

固化反应动力学在不饱和聚酯树脂中的应用

赖家美*, 陈 锋

(华南理工大学工业装备与控制工程系, 广州, 510640)

摘 要: 分析了几种适用于不饱和聚酯树脂固化反应动力学模型及其参数确定的方法, 并首次使用模型之一来描述以不饱和聚酯树脂为基体的预制整体模塑料(BMC)的固化反应行为, DSC实验表明实验情况与理论结果相吻合。因此, 所选用的模型对BMC是适用的。这为BMC及以不饱和聚酯树脂为基体的复合材料的固化研究提供了理论与实践参考。

关 键 词: 不饱和聚酯; 固化反应动力学; 预制整体模塑料

中图分类号: TQ323.4⁺2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(001)10-0057-04

不饱和聚酯树脂是由饱和的和不饱和的二羧酸与乙二醇组成的热固性树脂, 具有良好的性能均衡性和适合多种成型加工的特点, 价格相对便宜。预制整体模塑料(BMC)则是以它为基体, 再加入玻璃纤维增强材料、填料及添加剂的复合材料。由于BMC有高力学性能, 良好的电绝缘性、抗漏电性及耐化学腐蚀性等性能, 广泛用于电气、电子工程、建筑、运输和日用品等领域。

当线形不饱和聚酯树脂在加热的条件下变成体形结构的化合物, 这个过程称之为固化。BMC的固化也就是其基体不饱和聚酯树脂的固化, 但填料与添加剂对固化过程有一定的影响。

1 不饱和聚酯树脂固化反应动力学模型研究进展

前人对不饱和聚酯树脂固化反应动力学的研究总的说来可分为两大类, 一类是经验动力学模型, 它是通过实验所获得的动力学参数进行模拟而建立起来的, 考虑的是不饱和聚酯树脂的整个固化过程; 另一类是基于自由基聚合反应原理的机理性动力学模型。

1.1 不饱和聚酯树脂的经验动力学模型

许多研究者对经验动力学进行了大量研究, 相应提出固化反应的经验动力学模型。经验动力学模型通常表达为相对简单的速率方程, 忽略了参加反应的物料是如何反应的。许多研究者大都使用这一类模型。根据反应常数的数目, 通常, 这些模型又可分为两类:

第一类是 n 级动力学模型, 表达式为:

$$\frac{d}{dt} = k(1 -)^n \quad (1)$$

式中 ——是固化度

n ——描述反应级数的常数

k ——速率常数, 并服从 Arrhenius 关系, 即:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

方程(1)广泛应用来预测各种热固性材料等温或非等温下的固化动力学^[1]。

但是, Kamal 和其合作者认为方程(1)不能解释自催化材料在等温条件下固化的 DSC 图中所观察到的极值; 因此, 方程(1)是不令人满意的, 他们提出下面形式的自催化模型, 即第二类模型:

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

其中 k_1 和 k_2 是反应速率, 服从 Arrhenius 关系。 m 和 n 是描述反应级数的常数。假定反应级数是二级, (即 $m + n = 2$), 方程(3)已广泛用来描述不饱和树脂和环氧树脂^[2,3]的等温固化动力学。Kamal, Pusatcioglu S. Y. 等^[4]发现方程(3)的变形形式($k_1 = 0$)与不饱和聚酯树脂实验很吻合, 即:

$$\frac{d}{dt} = k_2^m(1 -)^n \quad (4)$$

通常反应级数也设为 2。Gebart^[5] B Rikand 发现用此方程足够可以模拟许多实际材料的重要特征, 并得出关于温度 T 和固化度 的解析解。

1.2 不饱和聚酯树脂的机理动力学模型

另一类是基于自由基聚合反应这一固化反应原理上的机理动力学模型。尽管比经验动力学模型能更好地预测和解释物质间的反应, 但由于固化反应的复杂性, 要得到这样的模型是很难的; 且由于参数的确定比较复杂。在许多情况下, 研究者在研究固化状况时更

收稿日期: 2001-08-10

* 现在南昌大学机电工程学院工作(330029)

喜欢用经验动力学模型。

一典型的机理动力学模型是：

$$\frac{d}{dt} = k_p(1 -) [2f\bar{I}_0(1 - \exp(-\frac{1}{t_z} k_d dt))] \quad (5)$$

式中 f ——引发剂的效率

I_0 ——有效的引发剂浓度

t_z ——抑制时间。

Ng 和 Manas - Zloczower^[6] Huang, Fan 和 Lee^[7], 在不饱和聚酯树脂机理动力学模型也有过研究。

1.3 不饱和聚酯树脂的动力学模型参数的确定方法

由于机理性动力学模型参数的确定很复杂,本文仅介绍经验动力学模型参数的确定。大多数研究者都使用 DSC 用来确定热固性材料动力学参数的,少数也通过 DTA 所获得的数据来计算动力学参数的。DSC 测量的是化学反应过程中热产生的速率(dQ/dt)。在 DSC 动力学测试是基于下面两个基本假设：

(1)假设热流的变化量与反应固化度 的变化成正比。

(2)假设固化反应产生的热与已反应的反应物的量成正比。

下面介绍几种动力学参数的确定方法：

(1)在不同的等温固化温度下做 DSC 测试可得到不同的固化温度下的 $d/dt -$ 曲线。对这些曲线用非线性最小二乘法得到固化动力学参数。这是一种最常用的确定固化动力学参数的方法。

(2)通过 DSC 等温固化下所得到的数据,用 Marquart 多变量非线性回归算法和 Runge - Kutta 积分法来获得固化反应参数。

(3)Scott 和 Saad^[8]提出基于 Box - kanemasa 方法上的算法;并且认为此方法计算比用非线性回归计算要准确得多,而且能直接计算 Arrhenius 常数。

(4)Kenny^[9]提出图形分析的方法。此种方法可以不用假设总的反应级数。

(5)Keenan^[10]提出基于等温 DSC 测试的基础上的方法,但用于测试中可以显示零初始固化速率下自催化固化行为的材料。

(6)Ryan 和 Dutta^[11]提出通过 DSC 固化等温数据中的初始固化度和峰值固化度来计算反应级数和速率常数,然后,Arrhenius 常数可根据速率常数用线性回归的方法得到,这种方法尽管简单,但由于实验的误差可能引起很大的不准确。

其中方程(1)的参数可使用上述第(1)、(2)种方法来确定;方程(2)的参数可用上述第(1)、(3)、(4)、(5)、(6)种方法来确定;方程(3)的参数可用上述第(1)、

(2)、(3)、(5)种方法来确定。

2 固化反应动力学在 BMC 中的应用

2.1 BMC 固化反应动力学模型的选取

本实验中 BMC 成分如下：

不饱和聚酯树脂	24 %
短切玻璃纤维	15 %
固化剂	0.3 %
填料及其它添加剂	60.7 %

尽管方程(3)已广泛用来描述不饱和聚酯树脂和环氧树脂的等温固化动力学;但要十分精确地确定参数 k_1 以及保证实际加工条件与理论相一致是很困难的,对于实际加工来说,方程(3)不一定比别的模型有更高的预测精度。因此本文选方程(4)为 BMC 固化反应动力学模型,即：

$$\frac{d}{dt} = k_2 (1 -)^n \quad (4)$$

$$\text{其中, } k_2 = k_0 \exp(-E/RT), \quad (6)$$

$$m + n = 2 \quad (7)$$

2.2 BMC 固化反应动力学模型参数的确定

先对式(4)的两边取对数,得：

$$\ln \frac{d}{dt} = \ln k_2 + m \ln + n \ln(1 -) \quad (8)$$

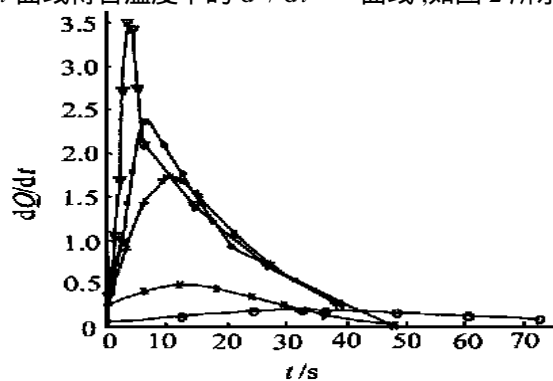
对式(6)的两边取对数,得：

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E/RT \quad (9)$$

本文选用上述第(1)种确定固化动力学参数的方法,尽管这种方法比较费时,但实验的误差不会太大。

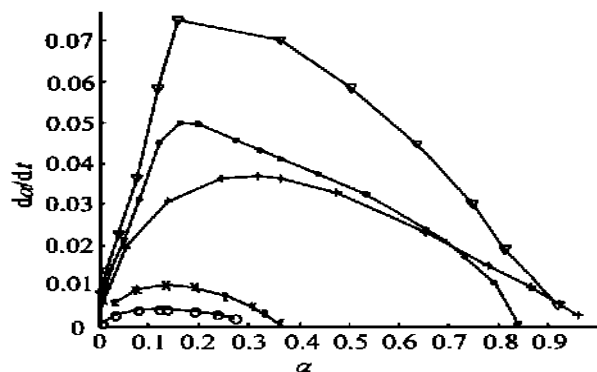
根据该方法,先分别在 393 K、403 K、413 K、423 K、433 K 下进行等温 DSC 实验,测量其热流量与时间的关系 $dQ/dt - t$,图 1 所示。

同时测出单位质量的样品的放热量 Q_0 ,用图 1 除以 Q_0 得 $d/dt - t$ 曲线;积图 1 曲线下的面积,再分别除以 Q_0 得各温度下的 $-t$ 曲线,由 $d/dt - t$ 曲线和 $-t$ 曲线得各温度下的 $d/dt -$ 曲线,如图 2 所示。



—393 K ×—403 K +—413 K ⊗—423 K ▽—433 K

图 1 不同温度下热流量与时间关系图



—393 K x—403 K +—413 K o—423 K ▽—433 K

图 2 不同温度下固化反应速率与固化度关系图

根据上述实验所得到的各温度下的 $d\alpha/dt$ - α 曲线数据(图 2)代入公式(8)中,用非线性最小二乘法求到各温度下的 $\ln k_2$ 、 m 、 n 值。回归结果如表 1。

表 1 回归结果

温度 T (K)	$\ln k_2$	k_2	m	n
393	- 3.3075	0.0366	0.62	1.38
403	- 2.6750	0.0689	0.63	1.37
413	- 2.2347	0.1070	0.57	1.43
423	- 1.6687	0.1705	0.64	1.36
433	- 1.4545	0.2581	0.55	1.45

对表 1 中 T 与 $\ln k_2$ 代入式(9)进行线性回归,得 k_0 与 E/R 的值。回归结果如下:

$$k_0 = 3.905 \times 10^7$$

$$E/R = 8142.37$$

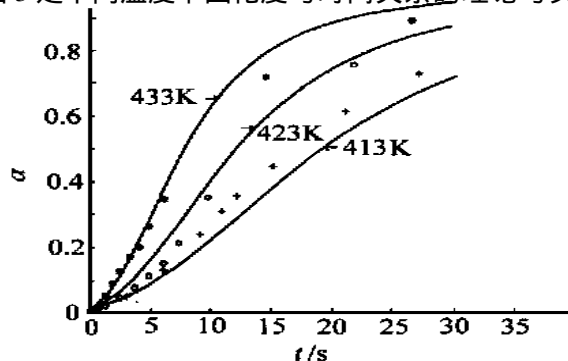
m 、 n 的值由表 1 中各温度下的 m 、 n 求平均得到:

$$m = 0.60$$

$$n = 1.40$$

2.3 BMC 固化反应动力学模型验证

现仍用 DSC 实验来验证式(4)对 BMC 的适用性。图 3 是不同温度下固化度与时间关系的理论与实验的

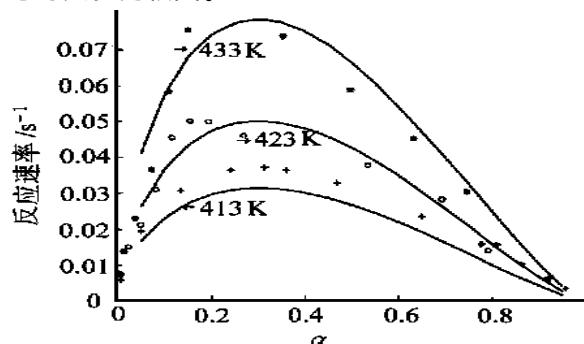


(连续点为理论计算值,从文献[18]的数值模拟中获得;

离散点为实验值从 DSC 实验中得到)

图 3 不同温度下固化度与时间的关系比较图

比较图;图 4 是不同温度下固化速率与固化度关系的理论与实验比较图。



(连续点为理论计算值,可直接从式(4)中算出;

离散点为实验值从 DSC 实验中得到。)

图 4 不同温度下固化速率与固化度的关系比较图

从图 3,图 4 可知,固化反应动力学模型式(4)的理论计算值与实验值比较吻合,因此式(4)的固化反应动力学模型在本文中是适用的。

3 结论

(1) 不饱和聚酯树脂固化动力学研究分为两类:一类是经验动力学模型,另一类是机理性动力学模型。由于机理性动力学模型难建立且参数多,确定比较困难,因此,经验动力学模型较常用。

(2) 不饱和聚酯树脂固化动力学模型参数的确定方法有很多,最普遍用的是将等温 DSC 固化所获得的数据非线性回归的方法。

(3) 本文使用了式(4)作为 BMC 材料的固化反应动力学模型,并用 DSC 测试确定了该模型中的参数,最后实验验证之,理论结果与实验情况相吻合。因此所引用的模型是正确的。这为 BMC 及不饱和聚酯树脂为基体的符合材料的固化研究提供了一定的理论与实践参考。

参考资料:

- [1] KAMAL M R, SOUROUR S. Kinetics and Thermal characterization of thermoset cure[J]. Polym. Eng. Sci., 1977, 13: 59 - 64.
- [2] DUTTA A, RYANG M E. Effect of fillers on kinetics of epoxy cure[J]. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 635 - 649.
- [3] PUSATCIOGLU S Y, FRICKE A L and HASSLER J C. Heats of reaction and kinetics of a thermoset polyester[J]. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 937.
- [4] Gebart B. Critical parameter for heat transfer and chemical reaction in thermosetting materials[J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 153 - 168.
- [5] NG H, MANAS - ZLOCZOWER I. An isothermal differ-

- ential scanning calorimetry study of the curing kinetics of an unsaturated Polyester System [J]. Polym Eng Sci, 1989, 29: 1 097.
- [6] HUANG Y J, FAN J D, LEE L J. Costing of diffusion controlled free radical polymerization - experimental and theoretical analysis. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 1 315.
- [7] SCOTT E P, SAAD I E. Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermoset resins [J]. J Polym Eng Sci, 1993, 33: 1 157.
- [8] KENNY J M. Determination of autocatalytic model parameters describing thermoset cure [J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 761.
- [9] KEENAN M R. Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 1 725.
- [10] RYAN M E, Dutta A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation [J]. Polymer, 1979, 20: 203.
- [11] 赖家美. BMC 注射成型中浇口封闭时间的研究 [D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2000.

Application of Cure Reaction Kinetics in Unsaturated Polyester

LAI Jia-mei, CHEN Feng

(Industrial Equipment and Control Engineering Department, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : Several kinetic models for unsaturated polyester cure reaction are discussed. Some existing parameter estimation techniques of these models are also presented. One of these kinetic models is first chosen to describe bulk moulding compound (BMC) cure reaction behavior; and DSC experiment shows the curing kinetic model predictions match experiment data reasonably. It suggests the chosen model be right for BMC. The results provide the theoretical and practical reference for studies of BMC and compounds based on unsaturated polyesters.

Key words : unsaturated polyester; cure reaction kinetics; bulk moulding compound

可降解环保餐饮具成套设备

本公司新近开发成功降解塑料成套设备,提供从原料充填造粒、挤压片材、成型、裁切的成套设备,可供生产符合 GB180061—1999《一次性可降解餐饮具通用技术条件》和 GB/T180062—1999《一次性可降解餐饮具降解性能试验方法》标准要求的可降解饭盒。

成套设备包括:

SJ150 - 18 造粒机组 Fs6060 热压成型机

Sg30 干燥混色机 7 T 裁料机

Sb65 塑料片材机组 ESP260 塑料粉碎机

广东省汕头市金园区富利塑料机械有限公司

地址: 广东汕头市嵩山路 129 号

电话: 0754 - 8863142、8864584

传真: 0754 - 8873538 邮编: 515041

Http://www.fulico.com E-mail: fulico@fulico.com