

HD03 环氧树脂粘-温关系研究

武湛君^{1,2}, 郭战胜², 吴春涛², 孙晶洁², 张博明²

(1. 中国地震局工程力学研究所, 黑龙江 哈尔滨, 150080; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为了掌握 HD03 树脂固化过程中粘度与温度的关系, 实现对以该树脂为基体材料的先进复合材料结构制造工艺过程的监测、控制与优化, 利用两种粘度测试仪器测定了 HD03 树脂在不同温度范围内的温度变化, 并就贮存时间对树脂粘-温关系的影响进行了试验与讨论. 实验结果表明, 该种树脂的粘-温关系符合阿累尼乌斯公式, 该种树脂的加压点应选择在 120 ~ 130 ℃ 之间, 贮存时间对树脂粘-温关系有重要影响.

关键词: 树脂; 粘度; 温度; 复合材料

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1007-2683(2004)02-0090-04

Study of Viscosity-temperature Relationship of HD03 Epoxy Resin

WU Zhan-jun^{1,2}, GUO Zhan-sheng², WU Chun-tao², SUN Jing-jie², ZHANG Bo-ming²

(1. Institute of Engineering Mechanics of China Earthquake Bureau, Harbin 150080, China;

2. Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To monitor, control and optimize the cure process of composites with HD03 epoxy resin as matrix, it is essential to investigate its viscosity-temperature relationship. In this presentation, viscosity-temperature relationship of HD03 epoxy resin was measured by two different apparatus in different temperature ranges and meaningful results were obtained. Influence of storage time on the viscosity-temperature relationship is also tested and discussed in this paper. It is found that the viscosity relationship of HD03 is agreed with Arrhenius's law; composite laminates with this kind of resin as matrix should be pressed in the temperature range of 120 ~ 130 ℃; storage time can significantly influence the viscosity profile of resin.

Key words: resin; viscosity; temperature; composite

复合材料用树脂基体在具体工艺下, 最主要的控制参数是温度、压力和时间. 其中压力控制参数是保证低空隙率、构件压实均匀的关键, 而压力的施加时间则主要由树脂体系固化过程中的粘度状态确

定. 对于指定增强纤维体系, 树脂的粘度主导了树脂的流动特征. 对于热塑性树脂, 粘度受局部流动形状的影响, 随着工艺温度和剪切速率变化, 并不涉及化学反应. 而热固性树脂由于固化过程中存在化学反

收稿日期: 2003-10-30

基金项目: 哈尔滨工业大学跨学科交叉基金资助 (HITMD20007)

作者简介: 武湛君 (1972-), 男, 中国地震局工程力学研究所博士后, 副教授.

应,此化学反应既影响温度场分布,又直接对粘度产生影响,使得粘度控制既关键又比较困难。

粘度的变化对了解树脂本身的特性和工艺优化都很重要,但是国内对各种实际情况开发的热固性树脂粘-温关系的研究却不多,现有的研究也大多集中在低温(<100℃)范围内^[1~5],对中高温(>100℃)下的树脂粘度研究很少^[6]。为了实现对以HD03环氧树脂为基体的复合材料的成型工艺过程进行监测、控制与优化,本文研究了HD03环氧树脂体系的粘-温关系,给出了等温和动态加热条件下粘-温关系的试验数据与模型预测的比较,并就如何确定以该树脂为基体的复合材料的成型工艺进行了分析与讨论。

1 树脂的粘-温关系

目前,考虑粘-温关系的基本方法有两种,一种与绝对反应速率理论相联系,另一种是自由体积理论。两种方法在很多方面考虑的流动机理不同,所以得到最终的粘-温关系方程的形式也不同。把这两种理论相结合,有两种主要的粘度模型,一个是Roller粘度模型,另一个是WLF方程。本文采用与绝对反应速率理论相联系的Roller模型。

Roller认为B-阶段环氧树脂的经验等温粘度模型可以表达为^[7,8]

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(Kt) \quad (1)$$

其中: η_0 为零时间的粘度; K 为反应速率常数。Roller假定用阿累尼乌斯关系描述零时刻粘度、反应速率常数和温度历史关系,将温度引入粘度模型。

$$\left. \begin{aligned} \eta_0 &= \eta_\infty \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \\ K &= K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中: η_∞ 、 K_0 为阿累尼乌斯系数; E_η 为树脂流动的活化能; E_a 为固化反应的活化能。

等温固化情况下,方程(1)、(2)可以组合为双阿累尼乌斯粘度模型

$$\ln \eta(T, t) = \ln \eta_\infty + \frac{E_\eta}{RT} + K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \quad (3)$$

非等温固化(即动态固化)情况下,如果树脂的温度历史为 $T=f(t)$,则双阿累尼乌斯粘度模型可以表示为

$$\ln \eta(T, t) = \ln \eta_\infty + \frac{E_\eta}{Rf(t)} + K_0 \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{Rf(t)}\right) dt \quad (4)$$

本文采用式(3)拟合等温粘-温关系,式(4)拟合动态粘-温关系。

2 实验

2.1 材料

HD03环氧树脂是一种先进树脂基复合材料的重要基体,T300/HD03预浸料已经被广泛应用到飞机结构上^[9]。商业应用的HD03环氧树脂主要由A、B两组分构成,其中A组分为乳白色蜂蜜状粘稠混合物;B组分为棕红色的半透明粘稠液体。将A、B两组分按重量1:1混合使用。

2.2 150℃以上的粘-温关系

采用德国生产的MCR300流变测量仪测量了HD03树脂体系的等温固化粘度和动态粘度。MCR300流变仪有2个平行板,上平行板由电驱动绕其轴线转动,下平行板和一个测量扭矩的力传感器固定。平行板之间的常用间隙是0.001~0.005m。样品被密封在二个平行板之间,其温度由温控仪进行反馈控制。尽管平行板之间的剪切应力场是不均匀的,但是对于小振幅,这些影响是可以忽略的。板的剪切速率为10rad/s,振幅(应变)等于间隙的1%,选择这样的应变值是为了保证测量在材料的线性粘弹性范围内进行。

实验测量了3个等温温度160℃、170℃及180℃条件下材料的粘度变化规律,结果见图1。由图1看出,粘度相同时,固化温度越高,固化时间就越短。在固化初期,固化温度越高,粘度就越低,这主要是温度效应引起的。另外,采用了两个不同的剪切速率(10rad/s和1rad/s)测量150℃以及小于该温度的等温粘度曲线,在150℃恒温近120min,在流变仪上都没有看到粘度明显增加的现象,打开样品盒可以发现树脂粘度明显增加了,这可能是设备本身的原因。

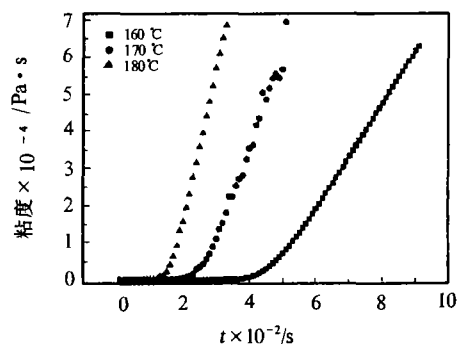


图1 3个等温固化条件下复粘度-时间曲线

利用式(3)对试验数据进行拟合,如图2。由图2可看出,试验数据遵从双阿累尼乌斯公式。

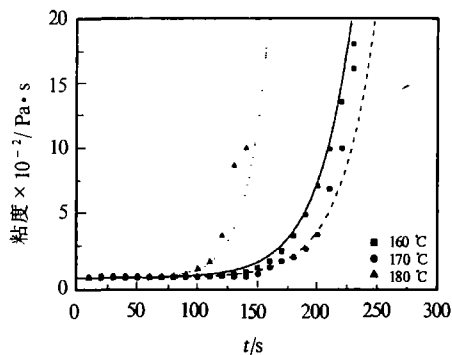


图2 样品在3个不同等温温度下复杂粘度-时间的关系及与模型的比较

反应速率常数式(2)与温度的关系见图3,符合阿累尼乌斯公式。

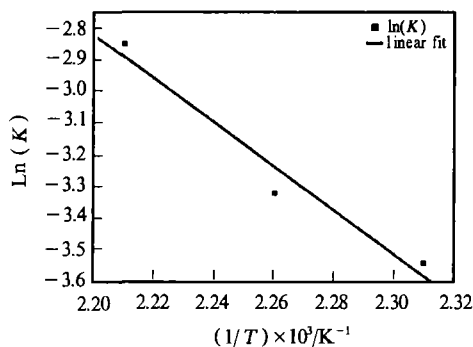


图3 反应速率常数因子-温度关系

HD03 环氧树脂在动态温度历程下的化学粘度与时间的关系见图4.可以定性的确定压力施加时间.因为由加热速率可以确定出粘度与温度的关系见图5.

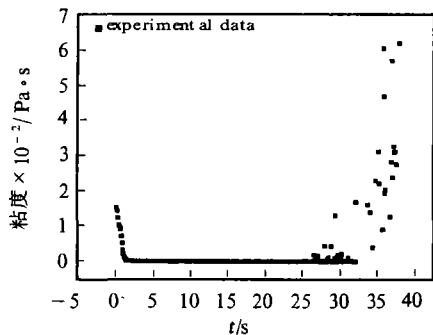


图4 动态加热条件下复杂粘度-时间的关系

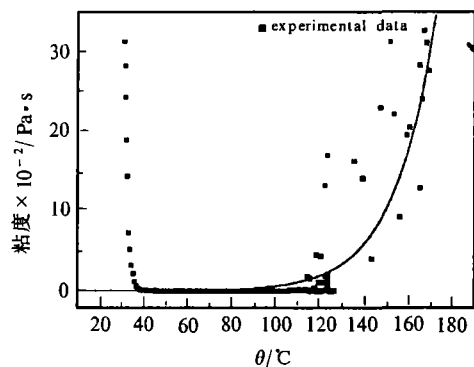
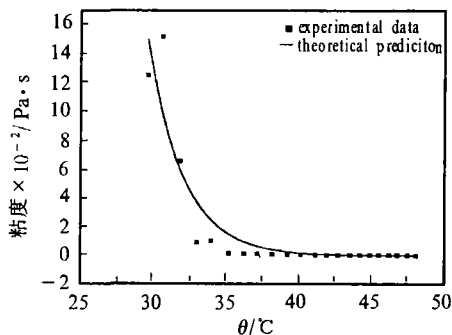


图5 动态加热条件下复杂粘度-温度的关系

2.3 150 °C 以下的粘-温关系

由于以上实验所采用的平板粘度仪测量精确度较低,所以在150 °C以下的粘-温关系无法获得,无法精确确定适当的加压时机,为此将JD-7型旋转粘度计的水浴加热器改造成油浴加热,使之测量范围可以达到180 °C.使用改进的JD-7粘度仪对80~150 °C范围内的等温与动态粘-温关系进行了测试.试验结果如图6.

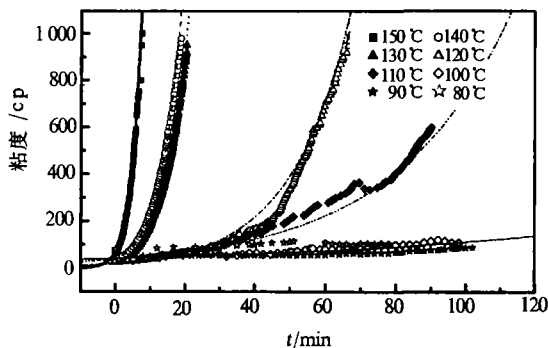


图6 60~150 °C范围内的粘-温关系

由图6可以看出方程(3)的理论预测与试验数据吻合很好.在这一温度范围内HD03的粘度较低,而且其保持较低粘度的时间也比较长.这是很自然的,因为通过对树脂进行动态示差扫描量热法(DSC)发现,树脂的起始固化温度为106.5 °C左右,主要的固化温度为170 °C左右^[10].从图6可以看出,80~100 °C范围内树脂粘度的变化比较平缓,基本保持在很低的粘度范围内,此温度范围内的树脂不发生固化反应.110~120 °C范围内,粘度曲线保持一段平稳变化而开始上升,但平台区还是较长,可以认为树脂发生了缓慢固化.从130 °C开始,粘度变化较快,平台保持时间只有几分钟,固化反应加速.如果在树脂没有固化的范围内加压,很可能在复合材料构件内出现贫胶区;而如果在固化比较剧烈的温度范围内加压,很可能在复合材料构件内形成

树脂富集区. 这些缺陷都将影响构件的质量, 所以认为, 对于 HD03 树脂, 加压温度选择在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 之间是合适的.

图 7 显示了树脂的动态粘-温关系以及贮存时间对粘度的影响. 可以看出, 随着贮存时间的增加, 树脂的初始粘度增加, 最低粘度值也增加, 而且, 粘度产生迅速上扬的温度相应地减少了. 这一结果对于确定预浸料的贮藏时间以及如何固化工序(主要是压力历程)是很重要的.

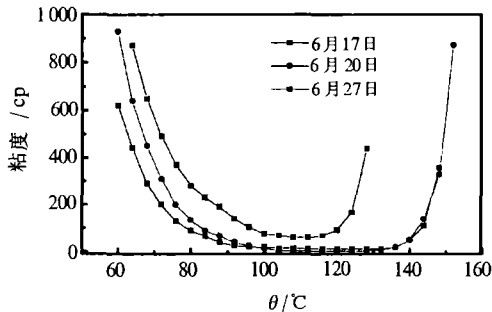


图 7 不同贮藏时间下的动态粘度

图 8 显示了常数因子与温度的关系, 可以看出, 常数因子与温度符合方程(2)定义的阿累尼乌斯关系.

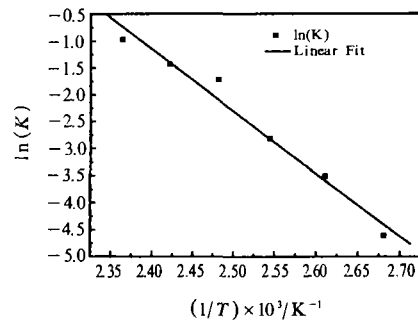


图 8 方程(3)确定的常数因子与温度关系

3 结 语

结果表明, 无论是中高温粘度或者是低温粘度, 都可以用双阿累尼乌斯粘度模型进行表征. 在 110°C 以上, 固化反应对粘度的增加远远超过温度增加对粘度降低的影响. 在 110°C 以下的温度范围内, 固化对粘度增加的影响很小, 可以在较长的时间保持低粘度. 根据粘-温曲线发现加压温度选择在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 之间是比较合适的. 另外, 贮存时间和贮存条件对树脂的粘度发展规律具有重要影响, 随着贮存时间的增加, 最低粘度值增加, 平台区缩短.

参考文献:

- [1] 志 勇, 段跃新, 林 云等. EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 16-19.
- [2] 林 云, 段跃新, 梁志勇等. RTM 专用双马来压胶树脂体系流变特性及模拟分析研究[J]. 航空学报, 2000, 21(4): 76-80.
- [3] 肇 研, 段跃新, 张 铨, 梁志勇. RTM 工艺中温固化环氧树脂体系研究[J]. 材料工程, 1997, (10): 29-31.
- [4] 侯军生. KH-304 树脂基复合材料固化工艺的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1995, (3): 32-34.
- [5] 王 东, 秦华宇, 获西岩, 梁国正. RTM 用 BMI/环氧树脂体系的研究[J]. 材料工程, 1999, (2): 25-36.
- [6] 王 源, 姜从典. RTM 工艺成型三维复合材料树脂体系的研究[J]. 材料工程, 1996, (3): 20-22.
- [7] ROLLER M B. Characterization of the Time-Temperature-Viscosity Behavior of Curing B-staged Epoxy Resin[J]. Polymer Engineering and Science, 1975, 15: 406-416.
- [8] ROLLER M B. Rheology of Curing Thermosets: an Overview [J]. Polymer Engineering and Science, 1986, 26(6): 432-440.
- [9] 中国航空研究院. 复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南[M]. 航空工业出版社, 1995. 219-221.
- [10] 郭战胜, 杜善义, 张博明, 武湛君等. 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, (4): 25-27.

(审稿: 范 勇教授, 赵晓旭教授; 编辑: 高长福)