

文章编号: 1000-3851(2010)03-0078-08

一种预测反应性树脂体系黏度随时间变化关系的新方法

代晓青, 曾竟成, 肖加余*, 江大志, 尹昌平

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要: 为了预测在固化度、温度和固化放热共同作用下, 树脂体系的黏度随时间的变化, 提出了一种确定反应性树脂体系黏度随时间变化关系的新方法。该方法从等温黏度-时间曲线和固化度-时间曲线出发, 分别得到黏度-固化度关系和黏度-温度关系, 从而将影响反应性流体黏度变化的两个主要因素温度和固化程度分离开来。基于反应性树脂体系的局部绝热假设, 将反应性树脂体系的固化放热引入到黏度变化关系中, 得到反应性树脂体系黏度在固化度、温度和固化放热共同作用下的黏度-时间关系。黏度预测值与用旋转黏度计测量值的黏度变化趋势具有高度的一致性, 可以应用此方法实现对实际环境中考虑固化反应热效应的反应性树脂体系黏度的预测。

关键词: 反应性树脂体系; 黏度预测; 固化度; 温度; 固化放热

中图分类号: **文献标志码:** A

A new method for predicting the viscosity of reactive resin systems

DAI Xiaoqing, ZENG Jingcheng, XIAO Jiayu*, JIANG Dazhi, YIN Changping

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: A new method is developed for building a relationship among the viscosity, temperature, curing degree and time to predict the viscosity of the reactive resin system which is affected by the cure degree, temperature and ejective heat of the cure reaction. This method, starting with isothermal viscosity - time curves and isothermal curing degree - time curves, and separates of the curing degree and the temperature effect in the real environment, which were two main factors affecting the reactive resin viscosity. Based on the assumption that the reactive resin system is a partial adiabatic system, the viscosity - time relationship of a reactive resin system under the combined influences of curing degree, temperature and ejective heat of the cure reaction was rebuilt. The viscosity prediction has the high consistency with the test values using the rolling viscometer. The new method can be used to predict the viscosity of the reactive resin system in considering the ejective heat of the cure reaction.

Keywords: reactive resin system; viscosity prediction; curing degree; temperature; ejective heat

树脂与固化剂、促进剂等混合后组成树脂体系, 此时体系固化反应开始, 树脂体系的固化度逐渐增加, 并伴有反应热产生, 本文中称该类树脂体系为反应性树脂体系。树脂体系的黏度既受到加热传导方式和固化反应条件等外在工艺因素的影响, 又受树脂的固化反应程度等分子结构变化因素的影响^[1-5], 其变化过程非常复杂。随着固化反应的进行, 反应性树脂体系的固化度不断增大、固化放热量不断累积, 两者对反应性树脂体系黏度的影响是相互竞争的。固化度增加使得反应性树脂体系的黏度增大, 而由固化度增加所引起的固化放热量增

大, 使得反应性树脂体系的温度升高, 而温度升高又会使体系的黏度降低。两个因素共存于树脂体系固化反应过程中, 影响树脂体系的黏度变化, 进而影响实际情况下树脂体系黏度的准确测量。现有的测量方法很难将温度和固化度共同影响下的黏度变化测量出来, 因此通常采用黏度模型对树脂体系的黏度进行预测, 用以确定工艺窗口。

许多文献报道了热固性树脂的黏度预测模型^[6-7], 这些模型包括双阿累尼乌斯黏度模型^[8-12]、Williams-Landel-Ferry(WLF)公式^[13]、Castro 和 Macosko 经验方程、WLF 方程和 Macosko 方程的

混合方程^[14]、Lee 和 Han^[15]黏度模型、Fontana^[16]黏度模型和 Kiuna^[6]黏度模型。但是这些模型未考虑固化放热和固化度对树脂体系黏度的共同影响, 从而在模型的使用范围和预测精度方面存在不足。在反应性树脂体系的固化度非常低, 固化放热非常少的情况下, 预测的误差较小; 随着固化度增加, 固化放出的热量不断累积, 反应性树脂体系的黏度随时间的变化关系与实际情况下的黏度变化关系渐渐偏离。

为了更为准确地预测反应性树脂体系黏度随时间的变化关系, 本文中提出了一种综合考虑固化放热和固化程度影响的实时黏度预测的新方法, 该法拟通过等温条件下的黏度-时间关系和固化度-时间关系, 建立等温条件下的黏度-固化度等时对应关系, 进而得到恒定固化度下的黏度-温度关系, 从而将影响反应性流体黏度变化的两个主要因素——温度和固化度分离开来。对反应性树脂体系作局部绝热假设, 结合树脂固化物的比热容随温度的变化关系, 获得不同初始温度下固化放热引起的体系温度随时间的变化关系。由上述一系列关系建立包含固化放热效应的反应性树脂体系黏度随时间的变化规律。

1 反应性树脂体系黏度预测模型

用旋转流变仪测得一系列等温温度下的黏度-时间($\ln\eta-t$)数据, 对所得的实验数据进行多项式拟合, 得到一系列等温温度下的黏度-时间表达式 $\ln\eta=A(T)+B(T)t+C(T)t^2+D(T)t^3+E(T)t^4$, 其中 $A(T)$ 、 $B(T)$ 、 $C(T)$ 、 $D(T)$ 和 $E(T)$ 为拟合公式的参数, 并且在测试范围内随等温温度的变化而变化。

选择不同的升温速率分别进行动态 DSC 测试,

将测得的固化放热量的平均值作为树脂体系固化完成时所放出的总热量 $Q(\text{J/g})$ 。等温 DSC 中不同时刻 t 所对应的放热量 Q_t 与树脂体系固化完全时所放出的热量 Q 之比为该时刻的固化度 α_t , 即 $\alpha_t=Q_t/Q$ 。进而由等温 DSC 测试得到一系列等温温度下的固化度-时间($\alpha-t$)实验数据, 对该实验数据进行 Boltzmann 拟合, 得到拟合公式 $\alpha=A_1(T)-B_1(T)/[1+\exp((t-C_1(T))/D_1(T))]$, 其中拟合公式中的参数 $A_1(T)$ 、 $B_1(T)$ 、 $C_1(T)$ 和 $D_1(T)$ 随等温温度 T 的变化而变化。

对于待测的树脂体系, 要求等温流变测试开始时间与等温 DSC 测试恒温段开始的时间一致, 并且要求两种测试的样品厚度相同, 这是建立等温 $\ln\eta-t$ 和 $\alpha-t$ 之间联系的基础, 从而消去时间 t 项, 建立该等温温度下的 $\ln\eta-\alpha$ 的等时对应关系。将不同等温温度下的 $\ln\eta-\alpha$ 关系进行变换, 得到恒定固化度下的 $\ln\eta$ 随 T 的变化关系 $\ln\eta=A_2(\alpha)+B_2(\alpha)T+C_2(\alpha)T^2$, 其中 $A_2(\alpha)$ 、 $B_2(\alpha)$ 和 $C_2(\alpha)$ 是与固化度相关的参数。从而分别得到了特定温度下 $\ln\eta-\alpha$ 之间的关系以及特定固化度下 $\ln\eta-T$ 之间的关系。

假设树脂体系内的微小单元与外界环境之间不发生热量的交换, 即由一系列微小单元所组成的树脂体系近似构成局部绝热系统, 则树脂体系固化放出的热量 $Q_t(\text{J/g})$ 全部用来使该树脂体系温度升高 $\Delta T_t(^\circ\text{C})$ 。结合树脂固化物的比热容随温度的变化关系(C_p-T), 计算出不同初始温度下, 固化放热引起的温升-时间($\Delta T-t$)的变化, 其中 $\Delta T_t=Q_t/C_p$, 进而得到初始温度 T_i 不同的体系温度随时间 ($T-t$) 的变化关系, 其中 $T=T_i+\Delta T$ 。

根据上述 $\alpha-t$ 和 $T-t$ 关系, 通过计算可以得到初始温度为 T_i 的树脂体系在 t 时刻的固化度 α 和

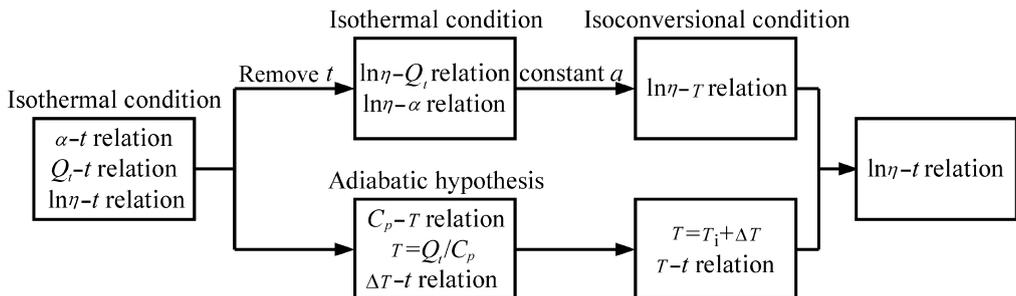


图1 反应性树脂体系黏度随时间变化预测方法模型框图

Fig. 1 Diagram of the new method to predict the viscosity of the reactive resin system

体系温度 T ；由恒定固化度下 $\ln\eta - T$ 关系可以计算固化度为 α 和温度 T 时树脂体系的 $\ln\eta$ 值，从而建立包含固化热效应的反应性树脂体系黏度随时间 ($\ln\eta - t$) 的变化关系，揭示实际环境下温度和固化度耦合时，树脂体系黏度变化的规律。本文中所提出方法的流程如图 1 所示。

2 实验部分

2.1 原料

CYD-128 环氧树脂，工业品，中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司；GA-327 (DDM 改性芳胺) 固化剂，工业品，江苏宜兴市江南药用化工厂。树脂与固化剂以质量比 100/45 进行混合。

2.2 等温黏度测试

采用美国 TA 公司 AR2000EX 型旋转流变仪，在剪切速率为 10 s^{-1} 的情况下测试新配的树脂体系在一系列恒定温度 (例如温度选择 $55 \sim 80^\circ\text{C}$ ，间隔 5°C) 下的黏度随时间的变化。

2.3 差示扫描量热分析

采用德国 NETSCH 公司产 DSC 200F3 型差示扫描量热仪对树脂体系的放热情况进行等温 DSC 监测。温度选择 $55, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 100, 110$ 和 120°C 。测试前，用光谱纯铜对差示扫描量热仪进行能量和温度校正，所有测试均在氮气中进行，氮气流量为 40 mL/min 。

选择 $3, 5, 8, 10, 15^\circ\text{C/min}$ 的升温速率分别测定固化过程的反应热。将测得的固化反应热的平均值作为树脂体系固化完全时所放出的总热量 Q (J/g)。

用蓝宝石作为标准参比物，将固化后的树脂基体以 10°C/min 的升温速率，进行动态 DSC 测试，以获得该树脂基体的比热容 C_p ($\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$) 随温度的变化关系。

3 结果与讨论

3.1 等温温度下黏度-时间关系

图 2 是 CYD-128/GA-327 树脂体系在等温温度为 $55 \sim 80^\circ\text{C}$ 时 $\ln\eta$ 随时间变化的实验曲线和拟合曲线。由图 2 可知，树脂体系黏度升高的速率随等温温度的升高而增大，表明固化速率随温度升高

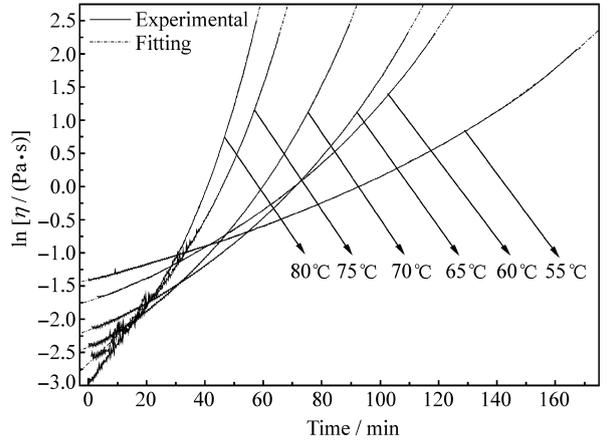


图 2 不同等温温度下黏度随时间的变化关系
Fig. 2 Isothermal $\ln\eta - t$ curves and fitting curves for CYD-128/GA-327 system at constant shear rate of 10 s^{-1} for different temperatures

而增大。由于固化开始前的初始黏度随等温温度的升高而降低，使得树脂体系的初始黏度在高等温温度下更低，随着反应的进行，不同等温温度下的黏度-时间曲线之间出现交点。采用四次多项式 $\ln\eta = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4$ 对实验曲线进行拟合，精度较高， R^2 接近于 1，说明该拟合公式在实验数据范围内能够较好地反映实验数据的变化。而四次多项式中拟合参数 A, B, C, D 和 E 随等温温度的变化而变化，变化趋势如图 3 所示，则树脂体系黏度-时间关系可表示为

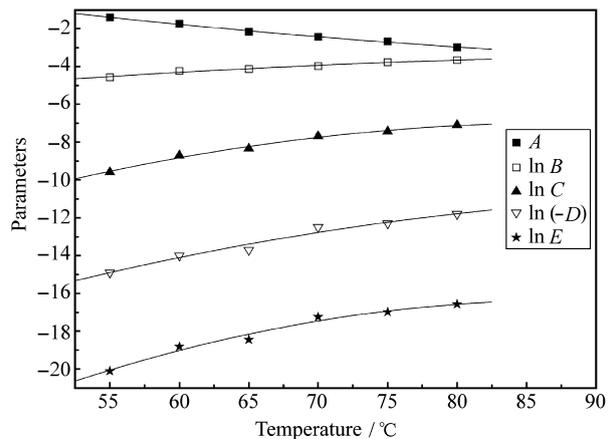


图 3 $\ln\eta - t$ 关系式中拟合参数随温度的变化
Fig. 3 Parameters of the $\ln\eta - t$ fitting relationship as functions of temperatures

$$\ln\eta = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4 \quad (1)$$

其中：

$$A = 4.43594 - 0.13598T + 5.42571 \times 10^{-4} T^2;$$

$$\ln B = -8.64682 + 0.10231T - 5.00214 \times 10^{-4} T^2;$$

$$\ln C = -25.00007 + 0.40798T - 0.00231T^2;$$

$$\ln(-D) = -29.29429 + 0.35600T - 0.00171T^2;$$

$$\ln E = -42.75064 + 0.60055T - 0.00342T^2;$$

T 为等温温度($^{\circ}\text{C}$)。

3.2 等温温度下 $\alpha-t$ 和 Q_t-t 关系

CYD-128/GA-327 树脂体系在 3、5、8、10、15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下进行动态 DSC 测试, 测得放热量的平均值为 429.9 J/g, 将此值作为树脂体系的总放热量。对该树脂体系进行等温 DSC 测试, 为减少测量误差, 在从室温升至设定温度过程中, 采用仪器所能达到的最大升温速率, 以期在最短的时间内达到设定的温度。图 4 为不同等温温度下固化度随时间变化的实验和拟合曲线。

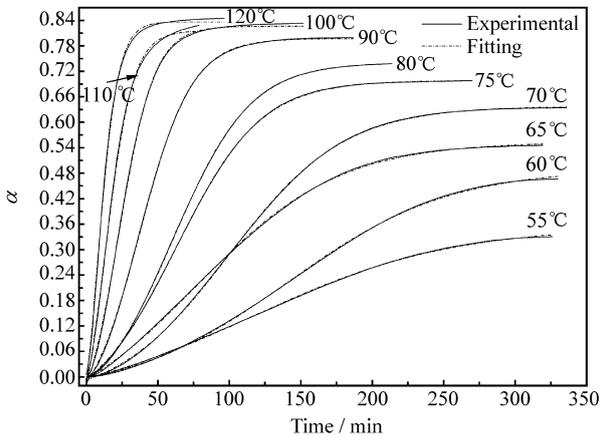


图 4 不同等温温度下 $\alpha-t$ 变化的实验和拟合曲线
Fig. 4 Isothermal $\alpha-t$ curves and fitting curves at different temperatures

由图 4 可知, 树脂体系的最大固化度随等温温度的升高而增大, 增大到一定程度, 最大固化度趋于恒定值; 树脂体系达到最大固化度的时间随等温温度的升高而减少。在固化度随时间迅速增长的阶段, 固化度增长速率随等温温度的升高而增大。采用 Boltzmann 拟合能够较好地模拟实验曲线。将 Boltzmann 拟合公式简化为

$$\alpha = A_1 - B_1 \{1 + \exp[(t - C_1)/D_1]\}$$

拟合参数随等温温度的变化关系如图 5 所示。最终得到等温条件下树脂体系的黏度-时间变化关系为

$$\alpha = A_1 - B_1 / \{1 + \exp[(t - C_1)/D_1]\} \quad (2)$$

其中, A_1 、 B_1 、 C_1 和 D_1 是拟合参数:

$$A_1 = 0.83945 - 1.35779 / \{1 + \exp[(T - 47.17398) /$$

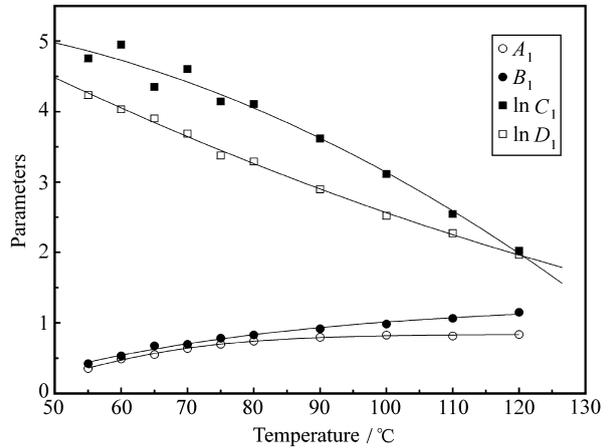


图 5 $\alpha-t$ 拟合公式中参数随温度的变化曲线
Fig. 5 Parameters of the $\alpha-t$ relationship as functions of temperature

$$12.90816\}]$$

$$B_1 = 1.28822 - 11.5886 / \{1 + \exp[(T + 42.68552) / 38.37934]\}$$

$$\ln C_1 = 5.33925 + 0.00756T - 2.95763 \times 10^{-4} T^2$$

$$\ln D_1 = 6.98169 - 0.05588T + 1.17150 \times 10^{-4} T^2$$

用此公式可计算树脂体系在 55~120 $^{\circ}\text{C}$ 内任意等温温度下的固化度随时间的变化关系。由固化度的热量定义形式($\alpha_t = Q_t / 429.9$)可得到等温条件下树脂的固化放热 Q_t 随时间 t 的变化关系。

3.3 等温温度下 $\eta-\alpha$ 关系和恒定固化度下 $\eta-T$ 关系

等温 DSC 测试中坩埚内树脂样品厚度与等温流变测试过程中锥板上树脂的厚度相等, 则单位面积上的放热量相等。相同温度的等温 DSC 和等温流变实验的测试开始时间相同。因此可以根据等温 DSC 测试所得到的 $\alpha-t$ 关系与等温流变所得的 $\ln \eta-t$ 关系, 建立黏度和固化度的等时对应关系。图 6 是不同等温温度的 $\ln \eta$ 随 α 的变化实验曲线和拟合曲线。

由图 6 可知, 等温条件下黏度随固化度的增加而增加, 即化学增黏。黏度随固化度的增加存在两个增长阶段, 即黏度随固化度增加先缓慢增加(假定此阶段平均增速为 k_1), 当固化度增大到一定程度后黏度急剧增加(假定此阶段平均增速为 k_2), 其中 $k_1 < k_2$, k_1 区域向 k_2 区域过渡的平均固化度随着等温温度的增加而增大。由图 6 还可知, 不同等温曲线的 k_1 、 k_2 随等温温度的升高而降低, 这表明随着等温温度的升高, 由温度升高引起的黏度下降的

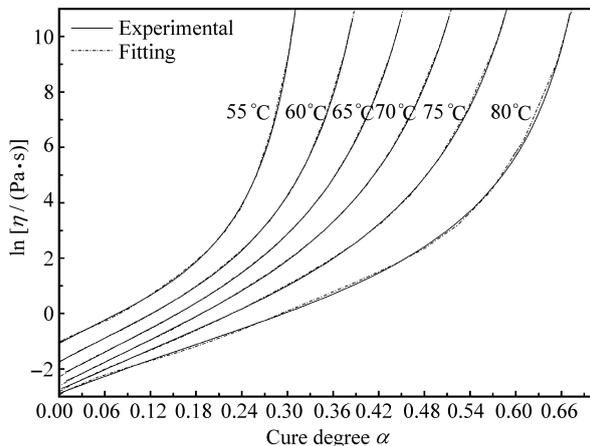


图 6 不同等温温度下黏度随固化度变化实验曲线和拟合曲线

Fig. 6 $\ln\eta - \alpha$ curves and fitting curves over a range of isothermal temperatures

趋势增强, 部分抵消了固化度升高引起黏度升高的影响。

将不同等温温度下的 $\ln\eta$ 随 α 的变化关系转变成某恒定固化度下 $\ln\eta$ 随 T 的变化关系, 从而将影响树脂体系黏度的两个因素分开成为特定温度下固化度对黏度的影响和特定固化度下温度对黏度的影响, 图 7 是特定固化度下黏度随温度变化的数据点和拟合曲线。

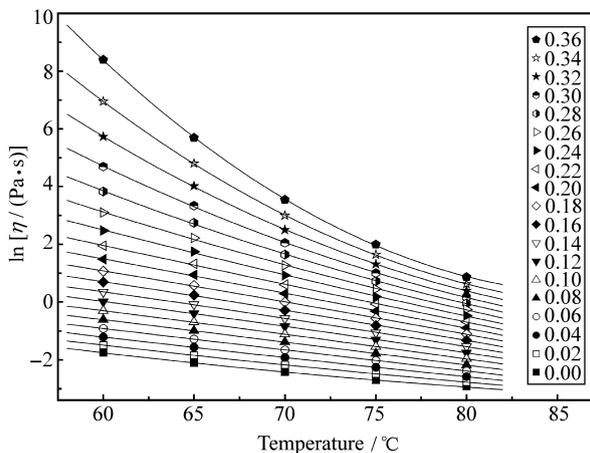


图 7 特定固化度下黏度随温度的变化关系

Fig. 7 $\ln\eta - T$ data and fitting curves over a range of α

由图 7 可知, 在特定固化度下, $\ln\eta$ 随 T 的增加而降低, 即物理减黏, 随着固化度的增加, 这种由树脂体系温度增加而引起的黏度降低的幅度增大。采用二次多项式对数据点进行拟合, 并将拟合公式中的参数随固化度的变化进行数据拟合, 如图 8 所示。最终得到特定固化度下 $\ln\eta$ 随温度 T 的

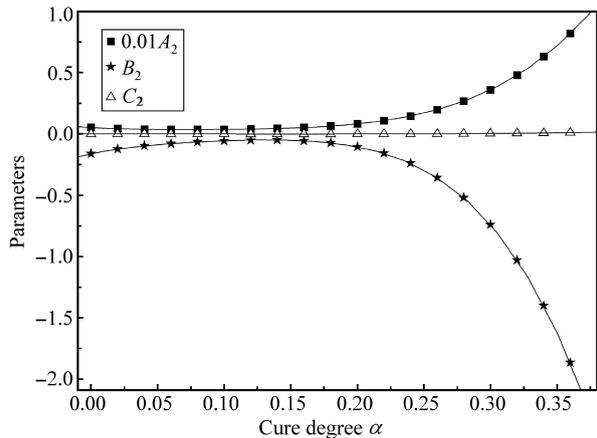


图 8 $\ln\eta - T$ 拟合参数随固化度的变化

Fig. 8 Parameters of the $\ln\eta - T$ relationship as functions of conversion

变化关系为

$$\ln\eta = A_2 + B_2 T + C_2 T^2 \quad (3)$$

其中, A_2 、 B_2 和 C_2 为参数:

$$A_2 = 5.25889 - 57.40512\alpha + 734.55437\alpha^2 - 4270.04301\alpha^3 + 11989.15225\alpha^4$$

$$B_2 = -0.16 + 2.20223\alpha - 19.93445\alpha^2 + 113.55839\alpha^3 - 310.30708\alpha^4$$

$$C_2 = 7.18093 \times 10^{-4} - 0.01726\alpha + 0.13791\alpha^2 - 0.76625\alpha^3 + 2.02516\alpha^4$$

根据此公式可计算任意固化度下 $\ln\eta$ 随 T 的变化。

3.4 树脂体系温度-时间关系

由于树脂的热导率非常小(0.1~0.5 W/m·K), 树脂与外界热量交换非常缓慢, 因此可将树脂体系近似为绝热系统, 则在此系统中, 树脂体系放出的热量全部用来使该树脂体系的温度升高, 从而使得绝热体系树脂的温升 ΔT 随时间的变化而不断变化。本文采用树脂固化物的比热容代替树脂体系在固化过程中的比热容。图 9 是树脂固化物的比热容 C_p 随温度变化的实验值和拟合曲线。由图 9 可知, 树脂固化物的比热容随温度的升高而升高, 在 55~120℃ 范围内, 树脂固化物的比热容随温度的变化近似可以表示为 $C_p = 0.13978 + 0.02665T - 6.02335 \times 10^{-5} T^2$ 。因此, 在 55~120℃ 范围内, 可以应用该拟合公式计算任意温度下, 树脂固化物的比热容。

反应性树脂体系在某固化度下, 由于不同初始温度下的比热容 C_p 不同, 从而体系固化放热引起的温升随初始温度的差异而不同。将不同温度下的

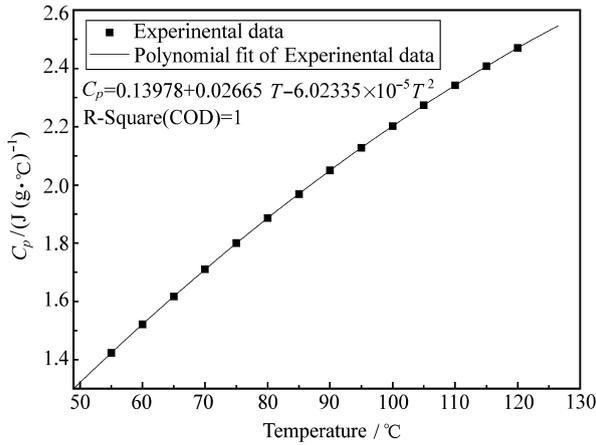


图9 比热容随温度变化的实验值和拟合曲线

Fig. 9 $C_p - T$ data and fitting curves for cured resin matrix at constant pressure

C_p 引入到固化放热随时间的变化关系中, 得到不同初始温度下体系温升随时间的变化关系, 进而得到不同初始温度 T_i 下体系温度 T 随时间的变化关系曲线和拟合曲线, 如图 10 所示。

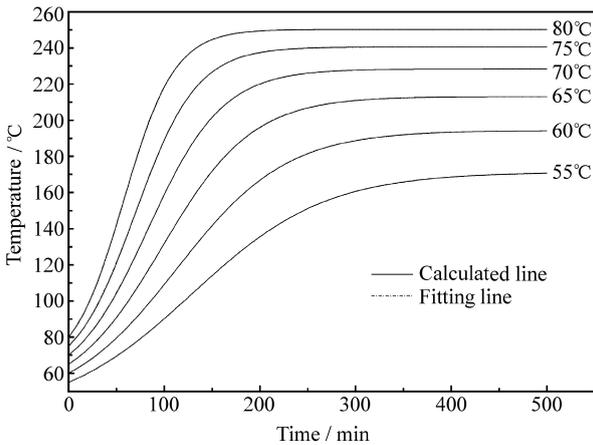


图10 不同初始温度下体系 $T-t$ 数据和拟合曲线

Fig. 10 $T-t$ data and fitting curves at different initial temperatures T_i

由图 10 可知, 树脂体系温度随着时间的延长而不断升高, 到达一定值后趋于恒定。体系所能达到的最大温度值随初始温度的升高而升高。采用 Boltzmann 拟合能够很好地反映不同初始温度下体系的温度-时间关系, 该拟合关系可简化为 $T = A_3 - B_3 / \{1 + \exp[(t - C_3) / D_3]\}$, 其中 T 为体系温度, 单位 $^{\circ}\text{C}$; 参数 A_3 、 B_3 、 C_3 和 D_3 随初始温度 T_i ($^{\circ}\text{C}$) 之间的关系如图 11 所示, 拟合曲线能够较好地反映参数随初始温度的变化情况, 进而得到不同初始温度 T_i 下树脂体系温度 T 随时间 t 的变化关系, 即

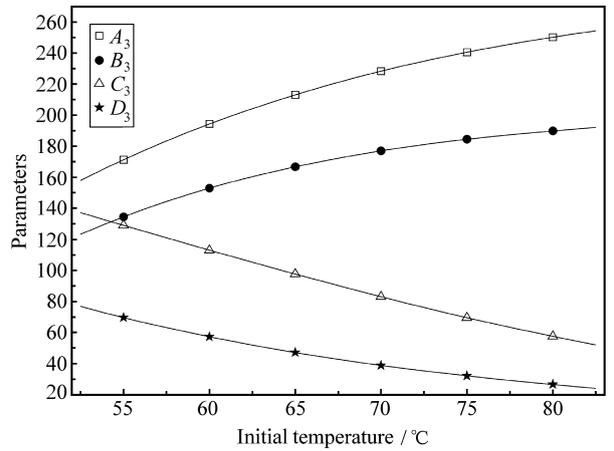


图11 拟合参数随初始温度 T_i 的变化关系

Fig. 11 Parameters of the $T-t$ relationship as functions of the initial temperature T_i

$$T = A_3 - B_3 / \{1 + \exp[(t - C_3) / D_3]\} \quad (4)$$

其中:

$$A_3 = -528.35452 + 22.73943 T_i - 0.22525 T_i^2 + 7.83322 \times 10^{-4} T_i^3$$

$$B_3 = -609.12186 + 26.26448 T_i - 0.29385 T_i^2 + 0.00113 T_i^3$$

$$C_3 = 267.98735 - 0.74012 T_i - 0.05187 T_i^2 + 3.52882 \times 10^{-4} T_i^3$$

$$D_3 = 452.42759 - 12.58844 T_i + 0.12771 T_i^2 - 4.61183 \times 10^{-4} T_i^3$$

3.5 温度和固化度耦合时树脂体系黏度随时间的变化

由式(4), 固定时间 t_1 , 对应的初温 T_{i1} 曲线上的温度为 T_1 ; 由式(2), 固定时间 t_1 , 对应温度 T_{i1} 曲线上的固化度为 α_1 ; 由式(3)得到 $\eta(\alpha_1, T_1)$ 。

依据上述思路, 得到考虑树脂体系放热效应的 $\ln \eta(\alpha, T)$ 随时间的变化关系, 如图 12 所示。由图 12(a)可知, 在考虑树脂体系固化放热情况下, $\ln \eta(\alpha, T)$ 随时间的变化出现三个变化阶段, 在初始阶段, 黏度变化较少; 在最后阶段, 黏度的变化也较少; 而在这两个阶段之间, $\ln \eta(\alpha, T)$ 随时间的变化而迅速增加。这种三阶段的特征存在于初始温度不同的黏度-时间变化曲线中, 并且随着初始温度的升高, 三阶段的特征越来越明显。第三个阶段所能达到的最大 $\ln \eta(\alpha, T)$ 值随着初始温度的升高而升高, 说明了初始温度不同, 树脂体系的最终交联固化程度不同, 体现在树脂体系黏度上就是 $\ln \eta(\alpha, T)$ 的最大值随着初始温度的升高而升高。这一现象也从侧面证明了前文中所作绝热假定的合理性。

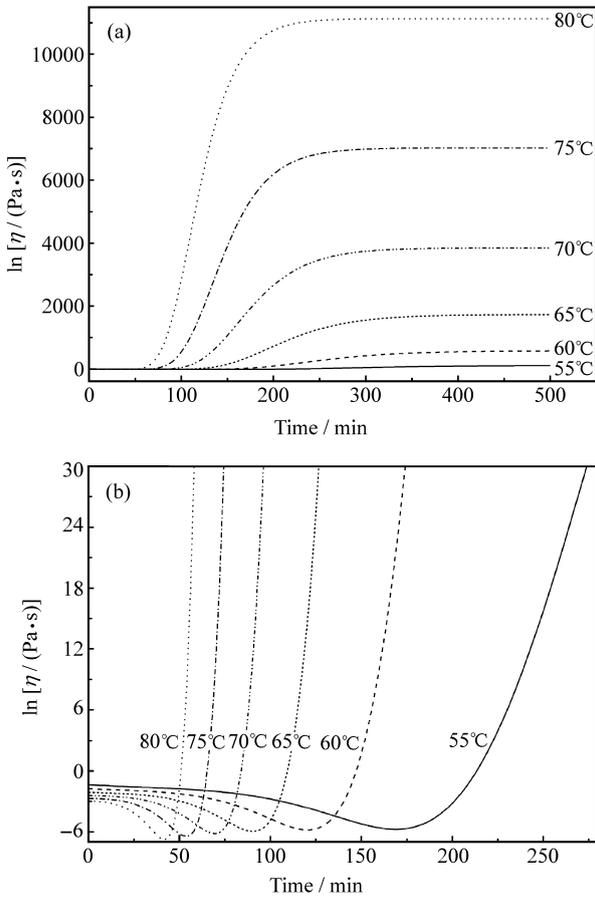


图 12 不同起始温度下黏度随时间变化的全貌图(a)和局部图(b)
Fig. 12 Whole (a) and part (b) of the $\ln\eta(\alpha, T)-t$ chart at different initial temperatures

将图 12(a)中 $\ln\eta(\alpha, T)$ 随时间的变化曲线局部放大, 得到在较低固化度和固化放热共同影响下, 树脂体系的 $\ln\eta(\alpha, T)$ 随时间的变化关系, 如图 12(b)所示。由图 12(b)可知, 零时刻的 $\ln\eta(\alpha, T)$ 随初始温度的升高而降低, $\ln\eta(\alpha, T)$ 的最低值随着初始温度的升高而降低, 并且在 $\ln\eta(\alpha, T)$ 最低值的平台区随着初始温度的升高而缩短。在温度、固化度和固化放热的共同影响下, 出现树脂体系的黏度先降到最低值后再升高的现象。在黏度降低阶段的初期, 树脂体系的固化程度很低, 对黏度降低的阻碍作用微乎其微, 黏度降低程度由固化放热引起的体系温升控制, 属于物理减黏机制控制, 此阶段的固化放热呈现加速现象, 两者的综合影响使得体系黏度降低速率增大; 而在此阶段的后期, 固化程度升高引起的黏度升高(属化学增黏机制)的趋势增强, 黏度降低速率变缓, 当两因素对黏度影响程度相同时, 黏度降低速率变为零, 此时黏度达

到最小值。在黏度升高阶段的初期, 固化程度增大引起的黏度升高趋势超过了固化放热引起温度升高黏度降低的趋势, 并且两趋势的差距越来越大, 从而树脂体系的黏度升高速率不断增加; 而在此阶段的后期, 树脂体系的交联固化网络已基本成型, 黏度增加速率由固化程度增速控制。而此时仅有少部分反应活性点参与反应, 交联固化程度增速变得极其缓慢。

$\ln\eta(\alpha, T)$ 最小值是树脂体系由物理减黏控制机制向化学增黏控制机制转变的分水岭, 在物理减黏控制区域, 树脂体系的黏度对温度变化非常敏感, 可以通过对温度的控制实现对树脂体系黏度的控制; 而在化学增黏机制控制区域内, 改变温度只能使树脂体系的黏度升高的趋势有所变化而不会使得树脂体系的黏度降低。因此在反应性流体的充模流动过程中, 希望树脂体系的黏度变化区间处在物理减黏机制的控制区内或是化学增黏控制区的初始阶段, 从而对树脂体系黏度的控制采取改变温度的方式进行。树脂充模完成后的加热固化阶段处在化学增黏控制区内, 调节加热温度, 以期减少复合材料构件成型过程中的内应力, 获得较好的制品。

3.6 模型的实验验证

本文中提出的方法核心是在等温测试数据的基础上, 引入局部绝热假设, 从而将固化放出的热量引入到黏度预测过程中。由于模型的建立是基于绝热假设的条件, 树脂体系固化放出的热量全部用来使体系的温度升高, 在实际环境中, 虽然固化放热的影响不容忽视, 但体系很难构成绝热系统。旋转黏度计测量法由于测试样品用量较多, 树脂体系在固化过程中不可避免产生热效应, 因此对于该模型的验证, 可以通过旋转黏度计测量反应性树脂内部的黏度随时间的变化关系与预测情况进行对比来验证。图 13 是用旋转黏度计测量的树脂体系在不同环境温度下的黏度时间变化曲线。

由图 13 中的测量值结合图 12(b)中的预测值, 可以发现: 黏度的预测值与旋转黏度计测量值在变化趋势上是一致的, 即反应性树脂体系在一系列环境温度下均出现黏度先随着时间的延长而不断下降, 降至最低值后再上升的现象, 并且初始黏度、黏度的最低值和达到最低黏度值的时间随着环境温度的升高而下降。但是旋转黏度计测得的体系最低黏度值以及达到最低黏度的时间与预测值存在一定的差距。出现差距的原因是, 实际过程中热量效应

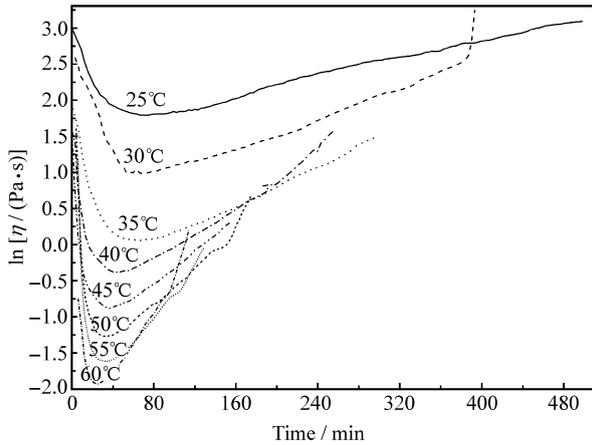


图 13 用旋转黏度计测得的树脂体系在不同环境温度下的黏度时间关系

Fig. 13 $\ln \eta - t$ relation of the resin system tested using the rolling viscometer at different environmental temperatures

不可避免, 但体系又不是完全绝热, 所以基于绝热假设而提出的该方法是热量不散失的理想的情况, 因此所得的黏度预测值要比实际过程中的黏度值变化幅度大。需要指出的是使用旋转黏度计对树脂体系进行黏度测量虽然可以在一定程度上将固化放热对体系黏度的影响体现出来, 但是旋转黏度计法测量的树脂体系的黏度变化关系受到容器形状、液面高度和外界环境温度的影响, 黏度很难有准确的测量值, 因此对该方法的黏度测量验证只是粗略的验证, 更为详实的实验验证将另文再述。此外图 13 中测试开始体系黏度不断下降的现象提示我们, 对于放热不明显但树脂量较大的工况条件以及量小但放热较明显的条件, 固化放热对体系温度的影响显著, 进而深刻影响体系的黏度。

4 结论

(1) 提出了一种综合考虑固化放热和固化程度影响的实时黏度预测的新方法, 该方法能够将影响反应性流体黏度变化的两个主要因素温度和固化程度分离开来, 并将反应放热引入黏度预测过程中, 揭示了在温度和固化程度共同影响下, 化学增黏和物理减黏二者的竞争关系以及 $\ln \eta$ 随时间的变化规律。黏度预测值与旋转黏度计测量值在变化趋势上具有高度的一致性。应用该方法可以实现对工艺操作过程中由体系内热所引起的温度变化的预测。

(2) 该方法对体系黏度最低值的预测以及物理减黏控制区和化学增黏控制区的划分, 可以为反应性树脂体系在成型工艺过程中的黏度控制提供科学

依据, 以期减少复合材料构件成型过程中的内应力, 获得较好的制品。

参考文献:

- [1] Park J, Kang M K. A numerical simulation of the resin film infusion process [J]. *Composite Structures*, 2003, 60(4): 431-437.
- [2] Ivankovic M, Incarnato L, Kenny J M, et al. Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(11): 3012-3019.
- [3] 梁志勇. 复合材料液体成型工艺技术基础研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2000.
- [4] 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): 56-61. Shi Feng, Duan Yuexin, Liang Zhiyong, et al. Rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(1): 56-61.
- [5] 尹明仁. LCM 工艺可视化模拟仿真平台的研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2000.
- [6] Kiuna N, Lawrence C J, Fontana Q P V, et al. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process [J]. *Composites Part A*, 2002, 33(11): 1497-1503.
- [7] Maazouz A, Dupuy J, Seytre G. Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: Chemorheological and dielectric study for the resin transfer molding process (RTM) [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(3): 690-701.
- [8] Hoes K. New set - up for measurement of permeability properties of fibrous reinforcements for RTM [J]. *Composites Part A*, 2002, 33(7): 959-969.
- [9] 路 遥, 段跃新, 梁志勇, 等. 钡酚醛树脂体系化学流变特性研究[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(5): 33-37. Lu Yao, Duan Yuexin, Liang Zhiyong, et al. Rheological behaviours of barium-phenolic resin system for RTM process [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(5): 33-37.
- [10] Judd N C W, Wright W W. Voids and their effects on the mechanical properties of composites - An appraisal [J]. *SAMPE Journal*, 1978(14): 10-14.
- [11] 董 萌. RFI 成型工艺用树脂膜的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [12] Kang M K, Jung J J. Analysis of resin transfer moulding process with controlled multiple gates resin injection [J]. *Composites Part A*, 2000, 31: 407-422.
- [13] Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 3701-3707.
- [14] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxy - anhydride cure [J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(10): 2294-2303.
- [15] Lee D S, Han C D. A chemorheological model for the cure of unsaturated polyester resin [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(13): 955-963.
- [16] Fontana Q P V. Viscosity: Thermal history treatment in resin transfer moulding process modeling [J]. *Composites Part A*, 1997, 29A(1/2): 153-158.