

研究简报

热致性液晶聚合物的种类对液晶/环氧树脂
共混物固化反应动力学的影响^{*}韦 春^{1,2}

(1. 有色金属材料及其加工新技术省部共建教育部重点实验室, 桂林 541004;

2. 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

摘要: 采用等温 DSC 固化动力学研究方法, 用自催化动力学模型对反应型热致性液晶聚合物/环氧树脂共混体系进行研究。结果表明, EP/DDS 未改性体系, 在 $\alpha < 40\%$ 范围遵循自催化反应机理; EP/DDS/LCPU 共混改性体系, 在 $\alpha < 60\%$ 范围遵循自催化动力学反应机理, 而且自催化反应速率和非催化反应速率均大于未改性体系, 表明反应型热致性液晶聚合物的活性基团对固化反应起到了催化促进作用; EP/DDS/PHBHT 共混改性体系能够较好符合 n 级反应机理, 固化反应的活化能较大, 说明没有反应基团的液晶聚合物(PHBHT)对固化反应无明显促进作用。

关键词: 热致性液晶聚合物; 环氧树脂; 固化动力学

人们对环氧树脂的固化早已进行了大量的研究, 其目的是为了找到固化动力学与交联聚合物的结构与物理性能之间的关系。至今为止, 人们在研究环氧树脂在固化过程中所发生的化学反应的性质方面做出了很大的努力^[1], 同时, 为了定量评价环氧树脂固化的化学工艺过程, 模拟在固化过程转化率的变化, 人们研究并提出了有关的数学模型, 这些模型主要包括两类: (1) 纯粹的唯象模型; (2) 建立在实际固化机理和固化反应样品的浓度分布基础上的模型。但是, 由于环氧树脂在固化过程中伴随着许多反应发生, 同时随着固化反应由化学动力学控制进展到扩散动力学控制, 会出现凝胶、玻璃化现象, 因此使得环氧树脂的固化反应十分复杂, 至今为止没有一个普遍的模型能够适用于所有环氧树脂的固化^[2]。

自上世纪 90 年代以来, 利用热致性液晶增韧环氧树脂已经引起人们的关注, 特别是利用热致性液晶聚合物(TLCP)增韧环氧树脂, 既显著地提高了环氧树脂的韧性, 又同时改善了环氧树脂的强度和耐热性, 被认为是今后用于环氧树脂增强增韧最有希望的方法之一, 其特点是既融合了液晶的有序性又保留了环氧树脂网络交联的特点, 是实现环氧树脂高性能化的重要途径之一, 特别是适合于多官能团的环氧树脂以及对环氧树脂的特性要求较高的航空航天、电子封装等领域。

尽管在环氧树脂固化动力学方面的研究已经为数不少, 但尚未见到有关环氧树脂/热致性液晶共混物固化动力学、固化反应机理的详细报道。大多数对环氧树脂/热致性液晶共混物的研究主要集中在对它们的性能及材料形态方面, 特别是对于环氧树脂/反应型液晶共混物的固化动力学研究更少, 这无疑对获得高性能的环氧树脂/液晶复合材料是十分不利的。

本文通过采用等温 DSC 方法, 研究了热致性液晶种类对环氧树脂固化反应转化率、固化反应速率, 反应的活化能、反应速率常数和反应级数的影响, 提出了共混体系的固化反应机理, 为制备环氧/液晶共混

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50473060);

作者简介: 韦春, 女, 1959—, 教授, 高分子化学与物理专业, 理学博士, 从事高分子液晶方面的研究, 发表论文 40 余篇。Tel: 13978328460 E-mail: glweichun@tom.com

物提供了理论依据。

1 固化动力学理论背景

1.1 DSC 方法

DSC 分析方法假设: 对于一个固化反应, 反应放出的热(dH/dt) 与固化反应的转化率(α) 成正比。实践证明, 该假设是合理的, 由此可以通过下式得到固化反应的转化率:

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_0 \quad (1)$$

$$d\alpha/dt = (dH/dt) \cdot (1/\Delta H_0) \quad (2)$$

式中, ΔH_t 为 t 时间的固化反应热, ΔH_0 为总的固化反应热, dH/dt 为热流速率, 因此, 固化反应速率($d\alpha/dt$) 可以用以下函数表达:

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (3)$$

$f(\alpha)$ 为 α 的函数(代表某种反应机理), $k(T)$ 为反应速率常数, 服从 Arrhenius 方程:

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

T 为 Kelvin 温度, E 为活化能, R 为气体常数, A 为频率因子。

采用 DSC 研究环氧树脂固化动力学通常有两种方法: 非等温固化动力学方法和等温固化动力学方法, 本文采用等温固化动力学方法。

1.2 等温固化动力学

据文献报道^[3] 有两种描述固化反应的固化机理: n 级反应动力学和自催化反应动力学模型, 用以下方程表示:

$$n \text{ 级反应动力学方程} \quad d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

$$\text{自催化反应动力学方程} \quad d\alpha/dt = k_2 \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (6)$$

将二者结合起来, 为一般的自催化反应动力学方程:

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (7)$$

$d\alpha/dt$ 是固化反应速率, m 和 n 是反应级数, k_1 和 k_2 分别为具有不同反应活化能的反应速率常数。

按照 n 级反应动力学机理, 反应速率仅仅与未反应物的量有关, 同时假设反应产物在反应中不发生改变, 这样, 当 $t=0$ 时, 体系具有最大的反应速率, 对方程(7)取对数, 有:

$$\ln d\alpha/dt = \ln k + n \ln(1-\alpha) \quad (8)$$

$\ln d\alpha/dt \sim \ln(1-\alpha)$ 将为直线关系, 斜率为 n , 截距为 $\ln k$ 。

对于氨固化的环氧树脂, Horied 等提出的自催化反应动力学模型的基本假设是^[4] ①氨基氢与环氧基团在没有催化剂存在时的反应速率常数为零; ②氨基氢与环氧基团可以被反应体系中的含活泼氢的杂质催化, 也可以被反应生成的羟基催化, 并且假设催化剂在反应中不被消耗; ③不考虑氨基氢的活性差别(即氨基氢等活性假设), 当环氧基团与氨基氢为等摩尔投料时, 可以得到:

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2 \alpha)^2 \quad (9)$$

即(7)式中 $m=1$, $n=2$, k_1 为环氧基团与氨基氢受到反应体系中初始催化剂催化时的表观反应速率常数, k_2 为环氧基团与氨基氢在受到反应生成的羟基催化时的表观反应速率常数。动力学参数可以由下式确定:

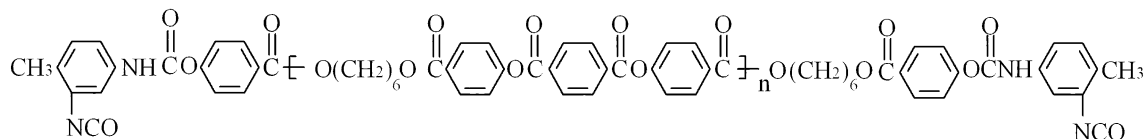
$$(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2 = k_2 \alpha + k_1 \quad (10)$$

确定体系遵循哪一种反应模型, 要根据等温固化 DSC 实验曲线来确定, 据报道, 对于 DGEBA-酸酐、DGEBA-DDS、DGEBA-TMA 等体系在伯胺与环氧反应的整个区间都很好的符合 n 级反应动力学模型, 仲胺与环氧的反应可以既用 n 级反应动力学模型又用一级自催化模型来描述^[5]。

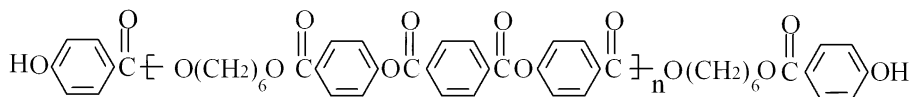
2 实验部分

2.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 DGEBA(CYD-128, 以下用 EP 表示), 环氧值为 0.52, 岳阳化工厂; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), CP, 上海化学试剂三厂; 反应型热致性液晶聚合物(LCPU), 自行合成^[6], 浅黄色固体, 液晶相温度为 180℃~260℃, 分子式为:



热致性液晶共聚酯(PHBHT), 自行合成^[7], 浅黄色固体, 液晶相温度为 230℃~280℃, 分子式为:



2.2 等温 DSC 测试

将共混物样品约 10mg 置于铝制样品皿当中, 放入加热炉中, 按照 Perkin Elmer DSC-7 设置的等温固化动力学程序进行测试, 设置的时间分别为 140℃2h, 150℃1h, 160℃1h, 180℃30min, 在每个样品完成按规定程序的等温测试后, 得到的 DSC 曲线上的积分面积为该温度下固化反应热(ΔH_i)。然后将样品迅速冷却至室温, 用同一个样品在 20K/min 下进行动态 DSC 测试, 所得的 DSC 曲线上的积分面积为该固化反应的残余热(ΔH_r)。固化反应的总放热量:

$$\Delta H_o = \Delta H_i + \Delta H_r$$

3 结果与讨论

3.1 液晶聚合物(LCP)种类对共混体系固化反应速率的影响

图 1(a)、(b)、(c) 是 EP/DDS/LCP 共混体系, 分别在 140℃、160℃、180℃下固化反应速率($d\alpha/dt$)与固化时间(t)的关系曲线。

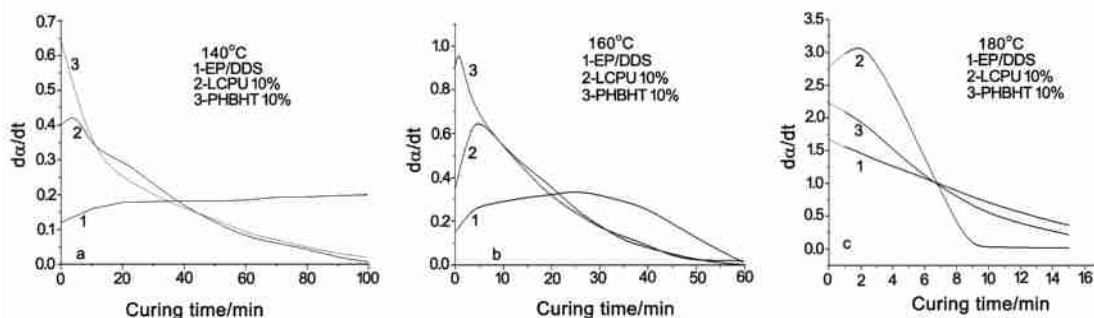


图 1 液晶聚合物种类对 LCP/DDS/EP 共混物固化反应速率($d\alpha/dt$)的影响

Figure 1 Effects of kinds of LCP on $d\alpha/dt$ of LCP/DDS/EP blends

从图 1 中看到, 对于同一体系, $d\alpha/dt$ 达到极大值的时间随固化温度的不同而不同, 其规律是随着温度升高, $d\alpha/dt$ 迅速增加, t_{MAX} 迅速减小。例如, 当温度从 160℃变化到 180℃时, $d\alpha/dt$ 平均增加了 4.6 倍, 相应的固化时间也平均减少 3.2 倍。

从图 1 中还看到, 加入 PHBHT 10% 的共混体系, 其在 140℃、160℃、180℃等温下固化时的 $d\alpha/dt$ 基本

上在 $t=0$ 时达到最大值,而加入 LCPU10%的共混体系,其 $d\alpha/dt$ 随 t 的变化规律是先增加,后减小,未改性的环氧体系其变化规律介于二者之间,这说明它们遵循不同的固化机理。

图2是EP/DDS/LCP共混体系,分别在140℃、150℃、160℃、180℃下固化反应速率($d\alpha/dt$)与固化反应转化率(α)的关系曲线。

从图2看到,对于EP/DDS未改性体系,其 $d\alpha/dt$ 与 α 的关系在不同的固化温度下有较大区别,在140℃、150℃、160℃下, $d\alpha/dt$ 基本上是随 α 的增加而增加,而在180℃下 $d\alpha/dt$ 是随 α 的增加先达到极大值而后减小;对于EP/DDS/LCPU改性体系, $d\alpha/dt$ 基本上是随 α 的增加先达到极大值而后减小,随着温度的升高,达到极大值的 α 减小;对于EP/DDS/PHBHT改性体系, $d\alpha/dt$ 基本上是随 α 的增加而减小。

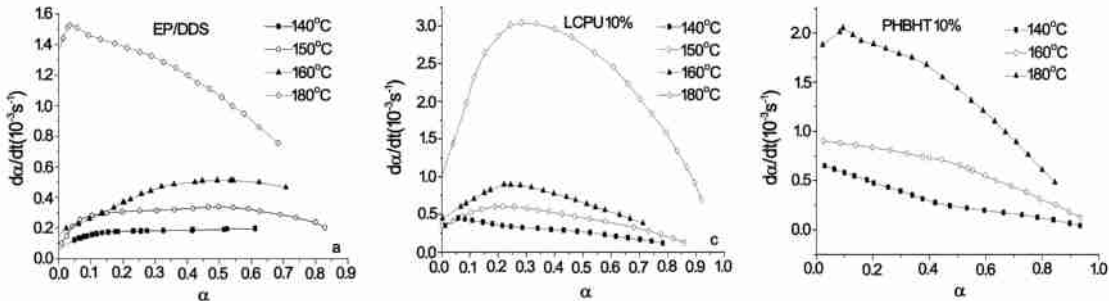


图2 共混体系固化反应速率与转化率之间的关系
Figure 2 Plots of $d\alpha/dt$ versus α for EP/DDS/LCP blends

由此看来,不同的固化体系其内部的反应模式是有所不同的,因而需要用不同的动力学方程处理。

3.2 等温固化反应动力学模型的确定

图3是EP/DDS/LCP共混体系分别在140、150、160和180℃等温下固化时, $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 的关系曲线。从图3(a)、(b)看到,未改性的环氧树脂和加入LCPU10%的改性体系,其 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 的曲线不成直线关系,特别在温度为140℃和150℃,非线性更加明显。由前面给出的方程知道,这些固化体系的 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 之间不符合直线关系,应遵循自催化反应动力学机理,从曲线也看到非线性部分主要在 $\alpha<40\%\sim60\%$ 的范围,所以在 $\alpha<60\%$ 范围我们采用自催化动力学模型(按照Horied方法)处理,计算固化动力学参数。

而从图3(c)看到,PHBHT10%的固化体系,其 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 的关系在 α 的整个范围都有较好的线性关系,表明该固化体系遵循 n 级反应动力学机理,可以用 n 级反应动力学模型处理,计算固化动力学参数。

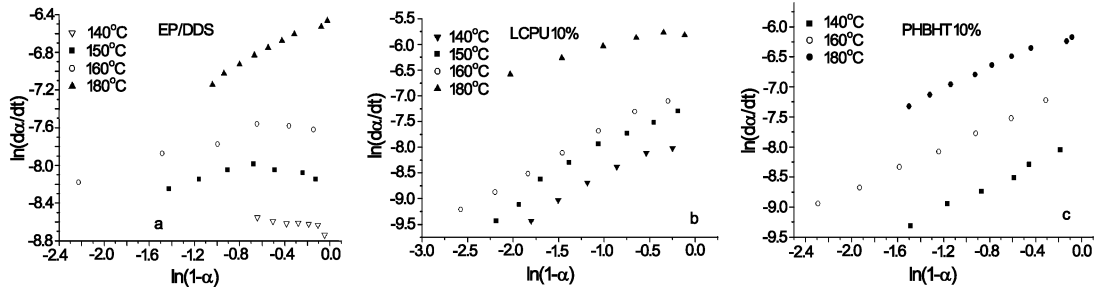


图3 不同温度下共混体系 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 的关系
Figure 3 The relationship of the $\ln(d\alpha/dt)$ versus $\ln(1-\alpha)$ for EP/DDS/LCP blends

3.3 固化反应动力学参数的计算

按照自催化动力学模型(Horied方法),作EP/DDS/LCPU共混体系的 $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2 \sim \ln(1-\alpha)$ 的关系曲线,

结果见图 4。

从图 4 看到, 对于 EP/DDS 体系, $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2$ 与 α 在 $\alpha < 40\%$ 的范围基本上呈现直线关系; EP/DDS/LCPU 改性体系, $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2$ 与 α 在 $\alpha < 60\%$ 的范围呈现直线关系。对这些范围的直线进行线性回归, 可以计算得到各体系的固化动力学参数, 结果见表 1。

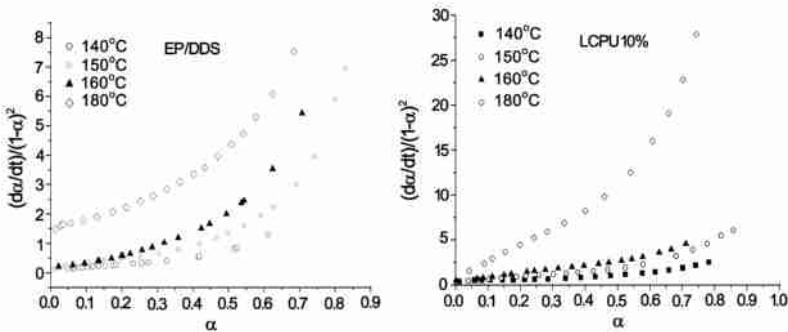


图 4 EP/DDS/LCPU 共混体系 $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2 \sim \alpha$ 的关系
Figure 4 Plots of $(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^2$ versus α for EP/DDS/LCPU blends

按照 n 级反应动力学模型方法, 根据图 3 EP/DDS 和 EP/DDS/PHBHT 共混体系 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 的关系, 对曲线进行线性回归, 按照 (8) 和 Arrhenius 公式, 可以求得各 EP/DDS/PHBHT 共混体系的固化动力学参数, 结果见表 2。

表 1 EP/DDS/LCP 体系的固化反应动力学参数(自催化模型)

Table 1 Kinetic parameters for EP/DDS/LCP curing system by autocatalytic kinetic model							
System	Temp/°C	$k_1 \times 10^3 / s^{-1}$	$k_2 \times 10^3 / s^{-1}$	$E_1 / kJ \cdot mol^{-1}$	A_1 / s^{-1}	$E_2 / kJ \cdot mol^{-1}$	A_2 / s^{-1}
EP/DDS	140°C	0.093	0.93	59.4 $r = -0.9879$	2.7×10^4	70.05 $r = -0.9624$	9.8×10^5
	150°C	0.12	2.71				
	160°C	0.19	4.07				
	180°C	1.33	6.32				
LCPU10%	140°C	0.30	2.37	59.4 $r = -0.9954$	7.0×10^4	65.07 $r = -0.984$	3.7×10^5
	150°C	0.35	3.04				
	160°C	0.45	4.47				
	180°C	1.0	11.9				

表 2 EP/DDS/LCP 共混体系的 n 级固化反应动力学参数

Table 2 Kinetic Parameters for n th-order inetics of EP/DDS/LCP blends under isothermal conditions					
system	Temperature/°C	k / s^{-1}	n	A / s^{-1}	$E / kJ \cdot mol^{-1}$
PHBHT10%	140	3.74×10^{-4}	0.951	2.05×10^5	68.9
	160	9.39×10^{-4}	0.87		
	180	2.33×10^{-3}	0.80		

从表 1 和表 2 的结果看, 对于 LCPU 改性环氧体系, E_1 和 E_2 都相差不大, 对于未改性的 EP/DDS 环氧体系, E_2 比 E_1 增大 $10 \sim 20 kJ/mol$, 表明该体系的固化反应以非催化反应为主, EP/DDS 存在着与 $-NH_2$ 的非催化反应和与 $-NH-$ 的自催化反应, 这与文献报道相符; 在 EP/DDS/LCPU 改性体系中, E_2 与 E_1 相差不大, 而且均比其它两个体系要小, 表明该体系的自催化反应和非催化反应速率最快; 加入 PHBHT10% 的共混体系, 其 E_a 较大, 这主要是因为 PHBHT 为酚-OH 基封端, 分子链上没有活性反应基团, 与环氧树脂相容性比其它体系要差, 因而其固化反应活化能较大。

4 结 论

采用等温 DSC 研究方法,用自催化动力学模型方法进行研究,结果表明:EP/DDS 未改性体系,在 $\alpha < 40\%$ 范围遵循自催化动力学反应机理;EP/DDS/LCPU10%改性体系,在 $\alpha < 60\%$ 范围遵循自催化动力学反应机理,而且自催化反应速率和非催化反应速率均大于未改性体系,表明反应型液晶的活性基团对固化反应起到了催化促进作用;用 n 级反应动力学模型处理 EP/DDS/PHBHT10%共混体系,结果表明,液晶聚合物 PHBHT 改性环氧树脂体系能够较好符合 n 级反应机理,活化能的计算结果表明不具有反应型活性基团的液晶聚合物对环氧树脂的固化没有明显的促进作用。

参考文献:

[1] Mathew D, Reghunathan Nair C P, Ninan K N. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 1675 ~ 1685
 [2] Baral L, Cano J, Lopez J, et al. J Polym Sci, Part B: Polymer Phys, 2000, 38: 351.
 [3] Pielichowski K, Czub P, Pielichowski J. Polymer, 2000, 41: 4381 ~ 4388.
 [4] Jagadeesh K S, Gunurajao J, Shashikiran K, et al. J Apply Polym Sci, 2000, 77: 2097 ~ 2103.
 [5] 储富祥, 吕时绎, 蒋煜. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 169 ~ 171
 [6] 韦春, 谭松庭, 刘敏娜, 王霞瑜. 高分子学报, 2002, 2: 187 ~ 191.
 [7] Tan S T, Wei C, Wang X Y, Zhang M Q, Zeng H M. J Appl Polym Sci, 2003, 88(3): 783 ~ 787.

Effects of the Kinds of Liquid Crystalline Polymers (LCP) on the Curing Kinetics of EPOXY RESIN /LCP Blends

WEI Chun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin 541004, China;
 2. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The curing kinetics of EP/DDS/LCP blends were studied through curing kinetic methods(autocatalytic kinetics and n th-order model) by isothermal DSC methods. The results showed that LCP can accelerate the curing reaction, reduce the reaction activation energy. For the unmodified epoxy system and EP/DDS/LCPU modified system, the curing kinetics follows the autocatalytic kinetic mechanism in the range of $\alpha < 40\%$ and $\alpha < 60\%$ respectively, and the autocatalytic rate and non-catalytic rate all exceed the rate of unmodified epoxy. For the PHBHT/DDS/EP blends, it follows n th-order kinetic mechanism, and the reaction activation energy is greater than the EP/DDS/LCPU blends, which means that the PHBHT would not play part in speeding reaction rate.

Key words: Thermotropic liquid crystalline polymer(LCP); Epoxy resin; Curing kinetics