

稀释剂对乙烯基酯树脂体系流变性能的影响

孔令美 郑 威 袁秀梅 王小兵 刘丽慧

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 研究了不同稀释剂与乙烯基酯树脂(VER)的相容性,在基本的粘度实验和差示扫描量热(DSC)分析的基础上,分析了不同稀释剂对VER体系流变性能的影响。结果表明, α -甲基苯乙烯(MS)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)均能明显降低VER体系的粘度,常温下将稀释剂的用量控制在25%~40%时,其粘度均能降低到500 mPa·s以下,可满足树脂传递模塑工艺。含25%~40%的MS或MMA的VER体系在常温下的可操作时间分别为40~90 min和2.5 h以上,可分别用于制备中小型和大型复合材料制品。

关键词 乙烯基酯树脂 稀释剂 流变性 树脂传递模塑工艺 复合材料

树脂传递模塑(RTM)工艺是目前复合材料成型工艺中发展较迅速的一种先进复合材料成型工艺,广泛应用于航空、航天、汽车以及民用建筑等各个领域^[1-2]。它的主要优点是闭模低压成型且树脂对纤维只有一步浸润过程,所以RTM工艺对树脂的粘度要求较高,一般在500 mPa·s以下,以确保树脂对纤维的一步浸润质量^[3-5]。根据制品的大小,RTM工艺对可操作时间也有较高要求,一般来说,以注胶结束后树脂体系开始凝胶为宜。而稀释剂是影响树脂基体粘度的关键因素。一般来讲,适合于RTM工艺的理想稀释剂应具有的特点为^[6]:能有效降低树脂粘度;延长树脂体系的可操作时间;挥发性小,没有副产物产生。

乙烯基酯树脂(VER)是由环氧树脂与不饱和一元酸通过开环加成反应而制得^[7],具有酯基密度低、耐腐蚀、抗冲击和耐应力开裂等性能^[8-9]。但本研究应用的VER粘度很高,工艺性能差,必须用合适的活性稀释剂进行稀释以后才能应用于RTM工艺。目前,国内外最常用的活性稀释剂为苯乙烯,笔者研究了 α -甲基苯乙烯(MS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)等活性稀释剂对VER体系流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

VER:工业级,上海精细化工昭和有限公司;

MS、MMA、HEMA、HPMA、双环戊二烯丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯:工业级,市售;

环烷酸钴、N,N-二甲基苯胺:工业级,淄博市淄川鲁峰精细化工厂;

过氧化苯甲酰:化学纯,淄博市淄川鲁峰精细

工厂。

1.2 仪器

数显粘度计:NDJ-9S型,上海天平仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪:NETZSCH-DSC204型,德国耐驰公司。

1.3 性能测试

粘度实验:一定温度下测定体系粘度与稀释剂用量的关系,以及一定稀释剂用量下粘度与温度的关系。

DSC分析:使用 Al_2O_3 陶瓷坩埚,氮气气氛,气流量为50 mL/min,以5℃/min的升温速率从室温升温至250℃。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂与树脂在常温下的相容性

常温下,将MS、MMA、HEMA、HPMA、双环戊二烯丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等6种稀释剂分别与VER以1:4的质量比均匀混合。试验发现,混合过程中,MS、MMA、HEMA、HPMA能与VER快速相容,成为透明液体,2 h后也没有分层现象。而双环戊二烯丙烯酸酯和邻苯二甲酸二烯丙酯与VER不相容,其中邻苯二甲酸二烯丙酯与VER的混合体系在加热过程中会慢慢相容,但冷却后又出现分层现象。双环戊二烯丙烯酸酯与VER在混合过程中树脂颜色变白,粘度增大,加热后仍旧不相容。

2.2 稀释剂用量及温度对VER体系粘度的影响

(1) 恒温粘度

图1示出18℃时,不同稀释剂用量对VER粘度的影响。从图1可以发现,随着稀释剂用量的增加,VER体系的粘度逐渐降低。其中HEMA和HPMA

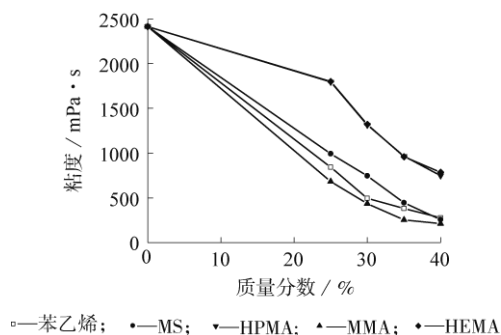


图1 不同稀释剂用量对 VER 体系粘度的影响

使 VER 体系粘度的降低效果相对较差; MS 和 MMA 对 VER 粘度的降低程度与苯乙烯相当, 甚至超过苯乙烯。当 MMA 用量大于 30% 时, VER 体系的粘度低于 450 mPa·s, 当用量为 40% 时, 粘度降至 211 mPa·s, 适用于 RTM 工艺。

(2) 动态粘度

选用 MS 和 MMA 作为稀释剂, 研究不同稀释剂用量情况下, 温度对 VER 体系粘度的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可看出, 在 20 ~ 40℃ 范围内, 温度对 VER 体系的粘度影响明显。含不同稀释剂的 VER 体系的粘度都随温度的提高而降低。当稀释剂用量均为 25% 时, 含 MS 的 VER 体系的粘度比含 MMA 的 VER 体系的粘度低; 当稀释剂用量达到 40% 后, 含 MMA 的 VER 体系的粘度比含 MS 的 VER 体系的粘度低。当稀释剂用量达到 45% 时, 在 20 ~ 40℃ 不同温度下, MS 使 VER 体系的粘度降到 55 ~ 202 mPa·s; MMA 使 VER 体系的粘度降到 100 mPa·s 以内, 40℃ 时可降到 30 mPa·s, 有利于 RTM 工艺。由此可见, 当稀释剂用量逐渐增加时, MMA 使 VER 粘度降低的程度比 MS 大。

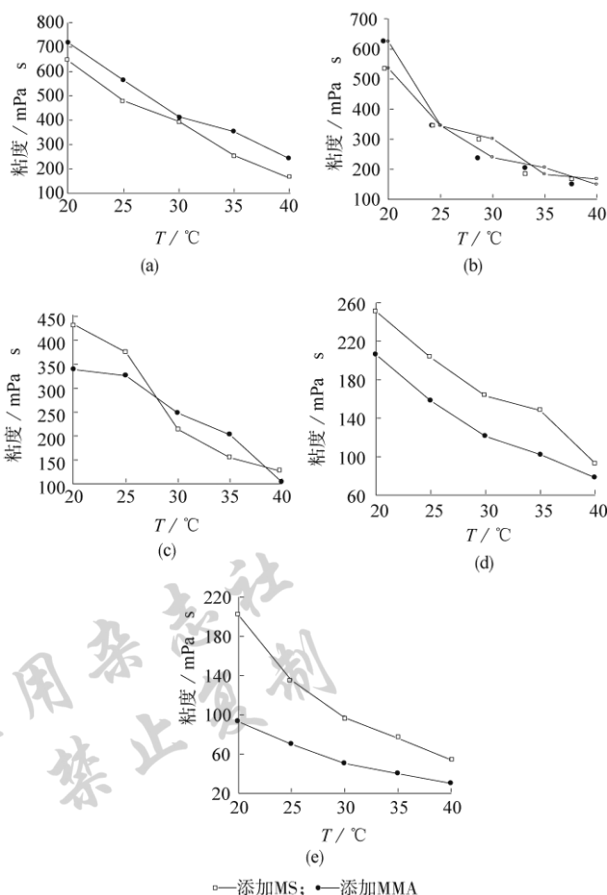
由图 2 还可看出, 在同一温度下, VER 体系的粘度随稀释剂用量的增加而降低。在 20 ~ 40℃ 下两种稀释剂的用量达到 30% 以后, VER 体系的粘度基本可保持在 30 ~ 500 mPa·s, 适用于 RTM 工艺。当稀释剂用量达到 35% 以后, 20℃ 时, VER 体系的粘度都能降低到 450 mPa·s 以内, 能满足 RTM 的室温成型工艺要求。

2.3 VER 体系的流变模型

30℃ 时分别选择稀释剂用量为 30%、35%、40% 三点给出树脂体系的粘度与稀释剂用量之间的拟和公式。

添加 MS 的 VER 体系的粘度与稀释剂用量之间的拟和公式为:

$$\eta = -157 + 28.8X - 0.52X^2$$



a—25%; b—30%; c—35%; d—40%; e—45%

图2 不同稀释剂用量时 VER 体系的粘度随温度的变化

式中: η ——VER 体系的粘度, mPa·s;

X ——100 份 VER 中稀释剂的份数。

当 $X = 25$ (即稀释剂用量为 25%) 时, 根据拟和公式得到 $\eta = 238$ mPa·s, 实际测量值为 395 mPa·s; 当 $X = 45$ 时, 根据拟和公式得到 $\eta = 86$ mPa·s, 实际测量值为 $\eta = 97$ mPa·s。

添加 MMA 的 VER 体系的粘度与稀释剂用量之间的拟和公式为:

$$\eta = -937 + 85.6X - 1.48X^2$$

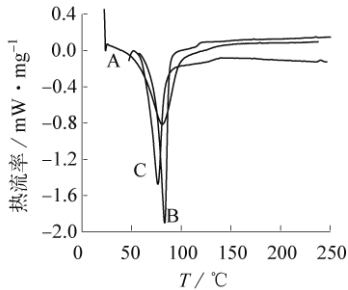
当 $X = 25$ 时, 根据拟和公式得到 $\eta = 278$ mPa·s, 而实际测量值为 414 mPa·s; 当 $X = 45$ 时, 根据拟和公式得到 $\eta = -82$ mPa·s, 而实际测量值为 50 mPa·s。

可以看出, 上述两个拟和公式的结果偏差都较大, 不适于定量分析 VER 体系的粘度与稀释剂用量之间的关系。同理研究其它温度下 VER 体系粘度与稀释剂用量之间的拟和公式以及一定稀释剂添加量下 VER 体系粘度与温度之间的拟和公式, 发现结

果多数偏低、偏差较大, 不适于分析 VER 体系的粘度与稀释剂用量之间的关系。

2.4 DSC 分析

向 VER 中分别添加 30% 的 MS、MMA 两种稀释剂, 然后先加促进剂, 再加一定比例的固化剂, 每次加稀释剂、促进剂或固化剂后都要求搅拌均匀, 将配好的 VER 体系放置 10 min 消泡后, 进行 DSC 分析, 结果见图 3。



A—添加 MS; B—添加 MMA; C—未加稀释剂
图 3 添加稀释剂前后 VER 的 DSC 曲线

由图 3 可看出, 添加稀释剂前后 VER 体系均各出现一个单峰, 说明 VER 体系中的各组分均同步反应。添加不同稀释剂的两种 VER 体系的放热峰温度有一定重合, 说明这两种 VER 体系的反应温度相近, 并且两个最高放热峰温度比未添加稀释剂时向高温方向移动, 表明稀释剂能加剧固化反应的进行。

表 1 列出纯 VER 和添加不同稀释剂的 VER 体系的反应特征温度。

表 1 纯 VER 和添加不同稀释剂的 VER 体系的反应特征温度

体系	起始温度 / °C	峰值温度 / °C	终止温度 / °C
纯 VER	65	76	83
含 MS 的 VER	59	81	99
含 MMA 的 VER	75	83	88

从表 1 可以看出, 纯 VER 和添加稀释剂的 VER 都是典型的中低温固化体系, 结合图 3, 添加 MS 的 VER 体系的峰形比较缓和, 出现反应放热峰的温度范围较宽, 温度的波动对 VER 体系的反应影响较小, 这有利于复合材料的成型。从 DSC 曲线看出, 当温度低于 50 °C 时, VER 体系热焓的变化很小, 说明温度低于 50 °C 时体系反应缓慢, 考虑 DSC 分析所用的试样量 (约 15 mg) 与实际工艺时的树脂用量不同, 综合 DSC 结果和热扩散因素的影响, 初步确定 VER 体系所处的环境温度低于 50 °C 时, 应具有比较理想的可操作时间。

含 MMA 的 VER 体系的反应放热峰的温度范围比较窄, 峰形尖锐狭长。3 个特征温度点分布紧

密, 说明达到起始温度以后, 反应比较急促, 受温度影响较大。

2.5 可操作时间与温度的关系

结合 DSC 曲线及 RTM 工艺对 VER 体系流变性能的要求, 又考虑到动态实验过程中结果的滞后性及实验与实际成型之间的差异, 本实验研究了可操作时间与稀释剂用量及温度之间的关系, 如表 2、表 3 所示。

表 2 含 MS 的 VER 体系在不同温度时的可操作时间

质量分数 / %	可操作时间 / min	
	9 °C	25 °C
25	> 330	43
30	> 330	52
35	> 330	65
40	> 330	92
45	> 330	88

从表 2 可以看出, 树脂体系在温度较低时 (9 °C) 的可操作时间都很长, 在温度较高 (25 °C) 时, 由于 VER 体系中官能团活性升高, 加速了交联反应, 可操作时间明显变短。随着 MS 用量的增加, 可操作时间呈增大趋势。此体系适合生产中、小尺寸的复合材料制件。

表 3 含 MMA 的 VER 体系在不同温度时的凝胶时间 h

添加量	9 °C	25 °C
25 % ~45 %	> 7	≥ 2.5

由表 3 可见, 添加 MMA 的树脂体系在常温下的可操作时间比较长, 可用于车体、船体等大型复合材料制件的常温制备。

3 结论

(1) MS、MMA、HEMA 和 HPMA 都与 VER 具有相容性, 能有效降低 VER 粘度, 尤其是 MS 和 MMA, 在 20 ~40 °C 范围内, 随温度升高或稀释剂用量增大, VER 体系的粘度可降至 100 ~500 mPa · s, 可用于 RTM 工艺。

(2) 可以用拟和公式粗略估计 VER 体系的粘度与用量之间的关系, 但误差较大, 不能用于定量分析。

(3) 由 DSC 可以确定添加稀释剂后的 VER 体系中的各组分能发生同步反应, 并且与纯 VER 体系一样为中低温固化过程。

(4) 添加 MMA 的树脂体系的可操作时间长, 可用于制备大型复合材料制件, 添加 MS 的 VER 体系可操作时间相对较短, 可用于制备中小型复合材料制件。

参考文献

- [1] 梁志勇,段跃新,林云,等. RTM 专用混合型树脂体系研究——反应特性与工艺特性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(5): 14-17.
- [2] 路遥,段跃新,梁志勇,等. 锁酚醛树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 10-14.
- [3] 张明,许亚洪,邢军,等. RTM 用环氧 3266 树脂体系化学流变特性的研究[J]. 材料工程, 2005(6): 50-54.
- [4] 段跃新,张宗科,梁志勇. 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.
- [5] 张宏军,周晓东,戴干策,等. 玻璃纤维增强乙烯基酯树脂复合材料的增韧[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 21-25.
- [6] 杨桂. 编织结构复合材料制作、工艺及工业实践[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 88-94.
- [7] 翁子懋. 乙烯基酯树脂的发展及其性能[J]. 全面腐蚀控制, 2000, 14(5): 47-48.
- [8] 何洋,梁国正,黄艳,等. 乙烯基酯树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2003(6): 41-46.
- [9] 陈永杰,兰一,唐政. 乙烯基酯树脂的合成[J]. 热固性树脂, 1997(4): 19-22.

INFLUENCE OF DILUTING AGENT TO THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF VINYL ESTER RESIN SYSTEM FOR RTM PROCESSING

Kong Lingmei, Zheng Wei, Yuan Xiumei, Wang Xiaobing, Liu Lihui

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The compatibility of different diluting agents and vinyl ester resin were studied. Based on viscosity experiments and DSC analysis, the influence of different diluting agents on the rheological behavior of vinyl ester resin system was analyzed. The results showed that α -methyl styrene and methyl methacrylate could obviously decrease the viscosity of vinyl ester resin system. When the content of these two diluting agents was 25% - 40% at normal temperature, both of their viscosity could be decreased under 500 mPa $\cdot$ s, it could satisfy the RTM processing. The operational time of the vinyl ester resin system which contained α -methyl styrene or methyl methacrylate was respectively between 40-90 min and more than 2.5 h at normal temperature, these two systems could be used to fabricate medium and small composite parts and large composite parts respectively.

KEYWORDS vinyl ester resin, diluting agent, rheological behavior, RTM, composite

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>