

核壳橡胶纳米粒子改性环氧树脂/酸酐体系 固化动力学及其性能研究

尹术帮 赵 凯 杨 杰

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

摘 要 采用非等温差示扫描量热法(DSC)对一种核壳橡胶纳米粒子改性环氧树脂/酸酐体系固化反应动力学进行了研究。依据该树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线,通过 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Crane 法等方法得出了该树脂体系的固化动力学参数。并对该树脂体系固化物的力学性能和耐热性能进行了研究。结果表明:该树脂体系的表观活化能为 79.18 kJ/mol、频率因子为 $1.2741 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、反应级数为 0.9331;树脂体系的凝胶化温度为 115.4℃、固化温度为 139.4℃、后处理温度为 156.05℃,其最佳固化工艺制度为“90℃/2h→115℃/2h→140℃/3h→160℃/5h”;其固化物具有良好的力学性能和优良的耐热性能。

关键词 核壳橡胶纳米粒子,环氧树脂,酸酐,固化动力学,力学性能,热性能

Curing kinetics and property of core-shell rubber particles modified epoxyresin/anhydride

Yin Shubang Zhao Kai Yang Jie

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The curing reaction kinetics and curing process of core-shell rubber particles modified epoxy resin/anhydride curing system were investigated by DSC at different heating speeds. The kinetics parameters of curing system were calculated by Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Crane methods. Moreover, the mechanical and thermal properties were studied. The results showed that some kinetic parameters such as the apparent activation energy, frequency factor and reaction order were 79.18 kJ/mol, $1.2741 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ and 0.9331 respectively. And the gelling temperature, curing temperature and post-treatment temperature were about 115.4℃, 139.4℃ and 156.05℃. The optimal curing process was ascertained as “90℃/2h→115℃/2h→140℃/3h→160℃/5h”. Besides, the curing system not only had excellent mechanical properties but also had good heat resistance.

Key words core-shell rubber particle, epoxy resin, anhydride, curing kinetics, mechanical property, thermal property

在树脂基复合材料领域,环氧树脂是一种被广泛使用的热固性树脂基体,其具有较好的力学性能、耐热性能、化学稳定性以及较低的收缩率等优点^[1]。而且相对于其他的高性能树脂基体(如双马来酰亚胺、氰酸酯、聚酰亚胺等),它还具有良好的工艺性能和相对便宜的价格等优点,因而被广泛应用于航空、航天、船舶等领域。但因其固化物的交联密度较高、韧性较差,在一定程度上限制了其在高性能树脂基复合材料领域的应用。因此,对环氧树脂的增韧改性研究,一直以来是广大学者研究的热点^[2-3]。

本课题组通过添加核壳橡胶纳米粒子增韧剂

CSR,得到了一种增韧改性的环氧树脂/酸酐体系,该树脂体系具有良好的力学性能、耐热性能以及工艺性能,可用于纤维湿法缠绕成型工艺。考察了该改性树脂体系的凝胶特性,并利用差示扫描量热(DSC)对其固化反应过程进行了测试,采用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 及 Crane 3 种动力学模型,对其非等温固化反应动力学进行了研究,得出了该树脂体系的固化反应动力学参数,并确定了该树脂体系最佳的固化工艺制度,在此基础上,对该树脂体系固化物的力学性能和耐热性能进行了研究,为其后续的实际工程应用提供了基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

多官能团混合环氧树脂,自制;核壳橡胶粒子增韧剂(CSR),进口;甲基纳迪克酸酐(MNA),意大利POLYNT公司;2-4-6三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30),上海三爱思试剂有限公司。

差示扫描量热仪(DSC, 240F1型),德国NETZSCH公司;电子天平(AB204-S型),瑞士METTLER-TOLEDO公司;恒温浴槽控温器[HS-4(B)型],成都仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱(DB-211SCB型),赛普斯天宇试验设备(成都)有限责任公司;电子万能试验机(INSTRON 5500RR型),美国INSTRON公司;扫描电镜(SEM, JSM-6460LV型),日本电子株式会社;马丁耐热炉(DL110A型),上海试验设备厂。

1.2 增韧改性环氧树脂体系制备

先将多官能团的环氧树脂按一定比例混合均匀,然后加入25份CSR增韧剂并充分搅拌均匀,最后按照相应比例依次加入固化剂MNA和促进剂DMP-30,搅拌均匀,待用。

1.3 增韧改性环氧树脂体系浇铸体制备

将配制好的树脂胶液除去气泡后,浇入到专用的浇铸体成型模具中,然后置于鼓风干燥箱内按照相应的固化制度进行固化,升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,固化后脱模取出浇铸体试样。

1.4 性能测试

采用热板拉丝法测试树脂胶液在不同温度下($80\sim 170^{\circ}\text{C}$)的凝胶时间;称取一定量树脂胶液,置于DSC样品盘中,分别测试 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下树脂体系固化过程的放热曲线;浇铸体的马丁耐热温度依据GB 1035—1970《塑料耐热性(马丁)试验方法》进行测试;浇铸体的冲击性能、拉伸性能依据GB/T 2567—2008《树脂浇铸体性能试验方法》进行测试;采用SEM对浇铸体断面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 改性环氧树脂体系的凝胶特性

凝胶时间是树脂体系反应活性的一种反映,树脂体系的反应活性越高,则凝胶时间越短,其可为树脂体系固化工艺制度的确定提供一定的参考^[4-5]。该改性树脂体系的凝胶时间随温度的变化情况见图1。

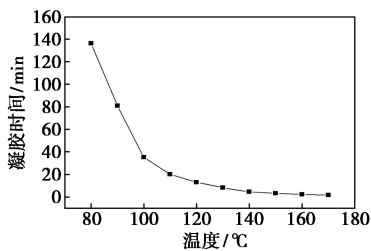


图1 改性树脂体系的凝胶时间随温度变化曲线图

由图可知,该树脂体系在 80°C 时的凝胶时间在2h以上,此时体系的反应活性较低。随着温度升高,体系的凝胶时间逐渐缩短,反应活性逐渐提高。当升温至 150°C 时,凝胶时间缩短为20s,此时体系的反应活性较高。这说明该树脂体系在低温下反应活性较低,具有良好的稳定性,而在高温下,反应活性较高,有良好的反应性。

2.2 DSC 分析

不同升温速率下改性树脂体系的DSC曲线见图2,对应的特征固化温度见表1。

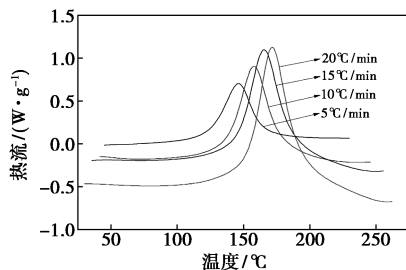


图2 不同升温速率下改性树脂体系的DSC曲线图

表1 不同升温速率下改性树脂体系的特征固化温度

升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_i / $^{\circ}\text{C}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	T_f / $^{\circ}\text{C}$	ΔH / ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_c / min
5	123.1	146.3	164.5	252.2	8.28
10	136.4	158.0	179.6	220.9	4.32
15	144.2	165.5	189.9	196.1	3.05
20	151.8	171.8	196.5	186.4	2.24

注: T_i 为起始温度; T_p 为峰顶温度; T_f 为峰终温度; ΔH 为单位质量试样的放热总量; T_c 为固化时间。

由图表可知,该改性树脂体系在不同升温速率下的固化反应放热峰均为单峰状,各升温速率下对应的特征固化温度均不相同。随升温速率的升高,树脂体系的放热峰向高温方向移动,其对应的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和峰终温度 T_f 均逐渐升高,而固化时间 T_c 逐渐缩短。这主要是由于随升温速率升高,树脂体系在单位时间内固化反应产生的热效应增大,体系的固化反应速度加快所致^[6]。另外,

从图 2 还可看出,随升温速率升高,树脂体系的固化反应放热峰面积减小,峰形变窄。这说明随升温速率升高,体系的固化反应放热变得集中,体系固化反应加快,出现固化不完全的情况^[7]。

2.3 改性环氧树脂体系的固化反应动力学研究

环氧树脂体系固化反应表观活化能(E_a)的大小可以反应树脂体系固化反应的难易程度。表观活化能越高,则固化反应越难,固化反应时树脂分子需要获取的能量也越高。目前,Kissinger 法和 Ozawa 法是非等温法计算固化反应表观活化能的两种主要方法^[8-9]。

2.3.1 Kissinger 法求解体系的表观活化能

Kissinger 法是一种微分法^[10],其方程式见式(1)。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, K/min; T_p 为峰顶温度, K; R 为普适气体常数, 8.3145 J/(mol·K); E_a 为反应的表观活化能, J/mol; A 为指前因子, s^{-1} 。

对该树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线放热峰数据进行处理,结果见表 2。

表 2 不同升温速率下的 DSC 数据

$\beta /$ (K·min ⁻¹)	$T_p /$ K	$10^3 \cdot T_p^{-1} /$ K ⁻¹	$-\ln(\beta/T_p^2) /$ (K·min ⁻¹)	$\ln\beta /$ (K·min ⁻¹)
5	419.45	2.3841	10.4685	1.6094
10	431.15	2.3194	9.8303	2.3026
15	438.65	2.2797	9.4594	2.7081
20	444.95	2.2474	9.2002	2.9957

依据 Kissinger 方程,作 $-\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 图,并进行线性回归,得到一条拟合直线,见图 3。由图可知,该直线的回归方程为: $-\ln(\beta/T_p^2)=9.34397 \times 10^3/T_p-11.8230$,线性相关系数为 0.99918。将拟合直线的斜率代入式(1),可得到体系的表观活化能 $E_a=77.69 \text{ kJ/mol}$,将截距代入公式(1),可计算出体系的表观频率因子 $A=1.2741 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

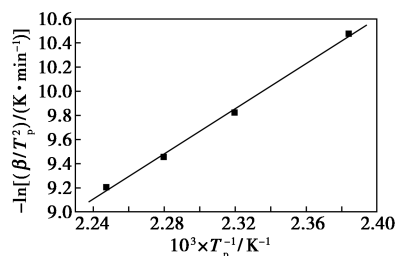


图 3 $-\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 的拟合直线图

2.3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法求解体系的表观活化能

Flynn-Wall-Ozawa 法是一种积分法^[11],其方程式见式(2)。

$$E_a = -\frac{R}{0.4567} \cdot \frac{d(\lg\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{R}{1.052} \cdot \frac{d(\lg\beta)}{d(1/T_p)} \quad (2)$$

式中参数同式(1)。

依据 Flynn-Wall-Ozawa 方程,作 $\ln\beta-1/T_p$ 图,并进行线性回归,得到一条拟合直线,见图 4。由图可知,该直线的回归方程为: $\ln\beta=-10.206 \times 10^3/T_p+25.957$,线性相关系数为 0.99933。将拟合直线的斜率代入公式(2),可得到体系的表观活化能 $E_a=80.66 \text{ kJ/mol}$ 。

由上述计算可知,采用 Kissinger 方程和 Flynn-Wall-Ozawa 方程计算的活化能基本接近,取这两种方法计算结果的平均值(79.18 kJ/mol)作为该树脂体系的表观活化能。

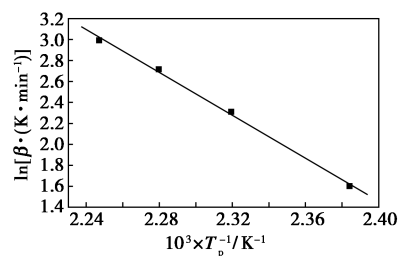


图 4 $\ln\beta-T_p^{-1}$ 的拟合直线图

2.3.3 Crane 法求解体系的反应级数

通常,固化反应级数可通过 Crane 方程^[12]求得。Crane 方程式见式(3)。

$$\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p\right) \quad (3)$$

当 $E/nR \gg 2T_p$ 时,则可简化为式(4):

$$\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (4)$$

式中, n 为反应级数;其余参数同式(1)。

根据 Crane 方程,作 $\ln\beta-1/T_p$ 图,并进行线性回归,得到一条拟合直线,如图 4 所示,该直线的回归方程为: $\ln\beta=-10.206 \times 10^3/T_p+25.957$,线性相关系数为 0.99933。将拟合直线的斜率代入式(4),可得到体系的反应级数 $n=0.9331$,近似于 1 级反应。

2.3.4 体系固化反应动力学方程的确定

式(5)和式(6)分别为 Arrhenius 方程式和 n 级固化反应的反应速率方程式。

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (6)$$

式中, α 为转化率; 其余参数同式(1)。

将上述计算所得的 A 、 n 和 E_a 值分别代入式(5)和式(6)中, 可以得到该树脂体系的固化反应速率常数[式(7)]以及固化反应动力学方程[式(8)]。

$$k(T) = 1.2741 \times 10^9 \exp\left(-\frac{9523.1223}{T}\right) \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^{0.9331} = 1.2741 \times 10^9 \exp\left(-\frac{9523.1223}{T}\right) \times (1-\alpha)^{0.9331} \quad (8)$$

2.4 改性环氧树脂体系固化工艺制度的确定

环氧树脂固化工艺温度的确定通常可参考 DSC 曲线。依据表 1 中不同升温速率下的特征温度, 作 $T-\beta$ 图, 并进行线性回归, 结果见图 5。利用外推法求出当升温速率为 0 时对应的起始温度 T_i 为 115.4℃、峰值温度 T_p 为 139.4℃、峰终温度 T_f 为 156.05℃。因此, 根据该计算结果初步确定树脂体系的固化工艺制度为: 115℃/2h→140℃/3h→160℃/5h。

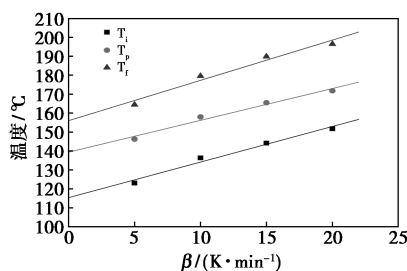


图5 $T-\beta$ 的拟合直线图

对于湿法缠绕成型树脂基体复合材料, 初始固化温度是影响制品固化质量的一个重要参数。若初始固化温度过低, 则体系的凝胶时间较长, 固化过程中缠绕内层的胶液容易外迁, 造成内外缠绕层之间含胶量不均匀。若初始固化温度过高, 则体系的凝胶时间较短, 体系固化反应比较剧烈, 反应速度较快, 易造成固化反应交联时体系中部分环氧基团被包裹起来, 使体系固化不完全, 并造成内部缺陷, 导致体系的力学性能降低^[13]。

利用 DSC 初步确定该树脂体系的初始固化温度为 115℃, 结合体系的凝胶时间与温度关系(图 1)可知, 在 115℃时体系的凝胶时间较短, 且在此温度点附近凝胶时间与温度曲线斜率变化较大, 此时体系的固化反应较为剧烈, 反应过程中部分环氧基团易被包裹起来, 体系不能得到充分的固化反应, 易造成内部缺陷, 产生较大的内应力。为此, 在上述初步

确定的固化工艺制度基础上, 增加 90℃的初始低温固化点, 以减缓体系的初始固化反应剧烈程度, 提高制品性能。通过丙酮萃取测试发现, 增加 90℃低温固化点后的树脂体系固化度为 98.14%, 说明确定的固化工艺制度合理, 满足固化要求。因此, 最终确定该树脂体系的固化工艺制度为: 90℃/2h→115℃/2h→140℃/3h→160℃/5h。

2.5 改性环氧树脂体系固化物的力学性能和耐热性能

采用上述确定的固化工艺制度进行了改性树脂体系浇铸体试样制备, 对浇铸体的力学性能和耐热性能进行了测试, 并与美、俄的树脂配方性能进行了对比, 结果见表 3。另外, 采用 SEM 对浇铸体的冲击试样断面形貌进行观察, 结果见图 6。

表3 树脂体系的浇铸体性能

配方	改性树脂体系	HRBF-55A (美)	yn-2222 (俄)
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	27.58	—	—
拉伸强度/MPa	88.8	84.6	98.5
拉伸模量/GPa	3.45	3.10	4.00
延伸率/%	3.23	6.70	3.50
马丁耐热温度/℃	155.1	121.0	125.0

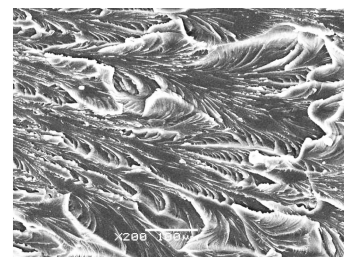


图6 树脂体系冲击断面形貌的 SEM 图

从表 3 可以看出, 该改性树脂体系固化物具有良好的力学性能和优良的耐热性能, 冲击强度为 27.58kJ/m², 其拉伸强度(88.8MPa)、拉伸模量(3.45GPa)与美、俄配方基本相当, 而马丁耐热温度(155.1℃)要优于美、俄配方。

从图 6 可以看出, 该改性树脂体系的冲击断裂表面凹凸不平, 有明显的韧窝和应力发白, 裂纹沿扩展方向有偏转、交错现象。而且由表 3 可见, 该树脂体系的冲击强度为 27.58kJ/m², 具有良好的冲击性能。

3 结论

(1) 采用 DSC 对核壳橡胶纳米粒子改性环氧树脂/酸酐体系的固化动力学进行了研究, 采用

(下转第 187 页)