

引用格式:杨威,张卓,颜丙越,等. 环氧树脂固化动力学及促进剂用量对体系的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(1):75-80.

YANG Wei, ZHANG Zhuo, YAN BingYue, et al. Kinetics of epoxy resin curing and the effects of varying the amount of accelerator[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(1):75-80.

# 环氧树脂固化动力学及促进剂用量对体系的影响

杨威<sup>1</sup> 张卓<sup>1</sup> 颜丙越<sup>1</sup> 宋禹泉<sup>2</sup> 张均<sup>2</sup> 张翀<sup>1</sup> 姚明<sup>2</sup> 姜志国<sup>2\*</sup>

(1. 全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室, 北京 102211;

2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**采用差示扫描量热法(DSC)对高压绝缘拉杆用环氧树脂体系进行固化动力学研究,得到了相应的动力学方程。探究了促进剂用量对树脂体系固化动力学参数的影响,结果表明:随着促进剂用量的提高,体系的固化温度整体呈现逐渐降低的趋势,活化能逐渐减小。当促进剂用量(质量分数)为0.5%时,固化后产物 $T_g$ 达到最高值106.3℃。

**关键词:**环氧树脂; 差示扫描量热法; 固化动力学; 绝缘拉杆

**中图分类号:** TQ323.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.01.012

## 引言

电力负荷需求的持续增长及先进输电技术的快速发展对高性能绝缘材料及器件制备技术提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。高压绝缘拉杆作为高压开关设备的关键绝缘件,要求其具有优异的机械力学性能、热性能及电气绝缘特性,而环氧材料作为高压绝缘拉杆的主绝缘材料,其材料性能和工艺特性是影响高压绝缘拉杆力学性能和绝缘性能的关键因素。

环氧树脂固化工艺的确定对高压绝缘拉杆的制造成型过程具有重要的指导意义。目前,热分析法是研究树脂固化过程最重要的手段之一,通过测定固化过程中的热效应,建立固化动力学模型,可在理论上预测固化反应的进程<sup>[2]</sup>,并可通过动力学参数的计算进一步优化固化工艺<sup>[3-6]</sup>。

本文采用非等温差示扫描量热法(DSC)对双酚A型环氧树脂体系进行固化动力行为研究,采用Kissinger法及Crane法<sup>[7]</sup>对固化动力学参数进行分析,得到了固化动力学活化能( $\Delta E$ )、指前因子( $A$ )

和反应级数( $n$ ),并进一步建立了反应动力学方程,研究了促进剂的加入对体系固化动力行为的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料体系

双酚A型环氧树脂 EP1803,天津科丰高新技术有限公司;甲基四氢邻苯二甲酸酐,工业级,北京北化工程技术有限公司;二甲基苄胺,工业级,亨斯迈先进化工材料有限公司。

### 1.2 样品制备

将环氧树脂、固化剂与促进剂在烧杯中用玻璃棒搅拌均匀,然后装入可密封的聚乙烯样品瓶中,密封保存于-20℃冰柜中备用。其中,树脂与固化剂质量比为100:85,促进剂用量(相对于树脂的质量分数)为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9%,对应样品编号为E-1、E-3、E-5、E-7、E-9。

### 1.3 测试表征

采用美国TA公司TAQ100型差示扫描量热仪,分别在5、10、15、20℃/min的升温速率下对样品进行DSC扫描, $N_2$ 气氛,温度范围25~300℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 E-5 固化动力学分析

#### 2.1.1 DSC 曲线

为研究不同促进剂用量对体系固化动力学的影

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 国家电网有限公司总部科技项目(5455DW180001)

第一作者: 男,1986年生,硕士,工程师

\* 通信联系人

E-mail: jiangking@vip.sina.com

响,以 E-5 样品为例,对其 DSC 结果进行分析。

不同升温速率下,E-5 样品 DSC 曲线如图 1 所示。可以看出,DSC 曲线放热峰明显,且随着升温速率的增大,放热峰向高温偏移,同时面积逐渐增大。这是由于升温速率增大,反应放出的热量在更短的时间内释放,即反应热集中释放<sup>[2]</sup>。

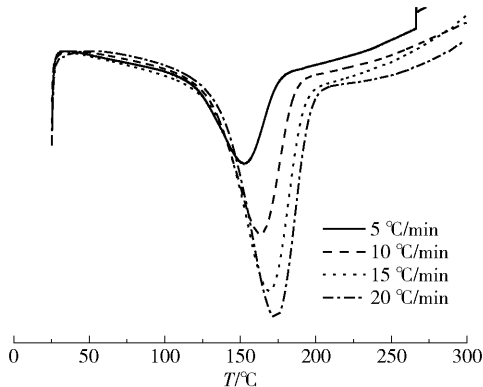


图 1 E-5 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves for E-5 with different heating rates

根据图 1 所示 DSC 曲线,可以得到不同升温速率( $\beta$ )下的峰始温度( $T_i$ )、峰值温度( $T_p$ )、峰终温度( $T_f$ )与反应热( $\Delta H$ ),详见表 1。 $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$ 分别为固化过程中的凝胶温度、固化温度和后处理温度。

表 1 不同升温速率下 E-5 的 DSC 扫描结果

Table 1 DSC data for E-5 with different heating rates

升温速率 $\beta$ ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	峰值温度 $T_p/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H$ / ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ )	峰始温度 $T_i/^{\circ}\text{C}$	峰终温度 $T_f/^{\circ}\text{C}$
5	152.49	527.35	77.03	187.04
10	163.93	398.30	87.16	199.92
15	169.06	364.73	98.87	206.28
20	173.24	294.68	103.75	210.92

由表 1 可以看出,升温速率越快,峰始、峰值及峰终温度越高,这是由于升温越快,环氧树脂在固化过程中自身的热惯性越强<sup>[8]</sup>。此外,反应热随着升温速率的提高而降低,这是由于升温越快,反应进行得越激烈,环氧树脂体系快速交联固化,从而使得未反应链段难以继续参与反应,反应程度下降,导致反应热下降。

### 2.1.2 特征温度

在实际生产过程中,环氧树脂固化一般是在恒定温度下进行。为消除升温速率对反应热的影响,以  $T_p$  对  $\beta$  作图,如图 2 所示,将线性拟合后所得的直线方程分别外推至  $\beta = 0$ ,得  $T_i = 68.74^{\circ}\text{C}$ ,  $T_p =$

$147.84^{\circ}\text{C}$ ,  $T_f = 181.90^{\circ}\text{C}$ 。在实际生产中由于热积累的影响,实际固化温度可以略低于  $147.8^{\circ}\text{C}$ ,如  $140^{\circ}\text{C}$ 。

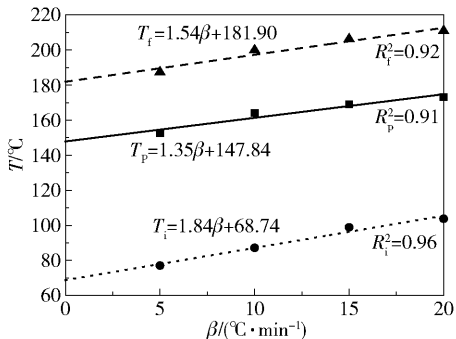


图 2 特征温度线性拟合外推直线

Fig. 2 Linear fitting of the extrapolated feature temperature

### 2.1.3 动力学方程的建立

固化反应的活化能一般是随着反应的进行逐渐增大的,采用 Kissinger 法进行动力学分析,所得结果即为整个体系的表现活化能<sup>[9]</sup>。

Kissinger 方程如公式(1)所示

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{RT_p} \quad (1)$$

按照 Kissinger 方程进行不同升温速率下的 DSC 测试,由表 1 中的数据绘制  $\ln \frac{\beta}{T_p^2} \sim \frac{1}{T_p}$  曲线,如图 3 所示,斜率即为  $-E_k/R$ ,截距为  $\ln(AR/E_k)$ ,利用回归计算就可以得到活化能  $E_k$  和指前因子  $A$ 。

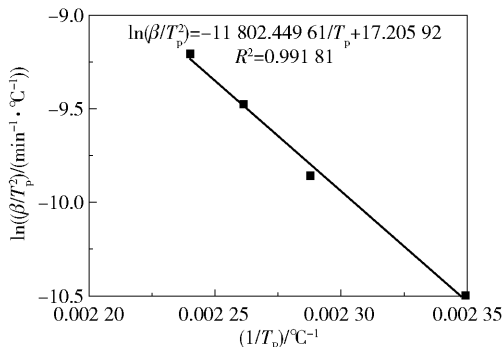


图 3 Kissinger 方程拟合曲线

Fig. 3 Fitting of the experimental data using the Kissinger equation

采用 Crane 方法来确定反应级数  $n$ ,Crane 方程如公式(2)所示

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

由表 1 中的数据绘制  $\ln\beta \sim 1/T_p$  曲线(图 4),斜率即为  $-E_k/(nR)$ 。把通过 Kissinger 方程(式(1))得到的  $E_k$  代入,即可得到  $n$ 。

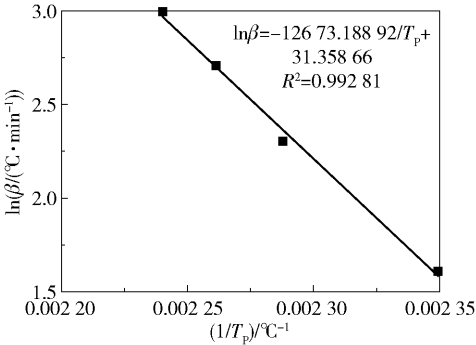


图 4 Crane 方程拟合曲线

Fig.4 Fitting of the experimental data using the Crane equation

由图 3 和图 4 可知,两条曲线都具有很好的线性关系,所得 E-5 样品固化动力学参数如表 2 所示。

将动力学参数代入  $n$  级反应动力学模型式(3),可得 E-5 样品的固化动力学方程如式(4)所示。

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

(3)

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.50 \times 10^{11} (1 - \alpha)^{0.94} e^{-\frac{99\,140}{8.3147T}}$$

(4)

表 2 E-5 固化动力学参数

Table 2 Curing kinetic parameters for E-5		
活化能 $E_k/(kJ \cdot mol^{-1})$	指前因子 $A$	反应级数 $n$
99.14	$3.50 \times 10^{11}$	0.94

将式(4)进行积分处理得到转化率与时间及温度的关系式,如式(5)

$$\alpha(t) = 1 - (1 - 2.07 \times 10^{10} e^{-\frac{99\,140}{8.3147T}} t)^{16.93}$$

(5)

由表 2 可知,该体系表观活化能不高,反应可以在较低温度条件下进行,反应级数接近 1,反应热可集中释放。根据所得动力学方程可以看出,固化温度越高,或固化时间越长,转化率越高。将固化温度 140 ℃(即 413.15 K)代入式(5)可以得出,体系在 60 min 转化率达到 99.9%。

2.2 促进剂用量对固化动力学的影响

参照 E-5 固化动力学方程建立的过程,对 E-1、E-3、E-7 和 E-9 进行分析并建立动力学模型。图 5 所示为不同促进剂用量、不同升温速率条

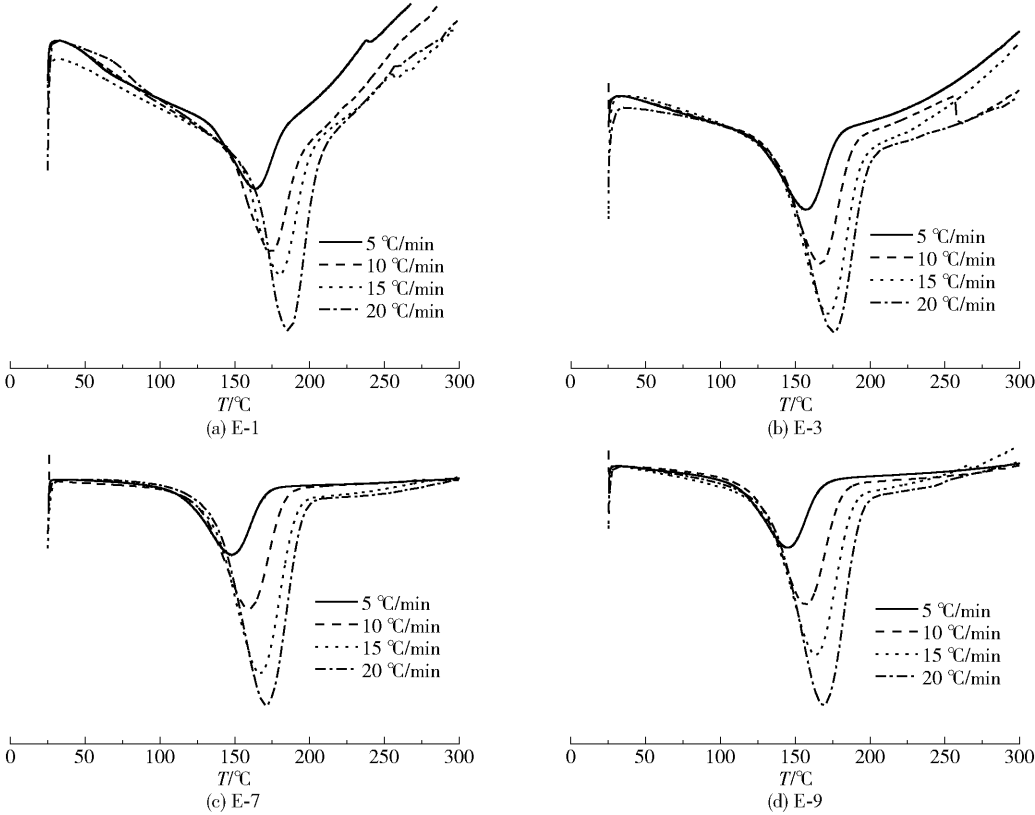


图 5 不同升温速率下 E-1、E-3、E-7、E-9 固化的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves for the curing reactions of E-1、E-3、E-7 and E-9 with different heating rates

件下,样品 DSC 曲线;图 6 为由外推法得到的特征温度,根据图 6 将相应回归直线方程统计于表 3,并将 5 组样品的特征温度总结于表 4。

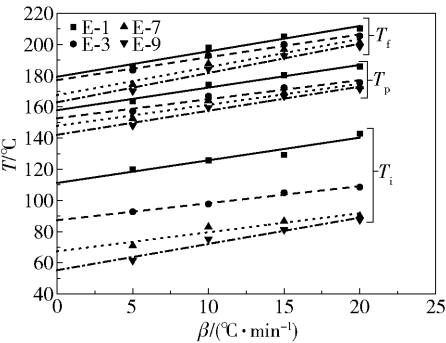


图 6 E-1、E-3、E-7、E-9 固化过程特征温度线性拟合外推直线

Fig. 6 Linear fitting of the extrapolated feature temperatures for E-1、E-3、E-7、E-9

表 3 样品的拟合方程与拟合度

Table 3 Fitting equation and fits

样品	$T_i$	$R_i^2$	$T_p$	$R_p^2$	$T_f$	$R_f^2$
E-1	$1.45\beta + 111.2$	0.88	$1.45\beta + 157.9$	0.96	$1.63\beta + 179.3$	0.94
E-3	$1.09\beta + 87.3$	0.98	$1.22\beta + 152.7$	0.92	$1.46\beta + 177.2$	0.98
E-7	$1.22\beta + 67.4$	0.84	$1.35\beta + 147.8$	0.91	$1.80\beta + 167.5$	0.93
E-9	$1.68\beta + 55.3$	0.93	$1.54\beta + 142.1$	0.94	$1.88\beta + 163.0$	0.94

表 4 样品的特征温度

样品	凝胶温度 $T_i/^\circ\text{C}$	固化温度 $T_p/^\circ\text{C}$	后处理温度 $T_f/^\circ\text{C}$
E-1	111.2	157.9	179.3
E-3	87.3	152.7	177.2
E-5	68.7	147.8	181.9
E-7	67.4	147.8	167.5
E-9	55.3	142.1	163.0

从图 6 可以看出,对于同一样品,升温速率越大,特征温度越高,与 2.1.1 节中得到的结论一致;另外,对于不同样品,促进剂用量对固化体系的特征温度影响明显。随着促进剂用量的增加,从 E-1 到 E-9 样品体系特征温度逐渐降低,其原因是促进剂的加入起到催化剂的作用,增大了分子间的有效碰撞概率,使体系更易交联固化,导致固化所需温度降低即特征温度降低<sup>[2]</sup>。

按照 2.1.3 节所述过程对 E-1、E-3、E-7、E-9 样品进行数据处理,得到促进剂用量对体系固化动力学参数的影响如表 5 所示。可以看出,对于不同样品固化反应级数均为 0.94,接近一级反应,即促进剂用量不同对体系反应级数无明显影响。体系的表观活化能随促进剂用量的增加表现出先升高后降低的趋势,表明适量促进剂的加入可降低环氧体系的活化能。

表 5 促进剂用量对固化动力学参数的影响

Table 5 Curing kinetic parameters with different accelerator contents

样品	促进剂用量/%	活化能 $E_k/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	指前因子 $A$	反应级数 $n$
E-1	0.1	98.92	$1.54 \times 10^{11}$	0.94
E-3	0.3	112.31	$1.26 \times 10^{13}$	0.94
E-5	0.5	99.14	$3.50 \times 10^{11}$	0.94
E-7	0.7	85.86	$8.74 \times 10^9$	0.94
E-9	0.9	84.86	$7.58 \times 10^9$	0.94

2.3 促进剂用量的确定

对于本文所选用的树脂体系,将所得动力学方程积分可得恒定温度下转化率与时间的关系方程。140 ℃时转化率随时间的关系如图 7 所示,可以看出,在相同的反应时间内,转化率随促进剂用量的增加而增大,同时固化速率(曲线上直线部分的斜率)随促进剂用量的增加也呈逐渐增大的趋势。5 组样品固化完全(达到理论转化率 99.9%)的时间如表 6 所示。

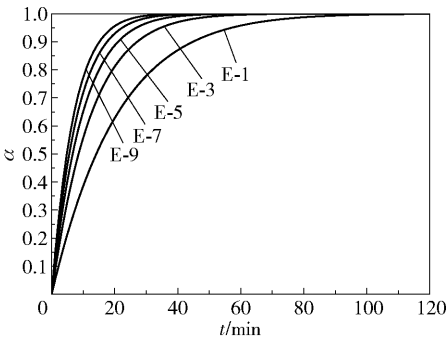


图 7 140 ℃时 E-1、E-3、E-5、E-7、E-9 的转化率时间曲线

Fig. 7 Conversion rate-time curves of E-1, E-3, E-5, E-7, E-9 at 140 ℃

从表 6 可以看出,促进剂的加入显著缩短了固化时间。促进剂用量越多,体系的活性越高,使得分子间碰撞几率升高,反应速率越大,所需固化时间越

短。另外,对于环氧/酸酐固化体系,通常需长时间的高温固化,导致树脂发黄<sup>[10]</sup>。因此,促进剂的加入能够缩短固化时间,缓解产物的黄变。但促进剂用量过高时,体系快速交联固化使得未反应链段难以继续参与反应,反应程度随之下降,进而影响后期产品的性能。为了确定最佳的促进剂用量,将 E-1、E-3、E-5、E-7、E-9 样品在 140 ℃ 条件下固化 3 h,并测定其 DSC 曲线如图 8 所示。

表 6 样品 140 ℃ 时转化率达到 99.9% 所需固化时间  
Table 6 Curing times required for each sample to reach 99.9% conversion at 140 ℃

样品	固化时间/min
E-1	117
E-3	72
E-5	55
E-7	46
E-9	39

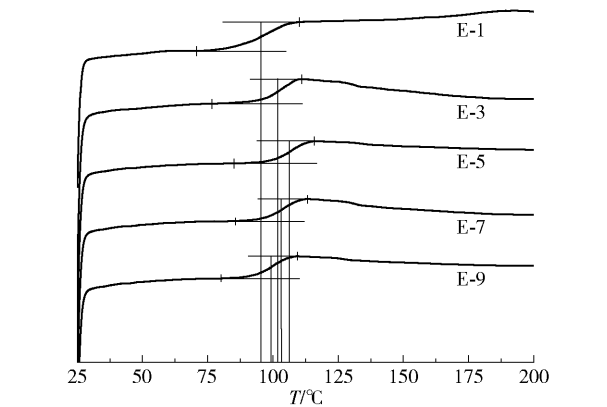


图 8 固化完成后样品 DSC 扫描曲线  
Fig. 8 DSC curves for cured samples

从图 8 可以看出,随着促进剂用量增加,体系玻璃化转变温度  $T_g$  先升高再下降。这是由于促进剂用量增加直接导致体系快速交联固化,交联点密度升高,分子链运动困难,宏观表现为  $T_g$  上升;当促进剂用量达到 0.5% 时,玻璃化转变温度达到最大值 106.3 ℃;继续增加促进剂用量,固化反应进行得更激烈,局部快速交联固化,体系黏度大幅上升,反应过程过早地由动力学控制向扩散控制转变,剩余链段难以反应,固化不完全,宏观表现为  $T_g$  下降。综上,最终确定促进剂二甲基苄胺用量为 0.5%。

3 结论

(1)采用非等温 DSC 法对不同促进剂含量的环氧树脂固化体系的反应动力学进行研究,得到了反

应活化能、指前因子、反应级数及动力学模型。对于不同的催化剂用量,环氧树脂体系的反应级数均为 0.94;随着促进剂用量的增大,活化能由 118.92 kJ/mol 降低至 84.86 kJ/mol,体系的固化温度由 157.9 ℃ 降低至 142.1 ℃。  
(2)在 140 ℃/3 h 条件下固化 5 组样品,当促进剂用量为 0.5% 时,固化后产物的  $T_g$  达到最高值 106.3 ℃。

参考文献:

[1] 刘鹏,金海云,石惠承,等. 特高压直流套管用环氧树脂/皱纹纸复合绝缘体系介电性能的研究[J]. 高压电器, 2009, 45(5): 6-8.  
LIU P, JIN H Y, SHI H C, et al. Investigation on dielectric properties of epoxy/crepe paper composites for ultra-high voltage DC bushing[J]. High Voltage Apparatus, 2009, 45(5): 6-8. (in Chinese)  
[2] 赵波,李敬玮,鲁一晖. 环氧树脂修补材料固化行为研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2009, 7(4): 307-310.  
ZHAO B, LI J W, LU Y H. Study on curing properties of epoxy resin adhesive repairing materials[J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2009, 7(4): 307-310. (in Chinese)  
[3] MESOGITIS T S, SKORDOS A A, LONG A C. Stochastic simulation of the influence of cure kinetics uncertainty on composites cure[J]. Composites Science and Technology, 2015, 110: 145-151.  
[4] HWANG S S, PARK S Y, KWON G C, et al. Cure kinetics and viscosity modeling for the optimization of cure cycles in a vacuum-bag-only prepreg process[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 99(9-12): 2743-2753.  
[5] KARKANAS P I, PARTRIDGE I K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. II. Network formation and chemoviscosity modeling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(10): 2178-2188.  
[6] 李恒,王德海,钱夏庆,等. 环氧树脂固化动力学的研究及应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(4): 43-50.  
LI H, WANG D H, QIAN X Q, et al. Research of epoxy resin curing kinetics and its application[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(4): 43-50. (in Chinese)  
[7] 黄川,杨洪涛,李翔宇,等. 基辛格方程的研究与发展[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 26-30.



- HUANG C, YANG H T, LI X Y, et al. Research and development of Kissinger equation[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(1): 26–30. (in Chinese)
- [8] 盛江峰, 陈雁芳, 琚小双, 等. 非等温 DSC 法研究环氧树脂固化反应动力学过程[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(6): 9–12.
- SHENG J F, CHEN Y F, JU X S, et al. Curing reaction kinetics process of epoxy resin investigated by non-isothermal DSC method[J]. China Adhesives, 2013, 22(6): 9–12. (in Chinese)
- [9] 黄超, 葛震, 赵本波, 等. DMP-30 对环氧/马来酸酐固化行为的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1): 197–204.
- HUANG C, GE Z, ZHAO B B, et al. Effects of DMP-30 on curing behavior of epoxy resin/maleicanhydride systems[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(1): 197–204. (in Chinese)
- [10] 林益军, 朱祖钊, 全春生, 等. 固化促进剂对环氧树脂固化物性能的影响[J]. 热固性树脂, 2011, 26(4): 22–25.
- LIN Y J, ZHU Z Z, QUAN C S, et al. Effect of curing promoter on the properties of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(4): 22–25. (in Chinese)

## Kinetics of epoxy resin curing and the effects of varying the amount of accelerator

YANG Wei<sup>1</sup> ZHANG Zhuo<sup>1</sup> YAN BingYue<sup>1</sup> SONG YuQuan<sup>2</sup>  
ZHANG Jun<sup>2</sup> ZHANG Chong<sup>1</sup> YAO Ming<sup>2</sup> JIANG ZhiGuo<sup>2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co. Ltd., Beijing 102211;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The kinetics of the curing of epoxy resin for use in insulated tension poles has been studied by differential scanning calorimetry. The effects of varying the amount of accelerator on the kinetic parameters of the curing system were investigated. The results showed that the curing temperature decreased with increasing amount of accelerator, and the activation energy also decreased gradually. When the amount of the accelerator was 0.5wt%, the  $T_g$  value of the cured product was 106.3 °C.

**Key words:** epoxy resin; differential scanning calorimetry; curing kinetics; insulated tension pole

(责任编辑:吴万玲)