.M.; Casillas, N. *Polym. Eng. Sci.*, **1989**, **29** (5): 295
- 7 Pilogan, G.O.; Ryabchikov, I.D.; Novikova, O.S. *Nature*, **1966**, **212**: 1229
- 8 Hong, J. L.; Wang, C.K.; Lin, R.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, **53**: 105
- 9 Dave, R.S.; Loos, A.C. Polymer matrix composites process engineering. Beijing: Chemical Industrial Press, 2004 [Dave, R. S. 高分子复合材料加工工程. 北京:化学工业出版社, 2004]
- 10 Gao, J.G.; Li, Y.F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(5): 406 [高俊刚, 李燕芳. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(5): 406]

Isothermal Cure Kinetics of Epoxy Resin/Montmorillonite Composites Cured by Acid Anhydride*

YANG, Chao JIANG, Xue-Liang SUN, Kang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

Abstract The isothermal cure kinetics of the epoxy resin (EP)/montmorillonite composites, with anhydride as curing agent, was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC), and the effects of original montmorillonite (MMT) and organic montmorillonite (OMMT) on cure kinetics of epoxy resin were investigated. Analysis of DSC data indicated that curing process of the epoxy resin contains autocatalytic mechanism, the addition of the montmorillonite to the epoxy resin does not change the cure reaction mechanism. The curing process of the EP/montmorillonite composites was simulated by Kamal equation. Two reaction orders, m and n , and two rate constants, k_1 and k_2 were obtained. The overall reaction order, $m+n$, is in the range 2.4 ~3.0. The addition of the MMT to the epoxy resin decreases rate constants k_1 and k_2 , but the OMMT makes rate constants k_1 and k_2 complicated. The cure activation energy of the epoxy resin varies slightly by the addition of montmorillonite.

Keywords: Epoxy resin, Methyl tetrahydrophthalic anhydride, Montmorillonite, Cure kinetics