

玻璃钢缠绕气瓶用环氧树脂固化动力学研究

李新跃, 彭庆法, 邓建国, 何光梅

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 制备了以环氧树脂为基体, 甲基六氢苯酐为固化剂, 咪唑为促进剂的环氧树脂体系。采用非等温差示扫描法(DSC)研究了环氧树脂/甲基六氢苯酐体系的固化过程, 得出了升温速率对固化体系 DSC 曲线的影响。引用 Kissinger 理论, 确定了固化反应的动力学参数以及固化反应动力学模型。

关键词: 环氧树脂; DSC; 固化; 动力学

中图分类号: O633.13

文献标识码: A

引言

环氧树脂是一种从液态到黏稠态、固态多种形态的物质。被广泛应用于涂料、电子电器、粘合剂、建筑结构、复合材料等方面, 和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物。所以了解并用切实可行的方法监测固化过程, 对获得一定设计要求的结构材料以及固化反应过程机理和工艺参数的探讨是非常重要的。目前研究的玻璃钢缠绕气瓶用环氧树脂 玻璃钢仍然存在开裂得现象, 通过改变固化剂、促进剂的种类和用量, 我们已经确定了一个最佳配方, 在配方确定的情况下固化工艺决定了固化结构, 固化结构决定玻璃钢性能^[1-2]。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料: 环氧树脂 (CYD-128 环氧值: 0.48-0.54 工业级, 中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司), 柔性环氧树脂 (JEF-0210 环氧值: 0.306 工业级, 常熟佳发化学有限责任公司), 甲基六氢苯酐 (Me-HHPA) (工业级, SHY9690 嘉兴市清洋化学有限公司), 2-乙基-4-甲基咪唑 (化学纯, 天津化学试剂有限公司), 偶联剂 (kh560) (分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司)。

1.2 测试方法和仪器

1.2.1 DSC (Differential scanning calorimetry) 分析

采用德国 STA 409PC 综合热分析仪, 以氮气作为实验气氛, 温度控制程序从室温升至 550°C, 采用升温速率

β 依次为 5K/min, 10K/min, 15K/min 和 20K/min 测定环氧树脂体系混合胶液固化过程。

1.2.2 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 分析

将配制好的胶液分别取少量于已编号的表面皿中; 对 1~4 四个样品依次在烘箱中 115°C 固化 1h, 2h, 3h 和 4h。将固化后的样品制样进行红外光谱分析。采用 Thermo 公司的 NICOLET6700 红外分析仪。

1.2.3 环氧树脂固化物性能测试

性能测试及数据处理依据 GB/T2567-1995 和 GB/T2568-1995 进行, 测试仪器为微机控制电子万能试验机 (RCM-5Q 深圳市瑞格尔仪器有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 固化反应的动力学

2.1.1 DSC 实验数据

综合热分析原始数据见图 1。

2.1.2 Kissinger 和 Crane 法动力学分析

表 1 DSC 曲线的分析数据

$\beta / (K \cdot \text{min}^{-1})$	5	10	15	20
T_p / K (峰温)	415.25	433.75	440.35	449.95
$1/T_p \times 10^3$	2.408	2.305	2.271	2.222
$\ln \beta$	1.609	2.303	2.708	2.996
$\ln (\beta/T_p^2)$	-10.45	-9.842	-9.467	-9.223

根据 Kissinger 和 Crane 方程分析 E-51/Me-HHPA 体系固化 DSC 曲线求其固化反应活化能和反应级数^[3-6]。其方程式为:

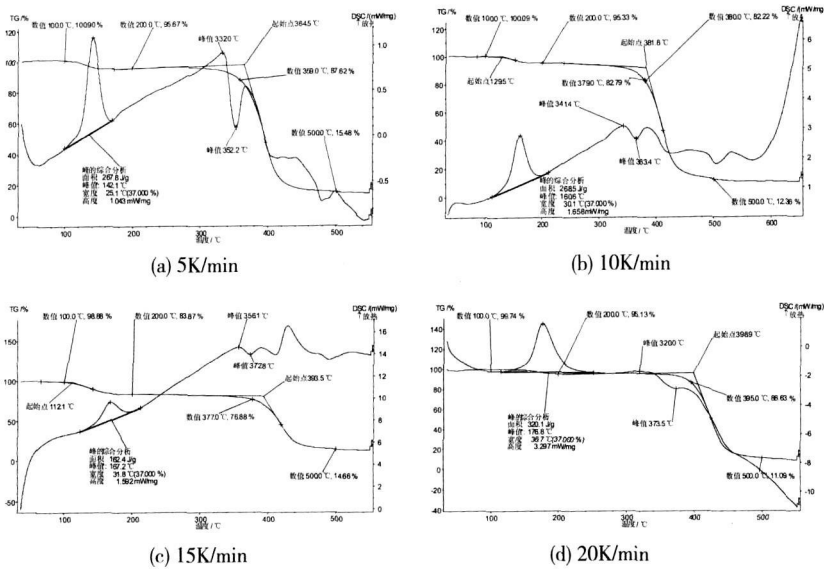


图 1 不同升温速率下的综合热分析图

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \frac{E}{RT_p} \text{ 和}$$

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = - \frac{E}{nR}$$

式中: β - 升温速率, K / s

- T_p - 固化反应峰值的绝对温度, K;
- A - 频率因子;
- R - 气体常数, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- E - 固化反应表观活化能, KJ/mol ;
- n - 反应级数。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p \times 10^3$ 和 $\ln \beta$ 对 $1/T_p \times 10^3$ 分别作图, 通过线性拟合可得到一直线, 见图 2 和图 3。

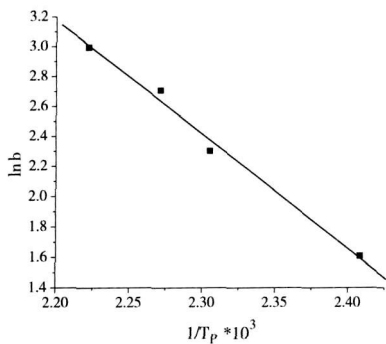


图 2 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p \times 10^3$ 作图

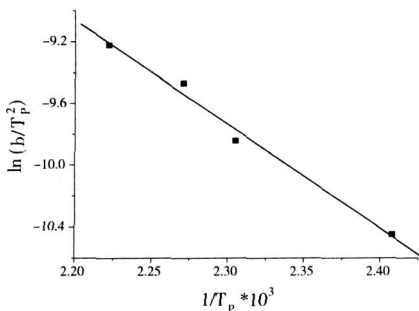


图 3 $\ln \beta$ 对 $1/T_p \times 10^3$ 作图

求得 $E = 55.95 \text{ KJ/mol}$, $n = 0.89$, $A = 2.095 \times 10^6$ 。将上述所得的 E , n , A 代入非等温条件下常用普适动力方程 $\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n$ 和 $k(T) = A \exp(-\frac{E}{RT})$, 进而推出体系固化反应速率常数和固化动力学模型分别为:

$$k(T) = 2.095 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6729.61}{T}\right) \text{ 和}$$

$$\alpha(t) = 1 - [1 - 0.2397 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6729.61}{T}\right) t]^{\frac{1}{n}}$$

2.2 环氧树脂 Me- HHPA 固化温度

利用测量得到的 DSC 曲线确定不同升温速率下的固化峰的起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、峰终止温度 (T_i)。环氧树 Me- HHPA 体系固化反应的最佳固化温度用 T_0 、 T_p 和 T_i 做 $T-\beta$ 图, 外推至 $\beta = 0$ 得到恒温固化工艺温度。利用 $T-\beta$ 外推法求 $\beta = 0$ 时的 T_0 将该点忽略。不同升温速率下的温度参数见表 2, 环氧树脂体系 $T-\beta$ 外推法求固化工艺特征温度如图 4 所示。

表 2 不同升温速率下的温度参数

$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	5	10	15	20
$T_0 / ^\circ\text{C}$	115	117	119	141
$T_p / ^\circ\text{C}$	142.1	160.6	167.2	176.8
$T_i / ^\circ\text{C}$	157.8	180.0	187.1	202.7

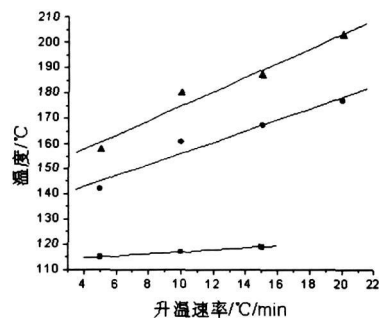


图 4 环氧树脂 $T-\beta$ 外推法示意图

由图 4 知, $\beta = 0$ 时, 峰起始温度 $T_0 = 113^\circ\text{C}$, 峰值温度 $T_p = 134^\circ\text{C}$, 峰终止温度 $T_i = 148^\circ\text{C}$ 即固化工艺特征温度, 它们分别为凝胶温度、固化温度和后处理温度。

2.3 环氧树脂 /Me-HHPA 固化时间

环氧树脂 Me-HHPA 体系 115°C (近似凝胶温度) 固化 1h 2h 3h 和 4h 的红外分析结果见图 4

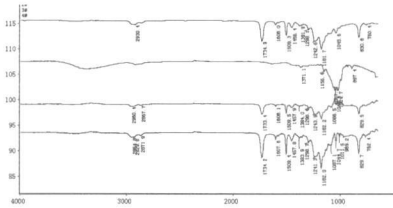


图 5 环氧树脂 /Me-HHPA 红外光谱

913 cm^{-1} 左右是环氧基的伸缩振动峰, 而从图 5 中我们可以看出, 1~4 样品中 913 cm^{-1} 几乎都没有特征峰, 这说明环氧树脂的环氧基很容易被打开, 固化比较完全。 830 cm^{-1} 左右是对位取代苯环上 2 个相邻氢原子的面外弯曲振动吸收峰, 此处峰的面积可表征固化程度, 固化 4h 后该峰最强, 说明固化程度最高。综上所述, 环氧树脂、甲基六氢苯酐和咪唑体系的固化工艺 $115^\circ\text{C} / 1\text{h} + 135^\circ\text{C} / 2.5\text{h} + 148^\circ\text{C} / 1\text{h}$

2.4 环氧树脂浇铸体力学性能分析

按固化工艺 $115^\circ\text{C} / 1\text{h} + 135^\circ\text{C} / 2.5\text{h} + 148^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 制成的玻璃钢进行力学性能测试。从表 3 中我们可以得出环氧树脂浇铸体弯曲强度大于 116 MPa 拉伸强度大于 65 MPa 断裂伸长率大于 4.8% , 符合玻璃钢缠绕气瓶用环氧树脂应用要求。

表 3 试样的力学性能

试样编号	1	2	3
弯曲强度 /MPa	116.76	123.78	122.98
拉伸强度 /MPa	68.96	73.21	65.44
断裂伸长率 /%	5.26	4.93	5.74

3 结论

(1) 环氧树脂 E-51 Me-HHPA/咪唑体系的活化能 $E = 55.95\text{ kJ/mol}$ 反应级数 $n = 0.89$ 指前因子 $A = 2.095 \times 10^6$ 。固化反应速率常数和固化动力学模型分别为:

$$k(T) = 2.095 \times 10^6 \exp\left(\frac{-6729.61}{T}\right) \text{ 和}$$

$$\alpha(t) = 1 - [1 - 0.2397 \times 10^6 \exp\left(\frac{-6729.61}{T}\right) t]^{\frac{1}{n}}$$

(2) 环氧树脂 E-51 Me-HHPA/咪唑体系的固化工艺为 $115^\circ\text{C} / 1\text{h} + 135^\circ\text{C} / 2.5\text{h} + 148^\circ\text{C} / 1\text{h}$, 按该固化制成的环氧树脂浇铸体抗弯强度、拉伸强度和断裂伸长率分别为: 121.12 MPa 和 69.2 MPa 和 5.31% 。

参考文献:

- [1] 程时远, 李盛颜, 黄世强. 胶粘剂: 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [2] 邱建辉, 张继源, 生楚君. 胶粘剂实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [3] 毛如增, 冀克俭, 张银生, 等. DSC 法测定环氧树脂固化反应温度和反应热 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 36-39
- [4] 蔡浩鹏, 王钧, 杨小利. 支链化环氧树脂固化反应动力学研究 [J]. 国外建材科技, 2007, 28(2): 12-14
- [5] Yao Liangdeng, Jing Q U, Bao-jun. Cure Kinetics of DGEBA with Hyperbranched Poly(3-hydroxyphenyl) Phosphate as Curing Agent Studied by Non-isothermal DSC [J]. Chem. Res Chinese U, 2006, 22(1): 118-122
- [6] 田勇, 皮丕辉, 文秀芳, 等. 聚苯醚/环氧树脂体系的固化反应和热分解动力学研究 [J]. 绝缘材料, 2005 (5): 39-45
- [7] Bao Jianwen, Li Ye, Zhong Xiangyu et al Study on the post-cure kinetics of epoxy resin irradiated by an electron beam [J]. Chinese Journal of Polymer Science 2004 (6): 585-588
- [8] Chen Lianxi, Tian Hua, Liu Quanwen, et al Curing Reaction Kinetics of Epoxy Resin Using Dicyandiamide Modified by Aromatic Amines [J]. Wuhan University Journal Sciences 2007(6): 1105-1108
- [9] 李红, 朱艳, 宁荣昌, 等. 环氧树脂/酸酐固化体系的固化动力学及耐热性研究 [J]. 研究报告及专论, 2008, 29(9): 12-15
- [10] 刘彦方, 杜中杰, 张晨, 等. 双酚 A 甲醛酚醛环氧树脂与甲基六氢邻苯二甲酸酐的固化反应及热性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 73-76

Cure Kinetics of Epoxy Resin for GFRP Wrapped Gas Cylinders

LIX in-yue, PENG Qing-fa, DENG Jian-guo, HE Guang-mei

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract Epoxy resin (ER) system was prepared by ER with Methyl hexahydrophthalic anhydride (Me-HHPA) as curing agent and imidazole as accelerator respectively. The curing process of ER/Me-HHPA system was investigated by the dynamic scanning calorimetry (DSC) method, obtaining the influence of heating rate on DSC cures. The kinetic parameters and kinetic model of cure reaction were derived by quoting the theory of Kissinger.

Key words epoxy resin; DSC; curing; cure kinetics