复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 3 期 6 月 2009 年
Vol. 26 No. 3 June 2009

文章编号：1000-3851(2009)03-0073-05

超声波实时监测乙烯基酯树脂固化反应过程

陶博然[1]，郭 婵[1]，李建新*[1]，吴晓青[2]，何本桥[1]，解孝林[3]，曾繁涤[3]

（1. 天津工业大学 材料科学与化学工程学院，天津 300160；
2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室，天津 300160；3. 华中科技大学 化学与化学工程学院，武汉 430074）

摘 要： 采用超声波纵波透射法对乙烯基酯树脂固化反应过程进行了实时在线监测，准确测量了超声波在树脂体系中的传播速度及振幅衰减，研究了不同厚度树脂的固化反应过程及其储能模量和固化度的变化。实验显示，随着固化反应进行，超声波声速增加，振幅衰减先增大后降低。超声波声速变化与固化过程中体系力学性能的变化有关，通过声速与振幅衰减能实时获取体系的储能模量、凝胶时间及固化度。结果表明，超声波技术能够实时监测树脂体系的固化过程和性能变化，对树脂类复合材料的制备工艺和性能研究有重要的指导作用。

关键词： 超声波；透射法；乙烯基酯树脂；固化反应；固化度

中图分类号： **文献标志码：** A

In-situ measurement of the curing behavior of vinyl-ester resin by ultrasonic wave propagation

TAO Boran[1], GUO Chan[1], LI Jianxin*[1], WU Xiaoqing[2], HE Benqiao[1],
XIE Xiaolin[3], ZENG Fandi[3]

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnical University, Tianjin 300160, China;
2. Key Laboratory of Advanced Textile Composed Materials of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The non-invasive longitudinal ultrasonic transmission technique was employed to in-situ monitor the curing behavior of the vinyl-ester resin in the molds with different thicknesses. The gel time, storage modulus and the curing reaction degree of resin were measured by the longitudinal ultrasonic wave technique. The results show that the ultrasonic transmission signals can reliably reflect the curing reactions of vinyl-ester resin. The gel time, changes of storage modulus and the reaction degree with the curing time can be in-situ achieved from the variations of velocities and attenuation of longitudinal ultrasonic waves. The ultrasonic technique is a useful tool for non-invasive, in-situ and real time investigation of curing reaction processes of resin-based composites.

Keywords: ultrasonic wave; wave transmission; vinyl-ester resin; curing reaction; degree of curing

树脂基复合材料主要是由纤维增强树脂基体复合而成，其耐高温、耐湿热及优异的力学性能与基体树脂及其固化工艺有密切关系[1-2]。乙烯基酯树脂作为一类重要的复合材料用基体树脂，具有很好的抗冲击性能、耐开裂性能，在航空、航天及国防科技领域有着广泛的应用[3]。固化工艺对树脂基复合材料的性能有至关重要的影响，掌握固化工艺中各阶段的黏度变化、固化程度是正确设计操作工艺、保证产品质量的关键，在线监测技术为实现上述目的提供了方便，已越来越受到人们的重视。

在线监测手段最初主要有用于温度监测的热电偶和用于树脂黏度变化监测的介电传感器等。近年来，几种新型传感器开始应用于树脂固化工艺的在线监测。张博明等人[4-6]利用光纤模斑传感器和折射率传感器对环氧和双马-I树脂固化过程进行在线监测。该技术能监测到固化过程中出现的黏度最低点、凝胶点及固化反应结束点，但传感器需要侵入材料本体，且信号调解复杂。超声波在线监测技术能克服上述方法的不足，具有无损材料本体、检测灵敏度高、操作简单等诸多优点，在材料制备工

收稿日期： 2008-06-16；**收修改稿日期：** 2008-09-16
基金项目： 国家自然科学基金(20676100；20876115)；国家安全重大基础研究项目子专题(61337-02-05-02)；教育部新世纪人才支持计划(NCET-06-0250)
通讯作者： 李建新，教授，博士生导师，研究方向为功能高分子材料、膜分离及超声无损检测 E-mail：jxli@tjpu.edu.cn

艺和性能研究中的应用越来越广泛。Maffezzoli 等人[7-8]采用超声波法对环氧基体和胶粘剂的固化过程进行了研究，认为超声波用于固化监测可以看作是一种动态力学分析。Dixon 等人[9]利用超声波横波法对 5 种环氧树脂快速固化和常规固化反应过程进行了监测，比较了它们在固化反应过程中超声波声学速度与衰减随固化时间的变化趋势。本课题组曾利用超声波横波法对环氧树脂的固化过程进行在线监测[10]，结果证明超声波技术能够分辨不同固化剂含量的环氧体系固化反应行为和固化反应程度。

本文中采用超声波纵波透射法，在线监测了乙烯基酯树脂固化反应过程，研究了不同样品厚度时树脂固化过程中超声波声速、衰减、树脂储能模量及固化度随固化时间的变化，获得了乙烯基酯树脂固化过程中的实时信息，从而为固化工艺的优化提供依据。

1　超声波监测原理

在高频超声区域内，弹性波在材料中的传播速度与材料的动态形变有关。这种形变是原子和分子链段围绕平衡位置在纳米范围内产生的位移，因此超声检测的信息与相互缠绕的短链段在小范围的运动相关。当一种时间依赖性的交互形变作用在材料上时，其弹性波的声学速度取决于材料刚度，振幅衰减取决于材料阻尼性能[11]。在超声波透射模式中，样品中的纵波声速 v_L(Longitudinal velocity)定义为样品厚度 d 与超声波穿过样品所需时间 t 的比值：

$$v_L = d/t \tag{1}$$

超声波振幅衰减 ΔA 定义为超声波穿过样品厚度 d 时在振幅 A 上的下降(A_0 为入射波的振幅)[7]：

$$\Delta A = (1/d)20\lg(A_0/A) \tag{2}$$

利用纵波声速 v_L 和振幅衰减可计算出体系的纵向储能模量(常用符号 E'_L 表示)[11]：

$$E'_L = \frac{\rho v_L^2\left[1-\left(\frac{\Delta A\lambda}{2\pi}\right)^2\right]}{\left[1+\left(\frac{\Delta A\lambda}{2\pi}\right)^2\right]^2} \tag{3}$$

式中：ρ 为材料密度；λ 为声波波长，其与超声波频率 ν 的关系为 $\lambda = v_L/\nu$。储能模量的变化反应了体系硬度的变化，利用计算出的储能模量还能评价固化过程中固化度的实时变化。

通过以下公式可计算超声法所得固化反应的固化度[12]：

$$\alpha_{US} = \frac{E'_L - E'_{L0}}{E'_{Lmax} - E'_{L0}}\alpha_{max} \tag{4}$$

式中：E'_{L0} 为 E'_L 的最小值；E'_{Lmax} 为 E'_L 的最大值，$\alpha_{max} = \Delta H_{ISO}/\Delta H_{TOT}$，即最大固化度 α_{max} 为等温固化热量变化 ΔH_{ISO} 和非等温固化热量变化 ΔH_{TOT} 之比，ΔH_{ISO}、ΔH_{TOT} 可通过 DSC 测得。

同时，利用以下公式可计算体系的 DSC 法固化度(以便与超声波法比较)[12]：

$$\alpha_{DSC} = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{TOT}} = \frac{1}{\Delta H_{TOT}}\int_0^t \frac{dH}{dt}dt \tag{5}$$

式中：$\Delta H(t)$ 为等温 DSC 测试条件下固化反应 t 时间时的放热量；ΔH_{TOT} 为非等温 DSC 测试中反应的最大放热量。

2　实　验

2.1　材　料

实验所用乙烯基酯树脂型号为 BRT3002，无锡光明化工厂生产。引发剂为过氧化环己酮，10 h 半衰期温度为 91℃，促进剂为萘酸钴，均由天津合成材料工业研究所提供。

固化所用模具为 2 种规格的自制有机玻璃盒，内腔尺寸为 80 mm×40 mm×3 mm 和 80 mm×40 mm×15 mm。样品注入模具中，分别记为样品 A 和 B，超声波监测厚度分别为 3 mm 和 15 mm。

2.2　仪器装置

图 1 为实验装置图，其中硬件部分由温控系统、超声发射接收仪(美国 GE 公司)、超声波传感器(美国 GE 公司)以及计算机和数字式示波器(美国 Agilent 公司)组成，利用 LabVIEW 软件(美国 NI 公司)实现超声波信号的采集和自动存储。DSC 测试时所用仪器为 PERKIN－ELEMER DSC－7 型示差扫描量热仪，等温测试条件为：温度为

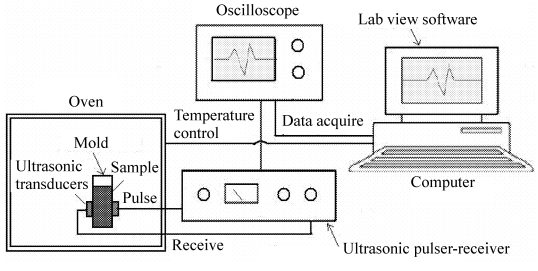

图 1　超声波在线监测树脂固化反应实验装置及测试方法

Fig. 1　Experimental set-up for ultrasonic monitoring of the vinyl ester resin curing

25 ℃，时间 9 h；非等温测试条件为：升温速率 5 ℃/min，温度范围 25 ℃～250 ℃。

2.3 实验方法

将含有 0.5 wt%促进剂、0.8 wt%引发剂的乙烯基酯树脂混合均匀，然后迅速注入模具中，固化反应环境温度控制在 25℃±0.1℃。将 2 个超声波纵波传感器分别贴敷于待测模具两侧，其中 1 个用于发射超声波纵波信号，另 1 个用于接收信号。通过监测得到的超声波时域谱图可以得知超声波从发射传感器到接收传感器所经历的时间，又已知模具厚度，即可计算出超声波在树脂体系中的传播速度。

3 结果与讨论

3.1 乙烯基酯树脂固化反应过程超声波监测谱图

对不同厚度的样品 A、B 固化反应过程进行超声波监测。图 2(a)和 2(b)分别为样品 A 和样品 B 在不同固化时间时所得超声波纵波谱图，其中横坐标为超声波发射传感器发出的超声波经被测树脂到达接收传感器所经历的时间，纵坐标为超声波穿过被测树脂时的振幅(显示为模拟信号的电压值)。

从图 2(a)中可以看出，在样品 A(厚度为 3 mm)整个固化反应过程中，波峰的到达时间不断自右向左前移，即到达时间不断减小，声速不断提高，这是树脂体系内部不断交联固化，其刚度不断增加引起的。且超声波振幅先减小后增加，85 min 时达到最小值，500 min 后波峰不再前移，振幅保持不变。这是因为在乙烯基酯树脂固化反应初期有放热现象，体系黏度随之下降，体系由黏稠态向凝胶态转变，即固化体系在反应 85 min 出现凝胶点[7]。其后由于凝胶作用，线型聚酯分子逐渐交联形成网状结构，体系黏度急剧增大，使得声速和振幅不断增加[8]。综上所述，超声波谱图的变化能够反映树脂固化过程中体系从黏稠态—凝胶态—玻璃态各相态的变化过程，并能准确量化各阶段所处时域。

图 2(b)为厚度为 15 mm 的样品 B 固化过程中超声波纵波随时间变化谱图。与图 2(a)所示结果相似，特征波峰的到达时间都在自右向左前移，即声速不断增大，直到固化结束，约 160 min。不同点是在固化反应进行到 56 min 时，波峰急速前移，至 59 min 后前移趋势逐渐变缓。这是由于在较厚模具中的树脂固化反应放热量较大，热量不能及时

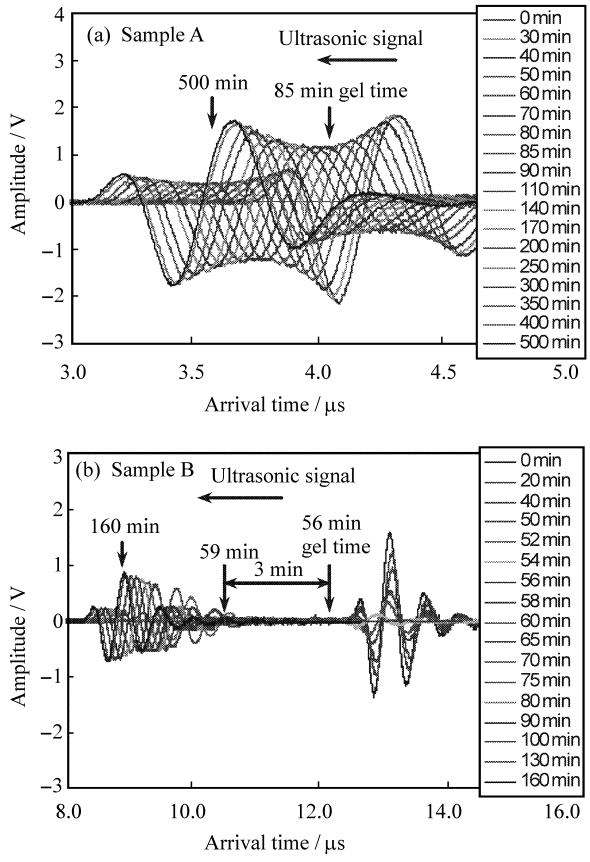

图 2 样品 A 和样品 B 固化反应过程超声波监测谱图

Fig. 2 Ultrasonic spectra during the curing of samples A and B

排除，产生自动加速现象[8]，体系内部温度升高，反应速度加快，致使凝胶点提前和固化时间缩短。这说明超声波监测技术能够灵敏地反映体系工艺参数的变化，这对指导生产将是非常有利的。

3.2 声速与振幅衰减

随着固化反应的进行，树脂体系首先从黏稠状向凝胶化转变，再由凝胶化向玻璃态转变，这些相态变化过程必然影响到超声波声速和振幅变化。根据上述观察得到的超声时域信号，通过式(1)和式(2)可以得到树脂固化过程声速及振幅衰减的变化曲线，其结果如图 3 所示。

图 3(a)是样品 A、B 固化过程超声波纵波声速变化曲线。从图 3(a)可以看出，声速曲线都呈现 S 型增长，声速从固化开始后的某一时刻快速增长。所不同的是固化反应初始到凝胶阶段，A 体系中声速变化较平稳，几乎没有变化；而样品较厚的 B 体系声速出现少许下降。这是因为前者样品薄，体系反应时产生的热量容易排除，反应平稳；而后者样品较厚，反应时放热困难，使温度升高较快，黏度

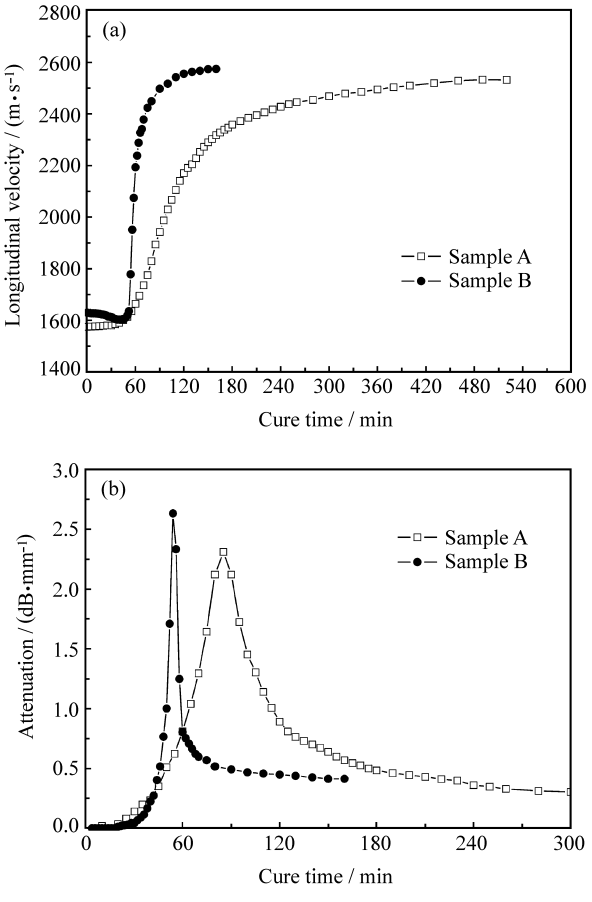

图 3　乙烯基酯树脂固化过程中超声波纵波声速及振幅衰减随固化时间变化

Fig. 3　Ultrasonic longitudinal velocity and attenuation versus the curing time of vinyl－ester resin

迅速下降，导致体系阻尼增加，声速有所下降。在凝胶点出现之后，A 体系声速上升较为缓和，固化反应大概在 500 min 时完成；而 B 体系声速继续急剧上升，固化反应进行较快，在大约 160 min 时就基本完成固化反应。此外，固化完全后 B 体系声速稍大于 A 体系，表明厚体系固化速度更快、固化更完全[12]。

图 3(b)是超声波振幅衰减随固化时间的关系。从图 3(b)可以看出，样品 A 中，在固化反应的前 85 min，超声波振幅衰减逐渐增大，85 min 时达到最大值。此后衰减开始减小，到固化反应 500 min，衰减趋于稳定。对于样品 B，固化时衰减峰值出现时间在 56 min，即在较厚模具中体系凝胶点出现较早，且固化完全所用时间比薄体系快，约 160 min 就完成了固化交联反应。超声波振幅衰减信号的变化与体系耗能模量的变化有关，通过监测所得声速与振幅衰减的变化能推断出体系的凝胶点及对应的凝胶时间，判断体系所处固化阶段。

3.3　储能模量

储能模量的变化反应了体系硬度的变化，根据式(3)可计算出固化体系的储能模量。图 4 为样品 A、B 固化过程中储能模量的变化曲线。从图 4 中可以看出，体系的储能模量随着固化反应的进行呈 S 型增长的趋势，凝胶点之后模量迅速增长。表明固化体系内部大分子不断交联，逐渐形成体型结构，树脂硬度不断提高。反应后期模量变化都趋于稳定，样品 B 的储能模量达到 7.4 GPa，稍大于样品 A 的储能模量(6.9 GPa)，表明样品 B 反应更加完全，体型结构更加完善[12]，这与声速变化所示结果一致。这说明声速变化能够反映固化反应过程中体系力学性能变化。

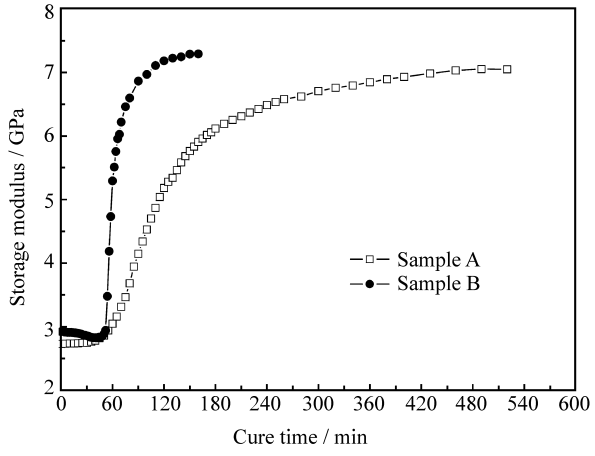

图 4　树脂固化过程中储能模量随时间变化

Fig. 4　Storage bulk modulus versus the curing time of vinyl－ester resin

3.4　反应固化度

树脂固化反应进程及其程度可以用固化度来表述。采用超声波法测得树脂在反应温度 25 ℃、引发剂含量为 0.8 wt%、样品厚度为 3 mm 条件下固化反应过程中的固化度，并与 DSC 法所测结果相比较(固化度根据式(4)、(5)计算)，其结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出，超声波法测得树脂固化度的变化趋势与 DSC 法一致，都呈 S 型增长，并且在固化初期(如 30 min 前)，2 种方法所监测到的固化度基本上都没有变化。所不同的是从 30 min 开始，采用 DSC 法观察到的固化度增长快于超声法所得的固化度增长；在固化反应后期(如 360 min 后)，DSC 法已不能监测到反应固化度的变化，而从超声法中可以看到反应的固化度实质上仍在增长。之所

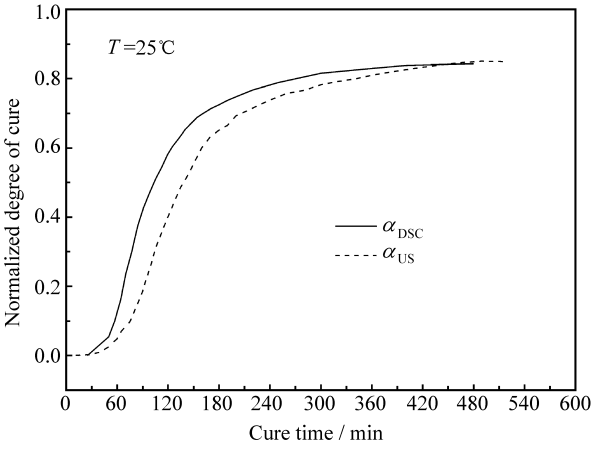

图 5 超声波法和 DSC 法分别测出的固化度曲线

Fig. 5 Normalized degree of cure obtained from DSC and ultrasound

以有这种区别，主要是它们检测的原理不同。DSC 法是测量固化反应时体系热量变化，而超声波法是监测固化反应过程中由于大分子交联引起体系力学性能的变化。在固化初期，树脂体系中的阻聚剂尚未消耗完，2 种方法所测固化度基本上都不变。固化过程中，超声法所测固化度一直滞后于 DSC 法的测量值，说明随着固化反应进行，大分子不断交联，反应放热快，但分子交联并没有马上引起体系力学性能相应变化，力学性能的变化总要稍稍落后于反应过程中热量的变化。在固化后期，只有少量的交联反应发生，放出的热量很少，DSC 不能灵敏地监测到，但这种少量的交联反应却能促使树脂最终形成体型结构，使其力学性能进一步提高，从而影响超声波声速的变化，因而超声法仍能监测到反应程度的变化。在固化终止时 2 种方法得到的固化度曲线接近一恒定值。因此，超声法能够有效地量化树脂固化度的变化。

4 结 论

（1）随着固化反应的进行，树脂体系中超声波传播速度增加，振幅衰减先增大后降低。

（2）超声波声速变化反映了固化过程中体系储能模量的变化，通过测量体系中声速能计算体系储能模量，进而分析体系的固化反应程度；超声波振幅衰减的变化则与体系耗能模量的变化有关。

（3）通过体系中声速与振幅衰减的变化能灵敏地量化体系的凝胶点及对应的凝胶时间以及固化反应程度，对不同厚度模具中体系的监测表明，体系在较厚模具中的固化反应速度更快。

参考文献：

[1] 武湛君，张博明，王殿富，等. 用于 FRP 固化在线监测的光纤微弯压力传感器[J]. 复合材料学报，2002，19(6)：125-129.
Wu Zhanjun，Zhang Boming，Wang Dianfu，et al. A novel fiber optic pressure sensor used in composite cure process monitoring [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2002，19(6)：125-129.

[2] 吴晓青，魏俊富，李嘉禄. 差示扫描量热法研究改性双马来酰亚胺的固化过程[J]. 复合材料学报，1999，16(2)：34-38.
Wu Xiaoqing，Wei Junfu，Li Jialu. Study on the curing reaction of modified BMICDR - 9418 with DSC [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，1999，16(2)：34-38.

[3] 熊 涛，杨 斌，熊 杰，等. 乙烯基酯树脂浇铸体的高应变率压缩响应行为[J]. 复合材料学报，2006，23(6)：46-51.
Xiong Tao，Yang Bin，Xiong Jie，et al. Effect of strain rate on the compression behavior of vinyl ester resin casting [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(6)：46-51.

[4] Zhang B M，Wu Z J，Wang D F，et al. Experimental study of composite autoclave cure process monitoring & controlling featured with fiber optic sensor [J]. J Material Science and Technology，2001，17(4)：449-452.

[5] 武湛君，张博明，王殿富，等. 基于折射率变化的复合材料固化在线监测研究[J]. 复合材料学报，2002，19(6)：87-91.
Wu Zhanjun，Zhang Boming，Wang Dianfu，et al. In - situ monitoring of composite cure process with fiber optic refractive sensors [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2002，19(6)：87-91.

[6] 李辰砂，张博明，王殿富，等. 光纤模斑传感器应用于在线监控复合材料工艺过程[J]. 复合材料学报，2000，17(3)：33-37.
Li Chensha，Zhang Boming，Wang Dianfu，et al. Investigation of applying fiber optic speckle spatial spectrum (SSS) sensor in the intelligent system of in-time monitoring the curing process of composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2000，17(3)：33-37.

[7] Maffezzoli A，Quarta E，Luprano V A M. Cure monitoring of epoxy matrices for composites by ultrasonic wave propagation [J]. Journal of Applied Polymer Science，1999，73：1969-1977.

[8] Lionetto F，Montagna F，Maffezzoli A. Ultrasonic dynamic mechanical analysis of polymers [J]. Applied Rheology，2005，15：326-335.

[9] Dixon S，Lanyon B. Phase change measurement of ultrasonic shear waves on reflection from a curing epoxy system [J]. Journal of Physics D：Applied Physics，2005，38：4115-4125.

[10] 郭 婵，赵瑾朝，李建新，等. 超声波在线监测环氧树脂固化反应过程[J]. 功能材料，2007，38(增刊)：3657-3659.
Guo Chan，Zhao Jinchao，Li Jianxin，et al. On - line monitoring the curing behavior of epoxy resin by ultrasonic transmission technique [J]. Journal of Functional Materials，2007，38(Suppl)：3657-3659.

[11] Perepechko I. Acoustic methods of investigating polymers [M]. Moscow：Mir Publishers，1975.

[12] Lionetto F，Maffezzoli A. Relaxations during the postcure of unsaturated polyester networks by ultrasonic wave propagation，dynamic mechanical analysis，and dielectric analysis [J]. Journal of Polymer Science B：Polymer Physics，2005，43：596-602.