

文章编号: 2095-0411 (2011) 04-0014-05

# DSC 及 IR 联合测定环氧树脂—双氰胺 体系固化工艺参数<sup>\*</sup>

蔡 晋, 董如林, 陈智栋, 金长春, 方 敏  
(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用非等温 DSC 法研究了固化剂用量对环氧树脂固化反应的影响, 同时利用不同升温速率下测得的 DSC 曲线研究了环氧树脂—双氰胺体系的固化反应动力学, 并由 DSC 及 IR 分析技术确定了该体系的最佳反应条件。实验结果表明: 固化剂双氰胺最佳用量为 5.6 %, 最佳固化温度为 403 K, 固化时间为 70 min, 该体系的反应活化能为 96.82 kJ/mol, 反应级数为 0.93。

**关键词:** 环氧树脂; 双氰胺; DSC; IR; 固化反应动力学

**中图分类号:** TQ 433.9

**文献标识码:** A

## Determination of Curing Parameter for Epoxy Resin—Dicyandiamide System by DSC and IR

CAI Jin, DONG Ru-lin, CHEN Zhi-dong, JIN Chang-chun, FANG Min

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The effect of the amount of dicyandiamide on the curing reaction of epoxy resin has been investigated, using non-isothermal DSC method and the reaction kinetics of the epoxy resin—dicyandiamide system has been studied, using DSC curves measured at different heating rates. Simultaneously, the optimum curing condition has been established, using DSC and IR analytical technique. The experimental results indicate that the optimum amount of dicyandiamide is 5.6%, curing temperature 403K and curing time 70 min. The activation energy and reaction rate for the curing reaction of the epoxy resin—dicyandiamide system were calculated to be 96.82 kJ/mol and 0.93, respectively.

**key words:** epoxy resin; dicyandiamide; DSC; IR; curing reaction kinetics

环氧树脂属于热固性树脂, 具有良好的力学性能、粘结性能和电绝缘性能。作为胶黏剂<sup>[1,2]</sup>, 广泛应用于结构件及电子器件的粘结, 如用于 LED 中铝基印制板的制造。随着 LED 技术的发展, 对印制电路板中起重要作用的环氧树脂胶黏剂层的导热和粘结强度等性能提出了更高的要求。

影响环氧树脂胶黏剂性能的因素很多, 树脂的

固化程度是其中较为重要的因素之一。不同的固化剂有不同的固化工艺条件, 选择恰当的固化剂并且确立合理的工艺参数是必要的先行条件。应用于环氧树脂的固化剂分为 4 大类, 分别为: 加成聚合型、催化聚合型、潜伏型、阻燃型。潜伏型固化剂的应用能使环氧树脂在常温条件下保存较长时间, 故在工业生产中不必临时配制, 节约生产时间和材

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2011-07-01

作者简介: 蔡晋 (1983-), 男, 江苏泰州人, 硕士生; 通讯联系人: 董如林。

料损耗,减少污染。所以本实验选用潜伏型固化剂双氰胺,考察该固化剂应用于环氧树脂时的最佳工艺参数。关于环氧树脂固化工艺的研究方法,目前文献报道的有热介电法<sup>[3]</sup>、差示扫描量热(DSC)法<sup>[4,5]</sup>、红外光谱(IR)法<sup>[6]</sup>等。热介电法能实时测量树脂固化的各项数据,特别适用于检测快速固化树脂体系,但由于对仪器要求很高,所以应用较少。DSC法是目前较为普遍采用的方法,用于反应动力学研究时,通常用 Kissinger 方程<sup>[7]</sup>分析 DSC 曲线。IR 法是一种简便有效的方法,通过对环氧树脂上官能基团特征峰的分析,可定性地分析树脂体系的固化程度。但由于环氧树脂的固化属于一种复杂的反应过程,部分机理尚不明确,因此单独应用红外光谱在定量确认固化工艺参数时较为困难。

鉴于工业化生产快速、简便、有效的要求,我们采用 DSC 法与 IR 法相结合,通过理论计算和定性分析,确定环氧树脂最佳固化工艺参数。实验结果表明,DSC 法与 IR 法相结合的测定方法简单易行,分析得出固化工艺参数精确度高。该方法可为环氧树脂及其他热固型树脂固化工艺参数的设定提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

- 环氧树脂: E-44 型, 无锡树脂厂;
- 固化剂: 双氰胺, 白色晶体, 分析纯, 上海实验试剂有限公司;
- 促进剂: 咪唑, 白色晶体, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;
- 差示扫描量热仪: Pyris 1 DSC, 美国 Perkin Elmer 公司;
- 电子天平: JA2003N, 精度 0.001 g, 上海精密仪器有限公司;
- 傅里叶红外光谱仪: PROTEGE460, 波数范围: 10 000 cm<sup>-1</sup>—400 cm<sup>-1</sup>, 美国 Nicolet 公司。

### 1.2 实验方法

配置不同固化剂含量的环氧树脂胶液,在程序升温条件下,连续测量和记录输入样品和参比物之间的能量差随温度变化的函数关系,即 DSC 曲线。首先通过非等温 DSC 法<sup>[8]</sup>进行了最佳固化剂用量的测定。然后在此基础上,根据不同升温速率的

DSC 曲线,对环氧树脂—双氰胺体系进行了固化反应动力学分析,并由此确定了该体系最佳的固化反应温度及固化反应时间。最后应用 IR 分析技术定性地分析了上述固化工艺参数的合理性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化剂用量的确定

环氧树脂胶黏剂的种种优异性能须通过其与固化剂发生固化作用后才得以实现,由此,其性能也就受到固化剂用量及固化温度等工艺参数的影响。因此确定最佳的固化工艺参数,是提高环氧树脂胶黏剂性能的基础。

实验采用 DSC 法考察了固化剂双氰胺的用量对环氧树脂固化程度的影响。表 1 列示了实验配制的环氧树脂—固化剂体系样品中各组分的配比。对各体系样品进行热分析,热分析实验条件为:以氮气作氛围气,升温速率为 10 K/min。

表 1 各环氧树脂—双氰胺体系的组成成分  
Table 1 Components of the epoxy resin—dicyandiamide systems

序号	环氧树脂 /g	双氰胺 /g <sup>1)</sup>	咪唑 /g <sup>2)</sup>
1	10.546	0.632 (6.0%)	0.042 (0.04%)
2	8.343	0.467 (5.6%)	0.033 (0.04%)
3	9.779	0.508 (5.2%)	0.039 (0.04%)
4	9.875	0.474 (4.8%)	0.039 (0.04%)

注: 1) 括号内为以环氧树脂为基准,加入双氰胺的质量分数;  
2) 括号内为以环氧树脂为基准,加入咪唑的质量分数。

图 1 表示了利用 DSC 测试的各样品的实验结果,图中各 DSC 曲线的特征数据列于表 2。其中 T<sub>o</sub>、T<sub>p</sub>、T<sub>i</sub>及 ΔH 分别表示峰始、峰顶、峰终温度及峰面积表示的反应热。

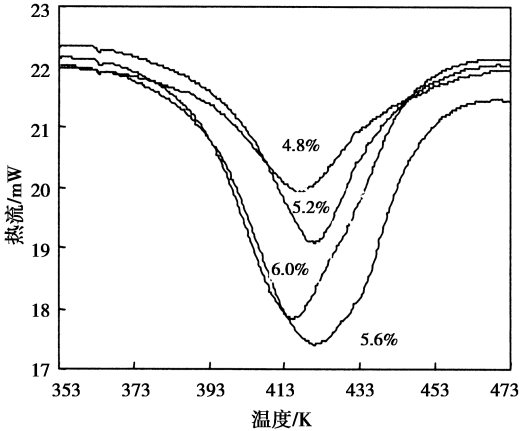


图 1 固化剂双氰胺用量对环氧树脂固化反应的影响  
Fig. 1 Effect of the amount of dicyandiamide on the curing reaction of epoxy resin

表 2 图 1 中各 DSC 曲线相应的特征数据

Table 2 Characteristic parameters corresponding to the DSC curves in Fig. 1

序号	双氰胺 / %	$T_o$ / K	$T_p$ / K	$T_i$ / K	$\Delta H$ / (J · g <sup>-1</sup> )
1	6.0	384.8	414.9	462.5	145.7
2	5.6	390.1	420.7	462.6	155.5
3	5.2	397.9	421.0	464.4	91.9
4	4.8	390.4	416.9	458.5	68.1

由图 1 可以看出，所有 DSC 曲线皆为一条标准的单峰曲线，但是峰面积却因固化剂用量的不同而有较大的差别。其先随体系中固化剂比例的增大而增大，至固化剂双氰胺加入量为 5.6% 时，达到最大值。当固化剂比例在此基础上继续增大时，峰面积出现了减小现象。曲线上的单峰是由体系固化反应放热所致，其面积对应固化反应放热量（见表 2）。上述实验结果表明，当固化剂比例为 5.6% 时，环氧树脂体系已达到完全固化。当固化剂比例较小时，放热峰面积较小，说明环氧树脂因固化剂不足而未能完全固化，因而固化反应热也相应较小。当固化剂比例过大时（6.0%），因为一方面过量的双氰胺吸收部分反应热；另一方面，尽管树脂能完全固化，但与固化剂比例为 5.6% 时相比，进行固化反应的环氧树脂量减少，致使体系的反应热较小。

2.2 固化反应动力学分析

固化体系的工艺参数不能简单的由单一的等温 DSC 扫描法获得，分别采用了 5、10、15、20 K/min 的升温速率（ $\beta$ ）对上述固化最为完全，即固化剂含量为 5.6% 的树脂体系进行 DSC 分析，温度范围为 353—473 K，根据实验数据及由此而进行的动力学分析，确定了环氧树脂胶黏剂体系的最

佳固化温度及固化时间。图 2 表示了由实验得到的不同升温速率下样品的 DSC 曲线。表 3 列出了图 2 中各 DSC 曲线相应的固化温度和反应热数据。

比较图 2 各 DSC 曲线及表 3 的特征数据，可以看出，环氧树脂体系固化反应的峰始、峰顶及峰终温度均随升温速率（ $\beta$ ）增大而增大。表明体系的固化反应在当前的温度区域内不是瞬间完成，而是需要一定的时间才能达到完全，所以在较高的升温速率下固化反应的发生出现相对滞后的现象。

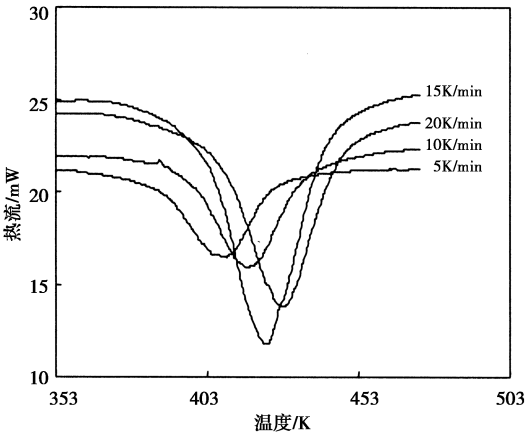


图 2 双氰胺含量 5.6% 环氧树脂体系在不同升温速率条件下测得的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves measured for the epoxy resin system with dicyandiamide of 5.6% under different heating rate

表 3 图 2 中各 DSC 曲线相应的特征数据

Table 3 Characteristic parameters corresponding to the DSC curves in Fig. 2

序号	双氰胺 / %	$\beta$ / (K · min <sup>-1</sup> )	$T_o$ / K	$T_p$ / K	$T_i$ / K	$\Delta H$ / (J · g <sup>-1</sup> )
1	5.6	5	389.6	408.2	453.2	214.0
2	5.6	10	396.9	416.9	462.5	177.2
3	5.6	15	402.0	421.9	469.7	158.4
4	5.6	20	405.7	428.0	472.4	143.0

根据 Kissinger 方程<sup>[9-12]</sup>（式（1））可知， $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  成线性关系。因此以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图，从直线的斜率及截距可得到环氧树脂固化反应的活化能  $E_a$  及频率因子  $A$ 。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \tag{1}$$

环氧树脂固化反应级数可由 Grane 方程 d

$(\ln \beta)/d(1/T_p) = -E_a/(nR)$  得到。以  $\ln \beta$  对  $1/T_p$  作图，由拟合直线的斜率结合上述 Kissinger 方程直线的斜率，可以算出反应级数  $n$ 。图 3 及图 4 分别表示依据 Kissinger 方程及 Grane 方程得到  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  及  $\ln \beta - 1/T_p$  拟合曲线。由此可计算出固化反应活化能、频率因子及反应级数分别为  $E_a = 96.82 \text{ kJ/mol}$ ， $A = 8.76 \times 10^{11}$ ， $n$

=0.93。

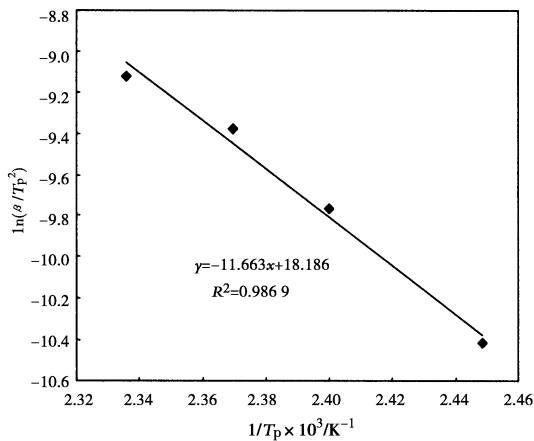


图 3  $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$  关系曲线

Fig. 3 Relationship between  $\ln(\beta/T_p^2)$  and  $1/T_p$

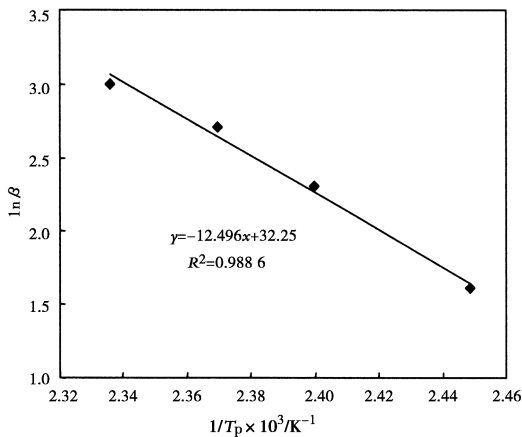


图 4  $\ln \beta \sim 1/T_p$  关系曲线

Fig. 4 Relationship between  $\ln \beta$  and  $1/T_p$

由于实际固化反应是在恒温条件下进行，因此，需要确定环氧树脂胶黏剂的最佳固化温度。这可以根据表 3 中 DSC 的特征数据，作出  $T-\beta$  曲线来分析，图 5 分别表示了  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_i$  与  $\beta$  的关系。由图中可以看出  $T$ 、 $\beta$  符合线性关系，将  $\beta$  外推至零，可求出该树脂等温固化温度。由图 5 拟合的直线方程可知，固化反应的最佳起始温度为 385.2K，缓缓升温到 402.7K 时进入恒温固化，一段时间后再升温到 448.3K 保持一段时间，即可使树脂完全固化。

对于等温固化工艺，在确定好恒温固化反应温度后，还需借助反应动力学方程确定恒温固化时间。固化反应速率方程可由下式<sup>[13]</sup>表示：

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为固化反应程度， $K$  为反应速率常数 ( $K = A \exp(-E_a/RT)$ )， $t$  为反应时间。

将式 (2) 积分后，得到环氧树脂—双氰胺固

化体系如下反应动力学方程：

$$\alpha(t) = 1 - \left[ A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (n-1)t + 1 \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (3)$$

假设体系固化度  $\alpha(t)$  达到 100%，代入上述计算的活化能  $E_a$ 、反应级数  $n$ 、频率因子  $A$ ，由式 (3) 计算所需固化反应时间  $t$  为 61.2 min。

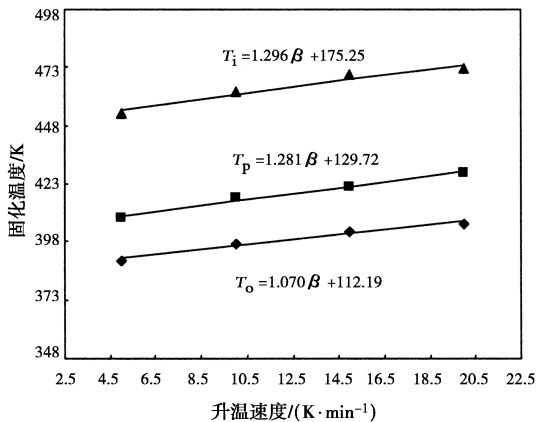


图 5  $T-\beta$  关系曲线

Fig. 5 Relationship between  $T$  and  $\beta$

## 2.3 红外光谱定性分析

通过对环氧树脂—双氰胺固化体系的 DSC 数据进行动力学计算，得到该体系的固化条件为：固化温度 402.7K，固化时间 61.2 min。为验证该工艺参数的合理性，将固化剂含量 5.6 % 的树脂体系在 403K 下分别反应 50、60、70 min。然后对固化样品进行红外光谱分析。图 6 表示了 3 种固化时间所对应的固化样品在波数为  $1\ 000\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱测试结果。当固化时间为 50 min 时，样品的红外图谱在  $915\text{ cm}^{-1}$  处有明显的环氧基特征峰，同时在该吸收峰附近  $931\text{ cm}^{-1}$  处产生的另一吸收峰，是该体系反应到 413K 时，部分双氰胺与羟基或者环氧基反应生成的杂环峰。比较 3 个红外吸收光谱图，可以看到随着固化反应时间的增加， $915\text{ cm}^{-1}$  处环氧基特征峰逐渐减弱，并在固化反应进行 70 min 时基本消失；而  $931\text{ cm}^{-1}$  处杂环峰逐渐增强。这一实验结果表明，在反应温度为 403K 的条件下，固化反应时间 70 min 能够保证环氧树脂固化完全。

图 7 表示波数为  $2\ 400\text{ cm}^{-1} - 2\ 300\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的氨基特征吸收峰，当固化时间为 50 min 时，相应样品在  $2\ 359\text{ cm}^{-1}$  处存在明显的氨基特征峰，随固化时间增加，该吸收峰逐渐减弱，至固化

时间为 70 min 时完全消失。而在  $2\,348\text{ cm}^{-1}$  处形成一个较小的吸收峰, 这应该为  $\text{C}=\text{NH}$  基团上的活泼氢与环氧树脂的环氧基反应, 生成  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  而引起的吸收峰的红移现象所致。这表明, 当固化时间的增加到 70 min, 双氰胺达到了完全反应。

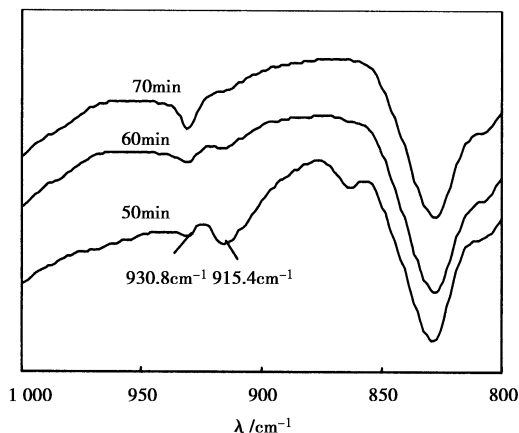


图 6 403K 不同时间固化的环氧树脂的红外吸收光谱 — 环氧基特征峰变化

Fig. 6 IR spectra of epoxy resin after being cured at 403K for different time — characteristic absorption peak of epoxy group

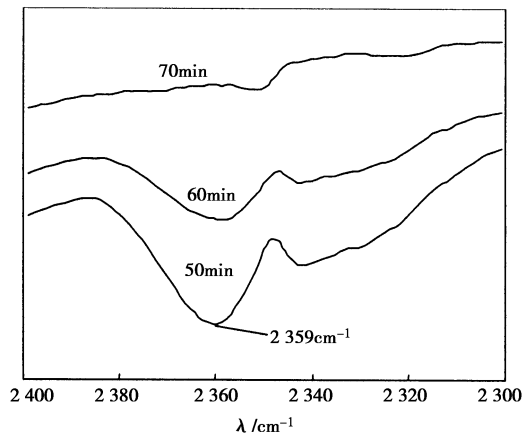


图 7 403K 不同时间固化的环氧树脂体系的红外吸收光谱 —  $\text{C}=\text{NH}$  基特征峰变化

Fig. 7 IR spectra of epoxy resin after being cured at 403K for different time — characteristic absorption peak of  $\text{C}=\text{NH}$  group

图 6 与图 7 的实验结果分析表明: 双氰胺含量为 5.6% 的环氧树脂体系在 403K 下, 恒温 70 min, 能够保证体系中环氧树脂完全固化, 并且体系中的固化剂双氰胺与环氧树脂两者皆能达到完全反应。

### 3 结 论

采用 DSC 及 IR 联合测定法合理确定了环氧树

脂—双氰胺体系固化剂最佳用量, 体系的最佳固化温度及固化时间。

(1) 环氧树脂—双氰胺体系随着固化剂用量的不同, 反应热也不同, 在固化剂含量达到 5.6% 时, 放热量最大, 固化最完全。由 DSC 与 IR 分析确定的最佳固化温度为 403 K, 固化时间为 70 min。

(2) 由 DSC 法对该体系的反应动力学分析表明: 该固化反应的活化能为 96.82 kJ/mol, 反应级数为 0.93。

由 DSC 及 IR 联合测定法分析得出的固化工艺参数合理, 能够为热固性树脂固化反应参数的设定提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] Sugimoto T, Kawaguchi S. Castable Epoxy Compositions and their Cured Products: JP, 06157718 [P]. 1994-07-06.
- [2] 李广宇, 李子东, 吉利, 等. 环氧树脂胶黏剂与应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 徐坤. 紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯/ $\text{ZrO}_2$  纳米复合涂层的制备和性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- [4] 徐国华, 袁靖. 常用热分析仪器 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [5] 张银生, 尤瑜生, 冀克俭, 等. 用红外光谱法研究环氧树脂基体的固化特性 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27 (12): 25-27.
- [6] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] Kissinger H E. Reaction in differential thermal analysis [J]. Anal chem, 1957, 29: 1702-1706.
- [8] Schawe J E K. Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature-modulated DSC [J]. Thermochimica Acta, 2006, 446 (1): 147-155.
- [9] 李艳春. 热分析动力学在含能材料中的应用 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [10] 郭清兵, 陈江华. 环氧树脂固化动力学的非等温 DSC 研究 [J]. 广东化工, 2010, 37 (4): 49-68.
- [11] 陈同惠. 聚六亚甲基碳酸酯二醇增韧环氧树脂的固化动力学 [J]. 物理化学学报, 1997, 13 (9): 84-88.
- [12] 蔡长庚. DSC 环氧树脂的固化反应 [J]. 新工艺新技术, 1998, 10: 25-26.
- [13] 陈少峰, 谢建良, 邓龙江. DSC 法研究聚异氰酸酯/环氧树脂胶黏剂的固化反应动力学及固化工艺 [J]. 中国胶黏剂, 2006, 15 (6): 1-4.