

复合材料结构用发泡胶的工艺验证与固化动力学

乔海涛¹, 梁滨¹, 李喜民², 陈舸³, 张立国²

1. 中国航发北京航空材料研究院隐身与涂料研究所, 北京 100095

2. 航空工业第一飞机设计研究院标准材料研究所, 西安 710089

3. 西安飞机工业(集团)有限公司复合材料厂, 西安 710089

摘要 通过动态差示扫描量热分析(DSC)研究了一种高温固化发泡胶的固化工艺和固化动力学。在DSC测试中设定升温速率 β 为1、2.718、7.389和20 K·min⁻¹, 则 $\ln\beta$ 等于或近似为0、1、2、3, 结合相应的DSC曲线的峰值温度 T_p , 可以简便地确定固化工艺参数并更快速地估算活化能。结合关于热固化、热分解及部分高分子材料结晶的文献数据, 进一步证实了 T_p 与 $\ln\beta$ 往往存在线性关系。利用上述线性关系所获得的相关温度特性关系, 可以快速求解动力学数据。

关键词 发泡胶; 固化工艺; 活化能; T_p - $\ln\beta$ 外推法; 极限法

发泡胶广泛应用于航空航天领域蜂窝夹层结构的制造, 承担了高强度、轻量化的蜂窝之间、蜂窝与框架之间不可或缺的连接作用。在过去20年, 陆续研究了国外BKB-3发泡胶^[1]和FM490A发泡胶^[2]的力学性能与固化反应特性。2018年报道了国产发泡胶在大型复合材料制件中的总体应用情况^[3]。结合以往在胶黏剂固化动力学研究结果, 由选取不同升温速率 β 所获得的相应DSC热分析曲线的特征温度 T^* (如反应起始 onset 温度 T_{onset} 、峰值温度 T_p 、终止温度 T_f), 多数情况可以得到式(1)所

示的直线方程

$$T^* = T_1 + \Delta T \ln \beta \quad (1)$$

式中, T_1 为升温速率 β 等于1时的DSC热分析曲线的特征温度, 单位为K; ΔT 值单位为K, 与 T_1 可以共同决定反应的特性。

式(1)最早于2002年提出^[4], 2020年起发现^[5-6], 通过式(1)所确定的 T_1 和 ΔT 值, 再引入理想气体常数 R (为8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), 可以通过式(2)估算固化反应的活化能, 又于2021年对于关系式(2)进行了理论推导^[7]。

收稿日期: 2022-11-29; 修回日期: 2023-04-17

作者简介: 乔海涛, 高级工程师, 研究方向为航空航天用结构胶黏剂, 电子信箱: 15611283016@wo.cn

引用格式: 乔海涛, 梁滨, 李喜民, 等. 复合材料结构用发泡胶的工艺验证与固化动力学[J]. 科技导报, 2023, 41(9): 58-66; doi: 10.3981/j.

issn.1000-7857.2023.09.007

$$E_a \approx \frac{RT_1^2}{\Delta T} \quad (2)$$

式中, E_a 为固化反应的表观活化能, R 为理想气体常数, T_1 和 ΔT 为式(1)的特征值。

在有关固化反应动力学的研究文献中, 较多的文献采用 5、10、15 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 较高的升温速率组合^[18-27], 何端鹏等^[28]在研究一种氰酸酯胶黏剂的固化过程中采用了相对较窄的升温速率组合(2.5、7.5、10 和 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)。Wang 等^[29]在研究含有有机硅结构的双马树脂过程中则采用了较高的升温速率组合(15、20、30 和 40 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)。在胶黏剂或者复合材料树脂的实际固化工艺中大多采用较低的升温速率, 烘箱特别是大型热压罐无法提供较高的升温速率, 模具以及成型制件也需要较为缓慢的热传导过程, 对于大型制件更是如此, 因此有必要研究在较低升温速率时的热固化工艺或固化动力学。

少部分研究者采用了较低的 DSC 升温速率以获得研究数据, 例如黄吉甫等^[30]采用 0.5、1、2 和 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的整体较低的升温速率组合; 李婷婷等^[31]研究验证了 603 环氧树脂的固化动力学模型, 在 DSC 测试中采用高升温速率 5、10、15、20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的同时, 还采用了低升温速率为 1、1.5、2、2.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下 DSC 测试。1957 年, Kissinger^[32]提出公式(3)而且被广泛引用约 1 万次, 研究热分解时采用了 3、4.5、6、10、12.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的较小范围的升温速率组合; 在 Blaine 与 Kissinger 共同发表的一篇综述文章中^[33], 认为由于灵敏度与实验时间长度的限制, 最低可操作的升温速率为 0.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 而且建议在 0.7、1、2、4、7 和 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 中选择 5~6 个升温速率。Xia^[34]在研究催化剂催化 EX1510 氰酸酯的固化动力学时采用了 2.5、10、15 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率; 并在研究纳米氧化铝改性氰酸酯时又采用了 1、2、4 和 6 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率。

2003 年, 乔海涛等^[1]在对俄罗斯 BKB-3 发泡胶的 DSC 热分析研究中, 采用了 1.25、2.5、5、10 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 依次倍增的 5 个升温速率; 对于 SY-H2 胶黏剂^[4], 采用了 1.25、2.5、5、10、20、40、80 和 160 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 较大范围的 8 个依次倍增的升温速率; 对于 SY-H1 胶黏剂^[35], 采用 0.625、1.25 和 2.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 范

围窄而且低的升温速率, 还可以通过获得 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 所对应的峰值温度大致确定为固化工艺温度; 2019 年, 对氰酸酯及改性胶黏剂的研究中^[36], 采用了 1、2、4 和 8 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 较低且范围窄的升温速率。

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, T_m 为峰值温度, E 为活化能, R 为理想气体常数。

本研究在 DSC 测试中特意设定升温速率 β 为 1、2.718、7.389 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 则 $\ln\beta$ 等于或约等于 0、1、2、3, 可以更简易而快速地确定 T_1 和 ΔT 值, 并更快速地估算活化能。研究结果将有助于证实公式(1)和(2)的可靠性, 同时更深入地理解固化反应动力学规律。

1 活化能简易解析解的理论推导

对于式(2), 除了文献[7]的推导方法, 还有一种更优化的理论推导方法介绍如下。在众多的热分析反应动力学文献中, 升温速率 $\beta = dT/dt$, 则基础的反应动力学公式(4)可以表示为公式(5)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

其中, α 为转化率, t 为反应时间, T 为温度, A 为前置因子, β 为升温速率, E 为反应的活化能, R 为理想气体常数, $f(\alpha)$ 是不同转化率时的动力学函数。

取升温速率 $\beta_1 = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 DSC 分析曲线中获得峰值温度 T_{p1} ; 如果另一个升温速率 β_2 趋近于 β_1 , 或表示为 $(\beta_2 - \beta_1)$ 趋近于 0, β_2 对应峰值温度 T_{p2} 。可以认为, 上述 2 次测试的 DSC 曲线几乎完全重叠, 此时可以认为 2 个固化过程中的 A 、 E 和 $f(\alpha)$ 是相等的, 因此可以得到式(6):

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_{p1}}\right) = \frac{1}{\beta_2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{p2}}\right) \quad (6)$$

式(6)取对数可整理为

$$\ln\beta_2 = \frac{E}{R} \frac{T_{p2} - T_{p1}}{T_{p1} T_{p2}} \quad (7)$$

由试验结果线性拟合获得的式(1),可知 $T_{p2} = T_{p1} + \Delta T \ln\beta_2$, 即 $\ln\beta_2 = (T_{p2} - T_{p1})/\Delta T$, 代入式(7)中, 经简化得到

$$E = \frac{RT_{p1} T_{p2}}{\Delta T} \quad (8)$$

又因 $\delta T = (T_{p2} - T_{p1})$ 趋近于 0, 所以

$$\lim_{\delta T \rightarrow 0} E = \frac{RT_{p1} T_{p2}}{\Delta T} \quad (9)$$

其中, T_{p1} 为升温速率 $\beta_1 = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线峰值温度, 即式(1)和式(2)中的 T_1 。

因此式(2)可以表达为

$$E_a = RT_1^2/\Delta T \quad (10)$$

此种采用数学中极限的方法研究反应动力学的方法首次给出了活化能的简易解析解, 推导过程简单、合理。

2 实验过程

2.1 材料

SY-P1B 为北京航空材料研究院生产的高温固化片状发泡胶, 标准号为 Q/6S 2496-2011。

2.2 热分析测试

SY-P1B 发泡胶的热分析采用美国 TA 仪器公司的 Q10 型 DSC 分析仪; N_2 气氛; 升温速率 β 分别设定为 1、2.718、7.389 和 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 试样制备与测试

管剪强度试样采用 2024-T3 铝合金管材, 粗管外径 25.4 mm, 细管外径 12.7 mm, 2 种管的壁厚均为 1.24 mm。制样前采用磷酸阳极化表面处理。按波音标准《BMS 5—90 发泡胶》的规定进行管剪试样测试, 其测试方法是将直径较小的内管压出, 测试载荷可计算管剪强度。

3 结果与分析

3.1 发泡胶的 DSC 测试及固化工序分析

3.1.1 DSC 测试结果

表 1 为 SY-P1B 发泡胶的 DSC 分析数据。以升温速率 β 为 $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 为例, 图 1 标示出起始温度 T_i (130.67°C)、外推起始温度 T_{onset} (144.77°C)、峰值温度 T_p (155.99°C)、外推终止温度 T_{endset} (168.45°C) 和反应终止温度 T_t (181.91°C) 等特征温度, 在表 1 中全部换算为开尔文温度。

表 1 SY-P1B 发泡胶的 DSC 数据

升温速率 $\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln\beta$	T_i/K	$T_{\text{onset}}/\text{K}$	T_p/K	$T_{\text{endset}}/\text{K}$	T_t/K
1.0	0	403.82	417.92	429.14	441.60	455.06
2.718	1	406.89	426.45	442.69	462.23	481.16
7.389	2	414.44	436.09	456.02	482.86	503.14
20.0	3(2.996)	415.75	450.20	468.53	507.68	529.47

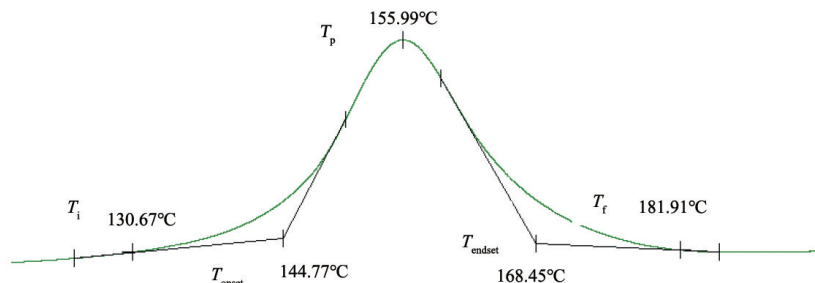


图 1 SY-P1B 在升温速率为 $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 DSC 曲线

3.1.2 固化工艺

虽然在以往对 SY-14A 胶黏剂的研究过程中^[6],外推升温速率 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 所对应的 DSC 峰值温度 T_p (约为 177°C) 作为固化工艺温度;但 SY-P1B 发泡胶在具体应用时大多是和 $175\sim 180^\circ\text{C}$ 固化的胶膜、预浸料一起固化,所以按类似 SY-14A 胶黏剂的固化工艺确定方法是不适用的。

表 2 为 SY-P1B 发泡胶 2 种升温速率并最终按

180°C 保温固化后的管剪强度数据。试验结果表明,低升温速率制备试样的管剪强度与高升温速率获得的结果差别不大,低升温速率时管剪强度稍高,可能归因于总固化时间较长。此试验验证了升温速率较慢的热压罐固化工艺的可行性。在西安飞机工业(集团)有限公司的试验验证中,采用了 $2.0\sim 3.0^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (或表示为 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) 的升温速率, 175°C 保温 2 h。

表 2 SY-P1B 发泡胶的不同固化工艺时的管剪强度

固化工艺	室温管剪强度/MPa
升温速率约 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (28 $^\circ\text{C}$ 升到 180°C 用时约 50 min, 180°C 保温 2 h)	15.0
升温速率约 $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (28 $^\circ\text{C}$ 升到 180°C 用时约 5 h, 180°C 保温 2 h)	16.4
升温速率约 $2\sim 3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (28 $^\circ\text{C}$ 升到 175°C 用时约 60 min, 175°C 保温 2 h)	10.5

图 2 为榫式剪切试样照片(上面 5 个试样未采用 SY-P1B 发泡胶,下面 5 个试样中绿色条状物为固化后的 SY-P1B 发泡胶),图 3 为榫式剪切试样试验测试的加载示意。试验结果表明,SY-P1B 发泡胶与整体复合材料蜂窝夹层结构的固化工艺匹配性良好,在制件升温至 180°C 时,SY-P1B 发泡胶已经几乎完全固化,这有助于发泡胶在高温时不会发生垂直流淌,发泡胶固化后均匀无缺陷;因此,SY-P1B 发泡胶和高温固化胶膜的工艺匹配性良好。采用 SY-P1B 发泡胶的榫式剪切试样获得了较好的性能数据,固化后的发泡胶可以显著提高榫式剪切强度约 100%^[9]。

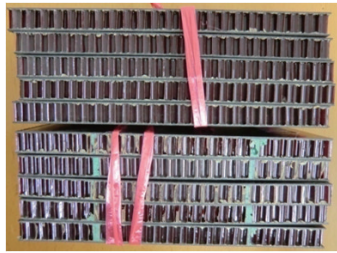


图 2 SY-P1B 发泡胶的榫式剪切试样

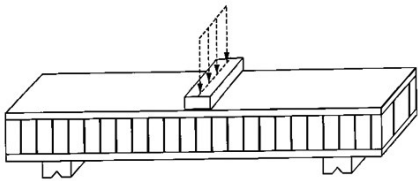


图 3 榫式剪切试样加载示意

3.2 固化动力学的简易求解

3.2.1 固化动力学的解析解

采用不同升温速率 β 获得所对应的 DSC 曲线峰值温度 T_p , 采用 Kissinger 方法以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 或采用 Ozawa 方法以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 做线性拟合求解固化反应的活化能,这也是众多学者广泛采用的方法。

很多研究者将 DSC 曲线一些关键点的特征温度 T (如起始温度、峰值温度和终止温度)对升温速率 β 进行线性拟合,升温速率 β 外推至 0 (实际无升温,不合理);在对众多文献研究中发现以特征温度 T 对 $\ln\beta$ 进行线性拟合更为合理,如公式(1)所示。以表 1 中的 DSC 曲线峰值温度 T_p 数据为例,按公式(1)的方法可以获得图 4,线性关系非常好(相关系数 r 为 0.99983)。将升温速率外推至 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,得到的 T_1 值(429.37 K)与表 1 中的实测值(429.14 K)极其接近,结合所获得的 ΔT 值(13.15)按公式(2)还可以估算活化能。采用 Kissinger 方法以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 进行线性拟合,结果见图 5;Ozawa 的方法以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 的线性相关性与 Kissinger 的结果接近($r=-0.99915$),拟合的线性方程为 $\ln\beta=35.92497-15264.68/T_p$,通过上述结果可计算活化能。表 3 列出了简易方法和传统 Kissinger 方法、Ozawa 的方法所计算的活化能,所得出的数据有依次增大的趋势,但数据结果是相当接近的。

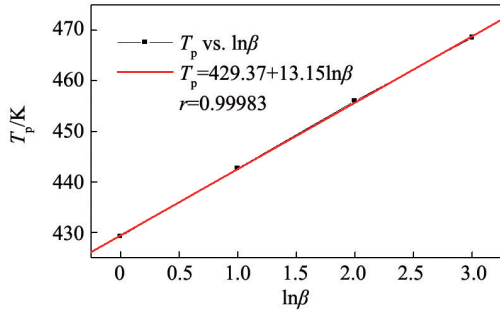
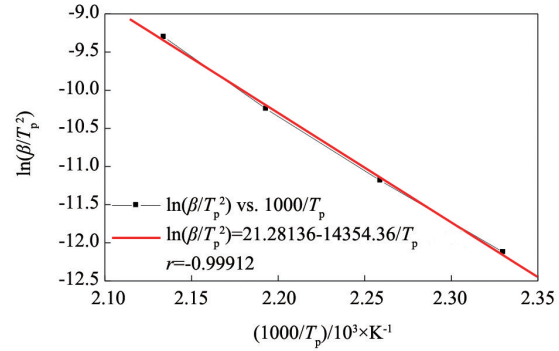
图4 T_p 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线

图5 基于Kissinger方法的线性拟合曲线

表3 不同方法计算的活化能数据

T_p vs. $\ln\beta$	$E_a (=RT_p^2/\Delta T)/(J \cdot mol^{-1})$	E_a (Kissinger method)/(J·mol ⁻¹)	E_a (Ozawa method)/(J·mol ⁻¹)
$T_p = 429.37 + 13.15 \ln\beta$	116559	119342	120660

本研究将特意设定的升温速率 β 所对应的DSC曲线峰值温度分别用 T_{p1} 、 $T_{p2.718}$ 、 $T_{p7.389}$ 和 T_{p20} 表示,其目的是更简便快捷地求解活化能。无需绘图可以用关系式(11)~(16)来确定 ΔT 值,虽然数据有一定波动,但关系式(11)~(16)结果的平均值为13.147 K,极其接近于表3中的13.15 K;特别是20 K·min⁻¹的升温速率是众多相关文献采用的数据,结合1 K·min⁻¹的升温速率所获得的DSC峰值温度数据,按式(16)获得 ΔT 值为13.13 K,结合实测值 T_{p1} 为429.14 K,按式(2)可求得活化能为116612 J·mol⁻¹,稍高于表3中的计算结果(116559 J·mol⁻¹)。因此,通过升温速率1 K·min⁻¹和20 K·min⁻¹对应的 T_{p1} 和 T_{p20} ,由式(1)快速确定 ΔT 值,根据式(2)可以快速估算活化能。

$$\Delta T = (T_{p2.718} - T_{p1}) = (442.69 - 429.14) = 13.55 \text{ K} \quad (11)$$

$$\Delta T = (T_{p7.389} - T_{p1}) / 2 = (456.02 - 429.14) / 2 = 13.44 \text{ K} \quad (12)$$

$$\Delta T = (T_{p7.389} - T_{p2.718}) = (456.02 - 442.69) = 13.33 \text{ K} \quad (13)$$

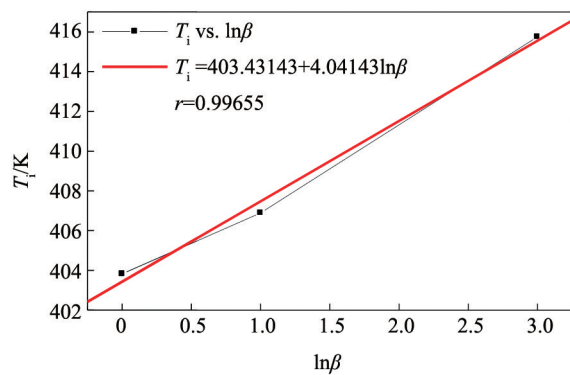
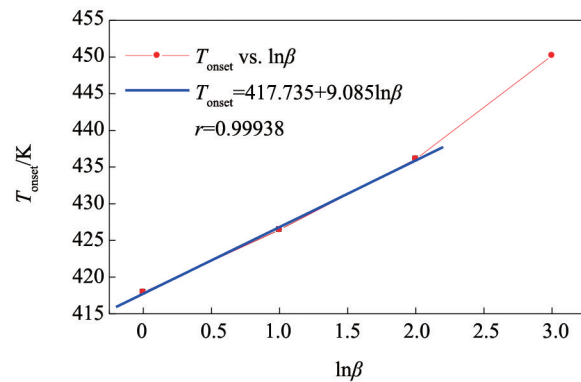
$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p2.718}) = (468.53 - 442.69) / 2 = 12.92 \text{ K} \quad (14)$$

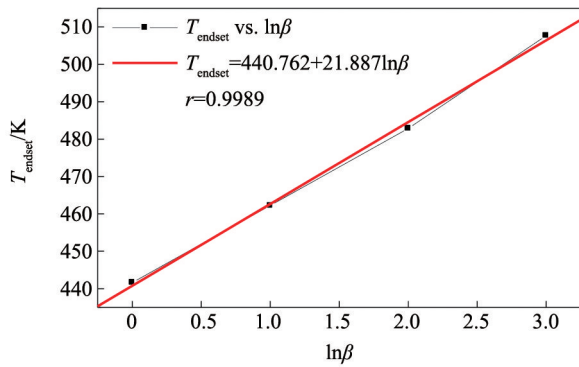
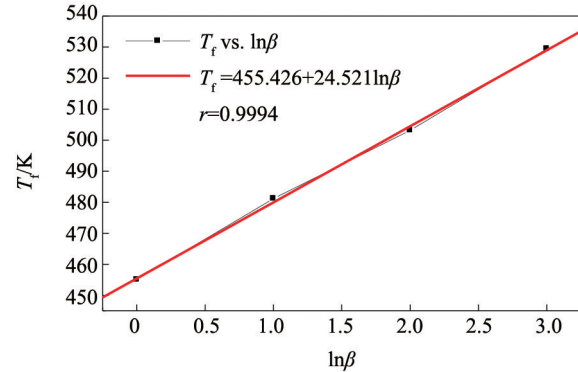
$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p7.389}) = (468.53 - 456.02) = 12.51 \text{ K} \quad (15)$$

$$\Delta T = (T_{p20} - T_{p1}) / 3 = (468.53 - 429.14) / 3 = 13.13 \text{ K} \quad (16)$$

3.2.2 不同固化阶段的活化能变化

由图1得出DSC实际测试的起始反应温度 T_i (403.82 K)、外推起始反应温度 T_{onset} (417.92 K)、峰值温度 T_p (429.14 K)、外推终止温度 T_{endset} (441.60 K)和反应终止温度 T_f (455.06 K)等特征温度;根据式(1)进行线性拟合的图6、图7(蓝色拟合直线)、图4、图8和图9所得到的对应温度则分别为403.43、417.74、429.37、440.76和455.43 K,偏差都在1 K以内,说明将特征温度 T^* 对 $\ln\beta$ 进行线性拟合是合理可靠的。按照本研究所提出关系式(2)的方法及传统

图6 T_i 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线图7 T_{onset} 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线

图8 T_{endset} 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线图9 T_f 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线

的 Kissinger 和 Ozawa 方法求解活化能, 相关结果见表 4~表 7。按本研究提出的方法、Kissinger 和 Ozawa 方法的顺序, 表 4 中的起始反应状态(T_i)的活化能结果是依次降低的, 且本研究方法的活化能计算值高出很多; 表 5 中的外推起始反应(T_{onset})的活化能结果

依次降低, 但 3 个数据极其接近, 总体相差约 1%; 表 3 中的峰值温度(T_p)的活化能结果则转变为依次上升; 对于外推终止反应(T_{endset})和终止反应(T_f)的情况(表 6、表 7), 活化能数据依次升高, 后一种方法比前一种方法依次升高幅度大致接近。

表 4 不同方法计算的起始反应状态的活化能数据

T_i/K	$\Delta T/K$	$E_a(=RT_i^2/\Delta T)/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Kissinger method})/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Ozawa method})/(J \cdot mol^{-1})$
403.43143	4.04143	334822	241852	236461

表 5 不同方法计算的外推起始反应活化能数据

T_i/K	$\Delta T/K$	$E_a(=RT_i^2/\Delta T)/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Kissinger method})/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Ozawa method})/(J \cdot mol^{-1})$
417.735	9.085	159693	159123	158007

表 6 不同方法计算的外推终止反应活化能数据

T_f/K	$\Delta T/K$	$E_a(=RT_f^2/\Delta T)/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Kissinger method})/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Ozawa method})/(J \cdot mol^{-1})$
440.762	21.887	73796	77340	81129

表 7 不同方法计算的终止反应活化能数据

T_f/K	$\Delta T/K$	$E_a(=RT_f^2/\Delta T)/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Kissinger method})/(J \cdot mol^{-1})$	$E_a(\text{Ozawa method})/(J \cdot mol^{-1})$
455.426	24.521	70325	73212	77445

结果还表明, 虽然峰值温度更容易确定, 但除峰值温度的其他 4 个特征温度依然表现出良好的 T 对 $\ln\beta$ 的线性关系。此外, 将本研究简易方法求解的活化能数据绘图(图 10), 表明从反应的初始阶段到终止阶段活化能是依次降低的, 依次降低的现象也对活化能的含义有进一步的新理解。反应初始阶段, 反应官能团大量存在, 其反应能力最高, 也对应最高的活化能; 外推起始反应的状态, 相对

于起始反应状态已经发生了官能团的明显消耗, 其反应能力次之, 活化能也次之; 对应峰值温度的状态, 总体反应进程可能已经过半, 进一步的反应潜力降低, 活化能数据进一步下降; 对于外推终止反应(T_{endset})和终止反应(T_f)的情况, 反应接近完成, 进一步反应的官能团消耗殆尽, 因此活化能进一步降低, 或者对于一个反应完全的高分子固化物, 如果进行 DSC 分析, 是不会出现放热反应峰, 其活化能

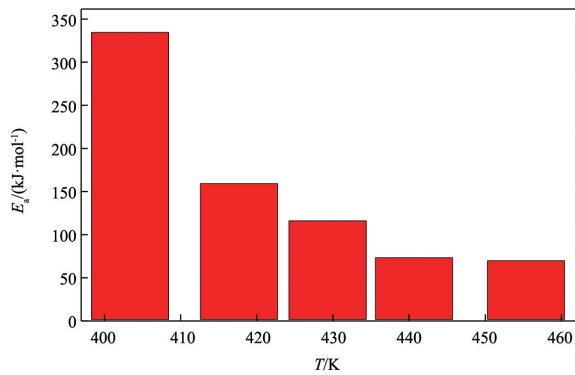


图10 不同反应阶段的活化能变化趋势

是显然不存在的。从另一种角度,活化能往往被认为是一种能垒,其高低可代表反应的难易程度,越高反应越难进行;但从本研究的结果来看,活化能的高低与可反应的官能团有正比关系。

3.3 简易动力学求解方法的拓展应用

3.3.1 一种聚酰亚胺固化动力学的简易求解

Yang等^[37]研究一种高温固化的聚酰亚胺树脂时采用了1、2.5、5、10和20 K·min⁻¹的升温速率组合,与本研究所采用的升温速率范围是相近的。根据所对应的峰值温度 T_p (分别为331.8、352.5、368.3、384.9和403.0℃),以DSC峰值温度 T_p 对升温速率的自然对数 $\ln\beta$ (分别为0、0.916、1.609、2.303和2.996),由Origin软件进行线性拟合(线性相关系数 $r=0.99954$),确定 T_1 为331.08066℃(或表示为604.23066 K)、 ΔT 值为23.65755 K,按式(2)求解的活化能为128.306 kJ·mol⁻¹;而文献[37]按Kissinger和Ozawa方法计算的活化能分别为133.0和136.3 kJ·mol⁻¹,比本研究简易方法的计算值依次升高,但整体相当。鉴于上述数据 T_p 对 $\ln\beta$ 的线性关系较好,也可以采用本研究更简单的方法,只取1和20 K·min⁻¹的升温速率组合,实测值 T_1 为331.8℃(或表

示为604.95 K以用于求解活化能), ΔT 值按式(16)的计算结果为23.733 K,活化能按式(2)获得的结果为128.202 kJ·mol⁻¹,偏差不大且计算快捷。

3.3.2 热分解动力学的简易求解

美国测试标准 ASTM E 698-05《Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method》是基于Ozawa方法取得初值,然后再进行迭代,计算过程较繁琐。对于某种材料的热分解,ASTM E 698-05也恰好含有1和20 K·min⁻¹的DSC测试数据(表8),按ASTM E 698-05迭代4次的活化能计算结果极其接近Kissinger方法的活化能数据;而用本研究简易方法获得的结果与另2种方法的结果相差5%以内,甚至无需借助计算机或计算器。

3.3.3 一种聚酯结晶动力学的简易求解

Wellen等^[38]研究了聚酯(PET)及其改性体系的结晶动力学,从较低到较高采用了1、2.5、5、7.5、10、15、20、30、40和50 K·min⁻¹的升温速率范围,对于未改性的PET采用不同数据组合得到的结晶活化能显著不同,认为采用升温速率为1、2.5、5和7.5 K·min⁻¹(对应DSC峰值温度范围110.3~120.4℃)的活化能结果165 kJ·mol⁻¹更为合理;而采用全部数据的活化能结果约为120 kJ·mol⁻¹。鉴于上述研究中采用了1和20 K·min⁻¹的升温速率(对应DSC峰值温度分别为110.3和131.9℃,即383.45和405.05 K), T_1 为试验测试值383.45 K,2个峰值温度之差再除以3很容易确定 ΔT 为7.2 K,通过式(2)计算的活化能数据为169783 J·mol⁻¹,与原作者的165 kJ·mol⁻¹接近。

表8 不同方法计算的ASTM E 698中数据的活化能

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	T_p/K	T_1/K	$\Delta T/\text{K}$	$E_a(RT_1^2/\Delta T)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_a(\text{ASTM})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	404.2	404.2			
3	428.9	—			
5	439.8	—			
7	451.7	—	(478.3 - 404.2)/3=24.7	54993	57303(迭代4次)
10	457.8	—			57649(Kissinger法)
15	469.8	—			
20	478.3	—			

4 结论

1) 通过动态 DSC 热分析,由几组不同升温速率 β 所获得的 DSC 曲线的特征温度 T^* (起始反应温度 T_i 、外推起始反应温度 T_{onset} 、峰值温度 T_p 、外推终止温度 T_{endset} 和终止温度 T_f),建立了数学上更为合理的线性方程 $T^*=T_i+\Delta T \ln\beta$,此公式有助于确定固化工艺参数。由 $T^*=T_i+\Delta T \ln\beta$ 所获得的参数 T_i 和 ΔT 可按下式估算出固化反应的活化能: $E_a=RT_i^2/\Delta T$ 。

2) 利用自然对数的一些特点,在 DSC 测试中特意设定升温速率 β 为 1、2.718、7.389 和 20 K·min⁻¹,则 $\ln\beta$ 取值为 0、1、2、3,可以更简易而快速地确定 T_i 和 ΔT 值,无需进行绘图即可通过公式 $E_a=RT_i^2/\Delta T$ 推算活化能。

3) 采用数学极限方法研究反应动力学的方法首次给出了活化能的简易解析解,该研究方法适用于固化反应、热分解反应和结晶动力学的研究,具有普适性。

参考文献 (References)

- [1] 乔海涛, 邹贤武, 齐楠. 一种耐高温发泡胶的性能研究[J]. 粘接, 2003, 24(5): 27-29.
- [2] 乔海涛, 邹贤武. FM490A 发泡胶的评估[C]//北京粘接学会第十八届年会暨胶粘剂、密封剂技术发展论坛论文集. 北京: 北京粘接学会, 2009.
- [3] 乔海涛, 梁滨, 张军营, 等. 先进复合材料结构胶接体系的研发与应用[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 38-47.
- [4] 乔海涛, 邹贤武, 赖士洪. 固化温度对 SY-H2 胶黏剂性能的影响[J]. 航空材料学报, 2002, 22(1): 46-50.
- [5] 乔海涛. 胶黏剂及复合材料树脂固化活化能的简易求解[J]. 纤维复合材料, 2020, 37(4): 39-42.
- [6] Qiao H T, Wang Z Y, Song J P. Kinetic laws of heating initiated reactions for materials in aerospace applications[J]. Aerospace China, 2021, 22(3): 54-61.
- [7] 乔海涛. 粉状发泡胶固化工艺和动力学研究[J]. 纤维复合材料, 2021, 38(2): 29-33.
- [8] 卢晓东, 黄玉东, 张春华. 环氧树脂/苯并噁唑二胺体系的固化动力学及热性能研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(3): 295-298.
- [9] 周红军, 尹国强, 林轩, 等. 环氧树脂/活化纳米氧化铝复合材料的固化动力学[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1749-1755.
- [10] 刘宏, 单国荣, 潘鹏举. 聚酯树脂粉末涂料的固化行为[J]. 化工学报, 2012, 63(4): 1315-1320.
- [11] 李晓靓, 柴春鹏, 李昌峰, 等. 非等温 DSC 法研究甲壳型液晶 PBPCS 改性环氧树脂的固化动力学[J]. 高分子学报, 2013(9): 1190-1196.
- [12] 许胜, 陈建, 何阳, 等. 耐高温不饱和聚酯树脂的制备与固化[J]. 石油化工, 2013, 42(7): 802-806.
- [13] 廖进彬, 姜其斌, 曾智, 等. 苯并噁改性环氧酸酐体系的固化机理及动力学[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 929-933.
- [14] 张西莹, 刘育红. 酚醛树脂/碳化硼/聚硼氮烷复合物的固化行为及其热解性能[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3269-3276.
- [15] 唐卿珂, 梁国正, 易强, 等. 促进剂种类对 EP/PN 体系固化反应动力学的影响[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(8): 94-96.
- [16] 覃洁, 邓卫星, 钟元伟, 等. 二甲基硅烷苄基环氧树脂的合成、表征及非等温固化动力学分析[J]. 有机硅材料, 2014, 28(5): 343-348.
- [17] 曹伟伟, 朱波, 朱文滔, 等. 基于非等温法的耐高温环氧树脂体系固化反应动力学研究[J]. 材料工程, 2014(8): 67-71.
- [18] 王权, 史铁钧, 张焱, 等. 聚双胍/环氧树脂体系潜伏性固化过程[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 464-470.
- [19] 袁伟, 史铁钧, 钱莹, 等. 降冰片烯酰亚胺型双苯并噁的合成及性能[J]. 化工学报, 2016, 67(11): 4899-4905.
- [20] Jiang D Y, Zhou Q, Fan Q, et al. Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly (methyl-benzene diethynylbenzene) siliane[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(9): 2201-2214.
- [21] Zhang Y, Yuan L, Chen F, et al. Cure kinetics of cyanate ester resin using microencapsulated dibutyltin dilaurate as catalyst[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(4): 1011-1030.
- [22] Wang Y C, Jiang X, Zhang C, et al. Synthesis of epoxide functionalized hyperbranched polyurethane and its blending with benzoxazine: Cure kinetics and thermal properties[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(10): 4209-4222.
- [23] 徐艺, 贺强. 非等温 DSC 法研究高温固化胶膜的固化动力学[J]. 材料导报, 2018, 32(增刊 1): 529-531.
- [24] 秦滢杰, 韩建平, 陈书华. 一种氰酸酯-环氧树脂作为卫星结构件复合材料基体的评价[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 528-536.

- [25] 张成林, 董抒华, 李丽君, 等. E-玻纤/环氧树脂预浸料固化动力学及其动态热力学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(9): 152-157.
- [26] 王建, 雷子萱, 姚家钰, 等. 对苯二甲醛酚醛树脂的制备及其固化动力学研究[J]. 化工学报, 2022, 73(3): 1403-1415.
- [27] 王哲, 祖愿, 胡方圆, 等. 含杂萘联苯结构的环氧树脂固化动力学分析[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 681-688.
- [28] 何端鹏, 高鸿, 邢焰, 等. 航天器用氰酸酯基胶黏剂的固化模型及固化工艺设计[J]. 材料工程, 2020, 48(10): 60-67.
- [29] Wang C S, Leu T S. Thermally initiated cure kinetic of bismaleimides containing poly(dimethylsiloxane)[J]. Polymer, 1999, 40(19): 5407-5413.
- [30] 黄吉甫, 王德润, 张保龙, 等. 样条函数逼近法研究环氧树脂固化动力学[J]. 高等学校化学学报, 1984, 5(3): 421-426.
- [31] 李婷婷, 李艳霞, 陈超, 等. 603 环氧树脂体系固化动力学模型的建立与验证[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 95-102.
- [32] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [33] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540: 1-6.
- [34] Xia S. Polymer nanocomposites for high-temperature composites repair[D]. Ames: Iowa State University, 2008.
- [35] 乔海涛, 邹贤武. SY-H1 糊状胶粘剂性能研究[J]. 航空材料学报, 2002, 22(4): 40-45.
- [36] 乔海涛, 包建文, 钟翔屿, 等. 氰酸酯树脂的改性与其固化特性的热分析[J]. 航空材料学报, 2019, 39(6): 63-72.
- [37] Yang M, Wang D M, Sun N W, et al. Rheological behaviour and cure kinetic studies of a trifunctional phenylethynyl-terminated imide oligomer[J]. High Performance Polymers, 2015, 27(4): 449-457.
- [38] Wellen R, Canedo E L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET[J]. Polymer Testing, 2014, 40: 33-38.

Process validation and cure kinetics of adhesive foam for composite structural applications

QIAO Haitao¹, LIANG Bin¹, LI Ximin², CHEN Ge³, ZHANG Ligu²

1. Stealth Materials and Coating Lab, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China
2. Standards & Materials Institute, AVIC The First Aircraft Design and Research Institute, Xi'an 710089, China
3. Composites Materials Factory, AVIC Xi'an Aircraft Industry (Group) Company Ltd., Xi'an 710089, China

Abstract The curing process and cure kinetics of a high-temperature cured adhesive foam have been investigated by dynamic differential scanning calorimetry (DSC) experiments. In the DSC measurements, heating rates of 1, 2.718, 7.389 and 20 K·min⁻¹ were used such that $\ln\beta$ would be 0, 1, 2 and 3, therefore, values of T_i and ΔT could be easily and quickly determined so as to estimate the apparent activation energy more easily. Linear relationships have been proven to frequently exist between T_p with $\ln\beta$ by means of a series of reference data from papers about heating cure, thermal decomposition and crystallization of some polymers. The obtained linear equation of T_p versus $\ln\beta$ can be used to explain some laws for higher or lower of apparent activation energies (E_a), and the apparent activation energy (E_a) can be quickly determined.

Keywords adhesive foam; curing process; apparent activation energy; T_p - $\ln\beta$ extrapolation method; method of mathematical limit ●



(责任编辑 王丽娜)