

DSC 法研究聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系的固化行为

张天才¹, 王永凤¹, 张凯², 杨骐¹, 刘孝会¹, 王艳艳¹

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 中国工程物理研究院, 绵阳 621000)

摘要: 采用示差扫描量热法(DSC), 在 25~230 ℃范围内以不同的升温速率(5, 10, 15, 20 ℃/min), 研究了以聚醚胺/酚醛胺为固化剂的环氧树脂体系的固化行为, 对其不同升温速率下的固化度进行了分析, 采用 $T\text{-}\beta$ 外推法得出了该体系的起始固化温度、峰顶固化温度和终止固化温度等固化工艺参数。

关键词: 环氧树脂; 聚醚胺/酚醛胺; 固化行为; 差示扫描量热法

中图分类号: TB484.3; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)07-0007-03

Study on Curing Behavior of Polyether Amine/Phenolic Amine-Epoxy Resin System with Differential Scanning Calorimetry

ZHANG Tian-cai¹, WANG Yong-feng¹, ZHANG Kai², YANG Qi¹, LIU Xiao-hui¹, WANG Yan-yan¹

(1. The Southwest Technology and Engineering Institute, Chongqing 400039, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract: Curing behavior of polyether amine/phenolic amine-epoxy resin system was studied using DSC at heating rates of 5, 10, 15 and 20 ℃/min from 25 ℃ to 230 ℃, and the curing states were analyzed in different heating rates. At last, initial curing temperature, maximum curing temperature, and terminal curing temperature were calculated by extrapolating $T\text{-}\beta$.

Key words: epoxy resin; polyether amine/phenolic amine; curing behavior; differential scanning calorimetry

环氧树脂具有机械强度高、与基材的附着力大、热稳定性好、无色透明等性能, 被广泛应用于铁桶包装、饮料包装的底漆中^[1-2], 同时以其优良的粘结、耐腐蚀、绝缘和加工性能, 被广泛应用于耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢复合材料等的制造^[3-4]。由于传统环氧树脂固化后存在质脆、韧性低、易开裂、抗冲击性差等缺点, 使其应用受到了很大的限制, 因而对环氧树脂进行增韧改性是解决这一问题行之有效的方法^[5-9]。采用含有柔性链段的聚醚胺/酚醛胺混合型环氧固化剂, 结合了聚醚胺柔顺性及酚醛胺环状结构的刚性和强度^[10], 在固化过程中产生微观相分离, 形成了紧密、疏松相间的两相网络结构, 是提高环氧树脂固化物韧性的有效技术手段^[11-12]。文中针对国内对聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系中研究的不足, 采用 DSC 测试方法研究了其固化过程, 确定了固化工艺的温度参数, 为聚醚胺/酚醛胺混合固化剂在环氧树脂

中的应用提供参考。

1 实验

1.1 样品

双酚 A 型环氧树脂 DER331, 环氧的当量为 182~192, 由美国陶氏化学公司提供; 聚醚胺 D400, 胺活泼氢当量为 115, 由美国 Huntsman 公司提供; 酚醛胺 LITE2001, 胺活泼氢当量为 132, 由美国卡德莱公司提供。

1.2 示差扫描量热分析

差热分析由在美国 TA 公司生产的 Q600SDT 型同步热分析仪上进行, 高纯度铟校准。将聚醚胺 D400 和酚醛胺 LITE2001 按等物质的量比混合后, 加入环氧树脂 DER331 中搅拌均匀, 并真空脱泡, 然后进行动态 DSC 测试。测试条件: 高纯氮气的流量为 50

收稿日期: 2012-10-25

基金项目: 国家自然科学基金委员会——中国工程物理研究院联合基金资助(U1230129)

作者简介: 张天才(1979-), 男, 四川泸州人, 西南技术工程研究所高级工程师, 主要从事特种功能材料技术研究。

mL/min, 升温速率为 5, 10, 15, 20 °C/min, 扫描范围为 25 ~ 230 °C。

2 结果与讨论

2.1 非等温 DSC 曲线分析

聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系分别在 5, 10, 15, 20 °C/min 升温速率下的 DSC 曲线见图 1。

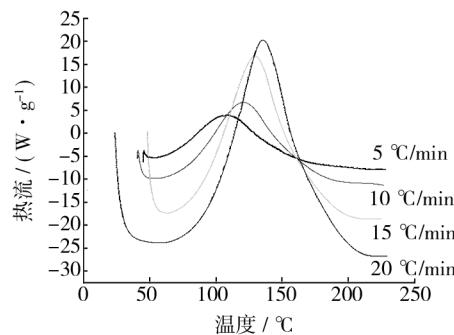
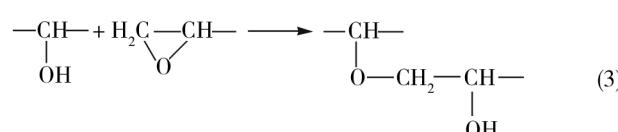
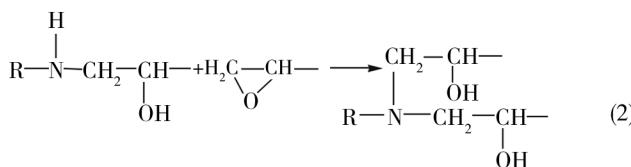
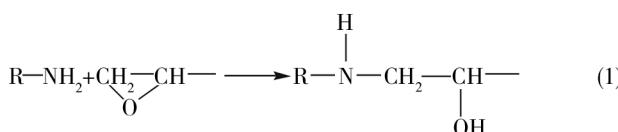


图 1 不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves in different heating rates

一般认为^[13], 环氧树脂与胺的固化反应分为 3 个阶段, 首先伯胺中的活泼氢与环氧基反应, 生成仲胺(式 1);然后仲胺中的活泼氢与环氧基再进一步反应, 生成叔胺(式 2);最后剩余的胺基、羟基与环氧基继续反应, 形成交联网状的分子结构(式 3)。从图 1 中可以看出, 由于聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系中含有部分溶剂, 在曲线的前段存在吸热峰, 这是溶剂吸热挥发所致;聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系的固化反应为放热反应, 随着升温速率的提高, 固化反应温度也随之提高, 固化反应放热峰逐渐尖锐, 并向高温方向飘移。



非等温 DSC 固化反应数据处理见表 1, β 为升温速率, t_i 为反应起始温度, t_p 为反应峰顶温度(最大固化速率温度), t_f 为反应终止温度, ΔH 为总反应焓。

表 1 动态固化反应参数

Tab. 1 Parameters of dynamic curing reaction

β /(°C·min⁻¹)	t_i /°C	t_p /°C	t_f /°C	ΔH /(J·g⁻¹)	固化时间 /min
5	65.51	109.12	166.02	157.1	23.34
10	76.10	121.53	178.62	160.5	13.92
15	86.45	129.79	183.43	184.7	9.20
20	96.47	135.40	193.55	189.7	8.67

从表 1 中可以看出, 随着升温速率的提高, 相应固化反应的起始温度、峰顶温度、终止温度及总反应焓也随之增大, 反应时间缩短。

2.2 不同升温速率下的固化度分析

固化度 α 是表征热固性材料的一个重要参数, 可以根据 DSC 测定的各个时间段的放热量求得。固化反应放热的多少与树脂官能团的类型、参加反应的官能团数量、固化剂的种类及其用量等有关, 但对于确定的树脂体系, 其固化放热量是一定的, 固化度 α 可以采用以下公式计算^[14]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t - \Delta H_R}{\Delta H} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ΔH 为树脂体系完全固化的总热量 (J/g); ΔH_R 为固化后剩余反应热量 (J/g)。固化度 α 也可以用反应进行到 t 时刻的固化放热量来求得:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: ΔH_0 与式(4)中的意义相同; ΔH_t 为固化反应进行到 t 时刻的放热量 (J/g)。根据 DSC 测试结果, 计算不同升温速率下的固化度与反应时间的关系见图 2。

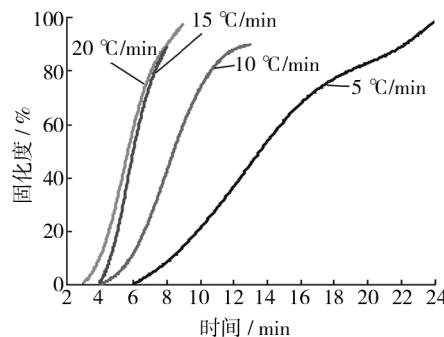


图 2 反应时间与固化度的关系

Fig. 2 Relation between reaction time and degree of cure

从图 2 可知, 聚醚胺/酚醛胺与环氧树脂的反应,

随着反应时间的延长,固化度逐渐加大;随着升温速率的提高,固化反应时间缩短。在较低升温速率条件下(如 5,10 °C/min),初始固化速率较慢,固化度随时间的延长缓慢增加,而当达到一定温度后,固化速率才明显增大,存在明显的反应诱导期;而在较高升温速率条件下(如 15,20 °C/min),初始固化反应速度很快,在较短的时间内即达到很高的固化度,后期随时间延长固化度变化较小。

不同升温速率条件下达到最大固化速率所需时间与相应的固化度见表 2。

表 2 动态固化的最大固化速率时间与固化度

Tab. 2 Time of maximal curing rate and degree of cure by dynamic curing

β /(°C · min ⁻¹)	5	10	15	20
最大固化速率时间/min	12.84	8.13	5.67	5.51
最大固化速率固化度/%	45.15	56.22	42.05	38.46

从表 2 可以看出,随升温速率增大,达到最大反应速度的时间缩短,而达到最大反应速度时的固化率降低。表 2 中 10 °C/min 比 5 °C/min 的升温速率快,达到最大固化反应速度时的固化度反而高,这是由于升温速率为 10 °C/min 具有较长的反应诱导期所致。

2.3 固化工艺参数分析

对于固化温度确定,一般采用 t - β 外推法,即温度 t 与升温速率 β 呈线性关系,两者之间符合以下关系式^[15]:

$$t = A\beta + B \quad (6)$$

将不同的升温速率下的起始温度 t_i 、峰顶温度 t_p 、终止温度 t_f 对升温速率 β 作线性拟合,得到 3 条直线见图 3,得到的线性回归方程如式(7)~(9)。

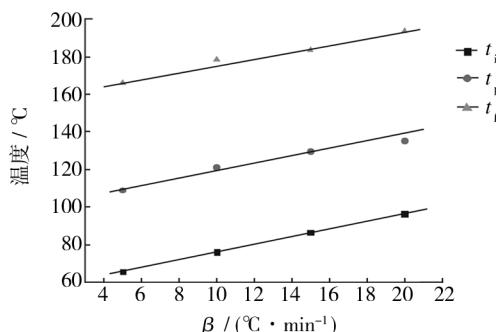


图 3 t - β 曲线

Fig. 3 t and β curves

$$t_i = 2.064\beta + 55.32 \quad (R^2 = 0.999) \quad (7)$$

$$t_p = 1.742\beta + 102.1 \quad (R^2 = 0.970) \quad (8)$$

$$t_f = 1.748\beta + 158.5 \quad (R^2 = 0.974) \quad (9)$$

为消除升温速率对固化体系的影响,采用 T - β 外推法求出升温速率 $\beta = 0$ 时的起始温度 t_i 、峰顶温度 t_p 、终止温度 t_f 。根据线性回归方程(7)~(9),当升温速率 $\beta = 0$ 时,得到起始固化温度(凝胶温度) $t_i = 55.32$ °C、峰顶固化温度(固化温度) $t_p = 102.1$ °C、终止固化温度(后处理温度) $t_f = 158.5$ °C,可为聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系固化工艺温度的确定提供参考。

3 结论

1) 非等温 DSC 测试结果表明,聚醚胺/酚醛胺混合固化剂-环氧树脂体系的固化反应为放热反应,随着升温速率的提高,固化反应放热峰逐渐尖锐,并向高温方向飘移。

2) 随着升温速率的提高,固化反应温度提高,反应时间缩短,固化度降低。

3) 采用 t - β 外推法,得出聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系的固化工艺温度:起始固化温度(凝胶温度)为 55.32 °C,峰顶固化温度(固化温度)为 102.1 °C,终止固化温度(后处理温度)为 158.5 °C。

参考文献:

- [1] 吕勇,罗世永,冷娴,等.环氧树脂内涂料固化温度及性能研究[J].包装工程,2008,29(11):19~21.
LYU Yong, LUO Shi-yong, LENG Xian, et al. The Research of Curing Temperature and Properties of Epoxy Resin for Paint Inside of Container [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11): 19~21.
- [2] 殷燕芳.涂层技术在金属包装上的应用[J].包装工程,2007,28(8):221~222.
YIN Yan-fang. Application of Coating Technologies to Metal Packaging Material [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 221~222.
- [3] 孙曼玲.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.
SUN Man-ling. Epoxy resin Applications Principle and Technology [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2002.
- [4] 刘敬福,李赫亮,李智超.纳米填料对环氧胶粘涂层强度及耐磨性的影响[J].包装工程,2003,24(6):35~36.
LIU Jing-fu, LI He-liang, LI Zhi-chao. The Effect of Nanometer-filler to the Strength and Wear Resistance of Epoxy Adhesive [J]. Packaging Engineering, 2003, 24(6): 35~36.

(下转第 33 页)

- tration on the Physicochemical Properties of Waxy Corn Starch Treated by Hydrochloric Acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(1): 89–96.
- [5] GONZÁLEZ R J, TORRES R L, GREEF D M D, et al. Effects of Extrusion Conditions and Structural Characteristics on Melt Viscosity of Starchy Materials [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(1): 96–107.
- [6] SINGH N, SINGH J, KAUR L, et al. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources [J]. Food Chemistry, 2003, 81(2): 219–231.
- [7] 王春雁, 李小瑞, 费贵强. 淀粉接枝苯乙烯-丙烯酸酯表面施胶剂的制备及应用 [J]. 中华纸业, 2010, 31(14): 41–45.
WANG Chun-yan, LI Xiao-rui, FEI Gui-qiang. Preparation and Application of Graft Copolymerization of Styrene and Acrylate in Starch Surface Sizing Agent [J]. China Pulp&Paper Industry, 2010, 31(14): 41–45.
- [8] 唐蔚波, 周华, 周翠, 等. 接枝改性大豆蛋白胶黏剂的合
- 成及性能研究 [J]. 大豆科学, 2008(6): 1–7.
TANG Wei-bo, ZHOU Hua, ZHOU Cui, et al. Synthesis and Performance Research of Grafting Modification of Soybean Protein Adhesive [J]. Soybean of Science, 2008(6): 1–7.
- [9] 张春芳, 曹亚峰, 尚宏鑫, 等. APS/NaHSO₃ 引发双水相中淀粉接枝丙烯酰胺聚合反应 [J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(3): 209–212.
ZHANG Chun-fang, CAO Ya-feng, SHANG Hong-xin, et al. The APS/NaHSO₃ Caused Double Water Phase Starch Grafting Acrylamide Polymerization Reaction [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2010, 29(3): 209–212.
- [10] 徐雄. 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应的工艺优化研究 [D]. 西安: 陕西理工学院, 2010: 1–31.
XU Xiong. Process Optimization Research of Starch and Acrylamide Graft Copolymerization Reaction [D]. Xi'an: Shanxi University of Technology, 2010: 1–31.

(上接第 9 页)

- [5] 丛巍巍, 周张键, 宋书香, 等. 纳米填料对环氧树酯防腐涂料耐磨性能的影响研究 [J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71–74.
CONG Wei-wei, ZHOU Zhang-jian, SONG Shu-xiang, et al. Review of Research on the Effect of Nano-filler Corrosion Resistance and Wear Resistance of Epoxy Coating [J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 71–74.
- [6] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 环氧树脂增韧改性新技术 [J]. 中国胶粘剂, 2002, 11(2): 37–40.
CHANG Peng-shan, ZUO Rui-lin, WANG Ru-min, et al. The New Toughening Technic of Epoxy Resin [J]. China Adhesives, 2002, 11(2): 37–40.
- [7] 刘志中, 王新灵, 罗荫培, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展 [J]. 中国塑料, 1998, 12(6): 12–18.
LIU Zhi-zhong, WANG Xin-ling, LUO Yin-pei, et al. Progress in Toughness Improvements for Epoxy Resins [J]. China Plastics, 1998, 12(6): 12–18.
- [8] BAGHERI R, PEARSON R A. Interfacial Studies in CTBN-modified Epoxies [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58 (2): 427–437.
- [9] SCHRODER N, KONCZOL L, DOLL W, et al. Modification of Epoxy Resin with α , ω -oligo(butylmethacrylate) Diols [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70(4): 785–796.
- [10] 谭家顶, 程珏, 郭晶, 等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响 [J]. 化工学报, 2011, 62 (6): 1723–1730.
TAN Jia-ding, CHENG Jue, GUO Jing, et al. Effect of Amine Curing Agents on Curing Behavior of Epoxy Resin and Prop-
- erties of Cured Compounds [J]. Ciesc Journal, 2011, 62(6): 1723–1730.
- [11] 张孝阿, 张军营. 高断裂伸长率环氧树脂体系的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(11): 14.
ZHANG Xiao-a, ZHANG Jun-ying. Study on Epoxy Resin Systems with High Elongation at Break [J]. China Adhesives, 2008, 17(11): 1–4.
- [12] 杨果, 潘勤彦, 潘婉江, 等. 柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2006(5): 16–21.
YANG Guo, PAN Qin-yan, PAN Wan-jiang, et al. Influence of Flexible Amine Modifier on Mechanical Properties of Epoxy Resins [J]. Materials Engineering, 2006(5): 16–21.
- [13] 刘廷栋, 王酒昌, 许鑫平. 环氧树脂的固化机理 [J]. 热固性树脂, 1989(2): 38–48.
LIU Ting-dong, WANG Jiu-chang, XU Xin-ping. The Curing Mechanism of Epoxy [J]. Thermosetting Resin, 1989(2): 38–48.
- [14] 吕勇, 罗世永, 许文才, 等. 包装桶罐环氧树脂内涂料固化工艺研究 [J]. 包装工程, 2008, 29(10): 109–111.
LYU Yong, LUO Shi-yong, XU Wen-cai, et al. Study of Curing Technology of Epoxy Resin Inner Paint of Metal Package [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 109–111.
- [15] 吴晓青, 魏俊富, 李嘉禄. 差示扫描量热法研究改性双马来酰亚胺的固化过程 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(2): 34–38.
WU Xiao-qing, WEI Jun-fu, LI Jia-lu. Study on the Curing Reaction of Modified BMI CDR-9418 with DSC [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(2): 34–38.