

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.012

双阿累尼乌斯方程在湿法缠绕环氧树脂中的应用

王尚,郑志才,陈艳,孙士祥,王强,孟祥武

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:为解决双阿累尼乌斯方程在模拟湿法缠绕用酸酐固化环氧树脂和芳香胺固化环氧树脂黏-温特性时出现较大误差的问题,对方程频率因子 A 和活化能因子 N 进行了探讨,在其表达式中增加时间变量 t ,得到新的双阿累尼乌斯方程表达式,并模拟实际固化温度下两种树脂的黏-温特性,对所建立的方程进行了验证。结果表明,时间变量的加入是合理的,新方程可准确模拟两种树脂的黏-温特性,预报不同工艺条件下树脂的黏度,确定酸酐固化环氧树脂在40~50℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为45℃;芳香胺固化环氧树脂在40℃和45℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为45℃。

关键词:双阿累尼乌斯方程;湿法缠绕;树脂黏度;流变模型

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0058-05

Application of Dual-Arrhenius Equation in Epoxy Resin for Wet Filament Winding

Wang Shang, Zheng Zhicai, Chen Yan, Sun Shixiang, Wang Qiang, Meng Xiangwu

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract : In order to solve the problem that a serious error may occur when the dual-Arrhenius equation is used for simulating viscosity-temperature characteristics of epoxy resin cured by anhydride and epoxy resin cured by aromatic amine for wet filament winding, the frequency factor A and activation energy factor N in the dual-Arrhenius equation were discussed and the time variable t was added in the expression, thereby a new dual-Arrhenius equation expression was got and the established equation was verified by simulating the viscosity-temperature characteristics of the two different types of epoxy resins under the actual curing temperature. The result show that adding the time variable t is reasonable and this new equation can be used for simulating the viscosity-temperature characteristics of the two types of epoxy resins accurately and predicting the viscosity of resins under different process conditions, it is confirmed that the epoxy resin cured by anhydride meets the requirements of wet filament winding at 40~50℃ and the most suitable winding temperature is 45℃ while the epoxy resin cured by aromatic amine meets the requirements of wet filament winding at 40℃ and 45℃ and the most suitable winding temperature is 45℃.

Keywords : dual-Arrhenius equation ; wet filament winding ; resin viscosity ; rheological model

湿法缠绕是一种树脂基纤维复合材料成型工艺,对树脂的适用性有严格要求,掌握树脂在缠绕过程中黏度变化规律是保证产品中树脂含量、孔隙率,结构强度的关键措施之一^[1]。在湿法缠绕环氧树脂领域一般使用双阿累尼乌斯方程来描述树脂固化过程中体系的黏-温关系,方程在研究树脂流变特性、工艺窗口预报等方面有广泛应用^[2-3]。目前适用于湿法缠绕的环氧树脂主要有酸酐固化树脂和芳香胺固化树脂^[4-5],由于两种树脂在低温阶段和高温阶段表现出的黏-温特性差别很大,采用双阿累尼乌斯方程的模拟结果与实验数据有较大误差,因而在生产中希望能有一个合理的方程模型,可以应用于两种不同类型环氧树脂,简化计算并准确指导湿法缠绕工艺的制定。

笔者通过研究酸酐固化环氧树脂和芳香胺固化环氧树脂的黏-温特性,探讨方程出现误差的原因,改变频率因子 A 和活化能因子 N 的表达式得到新的方程模型,并对两种树脂体系进行了等温黏度预测。

1 实验部分

1.1 实验原料

环氧树脂: E-51, 天津合成材料研究所;

酸酐固化剂: HK021, 西安天岳化工实业有限公司;

芳香胺固化剂对二氨基二苯甲烷 (DDM): 上

联系人: 王尚, 工程师, 主要研究方向为环氧树脂及酚醛树脂复合材料

收稿日期: 2015-03-10

海三爱思试剂有限公司。

1.2 实验设备

数字式旋转黏度计:SNB-3型,上海尼润智能科技有限公司;

智能油浴器:XMTD-9000型,予华仪器有限公司。

1.3 试样制备

将一定质量比的环氧树脂与固化剂置于烧杯中,其中酸酐固化环氧树脂中E-51与HK021质量比为100:80,芳香胺固化环氧树脂中E-51与DDM质量比为100:70,60℃加热搅拌至树脂澄清透明,冷却静置至实验温度。

1.4 测试方法

等温黏度测试:将被测树脂置于恒温油浴器中,测取30,40,50,60℃下两种环氧树脂黏度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 流变模型的探讨

缠绕生产实践中,酸酐固化环氧树脂的黏度受温度、时间影响很大,图1是酸酐固化环氧树脂在不同温度下的黏-时曲线。由图1可以看出,低温时树脂分子活性很低,温度上升活性迅速增大,导致30℃与40℃之间黏度相差很大;同时升温导致固化交联速度迅速增加,树脂在60℃快速凝胶固化,黏度与50℃相差较大,使用双阿累尼乌斯方程无法准确地描述树脂从低温到高温的流变行为。图2是芳香胺固化环氧树脂在不同温度下黏-时曲线。从图2中可看出,树脂黏度随温度的升高其变化相对酸酐固化环氧树脂比较平缓,双阿累尼乌斯方程可较准确地描述此类树脂的流变行为。

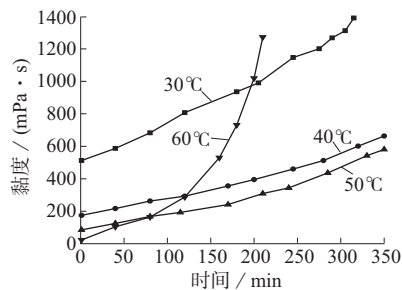


图1 酸酐固化环氧树脂在不同温度下的黏-时曲线

为解决方程不能完全适用缠绕用环氧树脂的问题,首先对双阿累尼乌斯流变方程中的频率因子 A 和活化能因子 N 进行探讨。文献中介绍的双阿累尼乌斯流变方程如式(1)所示^[6-8]。

$$\eta_t = \eta_0 \cdot A \exp(N \cdot t) \quad (1)$$

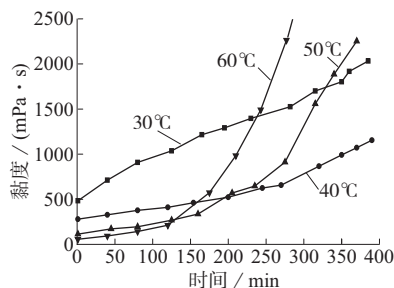


图2 芳香胺固化环氧树脂在不同温度下黏-时曲线

式中: η_t ——树脂在 t 时刻黏度;

η_0 ——树脂初始黏度;

t ——保温时间。

频率因子 A 由温度 T 和分子有效碰撞频率决定;活化能因子 N 由温度 T 和流动活化能 E_η 决定。 A 与 N 的经验方程如式(2)和式(3)所示。

$$A = K_1 \exp(K_2 T) \quad (2)$$

$$N = K_3 \exp(-E_\eta / RT) \quad (3)$$

式中: K_1, K_2, K_3 ——模型参数,由实验结果非线性拟合获得;

R ——气体常数,其值为8.314。

在环氧树脂领域,阿累尼乌斯方程对于 A, N 是温度 T 的函数,与时间 t 无关的假设是不严格的。在反应初期,胶液可以看作由未反应树脂单一组分构成。树脂分子的振动频率和 E_η 仅由未反应树脂决定,因此 A, N 可以看作与 t 无关,在此阶段使用式(2)、式(3)作为计算式拟合出的模型曲线是与实验数据吻合的。经过一段时间交联固化,胶液内部由已反应树脂与未反应树脂两组分构成。受交联网络影响,未反应分子的振动频率和 E_η 均受影响, A, N 与反应初期相比有了变化。变化较大的如酸酐固化环氧树脂,用式(2)、式(3)计算得的 A, N 代入流变模型,拟合出的数据便与实际数据有较大偏差,而变化较小的芳香胺固化环氧树脂,仍可以使用方程模拟流变行为。

A 在整个树脂适用期内是与 t 有关的,其表达式可以写作:

$$A = K_1 T^m \exp(K_2 t) \quad (4)$$

式中: K_1, K_2, m ——模型参数。

N 通过借用式(4)形式,其表达式可以写作 $N = F \exp(K_3 t)$ 的经验公式形式,其中 F 是 E_η 的函数,而 E_η 是 T 的函数,其表达式为 $E_\eta = E + mRT$ 。为将 F 简化,设置一个参数 N_0 ,其为 E_η 决定的参数,其表达式可由实验值拟合得到,将 F 定义为 $F = N_0 + mRT$ 的形式,得到 N 的计算模型,如式(5)所示:

$$N=(N_0+mRT)\exp(K_3t) \quad (5)$$

将式(4)、式(5)代入式(1)中,得到新的相对黏度计算模型,如式(6)所示:

$$\eta_t/\eta_0=K_1T^m\exp[K_2t+(N_0+mRT)\exp(K_3t)t] \quad (6)$$

式(6)中 K_1 , K_2 , K_3 , N_0 , m 均可由实验数据非线性拟合得出。

2.2 流变模型的验证

(1) 酸酐固化环氧树脂等温黏度的预测。

对4个温度点的 η_0 做 $\ln\eta_0-(1/T)$ 关系拟合曲线,如图3所示,得到如下方程:

$$\eta_0=1.735 \times 10^{-12}\exp(10110/T) \quad (7)$$

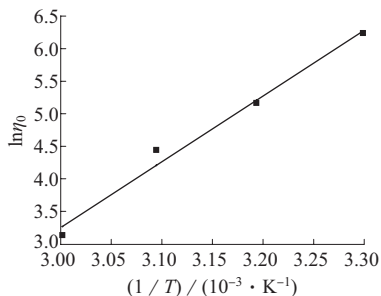


图3 酸酐固化环氧树脂体系 $\ln\eta_0-(1/T)$ 关系拟合曲线

作各温度点下 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 关系图,并利用非线性拟合工具,使用式(6)的计算模型拟合出 K_1 , K_2 , K_3 , N_0 , m , 具体数值见表1。图4是根据表1的数据并通过式(6)做出的 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 模拟曲线与实验曲线的对比。从图4可以看出新的计算模型可以较好地模拟实验数据。

表1 酸酐固化环氧树脂的 K_1 , K_2 , K_3 , N_0 和 m 拟合数值

项 目	T/K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
K_1	0.964	0.962	1.019	2.219
K_2	-0.015	0.004	0.005	0.015
K_3	-0.0143	-0.0126	-0.0112	0.0154
N_0	0.00879	0.00747	0.00377	-0.00880
m	4.1×10^{-7}	1.41×10^{-6}	9.48×10^{-7}	1.23×10^{-10}

对各参数做 T 的关系图,并对直线进行非线性拟合,可得各参数的计算方程:

$$K_1=4.13 \times 10^{-22} \times \exp(T/6.59)+1.21 \quad (8-1)$$

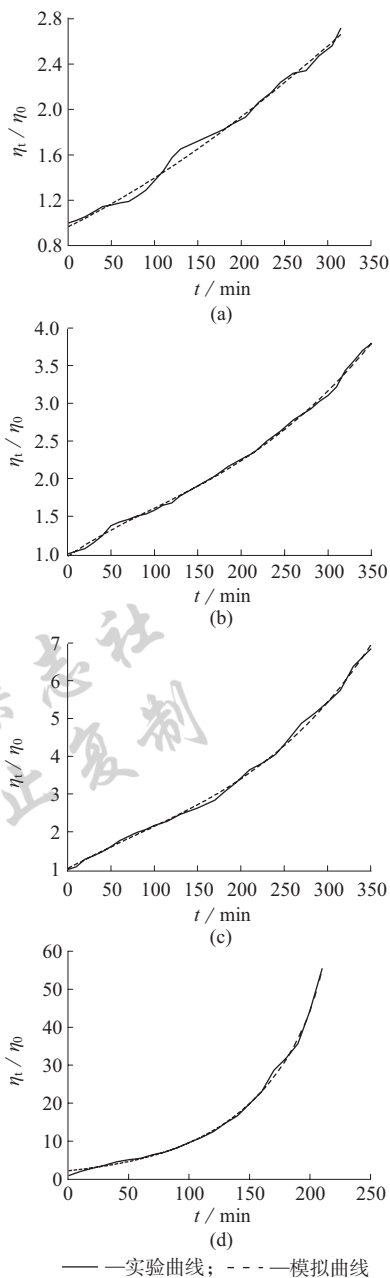
$$K_2=-9.84 \times 10^{31} \times \exp(-T/3.92582)+0.014 \quad (8-2)$$

$$K_3=4.26 \times 10^{-45} \times \exp(T/3.37)-0.013 \quad (8-3)$$

$$N_0=-2.75 \times 10^{-23} \times \exp(T/6.95)+0.009 \quad (8-4)$$

$$m=-4.49 \times 10^{-5} \times \exp(T/41.11)+0.025 \quad (8-5)$$

将式(7)和参数计算式(8-1)~式(8-5)代入式(1)中,便可得酸酐固化环氧树脂的流变模型。根据湿法缠绕对树脂黏度的工艺要求:树脂黏度范围在 $0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、适用期在 300 min 以上,使用流变模型做酸酐固化环氧树脂黏度预报平台,见图5。



a—30℃; b—40℃; c—50℃; d—60℃

图4 不同温度下酸酐固化环氧树脂的 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 实验与模拟曲线对比

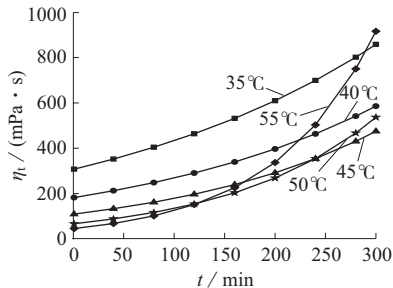


图5 酸酐固化环氧树脂体系等温黏度预测

实际生产中,由于树脂不停地参与浸胶、刮胶、回流等程序,黏度上升很快,为保证缠绕过程中树脂长期处于低黏度状态,应选择黏度上升缓慢的温度

区间,因此结合图 5 可确定该树脂体系在 40~50℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为 45℃。

(2) 芳香胺固化环氧树脂等温黏度的预测。

同样对 4 个温度点的 η_0 做 $\ln\eta_0-(1/T)$ 关系拟合曲线,如图 6 所示,得到如下方程:

$$\eta_0 = 5.8315 \times 10^{-9} \exp(7723/T) \quad (9)$$

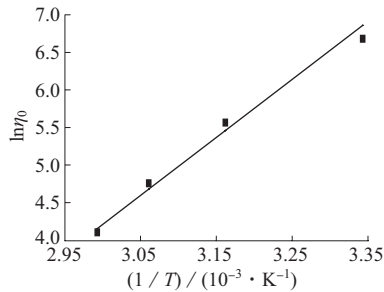


图 6 芳香胺固化环氧树脂体系 $\ln\eta_0-(1/T)$ 关系拟合曲线

作各温度点下 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 关系图,使用式 (6) 的计算模型拟合出 K_1, K_2, K_3, N_0, m , 具体数值见表 2。图 7 是根据表 2 的数据并通过式 (6) 做出的 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 模拟曲线与实验曲线的对比。从图 7 可以看出新的计算模型可以较好地模拟实验数据。

表 2 芳香胺固化环氧树脂的 K_1, K_2, K_3, N_0 和 m 拟合数值

项 目	T/K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
K_1	1.125	0.993	0.866	0.655
K_2	0.002 17	0.004 74	0.010 96	0.013 69
K_3	2.12×10^{-2}	1.26×10^{-2}	1.79×10^{-4}	-8.65×10^{-3}
N_0	-9.43×10^{-4}	-8.25×10^{-4}	-7.25×10^{-4}	-2.14×10^{-3}
m	3.74×10^{-7}	9.66×10^{-7}	1.08×10^{-6}	1.74×10^{-6}

对各参数做 T 的关系图,并对直线进行非线性拟合,可得各参数的计算方程:

$$K_1 = -2.89 \times 10^{-8} \times \exp(T/19.77) + 1.26 \quad (10-1)$$

$$K_2 = 2.02 \times 10^{-15} \times \exp(T/11.31) + 0.001 3 \quad (10-2)$$

$$K_3 = -1.63 \times 10^{-7} \times \exp(T/26.63) + 0.035 5 \quad (10-3)$$

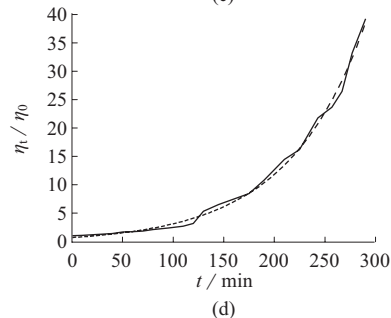
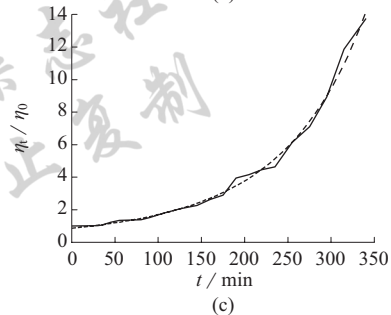
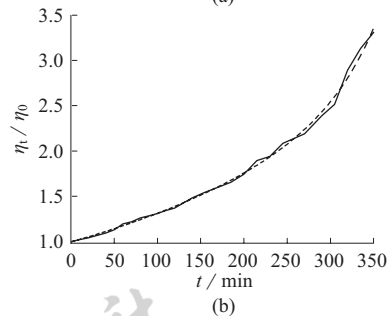
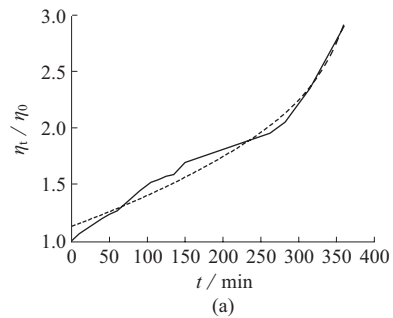
$$N_0 = 8.8 \times 10^{-52} \times \exp(T/2.98) - 9.43 \times 10^{-4} \quad (10-4)$$

$$m = 5.37 \times 10^{-32} \times \exp(T/5.69) + 3.67 \times 10^{-7} \quad (10-5)$$

将式 (9) 和参数计算式 (10-1)~式 (10-5) 代入式 (1) 中,便可得芳香胺固化环氧树脂的流变模型。根据湿法缠绕对树脂黏度的工艺要求,使用流变模型做芳香胺固化环氧树脂黏度预报平台,见图 8。结合缠绕生产中树脂黏度增长快,要求黏度尽可能低的情况,确定该树脂体系在 40℃和 45℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为 45℃。

3 结论

(1) 探讨了湿法缠绕用酸酐固化和芳香胺固化环氧树脂在不同温度平台下黏-温特性相差较大的原因,在双阿累尼乌斯方程基础上增加了时间变量



— 实验曲线; --- 模拟曲线
a—30℃; b—40℃; c—50℃; d—60℃

图 7 不同温度下芳香胺固化环氧树脂的 $(\eta_t/\eta_0)-t$ 实验与模拟曲线对比

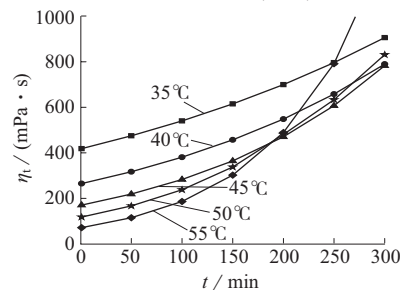


图 8 芳香胺固化环氧树脂体系等温黏度预测

t , 得到新的树脂流变模型。

(2) 经验证,新模型对两种环氧树脂体系黏-温特性的模拟值与实验值吻合较好,可准确模拟两种

树脂的流变特性。

(3) 新模型为制定相关缠绕工艺参数提供可靠依据,根据等温黏度预测结果,酸酐固化环氧树脂体系在 40~50℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为 45℃;芳香胺类环氧树脂体系在 40℃和 45℃符合湿法缠绕的要求,最佳缠绕温度为 45℃。

参考文献

- [1] 黄家康. 复合材料成型技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Huang Jiakang. Forming technology of composite material and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 王子昂, 周权, 陈麒, 等. RTM 用苯乙炔封端聚(甲基乙炔基硅烷)树脂的流变特性[J]. 功能高分子学报, 2011(2): 152-157.
Wang Zi'ang, Zhou Quan, Chen Lin, et al. Rheological behavior of phenylacetylene-terminated silicon-containing alkynyl resin system for resin transfer molding[J]. Journal of Functional Polymers, 2011(2): 152-157.
- [3] 杨学斌, 李玲, 关瑜. 双酚 A 型苯并噁嗪树脂的流变特性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014(5): 84-87.
Yang Xuebin, Li Ling, Guan Yu. Study on rheological behavior of bisphenol-a type benzoxazine resin[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014(5): 84-87.

PVC 农膜的老化原因和机理

农用 PVC 薄膜暴露在室外, 逐渐硬化, 失去柔软性而变脆, 从而易于破裂。在老化开始时, 薄膜上局部产生褐色斑点, 此后这种色斑逐步扩大, 使整个薄膜变色而失去透明性, 在变色的同时, 薄膜强度迅速降低, 以致破裂。PVC 农用薄膜老化变脆的原因有两个, 其一是增塑剂减少, 其二是树脂的变质。

(1) 增塑剂减少。增塑剂逐步减少的原因有增塑剂向表面渗出及增塑剂的挥发、雨露对增塑剂的萃取作用、灰尘和烟附着到薄膜表面在增塑剂中的扩散和转移作用、光和热的作用使增塑剂本身变质。

(2) 树脂的变质。日光中光和热的作用可使 PVC 分子的主链断裂, 从而使塑料的强度降低。此外, PVC 分子的脱 HCl 反应引起分子间的交联, 或产生许多分子内双键结构, 从而使 PVC 和增塑剂的相容性变差, 也使农膜的性能降低。

阳光中含有紫外线, 实验证实, 紫外线能促进各种高分子材料降解, 因此也就能促进农用 PVC 薄膜的老化。大多数高分子材料对于 285 nm 光辐射并没有很强的吸收带, 因此, 许多近紫外线都会被薄膜反射或透过薄膜, 所以纯的高分子材料吸收的光能不多。但实验证实塑料的光老化速度很快, 这是由于潜在的生色团的作用。工业上所使用的高分子材料总是含有各种各样的杂质, 这些杂质都可能成为光氧化作用的潜在敏化剂, 这种敏化剂包括: (1) 在分子聚合过程中所加入的催化剂; (2) 大气污染的影响, 如工业区空气

- [4] 苏曹宁, 任明伟, 何琪, 等. 低黏度中温固化环氧树脂基体的研究[J]. 热固性树脂, 2012(3): 46-49.
Su Caoning, Ren Mingwei, He Qi, et al. Study on low viscosity and moderate curing temperature resin matrix[J]. Thermosetting Resin, 2012(3): 46-49.
- [5] 贺莉, 尹术帮, 杨杰, 等. 芳纶 III 纤维湿法缠绕工艺研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(8): 77-82.
He Li, Yin Shubang, Yang Jie, et al. Study on the technology of wet winding of aramid III fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(8): 77-82.
- [6] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
Xiao Jijun, Zhu Weihua, Zhu Wei, et al. High energy materials, molecular dynamics[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [7] 靳福全. 关于反应速率、反应速率常数及指前因子的讨论[J]. 大学化学, 2013(2): 75-76.
Jin Fuquan. Discussion on the rate of reaction, reaction rate constant and pre-exponential factor[J]. University Chemistry, 2013(2): 75-76.
- [8] 吴新建, 张贤金. 化学平衡、化学反应速率概念及其关系探讨[J]. 化学教与学, 2012(4): 8-9.
Wu Xinjian, Zhang Xianjin. Study on the concepts and relations of chemical equilibrium and chemical reaction rate[J]. Chemistry Teaching and Learning, 2012(4): 8-9.

中的二氧化硫, 可能被聚合物或增塑剂所吸收, 形成含硫生色团等; (3) 塑料薄膜中所加入的各种添加剂或颜料。

(环塑网)

PVC 压延膜生产中需要注意的事项

PVC 压延膜是通过压延工艺制得, 是将受热的 PVC 塑料通过一对或多对相向旋转的水平辊筒的间隙, 使物料承受挤压、延展作用, 而成为具有一定厚度、宽度和表面光滑的薄膜制品的过程。特点是产量高, 质量好。在 PVC 压延膜生产中需要注意以下事项。

(1) 建立行之有效的产品质量保障体系, 具备完善的技术检测手段, 对从原材料进厂到产品出厂进行全程监管, 这在生产负荷较大时尤为重要。

(2) 四辊压延机在调整辊距时, 必须在带料状态下进行。

(3) 为了保证 PVC 压延膜质量, 厂房地面须保持洁净, 薄膜落地时不能沾灰。向筛粉机加入 PVC 树脂前, 应将袋子外表面吹扫干净。

(4) 缓冷辊和冷却辊内的冷却水温要严格控制在此要求的范围内, 否则会影响薄膜的收缩和平整性等。

(5) 为了保证薄膜色泽一致, 必须将色料与一定量的增塑剂、助剂混合后, 经球磨机或三辊研磨机研磨后使用。

(6) 在配料时, 对于存放助剂和增塑剂的混合料储罐, 应采用机械搅拌的方法来防止物料分离沉淀, 不能采用压缩空气吹搅的方法(耗费大量电力, 而且易带入水分和油类物质)。

(环塑网)