

文章编号: 1001- 2486(2007) 03- 0022- 05

RFI 用环氧树脂固化工艺研究*

代晓青, 曾竟成, 刘 钧, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用动态差示扫描量热(DSC)法,研究了 E-44/E-21 混合环氧树脂与 GA-327(DDM 改性芳胺)的固化过程,研究了升温速率对固化体系 DSC 曲线的影响,确定了该固化体系的反应动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = 2.27 \times 10^4 \exp(-\frac{4764.65}{T})(1-\alpha)^{0.861}$;采用最佳固化温度外推法得到 E-44/E-21(6:4)/GA-327 体系的最佳固化制度为 100℃/30min+120℃/30min。按该固化制度制备的浇铸体的固化度达 95.7%,拉伸强度和弯曲强度分别为 62.71MPa 和 97.92MPa。

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

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Study on the Curing Reaction of Epoxy Resin for RFI Process

DAI Xiao-qing, ZENG Jing-cheng, LIU Jun, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The dynamic scanning calorimetry (DSC) method was used to determine the reaction kinetic parameters of a hybrid resin of E-44/E-21(6:4) with GA-327 as curing agent. Effects of rate of temperature increasing on the characteristics of DSC curves were investigated. Results suggest that the reaction of the hybrid epoxy resin with GA-327 can be described by the equation of $\frac{d\alpha}{dt} = 2.27 \times 10^4 \exp(-\frac{4764.65}{T})(1-\alpha)^{0.861}$, and the curing procedure is then determined as 100℃ for 30min, and then 120℃ for 30min. The degree of curing reaction of the casting bodies of the hybrid epoxy resin reaches 95.7%, and tensile strength and flexure strength of the casting body are 62.71MPa and 97.92MPa, respectively.

Key words: RFI; DSC; epoxy resin; curing kinetics

树脂膜熔渗(resin film infusion, RFI)工艺起源于 20 世纪 40 年代开发出的“MACRO”法,属于复合材料的液体成型工艺技术^[1]。RFI 工艺^[2]是将树脂预先制成树脂膜或稠状树脂块,将前述树脂膜或块安放在模具底部,上层覆以纤维增强材料预制体,依据真空成型工艺要点将模腔封装,随着温度的升高,在一定的压力下,树脂熔融并由下向上爬升(流动),浸渍并填满整个预制体空间,最后按照固化工艺固化成型。RFI 工艺以其低成本,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^[3-4]。

在树脂固化的过程中,树脂分子在固化剂或促进剂的作用下经历了分子链的线性增长、支化和交联等过程,最终形成三维网络结构。树脂的交联程度和固化效果直接决定着复合材料的性能,因此,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。

* 收稿日期:2006-11-14

基金项目:国家“863”基金资助项目(2003AA333120)

作者简介:代晓青(1980—),女,博士生。

1 实验部分

1.1 主要原材料

实验所用主要原材料如表 1 所示。

表 1 主要实验原材料

Tab. 1 Raw materials used in the test

原料名称	规格	状态	生产厂家
E-44 环氧树脂	工业品	淡黄色黏稠液体	岳阳石油化工总厂 环氧树脂厂
E-21 环氧树脂	工业品	淡黄色固体	岳阳石油化工总厂 环氧树脂厂
GA-327(DDM 改性芳胺)	工业品	棕黄色半透明液体	江苏宜兴市江南药用化工厂

1.2 测试方法和仪器

(1) DSC(differential scanning calorimetry) 分析

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监测。

选择 3、4、6、8、10 °C/min 五个升温速率分别测定固化过程的反应热(ΔH) 以及放热峰的起始温度(T_i)、终止温度(T_f)和峰温(T_p)。测试前,用光谱纯钢对差示扫描量热仪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 40ml/min。

(2) 树脂固化度测试

将固化后的树脂锉成粉末,参照 GB2576-81,采用索氏萃取装置进行测试。

(3) 树脂浇铸体力学性能测试

将称量好的树脂按相应的比例加入固化剂,充分搅拌,将胶液倒入预先涂有脱模剂的模具中,静置 1h 脱气泡,最后放入烘箱中按各自固化工艺固化,待自然冷却后脱模,进行适当的后处理即得所需拉伸和弯曲性能测试试件。性能测试及数据处理依据 GB2568-1995 和 GB2570-1995 进行,测试仪器为 WDW-100 型万能试验机。

2 结果与讨论

2.1 固化动力学研究原理

非等温固化的方法以多个加热速率法应用较为普遍,最早提出此方法是 Kissinger,他在 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: $\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_p}$, 其中,升温速率常数 $\phi = dT/dt$, T_p 为 DSC 曲线上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。

当 $\frac{E}{nR} \gg 2T_p$ 时,得 Crane 公式^[6]为: $\frac{d(\ln \phi)}{d(1/T_p)} \approx -\frac{E}{nR}$, 其中 n 为反应级数。

以不同的升温速率 ϕ 对固化样品进行多次扫描,按 Kissinger 方程所示的关系对 $\ln \frac{\phi}{T_p^2} \sim \frac{1}{T_p}$ 作图,通过线性拟合求得该直线的斜率 $-\frac{E}{R}$ 和截距 $\ln \left(\frac{AR}{E} \right)$,进而求得反应活化能 E 和频率因子 A 。在此基础上,将 E 代入 Crane 公式,并对 $\ln \phi \sim 1/T_p$ 作图,通过线性拟合可得到该直线的斜率 $-\frac{E}{nR}$,进一步可求得固化反应的反应级数 n 。

2.2 树脂膜体系固化动力学分析

本文采用 14mg 的样品量,样品组成为 E-44/E-21=6:4, GA-327 为 40phr,测试了升温速率为 3、4、6、8、10 °C 下的固化反应过程。图 1 是 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系在不同升温速率下的固化曲

线, 对应的热力学参数如表 2 所示。

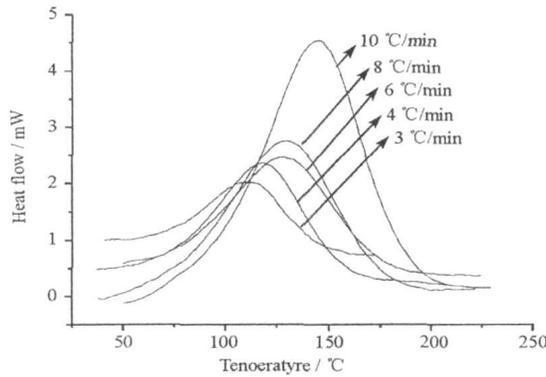


图 1 E-44/E-21(6.4)/GA-327 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curves of E-44/E-21(6.4)/GA-327 system at different heating rates

表 2 E-44/E-21(6.4)/GA-327 体系在不同升温速率下的 DSC 扫描结果

Tab. 2 The DSC data of E-44/E-21(6.4)/GA-327 system at different heating rates

升温速率 ϕ (°C/min)	峰值温度 T_p (°C)	起始固化温度 T_i (°C)	外推起始温度 (°C)	终止固化温度 T_c (°C)	H_u (J·g ⁻¹)
10	147.47	47.6	102.68	218.86	342.40
8	136.39	46.55	85.09	198.73	270.82
6	130.93	46.27	89.86	200.07	261.65
4	120.93	41.34	88.49	176.15	260.64
3	111.67	40.4	82.59	167.44	218.45

从图 1 的 DSC 曲线及表 2 的热力学数据可以看出, 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, 计算出体系固化反应的活化能和频率因子。图 2 是树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线。

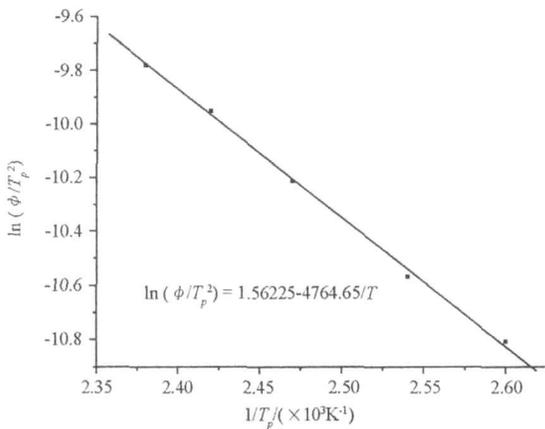


图 2 树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

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

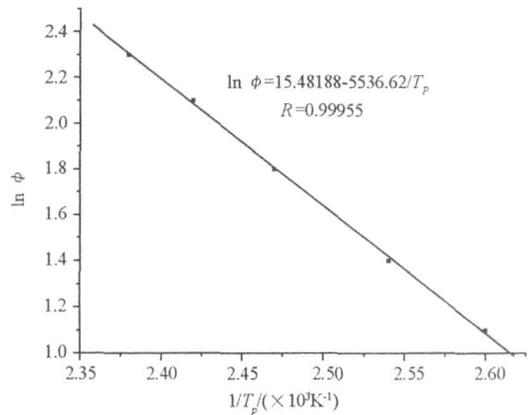


图 3 树脂膜体系的 $\ln\phi$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

Fig. 3 The relationship between $\ln\phi$ and $1/T_p$ of resin film system

由图 2 的关系曲线可以看出, 树脂膜体系的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 呈很好的线性关系。直线斜率 = -

$\frac{E}{R} = -4764.65$, 截距 = $\ln\left(\frac{AR}{E}\right) = 1.56225$ 。计算得表观活化能 E 为 39.61 kJ/mol, 频率因子的平均值为 A

$$= 2.27 \times 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

将所得数值代入 Crane 公式,以 $\ln \phi$ 对 $1/T_p$ 作图,如图 3 所示,体系的 $\ln \phi$ 与 $1/T_p$ 均呈很好的线性关系。由线性回归方程得:斜率 = $-\frac{E}{nR} = -5536.62$,进而计算出体系的反应级数 n 为 0.861,不是整数,说明体系的固化反应为复杂反应。

将上述所得出的 A , n 和 E 值分别代入非等温条件下常用普适动力学方程 $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n$ 和 $k(T) = A \exp(\frac{-E}{RT})$ 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为 $\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{0.861}$,其中 $k = 2.27 \times 10^4 \exp(-\frac{4764.65}{T})$ 。

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 3 列出了树脂膜体系在一系列温度下的动力学参数。

由表 3 的数据可知,随着反应温度的升高,树脂膜体系的固化反应速率常数增加。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。

表 3 树脂膜体系固化反应动力学参数

Tab. 3 The kinetic parameters of resin film system

$E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n	$A(\text{s}^{-1})$	$k(25^\circ\text{C})$	$k(80^\circ\text{C})$	$k(100^\circ\text{C})$	$k(120^\circ\text{C})$
39.61	0.861	2.27×10^4	2.604×10^{-3}	3.138×10^{-2}	6.466×10^{-2}	1.238×10^{-1}

为了确定固化反应体系的最佳固化温度,采用外推法对 E-44/E-21(6:4)/GA-327 体系进行了动力学研究。

最佳固化工艺的外推法是对固化体系进行多次不同升温速率的扫描,分别以放热峰的起始温度 T_i 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_c 为纵坐标,以升温速率 ϕ 为横坐标进行线性拟合,得到该直线与 Y 轴的交点,该交点的纵坐标即是外推法的升温速率 $\phi=0$ 时的起始温度、峰值温度和终止温度,这些特征温度反映体系的固化反应特性,为固化工艺的确定提供了依据。图 4 为树脂膜体系的固化特征温度随升温速率变化的 $T-\phi$ 曲线。

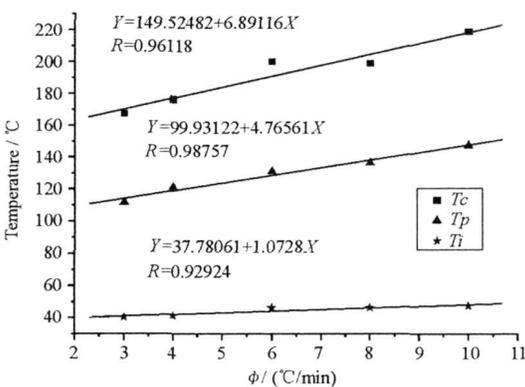


图 4 E-44/E-21(6:4)/GA-327 体系的 $T-\phi$ 关系图

Fig. 4 Curves of T verse ϕ in E-44/E-21(6:4)/GA-327 system

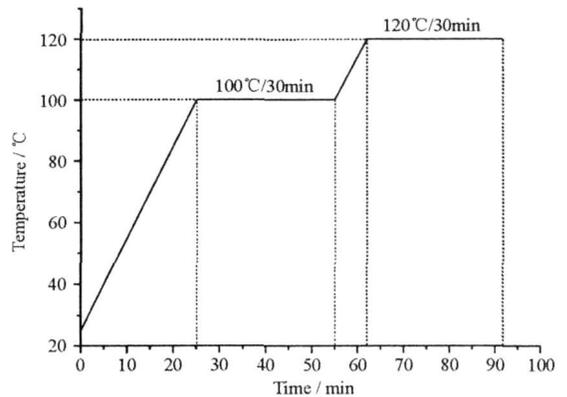


图 5 固化制度的温度-时间曲线

Fig. 5 Curves of temperature verse time in curing procedure

利用外推法可以得到 E-44/E-21(6:4)/GA-327 体系固化反应的起始温度、峰值温度和终止温度,分别为 37.78°C、99.93°C、149.52°C。后固化温度可以选择在 120°C 左右(固化峰温和终止温度之间)^[7]。

为避免浇铸体在较高温度下固化产生较大的收缩内应力,本文采用 100°C 作为固化温度,以 120°C 作为后固化温度。采用 100°C/30min,其固化度的理论值达到 0.99 以上,但由于该固化动力学方程是在

持续升温下且不考虑扩散等因素而获得的,在实际固化过程中,当树脂达到凝胶后,固化反应将由动力学控制转变为扩散控制,因此到固化反应后期,当固化树脂的玻璃化温度超过固化温度后,分子链段活动能力大大降低,固化反应变得极为缓慢,实际上在 100℃ 固化 30min 不可能达到理论计算的固化度值,还需要进一步高温后处理^[8]。

适当延长固化时间可显著改善固化物的力学性能,但当固化时间超过某一值时,其作用已微乎其微。本文中当固化时间达到 30min 时,固化已经基本完全,再延长固化时间,其作用已渐趋变小,为了减小由于环氧树脂交联固化收缩引起的固化内应力,本文采用 100℃/30min+120℃/30min 的固化制度(时间-温度曲线如图 5 所示),以期树脂固化物达到最佳的固化性能。

按本文所确定的树脂膜体系的固化工艺条件制备了浇铸体,测得固化度达 95.7%,说明反应基本完全,进一步证明所确定的固化工艺合理。本文由于没有按照 RFI 工艺制得复合材料,所以没有涉及压力在工艺中的作用(关于压力在 RFI 工艺实施中的作用,将另文阐述)。

表 4 为按确定的固化工艺制得浇铸体的力学性能,可以看出浇铸体具有较好的力学性能。

表 4 E-44/E-21(64)/GA-327 体系的浇铸体力学性能

Tab. 4 The mechanical properties of the prepared castings of E-44/E-21(64)/GA-327 system

拉伸强度(MPa)	拉伸模量(GPa)	弯曲强度(MPa)	弯曲模量(GPa)
62.71	2.94	97.92	2.93

3 结论

(1) 体系固化反应表观活化能 E 为 39.61kJ/mol, 频率因子的平均值为 $A = 2.27 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 体系的反应级数 n 为 0.861, 为复杂固化反应。体系的固化反应速率常数和固化反应动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{0.861}$, 其中 $k = 2.27 \times 10^4 \exp(-\frac{4764.65}{T})$ 。

(2) 利用外推法可以得到 E-44/E-21(64)/GA-327 体系固化反应起始温度、峰值温度和终止温度,分别为 37.78℃、99.93℃、149.52℃;后固化温度为 120℃。

(3) 确定树脂膜体系的最佳固化制度为 100℃/30min+120℃/30min,并按所确定的树脂膜体系的固化工艺条件制备了浇铸体,固化度达 95.7%,力学性能较好,验证了固化工艺合理。

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[J].纤维复合材料,2004,39(2):39-40.
- [2] 王东,梁国正.树脂膜熔渗工艺的研究现状[J].纤维复合材料,2000,11(3):11-14.
- [3] Qi B, Raju J, Kruckenberg T, et al. A Resin Film Infusion Process for Manufacture of Advanced Composite Structures[J]. Composite Structures, 1999, 47:471-476.
- [4] Hinrichsen J, Bautista C. The Challenge of Reducing Both Airframe Weight and Manufacturing Cost[J]. Aircraft Technologies Structures: Air & Space Europe, 2001, 3(3):134-140.
- [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[J]. 宇航材料工艺, 1991(1):26-31.
- [6] 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[J]. 应用化学, 2004, 21(2):130-134.
- [7] 邓燕平,段跃新,高家武,等. 改性双马来酐亚胺树脂 4501A、4501B 固化动力学研究[J]. 工程塑料应用, 1994, 22(6):35-39.
- [8] 代晓青. RFI 工艺成型复合材料构件用树脂膜研究[D]. 长沙:国防科技大学,2005.