

JF-45 环氧树脂/氰酸酯共聚物流变特性

欧秋仁¹ 嵇培军¹ 周勇¹ 赵亮¹ 曹辉²

(1 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

(2 中国航天科工集团科技工程中心,北京 100074)

文 摘 研究了 JF-45 环氧树脂/氰酸酯共聚物的流变特性,并根据双阿累尼乌斯方程建立了 JF-45 环氧树脂/氰酸酯共聚物的化学流变模型,并对共聚物的黏度进行了预测。结果表明:在 80~160℃,共聚树脂体系的相对黏度特性符合双阿累尼乌斯黏度方程;在低于 160℃时反应迟缓,初始黏度较高;随着温度升高,树脂黏度降低,随时间延长黏度增加,在 170℃附近黏度急剧上升;由 DSC 曲线和流变模型确定了共聚树脂体系的固化工艺。

关键词 流变,双阿累尼乌斯方程,共聚物

Rheological Behavior of JF-45 Epoxy/Cyanate Copolymer

Ou Qiuren¹ Ji Peijun¹ Zhou Yong¹ Zhao Liang¹ Cao Hui²

(1 Research Institute of Aerospace Special Materials and Technology, Beijing 100074)

(2 The Center of Technology and Science, CASIC, Beijing 100074)

Abstract Rheological behavior of JF-45 epoxy/cyanate copolymer was studied. A rheological model based on Dual-Arrhenius equation was established with experimental data and used to simulate and forecast the rheological behavior of this copolymer. The results indicate that the established rheological model for relative viscosity is in good agreement with Dual-Arrhenius equation at temperature range from 80℃ to 160℃. The initial viscosity is higher below 160℃ due to the low reactive rate of the copolymer. The initial viscosity of the copolymer is decreased with the increase of temperature. The viscosity is increased rapidly at temperature more than 170℃. The curing process is also established based on DSC curves and Dual-Arrhenius equation.

Key words Rheological, Dual-Arrhenius equation, Copolymer

0 引言

国内外学者对树脂流变特性进行了广泛的研究^[1~4],建立了如经验模型、概率模型及凝胶模型等预测树脂黏度的数学模型^[5~6]。对聚物流变性能的研究主要集中在以下两方面:其一是通过树脂的动态黏度特性建立黏度—温度关系的数学表达式,求解表达式中涉及的动力学参数;另一方面是通过树脂的等温黏度特性建立黏度—温度—时间数学表达式,并求解表达式中各个参数,最后得到能预测树脂体系在不同温度和不同时间条件下的黏度值,为复合材料成型工艺条件的选择提供指导。氰酸酯树脂是近年来快速发展起来的一种新型热固性树脂,具有良好的介电性能和力学性能、低的吸湿率和高耐热性,可广泛用于航空、航天、电子等领域,但氰酸酯单体容易结晶、固化反

应温度高、转化率低、脆性大,因此通常需用其他热固性树脂、热塑性树脂、橡胶以及双键化合物对其进行共混或共聚改性以提高其综合性能,满足航空航天产品对材料耐热性、耐湿热性及电磁性能发展需求^[7~13]。本文在对 JF-45 环氧树脂/氰酸酯树脂共聚体系动态黏度特性和等温黏度特性分析的基础上,建立了树脂黏度—温度—时间的流变学模型,结合 DSC 曲线制定了共聚物树脂体系的固化工艺。

1 实验

1.1 原材料

JF-45 酚醛型环氧树脂,无锡树脂厂;双酚 A 型氰酸酯,江都市吴桥树脂厂;催化剂,自制。

1.2 共聚树脂的制备

将一定量的双酚 A 型氰酸酯与催化剂加入三口

收稿日期:2009-09-20

作者简介:欧秋仁,1983 年出生,硕士,主要从事复合材料工艺和高性能树脂的研究。E-mail:qiurenou@126.com

烧瓶中,于 120~125℃预聚 2 h,加入一定比例的 JF-45 酚醛型环氧树脂,在 110~115℃温度下反应 1 h,制得共聚树脂。

1.3 仪器及测试方法

黏度测试和 DSC 测试分别采用美国 BrookField DV-II黏度计和瑞士梅特勒-托利多公司 DSC822e 测试仪。

动态黏度测试:按黏度计加热装置程序设定升温曲线,升温速率为 2℃/min,到达测试温度点后保温 2 min 读数,测试温度范围:40~180℃,每 10℃为一测温点。

等温黏度测试:测取 110、115、120、125 和 130℃黏度随时间的变化。

DSC 测试:在氮气气氛下,分别测取升温速率为 5℃/min、10℃/min 和 15℃/min 的 DSC 曲线。

2 结果与分析

2.1 动态黏度特性曲线分析

图 1 为共聚物的动态黏度特性曲线。由图 1 可知:在加热过程中,树脂体系的黏度先随着温度的升高迅速下降,经历一个平台期(80~160℃)后迅速上升。这是由于在加热初期,温度升高使聚合物分子链段柔性增加,宏观上表现为随温度的升高黏度迅速下降;当温度升高至 80℃时,链段运动达到最大程度,而化学交联反应尚未开始,对应于动态黏度特性曲线上的平台期;随着温度的进一步升高,当温度大于 160℃时,化学交联开始形成交联网络,限制和降低了链段的运动,树脂体系黏度开始增大。

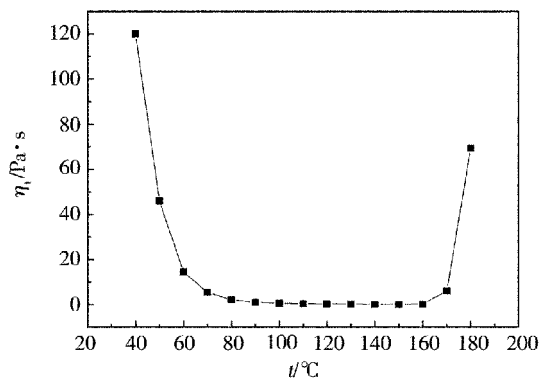


图 1 共聚物的动态黏度特性曲线

Fig. 1 Dynamic viscosity behavior of copolymer

2.2 等温黏度特性

实测不同温度下等温黏度与时间的关系如图 2 所示,可以看出,树脂黏度随时间的增加逐步提高;随温度的升高反应速率逐步提高,黏度变化的拐点出现时间明显缩短。

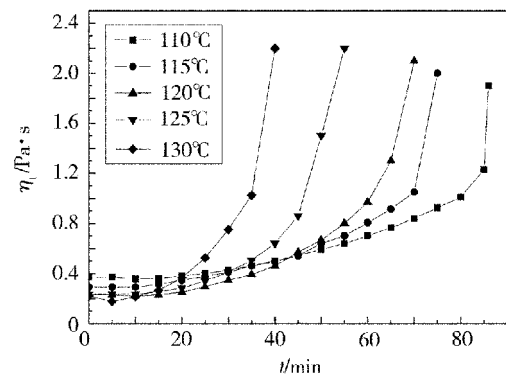


图 2 共聚物的等温黏度特性曲线

Fig. 2 Isothermal viscosity behavior of copolymer

2.3 等温化学流变模型的建立

将一定温度下树脂在 t 时刻的黏度 η_t 与初始黏度 η_0 的比值定义为树脂的相对黏度^[1],采用双阿累尼乌斯方程建立树脂的等温化学流变模型,具体表达式如下:

$$\eta_t/\eta_0 = a \exp(nt) \quad (1)$$

式中: a 和 n 为模型参数; t 为保温时间。树脂在 0 时刻的黏度 η_0 、 a 和 n 符合阿累尼乌斯方程,即:

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

$$a = k_3 \exp(k_4/T) \quad (3)$$

$$n = k_5 \exp(k_6/T) \quad (4)$$

式(2)~(4)中: $k_1 \sim k_6$ 为等温化学流变模型参数。

2.4 等温化学流变模型参数的求解

2.4.1 模型参数 η_0 的确定

为了求解(2)式中模型参数 k_1 和 k_2 ,并预测不同温度下的初始黏度,对两边取自然对数可得:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (5)$$

$\ln \eta_0 - 1/T$ 关系如图 3 所示,实验值与理论曲线吻合较好,根据拟合曲线可得初始黏度方程为:

$$\ln \eta_0 = -7.90822 + 5281.19746/T \quad (6)$$

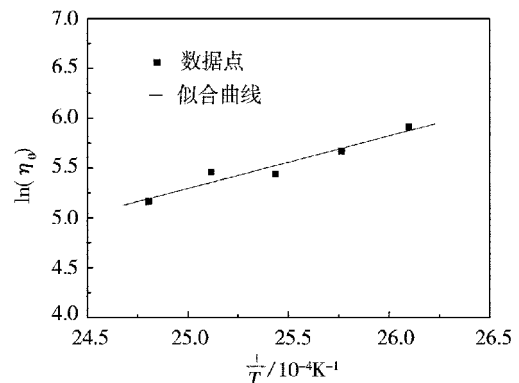


图 3 共聚树脂体系的 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系曲线

Fig. 3 $\ln \eta_0 - 1/T$ relation curve of copolymer

2.4.2 模型参数 a 和 n 的确定

将图 2 中不同温度下的 η_t 除以各自 η_0 可得相对黏度与时间的关系,共聚树脂体系的相对黏度(η_t/η_0)与

时间的关系如图 4 所示。对图 4 的共聚树脂体系相对黏度曲线采用公式(1)进行非线性最小方差分析,求出每个等温模型对应的 a 和 n 值,不同温度对应的 a 和 n 值见表 1。

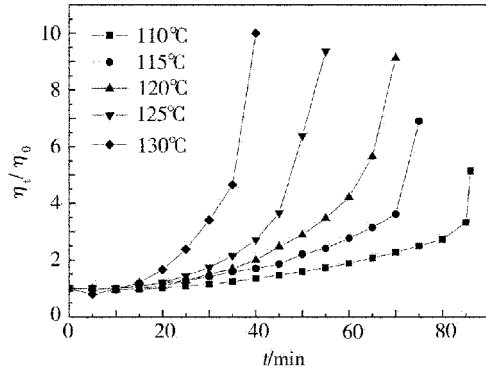


图 4 共聚树脂体系的相对黏度特性曲线
Fig. 4 Relative viscosity of copolymer

表 1 不同温度对应的模型参数 a 和 n 值

Tab. 1 Parameter of viscosity model

温度/°C	a	n
110	0.57241	0.02168
115	0.46348	0.03260
120	0.30060	0.04690
125	0.21057	0.06814
130	0.14533	0.10642

通过对 $\ln a \sim 1/T$ 和 $\ln n \sim 1/T$ 进行线性分析,计算出参数 k_3, k_4, k_5 和 k_6 ,从而求得 a 和 n 的表达式,结果如下:

$$\ln a = -28.92742 + 10896.28656/T \quad (7)$$

$$\ln n = 27.74657 - 12103.05396/T \quad (8)$$

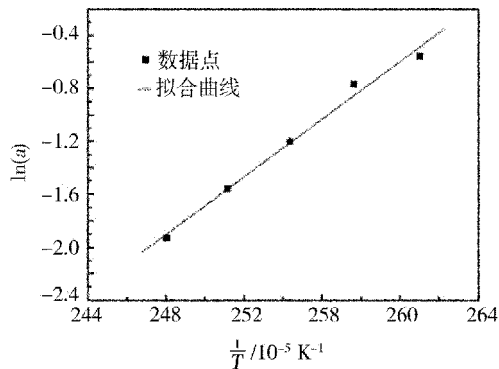


图 5 共聚树脂体系 $\ln a - 1/T$ 关系曲线
Fig. 5 $\ln a - 1/T$ relation curve of copolymer

将式(6)~(8)代入(1)式可得到共聚物黏度计算数学模型如下:

$$\eta_t = 1.01 \times 10^{-16} \exp[16177.48402/T +$$

$$1.12 \times 10^{12} \exp(-12103.05396/T)] \quad (9)$$

为确定该关系式的有效性,将实验数据曲线与方程曲线进行比较,如图 7 所示,模型曲线与实验值具有较好的吻合性。

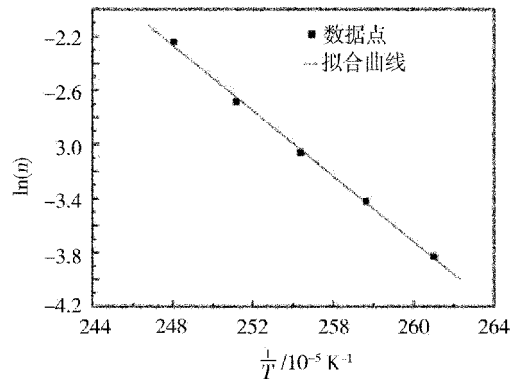


图 6 共聚树脂体系 $\ln n - 1/T$ 关系曲线
Fig. 6 $\ln n - 1/T$ relation curve of copolymer

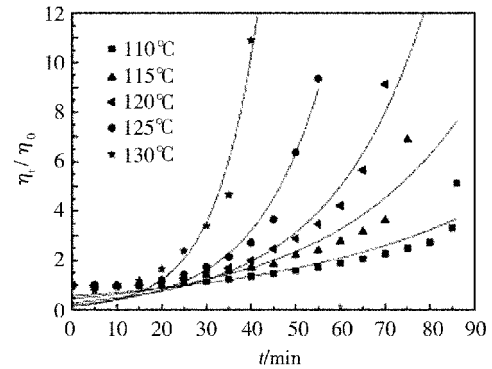


图 7 共聚树脂的相对黏度模型曲线(细实线)与实验值(离散点)对比
Fig. 7 Curves of relative viscosity of copolymer model and experiment values

2.5 共聚物树脂体系固化工艺的确定

共聚物的 DSC 曲线如图 8 所示,可知共聚物固化反应过程中存在两个放热峰。第一个峰较小,由氰酸酯与环氧树脂共聚时放热所致;第二个峰为氰酸酯自聚反应形成三嗪环的固化放热峰。将三种升温速率下的起始固化温度(T_i)、峰顶固化温度(T_p)和终止固化温度(T_f)分别对升温速率作图(图 9),用外推法可求出升温速率为零时的 T_i, T_p, T_f 分别为 185、231、284°C。结合树脂的等温黏度曲线可初步确定树脂的固化工艺如下:125°C/40 min 加压(0.3 MPa) + 185°C/2 h + 200°C/2 h + 235°C/2 h。对于力学性能要求较高的制件,可考虑在更高的温度下进行后处理,以提高固化度。

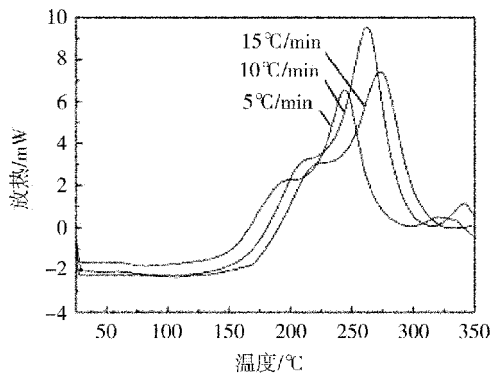


图8 共聚物在不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of copolymer with heating rate

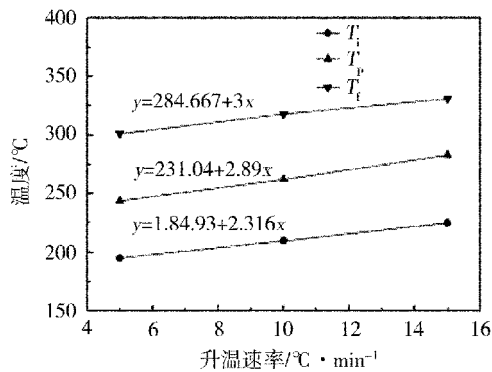


图9 T_i 、 T_p 、 T_f 与升温速率关系曲线
Fig.9 Correlation of T_i , T_p and T_f with heating rate

3 结论

(1)在 80~160°C, JF-45 环氧树脂/氰酸酯共聚物的相对黏度特性符合双阿罗尼乌斯黏度方程, 该模型较好地表征了该树脂的流变特性, 为成型工艺条件的预测提供了理论依据。

(2)环氧树脂/氰酸酯共聚树脂体系在温度低于 160°C 时反应非常迟缓, 初始黏度非常高; 随着温度升高, 树脂黏度降低, 在 80~160°C 之间有一个低黏度平台区; 当温度超过 160°C, 交联反应加剧, 黏度急剧上升。

(3)综合考虑 JF-45 环氧树脂/氰酸酯共聚树脂体系的等温黏度特性和 DSC 曲线, 树脂的固化工艺确定如下: 125°C/40 min 加压(0.3 MPa) + 185°C/2 h + 200°C/2 h + 235°C/2 h。

参考文献

- 1 尹昌平, 肖加余, 曾竟成等. E-41 环氧树脂体系流变特性研究. 宇航材料工艺, 2008; 38(5): 67~70
- 2 崔郁, 李晔, 唐邦铭. 5284 树脂流变特性研究. 南京大学学报(自然科学), 2009; 45(2): 292~296
- 3 耿东兵, 曾黎明, 黎义等. 双马来酰亚胺树脂流变特性研究. 润滑与密封, 2007; 32(1): 149~151
- 4 Mijoric J, Lee C H. A composite of chemirhological models for thermo-set cure. J Appl. Polymer. Sci., 1989; 38: 2155
- 5 Ferry J D. Viscoelastic properties of polymer. In: 3rd New York Wiley, 1980
- 6 Perry M. Resin transfer moulding of epoxy/graphite composite. In: Proc. 24th SAMPE Tech. Conf., 1992
- 7 嵇培军, 杨明, 白树成等. 环氧树脂/双马树脂/氰酸酯共聚物复合材料性能研究. 见: 第十五届全国复合材料学术会议论文集, 2008; 234~236
- 8 赵渠森. 先进复合材料手册. 北京: 机械工业出版社, 2003
- 9 赵磊, 孟季茹, 梁国正等. 改性氰酸酯树脂的研究进展. 玻璃钢/复合材料, 2005; (5): 38~42
- 10 王志强, 王婧婧, 刘艳明等. 氰酸酯改性及复合材料性能. 见: 第十三届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 航空工业出版社, 2004; 477~482
- 11 尹剑波, 秦华宇, 梁国正等. 共聚改性氰酸酯树脂. 工程塑料应用, 1999; 27(7): 5~7
- 12 秦华宇, 吕玲, 梁国正等. 改性氰酸酯树脂基复合材料的研究. 玻璃钢/复合材料, 2000; (1): 36~37
- 13 Gutowski T G. Advanced composites manufacturing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997; 393~457

(编辑 李洪泉)