复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 6 期 12 月 2009 年
Vol. 26 No. 6 December 2009

文章编号：1000-3851(2009)06-0078-07

用 DMA 研究环氧预浸料的等温固化过程

谢 旻[1]，张佐光[1]，顾轶卓*[1]，李 敏[1]，苏玉芹[1]，郭 凯[2]，李 涵[2]
（1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院，空天材料与服役教育部重点实验室，北京 100191；
2. 海军驻航天科工集团第三研究院军事代表室，北京 100074）

摘 要： 采用动态力学分析法(DMA)对 648 环氧预浸料的等温固化过程进行了表征分析。以储能模量 E' 的相对增长率作为动态力学性能增长的指标，研究了不同恒温温度下 E' 的增长规律，并用 Hsich 非平衡热力学涨落理论、Avrami 方程和等转变率 3 种方法研究了预浸料的等温固化动力学。结果表明：648 环氧预浸料等温固化过程中 E' 的增长分为高温和低温 2 种增长模式，低温下包含一个高温下没有的模量增长的过渡阶段，该阶段与测试频率具有明显的相关性。Hsich 非平衡热力学涨落理论、Avrami 方程可以对 648 环氧预浸料等温固化过程储能模量的相对变化进行分段描述。对活化能的计算结果表明，不同温度范围内恒温储能模量增长过程中活化能的数值及其变化趋势不同。

关键词： DMA；动态力学性能；动力学；等温固化；预浸料
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Dynamic mechanical analysis of isothermal curing of epoxy prepreg

XIE Min[1], ZHANG Zuoguang[1], GU Yizhuo*[1], LI Min[1], SU Yuqin[1], GUO Kai[2], LI Han[2]
(1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China; 2. Military Representatives Office of Navy in No. 3 Institute of Aeronautical Science and Engineering Group, Beijing 100074, China)

Abstract: Dynamic mechanical analysis (DMA) is an important method to study the cure process of prepregs. It was used to investigate the isothermal curing of the 648 epoxy prepreg. Based on the relative conversion definition of the increase in storage modulus E', the evolution of E' at different isothermal temperatures was studied. It was found that the increase of E' during isothermal cure process at high temperatures is different from the one at low temperatures. The low temperature conversion curve includes a transitional stage which was not observed in the high temperature curves, and this transitional stage is found to be strongly frequency-dependent. Hsich's non-equilibrium thermodynamic fluctuation theory and Avrami equation are fitted to the conversion curves of E', and can describe the evolution of E' by two separate stages. The value and evolution of activation energy calculated by Avrami equation and the isoconversional methods are different in different temperature regions.

Keywords: DMA; dynamic mechanical property; kinetic; isothermal cure; prepreg

复合材料结构制件的力学性能在很大程度上取决于成型过程中树脂基体的固化反应，掌握其固化机制并建立准确的固化动力学模型，对于预测、控制树脂基复合材料的性能具有非常重要的意义。通常对树脂及预浸料的固化分析是采用 DSC、FTIR 等化学方法进行的。这些方法在固化后期由于反应官能团的减少测量精度明显下降，并且只能给出树脂固化中化学状态的变化，得不到力学性能在固化中的增长情况，因此限制了其对复合材料实际固化工艺的指导作用[1]。采用动态力学分析法(DMA)测量树脂或预浸料的固化过程，可以了解固化中力学状态的变化情况，与实际制件性能的要求相联系，可以更好地指导复合材料固化工艺。

目前采用 DMA 对固化进行分析，主要集中在对凝胶点、玻璃化转变温度的测量上[2-4]。利用 DMA 研究固化过程中力学性能增长的报道比较

收稿日期： 2008-12-04；**收修改稿日期：** 2009-04-22
基金项目： 国家自然科学基金(50803002)
通讯作者： 顾轶卓，博士，讲师，主要从事树脂基复合材料方面的研究工作 E-mail：benniegu@buaa.edu.cn

少[5-8]。本文中研究了 648 环氧预浸料在等温 DMA 固化过程中动态力学性能的增长规律，以储能模量 E' 的相对增长率作为力学增长的指标，考察了不同恒温温度范围内的增长模式，并对力学增长曲线进行了动力学分析。研究结果可为热固性树脂固化反应特性的研究和复合材料工艺过程的控制提供参考。

1　实　验

1.1　实验原材料与仪器设备

原材料：酚醛环氧树脂 648，上海合成树脂研究所；三氟化硼单乙胺（BF_3·MEA）固化剂，北京长阳化工厂；S-2 高强玻璃纤维纱（GF），SC8-12×20 FE-5，无捻粗纱，南京玻璃纤维研究设计院。648 环氧树脂与 BF_3·MEA 之间的反应遵循阳离子固化机制[9]：首先 BF_3·MEA 与环氧之间形成离子络合物，然后此络合物以阳离子反应机制引发体系的环氧基团发生开环固化反应。设备：DMTA Ⅳ 型动态力学热分析仪，美国科学流变仪器公司。

1.2　实验方法

将 648 环氧树脂与 BF_3·MEA 按100∶3的质量配比混合，用丙酮溶解配制胶液，采用湿法预浸工艺制备单向预浸料，其树脂质量分数为 30%，挥发分质量分数低于 1.0%。将制好的预浸料切成面积为 20.0 mm×6.0 mm 的小块，在 DMTA 上用单悬臂梁模式测量单层预浸料（0.20 mm 厚）试样在 120～240℃温度范围内不同恒温温度下的动态力学性能的变化，试样测试的自由长度为 5.0 mm，采用应变控制方式。试样的加载方式如图 1 所示。

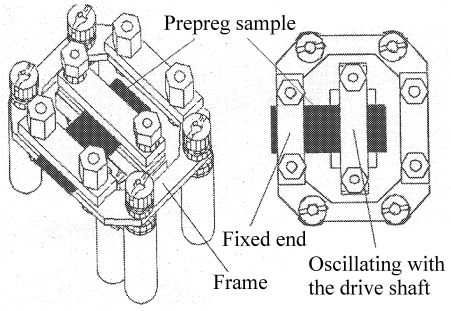

图 1　预浸料固化过程的 DMTA 单悬臂梁测试装置图

Fig. 1　Scheme of the single cantilever measuring system in DMTA to test the curing of prepreg

2　结果与讨论

2.1　DMA 等温固化表征

在 DMTA 动态力学热分析仪上测试 GF/648 预浸料的等温固化过程，其结果如图 2 所示。由图可见，DMA 等温测试过程中预浸料动态力学性能的变化分为 3 个阶段。第Ⅰ阶段，DMTA 的温度从室温快速升到设定温度。这期间储能模量 E' 快速下降至一低模量平台，损耗因子 $\tan\delta$ 和损耗模量 E'' 先增大后减小，峰值对应 E' 快速下降的区域。由于 E' 在这个阶段内持续下降，可认为主要是预浸料在升温作用下的软化过程。第Ⅱ阶段，E' 先经过一个短暂的缓慢增长，这是体系形成离子络合物的阶段。紧接着 E' 呈线性快速增大，增长幅度跨越 2 个数量级，这是由阳离子引发快速链增长阶段。这期间 E'' 曲线上出现一个小峰，$\tan\delta$ 持续下降。第Ⅲ阶段，体系开始玻璃化转变或进入反应后期，各参数的变化趋于缓慢，在 E'' 与 $\tan\delta$ 曲线上能观察到一个转变峰。最后，各参数达到平衡值，意味着等温固化过程的结束。

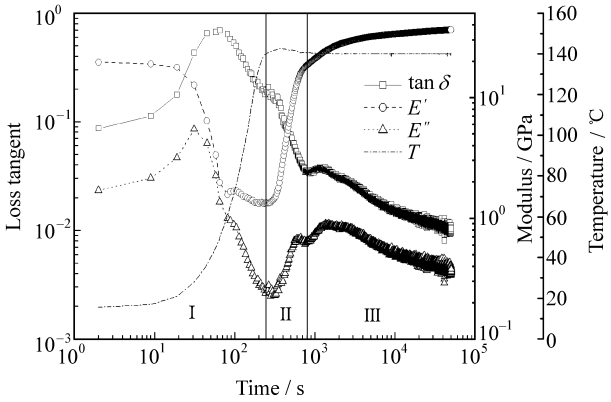

图 2　GF/648 预浸料的 DMA 等温测试结果

Fig. 2　DMA isothermal measurements of GF/648 prepreg

为了定量描述固化过程中预浸料力学性能的增长情况，本文中采用 E' 定义的相对力学增长率作为固化过程中力学性能增长的指标[10]：

$$\alpha' = \frac{E'_t - E'_0}{E'_\infty - E'_0} \tag{1}$$

其中：α' 为相对力学增长率；下标 t、0、∞分别表示 t 时刻、固化开始以及结束时刻。采用 E' 曲线上第Ⅱ阶段增长的起始点作为固化的开始时刻，E' 的最终平衡值作为固化的结束点。

图 3 给出了不同恒温温度下相对力学增长率 α' 的变化曲线。可见，随着恒温温度的升高，α' 的主要增长阶段提前，增长模式分为高温（>150℃）及低温（<150℃）2 种情况。低温下 α' 的增长包含一个明显的过渡区，这个区域内，α' 的增长速率处于

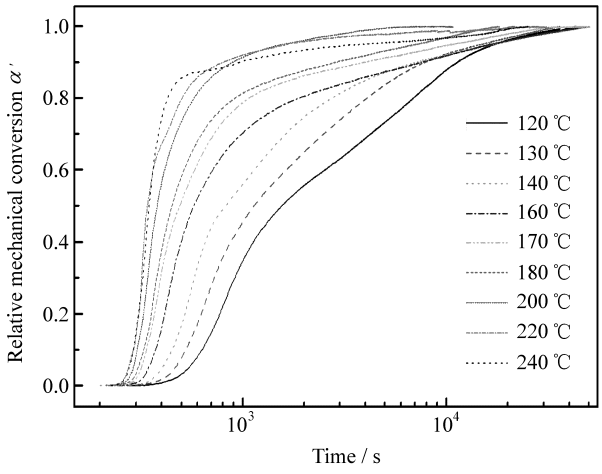

图 3　不同温度下 GF/648 预浸料的相对力学增长率曲线

Fig. 3　Relative mechanical conversion curves of GF/648 prepreg at different temperatures

第Ⅰ阶段快速增长与后期的缓慢增长之间；而高温下的 α' 曲线上没有观察到这样的过渡区。这说明高温与低温固化下 E' 的增长机制不同。

为了进一步考察过渡区的内在机制，用 DMA 多频恒温测试分别考察了高温与低温下 α' 曲线的频率相关性。图 4 给出了高温与低温固化的典型多频 α' 曲线。可见，低温 α' 曲线的过渡区与测试频率有明显的相关性，不同频率的 α' 曲线在过渡区产生分离，而过渡区前后不同频率的 α' 曲线均重合在一起。频率越低，α' 曲线上的过渡区往时间增大的方向推移，E'' 曲线峰出现的时间延迟。高温下的 α' 曲线没有表现出明显的频率相关性，不同频率下几条 α' 曲线重合在一起，E'' 曲线上相应的峰也没有表现出随频率的变化。

根据热固性树脂基体固化反应特性可知，低于固化体系最大玻璃化温度 $T_{g,\infty}$ 下反应，在固化后期，当 T_g 升高到与固化温度 T_c 接近时，体系逐渐进入到玻璃态，反应由化学控制机制变为扩散控制机制，反应速率也急剧下降。有研究表明，玻璃化转变在 $|T_g - T_c| = 20 \sim 30$ ℃的范围内发生[11]，其过程并非一个转变点而是一个区间。648 环氧树脂属于高温固化体系，测得其 T_g 为 172.9 ℃（采用通常的 tanδ 峰值温度定义玻璃化转变温度的方法），因此在≤200 ℃的恒温固化中会经历玻璃化转变。由于玻璃化转变与频率有较强的相关性，频率升高使玻璃化转变提前，因此在 α' 及 E'' 曲线上会出现一个与频率相关的区域。当固化温度较低时，玻璃化转变开始的固化程度较低，整个体系在固化后期完全进入玻璃态；固化温度较高时，玻璃化转变开始的固化程度较高，体系的玻璃化转变不完全，只有部分树脂进入玻璃态，玻璃化转变不明显。因此，较高温度下的 α' 曲线没有出现明显的过渡区以及与频率的相关性。

2.2　固化动力学分析

Hsich 采用非平衡热力学涨落理论方法，从松弛现象出发推导得到固化过程中力学性能变化的动力学方程，方程形式如下[12]：

$$\frac{P_\infty - P(t)}{P_\infty - P_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \tag{2}$$

其中：P 是测试体系的力学性能；τ 是化学松弛时间；β 是化学松弛谱的宽度。Avrami 方程是另一类应用在固化动力学分析上的模型，它是根据高分子的结晶过程由热力学方法推导而来的，其方程形式

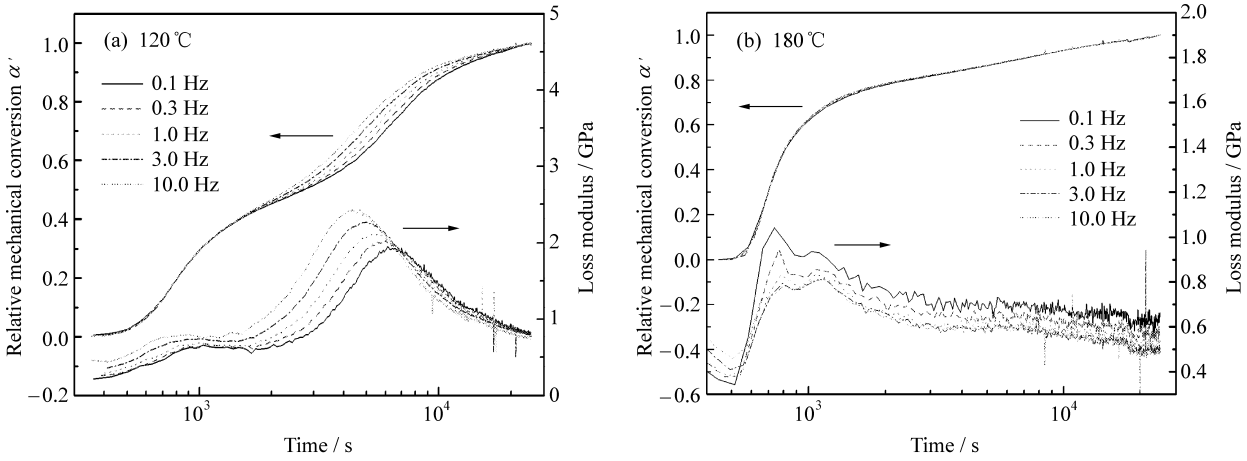

图 4　GF/648 预浸料的 DMA 多频等温相对力学增长率曲线和损耗模量曲线

Fig. 4　Multiple frequency relative mechanical conversion curves and loss modulus curves of GF/648 prepreg

如下[13]：

$$1-\alpha=\exp(-kt^n) \tag{3}$$

其中：α 为力学增长率；k 是速率常数；n 是 Avrami 增长指数，描述晶体的增长与形核行为。将方程(2)的 P 用 E' 代替，并将方程(1)的相对转变率定义代入方程(2)，得到如下方程：

$$1-\alpha'=\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \tag{4}$$

可见，通过定义相对的力学增长率，Avrami 方程与 Hsich 的非平衡热力学涨落方程能统一成一个方程。对方程(3)两边取对数：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln k+n\ln t \tag{5}$$

于是，可以通过对上式两边的参数进行线性拟合得到 n 和 k。

图 5 给出了 $\ln[-\ln(1-\alpha')]$-$\ln t$ 的曲线图，由图可知，参数之间的线性关系分为两段。表 1 是 Avrami 指数 n 的拟合结果，可见在所有的恒温温度下均有 $n_2<n_1$，由于 n 是描述增长行为的参数，这说明 α' 的增长机制在固化中发生了变化。采用 Avrami 方程对恒温力学增长曲线的拟合结果见图 6，可见拟合结果也分为两段，在这两段内拟合结果与实验数据吻合较好，说明恒温固化过程中模量的相对增长过程与高分子的结晶过程具有一定的相似性。

表 1　GF/648 预浸料不同温度下 Avrami 指数 n 的拟合结果

Table 1　The fitting results of the Avrami index n for GF/648 prepreg at different temperatures

T/℃	120	130	140	160	170	180	200
n_1	2.50	2.85	3.46	2.65	2.84	3.12	3.80
n_2	0.598	0.485	0.361	0.314	0.262	0.269	0.385

Note: 1, 2 represent the serial number of the linear segments in Fig. 5

k 与 T 之间存在经验公式[5]：

$$k^{1/n}=k_0\exp[-E/(RT)] \tag{6}$$

对上式两端求对数，可计算 α' 增长过程的活化能：

$$(1/n)\ln k=\ln k_0-E/(RT) \tag{7}$$

方程(7)中的线性关系如图 7 所示。

可见线性关系随着温度区间不同分为 3 段，高温范围细分为<170℃和>170℃ 2 个区间。这说明不同温度区间活化能不同。活化能是反映内在转变机制的参数，活化能的不同说明 α' 的增长机制不同。活化能的计算结果如表 2 所示，可见不同温度段固化前期的活化能均小于后期的活化能，这是

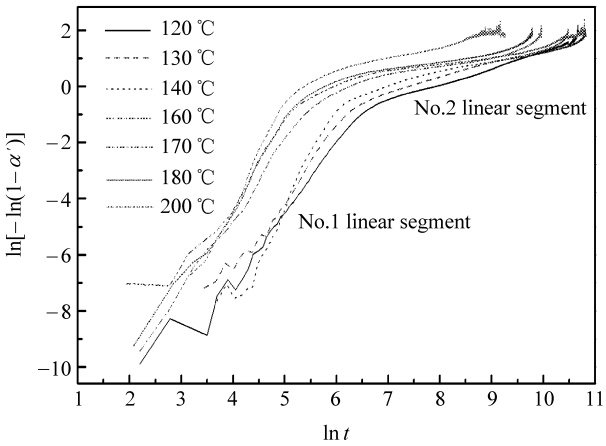

图 5　不同温度下 GF/648 预浸料的 $\ln[-\ln(1-\alpha')]$-$\ln t$ 曲线

Fig. 5　The $\ln[-\ln(1-\alpha')]$-$\ln t$ curves of GF/648 prepreg at different isothermal temperatures

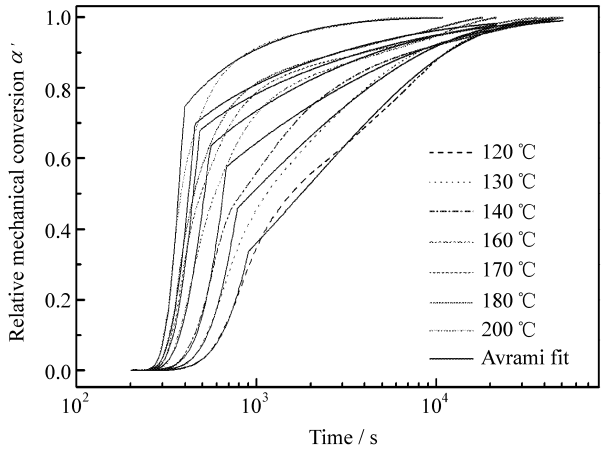

图 6　Avrami 方程对 GF/648 预浸料恒温 α' 曲线的拟合结果

Fig. 6　Fitting results of isothermal α' curves of GF/648 prepreg by Avrami equation

因为后期 α' 的增长速度减小导致的。另外，温度越高对应的活化能越低，这是因为温度越高 α' 的增长速度越快。

表 2　Avrami 方程计算 GF/648 预浸料固化中 α' 增长的活化能

Table 2　Activation energy of the evolution of α' during the cure process of GF/648 prepreg by Avrami equation

Temperature/℃	$k_{0,1}$/s^{-1}	E_1/(kJ·mol^{-1})	$k_{0,2}$/s^{-1}	E_2/(kJ·mol^{-1})
<140	222.1	39.8	3.15×10^8	89.9
140～170	103.9	37.3	7.88×10^6	77.4
>170	1.020	20.3	1.18×10^2	36.1

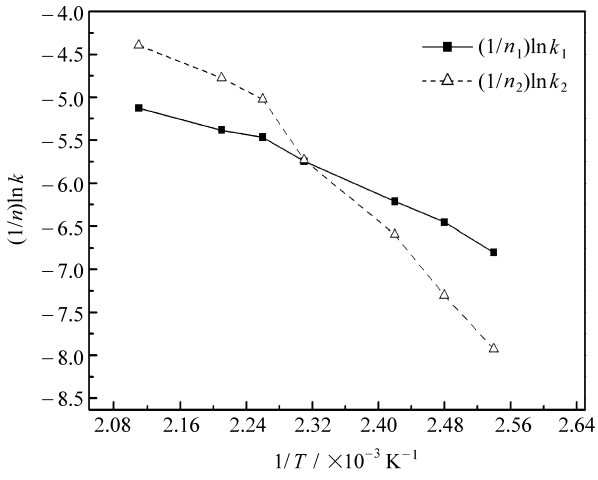

图 7　GF/648 预浸料的 ln[−ln(1−α′)]−lnt 曲线线性区对应的(1/n)lnk−1/T 关系

Fig. 7　(1/n)lnk−1/T relationship for the linear segments of the ln[−ln(1−α′)]−lnt curves of GF/648 prepreg

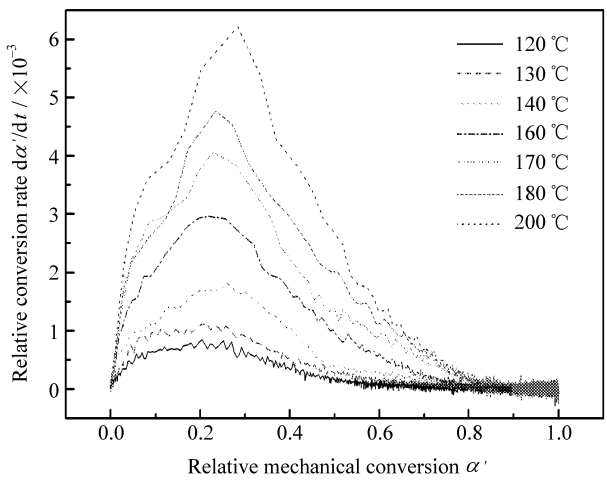

图 8　GF/648 预浸料的相对力学增长速率 dα′/dt 随相对力学增长率 α′的变化图

Fig. 8　Relative mechanical conversion rate vs relative mechanical conversion of GF/648 prepreg

另外一种比较方便的计算活化能的方法是最近才发展起来的等转变率法，也称为非模型法。这种方法不需要提供具体的动力学方程，可直接得到固化不同阶段的活化能。等转变率法包括积分法(Isoint 法)与微分法(FR 法)，主要取决于基本方程中 α 的具体形式，方程(8)、(9)分别给出了积分法与微分法的等转变率方程[14]：

$$\ln t_{\alpha,i}=\ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right]+\frac{E_\alpha}{RT_i} \tag{8}$$

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha,i}=\ln[A_\alpha f(\alpha)]-\frac{E_\alpha}{RT_i} \tag{9}$$

其中：t 是固化时间；$f(\alpha)$是动力学方程；A 是频率因子；E_α为对应力学增长率 α 的活化能；$g(\alpha)$为动力学方程的积分形式

$$g(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=A\int_0^{t_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT(t)}\right)\mathrm{d}t \tag{10}$$

下标 α 表示一定的力学增长率；i 表示在恒温温度 T_i下的固化。假设在一定的力学增长率处反应速率只与温度有关，即一定 α 处 $f(\alpha)$、A、E 与温度无关，根据方程(8)、(9)，通过 $\ln t-1/T$ 及 $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)-1/T$ 的线性关系可以求出相应的活化能。Vyazovkin[15]指出对于低于 $T_{g,\infty}$下的恒温固化应该在等转变率方法中采用相对转变率计算活化能。

为了考察等转变率方法的假设对 DMA 固化结果的适用性，比较了不同温度下的 α'增长速率曲线，如图 8 所示。由图可见，α'增长速率曲线的形状在不同温度下基本类似。表 3 给出了最大速率处对应的 α'。可见除了 200℃，其他温度下的值保持恒定。200℃由于反应速度较快，在峰处的数据点较少，取点误差较大，表现为与其他温度下的值相差较大。因此可以认为等转变率的假设是基本成立的。

表 3　不同温度下 GF/648 预浸料的最大 α'增长速率对应的 α'

Table 3　Relative conversion α' at the maximum rate of α' of GF/648 prepreg at different isothermal temperatures

T/℃	120	130	140	160	170	180	200
α'_{peak}	0.222	0.214	0.231	0.219	0.228	0.234	0.283

图 9 是不同 α'下的 $\ln t-1/T$ 及 $\ln(\mathrm{d}\alpha'/\mathrm{d}t)-1/T$ 的关系图。采用微分法时当 $\alpha'>0.65$ 误差太大，因此仅计算了 $\alpha'\leqslant0.65$ 的情况。基于图 9 中的各线性段，计算了活化能随力学增长率的变化，如图 10 所示。由图 9 可见，等力学增长率参数的线性关系分为不同的温度区段，相应的图 10 中不同温度区间内同一 α'处对应的活化能不同。说明不同温度区间内恒温固化的 α'增长机制不同，这与 Avrami 方程的分析结果是一致的。随着固化程度升高，图 9中的高温范围的分区变得不明显，而图 10中高温内的 2 个区的活化能曲线逐渐重合。这说明固化程度较高时，高温内较低温度固化的 α'增长机制朝较高温度转变。由图 10 可知，不同温度区间对应的活化能的变化趋势也存在一定的差

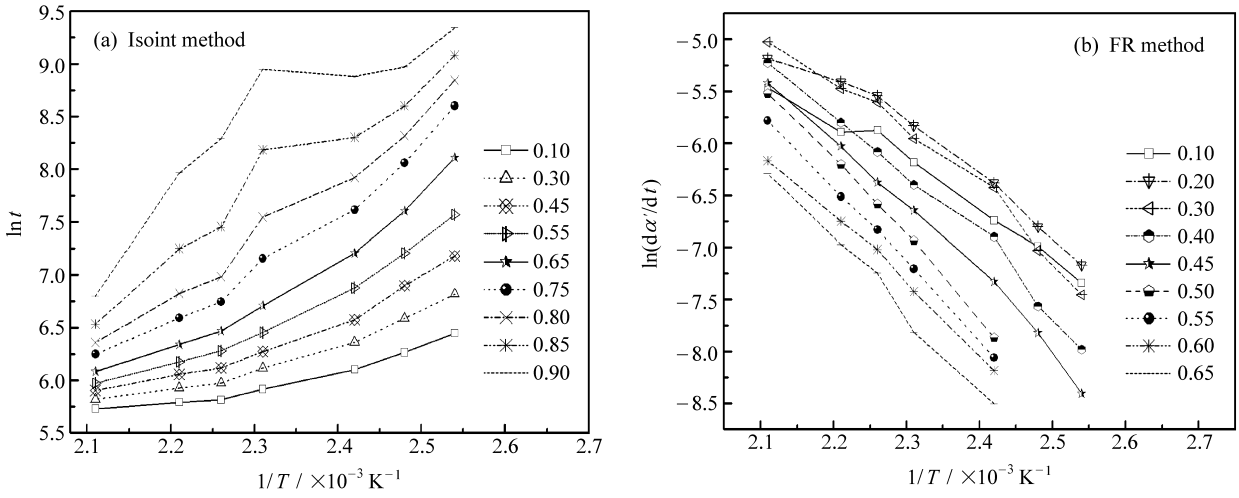

图 9　等转变率法计算 GF/648 预浸料恒温固化的活化能曲线

Fig. 9　Activation energy curves of isothermal cure processes of GF/648 prepreg by isoconversional methods

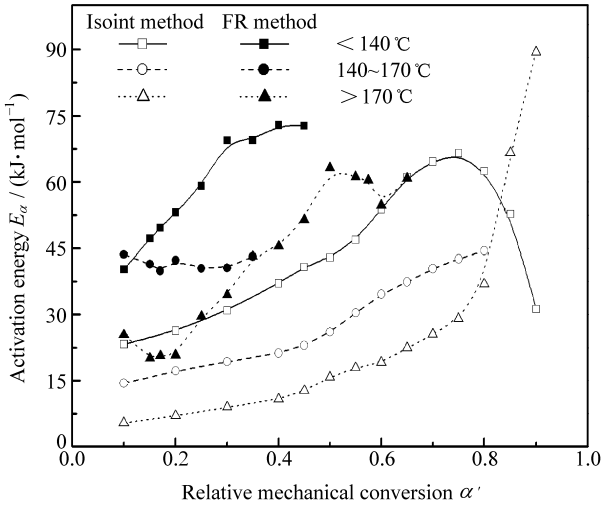

图 10　不同温度范围 GF/648 预浸料固化过程的活化能变化曲线

Fig. 10　The evolution of activation energy during the cure process of GF/648 prepreg in different temperature regions

异。固化前期，活化能随 α' 的增高而升高。达到一定的增长率后，由积分法的计算结果可见，活化能在低温范围内开始下降，下降处对应的 $\alpha'=0.75$（由图 3 可见，这个值对应着增长曲线的过渡区），而在高温下的活化能继续增加。这是因为低温下经历了过渡区的玻璃化转变进入扩散控制，而高温下没有明显的玻璃化转变。微分法得出的活化能变化趋势与积分法基本类似，其变化趋势及数值的差异来自于各自的方法误差。比较 Avrami 方程与等转变率法计算的活化能，可见它们的结果是基本一致的。

3　结　论

（1）GF/648 环氧预浸料等温固化过程中储能模量 E' 的增长，分为高温（＞150℃）与低温（＜150℃）下 2 种模式。低温下储能模量的增长曲线中包含一个高温下没有的过渡阶段，该阶段与测试频率具有明显的相关性。

（2）Hsich 非平衡热力学涨落理论、Avrami 方程对 648 环氧预浸料等温固化中 E' 相对变化的拟合分为前后 2 个阶段，2 个阶段的增长指数 n 不同，说明 E' 的增长机制发生了变化。

（3）采用等转变率法及 Avrami 方程对活化能的计算结果表明，不同温度范围内恒温 E' 增长过程中活化能的数值及其变化趋势不同。

参考文献：

[1]　White S R, Mather P T, Smith M J. Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes [J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(1): 51-67.

[2]　Gillham J K. TBA torsion pendulum: A technique for characterizing the cure and properties of thermosetting systems [J]. Polymer International, 1997, 44(3): 262-276.

[3]　Lopez J, Ramirez C, Torres A, et al. Isothermal curing by dynamic mechanical analysis of three epoxy resin systems: Gelation and vitrification [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(1): 78-85.

[4]　Shim S B, Seferis J C, Eom Y S, et al. Thermal characterization and comparison of structural prepregs with different cure temperatures [J]. Thermochimica Acta, 1997, 291(1/2): 73-79.

[5] Yao Y, Chen D, He P, et al. Cure behavior of epoxy resin/CdS/2, 4 - EMI nanocomposites investigated by dynamic torsional vibration method (DTVM) [J]. Polymer Bulletin, 2006, 57(2): 219-230.

[6] 谢　旻，顾轶卓，李　敏，等. DMTA 用于预浸料固化过程的表征研究[C]// 杜善义. 复合材料——新机遇、新发展，国产化与国际化：第十五届全国复合材料学术会议集. 北京：国防工业出版社，2008：502-505.

[7] Xie M, Zhang Z G, Gu Y Z, et al. A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis [J]. Thermochimica Acta, 2009, 487(1/2): 8-17.

[8] Park B D, Kim J W. Dynamic mechanical analysis of urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde-to-urea molar ratios [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 2045-2051.

[9] Akatsuka M, Takezawa Y, Amagi S. Influences of inorganic fillers on curing reactions of epoxy resins initiated with a boron trifluoride amine complex [J]. Polymer, 2001, 42(7): 3003-3007.

[10] Ramis X, Cadenato A, Morancho J M, et al. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC [J]. Polymer, 2003, 44(7): 2067-2079.

[11] Nunez L, Fraga F, Castro A, et al. Effects of diffusion on the kinetic study of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1, 2 - diamine cyclohexane/calcium carbonate filler [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(10): 2285-2295.

[12] Henry S Y H. Kinetic model of cure reaction and filler effect [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(9): 3265-3277.

[13] Lu M, Shim M, Kim S. Dynamic DSC characterization of epoxy resin by means of the avrami equation [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 58(3): 701-709.

[14] Daniel-da-Silva A L, Bordado J C M, Martin-Martinez J M. Use of isoconversional methods to analyze the cure kinetics of isocyanate-ended quasi-prepolymers with water [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 1049-1057.

[15] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Kinetic analysis of isothermal cures performed below the limiting glass transition temperature [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(2): 85-90.