

## 树脂的在线固化监测

作者: *Stephan Knappe, NETZSCH – Gerätebau GmbH, Selb*

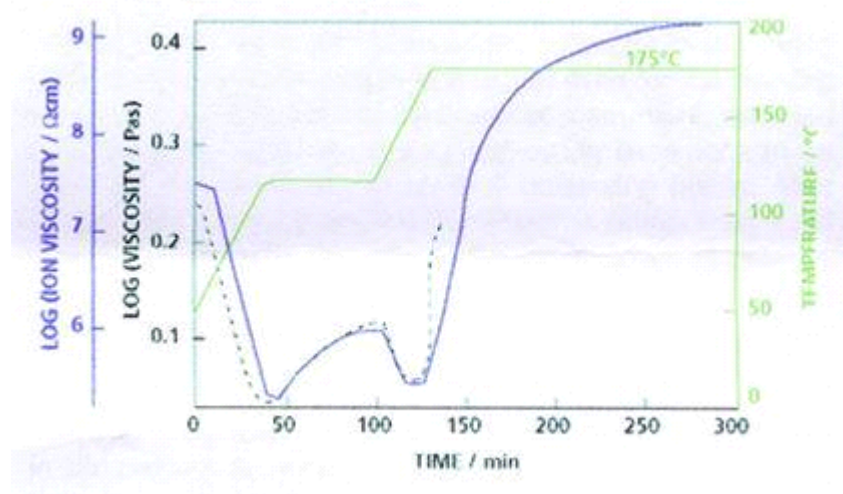
在什么时间或什么温度下树脂开始固化？是否已完全固化？哪一种粘合剂的反应活性最好？何时能够脱模？以上这些是众多树脂、催化剂厂商及研究固化的专家所关心的问题。

热分析方法提供了对这些问题的合适的解决方案，详见 NETZSCH 公司的应用文献：《[热分析技术在聚合物领域的应用](#)》。然而，对于某些液态的涂料，使用[差示扫描量热法 DSC](#) 来测量是很受限制的。因为固化反应的放热峰会与溶剂（受热析出）的吸热峰叠加在一起（从而影响测量的结果）。并且，对于一些固化反应进行的非常迅速的样品（如聚氨酯系统）来说，DSC 方法也是不适用的，因为制样（如混合及称量）同样需要一些时间，在这段时间内样品可能已经固化。

尽管对于部分或完全固化的样品，用[动态热机械分析法 DMA](#) 也可以进行很好的表征，但未固化的液态树脂的测试只有放置在合适的容器（或夹具）中才能进行测试，样品的制备和测试均要花费很长时间。

而使用[固化监测仪 DEA](#)，以上这些问题可迎刃而解。其测试方法是样品直接与介电传感器相接触，传感器可以是两个完全平行的电极板，也可以做成梳状。测试时，在一侧电极板上施加一个正弦的电压，在另一侧电极板可以接收到一个相应的正弦感应信号。通过正弦信号的振幅衰减和相位变化可以得到材料的介电性质如介电常数（电导率）和损耗因子。随着固化反应的进行，离子的活动性（离子电导率）及偶极子在交流电场中的取向重排逐渐减弱。表现在离子粘度值（即离子电导率的倒数）与通过流变仪测得的动态粘度相一致。

图 1 所示为碳纤维增强树脂分别用 DEA 测得的离子粘度-温度/时间曲线（蓝线）与用流变仪测得的动态粘度-温度/时间曲线（黑线）。在第一个升温段，动态粘度 $\eta$ 随温度（绿线）升高如预料的那样降低。在第一个恒温段中，随着固化过程的开始动态粘度增大。在温度升至 175°C 的过程中，温度升高的影响抵消了固化的影响，使得动态粘度 $\eta$ 又有所降低。在反应过行到大约 150 分钟之后，流变仪停止工作。



图一、EP/CF 系统，DEA 测量结果与流变仪测量结果的比较

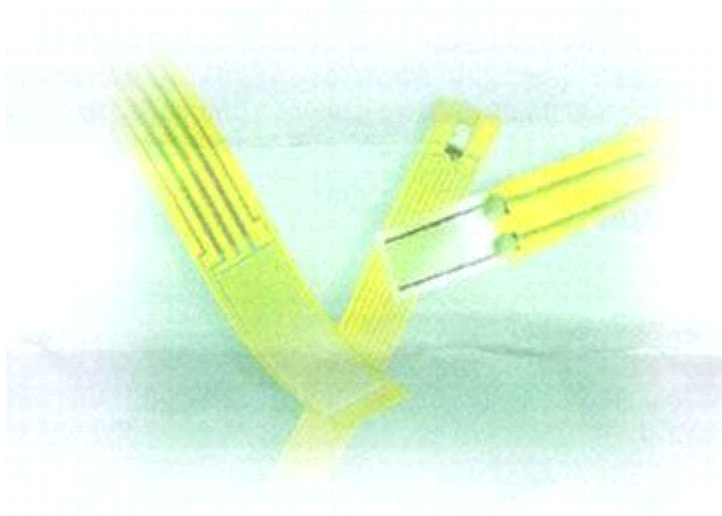
在固化反应开始进行的阶段，通过介电分析得到的离子粘度曲线与流变仪得到的动态粘度曲线是一致的。

但与流变仪不同的是，在固化反应进行到相当的程度，离子粘度增大三四个数量级时使用 DEA 依然可以测出。当样品完全固化时，离子粘度到达常数值。（约为109Ωm）

NETZSCH - DEA230/2 Epsilon 有两种界面，也是唯一一款可以配备高灵敏度与高精度的 IC 传感器（chip sensor）的固化监测仪。因其电导率测量范围宽广，适于用来测量非常微弱、进行缓慢的固化反应，及低电导率的材料。使用 DEA230/2，可以在 0.001Hz ~ 100000Hz 的频率范围内进行多频率测量。不论 DEA230/2 还是单通道的 DEA230/1 及10通道的 DEA230/10 均可使用基于 Windows 平台的 Eumetric® 软件。任何一款 DEA230 都可与 NETZSCH 动态热机械分析仪 DMA242C 联用，从而可以在一次实验中同步测量固化中的树脂的介电性质与粘弹性质。

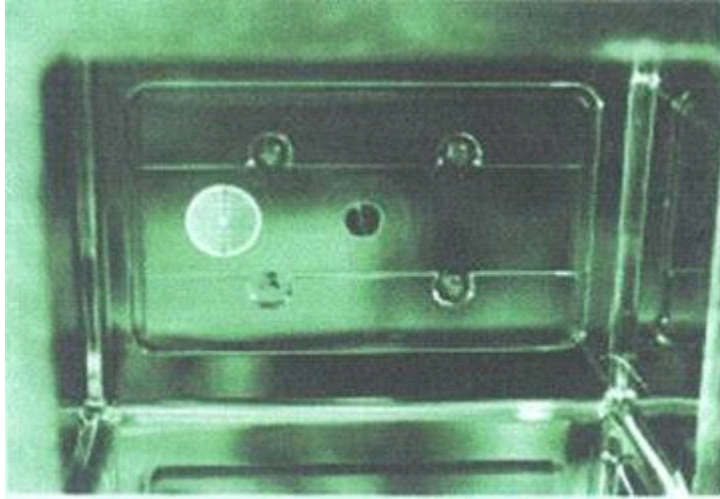
对于非常快速的固化反应（小于三分钟），推荐使用单通道的 DEA231/1 与四通道的 231/4，其频率可自由选择，最高可达 10000Hz。因其采样速率较快（ms 级），适合于聚酯类铸模材料如 SMC 与 BMC，及紫外固化材料的固化测量。在质控质检场合，可以使用 CPC（临界点控制）软件测定四个临界点，对固化进行定量的描述。临界点也能作为开关信号，控制压力的开启以减少循环时间。

DEA230、DEA231 系统可以配备可植入式的 IDEX 梳形传感器和 MS 微电子传感器，在科研与生产中都可应用。IDEX 传感器具有不同型号，最高使用温度可达 375℃。IDEX 传感器中，还有一种配有过滤器的，专为碳纤维增强树脂而设计。MS 传感器则适用于涂料及很薄的树脂涂层，其根据电极间的距离的不同（1, 5, 25μm），分为三种型号。IDEX、MS 与 IC 传感器见图二。



图二、从左到右依次为 MS、IC 与 IDEX 传感器

耐驰公司同时提供多种可重复使用的 DEA 传感器，特别适用于反应器、炉体、压热釜与模具中的固化反应的在线监测。这一类的 TMS 传感器（Tool Mount Sensor）、DFS 传感器（Dielectric Fluid State）与单极传感器通常安装在模具、炉体、反应器内，并且非常坚固耐用。由于其合理的外形和精巧的设计，最高适用压力可达 400℃，压力可超过 300bar。如图3 中的 TMS 传感器，就安装于模具中。



图三、安装在模具中的 TMS 传感器

DEA 233 SMARTweave™ 用于监控树脂流动成模（RTM）过程中的树脂流动前沿。由导电碳或聚酰胺纤维材料制成的网格式传感器安装于模具内，网格的每一交点构成一检测节点。作为介电式固化监测仪，能够得到对应于每一节点的树脂固化起始点与固化过程的信息。

DEA 234 CurePak 特别适合于薄涂层的在线固化监测，如在隧道炉中对车体涂料的固化的监测。仪器使用干电池，置于隔热壳体中，能够同时在四个测量点上检测干燥与固化行为。在穿过炉体后，可以将仪器与电脑相连，对测量数据进行分析。

从以上各类仪器测得的数据，均可用于动力学分析，对树脂在不同温度 / 时间条件下的固化行为进行预测，以对生产工艺进行优化。