

## 非模型动力学（MFK）和固化过程中的玻璃化

目的 研究玻璃化对升温曲线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，因此可用 MFK 预测反应进程。如果材料在测试过程中发生玻璃化，则反应速率会显著的下降，从而引起动力学的变化。

样品 DGEBA 环氧树脂与 DDM 的化学当量混合物。

条件 测试仪器： DSC

坩埚： 40 $\mu$ L 铝坩埚

样品制备： 坩埚中加入 3 至 5mg 混合物，然后密封。在-35 $^{\circ}$ C 贮存备测。

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

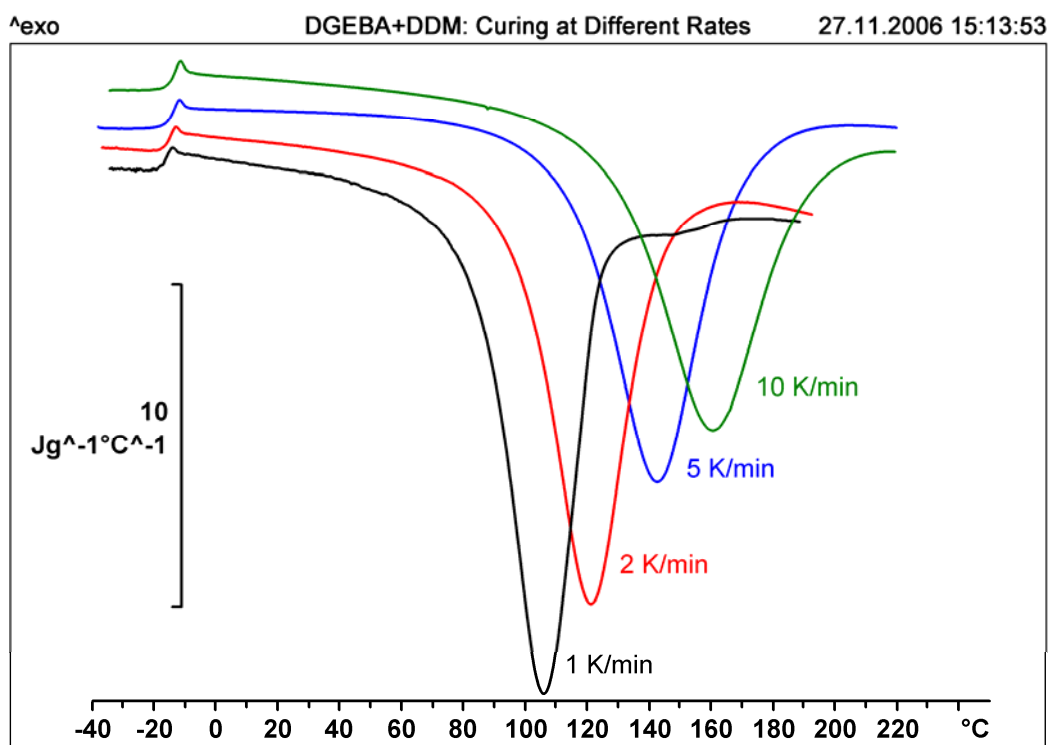


图 1. 固化反应的比热容  $c_p$  曲线。（以对样品质量和升温速率的归一化表示）

计算 图 1 所示为以不同升温速率测试的 DSC 曲线。为了更好地比较，曲线用热容的归一化单位表示。可观察到在约-15 $^{\circ}$ C 处玻璃化转变以后的反应峰。升温速率提高则峰移向较高温度。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)表示从四条 DSC 曲线计算得到的转化率曲线。

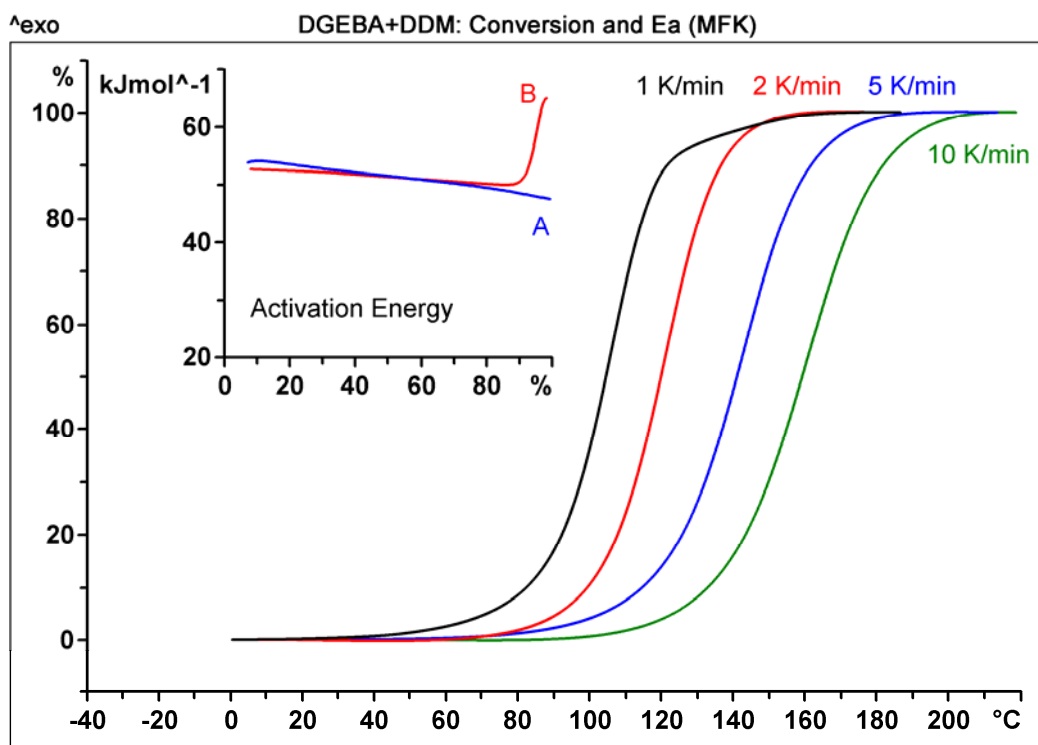


图 2. 主图：从 DSC 曲线计算的转化率曲线。插图：由 MFK 计算的表现活化能与转化率的关系（曲线 A 从 2、5 和 10K/min 曲线得到，曲线 B 从 1、2 和 5K/min 曲线得到）

如果有至少三条在不同升温速率下测试的转化率曲线，用 MFK 就可计算与转化率关系的表观活化能。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 从升温速率 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。

**解释** 活化能曲线 A 表明，活化能与转化率几乎无关，活化能约 50kJ/mol。这类曲线是一步反应所特有的。如果很低的升温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，表明在低升温速率下达到高转化率值时，固化反应动力学发生变化。反应动力学的变化是由于升温期间样品的玻璃化。如果已知玻璃化转变温度与转化率的关系，就能描述玻璃化。为了说明这一点，采用在前面章节中描述的后固化实验的结果(玻璃化转变温度与转化率关系的测定)。用 DiBenedetto 方程从转化率曲线计算玻璃化转变温度与时间的关系。数据示于图 3 中。虚线是样品温度。

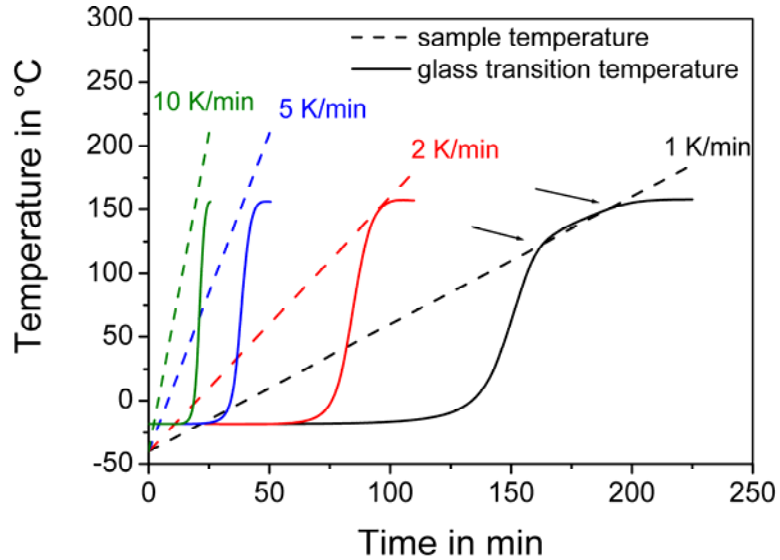


图 3. 以测试时间为函数的玻璃化转变温度和样品温度

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。升温时，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。进一步升温，固化反应开始，引起玻璃化温度提高。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。如果升温速率足够高，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 150min 时玻璃化转变温度高于样品温度，材料玻璃化。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 在内的低升温速率计算的，而较高的升温速率用于计算曲线 A。

**结论** 在低升温速率下，玻璃化可发生在固化反应过程中，因为玻璃化转变温度比样品温度提高得更快。如果发生玻璃化，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，则能从表观活化能曲线观察到扩散控制的影响。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。