

玻璃纤维对 CYD-128/GA-327 体系固化特性的影响

代晓青¹ 肖加余² 卢红标¹ 邱艳宇¹ 甄树新¹

(1 解放军理工大学爆炸冲击防灾减灾国家重点实验室,南京 210007)

(2 国防科技大学材料科学与工程系,长沙 410073)

文 摘 研究了 CYD-128/GA-327 环氧树脂体系在纯树脂和有玻璃纤维存在下的固化特性。结果表明:玻璃纤维加入后使复合材料体系的表现活化能、指前因子、反应级数和反应速率常数有小幅增加;固化放热峰面积和反应热明显下降,且下降幅度随纤维质量含量的增加而增大。纤维的加入,使得复合材料体系在相同升温速率下的最大固化反应速率降低,固化起始温度提前,达到最大固化反应速率的时间延长,固化反应完成所需的时间变长。在 170℃ 以前,纤维的加入对树脂体系的固化反应具有催化作用,170℃ 以后,纤维的加入对树脂体系的固化反应具有缓聚作用。

关键词 玻璃纤维,复合材料体系,固化动力学,催化作用,缓聚作用

Influence of Glass Fibre on Curing Characteristics of CYD-128/GA-327 System

Dai Xiaoqing¹ Xiao Jiayu² Lu Hongbiao¹ Qiu Yanyu¹ Zhen Shuxin¹

(1 State Key Laboratory for Explosion & Impact and Disaster Prevention & Mitigation, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007)

(2 Department of Materials Science and Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract The curing characteristic of the CYD-128(epoxy resin) and GA-327(curing agent) system with or without glass fibre was investigated. The results indicated that the apparent activation energy, pre-exponential factor, reaction order, and reaction rate constant of composites system enlarged in a small scale after the glass fiber was added. The exotherm area and the reaction heat decreased markedly, and the falling range increased with the increasing fiber weight content. Under the same heating rate, the maximal cure reaction rate of the composites system decreased, and the cure start temperature decreased, and the time for achieving the maximal cure reaction rate was retarded, so the cure reaction time increased. Under 170℃, the catalytic action of glass fiber reacted on the resin system. However, over 170℃, delayed action of glass fiber reacted on the resin system.

Key words Glass fiber, Composites system, Curing kinetics, Catalytic action, Delayed action

0 引言

在 RTM 成型工艺中,固化反应伴随反应性树脂在纤维预成型体孔隙中流动浸渍和充模的全程。纤维的存在,不仅影响树脂的充模过程和固化反应热的传导,还可能存在纤维与树脂间的界面反应。在树脂基复合材料的固化过程中,大量纤维的存在会对树脂的固化产生影响^[1-2]。研究表明^[3-9],增强材料本身及界面对树脂基体的固化行为有明显的影 响。因此,研究玻璃纤维增强体对树脂的固化反应的影响规律,有利于玻璃纤维增强聚合物基复合材料体系的固化工艺制度的建立和优化,从而制备出高性能的树脂基

复合材料^[10]。本文主要研究了玻璃纤维对环氧树脂 CYD-128 体系固化特性的影响。

1 实验

1.1 原料

CYD-128 环氧树脂,工业品,中国石化巴陵石化分公司;GA-327(DDM 改性芳胺),工业品,江苏宜兴市江南药用化工厂。无碱无捻玻璃粗纱,规格 EC13-2 400 Tex,线密度 2.535 g/m,安徽省旌德县华宝玻纤有限责任公司。

1.2 主要仪器设备

采用德国 NETZSCH 公司产 DSC 200 F3 型差示

收稿日期:2012-11-15;修回日期:2012-12-31

基金项目:侵彻冲击爆炸效应及防护研究(51021001)

作者简介:代晓青,1980 年出生,博士,主要从事树脂基复合材料的研究。E-mail:dxq38@sohu.com

扫描量热仪对样品的放热情况进行动态 DSC 监测, 用量为 10 mg。N₂ 保护, 流量为 40 mL/min, 高纯钢校正。

1.3 样品制备

1.3.1 纯树脂体系 DSC 测试样品

将 CYD-128 和 GA-327 固化剂以 100/45 的质量配比搅拌均匀, 制成胶液, 抽真空脱泡制成 DSC 测试样品。

1.3.2 复合材料体系 DSC 测试样品

(1) 胶液配制: CYD-128 和 GA-327 按 100/45

的质量配比制成胶液, 搅拌均匀, 抽真空脱泡待用。

(2) 纤维预处理: 烘箱中 100℃/3 h, 除去预制体吸收的水分。

(3) 预浸料制备: 截取一定长度干燥的纤维束, 使其在配制好的胶液中浸渍 10 min, 然后使丝束穿过 $\Phi=3$ mm 金属孔, 使所得试样的纤维体积分数近似一致, 制备过程如图 1 所示, 得到玻璃纤维/环氧树脂预浸料待用。

(4) DSC 测试: 将预浸料剪成 1 mm 左右小段, 放入坩锅中做 DSC 测试。

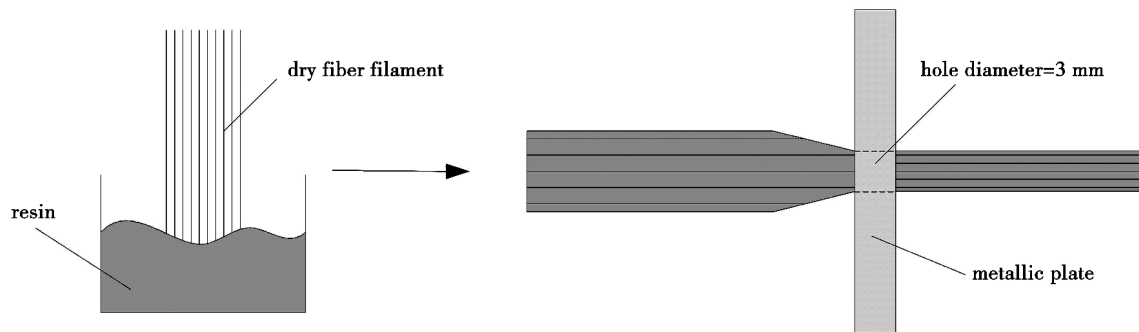
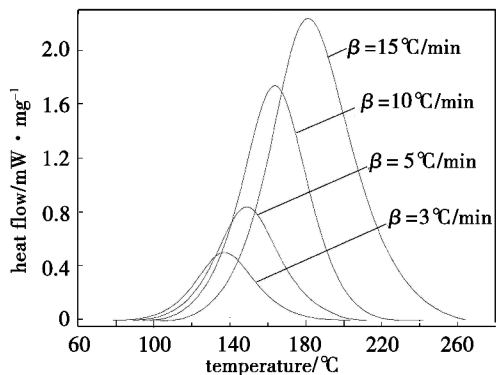


图 1 DSC 测试用单向预浸料的制备

Fig. 1 Preparation of the preimpregnated tow used for DSC test

1.4 测试

采用动态 DSC 法研究 CYD-128/GA-327 树脂体系 (I 体系) 和 CYD-128/GA-327/G_f (36.6 vol%) 复合材料体系 (II 体系) 的固化过程。



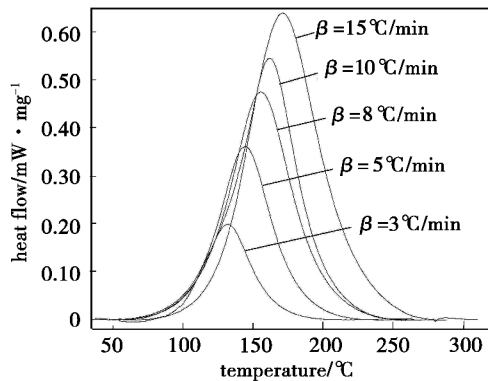
(a) I 体系

2 结果与讨论

2.1 纤维对树脂体系动态 DSC 特性的影响

2.1.1 二体系的动态固化动力学参数

图 2 为两体系在不同升温速率时的 DSC 曲线。



(b) II 体系

图 2 I 和 II 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 2 Dynamic DSC curves of I and II systems at different heating rates

由图 2 可知, 两体系的最大放热温度随 β 的增大而升高; β 越大, 峰形越尖锐。

对二体系的动态 DSC 曲线进行峰的综合分析, 可以看出: 一方面, 随着 β 的增大, 两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 T_0 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 也随升温速率 β 的增大而增大; 另一方面, 纤维的加入, 使 II 体系的固化放热温区 ($T_0 \sim T_f$) 变宽, 反应热明显减少, T_0 和 T_p 都有不同程度的降低, 而 T_f 升高。

根据 Kissinger 公式:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E_a} \quad (1)$$

对两体系的 DSC 数据进行了线性回归, 计算出二体系固化反应的活化能 E_a 和指前因子 A 。图 3 给出了两体系的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线。

由图 3 可以看出, I 和 II 两体系的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 呈很好的线性关系。根据式 (1), 可分别计算得两体系的 E_a 和 A 。表 1 是二体系的 Kissinger 方程分析结果。

由表 1 可知, 与 I 体系的 E_a 和 A 相比, 玻璃纤维

的加入,使得 II 体系的 E_a 和 A 略有增大。

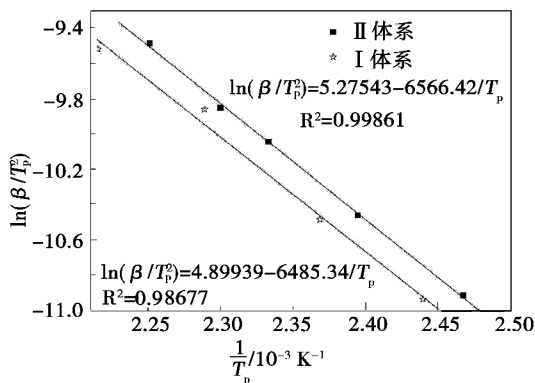


图3 I 和 II 体系的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

Fig.3 Relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ of I and II systems

表1 I 和 II 体系的 Kissinger 方程分析结果

Tab.1 Results of I and II systems analyzed by

Kissinger method

体系	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln \frac{AR}{E_a} / (K \cdot s)^{-1}$	$A/10^5 s^{-1}$
I	53.92	4.89939	8.70
II	54.60	5.27543	12.8

当 $\frac{E_a}{nR} \gg 2T_p$ 时, 固化反应级数 n 由 Crane 方程求得。

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} \approx -\frac{E_a}{nR} \quad (2)$$

图4给出了 I、II 两体系的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系的实验值和拟合曲线。两体系的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 均呈很好的线性关系。根据 Crane 方程, 结合 Kissinger 方程中的 $-E_a/R$, 可求得 I、II 两体系反应级数 n 。表2是两体系的 Crane 方程分析结果。

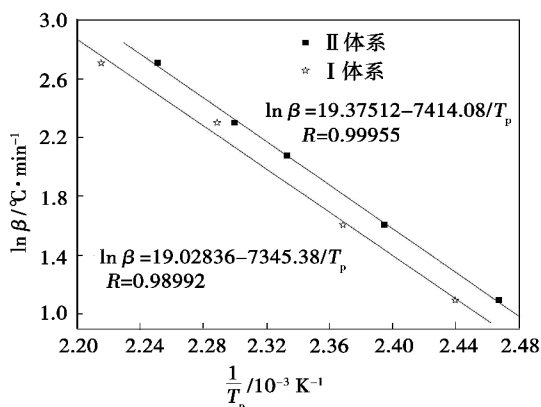


图4 I 和 II 体系的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

Fig.4 Relationship between $\ln\beta$ and $1/T_p$ of I and II systems

表2 I 和 II 体系的 Crane 方程分析结果

Tab.2 Results of I and II systems analyzed by crane method

体系	$\frac{-E_a}{nR}/K$	$\frac{-E_a}{R}/K$	n
I	-7345.38	-6485.34	0.883
II	-7414.08	-6566.42	0.886

由表2可知, 两体系的 n 均小于1, 说明二体系的固化反应均为复杂反应。玻璃纤维加入后, II 体系

的 n 较 I 体系的 n 略有增大, 说明纤维的加入对树脂体系的反应历程影响不大。玻璃纤维的加入, 引起 II 体系的 E_a 和 A 的增大, 说明玻璃纤维的加入对树脂体系的固化反应有阻碍作用。

将上述所得的 E_a 、 A 和 n 值分别代入非等温条件下普适动力学方程中, 进而推导出 I 体系的固化动力学方程: $\frac{d\alpha}{dt} = 8.70 \times 10^5 \exp\left(-\frac{6485.34}{T}\right) (1-\alpha)^{0.883}$ (3)

II 体系的固化反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.28 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6566.42}{T}\right) (1-\alpha)^{0.886} \quad (4)$$

2.1.2 升温速率对固化度—时间关系的影响

将不同 β 下的动态 DSC 曲线进行部分面积积分处理, 处理过程如图5所示。

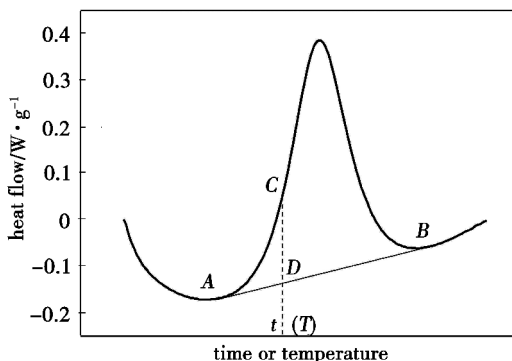


图5 动态 DSC 曲线部分面积积分处理过程

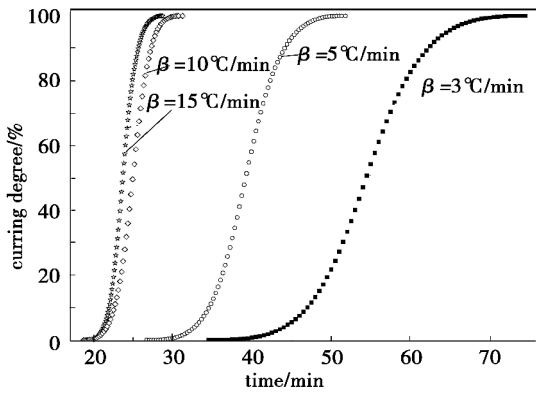
Fig.5 Partial area integral process of dynamic DSC curve

在 DSC 曲线的两个最低点附近作一条直线与 DSC 曲线相切, 切点分别为 A、B 两点, 则 DSC 曲线与线段 AB 所围成的面积即为该升温速率下树脂体系固化反应放出的总热量 Q_R 。在线段 AB 之间任取一点 D, 过 D 点作平行于纵坐标轴的直线与 DSC 曲线相交于 C 点, 则多边形 ACD 的面积即为 t 时刻 (或是温度 T) 时, 树脂体系固化反应放出的热量 Q_t , 则 Q_t 与 Q_R 之比为该树脂体系在 t 时刻 (或是温度 T) 时固化度 α_t , 即式(5)。

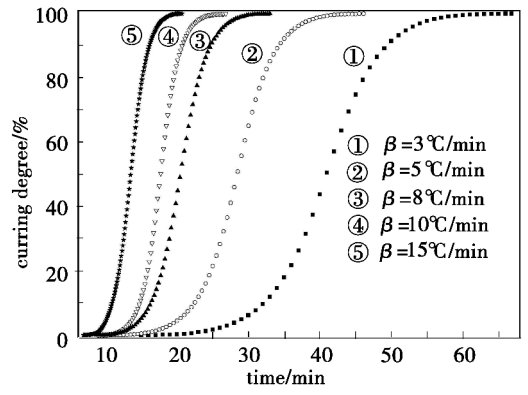
$$\alpha_t = \frac{Q_t}{Q_R} \quad (5)$$

依据图5所示的处理过程, 得到了 I、II 两体系在不同 β 下固化度随时间 ($\alpha-t$) 的变化关系, 见图6, 可知, 两体系的单根曲线呈“S”状。在反应初期, 复合材料体系 α 随 t 缓慢增加; 反应中期, α 随 t 增加而急剧增加; 在固化反应后期, 复合材料体系的 α 随 t 的延长逐渐变缓, 最后可以认为固化完全, 反应结束。但是, II 体系的固化反应起始时间 t_0 和反应终止时间 t_f 比 I 体系的明显提前。事实上, 在相同 β 下, 玻璃纤维的加入, 使 II 体系完成整个固化过程所用的时间有一定程度的延长。由表1可知, 与 I 体系的 E_a 和 A 相比, 玻璃纤维的加入, 使得 II 体系的 E_a 和 A

略有增大。



(a) I 体系



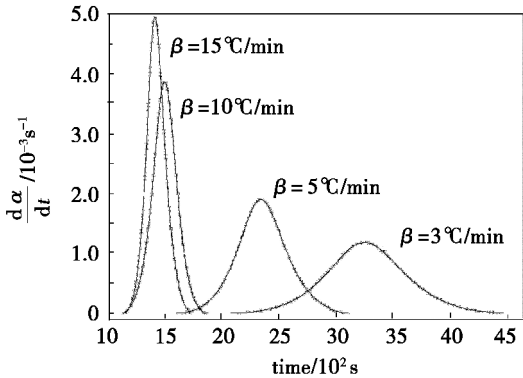
(b) II 体系

图 6 I 和 II 体系在不同升温速率下固化度-时间变化关系

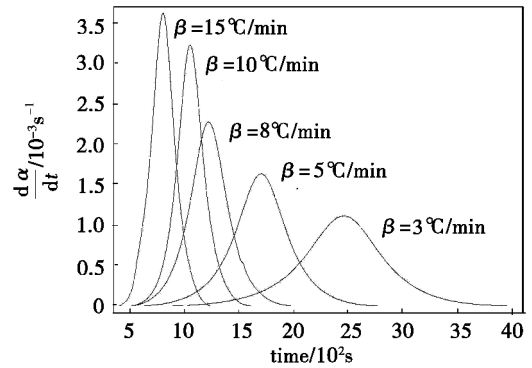
Fig. 6 Relationship between the curing degree and time for I and II systems at different heating rates

2.1.3 升温速率对固化反应速率—时间 ($\frac{d\alpha}{dt}-t$) 关系的影响

将图 6 中的 $\alpha-t$ 曲线对 t 微分, 得到 I、II 两体系在不同 β 下的固化反应速率 $d\alpha/dt$ 随时间 t 的变化关系, 如图 7 所示。



(a) I 体系



(b) II 体系

图 7 I 和 II 体系在不同升温速率下固化反应速率随时间的变化关系

Fig. 7 Curing rate versus time relation of the I and II systems at different heating rates

由图 7 可知, 随着 β 的提高, II 体系 [图 7(b)] 的最大固化反应速率明显提高, 所需固化时间明显缩短。 t_0 随着 β 的增加而提前, 并且固化反应达到最大固化反应速率的时间随着 β 的增大而减少。这与 I 体系的变化趋势基本相同。

从单条曲线来看, 在反应初期, 固化反应速率逐渐增大直到达到最大固化反应速率。随着反应的进行, 反应物消耗, 浓度降低, 体系黏度增加, 分子扩散变得困难, 因而导致固化速率逐渐变小直至近似为零, 即固化反应完全。这与 I 体系的变化趋势基本一致。但是, 与 I 体系的 $\frac{d\alpha}{dt}-t$ 曲线相比, 玻璃纤维的加入, 使得 II 体系在相同 β 下的最大固化反应速率降低, t_0 提前, 固化过程所用的时间变长。

2.2 纤维的加入对树脂体系固化反应的影响

2.2.1 对树脂体系固化放热的影响

以 $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的试验为例, 比较 I 和 II 体系的动态 DSC 曲线, 其结果见图 8。从图 8 可以看出, 与 I 体系相比, 加入玻璃纤维增强材料后, DSC 曲线的

峰值温度基本没有变化, 而峰的 T_0 降低、 T_f 略有升高且宽度略有增大。即在反应初期, 纤维的加入对体系的固化反应具有催化作用, 使固化反应更易进行; 而在反应后期, 纤维的加入对体系的固化反应具有缓聚作用。玻璃纤维的加入使复合材料体系的 E_a 和 A 均略有增大, 因而总体上纤维对环氧树脂的固化反应有一定的阻碍作用。

纤维加入后, 复合材料体系固化放热量大幅下降, 分析其原因主要是本文采用 DSC 数据处理得到的固化放热是以 J/g 为量纲的, 假定用于 DSC 测试的样品量均为 1 g, 则添加玻璃纤维后的样品中发生固化反应的仍是树脂体系, 不过此时的树脂体系的质量 m_r 小于 1 g, 其值与纤维的质量分数 M_f 相关, 即:

$$m_r = 1 \times (1 - M_f) \quad (6)$$

单位质量的 I 体系样品在其他条件不变的情况下放出的热量是恒定的, 假定为 Q_R , 由于纤维加入后参加固化反应的树脂在样品中所占的质量分数下降, 从而造成 1 g 复合材料体系放出的热量 $Q_C = 1 \times (1 - M_f) \times Q_R$ 比纯树脂体系的固化放热减少, 并且幅度随

纤维的质量分数的增加而增大。

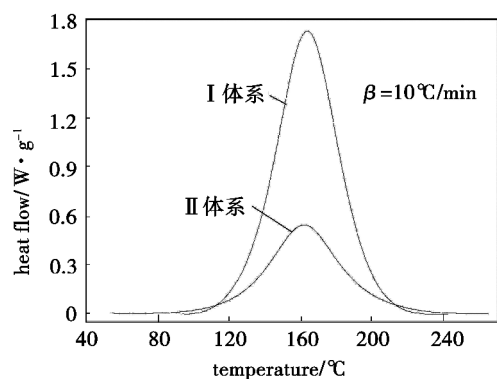


图8 两种反应体系在10°C/min下的动态DSC曲线

Fig.8 DSC curves of I and II systems at heating rate of 10°C/min

纤维分散于环氧树脂中,会阻碍聚合物分子链的运动。纤维的加入起到了物理稀释的作用,在不改变体系黏度的情况下,降低了样品中纯树脂体系的质量分数,从而使得固化反应放出的热量随着纤维的质量分数的增加而显著降低。

由于纤维加入使得复合材料体系的固化放热量大幅下降。因此,在实际工艺中,应尽量避免富树脂区域的产生。在曲率非常大或转折角较小时,容易产生富树脂区,在这些区域中由于热量累积而最先发生凝胶固化,影响树脂的流动,造成缺胶和干斑等缺陷。

2.2.2 对树脂体系固化反应的影响

图9是 $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时I体系和II体系的 $\alpha-T$ 曲线的比较。

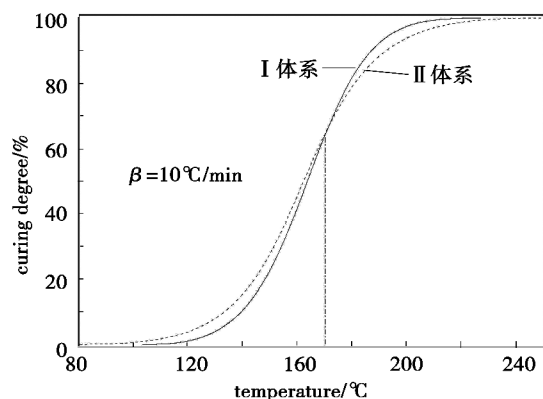


图9 10°C/min升温速率下二种反应体系的 $\alpha-T$ 曲线

Fig.9 Curves of $\alpha-T$ for I and II systems at the heating rate of 10°C/min

由图9可知,I体系中添加玻璃纤维以后,其 $\alpha-T$ 曲线变化趋势基本相似,表明纤维加入对环氧树脂固化历程影响不大。但使II体系 $\alpha-T$ 曲线与I体系的在170°C附近相交于一点。在170°C以前($\alpha<0.7$),纤维加入对复合材料体系的固化反应具有催化作用,表现在达到相同固化度时,I体系的温度高于复合材料体系的温度;在170°C以后($\alpha>0.7$),纤维的加入对复合材料体系的固化反应具有缓聚作用,表现在达到相同 α 时,I体系的温度低于复合材料体系的温度。因此,应

该根据纤维加入后的复合材料的DSC曲线和固化动力学参数制定其固化工艺制度。

3 结论

(1)玻璃纤维加入后,使得CYD-128/GA-327/ G_f 体系的 E_a 、 A 、 n 和 $\frac{d\alpha}{dt}$ 增大,但增加的幅度不大;固化放热峰面积和反应热明显下降,且幅度随纤维的质量分数的增加而增大。纤维的加入,使得复合材料体系在相同 β 下的最大固化反应速率降低, t_0 提前,达到最大固化反应速率的时间延长,固化完成所需的时间变长,即固化反应变缓。

(2)采用10°C/min的升温速率时,在170°C以前($\alpha<0.7$),纤维的加入对树脂体系的固化反应具有催化作用,表现在达到相同固化度时,复合材料体系的温度低于CYD-128/GA-327体系的;在170°C以后($\alpha>0.7$),纤维的加入对树脂体系的固化反应具有缓聚作用,表现在达相同固化度时,复合材料体系的温度高于CYD-128/GA-327体系的。

(3)应根据纤维加入后的复合材料体系的DSC曲线和固化动力学参数制定其固化工艺制度。

参考文献

- [1] Marieta C, Schulz E, Irusta L. Evaluation of fiber surface treatment and toughening of thermoset matrix on the interfacial behaviour of carbon fiber-reinforced cyanate matrix composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(14):2189-2197
- [2] Zhang Z Q, Liu Y W, Huang Y D, et al. The effect of carbon-fiber surface properties on the electron-beam curing of epoxy-resin composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(3): 331-337
- [3] Cedeño A J, Vázquez-Torres H. Kinetic study of the effect of poly(phenyl sulfone) on the curing of an epoxy/amine resin by conventional and by temperature-modulated differential scanning calorimetry [J]. Polymer International, 2005, 54(8):1141-1152
- [4] Mijovic J, Wang H T. Cure kinetics of neat and graphite-fiber-reinforced epoxy formulations [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37(9): 2661-2673
- [5] Garton A, Stevenson W T K. Crosslinking of epoxy resins at interfaces. IV. Anhydride-cured resins at carbon and graphite surfaces [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26(2): 541-557
- [6] Karbhari V M, Kabalnova L. Effect of sizing and loading levels on the cure kinetics of carbon fiber vinyl ester composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2001, 20(2): 90-104
- [7] 谢鸿峰, 刘炳华, 孙清, 等. 气相生长碳纤维对环氧树脂固化反应的影响及其复合物固化动力学研究 [J]. 高分子学报, 2005(6): 891-894
- [8] 卢晓春, 信春玲, 杨小平, 等. 碳纤维表面对苯并噁嗪树脂固化动力学的影响 [J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(4): 48-51
- [9] 石海洋, 李鹏, 薛忠民, 等. GE/VE复合材料的等温固化动力学模型 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 113-116
- [10] 石海洋. 乙烯基酯树脂基复合材料固化动力学及其RTM工艺缺陷研究 [D]. 北京化工大学, 2006

(编辑 吴坚)