

热固性树脂的介电固化研究

作者: *Davio Shepard, NETZSCH Instrument Inc., USA*

引言

目前, 介电固化监测已经广泛地应用于热固性树脂及其复合物的固化检测中, 可以获得树脂体系的固化速率和固化程度等信息。如今介电传感器以及软硬件的辅助设施已逐渐商业化, 可用于更宽广多样的常规测试领域, 可适应更多的加工环境, 如: 高温炉、压力机以及高压釜等设备。介电固化监测是一种非常灵活的方法, 除了可以应用于实验室测试外, 还可以用于工艺线上模拟环境、真实环境下测试。

测量原理

用于介电固化监测的传感器通常有两种: 平行板电极和十指交叉式梳型电极 (见图一)。平行板电极是一种传统几何形状的介电传感器。样品置于两个导电平行板之间, 在一侧电极上施加一定频率的激发电压, 在另一侧电极上检测响应信号。这一构造的电极可以测试样品的整体介电性能, 广泛的用于测试固体材料的介电性能, 同时它还可以十分便利的放在密闭模具中进行固化监测。十指交叉式梳型电极由两个导电梳型电极和电绝缘性平面基材组成。样品与传感器表面紧密接触, 在一侧电极上施加一定频率的电压, 另一侧电极测试信号。这种边缘区域测试的位置非常接近传感器 / 样品的界面区域, 传感器插入到样品内部的深度严格等同电极之间的宽度和电极之间的间距。

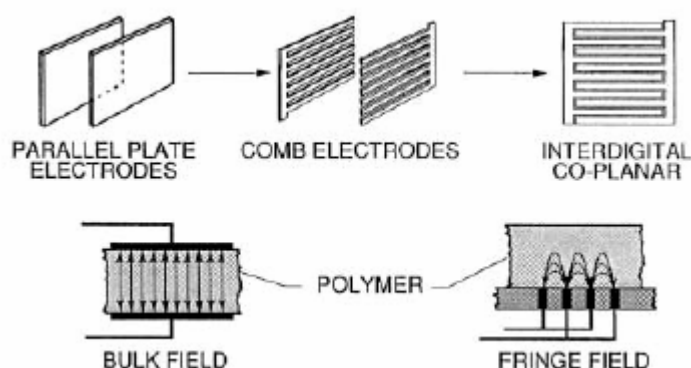


图1 平行板电极与十指交叉式梳型电极介电传感器几何示意图

进行介电测试时, 在电极的两边施加正弦波电压 (通常在 $0.1\text{Hz} \sim 100\text{Hz}$ 之间), 产生相应的正弦波动的电流。当样品中的带电离子向极性相反的电极上移动时, 材料中的偶极子也会试图在电场中重新定位。在激发频率、电极面积、电极间距、响应频率的振幅和相位都知道的情况下, 介电常数和介电损耗因子就能计算得到。通常, 频率是可测的, 离子电导率可以通过多频测试的损耗因子数据得到。由于离子电导率本质上是材料中离子的移动能力, 而离子移动能力的倒数在材料固化前与材料的粘度有关, 在材料固化后与材料的硬度有关, 因此离子电导率的倒数, 即电阻 (也可以说成离子粘度), 与材料的粘度变化和硬度变化有关。

使用耐高温或耐高压的灵活的远程介电传感器, 介电固化监测可在多种加工环境中进行。附着在轻薄可弯曲的带状电缆上 (由聚酰亚胺或其他耐高温材料组成) 的十指交叉式梳型电极可以很方便的植入样品的指定位置, 也可以放置在样品表面。这些传感器测试的是一个指定的区域, 同样也可以测试非常薄的涂覆层

（最小厚度为一微米）。传感器无论是平板型还是交叉梳型都有多种型号可选，有耐高温、有耐磨（比如陶瓷）、还有可以直接固定在模具中。外部延伸出来的电缆可以使得测量器件与介电传感器之间有一定的距离，最大距离为50m。

与传统固化技术比较

介电性能与粘度比较

图 2 是环氧树脂固化非等温测试过程中的离子粘度数据（电阻单位是 ohm-cm）与流变动力学光谱仪测试得到的粘度数据比较图。二条曲线变化趋势完全一致，在粘度出现最小值时和固化时（接近135min）两者吻合的很好。固化到某一程度后，由于流变仪量程有限，测试不再提供有意义的的数据，而介电固化检测仪由于使用介电方法测试得到离子粘度，所以能够继续监测固化过程直到体系达到稳定的固化状态。

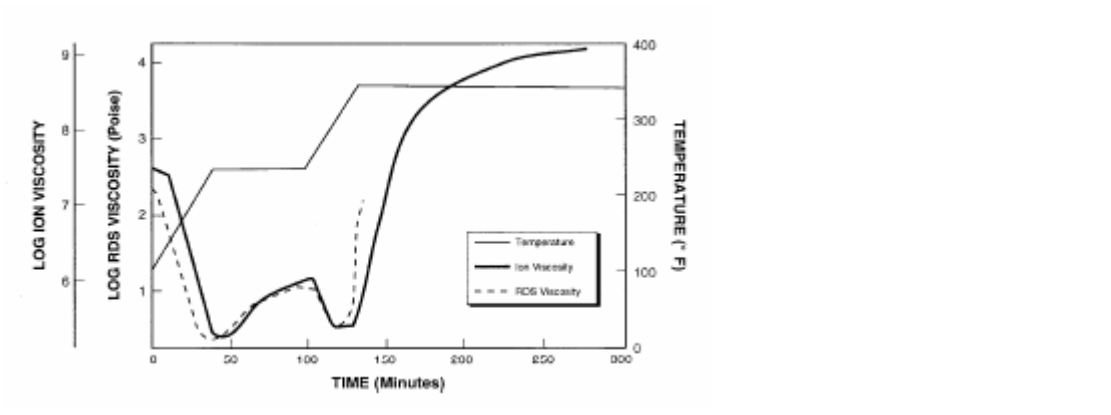


图2：环氧树脂固化实验机械粘度和离子粘度的比较

这一图例说明在传统的机械粘度测试全程中机械粘度和离子粘度之间吻合很好。但是机械粘度测试量程局限，不能检测固化全过程，介电固化检测仪可以一直监测到整个固化反应结束为止。

介电性能与玻璃化温度比较

图 3 显示的是环氧树脂等温固化过程中测得的连续离子粘度曲线与实验室差示扫描量热仪（DSC）测试得到的不连续的玻璃化转变温度（Tg）之间的比较。为了测试这一材料的 Tg 转变，使用 12 个盛有环氧树脂的坩埚在固定的温度下固化不同的时间后进行测试。而介电固化监测则是在传感器表面涂覆相同的样品放置在相同的固化温度下固化300min。

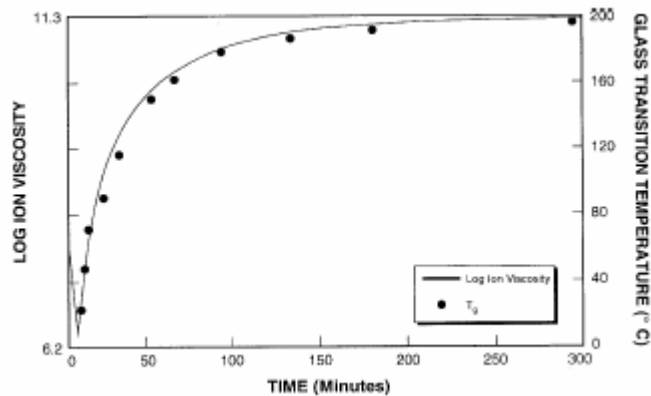


图3：环氧树脂固化期间离子粘度与玻璃化温度的对应

正如图3显示， T_g 的增长和离子粘度的 \log 值的变化趋势完全一致，这说明在这个例子中，离子粘度的增长和环氧树脂的物理属性玻璃化温度有一定的关联。

应用领域

在研发领域应用

平面交叉式电极可以测试涂层厚度薄至 $1\mu\text{m}$ 的涂层，这一技术对油漆涂料的干燥固化、热固化以及紫外光固化等研究来说，作用非常大。

图 4 是氨基聚丙烯酸酯紫外固化涂层在四种不同紫外光强度下固化其离子粘度的比较图。在 MS-05 微米传感器上涂覆 $35\mu\text{m}$ 的涂层放置在紫外光固化炉中。MS-05 传感器测试位置大致是进入样品 $5\mu\text{m}$ 处，因此它测试的样品发生固化最慢的地方，即样品的内表面。

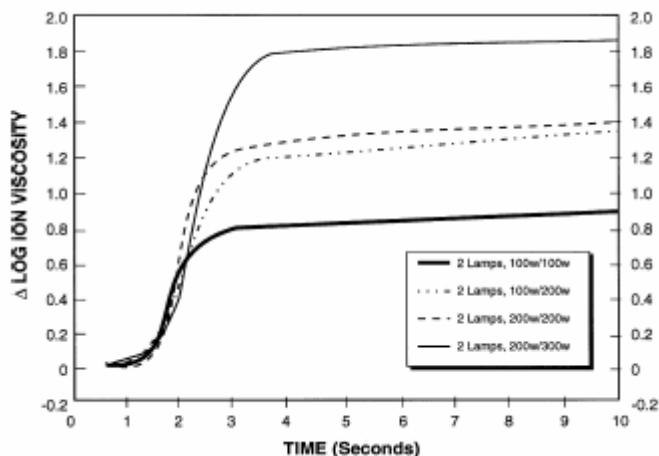


图4：氨基聚丙烯酸树脂体系在四种光强度下的紫外固化曲线

使用 DEA231 固化分析仪每隔55毫秒进行一次介电测试，内嵌的两个紫外灯提供了紫外光源，强度分别设置为 100W/100W、100W/200W、200W/200W 和 300W/300W，用来比较光强对固化的影响。数据结果显示紫外光强度越大，离子粘度的增长趋势越大即离子移动能力较弱，因此固化程度较高。

在质保领域应用

在聚酯块状成型和片状成型工业中，介电固化监测通常用于在产品成型加工之前和成形加工过程中对树脂本体进行质量控制。嵌入模具中的传感器可测试每一批成型材料的固化行为，从而可以计算得到一个典型的浇铸条件。举例说明材料的储存时间和储存条件对材料加工性能的重要性。

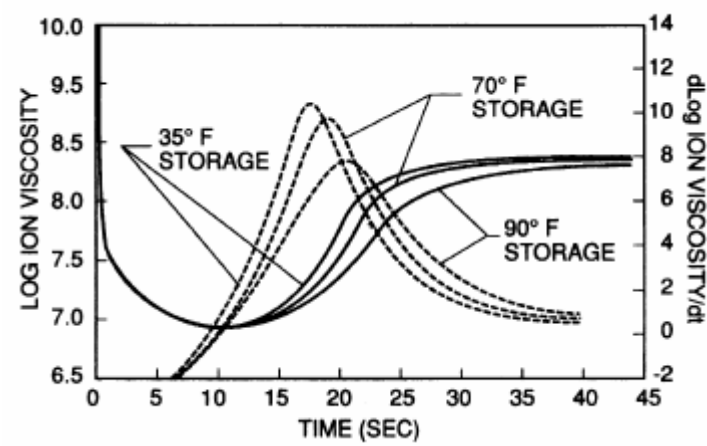


图5：三种不同温度下储存的 BMC 树脂的固化曲线（离子粘度 \log 值（实线）和其一阶微分曲线（虚线））

图 5 显示的是三种 BMC 块状成型材料的固化曲线，它们分别在 2℃（35°F）、21℃（70°F）、32℃（90°F）温度下储存六周。较高温下储存的样品的离子粘度和离子粘度的微分变化都很缓慢，这表明该样品呈现较慢的固化趋势（可从离子粘度的延后、一阶微分的峰值延后以及一阶微分的数值较低可以看出）。固化较慢的原因是由于材料长时间暴露在较高的温度环境中从而导致了固化剂的流失。介电固化监测仪的自动化软件操作可以鉴别出这些临界点数值，通过比较可以对材料的固化进行极限控制，给成型加工材料的质量控制提供了一个快速、简单而且节省效率的鉴定方法。

产品监控领域

热固性材料热压成型加工过程中存在很多可变因素，这些变数部分取决于压力控制器停止工作后局部材料的固化时间，因此加工出来的成品可能会存在某些部分固化不完全而某些部分固化过度。植入模具中的介电固化监测能够检测材料内部出现的部分变数获得最佳的脱模时间，经过适当的工艺调整可获得稳定的产品质量，减少生产循环周期。

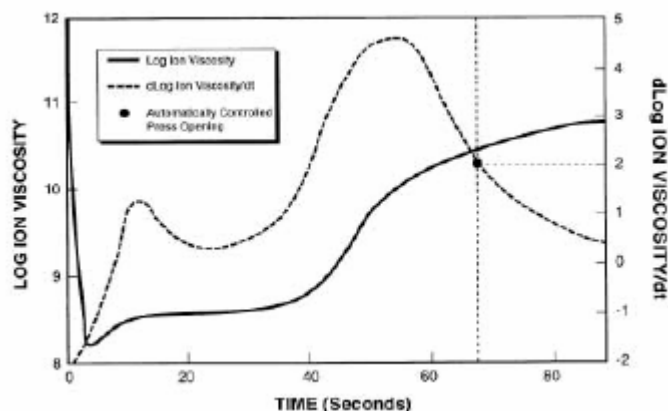


图6：SMC 部件的固化曲线（离子粘度曲线的一阶微分显示了最佳自动脱模点）

图 6 显示 SMC 部件的热压固化周期曲线。离子粘度曲线随着粘度变化，固化时出现固化区间。图形显示当停止施压后材料的粘度出现最小值，并保持最小值长达25秒，这时反应抑制剂将会被消耗掉。然后材料进行快速固化，经由触发信号提示在最佳时间自动脱模。触发信号由离子粘度数据得到（图六中垂直虚线指示）。

触发点是由离子粘度曲线的一阶微分（斜率）得到的。当材料到达期望的固化状态时离子粘度曲线的斜率可以提供准确而且重现性好的检测。具体的斜率数值取决于经验性测试，它与所期望的机械性能相关。每个周期中当达到相同的固化状态时仪器软件会触发设备将压力打开以保证获得稳定的产品质量，减少加工周期。在其他加工过程中，离子粘度曲线还可以控制其他信号，比如在高压釜中加工某些高级复合物时可以控制压力。

树脂合成、批量生产反应监测

聚合物，无论是在实验室合成还是在反应釜中合成，其粘度的构成都对它的性能起到关键性作用。现存的监测聚合反应工艺的方法大多数是需要取出样品进行非在线测试，这就导致了实验结果会延迟20分钟到三十分钟才能得到。而介电固化监测在聚合反应过程中可以连续监测粘度的变化，节省了大量的时间。当介电固化监测到粘度值接近期望终点值时，再采用一个简单的非在线测试来验证产品是否达到合理的机械粘度。

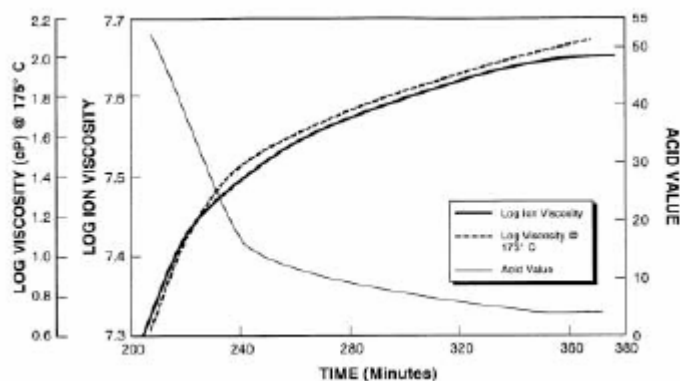


图7：聚酯树脂聚合过程中粘度、酸值和离子粘度的比较

图 7 显示的是聚酯树脂在实验室玻璃容器中的聚合反应过程。离子粘度树脂和圆锥—平板粘度计测试得到的聚合物粘度变化趋势完全一致。同时，图片中酸值数据与离子粘度成反比关系。这两种关系表明介电固化监测仪可以用来原位测试聚合反应过程，降低样品使用量，减少测试的次数。

结 论

对于热固性树脂及其复合物的固化行为表征而言，介电固化监测仪是一种应用十分广泛的测试手段。介电固化监测可以提供材料的粘度变化、固化速率以及固化程度等方面的信息。使用植入模具中的远程介电传感器可以将测试拓展到更宽广的加工环境中，如高温炉、压力机、高压釜或批量反应釜中。传感器的设计使得该仪器可以用于油漆、涂料以及紫外固化材料的研究。因此，介电固化检测仪的应用领域很广泛，它可以在科研、工艺优化、质量分析 / 质量控制、产品监测和控制等领域发挥巨大作用。