文章编号:1001-2486(2008)05-0020-05

低粘度环氧树脂 VIMP 工艺性能研究

刘卓峰,肖加余,曾竞成,江大志,刘 钧 (国防科技大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

摘 要: VIMP(真空注射模塑)工艺以其低成本、环保和适于大型制件一次整体成型等优点得到了广泛应 用。本文对 VIMP 工艺用低粘度环氧树脂体系进行了固化反应动力学和粘度分析,确定了最佳固化温度,建 立了树脂体系的流变模型,模型分析结果与实验结果吻合较好,根据此流变模型预报了工艺窗口。并进行了 VIMP 模塑板材工艺实验,测试了板材的纤维体积含量和力学性能。

关键词: VIMP; 环氧树脂; 固化动力学; 流变特性; 力学性能 中图分类号: TB332 文献标识码: A

A Study of Processing Properties of an Epoxy Resin System Used in VIMP

LIU Zhuo-feng, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, JIANG Da zhi, LIU Jun

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

Abstract: VIMP (Vacuum Infusion Molding process) is widely used because it has many advantages, such as low cost, environmental protection and suitable for holistic mould of large composite structures. Curing reaction and theological behavior of a low viscosity epoxy resin system were studied by DSC and viscosity experiments and an optimum curing temperature was found for the resin system. Based on Dual Arrhenius equation, a rheological model of the resin system was established, and predicted viscosity values of the resins were in good agreement with the results of the experimental results. The low viscosity processing window for the VIMP was determined by the rheological model. A GFRP laminate was fabricated by the VIMP, and the fiber volume content and mechanical strength of the laminate composites were investigated.

Key words: VIMP; epoxy resin; cure kinetics; rheological behavior; mechanical properties

先进复合材料已广泛应用于航空航天、国防建设、体育用品等领域,但其高昂的制造成本限制了先进复合材料在能源、船舶、建筑等其他民用工业的推广应用。近年来,随着复合材料制备技术的发展和 对整体成型大尺寸制件需求的增加,真空导入模塑工艺(Vacuum Infusion Molding Process, VIMP 工艺)以 其低成本、环保和适于大型制件一次整体成型等优点,越来越受到人们的广泛关注。VMP 工艺原理是 在单面刚性模具上以柔性真空袋膜包覆、密封纤维增强预成型体材料,在真空负压下排除模腔中的气 体,注入聚合物树脂,利用树脂的渗透、流动实现树脂对纤维及其织物的浸渍,并在室温或加热条件下保 持真空至固化成型^[1-2]。由于 VIMP 工艺原材料用量大、工艺过程复杂耗时,因此在制备大型构件之前, 有必要对 V MP 用基体树脂进行研究,掌握其固化特性和工艺窗口,用以指导工艺,并进行小型制件的 工艺实验,为制备大型构件奠定基础。

环氧树脂是聚合物基复合材料最常用的树脂基体,具有良好的粘结性、力学性能、耐热性能等。本 文主要对 V MP 工艺用低粘度环氧树脂的固化动力学、流变特性进行实验研究,确定树脂体系的最佳固 化制度、操作工艺窗口,在此指导下采用 V MP 工艺制备 FRP 层合板,并对制件力学性能进行分析。

1 原材料

VIMP 工艺用环氧树脂和固化剂: LT5088A/LT5088B, 惠利环氧树脂(香港)有限公司。增强材料:

^{*} 收稿日期:2008-04-21 基金项目:国家*863"基金资助项目(2007AA03Z563) 作者简介:刘卓峰(1982-),男,博士生。

LX900-1270 单向玻璃纤维布, 面密度 900g/m²; TLX900-1270 0/-45/45 多向玻璃纤维布, 面密度 919g/m².海宁市成如旦基布有限公司。

树脂体系固化动力学分析 2

2.1 树脂体系非等温 DSC 测试

采用 NETZSCH STA 449C 型差示扫描量热仪对树脂体系的固化过程进行非等温 DSC 监测。选择升 温速度 Φ 分别为2.5.8.10.15K/mm 测定固化过程的反应热 ΔH 以及放热峰的起始温度T_i.终止温度 T_i 和峰温 T_p 。所有测试均在氮气气氛中进行,氮气流量为40ml/min。

2.2 结果分析与讨论

实验得到树脂体系非等温固化 DSC 放热曲线图如图 1 所示。对曲线的分析结果如表 1 所示。



树脂体系不同升温速率下的 DSC 曲线图 图 1 Fig. 1 The DSC curves at different heating rates

表1



树脂体系的 T- Φ 关系图 图 2



	Tab.1 The	DSC date at different	heating rates	
$\Phi(\mathrm{K}\bullet\mathrm{min}^{-1})$	$T_i(\mathbf{K})$	T_p (K)	$T_f(\mathbf{K})$	$-H(\mathbf{J}^{\bullet}\mathbf{g}^{-1})$
2	341. 65	368.95	408. 75	579. 5
5	354.25	386.75	429. 25	628.4
8	363.55	400.55	452.25	658.8
10	367.95	405. 75	458.45	559. 1
15	374.25	415. 15	471. 05	541. 5

不同升温速率下的 DSC 结果

2.2.1 固化温度的确定

采用外推法确定树脂体系的最佳固化温度。外推法是以放热峰的 T_i 、 T_p 和 T_f 为纵坐标,以升温速 率为横坐标作图,然后将上述实验坐标点进行线性拟合,最后采用外推法得到该直线与 Y 轴的交点,该 交点的纵坐标即是升温速率 $\Phi=0$ 时的 T_i 、 T_p 和 T_f , 即等温固化条件下固化体系的 T_i 、 T_p 和 T_f 。根据 此方法对实验结果进行处理,结果如图2所示。由图2分析可知,树脂体系起始固化温度约为67℃,最 佳固化温度为94℃。

2.2.2 固化反应级数的确定

采用Kissinger^[3]法确定体系的反应级数。Kissinger法是进行非等温固化动力学分析时最常用的方 法,其形式为

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln(\frac{AR}{E_a}) - \frac{E_a}{RT_p}$$
(1)

式中, E_a 为反应活化能, R 为通用气体常数, A 为指前因子。

该法以不同的升温速率 \oplus 对固化样品进行多次扫描, 以 $\ln \frac{\phi}{T_p^2}$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图, 通过线性拟合求得该直线的斜率- $\frac{E_a}{R}$ 和截距 $\ln \frac{AR}{E_a}$ 。如图 3 所示, - $\frac{E_a}{R}$ = - 5.753。 在此基础上, 将 E_a 代入 Crane 方程^[4]:

$$\frac{\mathrm{d}(\ln\phi)}{\mathrm{d}(\frac{1}{T_{p}})} = -\frac{E_{a}}{nR} \tag{2}$$

并对 $\ln \phi \sim \frac{1}{T_p}$ 作图, 通过线性拟合可得到该直线的斜率- $\frac{E_a}{nR}$, 进一步可求得固化反应的反应级数 n。如 图4 所示, $-\frac{E_a}{nR} = -6.534$, 得到 n = 0.88。



图 3 固化体系 $\ln(\Phi T_p^2)$ 对 $V T_p$ 的关系曲线 Fig. 3 The relationship between $\ln(\Phi T_p^2)$ and $V T_p$ of curing system



图 4 固化体系 $\ln(\Phi)$ 对 $\bigvee T_p$ 的关系曲线 Fig. 4 The relationship between $\ln(\Phi)$ and $\bigvee T_p$ of curing system

3 树脂体系流变模型的建立

3.1 树脂粘度特性测试

树脂体系恒温粘度测试参照国家标准GB7193.1进行。实验结果如图5所示。

3.2 树脂体系流变模型参数的确定

根据前文固化动力学研究,体系反应级数为 0.88,接近于 1,因此可以根据双 Arrhenius 等温粘度模型研究体系流变性能,即当树脂固化动力学反应为 1级时,粘度和时间的唯象关系可表示为^[5-6]

$$\eta = \eta_0 \exp(Kt) \tag{3}$$

式中, $\Pi 为 t$ 时刻树脂体系的粘度; Π 为树脂体系的初始粘度(即零时粘度); K 为一级反应速率常数; t 为固化反应时间。将双 Arrhenius 粘度模型进行简单的转化, 可得

$$\frac{\eta}{\eta_0} = a \exp(mt) \tag{4}$$

式中, m 为模型参数。初始粘度 几 和模型参数 m 符合 Arrhenius 关系:

$$\eta_0 = k_1 \exp(\frac{k_2}{T}) \tag{5}$$

$$a = k_3 \exp(\frac{k_4}{T}) \tag{6}$$

$$m = k_5 \exp(k_6 T) \tag{7}$$

k₁~ k₆ 为热固性树脂化学流变模型参数。

根据式(4) 拟合图 5 中的等温粘度曲线,并利用非线性最小方差分析确定各个温度下的模型参数 a

流变模型的拟合参数

和m,结果如表2所示。

Tab.2	The parameters of rheologic	al model
Temperature($^{\circ}$ C)	a	m
25	0. 89143	0. 00681
35	0. 66051	0. 01596
45	0. 59467	0. 03239

表 2

同时根据式(5)~式(7),将 n_0 、a 和m 对T 进行拟合,非线性最小方差分析确定模型参数 $k_1 - k_6$, 所得结果如表 3 所示。

表 3	植刑参数
10 5	1大土 乡 幼

Гab.	3	The	parameters	of	the	mode	

k_1	k_2	<i>k</i> 3	k_4	k_5	k_6
4. 202×10^{-10}	81 10	1. 344×10^{-3}	1927	5. 661 × 10 ⁻¹³	7. 8× 10 ^{- 2}



 $\eta = 4.202 \times 10^{-10} \exp(\frac{8110}{T}) \times 1.344 \times 10^{-3} \exp(\frac{1927}{T}) \times \exp[5.661 \times 10^{-13} \exp(7.8 \times 10^{-2} T) t]$

$$= 5.672 \times 10^{-13} \exp\left[\frac{10057}{T} + 5.661 \times 10^{-13} \exp(7.8 \times 10^{-2}T) t\right]$$



Fig. 5 The relationship between viscosity and time of resin system

Fig. 6 The comparison of the predicted and the experimental dates

模型拟合曲线和实验值的对比如图 6 所示。由图可见, 双 Amhenius 等温流变模型计算值与实验值 吻合得较好。

3.3 应用流变模型预报树脂体系工艺窗口

采用式(8)模型,预报树脂体系 VIMP 工艺操作窗口(即低粘度平台时间),代入温度参数 T,模型计算结果见表4。

	11 (D.••)	Time(min)	
Temperature(C)	n_0 (mPa [•] s)	≤300(mPa•s)	≤200(mPa• s)
25°C	277	10	
30°C	176	60	21
35°C	114	76	49
40°C	75	74	57
45℃	50	65	53
50°C	33	54	46

± .	
_	
1.8 1	

(8)

由表 4 可见, 要满足设定 VMP 工艺要求树脂体系粘度低于 300mPa•s 的可操作时间大于 60min, 工 艺窗口为环境温度为 30 ℃~45 ℃。考虑到室温和制作大型构件的工作条件, 确定对选定环氧树脂体 系, 最佳的工艺窗口为 30 ℃~35 ℃。

4 VIMP 工艺实验和制件性能分析

4.1 VIMP 工艺实验

根据上文确定的树脂体系的工艺窗口和固化条件,进行 VMP 工艺实验。工艺实验在环境温度 30℃~ 35℃条件下进 行,模具为自制电加热平板金属模具。具体工艺操作流程见 图7。

4.2 制件性能分析

制得的平板制件按照 GB/T1447-2005 和 GB/T1449-2005 分别测试其拉伸性能和弯曲性能。实验设备为 WDW-100 型 万能力学性能试验机。依据 GB2577-2005 测试制件的纤维体 积含量。

实验结果如表 5 所示。由表 5 可以看到,采用 VMP 工 艺,依据前文确定的工艺参数制得的玻璃纤维增强环氧复合 材料层合板的纤维体积含量达到 50% 以上,力学性能优异。



图 7 VIMP 工艺实验 操作流程

Fig. 7 The flow chart of the VIMP experiment

表 5 VIMP 工艺制备层合板的性能

Tab. 5	Properties of	lam inated	composite	plate made	of	VIMP	process
1 a	1 IOD G LL CO OI	ican inca ou	Composite	plate made	- OI	1 11111	process

		Tensile	Tensile	Flexural	Flexural	Fiber	volume
		strength (MPa)	modules (GPa)	strength (MPa)	modulus (GPa)	content	(%)
UD	longitude	550	41	890	33	54.5	
	transverse						
0 - 45/45	longitude	350	19	550	11	52. 5	
	transverse	160	10	240	16		

5 总结

通过对环氧树脂体系固化动力学和粘度特性以及复合材料性能的考察,LT5088A/LT5088B 环氧树 脂体系满足 VMP 工艺对树脂体系的要求。最佳固化温度为 94℃。固化动力学研究得到该树脂反应级 数为 0.88,可根据双 Arrhenius 公式表述其流变行为,模型计算值和实验值吻合较好。根据该模型确定 工艺操作环境温度为 30℃~ 35℃。采用 VMP 工艺制得的玻璃纤维增强复合材料层合板纤维体积分数 达 53% 左右,力学性能优异。

参考文献:

- Sun X D, Li S J, Lee J. Mold Filling Analysis in Vacuum-assisted Resin Transfer Molding. Part I: SCRIMP Based on a High-permeable Medium [J]. Polymer Composites, 1998, 19(6): 807–817.
- [2] Sun X D, Li S J, Lee J. Mold Filling Analysis in Vacuum-assisted Resin Transfer Molding. Part II: SCRMP Based on Grooves [J]. Polymer Composites, 1998, 19(6): 818- 828.
- [3] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. Analysis Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [4] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H, et al. Analysis of Curing Kinetics in Polymer [J]. Journal of Polymer: Polymer Letters Edition, 1973, 11 (8): 533-540.
- [5] Roller M B. Rheology of Curing Thermosets: a Review[J]. Polym Eng Sci, 1986, 26(6): 432-440.
- [6] Kiuna N, Lawrence C J, et al. A Model for Resin Viscosity During Cure in the Resin Transfer Moulding Process[J]. Composites: Part A, 2002, 33(11): 1497–1503.