

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.008

超声在线监测不饱和聚酯树脂固化过程及其动力学行为

李建新¹, 黄港¹, 高中琦¹, 张恒宁², 陶博然³

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 西安近代化学研究所, 西安 710065; 3. 湖南航天环宇通信科技股份有限公司, 长沙 410205)

摘要: 为探索不饱和聚酯树脂(UPR)固化体系在不同温度下的超声振幅变化规律, 采用超声波穿透技术对UPR固化过程进行在线监测, 获得声速、储能模量、松弛时间、凝胶时间等动力学参数变化规律, 并得到固化反应动力学方程。结果表明: 温度越高, 声速与储能模量变化越快, 且最终数值也越大, 而固化松弛时间与凝胶时间随温度增加而缩短; 此外, 超声法与差示扫描量热法(DSC)得到的固化度曲线变化高度一致, 通过2种方法所得到的反应活化能分别为38.14 kJ/mol和45.3 kJ/mol; 最终, 通过DSC法确定了UPR固化反应动力学级数为0.92。总之, 超声法与DSC法2种方法相结合, 不仅证明了超声结果的准确性, 也为UPR固化过程提供一种精准的在线监控技术和量化方法, 从而为UPR生产过程提供理论指导。

关键词: 超声在线检测; 差示扫描量热仪; 不饱和聚酯树脂; 固化度; 固化反应动力学

中图分类号: TB553; TQ316.337 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2024)05-0051-08

In-situ ultrasonic monitoring of curing process and kinetics of unsaturated polyester resin

LI Jianxin¹, HUANG Gang¹, GAO Zhongqi¹, ZHANG Hengning², TAO Boran³

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Xi'an Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China; 3. Hunan Aerospace Huanyu Communication Technology Co., Ltd., Changsha 410205, China)

Abstract: In order to explore the changes in ultrasonic amplitude of unsaturated polyester resin(UPR) curing system at different temperatures, the curing process of UPR was online monitored by ultrasonic transmission technology. The dynamic changes of sound velocity, energy storage modulus, relaxation time and gel time were obtained. Then the dynamics equation of the curing reaction was obtained. The results show that the higher the temperature, the faster the change of sound velocity and energy storage modulus, and the larger the final value. Meanwhile, the curing relaxation time and gel time decrease with the increase of temperature. In addition, the curves of curing degree obtained by the ultrasonic method and DSC method are highly consistent. The activation energies obtained by the two methods are 38.14 kJ/mol and 45.3 kJ/mol, respectively. Finally, the kinetic order of the curing reaction of UPR determined by DSC is 0.92. In conclusion, the combination of the ultrasonic method and DSC method not only proves the accuracy of ultrasonic results, but also provides an precise online monitoring technology and quantitative method for the UPR curing process, thus providing theoretical guidance for the UPR production.

Key words: in-situ ultrasonic monitoring; differential scanning calorimeter (DSC); unsaturated polyester resin(UPR); degree of curing; curing reaction kinetics

不饱和聚酯树脂(UPR)以强度高、稳定性好、耐腐蚀性优良、制备灵活和通用性等优点在复合材料或树

脂工业中占有越来越重要的地位^[1-4]。通过改变不饱和聚酯链的性质、苯乙烯与聚酯的比例、催化体系和固

收稿日期: 2023-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278318)

通信作者: 李建新(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高分子膜分离, 超声监测。E-mail: jxli@tiangong.edu.cn

化条件等,UPR 可以适应许多不同领域的特定应用^[5],被大量运用于航空航天、国防、化工以及交通等领域^[6]。UPR 的固化工艺对其性能、质量方面有决定性的影响。固化过程中凝胶时间、固化度、储能模量等动力学参数是重要的固化工艺条件。

目前对树脂以及其他聚合物固化过程在线监测的主要技术包括超声波技术^[7]、介电分析技术^[8]、光纤传感以及红外监测等。在诸多在线监测技术中超声波技术具有无损固化体系本体、操作简单、调试简便、信号实时反馈快速准确等诸多优点^[9]。Lionetto 等^[5]采用非接触式空气耦合的超声穿透技术研究了温度及促进剂含量对 UPR 固化动力学的影响,通过采集的超声接收信号得到声速规律性的增加,从而测定出体系力学性能的发展进程。结果表明,该技术可以有效地对树脂固化过程中的黏弹性变化进行实时监测,该技术已被证明是一种监测固化过程强有力的手段,可用于检测发生在凝胶化和玻璃化过程中的结构变化。本课题组郭婵等^[10]利用超声纵波与横波相结合的方法对固化剂含量不同的环氧树脂进行监测,结果表明,超声波技术可以有效地监测环氧树脂的固化进程并能分辨出不同比例固化剂的反应程度。超声法相比传统的监测手段具有一定的优势,但每一种方法都只能测量部分参数,具有一定的局限性。

本文利用超声法与 DSC 法相结合对 UPR 固化过程进行监测,不仅弥补了单一方法的不足,扩大了超声在线监测的优势,更可以有效解决固化过程监测中存在的问题,提高固化工艺的研究和优化效率,为 UPR 生产提供更加准确的数据支持。

1 实验材料及方法

1.1 材料与设备

材料:不饱和聚酯树脂,苯乙烯质量分数为 45%,常州华科聚合物股份有限公司;引发剂为过氧化环己酮,常州天马集团有限公司;促进剂为环烷酸钴,常州华科聚合物股份有限公司。

设备:DH-101 型电热恒温干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司;5058PR 型超声发射/接收仪、V111-RB 型超声波传感器,美国泛美公司;54641A 型数字式示波器,美国安捷伦公司;LabVIEW 软件,美国 NI 公司;DSC204F1 型差扫描量热仪,德国耐驰公司。

图 1 所示为超声波监测系统示意图。其中,超声波监测系统实验装置由电热恒温干燥箱、超声发射/接收仪和超声波传感器组成。利用 LabVIEW 软件实现

超声波信号的采集和自动存储。

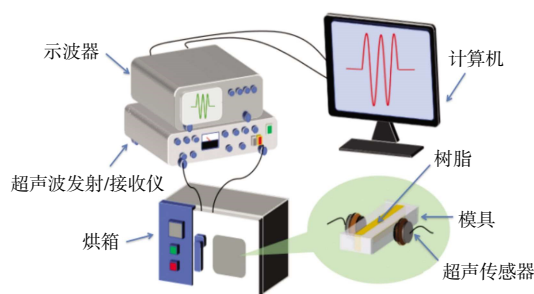


图 1 超声波在线监测树脂固化反应过程示意

Fig.1 Diagram of experimental device for on-line monitoring of resin curing reaction by ultrasonic wave

1.2 实验方法

将含有 2%引发剂和 0.8%促进剂的 UPR 胶液在真空环境下搅拌均匀,然后将配置好的树脂胶液快速倒入模具中进行超声在线监测。此固化反应为自由基聚合,反应过程包括链引发阶段、链增长阶段和链终止阶段。

链引发阶段:链引发是过氧化环己酮-环烷酸钴的氧化还原引发体系,其引发过程如图 2 所示。

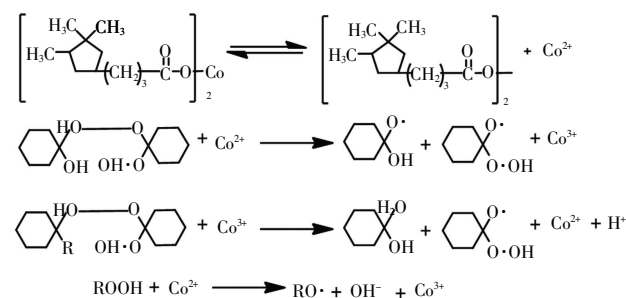


图 2 不饱和聚酯树脂氧化还原链引发过程原理

Fig.2 Principle of oxidation-reduction chain initiation process in unsaturated polyester resin

链增长阶段:主要过程如图 3 所示。其中:图 3(a)为不饱和聚酯树脂预聚物单体自由基引发不饱和聚酯树脂预聚物进行链增长;图 3(b)为苯乙烯单体自由基引发不饱和聚酯树脂预聚物进行链增长。

链终止阶段:主要过程如图 4 所示。其中:图 4(a)为苯乙烯自由基与不饱和聚酯树脂链自由基终止;图 4(b)不饱和聚酯树脂链自由基自终止。

1.3 实验原理

将超声波应用于聚合物时,在高频振荡激励的作用下,提供了有关聚合物黏弹性行为的信息。弹性波在聚合物中的传播与聚合物的动态机械形变有关,可以被认为当前动态力学分析方法的高频扩展^[11]。由于应用于样品的周期振荡频率高,振幅小,超声监测

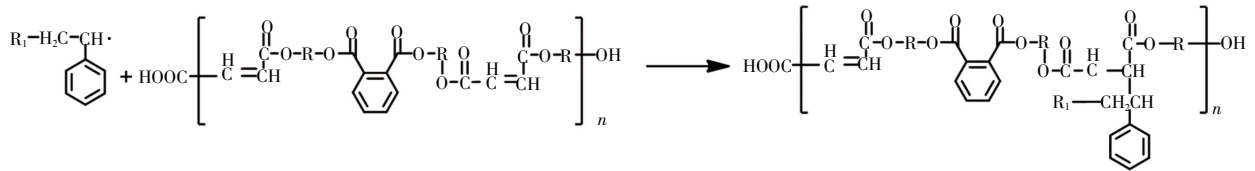
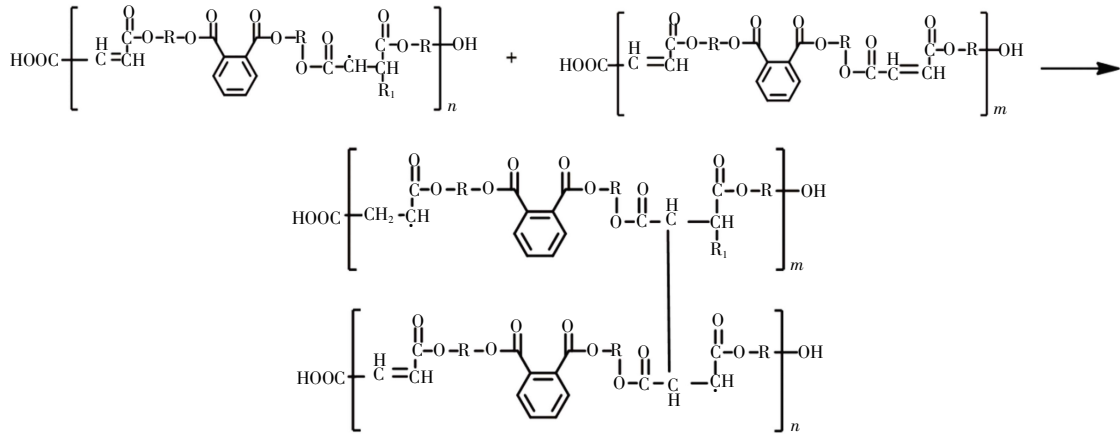


图 3 不饱和聚酯树脂链增长过程原理

Fig.3 Principle of chain growth process of unsaturated polyester resin

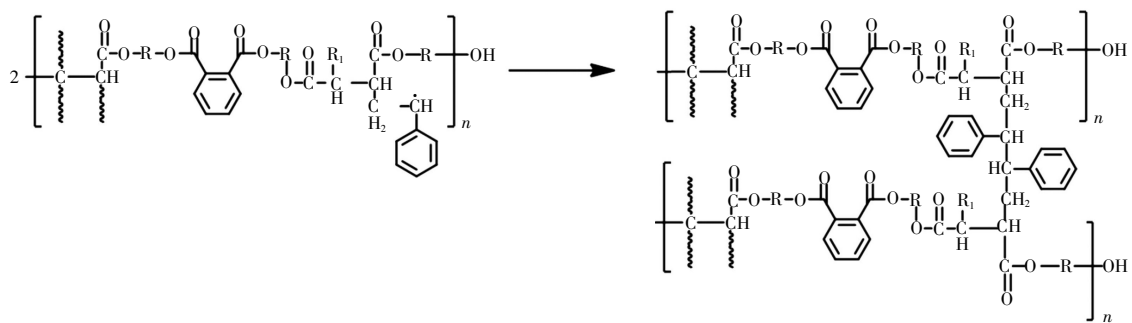
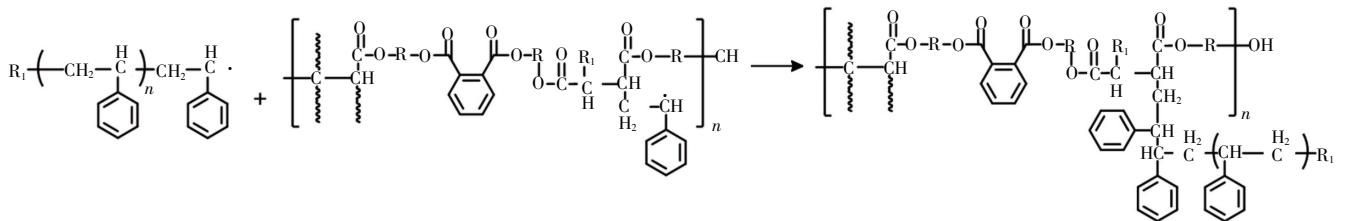


图 4 不饱和聚酯树脂链终止过程原理

Fig.4 Principle of chain termination process of unsaturated polyester resin chain

技术探测的是短链段的小尺度位移^[12],而这种位移是由于发生动态机械形变的聚合物中的原子或分子链段围绕平衡位置在小范围内产生的位移^[13]。通过超声波穿透技术能够识别交联过程中的凝胶和玻璃化 2 个关键阶段,由于这些变化是不可逆的且以不同的速率发生,并明显地影响树脂力学性能的变化,这些变

化可以很容易地通过超声波检测出来^[14-16]。在超声穿透模式下,根据式(1)和式(2)可计算纵波声速以及振幅衰减。

$$C = \frac{h}{t} \tag{1}$$

$$\alpha = -\frac{20}{h} \times \lg \frac{A_1}{A_0} \tag{2}$$

式中: C 为纵波声速; h 为样品厚度; t 为飞行时间; α 为振幅衰减; A_0 为参考信号的振幅; A_1 为样本记录的信号的振幅^[17]。

根据超声波的性质及速度 C 和衰减 α 的测量值, 复杂剪切模量 M' 或纵向模量的分量可以根据式(3)和式(4)进行计算^[18]:

$$M' = \frac{\rho C^2 [1 - (\frac{\alpha \lambda}{2\pi})^2]}{[1 + (\frac{\alpha \lambda}{2\pi})^2]^2} \quad (3)$$

$$M'' = \frac{\rho C^2 (\frac{\alpha \lambda}{2\pi})}{[1 + (\frac{\alpha \lambda}{2\pi})^2]^2} \quad (4)$$

式中: ρ 为物质密度; λ 为传播的波长, 由速度和频率 f 的比值给出 ($\lambda = C/f$)。当 $\alpha \lambda / 2\pi \ll 1$, 即每波长的衰减很小时, 如在大多数实际应用中, 可采用简化公式, 如式(5)和式(6)所示:

$$M' = \rho C^2 \quad (5)$$

$$M'' = \frac{\rho C^3 \alpha}{\omega} \quad (6)$$

式中: ω 为角频率 ($\omega = 2\pi f$)。

2 结果与讨论

2.1 不饱和聚酯树脂的固化行为

2.1.1 固化过程中的纵波谱图与声速

采用穿透法对树脂进行监测, 测得的纵波信号谱图如图 5 所示。图 5 中: 横坐标为到达时间, 即发射探头发射信号到接收探头收到信号所经历的时间, 亦即超声波信号穿过被测样品的时间; 纵坐标为超声信号的振幅, 表征信号强弱, 与材料阻抗及内部结构有关。

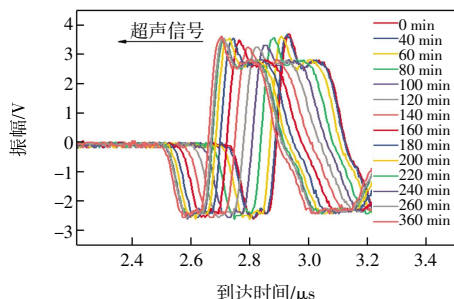


图 5 30 °C 下固化反应过程中超声波纵波监测谱图

Fig.5 Ultrasonic longitudinal wave monitoring spectrum during curing reaction at 30 °C

由图 5 可以得知, UPR 固化过程中, 超声振幅不断自右向左前移, 即到达时间不断减小, 声速不断提高。这是由于固化过程中体系内不断进行交联反应,

其力学性能不断增加引起的, 直到固化完成停止移动。超声波振幅在 3.4~3.5 V 范围内微小变化, 说明树脂在固化过程中的超声信号衰减是很小的。这是因为 UPR 的固化过程放热而导致能量损耗, 超声波信号振幅的变化与体系能量变化有关^[18]。此外, 根据超声数据可知, 0~40 min 内到达时间只有 0.008 μs 的变化, 而在 40~80 min 内发生了 0.044 μs 的变化, 在 40~200 min 内每隔 40 min 到达时间平均发生了近 0.05 μs 的变化, 说明了 40 min 前树脂几乎未发生固化反应, 40 min 后树脂开始发生大规模的交联反应使到达时间变化加快。而 260~360 min 内到达时间只有 0.004 μs 的变化, 这说明树脂固化反应变缓, 超声振幅在 360 min 后几乎不再前移, 到达时间也不再变化, 说明树脂内部力学性能不再变化, 即树脂固化完成。由此可见, 树脂的固化反应导致声学性能随固化过程发生规律性变化, 通过超声信号规律性的变化可对树脂或者其他聚合物进行固化研究。

超声声速可以直接反映出树脂在固化过程中力学状态的变化, 为了研究 UPR 固化过程中温度对其固化行为的影响, 在保证引发剂、催化剂以及其他固化条件固定的情况下, 用超声纵波在线监测固化体系从 25 °C 至 45 °C 的等温固化过程, 结果如图 6 所示。

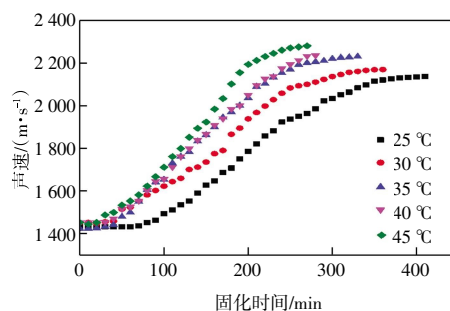


图 6 不同温度下等温固化过程中声速随固化时间变化

Fig.6 Changes of sound velocity with curing time during isothermal curing at different temperatures

由图 6 可知, 在 25、30、35、40、45 °C 这 5 个不同的温度下, 等温固化过程中声速曲线都呈 S 型, 声速曲线都是先有一段缓慢增加的过程, 随后快速增加直到曲线趋于平缓, 最终趋于一极值。这是由于在固化初始阶段, 引发剂刚开始分解, 处于引发剂诱导分解阶段, 此时自由基最初与存在于树脂中的阻聚剂反应^[19], 导致交联反应进行缓慢甚至没有发生反应。因而固化体系内树脂的力学性能几乎没有得到发展, 仍处于胶液阶段, 这也是声速保持在 1420 m/s 左右基本不变的原因。阻聚剂被消耗后, 自由基与聚酯和苯乙烯分子反应, 破坏双键, 这时树脂开始固化^[20]。而随着在促进剂

作用下引发剂迅速分解,当固化体系进入凝胶化阶段之后,分子交联速度变快使体系力学性能得到快速发展,进而引起声速不断提高。当体系进入玻璃化阶段时,固化反应变缓导致声速增长量小于 50 m/s。最终,树脂发展成三维交联结构固化物,声速变化趋于一极限值,几乎停止增加^[21]。此外,从 5 个不同温度下的声速曲线可以发现,温度越高的体系声速提高越快且固化后的声速更大,这说明固化温度越高,固化速率越快,最终分子交联程度更高^[21]。

2.1.2 固化过程体积储能模量

储能模量直接反映了固化体系硬度的变化,也是研究固化过程重要的参数,根据式(5)可计算固化体系不同时刻的储能模量,结果如图 7 所示。

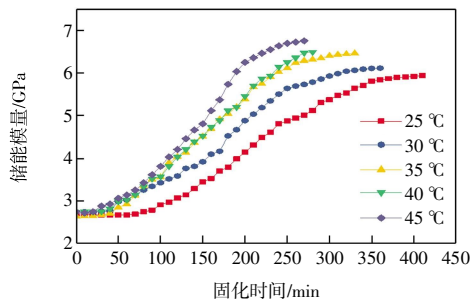


图 7 UPR 体系储能模量随固化时间变化

Fig.7 Energy storage modulus of UPR system versus curing time

由图 7 可知,5 个温度不同的固化体系进入凝胶时间之后储能模量都得到快速发展,在 45 °C 条件下 UPR 固化体系储能模量更是从 2.6 GPa 左右开始迅速增加到 6.5 GPa 左右。由此可见,随着固化的进行,交联程度不断提高导致体系硬度不断增大,且随着固化温度从 25 °C 到 45 °C 不断升高,固化体系储能模量曲线的斜率也增加,其斜率分别为 0.011、0.012、0.016、0.017、0.019。这说明温度越高的体系硬度发展越快,且温度越高树脂固化结束时储能模量也更大。随着固化进行,体系进入玻璃化阶段,储能模量增加速度放缓。随后固化进入由扩散控制的阶段,体系的力学性能在短时间内几乎不再变化。此外,比较图 6 与图 7 可以看出,储能模量与声速变化规律基本一致,这说明固化体系中力学性能的变化导致了超声声速规律性的变化,通过研究这些变化规律可以深入了解固化过程^[22]。

2.1.3 固化度

树脂的固化度可以反映固化体系的交联反应程度以及树脂固化进程。图 8 所示为利用超声法和 DSC 法在 30 °C 条件下计算得到的固化度随着固化时间变

化的曲线。其中超声法固化度可以通过体积储能模量 M' 计算得到。

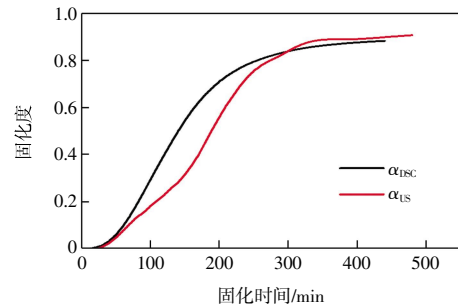


图 8 UPR 体系超声法和 DSC 法固化度曲线

Fig.8 Curing degree of UPR obtained from ultrasonic measurements and DSC analysis

利用式(7)可得到超声法固化度:

$$\alpha_{US} = \frac{M' - M'_0}{M'_{max} - M'_0} \alpha_{max} \quad (7)$$

式中: M'_0 为 M' 的最小值; M'_{max} 为 M' 的最大值; $\alpha_{max} = \Delta H_{ISO} / \Delta H_{TOT}$, ΔH_{ISO} 、 ΔH_{TOT} 可通过 DSC 测得。

利用式(8)可得到 DSC 法固化度:

$$\alpha_{DSC} = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{TOT}} = \frac{1}{\Delta H_{TOT}} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad (8)$$

式中: $\Delta H(t)$ 为等温 DSC 测试条件下固化反应过程中 t 时间的放热量; ΔH_{TOT} 为 DSC 所测的非等温固化过程中最大放热量; ΔH_{ISO} 为树脂等温固化热量变化。

由图 8 可以看出, DSC 法和超声法 2 种方法所得固化度曲线结果一致,都呈 S 型增加,且斜率变化接近。在固化初始阶段固化度基本不变,2 种方法得到的固化度在 30 min 前几乎没有变化,这是由于自由基与树脂中的阻聚剂反应。随后,在固化过程中超声法所测的固化度曲线在 300 min 前一直滞后于 DSC 法所测,这是由于固化过程中交联反应大规模地进行而引起体系不断放热,但整个固化交联反应过程中体系的力学性能变化总是要滞后于热量的变化。到固化后期,反应过程只有微小的热量变化, DSC 法不能灵敏地识别体系热量变化,而体系的力学性能仍在发展进而引起声学性能的变化。最终固化停止时 2 种方法所测的固化度都趋于一极值。2 种方法不仅互相验证了其结果的准确性,结合 2 种方法还可以更好地为树脂的固化工艺提供一定的理论指导。

2.2 树脂固化动力学

2.2.1 超声波法

活化能的大小与反应速率密切相关,是研究树脂固化动力学必不可少的参数。反应活化能可通过 Hsieh 等^[23]根据非平衡热力学涨落理论提出的树脂等

温固化反应过程中模量随时间变化的关系求得,关系式如式(9)所示:

$$\frac{M'_\infty - M'(t)}{(M'_\infty - M'_0)} = \exp[-(\frac{t}{\tau_{cure}})^\beta] \quad (9)$$

式中: $M'(t)$ 、 M'_∞ 分别为树脂固化过程中 t 时刻的 M' 和 M' 的最大值; τ_{cure} 为固化松弛时间; β 为与固化机理有关的常数。当 $t = \tau_{cure}$ 时,有:

$$\frac{M'_\infty - M'(t)}{M'_\infty - M'_0} = e^{-1} \quad (10)$$

或

$$\frac{M'(t) - M'_0}{M'_\infty - M'_0} \approx 0.63 \quad (11)$$

由 Arrhenius 方程得到固化松弛时间 τ_{cure} 与固化温度之间满足如下关系:

$$\tau_{cure} = \tau_0 \exp(\frac{E_a}{RT}) \quad (12)$$

式中: τ_0 为常数; E_a 为反应活化能; R 为气体常数。

由储能模量-时间谱上满足式(11)时所对应的时间即固化松弛时间,如图 9 所示,求得 25 °C 条件下的固化松弛时间为 235 min。用同样的方法可得到不同温度下的固化松弛时间,如表 1 所示。

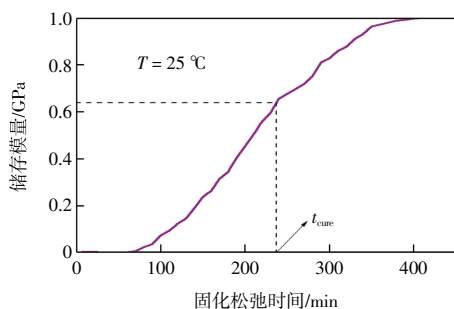


图 9 UPR 树脂等温固化时体积储能模量时间谱 (25 °C)

Fig.9 Volume storage modulus of UPR isothermal curing at 25 °C

表 1 不同温度下 UPR 等温固化超声法所得动力学参数

Tab.1 Dynamic parameters obtained by UPR isothermal curing ultrasonic method at different temperatures

固化温度 $T/^\circ\text{C}$	固化松弛时间 τ_{cure}/min	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
25	235	
30	185	
35	134	38.14±1.20
40	107	
45	92	

根据表 1 中的数据,将不同温度下的 $\ln \tau_{cure}$ 分别对 $1/T$ 作图,如图 10 所示。根据式(12)做线性回归,利用回归线的斜率就可以求出反应活化能为 (38.14±1.20) kJ/mol。

2.2.2 DSC 法

(1) 固化工艺温度。差示扫描量热法(DSC)是研

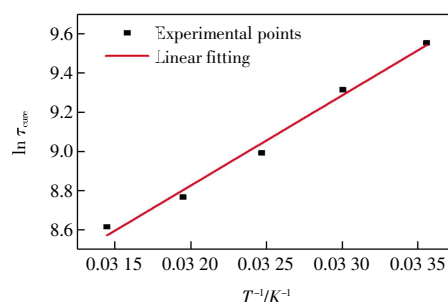


图 10 固化松弛时间和温度的线性回归

Fig.10 Linear regression of curing relaxation time and temperature

究固化过程重要的分析方法。图 11 所示为不同升温速率下 UPR 的非等温测试曲线图,表 2 所示为 DSC 所测的树脂在不同升温速率下固化的特征温度(起始温度 T_{onset} 、峰顶温度 T_p 和终止温度 T_f)及固化反应热。从图 11 和表 2 可以看出,随着升温速度的提高,反应放热峰向高温方向移动,体系固化过程中的特征温度逐渐提高,固化时间缩短,固化温度范围变宽。这是因为升温速度提高,即 β 越大,单位时间产生的热效应增大,热惯性也越大,产生的温度差就越大,固化反应放热峰相应地向高温移动^[24]。

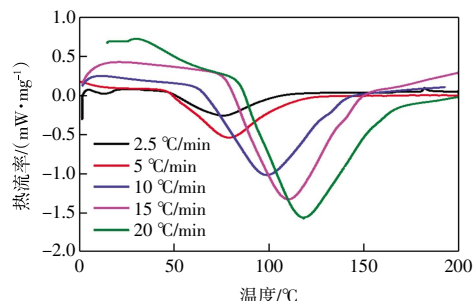


图 11 不同升温速率下的 DSC 曲线

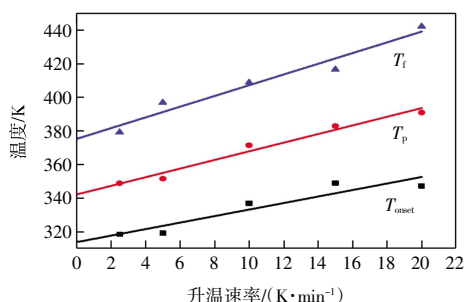
Fig.11 DSC curves at different heating rates

表 2 不同升温速率下 DSC 所测的特征温度

Tab.2 Characteristic temperature curves measured by DSC at different heating rates

升温速率 $\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	T_{onset}/K	T_p/K	T_f/K	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
2.5	318.5	348.9	379.3	-286.5
5.0	319.2	351.6	397.0	-267.8
10.0	337.0	371.5	408.9	-274.9
15.0	349.9	383.0	416.7	-258.0
20.0	347.3	391.3	442.3	-214.7

按照最小二乘法,将表 2 中的 3 个特征温度分别对升温速率 β 作图,如图 12 所示。根据图 12 中得到的拟合线方程可以得出当 $\beta=0$ 时 $T_{onset}=314.0 \text{ K}$, $T_p=342.2 \text{ K}$, $T_f=375.3 \text{ K}$,即 UPR 的凝胶温度、热固化温度和后处理温度分别为 40、70 和 102 °C。

图12 T - β 外推拟合线Fig.12 T - β extrapolated fitting lines

(2) 活化能。UPR 的表观活化能可由表 2 中的数据以 Kissinger 方程或 Ozawa 方程线性拟合得到^[29]。方程式如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{\Delta E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{AR}{\Delta E}\right) \quad (13)$$

$$\Delta E = \frac{-R}{1.052} \times \frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \quad (14)$$

式中: β 为升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); T_p 为峰顶温度(K); ΔE 为表观活化能(kJ/mol); R 为气体常数(8.314 J/mol); A 为指前因子。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,并以式(13)作线性拟合,通过表 2 中的数据计算拟合出直线得到其斜率为 5.3×10^3 ,因而求出表观活化能 $\Delta E = 44$ kJ/mol。同理以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,并以式(14)作线性拟合,得到直线斜率为 -5.9×10^3 ,求出表观活化能 $\Delta E = 46.6$ kJ/mol。可以看到 2 种方法求出的活化能几乎一致,求出其平均活化能为 45.3 kJ/mol。平均活化能与 2 种方法求出的活化能极为接近,因此可以通过平均活化能表述 2 种方法所求的活化能。

(3) 固化反应级数。根据 Crane 方程可以求得 UPR 的固化反应级数,如式(15)所示:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{\Delta E}{nR} \quad (15)$$

式中: n 为固化反应级数。

以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图拟合线的斜率为 -5.9×10^3 ,即 $-\Delta E/(nR) = 5.9 \times 10^3$,再将求得的 ΔE 代入即可求得固化反应级数 $n=0.92$ 。因此 UPR 的固化反应动力学方程为:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{0.92} \quad (16)$$

3 结论

(1) 不饱和聚酯树脂固化体系的声学性能随着固

化反应发生了规律性变化。超声波声速、储能模量的变化能够反映不同温度下树脂固化过程中体系从胶液-凝胶化-玻璃化各阶段的变化过程,准确量化了各阶段所处时域,也通过声速量化了不同温度下体系的凝胶点,进而得知了树脂固化的反应进程。

(2) 通过超声法所求活化能 38.14 kJ/mol 与 DSC 法所求活化能 45.3 kJ/mol 基本一致,验证了超声在线监测的可靠性。超声法与 DSC 法固化度曲线变化接近,在固化后期,DSC 法已不能监测到放热反应,而使用超声波透射法仍能观察到因树脂进一步交联而产生的固化度提升。

(3) 通过 DSC 法求得的不饱和聚酯树脂体系的固化工艺温度分别为:凝胶温度为 40°C ,固化温度为 70°C ,后处理温度为 102°C 。由 DSC 法求得本实验所用不饱和聚酯树脂体系固化的反应动力学方程为

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{0.92}。$$

总之,基于超声波透射法的在线监测技术可以与传统 DSC 法相结合来表征树脂固化动力学反应,在此基础上的进一步研究将使通过无损检测方式来评价复合材料制品的固化反应成为可能。

参考文献:

- [1] HE S Y, PETKOVICH N D, LIU K W, et al. Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives[J]. Polymer, 2017, 110: 149-157.
- [2] HOU Y B, HU W Z, GUI Z, et al. Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 39-48.
- [3] WANG D, MU X W, CAI W, et al. Constructing phosphorus, nitrogen, silicon-co-contained boron nitride nanosheets to reinforce flame retardant properties of unsaturated polyester resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 546-554.
- [4] 吴良义,王永红. 不饱和聚酯树脂国外近十年研究进展[J]. 热固性树脂, 2006(5): 32-38.
WU L Y, WANG Y H. Research progress of unsaturated polyester resin in recent ten years[J]. Thermosetting Resin, 2006(5): 32-38(in Chinese).
- [5] LIONETTO F, TARZIA A, COLUCCIA M, et al. Air-coupled ultrasonic cure monitoring of unsaturated polyester resins[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 247(1): 50-58.
- [6] 许晓璐. 低线膨胀系数环氧树脂的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(8): 31-34.
XU X L. Preparation and properties of epoxy resin with low linear expansion coefficient[J]. Plastics Science and Technology,

- 2017, 45(8): 31-33(in Chinese).
- [7] 胡焱, 黄贵飞, 梁科, 等. 超声波在线监测环氧树脂中固化过程实验研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(5): 11-15
HU Y, HUANG G F, LIANG K, et al. Experimental study on ultrasonic on-line monitoring of the curing process of epoxy resin[J]. Glass Reinforced Plastic/Composites, 2017(5): 11-15(in Chinese).
- [8] MURUKESHAN V M, CHAN P Y, ONG L S, et al. Cure monitoring of smart composites using fiber Bragg Grating based embedded sensors[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2000, 79(2): 153-161.
- [9] POMMER C, SINAPIUS M. A novel approach to monitoring the curing of epoxy in closed tools by use of ultrasonic spectroscopy[J]. Sensors, 2017, 18(1): 96.
- [10] 郭婵, 赵瑾朝, 李建新, 等. 超声波在线监测环氧树脂固化反应过程[J]. 功能材料, 2007, 38: 3657-3659.
GUO C, ZHAO J C, LI J X, et al. On-line monitoring of curing reaction of epoxy resin by ultrasonic[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38: 3657-3659(in Chinese).
- [11] 田德祥, 刘新利, 王德志. 超声波在材料工程中的应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(6): 942-958.
TIAN D X, LIU X L, WANG D Z. Research progress of ultrasonic wave in materials engineering[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 942-958(in Chinese).
- [12] MAFFEZZOLI A, QUARTA E, LUPRANO V, et al. Cure monitoring of epoxy matrices for composites by ultrasonic wave propagation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(10): 1969-1977.
- [13] LIONETTO F, MAFFEZZOLI A. Polymer characterization by ultrasonic wave propagation[J]. Advances in Polymer Technology, 2008, 27(2): 63-73.
- [14] LUO Z, ZHU H, ZHAO J. In situ monitoring of epoxy resin curing process using ultrasonic technique[J]. Experimental Techniques, 2012, 36(2): 6-11.
- [15] PINDINELLI C, MONTAGNA G, LUPRANO V A M, et al. Network development during epoxy curing: Experimental ultrasonic data and theoretical predictions[J]. Macromolecular Symposia, 2002, 180(1): 73-88.
- [16] GHODHBANIN, MARÉCHAL P, DUFLO H. Ultrasound monitoring of the cure kinetics of an epoxy resin: Identification, frequency and temperature dependence[J]. Polymer Testing, 2016, 56: 156-166.
- [17] LIONETTO F, MAFFEZZOLI A. Relaxations during the post-cure of unsaturated polyester networks by ultrasonic wave propagation, dynamic mechanical analysis, and dielectric analysis [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(5): 596-602.
- [18] LIONETTO F, MONTAGNA F, MAFFEZZOLI A. Ultrasonic dynamic mechanical analysis of polymers[J]. Applied Rheology, 2005, 15(5): 326-335.
- [19] LIONETTO F, RIZZO R, LUPRANO V A M, et al. Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 370(1/2): 284-287.
- [20] WAIGAONKAR S, BABU B J C, RAJPUT A. Curing studies of unsaturated polyester resin used in FRP products[J]. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 2011, 18(1): 31-39.
- [21] 陶博然, 李建新, 吴晓青, 等. 超声波法表征纤维增强树脂基复合材料固化行为[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 7-11.
TAO B R, LI J X, WU X Q, et al. Characterization of curing behavior of fiber reinforced resin matrix composites by ultrasonic wave [J]. Journal of Composite Materials, 2010, 27(1): 7-11(in Chinese).
- [22] 陶博然, 郭婵, 李建新, 等. 超声波实时监测乙烯基酯树脂固化反应过程[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 73-77.
TAO B R, GUO C, LI J X, et al. Ultrasonic real-time monitoring of curing process of vinyl ester resin[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 26(3): 73-77(in Chinese).
- [23] HSICH H S Y. Kinetic model of cure reaction and filler effect[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(9): 3265-3277.
- [24] VERGHESE K N E, JENSEN R E, LESKO J J, et al. Effects of molecular relaxation behavior on sized carbon fiber-vinyl ester matrix composite properties[J]. Polymer, 2001, 42(4): 1633-1645.
- [25] 倪卓, 罗汉伟, 王英浩, 等. 助剂对不饱和聚酯树脂固化反应的影响[J]. 热固性树脂, 2021, 36(1): 19-22.
NI Z, LUO H W, WANG Y H, et al. Effect of additives on curing reaction of unsaturated polyester resin[J]. Thermosetting Resins, 2021, 36(1): 19-22(in Chinese).

本文引文格式:

李建新, 黄港, 高中琦, 等. 超声在线监测不饱和聚酯树脂固化过程及其动力学行为[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(5): 51-58.

LI J X, HUANG G, GAO Z Q, et al. In-situ ultrasonic monitoring of curing process and kinetics of unsaturated polyester resin[J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(5): 51-58 (in Chinese).