

文章编号: 2095—0411 (2011) 03—0065—04

# 聚醚胺/环氧树脂固化体系的动力学研究及性能<sup>\*</sup>

王海艳, 陈 群, 孙富安, 何明阳

(常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以聚醚胺类化合物作为环氧树脂的固化剂, 得到的固化体系相对脂肪胺及简单二胺为固化剂的固化体系具有良好的弯曲强度和抗冲击性能。并采用 DSC 测试方法研究了环氧树脂与聚醚胺的固化进程动力学参数, 由 Kissinger 方程得出固化反应的活化能  $E$  为 51.91 kJ/mol, 频率因子  $A$  为  $3.214 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , 由 Crane 方程得出固化反应级数  $n=0.887\ 9$ , 并得到固化反应的动力学方程,  $-\text{d}\alpha/\text{d}t=k(1-\alpha)^{0.887\ 9}$ , 其中  $k=3.214 \times 10^6 \exp(-6\ 243.7/T)$ 。

**关键词:** 环氧树脂; 聚醚胺; 固化动力学; 固化性能

**中图分类号:** TQ 323

**文献标识码:** A

## Study of Curing Reaction Kinetic and Properties of the Polyether Amines with Epoxy Resin

WANG Hai—yan, CHEN Qun, SUN Fu—an, HE Ming—yang

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Epoxy resin were cured with polyether amines and simple diamines and aliphatic amines. The results indicated that the bending modulus and the impact toughness of the former were higher. The curing process kinetics and material properties of epoxy resin and polyether amines were studied by DSC. The energy of activation ( $E$ ) was 51.91 kJ/mol and frequency factor ( $A$ ) was  $3.214 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  via the Kissinger method. According to Crane theory the reaction order ( $n=0.887\ 9$ ) was calculated. Dynamic equation of curing reaction was found to be  $-\text{d}\alpha/\text{d}t=k(1-\alpha)^{0.887\ 9}$ , which  $k=3.214 \times 10^6 \exp(-6\ 243.7/T)$ .

**Key words:** epoxy resin; polyether amines; curing reaction kinetic; cured properties

环氧树脂是工业应用方面最常用的高分子材料之一, 它被广泛应用于胶粘剂、涂料, 尤其是复合材料方面<sup>[1]</sup>。但是单纯的环氧树脂没有使用价值, 在使用时必须加入固化剂, 使线性环氧树脂分子交联成网状结构的大分子, 成为不溶不熔的环氧塑料, 才能显示出其固有的优良性能。因此, 固化剂是应用环氧树脂时最为必要的辅助材料。

脂肪族多胺/环氧树脂体系的反应速度快, 但

其产物韧性不高, 操作时毒性大, 刺激性强, 给人和环境带来不利影响。为了改进这些缺点, 用含有醚键的脂肪族聚醚胺替代常规多胺, 具有许多优良特性: 颜色浅, 毒性低, 有效提高制品韧性, 与许多有机物相容性好, 反应活性适中, 可以满足特殊使用要求。环氧树脂固化工艺的研究方法主要有两种, 其中热介电法<sup>[2]</sup>能实时测量树脂固化的各项参数, 可用于快速固化体系的研究, 但仪器要求太

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2010—09—10

作者简介: 王海艳 (1984—), 女, 江苏徐州人, 硕士; 通讯联系人: 何明阳。

高, 实际应用价值较小, 差示扫描量热法 (DSC)<sup>[3]</sup> 由于样品用量小, 测量精度较高, 适用于各种固化体系, 因而应用很普遍。国外已制订了相应的一种较为普遍的采用方法, 能够采用 Kissinger<sup>[4]</sup> 方程分析实验数据, 可用于反应动力学的研究。

本文采用 DSC 测试方法对聚醚胺/环氧体系进行不同升温速率下的动力学研究, 得到了此体系固化反应的动力学方程, 为聚醚胺类优化固化工艺提供一定的理论依据。通过比较不同固化体系, 表明聚醚胺固化环氧树脂具有良好的韧性和抗冲击性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

聚醚胺 1 (胺值 357 mg/g)、聚醚胺 2 (胺值 396 mg/g) (自制<sup>[1]</sup>); 乙二胺 (江苏永丰化学试剂厂); 对苯二胺 (无锡钱桥精细化工厂); 双酚 A 环氧树脂 1420, 环氧值 0.52 (蓝星材料无锡树脂厂); 其余均为分析纯。

Avatar 370 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), KBr 压片; Pyris 1 型差示扫描量热分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司), 温度范围 50—250℃, N<sub>2</sub> 气氛, 流量 20 mL/min。

### 1.2 固化方法及性能测试

以双酚 A 环氧树脂作为基体树脂, 向其中加入一定比例的聚醚胺固化剂, 搅拌均匀后, 真空脱气, 浇铸于试样模具中加热固化, 制得标准样条, 测试其各项性能。

力学性能使用 WDT-5 电子万能试验机测试, 拉伸强度参照 GB/T2568—1995 测试; 弯曲强度参照 GB/T2570—1995 测试; 冲击强度参照 GB/T2571—1995, 使用摆锤式冲击仪测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂与聚醚胺的固化反应

图 1 是分别对环氧树脂、聚醚胺 1 固化剂和加固剂后环氧树脂的红外谱图。从图中可以看出, 3 500—3 300 cm<sup>-1</sup> 之间出现的双峰是伯胺和仲胺 NH 对称和反对称的伸缩振动峰, 1 600 cm<sup>-1</sup> 附近是 NH 的剪式振动, 面外弯曲振动在 900—650 cm<sup>-1</sup> 处; 1 210—1 015 cm<sup>-1</sup> 处是醚键特征峰。

环氧树脂在 910 cm<sup>-1</sup> 处有环氧基特征吸收峰。而固化物中这些特征吸收峰均明显减弱甚至消失。表明聚醚胺与环氧树脂的环氧基团发生了反应。

### 2.2 环氧树脂体系固化反应动力学研究

#### 2.2.1 环氧树脂体系固化动力学研究原理

目前, 求解环氧树脂固化体系动力学参数<sup>[2-4]</sup> 有 Ozawa 的转化率法、Kissinger 多条微商型曲线法、极值求解法、Freeman—Carroll 差减微商法等。而 Kissinger 法利用微分曲线的峰值值与升温速率的关系进行计算, 简单可靠, 是树脂固化动力学计算时常用的方法之一。Kissinger 方程如下:

$$\frac{d [\ln (\beta / T_p^2)]}{d (1/T_p)} = -\frac{E}{R}$$

即  $-\ln (\beta / T_p^2) = E/RT_p - \ln (AR/E)$ 。Kissinger 法是以不同升温速率  $\beta$  得到 DSC 曲线, 利用热分析曲线的峰值温度  $T_p$  与升温速率  $\beta$  的关系, 然后对  $-\ln (\beta / T_p^2) - 1/T_p$  作线性回归, 由直线的斜率  $E/R$ , 直线的截距  $-\ln (AR/E)$ , 进而求出反应活化能  $E$  和频率因子  $A$ 。R 为理想气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

固化反应级数  $n$  可由 Crane 方程求得, Crane 方程如下:

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

式中, 当  $\Delta E / (nR) \gg 2T_p$  时,  $2T_p$  可以忽略。对  $-\ln \beta - 1/T_p$  作图, 通过线性拟合得到该直线斜率  $E/nR$ , 将 Kissinger 方程求得的  $E$  代入, 进一步求得固化反应的反应级数  $n$ 。

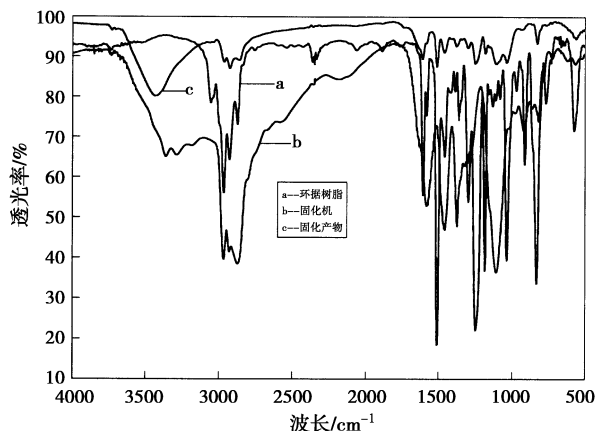


图 1 红外谱图

Fig. 1 The IR spectra

#### 2.2.2 聚醚胺/环氧树脂固化体系动力学分析

聚醚胺固化环氧树脂体系的不同升温速率的 DSC 图及动力学数据如图 2, 表 1 所示。

图 2 是环氧树脂和聚醚胺 1 固化体系分别以 5, 10, 15, 20℃/min 速率升温的 DSC 曲线。由图可以看出各固化体系的峰值温度  $T_p$  分别为 378.8, 392.0, 402.1, 409.3K。表明固化体系随着升温速率的提高, 峰值温度升高, 固化反应时间缩短。

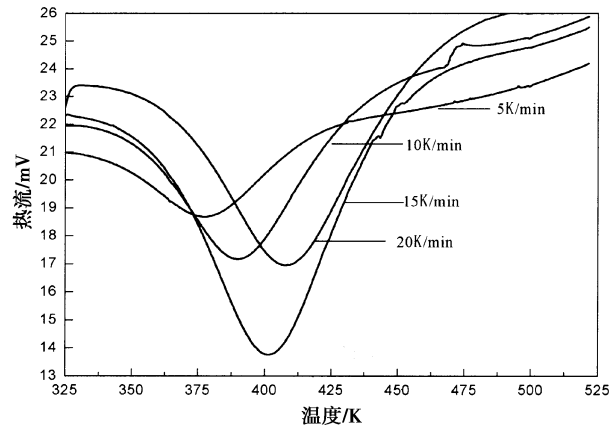


图 2 不同升温速率下的 DSC 数据

Fig. 2 The DSC data of curing in different heating rates

表 1 动力学数据处理

Table 1 The analysis of kinetic date

$\beta / (K/min)$	5	10	15	20
$T_p / K$	378.8	392.0	402.1	409.3
$1/T_p \times 10^3 / K^{-1}$	2.640 0	2.551 1	2.487 2	2.443 4
$-\ln \beta$	-1.609 4	-2.302 5	-2.708 0	-2.995 7
$-\ln (\beta/T_p^2)$	10.264 5	9.639 9	9.285 2	9.033 0

对  $-\ln (\beta/T_p^2) - 1/T_p$  作图, 见图 3。由图 3 可以看出,  $-\ln (\beta/T_p^2) - 1/T_p$  呈现出很好的线性关系。采用线性回归, 可得到线性回归方程为:  $y=6.243\ 8x-6.243\ 7$ , 相关系数为 0.994 7, 说明采用 Kissinger 方程对上述体系的研究是合理的。由方程可知, 直线的斜率为 6.243 8, 截距为 -6.243 7, 可算出体系的表观活化能为 51.91kJ/mol, 频率因子为  $3.214 \times 10^6\ s^{-1}$ 。

对  $-\ln \beta - 1/T_p$  作图, 如图 4 所示, 线性拟合方程为  $y=7.032\ 1x-20.198\ 1$ , 相关系数 0.995 9, 由直线的斜率  $\Delta E / (nR) = 7.032\ 1$ , 结合 Kissinger 方程求出的  $E$ , 可得: 反应级数为  $n = 0.887\ 9$ 。

将上述所得的  $E$ 、 $A$  和  $n$  分别代入非等温条件下常用的动力学方程  $-d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n$  和  $k(T) = A \exp(-E/RT)$  中, 进而推导体系的固化反应速率常数和固化反应动力学方程为:

$$-d\alpha/dt = k(1-\alpha)^{0.887\ 9}$$

其中  $k = 3.214 \times 10^6 \exp(-6\ 243.7/T)$ 。

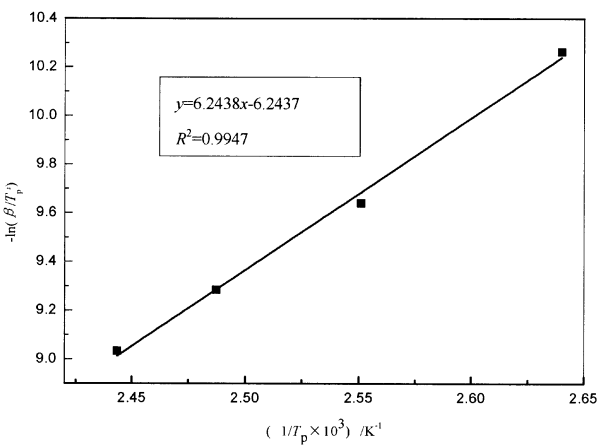


图 3  $-\ln (\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  的关系图

Fig. 3 The diagram of  $-\ln (\beta/T_p^2)$  and  $1/T_p$

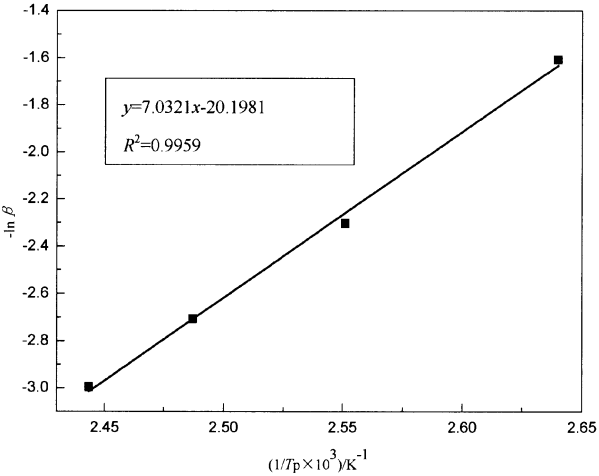


图 4  $-\ln \beta$  与  $1/T_p$  的关系图

Fig. 4 The diagram of  $-\ln \beta$  and  $1/T_p$

应用此固化动力学方程, 可以预测聚醚胺/环氧树脂体系在不同的恒温条件下, 达到预定的固化度所需要的时间; 或在一定时间范围内, 达到预定固化度, 制品所需要的温度。该固化动力学为此类固化剂使用提供了理论依据。

### 2.3 环氧树脂固化体系的力学性能

表 2 是聚醚胺/环氧树脂固化体系与乙二胺、对苯二胺/环氧树脂固化体系的力学性能比较。由表可以看出, 聚醚胺固化剂对固化物的拉伸强度提高不大, 但是可以有效改善固化物的弯曲强度和冲击强度, 是因为 C—O 键键长大于 C—C 键, 增加了分子内的柔性, 而且聚醚胺的分子链段大于乙二胺, 使交联点间距增加, 改善了固化物的自由体积, 疏散了体系的内应力, 提高了体系的抗开裂能力和弹性, 使弯曲强度和冲击强度明显增加。另外, 此固化剂的力学性能优于报道的酸酐类<sup>[5]</sup>和芳香类<sup>[6]</sup>固化剂, 为应用领域的扩展提供了较多的可

能性。

表 2 不同固化剂的环氧树脂体系的比较

Table 2 The comparison of epoxy resin systems with different curing agent

固化体系	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )
乙二胺	55.1	65.0	9.1
对苯二胺	50.4	60.2	2.5
聚醚胺 1	55.9	124.1	17.5
聚醚胺 2	61.4	130.5	50.0

3 结 论

(1) 相对脂肪族和芳香族简单二胺固化剂，聚醚胺类固化剂固化体系具有良好的弯曲强度和抗冲击性能。

(2) 采用 DSC 不同速率升温测试，根据 Kissinger 和 Crane 方程求得动力学方程参数，固化反应活化能为 51.91kJ/mol，频率因子为  $3.214 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，固化反应级数为 0.887 9。得到固化反应的动力学方程  $-d\alpha/dt = k (1-\alpha)^{0.887\ 9}$ ，其中  $k = 3.214 \times 10^6 \exp (-6243.7/T)$ 。

参考文献：

[1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京：机械工业出版社，2002.

[2] 徐坤. 紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯/ZrO<sub>2</sub> 纳米复合图层的制备和性能研究 [D]. 上海：复旦大学，2009.

[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] Kissinger H E. Reaction in differential thermalanalysis [J]. Anal Chem, 1957，29：1 702—1 706.

[5] Lark John M, Renken Terry L. Process for the Preparation of Polyoxyalkylene Polyamines; US, 4766245 [P]. 1988—08—23.

[6] 易长海，李娟，甘厚磊. 水性环氧树脂固化反应的研究 [J]. 粘接，2007，28 (1)：11—13.

[7] 张天，高延敏. 1，8—间萘二胺固化环氧树脂动力学 [J]. 应用化学，2008，25 (6)：741—743.

[8] 陈梦雪，胡国贞. 联苯型环氧—酚醛树脂的恒温固化动力学研究 [J]. 化工新型材料，2008，36 (7)：61—63.

[9] 张楷亮，王立新，王芳，等. 酸酐固化环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. 复合材料学报，2004，21 (1)：114—118.

[10] 郝建军，王文云，房强，等. 新型环氧树脂固化剂及其固化树脂性能的研究 [J]. 绝缘材料通讯，2000 (3)：5—7.