

文章编号:1671-6833(2012)03-0095-04

## 环氧树脂体系固化反应动力学特征

钱玉春<sup>1</sup>, 陈拴发<sup>2</sup>, 丛培良<sup>2</sup>, 李祖仲<sup>2</sup>

(1. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064; 2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

**摘 要:**采用非等温差式扫描量热方法(DSC)对双酚A型环氧树脂(E-51)与日本TAF环氧沥青(J-2)固化剂的固化反应动力学特征进行了研究。根据不同升温速率下环氧树脂体系固化反应的DSC曲线特征,通过n级自催化反应模型,求解出固化反应动力学参数,进而得到其固化反应动力学方程,探讨其固化反应机理。试验结果表明,通过固化反应动力学模型所得到的曲线与试验得到的DSC曲线吻合较好,所建立的模型在5~25 K/min的升温速率下能较好地描述环氧树脂体系固化反应过程,为研究环氧沥青固化机理提供理论基础,有利于制定和完善环氧沥青合理的固化工艺。

**关键词:**环氧树脂;固化机理;动力学模型;环氧沥青

中图分类号:TQ323.5

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.024

### 0 引言

环氧沥青是一种聚合物基复合材料,具有强度高、刚度大、高温稳定性强、耐疲劳性以及抗腐蚀性好等优良的物理、力学性能<sup>[1]</sup>,已在大跨径钢桥面、机场跑道、排水路面、防滑路面等领域得到应用<sup>[2-3]</sup>。环氧沥青中环氧树脂的固化反应直接影响到环氧沥青的各项物理、力学性质。因此,了解掌握其固化反应特性、机理及影响因素有着极为重要的实际意义。Jianying Yu等<sup>[4]</sup>利用傅立叶红外变换光谱分析方法对于环氧沥青固化特性的变化规律进行了研究,但文中对于固化反应速率只作了定性描述;曹雪娟等<sup>[5]</sup>采用热分析动力学的方法对于环氧体系的固化反应特性进行了研究,但对于不同环氧沥青类型的固化反应特性未作说明;谢鸿峰等<sup>[6]</sup>采用示差扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)研究了环氧沥青的固化行为,但未得出相应的动力学模型。

笔者利用非等温式差扫描量热法(DSC)测定出国产双酚A型环氧树脂与日本TAF环氧沥青固化剂的放热曲线,求出固化反应动力学参数,利用n级自催化反应模型对其热力学数据进行拟合,拟合出其固化反应动力学方程,研究其固化反应机理,为探索环氧沥青结构变化与性能的关系,

优化其施工工艺提供参考。

### 1 固化反应动力学基本原理

对于非等温固化反应的动力学基本方程如下<sup>[7]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left( \frac{1}{\beta} \right) k(T) f(\alpha). \quad (1)$$

式中: $\alpha$ 为固化反应程度; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; $T$ 为热力学温度; $\beta = dT/dt$ 为升温速率(一般为常数); $k(T)$ 为速率常数的温度关系式(简称速率常数)。通过模拟平衡常数-温度关系式的形式提出的Arrhenius速率常数-温度关系如公式(2)所示<sup>[8]</sup>:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

式中: $A$ 为指前因子; $E$ 为活化能; $R$ 为摩尔气体常量; $T$ 为热力学温度。

将式(2)代入式(1)可得到动力学方程式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left( \frac{A}{\beta} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (3)$$

笔者研究的目的在于求解出能描述固化反应的上述方程中的 $E, A, f(\alpha)$ <sup>[9-10]</sup>。

### 2 试验部分

#### 2.1 材料

环氧树脂采用双酚A型环氧树脂,即二酚基

收稿日期:2011-11-19;修订日期:2012-01-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50978031)

作者简介:钱玉春(1985-),女,山东日照人,长安大学博士,主要研究方向为道路结构与材料研究, E-mail: spring19850322@126.com.

丙烷缩水甘油醚,在环氧树脂中它的原材料最易得、成本最低、因而产量最大,应用范围最广,被称为通用型环氧树脂。

固化剂采用日本 TAF 钢桥面环氧沥青固化剂,采用美国 PERKIN ELMER 公司生产的功率补偿型差示扫描量热仪(DSC7)对材料固化过程进行热分析。

2.2 DSC 试验

将 E-51 和固化剂按一定比例混合后取 10 mg 左右,放入 DSC 样品池中,在  $N_2$  环境下,分别以 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min, 25 K/min 的升温速率扫描试样,同时记录 DSC 曲线,温度范围为 323 ~ 573 K。

2.3 试验结果与讨论

5 种升温速率下试验得到的 DSC 曲线如图 1 所示,DSC 曲线数据信息整理如下表 1 所示。

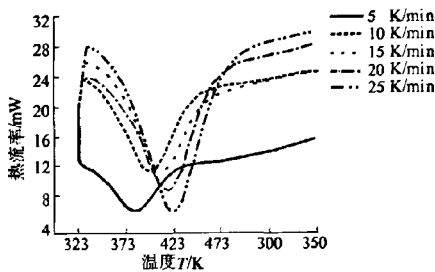


图 1 不同升温速率下 DSC 曲线

Fig.1 The DSC graphs at different heating rates

表 1 DSC 曲线数据信息

Tab.1 The data information of DSC graphs

升温速率/ (K · min <sup>-1</sup> )	放热峰起 始温度/K	峰顶 温度/K	峰终 温度/K	固化反应 热/(J · g <sup>-1</sup> )
5	343.53	381.15	419.37	317.99
10	346.85	397.98	446.73	322.17
15	354.18	409.90	463.20	340.08
20	359.28	416.48	466.55	279.47
25	363.57	422.32	476.03	279.14

由图 1 及表 1 可见,环氧树脂体系固化反应具有单一放热峰,随着升温速率的增加,固化反应放热峰逐渐尖锐,放热曲线放热峰向高温方向移动,峰的起始温度、峰值温度和终止温度也随着升温速率的增大而增大,固化时间缩短,固化温度范围变宽,分析原因是由于随着升温速率增加,单位时间产生的热效增大,热惯性也增大,产生的温度差就越大,固化反应放热峰就相应地向高温移动。

固化反应放热量  $\Delta H$  可近似反映环氧树脂固化体系的固化反应程度, $\Delta H$  越大,单位质量反应

物的固化越完全。表 1 中随着升温速率从 5 K/min 升高到 15 K/min,固化反应放热量逐渐增大,说明,随着升温速率的提高,固化反应越完全。但升温速率从 15 K/min 升高到 25 K/min,固化反应放热量减小,这是因为随着升温速率继续升高,固化反应速率加速,反应物单体未能及时扩散到凝胶结构中,造成树脂固化不充分,因此,放热量减少。

将不同升温速率下放热峰的起始温度( $T_i$ )、峰顶温度( $T_p$ )和峰终温度( $T_f$ )分别对于升温速率  $\beta$  作图,并按照最小二乘法进行线性拟合,通过外推法求得升温速率为 0 时的峰值温度,如图 2 所示。

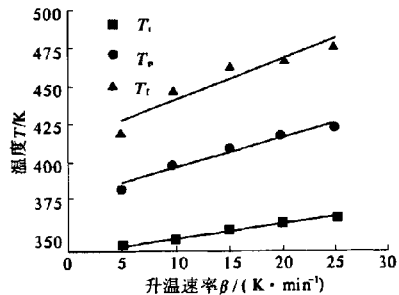


图 2 升温速率与温度的拟合直线

Fig.2 The linear relationship between  $T$  and  $\beta$

由图 2 得到 3 条拟合直线的方差分别是: 98.5%, 93.1% 和 86.1%, 拟合程度较高,所以,通过直线纵坐标轴上的截距即升温速率为 0 时纵坐标轴上的读数可近似得到环氧树脂固化体系的凝胶化温度:337.6 K,固化温度:375.2 K,后处理温度:414.3 K,说明该环氧树脂固化体系属于高温固化体系,在固化温度附近,环氧树脂的固化反应较完全,生成固化产物性能比较稳定,而且固化产物在后处理温度 414.3 K 以下具有较好的稳定性,说明笔者研究环氧树脂体系对应的环氧沥青施工温度应控制在 375.2 ~ 414.3 K 范围内,这样既能保证固化物的性能又能有足够的施工时间。

将固化反应进行到某一时刻的放热量除以总的放热量,可以得出该时刻的反应程度  $\alpha$ ,不同升温速率下固化反应程度和温度的关系曲线如图 3 所示。

由图 3 可见,除了  $\beta = 15$  K/min 时所需温度略高以外,随着升温速率从 5 K/min 升高到 25 K/min,达到相同固化度所需要的温度逐渐升高,说明,随着升温速率的提高,树脂的交联密度增大,此时固化反应速率太快,反应物单体未能及时扩散到凝胶结构中,使后续固化反应所需温度

升高。

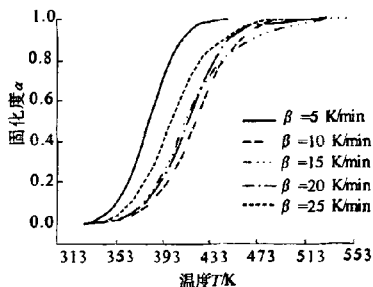


图3 固化度与温度的关系图

Fig.3 The relationship between  $\alpha$  and  $T$

### 3 固化反应动力学模型

用  $n$  级反应的动力学模型表示如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left( \frac{A}{\beta} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n. \quad (4)$$

利用 Kissinger 法和 Crane 方法对于上述动力学方程进行求解。

Kissinger 方程<sup>[1]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{pi}}, \quad (i=1, 2, 3, 4, 5). \quad (5)$$

由  $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$  对  $\frac{1}{T_{pi}}$  作图, 得到一条直线如图 4 所示。

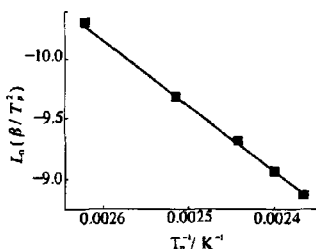


图4  $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$  与  $\frac{1}{T_{pi}}$  的关系图

Fig.4 The relationship between  $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$  and  $\frac{1}{T_{pi}}$

图 4 中直线的拟合方差为 0.998 2, 说明采用 Kissinger 方程进行拟合比较准确, 由直线斜率 (-5 431.4) 和截距 (3.967 8) 分别求得  $E = 45.16$  kJ/mol,  $A = 2.87 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

Crane 方程:

$$\frac{d(\ln\beta_i)}{d(1/T_{pi})} = -\frac{E}{nR}. \quad (6)$$

由  $\ln\beta_i$  对  $\frac{1}{T_{pi}}$  作图, 得到一条直线如图 5

所示。

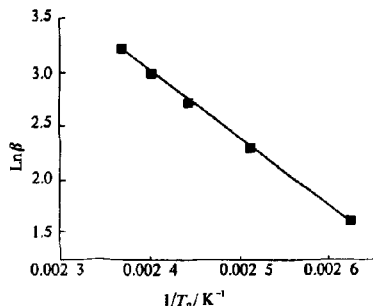


图5  $\ln\beta$  与  $1/T_{pi}$  的关系图

Fig.5 The relationship between  $\ln\beta$  and  $1/T_{pi}$

图 5 中直线的拟合方差为 0.998 1, 说明采用 Crane 方程进行拟合比较准确, 由直线斜率 (-6 232.693) 可求得  $n = 0.87$  (接近于 1 级反应), 由以上求出的动力学参数, 得出环氧树脂 E-51 与环氧沥青固化剂的固化反应动力学方程式为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left( \frac{287\,147.8}{\beta} \right) \exp\left(-\frac{45\,159.4}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.87}. \quad (7)$$

### 4 环氧树脂体系固化条件预测

通过固化反应动力学模型可以进一步预测环氧树脂体系固化反应特性. 对于固化反应方程进行一系列积分变换可以得到以下关系式:

$$\alpha = 1 - \sqrt[0.13]{1 - \frac{A \exp(-E/RT)}{7.69}}. \quad (8)$$

根据公式 (8) 得到不同恒温点下固化度与固化反应时间的关系图见图 6。

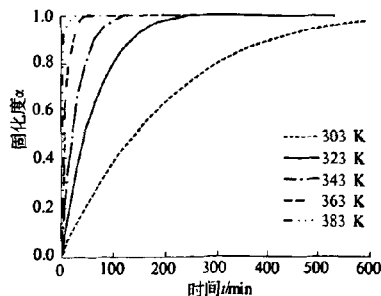


图6 固化度与固化反应时间关系图

Fig.6 The relationship between  $\alpha$  and  $t$

由图 6 可见, 随着固化温度的升高环氧树脂固化体系放热峰峰宽变窄, 峰高增大, 到达最大反应速率的时间降低, 完成固化反应所需时间减少。

在相同固化时间的条件下,反应物固化程度随着温度的升高而增大;在相同固化温度条件下,环氧树脂体系的固化程度随着时间的增加而增大.利用固化反应动力学的拟合模型可以近似预测环氧树脂体系在特定温度条件下达到某一固化程度所需要的时间,为其施工及养护工艺的确定提供基础.

## 5 结论

(1)通过分析非等温 DSC 试验放热曲线,得到表征国产环氧树脂 E-51 与日本环氧沥青 TAF 固化剂固化反应体系的 3 个关键参数分别为:凝胶化温度:337.6 K;固化温度:375.2 K;后处理温度:414.3 K,为制定合理的环氧沥青固化工艺提供了理论基础.

(2)利用 Kissinger 法和 Crane 方法求得固化反应活化能,进一步求得固化反应模型参数,建立了固化反应动力学方程.

(3)  $n$  级反应模型能较好的描述 5 ~ 25 K/min 升温条件下所研究环氧树脂固化体系的固化反应过程,为预测环氧沥青的固化特性,优化其施工和养护工艺条件提供了一定参考.

## 参考文献:

- [1] GALLAGHER K P, VEMILION D R. Thermosetting asphalt: United States, 5576363 [P]. 1996-11-19.
- [2] XIAO Y, VAN DE VEN F C, MOLENAAR A A, et al. Characteristics of two-component epoxy modified bitumen [J]. *Materials and Structures*, 2010, 44: 611-622.
- [3] ZHOU Tian-le, GU Ming-yuan, JIN Yan-ping, et al. Studying on the curing kinetics of a DGEBA/EMI-2, 4/nano-sized carborundum system with two curing kinetic methods [J]. *Polymer*, 2005, 46(16): 6174-6181.
- [4] YU Jian-ying, CONG Pei-liang, WU Shao-peng, et al. Curing behavior of epoxy asphalt [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2009, 24(3): 462-465.
- [5] 曹雪娟,唐伯明.热分析动力学研究环氧沥青混凝土的固化条件析[J]. *公路交通科技*, 2008, 25(7): 17-20.
- [6] 谢鸿峰,戴杰,刘承果,等.环氧沥青的热分析[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11): 115-117.
- [7] VYAZOVKIN S, WEIGHT C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids [J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998, 17(3): 407-433.
- [8] VYAZOVKIN S. Alternative description of process kinetics [J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 211(1): 181-187.
- [9] 于伯龄,姜胶东.实用热分析[M].北京:纺织工业出版社,1990:138-141.
- [10] 胡荣祖,高胜利,等.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008:79-80.

## Curing Kinetical Characteristics of Epoxy Resin System

QIAN Yu-chun<sup>1</sup>, CHEN Shuan-fa<sup>2</sup>, CONG Pei-liang<sup>2</sup>, LI Zu-zhong<sup>2</sup>

(1. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China. 2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China.)

**Abstract:** The curing kinetics of bisphenol A based epoxy resins (E-51) and curing agent used in the TAF epoxy asphalt (J-2) was studied by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) technique at different heating rates. According to the DSC graphs, the kinetic parameters were obtained and the kinetic model of the curing process based on  $n$  order reaction equation was set up using Kissinger and Crane equation. The results showed that the curves calculated by the theoretical model show a good agreement with the curves obtained from the experimental data. Under the 5 ~ 25 K/min heating rates, the kinetic model can describe the curing process perfectly, lay a theoretical foundation for the curing mechanism of epoxy asphalt and provide the basis for the determine of the reasonable curing technology.

**Key words:** epoxy resin; curing mechanism; kinetic model; epoxy asphalt