

文章编号: 1001- 2486(2009) 05- 0135- 06

反应性树脂体系化学增黏和物理减黏机制的分离*

代晓青, 肖加余, 曾竟成, 江大志, 边立平
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用等温差示扫描量热(DSC)法,研究了CYD-128环氧树脂与GA-327(DDM改性芳胺)的固化度-时间变化关系;采用AR2000EX型旋转流变仪,测试了上述体系的等温黏度-时间关系。比较等温条件下的固化度-时间关系和黏度-时间关系,建立了等温条件下的黏度-固化度的等时对应关系,结果表明在纯化学增黏机制影响下,树脂体系的黏度随固化度增加先缓慢增加,当固化度增大到一定程度后黏度快速增加。将等温条件下的黏度-固化度关系进行变换,得到恒定固化度下的黏度-温度关系,揭示了在物理减黏机制影响下,树脂体系黏度随温度的增加而降低,并且黏度降低幅度随固化度的增加而增大。两种黏度影响机制分离的实现,为反应性树脂体系实时黏度的准确预测提供了技术支持。

关键词:树脂体系;化学增黏机制;物理减黏机制;分离

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Separation of Chemical Mechanism of Viscous Increase and Physical Mechanism of Viscous Falling for Reactive Resin System

DAI Xiao-qing, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, JIANG Da-zhi, BIAN Li-ping

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

Abstract:The isothermal differential scanning calorimetry(DSC) method was used to determine the relationship between curing degree and time of a epoxy resin of CYD-128 with GA-327 as curing agent. An AR 2000EX rolling rheometer was used to measure the resin viscosity in a range of isothermal temperatures. Comparing the isothermal conversion-time relation with that of the isothermal viscosity-time, the isochronous relation of the isothermal viscosity-conversion was set up correspondingly. Results suggest that under the individual influence of the chemical mechanism of viscous increase, the viscosity of the resin system slowly increases with the increase of isothermal conversion, and then increases quickly when the conversion reaches a certain extent. Changing the isothermal viscosity-conversion relation to the relation of viscosity-temperature under the constant conversion, it shows that under the individual influence of the physical mechanism of viscous falling, the resin viscosity decreases with the temperature increased, and the viscosity descendent extent of the resin system increases with the conversion increased. These two mechanisms are separated from each other, which is the technical base of the accurate prediction for the reactive resin system.

Key words: resin system; chemical mechanism of viscous increase; physical mechanism of viscous falling; mechanism separation

树脂与固化剂、促进剂等混合后组成树脂体系,此时体系固化反应开始,树脂体系的固化度逐渐增加,并伴有反应热产生,本文称该类树脂体系为反应性树脂体系。树脂体系的黏度受加热传导方式和固化反应条件等外在工艺因素的影响,又受树脂的固化反应程度等分子结构变化因素的影响^[1-6],其变化过程非常复杂。随着固化反应的进行,反应性树脂体系的固化程度不断增大、固化放热量不断累积,两者对反应性树脂体系黏度的影响是相互竞争的。固化程度增加使得反应性树脂体系的黏度增大,而由固化程度增加所引起的固化放热量增大,使得反应性树脂体系的温度在固化放热的影响下升高,而温度升高又会使体系的黏度降低。树脂体系由于交联固化而引起的黏度升高机制称为化学增黏机制;树脂体系由于反应放热引起体系温度升高而使树脂体系黏度下降的机制称为物理减黏机制。两黏度变化机制通常伴随树脂体系固化反应的进行,影响树脂体系的黏度变化,进而影响实际情况下树脂体系黏度的

* 收稿日期:2009- 03- 30

基金项目:国家 863 计划资助项目(2007AA03Z563)

作者简介:代晓青(1980—),女,博士生。

准确测量。现有的测量方法很难将温度和固化度共同影响下的黏度变化测量出来,因此通常采用黏度模型对树脂体系的黏度进行预测,用以确定工艺窗口。

许多文献报道了热固性树脂的黏度预测模型^[7-9],但是这些模型未考虑固化放热和固化程度对树脂体系黏度的共同影响,从而在模型的使用范围和预测精度方面存在不足。笔者提出了一种可能的、综合考虑固化放热和固化程度影响的实时黏度预测的新方法,该法拟通过等温条件下的黏度-时间关系和固化程度-时间关系,建立等温条件下的黏度-固化度等时对应关系,进而得到恒定固化度下的黏度-温度关系,实现物理减黏和化学增黏机制的分离。对反应性树脂体系作局部绝热假设,则树脂体系固化放出的热量全部用来使体系温度升高,结合树脂固化物的热容随温度的变化关系,计算出不同初始温度下固化放热引起的升温-时间的变化关系,进而得到初始温度不同的体系温度随时间的变化关系。由上述一系列关系建立包含固化放热效应的反应性树脂体系黏度随时间的变化规律。而将固化度和放热量(温度)单独对树脂体系黏度的影响分离开来是应用此方法实现对反应性树脂体系黏度的准确预测和控制的关键。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CYD-128 环氧树脂,工业品,中国石化巴陵石化分公司; GA-327(DDM 改性芳胺),工业品,江苏宜兴市江南药用化工厂。树脂与固化剂以质量比 100:45 进行混合。

1.2 测试方法和仪器

(1) 差示扫描量热测试。采用德国 NETSCH 公司的 DSC 200F3 型差示扫描量热仪对树脂体系的放热情况进行等温 DSC 监测。样品用量为 10mg 左右,温度选择 55-120℃。测试前,用光谱纯铟对差示扫描量热仪进行能量和温度校正,所有测试均在氮气中进行,氮气流量为 40ml/min。

选择 3、5、8、10、15℃/min 五个升温速率分别测定固化过程的反应热 Q , 单位 J/g。将测得的固化放热量值取平均值作为树脂体系固化完成时所放出的热量。

(2) 等温黏度测试。采用美国 TA 公司 AR2000EX 型旋转流变仪,在剪切速率为 10³s 的情况下测试新配的树脂体系在一系列恒定温度(温度选择 55-80℃,间隔 5℃)下的黏度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 等温黏度-时间变化关系分析

图 1 是在等温温度分别为 55、60、65、70、75、80℃时 $\ln \eta$ 随时间变化关系的实验曲线和拟合曲线。

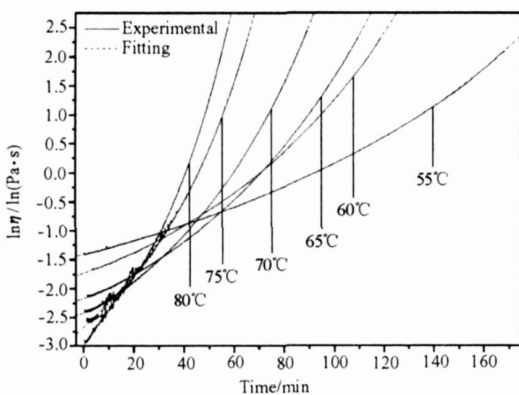


图 1 不同等温温度下树脂体系黏度随时间的变化关系

Fig. 1 Isothermal $\ln \eta-t$ curves and fitting curves for CYD-128/GA-327 at different temperatures

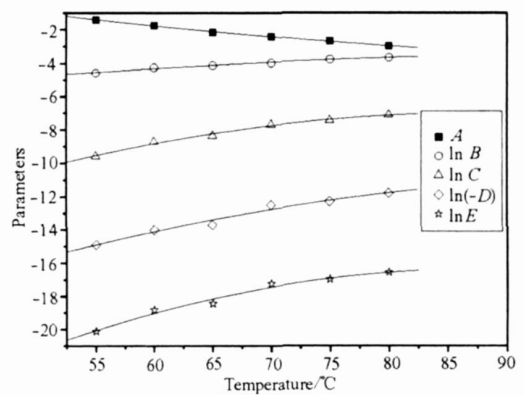


图 2 $\ln \eta-t$ 拟合关系式中参数随温度的变化

Fig. 2 Parameters as a function of the temperature for the $\ln \eta-t$ relation

由图 1 可知, 树脂体系黏度升高的速率随等温温度的升高而增大, 表明固化速率随温度升高而增大。固化开始前的初始黏度随温度的升高而降低, 使得树脂体系的初始黏度在高等温温度下更低, 随着反应的进行, 不同等温温度的黏度时间曲线之间出现交叉点。采用四次多项式 $\ln \eta = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4$ 对实验曲线进行多项式衰退拟合的拟合精度较高, R 方差接近于 1, 这说明该拟合公式在实验数据范围内能够较好地反映实验数据的变化。而四次多项式中拟合参数 A 、 B 、 C 、 D 和 E 随等温温度的变化而变化, 变化趋势如图 2 所示, 则树脂体系黏度-时间关系可表示为

$$\ln \eta = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4 \quad (1)$$

其中 $A = 4.43594 - 0.13598T + 5.42571 \times 10^{-4}T^2$, $\ln B = -8.64682 + 0.10231T - 5.00214 \times 10^{-4}T^2$, $\ln C = -25.00007 + 0.40798T - 0.00231T^2$, $\ln(-D) = -29.29429 + 0.356T - 0.00171T^2$, $\ln E = -42.75064 + 0.60055T - 0.00342T^2$, T 为等温温度, 单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 等温温度下 α - t 变化关系

按 GA-327 固化剂和 CYD-128 环氧树脂 45:100 的质量配比将固化剂和树脂配制成胶液, 搅拌均匀, 抽真空脱泡, 进行动态 DSC 测试, 如图 3 所示。

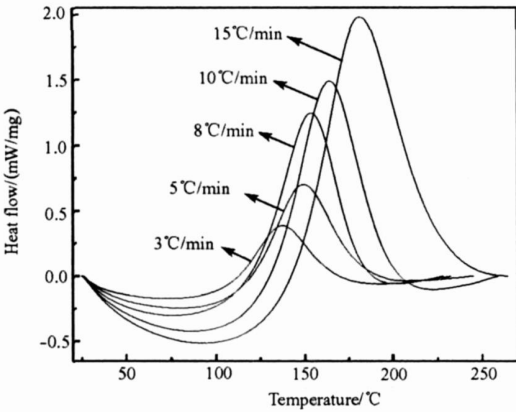


图 3 CYD-128/GA-327 体系不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig. 3 The DSC curves of CYD-128/GA-327 system at different heating rates

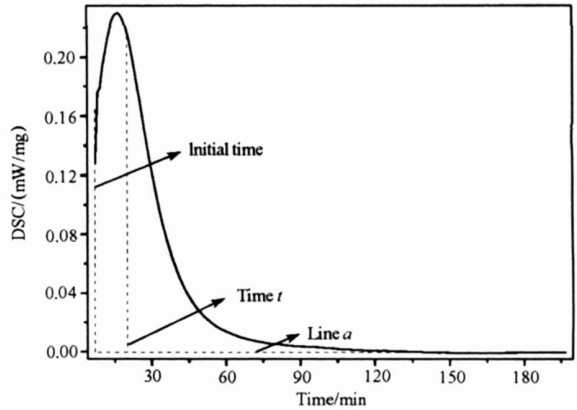


图 4 等温条件下 DSC-时间曲线
Fig. 4 Isothermal DSC versus time curve

由图 3 可知, 树脂体系的最大放热温度随升温速率的增大而增高; 升温速率越大, 峰形越尖锐且固化放热温度范围越窄; 升温速率越小, 则峰形越平缓且固化放热温度范围越宽。对五条动态 DSC 曲线进行面积积分, 得到树脂体系的固化放热量随升温速率的变化关系, 如表 1 所示。树脂体系的固化放热量较为接近, 取其平均值 429.9J/g 作为此固化树脂体系的总的放热量。

表 1 E-5I/GA-327 树脂体系在不同升温速率下的固化放热量

Tab.1 The ejective heat of E-5I/GA-327 system at different heating rates

升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	3	5	8	10	15
反应热($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	417.9	433.5	414.6	441.4	442.2

对该树脂体系进行等温 DSC 测试, 为减少测量误差, 在从室温升至设定温度过程中, 采用仪器所能达到的最大升温速率 ($50^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 以求在最短的时间内达到设定的温度。在图 4 中等温 DSC-时间曲线右端最为平滑处 (此处曲线平行于时间轴) 取一点, 做一条经过该点与时间轴平行的直线 α (基线), DSC 曲线与该基线围成的面积被基线上任意时刻 t 分成左右两部分, 其中左部分的面积即为 t 时刻等温 DSC 测试所得的部分固化放热量。部分固化放热量与总放热量之比即为等温条件下 t 时刻所对应的固化度。图 5 为不同等温温度下固化度随时间变化的实验和拟合曲线。

由图 5 可知, 不同等温温度下的反应转化率随固化时间的变化速率不同; 温度越高, 起始反应速率

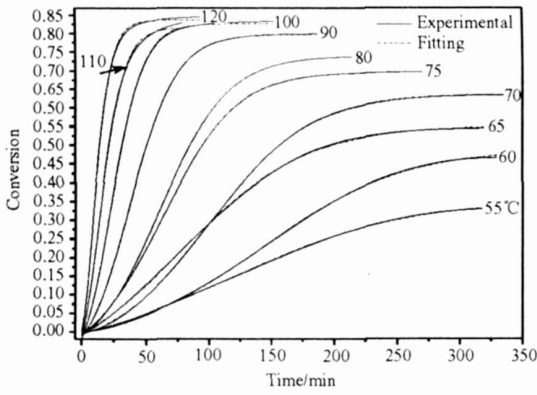


图5 不同等温温度下 $\alpha-t$ 变化的实验和拟合曲线
Fig. 5 Isothermal $\alpha-t$ curves and fitting curves for different temperatures

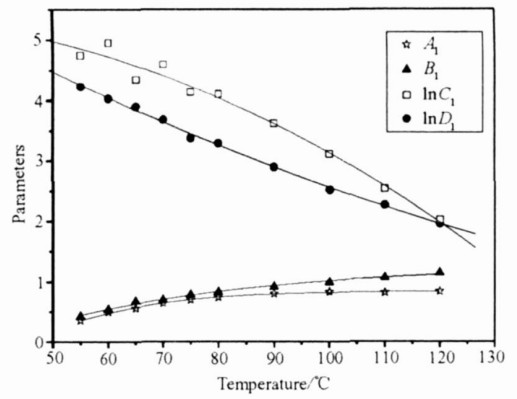


图6 $\alpha-t$ 拟合公式中参数随温度 T 的变化曲线
Fig. 6 Parameters as a function of the temperatures T for the $\alpha-t$ relation

越快, 达到相同转化率的时间越短, 在较短的时间内即达到很高的转化率。在相同的反应时间内, 树脂体系的固化度随着等温温度的升高而逐渐升高。等温固化反应终点(此时等温 DSC 曲线上热流率基本不随时间变化而变化)的固化度随反应温度的升高而升高。

由图 5 还可以看出, 固化温度越高, 曲线的“S”形越明显, 这也从等温动力学角度说明了 CYD-128/GA-327 体系的固化反应具有自催化固化反应特性。在等温温度下, 随着固化时间的增加, 固化度的增长速率可划分为 3 个阶段, 在反应初期的较短时间内(凝胶状态之前), 固化度增长速率较慢, 随着时间的推移, 固化度的数值迅速增加, 在固化后期, 固化度增长缓慢。这主要是由于在环氧树脂与固化剂的作用过程中, 第一阶段到第二阶段前期受到化学反应控制, 自催化效应的存在, 使得反应速率先缓慢升高, 再急剧升高, 从固化度的角度就表现为固化度的增长随着时间的推移先慢后快; 在固化反应的第二阶段后期到第三阶段, 由于固化体系黏度增大, 固化反应从化学反应控制逐渐转变为扩散控制^[10], 因此, 固化度的增长速率随着反应时间的推移而变缓。在扩散控制阶段, 温度的升高对于固化反应程度增加的促进作用已经非常有限, 从而出现树脂体系的最大固化放热随着等温温度的升高趋于恒定的现象。

采用 Boltzmann 拟合能够较好地反映实验曲线, 唯一不足的是在固化度时间曲线开始的初始阶段(0-3min 范围内)拟合曲线和实验曲线有所差异。将 Boltzmann 拟合公式简化成 $\alpha = A_1 - B_1 / (1 + \exp((t - C_1)/D_1))$, 而拟合参数随等温温度有规律地变化, 如图 6 所示。等温条件下 $\alpha-t$ 的变化关系可表示为:

$$\alpha = A_1 - B_1 / (1 + \exp((t - C_1)/D_1)) \quad (2)$$

其中, A_1 、 B_1 、 C_1 和 D_1 是拟合参数, $A_1 = 0.83945 - 1.35779 / (1 + \exp((T - 47.17398)/12.90816))$, $B_1 = 1.28822 - 11.5886 / (1 + \exp((T + 42.68552)/38.37934))$, $\ln C_1 = 5.33925 + 0.00756T - 2.95763 \times 10^{-4}T^2$, $\ln D_1 = 6.98169 - 0.05588T + 1.1715 \times 10^{-4}T^2$ 。

2.3 等温温度下 $\eta-\alpha$ 关系和恒定固化度下 $\eta-T$ 关系

等温 DSC 测试中铝坩埚内树脂样品厚度与等温流变测试过程中锥板上树脂的厚度相等, 则单位面积上的放热量相等。相同温度的等温 DSC 实验和等温流变实验的测试开始时间相同。因此可根据等温 DSC 测试所得的 $\alpha-t$ 关系与等温流变所得的 $\ln \eta-t$ 关系, 通过等时间点 t 建立黏度和固化度的对应关系。图 7 是不同等温温度的 $\ln \eta$ 随 α 的变化实验曲线和拟合曲线。

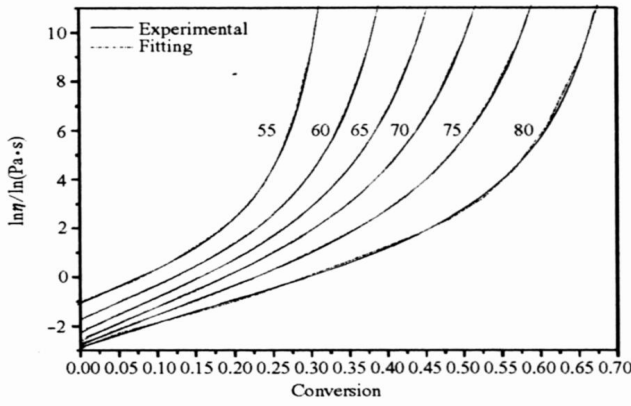


图 7 不同等温温度下黏度随固化度变化实验和拟合曲线

Fig. 7 $\ln \eta - \alpha$ data and fitting curves over a range of isothermal temperatures

由图 7 可知, 新鲜树脂(即 $\alpha = 0$ 时的树脂) $\ln \eta$ 值随着等温温度的升高而降低, 并且降低的绝对值随等温温度的升高而降低。在等温条件下仅有化学增黏机制起作用, 树脂体系的黏度随固化度的增长存在两个增长阶段, 即黏度随固化度增加先缓慢增加(假定此阶段平均增速为 k_1), 当固化度增大到一定程度后黏度急剧增加(假定此阶段平均增速为 k_2), 其中 $k_1 < k_2$, k_1 区域向 k_2 区域过渡的平均固化度随着等温温度的增加而增大。

由图 7 可知, $\ln \eta - \alpha$ 曲线的 k_1 、 k_2 随等温温度的升高而降低, 这表明随等温温度的升高, 由于温度升高引起的黏度下降趋势增强, 部分抵消了固化度升高引起的黏度升高的影响。采用五次多项式进行数据拟合, 拟合精度较高, 如表 2 所示, 这也从侧面说明了采用五次多项式进行数据拟合是合理的, 应用这些拟合公式可以得到不同等温温度下 $\ln \eta$ 随 α 的变化关系。

表 2 不同等温温度下黏度随固化度变化的拟合公式

Tab. 2 Isothermal $\ln \eta - \alpha$ fitting equations for CYD-128/GA-327 at different temperatures

温度 $^{\circ}\text{C}$	公式	R^2
55	$\ln \eta = -1.0313 + 15.70793\alpha - 139.49981\alpha^2 + 2003.41899\alpha^3 - 10123.04713\alpha^4 + 18893.93972\alpha^5$	0.99977
60	$\ln \eta = -1.76504 + 18.19548\alpha - 103.82523\alpha^2 + 926.35631\alpha^3 - 3285.8193\alpha^4 + 4725.61598\alpha^5$	0.99995
65	$\ln \eta = -2.28528 + 17.60292\alpha - 67.50297\alpha^2 + 489.46578\alpha^3 - 1429.65676\alpha^4 + 1773.47015\alpha^5$	0.99998
70	$\ln \eta = -2.61232 + 16.52926\alpha - 51.4497\alpha^2 + 325.94076\alpha^3 - 841.54752\alpha^4 + 918.67648\alpha^5$	0.99998
75	$\ln \eta = -2.80509 + 15.88113\alpha - 58.71819\alpha^2 + 325.41119\alpha^3 - 753.30769\alpha^4 + 690.13064\alpha^5$	0.99993
80	$\ln \eta = -2.92211 + 15.59063\alpha - 85.10439\alpha^2 + 427.4204\alpha^3 - 888.02002\alpha^4 + 677.71201\alpha^5$	0.99958

将不同等温温度下的 $\ln \eta$ 随 α 的变化关系转变成某一恒定固化度下 $\ln \eta$ 随 T 的变化关系, 从而将影响树脂体系黏度的两个因素分开成为特定温度下固化度对黏度的影响和特定固化度下温度对黏度的影响, 图 8 是恒定固化度下黏度随温度变化的数据点和拟合曲线。

由图 8 可知, 在特定固化度下, 树脂体系的 $\ln \eta$ 值随温度 T 的增加而降低, 随着固化度增加, 这种由物理减黏机制引起的体系黏度降低的幅度增大。恒定温度下, 固化度增加 1% 而引起的体系 $\ln \eta$ 值的增加量随着温度的升高而降低。采用二次多项式形式对数据点进行拟合, 如图 9 所示。最终得到特定固化度下 $\ln \eta$ 随温度 T 的变化关系为

$$\ln \eta = A_2 + B_2 T + C_2 T^2 \tag{4}$$

其中, A_2 、 B_2 和 C_2 为参数, $A_2 = 5.25889 - 57.40512\alpha + 734.55437\alpha^2 - 4270.04301\alpha^3 + 11989.15225\alpha^4$, $B_2 = -0.16 + 2.20223\alpha - 19.93445\alpha^2 + 113.55839\alpha^3 - 310.30708\alpha^4$, $C_2 = 7.18093 \times 10^{-4} - 0.01726\alpha + 0.13791\alpha^2 - 0.76625\alpha^3 + 2.02516\alpha^4$ 。

根据此公式可以计算任意固化度下, $\ln \eta$ 随温度 T 的变化。

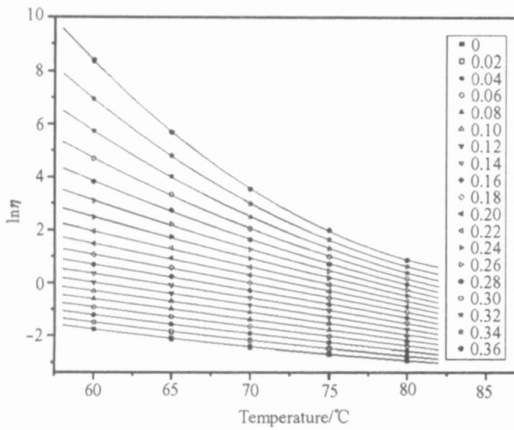


图8 特定固化度下黏度随温度的变化关系

Fig. 8 $\ln \eta$ - T data and fitting curves over a range of certain conversions

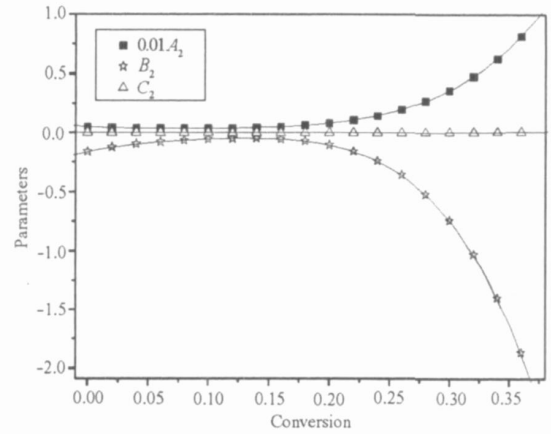


图9 $\ln \eta$ - T 拟合参数随固化度的变化

Fig. 9 Parameters as a function of the conversion for the $\ln \eta$ - T relation

3 结论

(1) 根据等温条件下树脂体系黏度随时间的变化规律以及固化程度随时间的变化规律, 建立了等温黏度与固化度的等时对应关系, 揭示了化学增黏机制对体系黏度的影响。在等温条件下黏度随固化度的增长存在两个增长阶段, 即黏度随固化度增加先缓慢增加, 当固化度增大到一定程度后黏度急剧增加, 由黏度缓慢增加区域向急剧增加区域过渡的平均固化度随着等温温度的增加而增大。

(2) 由等温黏度与固化度的等时对应关系, 建立了等固化程度时黏度随温度的变化规律, 揭示物理减黏对树脂体系黏度的影响。在恒定固化度下, $\ln \eta$ 随温度 T 的增加而降低, 随着固化度的增加, 这种由树脂体系温度增加而引起的黏度降低的幅度增大。恒定温度下, 固化度增加 1% 而引起的体系 $\ln \eta$ 值的增加量随着温度的升高而降低。

参考文献:

- [1] Park J, Kang M K. A Numerical Simulation of the Resin Film Infusion Process[J]. Composite Structures, 2003, 60: 431- 437.
- [2] 路遥, 段跃新, 梁志勇, 等. 钎酚醛树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 33- 37.
- [3] Ivankovic M, Incamato L, Kenny J M, et al. Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/ Anhydride System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(11): 3012- 3019.
- [4] 梁志勇. 复合材料液体成型工艺技术基础研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2000.
- [5] 石凤, 段跃新, 梁志勇, 等. RIM 专用双马来酞亚胺树脂体系化学流变特性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 56- 61.
- [6] 尹明仁. LCM 工艺可视化模拟仿真平台的研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2000.
- [7] Kiuna N, Lawrence C J, Fontana Q P V, et al. A Model for Resin Viscosity During Cure in the Resin Transfer Moulding Process[J]. Composites: Part A, 2002, 33(11): 1497- 1503.
- [8] Maazouz A, Dupuy J, Seytre G. Polyurethane and Unsaturated Polyester Hybrid Networks: Chemorheological and Dielectric Study for the Resin Transfer Molding Process(RTM)[J]. Polym Eng Sci, 2004, 40(3): 690- 701.
- [9] 董萌. RFI成型工艺用树脂膜的研究[D]. 西北工业大学, 2007.
- [10] 代晓青, 肖加余, 曾竟成, 等. 等温 DSC 法研究 RFI 用环氧树脂固化动力学[J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 18- 23.