

文章编号: 1001- 2486(2008) 06- 0029- 05

POSS 改性 AFG-90 环氧树脂体系流变特性*

邱求元^{1,2}, 肖加余², 江大志², 邢素丽²

(1. 陆军航空兵学院, 北京 101123; 2. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:对新型有机-无机杂化纳米材料多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)改性 AFG-90 环氧树脂体系前后的粘度变化进行研究,并根据双 Arrhenius 方程建立了与试验数据较为符合的化学流变模型,同时以此模型对改性树脂体系 RIM 工艺性能进行评估。

关键词: POSS; 改性; RIM; 化学流变

中图分类号: TQ323 文献标识码: A

Rheological Behavior of AFG-90 Epoxy Resin System Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)

QIU Qiu-yuan^{1,2}, XIAO Jia-yu², JIANG Da-zhi², XING Su-li²

(1. Army Aviation Institute, Beijing 101123, China;

2. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Chemorheological of AFG-90 epoxy resin modified with new organic-inorganic hybrid nanomaterials POSS was studied in this paper. A rheological model based on dual-Arrhenius equation was established and used to simulate chemorheological behavior of this resin system. The estimated viscosity of the model was in good agreement with that of the experiment in the initialization reaction stage. The processing window of the resin system can be well determined based on the rheological model.

Key words: POSS; modification; RIM; chemorheology

多面体低聚硅倍半氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS)是一种新近发展起来的新型纳米级化学原材料,在有机-无机杂化纳米复合材料的研究与开发中占有重要地位^[1]。将 POSS 引入聚合物分子链段可以显著提高其耐热性能及热力学性能和阻燃性能、耐原子氧能力,降低吸水率,改善纤维增强复合材料的界面性能等^[2]。而要将 POSS 改性环氧树脂成功应用于实际工程中还必须考察 POSS 的加入对原体系工艺性能的影响。为此,本文对 TSP-POSS 改性 AFG-90 环氧树脂体系前后的粘度变化进行研究,并对改性体系的流变特性进行数值分析,以期获得改性体系的流变模型,进而对改性体系的树脂传递模塑技术(Resin Transfer Molding, RIM)工艺性能进行评估。

1 实验过程

1.1 主要原材料

AFG-90 环氧树脂为红棕色液体,上海树脂合成研究所生产;甲基四氢苯酚(MeTHPA),型号 JHY910,淡黄色液体,嘉兴市精化化工有限公司生产;七苯基三硅烷醇 POSS(TSP-POSS)为白色粉末状固体,美国 Hybrid Plastics 公司生产;三乙胺(TEA),天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 AFG-90 环氧树脂的改性

采用超声分散技术将 TSP-POSS 完全分散于 AFG-90 环氧树脂之中,然后将混合物在 110℃ 下预反应 15h。

* 收稿日期: 2008- 09- 25

基金项目: 国家部委基金资助项目

作者简介: 邱求元(1982-),男,助教,硕士。

1.3 分析测试

称取一定量的改性树脂,置于恒温槽中加热到所需的温度并保持恒定,按照一定的比例加入固化 MeTHPA 及促进剂 TEA,采用上海地学仪器研究所生产的 SNB2 型数字旋转粘度计测定树脂体系的化学粘度。采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C 型综合热分析仪对树脂体系的固化过程进行了非等温 DSC 监测,测试前,用光谱纯铂对差示扫描量热仪进行能量和温度校正,所有测试均在氩气中进行,氩气流量为 110ml/min,升温速率 2K/min。

2 结果与讨论

2.1 TSP-POSS 的加入对 AFG-90/MeTHPA 体系室温粘度的影响

TSP-POSS 作为纳米级的有机-无机杂化改性材料在改进 AFG-90 环氧树脂性能方面的作用类似于活性填料,而活性填料对树脂体系化学粘度的影响有时是不可忽略的。

2.1.1 TSP-POSS 的加入对 AFG-90 树脂室温粘度的影响

从图 1 可以看出,随着 TSP-POSS 用量的增加,改性后 AFG-90 树脂的粘度迅速增加。产生这种现象的原因可能有两种:(1) 纳米粉末 TSP-POSS 加入环氧树脂之后以颗粒形式悬浮于环氧树脂之中,TSP-POSS 颗粒的存在阻滞了环氧树脂分子的运动;(2) TSP-POSS 与 AFG-90 树脂发生化学反应或者通过氢键等次键作用力粘附于树脂分子之上,使树脂的重均分子量增加,树脂分子运动速度降低,且随着 TSP-POSS 用量的增加,参与化学反应与溶解的 TSP-POSS 分子数趋于饱和,未参与化学反应 TSP-POSS 分散程度降低,这两种效应就越明显^[3]。

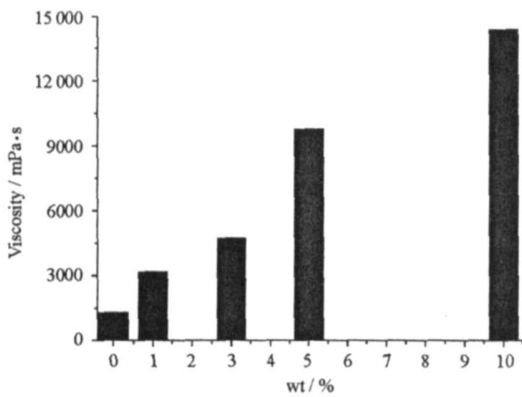


图 1 不同 TSP-POSS 加入量的改性 AFG-90 树脂室温粘度

Fig. 1 The viscosity of modified AFG-90 resin with different TSP-POSS dosages at room temperature

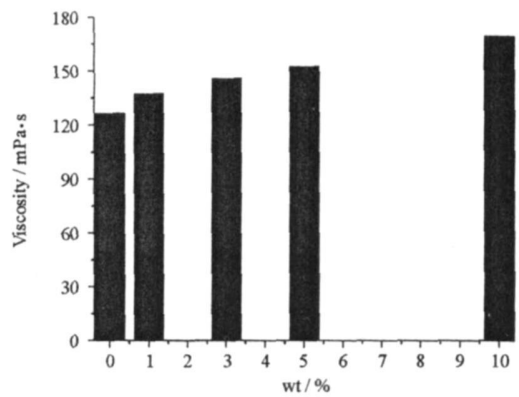


图 2 不同 TSP-POSS 加入量的 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系室温粘度

Fig. 2 The viscosity of AFG-90/MeTHPA/TEA systems with different TSP-POSS dosages at room temperature

2.1.2 TSP-POSS 的加入对 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系室温粘度的影响

与对 AFG-90 树脂的影响不同,TSP-POSS 的加入对 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系的粘度影响甚微,即使 TSP-POSS 用量达到 10wt%,与 TSP-POSS 用量为 0wt% 时相比,体系粘度只增加了 48.1mPa·s,见图 2。这是由于与纯 AFG-90 树脂相比,体系加入了大量的液体酸酐固化剂 MeTHPA,而 MeTHPA 的室温粘度极低(为 43.6mPa·s),故 MeTHPA 的加入使得体系的粘度大大降低,“遮蔽”了 TSP-POSS 的加入及 TSP-POSS 分散程度对体系粘度影响。

2.1.3 TSP-POSS 的加入对 AFG-90/MeTHPA 体系室温粘一时特性的影响

从图 3 中可以看出在室温等温固化初始阶段,从 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系与 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系中可以发现两者的等温粘度曲线几乎平行,且前者的粘度略高于后者。说明在室温条件下 TSP-POSS 与 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系中分子反应困难^[3],TSP-POSS 的加入只对 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系的初始粘度有影响,而对其反应初始阶段的粘度变化影响甚微。

2.2 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系化学流变学研究

一般而言,热固性树脂的化学粘度是剪切速率、压力、温度、时间、转化率、填料性质的函数,其中化

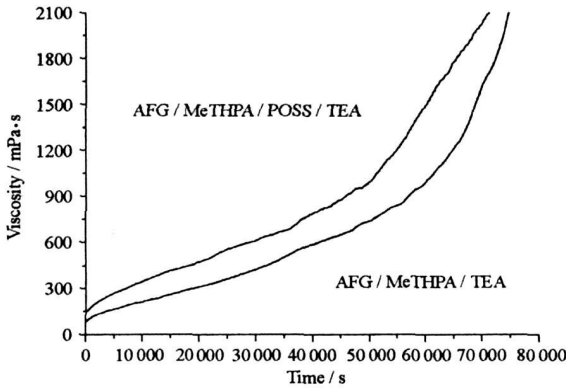


图3 TSP-POSS 对 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系室温粘一时曲线的影响

Fig. 3 The viscosity-time curves of AFG-90/MeTHPA/TEA system with TSP-POSS and that without TSP-POSS at room temperature

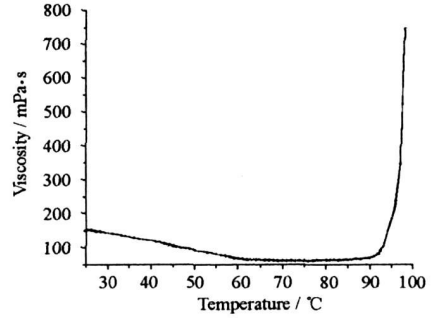


图4 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的动态粘度特性

Fig. 4 Dynamic viscosity property of AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA system

学反应对化学粘度的影响是大多数 RIM 工艺研究的重点。由于反应程度与温度、时间和填料性质密切相关,且通过 2.1 节分析可知,在温度不高的情况下, TSP-POSS 的加入只对 AFG-90/MeTHPA/TEA 体系的初始粘度有影响,而对反应初始阶段的粘度变化影响甚微,因此下文主要研究温度和时间对 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系化学粘度的影响。

2.2.1 动态粘度特性

AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的升温化学粘度曲线呈 U 型曲线。在固化历程初期,温度升高,树脂分子活动性增大,粘度下降,且温度越高,温度造成的粘度降低得越多。当固化反应开始时,固化反应导致的粘度增加常常被温度升高(温度历程以及固化反应放热)导致的粘度降低完全抵消了。随着交联的进行,树脂体系逐步形成三维体型结构,树脂固化反应引起的粘度变化起主导作用,这时树脂体系迅速上升。从图 4 可以看出, AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系从 25°C~90°C,化学粘度保持在 200mPa·s 以下,超过 90°C 体系粘度迅速上升。从图 5 可以看出, AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系反应放热曲线比较平缓。

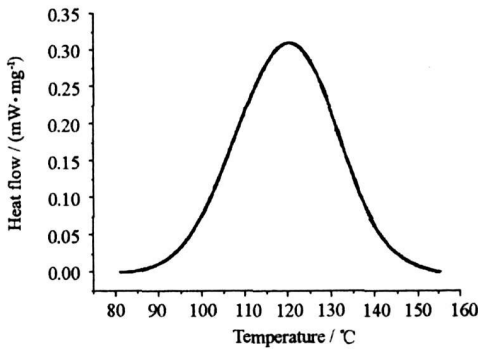


图5 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA system

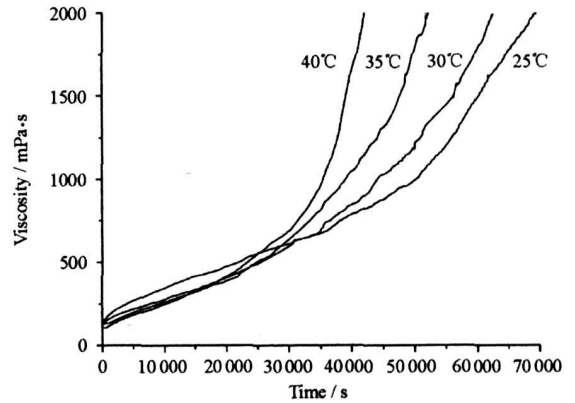


图6 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系等温粘度特性

Fig. 6 Isothermal viscosity properties of AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA systems

2.2.2 等温粘度特性

通过动态粘度实验及 DSC 曲线分析,依据 RIM 工艺对树脂粘度要求,在 25°C~40°C 内确定等温粘度实验温度点。选取 25°C、30°C、35°C、40°C 为等温粘度实验温度点。图 6 为 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系实测等温粘度曲线。从图 6 可以看出, AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的粘度随着时间的增加逐渐上升,并且随着等温温度的提高,上升的斜率越来越大,即反应速率越高。

2.2.3 化学流变模型的建立

对固化过程中热固性树脂的粘度变化,一些研究者提出了很多数学模型,如经验模型^[4]、概率模型^[5]及凝胶模型^[6]等。其中经验模型由于简单方便已被很多研究者采用^[7-9]。对于经验表达式,也出现了各种数学模型,本文采用 Roller 半经验模型进行 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系化学流变学的模拟。

(1) Roller 半经验模型^[10-11]

热固性树脂体系的粘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,导致粘度降低;固化度的提高使分子链运动受到阻碍,导致粘度升高。这两者的综合影响如下式表达:

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(kt) \quad (1)$$

式中, $\eta(t)$ 为树脂在 t 时刻的粘度; η_0 为树脂的模型初始粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), 为温度的函数; k 为模型参数 (s^{-1})。模型初始粘度 η_0 和模型参数 k 遵守 Arrhenius 定律, 即

$$\eta_0 = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$k = k_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, η_{∞} 表示 $T \rightarrow \infty$ 时的计算粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), ΔE_{η} 表示粘度的 Arrhenius 活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), k_{∞} 表示 η_{∞} 的模拟量 (s^{-1}), ΔE_k 为 ΔE_{η} 的动力学模拟量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度 (K), R 为普适气体常数。

(2) AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系等温化学流变模型参数的计算

1) 各温度下模型初始粘度 η_0 和模型参数 k 的计算

在等温条件下模型初始粘度 η_0 和模型参数 k 为常数, 则将式(1)两边取对数得

$$\ln \eta(t) = \ln \eta_0 + kt \quad (4)$$

根据式(4)对 η_t 函数关系进行最小二乘拟合, 得到各温度下树脂的模型初始粘度 η_0 和模型参数 k 值见表 1。

2) 模型初始粘度 η_0 的确定

根据式(2)作 $\ln \eta_0 - 1/T$ 曲线(见图 7), 求得模型初始粘度 η_0 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) 与温度 T (K) 关系为

$$\ln \eta_0 = 4134.2513/T - 8.4055 \quad (5)$$

3) 模型参数 k 的确定

表 1 各温度下模型初始粘度 η_0 和模型参数 k 值

Tab. 1 The value of the parameters for the rheological model

(the initial viscosity η_0 and k) at different isothermal cure temperatures

温度/°C	模型初始粘度 $\eta_0/\text{mPa}\cdot\text{s}$	模型参数 k/s^{-1}
25	239.38	3.0153e-5
30	182.79	3.8026e-5
35	149.29	5.0395e-5
40	122.51	6.2918e-5

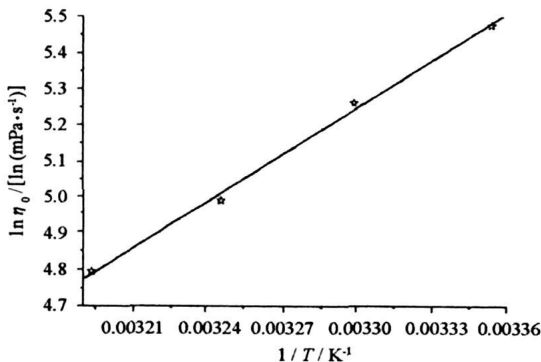


图 7 $\ln \eta_0 - 1/T$ 曲线图

Fig. 7 Curve of $\ln \eta_0$ and $1/T$

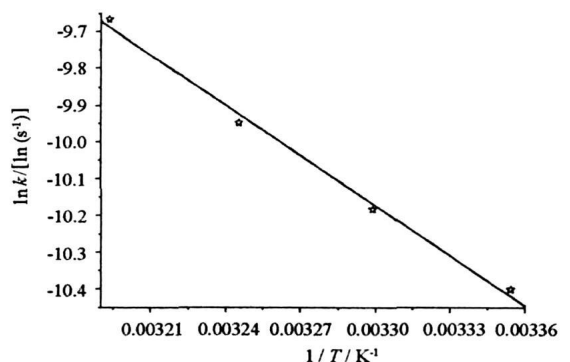


图 8 $\ln k - 1/T$ 曲线图

Fig. 8 Curve of $\ln k$ and $1/T$

根据式(3)作 $\ln k - 1/T$ 曲线(见图 8)求得 k (s^{-1}) 与温度 T (K) 关系为

$$\ln k = -4646.1517/T + 5.1670 \quad (6)$$

4) AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系等温化学流变模型

将式(5)和式(6)代入式(1)得 AFG-90/ MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系等温化学流变模型(单位 η : mPa·s; T : K; t : s)

$$\eta = 2.2364 \times 10^{-4} \times \exp(4134.2513/T) \times \exp[175.3933 \times \exp(-4646.1517/T) \times t] \quad (7)$$

为确定该关系式的有效性,将实验数据与拟合曲线进行比较,其结果见图9。从图中可以清晰地看出,在低粘度区粘度模型的拟合值与试验值吻合较好,完全可以用粘度模型预测较短恒温时间内树脂体系的实际粘度值。

2.2.4 树脂体系 RTM 工艺窗口预测

根据式(7)对 AFG-90/ MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系在 $T(20^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}) \times t(0, 70\ 000)$ 区域内的粘度进行预测,预测结果见图10。从图中可以看出在40min内体系粘度值高于200mPa·s的温度区间为(20℃, 30℃),而在60min内体系粘度值低于800mPa·s的温度区间为(20℃, 40℃)。因此可以确定 AFG-90/ MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的 RTM 注射温度为20℃~30℃。如考虑所加工零件较大,注射时间较长时,20℃~40℃也是 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系较好的 RTM 注射温度。

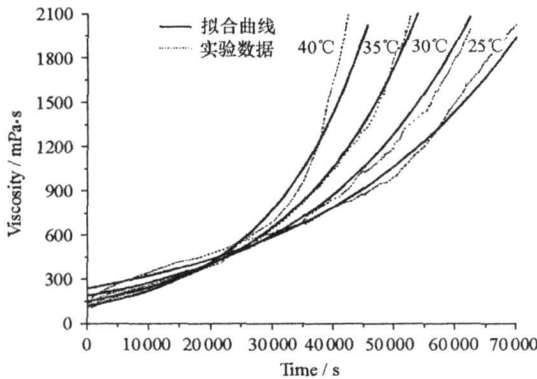


图9 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系流变模型曲线与试验值对比

Fig. 9 Compare of the estimated viscosity of the model and that of the experiments

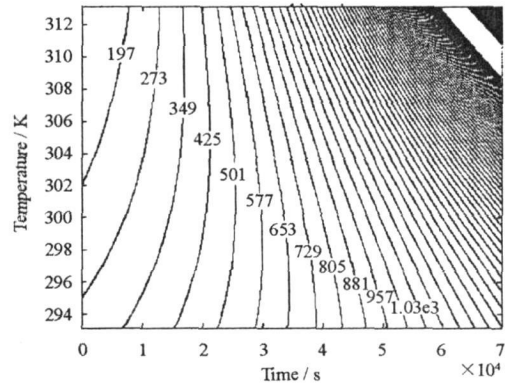


图10 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系粘度预报等高线图

Fig. 10 The viscosity contour map of AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA system estimated by the rheological model

3 结论

(1) AFG-90 环氧树脂经 TSP-POSS 改性后,室温粘度值显著增加,而 TSP-POSS 的加入对 AFG-90/ MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系低温反应初始阶段的粘度变化影响并不显著。

(2) 在反应的初始阶段,粘度不高于2000mPa·s时,AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的化学粘度变化符合双 Arrhenius 经验公式。根据此公式预报 AFG-90/MeTHPA/TSP-POSS/TEA 体系的 RTM 注射温度为20℃~30℃。

参考文献:

- [1] Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. Developments in Nanoscience: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS)-Polymers [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8: 21- 29.
- [2] Yoshimoto A, Takahiro G. Oligo- and Polysiloxanes [J]. Prog. Polym. Sci., 2004, 29: 149- 182.
- [3] 邱求元. POSS 改性环氧树脂及其热性能与流变行为研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2007.
- [4] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymer [M]. 3rd ed., New York: Wiley, 1980.
- [5] Mijovic J, Lee C H. A Composite of Chemo-rheological Models for Rheomset Cure [J]. J. App. L. Polym. Sci., 1989, 38: 2155.
- [6] Perry M J, et al. Resin Transfer Molding of Epoxy/ Graphite Composite[C]// Proc. 24th SAMPE Tech. conf., 1992
- [7] Kiunaa N, Lawrence C J, Fontana Q P V, et al. A Model for Resin Viscosity during Cure in the Resin Transfer Molding Process [J]. Composites: Part A, 2002, 33: 1497- 1503.
- [8] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 30- 33.
- [9] 李小刚, 李宏远, 胡宏军, 等. RTM 用双马来酞亚胺树脂流变特性研究[J]. 材料工程, 2003, 6: 11- 14.
- [10] Roller M B. Characterization of the Time-temperature-viscosity Behavior of Curing B-staged Epoxy Resin [J]. Polymer Engineering and Science, 1975, 15: 406- 416.
- [11] Roller M B. Rheology of Curing Thermosets: An Overview [J]. Polymer Engineering and Science, 1986, 26(6): 432- 440.