



中华人民共和国国家标准

GB/T 36532—2018/ISO 12114:1997

纤维增强塑料 热固性模塑料和预浸料 固化特性测定

Fibre-reinforced plastics—Thermosetting moulding compounds and
prepregs—Determination of cure characteristics

(ISO 12114:1997, IDT)

2018-07-13 发布

2019-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 12114:1997《纤维增强塑料 热固性模塑料和预浸料 固化特性测定》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 2035—2008 塑料术语及其定义(ISO 472:1999, IDT)。

本标准做了下列编辑性修改：

——使用了不同的计量单位制,单位由 Bar 换算为 MPa,厘米换算为毫米。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国纤维增强塑料标准化技术委员会(SAC/TC 39)归口。

本标准起草单位:北京玻璃钢研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:杨节标、赵广福、杨德旭、许康、王齐崧。

纤维增强塑料 热固性模塑料和预浸料 固化特性测定

1 范围

本标准规定了纤维增强热固性模塑料和预浸料固化特性的两种测定方法。需要测量的特性参数如下：

- 放热反应产生的热量；
- 模塑料随着温度的升高而产生的热膨胀；
- 固化反应引起的收缩。

本方法适用于由热固性树脂及增强纤维组成的模塑料，主要应用于不饱和聚酯树脂模塑料。

方法1：确定热固性模塑料反应活性的一种简易方法。此方法仅用来测定模塑料基体的反应特性和稳定性，稳定性影响模塑料的储存期。

方法2：能获得模塑料在模拟成型条件下的物理特性，但需要较复杂的设备和更长的测试时间。制备的模压试件可用于更多的性能测试。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

ISO 472:1988 塑料 术语 (Plastics—Vocabulary)

ISO 8605:1989 纺织玻璃纤维增强塑料 片状模塑料 (SMC) 基础规范 [Textile glass reinforced plastics—Sheet moulding compound (SMC)—Basis for a specification]

ISO 8606:1990 塑料 预混料 团状模塑料 (BMC) 和不含增稠剂的团状模塑料 (DMC) 基础规范 [Plastics—Prepregs—Bulk moulding compound (BMC) and dough moulding compound (DMC)—Basis for a specification]

3 术语和定义

ISO 472、ISO 8605 和 ISO 8606 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

反应活性 reactivity

热固性材料在固化过程中与时间相关的温度曲线的最大斜率，单位为摄氏度每秒 (°C/s)。

3.2

固化特性 curing behaviour

热固性材料在通常成型条件下的模塑得到的特征参数，可用以下参数表示：

- 固化时间；
- 热膨胀；
- 固化反应导致的收缩；
- 净收缩 (反应收缩减去热膨胀)。

这些参数值的大小取决于实际采用的模塑条件。

3.3

基本单元 elementary unit

市场上可以正常买到的最小单位产品,其形式为卷、袋等。

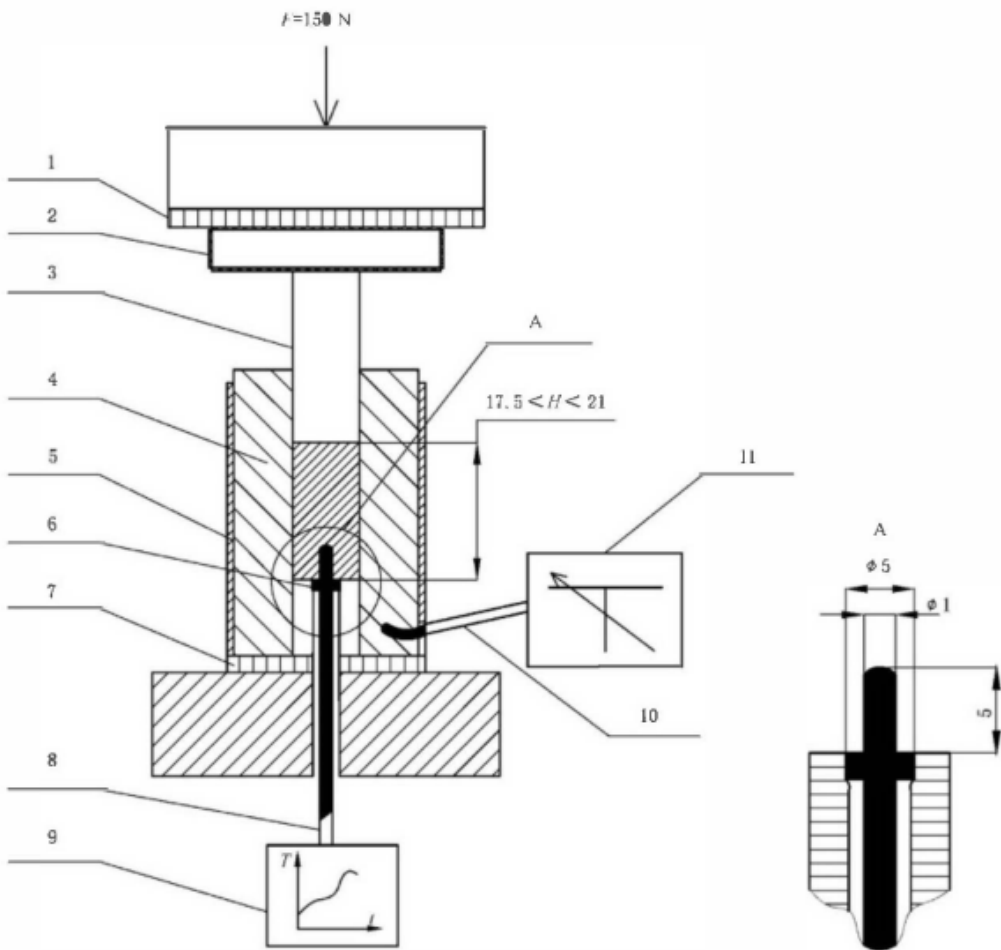
注:对于市场上的产品,基本单元的尺寸、重量或体积可能随着生产工艺的更新发生改变,但不应改变产品的性能或基本单元的性能。

4 试验装置

4.1 方法 1

4.1.1 圆柱形钢模具:内径为 20 mm,安装有加热器和温度控制系统,配备一个可加热的钢柱压头,钢柱压头外径与圆柱形钢模具相贴合,见图 1。

单位为毫米



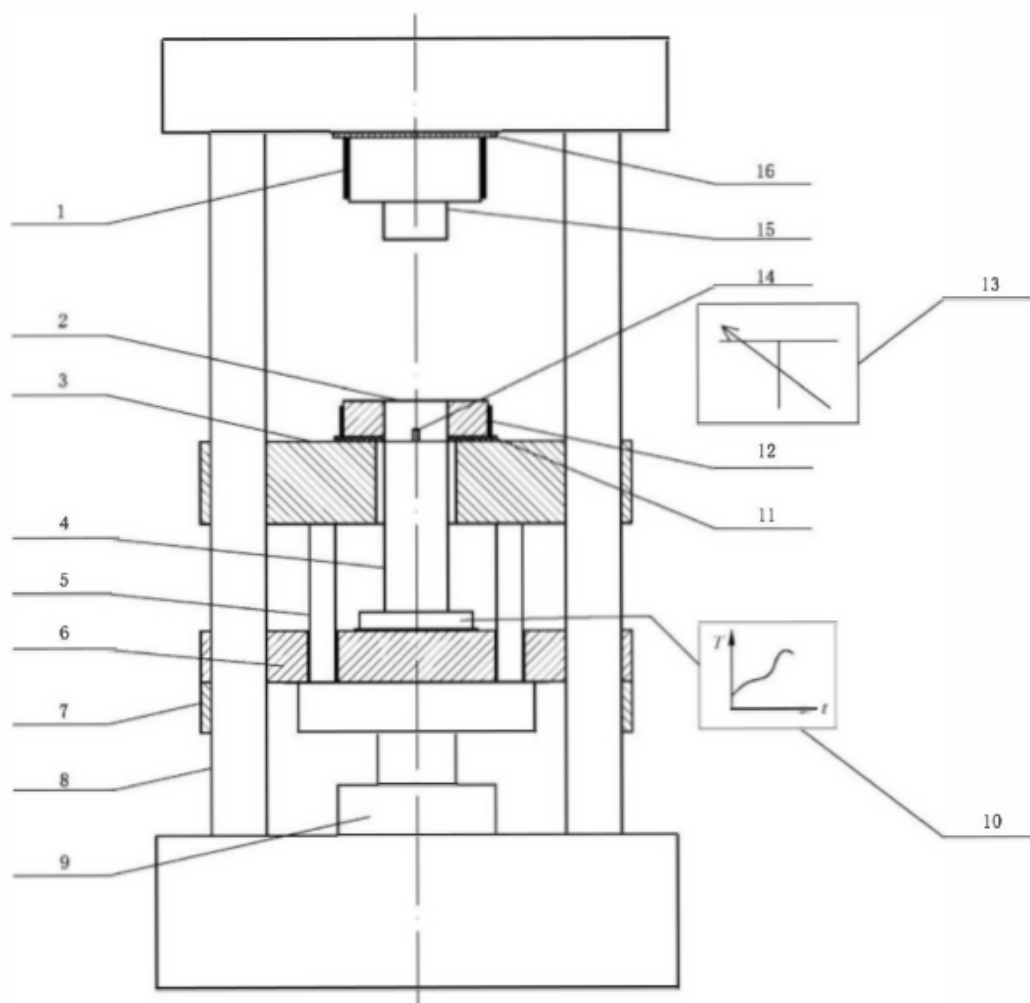
说明:

- 1——隔热层;
- 2——加热器;
- 3——热压头;
- 4——热模具;
- 5——加热器;
- 6——热电偶隔热;

- 7——隔热层;
- 8——热电偶;
- 9——温度记录系统;
- 10——热电偶;
- 11——温度控制系统。

图 1 圆柱形模具示意图

4.1.2 压力装置:能对钢柱压头施加至少 150 N 的压力,见图 2。



说明:

- | | |
|----------|----------------|
| 1——加热器; | 9——操作压力缸; |
| 2——模具空腔; | 10——热电偶温度记录系统; |
| 3——模具支撑; | 11——隔热板; |
| 4——顶出杆; | 12——加热器; |
| 5——连接杆; | 13——模具温度控制系统; |
| 6——顶出板; | 14——热电偶; |
| 7——止推点; | 15——热压头; |
| 8——导轨; | 16——隔热板。 |

图 2 压力装置示意图

4.1.3 绝缘热电偶:直径为 1 mm,放置于模具底部的中心并伸入到模具空腔内 5 mm。热电偶与被加热的钢模之间应设放置厚度大于 2 mm 的隔热材料。

4.1.4 温度记录系统:可绘制出温度与时间的曲线。

4.1.5 团状模塑料试样的准备装置,见图 3。

4.1.6 注射器:用于黏糊状试样。

4.1.7 天平,精度为 0.1 g。

4.1.8 铜丝刷:清理模具。

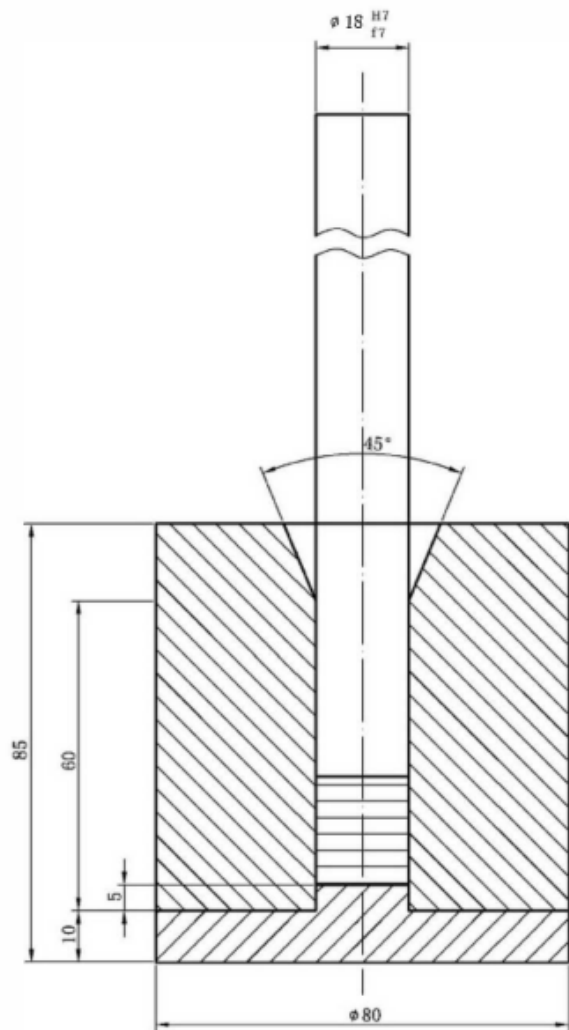


图3 试样准备装置示意图

4.2 方法2

4.2.1 压力装置:能提供 $10 \times (1 \pm 3\%) \text{ MPa}$ 的模塑压力。

4.2.2 溢式模具:可施加压力,型腔投影面积不少于 $20\,000 \text{ mm}^2$,可加热到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,加热精度为 $\pm 1\%$,见图4。在模具中心处安装压力传感器和温度传感器,压力测量一般采用压电传感器。温度传感器应当与模具进行隔热,主要测量模压试件表面的温度变化,测量精度为 $\pm 1\%$ 。压力和温度传感器均应与模具内表面平齐。在模具外部安装合适的位移传感器,测量上模具约 20 mm 的位移,测量分辨率为 0.01 mm 。

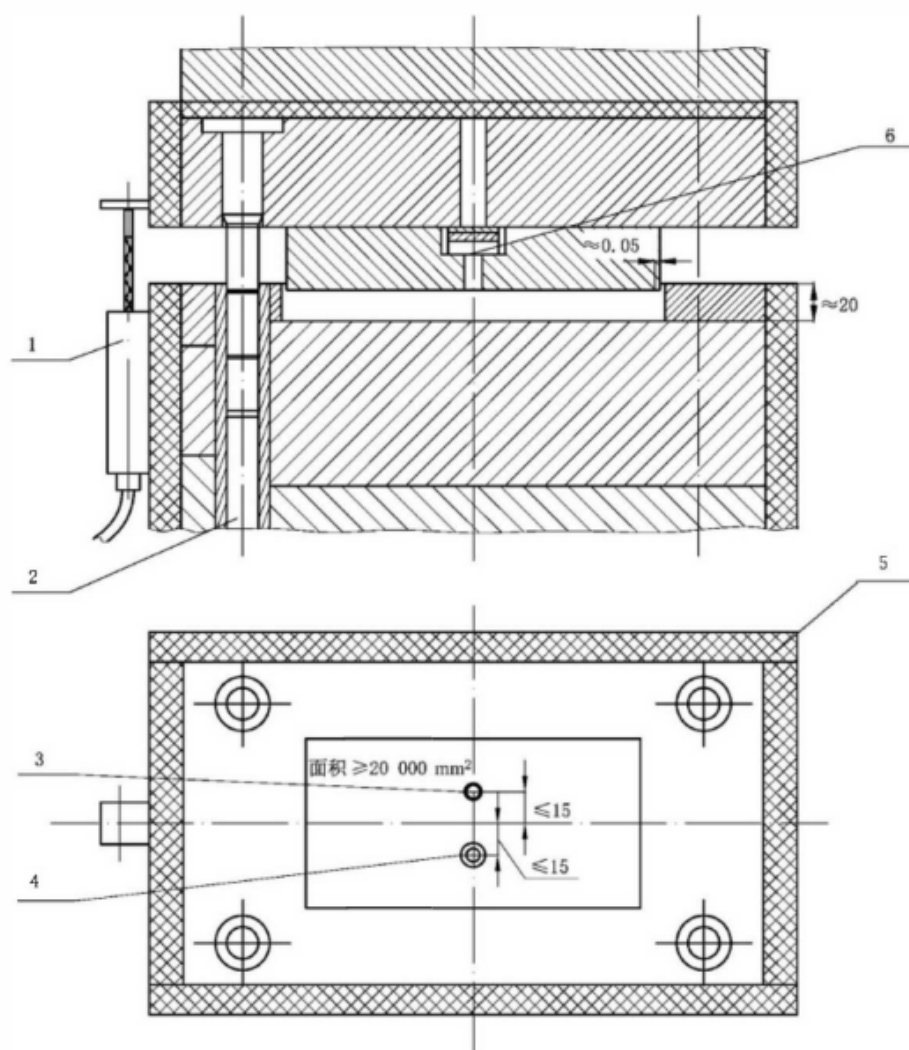
注:推荐压力传感器和温度传感器的最大间距为 30 mm ,且两传感器与模具中心线等距。

4.2.3 记录装置:与模具中的传感器相连,可以绘制以下参数随时间的变化曲线:

- 压力 $0 \text{ MPa} \sim 15 \text{ MPa}$;
- 位移 $0 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$;
- 温度 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.2.4 卡尺:测量模压试件的厚度。

单位为毫米



说明:

- 1——位移传感器;
- 2——导轨;
- 3——温度传感器;
- 4——压力传感器;
- 5——隔热层;
- 6——温度传感器。

图4 溢式模具示意图

5 取样

对于片状模塑料,在整卷宽度方向距边缘 50 mm 以上、长度方向距端头 50 mm 以上取坯样,避免边缘效应引起的增强材料含量不均匀。

对于团状模塑料,从一个基本单元的中心取坯样。取得坯样后立即放至密封袋中,以避免可挥发成分的损失或吸收周围空气的水分。

坯样应足够满足试样数量(见 7.1)的要求。

6 状态调节和测试环境

6.1 状态调节

坯样应有足够的状态调节时间,使其温度达到均衡。从坯样中取试样时,坯样的温度不应低于 18℃。

6.2 测试环境

测试环境应与状态调节环境相同。

7 试样

7.1 概述

两种方法均从状态调节好的坯样中取 3 个试样。

注:产品说明书或订购人,均可能要求增加试样数量或在基本单元、试验样品的指定位置取样。

7.2 方法 1

每个试样取 $6\,000\text{ mm}^3 \pm 500\text{ mm}^3$ 的模塑材料,试样高度为 17.5 mm~21.0 mm。如果是粘结剂和树脂,可直接通过测量体积来获得。对于其他模塑料,可通过称重以及根据模压试件的密度计算得出。

7.2.1 片状模塑料试样

在同一片状模塑料上,用一个直径为 $19\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ 的圆形冲头,每隔 100 mm 截取足够数量的圆片,撕去保护膜并叠层圆片组成试样。

7.2.2 团状模塑料试样

用 4.1.5 规定的装置来预制试样。

7.2.3 黏糊状试样

用注射器(见 4.1.6)抽取 $6\,000\text{ mm}^3 \pm 500\text{ mm}^3$ 的粘结剂或树脂。

7.3 方法 2

模压后试样厚度宜与典型模压产品的厚度相同。对于片状模塑料,模压后试样的厚度取决于叠层的数量和单层厚度;对于团状模塑料,取决于模塑料的密度。因此对于片状模塑料,不可能保证模压后试样厚度与典型模压产品的厚度总是相同。

7.3.1 片状模塑料试样

将符合数量要求的片状模塑料叠积在一起。对于矩形模具,试样宽度应与模具宽度相同;试样长度至少为模具长度减去 10 mm 或减去 10% 的模具长度,减去长度最大不超过 20 mm。

7.3.2 团状模塑料试样

在模具空腔内,使符合重量要求的材料尽可能扩散均匀。

8 步骤

8.1 方法 1

8.1.1 打开加热试验装置和记录装置。

8.1.2 加热试验装置达到要求温度值,温度允许波动范围应满足相关要求(该过程一般需要约 2 h)。

8.1.3 在此期间将钢柱压头放置于模具空腔处。试验时,模具内壁温度一般为 $140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。特殊情况下也可要求其他温度值,但有关各方应达成一致并在测试报告中说明。

8.1.4 按 7.2 准备一个试样,将经状态调节好的试样迅速放置于模具中,闭合模具,施加 150 N 或更大的力。在大多数情况下,150 N 的力能满足对模塑材料的压缩,如果被证实材料不能被充分压缩,其中若有空隙或孔洞,则应增加施加的力值,试验力值应在试验报告中给出。

8.1.5 当温度曲线达到峰值并开始下降时停止记录温度。

8.1.6 打开模具并取出模压试件。

8.1.7 清理模具空腔和钢柱压头,闭合模具,放置直至温度波动不超过 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$,以备下个试样使用。

8.2 方法 2

8.2.1 选择适合的测试环境并记录。

8.2.2 调整试验装置的相应控制系统。

8.2.3 按 7.3 准备一个试样。

8.2.4 开启记录装置,将经状态调节好的试样放置于模具空腔内并在 10 s 内闭合模具。

注:推荐采用将片状模塑料折弯以便于加载。

8.2.5 开始记录每个传感器的实时数据。

8.2.6 当所有传感器的读数均稳定后,关闭记录系统,打开模具,取出模压试件。

8.2.7 如果发现模压试件有孔隙,应减少试样铺设长度并重复试验以消除孔隙。

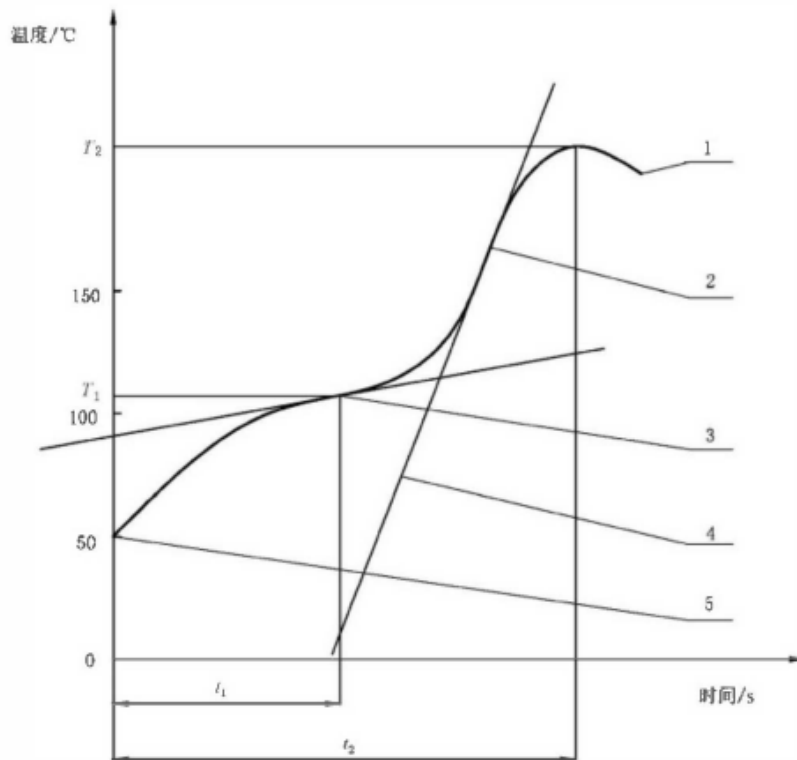
注:测试过程中允许模塑料仅进行有限流动(见 7.3.1)。该步骤是为了减少模塑过程中摩擦力的影响,摩擦力常引起模塑过程中不明的温度升高,导致排气不彻底,与一般模塑条件不同。如果采用从本步骤制成的模压试件上截取试样,进行进一步的测试应考虑上述影响。

9 试验结果

9.1 方法 1

从记录的温度与时间曲线图(见图 5)中确定以下参数:

- 反应活性。即温度曲线的第 2 个拐点的切线斜率;
- 模塑的起始时间,即测试开始(温度达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时)到模塑开始的时间,由温度曲线的第 1 个拐点对应的的时间(见图 5 中的 t_1)求得;
- 模塑反应发生温度,即温度曲线的第 1 个拐点对应的温度(见图 5 中的 T_1);
- 最高温度点对应的的时间,即测试开始到最高温度点之间的时间(见图 5 中的 t_2);
- 最高温度(见图 5 中的 T_2)。



说明:

- 1——停止记录点;
- 2——第 2 个拐点;
- 3——第 1 个拐点;
- 4——斜率,即反应活性;
- 5——测量开始温度。

图 5 典型的反应曲线图

9.2 方法 2

从记录的相关参数曲线图(见图 6)中确定以下参数:

- a) 时间轴的零点(起始点或时间为“0”的点),即压力达到 1 MPa 时的时间点。
- b) 温度曲线上的固化时间(CT),采用试样到达最高温度点(见图 6 中温度对时间的曲线上的点 1)的时间,其起始点是从时间轴的零点算起。
- c) 模塑温度,采用经过最高温度点(点 1)后,试样温度与模具温度达到相等时的温度(见图 6 中温度随时间变化曲线上的点 2)作为模塑温度。
- d) 热膨胀的起始点(DS3),即上模具到达行程最低点(见图 6 中位移随时间变化曲线上的点 3),表明在该点试样已经向侧边扩展填充模具并开始向上膨胀。记录在该点的位移和时间。

注:膨胀和压缩均是试样在厚度方向上的位移,不同于试样在平面上的膨胀和压缩。

- e) 最大膨胀点(DS4),即上模具到达位移随时间变化曲线上的最大值(见图 6 中的点 4)时的位移,在该点收缩成为优势因子,记录该点的位移和时间。
- f) 热膨胀率(液相 STE),用百分数表示,通过式(1)进行计算:

$$STE = \frac{DS4 - DS3}{DS3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

DS4——最大膨胀点;

DS3——热膨胀的起始点。

- g) 收缩的终点(DS5),即上模具在固化终点时的位移(见图6中位移对时间曲线的点5),记录位移,其反映出了模压试件的最终厚度。

- h) 反应收缩率(RS),用百分数表示,通过式(2)进行计算:

$$RS = \frac{DS4 - DS5}{DS5} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

DS4——最大膨胀点;

DS5——模塑试件的最终厚度。

- i) 净收缩率(NS),即固化反应收缩减去热膨胀。净收缩率(NS)用百分数表示,通过式(3)进行计算:

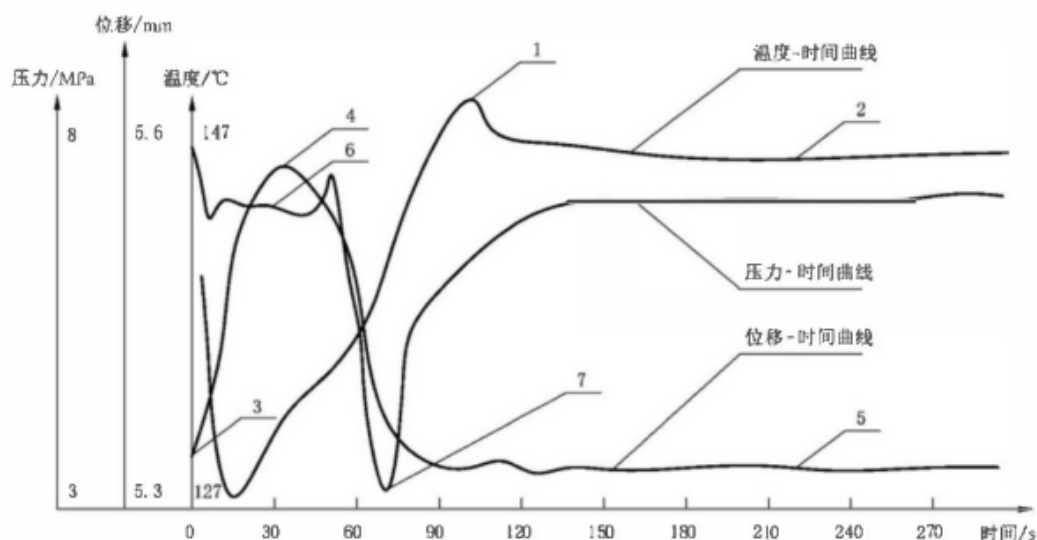
$$NS = \frac{DS3 - DS5}{DS5} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

DS3、DS5 同式(1)。

- j) 模塑压力(MP),即压力与时间曲线上,开始呈现压力保持恒定时的压力(见图6中的点6),记录该模塑压力。

- k) 从压力曲线上得到的固化时间(CP),即固化期间空腔位置的压力(见压力随时间变化曲线)到达最小值或恒定值的时间,压力值的降低是由于收缩反应的作用(见图6中压力对时间曲线上的点7)。



说明:

- | | |
|------------|-------------|
| 1——最高温度点; | 5——收缩终点; |
| 2——模型温度; | 6——模塑压力; |
| 3——热膨胀起始点; | 7——空腔压力最低点。 |
| 4——最大膨胀点; | |

图6 方法2中涉及的典型曲线组图

10 测量精度

由于未有实验室间比对试验数据,本标准的测量精度未知,一旦获得实验室间比对试验数据,将在后续修订版本中给出测量精度。

11 测试报告

测试报告中应至少包含以下内容:

- a) 对测试模塑料完整描述。
 - b) 对制样的步骤和试样的预处理进行完整描述。
 - c) 记录测试环境。
 - d) 给出每种方法中下述参数的平均值和标准偏差:
 - 1) 方法 1 中:
 - 反应活性,℃/s;
 - 模塑反应的起始时间,s;
 - 模塑反应的发生温度,℃;
 - 到达最高温度的时间,s;
 - 最高温度值,℃。
 - 2) 方法 2 中:
 - 在模塑温度下的模压试件厚度,mm;
 - 模塑压力,MPa;
 - 模塑温度,℃;
 - 由温度曲线得出的固化时间,s;
 - 由压力曲线得出的固化时间,s;
 - 热膨胀率,%;
 - 反应收缩率,%;
 - 净收缩率,%。
 - e) 可能影响结果的任何情况,未在本标准中指出的操作细节。
-