

## DSC 技术在热固性材料中的应用

### 前言

采用 DSC 能定量地测量样品在放热和吸热过程中的焓变。半结晶塑料中的熔解历程、玻璃化转变和化学反应以及热固性材料的固化历程均可利用 DSC 技术进行例行的分析。

塑料在加热过程中，玻璃化转变之后热容就会变大。玻璃化温度  $T_g$  和热容的变化  $C_p$  都是用来表征塑料状态变化的参数。如果分子内和分子外的链段运动受到限制，例如由于固化交联的作用玻璃化转变温度会增大。分子间的反应也会引起  $\Delta C_p$  值的变化。

预浸料是来自于加入树脂固化剂的织物浸渍物的半固化产品。它们通常在一定的温度和压力下用来制造热固模型材料。在以不饱和聚酯树脂（UP 树脂）作基体的 SMC（片状成型料）预浸料的固化发展过程中，常会涉及以下几个问题：

反应的控制例如根据组成的不同，固化反应是否达到需要的程度。

最优化的成模压缩时间和固化操作步骤等等。

预浸料的储存稳定性。

### 不同组成的固化反应研究

图 1 显示了三种不同树脂/固化剂组成的 DSC 曲线。固化反应可以通过固化反应放热峰观察到。我们可以通过归一化的峰面积而直接得到反应放出的热量  $\Delta H$ 。

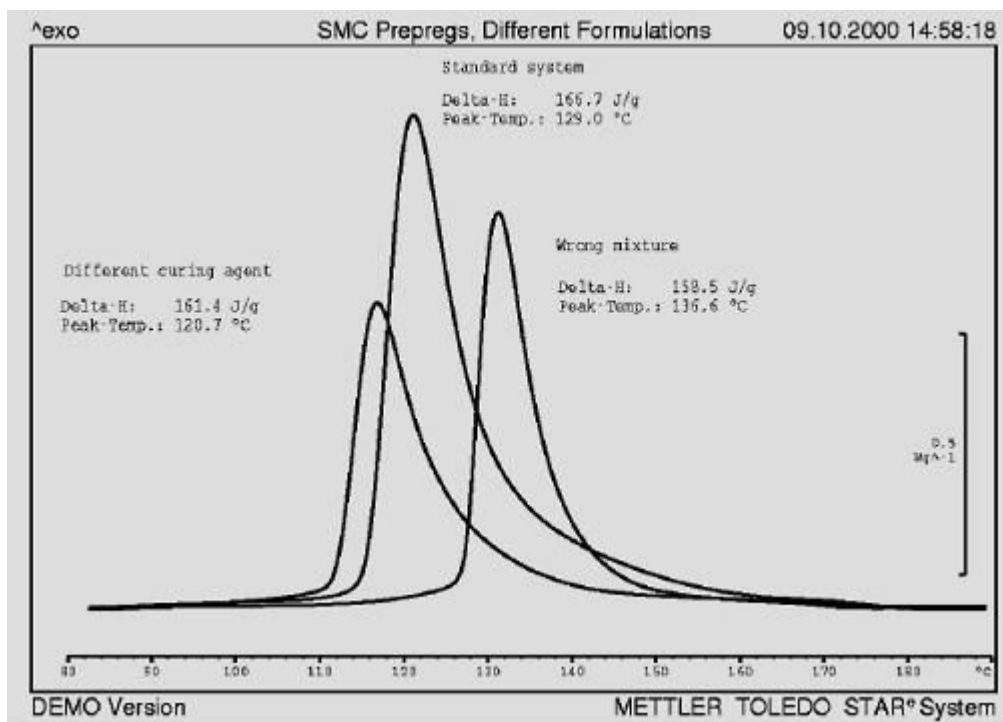


图 1：不同组成预浸料的 DSC 曲线（升温速率：3°C/min，样品量：50~70 mg）

对一个具体的树脂/固化体系而言，反应放出的热量愈多，固化的程度愈高。标准的固化体系中树脂和固化剂的比例是匹配得很好的。通常同时固化和出模的温度是 120°C。图 1 中的中间曲线显示的是在 3°C/min 的升温速率下的标准体系的动态 DSC 固化反应。如果体系中固化剂未加入，会得到劣质批次的产品（错误的混合物），那么该体系的固化反应温度将显著提高，并且固化反应放出的热量将明显变小。这就

意味着在 120°C 是无法进行固化的，即使在最好的情况下其效果也是无法令人满意的。图 1 中的第三条曲线是具有不同固化剂的另一体系。

### 出模时间的影响研究

对于该 SMC 预浸料在压力下出模过程中的出模和固化温度是 120°C。通过 DSC 曲线，我们也能确定这个过程所需的时间。为了做到这一点，需制备一系列经历不同模化时间的相同组成的样品进行 DSC 实验，实验结果见图 2。由图 2 可知：在固化过程中，玻璃化温度向高温方向移动了；后续转变的台阶降低了，这在 UP 树脂中表现得尤为明显。由前固化反应引起的放热反应峰随着出模时间的增长、固化反应程度的加深逐渐变小。固化反应过程的焓变  $\Delta H_r$  和出模时间的关系由下式给出： $\ln(\Delta H_r) = a - bt$

对于一级反应而言， $a$  表示反应热的对数， $b$  代表在某一出模温度下的固化反应速率常数。由图 3 可看到在出模时间大于 210s 时，没有进一步的固化反应发生。说明已固化完全 ( $ea=12.9, b=0.0054s^{-1}$ )。

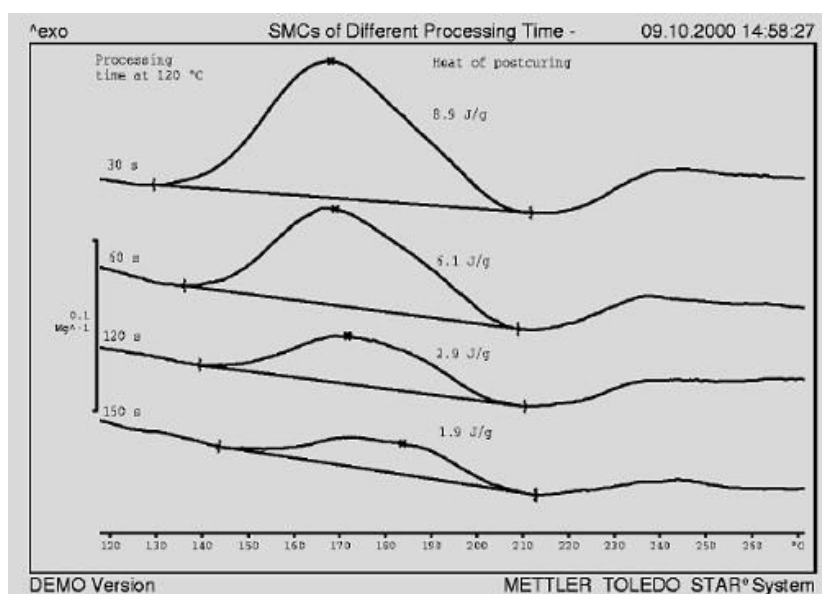


图 2. 在 120°C 不同固化处理时间的 DSC 曲线 (升温速率: 20°C/min, 随着时间的延长, 玻璃化温度提高, 而固化反应热下降)

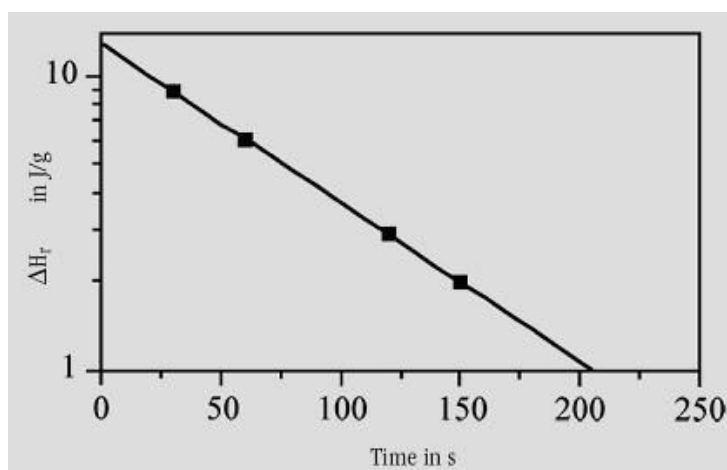


图 3: 由 DSC 得到的固化反应热的对数与时间的关系

在图 1 中（升温速率为 3°C/min）固化反应的 DSC 曲线在 100°C 时就开始偏离基线。可见在较低的温度下相应的固化反应就已经开始。值得注意的是，即使在室温下固化反应也会缓慢进行，这将造成预浸料在储存一段时间后失效。为了考察储存的稳定性，几种预浸料在 30°C 储存不同的时间后，以 10°C/min 的升温速率进行 DSC 扫描。实验结果见图 4：放热峰的位置在温度坐标轴上在某种程度上并未多大变化，然而随着储存时间的增加，固化反应放出的热量明显减少。经验表明在室温下固化反应达到 30% 是被允许的。因此预浸料的储存时间在 30°C 下不应超过 6 天。

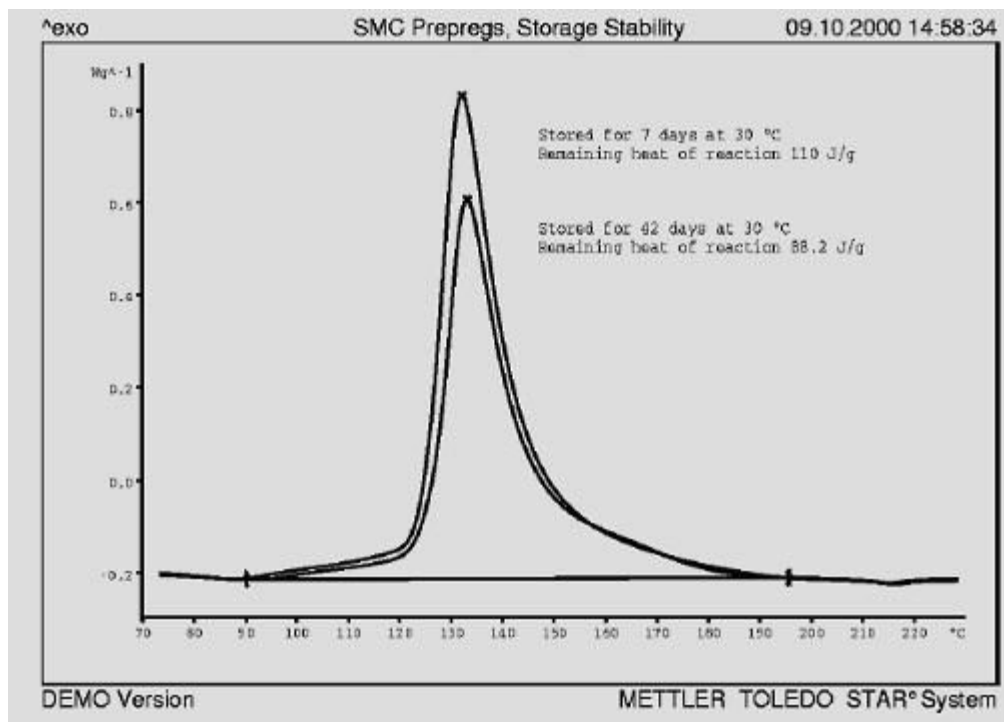


图 4：在 30 不同储存期的 DSC 曲线（升温速率 10°C/min）

## 结论

以上的例子表明，通过简单的 DSC 扫描能提供许多有用的信息，并能解决许多实际问题。除了对预浸料的建立、优化和鉴别组成外，还可以利用 DSC 技术来选择固化的出模时间和控制固化出模过程，以及判定预浸料的储存稳定性。所有这些都是通过对固化反应放热量的计算得到的，同时玻璃化转变温度也对此提供了许多有益的信息。