

E - 44环氧树脂体系流变特性研究

尹昌平 肖加余 曾竟成 李建伟 刘 钧

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 以 GA327改性芳胺为固化剂,对应用于 RTM工艺的 E - 44环氧树脂体系的流变特性进行了研究。在黏度实验和 DSC热分析实验的基础上,依据双阿累尼乌斯方程建立了与实验数据较为吻合的流变模型。结果表明: E - 44/GA327体系在 60 ~ 85 °C 内黏度低于 800 mPa·s,且低黏度保持时间大于 20 min,在 75 ~ 85 °C 内黏度低于 300 mPa·s的时间可达 10 min。所得到的模型可揭示树脂在不同工艺条件下的黏度变化规律,定量预报树脂的低黏度平台工艺窗口,为该树脂 RTM工艺窗口的确定以及 RTM工艺参数优化提供科学依据。

关键词 复合材料,树脂传递模塑,环氧树脂,流变模型

Rheological Behavior of E - 44 Resin System

Yin Changping Xiao Jiayu Zeng Jingcheng Li Jianwei Liu Jun

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract By using GA327 as curing agent, the rheological behavior of E - 44 resin system for resin transfer molding was studied with DSC analysis and viscosity experiments. A rheological model based on the dual-Arrhenius equation which was in good agreement with the results of experiments was established and used to simulate the rheological behavior of E - 44 resin system. The results show that viscosity of the resin system is under 800 mPa·s at the temperature range from 60 °C to 85 °C, and the low viscosity maintaining time is more than 20 min. Furthermore, the viscosity is under 300 mPa·s at the temperature range from 75 °C to 85 °C, and the low viscosity maintaining time is more than 10 min. The processing window of E - 44 resin system can be well determined based on the developed model. The rheological model is important for processing window forecast and processing parameter optimization.

Key words Composites, RTM, Epoxy resin, Rheological model

0 引言

RTM工艺是目前液体复合材料成型工艺中发展得比较迅速的一种先进复合材料成型工艺^[1],并广泛应用于航空航天、汽车以及民用建筑各个领域^[2]。RTM的成功应用要以专用低黏度树脂体系为基础,特别是树脂的化学流变行为应具有工艺所要求的低黏度平台特性,即树脂体系在注入模腔时应有一个保持一定时间的低黏度(不大于 800 mPa·s)平台以保证树脂充模过程的顺利进行和纤维/树脂的彻底浸润^[3~4]。通过建立树脂的化学流变模型,即建立黏度同温度、时间或者转化率之间的函数关系,就可以

方便地预报任意温度、时间或转化率下的黏度,准确地确定特定条件下的树脂低黏度平台,从而保证 RTM实施中树脂工艺参数的优化和最终的产品质量^[5]。

为了将 E - 44环氧树脂应用于 RTM工艺制备复合材料,就需要研究树脂体系的流变特性,也就是固化特性和黏度特性,这是合理选择和优化工艺参数的必要数据及理论基础^[6]。本文以 GA327改性芳胺为固化剂,系统地研究应用于 RTM工艺的 E - 44环氧树脂体系的流变特性,并建立其黏度模型,为准确预报工艺参数和保证产品质量提供必要的科学依据。

收稿日期: 2008 - 04 - 07;修回日期: 2008 - 05 - 22

作者简介:尹昌平,1980年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料研究。E - mail: ychangping@nudt.edu.cn

1 实验

1.1 材料及仪器

E-44环氧树脂为岳阳石油化工总厂环氧树脂厂生产,固化剂为江苏宜兴江南药用化工厂的GA-327改性芳胺。采用德国耐驰NETZSCH STA 449C型DSC分析仪、上海地学仪器研究所的SNB-2数字旋转黏度计以及可控温的油浴设备对树脂的反应特性、动态黏度和恒温黏度进行实验研究。

1.2 实验内容

(1)采用DSC以5 °C/min的升温速率扫描试样,确定树脂固化反应的起始、峰值以及终止温度;

(2)采用旋转黏度计测量树脂体系在升温状态下的黏度变化;

(3)根据树脂体系的DSC和动态黏度分析,选取4个温度点测量恒温状态下的黏度。

2 结果及讨论

2.1 DSC分析

GA327固化剂加入的比例为树脂质量的30%,E-44/GA327体系DSC曲线如图1所示,可以看出,树脂体系在5 °C/min的升温速率下,固化反应的起始、峰值以及终止温度分别为96、164及243 °C,是一种较典型高温固化环氧树脂体系,且固化反应放热较大(396 J/g)。

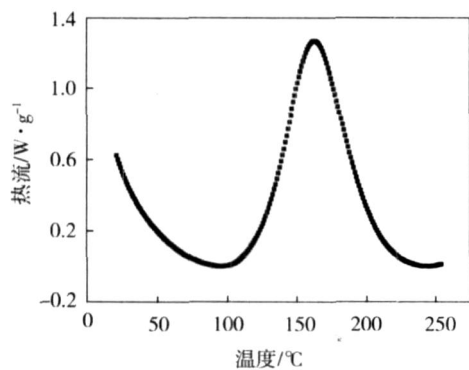


图1 E-44/GA327体系DSC曲线

Fig 1 DSC curve of E-44/GA327 resin system

考虑到DSC测试所取的试样量(不到10 mg)与实际工艺的树脂量不同,因此综合DSC结果和树脂集中放热的影响,初步确定树脂的工艺温度应在100 °C以下才能满足RTM工艺注射时间的要求。

2.2 动态黏度特性

树脂体系的动态黏度实验曲线见图2。树脂体系的黏度曲线呈U型曲线:开始阶段,温度升高,树脂分子活动性增大,黏度下降;随着交联的进行,树脂体系逐步形成交联网络结构,树脂黏度迅速上升,最

后形成固态结构。可以看出,E-44/GA327体系在55~105 °C,黏度保持在800 mPa·s以下。通过动态黏度实验并结合DSC分析,在55~100 °C确定等温黏度实验温度点。

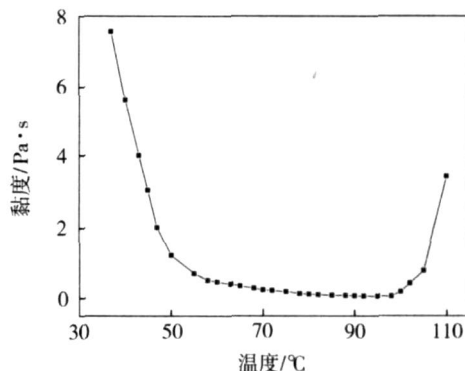


图2 E-44/GA327体系动态黏度曲线

Fig 2 Curve of viscosity-temperature of E-44/GA327

2.3 等温黏度特性

选择60、70、80、90 °C四个温度点做恒温黏度的测量,测量结果如图3所示。

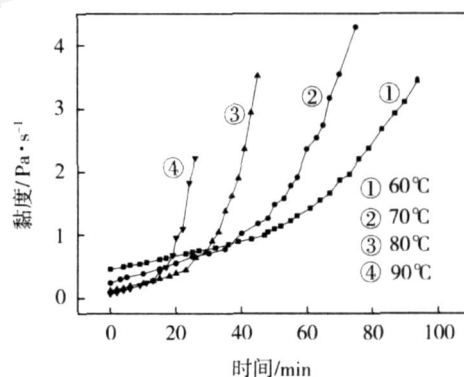


图3 E-44/GA327体系等温黏度曲线

Fig 3 Curves of viscosity-time of E-44/GA327

由图3可以看出,树脂的黏度变化是温度和时间函数的函数。相对较高温度而言,在较低温度下黏度随时间的增加变化趋势比较平缓。

2.4 化学流变模型

热固性树脂的黏度受温度和固化度变化的综合影响。温度的升高有利于树脂分子链的运动,导致黏度降低;固化度的提高使分子链运动受到阻碍,导致黏度升高。这二者的综合影响可以由如下的方程表达^[7-8]:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = \exp(nt) \quad (1)$$

式中, $\eta(t)$ 为 t 时刻的黏度; η_0 是树脂固化度为零时刻的树脂黏度; n 为模型参数。 η_0 和 n 均符合阿累尼乌斯关系:

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

式(2)和式(3)中的 k_i ($i=1\sim 4$)称为热固性树脂的化学流变模型参数。

为了确定初始黏度 η_0 的模型参数 k_1, k_2 , 并预测出所有温度下的初始黏度 η_0 , 可将(2)式作以下变换:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (4)$$

通过实验数据作 $\ln \eta_0 - 1/T$ 直线, 如图 4 所示。

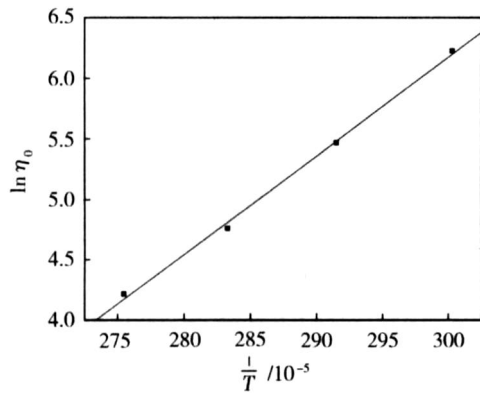


图 4 E-44/GA327 体系初始黏度模型参数计算

Fig 4 Model parameters calculation of initial viscosity of E-44/GA327

由图 4 可以看出, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系非常好, 这说明实验值与其符合得比较理想, 由 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 曲线进行线性分析可得:

$$\ln \eta_0 = -18291 + 8154.8/T \quad (5)$$

由式(5)可以得到 E-44/GA327 树脂体系初始黏度模型参数 k_1, k_2 值, 从而树脂初始黏度模型方程为:

$$\eta_0 = 1.139 \times 10^{-8} \exp(8154.8/T) \quad (6)$$

为了求解 k_3, k_4 , 将 $(t)/\eta_0$ 定义为修正黏度, 将图 3 的等温黏度曲线中的黏度除以零时黏度, 并对时间作图, 结果见图 5。

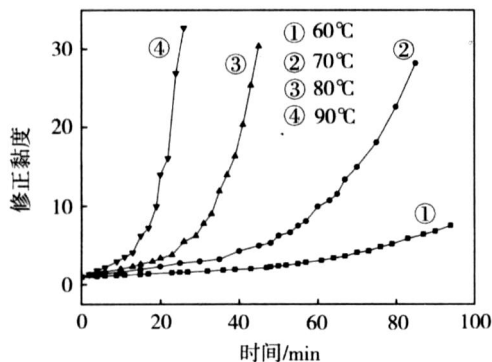


图 5 E-44/GA327 等温修正黏度曲线

Fig 5 Amendatory viscosity-time curves of E-44/GA327

对图 5 的修正黏度曲线采用模型方程 [式(1)] 进行非线性最小方差拟合, 利用软件 MATLAB 求出宇航材料工艺 2008 年第 5 期

每个等温温度下的模型参数 n , 拟合参数的结果见表 1, 拟合曲线见图 6。

表 1 黏度模型拟合参数

温度 /	n
60	0.02037
70	0.03533
80	0.07684
90	0.13467

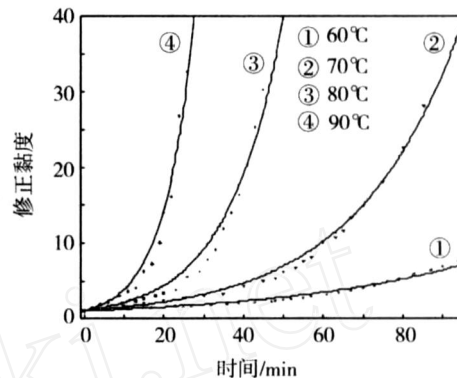


图 6 E-44/GA327 体系黏度模型参数的拟合曲线

Fig 6 Modeling curves of E-44/GA327

从图 6 可以看出, 修正黏度模型可以较好地模拟不同温度下的 E-44/GA327 树脂体系的等温黏度曲线。

为了求得式(3)中的 k_3, k_4 的值, 将 $\ln n$ 对温度 $1/T$ 作图, 结果如图 7 所示。

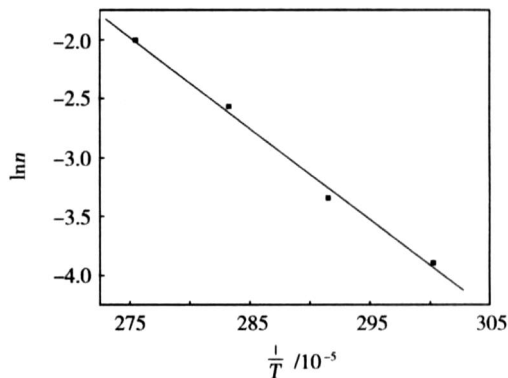


图 7 E-44/GA327 体系黏度模型参数的计算

Fig 7 Calculation on model parameters of E-44/GA327

可以看出, $\ln n$ 和 $1/T$ 的线性关系比较好, 说明了修正黏度模型的有效性。将表 1 中的数据通过线性拟合, 计算出参数 k_3 和 k_4 的结果如下:

$$\ln n = 19.228 - 7712.5/T \quad (7)$$

综合式(1)和式(7), E-44/GA327 树脂体系等温黏度模型为:

$$\frac{t}{\eta_0} = \exp[\exp(19.228 - 7712.5/T) t] \quad (8)$$

为验证黏度模型的有效性, 作不同温度下的模型

曲线,并与实验值比较,其结果如图 8所示。

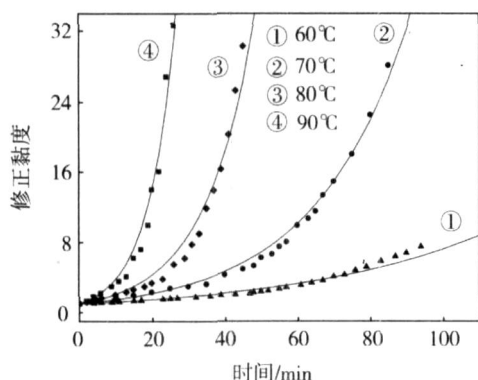


图 8 E - 44/GA327体系黏度模型曲线与实验值对比

Fig 8 Comparison of viscosity model and experiment values

由图 8可以看出模型曲线与实际实验值吻合较好,这说明基于双阿累尼乌斯方程建立的黏度模型可以用来预测 E - 44/GA327体系工艺温度窗口内的化学流变行为。将(6)式和(8)式相结合,便可得到 E - 44/GA327树脂体系黏度计算数学模型,结果如下:

$$\eta(t) = 1.139 \times 10^{-8} \exp(8154.8/T) \exp[\exp(19.228 - 7712.5/T) t] \quad (9)$$

2.5 低黏度工艺窗口预报

由树脂的化学流变模型,可预测不同温度下的树脂黏度特性,如图 9所示。根据 RTM 工艺对树脂体系的黏度要求,确定低黏度平台的黏度要求分别为 800、500、300 mPa·s,则 E - 44/GA327体系的低黏度平台时间可由黏度模型较为准确地进行预报,预报结果列于表 2。从表 2中选出黏度小于 800 mPa·s,低黏度保持时间大于 20 min 的温度为 60、65、70、75、80、85,因此, E - 44/GA327体系在 60~85 可以满足 RTM 工艺的基本要求,在 75~85 黏度低于 300 mPa·s 的时间可达 10 min 以上,可满足那些纤维体积分数高且结构尺寸较大的复合材料构件的 RTM 工艺成型需要。

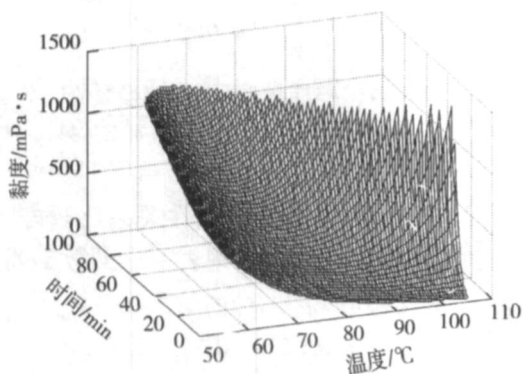


图 9 E - 44/GA327体系工艺窗口预报

Fig 9 Processing window prediction of E - 44/GA327

表 2 E - 44/GA327体系 RTM 工艺窗口预报

Tab 2 Prediction of processing window for E - 44/GA327

黏度 /mPa·s	温度 /							
	55	60	65	70	75	80	85	90
800	9	25	31	31	29	26	22	18
500	-	3	13	19	20	19	17	15
300	-	-	-	6	11	12	12	11

3 结论

(1) E - 44/GA327体系的流变特性可用双阿累尼乌斯方程进行描述,所建立的树脂化学流变模型与实验结果具有良好的一致性。通过该模型可以较好地预测树脂体系的黏度特性,为合理制定 RTM 工艺参数提供必要的科学依据。

(2) E - 44/GA327体系黏度特性研究表明,树脂体系在 60~85 内可以满足 RTM 工艺的基本要求,在 75~85 内黏度低于 300 mPa·s 的时间可达 10 min 以上,因此 E - 44/GA327体系最适宜的注射温度为 75~85。

参考文献

- 1 Scott W B, Craig R H. Resin transfer molding: A decade of technology advance. *Sampe Journal*, 1998; (6): 3~23
- 2 Rudd C D, Long A C, Kendall K N, et al. *Liquid molding technologies*. London: Woodhead Publishing Ltd, 1997
- 3 Kerdall K. Characterization of RTM process. *Composite Manufacturing*, 1992; 3(4): 235~277
- 4 Karkanis P I, Partridge I K. Modeling the cure of a commercial epoxy resin for application in resin transfer molding. *Polymer International*, 1996; 41(2): 183~192
- 5 李小刚,李宏运,胡宏军等. RTM用双马来酰亚胺树脂流变特性研究. *材料工程*, 2003; (6): 11~14
- 6 郭战胜,杜善义,张博明等. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和流变特性. *复合材料学报*, 2004; (4): 25~27
- 7 Roller M B. Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing b-staged epoxy resin. *Polymer Engineering and Science*, 1975; 15: 406~416
- 8 Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of the thermoset an overview. *Polymer Engineering and Science*, 1996; 36(5): 593~608

(编辑 李洪泉)