

FM73M 胶膜及其与 PMI 泡沫芯的胶接机理

何 凯¹ 龚志红¹ 徐 娟² 李建川¹ 崔益华²

(1 中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司,成都 610092)

(2 南京航空航天大学,南京 211100)

文 摘 采用 DSC 研究了不同升温速率下 FM73M 胶膜的固化反应特性,根据 DSC 曲线得到了胶膜的凝胶化温度和固化温度等工艺参数,建立了其固化动力学模型,确定胶膜的固化参数为 $(125\pm 2)^{\circ}\text{C}/90\text{min}$ 。在此基础上,通过 SEM 研究了胶膜在 PMI 泡沫芯材内的分布以及界面结合状况(界面润湿情况、气孔、缺陷),分析了胶膜与泡沫芯的胶接机理。

关键词 胶膜, DSC, 固化动力学, 胶接机理

Curing Characteristics and Adhesive Mechanism With PMI Foam Core of FM73M Adhesive Film

He Kai¹ Gong Zhihong¹ Xu Juan² Li Jianchuan¹ Cui Yihua²

(1 AVIC Chengdu Aircraft Industrial (group) CO., LTD., Chengdu 610092)

(2 Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100)

Abstract The curing characteristics of FM73M adhesive film was monitored by DSC and investigated under different heating rates. According to the DSC graph, the theoretical parameters such as gelation temperature, peak temperature and the kinetic model of FM73M adhesive film were acquired. And then $125\pm 2^{\circ}\text{C}/90\text{min}$ is confirmed as the actual curing of the film. The distribution of FM73M adhesive film in the PMI foam core and the interface between the foam core and the film (interface wetting situation, porosity, defects) were observed by SEM. The adhesive mechanism of PMI foam and FM73M adhesive film was analyzed.

Key words Adhesive film, DSC, Curing kinetics, Adhesive theory

0 引言

PMI 泡沫夹心结构以其高比强度、高比刚度,并具有抗疲劳、减振、耐高温、耐腐蚀以及良好的可设计性等优异性能,在航空航天、能源交通、海洋工程、医疗建筑、机械等工程领域在得到了广泛的应用^[1-5]。PMI 泡沫具有很好的压缩蠕变性能,可以在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、 $0.3\sim 0.5\text{MPa}$ 的压力下在热压罐中固化,通常能满足预浸料固化工艺的蠕变性能要求,可以实现夹层结构的共固化^[6]。PMI 泡沫夹心结构在飞机机翼上的应用主要借助胶黏剂粘接,其中以中温固化胶膜最为常见。FM73M 胶膜的固化的温度低(120°C 左右),可以有效降低结构的翘曲变形和残余应力,从而提高构件的外形精度和总体性能。

本文通过对 FM73M 胶膜动态 DSC 曲线的研究,获得了 FM73M 胶膜的固化工艺参数,建立了其固化

动力学模型,制定了合适的固化工艺曲线,研究了在此工艺条件下胶膜与泡沫芯的胶接特性以及胶接机理,旨在为实际生产提供理论根据。

1 实验

1.1 原料

FM73M 胶膜:美国 Cytec 公司提供;PMI 泡沫芯:德国 Degussa 公司提供,规格为 ROHACELL 71WF,其厚度为 20 mm,密度为 $75\text{kg}/\text{m}^3$,泡沫的孔穴尺寸为 $0.6\sim 0.8\text{mm}$,压缩强度为 1.7MPa 。

1.2 胶膜的 DSC 测试

采用 NETZSCH 公司生产的型号为 DSC 200F3 的差示扫描量热仪,对胶膜进行升温扫描。DSC 采用针入测试模式,将胶膜剪碎后,放入铝坩埚内,置于样品支架上,在 $\text{RT}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 进行等速升温测试,扫描升温速率分别为 $1、5、10、20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气气氛,试样用

收稿日期:2012-09-15

作者简介:何凯,1972 年出生,研究员级高级工程师,主要研究方向为先进复合材料构件制造技术。E-mail:hek_hrh@126.com

量为 15 ~ 20 g。

1.3 胶接件的制备

在 PMI 泡沫芯上裹上一层 FM73M 胶膜后,铺贴在已经固化好的层合板上。再将剪切好的预浸料按设计的铺层顺序铺贴在泡沫芯上,组装后在热压罐中进行胶接共固化成型,固化温度为 125℃。

冷却、脱模后,将构件加工成所需的几何尺寸,然后对胶接面的形貌进行分析。首先在试样表面喷涂一层厚度约 100 nm 的金涂层,探针电流为 1.85 A,工作电压为 20 kV,再在 Fei Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 下观察泡沫芯与胶膜胶接面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 胶膜的固化工序参数

不同升温速率下 FM73M 胶膜的 DSC 曲线见图 1。从图中可以看出,随着升温速率的提高放热峰向高温漂移。这是因为随着升温速率的增加,单位时间内产生的热效应增大,热惯性增大,温度差增大,因此固化反应峰向高温移动^[7]。

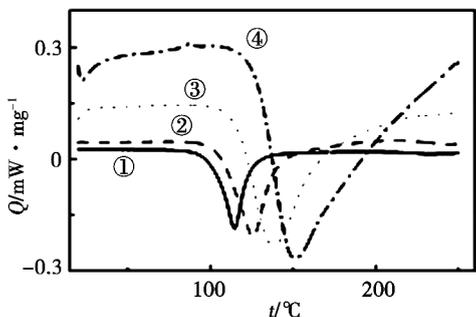


图 1 胶膜的动态 DSC 图

Fig. 1 DSC graph of adhesive film

①—1°C/min; ②—2°C/min; ③—5°C/min; ④—10°C/min。

将不同升温速率 β 下固化反应放热峰的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、峰终温度 T_f 对升温速率 β 作图,并将直线外推,如图 2 所示,即可得到 FM73M 胶膜的凝胶温度为 100.29℃、固化温度为 115.32℃、后处理温度为 124.81℃。在此基础上,可以制定胶膜的固化工艺曲线。为此,根据与其共固化的预浸料特性,制定胶膜的实际固化温度为 (125 ± 2) ℃。

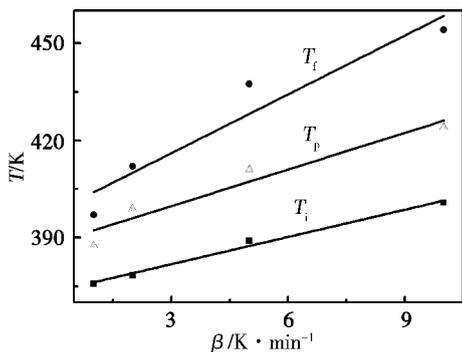


图 2 胶膜的温度-升温速率关系图

Fig. 2 Curves of temperature vs heating rate for adhesive film

2.2 胶膜固化动力学模型

根据 Kissinger^[8]方程,由 $-\ln(\beta_i/T_{pi}^2)$ 对 $1/T_{pi}$ 作图 (图 3),可得直线的斜率为 9.75×10^3 ,截距为 -13.23 。因此:

$$E_a/R = 9751.82$$

$$-\ln(AR/E_a) = -13.23$$

由此即可计算出 FM73M 胶膜的表观活化能 $E_a = 81076.63$ J/mol,表观频率因子 $A = 5.43 \times 10^9$ /min。

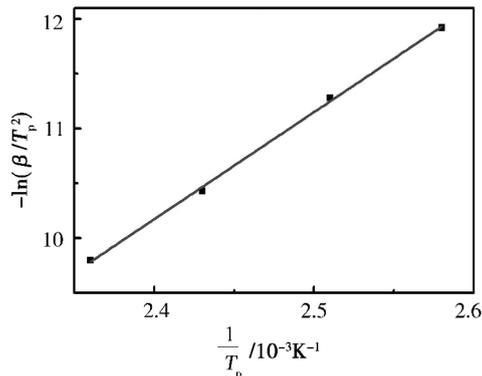


图 3 胶膜的 $-\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 图

Fig. 3 Relationship between $-\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ of adhesive film

根据 Crane 方程^[6],以 $-\ln\beta_i$ 对 $1/T_{pi}$ 作图 (图 4),可得直线的斜率为 1.06×10^4 ,可以求出反应级数 $n = 1.08$ 。

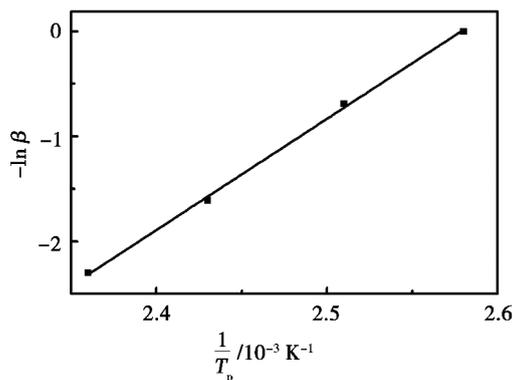


图 4 胶膜的 $-\ln\beta \sim 1/T_p$ 图

Fig. 4 Relationship between $-\ln\beta$ and $1/T_p$ of adhesive film

从上面的计算中得知 FM73M 胶膜的固化反应级数 $0.9 \leq n \leq 1.1$,其满足 1 级动力学方程,因此其表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.43 \times 10^9 \exp(-9751.82/T) (1 - \alpha) \quad (1)$$

通过固化动力学方程,可以预测 FM73M 胶膜的固化反应特性。例如,利用动力学方程,可以推导出固化度和固化反应时间、固化温度满足下式:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-5.43 \times 10^9 \exp\left(-\frac{9.75 \times 10^3}{T}\right) t\right] \quad (2)$$

在不同恒温条件下,固化度和固化反应时间的

关系见图 5,从图中可以看出随着固化温度的提高,反应进行到一定程度所需的时间减少。按照 2.1 节确定的固化温度 125℃,要使 FM73M 完全固化(即 $\alpha \geq 0.99$),通过式(2)可计算出 $t \geq 38$ min,根据与其共固化的预浸料特性,确定固化时间为 90 min。

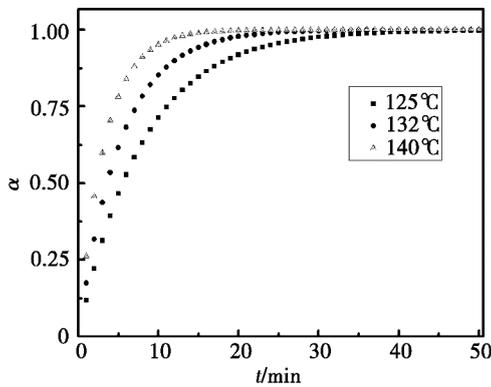


图 5 胶膜不同固化温度下的固化度—固化反应时间关系图
Fig. 5 Relationship between degree of curing and cure reaction time of adhesive film with different curing temperatures

2.3 胶膜与泡沫芯的胶接原理

根据胶膜的固化动力学方程以及固化工艺参数,制定了胶膜固化的工艺曲线,在此基础上研究了胶膜与泡沫芯的胶接面的情况,分析了胶膜与泡沫芯的胶接机理。

2.3.1 胶接基本过程

在固化过程中,由于胶膜具有良好的流动性和较小的表面张力,胶膜对泡沫芯表面产生润湿作用,使界面分子紧密接触。胶膜分子通过自身的运动,建立起最合适的构型,达到吸附平衡。胶膜分子对泡沫表面进行跨越界面的扩散作用,进而形成扩散界面区。

泡沫芯表面存在凹凸不平和峰谷的粗糙表面形貌,胶膜在润湿和铺展的过程中,起到填平峰谷的作用,从而使得泡沫芯表面与胶膜表面产生大面积接触,当达到产生分子作用力的 0.5 nm 以下时,则生成物理吸附键,即次价键。如表面发生化学吸附,则生成化学键。其原理见图 6。

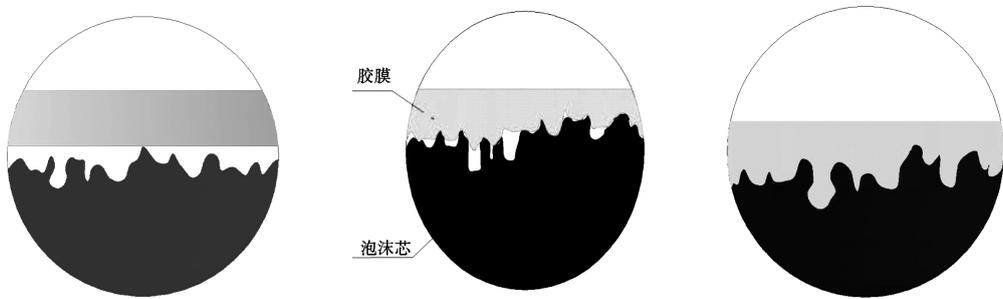


图 6 胶膜的胶接原理示意图

Fig. 6 Illustration for adhesive mechanism

2.3.2 胶接机理

许多学者从不同的角度提出了许多有价值的理论。对于泡沫芯材料(疏松孔隙结构),机械结合理论比较直观且适用。

机械结合理论是一种较早的最直观的宏观理论。该理论认为被粘物表面的不规则性,如高低不平的峰谷或疏松孔隙结构,有利于胶黏剂的填入,固化后胶黏剂和被粘物表面发生咬合而固定。机械结合的关键是被粘物表面有大量的凹穴、槽沟、多孔穴等,胶黏剂经过润湿、流动、挤压、铺展而填入这些空穴内,固化后即嵌定在孔隙中而紧密地与泡沫芯结合在一起。

为了分析胶膜与泡沫芯之间的胶接机理,采用 SEM 对接界面进行了观察(图 7)。可以看出,胶膜对泡沫芯有较高的润湿度,大部分熔融的胶膜可以铺展填入泡沫芯的泡孔中。胶膜经高温高压固化后即嵌

定在泡沫芯中,从而与泡沫芯紧密结合,可见微机械嵌定作用是胶膜与泡沫芯主要的结合机理。

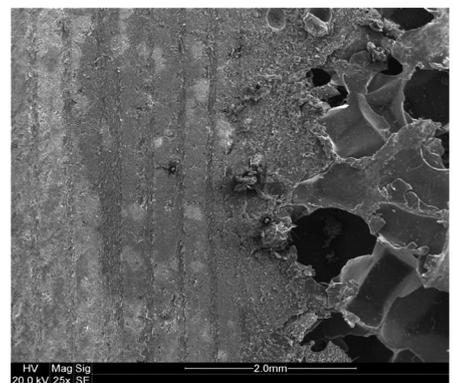


图 7 胶膜与泡沫芯胶接界面形貌

Fig. 7 Interface between adhesive film and foam core

从图 8 可以看出,胶膜的分子或分子链段与处于熔融或表面溶胀状态的泡沫芯表面接触时,分子之间

会产生相互跨越界面的扩散,界面会变成模糊的弥散状,两种分子产生相互缠绕。这时,分子间虽然只有色散力的相互作用,也可以达到较高的胶接强度。

固化后的胶膜中有时会存在少量的气孔(图9)。气孔的产生主要有两个原因:一是铺层中卷入的空气,二是固化过程中的水汽。固化工艺参数如温度、压力和加压时间等是影响气孔率的主要因素,可见对胶膜固化成型工艺参数的控制至关重要。

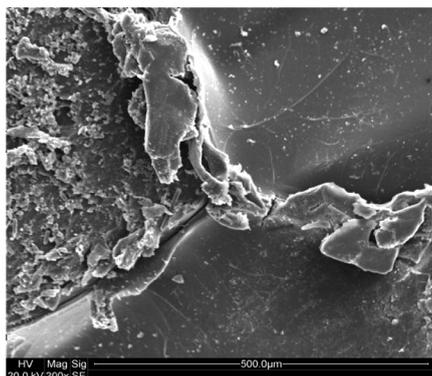


图8 胶膜与泡沫芯胶接界面形貌

Fig.8 Interface between adhesive film and foam core

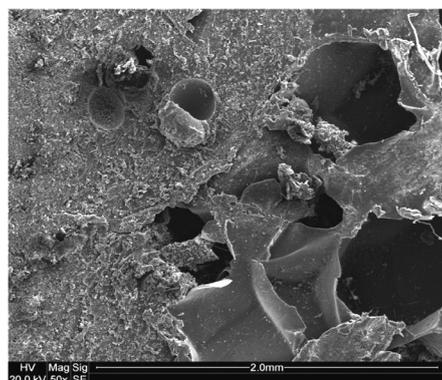


图9 胶膜与泡沫芯胶接面的气孔

Fig.9 Porosities in the interface between adhesive film and foam core

3 结论

(1)采用差示扫描量热法绘制了 FM73M 胶膜的动态 DSC 曲线,利用 $T-\beta$ 图外推法得到了胶膜的凝胶、固化和后处理温度,制定胶膜的实际固化温度为 $(125\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

(2)利用 Kissinger 和 Crane 方程计算得到了胶膜的固化反应动力学模型,此动力学模型可以用来预测胶膜的固化特性,制定胶膜 $125\pm 2^\circ\text{C}$ 的固化时间为 90 min。

(3)采用扫描电子显微镜观察了胶膜在泡沫芯材内的分布以及界面结合状况(界面润湿情况、气孔、缺陷),可以看出,胶膜对泡沫芯有较高的润湿度,大部分熔融的胶膜可以铺展填入泡沫芯的泡孔中。胶膜经高温高压下固化后即嵌定在泡沫芯中,从而与泡沫芯紧密结合起来,进一步证明了胶膜与泡沫芯的胶接机理主要为机械结合。

参考文献

- [1] 马瑛剑. 聚甲基酰亚胺泡沫塑料[J]. 化学与黏合, 2010,32(4):44-47
- [2] Seibert H. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics,2006,50(1):44-48
- [3] 曲春艳,王德志,冯浩. J-188 双马来酰亚胺基复合材料胶接用结构胶膜[J]. 材料工程增刊,2007(1):15-19
- [4] 乔海涛,邹贤武. SY2300K 胶膜性能研究[J]. 粘接, 2008,29(9):19-23
- [5] 霍海涛,莫松,孙宏杰,等. 蜂窝夹层结构粘接用聚酰亚胺胶膜的研究[J]. 宇航材料工艺,2011,41(1):51-53
- [6] 胡培,陈秀华. PMI 泡沫夹芯结构在 A380 后压力框上的应用[J]. 航空制造技术,2009,15:46-49
- [7] 胡荣祖,史启祯,张同来,等. 热分析动力学[M]. 第二版. 北京:科学出版社,2008
- [8] 曾秀妮,段跃新. 840S 环氧树脂体系固化反应特性[J]. 复合材料学报,2007,24(3):100-104

(编辑 吴坚)