

用 ADSC 分析环氧树脂动态固化中的液固转变和固液转变现象

原作: S. Montserrat, Y. Calventus und P. Colomer, Departament de Màquines i Motors Tèrmics, Universitat Politècnica de Catalunya, Carrer de Colom 11, E-08222-Terrassa, Espana

一、引言

调制差示扫描量热分析(ADSC)是一个在线形升温速率上叠加周期性变化温度的DSC技术。对正弦调制的情况,可用下式表示:

$$\beta = \beta_0 + A_T \cos(\omega t) \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, A_T 为振幅, ω 为频率, t 为时间。在常规DSC中,温度程序由起始温度、终止温度和升温速率设定。而在ADSC中,要在基础升温速率 β_0 上添加两个参数,即调制振幅 A_T 和调制频率 ω 。要从实验中获得有价值的信息,必须认真选择这些参数。

升温速率调制产生热流调制信号 Φ 。这个调制信号服从Fourier分析,被分解为不同的部分。其中之一是总热流,它非常接近于以升温速率 β_0 测试的常规DSC信号。此外,按下式计算出复合热容 $|C_p^*|$:

$$|C_p^*| = \frac{A_\Phi}{A_\beta} \quad (2)$$

式中 A_Φ 和 A_β 分别是热流和升温速率的振幅。还可计算调制升温速率和调制热流之间的相角,它对样品中的松弛过程能作一定的评估。用ADSC能研究环氧树脂的恒温固化,这方面特别感兴趣的是液固转变和测定温度转换谱。但本文叙述的是ADSC技术如何应用于动态固化的研究中。如果升温速率足够小,在热容和相角曲线上能观察到液相-固相转变和跟随着的固相-液相转变。相应的温度由 $|C_p^*|$ 信号确定,绘入连续升温固化谱图(CHT谱图)。CHT谱图显示在不同恒定升温速率下达到上述转变所要求的温度和时间。类似于恒温TTT谱图,CHT谱图用来研究这类树脂的性能和固化条件对其的影响。

二、实验

所研究的环氧树脂是双酚A二环氧甘油醚(DGEBA)环氧树脂(Araldite LY564),所用固化剂为3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷胺类固化剂(HY2954)。完全固化的树脂用ADSC测试得到它的最大玻璃化转变温度 Tg_∞ 为159°C。

测试仪器为梅特勒-托利多DSC,配备有内置式冷却装置。测试结果用STARe软件计算。本文中所有测试均采用0.2°C为振幅,1分钟为周期。平均升温速率在1到0.1°C/min之间改变。为了保证获得最佳结果,在正式测试前作了所有必要的空白和校准测试。样品重量为约10 mg,用标准铝坩埚测试。

三、结果与讨论

图1为一个环氧树脂胺固化剂体系在动态固化(平均升温速率为 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 振幅为 0.2°C , 周期为1分钟)过程中的总热流、复合热容和相角。在三个曲线上都能见到未固化树脂的玻璃化转变(DSC曲线上的吸热位移、 C_p 曲线上的快速增加和相角曲线上的松弛峰)。对DSC曲线的计算得到玻璃化转变温度 T_g 值为 -42°C (中点)。

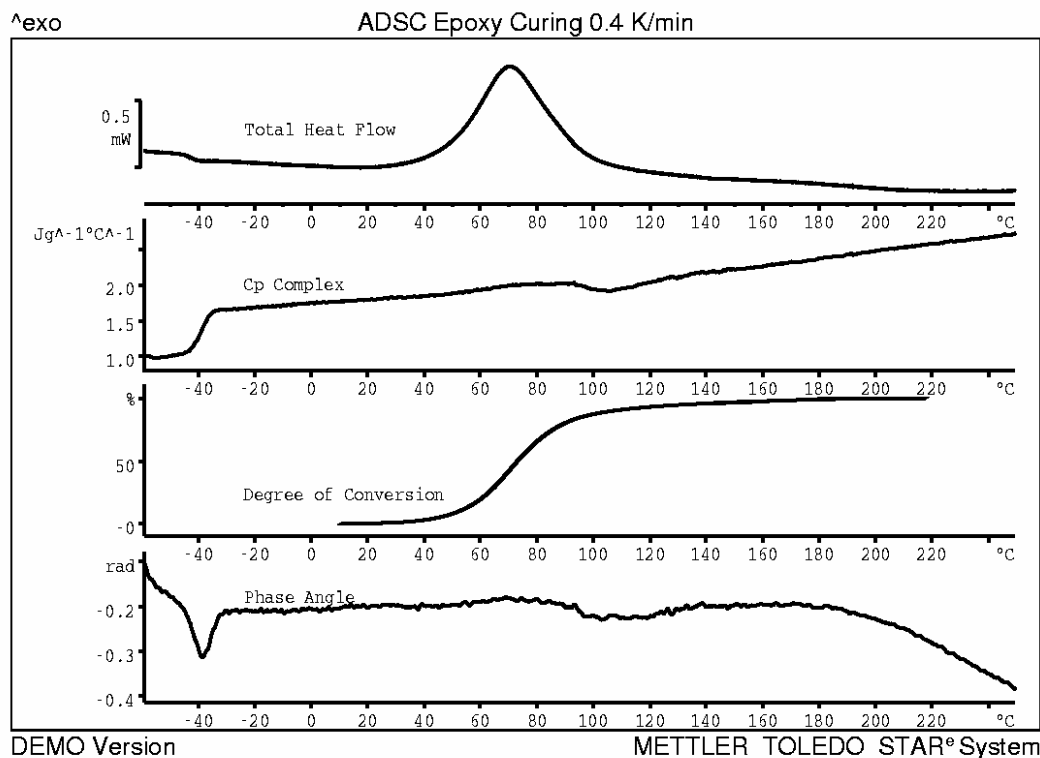


图1: 环氧树脂胺固化剂体系的总热流、复合热容和相角(平均升温速率 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 振幅 0.2°C , 周期1分钟)。固化转化率示于相角曲线之上。

对 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的平均升温速率, 放热固化反应开始于约 20°C 。最大反应速率发生在约 70°C , 固化在 180°C 到 200°C 之间完成。用线性基线对峰积分, 得到固化热值为 $460\text{J}/\text{g}$ 。与处理常规DSC曲线一样, 反应转化率可以通过将部分面积除以固化热确定(见图1中Degree of Conversion曲线)。在固化反应过程中, 热容由于交联而增大。不变的相角信号显示没有松弛过程发生。

热容在约 90°C 开始下降, 然后在约 110°C 又增大。 C_p 的变化对应着环氧树脂的液固转变(80%至90%转化率处)和随后的固液转变(95%转化率处)。这里的环氧树脂, 显示其液固转变比固液转变更明显。这两个效应的中点计算分别得到为 97°C 和 121°C 。在更慢的升温速率, 液固转变发生在更低的温度, 而固液转变移向稍微更高的温度(图2)。这意味着随着升温速率的降低, 两个效应的分离增加。对其他胺固化和无水石膏固化的体系, 用扭辫分析和调制DSC分析也观察到这一现象。

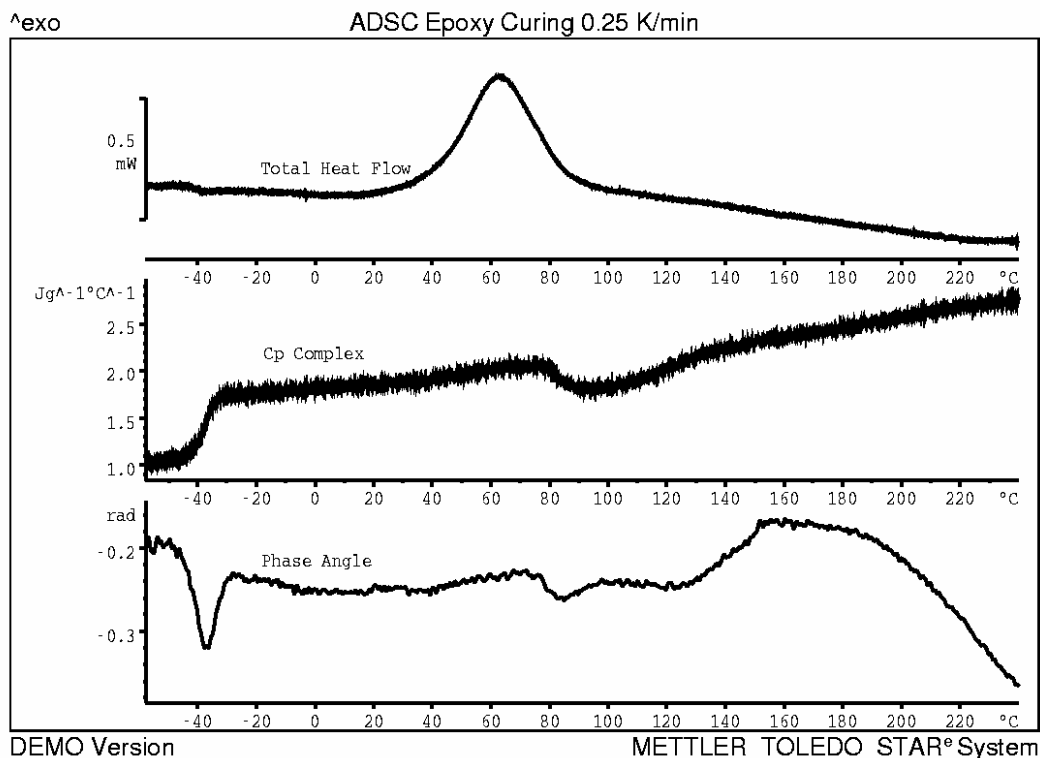


图2: 与图1相同的测试(平均升温速率 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

对完全固化的树脂进行再次ADSC测试, 得到最大玻璃化转变温度 T_g^{∞} 为 159°C ($|C_p^*|$ 信号的中点), 相应的 C_p 变化为约 $0.20\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ (图3)。 C_p 变化值小于 T_g 时的值($0.60\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$), 与用常规DSC对其他环氧树脂的测试一致。如同所预期的, 玻璃化转变可在DSC曲线上观察到, 而在相角曲线上为一个松弛峰。

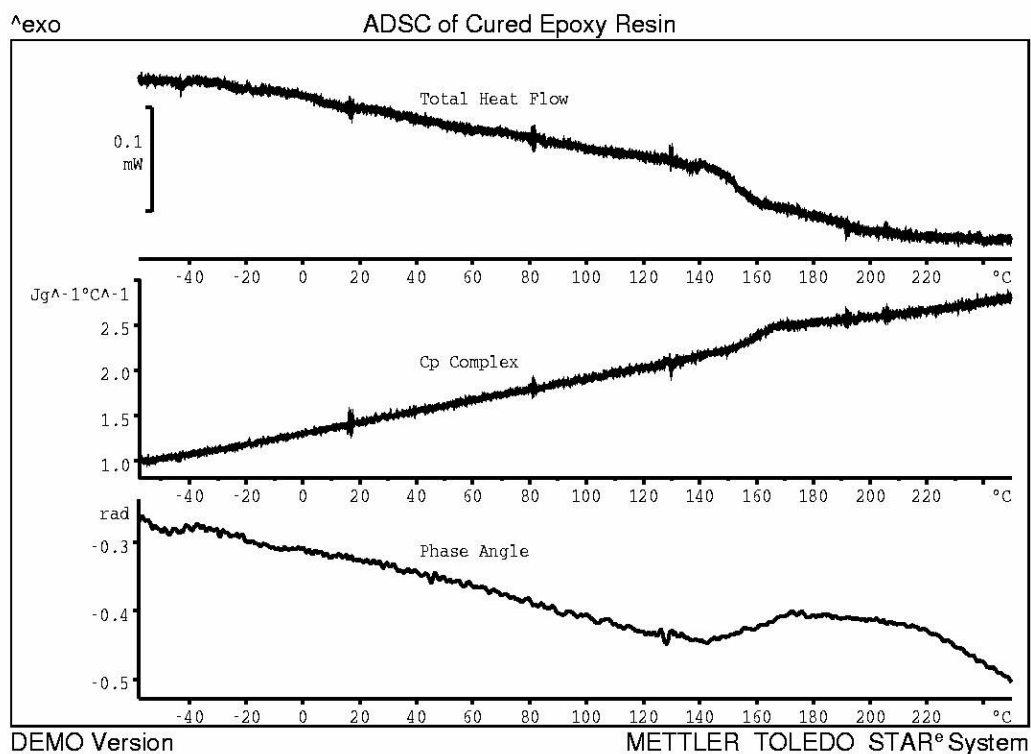


图3: 图1中样品的第二次测试: 完全固化的环氧树脂胺固化剂体系的总热流、复合热流和相角(平均升温速率 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 振幅 0.2°C , 周期1分钟)

用不同升温速率测得的不同液固转变和固液转变温度见CHT图谱(图4)。图谱定义在玻璃化转变发生的区域内， T_{g0} (-40°C)和 $T_{g\infty}$ (159°C)值也示于图中。在其他环氧树脂体系中，直到 $T_{g\infty}$ 才发生固液转变。根据Verchere等人的观点，在本文体系中固液转变发生在较低温度的原因是由于甲基基团的体积阻碍，阻碍了与胺氢原子的反应。结果，只有当继续加热至 250°C 才能得到完全固化的环氧树脂。

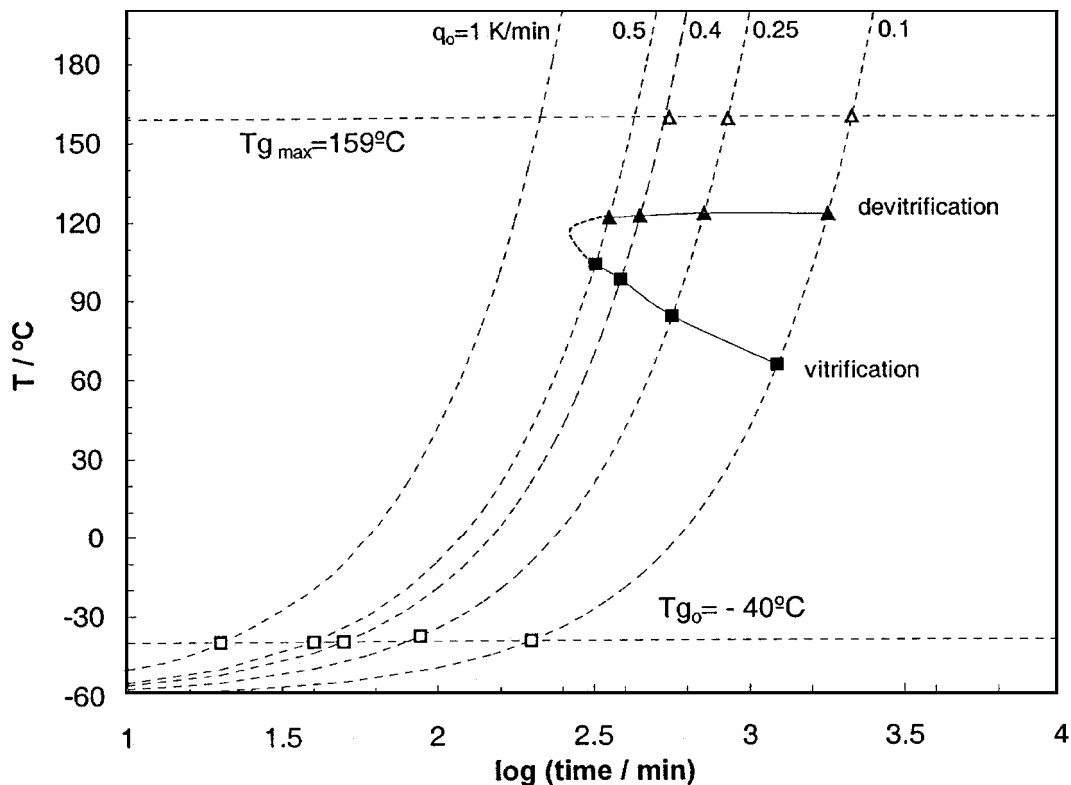


图4：环氧树脂胺固化剂体系连续升温固化谱图(CHT谱图)。虚线为所用的平均升温速率。实方块为液固转变温度，实三角形为固液转变温度。空三角形为完全固化树脂的玻璃化转变温度，空方块为未固化树脂-硬化剂混合物的玻璃化转变温度。

四、结论

非等温的ADSC技术能测试环氧树脂体系固化过程中的液固转变和固液转变温度。而常规DSC不能。所得到的数据可用来绘制CHT图谱。与热分析相比，ADSC的优点是能同时测定固化度。