

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.016

长纤维增强反应注射成型聚氨酯基复合材料固化动力学研究^{*}

陈丰,张华,夏显明,张海涛

(安徽科技学院机电与车辆工程学院,安徽蚌埠 233100)

摘要:采用长纤维增强反应注射成型工艺制备了聚氨酯(PUR)/玻璃纤维(GF)复合材料,为了优化PUR/GF复合材料的固化工艺,运用DSC仪研究了GF对PUR固化动力学特性的影响,计算了PUR/GF复合材料的固化表观活化能和反应级数,并建立了相应的固化反应动力学方程。结果表明,随着GF的加入,PUR的固化特性对升温的敏感性降低,与纯PUR的表观活化能和指前因子相比,加入GF后其值有较大幅度增加,反应级数由0.7805变为0.5299。GF的加入,使PUR/GF复合材料的固化反应热温度区域变宽,反应热明显减少,固化起始温度变化不大,固化峰值温度和固化终止温度有所升高。

关键词:聚氨酯;玻璃纤维;固化动力学

中图分类号: TG376 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0070-05

Curing Kinetics of Long Fiber Reinforced Reaction Injection Molding PUR Composites

Chen Feng, Zhang Hua, Xia Xianming, Zhang Haitao

(School of Mechanical & Electronic and Vehicles Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

Abstract: Polyurethane(PUR)/glass fiber (GF) composites were prepared by using long fiber reinforced reaction injection molding process. In order to optimize solidification process parameters of PUR/GF composites, the influence of GF on curing dynamics characteristic of PUR was researched by using differential scanning calorimetry (DSC). The curing apparent activation energy and reaction grade were calculated, and the curing reaction equation was founded. The results show that the sensitivity of curing properties of the polyurethane to heating rate is reduced with the addition of glass fiber, the apparent activation energy and frequency factor of PUR/GF composites increase significantly, the reaction grade is from 0.7805 to 0.5299. The curing reaction heat temperature region widens, the curing reaction heat reduces significantly, curing onset temperature changes little, and curing peak temperature and curing termination temperature increase.

Keywords: polyurethane; glass fiber; cure kinetics

长纤维增强反应注射成型(LFI-RRIM)技术在汽车内饰件如仪表板等整体成型中得到了应用,采用LFI-RRIM生产的聚氨酯(PUR)/玻璃纤维(GF)复合材料构件具有质轻、强度高、结构复杂、隔音降噪等特点^[1]。目前已有的研究报告表明,对于制备汽车内外饰件、建筑保暖外墙材料等,相比结构反应注射成型,LFI-RRIM可以提高制备效率,降低生产成本^[2-4]。笔者在前期工作中利用正交试验及模糊加权综合评价法研究了LFI-RRIM主要工艺参数对制品综合质量(包括弯曲弹性模量、冲击韧性和翘曲变形量等)的影响,得到了较佳的成型工艺参数^[5]。PUR及其纤维增强复合材料的固化行为对其宏观性能具有极为重要的影响,后固化制度不完善会导致制品大量缺陷产生,其危害之处在于制品在使用过程中会不断进行后固化反应,导致制品

产生应力集中、翘曲变形、沉降斑等问题,因此开展PUR及其纤维增强复合材料的后固化制度研究具有重要意义^[6-8]。LFI-RRIM工艺中,大量增强纤维的加入势必对PUR的固化反应产生重要影响,目前对于PUR的聚合反应均没有考虑增强纤维的影响,而增强纤维的加入会“稀释”PUR反应原液的浓度,降低相关分子碰撞几率,同时纤维与基料之间会产生热交换,降低混合料温,从而影响固化反应速度,对后熟化的时间和温度也产生影响。为了合理安排

^{*}安徽省高校省级自然科学研究重点项目(KJ2013A080)、安徽科技学院校预研基金项目(ZRC2012307)、安徽科技学院重点建设学科基金项目(AKXK20102-5)

联系人:陈丰,博士,副教授,从事汽车轻量化材料及其成型技术研究

收稿日期:2013-02-20

固化工艺参数,制备高性能的纤维增强 PUR 复合材料,研究纤维对 PUR 体系固化动力学特性的影响是非常必要的。笔者采用差示扫描量热 (DSC) 法,研究 GF 加入前后,热固性 PUR 体系的固化行为以及相应的固化动力学参数,分析 GF 对 PUR 体系固化反应动力学的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

A 组分:聚醚多元醇(平均官能度为 4 左右),复配延迟催化剂(YC-1)0.8 质量份,水 0.6~1.0 质量份,物理发泡剂 5~8 质量份,泡沫稳定剂(B8870)1.0~2.0 质量份,黎明化工研究院;

B 组分:异氰酸酯(其指数为 1.05~1.15),黎明化工研究院;

GF:直径为 15~20 μm ,表面进行硅烷偶联剂处理,南京玻璃纤维研究设计院。

1.2 仪器、设备

DSC 仪:DSC823e 型,瑞士梅特勒托利多公司;

LFI-RRIM 设备:LFI RIM Star 16/40 型,德国 Krauss-Maffei 公司;

专用铝模:内腔尺寸为 400 mm×250 mm×4 mm,可通循环水控制模具温度,自制。

1.3 试样制备

将连续 GF 装入 LFI-RRIM 设备的纤维箱,然后通过纤维切断刀切断 GF 并使其进入混合室, PUR 混合物料同时进入混合室与 GF 充分混合,然后进入模腔。成型条件为:纤维质量分数为 25%,纤维长度为 12.5 mm,模具温度为 45℃,混合料温为 40℃,在模时间为 12 min, A 组分与 B 组分质量比为 1:1.85。在模时间达到要求后开模,取出制品,将制品在温度为 25℃、相对湿度为 60% 的空气中平放 24 h,然后在 80℃烘箱中后熟化 2 h,最后在温度为 20℃、相对湿度为 60% 的空气中平放 24 h,尽快进行 DSC 测试。

1.4 性能测试

将 PUR/GF 复合材料待测样品处理成粒径大约为 0.5 mm 的粉末,取 10 mg 左右放入坩埚中做 DSC 测试, N_2 保护,流量为 40 mL/min,升温速率分别为 5,10,15,20℃/min。起始温度为 -30℃,终止温度为 280℃。

2 结果与讨论

2.1 理论分析

通过测定在不同升温速率条件下 PUR 的固化

反应峰值温度 (T_p),使用 Kissinger 方程和 Crane 方程获得有关的固化过程动力学参数。

根据 Kissinger 方程^[9]:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E_a} \quad (1)$$

式中: A 和 E_a 分别为指前因子和反应活化能, R 为普适气体常数, β 为升温速率, T_p 为固化反应峰值温度。

式 (1) 表明, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 成线性关系。测定不同升温速率下的 DSC 曲线的峰值温度 T_p ,将 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,所得直线的斜率为 a ,截距为 b ,则有 $E_a = -Ra$, $\ln A = \ln(-a) + b$ 。

将式 (1) 变换后对 $1/T_p$ 微分,得:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\left[\frac{E_a}{nR} + 2T_p\right] \quad (2)$$

当 $\frac{E_a}{nR} \gg 2T_p$ 时,得 Crane 公式^[10]:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} \approx -\frac{E_a}{nR} \quad (3)$$

将 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图得一直线,求其斜率 K ,则 $K = -E_a/nR$,结合 Kissinger 方程所求得 E_a ,即可求得体系固化反应的反应级数 n 。

2.2 升温速率对纯 PUR 固化动力学特性的影响

图 1 为不同升温速率下纯 PUR 的后固化动态 DSC 曲线。

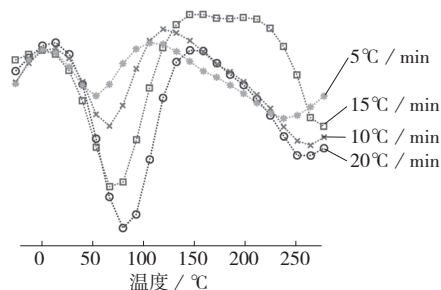


图 1 不同升温速率下纯 PUR 的后固化动态 DSC 曲线

由图 1 中可知,所有曲线的峰形均呈双肩峰,峰温差异较大。随着升温速率的增加,固化反应起始温度 T_0 几乎不变,但峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 向高温方向移动。升温速率越快,峰形越尖锐,且固化反应温度范围越宽。而升温速率越慢,峰形越平缓,且固化反应温度范围越窄。分别对图 1 中纯 PUR 的 DSC 曲线进行综合分析处理,处理结果列于表 1。由表 1 可知,树脂体系的固化反应热基本接近,其平均值为 41.245 J/g,将此值作为 PUR 体系的反应热。

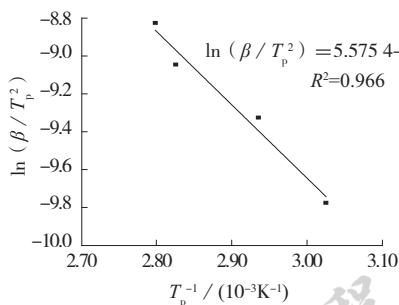
表1 不同升温速率下 PUR 体系的 DSC 数据

$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$	反应热 / $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
5	21.78	56.34	85.12	37.64
10	32.71	67.33	100.04	32.71
15	33.44	74.72	118.45	46.07
20	40.58	85.06	135.23	48.56

根据 Kissinger 公式计算纯 PUR 的动态 DSC 数据,结果列于表2。根据表2中不同升温速率 β 下的 DSC 曲线的峰值温度 T_p ,将 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,并对实验数据进行线性拟合,结果如图2所示。

表2 PUR 体系的动态 DSC 数据

$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p / K	$\ln(\beta/T_p^2)$	$1/T_p$	$\ln\beta$
5	329.49	-9.986 3	0.003 034	1.609 4
10	340.48	-9.358 1	0.002 937	2.302 5
15	347.87	-8.995 3	0.002 875	2.708 0
20	358.21	-8.766 5	0.002 791	2.995 7

图2 PUR 体系的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

由图2可知, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 符合线性关系,回归方程的 R^2 为 0.966,说明 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的线性关系显著,从而可以通过直线的斜率计算该 PUR 后固化反应的表现活化能 E_a 。

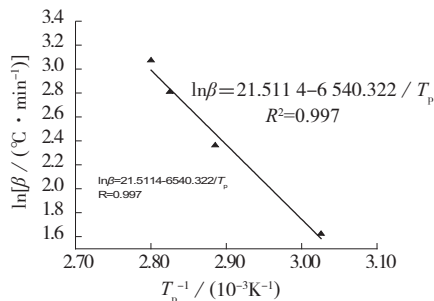
根据式(1)的 Kissinger 方程,可以得到直线截距 $\ln(AR/E_a) = 5.575$,直线的斜率 $-E_a/R = -5 105.015$,进而可以计算得到 $E_a = 42.44 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.35 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。表现活化能比较低,说明该体系的固化反应较易进行。

树脂体系的固化反应级数 n 可由式(2)的 Crane 方程求得。图3给出了纯 PUR 的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系的实验值和拟合曲线。

由图3可知, $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 的线性关系显著,则拟合直线的斜率 $-E_a/nR = -6 540.322$,将 $-E_a/R = -5 105.015$ 代入,得 $n = 0.7805$,近似于1级反应。

根据 Kissinger 方程得到的纯 PUR 的动态固化动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.35 \times 10^6 \exp\left(-\frac{5105.015}{T}\right)(1-\alpha)^{0.7805} \quad (4)$$

图3 PUR 体系的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系曲线

由式(4)可知,纯 PUR 体系的固化反应速率常数 k 为:

$$k = 1.35 \times 10^6 \exp\left(-\frac{5105.015}{T}\right) \quad (5)$$

根据式(5),可以求出纯 PUR 在任一温度下的固化反应速率常数。

2.3 GF 对 PUR 固化动力学特性的影响

图4为 PUR/GF 复合材料在升温速率为 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的动态 DSC 曲线。对比图4和图1可知, PUR/GF 复合材料的最大放热温度随升温速率的增大而升高;升温速率越大,峰形越尖锐,这些变化趋势与纯 PUR 体系的变化趋势基本相同,但 GF 加入后,使得 PUR 的固化反应放热峰面积明显减小,而且随着升温速率的增大,放热峰面积趋于接近,说明随着 GF 的加入, PUR 的固化特性对升温速率的敏感性降低。

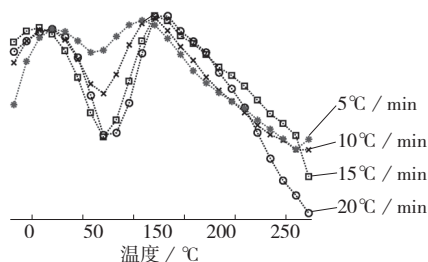


图4 PUR/GF 复合材料不同升温速率下的动态 DSC 曲线

对 PUR/GF 复合材料的 DSC 曲线进行综合分析,结果列于表3。比较表1、表3可以看出,一方面,随着升温速率的增大, PUR/GF 的反应热先增大后降低,其峰值向高温方向略有移动,起始温度几乎没有变化,峰值温度和终止温度随升温速率的增加而增大。另一方面,GF 的加入,使 PUR 的固化反应

表3 PUR/GF 在不同升温速率下的 DSC 数据

$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$	反应热 / $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
5	33.80	61.02	81.56	11.10
10	30.83	66.52	94.38	19.48
15	28.22	69.76	109.78	24.57
20	39.91	74.00	110.25	17.52

温度区域变窄,反应热明显减少,固化起始温度变化不大,固化峰值温度和固化终止温度有所降低。

根据 Kissinger 公式计算 PUR/GF 复合材料的动态 DSC 数据,列于表 4。根据表 4 中不同升温速率 β 下的 DSC 曲线的峰值温度 T_p ,将 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,并对实验数据进行线性拟合,结果如图 5 所示。由图 5 可知, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 符合线性关系,回归方程的 R^2 为 0.982,说明了 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的线性关系显著,从而可以通过直线的斜率计算该体系固化反应的表现活化能 E_a 。

表 4 PUR/GF 的动态 DSC 数据

$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p / K	$\ln(\beta/T_p^2)$	$1/T_p$	$\ln\beta$
5	334.17	-10.014 1	0.002 992	1.609 4
10	339.67	-9.353 3	0.002 944	2.302 5
15	342.91	-8.967 0	0.002 916	2.708 0
20	347.15	-8.703 7	0.002 880	2.995 7

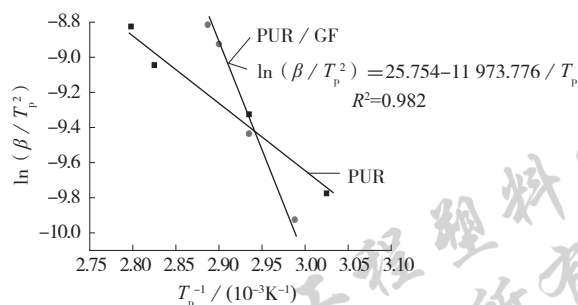


图 5 纯 PUR 和 PUR/GF 复合材料的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线

根据式 (1) 的 Kissinger 方程,可以得到直线截距 $\ln(AR/E_a) = 25.754$,直线的斜率 $-E_a/R = -11937.776$,进而可以计算得到 $E_a = 99.25 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.83 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。与纯 PUR 的表现活化能和指前因子相比,加入 GF 后其值有较大幅度增加。

树脂体系的固化反应级数 n 可由式 (3) 的 Crane 方程求得。图 6 给出了 PUR/GF 复合材料的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系的实验值和拟合曲线。

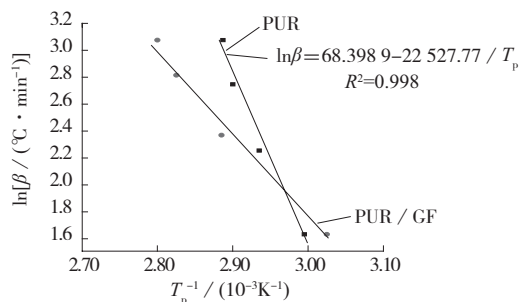


图 6 PUR/GF 与 PUR 体系的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系曲线

由图 6 可知, $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 的线性关系显著,拟合直线的斜率 $-E_a/nR = -22527.77$,将 $-E_a/R =$

-11937.776 代入,得 $n = 0.5299$,相当于 1 级反应。

3 结论

(1) 随着升温速率的增大, PUR/GF 的反应热逐渐增大,反应热曲线向高温方向略有移动,起始温度几乎没有变化,峰值温度和终止温度随升温速率的增大而增大。

(2) GF 的加入,使 PUR 的固化反应温度区域变宽,反应热明显减少,固化起始温度变化不大,固化峰值温度和固化终止温度有所升高。

(3) 随着 GF 的加入, PUR 的固化特性对升温速率的敏感性降低,与纯 PUR 的表现活化能和指前因子相比,加入 GF 后其值有较大幅度增加,反应级数由 0.7805 变为 0.5299。

参考文献

- [1] 陈丰,孙宇.可变纤维增强反应注射成型技术研究现状[J].玻璃钢/复合材料,2010(5):71-77.
Chen Feng, Sun Yu. State of latest research on variable fiber reinforcement-reaction in jecton molding[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2010(5):71-77.
- [2] 梁书恩,田春容,王建华,等.纤维增强聚氨酯泡沫塑料技术及应用[J].聚氨酯工业,2006,21(6):10-12.
Liang Shuen, Tian Chunrong, Wang Jianhua, et al. Fiber reinforced polyurethane foam technology and its application[J]. Polyurethane Industry, 2006, 21(6):10-12.
- [3] 李再新,闻获江.玻璃纤维增强灌注型聚氨酯泡沫塑料的微观结构和增强机理[J].高分子材料科学与工程,1999,15(5):102-104.
Chen Zaixin, Wen Dijiang. Micro structure and reinforced mechanism of the polyurethane foam plastics reinforced by glass fibers[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1999, 15(5):102-104.
- [4] 卢子兴,王建华,谢若泽,等.增强聚氨酯泡沫塑料力学行为的研究[J].复合材料学报,1999,16(2):39-41.
Lu Zixing, Wang Jianhua, Xie Ruozhe, et al. Investigations into mechanical behavior of two reinforced foam plastics[J]. Acta materiae composita Sinica, 1999, 16(2):39-41.
- [5] 陈丰,曹春平,张蔚,等.长纤维增强反应注射成型多指标工艺参数优化[J].材料科学与工艺,2011,19(3):37-42.
Chen Feng, Cao Chunping, Zhang Wei, et al. Optimization of parameters in long fiber reinforced reaction injection molding on multi-objection comprehensive evaluation[J]. Materials science and technology, 2011, 19(3):37-42.
- [6] Marieta C, Schulz E, Irusta L. Evaluation of fiber surface treatment and toughening of thermoset matrix on the interfacial behaviour of carbon fiber-reinforced cyanate matrix composites[J]. Composites

Science and Technology, 2005, 65(14):2 189-2 197.

- [7] Zhang Z Q, Liu Y W, Huang Y D, et al. The effect of carbon-fiber surface properties on the electron-beam curing of epoxy-resin composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(3):331-337.
- [8] Cedeño A J, Vázquez-Torres H. Kinetic study of the effect of poly(phenyl sulfone) on the curing of an epoxy / amine resin by

conventional and by Temperature modulated differential scanning calorimetry[J]. Polymer International, 2005, 54(8):1 141-1 152.

- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11):1 702-1 706.
- [10] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymeric composites[J]. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1973, 11(8):533-540.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2013 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2013 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2012 年底共 40 卷 278 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2012 年底共 21 卷 89 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 85947355

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1998 ~ 2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)