

气相生长碳纤维对环氧树脂固化反应的影响 及其复合物固化动力学研究*

谢鸿峰¹ 刘炳华¹ 孙清¹ 袁钻如² 沈俭¹ 程镭^{1,3**}

(¹ 南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210093)(² 南京大学现代分析中心 南京 210093)

(³ 华南理工大学材料学院高分子研究所 广州 510640)

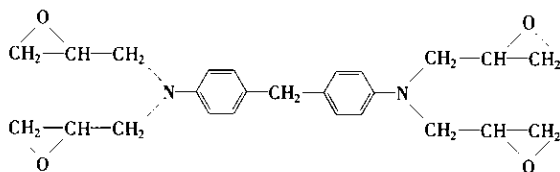
摘要 用示差扫描量热方法研究了气相生长碳纤维作为填料对4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)等温固化反应的影响.与纯环氧树脂一样,气相生长碳纤维复合物的固化反应也属于自催化反应类型.气相生长碳纤维对环氧树脂的固化反应动力学影响很小.固化反应的过程可以用一种修正过的自催化动力学模型来描述,在整个固化反应过程中纯TGDDM/DDS环氧树脂及其气相生长碳纤维复合物模型拟合得到的结果和实验数据相当一致.

关键词 气相生长碳纤维(VGCF),环氧树脂,固化动力学

气相生长碳纤维(vapor-grown carbon fibers, VGCF)是近年来新开发出来的一种碳纤维,是用低分子气态烃类在高温下与过渡金属(Fe, Co, Ni或它们的合金)接触时通过特殊的催化作用从气相直接生长出来的^[1-4].由于气相生长碳纤维比传统工艺制备的碳纤维具有更高的模量、延展性、

电性能、耐蚀性、抗氧化性,因此在聚合物增强方面具有广阔的应用前景^[5-8].

4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)是一种缩水甘油胺型环氧树脂,其分子结构式为:



TGDDM常使用的固化剂是4,4'-二氨基二苯基砒(DDS),由于在固化反应过程中DDS分子中的极性砒基促进了氢的键合和高分子的有序堆积,这样使得TGDDM/DDS体系具有相当高的玻璃转化温度(>200℃),因此可以在较高的温度下使用.另外,具有4个官能度的TGDDM在固化过程中容易得到高密度的交联结构,这样就使得固化后的环氧树脂具有相当高的强度.但是TGDDM/DDS环氧树脂的脆性很大,通常要用碳纤维来增强.碳纤维增强的TGDDM/DDS环氧树脂已经广泛地应用于航空和航天领域^[9].本文用示差扫描量热方法(DSC)对气相生长碳纤维对TGDDM/DDS环氧树脂固化反应的影响及其复合物的固化反应动力学进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

本实验所用的环氧树脂是4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂,由上海合成树脂研究所生产,型号为AG80,环氧当量为119.8.固化剂为4,4'-二氨基二苯基砒,由复旦大学石油化工厂生产,分子量为248,纯度大于99%.气相生长碳纤维(VGCF)是以丙烯为原料,Ni-Cu合金为催化剂,利用气相生长法自行制备,直径为200 nm左右.

1.2 样品制备

TGDDM与气相生长碳纤维混合后,在超声器内超声处理2 h,然后在油浴中加热到120℃,缓慢加入固化剂DDS,搅拌10 min.取10 mg左右混好的样品放入DSC铝坩锅内,在冰箱中冷冻备

* 2004-07-16 收稿,2004-09-17 修稿;江苏省科技项目基金(基金号BG2002019)和国家教育部博士点基金(基金号20030284003)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: rscheng@nju.edu.cn

用 TGDDM 的环氧基团和 DDS 的活性氢的当量比为 1:1. 复合物中气相生长碳纤维的重量比分别为 1 wt%、2.5 wt% 和 5 wt%.

1.3 DSC 测试

用 Perkin-Elmer Pyris 1 型示差扫描量热仪, 在氩气保护下 (20 mL/min) 进行等温固化实验 (180, 190, 200, 210 °C). 以反应放热峰积分值计算固化热 ΔH_i (J/g). 固化完成后, 迅速降温到 50 °C, 然后以 10 K/min 的升温速率升到 300 °C, 测量剩余的反应固化热 ΔH_r (J/g).

2 结果与讨论

2.1 气相生长碳纤维对环氧树脂固化反应的影响

用 DSC 研究固化反应动力学时, 一般假设热流 (dH/dt) 与固化反应速率 ($d\alpha/dt$) 成正比, 即

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_i + \Delta H_r} \frac{dH}{dt} \quad (1)$$

式中, α 为固化反应程度 (转化率), $\Delta H_i + \Delta H_r$ 是等温固化和非等温固化的总热量. 固化反应程度定义为:

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i + \Delta H_r} \quad (2)$$

式中, ΔH_i 为固化反应进行到时间 t 时所产生的热量, 可以在 DSC 曲线中从固化反应开始到时间 t 时刻的曲线积分求得.

图 1 是 TGDDM/DDS 环氧树脂及其不同含量气相生长碳纤维复合物 180 °C 固化速率 $d\alpha/dt$ 和反应程度 α 与固化时间 t 的关系曲线. 从图中可以看出, 最大固化反应速率出现在固化反应开始后, 也就是说, 固化反应过程中, 反应物作为一种催化剂促进了反应的进一步发生, 因此, TGDDM/DDS 体系及其气相生长碳纤维复合体系的固化反应都属于自催化反应类型.

不同固化温度下, TGDDM/DDS 环氧树脂及其气相生长碳纤维复合物的起始反应速率 ($d\alpha/dt$)_i、最大反应速率 ($d\alpha/dt$)_m、达到最大反应速率的时间 t_p 和最大反应程度 α_m 分别如图 2(a) 和 (b) 所示. 从图 2 中可以看出, 随着固化温度的升高, ($d\alpha/dt$)_i、($d\alpha/dt$)_m 和 α_m 都相应地增大, 而 t_p 逐渐减小. 从上述结果可以看出, 气相生长碳纤维填充对环氧树脂的固化反应影响很小, 这与传统方法制备的碳纤维填充环氧树脂体系得到的结果相类似^[10, 11].

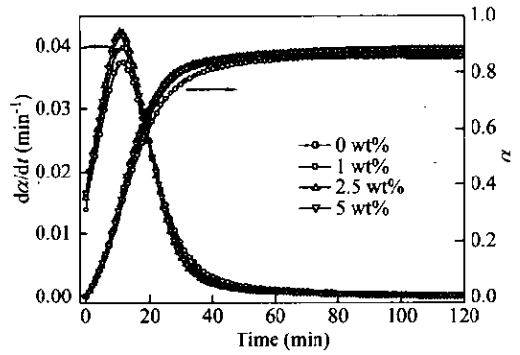


Fig. 1 Reaction rate and extent of reaction versus time at 180 °C for neat epoxy and its VGCF composites

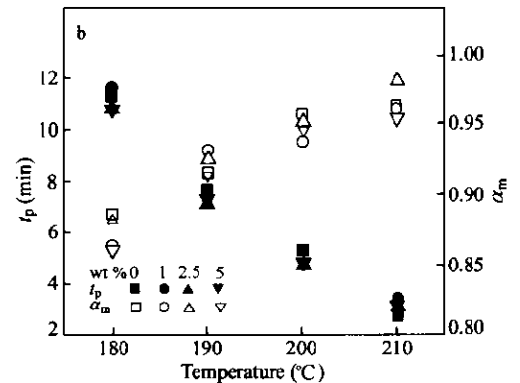
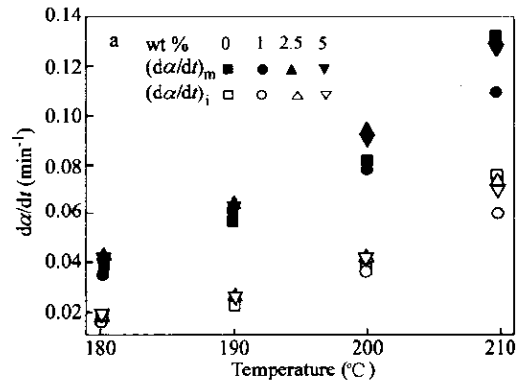


Fig. 2 Initial reaction rate, maximal reaction rate, time to maximal reaction rate and maximal extent of reaction versus curing temperature for TGDDM/DDS epoxy and its VGCF composites

2.2 等温固化动力学分析

环氧树脂的固化反应固化动力学分析通常都用现象学 (phenomenology) 的方法来研究. 自催化反应动力学方程可以表示为^[12, 13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

式中, m 和 n 是反应级数, $m+n$ 是总的反应级数, k_1 和 k_2 是速率常数.

环氧树脂的固化过程中存在两个不同的阶段,化学控制和扩散控制阶段^[12,14].在起始阶段,固化反应是化学控制的,直到扩散作用使得反应速率受到限制.玻璃化(vitrification)后,固化反应实际上已经停止了,反应进一步受到了限制.由于式(3)只适用于化学控制阶段,在固化反应后期,固化反应动力学就会出现很大的偏差.考虑到扩散控制的影响,式(3)可以修正为^[12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_n - \alpha)^n \quad (4)$$

在式(3)中,由于自催化反应的初始速率大于零,因此 $t = 0$ 时的反应速率等于 k_1 . 即:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0} = k_1 \quad (5)$$

确定参数 k_2 、 m 和 n 的方法有几种^[15,16], 本实验则采用非线性最小平方拟合(non-linear least square fitting, NLSF)的方法来确定,并且对 m 和 n 之和不加任何限定.

图3是不同固化温度下2.5 wt%气相生长碳纤维复合物的反应速率 $d\alpha/dt$ 随反应程度 α 变化的曲线以及利用式(4)拟合得到的结果.从图中可以发现,在整个固化反应过程中,实验结果与修正后的动力学模型拟合得到的结果相当一致.另外,从反应速率 $d\alpha/dt$ 和固化时间 t 之间的关系曲线来看,如图4所示,210℃时得到的实验结果与修正后的动力学模型拟合得到的结果拟合得也相当好,其它固化温度也得到了同样的结果.

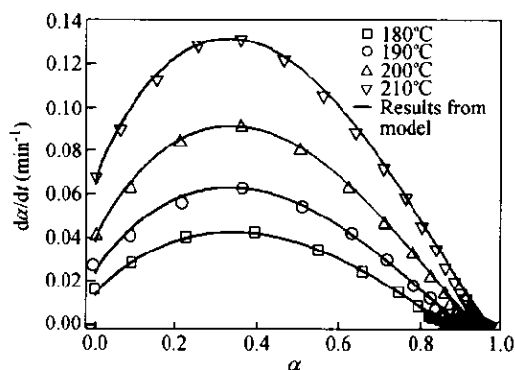


Fig. 3 Curves of reaction rate versus extent of reaction of experimental data and data from modified autocatalytic model for 2.5 wt% VGCF/TGDDM/DDS composites at different curing temperatures

用NLSF方法得到的参数 k_2 、 m 、 n 和 $m+n$ 以及参数 k_1 如表1所示,从表中可以看出,速率常数 k_1 和 k_2 都随着固化温度的增加而增大,并

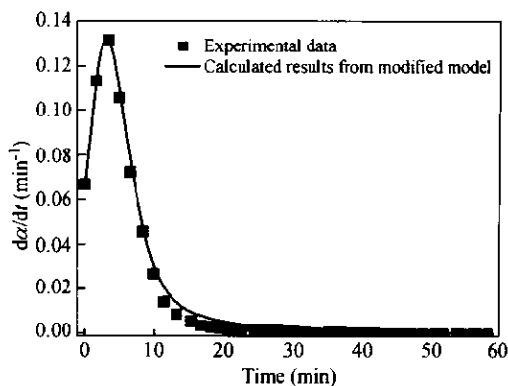


Fig. 4 Comparison of experimental data with model predictions: reaction rate, $d\alpha/dt$, (■) and modified autocatalytic model (solid line) at 210°C for 2.5 wt% VGCF/TGDDM/DDS composites

且 $k_2 > k_1$. 相同固化温度下,气相生长碳纤维对环氧树脂的 k_1 和 k_2 影响很小.另外,固化温度和气相生长碳纤维的含量对反应级数 m 、 n 和总的反应级数 $m+n$ 的影响也很小,这些结果说明气相生长碳纤维对 TGDDM/DDS 体系的固化动力学影响很小.

Table 1 Values of k_1 , k_2 , m , n and $m+n$ for TGDDM/DDS and its VGCF composites

VGCF (wt%)	Temp (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	m	n	$m+n$
0	180	0.016	0.18	0.89	1.24	2.13
	190	0.024	0.24	0.88	1.26	2.14
	200	0.038	0.29	0.86	1.30	2.16
	210	0.070	0.44	0.87	1.30	2.17
1	180	0.014	0.18	0.87	1.25	2.12
	190	0.026	0.23	0.87	1.27	2.14
	200	0.037	0.28	0.83	1.29	2.12
2.5	210	0.059	0.37	0.85	1.31	2.16
	180	0.016	0.20	0.92	1.20	2.12
	190	0.026	0.26	0.90	1.25	2.15
5	200	0.041	0.34	0.90	1.25	2.15
	210	0.067	0.43	0.90	1.25	2.15
	180	0.017	0.21	0.97	1.16	2.13
	190	0.026	0.25	0.89	1.25	2.14
	200	0.041	0.32	0.87	1.28	2.15
	210	0.066	0.468	0.87	1.29	2.16

在环氧树脂自催化反应动力学中,反应常数 k_1 和 k_2 与活化能有关,并遵循阿累尼乌斯方程.在不同固化温度下,将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到一条直线,由截距和斜率可以求得置前因子 $\ln A$ 和活化能 E . $\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 分别对 $1/T$ 作图得到的直线如图5所示.从图中可以看出, TGDDM/DDS 环氧树脂及其 VGCF 复合物的 $\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 与 $1/T$ 都

存在很好的线性关系. 不同固化温度下, $\ln A_1$ 和 $\ln A_2$ 以及活化能 E_1 和 E_2 如表 2 所示. 从表中可以看出, 气相生长碳纤维填充到 TGDDM/DDS 环氧树脂后, 环氧树脂体系的活化能稍稍降低, 但

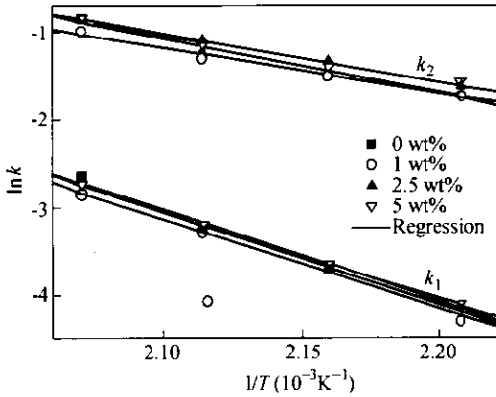


Fig. 5 Plot of $\ln k$ versus $1/T$ for TGDDM/DDS epoxy and its VGCF composites

Table 2 Values of E_1 , E_2 , $\ln A_1$, $\ln A_2$ for TGDDM/DDS epoxy and its VGCF composites

VGCF (wt%)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	$\ln A_1$	$\ln A_2$
0	89	52.1	19.4	12.1
1	85.4	42.9	27.8	9.7
2.5	86.8	46.7	18.9	10.8
5	83.9	44.7	18.2	10.3

VGCF 的含量对环氧树脂的活化能影响很小.

Schechter 等^[17]发现环氧树脂固化反应中产生或反应中所加溶剂(包括其它催化剂和水)所带的羟基(-OH)对胺-缩水甘油醚反应有非常明显的催化作用. 与传统工艺制备的碳纤维和碳纳米管不同^[18], 气相生长碳纤维的独特生长机理致使其纤维表面官能团(如-OH)的浓度相当低^[19], 因此, 气相生长碳纤维对环氧树脂固化反应的影响很小.

REFERENCES

- Shen Zengmin (沈曾民). Novel Carbon Materials (新型碳材料). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003. 158 ~ 183
- Tibbets G C. Carbon, 1989, 27: 745 ~ 747
- Chung D D L. Carbon, 2001, 39: 1119 ~ 1125
- Endo M, Kim Y A, Hayashi T, Nishimura K, Matusita T, Miyashita K, Dresselhaus M S. Carbon, 2001, 39: 1287 ~ 1297
- Lozano K, Barrera E V. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 125 ~ 133
- Kumar S, Doshi H, Srinivasarao M, Park J O, Schiraldi D A. Polymer, 2002, 43: 1701 ~ 1703
- Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam Y M, Shaffer M S P. J Macromol Sci: Phys, 2003, B42: 479 ~ 488
- Ran S, Burger C, Yoon K, Fang D, Kim K, Avial-Orta C, Keum J, Chu B, Hsiao B S, Cookson D, Shultz D, Lee M, Viccaro J, Ohta Y. Colloid Polym Sci, 2004, 282: 802 ~ 809
- Stenzenberger H D. Thermosetting matrix systems and their influence for carbon fiber reinforcement. In: Fitzer E, ed. Carbon Fibers and Their Composites. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 96 ~ 117
- Mijovic J, Wang H T. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 2661 ~ 2673
- Opalicki M, Kenny J M, Nicolais L. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1025 ~ 1037
- Prime R B. Thermosets. In: Turi E A, ed. Thermal Characterization of Polymeric Materials. New York: Academic Press, 1997. 1379 ~ 1766
- Sourour S, Kamal M R. Thermochim Acta, 1976, 14: 41 ~ 59
- Liu Weichang (刘伟昌), Shen Shengjun (申胜军), Wang Xiaogong (王晓工), Zhou Qixiang (周其序), Liu Deshan (刘德山). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (2): 167 ~ 171
- Ryan M E, Dutta A. Polymer, 1979, 20: 203 ~ 206
- Keenan M R. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 1725 ~ 1734
- Schechter I, Wynstra J, Kurkcy R P. Ind Eng Chem, 1956, 48: 94 ~ 97
- Xie H F, Liu B H, Yuan Z R, Shen J Y, Cheng R S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 3701 ~ 3712
- Darmstadt H, Summchen L, Ting J M, Roland U, Kaliaguine S, Roy C. Carbon, 1997, 35: 1581 ~ 1585

THE INFLUENCE OF VAPOR-GROWN CARBON FIBERS ON THE CURE REACTION OF EPOXY AND THE CURING KINETICS OF THE COMPOSITES

XIE Hongfeng¹, LIU Binghua¹, SUN Qing¹, YUAN Zuanru², SHEN Jianyi¹, CHENG Rongshi^{1,3}

(¹ Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Modern Analysis Center, Nanjing University, Nanjing 210093)

(³ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The influence of vapor-grown carbon fibers (VGCFs) as a filler on the isothermal cure reaction of tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM)/4, 4'-diaminodiphenylsulphone (DDS) epoxy was studied using differential scanning calorimetry (DSC). When VGCFs were incorporated into the TGDDM/DDS system, the activation energy of the composites decreased. The cure reactions of VGCF composites showed an autocatalytic behavior as well as the pure TGDDM/DDS epoxy. DSC experimental results showed that VGCF had very small effect on cure kinetics of the TGDDM/DDS system. A modified autocatalytic model was used to describe the cure reaction. Good agreement between data of the modified autocatalytic model and the experimental ones was found over the whole curing temperature range for both neat TGDDM/DDS epoxy and its VGCF composites.

Key words Vapor-grown carbon fibers (VGCFs), Epoxy resin, Cure kinetics