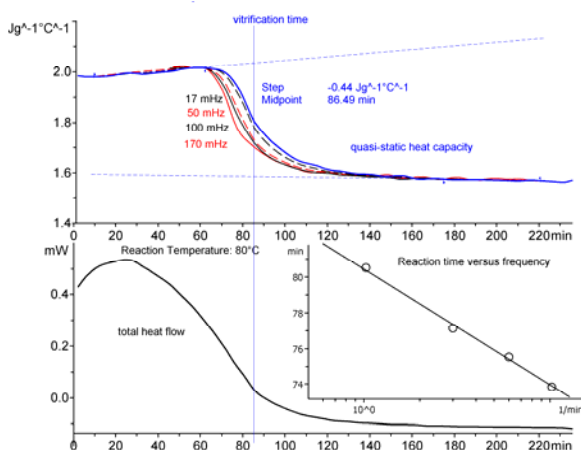


## 用多频温度调制 DSC 技术 TOPEM®测试 环氧树脂等温固化反应中化学引发的玻璃化转变

梅特勒-托利多 Rudolf Riesen, 陆立明

1. 实验目的：采用多频温度 DSC 调制技术 TOPEM®来研究等温固化反应和测定热容。用常规 DSC 研究等温固化反应中发生玻璃化时由化学引发的玻璃化转变，需要一系列的后固化实验。多频温度调制 DSC 技术 TOPEM®能同步测试反应热流和比热容，并能测定比热容与调制频率之间的关系。
2. 样品：双酚 A 环氧树脂(DGEBA)和二氨基二苯甲烷(DDM)的化学当量混合物。
3. 实验条件：
  - 3-1. 测试仪器：梅特勒-托利多 DSC823°。坩埚：40  $\mu\text{L}$  标准铝坩埚。
  - 3-2. 样品制备：将等当量的 DGEBA 和 DDM 混合。坩埚中加入 4.91mg 的起始混合物，立即测试。
  - 3-3. 测试方法：在 80°C 下准等温固化，作 TOPEM®测试，脉冲高度 0.5K、脉冲宽度 15 到 30s。
  - 3-4. 气氛：氮气，50 mL/min。
4. 实验结果：。



环氧树脂试样 80°C 等温固化的 TOPEM®测试曲线以及反应时间与调制频率的关系

### 5. 解释：

对 TOPEM®实验计算了总热流(图中下面曲线)和准稳态(频率为 0)及不同频率下的复合比热容(上面曲线)。总热流等于在常规 DSC 测试中得到的热流，在 25 分钟处呈现最大的放热反应峰。热容曲线表示在固化反应中的比热容变化。由图可见，直至 60min，比热容随反应时间的增加而增大。反应产物的热容大于起始混合物的热容。

在约 60min 时，热容突然下降。由准稳态比热容曲线可见，达到台阶高度一半的时间  $t_{1/2}$  为 86.5 分钟。 $t_{1/2}$  称为玻璃化时间，是表征固化反应的重要参数。热容曲线上的台阶是由化学引发的玻璃化(Vitrification)所产生的。在反应时间短时，样品呈液态，具有比玻璃化后玻璃态更大的热容。玻璃化对反应过程的影响可以在约 60min 处的总热流曲线上见到：热流迅速下降。由于玻璃化导致试样成为玻璃态，由于反应为扩散控制，因而引起反应速率下降，而反应速率下降产生热流迅速下降。

由于玻璃化(Vitrification)是化学诱导的玻璃化转变(Glass transition)，所以玻璃化时间与频率有关，在较高频率下向较短时间移动。图中较小坐标为玻璃化时间与频率的关系曲线。不同频率的曲线

可从试样的单次实验来测定是 TOPEM® 的优势之一，虽然从理论上来说，用一系列不同调制频率的正弦调制 DSC 实验也可得到不同频率的曲线，但试样的差异和实验的误差将难以获得满意的结果。而且只有 TOPEM® 能获得准稳态曲线。

用多个常规 DSC 实验也可获得玻璃化时间  $t_{1/2}$ 。TOPEM® 得到的准稳态  $t_{1/2}$  可与之很好一致。而如果采用正弦调制 DSC 测试玻璃化时间，因其是频率依赖的实验，得到的  $t_{1/2}$  总是比常规 DSC 实验值小。

#### 6. 结论：

多频温度调制 DSC 结束 TOPEM® 能同步测量反应进程(总热流曲线)和热容变化。玻璃化时间可从准稳态热容曲线上快速测定。同时可得到玻璃化时间与调制频率的关系。