

树枝形大分子/环氧树脂体系固化反应动力学研究

王 焱¹², 王先胜¹², 陈海生^{1*}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:用示差扫描量热仪(DSC)对树枝形大分子 PAMAM/双酚-A 型环氧树脂体系的固化反应动力学过程进行了分析。通过 Kissinger 法求得体系固化反应的表现活化能 ΔE 为 59.78 kJ/mol, 通过 Crane 法求得体系的固化反应级数 $n=0.91$, 并计算出了反应速率常数 k 和不同升温速率下的频率因子 A 。根据动态 DSC 数据确定体系合适的固化反应温度为 80~90℃, 后固化温度为 140℃。

关键词:PAMAM; 环氧树脂; 固化动力学

环氧树脂固化反应动力学过程会影响固化产物的结构、形态及物理机械性质, 因此固化反应动力学研究一直是环氧研究中十分重要的组成部分^[1,2]。聚酰胺-胺(PAMAM)树枝形大分子^[3,4]是一种具有高度支化结构、分子表面大量官能团和分子内存在空腔等特点的新型聚合物, 它与传统的线性大分子在许多性质上存在较大差异。PAMAM 树枝形大分子对环氧材料的固化改性研究是最近这些年来的一个新的研究热点。目前已经有研究报道表明树枝形聚合物能够给环氧材料的力学性能、化学性能以及电磁性能等方面带来较大幅度的提升^[5,6,7], 显示出比传统的改性固化剂更加优越的改性能力, 因此有望在电子封装、特种涂料、航空航天等需要高性能环氧复合材料的领域发挥重要的作用。

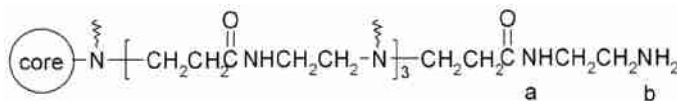
由于树枝形大分子 PAMAM 对环氧树脂的固化改性研究还是一个较新的研究领域, 关于 PAMAM/环氧树脂体系的固化反应动力学研究目前还甚少见到报道。因此本文通过动态 DSC 方法研究了树枝形大分子 PAMAM/双酚-A 环氧树脂体系的固化反应动力学, 计算出固化反应相关动力学参数, 为该环氧树脂体系固化工艺的确定提供了理论依据, 对环氧树脂固化改性研究也提供了一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

E-44 型双酚 A 环氧树脂(环氧值 0.44), 工业级, 无锡树脂厂生产。

PAMAM(第四代), 相对分子质量约 6900, 博雷森公司生产。本实验使用的第四代 PAMAM 以乙二胺为引发核, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ 为重复单元合成得到, 每分子 PAMAM 具有 32 个支链。由于 PAMAM 分子最外端的氨基(b)和酰胺基(a)官能团上的活性氢可以与环氧环发生开环反应, 所以能够起到环氧固化的作用。按活性氢与环氧官能团摩尔比 1:1 计算得出 PAMAM 和 E-44 的质量比为 32:100。



1.2 仪器与测试

使用美国 Perkin Elmer 公司的 Diamond Dsc 分析仪, 用高纯钢作能量和温度校正。将 PAMAM 与 E-44 按等摩尔比快速混合均匀, 取约 5mg 混合物装入铝制样品皿中放入仪器测试。温度范围 25~250℃, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20℃/min, 所有测量均在 40mL/min 流速的高纯氮气气氛下进行。

作者简介:王焱(1981—), 男, 湖北襄樊人, 中科院广州化学研究所在读硕士, 主要从事环氧功能材料方面研究;

* 通讯联系人。

2 结果与讨论

2.1 DSC 测试结果分析

固化反应的机理是固化剂分子中的活性氢与环氧树脂分子中的环氧官能团发生开环聚合反应。由于树枝形聚合物分子上具有大量的胺基活性氢,因此可以与环氧官能团发生开环聚合。环氧固化反应的详细反应机理可参见文献^[8]。

图 1 为 PAMAM/E-44 固化体系在不同的升温速率下的 DSC 曲线。图中每条曲线中有一个明显的放热反应峰,显示了体系中有放热反应发生。如果把放热峰的起始位置定为 T_i , 峰顶温度定为 T_p , 终止温度定为 T_f , 可以看出随着升温速率 φ 增加, T_i 、 T_p 和 T_f 都向高温方向移动。表 1 列出了每个升温速率下的 T_i 、 T_p 、 T_f 及整体反应热 ΔH_o 的数据。

表 1 不同升温速率下的下相关数据

Table 1 Reaction data of different heating rate				
$\varphi/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	T_i/K	T_p/K	T_f/K	$\Delta H_o/(\text{J/g})$
5	324	363	410	250
10	326	376	425	253
15	328	382	440	257
20	334	388	450	260

以升温速率 φ 分别对 T_i 、 T_p 和 T_f 作图,并外推至 $\varphi=0$ 时,得到该体系的初步固化工艺为: $T_{\text{预热}}=323\text{K}(50^\circ\text{C})$, $T_{\text{固化}}=361\text{K}(88^\circ\text{C})$, $T_{\text{终止}}=405\text{K}(132^\circ\text{C})$ 。考虑到实际固化的情况,固化温度在 $80\sim90^\circ\text{C}$ 之间都是可行的,后固化温度应该稍高于 $T_{\text{终止}}$ 温度从而使环氧树脂固化完全,所以 140°C 应该是一个比较合适的后固化温度。

环氧固化物的固化反应程度决定了它的性能,通常情况下固化反应转化率 α 越高,其热性能和力学性能越好。固化反应中,DSC 测量的热量与环氧基团的开环量成正比,即反应热与固化反应转化率成正比。因此 α 可以通过反应至某一温度 T 时的部分反应热 ΔH_t 与整体反应热 ΔH_o 的比值求得,即 $\alpha=\Delta H_t/\Delta H_o$ 。

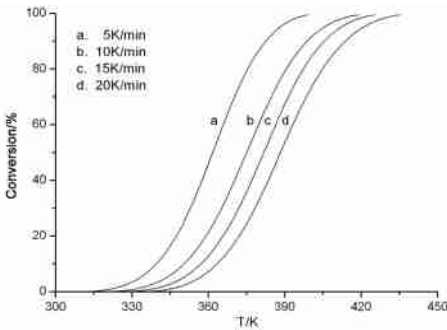


图 2 不同升温速率下的转化率(α)-温度(T)曲线

Figure 2 The curves of conversion α

vs temperature (T) at different heating rates

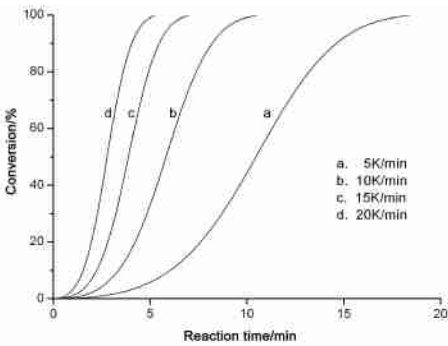


图 3 不同升温速率下的转化率(α)-反应时间曲线

Figure 3 The curves of conversion α vs reaction time at different heating rates

图 2 为不同升温速率下的反应转化率 α 随温度的变化曲线,图 3 为不同升温速率下的转化率 α 随反应时间的变化曲线。可以看出升温速率越大,达到相同转化率时体系的反应温度越高,但是达到相同转

化率时的反应时间越短。

2.2 体系固化反应动力学

环氧树脂体系固化反应的动力学参数,如表观活化能、反应级数和反应速率常数等,对于了解固化反应本身以及改进环氧材料的制造工艺都具有重要的意义。Kissinger 等^[9~11]提出了一个动力学方程:环氧树脂固化反应表观活化能(ΔE)、固化反应放热峰顶的温度(T_p)和升温速率(φ)之间的关系可以表示为

$$d\ln [\varphi/T_p^2]/d [1/T_p] = -\Delta E/R$$

(1)

式中 R 为理想气体常数。

将测得的不同升温速率下的 DSC 曲线的 T_p 值代入方程(1)中,以 $\ln(\varphi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图见图 4,通过对其进行线性回归,求得 $\ln(\varphi/T_p^2)$ (Y) 对 $10^3 T_p^{-1}$ (X) 线性回归方程为 $Y=9.62-7.19 \times X$, 直线斜率为 -7.19 ,通过方程(1)可以计算出反应表观活化能 59.78kJ/mol 。

固化反应的反应级数(n)可以通过 Crane 方程^[12] 来求:

$$d\ln \varphi/d [1/T_p] = -[\Delta E/(nR) + 2 T_p]$$

(2)

由于在方程(2)中,当 $\Delta E/(nR)=2 T_p$ 时, $2 T_p$ 的大小可以忽略不计。以 $\ln \varphi$ 对 $(1/T_p)$ 作图可以得到一条直线,如图 5 所示。同样使用线性回归法求得 $\ln \varphi$ (Y) 对 $10^3 T_p^{-1}$ (X) 回归方程为 $Y=23.48-7.94 \times X$, 直线斜率为 -7.94 。将直线斜率以及从方程(1)中计算得出的表观活化能数据带入方程(2)中,可以得到树脂体系得反应级数为 $n=0.91$, 反应级数并不是整数,可见该固化反应为一个复杂反应。

此反应的表现活化能要比普通的脂肪族多胺类固化剂及聚酰胺类固化剂高 $5\sim 10\text{ kJ/mol}$ ^[13,14] 左右,这可能与 PAMAM 的分子结构有关。由于 PAMAM 具有较大的分子体积以及高度支化的分子结构,其位阻效应会限制 PAMAM 上氨基与环氧基的反应活性。

由 Kissinger 法可以得到计算频率因子 A 的近似公式 $A \approx [\varphi \Delta E \exp(\Delta E/RT_p)]/RT_p^2$ 。将 A 和 ΔE 的计算值代入 Arrhenius 方程: $k=A\exp(-\Delta E/RT)$, 可以求得不同温度下的反应速率常数。相关数据如表 2。

表 2 固化反应在不同升温速率下的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of the curing reaction at different heating rates

$\varphi/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$10^{-6} A/\text{s}^{-1}$	k
5	363	1.82	0.273
10	376	1.72	0.509
15	382	1.83	0.739
20	388	1.78	0.955

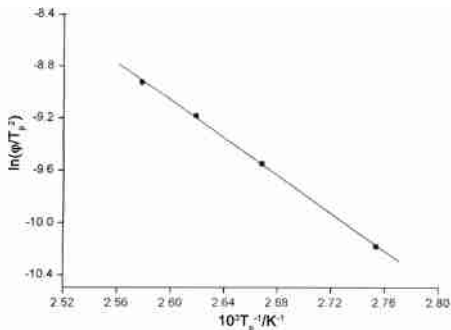


图 4 Kissinger 法得到 $\ln(\varphi/T_p^2)-1/T_p$ 直线
Figure 4 Kissinger's plot of $\ln(\varphi/T_p^2)$ versus $1/T_p$

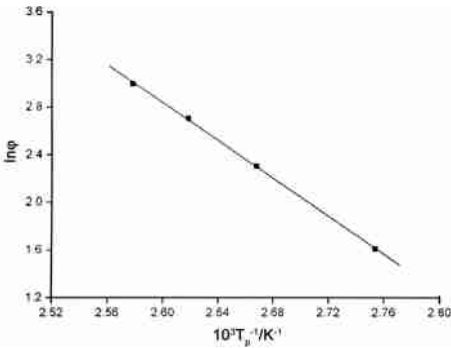


图 5 Crane 法得到 $\ln \varphi-1/T_p$ 直线
Figure 5 Crane's plot of $\ln \varphi$ versus $1/T_p$

3 结论

采用树枝形大分子 PAMAM 作为固化剂来固化双酚 A 型环氧树脂,通过动态 DSC 数据可以确定体系最合适固化温度应该是 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$,然后在 140°C 下进行后固化从而使环氧树脂固化完全。通过 Kissinger 法及 Crane 法对 PAMAM/E-44 固化体系的固化动力学进行分析可知,该反应的反应级数并非整数,说明该固化反应是一个复杂反应。此反应的表现活化能要比普通的脂肪族多胺类固化剂及聚酰胺类固化剂高,这可能是与 PAMAM 较大的分子体积以及高度支化结构所导致的位阻效应影响了氨基的反应活性,因此有必要对该固化体系进行更进一步的研究。

参考文献:

- [1] Prime R B. Polym. Eng Sci, 1973, 13; 365~371.
- [2] Horie K, Hiura H, Sawada M. J Polym Sci; Pare A-1, 1970, 8; 1357~1342.
- [3] Tomalia D A, Baker H, Dewald J. Polymer, 1985, 17; 117~132.
- [4] Tomalia D A, Naylor A M, William A G. Angew Chem Int Engl. 1990, 29; 138~175.
- [5] Ratna D, Varley R, Simon G P. J Appl Polym Sci, 2004, 92; 1604~1610.
- [6] Louis B, Pettersson B, M⁸nson J-AE. Polymer, 1999, 40; 2249~2261.
- [7] Masaki O, Masamici M. J Appl Polym Sci, 2001, 80; 573~579.
- [8] Claypton A M. Epoxy Resin Chemistry and Technology. Second Edition. New York; Marecl Dekker Inc, 1988; 298~307.
- [9] Kissinger E. Anal Chem, 1957, 29; 1702~1706.
- [10] Lu C L, Cui Zhanchen, Bai Yang et al. J Appl Polym Sci, 2002, 86; 589~595.
- [11] Rosu D, Cascaval C N, Mustata F et al. Thermochimica Acta, 2002, 383; 119~127.
- [12] Crane L W. J Polym Sci, 1972, 12; 120~131.
- [13] Valentini L, Puglia D, Frullono E. Composites Sci & Tech, 2004, 64; 23~33.
- [14] 华君峰, 薛志云, 胡春圃. 华东理工大学学报, 1997, 23; 708~714.

Curing Reaction Kinetic of Dendritic Polymer/Epoxy Resin System

WANG Yan¹², WANG Xian-sheng¹², CHEN Hai-sheng^{1*}

(1. Guangzhou Institution of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The reaction process of PAMAM/DGEBA curing system was carefully analyzed by DSC. The apparent activation energy (ΔE) was 59.78 kJ/mol, which was calculated by Kissinger method. The reaction order $n=0.91$, which was calculated by Crane method. Reaction rate constants k and frequency factor A in various temperature were also calculated according to Crane method. The curing technique were determined by DSC analysis, the suitable curing temperature was 80~90°C and the post-curing temperature was 140°C.

Key words: PAMAM; Epoxy resin; Curing kinetics

(上接第 11 页)

Recent Progress in Construction and Properties of Supramolecular Systems of Ferrocenyl Polymer

ZHOU Jian-hua, WANG Li^{*}, YANG Qiang, WANG Jian-jun, CHEN Tao, WANG Xue-jie

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Owing to unique properties of ferrocenyl polymer such as redox, electricity and magnetism, its supramolecular systems have extensive applied prospects in sensor, catalysis, molecular electronics, biological and medical fields. In this paper, the recent progress in the studies on construction and properties of supramolecular systems of ferrocenyl linear polymer and ferrocenyl dendrimer was reviewed, and future development of ferrocenyl polymer was prospected.

Key words: Ferrocene; Linear polymer; Dendrimer; Supramolecule