

聚苯醚型超支化环氧/E-51 的非模型固化动力学

吕健勇 孟 焱 何立凡 邱 藤 李效玉* 王海侨

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 分别采用 Friedman (FR) 法、Flynn – Wall – Ozawa (FWO) 法、Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) 法, 以及 Vyazovkin (VA) 高级非模型法, 对聚苯醚型超支化环氧 (EHPPO)/双酚 A 缩水甘油醚型环氧 (E-51) 体系的固化反应活化能和指前因子进行了计算, 并对计算结果进行了比较分析和研究。结果表明, FWO 法和 KAS 法的计算结果与 VA 法的计算结果比较接近, 能够较为准确地反应固化行为, 而 FR 法的结果偏差较大; 在 E-51 环氧中添加聚苯醚型超支化环氧后, 固化体系放热峰的峰值温度和反应活化能都有所下降, 表明添加聚苯醚型超支化环氧后可使固化反应更容易进行。

关键词: 超支化; 环氧; 杂化; 固化动力学; 活化能

中图分类号: O643.1

引 言

传统的环氧树脂作为一种综合性能优异的热固性树脂, 已广泛应用于涂料、粘合剂、电子电路封装和复合材料基体等领域^[1]。但是, 脆性大是环氧树脂最大的问题, 环氧材料固化后, 其耐冲击性和韧性方面的不足使得环氧材料的应用受到了一定的限制。因此, 在环氧树脂增韧技术方面, 已开展了一些研究工作^[2]。

近年来, 超支化聚合物增韧环氧树脂成为研究的热点之一。超支化聚合物具有高度支化的分子结构, 而且在分子外围带有大量官能团^[3]。端基为环氧基的超支化环氧与传统的环氧树脂具有良好的相容性, 并能参与固化反应, 起到化学改性的作用。大量研究表明, 将超支化环氧加入到传统的环氧树脂中能够提高固化物冲击强度^[4-5]。文献中用于增韧的超支化环氧多数都是柔顺型超支化环氧(如 Boltorn E1), 用这类超支化环氧增韧传统线型环氧树脂常导致环氧树脂的拉伸强度、玻璃化转变温度等性能的下降^[4]。

最近本课题组的研究表明, 添加具有刚性主链结构的超支化环氧, 如聚苯醚型超支化环氧, 可以固

化形成较高交联密度的三维网络结构, 在增韧的同时不影响环氧材料的拉伸强度和热性能^[6]。本文利用差示扫描量热仪对聚苯醚型超支化环氧/E-51 环氧与甲基纳迪克酸酐组成的固化体系的升温固化行为进行了研究, 探讨了添加聚苯醚型超支化环氧对环氧树脂体系固化过程的影响, 为固化工艺的优化提供了指导。

1 实验部分

1.1 原料

甲基纳迪克酸酐 (MNA), 纯度 99.8%, 意大利 Polynt 化学品公司; N,N-二甲基氨基吡啶 (NDMA), 纯度 99%, 百灵威科技有限公司; 双酚 A 缩水甘油醚型环氧 E-51, 工业级, 环氧值 0.53 mol/100 g, 岳阳树脂厂。

1.2 聚苯醚型超支化环氧 (EHPPO) 的合成

按照文献^[6], 通过 AB₂ 单体的自缩聚, 一步得到端基为酚羟基的超支化聚苯醚, 再利用环氧氯丙烷将其端基环氧化, 得到聚苯醚型超支化环氧 (EHPPO), 其分子结构式如图 1 所示。

1.3 固化体系的制备

室温下, 将一定量的 E-51 与等化学计量的固化剂 MNA 充分搅拌混合成均一相, 按 E-51 质量分数的 0.5% 加入促进剂 NDMA, 进一步搅拌均匀, 进行固化动力学研究。

将一定量的 EHPPO 和 E-51 混合, 加热到 60 ℃ 搅拌成均一相, 制备成 EHPPO 质量分数为 10% 的

收稿日期: 2012-08-27

基金项目: 北京市自然科学基金 (2092023); 国家自然科学基金 (51173012)

第一作者: 男, 1983 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

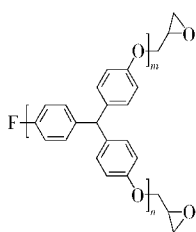


图1 EHPPPO的分子结构示意图

Fig.1 Structure of EHPPPO

杂化环氧,加入等化学计量的 MNA,并按杂化环氧质量分数的 0.5% 加入 NDMA,进一步搅拌均匀,进行固化动力学研究。

1.4 差示扫描量热(DSC)分析

采用 Mettler-Toledo 公司的 DSC1 型差示扫描量热仪,分别以 5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min 和 20 °C/min 的升温速率,将样品从 -40 °C 升温到 250 °C 进行升温固化研究。

1.5 非模型固化动力学(MFK)计算

固化反应速率与转化率、温度和时间有关,一般的动力学模型可以表示成如式(1)所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

其中, α 为转化率; t 为时间,s; $d\alpha/dt$ 为反应速率, s^{-1} ; A 为指前因子; E 为活化能,kJ/mol; T 为温度,K; R 为普适气体常数; $f(\alpha)$ 为反应速率方程。

以 Friedman (FR) 法^[7]、Flynn - Wall - Ozawa (FWO) 法^[8-9] 和 Kissinger - Akahira - Sunose (KAS) 法^[10] 为代表的 MFK,基本假设是转化率相同时,固化反应速率仅与温度有关,故又称等转化率法。对于升温固化,将 DSC 的升温速率 $\beta = dT/dt$ 引入式(1),就可以得到式(2)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

1.5.1 FR 法

FR 法属于等转化率微分法,对式(2)进行对数转化,就可以得到式(3)

$$\ln \frac{\beta d\alpha}{dT} = A' - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

其中, $A' = \ln A + \ln f(\alpha)$ (4)

通过对不同转化率时不同升温速率下的 $\ln(\beta d\alpha/dT)$ 和 $1/T$ 进行线性回归,就可以根据斜率计算出活化能 E 。

1.5.2 TWO 法

FWO 法和 KAS 法则属于等转化率积分法。式

(2) 的积分式可表示为

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad (5)$$

根据 Doyle 提出的积分近似解^[11],可以将 FWO 法表示为

$$\lg \beta = A' - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

其中, $A' = \lg \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315$ (7)

1.5.3 KAS 法

KAS 法也属于等转化率积分法,可以表示为

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = A' - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

其中, $A' = \lg \left(\frac{AR}{E} \right) - \lg f(\alpha)$ (9)

类似地,分别以 $\lg \beta$ 和 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 进行线性回归作图,就可以根据斜率计算出活化能 E 。

1.5.4 Vyazovkin 高级非模型(VA)法

Vyazovkin 提出的一种高级非模型(VA)法^[12],能够更精确地对实验数据进行分析。VA 法可以有效减少计算过程中的误差,从而得出可信度更高的活化能。这种方法同样以等转化率法为基础,假设 $f(\alpha)$ 与升温速率无关,转化率一定时, $f(\alpha)$ 是一个常数,定义温度积分

$$I[E(\alpha), T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp \left[\frac{-E(\alpha)}{RT(t)} \right] dt \quad (10)$$

在一定转化率下,对于不同的升温速率 β_i 有

$$\frac{A_\alpha \beta_1}{I(E_\alpha, T_{\alpha,1})} = \frac{A_\alpha \beta_2}{I(E_\alpha, T_{\alpha,2})} = \dots = \frac{A_\alpha \beta_n}{I(E_\alpha, T_{\alpha,n})} \quad (11)$$

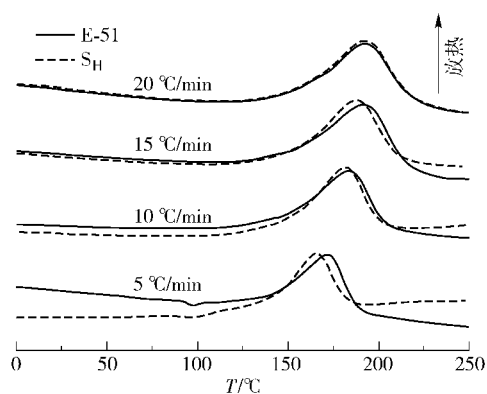
消去 A_α ,式(11)可以转化为式(12)

$$\Phi(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E(\alpha), T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E(\alpha), T_{\alpha,j}) \beta_i} \quad (12)$$

将实验数据 $T_{\alpha,i}$ 、 β_i 代入,在式(12)取得最小值时,就可以确定反应的活化能。本文采用 DSC 仪器附带的由 Mettler Toledo 公司开发的 STARe 计算软件按照 VA 法进行数据处理,得到活化能与转化率的关系。

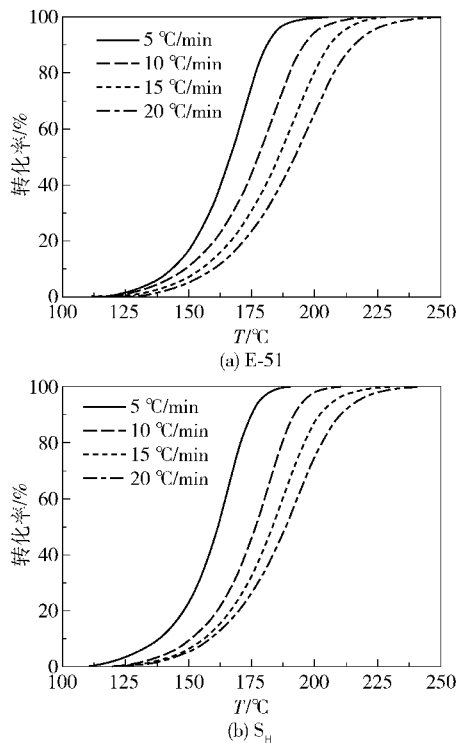
2 结果与讨论

将含 EHPPPO 质量分数为 10% 的杂化环氧记为 S_H 。图 2 是纯 E-51 和 S_H 在不同升温速率下的固化曲线。可以看到,在不同升温速率下, S_H 的固化放热峰值温度比纯 E-51 的固化放热峰值温度均有所降低。

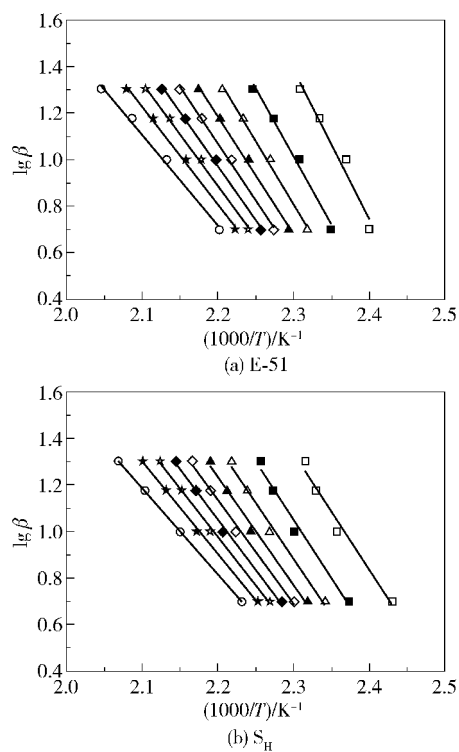
图2 E-51 和 S_H 在不同升温速率下的 DSC 固化曲线Fig.2 DSC curing curves of E-51 and S_H at different heating rate

环氧基团的反应活性,与其所连接的分子链结构有关,和 E-51 类似,EHPPO 中的端环氧基与苯环相连,另外,分子内还带有更大量的醚键,这些都有利于提高环氧基的反应活性^[13];另一方面,添加的 EHPPO 是由端酚羟基的超支化聚苯醚通过环氧化反应得到的,有可能存在少量未反应的羟基,这些羟基可以催化环氧和各种固化剂(包括胺类和酸酐)的开环反应,导致环氧基的表现活性增大,并使反应放热峰值温度降低。

根据图 2 中 E-51 和 S_H 的固化曲线,可以得到不同升温速率下转化率与温度的关系,如图 3 所示。

图3 E-51 和 S_H 的转化率-温度关系曲线Fig.3 Plots of conversion against temperature for E-51 and S_H

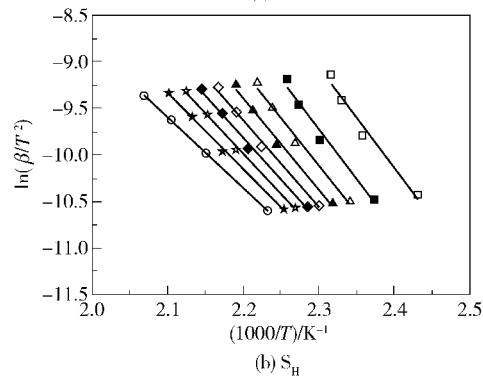
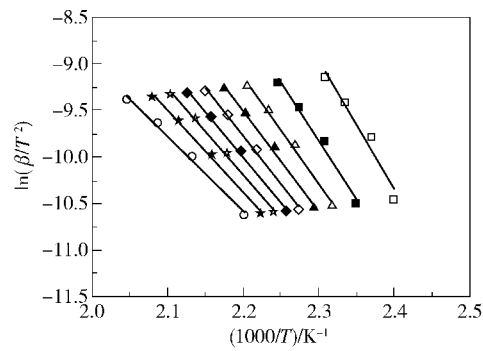
分别使用 FWO、KAS 和 FR 3 种动力学方程对不同升温速率下转化率与温度数据进行处理,就可以拟合计算出描述 E-51 和 S_H 体系升温固化行为的动力学参数。由于在低转化率和高转化率时,存在较大的计算误差,所以,文中选择转化率介于 10% ~ 90% 的数据进行分析。图 4 为采用 FWO 法对实验数据拟合计算,并以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 线性回归后得到的不同转化率下升温速率与温度的关系图。类似地,采用 KAS 法和 FR 法拟合可以分别得到 $\ln(\beta/T^2) - 1/T$ 和 $\lg\beta - 1/T$ 在不同转化率下的关系图,分别如图 5 和图 6 所示。



□—10%; ■—20%; △—30%; ▲—40%; ◇—50%;
◆—60%; ☆—70%; ★—80%; ○—90%

图4 FWO 法拟合的 E-51 和 S_H 在不同转化率下升温速率与温度关系图Fig.4 FWO plot of the relationship between heating rate and temperature at different conversion levels of E-51, S_H

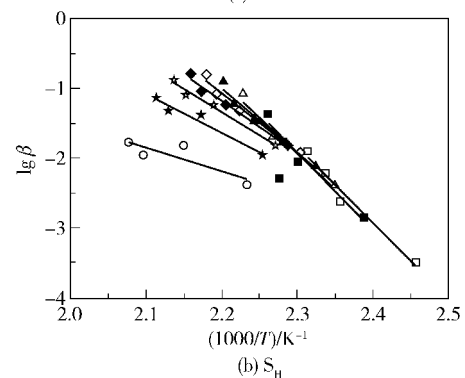
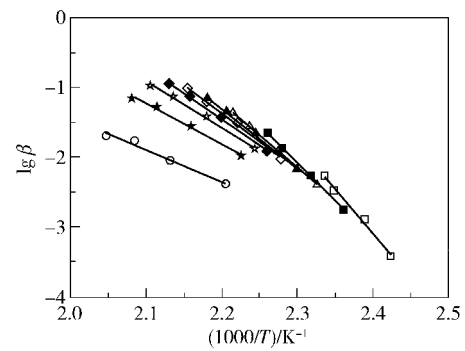
可以看出,由 FWO 法和 KAS 法线性回归得到的直线均具有近似相同的斜率。而由 FR 法得到的直线斜率相差较大。根据直线斜率可以计算出不同转化率下的活化能(E),根据直线截距可以计算出不同转化率下相应的 A' 。按照 3 种动力学方法计算的 E-51 和 S_H 体系的固化动力学参数分别如表 1 和表 2 所示。



□—10%；■—20%；△—30%；▲—40%；◇—50%；
◆—60%；☆—70%；★—80%；○—90%

图 5 KAS 法拟合的 E-51 和 S_H 在不同转化率下升温速率与温度关系图

Fig. 5 KAS plot of the relationship between heating rate and temperature at different conversion levels of E-51 and S_H



□—10%；■—20%；△—30%；▲—40%；◇—50%；
◆—60%；☆—70%；★—80%；○—90%

图 6 FR 法拟合的 E-51 和 S_H 在不同转化率下升温速率与温度关系图

Fig. 6 FR plot of the relationship between heating rate and temperature at different conversion levels of E-51 and S_H

表 1 E-51 体系的固化动力学参数

Table 1 Curing kinetics parameters for the E-51 system

$\alpha / \%$	$E^a) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^a)$	$R^{2a)}$	$E^b) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^b)$	$R^{2b)}$	$E^c) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^c)$	$R^{2c)}$
10	116.89	16.15	0.948	115.85	23.09	0.942	106.21	27.57	0.988
20	106.12	14.42	0.981	104.35	19.04	0.979	89.54	22.69	0.999
30	98.11	13.20	0.991	95.82	16.22	0.989	76.91	19.13	0.999
40	92.32	12.34	0.994	89.65	14.22	0.993	71.66	17.66	0.997
50	88.48	11.76	0.995	85.53	12.85	0.994	67.35	16.45	0.996
60	84.32	11.16	0.995	81.07	11.45	0.994	61.61	14.85	0.996
70	80.70	10.64	0.995	77.21	10.24	0.994	55.02	12.98	0.994
80	76.58	10.06	0.995	72.80	8.89	0.994	48.38	10.99	0.987
90	70.94	9.29	0.992	66.77	7.087	0.989	37.85	7.67	0.969

a—FWO 法；b—KAS 法；c—FR 法

将 FWO 法、KAS 法和 FR 法得到的活化能对转化率作图,并与由 VA 法得到的结果进行比较,如图 7 所示。可以看出,由 FR 法得到的结果与其他 3 种方法相比,有较大的偏差。由 FWO 法和 KAS 法拟

合的结果与由软件计算得到的曲线结果和变化趋势基本吻合。原因是 FR 法采用的是等转化率微分法,另外 3 种方法采用的则是等转化率积分法,相对而言,微分法在对数据的处理过程中更容易产生较

表2 S_H 体系的固化动力学参数
Table 2 Curing kinetics parameters for S_H

$\alpha / \%$	$E^a) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^a)$	$R^{2a)}$	$E^b) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^b)$	$R^{2b)}$	$E^c) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A'^c)$	$R^{2c)}$
10	91.81	12.94	0.965	89.55	15.71	0.96	89.84	23.02	0.960
20	91.74	12.64	0.972	89.30	14.98	0.968	92.05	23.55	0.955
30	87.73	11.97	0.984	84.97	13.39	0.981	84.39	21.42	0.955
40	84.35	11.43	0.988	81.34	12.13	0.986	76.73	19.31	0.958
50	81.16	10.94	0.991	77.91	10.99	0.989	69.76	17.39	0.961
60	78.21	10.50	0.994	74.75	9.96	0.993	62.50	15.37	0.967
70	75.54	10.11	0.996	71.87	9.03	0.996	55.22	13.27	0.976
80	72.20	9.63	0.998	68.29	7.91	0.998	45.62	10.44	0.932
90	67.33	8.96	1.000	63.08	6.34	1.000	28.28	5.30	0.610

a—FWO 法; b—KAS 法; c—FR 法

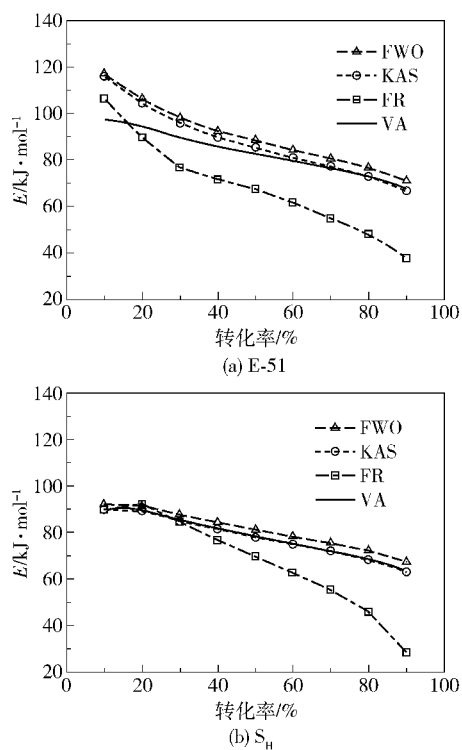


图7 E-51 和 S_H 固化反应活化能与转化率的关系曲线

Fig. 7 Plots of activation energy against conversion of E-51 and S_H

大误差。

对比图7(a)和(b)以及表1和表2可知,与纯E-51体系相比,添加EHPPO的杂化环氧体系在同样转化率时具有更低活化能。活化能的降低,表明固化反应更容易进行,这与固化放热峰值温度的变化是一致的,同样可能是由于EHPPO较高的反应活

性和体系中少量羟基的催化作用而引起的。

此外,对于杂化环氧固化体系和纯E-51固化体系,其活化能都随转化率的增大而逐渐减小,这与酸酐体系的固化机理有关。首先,酸酐在体系中少量羟基的催化作用下^[14],生成单酯和羧基,羧基再与环氧基开环固化,而每一个环氧基开环又会生成一个新的羟基。随着固化反应的进行,体系中不断生成新的羟基,对固化反应的催化作用越来越显著,因此体现为反应的表现活性增大,活化能也就相应的减小了。

3 结论

(1) 采用等转化率积分法的FWO法和KAS法计算得到的固化动力学参数与VA法的计算结果能够较好地吻合,而采用等转化率微分法的FR法得到的固化动力学参数与VA法的计算结果有较大的偏差。

(2) 在E-51中添加聚苯醚型超支化环氧后,固化放热峰值温度和纯E-51相比略有下降,由不同方法计算得到的固化反应活化能也有所降低,杂化环氧体系的固化反应更容易进行。

参考文献:

- [1] Mark H F. Encyclopedia of polymer science and technology [M]. 3rd Ed. Michigan, US: John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [2] 杨卫朋, 艾静, 王青松. 环氧树脂的增韧改性研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25: 394-397.
Yang W P, Ai J, Wang Q S. Modification of epoxy toughening [J]. Materials Review, 2011, 25: 394-397.

- (in Chinese)
- [3] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications [J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 183–275.
- [4] Varley R J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives [J]. Polymer International, 2004, 53: 78–84.
- [5] Blanco I, Cicala G, Lo Faro C, et al. Thermomechanical and morphological properties of epoxy resins modified with functionalized hyperbranched polyester [J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 1502–1511.
- [6] Lu J Y, Meng Y, He L F, et al. Novel epoxidized hyperbranched poly(phenylene oxide): synthesis and application as a modifier for diglycidyl ether of bisphenol A [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1): 907–914.
- [7] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, 6(1): 183–195.
- [8] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [9] Flynn J H, Wall L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards: A. Physica and Chemistry, 1966, 70A(6): 487–523.
- [10] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation [J]. Thermochimica Acta, 2012, 540: 1–6.
- [11] Ramis X, Salla J M. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35: 371–388.
- [12] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconventional method to account for variation in the activation energy [J]. Journal of Computational Chemistry, 2001, 22(2): 178–183.
- [13] Mezzenga R, Boogh L, Månson J A E, et al. Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy—Amine Groups [J]. Macromolecules, 2000, 33: 4373–4379.
- [14] Mauri A N, Riccardi C C. The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy—anhydride system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2342–2349.

Model-free curing kinetics of epoxidized hyperbranched poly(phenylene oxide)/E-51 hybrid

LU JianYong MENG Yan HE LiFan QIU Teng LI XiaoYu WANG HaiQiao

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The non-isothermal curing process of an epoxidized hyperbranched poly(phenylene oxide)/diglycidyl ether of bisphenol A (EHPPPO/DGEBA) hybrid has been studied. The reaction activation energy and pre-exponential factor were calculated by the Friedman (FR), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) methods and the advanced model-free kinetics method of Vyazovkin (VA). The activation energies calculated using the FWO and KAS methods agreed with that given by the VA method. In contrast, the activation energy obtained using the FR method differed from that given by the VA method. Furthermore, addition of EHPPPO to DGEBA decreases the peak temperature of the curing process and the activation energy, which indicates that the addition of EHPPPO makes the curing process easier to accomplish.

Key words: hyperbranched; epoxy; hybrid; curing kinetics; activation energy