

非模型动力学和环氧树脂固化期间的玻璃化

1 实验部分

1-1 目的

研究玻璃化对加热曲线的非模型动力学分析结果的影响。

固化反应动力学可用非模型动力学(MFK)来描述。MFK 因而能用来进行关于反应进程的预测。如果材料在测试期间发生玻璃化，则反应速率就有显著的下降，动力学因而变化。

1-2 样品

DGEBA 环氧树脂与 DDM 的化学当量混合物。

1-3 测试条件

仪器：梅特勒-托利多 DSC1

坩埚：40 μ L 铝坩埚

样品制备：坩埚中加入 3 至 5mg 混合物，然后密封。然后在 -35 $^{\circ}$ C 贮存直至被测试。

DSC 测试：以 1、2、5、10K/min 从 -40 $^{\circ}$ C 加热测试至 220 $^{\circ}$ C。

气氛：氮气，50 mL/min。

2 结果与讨论

图 1 表示在不同升温速率下测试的 DSC 曲线。为了更好地比较，曲线用热容单位的归一化表示。可以看到在约 -15 $^{\circ}$ C 处玻璃化转变以后的反应峰。在较高加热速率下峰移向较高温。为了进行 MFK 计算，从测试曲线计算了转化率曲线。这里，重要的是保证转化率曲线相互不相交，特别是在反应开始和结束时。通过仔细选择计算界限就能做到。下图(图 2)显示了从四条 DSC 曲线计算得到的转化率曲线。

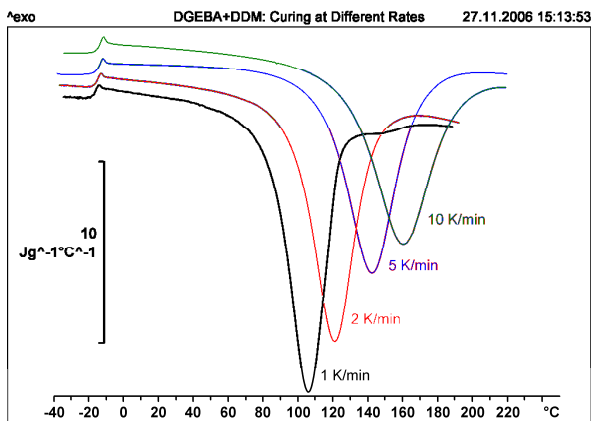


图 1. 用比热容表示的固化反应的 c_p 曲线。它以对样品质量和加热速率的归一化表示。

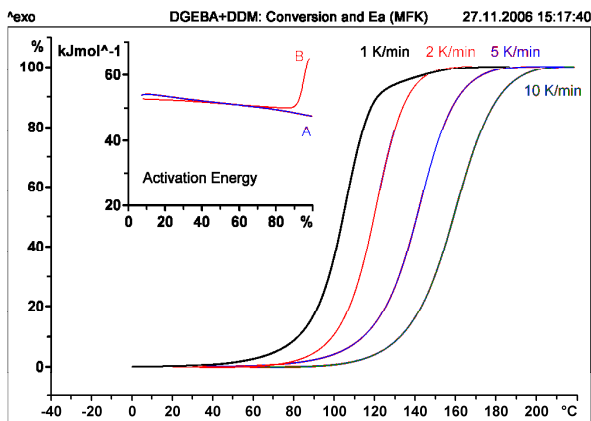


图 2. 主图：从 DSC 曲线计算的转化率曲线。插图：由 MFK 计算的以转化率为函数的表观活化能，曲线 A 从 2、5 和 10K/min 曲线得到，曲线 B 从 1、2 和 5K/min 曲线得到。

如果有至少三条在不同加热速率下测试的转化率曲线，用 MFK 就可计算以转化率为函数的表观活化能。然后它用作预测计算的基础。插图所示为 8 至 98% 转化率之间的活化能曲线。曲线 A 从加热速率 2、5 和 10K/min 的转化率曲线计算得到，而曲线 B 从 1、2 和 5K/min 的转化率曲线计算得到。

活化能曲线 A 显示几乎与转化率无关的约 50kJ/mol 的活化能。这类曲线是一步反应特有的。如果很低的加热速率也用来计算活化能曲线，则在高于 80% 转化率时曲线有一个明显变化。在曲线 B 上观察到这一行为，它表明在低升温速率下达到高转化率值时，固化反应的动力学改变了。反应动力学的变化是由于加热期间样品的玻璃化。如果已知玻璃化转变温度对转化率的依赖性，就能显示玻璃化。为了说明它，采用在 4.2.4.1 节中描述的后固化实验的结果(玻璃化转变温度对转化率的依赖性的测定)。用 DiBenedetto 方程从转化率曲线计算以时间为函数的玻璃化转变温度。数据示于图 3 中。虚线是样品温度。

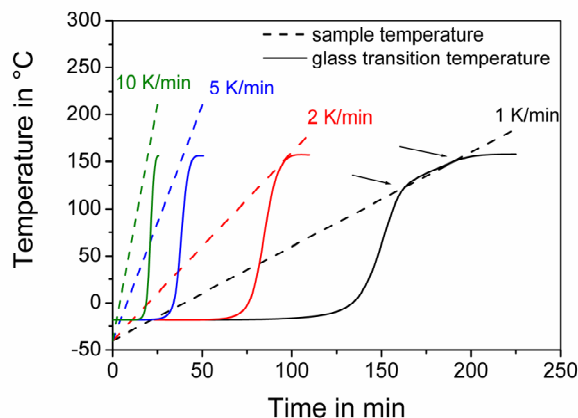


图 3. 以测试时间为函数的玻璃化转变温度和样品温度

在测试开始时，样品温度低于玻璃化转变温度。材料处于玻璃态，因此是玻璃化的。加热时，样品温度升高，达到未反应样品的玻璃化转变温度。材料反玻璃化，变为液体。进一步加热，固化反应开始，引起玻璃化温度提高。如果反应速率足够高，则瞬时玻璃化转变温度始终低于瞬时样品温度。唯一例外是 1K/min，其中可看到大于 150 分钟时玻璃化转变温度高于样品温度，材料玻璃化。然后样品继续反应，达到玻璃化转变温度等于样品温度的程度。当样品温度达到固化材料的玻璃化转变温度时，样品又反玻璃化。曲线上玻璃化和反玻璃化发生的点用箭头表示。玻璃化的样品至少部分处于像玻璃的固态。降低的分子运动影响反应动力学。这就是为什么在 MFK 计算中，与曲线 A 比，曲线 B 发生活化能变化的原因。曲线 B 是用包括 1K/min 在内的低加热速率计算的，而较高的加热速率用于计算曲线 A。

3 结论

在低加热速率下，玻璃化可发生在固化反应期间，因为玻璃化转变温度比样品温度提高得快。如果发生这，由于分子运动性降低，反应变为主要受扩散控制。如果用 MFK 计算这样的曲线，则能在表观活化能曲线上看到扩散控制的影响。如果只有无玻璃化的曲线用于 MFK 分析，则 MFK 描述化学控制的反应动力学。MFK 能对化学控制的反应进程作出预测。