

文章编号: 1000-3851(2007)04-0040-06

热固性树脂体系流变特性随贮存条件变化规律

周文, 张佐光, 顾轶卓, 李敏*

(北京航空航天大学, 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 热固性树脂体系在贮存期间会发生物理或化学变化, 这会影响树脂体系的流变特性, 进而影响其成型工艺性。本文中针对几种典型热压工艺用高性能热固性树脂体系, 采用平板流变仪研究了贮存期对树脂体系流变特性的影响, 并利用差示扫描量热法、红外光谱法和凝胶色谱法分析了流变特性变化的具体原因; 同时以流动度为表征参数, 考察了树脂体系工艺性随贮存期的变化规律。结果表明, 树脂体系的贮存特性主要由其固化反应特性和添加剂的贮存特性决定。该研究结果为热压工艺参数的选择和优化提供了重要实验依据。

关键词: 复合材料; 热压工艺; 热固性树脂; 贮存期; 流变特性

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effects of storage condition on rheological properties for typical thermosetting resins

ZHOU Wen, ZHANG Zuoguang, GU Yizhuo, LI Min*

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In the storage process, physical or chemical changes might happen for thermosetting resins, which have effects on the rheological characteristics of resin systems and influence the processability. By means of parallel plates the effects of storage time on rheological properties of resin systems were studied for several typical thermosetting resin systems used in the hot press process. The reasons for the change of rheological characteristics were investigated with differential scanning calorimetry, infrared spectrometry and gel permeation chromatography. The influence of storage time on the processing property of resin systems was analyzed using the fluidity. The results show that the storage characteristics of resin systems are determined by the curing reaction of the resin system and the storage characteristic of addition agents in resin system. These results provide some important experimental information to the estimation and optimization of hot press process parameters.

Keywords: composite; hot press process; thermosetting resin; storage time; rheological property

在复合材料成型过程中, 热固性树脂要求具有一定的流动性, 尤其是对于热压工艺, 树脂流动性过大, 将造成工艺控制困难, 复合材料贫胶; 如果流动性过小, 会造成纤维层与层之间的接触不良, 树脂分布不均。因此, 热固性树脂流动性的研究对于复合材料成型工艺的优化和质量控制有着至关重要的作用。对于热固性树脂基预浸料, 在运输、贮存和制造过程中均会发生一定的物理和化学变化, 使树脂不可避免地发生预固化反应, 这一方面使预浸料的黏性降低; 另一方面使树脂的流动性降低, 因此树脂体系的工艺性变差, 难以得到质量稳定的产品。目前国内外针对树脂在贮存过程中发生的固

化反应和化学变化进行了大量研究^[1-8], 但较少涉及树脂体系的工艺性及其对成型过程的影响。本文作者旨在针对几种典型的热压工艺用高性能热固性树脂体系, 研究流变特性随贮存时间的变化规律, 并分析其工艺性变化, 从而为预浸料的评价和复合材料热压成型工艺参数的选择提供科学的依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

LT-01 低温固化环氧树脂, 北京航空材料研究院; 3234 中温固化环氧树脂, 北京航空材料研究院; QY8911- 高温固化双马来酰亚胺树脂, 北京

航空制造工程研究所。

GDS 高低温湿热试验箱, 无锡市佳豪试验设备有限公司; Gemini 200 Advanced Rheometer 型流变仪, Bohlin Instrument 公司; DSC SP 型差热扫描量热仪, Rheometric Scientific 公司; Nexus470 型傅立叶红外光谱仪, Thermo Nicolet 公司, 扫描范围: $7500 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 0.5 cm^{-1} ; PL-GPC210 凝胶渗透色谱仪, Polymer Laboratories 公司, 溶剂为四氢呋喃。

1.2 实验方法

实验中树脂采用两种贮存方式, 即冰箱冷冻贮存和高低温湿热箱的室温贮存。冰箱冷冻贮存温度为 -15°C 左右; 室温贮存温度为 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 相对湿度控制在 10% 以下, 防止树脂吸水。树脂样品均制成厚度约为 0.8 mm 的圆片状进行贮存。根据生产厂家提供的室温贮存期, 每隔一定时间对试样进行流变测试。流变测试采用的是振动模式下直径为 25 mm 的平板法, 在恒定应力、振荡频率和温度的条件下, 进行时间扫描, 得到相应的恒温黏度曲线。

固化度的测试采用 DSC 法, 即测定放热量, 并通过下式计算出树脂的固化度:

$$= \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为树脂的固化度; H_0 为初始样品的反应热; H 为贮存一段时间后样品的反应热。实验中采用动态测试, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛为氮气且氮气流量约为 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 。

利用红外光谱法, 通过参加反应的特征峰和不参加反应的基准峰对应的吸光度比值定量表征树脂特征官能团的含量。对于环氧树脂, 计算环氧基团 ($\sim 904 \text{ cm}^{-1}$) 和苯环 ($\sim 1612 \text{ cm}^{-1}$) 谱峰处的吸光度比值, 即环氧指数。对于双马树脂, 在固化过程中消耗的主要是 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 因此计算 $\text{C}=\text{C}$ 双键 ($\sim 829 \text{ cm}^{-1}$) 和苯环的骨架振动峰 ($\sim 1514 \text{ cm}^{-1}$) 谱峰处的吸光度比值, 即 $\text{C}=\text{C}$ 双键指数。为了对比环氧与双马树脂体系的化学反应特性的不同规律, 本文中将环氧指数和 $\text{C}=\text{C}$ 双键指数统称为反应指数。

2 结果与讨论

2.1 贮存期对树脂体系流变特性的影响

针对不同树脂体系, 根据树脂体系的凝胶特性

和典型的固化制度, 选择不同的恒温温度, 测定恒温黏度曲线以考察室温贮存时间对树脂体系流变特性的影响, 其中, LT-01 环氧树脂 80°C 恒温, 3234 环氧树脂和 QY8911- 双马树脂 100°C 恒温, 其恒温黏度曲线如图 1 所示。

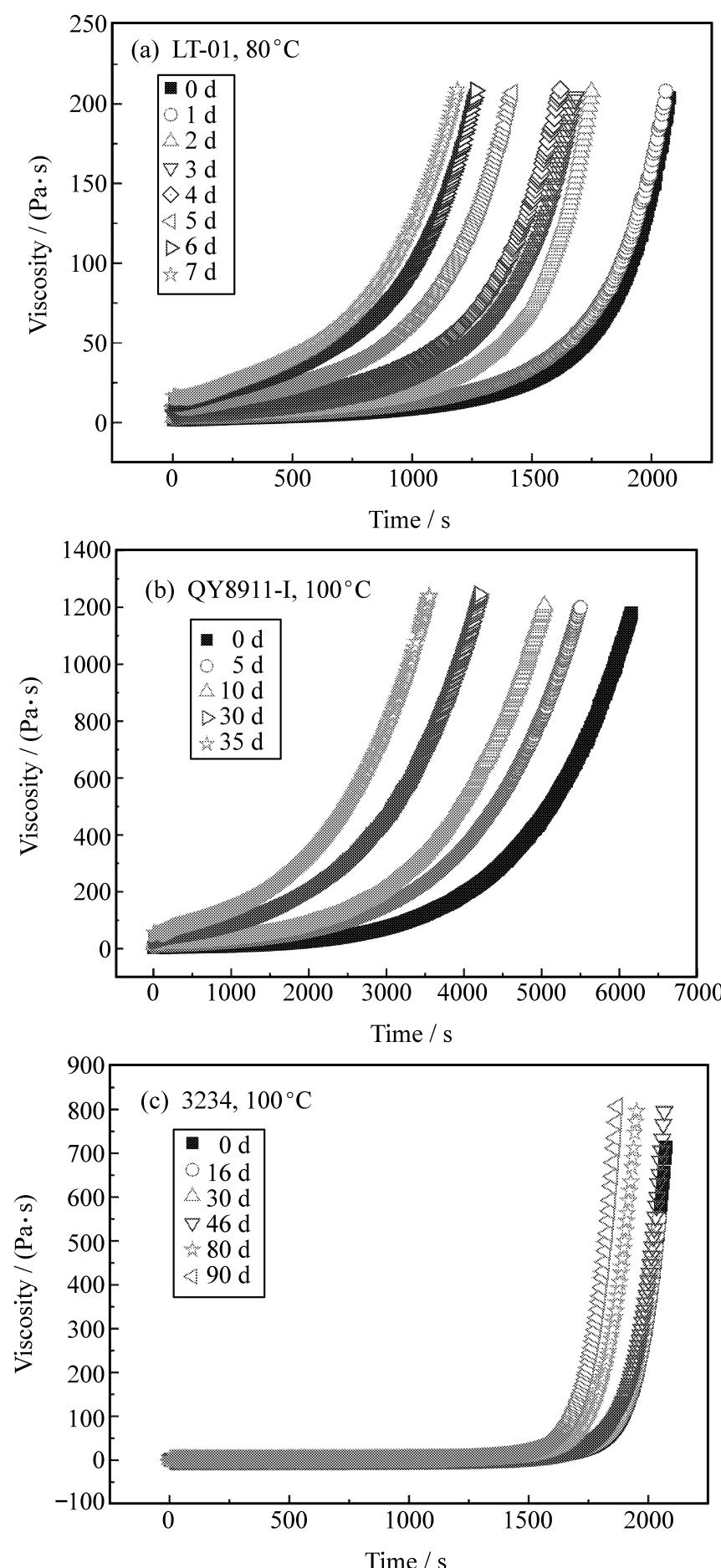


图 1 三种树脂体系, 室温贮存条件下贮存时间对流变特性的影响

Fig. 1 Influence of storage time on rheological characteristics of three resin systems under the room temperature storage condition

由图 1 可以看出, 三种树脂体系贮存特性明显不同。LT-01 环氧树脂和 QY8911- 双马树脂随着

贮存时间的延长, 树脂初始黏度显著增加且树脂黏度增加的速度变快, 凝胶时间变短; 3234 环氧树脂的黏度在室温贮存期内比较稳定, 当室温贮存 80 d 时, 黏度和凝胶时间才有比较明显的变化。

针对室温贮存过程中黏度变化较快的树脂体系, 即 LT-01 环氧和 QY8911- 双马树脂。研究了冷冻贮存条件下, 贮存时间对流变特性的影响, 如图2 所示。由图2 可以看出, LT-01 和 QY8911-

这两种树脂体系在冷冻贮存条件下树脂的黏度变化非常缓慢, 说明这两种树脂体系在低温贮存时具有很好的稳定性。

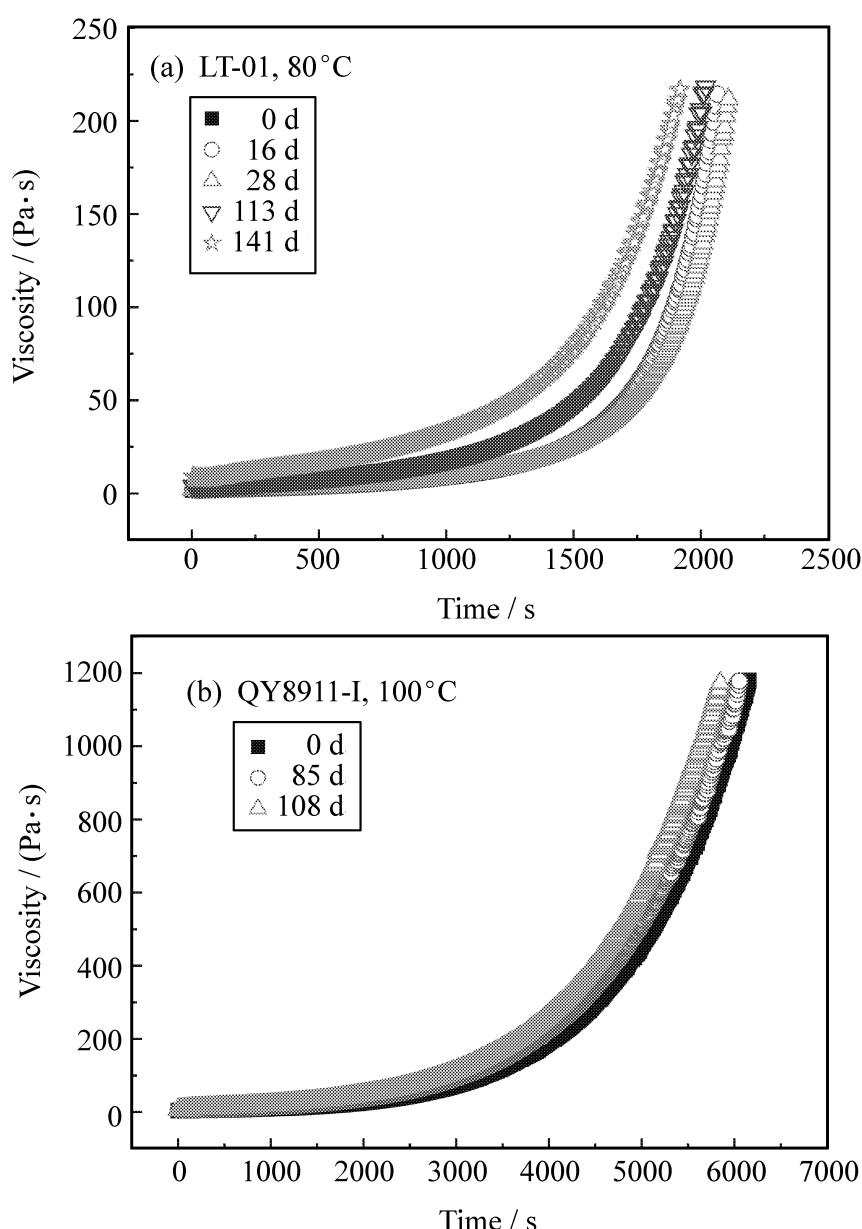


图2 两种树脂体系, 冷冻贮存条件下贮存时间对流变特性的影响
Fig.2 Influence of storage time on rheological characteristics of two resin systems under the refrigerated storage condition

2.2 贮存期对树脂体系固化反应及化学结构的影响

对于热固性树脂, 一般情况下树脂黏度的增加在一定程度上反映了贮存过程中树脂固化度的增加, 从而使得分子量增大。为了分析树脂贮存特性的决定因素, 研究了树脂体系在室温贮存过程中贮存时间对固化度的影响, 图3 分别给出了树脂体系

峰顶温度和固化度随着室温贮存时间的变化情况。

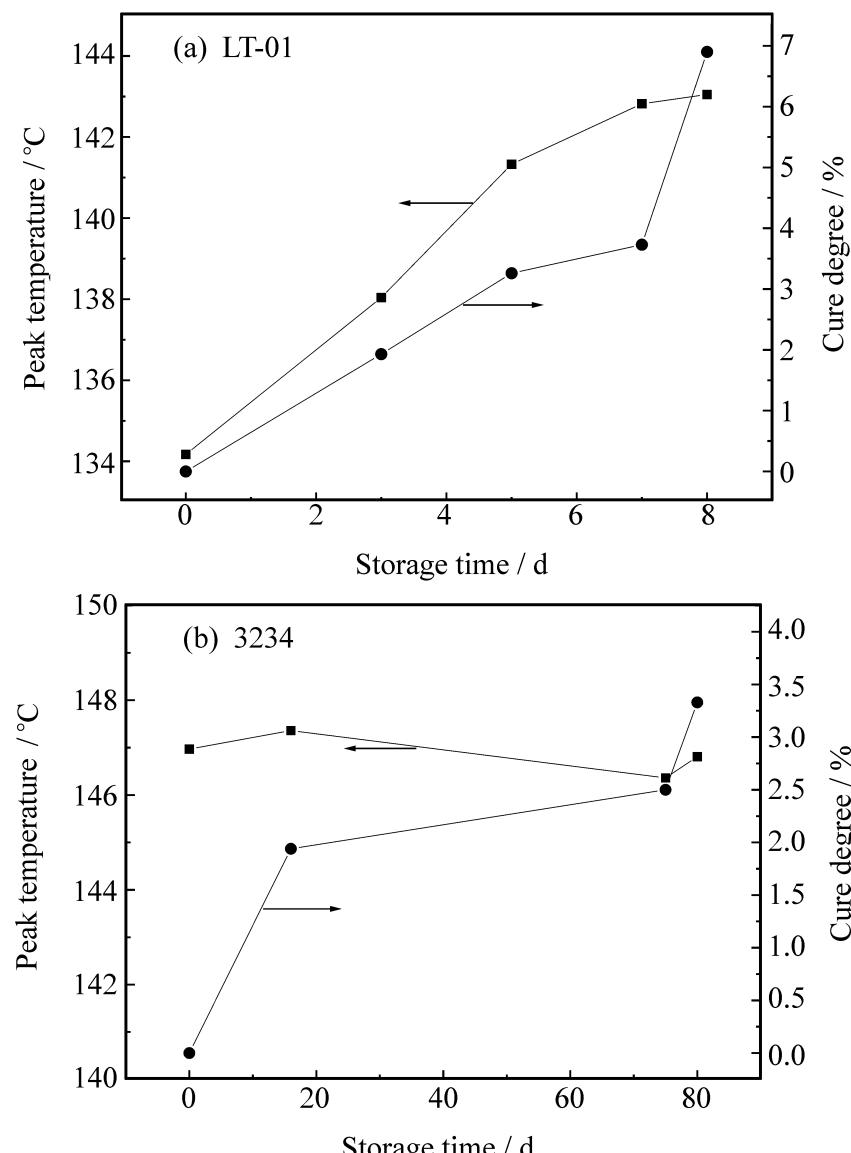


图3 两种树脂体系, 室温贮存条件下峰顶温度和固化度随贮存时间的变化规律

Fig.3 Peak temperature and degree of cure as a function of storage time of two resin systems under the room temperature storage condition

由图3 可以看出 LT-01 树脂随着贮存时间的延长, 树脂反应的峰顶温度和固化度都逐渐增加; 3234 树脂的峰顶温度和固化度随着贮存时间的增加, 没有明显变化, 在贮存 75 d 后树脂固化度有一定的增加。

由图4 QY8911- 双马树脂体系 DSC 曲线可以看出, QY8911- 树脂出现了两个比较明显的放热峰, 不同于其他两种树脂体系, 这是因为双马树脂体系固化过程中先后发生了两步反应^[9, 10]: (1) 双键自聚反应; (2) 双烯合成反应。由于 QY8911- 树脂 DSC 曲线中基线不易确定, 两个峰面积不易计算, 本文中通过峰顶温度间接反映树脂的固化程度。表1 为 QY8911- 树脂体系室温贮存条件下, 两个峰顶温度随贮存时间的变化情况。结果表明, QY8911- 树脂体系的两个峰顶温度随着贮存时间的延长呈波动性变化, 可以间接说明树脂

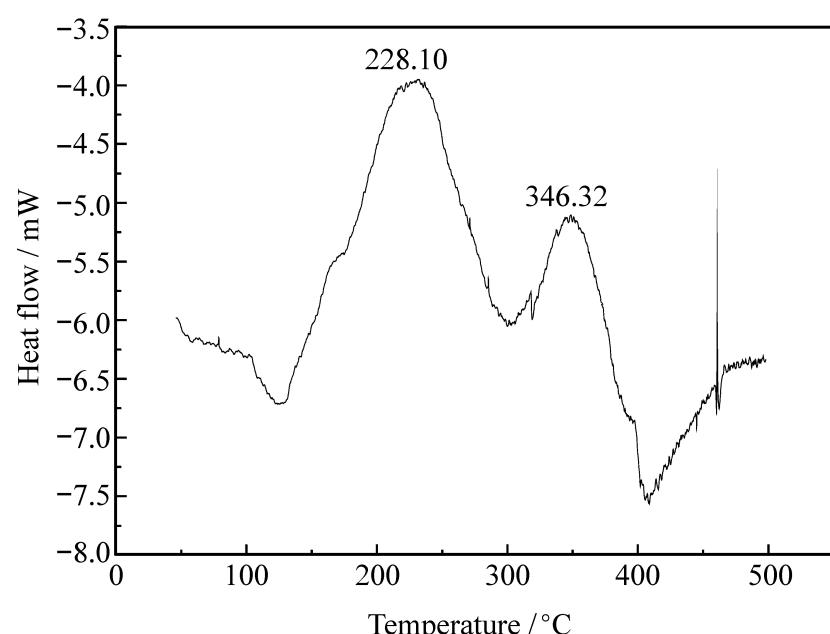


图4 QY8911-1 树脂体系 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of QY8911-1

表1 QY8911-1 的峰顶温度随室温贮存时间的变化
Table 1 Peak temperature as a function of the room temperature storage time for QY8911-1

Storage time / d	Peak 1 temperature /	Peak 2 temperature /
0	228.1	346.3
5	237.5	351.7
15	236.0	341.0
30	233.2	342.5
35	230.3	346.2

没有发生很明显的固化反应。

为了进一步表征树脂体系贮存过程中化学结构的变化, 考察了特征官能团的相对浓度的变化规律。图5为树脂体系室温贮存过程中, 反应指数随贮存时间的变化情况。

由图5可以看出, LT-01 树脂的反应指数随着贮存时间的延长逐渐减小; 3234 树脂的反应指数随贮存时间的延长, 到贮存80 d 时反应指数有一定降低; QY8911-1 双马树脂的反应指数变化不明显。

由于LT-01 树脂是低温固化的咪唑-环氧体系, 在室温下有较高的活性, 室温贮存过程中固化反应较明显, 室温贮存期间流变特性变化明显; 3234 树脂属于中温固化的双氰胺-环氧体系, 双氰胺是一种潜伏型固化剂, 与环氧树脂以配合的形式在室温下贮存稳定, 基本没有固化反应的发生, 室温贮存期长; QY8911-1 双马树脂是高温固化体系, 固化温度较高, 贮存期很长, 虽然室温贮存过

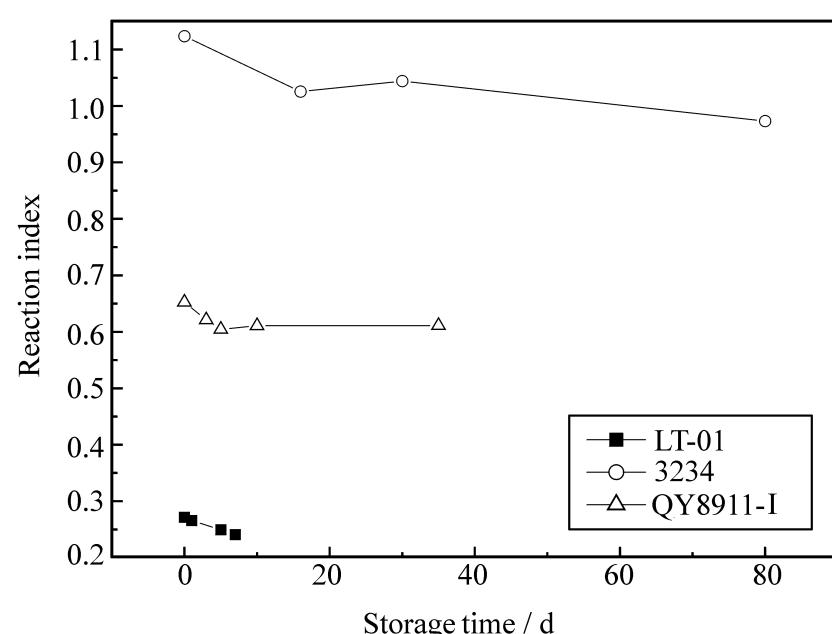


图5 三种树脂体系, 室温贮存条件下反应指数随贮存时间的变化规律

Fig.5 Reaction index as a function of storage time of three resin systems under the room temperature storage condition

程中黏度变化明显, 但是固化度和反应指数没有明显的变化, 说明固化反应并不是黏度变化的主要原因。

为了进一步分析 QY8911-1 双马树脂体系室温贮存过程中流变特性变化的原因, 实验中通过凝胶色谱法(GPC) 进行分子量的测定。表2为 QY8911-1 双马树脂在室温贮存条件下, 分子量和分散度随贮存时间的变化情况。

表2 QY8911-1 室温贮存过程中凝胶色谱(GPC) 测试结果

Table 2 Results of gel permeation chromatography (GPC) for QY8911-1 under the room temperature storage condition

Storage time / d	Number average molecular weight	Weight average molecular weight	Polydispersity
3	161	671	3.8
5	171	721	4.2
10	175	777	4.5

由表2可以看出, QY8911-1 双马树脂在室温贮存过程中, 分子量随着贮存时间的延长没有明显变化, 分子量的分布也比较宽。由于 QY8911-1 树脂体系的组分比较复杂, 为了改善性能和工艺性加入了许多添加剂, 可能是室温贮存过程中添加剂的性质发生了改变, 使黏度发生了明显的变化。

2.3 贮存期对树脂体系成型工艺性的影响

在复合材料成型加工过程中, 树脂的流动性是

评价树脂体系工艺性的一个重要方面, 对成型过程和制件的性能有重要影响。树脂的流动度是黏度的倒数对时间的积分, 即 $F = \int_0^t [1/(t)] dt$, 式中的 F 代表流动度, 它是树脂流动性能的一种表征方式^[11], 它的值越大, 流动性越强。文中采用流动度为表征参数, 研究了不同室温贮存时间下, 恒定温度时树脂工艺特性随时间的变化规律, 如图 6 所示。

由图 6 可以看出, LT-01 树脂和 QY8911- 树脂的流动度随着贮存时间的延长有很明显的变 化, 流动度不断减小, 在贮存前期变化很快, 需要大幅度调整工艺参数, 因工艺窗口过窄, 难以进行实际操作, 树脂体系不再符合工艺要求; 3234 树脂在贮存期间流动度变化比较缓慢。由于流动能力的变化造成在成型过程中树脂流出量的变化, 从而影响纤维体积含量和缺陷形成。因此在成型过程中可以根据树脂体系流动度变化的大小制定不同的方案并设定相应的工艺参数, 从而适应树脂体系工艺性的变化, 以更好地控制制件的质量。

3 结 论

(1) 3234 树脂体系室温贮存过程中流变特性没有明显的变化; LT-01 树脂体系和 QY8911- 双马树脂体系室温贮存过程中, 流变特性变化显著, 而冷冻贮存过程中流变特性比较稳定。

(2) 3234 环氧树脂和 LT-01 环氧树脂的贮存特性由固化反应特性决定; QY8911- 双马树脂在贮存过程中固化反应不明显。

(3) 以流动度为表征参数可以对工艺性进行评价, 为树脂体系工艺参数的调整提供指导, 以保证成型过程中制件的质量。

参考文献:

- [1] Halley Peter J, Mackay Michael E. The rheology of thermosets: An overview [J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(5): 593~608.
- [2] Jones R S, Oakley D. Interpretation of rheological data in terms of model systems [J]. Composites Part A, 1990, 21(5): 415~418.
- [3] Hinrichs R J, Hoier S N, Wade B E. Modeling rheological data for use in engineering process and development [C] National SAMPE Technical Conference. Albuquerque: SAMPE, 1984: 513~528.
- [4] Hu X, Fan J, Chee Yoon Yue. Rheological study of crosslink-

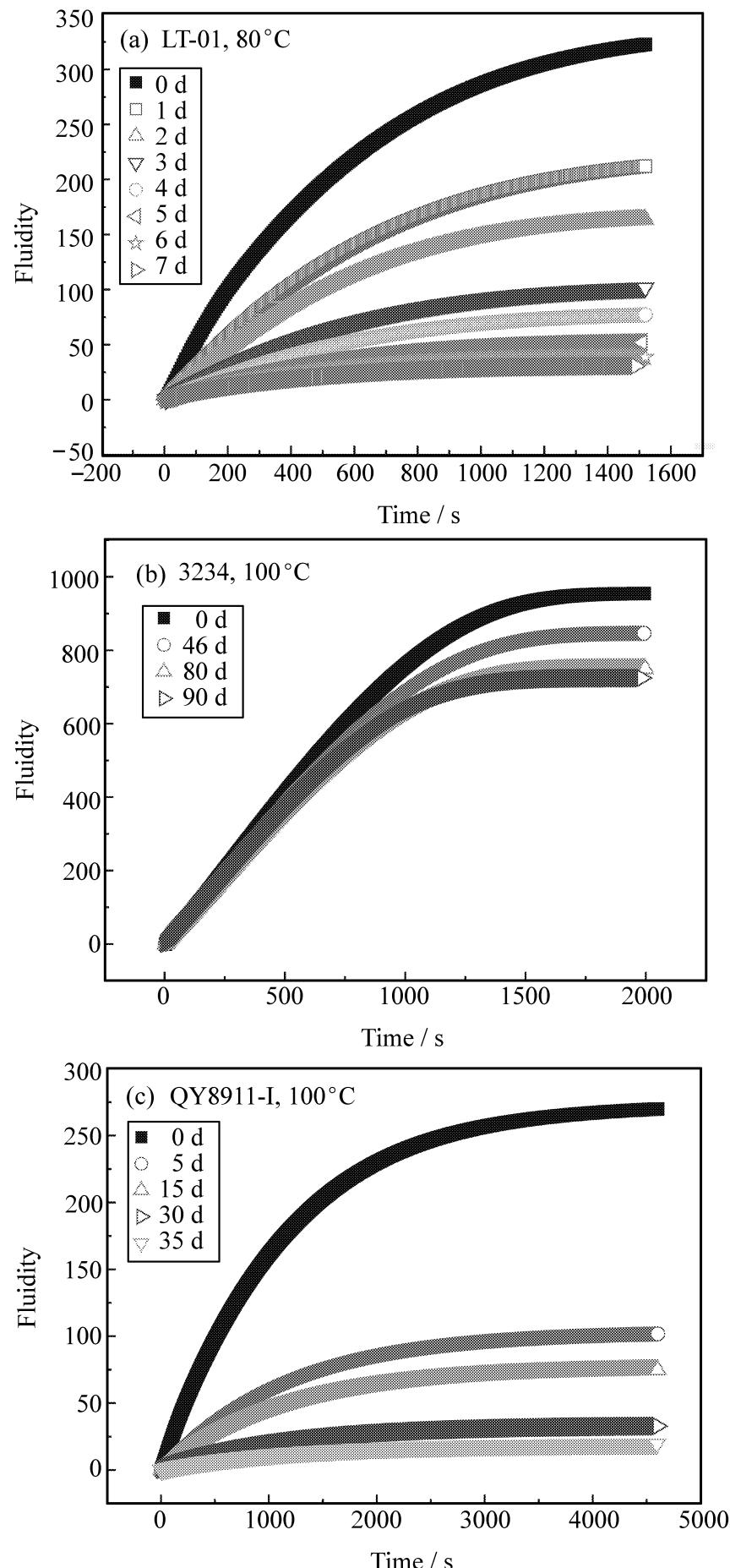


图 6 三种树脂体系, 室温贮存条件下流动度随恒温时间的变化规律

Fig. 6 Fluidity as a function of isothermal time of three resin systems under the room temperature storage condition

ing and gelation in bis maleimide/cyanate ester interpenetrating polymer network [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2437~2445.

- [5] 王斌, 杨建奎, 方东红, 等. 湿法缠绕用环氧配方适用期研究 [J]. 固体火箭技术, 1999, 22(4): 61~64.
- [6] Wang Bin, Yang Jiankui, Fang Donghong, et al. Pot life of epoxy formula for wet winding [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1999, 22(4): 61~64.

- [6] 沈超. 3232 树脂预浸料的贮存试验研究 [J]. 航空材料学报, 2003, 23(增刊) : 167-170.
Shen Chao. Investigations on the storage of 3232 resin prepreg [J]. Journal of Aeronautical Material, 2003, 23(Suppl) : 167-170.
- [7] 石凤, 段跃新, 梁志勇, 等. RTM 专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(1) : 56-62.
Shi Feng, Duan Yuexin, Liang Zhiyong, et al. Rheological behavior of a bis maleimide resin system for RTM process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1) : 56-62.
- [8] 郭战胜, 杜善义, 张博明, 等. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4) : 146-151.
Guo Zhansheng, Du Shanyi, Zhang Boming, et al. Cure kinetics and rheological behavior of epoxy resin used in ad-
- vanced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4) : 146-151.
- [9] 邓卫华, 冀克俭, 张银生, 等. 双马来酰亚胺树脂固化过程的红外光谱分析 [J]. 化学分析计算, 2001, 10(2) : 24-26.
Deng Weihua, Ji Kejian, Zhang Yinsheng, et al. IR analysis of the curing process of bis maleimide resin [J]. Journal of Chemical Analysis Measurement, 2001, 10(2) : 24-26.
- [10] 郭元, 赵彤, 余云昭. 基于双马来酰亚胺和丙烯酸酚醛树脂的新型热固性树脂 [J]. 应用高分子学报, 2005, 97(2) : 443-448.
Guo Yuan, Zhao Tong, Yu Yunzhao. Novel thermosetting resin with a very high glass-transition temperature based on bis maleimide and allylated novolac [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(2) : 443-448.
- [11] Martin G C, Tungare A V. Modeling the rheological and dielectric properties during thermoset cure [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1988, 59 : 980-984.

(上接28页)

KEY WORDS FOR COMPOSITES

computational modelling
damage mechanics
finite element analysis (FEA)
laminate mechanics
micro-mechanics
numerical analysis
statistical properties/
methods

D: TESTING

acoustic emission
chemical analysis
electron microscopy
fractography
mechanical testing
non-destructive testing
optical microscopy
physical methods of analysis
process monitoring

radiography
surface analysis
thermal analysis
ultrasonics

E: MANUFACTURING/ PROCESSING

assembly
autoclave
automation
braiding
casting
chemical vapour deposition
(CVD)
compression moulding
consolidation
cure

cutting
extrusion
fibre conversion processes
filament winding
forging
forming
heat treatment
injection moulding
isostatic processing
joints/joining
knitting
lay-up (manual/ automated)
liquid metal infiltration
machining
melt-spinning
moulding compounds
powder processing
preform

prepreg
pultrusion
recycling
resin infiltration (RFI)
resin flow
resin transfer moulding
(RTM)
sintering
slip casting
stitching
surface treatments
tape
thermal analysis
thermoplastic resin
thermosetting resin
tooling
tow
weaving

(from Composites Part A)