

含硅芳炔树脂的化学流变特性

邓鹏¹ 石松² 周燕¹ 黄发荣¹ 杜磊¹

(1 华东理工大学,特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 含硅芳炔树脂的流变特性对于其 RTM 成型工艺有重要参考价值,采用 DSC 热分析及黏度测量表征了含硅芳炔树脂的固化特性和黏度与温度的关系,发现含硅芳炔树脂为典型的牛顿流体,且在 100~130℃ 范围内具有较低黏度,维持时间长。根据其黏度—温度—时间关系建立了双阿伦尼乌斯黏度模型,模型分析与实验结果取得较好的一致性,可为 RTM 成型工艺窗口的预测提供支撑。

关键词 含硅芳炔树脂,化学流变特性,RTM 成型,高性能树脂

Rheological Character of a Silicon-Containing Arylacetylene Resin

Deng Peng¹ Shi Song² Zhou Yan¹ Huang Farong¹ Du Lei¹

(1 Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Rheological behavior of a silicon-containing arylacetylene resin (PSA) is very important for RTM molding. The curing properties and relationship between viscosity of the resin and time were studied with DSC analysis and viscometer measurements respectively. The results shows that PSA resin is a typical Newton fluid and has a low viscosity platform from 100℃ to 130℃. A Dual-Arrhenius viscosity model has been established to describe the relationship among viscosity, temperature and time. The estimated viscosity values of the established model are in good agreement with the experimental ones. This equation of the model can be used as a guide for the RTM molding of PSA.

Key words Silicon-containing arylacetylene resin, Rheological character, RTM molding, High performance resin

0 引言

RTM 成型技术的基本要求是树脂黏度低且有相对稳定黏度保持期,即树脂在相当一段时间内能保持低黏度(0.2~0.8 Pa·s),以保证树脂在模腔中顺利流动,并有效地浸润纤维。因此,研究热固性树脂的流变特性对其复合材料 RTM 成型工艺非常重要^[1-3]。

华东理工大学开发的含硅芳炔树脂^[4-6]是一种引入硅元素的芳基多炔树脂,主链由苯基、乙炔基和硅烷基组成,其特殊的组成和分子结构使它集有机物特性与无机物功能于一身,赋有优异的耐热性能、高温陶瓷化性能等。本文就含硅芳炔树脂的化学流变特性展开研究。

1 实验

1.1 原料

含硅芳炔树脂 PSA,自制,其分子量 \bar{M}_n 为 1 886, \bar{M}_w 为 3 117, \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 1.65。

1.2 仪器

日本 NETZSCH STA 409 PC/PG 差示扫描量热仪测定树脂 DSC 曲线。分析条件:样品 4 mg 左右,气氛为氮气,流量 15 mL/min,温度范围:25~350℃,升温速率:10℃/min。

同济大学机械厂生产的 NDJ-79 型旋转式黏度计测定树脂黏度。测定条件:转速 750 r/min,剪切速率 350 s⁻¹,测量范围为 1~10⁵ mPa·s,测量误差为 5%。

德国 HAAKE 公司 Rheo Stress RS600 型旋转流变仪测试树脂的动态黏度和剪切应力/剪切速率曲线。动态

黏度的测试条件:温度范围 25 ~ 250℃,升温速率为 2℃/min,剪切速率为 10/s。剪切应力/剪切速率曲线的测试条件:0 ~ 15 min 内剪切速率从 0 升至 200/s。

2 结果与讨论

2.1 含硅芳炔树脂的热行为

PSA 树脂的 DSC 分析结果如图 1 所示。可见,升温过程中出现了一个强的放热峰,且在 175℃ 左右出现放热现象;放热峰的起始、峰顶及终止温度分别为 222、240 和 255℃,放热量为 350.3 J/g,说明固化反应较快。此外在 80 ~ 90℃ 出现一个明显的宽小吸热峰,这由树脂熔融所致。DSC 分析结果说明 PSA 树脂的 RTM 成型需在 100 ~ 170℃ 进行。

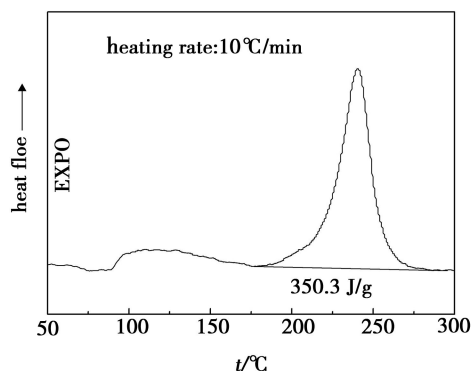


图 1 PSA 树脂的动态 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of PSA resin

2.2 含硅芳炔树脂的流变特性

2.2.1 含硅芳炔树脂的流变分析

大多数热固性树脂体系在凝胶点前可近似为牛顿流体,体系的黏度对剪切速率不敏感,即剪切速率对树脂体系的流变性能几乎没有影响^[7]。图 2 为 PSA 树脂的剪切应力/剪切速率曲线。

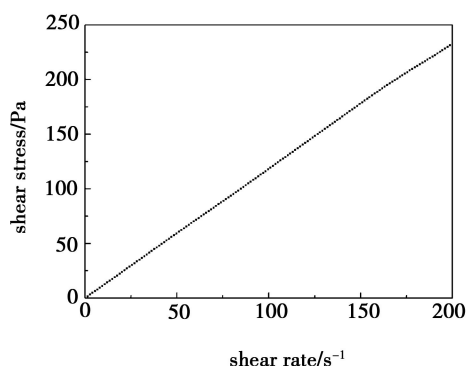


图 2 PSA 树脂的剪切应力/剪切速率曲线(110℃)

Fig. 2 Shear stress vs shear rate curve of PSA resin at 110℃

从图 2 可以看出,PSA 树脂的剪切应力与剪切速率成线性关系,为典型的牛顿流体。因此,对 PSA 树脂化学流变特性的研究主要集中在黏度随温度和时间变化上。

PSA 树脂的黏度—温度曲线如图 3 所示,在低于宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 4 期

100℃ 时黏度随温度升高急剧下降,此时树脂开始融化;温度升至 100℃ 以上,树脂开始进入一个低黏度平台,且平台较宽(120℃ 左右),在此阶段树脂处于稳定期;当温度超过 190℃ 时,树脂黏度上升,树脂开始反应,此时反应放出的热又加速了反应,使得树脂在 210℃ 以上迅速发生凝胶化反应,黏度急剧上升。可见 RTM 成型时,树脂的注射温度不宜超过 190℃,与 DSC 测试结果相近。

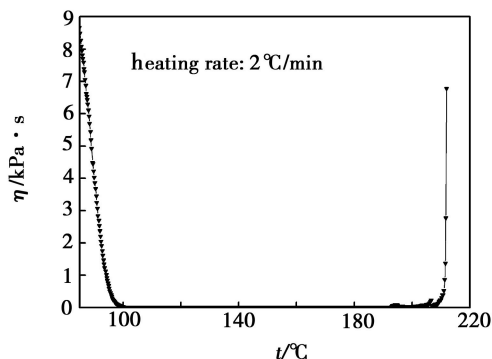


图 3 PSA 树脂的动态黏度曲线

Fig. 3 Viscosity vs time curve of PSA resin

在不同温度下 PSA 树脂黏度随时间变化如图 4 所示,可知,PSA 树脂在各个温度下恒温黏度曲线均有一比较平稳的低黏度保持期,且黏度值随温度升高而降低,而保持期缩短;在较低温度下,黏度随时间变化较缓慢,而在较高温度下变化较显著。说明温度高时,尤其当温度高于 130℃ 时,树脂聚合反应速度明显提高。

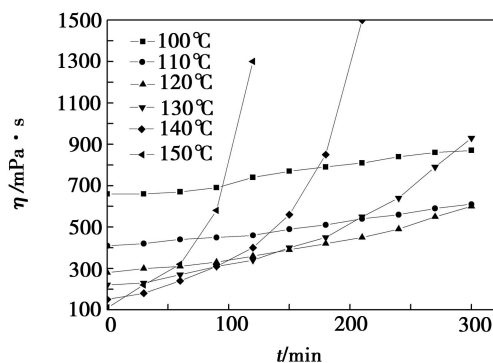


图 4 PSA 树脂恒温黏度曲线

Fig. 4 Isothermal viscosity vs time curves of PSA resin

2.2.2 含硅芳炔树脂流变方程^[8-12]

热固性树脂体系的黏度受温度和反应程度等因素的影响。温度的升高,一方面导致树脂黏度降低;另一方面聚合反应使树脂分子量提高,树脂黏度升高,且黏度亦随时间而变化。目前描述热固性树脂体系流变行为或黏度变化规律有较多的模型,包括经验模型、凝胶点模型以及基于自由体积的模型等。最常用的经验模型是双阿伦尼乌斯(Dual Arrhenius)模型,其方程表示如下:

$\ln\eta(T, t) = \ln\eta_\infty + E_\eta/RT + k_\infty t \exp(E_k/RT)$ (1)
 式中, η_∞ 表示树脂在固化度为零、温度无限高的理想状态下的黏度, E_η 为流动活化能, E_k 为反应活化能, k_∞ 为指前因子, R 为理想气体常数, T 为温度, t 为时间。这些参数对于确定的树脂体系应是一个常数, 与温度和时间无关。为方便数据处理, 假设:

$$\ln A = \ln\eta_\infty + E_\eta/RT \quad (2)$$

$$\ln B = \ln k_\infty + E_k/RT \quad (3)$$

则式(1)可简化为:

$$\ln\eta(T, t) = \ln A + Bt \quad (4)$$

由式(4)可知, 在恒定温度下黏度的自然对数与时间 t 成线性关系, 将 PSA 树脂恒温黏度对时间作图, 线性拟合, 可得到参数 $\ln A$ 和 B 。不同温度下线性拟合结果如图 4 和表 1 所示, 可见黏度的对数与时间具有很好的线性关系, 相关系数均在 0.99 以上。

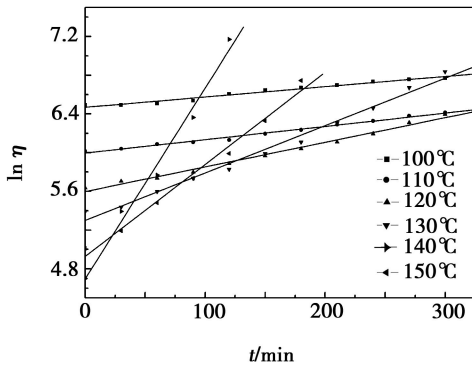


图 5 PSA 树脂的恒温黏度对数与时间的关系

Fig.5 $\ln\eta$ vs time curves of PSA resin at different temperatures

表 1 PSA 树脂的双阿伦尼乌斯模型拟合参数

Tab.1 Parameters of the Dual Arrhenius model of PSA resin

$t/^\circ\text{C}$	relative coefficient	$\ln A$	$B/10^{-3}$
100	0.991	6.469	1.06
110	0.995	5.996	1.37
120	0.995	5.599	2.54
130	0.994	5.299	4.90
140	0.994	4.928	9.51
150	0.993	4.697	17.9

$\ln A$ 和 $\ln B$ 分别和 $1/T$ 通过线性拟合可计算出 $\ln\eta_\infty$ 、 $\ln k_\infty$ 、 E_η 、 E_k , 其值分别为 -8.6、17.1、46.8、77.4 kJ/mol。这样可得出含硅芳炔树脂的流变模型方程:

$$\ln\eta(T, t) = -8.6 + 5590/T + t \exp(17.7 - 9250/T) \quad (5)$$

在不同温度下按以上方程作 η 与 t 图, 如图 6 所示。与实验测得数据点相比较, 模型曲线与实验结果有较好的吻合。

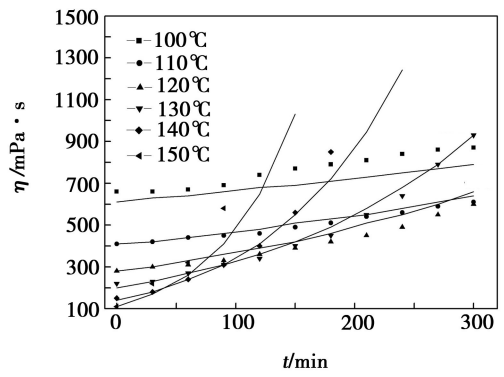


图 6 模型黏度曲线与实验值比较

Fig.6 Comparison between theoretically calculated viscosity on dual-Arrhenius equation and experimental viscosity

2.3 含硅芳炔树脂工艺窗口预测

由 PSA 树脂流变模型方程可以预测不同温度下的黏度, 如图 7 所示。不同温度下树脂有不同的变化曲线, 按照变化曲线可选择不同加工工艺参数。根据 PSA 树脂黏度特性及其 RTM 工艺需求设定两个黏度节点: 800 和 500 mPa·s, 预测的工艺窗口即低黏度平台时间列于表 2。

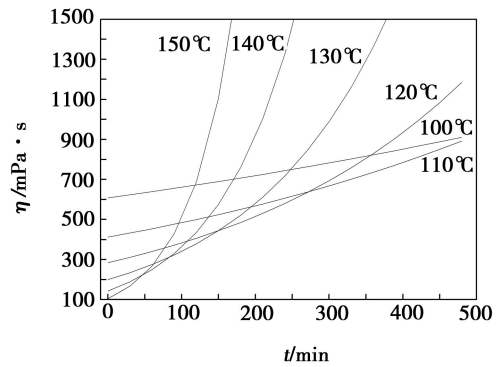


图 7 PSA 树脂的恒温黏度预测曲线

Fig.7 Viscosity prediction curves of PSA resin

表 2 由 PSA 树脂黏度模型方程预测的工艺窗口

Tab.2 Prediction of processing time of PSA resin by viscosity model

η /mPa·s	processing time of resin/min					
	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
800	323	412	347	260	185	130
500	—	120	190	172	135	100

在不同温度下, PSA 黏度在 800 mPa·s 以下的维持时间均超过 130 min, 但在 500 mPa·s 以下的黏度维持时间超过 100 min, 比较短。在 130 ~ 150°C 内 PSA 树脂的黏度随时间变化比较大, 时间短; 而在 100 ~ 130°C PSA 树脂黏度维持时间均较长, 有利于 RTM 成型工艺。综上所述, PSA 树脂比较适宜的 RTM 成型温度为 100 ~ 130°C。

(下转第 31 页)