

文章编号: 1006-9941(2015)06-0558-05

季戊四醇丙烯醛树脂体系固化动力学及流变特性

蔡贾林, 高登攀, 郑申声, 池钰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 采用动态差示扫描量热法(DSC)对季戊四醇丙烯醛树脂体系的非等温固化反应动力学进行了研究。通过 Kissinger 方程和 Crane 方程对 DSC 数据进行了分析, 得到固化反应的平均表观活化能为 $14.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $3.84 \times 10^3 \text{ K}$, 反应级数 0.95, 建立了该树脂体系的固化动力学模型, 发现体系在 $10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的固化度分别为 0.9503, 0.9147, 0.8871, 0.8695, 表明固化反应速率越慢, 所得产物的固化度越高。采用粘度实验研究了季戊四醇丙烯醛树脂体系在 341, 347, 353 K 和 359 K 下固化过程的流变特性, 并获得了该树脂体系的粘度模型。

关键词: 季戊四醇丙烯醛树脂; 固化动力学; 流变特性; 粘度模型

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.010

1 引言

季戊四醇丙烯醛树脂是由一丙烯醛季戊四醇和二丙烯醛季戊四醇组成的一种透明黏稠状液体树脂。该树脂的固化产物具有粘结强度高, 固化收缩率低, 耐酸碱和化学稳定性好等优点, 其最重要的应用领域是固体推进剂和改性炸药。以季戊四醇丙烯醛树脂为粘结剂的固体推进剂燃速与燃温高, 强度大, 在点火时遇到高温和冲击不龟裂, 可长时间承受 $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温和 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温, 该树脂还能够改善端羟基聚丁二烯的力学性能^[1-2]。

尽管国内外对季戊四醇丙烯醛树脂的合成及应用进行了许多研究^[3-5], 然而, 针对该树脂体系的固化反应动力学及流变特性的研究却鲜有报道。但其固化反应动力学和流变特性对于了解树脂本身的特性以及固化工艺优化都有重要价值。目前, 研究树脂固化动力学的方法很多, 包括经典的傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、热重分析法、动态差示扫描量热法 (DSC)、萃取法以及动态扭振法等, 其中动态 DSC 法是最常用的固化动力学研究方法, 采用动态 DSC 法可研究固化反应过程和固化反应机理, 并可计算出固化反应的动力

学参数。近年, 一些学者开展了利用动态 DSC 结果确定树脂体系的固化工艺研究, 取得了较好的结果^[6-7]。

本研究利用动态 DSC 法对季戊四醇丙烯醛树脂的非等温固化过程进行了研究, 考察了升温速率、固化时间对固化度的影响; 采用 Kissinger, Crane 方程^[8-10]建立了该树脂体系的固化动力学模型, 并对该模型与实验结果的一致性进行了验证。同时研究了季戊四醇丙烯醛树脂固化过程的流变特性, 获得了粘度模型, 以期对季戊四醇丙烯醛树脂体系固化工艺的确定提供依据。

2 实验部分

2.1 实验试剂

季戊四醇丙烯醛树脂, 黎明化工研究院, 平均摩尔质量 $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $1.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 粘度 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$); 硫酸二乙酯 (DES), 分析纯, 成都联合化工试剂研究所。

2.2 测试仪器及实验方法

差示扫描量热仪: PE Diamond, 功率补偿型。DV-III+型旋转粘度计: Brookfield 公司, 粘度测量范围为 $1 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 测试标准为 GB/T 7193-2008。恒温水浴: Thermo 公司, 控温精度 0.01 K 。实验过程中所有的试剂称量都使用 Mettler-Toledo 梅特勒公司生产的 New Classic MS 天平, 其精确度为 0.0001 g 。

动态 DSC 曲线的测定: 样品质量 10 mg 左右, 氮气气氛, 气流速度为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 测定季戊四醇丙

收稿日期: 2014-02-19; 修回日期: 2014-07-16

基金项目: 中物院化材所青年人才培养基金 (QNRC-201305)

作者简介: 蔡贾林 (1986-), 男, 研究实习员, 主要从事高聚物粘结炸药研究。e-mail: jialin.cai@126.com

通信联系人: 郑申声 (1981-), 男, 工程师, 主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: zhenss03@126.com

烯醛树脂体系在升温速率为 10, 15, 20, 30 °C · min⁻¹ 下的固化行为, 参比样为 α -Al₂O₃, 铝坩埚。

恒温粘度的测量: 将季戊四醇丙烯酸酯树脂升温至实验测定温度, 然后加入催化剂 (质量为季戊四醇丙烯酸酯树脂的 1/50), 在恒温水浴中将体系混合均匀。将样品池加热到所设定的温度, 并开动转子使其在空气中归零, 然后将混合均匀的样品迅速加入到样品池中, 测定测试温度为 68, 74, 80, 86 °C 下不同时间树脂体系的粘度。

3 实验结果与分析

3.1 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系热分析

采用动态 DSC 法测定了季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在固化过程中的热效应, 建立了固化动力学模型。季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在 4 种升温速率下的固化放热 DSC 曲线见图 1。从图 1 可以得出不同升温速率下体系的特征固化温度, 见表 1。图 1 和表 1 表明, 随着升温速率 (β) 的增大, 反应起始温度 (T_i)、峰顶温度 (T_p) 和反应终止温度 (T_e) 都会升高, 反应热 (Q) 降低。

表 1 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在不同升温速度下 DSC 数据
Table 1 DSC data of acrolein-pentaerythritol resin system at different heating rates

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$Q/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
10	72.9	160.1	180.0	141.6
15	80.3	169.2	189.5	136.3
20	86.4	175.0	194.8	132.2
30	95.4	183.1	205.8	125.1

Note: β , heating rate; T_i , the initial curing temperature; T_p , the peak curing temperature; T_e , the end curing temperature; Q , reaction heat.

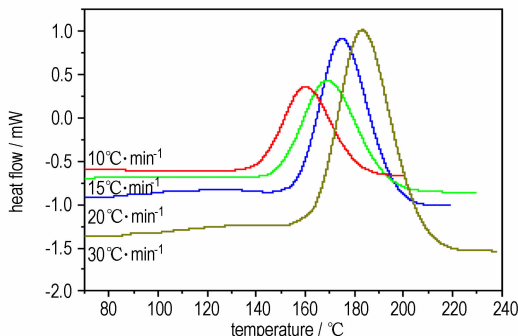


图 1 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在不同升温速度下的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of acrolein-pentaerythritol resin system at different heating rates

对表 1 中的反应热与升温速率进行线性拟合, 外推至升温速率为零, 可以得到体系完全固化时的反应

热为: 149.01 J · g⁻¹。由于热固性树脂的固化度只与反应热相关, 因此固化度可定义为^[7]:

$$\alpha = H_t/H_u \quad (1)$$

式中, H_t 为反应热, J · g⁻¹; H_u 为树脂完全固化的总反应热, J · g⁻¹。由式 (1) 可以推断出体系在不同升温速率下的固化度, 结果如表 2。

表 2 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系不同升温速率下的固化程度
Table 2 Curing degree (α) of acrolein-pentaerythritol resin system at different heating rates

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\alpha/\%$
10	95.03
15	91.47
20	88.71
30	83.95

由表 2 可以看出, 升温速率越快, 其固化程度越低。这是因为在固化反应过程中, 已经形成的网络结构会限制未反应官能团的自由运动, 减小其有效碰撞的几率, 升温速率越快, 固化反应越快, 已反应的部分对未反应的官能团的限制就越明显, 固化程度就越低。

3.2 固化动力学模型参数计算及动力学方程的验证

Kissinger 微分法是处理动力学 DSC 曲线数据, 获取各表观动力学参数的常用方法^[8-9]。假设季戊四醇丙烯酸酯树脂固化符合 n 阶固化动力学模型, 则 Kissinger 方程可以描述为:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/(RT_p) \quad (2)$$

式中, β 为升温速率常数, °C · min⁻¹; R 为理想气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; T_p 为反应放热峰温度, K; A 为指前因子, K; E_a 为反应活化能, kJ · mol⁻¹。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 并经线性拟合, 如图 2 所示。由斜率可求得反应活化能: $E_a = 14.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由截距可得指前因子: $A = 3.84 \times 10^3 \text{ K}$ 。

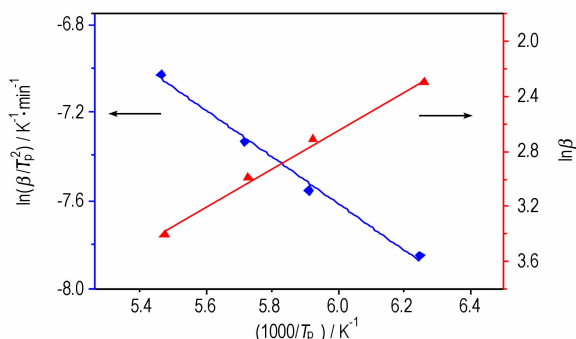


图 2 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 和 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 关系图
Fig. 2 Linear fit curves of $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ and $\ln\beta$ vs $1/T_p$

固化反应级数 n 采用 Crane 经验方程^[10] 进行估算:

$$\ln\beta = -E_a / (nRT_p) + C \quad (3)$$

式中, n 是反应级数。以 $-\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 线性回归求得固化反应级数 $n=0.95$ 。

根据 Kamal 模型, 固化反应动力学方程可表示为^[11]:

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (4)$$

式中, α 是固化度, 由式(1)计算; $k(T)$ 是固化速度常数, 通常用 Arrhenius 公式表示^[12]:

$$k(T) = A \exp(-E_a / RT) \quad (5)$$

n 阶固化模型表达式为:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E_a / RT) (1-\alpha)^n \quad (6)$$

将固化反应动力学参数代入式(6)中得到季戊四醇丙烯酸酯树脂体系固化反应动力学方程:

$$d\alpha/dt = 3.84 \times 10^3 \exp(-14.32 \times 10^3 / RT) (1-\alpha)^{0.95} \quad (7)$$

为了验证式(7)的有效性, 测试了季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在 359 K 下的恒温 DSC 曲线, 获得了不同反应时间的固化度。图 3 给出了 359 K 下的实验结果与反应动力学方程模拟曲线的对比。由图 3 可以看出, 式(7)的理论模拟曲线与实验结果比较吻合, 相关系数为 0.9724, 说明季戊四醇丙烯酸酯树脂体系固化反应动力学方程是适用的。

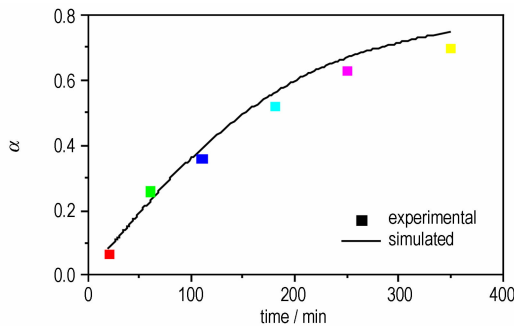


图 3 359 K 下实验值与式(7)的理论模拟结果的对比

Fig. 3 Comparison of experimental and simulated results from Eq. (7) at 359 K

3.3 固化温度与时间对固化度的影响

季戊四醇丙烯酸酯树脂性能与其固化度密切相关, 通常固化度越高, 热性能越好, 而固化反应进行的程度受固化工艺影响很大, 所以, 固化反应的工艺过程对最终的固化产物的性能起决定性作用。图 4 给出了由式(7)计算得到的不同固化温度下固化度与反应时间的关系。由图 4 可见, 固化反应温度越低, 要到达某一固化度所用时间越长, 但最终产品所能达到的固化度越高。

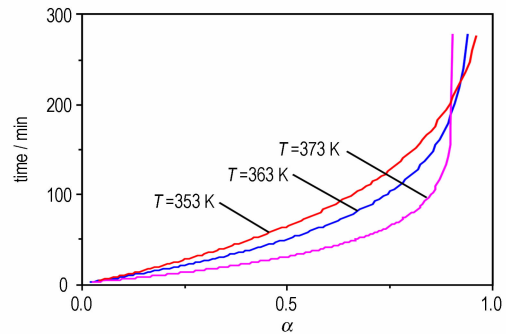


图 4 固化度与反应时间的关系

Fig. 4 Degree of cure vs time at different temperature

3.4 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系流变性分析

粘度是衡量固化体系主要工艺参数之一。研究了 341, 347, 353, 359 K 温度下, 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系粘度随时间的变化规律, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 反应温度越高, 体系的初始粘度越低, 但粘度增加越快, 凝胶点出现的时间越短。这是因为当温度升高时, 大分子链段活动能力增加, 流动性增大, 即粘度减小, 但温度继续升高, 聚合交联反应加快, 则树脂流动性随温度升高而降低, 粘度增大。

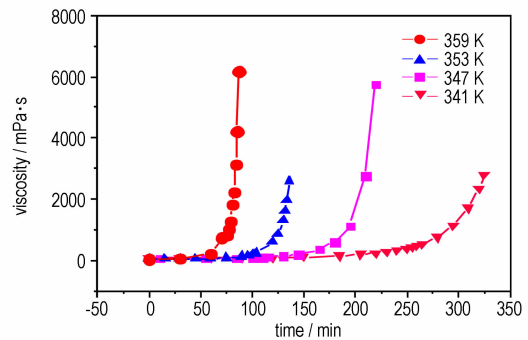


图 5 不同温度下粘度随时间变化曲线

Fig. 5 Viscosity vs time of acrolein-pentaerythritol rosin system at different temperature

3.5 季戊四醇丙烯酸酯树脂体系化学流变模型

双阿累尼乌斯化学流变模型 (Dual Arrhenius) 是在研究热固性树脂体系粘度变化规律的基础上提出的半经验公式, 研究证明它适用于总体为一级反应和多数非一级动力学反应的热固性树脂体系^[13-14]。本研究采用 Dual Arrhenius 模型研究了季戊四醇丙烯酸酯树脂在整个工艺温度范围内的粘度。该流变模型如下:

$$\eta = \eta_0(T) + \Delta\eta_c \quad (8)$$

式中, $\eta_0(T)$ 表示恒温温度 T 时体系的初始粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; η_c 表示化学变化对粘度的贡献, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

$$\eta_0(T) = \eta_\infty \exp(k_1/RT) \quad (9)$$

$$\Delta\eta_c = \exp(k_2 t) \quad (10)$$

式中, η_∞ 为温度无限高时体系的理想粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; k_1, k_2 为树脂的化学流变参数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K ; t 为反应时间, min 。

图 6 给出了季戊四醇丙烯酸酯树脂体系初始粘度随温度变化的曲线。由图 6 可知, 两者线性关系较好, 相关系数为 0.9986。并采用方程(9)对温度与体系初始粘度数据进行拟合, 得出此时 η_∞ 和 k_1 分别为: $5.30 \times 10^{-6} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $4.71 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结合式(9)和式(10)通过最小二乘法拟合得到了季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在不同温度时的 k_2 , 结果如表 3。

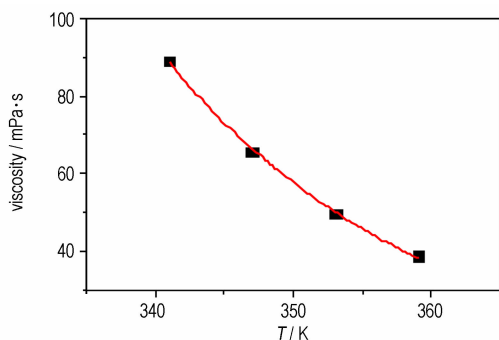


图 6 不同温度的初始粘度曲线

Fig. 6 Viscosity vs temperature of acrolein-pentaerythritol rosin system

表 3 季戊四醇丙烯酸酯树脂曲线参数拟合值

Table 3 Parameters of acrolein-pentaerythritol rosin

T/K	$\eta_0/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$k_2/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
341	89.2	2.40×10^{-2}
347	65.7	3.86×10^{-2}
353	50.1	5.99×10^{-2}
359	39.2	8.37×10^{-2}

令 $k_2(T) = a + bT$, 对表 3 的数据中温度和 k_2 值进行线性拟合, 线性相关系数为 0.9886, 表明两者线性关系良好, 得到的线性拟合方程为:

$$k_2 = -1.152 + 3.44 \times 10^{-3} T \quad (11)$$

将式(9)和式(10)带入式(8)可得季戊四醇丙烯酸酯树脂反应体系粘度计算式为:

$$\eta = \eta_\infty \exp(k_1/RT) + \exp(k_2 t) \quad (12)$$

将 η_∞, k_1 和 k_2 带入(12)中可得体系在不同温度条件下的粘度计算式为:

$$\eta = 5.30 \times 10^{-6} \exp(4.71 \times 10^4 / RT) + \exp((-1.152 + 3.44 \times 10^{-3} T) t) \quad (13)$$

3.6 粘度模型的验证

为验证粘度方程(13), 分别将方程(13)的计算粘度值和实验结果进行了对比。图 7 给出了在 350 K 时季戊四醇丙烯酸酯树脂体系粘度随时间变化的模拟曲线以及实验结果, 结果显示两者吻合较好, 相关系数为 0.9782, 说明方程(13)能较好地预测季戊四醇丙烯酸酯树脂体系在不同温度下粘度随时间的变化。

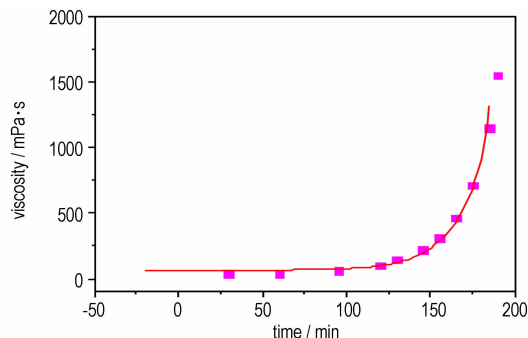


图 7 350 K 下粘度随时间的曲线

Fig. 7 Viscosity vs time of acrolein-pentaerythritol rosin system at 350 K

4 结论

(1) 采用动态 DSC 法研究了季戊四醇丙烯酸酯树脂体系的固化过程, 利用 Kissinger 方程和 Crane 方程计算了固化反应动力学参数, 反应活化能 $E_a = 14.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 3.84 \times 10^3 \text{ K}$, 反应级数 $n = 0.95$ 。

(2) 建立了固化反应动力学模型: $d\alpha/dt = 3.84 \times 10^3 \exp(-14.32 \times 10^3 / RT) (1 - \alpha)^{0.95}$, 利用该模型对固化反应温度、固化度与时间的关系进行了理论分析。

(3) 通过双阿累尼乌斯化学流变模型, 获得了季戊四醇丙烯酸酯树脂的粘度随时间及温度变化方程: $\eta = 5.30 \times 10^{-6} \exp(4.71 \times 10^4 / RT) + \exp((-1.152 + 3.44 \times 10^{-3} T) t)$ 。该方程可反应固化过程中温度对体系粘度变化的影响规律, 所建立的模型与实验结果相关系数为 0.9782, 两者一致性良好。

参考文献:

- [1] 于剑昆. 123 树脂的合成、改性及在推进剂和炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 31-39.

- YU Jian-kun. The synthesis, modifying and application in explosives and propellants of 123-resin [J]. *Propellants and Macromolecule Materials*, 2011, 9(1): 31-39.
- [2] 汤业朋, 董海山, 陈森鸿. RM-123 型挤注炸药[J]. *爆炸与冲击*, 1981(2): 110-112.
- TANG Ye-peng, DONG Hai-shan, CHEN Miao-hong. RM-123 extrusion explosives[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1981(2): 110-112.
- [3] Fischer R F, Smith C W. Cyclic acrolein acetals[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1960, 25(3): 319-324.
- [4] Kutsenko N I, Pertsov L D, Kalinkin S F, et al. Synthesis of diallyl-diene pentaerythritol[J]. *Plast Massy*, 1967(2): 47-48.
- [5] 古忠云, 袁昭慧, 李尚斌. 丁羟胶性能及其改性研究[J]. *火炸药学报*, 2002(3): 56-57.
- GU Zhong-yun, YUAN Zhao-hui, LI Shang-bin. Study on the properties and improvement of HTPB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(3): 56-57.
- [6] 张泽义, 李笑江, 王晗, 等. PEG/ IPDI 与 PEG/TDI 固化反应动力学研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 320-323.
- ZHANG Zhe-yi, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Curing reaction kinetics of polyethylene glycol with isophorone diisocyanate and toluene diisocyanates[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 320-323.
- [7] 刘晶如, 罗运军. 非等温 DSC 研究 Al /HTPB / TDI 体系的固化反应动力学[J]. *含能材料*, 2009, 17(1): 83-86.
- LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. Curing kinetics of HTPB/TDI/Al system by non-isothermal DSC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 83-86.
- [8] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermo analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [9] Ozawa T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 3(11): 1881-1886.
- [10] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Science, Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533-543.
- [11] 段铁锋, 王小群, 刘羽中, 等. 几种聚醚胺改性蒙脱土对环氧树脂固化过程的影响[J]. *化学学报*, 2012, 70(10): 1179-1186.
- DUAN Yi-feng, WANG Xiao-qun, LIU Yu-zhong. Effect of montmorillonite modified by poly(oxypropylene) amines on curing process of epoxy nanocomposites[J]. *Acta Chim Sinica*, 2012, 70(10): 1179-1186.
- [12] 刘宏, 单国荣, 潘鹏举. 聚酯树脂粉末涂料的固化行为[J]. *化工学报*, 2012, 63(4): 1315-1320.
- LIU Hong, SHAN Guo-rong, PAN Ju-peng. Curing behavior of powder coating of polyester resin[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 63(4): 1315-1320.
- [13] Roller M B. Rheology of curing thermosets: A review[J]. *Polymer Engineering Science*, 1986, 26: 432-440.
- [14] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermosets-an overview[J]. *Polymer Engineering Science*, 1996, 36: 593-608.

Curing Kinetics and Rheology Property of Acrolein-pentaerythritol Resin System

CAI Jia-lin, GAO Deng-pan, ZHEN Shen-sheng, CHI Yu

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The non-isothermal curing kinetics of acrolein-pentaerythritol resin system were studied by dynamic differential scanning calorimetry (DSC). The DSC data were analyzed by the Kissinger and Crane equations. The kinetic parameters were calculated and the curing kinetic model for acrolein-pentaerythritol resin system was also established. Based on the viscosity experiments at 341, 347, 353 K and 359 K, the rheological model on the foundation of Arrhenius equation was built. Results show that the apparent activation energy, reaction order and frequency factor of curing reaction are $14.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.95, $3.84 \times 10^3 \text{ K}$, respectively. The curing degree are 0.9503, 0.9147, 0.8871 and 0.8695 at the heating rates of 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, which indicates that with the decreasing of heating rate, the curing degree increases.

Key words: acrolein-pentaerythritol resin system; curing kinetics; rheology property; viscosity model

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.010