复合材料学报 第 18 卷 第 1 期 2 月 2001 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 1 February 2001

文章编号: 1000-3851(2001)01-0016-04

EPON862 环氧树脂体系化学流变特性研究

梁志勇, 段跃新, 林 云, 范欣愉, 张佐光
(北京航空航天大学 材料科学与工程系 104 教研室, 北京 100083)

摘 要: 对用于 RTM 工艺的 EPON862 环氧树脂体系的化学流变特性进行研究, 并根据双阿累尼乌斯方程, 建立树脂体系的流变模型。粘度模型与实验结果具有良好的一致性。模型可揭示树脂体系在不同工艺条件下的粘度行为, 定量预报 RTM 工艺树脂的低粘度平台工艺窗口, 为合理制定 RTM 工艺参数、保证产品质量和实现工艺参数的全局优化提供了必要的科学依据。

关键词: 复合材料; RTM 工艺; 环氧树脂; 流变模型
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

STUDIES ON RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF EPON862 EPOXY RESIN SYSTEM FOR RESIN TRANSFER MOLDING

LIANG Zhi-yong, DUAN Yue-xin, LIN Yun, FAN Xin-yu, ZHANG Zuo-guang
(Division of Polymer and Composite, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the rheological behavior of epoxy resin (EPON862) for resin transfer molding (RTM) was studied with DSC analysis and viscosity experiments. A rheological model based on dual-Arrhenius equation was established and used to simulate rheological behavior of the resin. The estimated viscosity of the model was in good agreement with that of the experiments. The processing window of the resin system can be well determined for the process based on the developed model. It is shown that the optimum processing temperature of the EPON862 resin for RTM process is 50℃, at which the resin can keep the viscosity less than 300 cP for 50 min. The rheological model is important for processing simulation and quality control of RTM processing for high performance composites.

Key words: composites; RTM; epoxy; rheological model

RTM(Resin Transfer Molding)工艺是广泛应用在航空航天、汽车以及民用建筑等各个领域的一种先进复合材料成型工艺。RTM 工艺的主要成型原理是在模腔中铺放好预先设计的增强材料预成型体, 并在压力、真空或两者共同作用下使低粘度树脂注入模腔, 树脂在流动充满模腔的同时完成对增强材料预成型体的浸润, 随后固化成型复合材料制构件[1, 2]。

因为 RTM 工艺是低压成型工艺且树脂对纤维只有一步浸润过程, 所以 RTM 工艺对树脂的要求较高。特别是树脂的流变行为必须满足纤维/树脂的一步浸润质量及低注射压力等要求[3], 因此用于 RTM 工艺的树脂需具备以下四个方面的特性:

(1) 树脂在工艺温度下有较低的粘度及足够长的凝胶时间以满足树脂流动充模和完成对纤维的浸润;

(2) 树脂在注射及固化过程中无小分子挥发物产生;

(3) 树脂固化工艺满足生产周期的要求;

(4) 树脂力学性能和物理性能满足使用要求。

EPON862 环氧树脂是美国 SHELL 公司开发的一种双酚 F 型环氧树脂, 广泛用于 RTM、拉挤、缠绕等复合材料成型工艺[4]。本文中系统研究该树脂体系的流变特性, 并建立其化学流变模型, 系统揭示和掌握该树脂体系的流变特性, 为科学确定 RTM 工艺低粘度工艺平台窗口、实现树脂工艺参数的全局优化和保证产品质量提供必要的基础理论依据[5~11]。

收稿日期: 2000-03-16; 收修改稿日期: 2000-06-01
基金项目: 自然基金(59833110 及 59773004)资助项目; 航空基金(97G51064)资助项目
作者介绍: 梁志勇(1965), 男, 博士, 教授, 主要从事树脂基复合材料研究。

1 实 验

实验采用的树脂体系为RTM工艺专用中温固化EPON862环氧树脂(简称EPON862)，由美国Shell公司提供。采用美国科学流变仪器公司的DSC分析仪、上海天平厂生产的NDJ-1旋转粘度计(测试标准为GB 7193.1)以及可控温的油浴设备，研究树脂体系的反应和粘度特性。主要实验内容为：

(1) 利用DSC以5℃/min的升温速率扫描试样，分析树脂固化反应过程；

(2) 利用旋转粘度计测量树脂在升温状态下的粘度变化；

(3) 综合分析DSC曲线和升温状态下的粘度曲线，选取4～5个温度点测量树脂的等温粘度特性。

2 结果及讨论

2.1 DSC曲线分析

从EPON862的动态DSC曲线如图1。由图可看出，在5℃/min升温速率下，EPON862固化反应的起始温度、峰值温度及终止温度分别为80℃、110℃和130℃，是一个较典型的中温固化树脂体系，并且反应放热峰窄，反应放热较为集中，固化反应很快，有利于缩短成型周期。

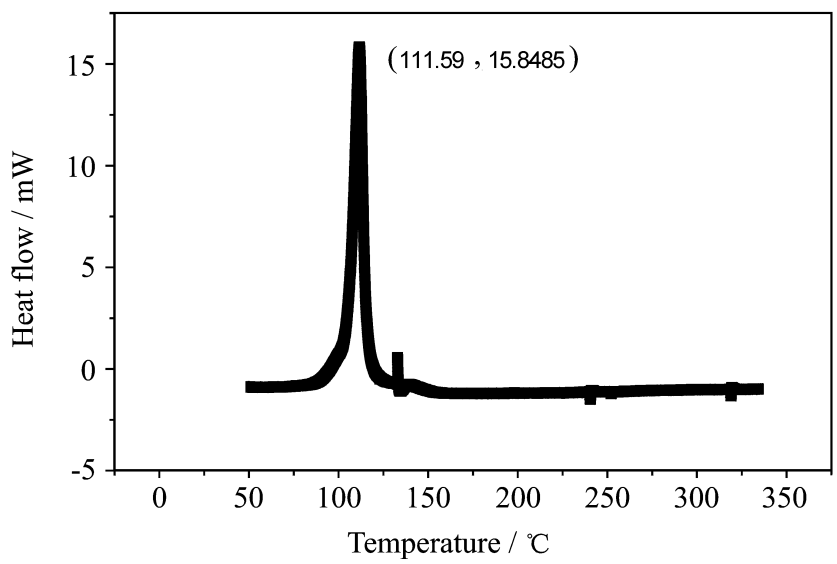

图1 EPON862树脂动态DSC曲线(5℃/min)

Fig. 1 DSC analysis of EPON862 resin system

考虑DSC测试所取的试样量(约5 mg)与实际工艺的树脂量不同，因此综合DSC结果和热扩散因素的影响，初步确定树脂的工艺温度应在70℃以下才能满足RTM工艺注射时间的要求。

2.2 动态粘度分析

EPON862动态粘度曲线见图2。从图2的升温曲线看出：该树脂粘度对温度十分敏感，温度从18℃上升到30℃，粘度下降了两个数量级；该树脂有很宽的低粘度温度平台，工艺性非常好。

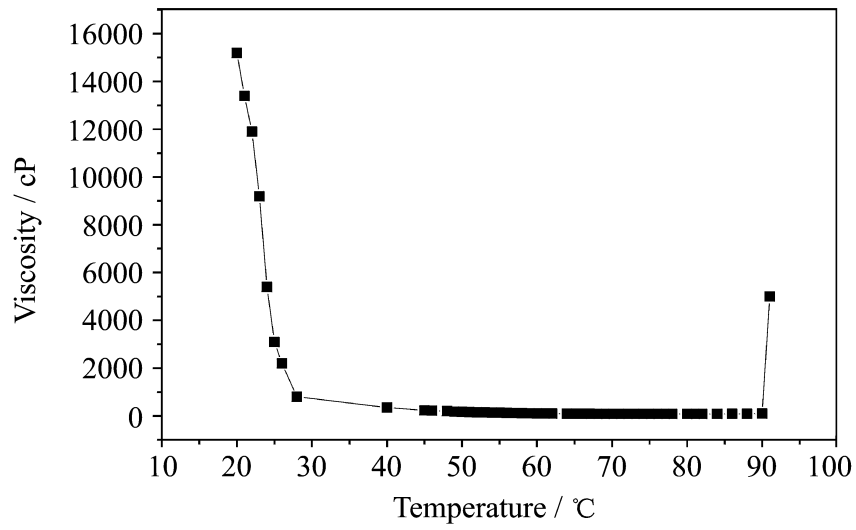

图2 EPON862树脂动态粘度曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curve of EPON862 resin system

EPON862环氧树脂在30℃至80℃的范围内粘度可保持在300 cP以下，满足RTM工艺的要求。温度超过80℃后，树脂开始迅速反应，放出大量热，促进反应的加速进行，并在90℃左右树脂基本失去流动性能。结合DSC曲线分析，确定EPON862环氧树脂的RTM工艺温度范围应选择在30～70℃。

2.3 等温粘度分析

通过DSC曲线和动态粘度曲线分析，在30～70℃范围内选取五个温度30℃、40℃、50℃、60℃和70℃作等温粘度测试，测试结果见图3。

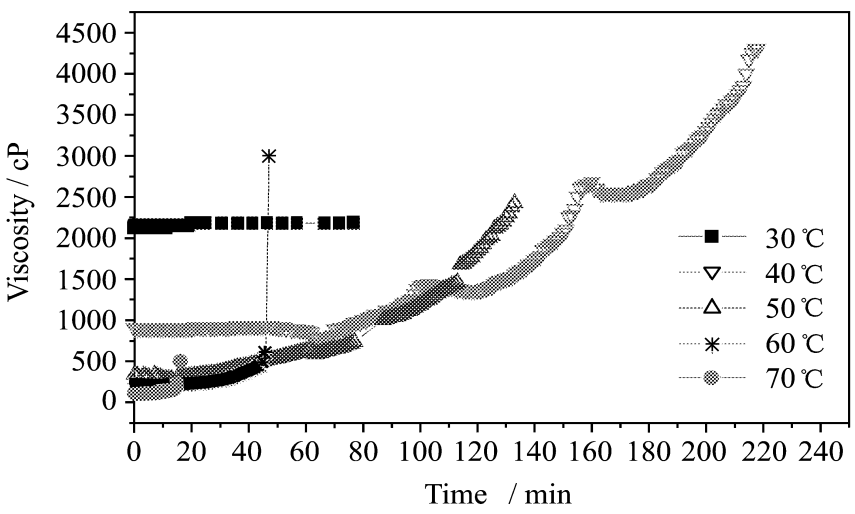

图3 EPON862树脂等温粘度曲线

Fig. 3 Viscosity-time curves of EPON862 resin system

在等温条件下，树脂的粘度随着固化反应的进行逐渐上升。温度越低，固化反应进行越缓慢，粘度上升越慢。

2.4 等温化学流变模型的建立

本文中采用双阿累尼乌斯粘度方程研究EPON862环氧树脂在整个工艺温度范围内的粘度特性。其粘度方程如下：

$$\frac{Z(t)}{Z_0} = \exp(nt) \quad (1)$$

式中: $Z(t)$ 为 t 时刻的树脂粘度, Z_0 为 0 时刻粘度, n 为模型参数。Z_0 和 n 应符合阿累尼乌斯关系

$$Z_0 = k_1 \exp\frac{k_2}{T} \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4 T) \quad (3)$$

式(2)、式(3)中的 k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 称为热固性树脂的化学流变模型参数。

直接采用双阿累尼乌斯粘度方程模拟 EPON862 环氧树脂的流变行为与实验结果存在较大误差。考虑 EPON862 环氧树脂反应放热峰窄、反应放热较为集中和固化反应速度快的特点, 对双阿累尼乌斯粘度方程进行修正, 修正模型为

$$\frac{Z}{Z_0} = \exp(nt) + \exp(-nt) - 1 \quad (4)$$

式中的修正项进一步提高了粘度特性对时间变化的敏感性。

为了求出模型参数 k_i 值, 将 Z/Z_0 定义为修正粘度, 并对时间作图, 则图 3 的实验结果可处理为图 4 的 Z/Z_0-t 关系。

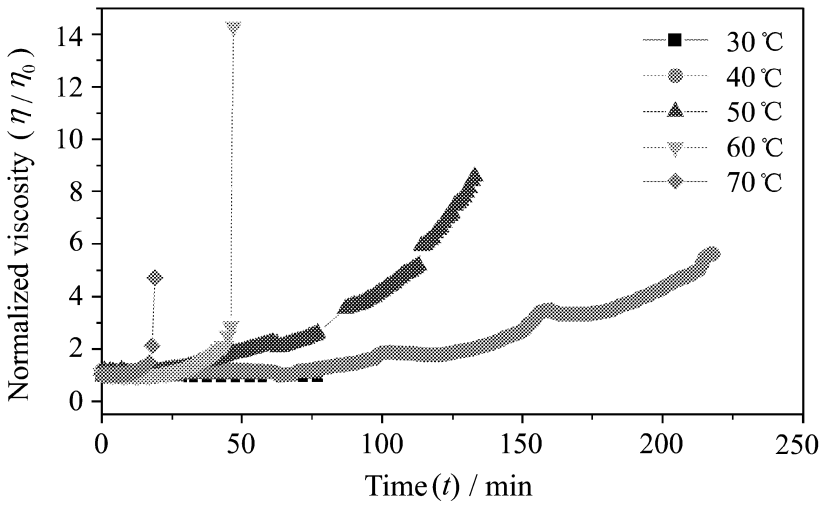

图 4　EPON862 树脂修正粘度曲线

Fig. 4　Normalized viscosity-time curves of EPON862 resin system

对修正粘度与时间的关系(Z/Z_0-t)进行非线性最小方差分析, 拟合出不同温度下参数 n 的值, 见表 1, 拟合曲线见图 5。

表 1　模型拟合参数

Table 1　Parameters of the viscosity model

Temp. / ℃	n
30	0.00224
40	0.00743
50	0.01849
60	0.04010
70	0.07580

从图 5 可以看出, 修正粘度模型式(4)可以非常好地吻合不同温度下的 EPON862 等温粘度曲线。

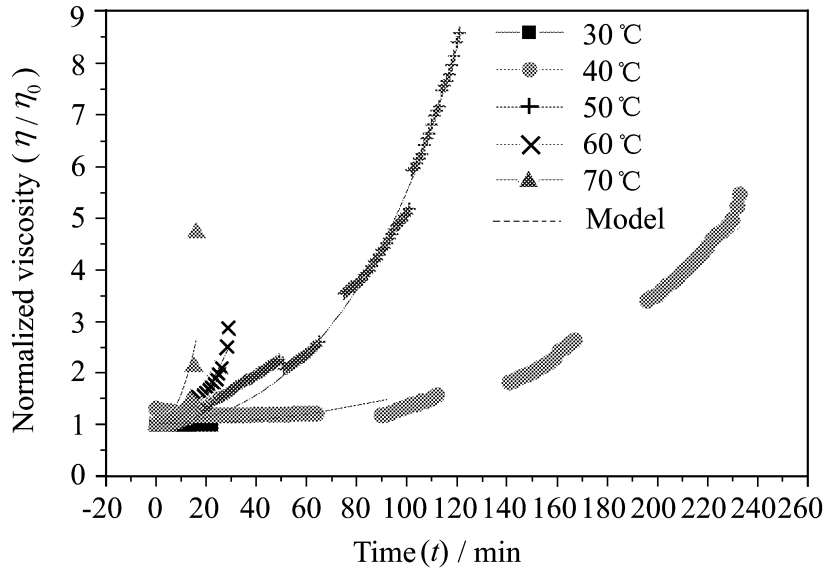

图 5　EPON862 树脂粘度模型参数的拟合曲线

Fig. 5　Modeling curves of EPON862 resin system

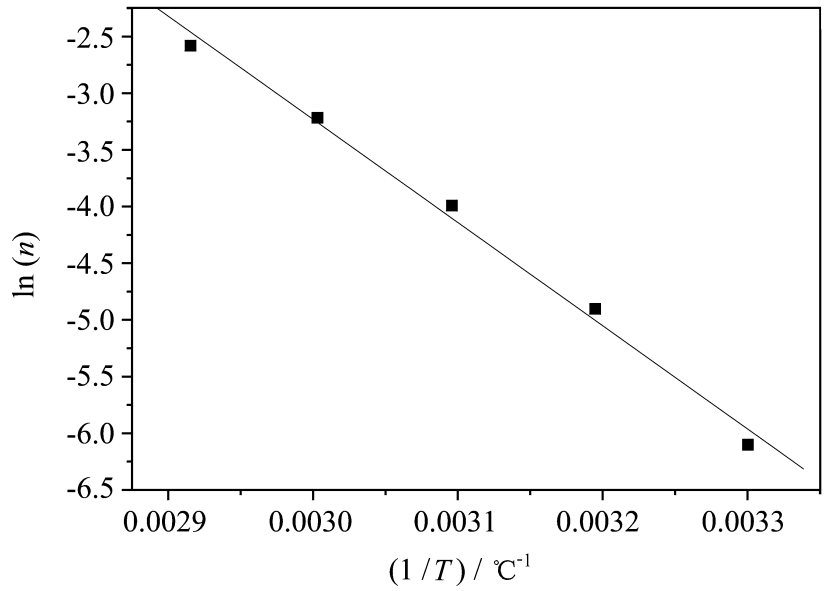

图 6　EPON862 树脂粘度模型参数的计算

Fig. 6　Calculation of the model parameters

为了求出式(3)中 k_3、k_4 的值, 将 ln(n)对 1/T 作图, 可以看出, ln(n)和 1/T 的线性关系非常好, 说明了修正粘度模型的有效性。将表 1 中的数据通过线性拟合(见图 6), 计算出参数 k_3 和 k_4 的结果如下:

$$\ln(n) = 24.0878 - 9.1059 \times 10^3 \frac{1}{T} \quad (5)$$

综合式(4)和式(5), EPON862 树脂等温粘度模型为式(6)

$$\frac{Z}{Z_0} = \exp\left[\exp\left(24.0878 - \frac{9105.89}{T}\right)t\right] + \exp\left[-\exp\left(24.0878 - \frac{9105.89}{T}\right)t\right] - 1 \quad (6)$$

为验证粘度模型的有效性, 作不同温度下的模型曲线, 并与实验值比较, 如图 7。为计算简便, Z_0 可用对应温度的树脂动态粘度值代替。可以看出模型曲线和实验曲线有较好的吻合性。

2.5　树脂工艺窗口的预测

由树脂的化学流变模型, 可预测特定工艺温度

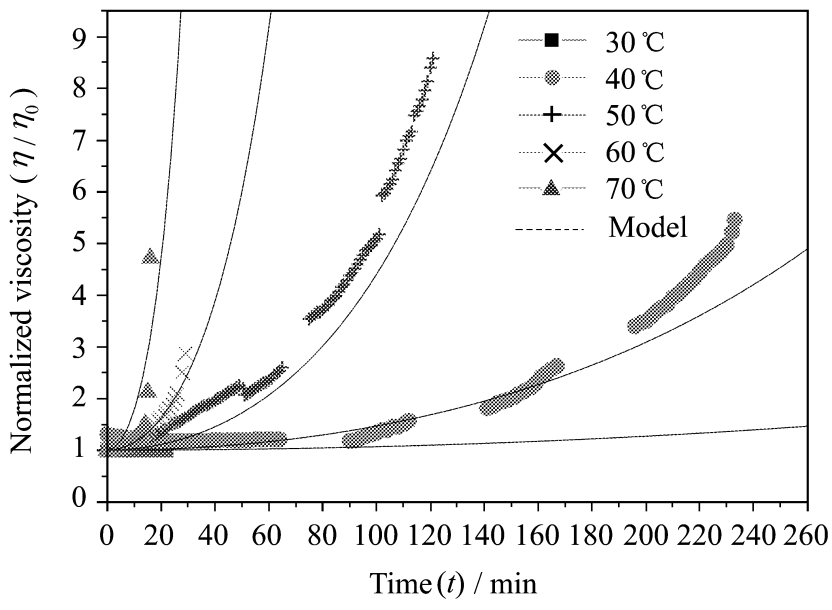

图 7　EPON862 树脂粘度模型曲线和实验值的对比

Fig. 7　Comparison of the viscosity model and the experimental results

下的树脂粘度特性，如图 8 所示。根据 RTM 工艺要求，确定低粘度平台的粘度要求分别为 800、500、300 及 200 cP，则 EPON862 树脂的工艺窗口特征(低粘度平台时间)可由模型准确地进行预报，预报结果列于表 2。

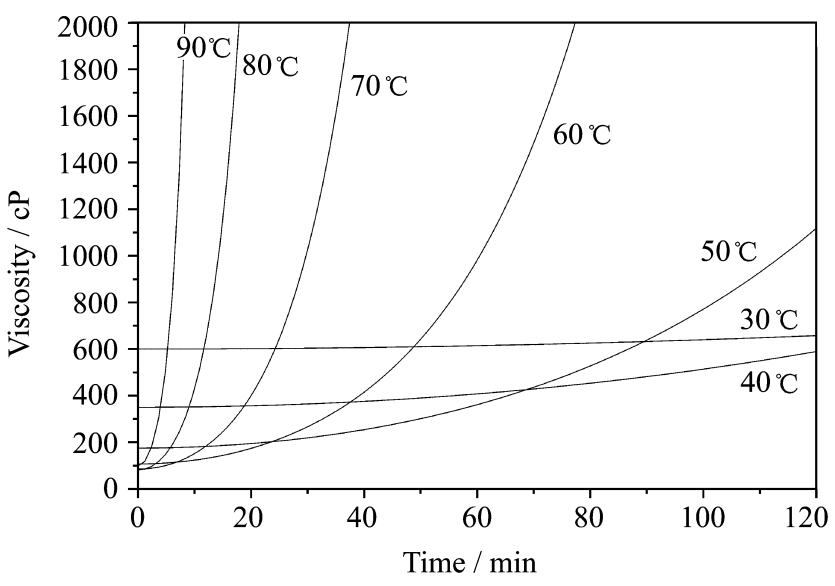

图 8　EPON862 树脂等温粘度特性的预测

Fig. 8　Viscosity prediction of EPON862 resin system

表 2　EPON862 树脂 RTM 工艺窗口预报

Table 2　Prediction of the processing window for EPON862 resin system　　min

Z/cP	T/℃						
	30	40	50	60	70	80	90
≤800	> 120	> 120	102	50	27	13	6
≤500	-	95	77	44	22	11	5
≤300	-	-	50	33	17	8	4
≤200	-	-	23	23	13	6	3

从表 2 中选出粘度小于 800 cP、时间大于 40 min 的温度为 30℃、40℃、50℃和 60℃，即所研究的 EPON862 树脂在 30～60℃的温度内可以满足 RTM 工艺的基本要求。该树脂在 50℃下可保持低于 300 cP 粘度时间达 50 min，综合考虑最低粘度和低粘度保持时间，可以确定对高纤维含量(V_f > 55%～65%)的制品，该树脂最适宜的注射温度为 50℃；如考虑所加工零件较大，注射时间较长时，30～40℃的温度内该树脂也具有较好的工艺窗口。表 2 中黑体数字区域为可采用树脂的 RTM 工艺窗口及参数。

3　结　论

EPON862 环氧树脂体系是一种较典型的中温固化树脂体系，并且反应放热峰窄、反应放热较为集中、固化反应速度快，同时树脂体系粘度对温度十分敏感。研究表明，EPON862 环氧树脂体系的化学流变特性可用修正的双阿累尼乌斯方程进行描述。所建立树脂化学流变模型与实验结果具有良好的一致性。模型可揭示树脂体系在不同工艺条件下的粘度行为，定量预报树脂的 RTM 工艺低粘度工艺平台窗口，为合理制定 RTM 工艺参数、保证产品质量和实现工艺参数的全局优化提供了必要的科学依据。

参考文献：

[1] 梁志勇，段跃新，张佐光. RTM 工艺技术及应用报告(技术鉴定报告)[R]. 北京：北京航空航天大学 104 教研室，1994.

[2] Beckwith S W, Craig R H. Resin transfer molding, a decade of technology advances [J]. SAMPE Journal, 1998, 34(6): 3-23.

[3] Shanku R, Vaughan J G, Roux J A. Rheological characteristics and cure kinetics of EPON862/W epoxy used in pultrution[J]. Advances in Polymer Technology, 1997, 16(4): 297- 311.

[4] Gutowski T G. Advanced composites manufacturing [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997. 393- 457.

[5] Rudd C D, Long A C, Kendall K N, et al. Liquid moulding technologies[M]. London: Woodhead Publishing Ltd, 1997. 23 - 28.

[6] Loos A C, Springer G S. Curing of epoxy matrix composites [J]. Journal of composite materials, 1983, 17(3): 135- 167.

[7] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermoset—— an overview[J]. Polymer engineering and science, 1996, 36(5): 593- 608.

[8] Panagiotis I K, Ivana K P, Attwood David. Modeling the cure of a commercial epoxy resin for applications in resin transfer molding[J]. Polymer International, 1996, 41(2): 183- 191.

[9] Eckold C. Design and manufacture of composite structure[M]. New York: McGraw-Hill Inc, 1994. 271- 277.

[10] Kamal M R, Sourour C. Kinetics and thermal characterization of themoset cure[J]. Polymer Engineering and Science. 1973 (1): 58- 77.

[11] Lipshitz S D, Macosko C W. Rheological changes during a urethane network polymerization[J]. Polymer Engineering and Science, 1976(16): 26- 38.