复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0018-06

等温DSC法研究RFI用环氧树脂固化动力学

代晓青，肖加余*，曾竞成，刘 钧，尹昌平，刘卓峰
（国防科技大学 航天与材料工程学院，长沙 410073）

摘 要： 为了预测固化反应的进程，采用STA 449C型差示扫描量热仪，用等温DSC法研究了室温下成膜、中温固化的RFI工艺用(E-44/E-21(6/4，质量比))/GA-327＝100/40(质量比)环氧树脂体系在80、90、100、110、120℃下的固化过程，通过Matlab数据拟合良好性统计法得到了n级固化模型、自催化模型及复合模型方程中的各个参数值。根据R^2和离差平方和SSE确定了适合的动力学模型。研究表明：该树脂体系的固化反应具有自催化和扩散控制的特征，低温下受扩散控制的影响更大；该体系的固化反应动力学符合自催化反应动力学模型，其表观活化能E_a为56.7 kJ/mol，指前因子A为1.18×10^7 s^{-1}，固化反应的反应级数m、n分别为0.529和1.561。

关键词： 等温DSC；树脂膜熔渗(RFI)工艺；环氧树脂；固化动力学；数据拟合
中图分类号： O643.12 **文献标志码：** A

Curing kinetics of epoxy resin for RFI process using isothermal DSC

DAI Xiaoqing, XIAO Jiayu*, ZENG Jingcheng, LIU Jun, YIN Changping, LIU Zhuofeng
(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: To predict the curing behavior theoretically, the isothermal differential scanning calorimetry (DSC) method was used to investigate the curing process of a hybrid epoxy resin system for resin film infusion (RFI) at 80, 90, 100, 110 and 120℃, respectively. The curing system is composed of hybrid epoxy resin of E-44/E-21(6/4, mass ratio) with GA-327(GA-327/resin＝40/100, mass ratio) as curing agent, and a uniform film can be formed at room temperature and cured at 70～80℃. The corresponding parameters of the n-order curing model, the autocatalytic model and the Kamal model were determined by fitting the experimental data using Matlab software, respectively. According to the values of R^2 and the sum of square due to error (SSE) of the fitted data, a suitable curing reaction kinetic model was determined. It was found that the curing reaction of the hybrid epoxy resin system was of autocatalyzed and diffusion controlled characteristics, and the effect of the diffusion was much evident at a lower temperature. The data fitting results also indicate that the autocatalytic reaction kinetic model can be used to describe the cure kinetics of the curing system. The apparent activation energy E_a of the curing reactions is 56.7 kJ/mol and the pre-exponential factor A of the system is $1.18\times10^7 s^{-1}$. The cure reaction order m and n are 0.529 and 1.561, respectively.

Keywords: isothermal DSC; resin film infusion(RFI); epoxy resin; curing kinetics; data fitting

树脂膜熔渗(Resin film infusion，RFI)工艺起源于20世纪40年代开发出的“MACRO”法，属于复合材料的液体成型工艺技术(Liquid composite molding)，是目前综合性能较佳的复合材料成型工艺之一[1]。RFI工艺以其低成本、适合制造大型、复杂型面、带加强筋的结构件等优点受到各大研究机构的关注[2-3]。

在树脂固化的过程中，树脂分子在固化剂或促进剂的作用下经历了分子链的线性增长、支化和交联等过程，分子量显著增大，最终形成三维网络结构[4]。树脂的交联程度和固化效果直接决定着复合材料的性能，因此，在树脂和固化剂体系确定的前提下，选取最佳固化工艺条件以获得具有最佳性能复合材料的研究就显得尤为重要。树脂的固化反应动力学是采用数学形式在理论上确定某一时刻或具体温度下，已转化的物质的量与转化速率的关系。同时，通过固化动力学模型的建立在理论上预测固化反应的进程。环氧树脂体系固化反应动力学研

收稿日期： 2007-09-11；**收修改稿日期：** 2007-12-26
基金项目： 国家“863”资助(2003AA333120)
通讯作者： 肖加余，教授，博士生导师，研究方向为聚合物及其复合材料、复合材料结构设计 E-mail：jiayuxiao@tom.com

究[5]普遍采用的方法是唯象法，这种方法主要是采用一些经验性的模型方程作为固化反应动力学的基础方程，通过数学拟合求取模型方程中的各个参数值。有人[6]采用这种方法对几种环氧树脂体系的固化反应动力学进行了研究，得到了较好的结果。为此，本文中对在室温下成膜(室温下 7～8 h)，中温(70～80℃)固化的 RFI 用环氧树脂膜体系的固化反应动力学进行了研究，以确定其等温固化反应动力学方程及其各参数，从而得到固化度与时间的变化关系。

1 实验部分

1.1 原 料

E-44 环氧树脂，工业品，岳阳石油化工总厂环氧树脂厂；E-21 环氧树脂，工业品，岳阳石油化工总厂环氧树脂厂；GA-327(DDM 改性芳胺)，工业品，江苏宜兴市江南药用化工厂。

1.2 试样制备及测试

把混合环氧树脂加热熔融后，按化学计量加入固化剂并搅拌均匀，用保鲜膜封口后置于冰箱中储存备用。样品组成为胶液 E-44/E-21＝6/4，固化剂 GA-327 与胶液的质量比为 40/100。

采用德国 NETZSCH 公司的 STA 449C 型差示扫描量热仪对不同环氧固化体系的反应放热情况进行等温 DSC 监测。具体操作过程为：(1) 将加有样品的铝坩锅置于铂金样品池中，样品用量均为 10 mg 左右；(2) 将体系的温度从室温升至设定温度(温度选择 80～120℃，间隔 10℃)。测试前，用光谱纯铟对差示扫描量热仪进行能量和温度校正，所有测试均在氮气中进行，氮气流量为 40 mL/min。

选择 3、4、6、8、10℃/min 五个升温速率分别测定固化过程的反应热 ΔH。测试前，用光谱纯铟对差示扫描量热仪进行能量和温度校正，所有测试均在氮气中进行，氮气流量为 40 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 固化反应热和固化反应模型

应用 DSC 数据分析并确定固化过程中的动力学参数是较为常见的分析方法。在固化反应中，等温条件下最常用的普适动力学方程[7]如下：

$$d\alpha/dt = k(T)\cdot f(\alpha) \tag{1}$$

式中：与温度相关的反应速率常数 $k(T)$ 可用 Arrhenius方程 $k(T)=A\exp[-E_a/(RT)]$ 来表示；$f(\alpha)$ 为反应模型；α 为固化度；A 和 E_a 分别为指前因子和反应活化能。

反应至某时刻 t 时体系的固化度 α 通常可以表示如下：

$$\alpha = \int_0^t (dH/dt)dt/H_u \tag{2}$$

式中：$\int_0^t (dH/dt)dt$ 表示固化反应从开始到 t 时刻的放热量(在 DSC 曲线中，dH/dt 为曲线的纵坐标，又称热流率，与反应速率成正比)；H_u 为固化完全时的总放热量。对于某一个固化反应而言，当原料的配比和固化工艺确定时，H_u 恒为定值。固化反应的总反应热 H_u 可由动态固化反应热求得[8]，因为在动态固化反应中样品可达到完全固化，一般取其不同升温速率下的动态固化反应热的平均值作为 H_u。表 1 为 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系在不同升温速率下的动态固化反应热。

表 1 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系在不同升温速率下的动态固化反应热

Table 1 Dynamic cure reactive heat of E-44/E-21(6/4)/GA-327 system at different heating rates

Heating rate/(℃·min^{-1})	Reaction heat/(J·g^{-1})	H_u/(J·g^{-1})
3	258.5	
4	260.6	
6	261.7	261.2
8	262.8	
10	262.4	

目前，学术界根据固化机制的不同将热固性树脂固化动力学模型分为 n 级模型、自催化模型及 Kamal 模型。常用的热固性树脂固化反应模型和对应的动力学参数如表 2 所示。$F_{(n)}$ 是最简单的 n 级反应模型，$F_{(A)}$ 是自催化模型，$F_{(K)}$ 最复杂，是同时包含 n 级反应和自催化反应的复合模型。

表 2 常用热固性树脂固化反应模型方程及参数

Table 2 Curing reaction model equation and kinetic parameters of conventional thermal-setting resin

Reaction model	Model name	$d\alpha/dt$	Kinetic parameter
n-order model	$F_{(n)}$	$k_0(1-\alpha)^n$	A, E_a, n, k_0
Kamal model	$F_{(K)}$	$(k_1+k_2\alpha^m)\times(1-\alpha)^n$	A, E_a, m, n, k_1, k_2
Autocatalytic model	$F_{(A)}$	$k_3\alpha^m(1-\alpha)^n$	A, E_a, m, n, k_3

Note: m and n are the kinetic exponents of the reactions.

n 级反应固化的特点[9]是反应开始时，反应速率最大，等温 DSC 曲线上 dH/dt 在 $t=0$ 时最大，$\alpha-t$ 曲线上 $t=0$ 时斜率最大。自催化反应固化的特点是反应有诱导期，反应经历一定时间后，速率才达最大值，等温 DSC 曲线上有峰值，且 $\alpha-t$ 曲线呈倒“S”形。

2.2　固化反应过程分析

图 1 是 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系在不同温度条件下的 DSC 曲线和固化度随时间变化曲线。由图 1(a)可见，在等温条件下，随着固化温度的提高，反应完成所需的时间逐渐缩短；峰值出现在固化开始一段时间后，这正是自催化固化模型的特征，因为自催化模型有诱导期，反应的极大速率出现在固化度为 30%～40%[10-14]时。

由表 1 得到 H_u 为 261.2 J·g^{-1}，将 DSC 曲线中的纵坐标 dH/dt 对时间 t 积分，得到不同固化温度下 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系固化度 α 随时间 t 的变化曲线图，见 1(b)。

由图 1(b)可以看出：不同等温温度下的反应转化率随固化时间的变化速率不同；温度越高，起始反应速率越快，达到相同转化率的时间越短，在较短的时间内即达到很高的转化率。在相同的反应时间内，树脂膜体系的固化度随等温温度的升高而逐渐升高。等温固化反应终点(此时的等温 DSC 曲线上热流率基本不随时间的变化而变化)的反应固化度随反应温度的升高而升高。

另外由图 1(b)还可以看出，固化温度越高，曲线“S”形越明显，这从等温动力学的角度说明了 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系的固化反应具有自催化固化反应特性。在等温温度下，随着固化时间的增加，固化度的增长速率可划分为 3 个阶段，在反应初期的较短时间内(凝胶状态之前)，固化度增长速率较慢，随着时间的推移，固化度的数值迅速增加，在固化后期，固化度增长缓慢。这主要是由于在环氧树脂与固化剂的作用过程中，第 1 阶段到第 2 阶段前期受化学反应控制，自催化效应的存在，使得反应速率先缓慢升高，再急剧升高，从固化度的角度就表现为固化度的增长随着时间的推移先慢后快；在固化反应的第 2 阶段后期到第 3 阶段，由于固化体系黏度增大，固化反应从化学反应控制逐渐转变为扩散控制，因此，固化度的增长速率随着反应时间的推移而变缓[15]。

等温 DSC 研究表明，体系的固化反应具有自催化和扩散控制的特征，低温下的固化受扩散控制影响更大[16]。

2.3　固化反应动力学方程与参数

以式(2)为动力学的研究基础，采用表 2 所示的 n 级、自催化以及 Kamal 模型分别对 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系的等温动力学进行讨论。为求出固化反应的“动力学三因子”，采用 Matlab 数据拟合法对所选择的 n 级固化模型、自催化模型及 Kamal 模型进行处理。

将某温度下的固化反应速率 $d\alpha/dt$ 定义为 Y，将 $1-\alpha$ 定义为 X，则 α 为 $1-X$，则 n 级固化模型 $F_{(n)}$、Kamal 模型 $F_{(K)}$、自催化模型 $F_{(A)}$ 的动力学方程分别存在如下转变形式：

$F_{(n)}$：由　$d\alpha/dt=k_0(1-\alpha)^n$　转变为 $Y=k_0X^n$

$F_{(K)}$：由　$d\alpha/dt=(k_1+k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$　转变为

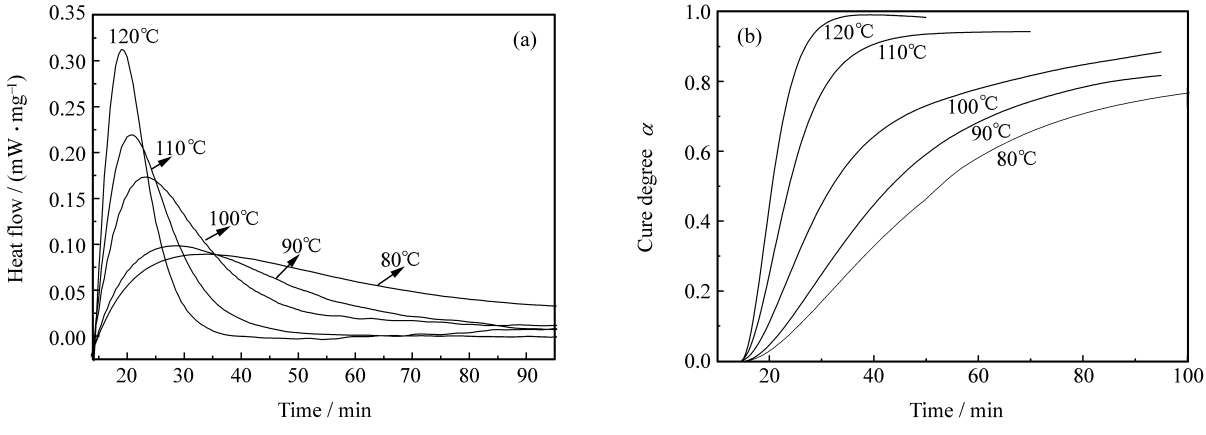

图 1　E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系在不同温度下的 DSC 曲线(a)和固化度随时间变化曲线(b)

Fig. 1　Curves of DSC (a) and curves of cure degree vs time (b) for E-44/E-21(6/4)/GA-327 system at different temperatures

$$Y = [k_1 + k_2(1-X)^m]X^n$$

$F_{(A)}$：由 $d\alpha/dt = k_3\alpha^m(1-\alpha)^n$ 转变为

$$Y = k_3(1-X)^m X^n$$

由等温 DSC 曲线得到一系列 Y 与 X 的对应关系，应用数学计算软件对实验数据进行拟合，得出 n 级固化模型的 k_0 和 n；Kamal 模型的 k_1、k_2、m 和 n；自催化模型的 k_3、m 和 n。通过实验点与模型拟合曲线的标准误差 SSE 值、R^2 值的大小，来判断该实验点所组成曲线的趋势更符合哪种模型，进而判断本文中的固化反应符合何种固化反应模型。

本文中通过对 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系等温 DSC 实验数据处理分别得出在 80、90、100、110 和 120℃下的 $d\alpha/dt$ 与 $1-\alpha$ 的 5 组数据，应用已有的 n 级固化模型 $F_{(n)}$、Kamal 模型 $F_{(K)}$ 和自催化模型 $F_{(A)}$ 对实验数据进行了拟合，得到的拟合曲线如图 2 所示，相关模型中的参数列于表 3。

由图 2 的拟合曲线及表 3 的数据可以明显地看出，n 级固化模型 $F_{(n)}$ 在整个等温温度范围内对实验数据拟合的精度都低于 Kamal 模型 $F_{(K)}$ 和自催化模型 $F_{(A)}$。在高温条件下，如图 2(d)、2(e)所示，Kamal 模型 $F_{(K)}$ 和自催化模型 $F_{(A)}$ 均与混合树脂/GA-327 固化剂体系的实验数据拟合得很好，并且 Kamal 模型 $F_{(K)}$ 的 R^2 值比自催化模型 $F_{(A)}$ 的略大，离差平方和 SSE 的值更接近于零，这说明虽然自催化模型 $F_{(A)}$ 对实验数据拟合得很好，但 110℃和 120℃的条件下，复合模型 $F_{(K)}$ 对实验数据进行的拟合更接近实际曲线。

在较低温度下，如图 2(a)、2(b)、2(c)所示，虽然在图 2(b)中出现了 Kamal 模型 $F_{(K)}$ 和自催化模型 $F_{(A)}$ 对实验数据拟合曲线重合的现象，但在图 2(a)、2(c)的拟合曲线中 Kamal 模型 $F_{(K)}$ 的 R^2 对理想情况($R^2=1$)有较大的偏离，离差平方和 SSE 的值与零相差较远，而自催化模型 $F_{(A)}$ 始终对实验数据有较好的拟合程度，表现在：R^2 变化不大，均较接近理想情况($R^2=1$)；离差平方和 SSE 的值与零的差别较小。

以上充分说明，混合树脂/GA-327 固化剂体系的反应为自催化反应。以下讨论主要围绕 $F_{(A)}$ 模型进行。

将 Arrhenius 公式($k=A\exp[-E_a/(RT)]$)取自然对数得 $\ln k=\ln A-E_a/RT$。将由表 3 所得的不同升温速率下的反应速率常数取对数，然后对温度

表 3 E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系经不同模型拟合所得的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of E-44/E-21(6/4)/GA-327 using model fitting method

Temperature/℃	Model	k_0	k_1	k_2	k_3	m	n	SSE/$\times10^3$	R^2
80	$F_{(n)}$	0.0155	—	—	—	—	0.3815	0.9896	0.4092
	$F_{(K)}$	—	3.0560	−3.0270	—	−0.0010	0.9372	0.1193	0.9273
	$F_{(A)}$	—	—	—	0.0561	0.3409	1.1194	0.0018	0.9989
90	$F_{(n)}$	0.0203	—	—	—	—	0.7918	3.2230	0.5768
	$F_{(K)}$	—	0.0010	0.0976	—	0.6537	2.0320	0.0542	0.9929
	$F_{(A)}$	—	—	—	0.0943	0.6165	2.0010	0.0555	0.9927
100	$F_{(n)}$	0.0320	—	—	—	—	0.7032	0.0042	0.4478
	$F_{(K)}$	—	7.8950	−7.8120	—	−0.0020	1.7870	1.2540	0.8364
	$F_{(A)}$	—	—	—	0.1471	0.5588	2.1260	0.0694	0.9909
110	$F_{(n)}$	0.0653	—	—	—	—	0.7737	0.0159	0.7190
	$F_{(K)}$	—	0.0162	0.3117	—	0.8417	1.6430	0.5930	0.9896
	$F_{(A)}$	—	—	—	0.2600	0.6120	1.5210	0.7836	0.9862
120	$F_{(n)}$	0.1012	—	—	—	—	0.5407	23.980	0.7617
	$F_{(K)}$	—	0.0172	0.3200	—	0.6421	1.0880	0.3686	0.9963
	$F_{(A)}$	—	—	—	0.3036	0.5168	1.0380	0.4966	0.9951

Note: SSE is the sum of squares due to error.

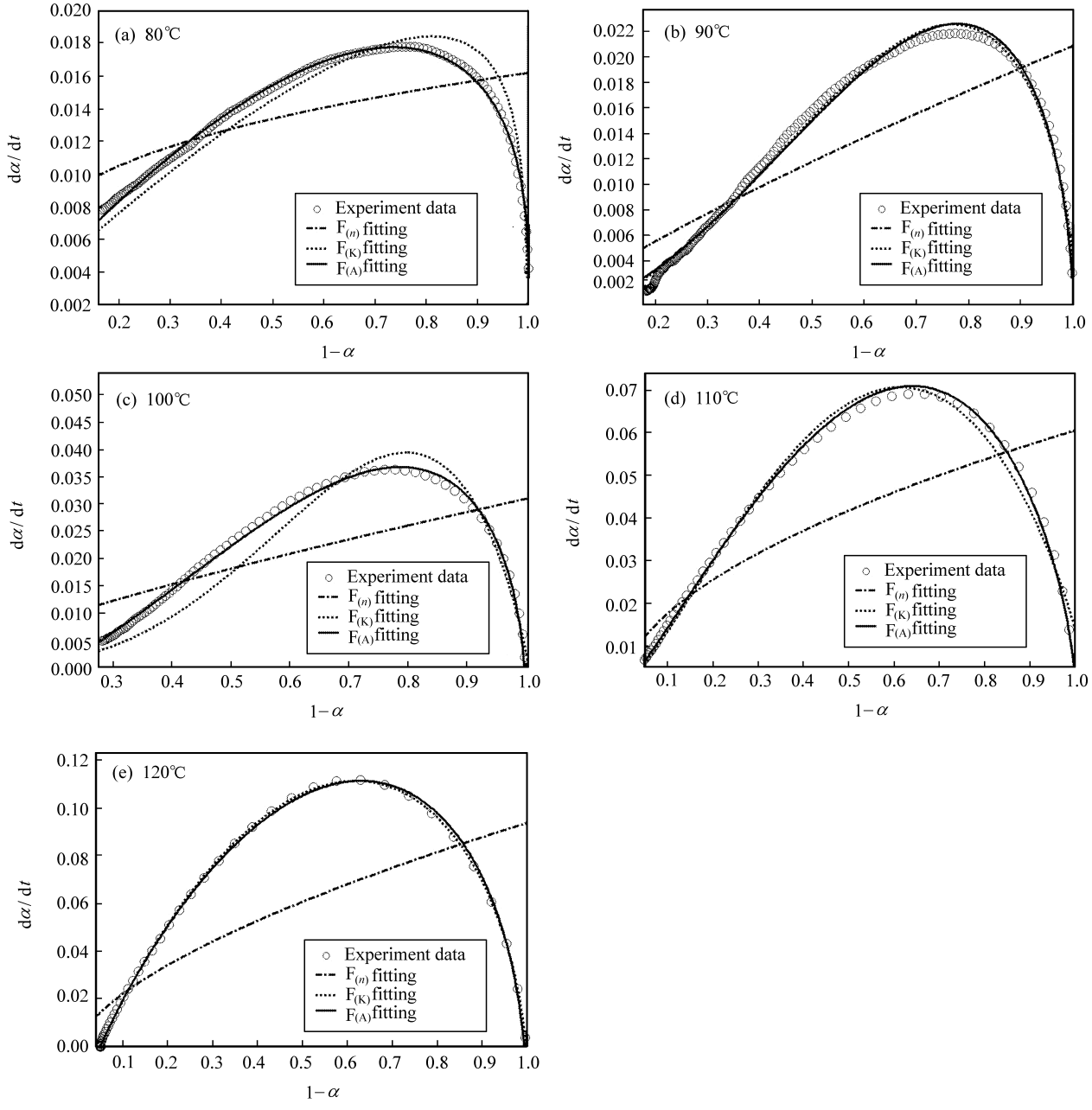

图 2　E-44/E-21(6/4)/GA-327 体系不同固化温度下 $d\alpha/dt$ 与 $1-\alpha$ 的模型拟合关系曲线

Fig. 2　Curves of $d\alpha/dt$ vs $1-\alpha$ of E-44/E-21(6/4)/GA-327 system cured at different temperatures by model fitting method

的倒数作图，结果见图 3。可以看出体系的 ln k 与 $1/T$ 呈很好的线性关系。通过线性拟合可以求得上述体系的固化反应活化能 E_a 和指前因子 A。

通过线性拟合的斜率 $=E_a/R=-6818.61$，解得 $E_a=56.7$ kJ/mol，截距 ln $A=16.28012$，解得 $A=1.18\times10^7$ s^{-1}。则与温度相关的反应速率常数 $k=1.18\times10^7\exp(-6818.61/T)$。

对于 $F_{(A)}$ 模型，由于 m 和 n 随温度的变化趋势不明显，故本文中将 5 个温度下拟合出的 m 和 n 分别进行了平均，其值为 0.529 和 1.561。将参数 k、m、n 的值代入 $F_{(A)}$ 模型，得到其动力学方程为 $d\alpha/dt=1.18\times10^7\exp(-6818.61/T)\alpha^{0.529}(1-\alpha)^{1.561}$。

3　结　论

采用等温 DSC 法研究了 RFI 工艺用 E-44/E-21/GA-327=60/40/40 环氧树脂体系固化过程，分析了树脂体系固化反应模型。研究表明该树脂体系的固化反应动力学符合自催化反应动力学模型，

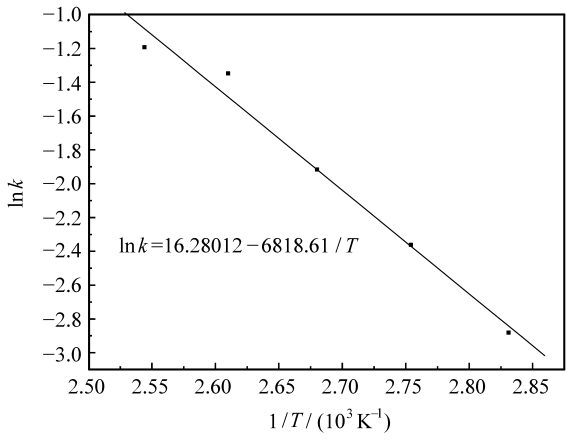

图 3　$F_{(A)}$模型得到的 ln k 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 3　Relation of ln k vs $1/T$ of autocatalytic model $F_{(A)}$

其等温实验得到的表观活化能 $E_a=56.7$ kJ/mol，指前因子 $A=1.18\times10^7$ s^{-1}，固化反应级数 m、n 分别为 0.529 和 1.561，固化反应动力学方程为：$d\alpha/dt=1.18\times10^7\exp(-6818.61/T)\alpha^{0.529}(1-\alpha)^{1.561}$。

参考文献：

[1] 张秀艳，杨志忠，王春雨. 树脂膜渗透(RFI)成型工艺及其应用[J]. 纤维复合材料，2004，39(2)：39-40.
Zhang Xiuyan，Yang Zhizhong，Wang Chunyu. Process and application of resin film infusion [J]. Fiber Composites，2004，39(2)：39-40.

[2] Qi B，Raju J，Kruckenberg T，Stanning R. A resin film infusion process for manufacture of advanced composite structures [J]. Composite Structures，1999，47(1/4)：471-476.

[3] Hinrichsen J，Bautista C. The challenge of reducing both airframe weight and manufacturing cost [J]. Aircraft Technologies Structures：Air & Space Europe，2001，3(3)：134-140.

[4] 董　研. 功能性环氧树脂固化剂评述[J]. 热固性树脂，1997，12(2)：55-57.
Dong Yan. Review on curing agents for functional epoxy resin [J]. Thermosetting Resin，1997，12(2)：55-57.

[5] Skordos A A，Partridge I K. Cure kinetics modeling of epoxy resins using a non - parametric numerical procedure [J]. Polymer Engineering and Science，2001，41(5)：793-805.

[6] Karkanas P I，Partridge I K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems Ⅰ：Cure kinetics modeling [J]. Journal of Applied Polymer Science，2000，77(7)：1419-1431.

[7] Schawe J E K. A description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics [J]. Thermochimica Acta，2002，388(1/2)：299-312.

[8] 刘天舒，张宝艳，陈祥宝. 3234 中温固化环氧树脂体系的固化反应动力学研究[J]. 航空材料学报，2005，25(1)：45-47.
Liu Tianshu，Zhang Baoyan，Chen Xiangbao. Study on the cure kinetics of middle temperature curing 3234 epoxy resin system [J]. Journal of Aeronautical Materials，2005，25(1)：45-47.

[9] Prime R B，Tuci E A. Thermal characterization of polymeric materials [M]. New York：Academic Press，1981：655-663.

[10] 郭战胜，杜善义，张博明，武湛君，李　方，傅求理. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：146-151.
Guo Zhansheng，Du Shanyi，Zhang Boming，Wu Zhanjun，Li Fang，Fu Qiuli. Cure kinetics and chemorheological behaviour of epoxy resin used in advanced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(4)：146-151.

[11] Turi E A. Thermal characterization of polymeric materials (Vol 2) [M]. New York：Academic Press，1998：1382-1451.

[12] Yousefi A，Lafleur P G，Gauvin R. Kinetic studies of thermoset cure reactions：A review [J]. Polymer Composites，1997，18(2)：157-167.

[13] Ng S J，Boswell R，Claus S J，Arnold F，Vizzini A. Degree of cure，heat of reaction and viscosity of 8552 and 977-3 HM epoxy resins [J]. Journal of Advanced Materials，2002，34(2)：33-37.

[14] Lee J Y，Choi H K，Shim M J，Kim S W. Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis [J]. Thermochimica Acta，2000，343(1/2)：111-117.

[15] Zhao L，Hu X. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of the thermosetting polymers [J]. Polymer，2007，48(20)：6125-6133.

[16] 李燕芳，赵洪池，高俊刚，苏晓辉. 双酚-S 环氧树脂与间苯二胺固化反应动力学[J]. 热固性树脂，2005，20(3)：5-8.
Li Yanfang，Zhao Hongchi，Gao Jungang，Su Xiaohui. Curing kinetics of bisphenol-S epoxy resin and m-phenylenediamine system [J]. Thermosetting Resin，2005，20(3)：5-8.