

科学研究

层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的
热解特性及动力学研究王志^{1,2} 吴鹏^{1,2} 曲芳^{1,2} 张旭^{1,2} 卢少微³

(1.沈阳航空航天大学辽宁省飞机火爆防控及可靠性适航技术重点实验室,沈阳 110136;
2.沈阳航空航天大学安全工程学院,沈阳 110136;3.沈阳航空航天大学航空宇航科学学部,沈阳 110136)

摘要 利用差热-热重同步分析仪研究层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热稳定性,研究在不同升温速率条件下该复合材料的失重温度和失重规律。研究结果表明,随着升温速率的提高,层间增韧环氧树脂碳纤维单向带每个阶段的初始分解温度、反应最终温度及最大失重速率温度均向高温方向移动,热解温度范围逐渐扩大,质量损失明显增加。分别应用微分法和积分法对样品进行热解动力学相关参数计算,计算结果表明,层间增韧环氧树脂碳纤维单向带整体活化能较高,分子间碰撞激烈,热分解反应不易进行,其热稳定性较高。

关键词 碳纤维复合材料,热重分析,升温速率,热解特性,热解动力学

Study on pyrolysis characteristics and dynamics of interlayer toughened
epoxy carbon fiber unidirectional tapeWang Zhi^{1,2} Wu Peng^{1,2} Qu Fang^{1,2} Zhang Xu^{1,2} Lu Shaowei³

(1.Liaoning Key Laboratory of Aircraft Fire Explosion Control and Reliability Airworthiness Technology,Shenyang Aerospace University,Shenyang 110136;2.School of Safety Engineering,Shenyang Aerospace University,Shenyang 110136;3.Aviation Aerospace Science Division,Shenyang Aerospace University,Shenyang 110136)

Abstract The differential thermal-thermostatic analyzer was used to study the thermal stability of interlayer toughened epoxy carbon fiber unidirectional tape. The weight loss temperature and weightlessness of the carbon fiber epoxy composite at different heating rates were studied. The research results shown that with the increase of the heating rate, the initial decomposition temperature, the reaction final temperature and the maximum weight loss rate temperature in each stage move to the high temperature direction, the pyrolysis temperature range gradually expanded, and the mass loss increased significantly. The pyrolysis kinetics related parameters of the experimental samples were calculated using the differential method and the integral method, respectively. The differential equation and the integral method were used to calculate the parameters of the pyrolysis kinetics of the samples. The calculation results shown that the unidirectional band of the interlayer toughened epoxy resin carbon fiber had higher activation energy, intense collision between molecules, and the thermal decomposition reaction was difficult to carry out. Its thermal stability was higher.

Key words carbon fiber composite, thermogravimetric analysis, heating rate, pyrolysis characteristics, pyrolysis kinetics

碳纤维环氧复合材料具有高比模量、高力学强度、耐腐蚀、耐高温、结构可设计性、减震性好、导电性和电磁屏蔽性能突出等优势,在民用客机机体已大量应用^[1],但是这也进一步增加了大型客机火灾

的危险性和复杂性^[2-3]。牛越等^[4]在分析 T800 碳纤维表面胶粘剂的基础上,系统研究了适用于制备高性能 T800 碳纤维复合材料的树脂基体,测试了树脂浇注体及其复合材料的力学性能和热机械性

基金项目:辽宁省自然科学基金(201602567)

作者简介:王志(1973-),男,博士,教授,主要从事阻燃材料研究工作。

能。顾红星^[5]结合碳纤维环氧复合材料的相关研究,对 HK T800 碳纤维的性能进行表征,从宏观到微观进行了系统分析,并对原复合材料制备的 AG80 树脂体系进行了优化,然后用湿法工艺对 T800 碳纤维预浸料复合材料的性能进行了验证。而目前国内外对层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解特性及动力学研究较少。

本研究采利用差热-热重同步分析仪,对不同升温速率条件下层间增韧环氧树脂碳纤维单向带(C919 大型客机垂尾的主要结构)的热稳定性进行研究,通过微分法和积分法计算热解动力学参数,为我国大型客机适航防火材料的选取提供数据及理论支持。

1 实验部分

1.1 原料

层间增韧环氧树脂碳纤维单向带预浸料(牌号为 P2352W-19),日本东丽公司生产,其原丝为 T800,24K 碳纤维,单根纤维直径 $7\mu\text{m}$ 。

1.2 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的制备

在层间增韧环氧树脂碳纤维单向带预浸料中加入环氧树脂、固化剂,经过高温固化成型得到板状层间增韧环氧树脂碳纤维单向带样品。层间增韧环氧树脂碳纤维单向带铺层共 20 层,角度为:[0/0/45/90/-45/0/90/45/0/45/0/0/45/0/45/90/0/-45/90/45],碳纤维体积分数为 64.5%。将板状样品在 80°C 环境中真空干燥 8h,然后研磨成粉末备用。

1.3 实验方法

取粉末材料 3~5mg,利用差热-热重同步分析仪(温度范围室温~ 1500°C ,质量测试范围 $\pm 500\text{mg}$)测定层间增韧环氧树脂碳纤维单向带质量随温度变化的规律。测试条件:空气气氛,升温速率分别为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$,实验温度 $40\sim 1000^\circ\text{C}$ ^[6-8]。

2 结果与讨论

2.1 升温速率对热解过程的影响

在空气气氛,升温速率分别为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$,实验温度 $40\sim 1000^\circ\text{C}$ 条件下,层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热失重(TG)曲线图、热失重速率(DTG)曲线图^[9-10]分别见图 1—2。表 1 为层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解温度参数。结合图 1—2 和表 1 可知:随着升温速率的提高,层间增韧环氧树脂

碳纤维单向带热解的初始分解温度在 $215\sim 235^\circ\text{C}$ 之间;热解反应第二阶段起始温度在 $385\sim 428^\circ\text{C}$ 之间,结束温度在 $590\sim 631^\circ\text{C}$ 之间;热解反应终止温度在 $772\sim 977^\circ\text{C}$ 之间;3 个阶段的热解温度范围都逐渐变宽且每一阶段的温度范围都要高于前一个热解阶段,最大失重速率温度也向高温方向移动,相同温度下质量损失明显变大。

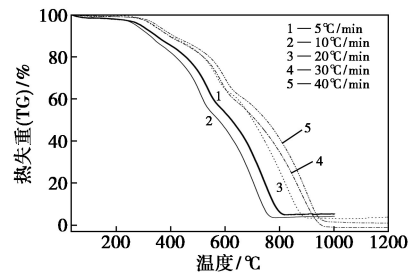


图 1 不同升温速率条件下层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的 TG 曲线图

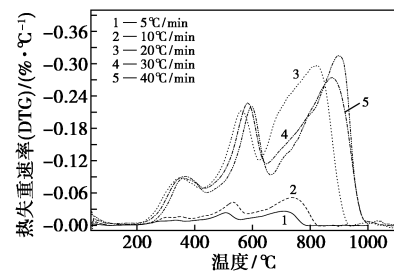


图 2 不同升温速率条件下层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的 DTG 曲线图

表 1 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解温度参数

升温速率/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	5	10	20	30	40
失重温度范围/ $^\circ\text{C}$					
第一阶段	215~380	220~385	222~410	231~411	235~415
第二阶段	385~590	405~600	419~615	422~621	428~631
第三阶段	605~772	615~800	636~900	645~929	690~977
初始分解温度/ $^\circ\text{C}$	215	220	222	231	235
终止温度/ $^\circ\text{C}$	772	800	900	929	977
最大失重速率温度/ $^\circ\text{C}$					
第一阶段	285	310	333	355	385
第二阶段	505	513	570	599	608
第三阶段	733	778	810	900	915

2.2 微分法热解动力学分析

为了更好地对层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解过程中每个阶段进行研究,采用 Kissinger 法进行计算,避免因反应机理函数的不同而造成的误差。

故由动力学方程(1)–(3)推导出方程(4):

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

$$k = A\exp(-E/RT) \quad (2)$$

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \quad (4)$$

式中, α 为样品转化率, %; t 为反应时间, s; A 为指前因子; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体稳定常数; T 为绝对温度, K; n 为反应级数; k 为斜率; $f(\alpha)$ 为微分机理函数。

对公式(4)两边微分, 得到式(5):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \\ \left[A(1-\alpha)^n \frac{d\exp(-E/RT)}{dt} + A\exp(-E/RT) \frac{d(1-\alpha)^n}{dt} \right] = \\ \frac{d\alpha}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1} \exp(-E/RT) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

当 $T = T_p$ 时, 从 $\frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = 0$, 得到式(6):

$$\frac{E}{RT_p^2} = An(1-\alpha_p)^{n-1} e^{-E/RT_p} \quad (6)$$

式中, T_p 为实际升温速率, °C/min; α_p 为在实际升温速率 T_p 处的转化率, %。

由于 $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ 与 β 无关, 其近似等于 1^[11], 因此从式(6)可推导出式(7):

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = Ae^{-E/RT_p} \quad (7)$$

式中, β 为升温速率, °C/min。

对式(7)两边取对数, 得到 Kissinger 热解动力学方程[见式(8)]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{pi}}, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots \quad (8)$$

式中, β_i 为实验次数为 i 次的升温速率, °C/min; i 为实验次数; T_{pi} 为以绝对温度表示的差热分析实验中的峰值温度, K; A_k 为表观指前因子; E_k 为表观活化能, kJ/mol。

由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图, 得到层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解过程中 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_{pi}}$ 的拟合曲线图(见图 3)。通过直线斜率 k ($k = -E_k/R$) 可以求出 E_k , 通过截距可求出 $\ln A_k$ ^[12-13], 采用 Kissinger 法计算的层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解动力学参数见表 2。层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热

解反应第一阶段的拟合方程为: $y = -6.05935x - 0.02792$, 相关系数 $r = -0.9617$, 通过计算得到热解反应第一阶段表观活化能为 50.38 kJ/mol。热解反应第二阶段的拟合方程为: $y = -10.0954x + 1.48654$, 相关系数 $r = -0.96236$, 通过计算得到热解反应第二阶段表观活化能为 83.93 kJ/mol。热解反应第三阶段的拟合方程为: $y = -10.43579x - 1.68027$, 相关系数 $r = -0.95794$, 通过计算得到热解反应第三阶段表观活化能为 86.76 kJ/mol。

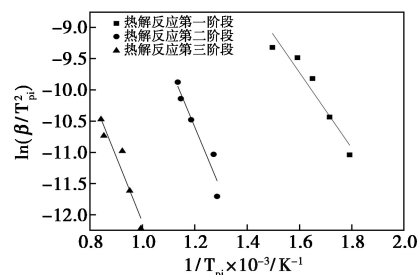


图 3 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解过程中

$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_{pi}}$ 的拟合曲线图

表 2 采用 Kissinger 法计算的层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解动力学参数

升温速率/(°C·min ⁻¹)	k	E_k /(kJ·mol ⁻¹)	$\ln A_k$
5	-6.05935	50.38	9.43
10	-6.05935	50.38	9.43
20	-10.09540	83.93	7.99
30	-10.09540	83.93	7.99
40	-10.43579	86.76	6.93

2.3 积分法热解动力学分析

为了得到温度积分的近似解, 令:

$$u = \frac{E}{RT} \quad (9)$$

由 $T = \frac{E}{Ru}$, 得到式(10):

$$dT = -\frac{E}{Ru^2} du \quad (10)$$

于是式(10)可转换成:

$$\begin{aligned} G(\alpha) &= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_{\infty}^u \frac{e^{-u}}{u^2} du = \\ &= \frac{AE}{\beta R} \int_{\frac{E}{RT}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u^2} du = \frac{AE}{\beta R} \cdot P(u) \end{aligned} \quad (11)$$

因 E/R 的比值为常数, 这样求解温度积分的问题就变为寻找函数 $P(u) = \int_{\infty}^u \frac{e^{-u}}{u^2} du$ 的问题。

由 Doyle 近似式可求得层间增韧环氧树脂碳纤维单向带表观活化能的近似值, 故采用 Doyle 近似

式的表达式:

$$P_D(u) = 0.00484e^{-1.0516u} \quad (12)$$

$$\ln P_D(u) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (13)$$

式中, P_D 为 Doyle 近似式的表示方式。

联立式(11)和式(13), 得到 Flynn-Wall-Ozawa 热解动力学方程^[13]:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (14)$$

式(14)中的活化能 E , 可用以下方法求得:

由于在不同 β_i 下, 选择相同 α , 则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, 这样 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 从斜率可求出 E 值。

通过实验得到原始数据表:

$$\left. \begin{array}{l} \beta_1: T_{11}, T_{12}, \dots, T_{1K1} \\ \alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1K1} \\ \beta_2: T_{21}, T_{22}, \dots, T_{2K2} \\ \alpha_{21}, \alpha_{22}, \dots, \alpha_{2K2} \\ \beta_i: T_{i1}, T_{i2}, \dots, T_{ij} \\ \dots \\ \alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \dots, \alpha_{ij} \end{array} \right\} \quad (15)$$

式中, T_{ij} 和 α_{ij} ($i=1, 2, \dots, j=1, 2, \dots, k_i$) 分别为互相对应的反应温度和反应深度; k_i 为升温速率 β_i 时实验中所得到数据点的个数。

故在层间增韧环氧树脂碳纤维单向带转化率分别为 5%、15%、20%、30%、35%、55%、80% 和 95% 条件下, 得到 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系曲线图^[14-15] (见图 4)。由图可知: 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解反应持续进行, 略有轻微波动; 转化率低于 35% 的热解为反应的第一阶段和第二阶段, 第一阶段和第二阶段反应不断变化, 达到第三阶段时反应趋于平稳。原因是在第一、第二反应阶段主要是环氧树脂中的侧基及弱键的裂解反应及活性炭的形成, 以及环氧树脂主链开始裂解及碳质残留物与单体溶剂的氧化反应较为剧烈, 第三阶段是碳纤维的热解。

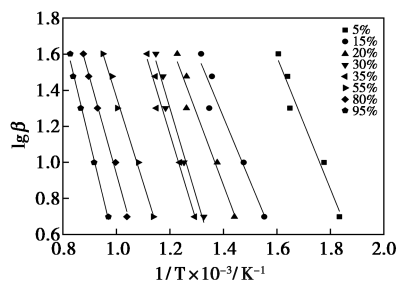


图 4 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解过程中 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系曲线图

采用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的层间增韧环氧树脂碳纤维单向带表观活化能见表 3。结合图 4 和表 3 可知, 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带热解表观活化能总体变化不大, 质量损失达到 10%、30% 和 75% 时分别对应反应 3 个阶段的最大失重速率温度, 而热解速度比较平稳。

表 3 采用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的层间增韧环氧树脂碳纤维单向带表观活化能

样品 转化率/%	表观活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	样品 转化率/%	表观活化能/ (kJ·mol ⁻¹)
5	64.9	55	96.9
10	71.8	60	95.8
15	72.2	65	91.0
20	80.7	70	85.2
25	86.5	75	77.2
30	94.7	80	74.6
35	98.5	85	68.7
40	102.3	90	66.3
45	112.2	95	58.8
50	100.4		

3 结论

(1) 由 TG 分析可知, 升温速率对层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解过程影响较大。不同的升温速率对层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解过程有一定的影响。随着升温速率的提高, 每个阶段的初始分解温度、反应结束温度和每个阶段的最高失重速率温度都向高温方向移动, 热解温度范围逐渐变宽, 失重现象更加明显。

(2) 利用微分法 Kissinger 热解动力学方程和积分法 Flynn-Wall-Ozawa 热解动力学方程求得层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热解参数。根据热解参数可知, 从初始反应开始, 层间增韧环氧树脂碳纤维单向带活化能较低, 整体呈现出活化能高、分子间碰撞激烈、热解反应不易进行的现象, 说明层间增韧环氧树脂碳纤维单向带的热稳定性高。

参考文献

- [1] 赵稼祥. 碳纤维复合材料在民用航空上的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(3): 1-4.
- [2] 沈军, 谢怀勤. 先进复合材料在航空航天领域的研发与应用[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(5): 737-740.
- [3] 李威, 郭权锋. 碳纤维复合材料在航天领域的应用[J]. 中国光学, 2011, 4(3): 201-212.

(下转第 143 页)