

## 复合材料胶接用发泡胶的工艺验证与固化动力学

乔海涛<sup>1</sup> 梁 滨<sup>1</sup> 李喜民<sup>2</sup> 陈 舸<sup>3</sup> 张立国<sup>2</sup>

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

(2 中航工业第一飞机设计研究院, 西安 710089)

[3 西安飞机工业(集团)有限公司, 西安 710089]

**文 摘** 通过动态差示扫描量热分析(DSC)研究了一种中温固化的发泡胶的固化工艺和固化动力学。为证实 DSC 峰值温度  $T_p$  与升温速率  $\beta$  的自然对数存在线性关系, 在 DSC 测试中除采用  $\beta$  为 5、10、15 和 20 K/min 的升温速率组合外, 还特意设定升温速率  $\beta$  为 1、2.718、7.389 和 20 K/min, 则  $\ln\beta$  等于或近似为 0、1、2、3 以便于计算, 由此可确定固化工艺参数并快速地估算活化能  $E_a$ 。结合其他关于热固化、热分解甚至一些高分子材料结晶的文献数据, 进一步证实了  $T_p$  与  $\ln\beta$  往往存在线性关系。利用上述线性关系所获得的特性温度参数  $T_1$  和  $\Delta T$  值, 可以解释活化能的大小并快速求解动力学数据。研究结果建立并证实了区别于 Kissinger 和 Ozawa 方法的另一种简易而且可靠的反应动力学求解方法, 并用数学极限的方法进行推导给出了活化能的解析解。上述简易方法求解热致反应或结晶变化的动力学参数是合理有效的。

**关键词** 发泡胶, 固化工艺, 活化能,  $T_p - \ln\beta$  外推法, 极限法

中图分类号: TQ323.5

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.002

## Process Validation and Cure Kinetics of Foam Adhesive for Composite Bonding

QIAO Haitao<sup>1</sup> LIANG Bin<sup>1</sup> LI Ximin<sup>2</sup> CHEN Ge<sup>3</sup> ZHANG Ligu<sup>2</sup>

(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

(2 AVIC The First Aircraft Institute, Xi'an 710089)

[3 AVIC Xi'an Aircraft Industry (Group) Company Ltd., Xi'an 710089]

**Abstract** The curing process and cure kinetics of a moderate-temperature-curing adhesive foam had been investigated by dynamic differential scanning calorimetry (DSC) experiments. To confirm a linear relationship between the peak temperatures ( $T_p$ ) of DSC curves and the natural logarithm of heating rates ( $\beta$ ), in addition to the combination of heating rates  $\beta$  of 5, 10, 15 and 20 K/min in DSC tests, heating rates  $\beta$  of 1, 2.718, 7.389 and 20 K/min were designedly set, so that  $\ln\beta$  would be equal and approximate to 0, 1, 2 and 3 for easy calculation, thus curing parameters and the apparent activation energy ( $E_a$ ) could be easily and quickly determined. Empirical linear relationships between  $T_p$  with  $\ln\beta$  had been sustained by a series of literature data about heating cure, thermal decomposition and crystallization of some polymers. Using the characteristic temperature parameters  $T_1$  and  $\Delta T$  obtained from the above linear relationship, the magnitude of the activation energy ( $E_a$ ) could be explained and the kinetic data could be quickly solved. The results have established and proved a simple and reliable kinetic solution other than methods by Kissinger and Ozawa. The simple method for solving the kinetic parameters of thermal-induced reaction or crystallization change is reasonable and effective.

**Key words** Adhesive foam, Curing process, Apparent activation energy,  $T_p - \ln\beta$  extrapolation method, Method of mathematical limit

## 0 引言

航空结构胶接经历了早期以铝合金胶接为主向以

收稿日期: 2023-01-31

第一作者简介: 乔海涛, 1971 年出生, 硕士, 主要从事航空航天用结构胶黏剂的研究工作。E-mail: 15611283016@wo.cn

纤维复合材料为主的转变,发泡胶作为一类特殊胶黏剂品种承担了高强、轻量化的蜂窝之间、蜂窝与框架之间不可或缺的连接作用。发泡胶按形态分为片状(膜状)、粉状或糊状,在固化过程中发生膨胀以填充孔隙而起到连接作用。21世纪以来,陆续研究了苏联的BKB-3片状发泡胶<sup>[1]</sup>和美国的FM490A片状发泡胶<sup>[2]</sup>的力学性能与固化反应特性。2013年研发了一种中温固化可高温使用的粉状发泡胶<sup>[3]</sup>;2018年报道了国产发泡胶在大型复合材料制件中的总体应用情况<sup>[4]</sup>。采用差示扫描量热分析(DSC热分析)一方面可以优化确定热固性材料的固化温度参数;另一方面被众多相关研究者广泛应用于研究固化动力学。在固化反应动力学的研究文献中,5、10、15和20 K/min的升温速率( $\beta$ )组合被广泛采用<sup>[5-24]</sup>;较少部分文献采用了较高的升温速率组合,例如5、10、20、40、80 K/min组合<sup>[25]</sup>和15、20、30、40 K/min组合<sup>[26]</sup>。较少研究者采用了较低的DSC升温速率获得研究数据,黄吉甫等<sup>[27]</sup>采用了0.5、1、2和5 K/min的整体较低的升温速率组合;李婷婷等<sup>[28]</sup>研究603环氧树脂固化动力学,采用了低升温速率为1、1.5、2、2.5 K/min条件下DSC测试。文献[1]在对俄罗斯BKB-3发泡胶的DSC热分析研究中,采用了1.25、2.5、5、10和20 K/min共5个依次倍增的升温速率;文献[2]以2、4、8和16 K/min共4个依次倍增的升温速率研究了FM490A发泡胶的固化特性;文献[3]以1、2、4 K/min的升温速率研究了中温固化耐高温SY-P6发泡胶的固化特性。对于除发泡胶以外的胶黏剂,对SY-H2胶黏剂<sup>[29]</sup>、SY-H1胶黏剂<sup>[30]</sup>以及氰酸酯及改性胶黏剂<sup>[31]</sup>的DSC热分析中包含了最低至0.625 K/min升温速率。

本文采用DSC峰值温度 $T_p$ 对 $\ln\beta$ 进行线性拟合,并认为升温速率 $\beta$ 为1 K/min所对应的峰值温度附近可确定为固化工艺温度。在DSC测试中除了包含5、10、15和20 K/min为较多文献采用的升温速率组合外,特意选定升温速率 $\beta$ 为1、2.718、7.389和20 K/min,则 $\ln\beta$ 等于或约等于0、1、2、3,以便快速地估算活化能,验证 $T_p$ - $\ln\beta$ 的直线关系的普遍适用性,并对反应动力学的解析解以数学极限方法进行合理的理论推导。

## 1 实验

### 1.1 材料

SY-P11A为自制的中温固化片状发泡胶,产品标准号为Q/6S 2496—2011。

### 1.2 热分析测试

SY-P11A发泡胶的热分析采用TA公司的Q10型DSC分析仪, $N_2$ 气氛,升温速率 $\beta$ 分别为1、2.718、5、7.389、10、15和20 K/min。

### 1.3 试样制备

管剪强度试样采用2024-T3铝合金管材,粗管

外径2.54 cm,细管外径1.27 cm,两种管的壁厚均为1.24 mm。制样前采用磷酸阳极化表面处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 发泡胶的DSC测试结果及固化工序验证分析

图1为SY-P11A发泡胶不同升温速率 $\beta$ 时的DSC曲线,表1列出了 $\beta$ 分别为1、2.718、5、7.389、10、15和20 K/min的DSC曲线峰值温度 $T_p$ 数据,为了按Kissinger<sup>[32-33]</sup>和Ozawa<sup>[34-35]</sup>方法进行活化能计算,给出了 $\ln\beta$ 、 $1\ 000/T_p$ 和 $\ln(\beta/T_p^2)$ 的计算值,将所对应的峰值温度全部换算为开尔文温度。

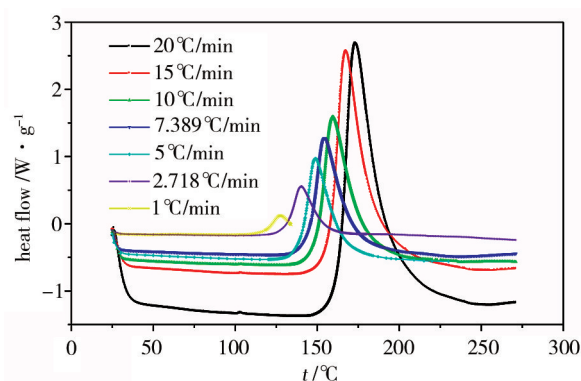


图1 SY-P11A在不同升温速率时的DSC曲线

Fig. 1 DSC curve of SY-P11A at different heating rates

表1 SY-P11A发泡胶的DSC数据

Tab. 1 DSC data of SY-P11A foaming adhesive

$\beta/(K \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln\beta$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_p/\text{K}$	$(1\ 000/T_p)/10^3\ \text{K}^{-1}$	$\ln(\beta/T_p^2)$
1	0	127.48	400.63	2.496	-11.986
2.718	1	140.43	413.58	2.418	-11.050
5	1.609	149.12	422.27	2.368	-10.482
7.389	2	154.41	427.56	2.339	-10.116
10	2.303	159.38	432.53	2.312	-9.837
15	2.708	167.45	440.6	2.270	-9.468
20	2.996	173.22	446.37	2.240	-9.207

表2为SY-P11A片状、SY-P6粉状、BKB-3片状和FM490A片状发泡胶的DSC测试升温速率为1 K/min时的峰值温度和规范规定的固化工序温度对照情况。虽然SY-P6粉状发泡胶的峰值温度 $T_p$ 比确定的固化工序温度稍高,但先前的研究表明,即使在110 °C固化2 h的情况下,仍可获得0.5 g/cm<sup>3</sup>的完整方块空间的填充,也表明其表2的(125±5) °C/3 h固化工艺也是可靠的。另外三种发泡胶的峰值温度与固化温度相符性良好。在一飞院和西飞公司的试验验证中,采用了2.0~3.0 K/min的升温速率,120~126 °C保温2 h,填充密度0.55 g/cm<sup>3</sup>,室温管剪强度

12.3 MPa,显著大于指标值(4.14 MPa)。如图2所示,进行了两个批次SY-P11A发泡胶的管剪强度性能测试,虽然存在一定波动性,但各种条件下的管状剪切强度显著大于指标值(4.14 MPa)。将中温固化的SY-P11A发泡胶的数据(图2中褐色数据柱)与175~180℃高温固化的SY-P1B发泡胶的数据(图2中蓝色数据柱)相比较,SY-P11A发泡胶有50%以上的数据高于SY-P1B发泡胶。

表2 不同发泡胶的峰值温度和固化工艺温度  
Tab. 2 Peak temperature and curing process temperature of different foam adhesive

发泡胶	峰值温度 $T_{p1}$ /°C	固化工艺
SY-P11A	127.48	(125±5) °C/(3 h)
SY-P6	136.03	(125±5) °C/(3 h)
BKB-3	125.08	(125±5) °C/(3 h)
FM 490A	118.71	121 °C/(1 h)

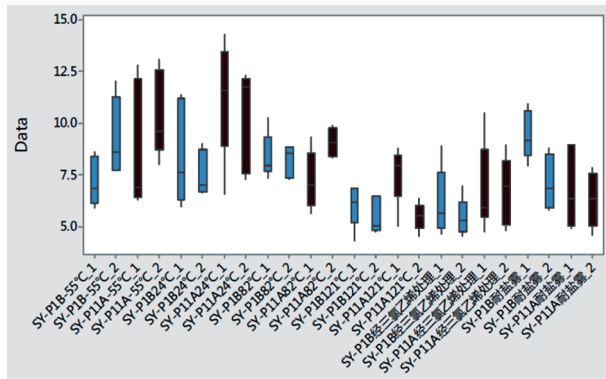


图2 不同条件下SY-P11A发泡胶的管剪强度  
Fig. 2 Tube shear strength of SY-P11A at different test conditions

## 2.2 固化动力学的不同求解方法对比

根据 Kissinger 方法以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  或者 Ozawa 的方法以  $\ln\beta$  对  $1/T_p$  进行线性拟合求解固化反应的活化能是众多学者广泛采用的方法。很多研究者还将 DSC 曲线一些关键点的特征温度  $T^*$  (如起始温度、峰值温度和终止温度) 对升温速率  $\beta$  进行线性拟合, 升温速率  $\beta$  外推至 0 (实际无升温, 不合理); 在对众多文献研究中发现以特征温度  $T^*$  对  $\ln\beta$  进行线性拟合更为合理, 如公式(1)所示。结合以往在胶黏剂固化动力学研究结果, 由选取不同升温速率所获得的相应的 DSC 热分析曲线的特征温度  $T^*$  (如起始反应温度  $T_i$ 、反应起始 onset 温度  $T_{onset}$ 、峰值温度  $T_p$ ), 多数情况可以得到如关系式(1)所示的直线方程:

$$T^* = T_i + \Delta T \ln\beta \quad (1)$$

式(1)最早于 2002 年提出<sup>[29]</sup>, 认为通过上述特征

温度所获得的  $T_p$  值即可确定固化工艺温度。近期发现<sup>[36-37]</sup>, 通过由式(1)所确定的  $T_i$  和  $\Delta T$  值, 可以通过式(2)估算固化反应的活化能:

$$E_a \approx RT_i^2/\Delta T \quad (2)$$

$$\text{或 } E_a = RT_i^2/\Delta T \quad (3)$$

式中, R 为理想气体常数。基于以往研发的 SY-P6 粉状发泡胶, 对于上述公式进行了理论推导<sup>[38]</sup>。

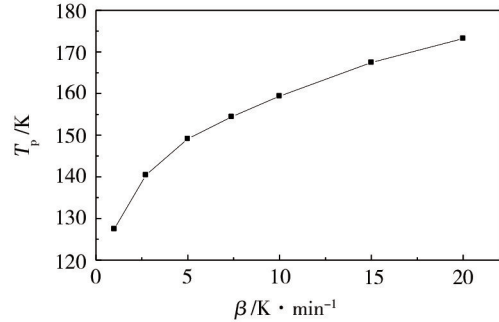


图3  $T_p$ 对 $\beta$ 的曲线

Fig. 3 The curve of  $T_p$  vs  $\beta$

以表1中的全部 DSC 数据为例, 图3中的峰值温度  $T_p$  对升温速率  $\beta$  显然不能获得一条直线; 按公式(1)的方法则可以获得图4的显著线性关系(相关系数  $r$  为 0.995 52)。实际图4中的黑色数据点有轻微弯折, 取不同的数据组合可以获得更好的直线关系, 如图5(a)所示取升温速率组合(1、2.718、5和7.389 K/min)以及图5(b)、(c)的升温速率组合(7.389、10、15和20 K/min)都获得了更好的线性关系(相关系数  $r$  分别为 0.999 77 和 0.999 12); 对于升温速率组合(5、10、15和20 K/min), 其线性相关性稍差[图5(c)的相关系数  $r$  为 0.996 68]。图5的  $T_p - \ln\beta$  外推  $T_{p1}$  值显著不同, 但都接近于表2中 SY-P11A 发泡胶的工艺温度范围; 按图中所示的线性拟合数据, 外推峰值温度  $T_{p1}$  分别为 400.461 11、389.166 42 和 393.784 78 K, 对应的  $\Delta T$  值为 13.494 37、19.026 12 和 17.328 5 K, 按公式(2)所计算的活化能 98 805、66 181 和 74 399 J/mol。将升温速率外推至 1 K/min, 得到的  $T_i$  值(399.03 K)与表1中的实测值(400.63 K)极其接近, 结合所获得的  $\Delta T$  值(取值 15.09 K)按公式(2)可以估算活化能, 表3列出了简易方法和传统 Kissinger 方法、Ozawa 方法所计算的活化能(线性拟合曲线见图6和图7, 线性关系良好), 所得出的数据有依次增大的趋势, 但数据相当接近, 最大偏差 5% 以内。再次采用 Kissinger 方法以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  以及 Ozawa 的方法以  $\ln\beta$  对  $1/T_p$  进行线性拟合对图5中所用到的数据求解固化反应的活化能, 并将结果汇总于表4中。

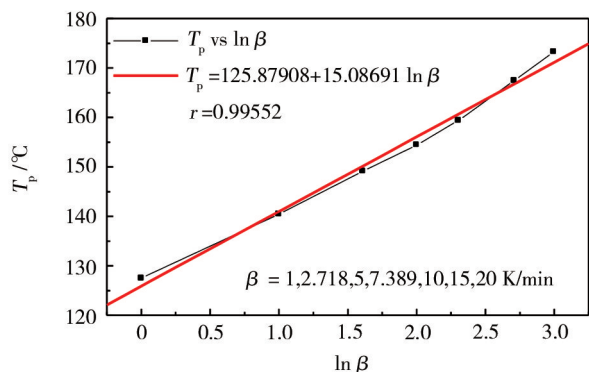


图4  $T_p$ 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线  
Fig. 4 Linear fit plot of  $T_p$  vs  $\ln\beta$

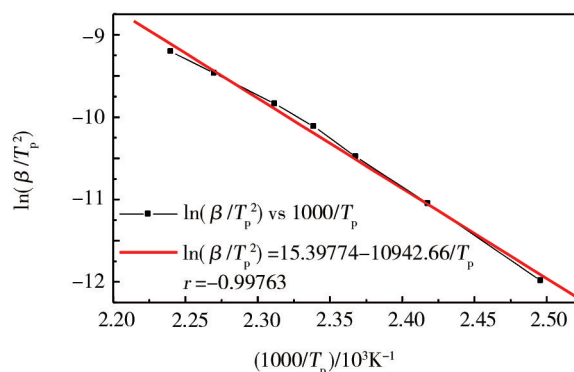
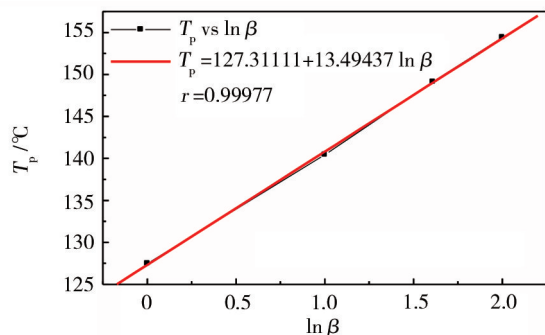
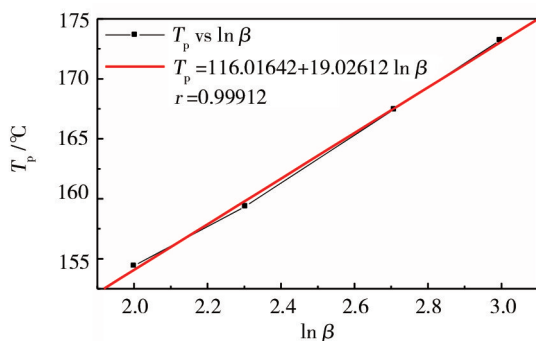


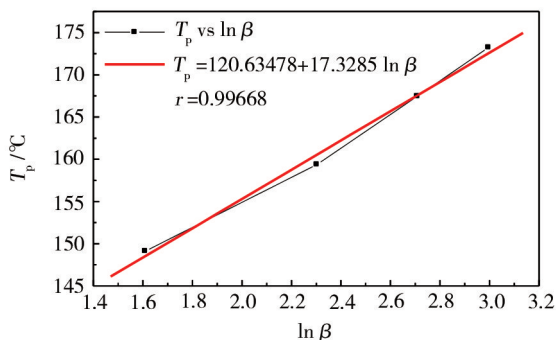
图6 基于Kissinger方法的线性拟合曲线  
Fig. 6 Linear fit plot based on Kissinger's method



(a)  $\beta = 1, 2.718, 5, 7.389, 10, 15, 20$  K/min



(b)  $\beta = 1, 2.718, 5, 7.389$  K/min



(c)  $\beta = 7.389, 10, 15, 20$  K/min

图5  $T_p$ 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线  
Fig. 5 Linear fit curve of  $T_p$  vs  $\ln\beta$

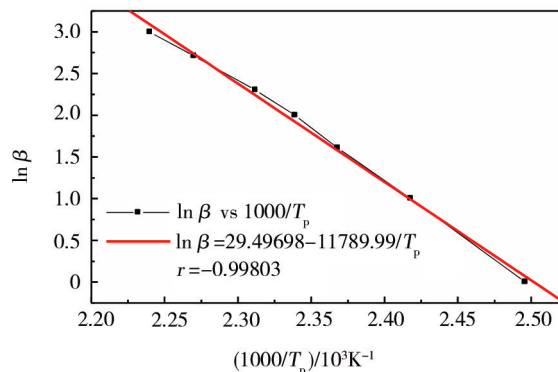


图7 基于Ozawa方法的线性拟合曲线  
Fig. 7 Linear fit curve based on Ozawa's method

表3 不同方法计算的活化能数据

Tab. 3  $E_a$  calculations by different methods  
 $\beta = 1, 2.718, 5.0, 7.389, 10.0, 15.0, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

$T_p$ vs $\ln\beta$	$E_a (=T_1^2/\Delta T)$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ (Kissinger method)/( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ (Ozawa method) ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$T_p = 399.03 + 15.09 \ln\beta$	87 727	90 977	93 195

表4 不同升温速率组合按不同方法计算的活化能数据  
Tab. 4  $E_a$  calculations by different methods with different  
selected heating rates

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$E_a (=T_1^2/\Delta T)$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ (Kissinger method)/( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ (Ozawa method)/( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1, 2.718, 5, 7.389	98 805	98 525	100 201
7.389, 10, 15, 20	66 181	75 786	78 975
5, 10, 15, 20	74 399	82 614	85 444

将DSC分析升温速率 $\beta$ 设定为1、2.718、7.389和20 K/min的组合,所对应的峰值温度分别用 $T_{p1}$ 、 $T_{p2.718}$ 、 $T_{p7.389}$ 和 $T_{p20}$ 表示。无须绘图进行线性拟合,可以用关系式(4)~(9)来确定 $\Delta T$ 值,虽然数据有一定波动,但关

系式(4)~(9)结果的平均值取舍后为15.14 K,接近于表3中的 $\Delta T$ 值(15.09 K);特别是20 K/min的升温速率是众多相关文献采用的数据,结合1 K/min的升温速率所获得的DSC峰值温度数据,按关系式(9)获得 $\Delta T$ 值为15.25 K,结合实测值 $T_{p1}$ 为400.63 K,按公式(2)可

求得活化能为 87.504 kJ/mol, 稍低于表 3 中的计算结果 (87.727 kJ/mol)。因此, 通过升温速率较低的 1 K/min 和升温速率较高的 20 K/min 的所对应的 DSC 峰值温度, 一方面根据公式 (1), 另一方面根据  $\ln 20$  近似等于 3 的特点, 根据公式 (2) 可以快速估算活化能。

$$\Delta T = (T_{p2.718} - T_{p1}) = (413.58 - 400.63) = 12.95 \text{ K} \quad (4)$$

$$\Delta T = (T_{p7.389} - T_{p1}) / 2 = 13.47 \text{ K} \quad (5)$$

$$\Delta T = (T_{p7.389} - T_{p2.718}) = 13.97 \text{ K} \quad (6)$$

$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p2.718}) / 2 = 16.40 \text{ K} \quad (7)$$

$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p7.389}) = 18.81 \text{ K} \quad (8)$$

$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p1}) / 3 = 15.25 \text{ K} \quad (9)$$

### 2.3 不同中温固化发泡胶的活化能对比

表 5 列出了可中温固化的四种发泡胶的在升温速率为 1 K/min 时的峰值温度  $T_1$  和  $\Delta T$  值, 其中 SY-P11A 发泡胶的  $T_1$  为 DSC 实测值, 且  $\Delta T$  值由线性关系最好的图 5 来确定, 其他三种发泡胶为按公式 (1) 所获得的直

线拟合值; 在上述基础之上, 按本文新方法、Kissinger 和 Ozawa 方法的顺序, 计算了活化能, 也列于表 5 中。对于国产 SY-P11A 和 SY-P6 发泡胶活化能数据, 新方法的计算值介于 Kissinger 方法和 Ozawa 方法的计算值之间, 也表明新方法的可靠性; 而国外的 BKB-3 和 FM490A 片状发泡胶的活化能计算值是依次升高的, 可归结于这两种发泡胶的  $T_1$  值较低。再结合表 3 和表 4 中的活化能数据, 表明不同的升温速率组合显著影响活化能计算结果。仅当升温速率组合为 (1、2.718、5 和 7.389 K/min) 时, 三种方法的计算结果最接近, 且新方法的计算值介于 Kissinger 方法和 Ozawa 方法的计算值之间; 这也表明研究较低升温速率组合的固化动力学是有重要价值的, 对于探索固化工艺也具有重要意义。其他计算结果存在不同程度的显著差异, 一方面新方法在计算中只考虑升温速率较低的 1 K/min 所对应较低的  $T_1$  值, 另一个决定因子是  $\Delta T$  值的高低。

表 5 几种可中温固化发泡胶的不同 DSC 特征温度及活化能数据  
Tab. 5  $E_a$  calculations by different methods at different characteristic temperature

Adhesive foam	$T_1/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	$E_a (=T_1^2/\Delta T)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_a$ (Kissinger)/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ (Ozawa)/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
SY-P11A	400.63	13.49	98 920	98.525	100.201
SY-P6	409.18	19.83	70 197	67.308	70.660
BKB-3	398.23	25.78	51 144	55.076	59.359
FM 490A	391.86	15.06	84 771	89.147	91.385

### 2.4 简易动力学求解方法的拓展应用

#### 2.4.1 高分子结晶动力学的简易求解

韩国学者 KYUNG Hwa Yoon 等<sup>[39]</sup>研究了支化聚丙烯 (PP) 及其改性体系的结晶动力学, 采用了 1、5、10 和 20 K/min 从较低到较高的降温速率范围, 取  $T_1$

为试验测试值 393.15 K, 取降温速率为 1 和 20 K/min 两个峰值温度之差再除以 3 很容易确定  $\Delta T$  为 7.2 K, 通过公式 (2) 计算的活化能数据为 257.014 kJ/mol, 与表中数据按 Kissinger 方法计算的 258.62 kJ/mol 也是很接近的, 相关数据及结果见表 6。

表 6 不同方法计算的聚丙烯结晶活化能  
Tab. 6  $E_a$  calculations of by different methods

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$\ln \beta$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_p / \text{K}$	$\Delta T / \text{K}$	$E_a (RT_1^2/\Delta T)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_a$ (Kissinger)/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1	0	120	393.15			
5	1.609	114	387.15			
10	2.303	110	383.15	5	257.014	258.62
20	2.996	105	378.15			

#### 2.4.2 热分解动力学的简易求解

另一个例子是美国 ASTM E 698—05 *Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*, 基于 Ozawa 方法取得初值, 然后再进行迭代, 计算过程较繁琐。

对于标准中的材料热分解数据, ASTM E 698—2005 也恰好含有 1 和 20 K/min 的 DSC 测试数据 (表 7), 按 ASTM E 698—2005 迭代 4 次的活化能计算结果极其接近 Kissinger 方法的活化能数据; 而用公式 (2) 的简易方法获得的结果与另两种方法的结果相差在 5% 以内, 计算过程简便快捷甚至无须借助计算机或计算器。

表7 不同方法计算的ASTM E 698中数据的活化能  
Tab. 7  $E_a$  calculations by different methods with data in ASTM E 698

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	$T_p / K$	$T_1 / K$	$\Delta T / K$	$E_a (RT_1^2/\Delta T)/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_a (\text{ASTM})/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$
1	404.2	404.2	(478.3-404.2)/3	54.993	57.303(迭代4次)
20	478.3		=24.7		57.649(Kissinger法)

## 2.5 理论推导

国际热分析联合会动力学委员会(ICTAC)于2011年出版的文献[40]中,升温速率 $\beta=dT/dt$ ,则基础的反应动力学可以表示为公式(10):

$$d\alpha/dt=(A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (10)$$

仍取升温速率 $\beta_1=1 \text{ K/min}$ ,在DSC分析曲线中获得峰值温度 $T_{p1}$ ;如果另一个升温速率 $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ ,或表示为 $(\beta_2-\beta_1) \rightarrow 0$ , $\beta_2$ 对应峰值温度 $T_{p2}$ 。可以认为上述两次测试的DSC曲线几乎完全重叠,此时可以认为两个固化过程的 $A$ 、 $E$ 和 $f(\alpha)$ 是相等的,因此可以得到下式:

$$\exp(-E/RT_{p1})=(1/\beta_2)\exp(-E/RT_{p2}) \quad (11)$$

上式取对数可整理为:

$$\ln\beta_2=E(T_{p2}-T_{p1})/(RT_{p1}T_{p2}) \quad (12)$$

由经验公式(1),可知 $T_{p2}=T_{p1}+\Delta T \ln\beta_2$ ,即 $\ln\beta_2=(T_{p2}-T_{p1})/\Delta T$ ,代入到式(12)中,简化后得到:

$$E=(RT_{p1}T_{p2})/\Delta T \quad (13)$$

因 $(T_{p2}-T_{p1}) \rightarrow 0$ ,所以求极限后:

$$E=RT_{p1}^2/\Delta T \quad (14)$$

因此公式(2)可以表达为下式:

$$E=RT_1^2/\Delta T \quad (15)$$

对于 $\beta$ 为1 K/min的DSC热分析峰值温度处的反应,由关系式(15)代入公式(10),则基础的反应动力学方程可以表达为:

$$d\alpha/dt=A\exp(-T_1/\Delta T)f(\alpha) \quad (16)$$

总之,本文所采用数学中极限的方法研究反应动力学比文献[40]中总结的微分法、积分法等推导过程及结果更简便。

## 3 结论

(1)通过动态DSC热分析,通过几组不同升温速率 $\beta$ 所获得的DSC曲线的特征温度 $T^*$ (如峰值温度 $T_p$ ),建立了数学上更为合理的 $T^*$ 对 $\ln\beta$ 的线性方程,此关系式有助于确定发泡胶的固化工艺参数。由线性方程所获得的参数 $T_1$ 和 $\Delta T$ 可用于求解固化反应的活化能。

(2)利用自然对数的特点,在DSC测试中特意设定升温速率 $\beta$ 为1、2.718、7.389和20 K/min,则 $\ln\beta$ 取值为0、1、2、3等整数值,可更简便快速地确定 $T_1$ 和 $\Delta T$ 值,无须绘图即可通过简易公式推算活化能。除固化反应外,上述简易方法还可推广应用于结晶动

力学和热分解动力学的研究。

(3)采用极限方法可以推导出活化能 $E_a$ 的解析解,上述一系列简易方法同以往文献中的微分和积分方法相对比,是一个重大突破。

## 参考文献

[1] 乔海涛,邹贤武,齐楠.一种耐高温发泡胶的性能研究[J].粘接,2003,24(5):27-29.

QIAO H T,ZOU X W,QI N. Study of performance of a heat-resistance foam adhesive [J]. Adhesion in China, 2003, 24(5): 27-29.

[2] 乔海涛,邹贤武. FM490A发泡胶的评估[C]//北京粘接学会第十八届年会暨胶粘剂、密封剂技术发展论坛论文集,北京:北京粘接学会,2009.

QIAO H T,ZOU X W. Evaluation of FM490A foam adhesive [C]//18<sup>th</sup> Beijing Adhesion Society Symposium & Proceedings of Adhesives and Sealants Technique development, Beijing: Beijing Adhesion Society, 2009.

[3] QIAO H T,ZOU X W,ZHAO Z J. Development of heat-resistant foaming adhesive with moderate cure temperature [C]//2013 Beijing International Bonding Technology Symposium & 5<sup>th</sup> Asian Conference on Adhesion Preprints, Beijing: Beijing Adhesion Society, 2003: 188-191.

[4] 乔海涛,梁滨,张军营,等.先进复合材料结构胶接体系的研发与应用[J].材料工程,2018,46(12):38-47.

QIAO H T,LIANG B,ZHANG J Y, et al. Development and application of adhesive materials for advanced composite bonding [J]. Journal of Materials Science, 2018, 46(12): 38-47.

[5] 卢晓东,黄玉东,张春华.环氧树脂/苯并噁唑二胺体系的固化动力学及热性能研究[J].固体火箭技术,2008,31(3):295-298.

LU X D, HUANG Y D, ZHANG C H. Investigation on curing kinetics and thermal properties of the novel epoxy resin system with heterocyclic ring [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(3): 295-298.

[6] 张爱波,刘伟,高开元,等.四嗪处理碳纳米管对环氧树脂固化动力学的影响[J].宇航材料工艺,2008,38(5): 21-24.

ZHANG A B, LIU W, GAO K Y, et al. Effect of tetrazine modified multiwalled carbon nanotube on curing kinetics of epoxy [J]. Aerospace Materials & Technology, 2008, 38(5): 21-24.

[7] 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 H, SHAN G R, PAN P J. Curing behavior of powder coating of polyester resin [J]. CIESC Journal, 2012, 63(4):

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第4期

1315–1320.

[8] 李晓靓, 柴春鹏, 李昌峰, 等. 非等温 DSC 法研究甲壳型液晶 PBPCS 改性环氧树脂的固化动力学[J]. 高分子学报, 2013(9): 1190–1196.

LI X L, CHAI C P, LI C F, et al. Non-isothermal cure kinetics of mesogen-jacketed liquid crystal polymer PBPCS modified epoxy resin [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013 (9) : 1190–1196.

[9] 许胜, 陈建, 何阳, 等. 耐高温不饱和聚酯树脂的制备与固化[J]. 石油化工, 2013, 42(7): 802–806.

XU S, CHEN J, HE Y, et al. Preparation and curing of high temperature resistant unsaturated polyester resin [J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42(7): 802–806.

[10] 廖进彬, 姜其斌, 曾智, 等. 苯并噁改性环氧酸酐体系的固化机理及动力学[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 929–933.

LIAO J B, JIANG Q B, ZENG Z, et al. Curing mechanism and kinetics of epoxy/anhydride system modified by benzoxazine [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(3): 929–933.

[11] 张西莹, 刘育红. 酚醛树脂/碳化硼/聚硼氮烷复合物的固化行为及其热解性能[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3269–3276.

ZHANG X Y, LIU Y H. Curing and pyrolysis behavior of PF/B4C/PBZ composite [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(8): 3269–3276.

[12] 唐卿珂, 梁国正, 易强, 等. 促进剂种类对 EP/PN 体系固化反应动力学的影响[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(8): 94–96.

TANG Q K, LIANG G Z, YI Q, et al. Influence of accelerant species on curing reaction kinetics of EP/PN blends [J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(8): 94–96.

[13] 覃洁, 邓卫星, 钟元伟, 等. 二甲基硅烷苄基环氧树脂的合成、表征及非等温固化动力学分析[J]. 有机硅材料, 2014, 28(5): 343–348.

QIN J, DENG W X, ZHONG Y W, et al. Synthesis, characterization & curing kinetics of silicone modified fluorene epoxy resin [J]. *Silicone Material*, 2014, 28(5): 343–348.

[14] 曹伟伟, 朱波, 朱文滔, 等. 基于非等温法的耐高温环氧树脂体系固化反应动力学研究[J]. 材料工程, 2014(8): 67–71.

CAO W W, ZHU B, ZHU W T, et al. Curing reaction kinetics of heat resistant epoxy resin system by non isothermal method resin [J]. *Journal of Materials Science*, 2014(8): 67–71.

[15] 王权, 史铁钧, 张焱, 等. 聚双胍/环氧树脂体系潜伏性固化过程[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 464–470.

WANG Q, SHI T J, ZHANG Y, et al. Latent curing of polybiguanide/epoxy resin [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(1): 464–470.

[16] 樊孟金, 周宇, 尚呈元, 等. 一种 80 °C 固化环氧树脂体系的非等温固化动力学[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(3): 19–24.

FAN M J, ZHOU Y, SHANG C Y, et al. Non-isothermal curing kinetics of an 80 °C curing epoxy resin system [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2017, 47(3): 19–24.

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第4期

[17] JIANG D Y, ZHOU Q, FAN Q, et al. Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly (methyl-benzene diethynylbenzene) silane [J]. *Polym. Bull.*, 2015, 72: 2201–2214.

[18] ZHANG Y, YUAN L, CHEN F, et al. Cure kinetics of cyanate ester resin using microencapsulated dibutyltin dilaurate as catalyst [J]. *Polym. Bull.*, 2017, 74: 1011–1030.

[19] WANG Y C, JIANG X, ZHANG C, et al. Synthesis of epoxide functionalized hyperbranched polyurethane and its blending with benzoxazine: Cure kinetics and thermal properties [J]. *Polym. Bull.*, 2017, 74: 4209–4222.

[20] 徐艺, 贺强. 非等温 DSC 法研究高温固化胶膜的固化动力学[J]. 材料导报, 2018, 32(Sup. 1): 529–531, 538.

XU Y, HE Q. Curing kinetics of high temperature curing film by non-isothermal DSC method [J]. *Materials Reports*, 2018, 32(Sup. 1): 529–531, 538.

[21] 秦滢杰, 韩建平, 陈书华. 一种氰酸酯-环氧树脂作为卫星结构件复合材料基体的评价[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 528–536.

Qin Y J, HAN T P, CHEN S H, et al. Evaluation of a cyanate ester-epoxy resin as the matrix of composites used for structural components of satellites [J]. *CIESC Journal*, 2018, 35(3): 528–536.

[22] 张成林, 董抒华, 李丽君, 等. E-玻纤/环氧树脂预浸料固化动力学及其动态热力学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(9): 152–157.

ZHANG C L, DONG S H, LI L J, et al. Curing kinetic and dynamic thermodynamic properties of E-glass fiber/epoxy resin prepreg [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 48(9): 152–157.

[23] 王建, 雷子萱, 姚家钰, 等. 对苯二甲醛酚醛树脂的制备及其固化动力学研究[J]. 化工学报, 2022, 73(3): 1403–1415.

WANG J, LEI Z X, YAO J Y, et al. Synthesis and curing kinetics of terephthalaldehyde phenolic resin [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(3): 1403–1415.

[24] 赵珩, 徐双双, 李杰, 等. 一种三臂聚醚胺固化环氧树脂的反应动力学[J]. 宇航材料工艺, 2023, 53(1): 56–63.

ZHAO H, XU S S, LI J et al. The kinetics analysis of triamine terminated polyether curing epoxy resin [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2023, 53(1): 56–63.

[25] CRANE L W, DYNES P J, KAELBLE D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Journal Polymer Science: Polymer Letter Editor*, 1973, 11: 533–540.

[26] WANG C S, LEU T S. Thermally initiated cure kinetic of bismaleimides containing poly (dimethylsiloxane) [J]. *Polymer*, 1999, 40(19): 5407–5413

[27] 黄吉甫, 王德润, 张保龙, 等. 样条函数逼近法研究环氧树脂固化动力学[J]. 高等学校化学学报, 1984, 5(3): 421–426.

HUANG J F, WANG D R, ZHANG B L, et al. A study of the curing kinetics of epoxy resins by spline simulation function [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1984, 5(3): 421–426.

- [28] 李婷婷,李艳霞,陈超,等. 603环氧树脂体系固化动力学模型的建立与验证[J]. 复合材料学报,2018,35(1):95-102.
- LI T T, LI Y X, CHEN C, et al. Establishment and verification of curing kinetics model of 603 epoxy resin system[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1) : 95-102.
- [29] 乔海涛,邹贤武,赖士洪. 固化温度对SY-H2胶黏剂性能的影响[J]. 航空材料学报,2002,22(1):46-50.
- QIAO H T, ZOU X W, LAI S H. Influence of cure temperature on performance of SY-H2 adhesive[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(1) : 46-50.
- [30] 乔海涛,邹贤武. SY-H1糊状胶粘剂性能研究[J]. 航空材料学报,2002,22(4):40-45.
- QIAO H T, ZOU X W. Study on properties of SY-H1 paste adhesive[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(4) : 40-45.
- [31] 乔海涛,包建文,钟翔屿,等. 氰酸酯树脂的改性与其固化特性的热分析[J]. 航空材料学报,2019,39(6):63-72.
- QIAO H T, BAO J W, ZHONG X Y, et al. Modification and thermal analysis for curing properties of cyanate-ester resin [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(6) : 63-72.
- [32] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11) : 1702-1706.
- [33] BLAINE R L, KISSINGER H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochemica Acta*, 2012, 540: 1-6.
- [34] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965(2): 1881-1886.
- [35] OZAWA T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. *J Therm Anal*, 1970(2) : 301-324.
- [36] 乔海涛. 胶黏剂及复合材料树脂固化活化能的简易求解[J]. 纤维复合材料,2020,37(4):39-42.
- QIAO H T. A simple solution to determine the cure activation energy of adhesives and composite resins [J]. *Fiber Composites*, 2020, 37(4) : 39-42.
- [37] QIAO H T, WANG Z Y, SONG J P. Kinetic laws of heating initiated reactions for materials in aerospace applications [J]. *Aerospace China*, 2021, 22(3) : 54-61.
- [38] 乔海涛. 粉状发泡胶固化工艺和动力学研究[J]. 纤维复合材料,2021,38(2):29-33,55.
- QIAO H T. Research on curing process and cure kinetic for a powder adhesive foam [J]. *Fiber Composites*, 2021, 38(2) : 29-33, 55.
- [39] KYUNG H Y, DONG Y S, YOUNG C K. Study on the non-isothermal crystallization kinetics of branched polypropylene [J]. *Polymer(Korea)*, 36(2) : 245-250.
- [40] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochemica Acta: An International Journal Concerned with the Broader Aspects of Thermochemistry and Its Applications to Chemical Problems*, 2011, 520(1/2) : 1-19.