

RTM 专用双马来酰亚胺树脂的固化动力学模型研究

于佳 张博明 王殿富 武湛君

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 采用 DSC 方法研究 RTM 专用双马来酰亚胺树脂的固化动力学模型与固化动力学参数。用恒温 and 动态两种方法分析其固化反应;采用 Melak 方法和 Kissinger 方法进行数据处理。结果表明,RTM 专用双马来酰亚胺树脂的固化动力学模型符合 n 级固化反应方程,用 Melak 计算方法建立的方程较好地描述了其固化过程,且与实验数据拟合结果较好。

关键词 RTM,双马来酰亚胺树脂, Melak 方法, 固化动力学模型

A Study of Cure Kinetic Model of Bismaleimide for RTM

Yu Jia Zhang Boming Wang Dianfu Wu Zhanjun

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The cure kinetic model and kinetic parameters of BMI resin for RTM are studied by DSC. Curing reaction is carried out by constant temperature and kinetic state method. Melak and Kissinger methods are applied to processing the data. Analysis of DSC data indicates that the cure kinetic model of BMI resin for RTM conform to n -order curing model. The cure kinetic model calculated with Melak method well describes the cure process and the resulting fits are in a good agreement with the experimental data.

Key words RTM, BMI, Melak method, Cure kinetic model

在快速低成本成型工艺方法中,树脂传递模塑(RTM)工艺适合生产高性能、尺寸较大、形状复杂、数量中等的产品^[1],是目前较有前途的成型工艺方法。对内部过程信息的有效模拟和监测以及基于信息反馈的工艺控制是体现 RTM 工艺快速低成本特点、保证产品质量的重要基础,因此准确掌握基体内部的固化信息是至关重要的。目前 RTM 工艺所用的高性能基体主要是环氧树脂与双马来酰亚胺树脂。环氧树脂是应用于 RTM 工艺最多的高性能复合材料基体树脂,但环氧树脂耐温性不高,耐湿性较差,损伤容限较小等,这些缺点限制了环氧树脂在航空航天领域的进一步应用^[2]。而双马来酰亚胺树脂^[3]具有耐高温、耐辐射、耐湿热、易加工等多种优

良特性,是发展 RTM 工艺新基体树脂的首选目标^[4]。由于固化反应过程中反应较多,很难确定固化参数,所以用 RTM 工艺加工的双马来酰亚胺树脂产品的性质总不如环氧树脂产品性质稳定,因此弄清楚双马来酰亚胺树脂固化反应动力学是解决问题的关键。确立正确的固化动力学模型是模拟复合材料固化工艺过程的重要参数。本文采用差示扫描量热法(DSC)技术对 RTM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化动力学参数进行研究并建立固化动力学模型。

1 实验

1.1 材料

二苯甲烷双马来酰亚胺,湖北峰光化工厂生产;

收稿日期:2003-03-11

于佳,1974年出生,主要从事复合材料工艺及复合材料 CAPP 自动化制造系统的研究

宇航材料工艺 2003年 第5期

— 31 —

O,O'-二烯丙基双酚 A,湖北省化学研究所提供。将烯丙基化合物与双马来酰亚胺树脂聚合制得 RTM 专用双马来酰亚胺树脂。

1.2 树脂固化差热分析

采用 PE 公司生产的 Pyris 1 型差示扫描量热仪,高纯氮气保护,RTM 专用双马来酰亚胺树脂置于标准铝坩埚内,用量在 10 mg 以内。从 30 开始测量,恒温固化实验选择 160、170、180、190、200、210、220、230 八个温度。恒温固化后,迅速将样品冷却至室温,然后以 10 /min 升温至 350,测定剩余反应热。动态固化实验选择 5 /min、10 /min、15 /min、20 /min、25 /min 五个升温速率得到固化反应放热峰的峰始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和峰终温度 T_f 。

2 理论分析

应用 DSC 数据分析并确定固化过程中的动力学参数是较为常见的分析方法^[5]。在固化反应中,

是反应进行 t 时间后的反应程度^[6],正比于放出的热量 H :

$$H = H_0 \alpha \quad (1)$$

式中, H_0 是反应的总热量。反应速率可由下面的式子换算得到:

$$d\alpha/dt = (H/H_0)/dt \quad (2)$$

热固性树脂固化反应通常有两种: n 级反应固化^[6]和自催化反应固化^[7],其形式分别如下:

$$n \text{ 级} \quad d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (3)$$

$$\text{自催化} \quad d\alpha/dt = K\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (4)$$

$$\text{或} \quad d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

式中, k 、 K 、 k_1 与 k_2 与为反应速率常数, m 和 n 为反应级数。

在建立固化动力学模型时通常采用恒温固化 DSC 分析数据,但对于双马来酰亚胺树脂体系,在 160 ~ 230 的恒温实验中发现 190 与 200 没有得到谱图,这并不说明在此温度下不发生反应,而是由于反应速度过快得不到谱图。由此可以判断固化反应是两步反应,所以采用动态固化 DSC 分析处理数据更为合理一些。

根据动态固化 DSC 实验,由 Melak 方法^[8]可以

确定固化反应动力学模型。目前用 Melak 方法处理固化工艺过程的固化动力学模型是较为有效的,此方法主要是基于动态固化数据的基础上,同时也可以处理恒温固化反应数据。在 Melak 方法中,首先将动态 DSC 数据转化,引入 $y(\alpha)$ 与 $z(\alpha)$ 两个函数,并将 $y(\alpha)$ 与 $z(\alpha)$ 作图拟合。它们表示如下:

$$y(\alpha) = (d\alpha/dt) e^{-x} \quad (6)$$

$$z(\alpha) = y(\alpha) (d\alpha/dt) (T/\beta) \quad (7)$$

式中, x 是温度积分逼近函数,它可表示为:

$$x = \frac{\alpha^3 + 18\alpha^2 + 88\alpha + 96}{\alpha^4 + 20\alpha^3 + 120\alpha^2 + 240\alpha + 120} \quad (8)$$

$\beta = E/RT$, β 是 DSC 加热速率。

在固化反应中反应速率的一般表达式可写为:

$$d\alpha/dt = A e^{-\beta} f(\alpha) \quad (9)$$

式中, A 为频率因子, $f(\alpha)$ 是要确定的动力学模型。在 $y(\alpha)$ 与 $z(\alpha)$ 图中的最大值分别确定 α_m 与 α_p ,由 α_m 与 α_p 可以确定合适的模型。例如,若选择自催化模型,由(4)式可变形为:

$$(d\alpha/dt) e^{E/RT} = A \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (10)$$

令 $p = m/n$,将(10)式两边取对数得到:

$$\ln[(d\alpha/dt) e^{E/RT}] = \ln A + n \ln[\alpha^p (1-\alpha)] \quad (11)$$

式中,反应活化能 E 由 Kissinger 方法^[9]与 Ozawa 方法^[10]共同确定。采用 DSC 数据计算 $\ln[(d\alpha/dt) e^{E/RT}]$ 与 $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$,作图进行线性回归处理可求得反应级数 n 。反应级数 m 可由 $p = m/n$ 计算,其中 p 经过计算可得到下式:

$$p = m/(1-\alpha_m) \quad (12)$$

若选择 n 级反应模型,(4)式变为:

$$\ln[(d\alpha/dt) e^{E/RT}] = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (13)$$

以 $\ln[(d\alpha/dt) e^{E/RT}]$ 对 $\ln(1-\alpha)$ 作图,线性回归处理可求得反应级数 n 与频率因子 A 。

3 结果与讨论

RTM 专用双马来酰亚胺树脂的动态固化反应 DSC 谱图如图 1 所示。

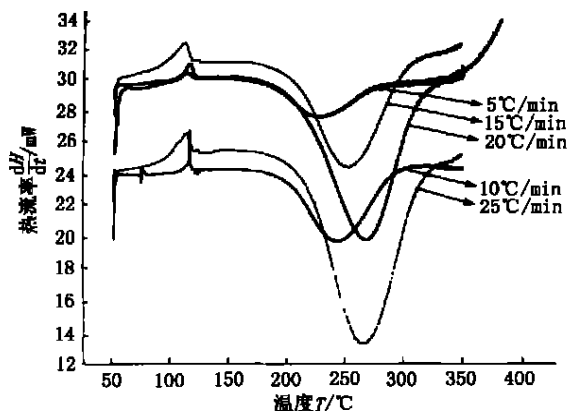


图1 RTM专用双马来酰亚胺树脂动态DSC谱图

Fig.1 DSC curing curves of BMI for RTM at different scanning rates

3.1 活化能的确定

RTM专用双马来酰亚胺树脂的动态DSC数据见表1。

表1 RTM专用双马来酰亚胺树脂的动态DSC数据

Tab.1 DSC parameters of BMI for RTM

升温速率 / min ⁻¹	T _p /K	1/T _p / 10 ⁻³	-ln(φ/T _p ²)	ln φ
5	503.774	1.986	10.833	1.609
10	519.073	1.927	10.202	2.303
15	527.786	1.895	9.829	2.708
20	537.742	1.860	9.579	2.996
25	542.287	1.844	9.373	3.219

利用DSC数据进行多元回归,采用Kissinger法、Ozawa公式联合计算活化能与频率因子。

Kissinger方程:

$$\frac{d \ln(\phi / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (14)$$

Ozawa方程:

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = -1.052 \frac{E}{R} \quad (15)$$

在Kissinger方程中作 $\ln(\phi / T_p^2) - 1/T_p$ 曲线(图2)并进行线性拟合可得到活化能 E 为 84.28 kJ/mol, 在Ozawa方程中作 $\ln \phi - 1/T_p$ 曲线(图3)得到活化能 E 为 88.45 kJ/mol, 平均值为 86.365 kJ/mol。

宇航材料工艺 2003年 第5期

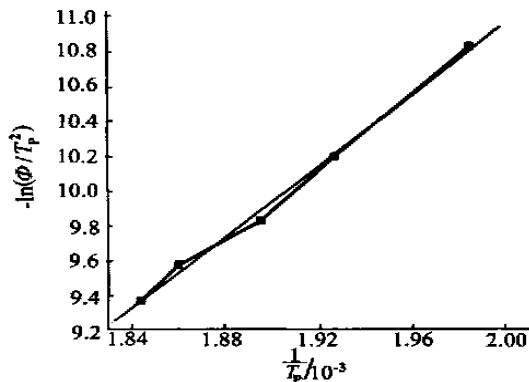


图2 -ln(φ/Tp^2) - 1/Tp 拟合曲线

Fig.2 Curves of -ln(φ/Tp^2) vs 1/Tp

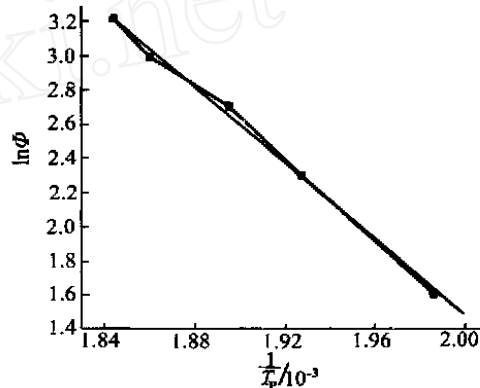


图3 ln φ - 1/Tp 拟合曲线

Fig.3 Curves of ln φ vs 1/Tp

3.2 反应级数的确定

根据Melak方法,函数 $y(\alpha)$ 正比于 $f(\alpha)$ 函数, 因此由 $y(\alpha)$ 与 α 作图可得到函数 $f(\alpha)$ 的形状, 由Melak提出的判断标准可确定固化反应动力学模型。由图4可知RTM专用双马树脂体系可用 n 级反应固化动力学模型描述, 即 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 。

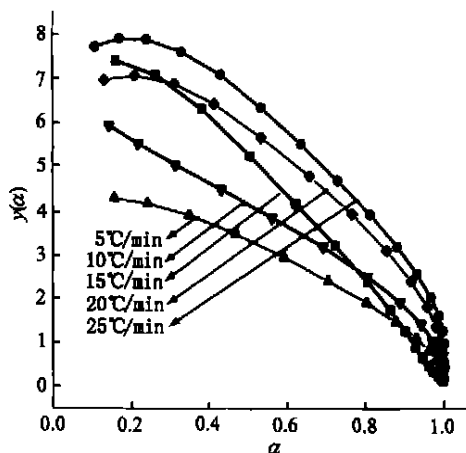


图4 y(α) - α 曲线

Fig.4 Curves of y(α) vs α

在 n 级反应固化动力学模型的基础上,根据 Melak 方法计算各动力学参数,计算值见表 2。

表 2 RIM 专用双马来酰亚胺树脂的计算参数

升温速率 / min^{-1}	p	$\ln A$	n
5	0.4607	13.4591	0.7286
10	0.5314	13.4854	0.2843
15	0.5236	17.5007	0.4516
20	0.5613	13.1217	0.3363
25	0.4948	13.2931	0.3405

$\ln A$ 和 n 的平均值分别为 14.1720 与 0.4283。综上所述,RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型可写为:

$$d/dt = 1.428 \times 10^6 \exp(-86365/RT) (1 -)^{0.4283} \quad (16)$$

为了方便数据处理,将(16)式转变为对数形式,并将实验数据代入上述建立的固化反应动力学模型中得到的拟合曲线如图 5 所示。

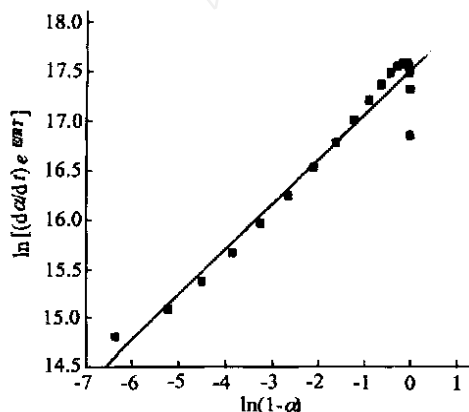


图 5 数据拟合曲线

Fig.5 Comparison of experimental data with kinetic model results

综上所述,由 Melak 方法计算的固化动力学模型拟合得较好,但在固化度小于 0.1 与大于 0.9 的情况下吻合不理想。

4 结论

(1) RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型符合 n 级反应固化动力学模型。

(2) RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型为:

$$d/dt = 1.428 \times 10^6 \exp(-86365/RT) (1 -)^{0.4283}$$

参考文献

- Fontana Q P V. Viscosity: thermal history treatment in resin transfer moulding process modeling. Composites, Part A, 1998; 29A:153 ~ 158
- 陈继荣,王井岗等. 改性双马来酰亚胺树脂的固化工艺研究. 玻璃钢/复合材料, 1998; 3(3): 7 ~ 9
- Shin D D, Hahn H T. A consistent cure kinetic model for AS4/3502 graphite/epoxy. Composites, Part A, 2000; 31: 991 ~ 999
- 阎业海,赵彤等. 复合材料树脂传递模塑工艺及适用树脂. 高分子通报, 2001; 2(6): 24 ~ 34
- Boey F Y C, Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminohydro-4-MHHPA system. Polymer, 2000; 41: 2081 ~ 2094
- Freddy Y C, Boey X L. Modeling the curing kinetics for a modified Bismaleimide resin. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000; 38: 907 ~ 913
- Godwin A A. The curing kinetics of a modified bismaleimide. Polymer International, 1993; 32(1): 87 ~ 92
- Melek J. The kinetic analysis of nonisothermal data. Thermochimica Acta, 1992; 200: 257 ~ 269
- Kissinger D E. Reaction kinetic in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, 1957; 29(11): 1702 ~ 1706
- Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. Journal of Thermal Analysis, 1970; 2: 301 ~ 324

(编辑 任涛)

(上接第 30 页)

4 Mathew D, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Bisphenol A dicyanate novolac epoxy blend: cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites. Journal of Applied Polymer Science, 1999; 74(7): 1675

5 Grenier-Loustalot, Lartigau M F, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems. European Polymer Journal, 1995; 31(11): 1139

6 Chaplin A, Hamerton I, Herman H et al. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. Polymer, 2000; 41(11): 3945

7 Harismendy I, Gomez C M, Rio M D et al. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins. Polymer International, 2000; 49(7): 735

8 陈平,程子霞,郭昕昕等. 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究. 高分子学报, 2000; (4): 472

9 秦华宇,吕玲,梁国正. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究. 机械科学与技术, 2000; 19(1): 137

10 包建文,唐邦铭,陈祥宝. 环氧树脂与氰酸酯共聚反应研究. 高分子学报, 1999; (2): 151

(编辑 李洪泉)