

预浸湿法纤维缠绕技术用环氧树脂体系的研究

陈平¹, 刘扬², 王秀杰¹, 王士巍², 于祺³

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012, E-mail: chenping898@sohu.com; 2. 国家树脂基复合材料工程技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150036; 3. 沈阳航空工业学院 复合材料研究所, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 通过向环氧树脂/酸酐体系中添加乙酰丙酮铜系过渡金属络合物、硅烷偶联剂和纳米二氧化硅, 制备出满足预浸湿法纤维缠绕工艺要求的具有长期化学稳定性和温度触变性的树脂体系, 并应用 FT-IR、SEM 等分析手段对环氧树脂的温度触变现象进行了研究. 研究表明: 此纳米 SiO₂/环氧树脂/酸酐体系具有温度触变性, 触变温度为 (60 ± 5) °C, 室温贮存期大于 30 d, 满足预浸湿法纤维缠绕用树脂体系的基本要求.

关键词: 预浸湿法缠绕技术; 环氧树脂体系; 温度触变; 纳米二氧化硅

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2006)04-0389-04

Study on epoxy resin matrix used for wet-rerool fiber wining technology

CHEN Ping¹, LIU Yang², WANG Xiu-jie¹, WANG Shi-wei², YU Qi³,

(1. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China, E-mail: chenping898@sohu.com; 2. National Engineering Research Center for Polymer Matrix Composites, Harbin 150036, China; 3. Center for Composite Materials, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China)

Abstract: Epoxy resin system for wet pre-impregnating filament winding with long-term chemical stability was prepared by adding acetyl acetone transition-metal complex compound ([Mt(acac)_n]), silane coupling agent and nano SiO₂ to the epoxy resin/anhydride matrix. The temperature thixotropic phenomena of the resin system is investigated by FT-IR and SEM. Experimental results show that the nano SiO₂/epoxy resin/anhydride system has temperature thixotropy, and the thixotropic temperature is (60 ± 5) °C. The system can be maintained more than 30 days at room temperature. These results satisfied the fundamental requirements of the epoxy resin system for wet pre-impregnating filament winding.

Key words: wet pre-impregnating winding technology; epoxy resin system; temperature thixotropy; nano SiO₂

预浸湿法缠绕技术又称为湿法重卷(wet-rerool)技术, 该技术综合了传统湿法缠绕工艺和干法缠绕工艺的优点, 代表了高性能复合材料纤维缠绕制造技术的发展趋势. 与传统干法缠绕工艺相比, 预浸湿法缠绕技术具有预浸材料不需低温贮存, 固化不需加压等优点; 与传统湿法缠绕工艺相比, 具有精确控制含胶量、缠绕速度快、缠绕轨迹稳定、操作环境好和缠绕制品质量波动小等优点. 此外, 该预浸技术在预浸过程中无溶剂, 无需溶剂回收处理系统, 因此, 可以明显降低生产成

本, 是一种低成本制造技术.

该技术是国外 90 年代开始应用的一项新技术, 但长期以来, 该项技术对中国封锁很严, 相关研究也鲜有报道. 其工艺难点是寻找一种具有高触变性树脂配方体系, 该树脂体系应达到以下要求: ① 与增强材料的浸润性较好; ② 当浸润完成后, 树脂在收卷时黏度有一个突变过程, 可迅速达到比较大的黏度以满足收卷的要求; ③ 贮存时黏度变化较小、不发生树脂的迁移、不粘连; ④ 室温贮存期较长, 挥发分含量尽可能低; ⑤ 固化体系具有较高的反应活性. 采用这种树脂体系浸渍增强材料, 然后收卷制成预浸纱, 在室温(或低温)下储存, 使用时可直接退卷缠绕. 其中前三点要求就是指树脂基体要具有高触变性, 某种条件下为

收稿日期: 2005-04-01.

基金项目: 国家高技术研究发展计划新材料资助项目(2003AA305690).

作者简介: 陈平(1964-), 男, 教授, 博士生导师.

溶胶状态与增强材料的浸润性好,另一种条件下则为凝胶状态满足收卷要求和贮存时黏度变化小的需要;后两点要求树脂基体在室温贮存时具有化学稳定性,达到固化反应条件时固化迅速。

环氧树脂由于其优异的综合性能成为各工业领域中不可缺少的基础材料^[1],特别是在纤维增强复合材料用树脂基体方面.关于环氧树脂抗流淌性的研究较多^[2,3],特别是利用溶胶-凝胶法制备环氧树脂/纳米二氧化硅互穿聚合物网络^[4],具有凝胶特性的环氧树脂体系^[5-8]近年来更得到广泛关注.但是,通过以上方法制备的环氧树脂体系其凝胶特性是不可逆的,不能满足预浸湿法纤维缠绕用树脂体系的要求.本文研究了纳米 SiO₂ 与乙酰丙酮镧系过渡金属络合物催化的酸酐固化的环氧树脂共混体系的储存稳定性和温度触变性,结果表明,该环氧树脂基体复合物具有长期化学储存稳定性和温度触变性,满足预浸湿法纤维缠绕工艺技术。

1 实验

1.1 实验原料

实验用环氧树脂为双酚 A 环氧树脂 (DGEBA),环氧值 0.51;固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA);触变剂为纳米二氧化硅 A-380,直径 5~6 nm;乙酰丙酮镧系过渡金属络合物 [Mt(acac)_n] 制备方法同文献^[9];偶联剂为 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550). 实验中,先向纯环氧树脂中逐渐添加纳米二氧化硅,讨论触变的可行性.然后将环氧树脂与固化剂、偶联剂、触变剂以及乙酰丙酮镧系过渡金属络合物按照一定比例、一定的加料顺序混合搅拌均匀.添加偶联剂及触变剂的分别记为 A、B、C 三组。

1.2 性能测试与分析

在氮气保护下用 DSC-822e 型差式扫描量热仪测定 DSC 曲线和玻璃化转变温度,升温速率为 5 °C/min. 用 Nicolet-NEXUS™ 型红外分光光度计测定(涂膜)样品的 FT-IR. 用热板法测定凝胶化时间. 按 GB10247-1988 用自制直落式落球黏度计测定样品的黏度. 纳米 SiO₂ 分散性能利用 JSM-5600LV 型扫描电镜观测。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂体系的触变性

为了保证树脂体系收卷和贮存时不发生树脂的迁移,需要树脂黏度有一个突变过程,即在收卷和贮存条件下黏度增加而不随意流淌. 理论上认

为这个突变过程可通过树脂添加触变剂增稠来实现. 静态流变试验证明纯环氧树脂的黏度几乎不随剪切速率而变化,当加入某些特殊性质触变添加剂时,树脂的黏度等流变学性质会有明显变化. 树脂添加触变剂增稠后,其与增强材料的浸润性会受到影响,合理解决浸润性与黏度突变是需要解决的另一个关键问题. 已有的研究成果证实^[10,11],当纳米黏土分散于环氧树脂中,黏土片晶含有大量的 -OH 基团,与环氧树脂分子之间形成氢键,成为胶凝体系,在受剪切力时,氢键被破坏,变成粘滞性悬浮液,静止时又恢复网络胶凝结构. 同时由于纳米黏土具有大的表面积、强烈的吸附作用,两种作用的结果会使环氧树脂黏度具有突变性. 纳米黏土作为有效的触变剂可以解决树脂黏度突变问题。

树脂添加纳米触变剂后,其与增强材料的浸润性和浸润方式都会受到影响. 添加纳米触变剂的树脂体系是一个胶凝体系,通常的缠绕浸渍方式纤维不易浸透. 因此,本文将试图寻求一类具有温度触变性的树脂体系. 所谓“温度触变性”是指树脂体系在一定的温度以下,纳米与环氧树脂分子之间形成氢键,成为胶凝体系,而在一定的温度以上,氢键被破坏,变成粘滞性悬浮液,对增强材料有良好的浸润性。

环氧树脂体系黏度与 SiO₂ 的含量关系如图 1 所示. 由图 1 可见,随着纳米 SiO₂ 的加入环氧树脂体系的黏度逐渐增加. 当加入纳米 SiO₂ 的量达到 5% (树脂质量比) 时,在常温下体系已经具备凝胶状态的各种特征:烧杯倒置不流淌,并且不沾手. 在这种状态下,其黏范围已远超过了直落式落球黏度测量范围,因此,提供的是 60 °C 下的黏度值。

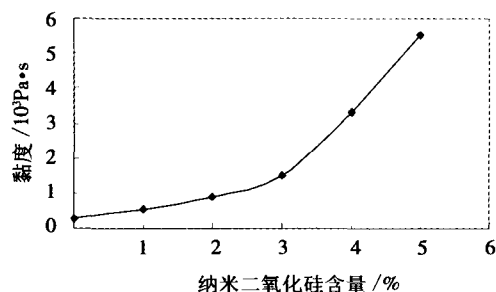


图 1 60 °C 时环氧树脂体系黏度与 SiO₂ 含量的关系曲线

根据 stocks 公式在忽略 Navier-stocks 惯性项的情况下,其树脂体系的黏度为

$$\eta = \frac{gd^2(\rho_a - \rho)}{18l}t,$$

式中: d 为小球的直径, L 为小球下落的距离, t 为

小球下落 L 所需要的时间, η 为树脂体系的黏度, ρ_d 为小球的密度, ρ 为树脂体系的密度. 由 stocks 公式可知黏度和没球时间 (t) 成正比, 所以可以直接用没球时间对温度的变化表征体系黏度随温度的变化, 见表 1. 由表 1 可知, 树脂体系的黏度在 60 °C 左右时发生了突变, 即是树脂体系的触变温度. 可见, 含纳米 SiO₂ 的环氧树脂体系具有明显的温度触变性.

表 1 没球时间和温度的关系

| 温度/°C | 落球时间/s |
|-------|--------|
| 55 | 137 |
| 65 | 58 |
| 75 | 45 |
| 85 | 42 |

注: 钢球直径 2.5 mm, 按标准 GB10247 - 1988 测量.

2.2 具有触变性的环氧树脂体系固化反应分析

环氧树脂的环氧基反应活性较大, 在室温下可以与氨基 (—NH₂、—NH—)、羧基 (—COOH) 等发生化学反应, 使环氧树脂体系贮存时黏度变化较大, 使用贮存期变短. 因此, 要使环氧树脂体系具有较高的贮存期, 必须使固化剂中的反应基团活性降低. 降低其反应速度, 也就是使固化剂和环氧树脂反应的活化能增加, 但这样会使体系的固化度降低, 影响树脂的力学性能, 因此, 兼顾树脂体系的贮存期及固化度成为确定树脂体系的另一个关键问题. 前期研究表明^[12], 乙酰丙酮镧系过渡金属络合物对酸酐固化的环氧树脂共混体系具有明显的潜伏性固化效果.

根据 Flory 的凝胶化理论: 对于任何一个交联固化反应, 达到凝胶点时的反应程度与反应温度及实验条件无关, 为一常数. Gough 根据此理论对固化反应动力学进行数学推导, 得到凝胶时间 t_g 与反应速率常数 k 之间的关系式

$$\ln t_g = \ln A' + \frac{E}{R \cdot T}$$

试样 A 和 C 的凝胶化时间见表 2. 将表 2 的凝胶化时间的对数 $\ln t_g$ 对绝对温度的倒数 $\frac{1}{T}$ 作图, 得到类似的 Arrhenius 关系图, 由其斜率可求出反应活化能, 见表 3. 反应活化能可认为是衡量反应活性能力的一种量度.

表 2 A、C 试样的凝胶化时间

| 试样 | 440.15 K | 450.15 K | 460.15 K | 470.15 K |
|----|----------|----------|----------|----------|
| A | 1345 | 795 | 472 | 286 |
| | 1643 | 1104 | 653 | 449 |

从表 3 可以看出, 加入纳米 SiO₂ 树脂基体的固化反应活化能升高, 活性下降. 说明纳米 SiO₂ 使树脂基体更具有稳定性.

体系 C 的 DCS 曲线显示, 加入纳米 SiO₂ 的环氧树脂体系放热峰的峰值在 220 °C, 高于未加纳米 SiO₂ 的树脂体系 (Mt (acac) n/MeTHPA/DGEBA) 的放热峰峰值 (187 °C)^[10], 说明加入纳米 SiO₂ 后树脂体系的凝胶现象并不是由于发生了固化反应.

表 3 A、C 试样的活化能

| 试样 | $\ln(t_g) - 1/T$ 的斜率 | 活化能 / (kJ · mol ⁻¹) |
|----|----------------------|---------------------------------|
| A | 9137.5 | 75.97 |
| C | 10687.0 | 88.85 |

体系 A、B 和 C 的 FT-IR 谱图分别如图 2 ~ 4 所示. 比较图 2 和图 3 可见, 加入 KH550 后在 1736.58 cm⁻¹ 出现酯的 C=O 吸收峰, 表明酸酐与 KH550 的乙氧基发生酯化反应. 环氧树脂在 3389 cm⁻¹ 的 —OH 吸收峰消失, 则说明环氧上的羟基给 550 提供了活泼的 H, 促进了 KH550 的水解, 然后与酸酐作用, 图 3 中在 1736.58 cm⁻¹ 位置出现了酰胺的吸收峰也证明了这一点. 比较图 2 ~ 4 可以发现: 纳米 SiO₂ 对树脂体系有明显的改性作用, 图 4 中 1067 cm⁻¹ 羟基的吸收峰消失了, 表明环氧树脂的羟基与纳米 SiO₂ 的羟基生成了氢键. 在 1070 ~ 1100 cm⁻¹ 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收显著, 800 cm⁻¹ 处为 Si-O-Si 的对称伸缩振动吸收峰和 470 cm⁻¹ 处为 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰显著, 表明 SiO₂ 网络结构很完善. 从 1100 ~ 1110 cm⁻¹ 处 (环状 Si-O-Si) 吸收峰与 1070 ~ 1090 cm⁻¹ 处 (线性 Si-O-Si) 吸收峰强度的对比显著可看出产物中 SiO₂ 网络较紧密. 表明触变树脂体系中, 二氧化硅相互之间、二氧化硅与环氧树脂之间有化学键作用, 是其室温下呈凝胶状态的主要原因.

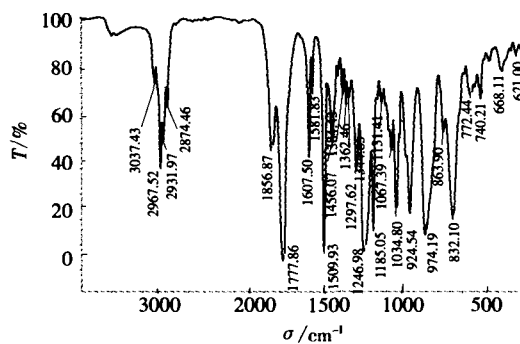


图 2 A 体系的 FT-IR 谱图

固化后的 C 体系断面的 SEM 照片如图 5 所示。SEM 研究表明纳米 SiO_2 比较均匀的分散在树脂基体中,用含纳米 SiO_2 的环氧树脂体系进行了纤维预浸实验,60℃下玻璃纤维预浸,冷却至室温 10 min 后收卷,一个月后可以直退卷,可见,该含纳米 SiO_2 的环氧树脂体系^[13]完全满足预浸湿法纤维缠绕工艺技术的要求。

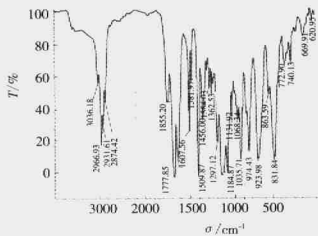


图3 B体系的FT-IR谱图

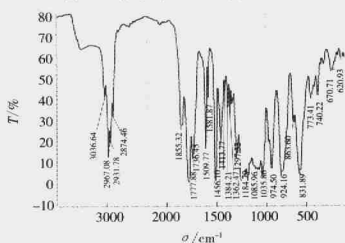


图4 C体系的FT-IR谱图

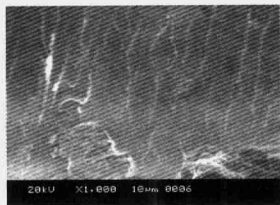


图5 固化后的C体系断面的SEM

储存稳定性和温度触变性(触变温度 $60 \pm 5^\circ\text{C}$),而且具有良好的机电热性能。完全满足预浸湿法纤维缠绕用树脂体系的基本要求。

参考文献:

- [1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 余云照,李己明,王霞. 一种抗流滴糊状环氧胶粘剂[P]. 中国专利:CN 96100747.8, 1997-08-06.
- [3] 张峥,徐建军,余云照. 一种环氧树脂可逆凝胶及其固化物[P]. 中国专利:CN 00129791.0, 2002-05-15.
- [4] BAUER J, LIU D, JACKSON CL. Epoxy/ SiO_2 interpenetrating polymer networks[J]. Polym Adv Technol, 1996,7:333-339.
- [5] WANG X, LI J, YU Y. Rheological and mechanical properties of nano silica-modified epoxy resin[J]. Chin Polym Sci, 1999,17:253-259.
- [6] 王霞,李姜,余云照. 一种新型环氧树脂流变改性剂-纳米 SiO_2 [J]. 粘接,2000,21(1):24-26.
- [7] SUNG H, CHUL R. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process[J]. Polymer, 2001,42:879-884.
- [8] OCHI M, TAKAHASHI R, TERAUCHI A. Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids[J]. Polymer, 2001,42: 5151-5157.
- [9] 陈平,刘胜平,宋永贤. 乙酰丙酮过渡金属络合物对酸酐/环氧树脂潜伏性促进作用的研究[J]. 高分子学报, 1993(4):486-490.
- [10] 张楷亮. 纳米有机蒙脱石改性环氧树脂的研究[J]. 胶粘剂,2002,23(6):20-22.
- [11] 陈国华. 聚合物/粘土纳米复合体系[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(3):9-13.
- [12] 陈平,张东兴,韩丽洁. 稀土有机化合物/酸酐/环氧树脂体系固化反应及其固化物性能的研究[J]. 复合材料学报,1997,14(4):33-37.
- [13] 陈平,王秀杰,刘扬. 具有长期化学稳定性和温度触变性的环氧树脂复配物[P]. 中国专利:CN 200410020896.6, 2004-07-02.

3 结论

含纳米 SiO_2 的乙酰丙酮络合物过渡金属络合物催化的环氧树脂/酸酐体系不仅具有长期化学

(编辑 吕雪梅)