

RFI用环氧树脂固化动力学研究

代晓青 曾竟成 刘 钧

(国防科学技术大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 用 DSC研究了 RFI工艺用环氧树脂的固化过程,研究表明:该固化反应较复杂,其反应动力学方程为 $\frac{d}{dt} = 2.27 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4764.65}{T}\right) (1 -)^{0.861}$ 。为 RFI用环氧树脂固化工艺的确定提供了理论依据。

关键词 树脂膜熔渗,动态差示扫描量热,环氧树脂,固化动力学

Curing Kinetics of Epoxy Resin for RFI Process

Dai Xiaoqing Zeng Jingcheng Liu Jun

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Dynamic differential scanning calorimetry (DSC) method is adopted to determine the kinetic parameters of the hybrid resin curing system for resin film infusion (RFI). It is found that the cure reaction is complex reaction, and the cure kinetic equation is $\frac{d}{dt} = 2.27 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4764.65}{T}\right) (1 -)^{0.861}$, which would provide theoretical basis for the curing procedure of epoxy resin used by RFI process

Key words RFI, DSC, Epoxy resin, Curing kinetics

1 前言

树脂膜熔渗 (RFI) 工艺属于液体成型工艺 (LCM), 是目前综合性能最佳的复合材料成型工艺之一^[1], 它具有低成本、适合制造大型复杂型面、带加强筋的结构件等优点受到各大研究机构的关注^[2-3]。在树脂和固化剂体系确定的前提下, 选取最佳固化工艺条件以获得具有最佳性能复合材料的研究就显得尤为重要。树脂的固化反应动力学研究是确定其最佳固化工艺条件较为直接有效的途径, 本文对树脂膜体系的固化反应动力学进行了研究, 以期确定其最佳的固化工艺条件。

2 实验

2.1 主要原材料

E - 44和 E - 21环氧树脂, 均为工业品, 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂生产; GA - 327 (DDM 改性芳胺), 工业品, 江苏宜兴市江南药用化工厂。

2.2 测试方法和仪器

采用德国 NETZSCH 公司的 STA 449C 型差示扫描量热仪对树脂体系的固化过程进行了非等温监测。测试前, 用光谱纯铜对仪器进行能量和温度校正, 所有测试均在氮气中进行, 氮气流量为 40 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 固化动力学原理

非等温固化包括单一加热速率法和多个加热速率法, 后者应用更为普遍^[4], Kissinger 在 1957 年推导出的 Kissinger 方程对环氧树脂固化的 DSC 分析是适用的^[5]。Kissinger 方程为:

$$\ln \frac{AR}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p}$$

式中, 升温速率常数 $\beta = dT/dt$, T_p 为出现最大放热峰时的绝对温度, A 和 E 分别为频率因子和反应活化能, 固化反应的 E 是指固化过程中各种反应的活化

收稿日期: 2006 - 09 - 19; 修回日期: 2006 - 11 - 29

基金项目: 国家 "863" 基金资助 (2003AA333120)

作者简介: 代晓青, 1980 年出生, 博士研究生, 主要从事树脂基复合材料的研究

宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

— 31 —

能值的总和^[6],是衡量各体系固化反应活泼性大小的定量参数。

当 $\frac{E}{nR} \gg 2T_p$ 时,得 Crane 公式^[7]为:

$$\frac{d(\ln \phi)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR}$$

式中, n 为反应级数。

以不同的 ϕ 对样品扫描,按 Kissinger 方程对 $\ln \frac{\phi}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 作图,通过线性拟合求得该直线的斜率 $-\frac{E}{R}$ 和截距 $\ln \frac{AR}{E}$,进而求得 E 和 A 。在此基础上,将 E 代入 Crane 公式,并对 $\ln \phi - 1/T_p$ 作图,通过线性拟合可得到该直线的斜率 $-\frac{E}{nR}$,并可求得固化反应的反应级数 n 。

3.2 树脂膜体系固化动力学分析

由于 DSC 是通过曲线峰的面积测量反应物的反应热,其质量和反应热的乘积正比于曲线峰的面积^[8],所以综合考虑样品量取 14 mg,样品组成为 E - 44/E - 21 = 6 4, GA - 327 为 40%,测试了升温速率为 3、4、6、8、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下的固化反应过程。图 1 是样品在不同升温速率下的固化曲线,对应的热力学参数如表 1 所示。

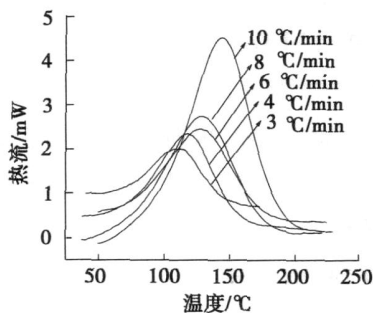


图 1 样品在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig 1 DSC curves of sample at different heating rates

表 1 样品不同升温速率下的 DSC 扫描结果

Tab 1 DSC data of sample at different heating rates

升温速率 / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	峰值温度 / $^{\circ}\text{C}$	起始温度 / $^{\circ}\text{C}$	外推起始温度 / $^{\circ}\text{C}$	终止温度 / $^{\circ}\text{C}$	反应热 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
3	111.67	40.40	82.59	167.44	218.45
4	120.93	41.34	88.49	176.15	260.64
6	130.93	46.27	89.86	200.07	261.65
8	136.39	46.55	85.09	198.73	270.82
10	147.47	47.60	102.68	218.86	342.40

从图 1 及表 1 可以看出,随着升温速率的增大,体系的反应热逐渐增大,放热曲线向高温方向移动,放热峰的起始温度、峰值温度和终止温度也随升温速率的增大而增大。

根据 Kissinger 公式对上述 DSC 数据进行了线性回归,计算出了体系固化反应的 E 和 A 。图 2 是树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线。

由图 2 可以看出,树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 呈线性关系。由线性回归方程可知:斜率 $= -\frac{E}{R} =$

$$-4764.65, \text{截距} = \ln \frac{AR}{E} = 1.56225.$$

计算得上述 E 为 39.61 kJ/mol, A 平均值 $= 2.27 \times 10^4 / \text{s}$

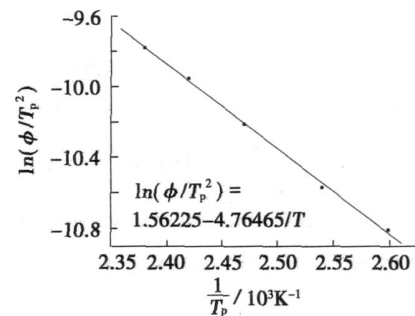


图 2 树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

Fig 2 Relationship between $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$ of resin film system

将所得数值代入计算反应级数的 Crane 公式。以 $\ln \phi$ 对 $1/T_p$ 作图,如图 3 所示。

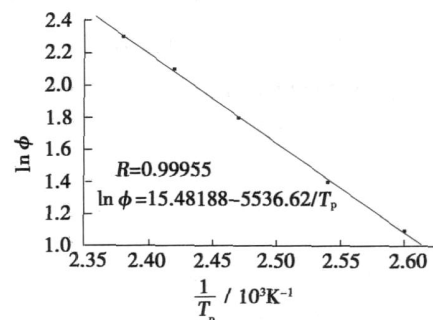


图 3 树脂膜体系的 $\ln \phi$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

Fig 3 Relationship between $\ln \phi$ and $1/T_p$ of resin film system

从图 3可以看出,体系线性拟合的相关系数 R 为 0.999 55,这说明体系的 $\ln(1/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 均呈线性关系,即采用线性拟合的方法是合理的。由线性回归方程可知:斜率 $= -\frac{E}{nR} = -5536.62$,进而计算出体系的 n 为 0.861,不是整数,说明体系的固化反应为复杂反应。

将所得出的 A 、 n 和 E 值分别代入非等温条件下常用普适动力学方程 $\frac{d}{dt} = k(T)(1 -)^n$ 和 $k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 中,进而推导出体系的固化反应速率常数和固化反应动力学方程:

$$\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.861}$$

式中, $k = 2.27 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4764.25}{T}\right)$ 。

据此,可以求出树脂膜体系在任一温度下的固化反应速率常数。表 2 列出了树脂膜体系的在一系列温度下的动力学参数^[9]。

表 2 树脂膜体系固化反应动力学参数

Tab 2 Kinetic parameters of resin film system

E /kJ·mol ⁻¹	n	A /10 ⁴ s ⁻¹	$k_{(25)}$ /10 ⁻³	$k_{(80)}$ /10 ⁻²	$k_{(100)}$ /10 ⁻²	$k_{(120)}$ /10 ⁻¹
39.61	0.861	2.27	2.604	3.138	6.466	1.238

由表 2 的数据可知,随着反应温度的升高,树脂膜体系的 k 增加。在常温下反应活性较低,固化反应速率较小,有利于树脂膜在室温下储存和 RFI 工艺的实施。

4 结论

(1)体系固化反应表观活化能 E 为 39.61 kJ/mol,

频率因子的平均值 $A = 2.27 \times 10^4 /s$

(2)体系的反应级数 n 为 0.861,为复杂固化反应;

(3)体系的固化 k 和固化反应动力学方程为 $\frac{d}{dt} = k(1 -)^{0.861}$,其中 $k = 2.27 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4764.25}{T}\right)$;

(4)体系有利于室温下储存。

参考文献

- 1 张秀艳,杨志忠,王春雨.树脂膜渗透(RFI)成型工艺及其应用.纤维复合材料,2004;39(2):39~40
- 2 Qi B, Raju J, Krukenberg T et al A resin film infusion process for manufacture of advanced composite structures Composite Structures, 1999; 47: 471~476
- 3 Hinrichsen J, Bautista C. The challenge of reducing both airframe weight and manufacturing cost Aircraft Technologies Structures: A R & SPACE EUROPE, 2001; 3(3): 134~140
- 4 虞锦洪,韦春.化学处理方法对剑麻纤维/环氧树脂固化反应动力学的影响.化工技术与开发,2004;33(4):8~11
- 5 赵云峰,聂嘉阳,杨建生等. CTBN 改性 TDE-85 环氧树脂体系固化行为的研究.宇航材料工艺,1991;21(1):26~31
- 6 潘慧铭,黄绍钧,邱红.以 DSC 法研究环氧树脂的潜伏固化体系.中国胶粘剂,1995;(5):26~27
- 7 沈时骏,鲍素萍,翟红波等.环氧树脂/桐油酸酐/蒙脱土纳米复合材料固化动力学.应用化学,2004;21(2):130~134
- 8 陈镜泓,李传儒.热分析及其应用.北京:化学工业出版社,1985
- 9 代晓青. RFI 工艺成型复合材料构件用树脂膜研究.国防科技大学硕士论文,2005

(编辑 吴坚)