

Study on the Curing Kinetics of Graphite / Vinyl Ester Resin Composite Materials

Hai-qin Du, Wei-min Fang, Xiao-xing Lu, Min-yang Lu

Department of Chemistry; Zhejiang University; Hangzhou 310028; China

Email: fangwm@zju.edu.cn

Abstract: Non-isothermal DSC method was used to study the curing reaction of graphite/vinyl ester resin (VER) composite system at different heating rates, and the datas of DSC curve were processed. The results showed: the values of the activation energy and the reaction order were respectively as follow: 79.43 kJ/mol, 0.951, and then the kinetics equation was established: $d\alpha/dt=5.48 \times 10^9 \exp(-79430/RT)(1-\alpha)^{0.951}$, thus provided the theoretical basis for curing for the practical application of the composite system

Keywords: DSC; graphite/VER; Curing kinetics

石墨/乙烯基酯树脂复合材料固化动力学研究

杜海芹, 方卫民*, 陆晓星, 鲁旻阳

浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310028

Email: fangwm@zju.edu.cn

摘要: 采用非等温DSC方法研究了石墨/乙烯基酯树脂(VER)复合体系在不同升温速率下的固化反应行为, 并对DSC曲线数据进行处理, 结果表明: 该复合体系固化反应的表观活化能为Ea=79.43kJ/mol, 反应级数n=0.951, 固化动力学方程为: $d\alpha/dt=5.48 \times 10^9 \exp(-79430/RT)(1-\alpha)^{0.951}$, 从而为该复合体系的实际应用提供固化理论依据。

关键词: DSC; 石墨/VER; 固化动力学

1 引言

乙烯基酯树脂作为一种新型的高分子材料, 因其强耐腐蚀性、良好的热稳定性、质轻、成本低^[1]等众多优良性质, 被广泛应用于大型电解槽、燃料电池双极板^[2]、玻璃鳞片涂料^[3]等领域。由于树脂复合材料的固化对材料的性能影响重大, 只研究树脂本身的固化行为并不能准确的预测复合材料的固化行为, 因此对复合材料的固化动力学的研究显得尤为重要。目前, 针对VER复合材料的固化研究, 主要集中在纤维/VER复合材料方面, 而对石墨/VER复合材料的固化行为研究的相关文献甚少。

通常研究树脂的固化行为主要有示差扫描量热分析(DSC)、傅立叶红外光谱分析(FTIR)、动态热机械分析(DMTA)等, 其中DSC法^[4]因操作简便、所需样品量少、在较短的时间即可获得动力学参数而较为常用。本文着重用DSC法研究石墨/VER复合体系在不

同升温速率下的固化行为, 求得相关动力学参数, 为其在燃料电池复合材料双极板制造方面提供固化理论依据。

2 实验

2.1 试剂及仪器

乙烯基酯树脂(MFE-5型), 固化剂(过氧化甲乙酮, 有效氧含量10%), 均为上海华昌聚合物公司提供; 石墨粉, 青岛天和石墨公司提供; 示差扫描量热分析仪(DSC Q100型), 美国TA公司。

2.2 试样的制备

按照质量比100:1称取VER和固化剂, 在冰水浴中用玻璃棒搅拌, 混合均匀。向混匀的树脂体系中添加石墨粉(体系总含量的60%), 充分搅拌, 混匀, 制得样品。为防止复合材料室温固化, 将其放入冰箱中, 以备DSC后续测试。

*基金项目: 浙江省科技计划资助项目(No. 2004C21020); 2009年度浙江省大学生科技创新项目

2.3 测试方法

准确称取样品量(9~12 mg)放在Al坩埚中并加盖,在DSC上做非等温扫描,升温速率分别为2 °C/min、5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min和20 °C/min,温度扫描范围从35 °C至250 °C,实验前DSC用高纯钢校准,N₂保护,气流量50 ml/min。

3 结果与讨论

3.1 不同升温速率下 DSC 曲线分析

图1为石墨/VER复合体系在不同升温速率 β 下的DSC曲线。如图所示,该体系固化反应为一放热反应。随着 β 的提高,放热反应的峰形变得高而尖锐,并且曲线的峰值温度向高温方向移动。其原因是反应体系随 β 的升高,其反应速率相应加快,固化时间变短,使得固化反应放热相对集中,结果峰形表现出越来越陡的状况。同时,随着 β 的升高,其热流速率dH/dt也将增大,单位时间内产生的热量增多,温度差增大,导致固化产生的放热峰向高温方向漂移。

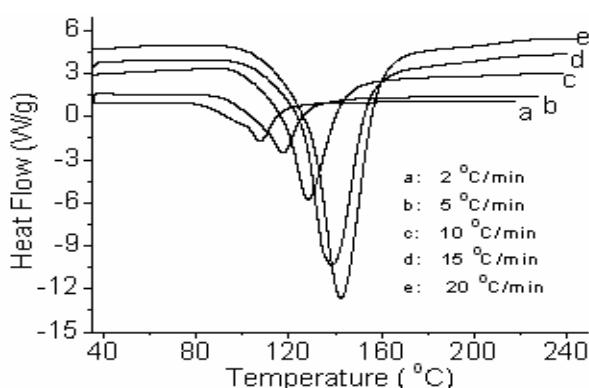


Fig 1 DSC curve diagram of graphite/VER at different heating rates

图1 不同升温速率下石墨/VER 复合体系 DSC 曲线图

3.2 非等温固化动力学参数的确定

3.2.1 表观活化能 Ea 及频率因子 A 的确定

活化能是参与反应的反应物分子发生反应所经过的能量壁垒,是衡量反应进行难易程度的物理量,因此,计算该复合体系固化反应的表观活化能显得尤为重要。对于非等温DSC法研究固化反应行为,其计算表观活化能有Kissinger^[5]极值法、Ozawa^[6]积分法和Friedman^[7]微分法等。其中,Kissinger法和Ozawa法,因其计算简便而较为常用。本文将分别按上述两种方

法计算石墨/VER复合体系的Ea及相关参数。

Kissinger方程: $\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/Ea) - Ea/RT_p$

Ozawa 方程: $\ln\beta = C - 1.052Ea/RT_p$

其中: β -升温速率;Ea-表观活化能;A-指前因子;R-气体常数;T_p-DSC曲线上最大放热峰处的绝对温度;C-常数。

在Kissinger方程中,依据表1所列数据,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,线性回归得一直线,如图2所示,由直线斜率=-Ea/R=-9.27×10³,直线截距 $\ln(AR/Ea)=13.29$ 分别求得Ea₁=77.07kJ/mol,A=5.48×10⁹。

在Ozawa方程中,按照表1数据,以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,线性回归得一直线,如图3所示,由直线斜率=-1.052Ea/R=-10.05×10³,求得Ea₂=79.43kJ/mol。

由以上两种方法计算结果可知,Ozawa法计算出的Ea略高于Kissinger法。我们认为,用Ozawa方法计算出的结果较为符合实际情况。这是因为Ozawa方程是运用积分法对动力学基本公式进行推导所得,不考虑反应机理的具体形式,避免了因反应机理不同而带来的误差。文献^[7]也指出,用Ozawa法与其他模型计算出的结果相比,相对误差较小。所以,本实验采用Ozawa法计算的Ea作为石墨/VER复合体系固化反应的表观活化能结果应更合理。

Table 1 The linear fitting data of curing dynamic
表 1 固化动力学线性拟合数据

β (°C/min)	T _p (K)	$1/T_p \times 10^{-3}$ (1/K)	$\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln\beta$
2	380.95	2.63	-11.19	0.6931
5	391.07	2.56	-10.33	1.609
10	401.64	2.49	-9.69	2.303
15	411.96	2.43	-9.33	2.708
20	415.65	2.41	-9.06	2.996

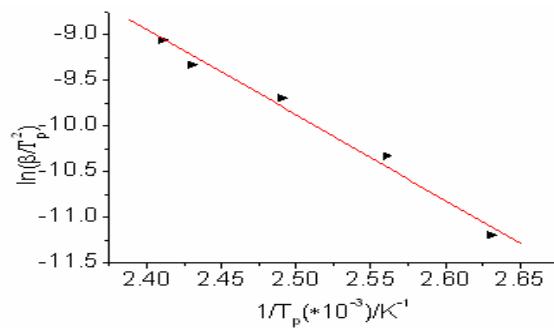
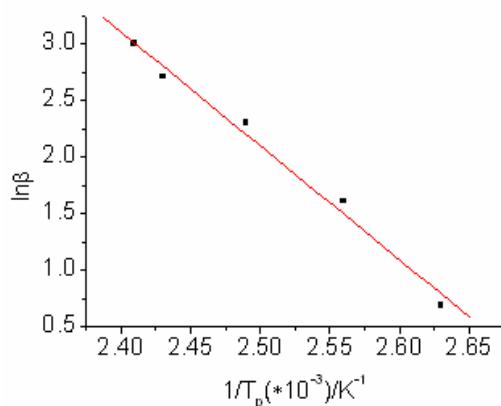


Fig 2 Kissinger diagram of $\ln(\beta/T_p^2) 1/T_p$

图2 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 的 Kissinger 图

Fig 3 Ozawa、Crane diagram of $\ln\beta-1/T_p$ 图 3 $\ln\beta-1/T_p$ 的 Ozawa、Crane 图

3.2.2 反应级数 n 的确定

反应级数的确定可由 Crane 方程^[8]： $d\ln\beta/d(1/T_p) = -\Delta E_a/nR - 2T_p$ ，求得，当 $\Delta E_a/nR \gg 2T_p$ 时， $2T_p$ 可省略，即变为 $d\ln\beta/d(1/T_p) \approx -\Delta E_a/nR$ ，n 为反应级数。依据表 1 所列数据，以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图，线性回归得一直线，同图 3，由直线斜率 $-\Delta E_a/nR = -10.05 \times 10^3$ ，求得反应级数 n 为 0.951。由计算可知，n 并非一整数值，说明该复合体系的固化反应较为复杂，具体原因有待进一步研究。

3.3 固化动力学方程

将上述方法计算出的该固化反应的 A、 E_{a2} 、n 代入 n 级热固性树脂固化动力学模型 $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n$ ，其中：α 为体系固化反应的固化度。结合 $k = A \exp(-E_a/RT)$ ，得到该复合体系的固化动力学方程为： $d\alpha/dt = 5.48 \times 10^9 \exp(-79430/RT)(1-\alpha)^{0.951}$ 。

由该动力学方程得知，固化反应速率与固化温度和固化度具有相关性。在实际生产应用中，树脂固化时间的长短、温度的高低与产品的力学性能有着密切的关联^[9-10]，所以，动力学方程的确定为该复合体系的固化反应提供了理论依据。

4 结论

通过非等温 DSC 法研究了石墨/VER 复合体系的固化动力学，运用 Kissinger 法、Ozawa 法两种模型计

算该复合体系的表观活化能分别为 77.07 kJ/mol、79.43 kJ/mol，而 Ozawa 法所获表观活化能数据更合理。运用 Crane 方程获得该体系的反应级数为 0.951，并建立了该复合体系的固化动力学方程： $d\alpha/dt = 5.48 \times 10^9 \exp(-79430/RT)(1-\alpha)^{0.951}$ 。

5 致谢

感谢浙江省科技厅科技计划项目的资金资助和浙江省 09 年度大学生科技创新项目的资助；感谢浙江大学实验中心差热-热重室陈林深老师对本实验 DSC 测试给予的大力支持。

References (参考文献)

- [1] A Chatterjee, J W Gillespie, Jr. Room Temperature-Curable VARTM Epoxy Resins: Promising Alternative to Vinyl Ester Resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(2): 665-673.
- [2] B K Kakati and D Deka. Effect of Resin Matrix Precursor on the Properties of Graphite Composite BipolarPlate for PEM Fuel Cell[J]. *Energy and Fuels*, 2007, 21(3): 1681-1687.
- [3] Zhiyong Hao, Ling Li, Fuhu Wu, et al. Study on application for corrosion-resistant vinyl ester resin [J]. *China Adhesives*, 2007, 16(6):39-42
郝志勇, 李玲, 吴福虎, 等. 耐腐蚀性乙烯基酯树脂的研究与应用 [J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(6):39-42
- [4] M J Yoo, S H Kim, S D Park, et al. Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis [J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(5): 1158-1162
- [5] H E Kissinger . Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [6] J L Martin. Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate [J]. *Polymer*, 1999, 40(12):3451-3462.
- [7] Xiaoqing Wu, Jialu Li, Zhuang Kang, et al. Study on curing kinetics of TDE-85 epoxy resin by means of DSC and DMA [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(3):264-268
吴晓青, 李嘉禄, 康庄, 等. TDE-85 环氧树脂固化动力学的 DSC 和 DMA 研究 [J]. 固体火箭技术, 2007, 30(3):264-268
- [8] L W Crane, P J Dynes, D H Kaelble. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Letters Edition*, 1973, 11(8): 533-540.
- [9] Baohua Zhang, Jundan Ye, Bin Chen, et al. Influence of Curing Temperature on Performance of Epoxy Thermosets [J]. *China Plastics Industry*, 2009, 37(9):64-66
张宝华, 叶俊丹, 陈斌, 等. 固化温度对环氧树脂固化物性能的影响 [J]. 塑料工业, 2009, 37(9):64-66
- [10] Yongqin Han, Changwei Liu, Rong Tao. Study of the property of two conductive composite [J]. *Engineering Plastics Application*, 2004, 32(1):10-13
韩永芹, 刘长维, 陶嵘. 新型导电复合材料性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(1):10-13