

## 发射箱湿法缠绕用树脂体系黏度及固化动力学研究

包睿<sup>1</sup>, 仇振安<sup>1</sup>, 徐淑权<sup>2</sup>

(1. 陆航驻洛阳地区军事代表室, 洛阳 471000;

2. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

**摘要:**目的 研究液晶环氧树脂改性E-51树脂体系的黏度和固化动力学,为发射箱湿法缠绕成形提供理论依据。方法 采用旋转黏度计测试树脂体系在25,30和35℃下的静态黏度,用非等温DTA法研究树脂体系固化动力学,并用 $T-\beta$ 外推法推导固化工艺参数。结果 在25,30和35℃下,8h后树脂体系的黏度分别为1219,1568和1789 mPa·s;固化工艺参数为 $T_i=71^\circ\text{C}$ , $T_p=131^\circ\text{C}$ , $T_f=181^\circ\text{C}$ ,并获得了固化动力学方程。结论 树脂体系黏度小于2 Pa·s,满足发射箱湿法缠绕工艺要求,固化工艺制度为70,100,130和180℃下分别恒温固化2 h。

**关键词:**湿法缠绕;黏度;固化动力学;固化

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)17-0139-05

## Viscosity and Curing Kinetics of Resin System for Wet Winding of Launch Box

BAO Rui<sup>1</sup>, QIU Zhen-an<sup>1</sup>, XU Shu-quan<sup>2</sup>

(1. Military Representative Office of Aviation in Luoyang, Luoyang 471000, China;

2. No.59 Research Institute of Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** In order to provide theoretical basis for wet winding of the launch box, the article studied the viscosity and curing kinetics of E-51 resin system modified by liquid epoxy resin. The static viscosity of resin system at 25 °C, 30 °C and 35 °C was tested by rotational viscometer, the non-isothermal curing kinetics of resin system was studied by DTA, and the parameters of the curing process were derived by  $T-\beta$  extrapolation. The viscosity of the resin system at 25 °C, 30 °C and 35 °C respectively was 1219 mPa·s, 1568 mPa·s and 1789 mPa·s after 8 h, respectively. The curing process parameters were  $T_i=71^\circ\text{C}$ ,  $T_p=131^\circ\text{C}$ ,  $T_f=181^\circ\text{C}$ . The curing kinetics equation was obtained. The viscosity of resin system was less than 2 Pa·s, meeting the process requirement of wet winding of the launch box. The curing process was curing at constant temperatures of 70 °C, 100 °C, 130 °C and 180 °C for 2 h, respectively.

**KEY WORDS:** wet winding; viscosity; curing kinetics; solidify

利用湿法缠绕技术制造储运发一体化的发射箱,是实现装备低成本和轻量化目标的重要解决方案<sup>[1-2]</sup>。湿法缠绕制造的发射箱与金属材料相比,具有成本低,质量轻,变形量小以及耐腐蚀性好<sup>[3-4]</sup>等特点。

环氧树脂由于具有优异的力学性能、粘结性能,以及耐化学腐蚀性能等,已成为湿法缠绕技术制造发射箱的主要树脂基体<sup>[5-7]</sup>。普通环氧树脂固化物交联密度大、韧性差,有必要对其进行改性<sup>[8]</sup>。液晶环氧树

脂具有高模量、低固化收缩和耐热性好等特点,用其增韧改性环氧树脂,达到增韧目的的同时,模量和耐热性均不会降低<sup>[9-11]</sup>。

目前液晶环氧树脂主要集中在合成和表征方面,对其改性应用方面的报道很少。文中合成一种液晶环氧树脂,用于E-51的改性,测定树脂体系的黏度,并建立固化工艺制度,为液晶环氧树脂改性E-51湿法缠绕发射箱工程化应用提供理论依据。

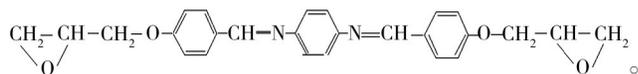
收稿日期: 2015-01-18

作者简介: 包睿(1978—),男,贵州贵阳人,研究生,陆航驻洛阳地区军事代表室工程师,主要研究方向为复合材料工程化应用研究。

## 1 实验

### 1.1 材料

材料: E-51 环氧树脂, 工业级; 甲基四氢苯酐 (MeTHPA), 工业级; 促进剂 DMP-30, 化学纯; 液晶环氧树脂 DGEAZ<sup>[12]</sup>, 其结构式为:



### 1.2 仪器

仪器: NDJ-5S 型旋转黏度计; HCT-1 型微机差热仪。

### 1.3 方法

E-51 与甲基四氢苯酐按质量比 1:1 混合均匀, 然后加入液晶环氧树脂 DGEAZ, 加热使 DGEAZ 完全溶解, 迅速降到室温, 加入促进剂 DMP-30 混合均匀, 放入冰箱中备用。

#### 1.3.1 静态黏度测试

静态黏度测试是指在恒定的温度下, 记录黏度随时间的变化, 实验测定了 25, 30 和 35 °C 下的静态黏度曲线。

#### 1.3.2 非等温 DTA 测试

称取事先按比例配置好的样品 5~10 mg, 置于陶瓷坩埚中, 采用微机差热仪进行非等温 DTA 测试, N<sub>2</sub> 气氛, 流速为 20 mL/min。在 5, 10, 20, 30 °C/min 的升温速率下进行扫描, 温度区间为室温到 300 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黏度分析

图 1 为树脂体系在 25, 30 和 35 °C 下的初始黏度, 分别为 778, 746, 721 mPa·s, 随着时间的延长, 化学交联反应促使树脂体系的黏度不断增大, 8 h 后树脂体系在 25, 30, 35 °C 下的黏度分别为 1219, 1568, 1789 mPa·s。由湿法缠绕工艺可知, 树脂体系的黏度小于 2 Pa·s 均可满足缠绕要求, 所以该树脂体系在 25~35 °C 之间有足够的时间进行发射箱的湿法缠绕成形。

### 2.2 固化动力学分析

树脂体系在不同升温速率下的 DTA 曲线见图 2,

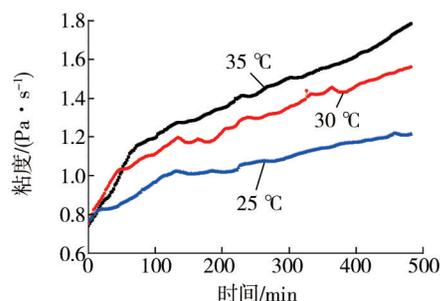


图 1 静态黏度

Fig.1 The chart of static viscosity

由图 2 可知, 随着升温速率的提高, 曲线的峰值温度移向高温区域, 这是因为树脂吸收热量需要一定的时间, 其内部温度的升高, 总是落后于升温速率, 出现了滞后现象, 所以升温速率越快, 滞后现象越严重, 温度移向高温区。根据图 2 中的 DTA 曲线分别得出树脂体系在不同升温速率 ( $\beta$ ) 下的初始反应温度  $T_i$ 、峰值温度  $T_p$  和终止温度  $T_f$ , 具体参数见表 1。

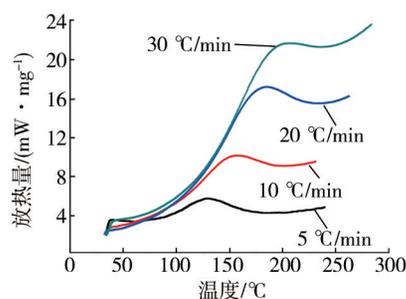


图 2 DTA 曲线

Fig.2 The figure of DTA curves

表 1 DTA 数据

Tab.1 DTA data

°C

升温速率 $\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i$	$T_p$	$T_f$
5	66	127	183
10	78	150	197
20	76	170	225
30	75	182	231

假设 E-51/MeTHPA/DGEAZ 树脂体系的反应级数为  $n$  级, 固化反应速率与固化度关系为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为固化度;  $k$  为反应速率常数。

采用  $n$  级动力学方程, 可得固化速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中:  $E$  为表观活化能;  $A$  为频率因子;  $n$  为反应级

数。

由DTA测试原理:

$$\varphi = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)整理可得:

$$\varphi \frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

利用DTA数据,进行多元回归,可求得动力学参数。文中采用Starink法和Kissinger法,计算指前因子A和活化能E,运用Crane法计算反应级数n。

Starink方程:

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^{1.8})}{d(1/T_p)} = -\frac{1.0037E}{R} \quad (5)$$

Kissinger方程:

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (6)$$

Crane方程为:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} + 2T_p \quad (7)$$

计算动力学所用的参数见表2。

表2 固化动力学参数

Tab.2 Parameters of curing kinetics

$\beta/(K \cdot \text{min}^{-1})$	$T_p/K$	$1/T_p \times 10^3$	$-\ln \beta/T_p^2$	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^{1.8})$
5	400.15	2.50	10.37	1.61	9.18
10	421.15	2.37	9.78	2.30	8.57
20	443.15	2.26	9.19	3.00	7.97
30	455.15	2.20	8.84	3.40	7.67

由Starink方程  $\frac{d \ln(\beta/T_p^{1.8})}{d(1/T_p)} = -\frac{1.0037E}{R}$ , 利用

$-\ln(\beta/T_p^{1.8})$  对  $1000/T_p$  作图,得到图3,求得表观活化能为43.03 kJ/mol。

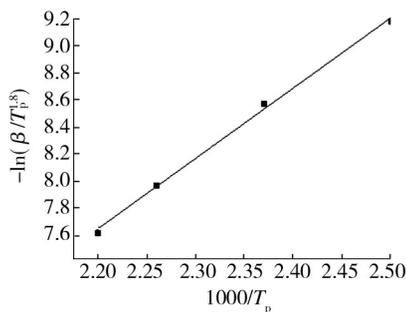


图3  $-\ln(\beta/T_p^{1.8})-1000/T_p$

Fig.3 The figure of  $-\ln(\beta/T_p^{1.8})-1000/T_p$

由Kissinger方程  $\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R}$ , 利用

$-\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1000/T_p$  作图,得到图4,求得表观活化能为42.32 kJ/mol。

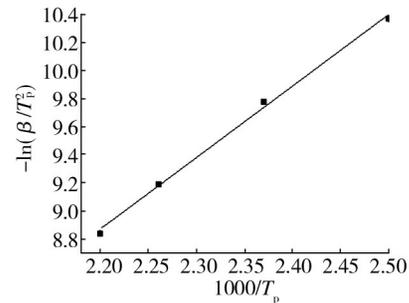


图4  $-\ln(\beta/T_p^2)-1000/T_p$

Fig.4 The figure of  $-\ln(\beta/T_p^2)-1000/T_p$

所以,根据Kissinger和Starink方程,求得反应的平均活化能为42.68 kJ/mol。

文中最大升温速率为30 °C/min,  $T_p$ 为467.15 K,假设固化反应级数为1级,则  $\frac{E}{nR} \gg 2T_p$ , Crane中的  $2T_p$ 可忽略不计。利用  $\ln \beta$  对  $1000/T_p$  作图,得到图5,由  $k = -\frac{E}{nR}$ , 得  $n = -\frac{E}{kR}$ , 所以反应级数n为0.86。用

Kissinger法计算指前因子,  $A = \frac{\beta E \exp(E/RT_p)}{RT_p^2} = 9.8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。

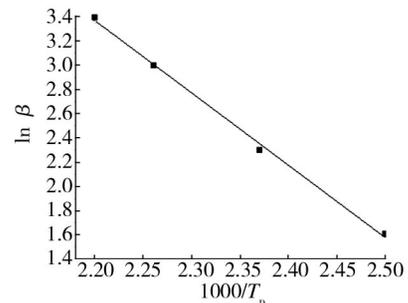


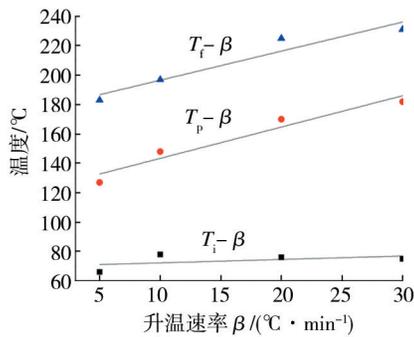
图5  $\ln \beta - 1000/T_p$

Fig.5 The figure of  $\ln \beta - 1000/T_p$

将上述计算的参数,带入动力学方程  $\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n$  中,进而推导出固化动力学方程为  $\frac{d\alpha}{dt} = 9.8 \times 10^2 \exp\left(-\frac{5133.51}{T}\right) (1-\alpha)^{0.86}$ 。

### 2.3 固化工序参数分析

环氧树脂固化工序的确定,主要是确定固化温度。可通过  $T-\beta$  外推法来确定固化温度,以起始温度

图6  $T-\beta$ 图Fig.6 Graph of  $T-\beta$ 

$T_i$ 、峰值温度  $T_p$  和终止温度  $T_r$ <sup>[13]</sup>, 分别对升温速率  $\beta$  作图, 拟合直线, 外推到  $\beta=0$ , 作为树脂体系的凝胶温度、固化温度和后处理温度<sup>[14]</sup>。 $T-\beta$ 图见图6, 根据图中3条拟合直线, 可得出  $T_i=71^{\circ}\text{C}$ ,  $T_p=131^{\circ}\text{C}$ ,  $T_r=181^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.4 树脂体系固化制度的确定

环氧树脂固化反应, 可在高温下短时间固化, 也可在低温下长时间固化。高温下固化, 树脂体系反应激烈, 固化物内应力大, 易开裂, 力学性能差; 低温下固化, 固化反应比较平缓, 固化物网络结构致密, 但在固化后期, 树脂体系黏度变大, 活性反应基团被“冻结”, 致使固化不完全<sup>[15-16]</sup>。为了获得性能优异的固化物, 一般采用阶梯固化的方式进行固化, 经 DTA 数据的分析, 最终确定树脂体系的固化工艺制度为 70, 100, 130 和 180  $^{\circ}\text{C}$  下分别恒温固化 2 h。

## 3 结语

1) 液晶环氧树脂 DGEAZ 改性 E-51 树脂体系, 在 25~35  $^{\circ}\text{C}$  下有足够长的时间满足发射箱湿法缠绕成形的黏度要求。

2) 固化工艺制度为 70, 100, 130 和 180  $^{\circ}\text{C}$  下分别恒温固化 2 h, 为液晶环氧树脂改性 E-51 树脂体系湿法缠绕发射箱固化成形提供了理论依据。

## 参考文献:

[1] 杨春霞, 朱永明, 蒋立正. RTM 技术在波纹板制造中的应用探讨[J]. 电子机械工程, 2010, 26(5): 37—39.  
YANG Chun-xia, ZHU Yong-ming, JIANG Li-zheng. Investigate of the RTM Technology Used in the Manufacture of Corrugated Board[J]. Electronic Mechanical Engineering, 2010, 26(5): 37—39.

[2] 杨坚, 贺晔红, 李嘉禄. 航空发动机用复合材料支架成形工

艺探索[J]. 航空精密制造技术, 2011, 47(4): 36—38.

YANG Jian, HE Hua-hong, LI Jia-lu. A Molding Process Explore of Composite Scaffold Used in Aeroengine[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2011, 47(4): 36—38.

- [3] 孟秀青, 张静, 陈伟明, 等. RTM 成形用高性能环氧树脂基体的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2011, 12(1): 33—35.  
MENG Xiu-qing, ZHANG Jing, CHEN Wei-ming, et al. The Study on High-performance Epoxy Resin Matrix Used in RTM Molding[J]. FRP/Composites, 2011, 12(1): 33—35.
- [4] 陈建升, 左红军, 杨海霞, 等. 适用于 RTM 成形聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 183—186.  
CHEN Jian-sheng, ZUO Hong-jun, YANG Hai-xia, et al. The Study on Synthesis and Properties of Polyimide Resin Applying to RTM Molding[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 183—186.
- [5] REN Hua, XIAO Jun, CHEN Wen-na. Preparation of Epoxy Resin Based on 1, 5-Naphthalenediol and Its Application in Carbon Fiber-reinforced Composites[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2011, 50: 599—603.
- [6] ISSAM A M, MOHD F A, ROSLI W D. New Class of Liquid Crystalline Epoxy Resins: Synthesis and Properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18: 364—372.
- [7] WANG Hai-mei, ZHANG Yue-chao, ZHU Li-rong, et al. Synthesis and Curing Behavior of a Novel Liquid Crystalline Epoxy Resin[J]. J Therm Anal Calorim, 2011, 103: 1031—1037.
- [8] CHEN Jing, GAO Jun-gang, LIU Yun, et al. Synthesis of LC p-Biphenyl di{4-[2-(2, 3-epoxypropyl)ethoxy]benzoate} and Curing Kinetics with Succinic Anhydride[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2008, 57: 154—164.
- [9] WANG Hai-mei, ZHANG Yue-chao, ZHU Li-rong, et al. Curing Behavior and Kinetics of Epoxy Resins Cured with Liquid Crystalline Curing Agent[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 107: 1205—1211.
- [10] LIU Yin-ling, CAI Zhi-qi, WEN Xiu-fang, et al. A New and Efficient Synthetic Method of a Liquid Crystalline Epoxy Resin with Biphenol and Aromatic Ester Group[J]. Polym Bull, 2011, 67: 57—66.
- [11] LIU Yin-ling, CAI Zhi-qi, WANG Wei-cheng, et al. Mechanical Properties and Morphology Studies of Thermosets from a Liquid-crystalline Epoxy Resin with Biphenol and Aromatic Ester Groups[J]. Macromol Mater Eng, 2011, 296: 83—91.
- [12] 徐伟箭, 周晓, 夏新年. 新型含氮阻燃环氧树脂的合成与性能[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2006, 33(4): 72—75.  
XU Wei-jian, ZHOU Xiao, XIA Xin-nian. Synthesis and Properties of Novel Nitrogen-containing Flame-retardant Epoxy Resin[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition), 2006, 33(4): 72—75.

- [13] 李常雄,戴亚堂,胡小平,等.非等温DSC法研究TiB<sub>2</sub>/环氧树脂E-44体系固化动力学[J].热固性树脂,2011,26(3):6—11.  
LI Chang-xiong, DAI Ya-tang, HU Xiao-ping, et al. The Study of Curing Kinetics of TiB<sub>2</sub>/E-44 Resin System by the Method of Non-isothermal DSC[J]. Thermosetting Resins, 2011, 26(3): 6—11.
- [14] 林琳,宋巍,李长青.低黏度环氧树脂体系的固化动力学及其热稳定性[J].中国表面工程,2011,24(5):73—79.  
LIN Lin, SONG Wei, LI Chang-qing. Curing Kinetics and Thermal Stability of Low-viscosity Epoxy Resin System[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(5): 73—79.
- [15] 吴广磊,颜红侠,王倩倩,等.二氧化硅粉体改性E-Si/CE固化动力学的研究[J].粘结,2010(9):67—70.  
WU Guang-lei, YAN Hong-xia, WANG Qian-qian, et al. The Study of Curing Kinetics of E-Si/CE Modified by Silica Powder[J]. Bond, 2010(9): 67—70.
- [16] 赵卫生.医用复合材料的制备与性能研究[D].太原:中北大学,2010.  
ZHAO Wei-sheng. Preparation and Properties of Medical Composite[D]. Taiyuan: North University of China, 2010.

## 纸和造纸

邮发代号:62-111

### 2016年征订启事

《纸和造纸》(月刊)系中国造纸学会主办,四川省造纸学会和四川工商职业技术学院联办,国内外公开发行的制浆造纸专业科技期刊。自1982年创刊以来,本刊始终坚持“普及制浆造纸科技知识,介绍先进适用的生产工艺、装备技术和管理经验,报道制浆造纸行业的重要新闻信息,促进造纸工业的科技进步和持续发展,为提高造纸、用纸从业人员的素质服务”的办刊宗旨,不断提高刊物质量和服务水平,具有很强的知识性、实用性、导向性和科学性特点,是知名度很高,发行量很大和影响面很广的造纸科技期刊中,深受读者欢迎,曾被原国家轻工业部、中国科学技术协会评为优秀期刊,并连续多年入选“中文核心期刊”、“《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊”。

开设有专论与综述、企业风采、工艺技术、装备器材、试验研究、造纸化学品、环境保护与综合利用、分析检验、仪表自控、知识之窗、产品天地、探讨与质疑、信息传真等30余个栏目,内容丰富,外观悦目。

本刊为大16开本,内页双色印刷,国内外公开发行。国内统一刊号:CN 11-2709/TS,国际连续出版物刊号:ISSN 1001-6309,邮发代号:62-111,订刊者可到当地邮局订阅,台、港、澳及国外读者以及错过邮局征订期的读者,请直接汇款到本部订阅。

### 欢迎赐稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

#### 1. 订阅内容

国内定价(含平件邮费)	120元/全年(每本10元)
台、港、澳定价(含平件邮费)	72美元/全年(每本6美元)
国外定价(含平件邮费)	96美元/全年(每本8美元)

#### 2. 汇款方式

银行汇款	邮局汇款
开户行:四川成都工行都江堰市支行	地址:四川都江堰市天府大道聚源段8号
账号:4402224009100086484	四川工商职业技术学院内
开户单位:都江堰《纸和造纸》编辑广告发行部	邮编:611830
	收款单位:都江堰《纸和造纸》编辑广告发行部

#### 3. 联系方式

电话:(028)87267806 发行	Email:wuyingppm@126.com
87284769 广告	
87281943 编辑	联系人:吴英
传真:(028)87203119	