

# 基于 DSC 法的 RTM 工艺用 6421 双马树脂固化反应分析

郭启微<sup>1</sup> 李嘉禄<sup>1</sup> 张国利<sup>1</sup> 张明<sup>2</sup>

(1 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300160)

(2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

**文 摘** 采用 DSC 方法分析了 RTM 工艺用 6421 双马树脂的固化反应, 确定了固化度与温度和固化反应速率与时间之间的关系, 基于 Melak 方法分析了固化反应过程, 通过数据拟合法得到了  $n$  级固化模型、自催化模型及 Kamal 模型方程中的各个参数值。根据相关系数  $R^2$  确定了适合的动力学模型。结果表明, 6421 双马树脂的固化度—温度曲线呈现“S”型, 固化反应速率随升温速率的增大而增大; 树脂固化反应的表现活化能  $E_a$  为 105.611 kJ/mol, 其固化动力学模型符合 Kamal 固化模型, 模型方程对实验数据拟合结果良好。

**关键词** 树脂传递模塑, 6421 双马树脂, 固化动力学, 数据拟合

## Analysis of Curing Reaction of 6421 BMI Resin for RTM Process Based on DSC Method

Guo Qiwei<sup>1</sup> Li Jialu<sup>1</sup> Zhang Guoli<sup>1</sup> Zhang Ming<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory for Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

**Abstract** The cure reaction behavior of 6421 BMI resin was investigated by the DSC method. The relationship between the curing degree and temperature as well as curing rate and time were obtained. Based on Melak method, the curing reaction behavior was analyzed. The corresponding parameters of the  $n$ -order curing model, the autocatalytic model and the Kamal model were determined by fitting the experimental data, respectively. According to the coefficient values of  $R^2$ , a suitable curing reaction kinetic model was determined. It was found that the curves of curing degree vs temperature presented a “S” shape and the curing rate increased with the rising heating rate. The apparent activation energy  $E_a$  of curing reactions is 105.611 kJ/mol, while the curing reaction conformed to the Kamal reaction kinetic model. The Kamal model is in a good agreement with the experimental data.

**Key words** Resin transfer molding (RTM), 6421 BMI resin, Curing kinetics, Data fitting

### 0 引言

双马来酰亚胺(BMI或双马)是以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物,经过改性的双马树脂具有良好的韧性、工艺性和力学性能,可适用于RTM工艺对树脂低黏度的要求,制造高纤维体积分数的制件。同时,改性双马树脂还兼具了双马树脂原有的耐高温、耐湿热和线胀系数小等优点,在湿热环境下能够保持良好的力学性能,工作温度一般在150~250℃,因此广泛用作航空航天的高性能耐高温树脂基体,制造军机、民机或宇航器件的承力构件,如机翼蒙皮、尾翼、垂尾、飞机机身和骨架等<sup>[1-4]</sup>。6421双马树脂是一种适用于RTM工艺的BMI树脂,目前对该

树脂的研究大多数集中于树脂的化学流变性和性能评价<sup>[5-8]</sup>,对其固化反应行为的研究目前未有报道。

树脂固化动力学研究可为复合材料的成型加工与制造提供理论指导和依据,是复合材料技术的一个重要基础。热固性树脂的固化动力学研究方法有多种,如差示扫描量热法(DSC)、红外光谱学、介电谱学和介电热分析法。在各种分析方法中,DSC法最为简便,可以直接测量聚合反应释放的热量,且仅需很少量的样品(通常少于20mg),在相对较短的时间内即可得到动力学参数<sup>[9]</sup>,是研究固化反应动力学最普遍采用的方法之一,可采用等温和动态两种工作模式<sup>[10]</sup>。利用DSC法研究热固性树脂的固化动力学

收稿日期:2012-02-16;修回日期:2012-03-29

基金项目:教育部科技技术研究重点项目(211007);天津市高等学校科技发展基金计划项目(2010ZD02)

作者简介:郭启微,1981年出生,博士研究生,主要从事纺织复合材料的研究。E-mail:guoqiwei2006@126.com

已在文献[11-14]有过报道。

本文采用动态 DSC 扫描法,对 6421 双马树脂的固化反应进行了分析,得到了反应活化能,确定了固化度与温度和时间之间的关系,通过数学模型的拟合确定了相关的动力学参数,建立了树脂固化反应动力学模型,以期 6421 双马树脂采用 RTM 工艺制备复合材料的应用提供必要的理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料

6421 双马树脂,北京航空材料研究院。

### 1.2 测试

DSC 测试采用德国 NETZSCH 公司的 DSC 200F3 差示扫描量热分析仪,高纯氮气保护,树脂置于标准铝坩埚内,用量在 10 mg 以内。温度范围设定室温到 400℃,升温速率为 5、10、15、20℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 6421 双马树脂 DSC 测试分析

采用 DSC 曲线进行树脂固化反应动力学分析时,需要假设固化过程中产生的热量与固化反应程度成正比,固化反应速率与热流速率成正比,即:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H} \quad (2)$$

式中, $\alpha$  为固化度, $\Delta H_t$  为  $t$  时刻的反应热, $\Delta H$  为整个固化反应的总反应热, $d\alpha/dt$  为固化反应速率, $dH/dt$  为热流速率。

6421 双马树脂的动态固化反应 DSC 曲线如图 1 所示。

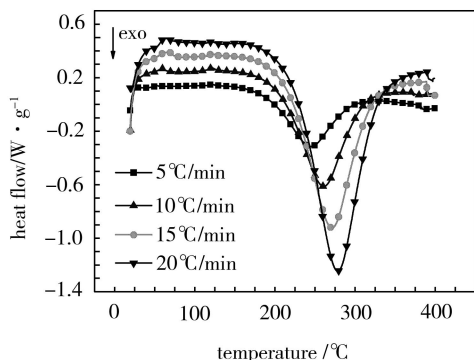


图 1 不同升温速率下动态 DSC 曲线

Fig. 1 Dynamic DSC curves at different heating rates

对 DSC 曲线进行分析,可以得到在各个升温速率下 6421 双马树脂的固化特征温度及相应的反应热,其结果列于表 1。由图 1 可知,随着升温速率的升高,峰始温度  $T_i$ 、峰顶温度  $T_p$  和峰终温度  $T_f$  均相应升高,固化反应热  $\Delta H$  随着升温速率的升高而增

大。

表 1 不同升温速率下的固化反应特征温度

Tab. 1 Cure reaction characteristic temperature under various heating rates

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
5	190.8	245.4	292.1	310
10	205.3	261.0	308.0	312.9
15	215.2	271.3	319.3	325.7
20	225.9	279.0	326.3	328.8

采用  $T-\beta$  外推法可求得升温速率为零时的相应温度,如图 2 所示,起始交联反应温度为:凝胶温度  $T_{\text{gel}} = 125^\circ\text{C}$ ,固化温度  $T_{\text{cure}} = 170^\circ\text{C}$  和后处理温度  $T_{\text{treat}} = 200^\circ\text{C}$ ,以此作为制定树脂固化工艺的依据,最佳交联固化温度介于  $125 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

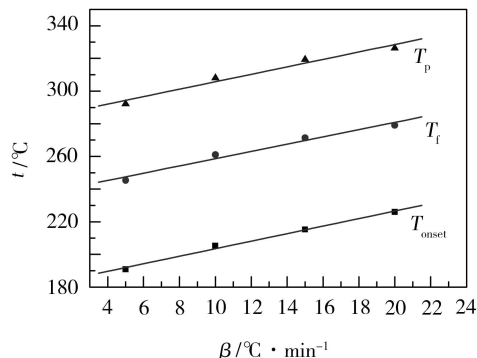


图 2 DSC 特征峰温度—升温速率曲线

Fig. 2 Curves of feature temperature vs heating rates

### 2.2 反应活化能与指前因子的确定

在固化反应动力学参数的研究中,动力学三因子  $E_\alpha$ 、 $A$  和  $f(\alpha)$  是通过不同的动力学方程分步得到的。一般可通过 Kissinger 和 Ozawa 方程求得  $E_\alpha$  和  $A$ ,其中反应活化能  $A$  是衡量固化反应活性大小的重要参数,反映了树脂体系固化反应的难易程度。

采用 Kissinger 法和 Ozawa 法联合计算 6421 双马树脂的反应活化能和指前因子。

Kissinger 方程:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln \frac{A \cdot R}{E_\alpha} - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (3)$$

将  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图,可得直线斜率  $-\frac{E_\alpha}{R}$ ,直线截

距  $\ln \frac{AR}{E_\alpha}$ ,进而求得  $E_\alpha$  和  $A$ 。

Ozawa 方程:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -1.052 \frac{E_\alpha}{R} \quad (4)$$

式中, $\beta$  为升温速率, $T_p$  为动态 DSC 曲线上的峰顶温度, $E_\alpha$  为反应活化能, $R$  为理想气体常数, $A$  为指前因子。

将  $\ln \beta$  对  $1/T_p$  作图,可得直线斜率  $-1.052 \frac{E_\alpha}{R}$

和直线截距,进而求得  $E_\alpha$  和  $A$ 。

对表 1 中的峰顶温度和升温速率进行相关计算可得到表 2 中的相关数据。

表 2 6421 双马树脂动态 DSC 基础数据

Tab. 2 Basic DSC data of 6421 BMI resin

$\beta$ /°C·min <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	$1/T_p$ /10 <sup>3</sup> °C <sup>-1</sup>	$\ln(\beta/T_p^2)$ /(min·°C) <sup>-1</sup>	$\ln \beta$ /(°C·min) <sup>-1</sup>
5	245.4	4.075	-9.396	1.609
10	261.0	3.831	-8.826	2.303
15	271.3	3.686	-8.498	2.708
20	279.0	3.584	-8.267	2.996

绘制  $\ln(\beta/T_p^2) - (1/T_p)$  曲线和  $\ln\beta - (1/T_p)$  曲线并进行线性拟合,线性回归结果分别如图 3、图 4 所示。由相关的斜率和截距公式可以求得相应的  $E$  和  $\ln A$ , 计算结果见表 3。

由表 3 可知,两种方法计算所得的表观活化能基本相同,6421 双马树脂固化的表观活化能取其平均值,  $E_\alpha = 105.611$  kJ/mol。由于  $E_\alpha$  值的大小反映了树脂固化反应的难易程度,6421 双马树脂的表观活化能比较高,说明了该树脂属于耐高温树脂,只有获得大于表观活化能的能量反应才能进行。

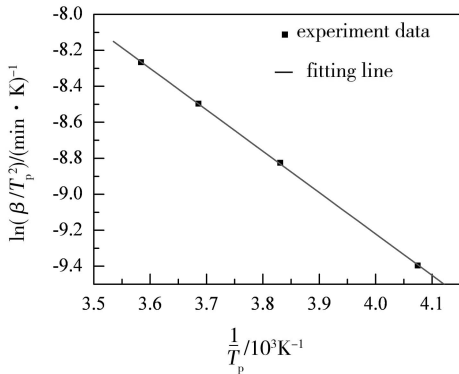


图 3  $\ln(\beta/T_p^2) - (1/T_p)$  曲线

Fig. 3 Curves of  $\ln(\beta/T_p^2)$  vs  $(1/T_p)$

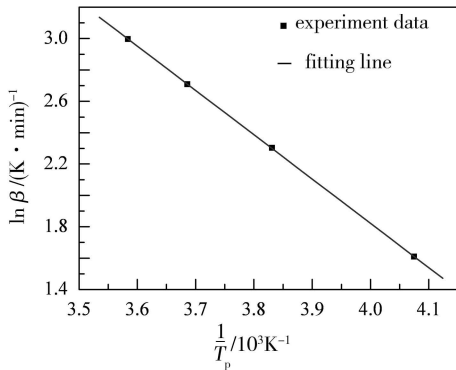


图 4  $\ln\beta - (1/T_p)$  曲线

Fig. 4 Curves of  $\ln\beta$  vs  $(1/T_p)$

表 3 动态 DSC 数据处理结果

Tab. 3 Result of dynamic DSC data

model	$E_\alpha$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\ln A$
Kissinger	103.563	20.412
Ozawa	107.658	21.294

## 2.3 升温速率对 6421 双马树脂固化行为的影响

通过对图 1 的 DSC 曲线进行积分处理,可得到固化度—温度 ( $\alpha-T$ ) 曲线,如图 5 所示;然后通过图 5 的曲线进行微分处理就可以得到固化反应速率—时间 ( $d\alpha/dt-t$ ) 曲线,如图 6 所示。

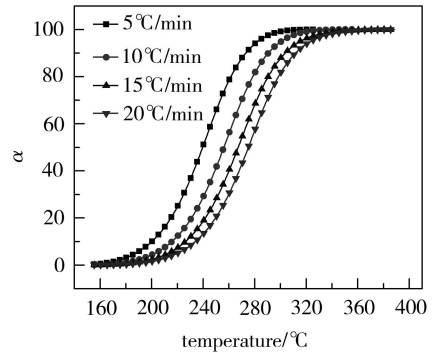


图 5 不同升温速率下固化度—温度曲线

Fig. 5 Curves of curing degree vs temperature at different heating rates

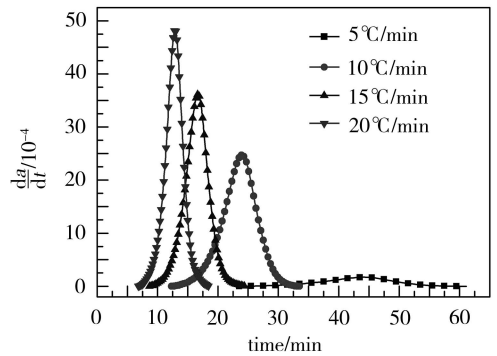


图 6 不同升温速率下固化反应速率—时间曲线

Fig. 6 Curves of curing rate vs time at different heating rates

由图 5 可知,6421 双马树脂的固化反应起始温度  $T_0$  随升温速率增加而增大,  $\alpha-T$  曲线向高温方向漂移。在固化反应初期,树脂的固化度随温度升高而缓慢增加;在固化反应中期,固化度随温度急剧增加;在固化反应后期,树脂的固化度随温度的变化逐渐变缓,呈现“S”形,具有自催化反应的特点,即反应有诱导期,反应经历一定时间后,速率达到最大值。

由图 6 所示的不同升温速率条件下  $d\alpha/dt-t$  曲线可知,升温速率越快,曲线的峰形越尖锐,且固化反应所需的时间范围越窄,而升温速率越慢,峰形越平缓,固化反应所需的时间范围越宽。树脂的固化反应速率随升温速率的增大而增大,且固化反应速率最大值显著升高。随着升温速率的增大,固化反应起始时间  $t_0$  明显提前,整个固化反应所需的时间明显缩短,树脂的固化反应从起始点到达固化反应速率最大值所需时间也随之缩短。

## 2.4 树脂固化动力学模型的建立

固化反应动力学模型可采用基于 DSC 测试的 Melak 方法确定,此方法主要是基于动态固化数据。根据 Arrhenius 关系方程,6421 双马树脂的固化反应速率方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) e^{\frac{-E_{\alpha}}{RT}} \quad (5)$$

式中,  $f(\alpha)$  为待定函数,即所要确定的动力学模型。

将式(5)转化为:

$$\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_{\alpha}}{RT}} = Af(\alpha) \quad (6)$$

定义函数  $y(\alpha)$  为:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_{\alpha}}{RT}} \quad (7)$$

则  $y(\alpha)$  正比于  $f(\alpha)$ ,从而可以根据  $y(\alpha) - \alpha$  关系曲线求得待定函数  $f(\alpha)$ 。

将由 Kissinger 法和 Ozawa 法求得的平均活化能 105.611 kJ/mol 和图 6 中的  $d\alpha/dt-t$  曲线数据代入式(7),得到不同升温速率下的  $y(\alpha) - \alpha$  关系曲线见图 7。热固性树脂根据其固化机制的不同,固化动力学模型分为  $n$  级固化模型、自催化模型及 Kamal 模型。通常, $n$  级固化模型、自催化模型及 Kamal 模型可分别表示为式(8)、(9)和(10)。

$$F(n) : \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (8)$$

$$F(A) : \frac{d\alpha}{dt} = k_0 \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

$$F(K) : \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad (10)$$

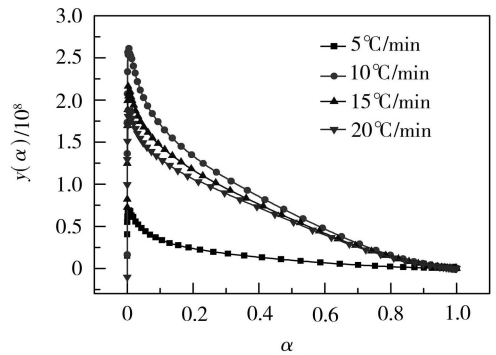
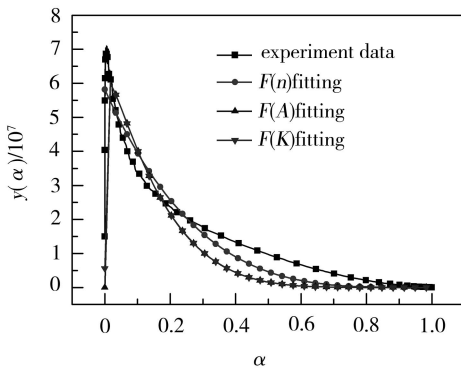


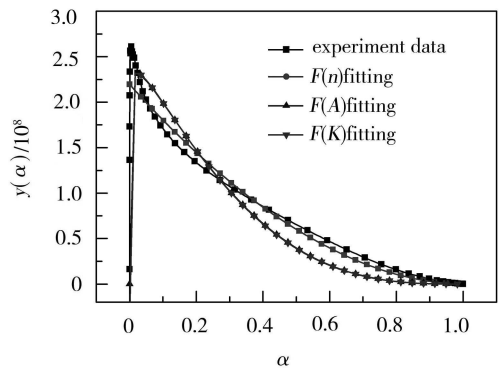
图 7  $y(\alpha) - \alpha$  曲线

Fig. 7 Curves of  $y(\alpha)$  vs  $\alpha$

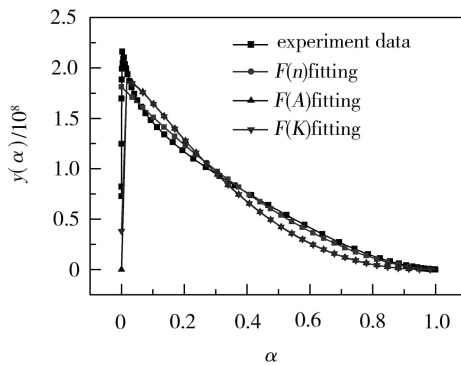
基于  $n$  级固化模型  $F(n)$ 、自催化模型  $F(A)$  和 Kamal 模型  $F(K)$ ,利用 OriginPro7.5 数据分析软件的非线性最小平方分析模块,对图 7 中的 6421 双马树脂在不同升温速率下  $y(\alpha) - \alpha$  曲线的实验数据进行拟合,得到的拟合结果如图 8 所示,经非线性最小平方拟合得到的相关模型中的参数值如表 4 所示。



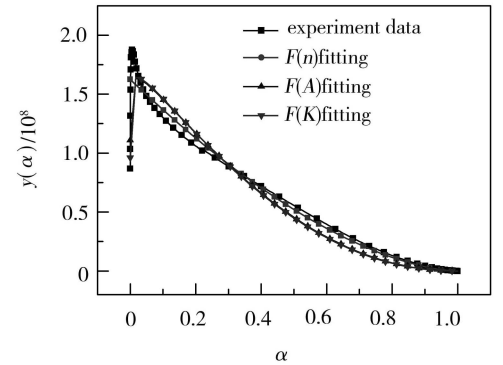
(a) 升温速率 5°C/min



(b) 升温速率 10°C/min



(c) 升温速率 15°C/min



(d) 升温速率 20°C/min

图 8 各个升温速率下  $y(\alpha) - \alpha$  的模型拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of  $y(\alpha)$  vs  $\alpha$  at each heating rate

由图 8 的拟合曲线及表 4 的数据可以看出, $n$  级固化模型  $F(n)$  在各个升温速率下对实验数据拟合

的精度都低于自催化模型  $F(A)$  和 Kamal 模型  $F(K)$ 。虽然在各图中出现了自催化模型  $F(A)$  和 Kamal 模型  $F(K)$  对实验数据拟合曲线重合的现象,但 Kamal 模型  $F(K)$  的  $R^2$  值比自催化模型  $F(A)$  的略

大,这说明虽然自催化模型  $F(A)$  对实验数据拟合得很好,Kamal 模型  $F(K)$  对实验数据进行的拟合更接近实际曲线。

表 4 6421 双马树脂经不同模型拟合所得的动力学参数

Tab. 4 Kinetic parameters of 6421 BMI resin using different model fitting methods

$\beta$ / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	model	$k$	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$m$	$n$	$R^2$
5	$F(n)$	58197117.0750	-	-	-	-	3.6558	0.9214
	$F(A)$	-	84294228.2484	-	-	0.0596	5.6741	0.9491
	$F(K)$	-	-	5608097.2064	78701897.3393	0.0648	5.6642	0.9493
10	$F(n)$	219537269.2561	-	-	-	-	1.8700	0.9029
	$F(A)$	-	311427716.3249	-	-	0.0606	2.9176	0.9469
	$F(K)$	-	-	-36304609.0491	348287007.7235	0.0534	2.9346	0.9474
15	$F(n)$	181223864.5671	-	-	-	-	1.7076	0.9385
	$F(A)$	-	237879554.6785	-	-	0.0496	2.3876	0.9592
	$F(K)$	-	-	38090657.9548	199588564.4807	0.0608	2.3772	0.9599
20	$F(n)$	162495897.8652	-	-	-	-	1.6364	0.9588
	$F(A)$	-	198181424.2356	-	-	0.0386	2.0803	0.9695
	$F(K)$	-	-	1875017353.406	2073707425.9530	0.0034	2.1060	0.9709

### 3 结论

(1)通过 DSC 图谱特征峰温度得到的 6421 双马树脂  $T_{\text{gel}}$ 、 $T_{\text{cure}}$  和  $T_{\text{treat}}$  分别为 125、170 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2)6421 双马树脂固化的表观活化能  $E_{\alpha}$  为 105.611 kJ/mol。

(3)固化度—温度曲线呈现“S”型,反应具有诱导期,固化反应速率随升温速率的增大而增大。

(4)树脂固化反应动力学模型符合 Kamal 模型。

#### 参考文献

[1] 王汝敏, 蓝立文. 先进复合材料用热固性树脂基体的发展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(1): 36-38

[2] 陈平, 毛桂洁, 张岩, 等. 改性双马来酰亚胺共聚树脂体系及其复合材料性能的研究[J]. 复合材料学报, 1998, 15(2): 69-74

[3] 孟庆辉, 顾媛娟, 梁国正, 等. 先进复合材料用新型 RTM 树脂基体的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(21): 1-4

[4] Yuan Li, Gu Aijuan, Liang, Guozheng, et al. Microcapsule-modified bismaleimide (BMI) resins [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2107-2113

[5] 李艳亮, 唐邦铭, 益小苏. RTM 用 6421 BMI 树脂性能对时间的依赖性研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10): 66-68

[6] 许亚洪, 程群峰, 益小苏. 高性能 RTM 双马树脂体系的研究[C]//全国首届青年复合材料学术交流会, 北京, 2007:78-85

[7] 许亚洪, 秦明, 李小刚, 等. 6421 双马来酰亚胺树脂

的反应流变性及树脂传递模塑成型工艺研究[J]. 材料工程, 2002(12): 35,39-40

[8] 石凤, 段跃新, 梁志勇, 等. RTM 专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 56-62

[9] Yoo M J, Kim M J, Park S H, et al. Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(5): 1158-1162

[10] Um M K, Daniel I M, Hwang B S. A study of cure kinetics by the use of dynamic differential scanning calorimetry[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(1): 29-40

[11] Montserrat S, Flaqué C, Calafell M, et al. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system [J]. Thermochimica Acta., 1995, 269/270(0): 213-229

[12] Roşu D, Mustăţă F, Ca Şcaval C N. Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry [J]. Thermochimica Acta., 2001, 370(1/2): 105-110

[13] Sourour S, Kamal M R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics [J]. Thermochimica Acta., 1976, 14(1/2): 41-59

[14] Thomas R, Durix S, Sinturel, C, et al. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin-effects of a liquid rubber inclusion [J]. Polymer, 2007, 48(6): 1695-1710

(编辑 李洪泉)