

一种高温固化环氧树脂性能研究

乌云其其格

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 研究了 BC2526 树脂的固化工艺、动力学参数、复合材料耐热性和力学性能。通过热分析确定了树脂的基本固化工艺, 采用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算出树脂的表观反应活化能, 其平均值为 91.86 kJ/mol, 结合 Crane 公式求出反应级数为 0.94。还讨论了碳纤维复合材料的耐热性和复合材料力学性能。

关键词: 环氧树脂; 复合材料; 动力学; 热分析

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2005)05-0046-04

热固性环氧树脂在胶粘剂、涂料和复合材料领域中被大量使用。为了获得最佳的使用工艺参数, 环氧树脂固化反应动力学研究成为广大相关专业人员的研究重点。环氧树脂固化动力学研究一般采用 DSC 法^[1~4], 也有用 XPS 法^[5], FTIR^[6] 法等。这些研究方法主要采用 Dmellan, Kissinger, Crane, Arrhenius, Kamal, Freeman, Carral, Doyle, Ozawa, Ellerstein, Borchart 和 Daniels 等方程或研究方法。热分析法分为等温和非等温法两种, 其中非等温法研究动力学的报道较多。

本工作研究的 BC2526 环氧树脂是双组分丙酮溶液, 主要用于浸渍碳纤维和芳纶纤维制备预浸料, 制造先进复合材料制件。本工作用 DSC 法确定了树脂固化工艺参数, 研究了反应动力学性能。采用所确定的固化工艺制备碳纤维复合材料层压板, 测试了复合材料耐热性和力学性能。

1 实验部分

BC2526 环氧树脂为双组分丙酮溶液 进口; T300 碳纤维 进口; 所用仪器设备为自制的溶液法缠绕预浸机; 济南试验机制造厂制造的 WDS-100 电子式万能试验机; 美国流变科学公司出品的 PL-III DMTA 动态机械热分析仪; 美国流变科学公司出品的 PL-PIUS DSC 测试仪。

在国产单向纤维缠绕预浸机上, 以丙酮做溶剂, 采用溶液法制备预浸料。预浸料的单位面积纤维质量为 132 g/m²; 树脂含量为 41%; 挥发物含量为 1%。

复合材料拉伸性能、压缩性能、弯曲性能和剪切性能分别按 GB3354-1982, GB/T3856-1983, GB3356-1999 和 JC/T773-1982 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 固化工艺的确定

树脂的固化反应一般是在恒温条件下进行的, 而热分析通常采用的是等速升温法, 对树脂体系采用不同的升温速度, DSC 曲线的峰值温度有明显的差异, 为了消除这种影响, 需进一步应用外推法求升温速率为 0 时的峰值温度, 从而确定最佳固化工艺范围。树脂体系的 DSC 结果见图 1。

表 1 不同升温速率下的峰值温度

Table 1 Peak temperature at different heating rate

β / min^{-1}	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$
2.5	109	130	162
5	97	143	172
10	103	152	183
20	108	161	192

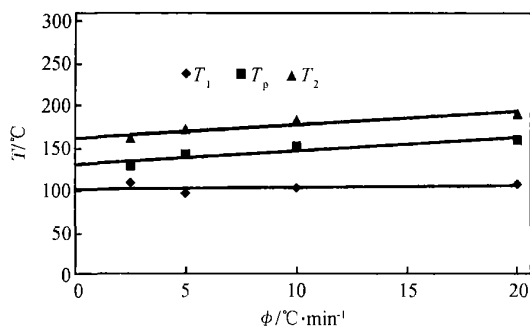


图 1 T 与 β 的关系

Fig 1 Relation of T and β

收稿日期: 2004-03-01; 修订日期: 2004-08-30

作者简介: 乌云其其格 (1969-), 女 (蒙古族), 高工, 博士研究生。

从图 1 可见,外推至升温速率为 0 时的 T_1 , T_p , T_2 分别为 105, 130, 170, 树脂体系在 105~130 范围开始反应。2526 树脂是环氧树脂 / DDS 体系,具有容易爆聚的特点,其固化工艺应该比较缓慢,给予一定的保温台阶。结合有关资料,确定树脂体系固化工艺为 120/1h+150/2h+175/2h。

2.2 树脂固化反应表观动力学

树脂的固化反应是否能够进行是由固化反应的表现活化能来决定,表现活化能的大小直观地反映固化反应的难易程度。

根据 Kissinger, Ozawa 和 Crane 方法计算出 BC2526 树脂固化反应的活化能和反应级数。Kissinger 方法是热分析曲线的峰值温度 T_p 与升温速率的关系,按公式 (1) 求得表现活化能 E , 以不同升温速率得到 DTA 或 DSC 曲线,找出相应的峰值

温度,然后对 $\ln(\phi/T_p^2) - 1/T_p$ 作线性回归,由直线的斜率求出表现活化能 E 。Ozawa 方法根据关系式 (2),对 $\log \phi - 1/T_p$ (或 $\ln \phi - 1/T_p$) 作线性回归,从斜率可求出表现活化能 E 。Crane 方法也利用了 DSC 曲线的峰值温度 T_p 与升温速率的关系,其关系式则为公式 (3),当 $E/nR \gg 2T_p$ 时,作 $\ln \phi - 1/T_p$ 线性回归得斜率为 $-(E/nR)$ 。

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

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = -1.0518 \frac{E}{R} \quad (2)$$

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} - 2T_p \quad (3)$$

式中: E 为表现活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

表 2 BC2526 树脂的 DSC 数据

Table 2 DSC Data of BC2526 resin

Scan rate / $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	h	T_1 / K	T_2 / K	T_p / K	$(T_p^{-1} \cdot 10^3) / \text{K}^{-1}$	$\ln(\phi/T_p^2)$
2.5	0.916	382	435	403	2.481	-11.082
5	1.609	370	445	416	2.404	-10.452
10	2.303	376	456	425	2.353	-9.802
20	2.996	381	465	434	2.304	-9.150

结合表 2 中的数据,根据公式 (1) 可绘制成图 2 而公式 (2) 和 (3) 可以表达为图 3。图 2 和图 3 都有较好的线性关系,各数据点在直线两侧的分布状况也极为相似。由图 2 和图 3 的直线方程分别计算出 Kissinger 和 Ozawa 方法的表现活化能为 90.78kJ/mol 和 92.94kJ/mol , 取二者的平均值为 91.86kJ/mol , 根据 Crane 方法可确定反应级数为 0.94。

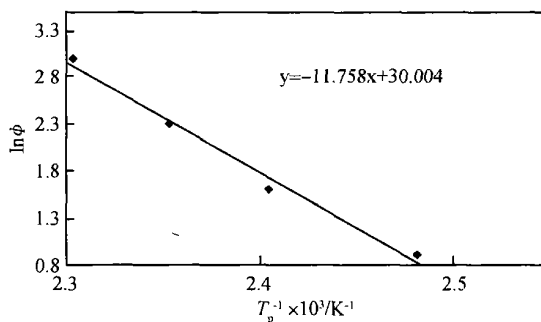


图 3 $\ln \phi$ 与 T_p^{-1} 的关系

Fig 3 Relationship of $\ln \phi$ and $1/T_p$

2.3 树脂耐热性

2.3.1 玻璃化转变温度

2526 树脂 / T300 碳纤维复合材料层压板试样进行 DMA 分析,其结果见图 4。

2.3.2 热重分析

对树脂体系固化物进行热重分析,分析时的升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 在 N_2 气氛中试验,其结果见图 5。

从图 4 和图 5 可见,2526 树脂的玻璃化温度为 $262 \text{ }^\circ\text{C}$,热分解温度为 $336.26 \text{ }^\circ\text{C}$,树脂体系的耐热性较好。

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} = -10.92 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (4)$$

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = -1.0518 \frac{E}{R} = -11.758 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (5)$$

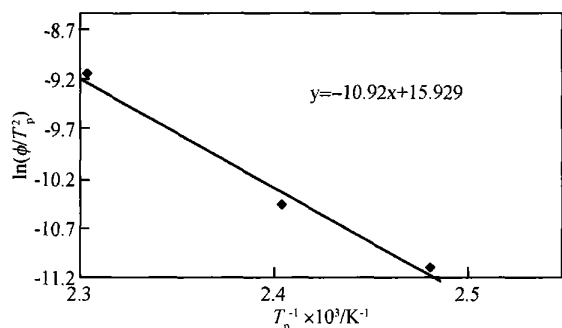


图 2 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig 2 Relationship of $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$

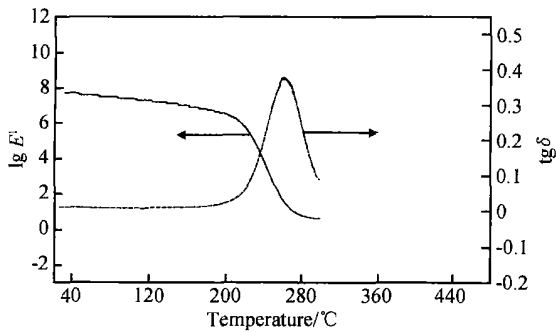


图 4 2526/T300 复合材料 DMTA 曲线

Fig 4 DMTA curve of 2526/T300 composite

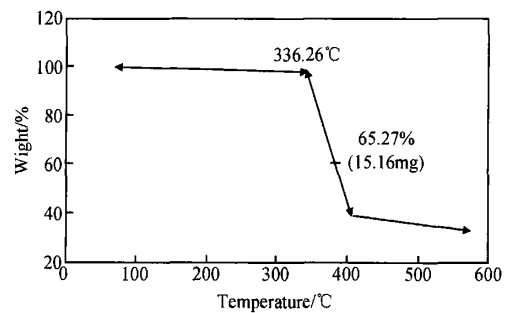


图 5 2526 树脂 TG 曲线

Fig 5 TG curve of 2526 resin

2.4 力学性能

为了便于与其他树脂基复合材料性能对比,采用湿法缠绕预浸机浸渍日本产 T300 碳纤维,按 0°

方向铺贴成 16 层,采用热压罐成型 2mm 厚的复合材料层压板,其力学性能见表 3。为了与其它同类材料性能对比,同时列出 5222/T300 性能。

表 3 碳纤维复合材料层合板力学性能
Table 3 laminar mechanical property of 2526/T300 prepreg

Testing item	Condition	2526/T300	5222/T300
0° flexural strength/MPa	RT(room temperature)	1900	1860
	120	1440	-
0° flexural modulus/GPa	RT(room temperature)	120	121
	120	118	-
0° interlaminar shear strength/MPa	RT(room temperature)	98.3	100
	120	66	-
0° tensile strength/MPa	RT(room temperature)	1530	1490
	120	1610	-
0° tensile modulus/GPa	RT(room temperature)	139	135
	120	148	-
90° tensile strength/MPa	RT(room temperature)	35.2	40.7
	120	24.9	-
90° tensile modulus/GPa	RT(room temperature)	9.12	9.4
	120	7.91	-
0° compression strength/MPa	RT(room temperature)	1340	1210
	120	814	-
90° compression strength/MPa	RT(room temperature)	175	197
	120	127	-

从表 3 结果可见,复合材料的常温和高温力学性能较好。与国内同类材料 5222 性能相当。

3 结论

(1) 高温环氧树脂的固化工艺为 $120^\circ\text{C}/1\text{h} +$

$150^\circ\text{C}/2\text{h} + 175^\circ\text{C}/3\text{h}$ 。

(2) 树脂反应活化能为 91.86kJ/mol 反应级数为 0.940 。

(3) 树脂耐热性好,树脂的玻璃化温度为 262°C ,热分解温度为 336.26°C 。

(4)复合材料的常温、湿热和高温力学性能较好。与国内同类材料 5222性能相当。

参考文献:

- [1] 金荣福, 蔡琼英. 环氧丙烯酸双酯固化反应的 DSC 研究 [J] 粘接, 9(1), 1988 1-5
- [2] 笕有仙, 夏永侠. 环氧树脂固化反应的 DSC 研究 [J] 粘接, 6(4), 1985 1-4
- [3] 乔海涛. SY-H1 糊状胶粘剂性能研究 [J] 航空材料学报, 22(4), 2002 40-44
- [4] 陈平, 路明坤. 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数特征的研究 [J] 纤维复合材料, 1997, (2), 1-5
- [5] 王殿勋, 笕有仙, 孙慕瑾, 等. 用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究环氧树脂的固化反应 [J] 复合材料学报, 1986 3(1), 25-29
- [6] 徐晓明, 陈沛智. 二溴代苯基缩水甘油醚 / 环氧树脂的共固化行为 -FT-IR 研究 [J] 复合材料学报, 1990, 7(4), 61-65

Study on Properties of a High Temperature Curing Epoxy Resin System

Wuyunqi

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract Curing procedure, reaction kinetic parameters, thermal resistance of composite and mechanical performance of BC2526 resin was studied in this paper. The curing procedure was determined by thermal analysis. According to Kissinger and Ozawa methods, the average apparent activation energy of the resin was calculated which was 91.86 kJ/mol. Kinetic order of curing reaction calculated according to Crane method was 0.940. Thermal resistance and mechanical performance of carbon fabric composite were discussed also.

Key words epoxy resin system; composite; reaction kinetics; thermal analysis