

Application Handbook Thermal Analysis

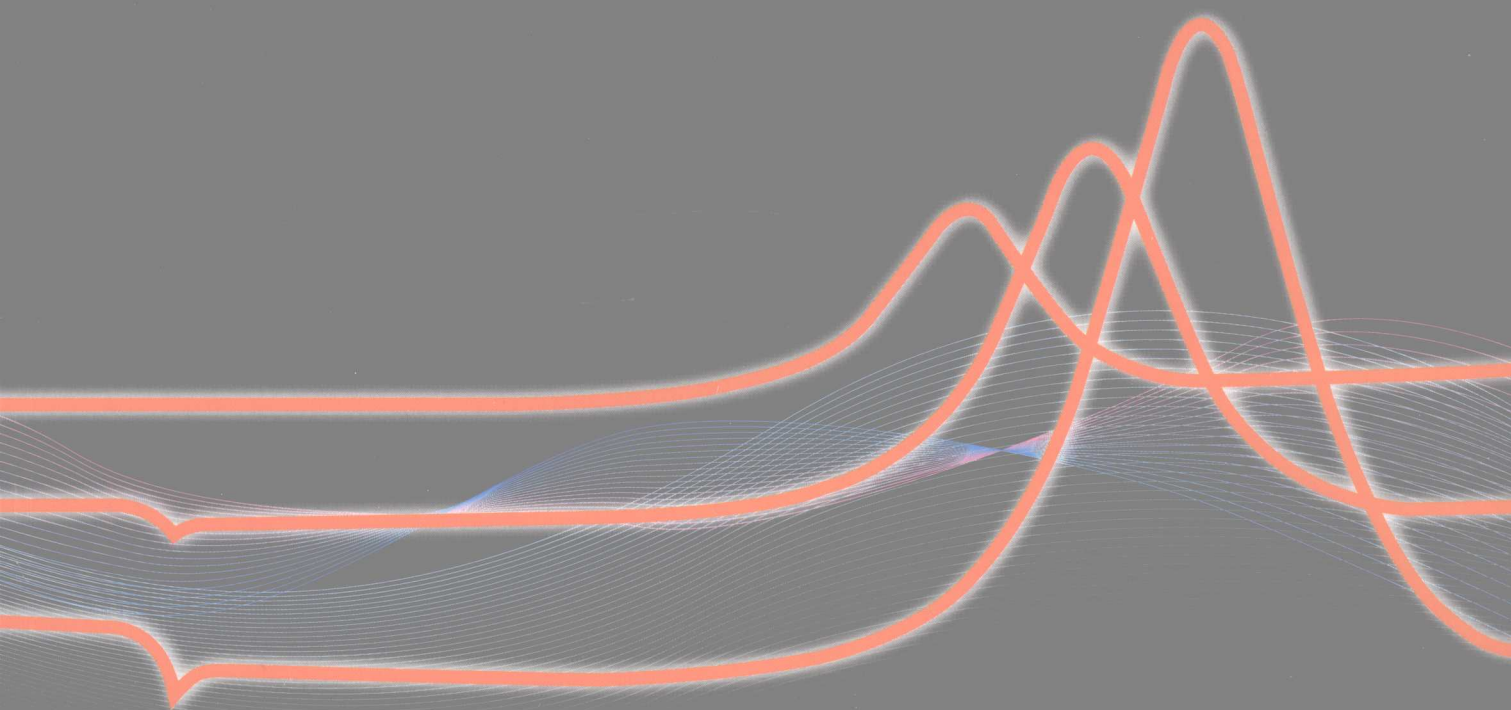
热分析应用手册系列丛书

Rudolf Riesen →

..... 陆立明 →

著
译

热固性树脂 Thermosets



东华大学出版社

热分析应用手册

Application Handbook

Thermal Analysis

热固性树脂 Thermosets

Rudolf Riesen 著

陆立明 译

本应用手册提供各种精选的应用实例。实验是由瑞士梅特勒-托利多热分析实验室采用在每个应用实例中描述的特定仪器完成的,并以最新知识为依据对实验结果进行评估。

然而,这并非意味着读者无需用自己的适合样品的方法、仪器和用途进行亲自测试。由于对实例的效仿和应用是无法控制的,所以我们当然无法承担任何责任。

使用化学品、溶剂和气体时,必须遵循常规安全规范和制造商或供应商提供的使用指南。

This application handbook presents selected application examples. The experiments were conducted with the utmost care using the instruments specified in the description of each application at METTLER TOLEDO Thermal Analysis Lab in Switzerland. The results have been evaluated according to the current state of our knowledge.

This does not however absolve you from personally testing the suitability of the examples for your own methods, instruments and purposes. Since the transfer and use of an application is beyond our control, we cannot of course accept any responsibility.

When chemicals, solvents and gases are used, general safety rules and the instructions given by the manufacturer or supplier must be observed.

图书在版编目(CIP)数据

热固性树脂/(瑞士)里森(Riesen,R.)著;陆立明译.

—上海:东华大学出版社,2008.11

(热分析应用手册系列丛书)

ISBN 978-7-81111-458-4

I.热... II.①里...②陆... III.热固性树脂

IV.TQ323

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 188203 号

责任编辑 竺海娟

封面设计 蔡顺兴

热固性树脂

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 苏州望电印刷有限公司印刷

开本:889×1194 1/16 印张:21.5 字数:688 千字

2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81111-458-4/TS·105

定价:85.00 元

著者序

为了能深入地了解热固性树脂,本应用手册给出了大量的实例。用于样品测试的主要技术为差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)、热机械分析(TMA)和动态热机械分析(DMA)。在特别情况下,也使用如 SDTA、图像监测和逸出气体分析这样的在线联用技术。

热固性树脂是经历了称为固化即交联的永久性化学反应而形成交联网状结构的热固性聚合物。它们是坚硬的、典型不溶的机械强度和温度稳定性高的材料。与热塑性塑料不同,热固性树脂在固化后不能再熔融或再成型为另一个形状。热固性材料包括大范围的在化学上不同的化合物。当今,为了开发新的材料性能,越来越多的不同类型的聚合物被结合在一起。因而有时难以区分热固性树脂、热塑性塑料和弹性体。由于这个原因,本手册的重心放在可被清晰确定为热固性树脂的相对简单的体系。

第一部分为全面的评述和对常用于热固性树脂表征的分析技术的扼要说明。第二部分论述各个热固性树脂的化学性能和讨论这些材料的用途。这部分是供热固性聚合物领域的新人和期望学习更多热固性树脂性能和应用的人们使用的。第三部分讨论可用不同热分析技术研究的性能和效应。通常,为了利于比较,用相同的树脂体系来测试。

第四至第九部分集中于实际例子。按照树脂体系类型被细分。应用实例描述了在热固性树脂的生命周期中可被研究、测试或只是检查的不同性能。

我希望本书中描述的应用将为这个相当复杂但十分有意义的领域的专家和新手找到广泛的兴趣并激励新思想。

我对我的梅特勒-托利多同事们为本书提供的许多贡献表示非常感谢。我感谢倪菁女士、Jürgen Schawe 博士、Markus Schubnell 博士、Matthias Wagner 博士、Georg Widmann 和 Marco Zappa。特别应该提及 Myrta Pfister 女士,她为本出版物做了大量的样品测试。

最后,我要感谢我所有的同事,特别是 Jürgen Schawe 博士和 Georg Widmann 有价值的讨论和校对,以及 Dudley May 博士将德文原稿翻译为英文。

Rudolf Riesen 博士

序

热分析是仪器分析的一个重要分支,它对物质的表征发挥着不可替代的作用。热分析历经百年的悠悠岁月,从矿物、金属的热分析兴起,近几十年在分子科学和药物分析等方面唤起了勃勃生机。

我国在 20 世纪 50~60 年代,科研单位、高校和产业部门为满足科研、教学和生产的需要,经历了从原理出发自行设计研制热分析仪器的艰苦创业阶段;30~40 年前,先进的热分析仪器还只是在少数科研单位的测试中心才拥有,而随着我国综合国力的增强和对科研支持力度的加大,现已逐渐成为许多实验室的通用仪器,在科研和生产中起着越加重要的作用。广大相关专业的科技人员为了更好地利用这些设备,迫切需要深入掌握热分析仪器及相关的基础和应用方面的知识。这套热分析应用系列丛书就是在这样的形势下应蕴而生的。

本书的基础数据主要是由瑞士的梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)公司提供的,该公司是全球著名的精密仪器制造和经销商。早在 1945 年,就曾以首台单秤盘替代法天平而闻名于世。随后,又将其与加热炉结合,在 1964 年推出了世界上第一台商品化 TGA/DTA 热分析仪器。1968 年又有 TGA/MS 联用仪和差示扫描量热仪(DSC)相继问世。40 余年来,梅特勒-托利多一直是全球热分析仪器的主要供应商之一。现今具有包括 DSC、TGA/DTA、TMA、DMA 等完备的现代热分析仪器。近年取得的新进展有如:多星型热电堆 DSC 2006 年荣获美国 R&D100 奖,该奖项是每年颁发给当年在全球技术领域具有代表性新产品的开发者;2005 年开发的随机多频温度调制 DSC 技术 TOPEM™,能在一次实验中测定准稳态比热容,由热流与升温速率的相关性分析分别得到可逆、不可逆热流量和总热流量,以及反应(转变)过程与频率的关系。

《热分析应用手册》是系统介绍热分析在诸多领域应用的一项系统工程,《热固性树脂》是其中的一个分册。这套丛书汇集梅特勒-托利多公司瑞士总部和梅特勒-托利多(中国)公司科技人员的智慧而潜心编著的。

该分册的主要作者 Rudolf Riesen 博士,1978 年在瑞士理工学院(Swiss Institute of Technology)获得化学工程博士学位,随即加入梅特勒-托利多公司,一直从事高分子(尤其热固性聚合物)的热分析研究,积累了丰富的经验。

译者陆立明先生 1985 年在华东理工大学获得聚合物材料工学硕士,后在上海市合成树脂研究所从事聚合物研究开发工作 12 年(其中 3 年在德国柏林技术大学进修高分子物理)。加入梅特勒-托利多(中国)公司以来一直从事热分析的技术应用和管理工作。

本书的酝酿和出版正值我国改革开放 30 年,我国在世界的影响全面提升。据称这一时期我国科技人员在国际期刊发表的论文数量提高近 35 倍(从 1981 年的约 2 千篇到 2006 年的约 7 万篇)。本书的一个明显特点是以中英文对照的形式出版,这就为熟悉英语论文的写作方法提供了一种借鉴。

相信这套丛书的出版,将会对我国热分析技术的普及与提高起到重要的推动作用。

刘振海

2009 年 1 月 20 日 于长春

出版前言

《热分析应用手册系列丛书》是由梅特勒-托利多瑞士热分析实验室专家撰写的系列手册,包括《热分析基础》、《热塑性聚合物》、《热固性树脂》、《弹性体》、《食品》、《药物》、《无机物》、《化学品》和《热重-逸出气体分析》等分册。

本套书既注重实用性,又注重学术性。它们可以作为应用手册查询,也可以作为实验指南,如帮助选择合适的热分析测试技术和方法、制备和处理样品、设定实验参数等。手册中的所有应用实例都经过认真挑选,实验方法经精心设计,测试曲线重复可靠,数据处理严格谨慎,对实验结果的解释和对实验结论的推导科学合理。

本套手册面向所有用到热分析和对热分析感兴趣的教授、科学家、工程师和学生(特别是研究生)及其他科技工作者,适合所有热分析仪器的直接使用者。

本书是《热分析应用手册系列丛书》之《热固性树脂》分册。

热固性树脂是经交联固化反应生成的具有巨大网状结构的热固性聚合物,具有出色的力学性能和热稳定性。本分册通过大量实例全面深入地介绍和讨论了热分析在热固性树脂方面的应用。主要内容:热分析技术 DSC、TMDSC、TGA、TMA 和 DMA 等简介;热固性树脂的结构、性能和应用;热固性树脂的基本热效应;环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂等的热分析—固化反应(等温固化、光固化、后固化、反应动力学等)、玻璃化转变(T_g 与固化度、 T_g 的各种测试法、固化反应中的玻璃化、凝胶化、时间—温度转换图等)、填料和增强纤维等的影响、印制线路板分析(T_g 、分层、老化)、缩聚、加聚、层压板、黏合剂……

与其他分册一样,本书以中英文对照方式出版,读者可以阅读中文,同时可对照原著。无论对热分析工作者,还是热分析学习者,应该都有帮助和裨益。

这里要特别感谢刘振海教授,他仔细审阅了本书全部书稿,提出了宝贵的意见并亲自进行修改,使本书的质量得到了很大提高。

我的同事唐远旺和蔡艺参加了本书初稿的部分翻译,在此表示感谢。对于东华大学出版社编辑的辛勤工作一并致谢。

译文甚至原著中,有错误之处,恳望读者指正,以便能在再版时改正,不胜感谢。

陆立明

2009 年 1 月,上海

Preface

This applications handbook provides an insight into the thermal analysis of thermosets and presents a large number of practical examples. The main techniques used for sample measurement are differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), thermomechanical analysis (TMA) and dynamic mechanical analysis (DMA). In special cases, combined on-line techniques such as SDTA, visual monitoring, and evolved gas analysis have also been employed.

Thermosets are thermosetting polymers that have undergone a permanent chemical reaction known as curing or crosslinking to form a giant crosslinked network structure. They are rigid, typically insoluble materials of high mechanical strength and high temperature stability. In contrast to thermoplastics, thermosets cannot be remelted or remolded into another shape after curing. Thermosetting materials include a wide range of chemically different compounds. Nowadays, more and more different types of polymers are being combined in order to develop new material properties. This makes it sometimes difficult to distinguish between thermosets, thermoplastics, and elastomers. For this reason, the focus in this handbook is on relatively simple systems that can be clearly identified as thermosets.

The first part presents an overview and brief description of the analytical techniques commonly used to characterize thermosets. The second part deals with the chemistry of individual thermosets and discusses the use of these materials. This section is intended for readers who are new to the field of thermosetting polymers and who wish to learn more about the properties and applications of thermosets. The third part discusses the properties and effects that can be investigated using different thermoanalytical techniques. In general, the same resin systems were used for the measurements in order to facilitate comparison.

Part four to nine concentrate on practical examples. These have been subdivided according to the type of resin system. The applications describe the different properties that can be investigated, measured, or simply checked during the lifecycle of a thermoset.

I hope that the applications described in this book will find wide interest and stimulate new ideas both for experts and for newcomers to this rather complex but immensely interesting field.

I am very grateful for the many contributions in this book supplied by my colleagues at METTLER TOLEDO. My thanks go to Mrs. Ni Jing, Dr. Jürgen Schawe, Dr. Markus Schubnell, Dr. Matthias Wagner, Georg Widmann and Marco Zappa. Mrs. Myrta Pfister deserves special mention for the large number of sample measurements she performed for this publication.

Finally, I thank all my colleagues, especially Dr. Jürgen Schawe and Georg Widmann for valuable discussions and proofreading, and Dr. Dudley May for translating the original German manuscript into English.

Dr. Rudolf Riesen

应用一览表（第一至第三章） Application list (Chapter 1 to 3)

标题 Title	主题 Topics					方法 Methods				页码 Page
	玻璃化转变 Glass transition	物理性能 (C_p , GTE, 模量)	固化反应动力学 Curing reaction, kinetics	成分 Composition	计算/实验条件 Evaluation/experimental conditions	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA / TGA-EGA	TMA / DLTMA	DMA	
玻璃化转变温度的 DSC 测量 Measurement of the glass transition temperature by DSC	•				•	•				70
玻璃化转变的计算方法 Evaluation possibilities for the glass transition	•				•	•				72
样品预处理对玻璃化转变的影响 Influence of sample pretreatment on the glass transition	•				•	•				78
玻璃化转变的 ADSC 测量 Measurement of the glass transition by ADSC						•				81
比热容测定 Determination of the specific heat capacity		•			•	•				83
动态固化:第一次和第二次升温 Dynamic curing: first and second heating runs			•			•				86
等温固化 Isothermal curing			•			•				89
后固化 Postcuring	•		•			•				91
玻璃化转变与转化率的关系 Glass transition as a function of the conversion	•		•			•				94
固化速率和动力学, 等温测量 Rate of cure and kinetics, isothermal measurements			•			•				97
固化速率, 动态测量 Curing rate, dynamic measurements			•			•				101
动力学计算和预测 Kinetic evaluations and predictions			•		•	•				102
玻璃化转变和后固化的分离 (TOPEM™ 法) Separation of the glass transition and postcuring (TOPEM™)	•		•			•				105
紫外光固化的 DSC 测量 UV curing measured by DSC			•		•	•				107
加热热固性树脂时的质量变化 Mass changes on heating a thermoset				•			•			111
含量测定: 水分、填料和树脂含量 Content determination: moisture, filler and resin content				•			•			113
苯酚-甲醛缩合反应的 TGA 分析 TGA analysis of a phenol-formaldehyde condensation reaction			•	•			•			115
线膨胀系数的测定 Determination of the linear expansion coefficient		•						•		117

续表

标题 Title	主题 Topics					方法 Methods				页码 Page
	玻璃化转变 Glass transition	物理性能 (C_p , GTE, 模量) Physical properties (C_p , GTE, modulus)	固化反应动力学 Curing reaction, kinetics	成分 Composition	计算/实验条件 Evaluation/experimental conditions	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA / TGA-EGA	TMA / DLTMA	DMA	
用膨胀曲线测定玻璃化转变 Determination of the glass transition by means of the expansion curve	•							•		120
薄涂层软化温度的测定 Determination of the softening temperature of thin Coatings	•							•		122
由弯曲测试测定玻璃化转变 Determination of the glass transition from bending measurements	•							•		123
固化反应的弯曲测量研究 Investigation of the curing reaction using bending measurements			•					•		127
凝胶时间的 DLTMA 测定 Determination of the gelation time by DLTMA			•					•		130
玻璃化转变的 DMA 测定 Determination of the glass transition by DMA	•	•			•				•	132
玻璃化转变的频率依赖性 The frequency dependence of the glass transition	•	•			•				•	135
动态玻璃化转变 The dynamic glass transition	•	•			•				•	138
等温频率 Isothermal frequency	•								•	140
主曲线绘制和力学松弛频谱 Master curve construction and mechanical relaxation spectrum	•				•				•	142
固化的 DMA 测量 Curing measured by DMA	•		•						•	144
玻璃化转变 DSC、TMA 和 DMA 测量的比较 A comparison of the glass transition measured by DSC, TMA and DMA	•				•	•		•	•	146

应用一览表(第四至第九章) Application list (Chapter 4 to 9)

标题 Title	主题 Topics									方法 Methods				页码 Page	
	体系的开发 Development of systems	过程优化和控制 Process optimization and control	测定固化材料 Testing cured material	玻璃化转变，玻璃化 Glass transition, vitrification	样品制备 Sample preparation	物理性能 (Cp, CTE, 模量) Physical properties (Cp, CTE, modulus)	固化，后固化 Curing, postcuring	成分降解 Composition degradation	动力学计算 Kinetic evaluation	附件 (EGA, UV) Accessories (EGA, UV)	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA/SDTA	TGA / TGA-EGA	DMA	
固化条件(温度、时间)的影响 Influence of curing conditions (temperature, time)			•	•	•						•				150
组分混合比的影响 Influence of the mixing ratio of the components		•	•	•	•		•		•		•				152
促进剂类型的影响 Influence of the type of accelerator	•	•		•	•		•				•				155
促进剂含量对固化反应的影响 Influence of accelerator content on the curing reaction	•				•			•							157
环氧树脂:转化率行为的预测和验证 EP: Prediction of conversion behavior and verification		•					•		•		•				160
环氧树脂固化的 DMA 测量 Curing of an EP resin measured by DMA	•		•	•		•	•							•	163
预浸料固化的 DMA 测量 Curing of a prepreg measured by DMA	•	•	•	•			•							•	166
粉末涂层的固化 Curing of a powder coating	•						•			•	•				168
重复后固化对玻璃化转变的影响 Effect of repeated postcuring on the glass transition			•	•							•				170
化学计量对固化和最终玻璃化转变温度的影响 The effect of stoichiometry on curing and the resulting glass transition temperature	•			•	•						•				173
活性稀释剂对最终玻璃化转变温度的影响 Influence of reactive diluents on the resulting glass transition temperature	•	•		•	•		•				•				176
玻璃化转变温度与转化率关系的测定 Determination of the dependence of the glass transition temperature on conversion	•	•	•	•	•		•		•		•				181
温度调制 DSC 测量等温固化反应过程中化学引发的玻璃化转变 Chemically induced glass transition in an isothermal curing reaction measured by temperature-modulated DSC		•	•	•			•				•				185

续表

标题 Title	主题 Topics										方法 Methods				页码 Page
	体系的开发 Development of systems	过程优化和控制 Process optimization and control	测定固化材料 Testing cured material	玻璃化转变·玻璃化 Glass transition, vitrification	样品制备 Sample preparation	物理性能(C_p , CTE, 模量) Physical properties (C_p , CTE, modulus)	固化·后固化 Curing, postcuring	成分降解 Composition degradation	动力学计算 Kinetic evaluation	附件 (EGA, UV) Accessories (EGA, UV)	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA/SDTA	TGA / TGA-EGA	DMA	
非模型动力学和固化过程中的玻璃化 Model free kinetics and vitrification during curing		•		•			•		•		•				187
固化过程中玻璃化的测量 Measurement of vitrification during curing	•	•		•			•								191
TTT 图: 从后固化实验测定 TTT diagram; Determination from postcuring experiments	•	•		•			•				•				193
TTT 图: 温度调制 DSC 的应用 TTT diagram; Application of temperature-modulated DSC	•	•		•			•				•				195
玻璃化和非模型动力学 Vitrification and model free kinetics	•	•		•			•		•		•				197
固化反应中剪切模量的变化 Change of the shear modulus during the curing reaction	•			•		•	•							•	203
固化反应过程中剪切模量的频率依赖性 Frequency dependence of the shear modulus during a curing reaction	•			•		•	•							•	206
贮存后的后固化 Postcuring after storage		•			•		•				•				209
环氧树脂-碳纤维: 贮存对预浸料的影响 EP-CF; Influence of storage on prepregs	•	•			•		•				•				211
玻璃化转变温度和“固化因子”按照 IPC-TM-650 的 DSC 测定 Glass transition temperature and “Cure Factor” by DSC according to ICP-TM-650			•	•							•				213
玻璃化转变温度和 z-轴热膨胀按照 IPC-TM-650 的 TMA 测定 Glass transition temperature and z-axis thermal expansion by TMA according to ICP-TM-650			•	•		•							•		214
印制电路板, 纤维取向对膨胀行为的影响 Printed circuit boards, influence of fiber orientation on expansion behavior			•	•		•							•		216
碳纤维增强树脂的玻璃化转变的测定 Determination of the glass transition of CF-reinforced resins			•	•							•				218
复合材料纤维含量的热重分析测定 Determination of the fiber content of composites by thermogravimetric analysis	•		•					•				•			221



续表

标题 Title	主题 Topics										方法 Methods				页码 Page
	体系开发 Development of systems	过程优化和控制 Process optimization and control	测定固化材料 Testing cured material	玻璃化转变, 玻璃化 Glass transition, vitrification	样品制备 Sample preparation	物理性能 (Cp, CTE, modulus) Physical properties (Cp, CTE, modulus)	固化, 后固化 Curing, postcuring	成分降解 Composition degradation	动力学计算 Kinetic evaluation	附件 (EGA, UV) Accessories (EGA, UV)	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA / SDTA	TGA / TGA-EGA	DMA	
预浸料中的碳纤维含量 Carbon fiber content in prepregs	•		•					•				•			224
印制电路板生产中的质量保证 Quality assurance in the production of printed circuit boards			•	•							•				226
碳纤维增强热固性树脂的玻璃化转变测定 Determination of the glass transition of carbon fiber reinforced thermosets			•	•			•				•				229
按照 ASTM 标准 E1641 和 E1877 求解的分解动力学和长期稳定性 Decomposition kinetics and long-term stability according to ASTM standards E1641 and E1877	•		•					•	•			•			233
印制电路板的老化 Aging of printed circuit boards	•		•	•	•						•				235
分解产物的 TGA-MS 分析 Analysis of decomposition products by TGA-MS	•		•					•		•		•			238
印制电路板分层的 TMA-EGA 测量 Delamination of printed circuit boards by TMA-EGA			•					•		•			•		240
印制电路板分层时间按照 IPC-TM-650 的 TMA 测定 Time to delamination of printed circuit board by TMA according to ICP-TM-650			•					•					•		242
质量保证, 黏结层的失效分析 Quality assurance, failure analysis of adhesive bonds		•	•	•			•			•					244
油与增强环氧树脂管的相互作用 Interaction of oil with a reinforced EP resin pipe			•	•				•		•					246
进货控制: 固化特性和玻璃化转变 Incoming goods control: curing characteristics and glass transition		•		•			•			•					249
不饱和聚酯: 促进剂含量的影响 UP: Influence of the accelerator content	•	•			•		•				•				250
不饱和聚酯: 硬化剂含量的影响 UP: Influence of the hardener content		•			•		•				•				252
抑制剂对等温固化的影响 Influence of the inhibitor on isothermal curing	•	•			•		•				•				254

续表

标题 Title	主题 Topics										方法 Methods				页码 Page
	体系的开发 Development of systems	过程优化和控制 Process optimization and control	测定固化材料 Testing cured material	玻璃化转变·玻璃化 Glass transition, vitrification	样品制备 Sample preparation	物理性能 (C _p , CTE, modulus) Physical properties (C _p , CTE, modulus)	固化·后固化 Curing, postcuring	成分降解 Composition degradation	动力学计算 Kinetic evaluation	附件 (EGA, UV) Accessories (EGA, UV)	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA / SDTA	TGA / TGA-EGA	DMA	
不饱和聚酯: 贮存后的固化行为 UP: Curing behavior after storage		•			•		•				•				255
乙烯基酯树脂: 由催化剂引起的固化温度的移动 VE: Shift of curing temperature due to the accelerator	•	•			•		•				•				257
乙烯基酯-玻璃纤维: 使用后管材的固化度 VE-GF: Degree of cure of a pipe after use			•	•			•				•				258
粉末涂料的紫外光固化 Curing of powder coatings using UV light	•	•		•	•		•			•	•				260
加工片状模塑料的模塑时间 Molding times for processing SMC		•		•	•		•				•				266
酚醛树脂: 测试条件的影响 PF: Influence of measurement conditions	•	•			•		•				•				269
酚醛树脂: 用 TMA 区别完全和部分固化的酚醛树脂 PF: Differentiation between completely and partially cured phenolic resins by TMA			•	•		•							•		270
酚醛树脂: 树脂的软化行为 PF: Softening behavior of resins		•		•			•			•	•		•		272
两种不同的填充三聚氰胺甲醛/酚醛树脂模塑料 Two different filled MF/PF molding compounds			•	•							•				276
酚醛树脂: 胶合板的纸预浸料 PF: Paper prepregs for plywood	•						•		•		•		•		278
酚醛树脂: 缩聚反应的 TGA/SDTA 研究 PF: Condensation reaction investigated by TGA/SDTA	•						•				•	•			280
酚醛树脂: 可溶性酚醛树脂的固化动力学 PF: Curing kinetics of resol resins	•						•		•		•				284
脲醛树脂模塑料: 加工(模塑)的影响 UF molding compounds: Influence of processing (molding)		•		•	•		•				•				286
脲醛树脂: 模塑料固化动力学 UF: Curing kinetics of molding compounds	•	•					•		•		•				288

续表

标题 Title	主题 Topics								方法 Methods					页码 Page
	体系 Development of systems	过程 Process optimization and control	测定 Testing cured material	玻璃 Glass transition, vitrification	样品 Sample preparation	物理 Physical properties (Cp, CTE, modulus)	固化 Curing, postcuring	成分 Composition degradation	动力学 Kinetic evaluation	附件 Accessories (EGA, UV)	DSC / ADSC / IsoStep / TOPEM™	TGA/SDTA	TGA / TGA-EGA	DMA
酚醛树脂:热导率的测定 PF; Determination of thermal conductivity			•			•				•	•			291
牙科复合材料的光固化 Light curing of a dental composite	•	•					•			•	•			296
聚氨酯:含溶剂的双组分体系 PUR; Two-component system with solvent	•	•			•		•				•			298
聚氨酯:在不同温度下加成聚合 PUR; Polyaddition at different temperatures		•			•		•				•			299
聚氨酯漆涂层的软化温度 Softening temperature of PUR lacquer coatings			•	•									•	301
聚氨酯模塑料:作为质量标准的玻璃化转变 PUR casting compounds; Glass transition as a quality criterion			•	•							•			303
双马来酰亚胺树脂-碳纤维:贮存温度对预浸料粘性的影响 BMI-CF; Influence of storage temperature on tackiness of prepregs		•			•		•				•			307
黏合剂的光固化 Light curing of adhesives	•	•		•	•		•		•	•	•			309

目 录

应用一览表(第一至第三章) Application list (Chapter 1 to 3)	VII
应用一览表(第四至第九章) Application list (Chapter 4 to 9)	IX
1.热分析概论 Introduction to Thermal Analysis	1
1.1 差示扫描量热法(DSC) Differential Scanning Calorimetry	1
1.1.1 常规 DSC Conventional DSC	1
1.1.2 温度调制 DSC(TMDSC) Temperature-modulated DSC	3
1.1.2.1 ADSC	3
1.1.2.2 IsoStep	4
1.1.2.3 TOPEM™	5
1.2 热重分析(TGA) Thermogravimetric Analysis	6
1.3 热机械分析(TMA) Thermomechanical Analysis	7
1.4 动态热机械分析(DMA) Dynamic Mechanical Analysis	9
1.5 与 TGA 的同步测量 Simultaneous Measurements with TGA	11
1.5.1 同步 DSC 和差热分析(DTA,SDTA) Simultaneous DSC and Differential Thermal Analysis	11
1.5.2 逸出气体分析(EGA) Evolved Gas Analysis	12
1.5.2.1 TGA-MS	12
1.5.2.2 TGA-FTIR	13
2. 热固性树脂的结构、性能和应用 Structure, Properties and Applications of Thermosets	15
2.1 概述 Introduction	15
2.2 热固性树脂的化学结构 Chemical Structure of Thermosets	16
2.2.1 大分子 Macromolecules	16
2.2.2 热固性树脂概述 A general overview of thermosets	17
2.2.3 树脂 Resins	19
2.2.3.1 环氧树脂 Epoxy Resins, EP	20
2.2.3.2 酚醛树脂 Phenolic Resins, PF	23
2.2.3.3 氨基树脂 Amino Resins, UF, MF	26
2.2.3.4 醇酸树脂, 不饱和聚酯树脂 Alkyds, Unsaturated polyester resins, UP	27
2.2.3.5 乙烯基酯树脂 Vinyl ester resins, VE	29
2.2.3.6 烯丙基、DAP 模塑料 Allylics, DAP molding compounds	29
2.2.3.7 聚丙烯酸酯 Polyacrylate, PAK	30
2.2.3.8 聚氨酯体系 Polyurethane systems, PUR	31
2.2.3.9 二氰酸酯树脂 Dicyanate resins	32
2.2.3.10 聚酰亚胺、双马来酰亚胺树脂 Polyimides (PI), Bis maleimide (BMI) resins	32
2.2.3.11 硅树脂 Silicone resins, SI	33
2.3 固化反应 The curing reaction	33

2.3.1	交联步骤 Crosslinking steps	33
2.3.2	TTT 图 TTT diagram	35
2.3.3	固化动力学 Curing Kinetics	37
2.4	热固性树脂的应用 Applications of Thermosets	41
2.4.1	热固性树脂的性能 Properties of Thermosets	41
2.4.2	加工 Processing	42
2.4.3	各种树脂的应用领域和性能 Areas of application and properties of individual resins	43
2.4.3.1	环氧树脂 Epoxy Resins, EP	43
2.4.3.2	酚醛树脂 Phenol-formaldehyde resins, PF	44
2.4.3.3	氨基树脂 Amino resins, UF/MF	45
2.4.3.4	聚酯树脂 Polyester resins, UP	46
2.4.3.5	乙烯基酯树脂 Vinyl ester resins, VE	47
2.4.3.6	苯二酸二烯丙酯模塑料 DAP molding compounds	47
2.4.3.7	丙烯酸酯树脂 Acrylate	48
2.4.3.8	聚氨酯 Polyurethane, PUR	48
2.4.3.9	聚酰亚胺 PI 和 BMI Polyimide, PI and BMI	49
2.4.3.10	硅树脂 Silicone resins	49
2.4.3.11	使用范围和应用概述 Overview of the areas of use and application	50
2.5	热固性树脂的表征方法 Characterization methods for thermosets	52
2.5.1	所需信息的概述 Overview of information required	52
2.5.2	表征热固性树脂的热分析技术 TA techniques for the characterization of thermosets	54
2.5.3	玻璃化转变 Glass transition	56
2.5.3.1	玻璃化转变和松弛:热学和动态玻璃化转变 Glass transition and relaxation; thermal and dynamic glass transition	56
2.5.3.2	玻璃化转变温度的测定 Determination of the glass transition temperature	59
2.5.4	热固性树脂分析的标准方法 Standard methods for thermoset analysis	61
3.	热固性树脂的基本热效应 Basic thermal effects of thermosets	69
3.1	热效应的 DSC 测量 Measurement effects with DSC	69
3.1.1	玻璃化转变的测定 Determination of the glass transition	69
3.1.1.1	玻璃化转变温度的 DSC 测量 Measurement of the glass transition temperature by DSC	70
3.1.1.2	用 DSC 计算玻璃化转变的方法 Evaluation possibilities for the glass transition by DSC	72
3.1.1.3	样品预处理对玻璃化转变的影响 Influence of sample pretreatment on the glass transition	78
3.1.1.4	玻璃化转变的 ADSC 测量 Measurement of the glass transition by ADSC	81
3.1.2	比热容测定 Determination of the specific heat capacity	83

3.1.3 用 DSC 测试的固化反应 The curing reaction measured by DSC	85
3.1.3.1 动态固化:第一次和第二次升温测量 Dynamic curing: first and second heating measurements	86
3.1.3.2 等温固化的 DSC 测量 Isothermal curing by DSC	89
3.1.3.3 后固化和固化度的 DSC 测量 Postcuring and degree of cure by DSC	91
3.1.3.4 玻璃化转变与转化率的关系 Glass transition as a function of the conversion	94
3.1.3.5 固化速率和动力学的等温测量 Rate of cure and kinetics, isothermal measurements	97
3.1.3.6 固化速率的动态测量 Curing rate, dynamic measurements	101
3.1.3.7 动力学计算和预测 Kinetic evaluations and predictions	102
3.1.4 玻璃化转变和后固化的分离 (TOPEM™ 法) Separation of the glass transition and postcuring (TOPEM™)	105
3.1.5 紫外光固化的 DSC 测量 UV curing measured by DSC	107
3.2 效应的 TGA 测量 Measurement effects with TGA	111
3.2.1 热固性树脂升温时的质量变化 Mass changes on heating a thermoset	111
3.2.2 含量测定:水分、填料和树脂含量 Content determination: moisture, filler and resin content	113
3.2.3 苯酚-甲醛缩合反应的 TGA 分析 TGA analysis of a phenol-formaldehyde condensation reaction	115
3.3 效应的 TMA 测量 Measurement effects with TMA	116
3.3.1 线膨胀系数的测定 Determination of the linear expansion coefficient	117
3.3.2 玻璃化转变的 TMA 测量 Measurement of the glass transition by TMA	120
3.3.2.1 测定玻璃化转变的膨胀曲线 Determination of the glass transition by means of the expansion curve	120
3.3.2.2 薄涂层软化温度的测定 Determination of the softening temperature of thin coatings	122
3.3.2.3 由弯曲测试测定玻璃化转变 Determination of the glass transition from bending measurements	123
3.3.3 固化反应的 TMA 测量 Measurement of the curing reaction by TMA	126
3.3.3.1 固化反应的弯曲测量研究 Investigation of the curing reaction using bending measurements	127
3.3.3.2 凝胶时间的 DLTMA 测定 Determination of the gelation time by DLTMA	130
3.4 效应的 DMA 测量 Measurement effects with DMA	131
3.4.1 玻璃化转变的 DMA 测量 Determination of the glass transition by DMA	132
3.4.2 玻璃化转变的频率依赖性 The frequency dependence of the glass transition	135
3.4.3 动态玻璃化转变 The dynamic glass transition	138
3.4.4 等温频率扫描 Isothermal frequency sweeps	140
3.4.5 主曲线绘制和力学松弛频率谱 Master curve construction and mechanical relaxation spectrum	142

