

复合材料胶粘剂固化反应及 工艺参数的研究

高家武

(北京航空航天大学, 北京100083)

摘要: 本文用PERKIN-ELMER公司(简称P-E公司)的DSC-7仪器测定了SY-25胶膜的固化反应。根据DSC测试原理建立的动力学方程,通过DSC-7动力学软件,求出SY-25胶膜的固化反应动力学参数—固化反应表观活化能(E_a)、反应级数(n)以及表观频率因子(Z)。利用已得到的动力学参数值,进一步预测SY-25胶膜的固化反应程度(α)、固化反应温度(T_0)以及固化反应时间(t)等三者之间的关系,为合理制定SY-25胶膜的固化工艺参数提供理论数据。

关键词: 固化反应, 动力学参数

前　　言

热分析技术已成为复合材料及其树脂基体或其结构件胶接剂等材料表征,研究其结构与性能、加工之间关系的重要工具。其中用差示扫描量热法(DSC)研究复合材料树脂基体或胶粘剂的固化反应,通过静态或动态测试方法,选择适当的动力学方程式,可求出复合材料成型加工中固化反应的表观活化能、反应级数、表观频率因子以及反应半衰期等固化反应动力学参数值,目前国内外已有一些报道^[1]。然而,利用已求得的动力学参数值,进一步预测复合材料或胶接件的固化反应特性,为合理制定固化工艺参数提供理论数据,迄今尚未见报道。因为复合材料树脂基体或其胶接剂的固化反应直接影响复合材料或结构件的物理机械性能和电性能。因此,本文以复合材料结构胶接用SY-25胶膜的固化反应为例,采用美国P-E公司的DSC-7型仪器,计算机辅助化学软件(动力学软件)^[2],在求出反应动力学参数值后,进一步求得反应物的固化反应程度、固化反应温度以及固化反应时间等三者之间的关系,从而为生产中合理制定固化工艺参数提供理论数据。

本文1990年2月25日放到

实验部分

1. 原材料

SY-25胶膜 北京航空材料研究所提供

2. 仪器

①差示扫描量热仪 (DSC-7) 美国P-E公司

②半自动光电天平 感量 0.01 [mg] 上海天平仪器厂

3. 测试条件

①扫描速率 5 [°C/min]

②气氛 N₂, 表压 1 [kg/cm²]

③试样用量 6~10 [mg]

④仪器校准 用纯度为99.999%钢作为标准物质进行温度和能量校准。校准结果如下：
(按相对误差) 温度误差平均值为0.17%; 能量误差平均值为1.24%。

4. 动力学参数的理论依据 [2]

对于SY-25胶膜固化反应一般式为



A为固化前的反应物, B为固化后的产物, ΔH 为固化反应的焓变量, k为固化反应速率常数。固化反应的反应速度率可以下式表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中, α 为固化反应程度(固化度或转化率) $0 < \alpha < 1$, 可由 $\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0}$ 求得; ΔH_t 为固化反应进行t时的焓变量, ΔH_0 为固化反应完全时的焓变量; n为反应级数; t为反应时间。

根据Arrhenius方程

$$k = Z \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

Z为表观频率因子(指前因子), E_a 为反应表观活化能, R为普适气体常数, T为绝对温度。

将(2)和(3)式联合

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (4)$$

由(4)式看出t为一个独立变量, α 和T为两个相关变量, Z、 E_a 和n为三个未知常数以及一个普适气体常数R。

根据DSC测试原理,

$$T - T_{(0)} = \beta \cdot t \quad (5)$$

$$\text{即 } \beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

T_0 (℃) 为起始温度, T 为反应进行到 t 时温度, t 为反应时间, β 为升温速率
联合 (4) 和 (6) 式得

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = Z \cdot \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (7)$$

(7) 式为 DSC 测定固化反应动力学参数方程式即固化反应 DSC 曲线的理论关系式。计算时, 两边取对数得下式:

$$\ln(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}) = \ln Z - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (8)$$

由 (8) 式 $\ln(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT})$, $-\frac{1}{RT}$ 和 $\ln(1-\alpha)$ 作变量, 利用 DSC 数据进行多线回归, 可求出 Z 、 E_a 和 n 等力学参数值。

5. 利用已得的动力学参数值 (Z 、 E_a 、 n) , 预测反应物 (SY-25 胶膜) 在恒温条件下的反应特性

①在恒定温度下, 达到给定反应程度的反应时间。

(i) 当 $n=1$ (实际上, $0.9 \leq n \leq 1.1$)

$$t = \frac{-\ln(1-\alpha)}{Z \cdot \exp(-E_a/RT)} \quad (9)$$

(ii) 当 $n \neq 1$

$$t = \frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{Z(1-n) \cdot \exp(-E_a/RT)} \quad (10)$$

②在恒定温度下, 固化程度与固化时间的关系。

(i) 当 $n=1$ (实际上 $0.9 \leq n \leq 1.1$)

$$\alpha = 1 - \exp[-Z \cdot t \cdot \exp(-E_a/RT)] \quad (11)$$

(ii) 当 $n \neq 1$

$$\alpha = 1 - [1 - (1-n) \cdot Z \cdot t \cdot \exp(-E_a/RT)]^{(1/(1-n))} \quad (12)$$

③利用 (11) 和 (12) 式也可求出给定反应时间的相应反应程度和相应反应温度的关系。

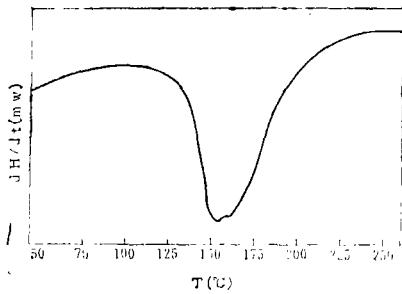


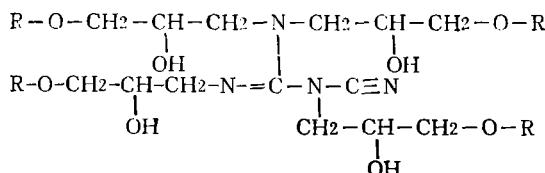
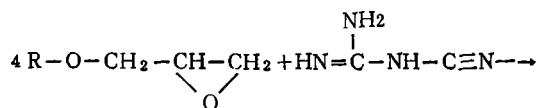
图 1 SY-25 胶膜动态 DSC 曲线
($\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

结果与分析

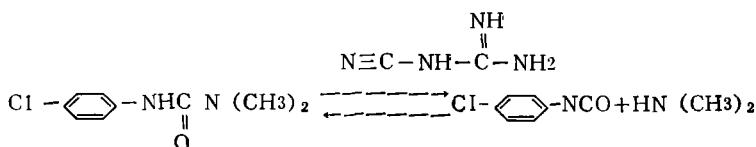
1. SY-25 胶膜是橡胶增韧的环氧树脂/双氰胺固化体系。其特点是加入 N-对氯代苯基 N'—二甲基脲 (商品名 Monuron) 作为固化促进剂, 使得原来在 150℃ 以上才能固化的体系, 在 120℃ 就能迅速固化反应, 如图 1 所示。

双氰胺与环氧树脂固化反应机理有文献报道

(3、4)。反应初期，双氰胺氮原子上的活泼氢先与环氧基加成生成N-烷基氰基胍结构：



反应后期，N-烷基取代氰基胍式结构上的氰基和环氧树脂上的羟基发生作用形成N-烷基取代胍一脲的交联结构，同时双氰胺本身分解，生成三聚氰胺，在环氧中溶解，以进一步固化环氧。Son和Weber [4] 就Monuron对双氰胺固化环氧树脂的促进作用作了详细分析，认为Monuron和双氰胺具有协同效应（Synergistic Effect），在双氰胺亲核作用下，Monuron分解出N-对氯代苯基异氰酸和二甲基胺：



而二甲基胺又对双氰胺固化环氧树脂起促进作用，其本身也对环氧基作用，参与环氧树脂反应，从而降低了反应温度。

该体系的反应复杂性，从DSC曲线的峰形变化也可反映[5]。但其反应机理尚待深入研究。

2. SY-25胶膜固化反应动力学参数，根据DSC测试原理导出的动力学方程(8)，经计算机处理求得结果如表1及图2、3所示。

表1 SY-25胶膜固化反应动力学参数值

ΔH (J/g)	$1nZ$ (1/sec)	E_a (KJ/mole)	n
-154.8	32.3 ± 5.5	133.4 ± 19.1	1.61 ± 0.21

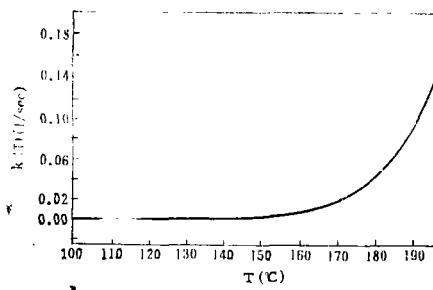


图2 SY-25胶膜固化反应速度常数(k)与反应温度(T)关系

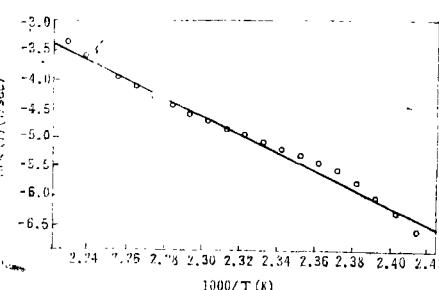


图3 SY-25胶膜固化反应速度常数(lnk)与反应温度倒数(1/T)关系

由图3看出圆点表示数据点，直线为回归线，图中数据点的线性关系不是很好，说明该动力学模型与SY-25胶膜固化反应体系不是十分吻合。

3. 将表1给出的动力学参数值，代入(9)或(10)以及(11)或(12)方程式，预测SY-25胶膜在恒温固化条件下的反应特性，得出如图4、5、6所示的关系。

①达到预定的固化程度，所需要的固化时间和固化温度。

②不同恒温温度下固化程度与固化时间关系。

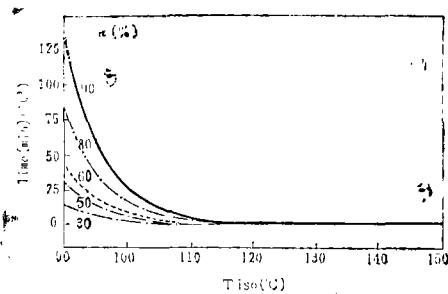


图4 SY-25胶膜恒温固化温度($T_{\text{恒}}$)与固化时间(t)关系

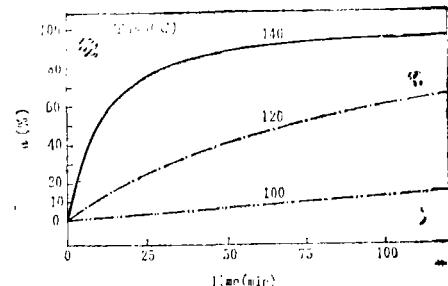


图5 SY-25胶膜固化程度(L)与固化时间(t)关系

③在给定的固化时间下，固化程度与恒温固化温度关系。

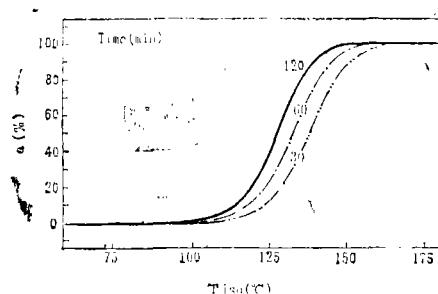


图6 SY-25胶膜固化程度(L)与恒温固化温度(T)关系

参数数值得出SY-25胶膜固化反应的固化温度、固化时间和固化程度之间相互关系曲线，为制定其合理的固化工艺参数提供理论数据。

结 论

SY-25胶膜的固化反应动力学参数分别为反应表观活化能 $E_a = 133.4 \pm 19.1$ [KJ/mole]，反应级数 $n = 1.61 \pm 0.21$ ，表观频率因子 $\ln Z = 32.3 \pm 5.5$ [1/sec]。利用动力学

参 考 文 献

- [1] E.A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Chapter 5, Thermosets, R.B. Prime (1981), p.532—548
- [2] Perkin-Elmer CO., DSC-7 Kinetics Software Kit N519—0705.
- [3] 杨玉崑等编著，合成粘合剂，科学出版社，北京（1980）
- [4] P.N.Son & C.D.Weber, J. Appl. Polym. Sci., 17 (5) (1973), p, 1305
- [5] 高家武，复合材料学报，3 (4) (1986), p, 15—23

STUDY OF CURING REACTION AND TECHNOLOGY PARAMETERS OF COMPOSITE ADHESIVE

Gao Jiawu

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China)

ABSTRACT

The paper is about measuring curing reaction of SY-25 adhesive by using DSC-7 of PERKIN-ELMER Company. Kinetic parameters of curing reaction of SY-25 adhesive such as curing reaction activation energy, reaction order and pre-exponential factor can be obtained based on the kinetic equation which is constructed in accordance with the measuring principle of DSC-7. Using the kinetic parameters, the relationship among degree of curing, curing temperature and curing time is predicted. This work may be used to provide a theoretical data for making curing technology parameters of SY-25 adhesive.

Key words: curing reaction, kinetic parameter

中国现代设计法研究会第七届学术年会暨第四届青年学术年会征文通知

为了发展现代设计法理论，促进现代设计法应用，加强青年科技工作者在现代设计法研究中的交流与合作，中国现代设计法研究会青年分会（以下简称青年分会）拟定于1991年10月在北京召开学术大会。

现代广义设计科学方法学（简称现代设计法）研究自然科学、技术科学、社会科学、管理科学及其他科学领域中具有普适性的科学方法学与方法论，是一个跨学科、跨专业的纵横渗透、相互移植的综合性、定量性、多元性的交叉学科。本次会议的主题是：现代设计法的理论与实践，包括广义设计领域的构思、创造、发明、方法、规律、步骤、途径、范畴、评价与法规等，主要范畴为突变论、信息论、智能论、优化论、对应论、系统论、离散论、控制论、功能论、模糊论、艺术论与其他适用于广义设计的现代科学方法论与方法学，热烈欢迎各界青年科技工作者踊跃投稿。

为了促进现代设计法研究的发展，中国现代设计法研究会特别为青年分会设置了“发展现代设计法青年奖励基金”，用来奖励那些在现代设计法研究、应用及其组织工作中做出杰出贡献的青年科技工作者，凡是参加青年分会学术活动者均有机会获此奖励。

（下转83页）