

高温固化胶膜的组分与固化动力学分析

乔海涛*

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要:采用红外分析和光电子能谱分析对 BK-36 胶膜的组分进行了分析研究。BK-36 胶膜组分中添加有较多的铝粉以及少量气相二氧化硅,其他主要组分与 SY-14A 胶膜类似。用差热扫描量热分析(DSC)获得了 BK-36 胶膜的固化特征温度。根据 DSC 数据,以固化峰值温度对升温速率 β 的对数($\ln\beta$)进行线性回归处理,通过 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 可以更合理地获得固化温度工艺参数。上述方程可以用于解释表观活化能较高或较低的一些规律,即活化能(E_a)近似等于 $RT_1^2/\Delta T$ 。用上述简易方法所计算的活化能与 Kissinger 和 Ozawa 方法所获得的活化能非常接近。不同升温速率数据组合所计算的活化能是不同的,随升温速率的增加,活化能有增加的趋势。用极限法对简式 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 进行了理论推导。

关键词:胶膜; 热分析; 固化工艺; 固化动力学; 极限法

BK-36 胶膜是前苏联上个世纪 70 年代末研制的聚砜改性环氧胶膜, 175 ± 5 °C 固化,适用于胶接金属或非金属无孔蜂窝夹层结构以及其他金属或非金属的胶接,用于苏-27CK 飞机下垂直安定面及前起落架作动筒整流罩等蜂窝夹层结构的制造^[1,2]。30 多年以前,北京航空材料研究院研制的 SY-14A 胶膜是较早的无孔蜂窝夹层结构用胶黏剂,至今仍广泛应用于最先进的战机,在大推力火箭的尾翼上也有胶接应用,还应用于载人航天返回舱舱盖的胶接件制造。

差示扫描量热分析(DSC)是胶黏剂或热固性树脂固化工艺参数确定广泛采用的研究方法。设定依次递增的升温速率 β , 获取 DSC 分析曲线中的特征温度(如峰值温度 T_p), 可以较方便地用来确定固化工艺参数以及固化反应的活化能。以往的研究^[3~8]发现 DSC 曲线中的峰值温度 T_p 与 $\ln\beta$ 之间存在良好的线性关系, 即 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$, 只需要设定升温速率为 $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 即可以获得与实际产品相符的固化温度参数。Kissinger^[9,10]和 Ozawa^[11]推导的公式最初用于求解无机物或有机物分解的活化能(分别见公式(1)和公式(2)), Φ 和 β 在两个公式中都指热分析测试的升温速率, 后来被广泛用于研究热固性树脂的固化反应动力学; Crane 等^[12]研究 HT424 胶黏剂的固化反应动力学, 用类似于 Kissinger 的推导方法得到的公式类似于 Ozawa 的公式形式, 但公式中含有反应级数 n 。近年发现通过 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 关系式获得 T_1 和 ΔT 值, 由 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 的简易关系式^[8]可以估算固化反应的活化能(R 为理想气体常数), 并于 2021 年 SAMPE 学术会议上汇报了上述简易关系式的理论推导过程^[13]。本文采用红外分析和光电子能谱分析, 首先对 BK-36 胶膜的组分与国产 SY-14A 胶膜进行了对比分析; 再用 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 关系式估算了 BK-36 的固化反应活化能, 并采用另一个途径进行了相关理论推导。

$$\frac{d \ln \frac{\Phi}{T_m^2}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (1)$$

$$\frac{d \lg \beta}{d \left(\frac{1}{T^*} \right)} = -0.4567 \frac{E}{R} \quad \text{或} \quad \frac{d \ln \beta}{d \left(\frac{1}{T^*} \right)} = -1.0518 \frac{E}{R} \quad (2)$$

1 实验部分

1.1 原材料及试剂

BK-36 胶膜,俄罗斯进口;SY-14A 胶膜,北京航空材料研究院生产。丙酮和 1,2-二氯乙烷为分析纯,国药集团北京化学试剂有限公司生产。

1.2 测试仪器及方法

采用 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)对 BK-36 胶膜进行红外分析。

委托北京理化测试中心对 BK-36 胶膜分离出的粉状组分进行了光电子能谱测试分析,测试仪器为岛津/Kratos-AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪。

BK-36 采用 PE 公司的 DSC-2 分析仪测试, N_2 气氛,升温速率为 1.25、2.5、5、10 和 20 $K \cdot min^{-1}$ 。SY-14A 的热分析采用 TA 公司的 Q10 型热分析仪, N_2 气氛,升温速率依次为 2.5、5 和 10 $K \cdot min^{-1}$ 。

2 组分分析与固化动力学研究

2.1 BK-36 胶膜的红外分析

图 1 为 BK-36 胶膜的红外光谱图。环氧树脂的特征峰有: 831.18 cm^{-1} 以及未标出的 910 cm^{-1} 。双氰胺的 CN 的特征峰为 2213.34 和 2171.64 cm^{-1} 处的双峰。聚砜的特征峰包括砜基($-SO_2-$)对称伸缩振动峰(1184.63 cm^{-1})和封端 C—Cl 伸缩振动峰(559.26 cm^{-1})。在约 3400 cm^{-1} ($3200 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$) 处的宽峰包括环氧树脂中的羟基峰和双氰胺的胺基峰。环氧和聚砜中的苯环骨架振动峰为位于 $1450 \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 四个由强到弱的峰。 1245.81 cm^{-1} ($1200 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$) 处的强峰为聚砜和环氧树脂中醚键($-O-$)的反对称伸缩振动峰, 1035.60 cm^{-1} 处则为醚键的对称伸缩振动峰。将 BK-36 胶膜的红外谱图与北京航空材料研究院生产的 SY-14A 胶膜的红外谱图进行对比分析^[14],可以断定主要组成物质相近,主要成分为环氧树脂、双氰胺和聚砜。此外,BK-36 胶膜外观为灰色,组分中可能还含有铝粉。

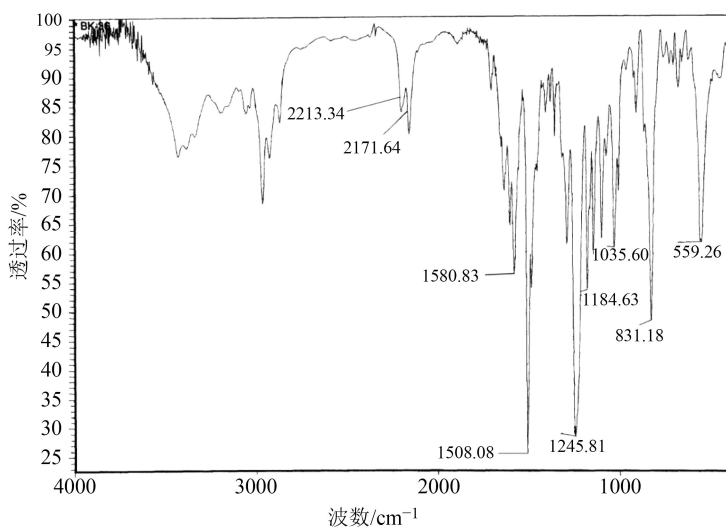


图 1 BK-36 胶膜的红外光谱

Figure 1 FTIR spectrum of BK-36 film adhesive

2.2 BK-36 胶膜组分分析

为了进一步确认和了解 BK-36 胶膜的组分及其配比,考虑到环氧树脂和双氰胺溶于丙酮,但聚砜不

溶于丙酮而溶于二氯乙烷,无机填料不溶于上述任何两种溶剂,利用这些特性对 BK-36 胶膜进行了分离和如下剖析:

(1)称量胶膜 50 g 并置于磨口瓶中,加入分析纯的丙酮,放置数天并时常搅动,将溶于丙酮的成分倒入另一烧杯 I 中,如此反复多次;在此循环过程中,每当倒出一部分丙酮后,将磨口瓶在 120 ℃ 下烘干 4 h,称量烘干后磨口瓶及瓶中物的质量,直至质量变化不大时,进入下一步骤。

(2)随着烧杯 I 中丙酮的挥发,烧杯底部会析出白色结晶物(为双氰胺),用倾倒的方法将丙酮溶液倒入烧杯 II 中,以分离出双氰胺(存于烧杯 I 中);因为双氰胺在丙酮中有一定溶解度,用丙酮又多次清洗磨口瓶中剩余物,丙酮溶液收集于烧杯 I 中,挥发后到一定程度后仍有结晶物增加,再反复多次将上层丙酮溶液倾倒入烧杯 II 中,烧杯 I 完全烘干后得到的双氰胺质量为 X_1 g;烧杯 II 中的丙酮溶液中主要含有环氧树脂,120 ℃ 下烘干烧杯 II 至恒重后的 X_2 g 淡黄色粘稠状物,测其环氧值为 0.53,对应俄罗斯的 ЭД-20 环氧树脂,相当于我国的 E-51 或 E-54 环氧树脂(或为二者混和物)。

(3)经过上述步骤后,磨口瓶中为灰色塑料状物质,倒入分析纯二氯乙烷,充分搅拌溶解,用倾倒的方法将上层溶液与底部的沉淀物分离,溶液倒入一个坩埚中,如此反复多次,直至磨口瓶中的灰色粉状沉淀物恒重为止,其质量为 7.5 g,经北京航空材料研究院 21 研究室采用等离子发射光谱分析方法证明以铝粉为主,且含有一定量的硅元素;坩埚中物质为聚矾,烘干后称其质量为 X_3 g。

经红外测试分析,并与标准物质的红外光谱图进行比较,进一步证实了胶膜的主要有机组分为双氰胺、环氧树脂和聚矾。根据 X_1 g、 X_2 g 和 X_3 g 等数据,结合双氰胺和环氧树脂合理的固化配比,可推算出 BK-36 胶膜的组分及配比。因为双氰胺和环氧树脂都溶于丙酮,而且双氰胺相对含量很少,不容易完全从胶粘剂中分离,因此 X_1 g 低于推算的配比质量。经分离的环氧树脂可能含有相对较多的双氰胺,但因其总含量相对大得多,因此 X_2 g 稍高于但最接近推算的配比质量。分离出的聚矾可能含有相对较多的双氰胺和铝粉,对其烘干时,当二氯乙烷含量很少时就很难驱除干净,因此, X_3 g 明显高于推算的配比质量。铝粉分离出的质量相对精确,但在对其进行光电子能谱(XPS)分析时(见表 1 及图 2 和图 3),从图 2 中观察不到铝元素,明显观察到硫元素(含于聚矾中)的存在,但用 Ar^+ 对样品进行刻蚀后可以明显观察到 $\text{Al}2\text{p}$ 的谱峰(见图 3),硫元素的 $\text{S}2\text{p}$ 的谱峰基本消失,说明铝粉表面包复有少量聚矾。根据光电子能谱的元素分析,C 来源于铝粉表面的少量环氧树脂、聚矾以及污染碳,经过 Ar^+ 刻蚀后含量降低;N 可能来源于未分离干净少量双氰胺,经过 Ar^+ 刻蚀后含量增加;S 来源于聚矾,经过 Ar^+ 刻蚀后消失;在全部分析方法中都发现 Si 元素的存在,可能为气相 SiO_2 ,可以断定它是 BK-36 中的第 5 组分,与铝粉混在一起构成上述 7.5 g 粉状沉淀分离物。

表 1 BK-36 胶膜中粉状填料的元素分析
Table 1 Atomic concentration of powder components in BK-36 adhesive film

样品测试说明	各元素原子百分比(%)或相对含量					
	C1s	N1s	O1s	Si2p	S2p	Al2p
原始 XPS 结果	64.63	17.50	11.57	4.33	1.97	—
经 Ar^+ 刻蚀 1 min 后的 XPS 结果	52.40	26.45	10.21	3.55	—	7.39

2.3 BK-36 胶膜的固化动力学研究

表 2 列出了 BK-36 和 SY-14A 胶膜的 DSC 分析相关数据用于对比分析。上文分析发现 BK-36 胶膜相比 SY-14A 胶膜增加了铝粉和二氧化硅填料,且聚矾含量较少,下文对比分析组分差异对于胶膜固化工艺以及固化反应活化能的影响。图 4 为 BK-36 胶膜采用全部 DSC 数据获得的峰值温度 T_p 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线,取升温速率 β 为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,按 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 关系式, $T_p = T_1 = 452.04448\text{ K}$ (约 $178.89\text{ }^\circ\text{C}$);但图 4 中的数据点连线明显偏离于红色的拟合直线,因此图 5 采用部分 DSC 数据(舍弃

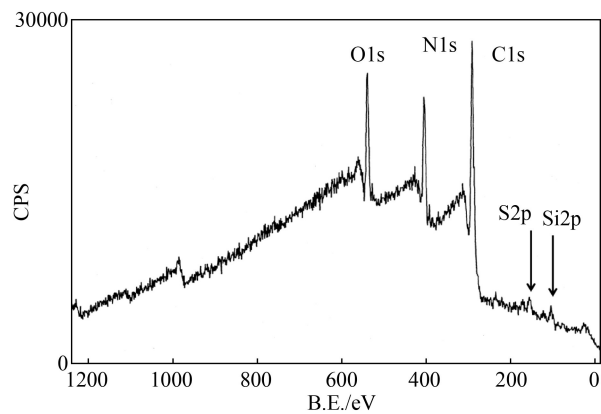


图 2 粉状料的 XPS(ESCA)全谱图

Figure 2 XPS wide scan spectrum of powder composition

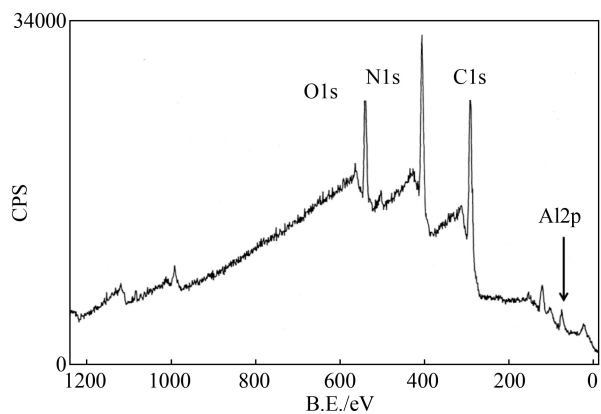


图 3 粉状料经 Ar⁺ 刻蚀 1min 后的 XPS(ESCA)全谱图

Figure 3 XPS wide scan spectrum of Ar⁺ plasma etched powder composition

20 K·min⁻¹)获得的峰值温度 T_p 对 $\ln\beta$ 的线性拟合曲线,按 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 关系式, $T_p = T_1 = 451.13949$ K(约 177.99 °C),上述两种情况的 T_1 值全部在 BK-36 胶膜规范所规定的 175 ± 5 °C 固化温度范围内。由图 4 和图 5 进行线性拟合获得 T_1 和 ΔT 值,再由公式 $E_a \approx RT_1^2 / \Delta T$ 获得的活化能分别为 190812 和 171068 J·mol⁻¹,高于表 3 中汇总的采用的 Kissinger 和 Ozawa 方法所获得的活化能数据,图 4 和图 5 的线性相关系数 r 不低于表 3 中相对应的 r 绝对值,表现出较良好的线性关系。

表 2 BK-36 和 SY-14A 胶膜的 DSC 测试数据及计算数据

Table 2 Dynamic DSC measurements and calculated data for BK-36 and SY-14A film adhesive

Film adhesives	Heating rate β / (K·min ⁻¹)	$\ln\beta$	T_p /K	$1000/T_p$ / (10 ³ ·K ⁻¹)	$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$
BK-36	1.25	0.223	452.99	2.208	-12.009
	2.5	0.916	460.17	2.173	-11.347
	5.0	1.609	468.18	2.136	-10.688
	10.0	2.303	473.18	2.113	-10.016
	20.0	2.996	477.35	2.095	-9.341
SY-14A	2.5	0.916	460.29	2.173	-11.347
	5.0	1.609	467.97	2.137	-10.687
	10.0	2.303	475.48	2.103	-10.026

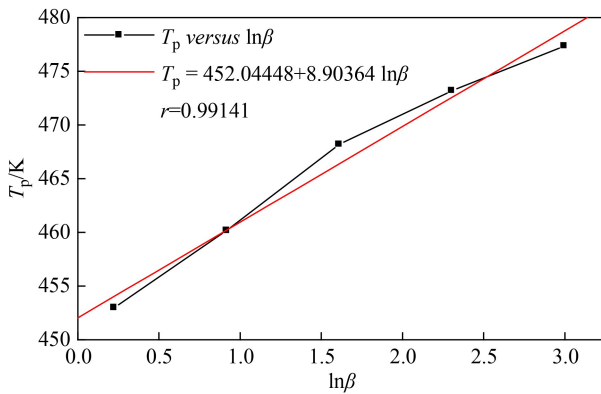


图 4 BK-36 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 4 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for BK-36 film adhesive
($\beta=1.25, 2.5, 5, 10, 20$ K·min⁻¹)

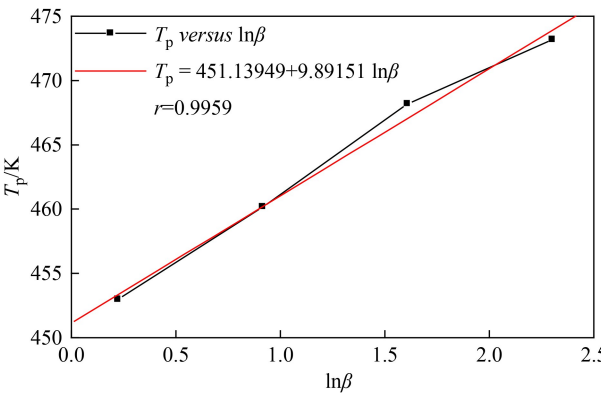


图 5 BK-36 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 5 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for BK-36 film adhesive
($\beta=1.25, 2.5, 5, 10$ K·min⁻¹)

表 3 采用不同升温速率组合由 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的 BK-36 的活化能 E_a

Table 3 E_a of BK-36 calculated by Kissinger and Ozawa methods with different combinations of heating rates

$\beta=1.25,2.5,5,10,20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$		$\beta=1.25,2.5,5,10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	
$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)
189705 ($r=-0.98943$)	183602 ($r=-0.98925$)	166843 ($r=-0.9959$)	168600 ($r=-0.99529$)

上文图 5 中的数据点仍明显偏离于红色的拟合直线。选取 $\beta=1.25、2.5、5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 DSC 数据,重复前文的数据拟合与计算过程,处理结果见图 6 和表 4。在此,讨论上文表 2 中 SY-14A 的 DSC 数据处理,重复前文的数据拟合与计算过程,处理结果见图 7 和表 4。图 7 线性回归获得的 SY-14A 胶膜的 T_1 值(450.28846 K 或 177.13846 $^{\circ}\text{C}$)与图 6 线性回归获得的 BK-36 胶膜的 T_1 值(450.40768 K 或 177.25768 $^{\circ}\text{C}$)极其接近;上述数据恰好在两种胶膜的固化工艺温度范围内(BK-36 胶膜为 $175\pm5\text{ }^{\circ}\text{C}$, SY-14A 胶膜为 $178\pm3\text{ }^{\circ}\text{C}$)。两种胶膜的 T_1 值极其接近,两者的 ΔT 值也极其接近,因此按 $E_a\approx RT_1^2/\Delta T$ 所计算的活化能也极其接近,分别为 153896 和 153926 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,也与表 4 中汇总的 Kissinger 和 Ozawa 方法所获得的活化能数据极其接近。对其他升温速率数据点进行数据处理,分别见图 8 ($\beta=2.5、5、10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)和图 9 ($\beta=5、10、20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$),表 5 为 Kissinger 和 Ozawa 方法所获得的活化能数据,结果表明升温速率的设定与组合显著影响活化能的计算值。

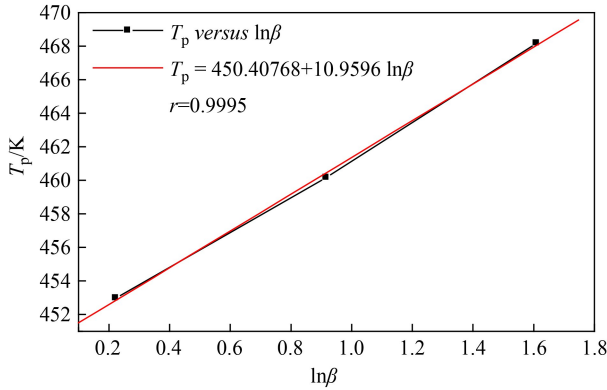


图 6 BK-36 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 6 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for BK-36 film adhesive ($\beta=1.25,2.5,5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

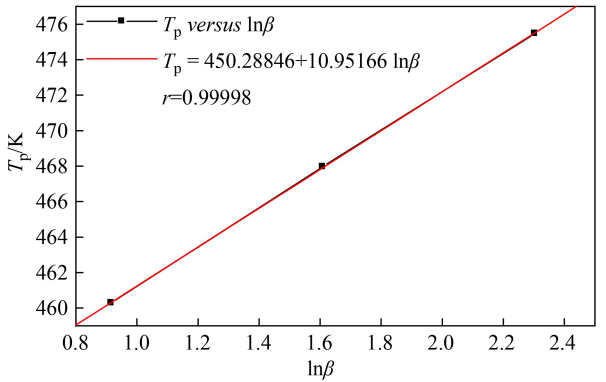


图 7 SY-14A 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 7 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for SY-14A ($\beta=2.5,5,10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

表 4 采用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的 BK-36 和 SY-14A 的活化能 E_a

Table 4 E_a of BK-36 and SY-14A calculated by Kissinger and Ozawa methods

BK-36 ($\beta=1.25,2.5,5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)		SY-14A($\beta=2.5,5,10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)	
$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)
152496($r=-0.99985$)	152123($r=-0.99987$)	156853($r=-0.99986$)	156579($r=-0.99986$)

表 5 采用不同升温速率组合由 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的 BK-36 的活化能 E_a

Table 5 E_a of BK-36 calculated by Kissinger and Ozawa methods with different combinations of heating rates

$\beta=2.5,5,10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$		$\beta=5,10,20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	
$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Kissinger method)	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Ozawa method)
181007($r=-0.99028$)	179460($r=-0.99099$)	271773($r=-0.99744$)	266094($r=-0.99756$)

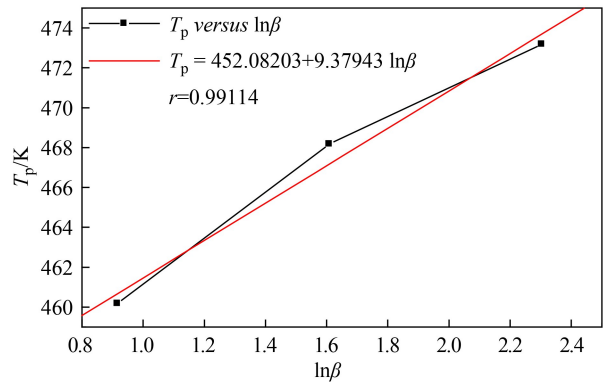


图 8 BK-36 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 8 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for BK-36 film adhesive
($\beta=2.5, 5, 10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)
 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T = 181162\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

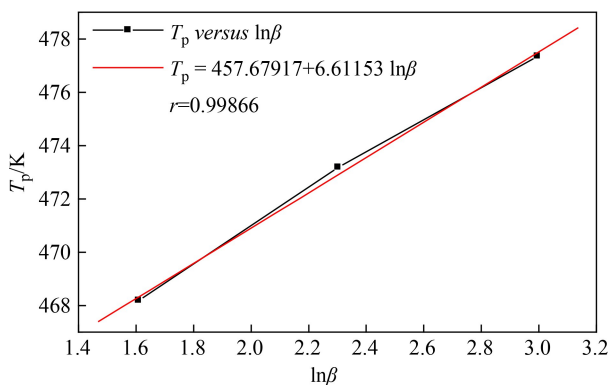


图 9 BK-36 胶膜的 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系图

Figure 9 Plot of T_p versus $\ln\beta$ for BK-36 film adhesive
($\beta=5, 10, 20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)
 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T = 263409\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.4 活化能求解方法的对比及活化能解析解的理论推导

将 Kissinger 和 Ozawa 方法对比,显然 Kissinger 方法的计算量更大一些。本文的方法不仅可以通过 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 的拟合直线用于推算固化工艺参数,还可以利用上述方程式所获得的参数 T_1 和 ΔT 进行活化能的估算,即 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 。之前已经对 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 进行了理论推导^[13],下面用另一途径进行推导。在一篇关于 Kissinger 公式的综述文章^[15]中给出了 Kissinger 公式的解析式:

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_m^2}\right] = \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] - \frac{E}{RT_m} \tag{3}$$

公式(3)中 β 为升温速率, T_m 为 DSC 曲线的峰值温度(即上文中的 T_p , 单位为 K), Z 指频率因子, R 为理想气体常数, E 为活化能。可以用极限的方法求解反应活化能,公式(3)可以整理为:

$$\ln\beta = 2\ln T_m + \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] - \frac{E}{RT_m} \tag{4}$$

设定两个升温速率,一个为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 另一个升温速率 $\beta \rightarrow 1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 公式(4)转化为如下两式:

$$0 = 2\ln T_1 + \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] - \frac{E}{RT_1} \tag{5}$$

$$\ln\beta = 2\ln T_m + \ln\left[\frac{ZR}{E}\right] - \frac{E}{RT_m} \tag{6}$$

由于设定的两个升温速率极其接近,因此可以认为两个 DSC 曲线几乎完全重叠,并认为上述两式的 E 和 Z 值完全相同,将式(6)减去式(5),得到:

$$\ln\beta = 2(\ln T_m - \ln T_1) + \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_m} \tag{7}$$

由以往通过实验数据进行线性拟合得到的 $T_p = T_1 + \Delta T \ln\beta$ 关系式(或表示为 $T_m = T_1 + \Delta T \ln\beta$)求得:

$$\ln\beta = \frac{T_m - T_1}{\Delta T} \tag{8}$$

将公式(8)代入式(7),整理后得到:

$$E = RT_1 T_m \left[\frac{1}{\Delta T} - \frac{2(\ln T_m - \ln T_1)}{T_m - T_1} \right] \tag{9}$$

由式(8),当 $\beta \rightarrow 1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, $T_m \rightarrow T_1$, T_1 为线性拟合确定的固定温度,对式(9)求极限可得到:

$$E = RT_1^2 \left(\frac{1}{\Delta T} - \frac{2}{T_1} \right) \tag{10}$$

对于所研究的固化温度范围,一般 $(1/\Delta T)$ 远大于 $(2/T_1)$,舍去 $(2/T_1)$ 较小项后得到:

$$E \approx \frac{RT_1^2}{\Delta T}$$

(11)

或表示为: $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$,该式从单位量纲方面也是正确的。

3 结 论

(1)借助红外光谱(FTIR)和光电子能谱(XPS)分析,结合溶剂分离技术,分析出 BK-36 胶膜主要由双酚 A 环氧树脂、聚砜、双氰胺、铝粉、气相二氧化硅等组成。

(2)从不同升温速率 β 的动态 DSC 热分析的峰值温度数据 T_p 建立了公式 $T_p = T_1 + \Delta T \ln \beta$,从数学处理的角度和实际应用更为合理,可以较为合理地确定固化工艺温度。以此关系式所获得的 T_1 和 ΔT 值,由 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 可以获得活化能数据,与 Kissinger 和 Ozawa 方法所计算的活化能对比,有较良好的一致性。采用不同升温速率 β 与峰值温度 T_p 的数据组合,所计算的活化能数据显著不同。将 BK-36 胶膜(升温速率 $\beta = 1.25、2.5、5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)与 SY-14A 胶膜($\beta = 2.5、5、10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)对比分析,用简易方法计算的前者活化能(为 $153896 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和后者(为 $153926 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)极其接近。

(3)采用极限的方法,通过理论推导进一步证明了活化能求解解析式 $E_a \approx RT_1^2/\Delta T$ 的合理性。上述简易方法及公式在国内外鲜见其他学者报道。

参考文献:

[1] 王宝仁. 航空科学技术,1996,7(3):6~10.

[2] Qiao H T,Zou X W,Qi N. Study on Performance of BK -36 film adhesive. In: Beijing Adhesion Society of China. 2004 Beijing Bonding Technology Symposium,Beijing;2004:592~597

[3] 乔海涛,邹贤武,赖士洪. 航空材料学报,2002,22(1):46~50.

[4] 乔海涛,邹贤武,齐楠. 粘接,2003,24(5):27~29.

[5] 乔海涛,邹贤武. 北京粘接学会第十八届年会暨胶粘剂、密封剂技术发展论坛论文集,2009:165~169.

[6] 乔海涛,邹贤武,赵中杰. 2013 北京国际粘接技术研讨会暨第五届亚洲粘接技术研讨会论文集,2013:188~191.

[7] 乔海涛,包建文,钟翔屿,张连旺,宋江鹏. 航空材料学报,2019,39(6):63~72.

[8] 乔海涛. 纤维复合材料,2020,37(4):39~42.

[9] Kissinger H E. J Res Natl Bur Stand,1956,57(4):217~221.

[10] Kissinger H E. Anal Chem,1957,29:1702~1706.

[11] Ozawa T. J Therm Anal,1970,(2):301~324.

[12] Crane L W,Dynes P J,Kaelble D H. J Polym Sci: Polym Lett Editor,1973,11:533~540.

[13] 乔海涛. 纤维复合材料,2021,38(2):29~33.

[14] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册(第 6 卷,胶粘剂篇). 北京:中国标准出版社,2004:296.

[15] Blaine R L,Kissinger H E. Thermochimica Acta,2012,540:1~6.

Analysis of Compositions and Cure Kinetics of High Temperature Adhesives

QIAO Hai-tao *

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Compositions of BK-36 film adhesive were analyzed by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photon electron spectroscopy (XPS). Main compositions of BK-36 film adhesive are similar to those of SY-14A film adhesive except that BK-36 film adhesive has a great amount of aluminum powder and fumed silica. Dynamic differential scanning calorimetry (DSC) experiments at multiple heating rates (β) were performed to obtain the characteristic reaction temperatures (maximum cure peak temperatures T_p) of BK-36 film adhesive. Based on changes of T_p with different heating rates (β) from DSC curves, a linear equation, $T_p = T_1 + \Delta T \ln \beta$, had been set up to determine the curing temperature more reasonably. The above equation can be used to explain some laws of higher or lower of apparent activation energies (E_a), by which the apparent activation energy (E_a) is nearly equal to $RT_1^2/\Delta T$. The apparent activation energy (E_a) values determined by the simple equation ($E_a \approx RT_1^2/\Delta T$) are similar to those determined by methods of Kissinger and Ozawa. Activation energy (E_a) results calculated with different data assembles show that E_a values have increasing trend with increasing peak temperatures data due to increasing heating rate. The simple equation ($E_a \approx RT_1^2/\Delta T$) is derived by using limit-calculating method.

Key words: Film adhesive; Thermal analysis; Curing process; Cure kinetics; Limit-calculating method