

VARTM 用 EP 体系流变特性及固化工艺的研究^{*}

王 芳 张国利

(天津工业大学复合材料研究所, 天津 300160)

摘要 研究了真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺用环氧树脂(EP)体系的流变特性,结合差示扫描量热(DSC)仪和旋转式粘度计对 A₁、A₂、A₃ 三种 EP 体系的测试结果,确定 A₂ 树脂体系适合于 VARTM 工艺,并根据双阿累尼乌斯方程,建立了 A₂ 树脂体系的流变模型。该模型可以预测树脂在不同温度下的粘度特性,为合理制定工艺参数提供了重要依据。用 DSC 仪对 A₂ 树脂体系的固化反应过程进行分析,利用外推法确定了固化工艺参数。

关键词 真空辅助树脂传递模塑 环氧树脂 流变特性 粘度 流变模型 固化工艺

真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺是一种新型的低成本复合材料大型制件的成型技术,它是在真空状态下排除纤维增强体中的气体,利用树脂的流动、渗透实现对纤维及其织物的浸渍,并在室温或加温条件下进行固化,成型一定形状和纤维体积分含量的制件的工艺方法。VARTM 工艺采用单面刚性模具,另一面采用柔性真空袋结构,节约了大量模具设计、制造费用,而且制件纤维体积分含量较高,空隙率较低。因为 VARTM 是低压成型工艺,而且树脂对纤维增强体只有一步浸润过程,所以 VARTM 工艺对树脂的要求较高。树脂的流变行为必须满足 VARTM 的工艺要求。用于 VARTM 工艺的树脂需要具备的 5 个特性为:①树脂在工艺温度下有适宜的粘度,一般应在 80 ~800 mPa·s。粘度过高会导致树脂流动困难,难以浸润纤维增强体;粘度过低会导致树脂流动不稳定,形成干点和空隙缺陷;②树脂的低粘度状态应该保持 40 min 到数小时,满足 VARTM 工艺所需的低粘度工艺特性;③树脂在固化过程中无挥发物产生;④树脂固化工艺满足生产周期的要求;⑤树脂力学性能和物理性能满足使用要求。

为了满足上述 VARTM 工艺要求,笔者针对三种配方的环氧树脂(EP)体系(A₁、A₂、A₃)进行了流变特性的研究,选择了粘度特性和固化特性都满足工艺要求的 A₂ 树脂体系作为 VARTM 工艺用树脂体系。

1 实验部分

1.1 原材料

EP: E-618, 天津合成材料研究所;

单环氧稀释剂: 天津合成材料研究所;

低分子量聚酰胺: 300[#], 天津延安化工厂;

TM 聚酰胺: 天津延安化工厂。

1.2 设备及仪器

旋转式粘度计及可控温水浴: NDJ-79 型, 同济大学机械厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC7 型, 美国 PE 公司。

1.3 性能测试

利用旋转式粘度计测试树脂动态粘度变化的情况;

利用 DSC 仪以不同的升温速率测试树脂的固化情况。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

将原材料按表 1 所示比例在常温下充分混合,搅拌均匀,得到 A₁、A₂、A₃ 三种树脂体系。

表 1 三种 EP 树脂体系配比

树脂体系	EP	300 [#] 低分子量聚酰胺	TM 聚酰胺	稀释剂
A ₁	100	0	25	10
A ₂	100	10	15	15
A ₃	100	25	0	0

以 5℃/min 的升温速率对 A₁、A₂、A₃ 三种树脂体系进行 DSC 测试,结果见表 2。

表 2 三种 EP 树脂体系的特征温度

树脂体系	峰始温度 t _i /℃	峰顶温度 t _p /℃	峰终温度 t _f /℃
A ₁	56	108	180
A ₂	57	107	174
A ₃	55	103	166

从三种树脂 DSC 测试结果看, A₁、A₂、A₃ 三种树脂的起始反应温度分别为 56、57、55℃, 峰顶温度分别为 108、107、103℃, 终止温度分别为 180、174、166℃。三种树脂的各阶段反应温度相差不大。

考虑到 DSC 测试所取的试样量(约 5 mg)与实

^{*} 天津市教委基金资助项目(20041004)

收稿日期: 2006-05-18

际工艺的树脂用量不同^[1],综合 DSC 测试结果和反应热等因素的影响,初步确定 A₁、A₂、A₃ 三种树脂的工艺温度分别在 46、47、45℃ 以下才能满足 VARTM 工艺对注射时间的要求。

2.2 动态升温粘度测试分析

通过对 A₁、A₂、A₃ 三种树脂体系动态升温粘度的测试,发现 A₃ 树脂体系在室温下粘度高达 2 000 mPa·s 以上,升高温度后虽然粘度有所下降,但是当温度升高到 45℃ (工艺温度应在此温度之下) 左右,粘度仍然保持在 1 000 mPa·s 以上。可见 A₃ 树脂体系不符合 VARTM 工艺对树脂低粘度的工艺要求,不能作为 VARTM 工艺用树脂。

A₁、A₂ 树脂体系的动态升温粘度曲线见图 1。

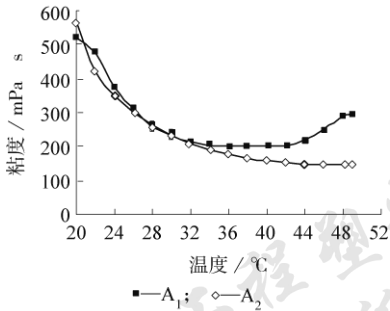


图 1 A₁、A₂ 树脂体系动态升温粘度曲线

从图 1 可以看出,开始阶段温度升高,分子活性增大,树脂体系粘度下降^[2];随着反应交联的进行,树脂体系粘度变化趋于平缓,最后有所上升。A₁、A₂ 树脂体系在 23 ~50℃ 的温度变化范围内,粘度均维持在 500 mPa·s 以下,符合 VARTM 工艺对树脂具有低粘度性能的工艺要求;在 28 ~35℃ 的温度变化范围内,A₁、A₂ 树脂体系的粘度相差不大,变化情况基本一致;当温度升高到 35℃ 以后,A₁ 树脂体系粘度停止继续下降,维持一段时间后粘度开始出现明显的上升趋势,而 A₂ 树脂的粘度继续下降,在 43℃ 左右粘度变化趋于平缓,保持在 150 mPa·s 左右。这说明加入 300[#] 低分子量聚酰胺固化剂时,树脂体系的低粘度平台性能比单纯使用 TM 型聚酰胺固化剂时更好。

综上所述,在 A₁、A₂、A₃ 三种树脂体系中,A₂ 树脂体系的低粘度性能最能满足 VARTM 工艺的要求。所以笔者选择 A₂ 树脂体系作为 VARTM 工艺用树脂,并对其流变特性做进一步的深入研究。

2.3 A₂ 树脂体系的等温粘度特性

通过图 1 动态粘度实验可以看出,A₂ 树脂体系在 25 ~50℃ 温度变化范围内粘度保持在 400 mPa·

s 以下,能很好地满足 VARTM 工艺的低粘度要求。综合考虑 DSC 实验结果,工艺温度应在 47℃ 以下,所以在 25 ~47℃ 内均匀地确定了 4 个等温测试点,即 25、30、35、40℃,测试 A₂ 树脂体系在 4 个温度点的粘度变化情况。

图 2 为 A₂ 树脂体系的实测等温粘度曲线。

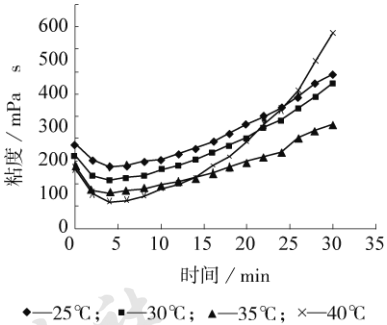


图 2 A₂ 树脂体系的等温粘度曲线

从图 2 可以看出,在同一温度下,A₂ 树脂体系的粘度随着测试时间的延长而逐步上升,而且测试温度越高,上升的斜率越大,在 40℃ 时曲线上升的斜率最大,这是因为随着反应温度的升高,反应速率提高。

2.4 A₂ 树脂体系流变模型的建立

笔者采用双阿累尼乌斯方程来研究 A₂ 树脂体系在整个工艺温度范围内的粘度特性,其粘度方程如下:

$$\eta(t) / \eta = a \exp(nt) \tag{1}$$

式中: $\eta(t)$ —— t 时刻树脂体系的粘度;

η ——0 时刻树脂体系的粘度;

a, n ——模型参数。

η 和 n 应符合阿累尼乌斯关系:

$$\eta = k_1 \exp(k_2/T) \tag{2}$$

$$n = k_3 \exp(k_4 T) \tag{3}$$

式中: k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 ——热固性树脂体系的流变模型参数;

T ——温度。

不同温度下的 η 可由树脂体系升温粘度实验确定(见图 1)。为了提高粘度模型的精度,将 $\eta(t) / \eta$ 定义为修正粘度。将图 2 的等温粘度曲线中的粘度除以 0 时刻的粘度,并对时间作图,结果见图 3。

对图 3 的等温修正粘度采用双阿累尼乌斯粘度模型方程[(1) 式] 进行非线性最小方差拟合,进而求出每个等温温度下的模型方程参数 n 、 a 的值。利用非线性最小方差拟合的参数值见表 3。

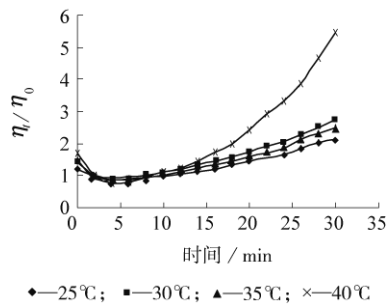


图3 A₂树脂体系等温修正粘度曲线

表3 粘度模型拟合参数

温度/℃	<i>n</i>	<i>a</i>
25	0.021 37	0.815 63
30	0.029 35	0.860 71
35	0.031 37	0.771 05
40	0.052 38	0.677 06

经过分析计算,得出参数 *n*、*a* 与温度 *T* 符合以下阿累尼乌斯关系:

$$n = 4.0496 \times 10^{-13} \exp(0.772T) \quad (4)$$

$$a = 0.86028 \times \exp(0.5472/T) \quad (5)$$

将(4)式、(5)式代入(1)式中,就得到了 A₂ 树脂体系的流变模型,可以用来预测 A₂ 树脂体系工艺温度内的流变行为。

2.5 A₂树脂体系固化工艺的确定

(1) DSC 结果分析

DSC 是研究树脂固化动力学最常用的方法,一般用等温、非等温 DSC 来研究树脂的固化反应动力学。笔者用 A₂ 树脂体系,升温速率分别为 5、10、15℃/min,进行 DSC 固化反应测试,测得 A₂ 树脂体系的特征温度如表 4 所示。

表4 A₂树脂体系的特征温度

升温速率 β/℃·min ⁻¹	峰始温度 <i>t</i> _i /℃	峰顶温度 <i>t</i> _p /℃	峰终温度 <i>t</i> _f /℃	ln(β/ <i>t</i> _p ²)
5	57	107	174	-7.74
10	58	116	196	-7.20
15	62	123	207	-6.92

(2) 固化工艺参数的确定

因为 DSC 曲线所反映的峰顶温度随着升温速率的变化而变化,从而影响树脂体系工艺参数的最终确定。笔者采用 *T*-β 外推法求得固化工艺温度的近似值。用 *t*_i、*t*_p、*t*_f 值作 *T*-β 图,见图 4。外推到 β=0 时得到的三个点的温度就是固化工艺温度,分别为 *T*_{gel}(凝胶温度)、*T*_{cure}(固化温度)和 *T*_{treat}(后处理温度)。

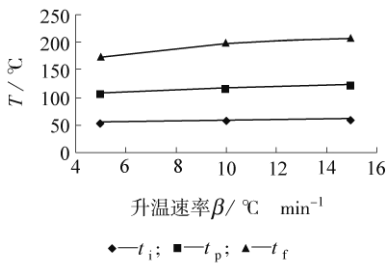


图4 A₂树脂体系 *T*-β 曲线外推法示意图

由外推法得到 A₂ 树脂体系近似固化工艺温度如下: *T*_{gel}=56℃, *T*_{cure}=98℃, *T*_{treat}=152℃。

为了使树脂固化比较完全,同时为了提高生产效率,通常固化温度可以选在比 *T*_{gel} 高 10 ~ 20℃^[3,4]。所以,就配方 A₂ 树脂体系而言,可以选择 66 ~76℃作为固化参考温度,152 ~162℃作为后处理温度。

3 结论

(1) 运用 DSC 仪、旋转式粘度计等测试手段研究了 A₁、A₂、A₃ 三种 EP 树脂体系的粘度特性,指出 A₃ 树脂体系不适宜作为 VARTM 工艺用树脂。经过动态升温粘度实验,对其余两种树脂体系进行比较研究,确定 A₂ 树脂体系最适宜作为 VARTM 工艺用树脂。

(2) 测试了 A₂ 树脂体系在 25、30、35、40℃ 四个温度点的等温粘度变化情况,温度越高,粘度-时间曲线的斜率越大,反应速率越快。

(3) 采用双阿累尼乌斯方程研究了 A₂ 树脂体系在整个工艺温度范围内的粘度特性,建立了流变模型,可以用来预测 A₂ 树脂体系工艺温度范围内的流变行为。

(4) 根据 DSC 升温实验结果,利用外推法,对近似固化工艺温度进行分析预测和计算,并根据生产实际情况,确定 A₂ 树脂体系的固化参考温度为 66 ~76℃,后处理温度为 152 ~162℃。

参考文献

1 梁志勇,段跃新,林云,等. EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究. 复合材料学报,2001,18(1):16
2 张明,许亚洪,邢军,等. RTM 用环氧树脂体系化学流变特性的研究. 材料工程,2005(6):50
3 段跃新,张宗科,梁志勇,等. BIM 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报. 复合材料学报,2001,18(3):30
4 石东,石凤,段跃新,等. RTM 用酚醛树脂体系化学流变行为研究. 宇航材料工艺,2005(2):52

ABSTRACT The rheological behavior of epoxy resin for vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) was studied with DSC analysis and viscosity experiments. According to the results of A_1 , A_2 , A_3 resin system, it was concluded that A_2 resin system was fit for VARTM. A rheological model based on dual-Arrhenius equation was established and could be used to predict viscosity behavior of A_2 resin system at different temperature. The results could be served as the basis for setting the technological parameter. Curing process of A_2 resin was studied by means of DSC, the curing technological parameter was determined by using extrapolation.

KEYWORDS VARTM, epoxy resin, rheological behavior, viscosity, rheological model, curing process

无卤阻燃增强尼龙 66 又有新牌号

隶属山东道恩集团的山东省塑料树脂工程技术研究中心最近成功开发出无卤阻燃增强尼龙 66 新产品,牌号为 WGPA66-130。

卤系阻燃剂由于环境问题而在多国被禁用,因此国内外在无卤阻燃增强 PA66 领域的研究很活跃。山东省塑料树脂工程技术研究中心在成功开发环保阻燃增强尼龙 66(牌号 HGA66-230)基础上,采用新的无卤阻燃体系进行研究,成功解决了 PA66 滴落引燃和采用红磷阻燃剂造成的颜色,使材料的阻燃等级达到美国 UL94 V-0(1.6 mm)阻燃标准,获得了综合性能优良的无卤阻燃新材料。这种新材料具有优异的耐热、低吸水、力学性能和环境友好性,尤其适用于汽车零部件和电子电气产品。(张忠辉)

俄小型塑料机械需求量将持续增长

市场人士预测,由于食品加工、建筑材料和汽车等工业部门对于塑料制品的需求量剧增,加上设备更新的需求,今后一段时期内俄罗斯国内塑料机械市场容量将持续增长。

价格较低的小型塑料机械在俄罗斯市场受欢迎。这给中国塑料机械设备的出口提供了良好的机遇。俄罗斯国内市场对注塑成型机、中空成型机、真空成型机、塑料挤出机及塑料回收机等的需求量较大。目前,俄罗斯国内塑料机械市场规模已达到 2~3 亿美元,其主要来源是德国、意大利和乌克兰等国家,中国名列第五。(塑机网)

国外最近发明一种芳香族聚碳酸酯合成的新方法

该方法分 2 个工艺步骤:第 1 步将双酚 A、液碱、分子量调节剂、抗氧剂,100 催化剂溶于水形成水相,以有机溶剂为有机相,将液态光气或光气溶液加入体系中,界面缩聚 10~20 min;第 2 步将分子量调节剂、碱加入体系,压入气态光气 20~60 min。整个过程体系 pH>10,反应完后废水相取样酸化后无残余酚类沉淀析出。据专家介绍,该新方法与原 1 步法和 2 步法合成聚碳酸酯(PC)技术相比,双酚 A 转化完全、反应时间适当、产物具有良好耐热性,对国内发展 PC 产业有一定借鉴意义。(中聚物网)

东丽在中国设立工程塑料及 ABS 树脂生产基地

中国高新技术产业报讯,东丽与日本颜料、丰田通商公司联手在天津经济技术开发区设立了新公司——天津碧美特工程塑料有限公司。新公司将从事工程塑料及 ABS 树脂的混炼、着色品的外包加工和制造,年生产能力为 1 万 t。其产品通过东丽(中国)投资有限公司(TCH)进行销售,将于 2006 年下半年开始供货。(中聚物网)

顺德塑机高技术新品受关注

青岛顺德塑料机械有限公司凭借其高技术含量产品在上海举办的第 20 届中国国际塑料橡胶工业展览会期间合同意向成交额达 3000 多万元。

该公司在展览会上展出的环保型 PVC 木塑板材生产线、PP 超厚(60 mm)板材生产线、新型大口径 HDPE 燃气/供水管生产线、PVC 木塑门生产线及环保型 PP-R 管、PVC 木塑板、塑料扣板等系列高新技术产品引起与会者浓厚的兴趣。(茂林)

我国(乙烯/丙烯)共聚物开发利用前景广阔

预计 2006 年我国对(乙烯/丙烯)共聚物的总需求量将达到 10.5 万 t,2010 年总需求量将达到约 16.5 万 t。虽然吉林石油化工公司将于今年将其(乙烯/丙烯)共聚物的生产能力扩建到 7.0 万 t/a,但生产能力和产量还不能满足国内实际生产的需求,(乙烯/丙烯)共聚物在我国开发利用前景广阔。有关生产企业应该不断扩大装置的生产规模,增加产量,实现规模化经营,降低成本。新建装置的生产规模应该在 5.0 万 t/a 以上。另外还应积极开发国内市场上适销对路的新品种、新牌号,扩大应用领域。如用于树脂改性、高档海绵等领域的高门尼、高充油、高分子量、长链支化及双峰结构的(乙烯/丙烯)共聚物等;积极采用贵金属催化剂新技术,加快单体助剂和催化剂的国产化,以保持我国(乙烯/丙烯)共聚物行业健康、有序、快速发展。(塑化机网)

超大型注塑机投入运行

华工集团上海山海包装容器公司装备的 HFB350 大型注塑机已投入生产运行。这种注塑机采用高新技术设计了高效率的挤出机及大储量的储料缸机头,使本机一次成型 1 m×1 m×1 m 的 IBC 集装箱或大型托盘。它能使用目前比较先进的高密度聚乙烯粉料生产 IBC 桶及托盘,这些制品强度高、质量轻。用它生产的 IBC100L 散装容器既可盛装二、三级危险化学液体又可盛装饮用水和水产养殖产品。(塑机网)

智利投运 5000 t 级生物尼龙装置

智利包装生产商 Sigdopack 最近宣布,在圣地亚哥投运了一套 5000 t/a 生物型尼龙装置。该装置耗资 4000 万美元,是南美最大同类装置。该公司在智利的两条生产线早已开始生产 3 万 t/a 生物型聚丙烯(PP),并且 75% 出口给全球主要食品包装生产商。该公司目前正在投资 5000 万美元,在阿根廷首都布宜诺斯艾利斯建设一套 3.7 万 t/a 生物型 PP 装置,计划于 2007 年中期投运。(中聚物网)