

乙烯基酯树脂体系流变特性及 R TM 工艺窗口预报研究

Rheological Model and Processing Window of Vinyl Ester Resin System for R TM Process

梁志勇, 段跃新, 林 云, 肇 研, 路 遥, 张佐光
(北京航空航天大学, 北京 100083)

L IANG Zhi-yong, DUAN Yue-xin, L N Yun, ZHAO Yan, LU Yao, ZHAN G Zuo-guang
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 对 992 乙烯基酯树脂体系的流变特性进行研究。根据树脂的反应动力学特性, 建立树脂的化学流变模型, 模型分析结果与实验结果吻合较好。所建立的粘度模型, 可有效模拟和预报树脂体系在不同工艺条件下的粘度行为, 并准确预报 R TM 工艺的低粘度工艺窗口, 为优化 R TM 工艺参数和保证产品质量提供必要的工艺基础数据和模型。

关键词: 复合材料; R TM; 乙烯基酯树脂; 流变模型

中图分类号: V 258 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0036-04

Abstract: The rheological behaviors of vinyl ester resin systems (Ashland 992) for resin transfer molding (R TM) were studied with DSC and viscosity experiments. The rheological model of the resin was established based on Dual-Arrhenius equation and chemical reactive equation. The model was used to simulate rheological behaviors of the resin. The estimated viscosity values of the models were in good agreement with that of the experiments. The low viscosity processing window of the resin for R TM process was determined based on the developed models. The resin system have a 30min/0.4Pa·s processing window at 30 °C. The developed viscosity model is important for processing simulation and quality control for R TM processing of high performance composites.

Key words: composites; R TM; vinyl ester resin; rheology

R TM (Resin Transfer Molding) 工艺是目前液体复合材料成型工艺 (Liquid Composite Molding) 中发展得比较迅速的一种先进复合材料成型工艺, 并广泛应用于航空航天、汽车以及民用建筑等各个领域。R TM 技术的主要原理是在模腔中铺放设计好的增强材料预成型体, 在压力或真空或两者共同的作用下将低粘度的树脂注入模腔, 树脂在流动充模的过程中完成对增强材料预成型体的浸润, 并固化成型复合材料构件^[1-4]。R TM 技术的成功应用是以专用低粘度树脂体系为基础, 特别是树脂的化学流变行为 (Chemorheology) 应具有工艺要求的低粘度平台特性, 即树脂体系在注入模腔时应在一段时间内保持 0.8~0.2Pa·s 的低粘度以保证树脂充模过程的顺利进行和纤维/树脂的彻底浸润。热固性树脂的流变特性是温度、时间和反应转化率或固化度共同决定的, 因此 R TM 工艺树脂低粘度平台的确定需大量的数据积累, 是一项十分耗时和昂贵的工作。此外传统的粘度实验方法往往由于实验条件的限制不能准确和完整地揭示树脂的

粘度平台, 因而不能实现工艺参数的全局优化 (Global optimum)^[5-12]。通过建立树脂的化学流变模型也就是建立粘度同温度、时间或者转化率之间的函数关系, 利用该函数关系就可以方便地预报任意温度、时间或转化率下的粘度, 准确地确定特定条件下的树脂低粘度平台, 从而保证 R TM 实施中树脂工艺参数的优化。

992 乙烯基酯树脂体系 (美国 Ashland 公司) 是一种适宜 R TM 工艺的通用型树脂体系, 广泛应用于汽车、建筑等行业复合材料结构件的制造。本工作系统研究和揭示 992 树脂体系的化学流变特性, 并建立其流变模型, 预报不同工艺条件下的树脂低粘度平台工艺窗口, 为优化 R TM 工艺参数和保证产品质量提供必要的科学依据。

1 实验方法

研究采用的树脂体系为美国 Ashland 公司的 R TM 工艺专用 992 乙烯基酯树脂体系。采用美国科

学流变仪器公司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对树脂体系的反应特性、动态粘度和恒粘度进行实验研究。实验内容及参数为:

(1) 采用DSC 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率扫描试样,确定树脂固化反应的起始温度、峰值温度以及终止温度;

(2) 采用旋转粘度计测量实验树脂在升温状态下的粘度变化;

(3) 根据树脂的DSC 和动态粘度分析,选取5 个温度测量恒温状态下的粘度。

2 结果及讨论

2.1 DSC 分析

992 乙烯基酯的动态(升温)DSC 曲线如图1 所示。可以看出,992 乙烯基酯在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,固化反应的起始温度、峰值温度以及终止温度分别为 $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

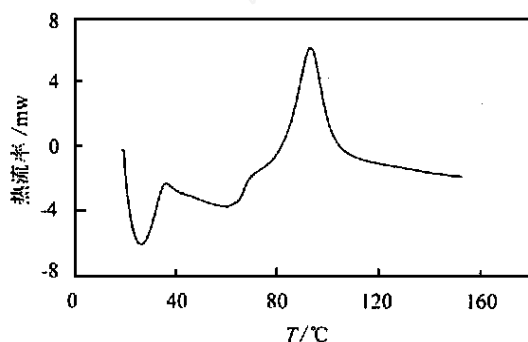


图1 992 乙烯基酯树脂体系DSC 曲线($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Fig. 1 DSC curve of 992 vinyl resin

2.2 动态粘度分析

992 乙烯基酯树脂体系动态粘度实验曲线见图2。从图中可以看出,992 乙烯基酯树脂体系的粘度在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内可保持在 $0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。结合DSC 分析,992 乙烯基酯树脂的工艺温度范围初步选择为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。

2.3 等温粘度分析

根据DSC 和动态粘度分析,在 $30\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工艺温度范围内选取五个温度: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作恒温粘度实验,结果如图3 所示。由实验结果可看出,树脂的粘度变化是时间和温度的函数。

2.4 等温化学流变模型

研究根据双阿累尼乌斯化学流变模型原理(式1),建立树脂的流变模型:

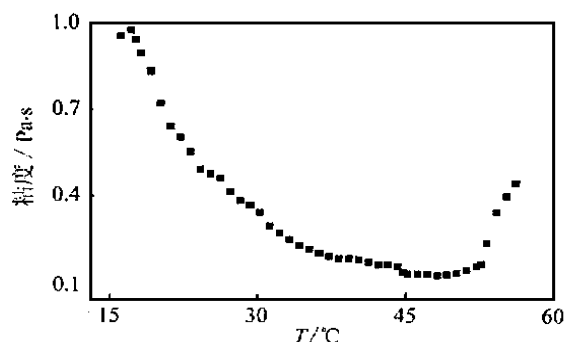


图2 992 乙烯基酯树脂体系动态粘度实验曲线

Fig. 2 Dynamic viscosity curve of 992 vinyl resin

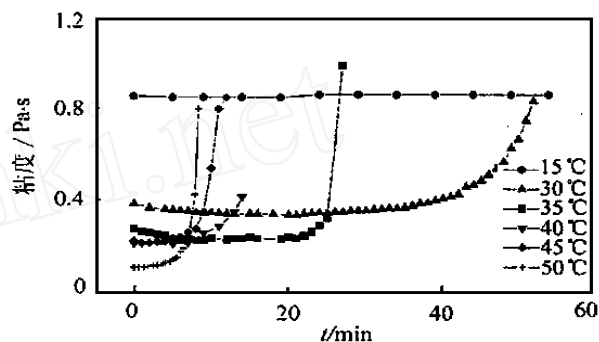


图3 992 乙烯基酯树脂体系等温粘度曲线

Fig. 3 Isothermal viscosity curves of 992 vinyl resin

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = a \exp(nt) \quad (1)$$

式中, $\eta(t)$ 为 t 时刻的粘度; η_0 为 0 时刻粘度; a 、 n 为模型参数。 η_0 、 a 和 n 符合阿累尼乌斯关系:

$$\eta_0 = k_1 \exp\left(\frac{k_2}{T}\right) \quad (2)$$

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

$$a = k_5 \exp\left(\frac{k_6}{T}\right) \quad (4)$$

(2) ~ (4) 式中的 k_i ($i=1$ 至 6) 称为热固性树脂的化学流变模型参数,其中 η_0 和 a 的影响可合并考虑为 η_0 的影响,即双阿累尼乌斯化学流变方程可写为:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = \exp(nt) \quad (5)$$

直接采用双阿累尼乌斯化学流变方程模拟 992 乙烯基酯树脂的流变行为与实验结果存在较大误差,因此应对双阿累尼乌斯化学流变方程进行修正。双阿累尼乌斯流变模型原理有一个重要的假设,即所热固性树脂体系的固化反应为总体一级反应。根据前述的DSC 曲线($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)的动力学分析,992 乙烯基酯的

固化反应级数近似等于 1。一级反应反应程度可由 (5) 式确定:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \quad (6)$$

式中, k 和 α 分别为反应常数和转化率 (固化度)。两边积分, 可得:

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (7)$$

假设固化反应开始后树脂溶液包括反应部分和未反应部分, 两部分相互混溶, 则此时树脂溶液的粘度是两部分粘度按混和定律的加权平均值。树脂反应部分的重量分数可由固化度 (α) 表示, 其余部分的重量就是未反应部分的重量分数可用 $1-\alpha$ 表示, 则树脂体系的粘度就是反应部分和未反应部分按混合定律形式的加和。假定反应部分粘度符合双阿累尼乌斯方程, 未反应部分粘度仍为 η_0 , 树脂溶液的粘度为两部分的加权平均。为了以示区别, 动力学方程 (式 6) 式中 k 值采用 m 代替, 则在恒温条件下树脂溶液的粘度可以用下式表达:

$$\eta(t) = e^{mt} \cdot \eta_0 + (1 - e^{-mt}) \cdot \eta_0 \cdot e^{-nt} \quad (8)$$

整理后可得:

$$\eta(t) \eta_0 = e^{mt} - e^{(n-m)t} + e^{-nt} \quad (9)$$

m 和 n 为模型参数, 并且均符合阿累尼乌斯关系。

式 9 即为 992 乙烯基酯等温流变模型方程。为求出式中的参数将 $\eta(t) / \eta_0$ 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。

对修正粘度曲线进行非线性最小方差拟合, 不同温度下的模型参数和曲线分别见表 1 和图 5。

表 1 拟合模型参数值

Table 1 Model parameters

温度/	m	n
30	3×10^{-5}	0.13670
35	1.7693×10^{-6}	0.53481
40	4.13×10^{-3}	0.52313
45	2.367×10^{-2}	0.49371
50	4×10^{-3}	1.04033

从图 5 可以看出, 992 乙烯基酯等温流变模型与实验结果吻合得非常好。根据表 1 中不同温度下的模型参数和阿累尼乌斯关系, 拟合得出模型参数 m 和 n 对温度 T 的关系方程, 结果如下:

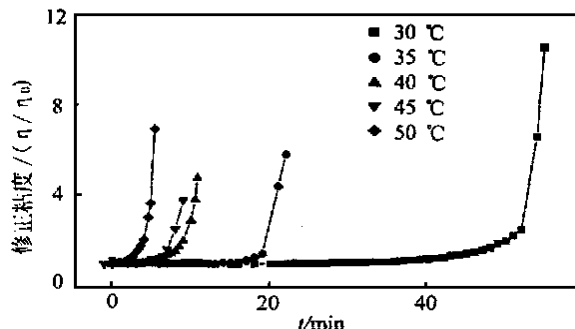


图 4 992 乙烯基酯修正粘度曲线

Fig. 4 Normalized viscosity curves of 992 vinyl resin

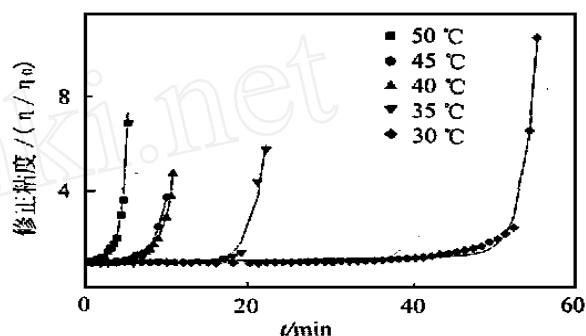


图 5 992 乙烯基酯粘度模型拟合曲线

Fig. 5 Fit viscosity curves of 992 vinyl resin

$$\ln m = 113.33 - 3.786 \times 10^4 \frac{1}{T} \quad (10)$$

$$\ln n = 23.33 - 7.554 \times 10^3 \frac{1}{T} \quad (11)$$

综上所述, 可以建立 992 乙烯基酯树脂体系的流变模型, 模型方程见下式:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_0} = e^{-e^{(113.33-37860 \times \frac{1}{T})t}} + e^{e^{(23.33-7554 \times \frac{1}{T})t}} t^{-e^{(-113.33-37860 \times \frac{1}{T})t} + e^{23.33-7554 \times \frac{1}{T}} t} \quad (12)$$

图 6 为不同温度下的流变模型粘度曲线与实验结果的比较。为计算简便, η_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结果有较好的吻合性, 但对于 30 和 40, 模型曲线和实验值存在一些误差。

2.5 低粘度工艺窗口预测

由模型 (式 12) 可计算不同工艺温度下的粘度曲线见图 7。根据普通物件 RTM 工艺成型的需要, 确定树脂低粘度平台的粘度要求分别为 0.8, 0.4 及 0.2 Pa·s, 其工艺窗口特性 (低粘度平台时间) 研究结果可列为表 2。为了进一步验证该化学流变模型的有效性, 表 2 中还同时列出了低粘度平台的实测结果。

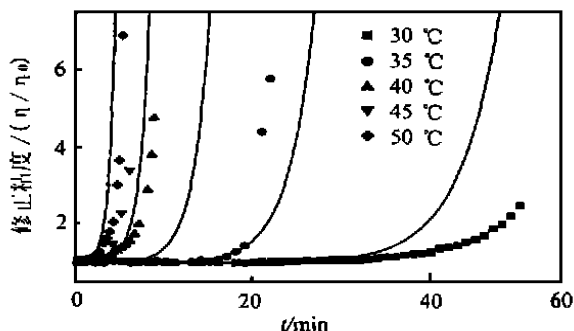


图6 992 乙烯基酯流变模型粘度曲线和实验值对比

Fig.6 Comparison between experimental and calculated viscosity curves

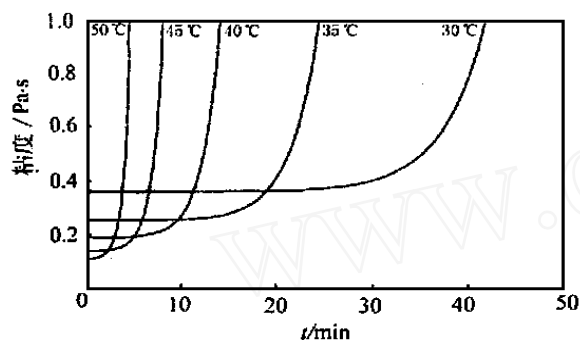


图7 992 乙烯基酯粘度模型计算得出的粘度曲线

Fig.7 Calculated viscosity curves of 992 vinyl resin

表2 992 乙烯基酯流变模型验证 (min)

Table 2 Validate of model

项目 温度	流变模型计算值/Pa·s				实际测量值/Pa·s			
	最低粘度	0.8	0.4	0.2	最低粘度	0.8	0.4	0.2
30°	360	41*	30*	-	345	52*	38*	-
35°	250	24*	20*	-	230	27*	25*	-
40°	190	14*	12*	7	212	16*	14*	-
45	140	8	7	5	210	11*	9	-
50	110	5	4	3	106	8	7.5	7

比较模型计算值和实测值，看出两者较为吻合，证明修正后的粘度模型可有效预报 992 乙烯基酯树脂体系的工艺特性。从表 2 中发现在 30~ 40 粘度小于 0.8Pa·s 的时间均大于 10min，可以满足 RTM 工艺的基本要求。该树脂体系在 30 可保持低于 0.4Pa·s 粘度时间超过 30min，满足较大制件的 RTM 工艺成型需要。因此，该树脂体系最佳的注射温度为 30，如果所加工零件较大，注射时间较长时，可以采取调节引发剂和促进剂的比例和降低工艺温度两种方法延长树脂的低粘度保持时间。表 2 中 * 所注为可采用的 RTM 工艺窗口。

3 结论

经 DSC 和等温粘度分析，可确定 992 树脂的 RTM 工艺窗口应在 50 以下。研究根据树脂的反应动力学特性，建立树脂的化学流变模型，模型分析结果与实验结果吻合较好。所建立的粘度模型，可有效模拟和预报树脂体系在不同工艺条件下的粘度行为，并较准确地预报 RTM 工艺的低粘度工艺窗口，并确定 992 树脂在 30 具有最佳工艺窗口。研究结果为优化 RTM 工艺参数和保证产品质量提供必要的工艺基础数据和模型。

参考文献

- [1] Scott W Beckwith, Craig R Hyland. Resin Transfer Molding: A Decade of Technology Advances [J]. SAMPE Journal, 1998, 34 (6).
- [2] T G Gutowski. Advanced composites manufacturing, New York, John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [3] C D Rudd, A C Long, K N Kendall, C G E M angin. Liquid moulding technologies [M]. London, Woodhead Publishing Ltd, 1997.
- [4] 梁志勇, 段跃新等. RTM 工艺技术及应用研究技术报告 [R]. 北京航空航天大学 104 教研室, 1994.
- [5] A C Loos, G S Springer. Curing of epoxy matrix composites [J]. Journal of composite materials, 1983, 17 (3): 135-167.
- [6] P J Halley, M E Mackay. Chemorheology of the thermoset -an overview [J]. Polymer engineering and science, 1996, 36 (5): 593-608.
- [7] Panagiotis I Karkanias, Ivana K Partridge, David Attwood. Modeling the cure of a commercial epoxy resin for applications in resin transfer molding [J]. Polymer International, 1996, 41 (2): 183-191.
- [8] R Shanku, J G Vaughan, J A Roux. Rheological characteristics and curing kinetics of Epon 862/W epoxy used in pultrusion [J]. Advanced in Polymer Technology, 1997, 16 (4): 297-311.
- [9] L James Lee, W B Young, R J L in. Mold filling and curing modeling of RTM and SRM processes [J]. Composite Structure, 1994, 27: 109-120.
- [10] A C Caba, A C Loos, D Rattazzi, R C Batra. A three-dimensional simulation model of the resin film infusion manufacturing process [C]. Proc of 30th International SAMPE Technical Conference, 1998, Oct, 329-340.
- [11] S Bickerton and Suresh G Advani. Experimental investigation and flow visualization of the resin-transfer mold-filling process in a nono-planar geometry [J]. Composites Science and Technology, 1997, 57: 23-33.
- [12] Xiudong Sun, Shoujie Li, Liang Li, Huan Yang, L James Lee. Mold filling and curing analysis in vacuum-assisted resin transfer molding-scrip [C]. Proceeding of NSF Design and Manufacturing Grantees Conference'99, California, 1999, 1.

(下转第 47 页)

于提高 SBT 的剩余极化值^[25]。BTO 的存在增强了 SBT 的择优取向从而提高了铁电性能^[26]，如表 3 所示，热处理温度从 600 升高到 700 时，介电常数降低，表明低介电常数的交界层起了主要作用，在 750 介电常数增加，这是由于薄膜中的晶粒尺寸 (350nm) 增大占了主要作用，此外，热处理温度升高，晶粒尺寸的增大和致密度的增加，使薄膜中的缺陷数目降低，因而损耗因子降低，这对降低铁电薄膜的介电漏损将起很大作用。

表 3 热处理温度不同时，在 Pt/Ti/SD₂/Si 基片上 Bi_{0.5}Ti_{0.5}O₁₂ 作为过渡层的 SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜的性能

Table 3 Properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films deposited on Bi_{0.5}Ti_{0.5}O₁₂ buffered Pt/Ti/SD₂/Si substrates at different annealing temperatures

热处理温度 /	$I_{(200)}/I_{(115)}$	晶粒大小 /nm	ϵ	$\tan \delta$	$2Pr/\mu C/cm^2$	$Ec/kV/cm$
600	0.56	200	460	0.042	18.6	88
650	1.63	220	446	0.03	27.6	80
700	0.69	230	336	0.027	31.8	82
750	0.68	350	430	0.026	52.6	72

3 结论

对于 SBT 的研究，人们已做了大量研究工作，但也存在下面一些问题：SBT 薄膜的结晶温度高使其在大规模集成电路中的应用受到阻碍；SBT 薄膜的铁电性能对制备方法、工艺过程、工艺温度等条件都很敏感，因此采用稳定的工艺条件制备出性能稳定的铁电薄膜是必要的；此外，对于 SBT 的耐疲劳机理也是人们研究的热点。这些问题的解决对于 SBT 的实际应用和理论研究都将起到巨大的推进作用。

参考文献

- [1] 罗维根，丁爱丽．无机材料学报，1996，11 (1): 19-22.
- [2] A P A raujo, J D Cuchlaro, et al. Nature, 1995, 374 (13): 627-629.
- [3] D J Taor, R J Jones, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68 (16): 2300-2302.
- [4] 杨平雄，邓红梅，郑立荣．物理学报，1997，46 (7): 1449-1455.
- [5] 杨平雄，郑立荣，林成鲁．科学通报，1997，42 (2): 220-222.
- [6] B H Park, S J Hyun, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74 (13): 1907-1909.
- [7] B A David, R John, G Thompson, R L Withers. Acta Cryst, 1992, B (48): 418-428.
- [8] J S Lee, H H Kim, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73 (2): 166-168.
- [9] P R Graves, G Hua, et al. Journal of solid state chemistry,

1995, 114: 112-122.

- [10] J Robertson, C W Chen, et al. Appl Phys Lett, 1996, (69): 1704-1706.
- [11] T Hayashi, H Takahashi, et al. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 4952 - 4955.
- [12] Y Torii, K Taro, et al. Journal of materials science letters, 1998, 17 (10): 827-828.
- [13] M A Rodriguez, T J Boyle, et al. J Mater Res, 1996, 11 (6): 2282-2287.
- [14] M Tanaka, K Watanabe, et al. Materials research bulletin, 1998, 33 (5): 789-794.
- [15] J S Lee, H J Kwon, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74 (18): 2690-2692.
- [16] T Noguchi, T Hase, Y Miyasaka. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 4900-4904.
- [17] T C Chen, T Li, X Zhang, S B Desu. J Mater Res, 1997, 12 (6): 1569-1575.
- [18] T Hase, T Noguchi, K Amanuma, Y Miyasaka. Integrates Ferroelectrics, 1997, 15: 127-135.
- [19] T Hase, T Noguchi, K Takemura, Y Miyasaka. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5198-5202.
- [20] Y Shimakawa, Y Kubo, Y Nalagawa, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74 (13): 1904-1906.
- [21] S B Desu, D P Vijay, et al. Appl Phys Lett, 1996, 69 (12): 1719-1721.
- [22] T Nasu, M Kibe, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 4144-4148.
- [23] C S Bang, J Y Son, Q X Jia. Appl Phys Lett, 1998, 72 (6): 665-667.
- [24] K Ishikawa, N Nukaga, H Funakubo. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 258-260.
- [25] S B Desu, P C Joshi, X Zhang, S O Ryu. Appl Phys Lett, 1997, 71 (8): 1041-1043.
- [26] G D Hu, J B Xu, I H Wilson, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74 (24): 3711-3713.

收稿日期: 2000-08-04

作者简介: 王文 (1973-), 女, 博士生, 主要从事电子材料的制备及性能研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院 433 信箱 (150001), E-mail: ce921@hope.hit.edu.cn

* * * * *

(上接第 39 页)

基金项目: 自然科学基金资助项目 (59773004; 59833110)

收稿日期: 2000-03-20

作者简介: 梁志勇 (1965-), 博士, 教授, 现在北京航空航天大学材料科学与工程学院工作, 北京市科技新星入选者, 兼任北京聚合物基复合材料技术实验室副主任, 主要研究方向有复合材料低成本制造技术, LCM 工艺技术, 复合材料计算机模拟仿真技术等, 发表文章 50 余篇, 联系地址: 北京航空航天大学 104 教研室 (100083)。