

# 一种高温碳纤 / 环氧预浸料的固化反应动力学

## Curing Reaction Kinetics of a High Temperature Curing Carbon Fiber Reinforced Epoxy Prepreg

上海飞机制造有限公司航空制造技术研究所复合材料中心 王洪恩 杨 洋 陈璐圆 杨霓虹

**[摘要]** 为深入了解某新型高温固化碳纤维增强环氧树脂基预浸料的固化行为,采用唯象模型,借助动态差式扫描量热(DSC)测试手段,系统研究了预浸料的固化反应特征参数、固化度变化等因素,同时建立了该预浸料树脂的固化动力学方程,并根据研究结果确定了该体系树脂的表观特征固化温度,为该预浸料复合材料固化工艺的选择和优化提供了理论依据和基础数据。

**关键词:** 固化反应动力学方程 自催化动力学模型 DSC

**[ABSTRACT]** To understand the curing behavior of a new kind of high temperature curing carbon fiber reinforced epoxy prepreg in depth, differential scanning calorimetry (DSC) is carried out to make a systematic research on the characteristic parameter and cure degree of the curing action, and the cure kinetic equation is obtained by applying a phenomenological model. Through the research, the apparent characteristic curing temperature of the resin system is acquired, which provides theoretical foundation and basic data for determination and optimization of the curing process of the prepreg.

**Keywords:** Cure kinetic equation Self-catalytic model DSC

碳纤维增强的环氧树脂基复合材料是一种重要的热固性材料,其性质主要由环氧基体决定。由于具有低的收缩率、良好的粘接性、机械性能及耐化学溶剂性,因此应用广泛。高性能的碳纤维增强环氧树脂预浸料单向带和织物常用于航空航天领域。某新型 T800 级碳纤维增强环氧基单向带复合材料,将大量应用于飞机多种复合材料结构件制造中<sup>[1]</sup>。因此,研究该材料的固化反应动力学可以帮助理解固化工艺制度中各个参数的由来,有利于必要时根据实际制造工艺的需要调整固化工艺,为其复合材料制件的固化成型过程提供理论指导和依据。

热固性树脂的固化过程非常复杂,其主要反应为交联反应。由于化学动力学与物理性质之间存在着相互作用,其机理非常复杂,至今仍不为我们所完全了解。对树脂固化动力学模型的研究很普遍。主要方法不外

两种:唯像的(宏观尺度的)和机理的(微观尺寸的)。前者着眼于总体反应(只用一个反应代表整个过程),后者则考虑反应过程中所有基元反应的动力学机理。唯象模型是半经验的,从经验方程出发,通过数学模拟获取模型方程中的参数。但是它不能为固化过程及其化学过程提供一个清晰的描述。机理模型基于每个基元反应中反应物质的化学平衡,因此对固化动力学更具有代表性。它远比唯象模型复杂,也更能准确地描述固化动力学。由于热固性树脂体系往往是多组分的,固化阶段发生的化学反应也非常复杂,需要大量的试验以确定所有的参数,运用机理模型来阐述固化动力学往往非常困难<sup>[2]</sup>。

由于唯象模型抓住了化学反应动力学的主要特征,忽略各组分之间相互作用的细节,也不需要知道树脂的组成或配方,简便实用,因此其运用也最为广泛。在本文的工作中,利用差示扫描量热分析(DSC)手段,采用唯象法,对该新型的 T800 级碳纤维增强环氧基单向带预浸料的动态固化反应进行了细致的研究,并求得了其基本的反应动力学方程和相关固化参数。为该类材料的固化工艺的优化提供了理论依据和具体数据。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

某 T800 级碳纤维增强环氧基单向带预浸料,采购自 Cytec 公司。

### 1.2 试验仪器

TA Q2000 型差式扫描量热仪,美国 TA 公司。

### 1.3 测试

固化测试:每次取样品约 10mg 放入铝坩埚,进行动态 DSC 测试,气氛均为氮气,吹扫气流为 50mL/min,在 30℃ 保温 5min 后,分别以 1℃/min、2℃/min、3℃/min、5℃/min、10℃/min、15℃/min 的升温速率升温至 370℃。

### 1.4 数据处理

从 DSC 曲线放热反应峰可得到不同升温速率下预浸料树脂的固化反应温度(包括起始温度  $T_i$ 、峰值温度  $T_p$  和峰终温度  $T_f$ )。利用 Kissinger 方程计算表观反应活化能、指前因子、反应级数等动力学参数,最后用  $T-\beta$

外推法确定碳纤维增强环氧基单向带预浸料的凝胶温度、固化温度和后固化温度等固化工艺温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化过程

用动态 DSC 法研究热固性树脂的固化过程包含固化开始使得起始温度 ( $T_i$ ), 固化反应达到最快及固化放热最高点的峰值温度 ( $T_p$ ) 以及反应结束时对应的温度 ( $T_f$ ), 典型的 DSC 曲线如图 1。

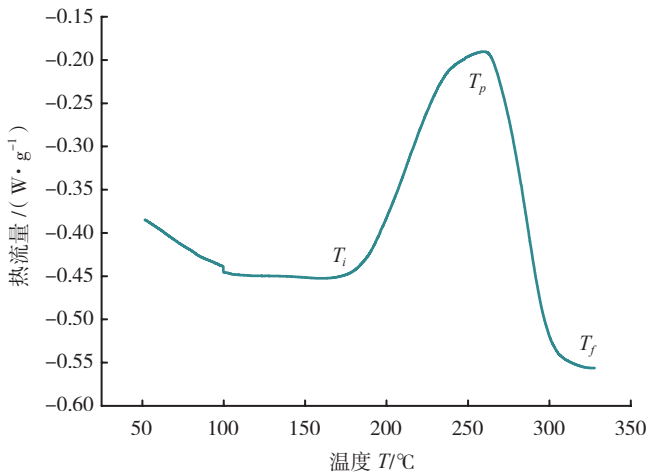


图1 热固性树脂固化过程中的初始温度 ( $T_i$ )、峰值温度 ( $T_p$ ) 和结束温度 ( $T_f$ ) 的示意图

Fig.1  $T_i$ ,  $T_p$  and  $T_f$  of a thermoset resin during curing

所测试的预浸料样品在不同升温速率下的动态固化 DSC 曲线如图 2 所示,

可以发现, 预浸料在不同的升温速率下均表现出明显的放热峰, 且其固化的特征温度与升温速率有密切关系。随着升温速率提高, 体系的固化起始温度、峰值温度及结束温度等均增大。这是由于升温速率增加,  $dH/dt$  增

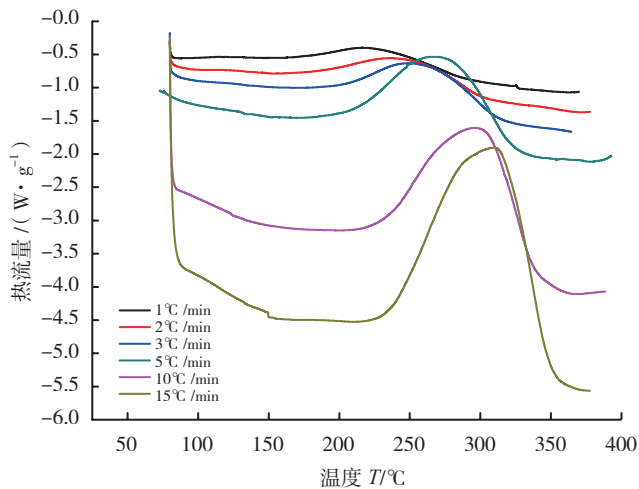


图2 不同升温速率下预浸料的动态DSC曲线

Fig.2 Dynamic DSC patterns of prepreg at different heating rate

大, 单位时间产生的热效应增大, 热惯性也越大, 产生的温度差就越大, 固化反应放热峰相应地向高温移动。

对图 2 中不同升温速率的动态 DSC 图进行分析, 得到不同固化速率下的固化放热焓, 峰始温度, 峰顶温度和峰终温度, 具体数值如表 1 所示。

表1 预浸料动态固化反应参数

升温速率 $\beta / (K \cdot \text{min}^{-1})$	峰始温度 $T_i / K$	峰顶温度 $T_p / K$	峰终温度 $T_f / K$	热流 $\Delta H_0 / (J \cdot g^{-1})$
1	387.45	447.46	539.35	98.8
2	395.79	468.93	536.64	91.86
3	415.32	479.14	552.85	97.64
5	432.73	495.05	568.48	96.60
10	450.58	522.61	591.23	95.74
15	458.61	534.31	595.90	94.77

### 2.2 固化动力学参数分析

固化反应动力学参数, 如表观活化能、反应级数等对了解固化反应有重要的作用。表观活化能的大小直接决定了固化反应的难易程度, 固化体系只有获得大于表观活化能的能量, 反应才能进行; 而反应级数是反应复杂与否的宏观表征, 通过反应级数的计算可以粗略地得到固化反应方程<sup>[3]</sup>。

在非等温固化 DSC 的数据处理中, 常用 Kissinger 方程来处理数据并得到表观活化能、反应级数等固化动力学参数。

首先利用下面所示的 Kissinger 方程计算固化反应表观活化能<sup>[4]</sup>。

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + \ln(AR/E_a) \quad (1)$$

式中,  $\beta$  是升温速率,  $T_p$  是峰顶温度,  $A$  是指前因子,  $E_a$  是固化反应表观活化能,  $R$  是理想气体常数。

从 Kissinger 方程可知, 以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图可得一条直线, 进行拟合后所得的直线斜率即为  $-E_a/R$ 。按此方法对碳纤维增强环氧基单向带预浸料 DSC 数据作图并拟合, 结果如图 3 所示, 进一步计算即可得到表观活化能  $E_a$ 。

将式 (1) 进行变形, 得到用于计算指前因子的式 (2):

$$A = \beta E_a \exp(-E_a/RT) / RT_p^2 \quad (2)$$

由此算得该预浸料在不同升温速率下的指前因子  $A$ , 计算数值总结在表 2 中。

热固性树脂的固化反应是一个复杂的化学反应过程, 涉及到各个支链和官能团的交联聚合, 基本速率方程为:

$$da/dt = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

树脂的固化反应有多种经验模型, 常见的有  $n$  级反

应模型、自催化模型、混合模型、扩散控制模型等,对不同的反应应试情况选择适当的模型。

用 DSC 数据对热流进行积分,得到总放热量,再按照式(2)求得固化速率并作图,如图 4。

由图 4 可以发现固化开始后,反应速率开始随时间逐渐增大,到达峰值后再逐渐减小,其最大反应速率不在初始时,符合自催化反应的特征。

对于自催化反应,动力学反应模型为:

$$d\alpha / dt = K \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (4)$$

其中,  $K$  为固化反应速率常数,  $m, n$  为反应级数。结合 Arrhenius 公式:

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

其中,  $A$  是指前因子,  $E_a$  是反应活化能,  $R$  是理想气体常数,  $T$  是绝对温标。

将(5)带入(4),得到待求的固化动力学方程形式为:

$$d\alpha / dt \cdot \exp(E_a/RT) = A\alpha^m (1-\alpha)^n \quad (6)$$

前面已经求得了表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ , 现在求反应级数  $m$  和  $n$ 。

由 DSC 扫描得到的时间、温度、热流数据,对热流

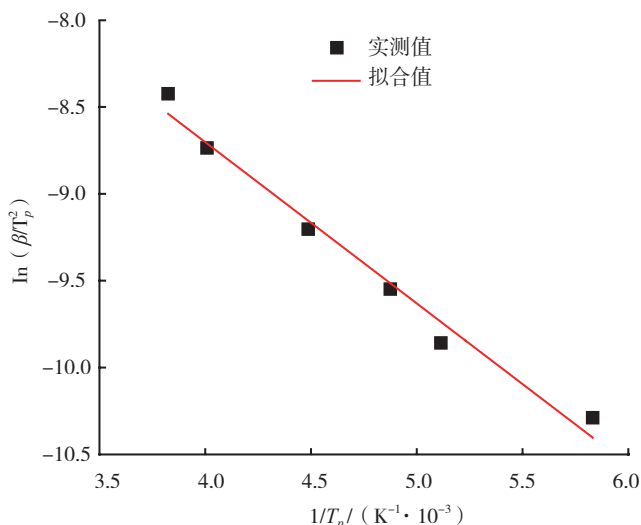


图3 预浸料固化的  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  关系图  
Fig.3  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  of prepreg curing

积分求得任意温度  $T$  时的累计放热量  $\Delta H_t$ , 结合表 1 中的总热  $\Delta H_0$  得到固化度  $\alpha$ , 固化度对时间求导数得到固化速率  $d\alpha/dt$ 。用温度  $T$ , 固化度  $\alpha$ , 固化速率  $d\alpha/dt$  按照(6)式进行自定义函数拟合即可求得不同升温速率下  $A, m, n$  值, 如表 2 所示。

由此得到预浸料的动态固化反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 52651 \cdot \exp(-51230/RT) \cdot \alpha^{0.2926} (1-\alpha)^{1.1477}$$

### 2.3 固化工艺温度的确定

从图 2 的 DSC 数据中可以发现, 该种高温固化碳纤维增强环氧基预浸料的固化温度随着升温速率不同而变化, 其实际固化温度难以确定。如果要在恒温下进行树脂固化, 就需要用外推法求得升温速率为零时的固化温度, 以确定最佳固化温度范围。

图 5 是预浸料的  $T-\beta$  曲线图, 由图可见  $T, \beta$  大致符合线性关系, 将  $\beta$  外推至零, 即可得到体系的等温固化温度。由拟合方程可知, 预浸料固化反应的起始温度  $T_i$ , 峰顶温度  $T_p$  和结束温度  $T_f$  分别为 120.6°C, 182.2°C 和 264.3°C。因此其最佳固化工艺为: 从起始固化温度 120.6°C 缓慢升温到 182.2°C 恒温固化, 最后升到 264.3°C 保持一段时间使树脂完全固化。

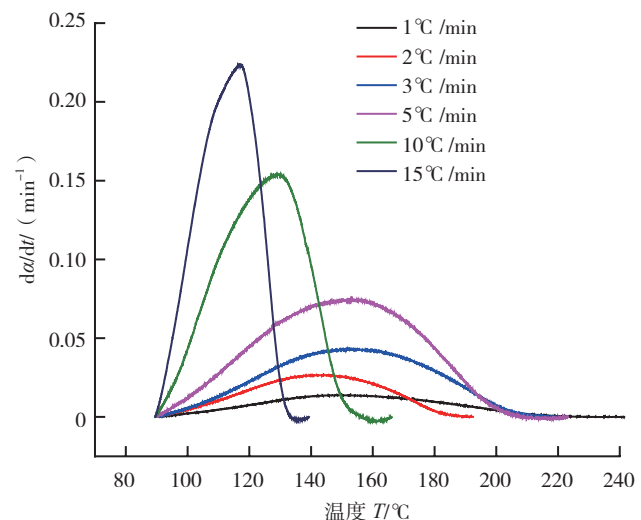


图4 固化过程的固化速率-温度关系  
Fig.4  $d\alpha/dt-T$  curve during curing

表2 预浸料动态反应动力学参数

$\beta / (K \cdot \min^{-1})$	$T_p / K$	$\ln(\beta \cdot T_p^{-2})$	$\ln\beta$	$1/T_p / (K^{-1})$	$A / (s^{-1})$	$A$ 均值	$E_a / (J \cdot \text{mol}^{-1})$	$m$	$m$ 均值	$n$	$n$ 均值
1	447.46	-10.288	0	0.0058	41653	52651	51230	0.2828	0.2926	1.4999	1.1477
2	468.93	-9.858	0.693	0.0051	44381			0.2537		1.3020	
3	479.14	-9.548	1.098	0.0048	49623			0.3151		1.2277	
5	495.05	-9.203	1.6092	0.00442	54846			0.3080		1.0851	
10	522.61	-8.736	2.302	0.004	58313			0.3039		0.8950	
15	534.31	-8.424	2.708	0.0038	67087			0.2921		0.8766	

(下转第 117 页)

补斜度应在在 1:15 到 1:18 之间。有研究通过有限元方法分析,采用剪切强度不小于 20MPa 的胶进行挖补修理时,6°的挖补角为最优楔形角。从国外的研究和实践经历,斜接法挖补的斜度为 1:30,阶梯型挖补的每层阶差为 0.5inch (1inch=25.4mm),如图 6 为挖补角度及阶差示意图。

### 3.2 修理工艺影响因素

#### 3.2.1 温度的影响<sup>[8]</sup>

在进行胶接修理时,温度是至关重要的因素,复合材料修理只有在规定的温度范围内固化,才可能达到最大粘结性能。出现温度偏差会导致补片以及胶接面粘接不合格,在运行过程中整个修理将逐渐失效。在实际修理过程中,由于结构材料、材料厚度以及内部结构不同,会导致修理区域温度存在偏差。典型的容易出现温差的位置为蜂窝夹层结构蜂窝区与装配区的过渡,由于蜂窝芯格中充满空气,空气的导热系数非常小,因此蜂窝区温度变化慢;装配区全部为层压板,碳纤维导热系数略大,导致温度变化较蜂窝区快。使用修补仪电热毯进行试验时,若没有特殊措施,当达到保温温度 180℃时,蜂窝区与层板区温差一定会超过 10℃以上,这就需要在低温区域外面遮盖一定层数的保温材料,或者采用其它措施来均衡温差。因此,实际结构件修理之前,需要进行热传导分析,甚至通过试验验证修理方案以保持温度均匀性保证修理质量。若采用热压罐修理,则整个修理可以处于较为均匀的温度环境中。

#### 3.2.2 压力的影响

修补仪较为轻巧便携,可以适用于外场修理。但采用修补仪进行修理时,一般只能提供略大于 22inHg 的真空压力,不能提供外压,因此固化区域不如采用热压罐固化密实,可能不能达到原结构要求的孔隙率等。但采用热压罐固化存在维修成本高、大型制件难以进罐等缺点,且不适于外场飞机复合材料的修理<sup>[11]</sup>。因此在选择固化方式时,需要综合考虑各项指标要求和可实现性。另外,非热压罐成型预浸料对成型压力不敏感,可以在复合材料修理应用中进行研究和应用。

### 参考文献

[1] 杜善义,关志东. 我国大型客机先进复合材料应对策略思考. 复合材料学报,2008,25(1):1-10.  
 [2] 陈绍杰. 一代飞机 一代材料 谈复合材料技术发展及我国航空工业面临的挑战. 国际航空杂志,2009,10:18-21.  
 [3] 田秀云,杜洪增. 复合材料结构及维修. 北京:中国民航出版社,1996.  
 [4] 虞浩清,刘爱平. 飞机复合材料结构修理. 北京:中国民航出版社,2010.  
 [5] 陈绍杰. 复合材料结构修理指南. 北京:航空工业出版社,

2001.

[6] Bill Burchell,陈石卿. 未来的复合材料修理. 航空维修与工程,2010,6:26-27.  
 [7] 郑立胜,李远才,董玉祥. 飞机复合材料粘接修理技术及应用. 粘接,2006,27(2):51-52.  
 [8] 彭名鹏. 复合材料修理传热分析. 航空维修与工程,2012,5:44-46.  
 [9] 孟凡颖,陈绍杰,董小燕. 层压板修理设计中的参数选择问题. 复合材料学报,2001,18(4):123-127.  
 [10] 王跃全,童明波,朱书华. 复合材料层合板胶接贴补修理渐进损伤分析. 复合材料学报,2011,28(3):197-202.  
 [11] 王凤文,贺旺,许光群. 飞机复合材料修理中固化技术的探讨. 航空维修与工程,2012,3:78.

(责编 亿霖)

(上接第 113 页)

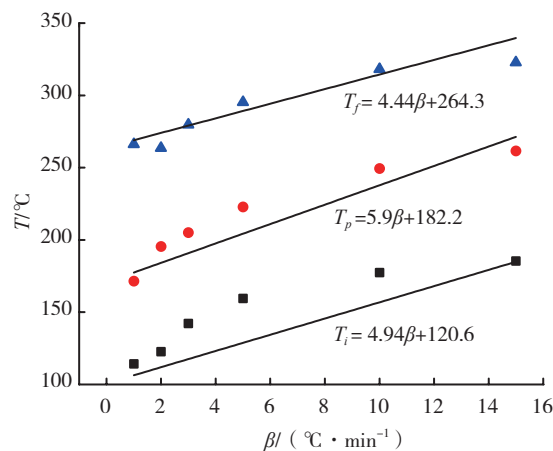


图5 预浸料固化的 $T-\beta$ 外推曲线  
 Fig.5 Extrapolated  $T-\beta$  curve of prepreg curing

### 3 结论

- (1) 用 DSC 研究了预浸料在不同升温速率下的非等温固化过程。
- (2) 利用 Kissinger 方程和自催化模型计算得到了预浸料的固化动力学参数和固化动力学方程。
- (3) 通过  $T-\beta$  外推法确定了预浸料的最佳固化温度。

### 参考文献

[1] 王兴业,唐羽章. 复合材料力学性能. 长沙:国防科技大学出版社,1988:366-382.  
 [2] Hinton E, Owen D R. Finite element programming. New York: Academic Press Inc, 1977:124-140.  
 [3] 周杰,曹国荣,王巍,等. DSC 法研究不饱和聚酯树脂的固化反应动力学及其固化过程. 玻璃纤维,2011(3):16-24.  
 [4] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

(责编 小城)