

文章编号: 1000-3851(2004) 03-0017-05

## 环氧 618 树脂线加热固化特征

李 敏, 张佐光\*, 孙志杰, 盛 华

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了深入了解复合材料固化过程的温度变化与微结构变化特征, 设计了线热源加热的固化实验方法。采用 SEM 技术和 3D 温度采集系统考察了线加热条件下树脂体系的固化生长形态、微观结构的形成过程以及固化过程体系中的温度分布和变化规律。结果表明, 线加热条件下形成的固化物表面微观形貌可以直观地反映均匀加热条件下树脂体系固化过程不同时刻体系微观形貌的形成历程。研究结果对理解复合材料热压成型过程中热传递方式、热应力与微观结构的形成机理具有一定的参考价值。

关键词: 复合材料; 环氧树脂; 固化; 微观结构; 温度

中图分类号: TB332 文献标识码: A

## CURING CHARACTERISTICS OF LINEAR HEATING OF AN EPOXY RESIN

LI Min, ZHANG Zuoguang\*, SUN Zhijie, SHENG Hua

(School of Materials Science &amp; Engineering, Beijing University of Aeronautics &amp; Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The linear heating apparatus formed by resistance wire was designed to investigate the formation of the microstructures of the cured epoxy resin. The network of the gel states was analyzed by means of SEM. And 3D Temperature Testing Instrument was employed to survey the temperature distributions in the curing epoxy resin system heated by resistance wire. The results show that the microstructures of the cured resin, heated by linear resistance wire, exhibit the formation of the gel state of the cured resin heated homogeneously. It indicates that the temperatures of the curing resin are greatly affected by the content of the curing agent. These are of great value in understanding the effects of microstructure development and temperature distribution on the composites manufacturing process.

Keywords: composites; epoxy resins; curing; microstructure; temperature

随着航空航天工业的发展, 先进树脂基复合材料得到了日益广泛的应用, 如何提高复合材料的性能稳定性, 是当前复合材料领域普遍关注的重要问题。独特的各向异性结构是形成复合材料优异性能的关键, 因此研究复合材料中复杂多变的界面等微观结构对其性能的影响规律是多年来复合材料学术界的一个重要课题<sup>[1~6]</sup>, 而结构表征技术的进步为此提供了广阔的发展空间<sup>[7~9]</sup>。对于热固性树脂基复合材料, 成型工艺的选择则是决定其微结构的重要因素之一。

本文中针对热固化成型工艺, 设计了线加热固化的试验方法, 较细观地考察了线加热状态下, 树脂体系固化物聚集态结构的形成过程和固化过程温度

分布的变化规律。研究结果表明, 采用线加热方法不仅能够通过不同温度区域树脂体系交联网络的变化, 了解整个热固化过程不同阶段的网络结构形成规律, 而且还可以了解树脂体系中固化剂在热作用下的迁移现象; 同时能够直观、实时地描述固化体系的温度变化状况。这对于深入研究复合材料热压成型过程的热传递方式、树脂流变规律, 实现均匀固化具有较好的指导意义。

## 1 实验部分

用环氧 618 树脂作为原材料, 无锡树脂厂产品; 2-乙基-4 甲基咪唑固化剂为华北地区特种试剂开发中心生产。

收稿日期: 2003-04-24; 收修改稿日期: 2003-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(59833110); 国家 863 项目资助(2001AA335020)

通讯作者: 张佐光, 教授, 主要从事树脂基复合材料的研究 E-mail: zgzhang@buaa.edu.cn

实验中所用电热丝功率为 300 W, 江苏电热器厂生产。其他仪器设备如下: 差热分析仪, DSC SP, 美国流变科学仪器公司制造; 3D 温度场采集系统, BH315-T01, 北京航空航天大学制造; 扫描电子显微镜, JSM-5800, Jeol LTO/ 日本电子株式会社制造; 线加热固化实验装置, 自制。

按比例将环氧 618 树脂与 2-乙基-4-甲基咪唑配制成树脂体系进行 DSC 测试, 根据测试结果确定线加热固化温度为 80<sup>o</sup>。通过研究纯树脂的温度条件对电热丝的加热功率进行标定, 确定电热丝工作电流为 0.8 A 时, 树脂体系中心处, 即接近电热丝表面的 1<sup>#</sup> 热电偶测得的温度恒定为 80<sup>o</sup>。

将编号为 1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 的五只微型热电偶按所需测试位置固定于内径为 H18 mm 的线加热装置内, 如图 1 所示。

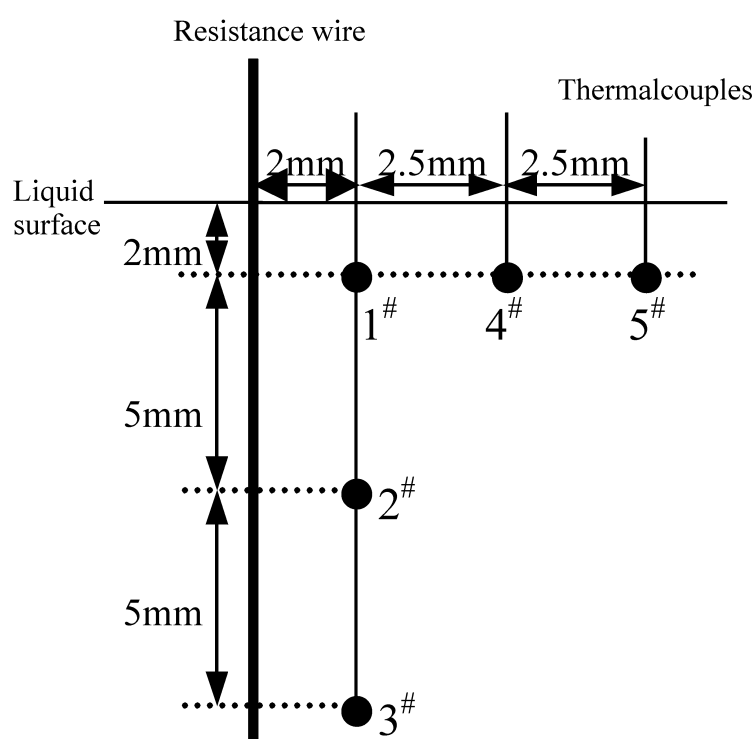


图 1 热电偶分布示意图

Fig. 1 Arrangement of the thermocouples in the resin

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化形貌生长分析

#### 2.1.1 线热源作用下固化的宏观形态

实验发现, 环氧/咪唑体系在垂直线热源作用下的固化过程如下: 初期在 0.8 A 的工作电流加热下, 环氧-咪唑体系的固化物在电热丝周围呈现均匀的生长形态; 约 20 min 后有橙红色凝胶相在电热丝周围析出, 此时树脂体系的上表面中心附近也有少量橙色凝胶颗粒出现; 30 min 后体系上部的凝胶相进一步长大, 整体呈倒圆锥状; 随着加热时间的延长, 固化区域继续增大, 倒圆锥形状更趋完善, 约 60 min

后, 固化物呈规则的倒圆锥状。随后下部的固化区域明显增大, 直至通电 90 min 后环氧树脂全部固化, 呈规则的圆柱状(加热装置的形状), 这一过程用图形表示如图 2。经辅助实验进一步分析表明, 在线热源的作用下, 环氧 618 树脂的这样一种生长过程可能主要是由体系的温度条件与热对流形成的固化剂迁移造成的。

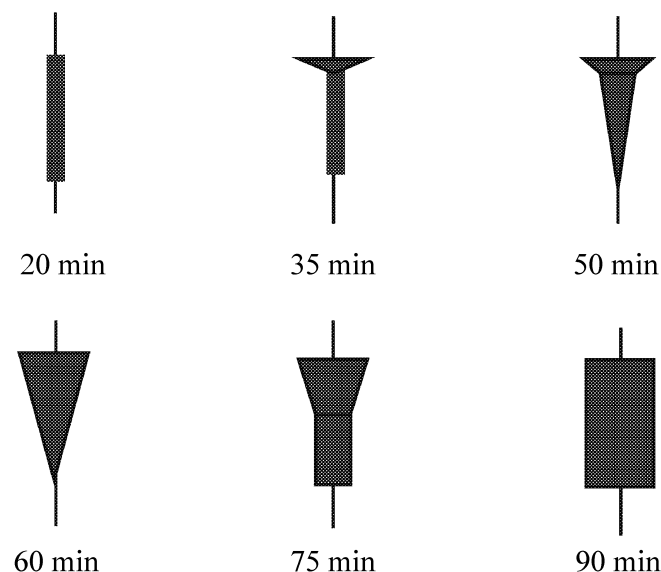


图 2 线热源加热固化物生长过程

Fig. 2 Development of the cured resin heated by linear resistance wire

#### 2.1.2 聚集态结构生长过程

交联聚合反应达到一定程度时, 其粘度突然增大形成凝胶。此时的凝胶由两类结构不同的分子组成: (1) 交联的高分子, 具有不溶不熔的特性, 称为凝胶; (2) 分子量较小的溶胶, 具有线型或支化结构及可溶可熔的特性, 存在于凝胶分子的三维网络结构中, 可用适当的溶剂洗提出来。因此, 体型聚合反应在凝胶点之后还有一段溶胶逐渐减少和凝胶逐渐增加的过程, 最后形成一个支化、交联和缠结交织在一起的复杂网络聚合物结构<sup>[10]</sup>。通过对线加热方式形成的固化产物进行的 SEM 观察发现, 沿固化体系的径向方向其微观形貌呈现规律性的变化, 固化物的固化程度和交联密度由中心向四周逐渐下降, 形成微凝胶区 大凝胶区 三维交联区 完全固化区的过渡, 见图 3 和图 4。这一形貌真实地再现了环氧树脂体系随着固化反应的进行由初始凝胶至完全固化微观形貌的演变过程。

由图 3(a) 可以发现微凝胶开始形成时呈微小颗粒, 这些微凝胶体可能是引发剂产生的活性中心与环氧树脂快速反应得到较高分子量环氧聚合物。随着固化反应的进行, 微凝胶体逐渐长大, 并聚集在一起。聚集在一起的微胶体由于反应产生的热量集中

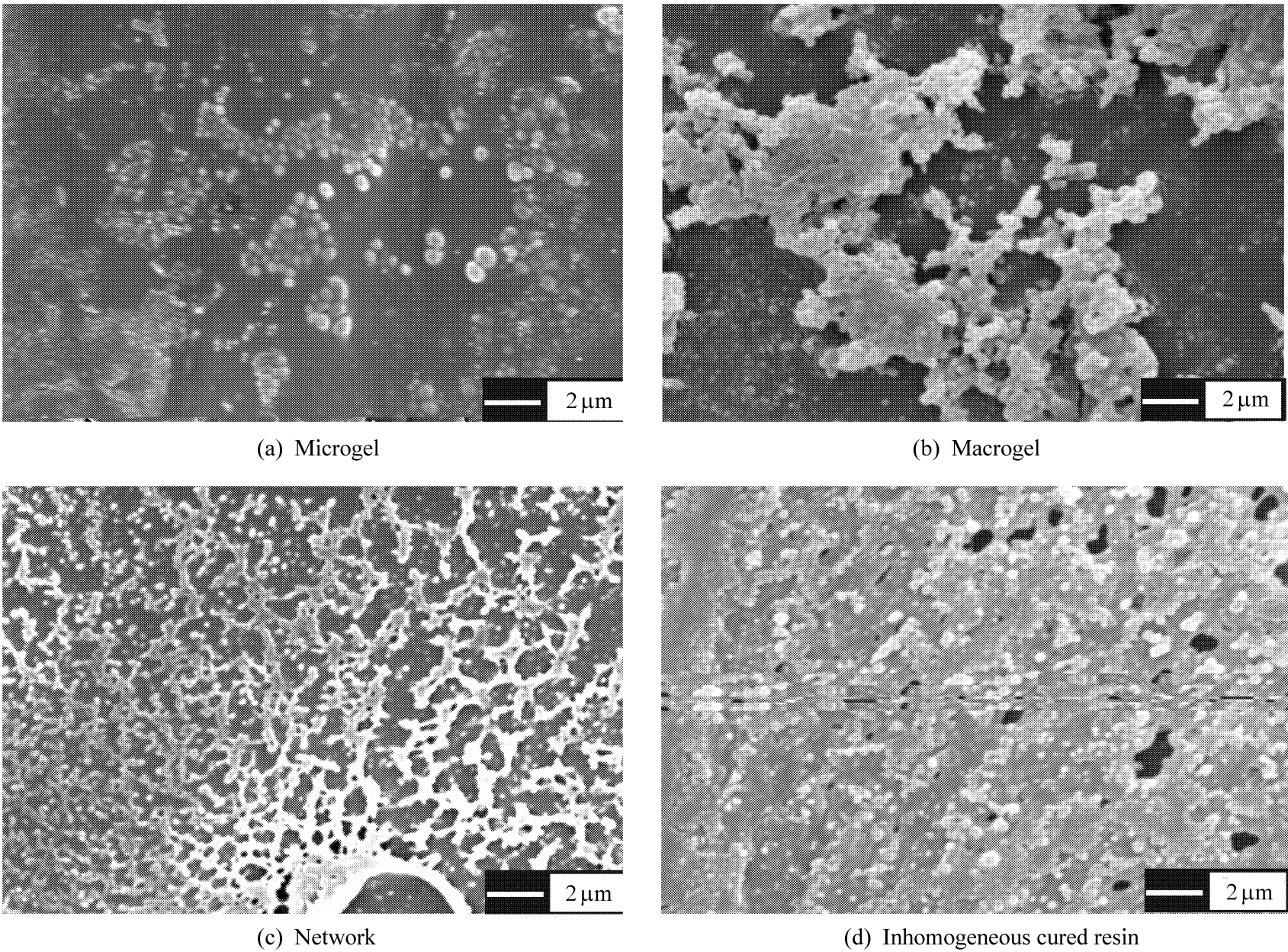


图 3 固化物微观形貌形成过程  
Fig. 3 Formation of the microstructure

而加快反应进行, 于是团聚的凝胶体迅速长大成为大凝胶体, 如图 3(b) 所示。大凝胶体逐渐长大, 彼此交联, 形成交联网状结构。随着反应的进一步进行, 交联网络慢慢长大且交联密度不断增加, 最终彼此弥合形成一个整体, 如图 3(c) 和 3(d) 所示。

图 4 显示了包含凝胶体、三维网络和完全固化

三种区域过渡的整体形貌。由此可见, 在线热源的加热条件下, 环氧树脂体系在固化反应中间阶段沿径向不同位置的微结构变化, 可以代表性地体现均匀受热情况下树脂体系固化形成的微结构生长的全过程。

2. 2 温度场测试

研究温度对树脂体系流变学行为的影响, 对科学控制成型过程并指导实际工艺具有重要的意义。采用 3D 温度场采集系统测试, 考察了固化过程中树脂体系传热和反应放热形成的温度场分布与变化规律。

2. 2. 1 环氧树脂热传递规律

图 5 是按照图 1 所示的热电偶置放方式测试得到的纯环氧树脂的线加热升温过程, 可以看出, 三条曲线的整体变化趋势基本一致。通电 0.8 A 加热开始时, 温度快速升高; 随着时间延长, 温度继续升高, 加热约 1000 s 后, 各点温度基本不变并保持恒定; 断电后, 温度迅速降低, 直至达到环境温度。从图 5 中还可以发现沿加热丝径向由内向外温度逐渐降低, 沿轴向从上到下温度也是逐渐下降。径向分布的三

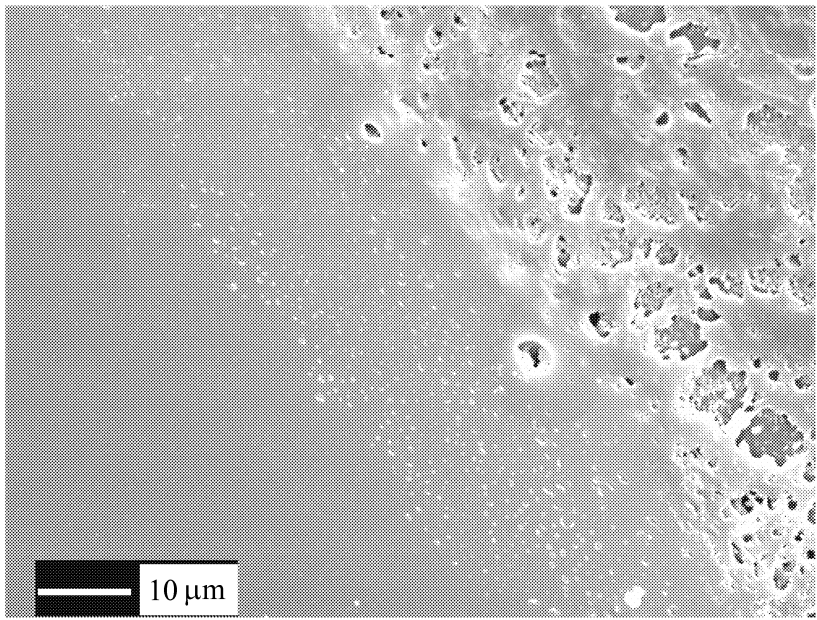


图 4 三种区域过渡的整体形貌  
Fig. 4 Morphology of the cured resin

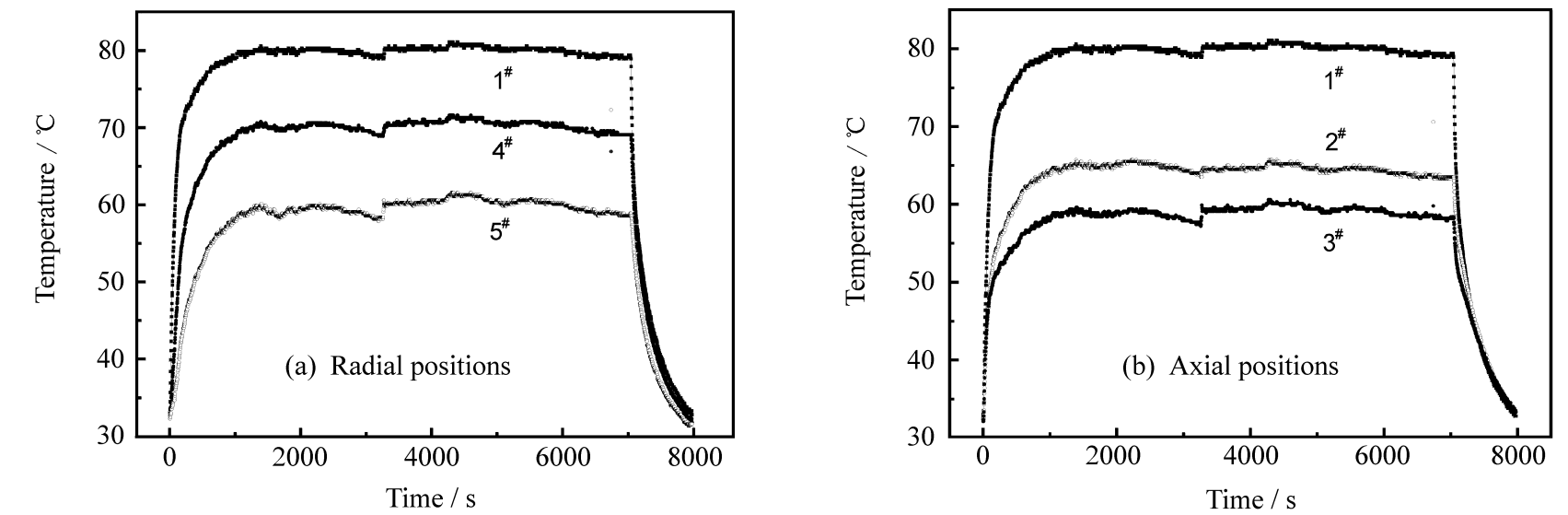


图 5 纯环氧树脂中不同位置的温度曲线

Fig. 5 Temperature distributions of the pure epoxy resin heated by linear resistance wire

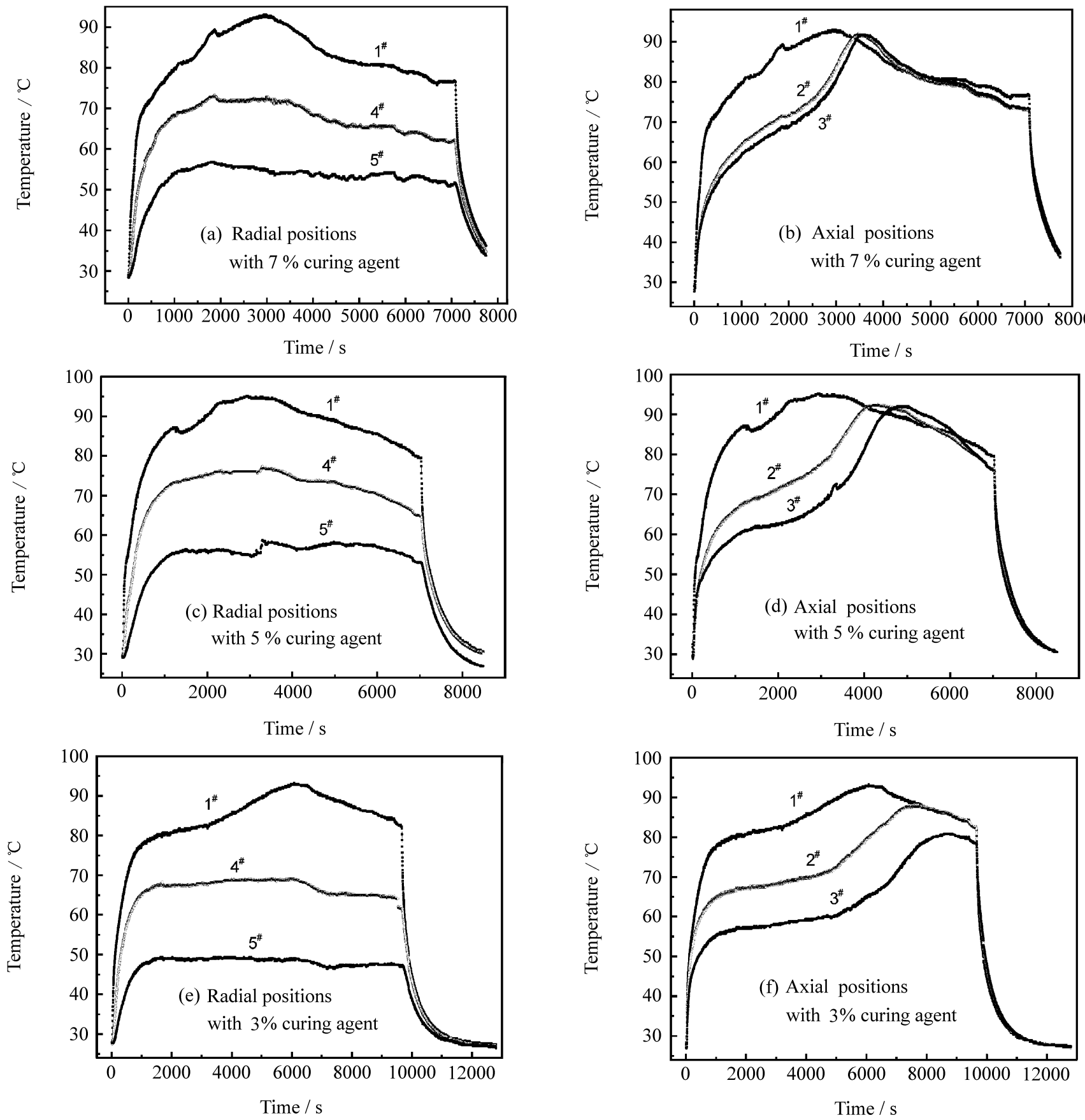


图 6 不同固体剂含量环氧-咪唑体系的温度分布曲线

Fig. 6 Temperature distributions of the resin systems with different mass fraction curing agents (2-ethyl-4-methyl imigazde)



条温度曲线平台区由高到低依次为 80 、70 和 58 ;沿轴向的三条温度曲线的平台区由高到低分别为 80 、64 、58 。由此可以看出,纯树脂在受热过程中不仅有热传导的传递方式,而且存在对流和辐射的传热方式。

### 2.2.2 反应热效应分析

应用 3D 温度采集系统对含有固化剂的环氧树脂体系在线加热固化条件下的温度分布进行检测,实验中热电偶的分布方式如图 1 所示。改变固化剂的加入比例,得到不同树脂体系的实验结果如图 6 所示。可以看出:随着径向不同位置距离电热丝由近至远,其温度逐步降低;而且固化反应放热所引起的温度升高幅度也依次下降,5<sup>#</sup> 位置的温度曲线没有明显的放热峰。轴向不同位置随着深度的增大,温度也逐渐降低;固化反应放热所引起的温度升高都很明显,表明在电热丝的近范围内均发生了固化反应,只是出现放热峰的时间随着其在体系中的深度增加而滞后。综上可知,1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 位置的升温历程解释了形成图 2 所示的固化物生长形态的温度条件。另外,不同配比树脂体系在同一位置的温度变化曲线上放热峰的出现时间有明显的规律性,即出现放热温度升高的时间随固化剂含量的减少而明显滞后。

## 3 结 论

(1) 由线加热固化物的 SEM 照片可以看出,其表面沿电热丝径向不同位置的微观形貌可以直观地反映均匀加热条件下树脂体系固化过程的不同时刻体系微观形貌的形成历程——从开始形成初始凝胶颗粒,进而颗粒长大形成凝胶体并形成三维的网络结构,直至最终形成均匀的固化物。

(2) 在发生凝胶之前树脂体系的传热方式以对流为主,凝胶后树脂体系的传热形式主要是热传导。

(3) 相同的加热条件下树脂体系反应放热引起的温度变化随固化剂含量的减少而减弱,且产生温

度升高的时间随固化剂含量的减少而明显滞后。

(4) 加热初期在电热丝周围出现均匀固化物,随着时间延长该固化物呈倒锥状,最终形成圆柱体,这样一个生长过程是一种特殊现象,可能是由于树脂对流传热形成独特的温度条件和固化剂迁移引起的,具体的形成机理还需深入研究。

### 参考文献:

- [1] Yarovsky E E. Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: Application to epoxy resins [J]. Polymer, 2002, 43: 963- 969.
- [2] Gu X, Raghavan D, Nguyen T, et al. Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: Exposure to alkaline solution at room temperature [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 139- 149.
- [3] Chen J J, Zampini D, Walliser A. High-pressure epoxy-impregnated cementitious materials for microstructure characterization [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1- 7.
- [4] Baillargeon Y, Vu-Khanh T. Prediction of fiber orientation and microstructure of woven fabric composites after forming [J]. Composites Structures, 2001, 52: 475- 481.
- [5] 隋 刚, 张佐光, 李凤梅, 等. 增强纤维对环氧树脂基体电子束辐射固化过程及其固化度的影响研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 1- 6.
- [6] Lazzaroni R, Leclerc P, Couturiaux A, et al. Microstructure of block copolymers containing a conjugated segment as studied with atomic force microscopy [J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1279- 1282.
- [7] Kim Y B, Kim H K, Hong J W. Epoxy-acrylic microgels in electrodeposition coating films [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 284- 289.
- [8] Hills B P, Mano J P, Destruel C. NMR Q-space microscopy of concentrated oil-in-water emulsions [J]. Magnetic Resonance Imaging, 2000, 18: 319- 333.
- [9] 金熹高, 朱世雄, 贾世军, 等. 多组分高聚物体系多层形态观察的新方法: 激光共聚焦荧光显微技术 [J]. 化学通报, 1999 (6): 34- 39.
- [10] 陈 平, 刘胜平. 环氧树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 173- 176.