

文章编号: 1000-3851(2007)06-0063-05

超薄金属内衬 CFRP 压力容器树脂体系固化动力学

胡照会, 杜善义, 王荣国*, 赫晓东

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 应用动态差示扫描量热(DSC)方法对碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)压力容器树脂体系固化反应进行分析。树脂体系的活化能通过等转化率法获得, 假设反应机制服从自催化方程, 应用本文中提出的区间法建立了树脂体系固化动力学模型。通过固化过程中温度场实验可知, 针对具有超薄金属内衬复合材料压力容器树脂体系, 应用区间法建立的固化动力学模型的计算结果与实验结果吻合较好, 可以为具有超薄金属内衬的 CFRP 压力容器温度场、残余应力场的数值模拟提供必要子模型。

关键词: 动态 DSC; 等转化率方法; 区间法

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Cure kinetics of the resin system for CFRP pressure vessel with ultrathin metallic liner

HU Zhaohui, DU Shanyi, WANG Rongguo*, HE Xiaodong

(Centre for Composite Materials & Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) technique was used to study the cure kinetics of the resin system for the CFRP pressure vessel. The activation energy of the resin system was estimated by the isoconversional method. The reaction mechanism was assumed to subject to an autocatalytic equation. The interval method presented in this paper was used to establish a cure kinetics model for the resin system. According to the temperature test during the curing process, the result calculated using the cure kinetics model shows a good match with the experimental data, which indicates that the cure kinetic model established by the interval method can present a necessary sub-model for simulating the temperature and residual stress fields of the CFRP pressure vessel with an ultrathin metallic liner.

Keywords: non-isothermal DSC; isoconversional method; interval method

一般来讲, CFRP 压力容器的薄金属内衬只是作为加工成型过程中的内模及满足在装载高压气体时保证容器不发生泄漏要求的构件(密封性要求)^[1]。根据实验观察, 具有这种内衬结构的 CFRP 压力容器破坏多数为泄露现象, 并常常伴随内衬褶皱现象。内衬褶皱产生原因之一是 CFRP 压力容器在固化成型过程中, 因树脂收缩、温度梯度、复合材料与铝合金热不匹配造成的残余压应力, 如图 1 所示。内衬褶皱的出现降低了结构的疲劳寿命, 有时还会造成结构渗漏破坏。因此, 固化成型过程中准确模拟瞬态温度场及残余应力场是分析并预测褶皱发生的前提。树脂的固化动力学模型是进行固化阶段温度场及残余应力场模拟的一个必

要的子模型, 所以固化动力学模型的准确建立关系到能否准确地预测褶皱的产生及评价其危害程度。因在相同的受力条件下, 超薄金属内衬更容易出现褶皱现象, 所以准确建立具有超薄内衬的碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)压力容器树脂体系的固化动力学模型显得尤为重要。

在固化分析及建立动力学模型方面, Kissinger, Ozawa, Friedman, Vyazovkin 和 Málek 等^[2]基于动态差示扫描量热(DSC)测试手段提出的方法已被广泛引用^[3-6]。固化动力学模型分析可以归纳为微观水平(机制的)和宏观水平(唯象的)。针对复合材料压力容器的树脂体系, 属于环氧树脂/多元胺体系, 并且是混合物, 其固化反应是一个多步复

收稿日期: 2007-02-06; 收修改稿日期: 2007-06-14

基金项目: 国家 863 项目(2005AA304010)

通讯作者: 王荣国, 博士, 教授, 研究方向为树脂基复合材料制备、测试与性能表征 E-mail: wangrongguo@hit.edu.cn

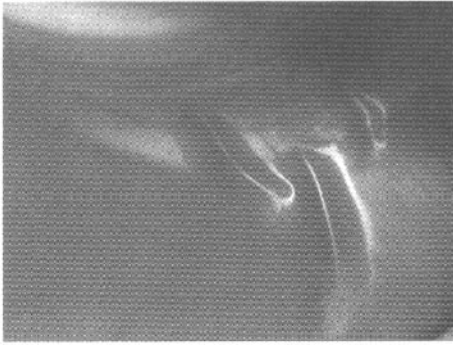


图1 固化过程中 CFRP 压力容器内衬褶皱

Fig.1 Wrinkle occurring in the liner of CFRP pressure vessel

杂反应^[7],如若采用微观水平的机制模型,要想知道固化过程中所有反应很困难,所以使用宏观唯象固化动力模型进行描述更适宜。但是直接采用经典的单步反应能否有效描述树脂体系是一个值得商榷的问题,Málek 方法预测结果就说明了这一点。针对这种情况,本文中提出了区间法,即将整个复杂反应看作多个区间单步反应的集合。通过试验验证了区间法建立的动力学模型的准确性,可以为具有超薄金属内衬复合材料压力容器固化阶段温度场与残余应力场模拟提供必要的子模型。

1 实验

环氧树脂为双酚 A 环氧树脂,型号 E-51,无锡树脂厂;固化剂为芳香胺类固化剂。热分析设备 DSC 仪器为法国的 SETARAM DSC141,气氛为 50 mL/min 流动氮气,α-Al₂O₃ 作为参比物。试样质量为 14 mg,称量使用国产 Sartorius BS110S 的电子天平,精度为 0.1 mg。试验分别在 4 个升温速率 2.5、5、10 和 20 °C/min 下完成,试样放在密闭的铝坩埚内进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系固化动力学研究

应用动态 DSC 研究树脂体系固化反应,DSC 曲线如图 2 所示。可以看出,随着升温速率的提高,反应的起始温度、峰顶温度、结束温度都相应升高。树脂总放热量对于求解某一时刻固化度及瞬态温度场的内热源的模拟必不可少。因此需要计算树脂完全固化的总放热。树脂化学放热量可以通过积分 DSC 曲线与基线之间的面积确定,具体数学表达式为

$$H_{\infty} = \int_{t_0}^{\infty} \frac{dH}{dt} dt \quad (1)$$

式中,dH/dt 为热流。采用数值方法 Runge-Kutta 法积分不同升温速率的 DSC 曲线面积,详见表 1。树脂体系总放热平均数值为 363.87 J/g,在环氧树脂体系固化反应热(304~370 J/g)的范围内^[8]。

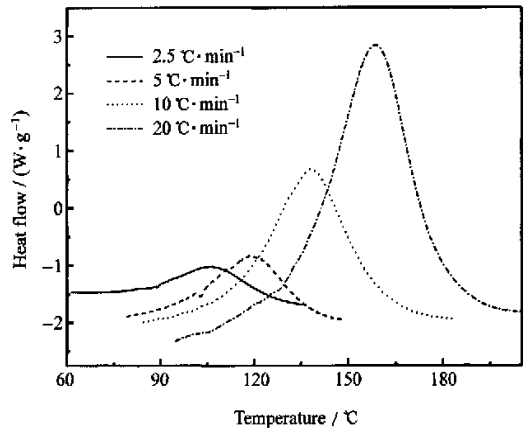


图2 不同升温速率下的树脂体系 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the resin system at different heating rates

假设树脂体系在动态 DSC 扫描结束后,试样都已经完全固化。根据 4 种升温速率下反应结束温度进行外推线性拟合,如图 3 所示,线性相关系数

表 1 不同升温速率下树脂体系的特征温度和反应热

Table 1 Curing characteristic temperature and reaction heat of the resin system at different heating rates

Heating rate/ (°C·min ⁻¹)	Onset temperature/°C	Peak temperature/°C	Final temperature/°C	Total heat of reaction/(J·g ⁻¹)	Mean value/ (J·g ⁻¹)
2.5	78.10	106.67	135.31	355.12	
5	83.10	119.48	141.17	376.94	363.87
10	99.30	138.14	165.98	357.44	
20	116.41	158.51	191.93	365.98	

为 0.981, 得到树脂体系要达到完全固化的玻璃化转变温度 $T_{g\infty}$ 为 129 °C。为了研究升温速率对固化速率的影响, 将原始的 DSC 曲线根据计算绘制成转化率与时间的曲线, 如图 4 所示。树脂体系在升温速率为 20 °C/min 达到完全固化所需时间最少, 说明温度是影响树脂固化速率的主要因素。

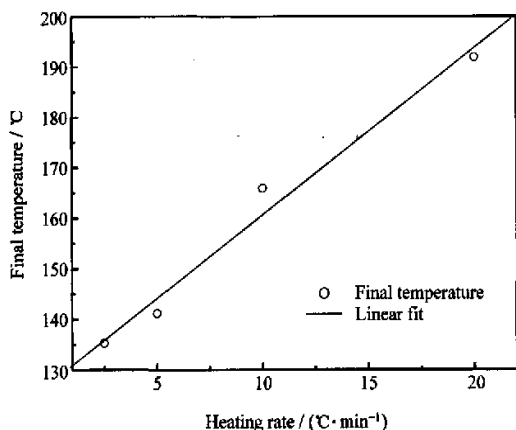


图 3 4 种升温速率下结束温度外推拟合直线图

Fig. 3 Final temperature of four heating rates by extrapolation method to fit line

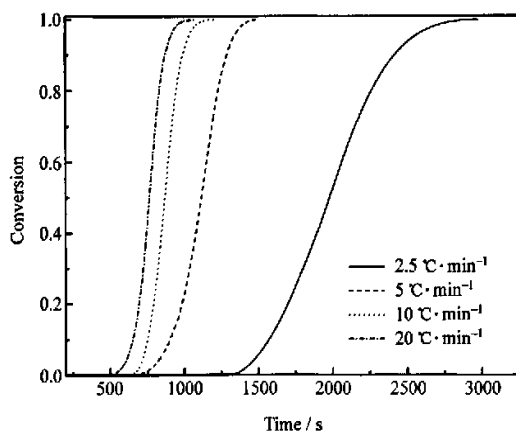


图 4 树脂体系在不同升温速率下转化率与时间曲线

Fig. 4 The curves of time vs conversion for the resin system at different heating rates

根据图 4 所示的转化率与时间的曲线数据, 采用 Friedman 等转化率法求解活化能, 具体数学表达式为

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = \ln f(\alpha)_i + \ln A - \left(\frac{E}{RT}\right)_i \quad (2)$$

式中: E 为活化能; A 为频率因子; R 为气体常数;

$f(\alpha)$ 为反应机制函数; 下标 i 代表不同升温速率; 下标 α 代表指定固化度。将 $y = \ln \frac{d\alpha}{dt}$ 看作因变量, $x = -1/T$ 看作自变量, 活化能可以通过斜率得到。图 5 给出了不同转化率下的活化能。可以看出, 活化能随着转化率变化而浮动。这说明固化反应是一

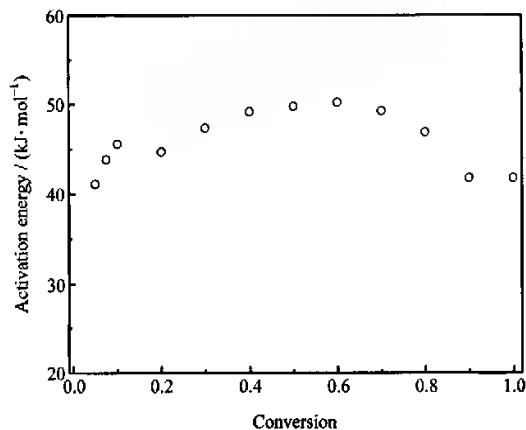


图 5 树脂体系活化能随转化率变化图

Fig. 5 Drawing of activation energy depending on the conversion degree for the resin system

个复杂的多步反应, 与已有的研究结论^[9-10]相同。

为了准确描述复合材料压力容器的树脂体系复杂的多步反应, 本文中提出了区间法, 即将复杂的反应采用多个简单的单步反应进行表征。在区间法中, 活化能选取是考虑整个反应过程的活化能。即应用等转化率方法得到的各区间的活化能数值, 通过假设的机制函数来表征其固化反应。根据已有的研究, 环氧树脂/多元胺体系反应机制符合自催化模型, 机制函数选为两参数自催化 Sestak - Berggren 方程:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

式中: m, n 为动力学参数。频率因子可以根据式 (2) 拟合直线的截距 b_0 算出:

$$\ln A_0 = b_0 - \ln f(\alpha)_0 \quad (4)$$

这样, 反应中活化能和频率因子都是一一对应变化的。首先将总反应按活化能变化划分区间, 在给定的区间内, 活化能和频率因子取区间点的数值, 在这个区间内应用单步反应表征树脂区间内的固化行为。即将宏观唯象固化动力学公式

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

改为区间形式:

$$da/dt = A(\alpha_i) \exp[-E(\alpha_i)/RT] f(\alpha) \quad (6)$$

$$\alpha_{i-1} \leq \alpha \leq \alpha_i, 0 < \alpha_i < 1$$

从式(5)、(6)可以看出, 一个单步形式的动力学模型可以用区间形式的宏观唯象固化动力学模型的集合来代替, 亦可认为是将复杂的 DSC 曲线分段用多个简单的指数函数曲线进行拟合。在区间法中, 区间的划分采用的标准, 选择机制函数类型, 其指数都将影响其数值拟合结果。针对这种情况, 根据已有的文献, 确定所研究树脂反应服从的方程, 方程的指数采用迭代法进行试算, 与试验数据比较, 最小的那组所对应的指数为反应方程指数。文中数据拟合优劣, 选用文献[4]给出的评判标准来衡量, 如下:

$$LSM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_e - y_c)^2 \quad (7)$$

式中: y_e 为实验值; y_c 为理论计算值; 下标 i 代表选取比较点; N 为比较点个数。将树脂体系反应 Sestak-Berggren 方程代入, 其指数通过试算, 并与试验比较, 最小的 LSM 值所对应的指数为表征固化方程的指数。本文的计算得到的指数为 $m =$

0.61, $n = 1.24$ 。区间法中每个区间活化能与指前因子见表 2。

为了比较区间法的有效性, 文中同时采用经典的 Málék 方法建立了树脂固化动力学模型。Málék 法建立固化动力学方程也服从 Sestak-Berggre 方程。限于篇幅, 本文只是给出动力学参数计算结果, 详见表 3。

2.2 试验验证

分别将区间法、Málék 法建立的动力学模型计算结果与实验结果进行对比分析, 如图 6 所示。可以看出, 应用区间法建立的动力学模型预测的数据与 DSC 实验曲线吻合较好; 而应用 Málék 法的动力学模型计算数据与实验结果偏差较大, 这是应用动力学参数平均值作为树脂体系的动力学参数导致的, 详见表 3。

固化过程中固化构件的温度场数值模拟与实验结果的比较如图 7 所示, 其中横坐标代表时间, 每个时间间隔为 2 s。可以看出, 在热化学方程中, 应用区间法建立的固化动力学方程进行温度场模拟与实验数据更为接近。因此, 利用区间法建立的动力学模型可以为具有超薄金属内衬复合材料压力容器固

表 2 区间法中每个区间的活化能和指前因子

Table 2 Activation energy and pre-exponent factor in each interval of interval method

Conversion	0.050	0.075	0.100	0.200	0.300	0.400
Friedman analysis	41.144	43.880	45.600	44.699	47.385	49.207
Pre-exponent factor/ $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	20.00	1.444	2.188	1.299	2.613	4.157
Conversion	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900	0.900
Friedman analysis	49.788	50.234	49.267	46.860	41.747	41.747
Pre-exponent factor/ $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	4.644	4.678	3.449	1.4624	0.317	0.317

表 3 Málék 法获得的活化能、指前因子及其指数

Table 3 Activation energy, pre-exponent factor and the value of exponent obtained by Málék method

Heating rate/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	Activation energy/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Pre-exponent factor/ $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Mean value of pre-exponent factor/ $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Exponent m	Mean value of m	Exponent n	Mean value of n
2.5		6.233		0.6809		1.0398	
5	51.234	4.233	5.604	0.4377	0.6747	0.9282	1.1124
10		4.067		0.5641		1.1712	
20		7.883		1.0161		1.3103	

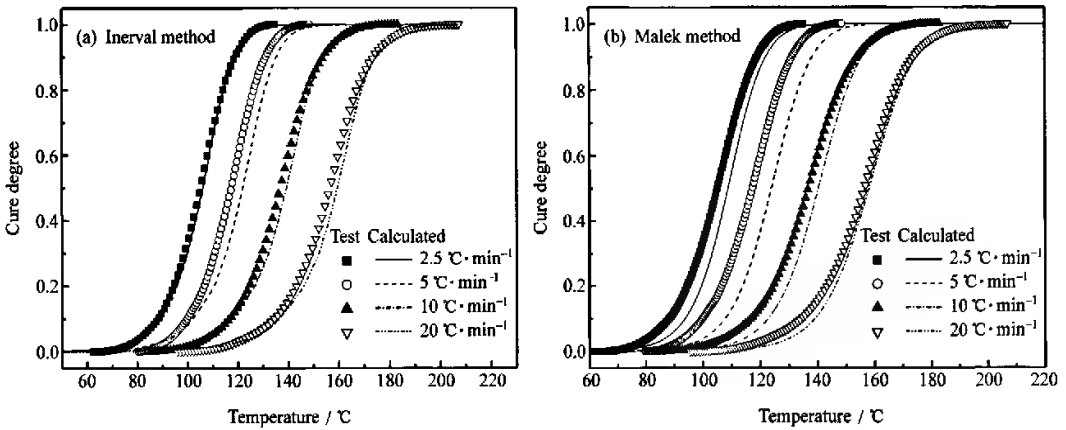


图6 实验曲线与计算曲线的对比
Fig. 6 Comparison of experimental curve with calculated curves

化过程中的数值模拟提供更好的基础。

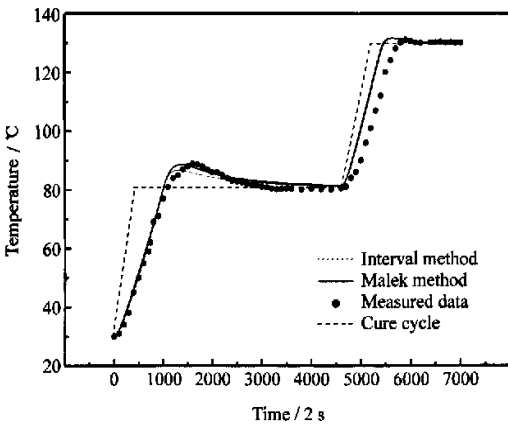


图7 固化温度场数值模拟与实验结果比较
Fig. 7 Comparison of temperature field estimated by calculation and measured temperature

3 结论

(1) 复合材料压力容器的树脂体系的总放热量为 363.87 J/g, 达到完全固化的玻璃化转变温度 $T_{g\infty}$ 为 129 °C。从时间-固化速率图看出, 温度是影响固化速率的主要原因。

(2) 应用本文中提出的区间法建立了复合材料压力容器的树脂体系的固化动力学模型。区间法是将整个反应看作多个区间单步反应的集合, 即实际上是将复杂的 DSC 曲线分段用多个简单的指数函数曲线进行拟合。

(3) 针对具有超薄内衬复合材料压力容器的固化, 区间法建立的固化动力学模型可以为其温度

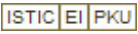
场、残余应力场的数值模拟提供必要的子模型。

参考文献:

- [1] 任明法, 王荣国, 陈浩然. 具有金属内衬复合材料纤维缠绕容器固化过程的数值模拟 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 118-124.
Ren Mingfa, Wang Rongguo, Chen Haoran. Numerical simulation of curing process for filament wound pressure vessel with metal liner [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 118-124.
- [2] 胡荣祖, 史启楨. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 1-18.
- [3] Li Zhongjun, Shen Xiaoqing, Feng Xun. Non-isothermal kinetics studies on thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate [J]. Thermochimica Acta, 2005, 438(1): 102-106.
- [4] Sbirrazzuoli N, Girault Y, Elegant L. The Malek method in the kinetic study of polymerization by differential scanning calorimetry [J]. Thermochimica Acta, 1995, 249: 179-187.
- [5] Mohamed A M, Andrew K G, Samih A H. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres [J]. Thermochimica Acta, 2004, 429(1): 57-72.
- [6] Litwinienko G, Kasprzycka-Guttman T. A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil [J]. Thermochimica Acta, 1998, 319(1): 185-191.
- [7] Dyakonov T, Chen Y, Holland K, et al. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems I: Materials synthesis and characterization, cure and post-cure [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 53(2): 217-242.
- [8] Carfagna C, Nicolais L, Amendola E. Carfagna Jr, Filipov A G. Toughening epoxy resins by liquid crystalline polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44(8): 1465-1471.
- [9] Catalani A, Bonicelli M G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine [J]. Thermochimica Acta, 2005, 438(1): 126-129.
- [10] Zvetkov V L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines I: Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine [J]. Polymer, 2001, 42(16): 6687-6697.

作者: [胡照会](#), [杜善义](#), [王荣国](#), [赫晓东](#), [HU Zhaohui](#), [DU Shanyi](#), [WANG Rongguo](#), [HE Xiaodong](#)

作者单位: [哈尔滨工业大学, 复合材料与结构研究所, 哈尔滨, 150001](#)

刊名: [复合材料学报](#) 

英文刊名: [ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA](#)

年, 卷(期): 2007, 24(6)

引用次数: 1次

参考文献(10条)

1. [任明法](#), [王荣国](#), [陈浩然](#) 具有金属内衬复合材料纤维缠绕容器固化过程的数值模拟[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2005(4)
2. [胡荣祖](#), [史启桢](#) 热分析动力学 2001
3. [Li Zhongjun](#), [Shen Xiaoqing](#), [Feng Xun](#) [Non-isothermal kinetics studies on thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate](#) 2005(1)
4. [Sbirrazzuoli N](#), [Girault Y](#), [Elegant L](#) [The M4lek method in the kinetic study of polymerization by differential scanning calorimetry](#) 1995
5. [Mohamed A M](#), [Andrew K G](#), [Samih A H](#) [A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres](#) 2004(1)
6. [Litwinienko G](#), [Kasprzycka-Guttman T](#) [A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil](#) 1998(1)
7. [Dyakonov T](#), [Chen Y](#), [Holland K](#) [Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems I:Materials synthesis and characterization, cure and post-cure](#) 1996(2)
8. [Carfagna C](#), [Nicolais L](#), [Amendola E](#) [Carfagna Jr](#), [Fillipov A G](#) [Toughening epoxy resins by liquid crystalline polymers](#) 1992(8)
9. [Catalani A](#), [Bonicelli M G](#) [Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine](#) 2005(1)
10. [Zvetkov V L](#) [Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines I:Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine](#) 2001(16)

相似文献(2条)

1. 期刊论文 [张赛军](#), [袁宁](#), [阮锋](#), [ZHANG Sai-jun](#), [YUAN Ning](#), [RUAN Feng](#) [浇注用环氧树脂固化动力学的非等温DSC - 高分子材料科学与工程](#)2007, 23(6)
用非等温DSC技术研究了环氧树脂浇注体系在动态升温过程中的固化反应,用等转化率方法得到了体系的激活能与固化度之间的关系.采用Malek法分析动力学模型时,发现其特征值并不唯一.分析了不同特征值对模型预测结果的影响.确定了动力学模型并预测了相应的参数,结果表明该体系符合两参数自催化SB模型.模型预测与试验数据吻合得很好.
2. 期刊论文 [王安之](#), [陈龙](#), [侯薇](#), [兰延勋](#), [吕满庚](#), [WANG An-zhi](#), [CHEN Long](#), [HOU Wei](#), [LAN Yan-xun](#), [LU Man-geng](#) [碳纳米管对环氧树脂固化反应和力学性能的影响 - 高分子材料科学与工程](#)2007, 23(2)
通过动态DSC扫描技术,结合等转化率方法分析了碳纳米管对环氧树脂体系(EP828/DDM)固化反应的影响.发现碳纳米管加入到环氧固化体系后,对体系的固化产生促进作用.尤其在反应初期,少量的碳纳米管可降低环氧固化反应活化能,但过多的碳纳米管阻碍树脂分子接触,反而使活化能升高.此外还对碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响进行了探讨.

引证文献(1条)

1. [边文凤](#), [贾宝贤](#), [杜善义](#) [伪弹性合金内衬复合材料压力容器的强度分析](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2009(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fhclxb200706011.aspx

下载时间: 2009年10月15日