

RTM工艺用酚醛树脂体系化学流变行为研究

石东 石凤 段跃新 梁志勇

(北京航空航天大学, 北京 100083)

文 摘 建立树脂体系的流变模型可以预测体系 RTM 工艺窗口。采用黏度计等试验手段与双阿累尼乌斯经验模型理论分析相结合方法,研究不同恒温温度、不同溶剂含量的酚醛树脂黏度的变化规律,建立了酚醛树脂体系的化学流变模型,得到溶剂含量与模型参数之间的变化规律。研究结果可以对体系黏度进行预报,为 RTM 工艺的顺利实施以及工艺参数的准确制定奠定了基础。

关键词 复合材料,酚醛树脂,流变,溶剂含量

Study on Chemorheology of Phenolic Resins for RTM Processing

Shi Dong Shi Feng Duan Yuexin Liang Zhiyong

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract Chemorheology model can be used to predict the processing window of RTM. The chemorheological behavior of a set of phenolic resin systems with different solvent content and the same phenolic resin under different isothermal temperature is studied. Based on bi-arrhenius model, isothermal viscosity curves are analyzed and chemorheological models are set up. The viscosity of the systems can be predicted and the relationship between solvent content and parameters of chemorheological models is analyzed. The study is a basic research for carrying out RTM processing and optimizing technological parameters.

Key words Composite, Phenolic resin, Rheology, Solvent content

1 前言

酚醛树脂因其结构中含有大量苯环,在高温下具有很高的残碳率和强度保持率,并有优异的阻燃和低烟特性。以高碳化率酚醛树脂为基体的复合材料可以在发动机工作过程中,在热的作用下转化为近似于碳-碳结构的材料,其烧蚀碳化层可以做到均匀与致密,因而这种高性能酚醛树脂受到材料界广泛的关注^[1,2]。

RTM 工艺因其成本较低、效率较高,目前被认为是综合指标最优秀的复合材料成型工艺之一。由于一般的酚醛树脂本体黏度大,需配成溶液,固化过

程中有低分子物释放出,在密闭模腔内形成大量的气泡无法排出,所以并不适合 RTM 工艺的要求。但若是制品进行烧蚀或制成 C/C 复合材料,生产过程中由反应或溶剂挥发生成的气泡就可以忽略。因此,这种含有一定量溶剂的高性能酚醛树脂可以用于 RTM 工艺^[3-7]。

黏度是 RTM 工艺一个重要的控制参数,RTM 工艺用的树脂的化学流变行为必须具有工艺所要求的低黏度平台特性,即树脂体系在注入模腔的过程中,其黏度一般应当控制在 50 ~ 800 mPa·s,以保证树脂充模过程的顺利进行和树脂对纤维的彻底浸

收稿日期:2004-10-18

作者简介:石东,1979年出生,硕士研究生,主要从事高温结构材料的应用研究工作

润。通过研究酚醛树脂体系在不同温度和溶剂含量的条件下的黏度变化规律,就可以对该酚醛树脂的RTM工艺起指导作用^[8~9]。

2 试验

2.1 仪器与设备

NDJ-1型旋转黏度计,上海天平仪器厂生产;差示扫描量热仪,美国科学流变仪器公司生产;油浴控温装置,自建。

2.2 原材料

高性能酚醛树脂(航天材料及工艺研究所提供):A树脂(酚醛/乙醇,乙醇含量如表1所示)。

表1 A树脂中乙醇含量

Tab 1 Solvent content of A resin system

树脂	乙醇含量 / %	树脂	乙醇含量 / %
A ₁	29.1	A ₅	18.2
A ₂	27.5	A ₆	20.5
A ₃	25.9	A ₇	15.0
A ₄	23.2		

2.3 试验内容

(1) DSC测试:对A₁~A₇树脂进行DSC测试,升温速率为5 /min。(2)测试每种树脂体系的黏度—温度曲线,平均升温速率为2 /min。(3)通过分析DSC曲线和黏度—温度曲线,确定不同溶剂含量酚醛树脂体系的低黏度工艺平台区。在其工艺平台区内均匀地取4个恒温点,测试恒温条件下的黏度—时间曲线。(4)取工艺平台区任一温度点测恒温条件下黏度数据,以验证所建立的流变模型。

3 结果与讨论

3.1 A₁树脂的测试结果与分析

首先以A₁树脂体系为例说明体系流变方程的建立。A₁树脂体系的DSC曲线和黏度乙醇—时间曲线如图1和图2所示。

由图1可以看出,在110以后DSC曲线呈锯齿状大小不同的吸热峰,这可能是酚醛树脂固化反应生成的小分子物质或一些其他的挥发物(如游离酚等)挥发造成的。在作升温黏度试验时,观察到A₁树脂在94开始有大量气泡逸出,温度到102

就不再上升,树脂体系由于产生大量气泡呈现沸腾状态,过一段时间就发生凝胶。从图2看出,A₁树脂有明显的工艺平台区,在很宽的温度范围内(50~90)都符合RTM工艺的黏度要求。

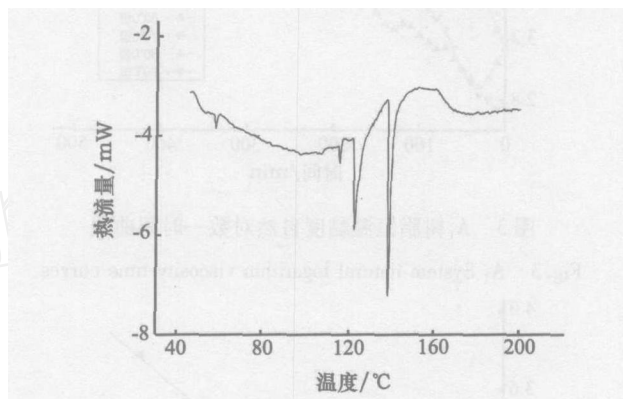


图1 A₁树脂体系的DSC曲线

Fig 1 DSC curve of A₁ system

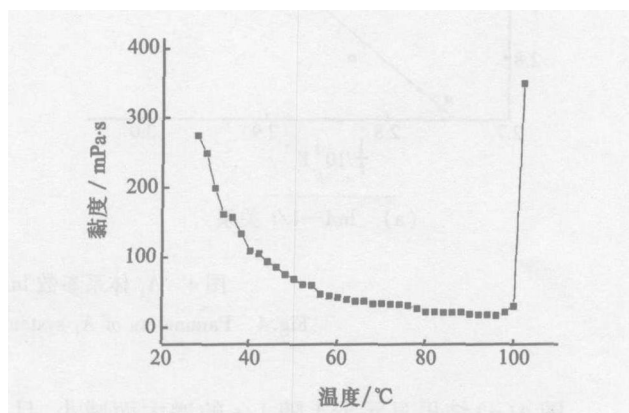


图2 A₁树脂体系的黏度—温度曲线

Fig 2 Viscosity-temperature curve of A₁ system
加热速率 2 min/°C。

在这个区间上均匀取4个恒温点(60、70、80和90)测试黏度随时间变化的曲线,体系恒温黏度对数—时间关系曲线如图3所示。根据树脂黏度与时间、温度的一般关系,结合双阿累尼乌斯方程,可将方程改为如下表达式:

$$\ln(\eta/T) = P_1 + P_2/t + T \cdot \exp(P_3 + P_4/t) \quad (1)$$

式中, (η, T) 表示温度为 t (绝对温度)在 T 时刻的黏度, P_1 表示体系理想状态下最低黏度的自然对数, P_2 为流动活化能与气体常数之比值, P_3 为指前因子的自然对数, P_4 为反应活化能与气体常数之比值。

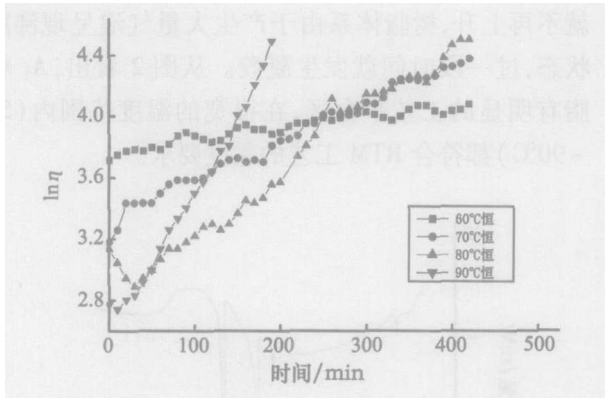
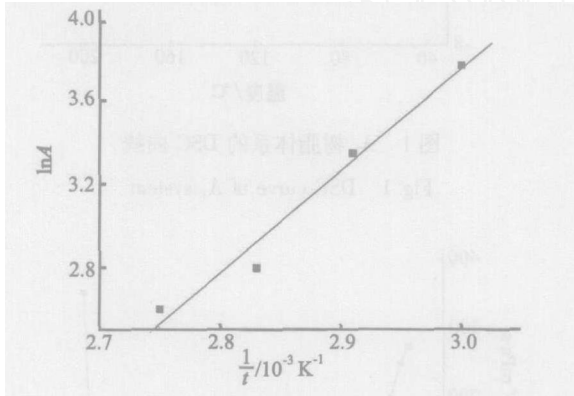


图 3 A₁树脂恒温黏度自然对数—时间曲线

Fig 3 A₁ System natural logarithm viscosity-time curves



(a) lnA—1/t关系

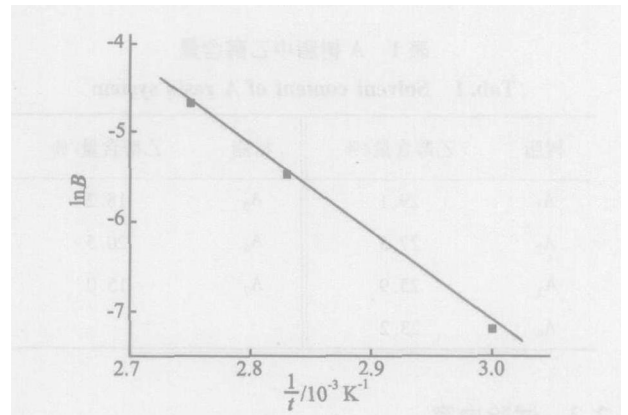
$$\text{在恒温条件下,令 } \ln A = P_1 + P_2 / t \quad (2)$$

$$\ln B = P_3 + P_4 / t \quad (3)$$

代入 (1) 式有

$$\ln (t, T) = \ln A + B T \quad (4)$$

(4)式表明在恒温下,黏度的自然对数和时间应是线性关系,这与图 3 中的数据趋势基本吻合,通过对图 3 不同恒温点的数据进行线性拟合,拟合直线的斜率为相应恒温点下参数 lnA 值,拟合直线的截距为相应恒温点下参数 B 值,然后分别将 lnA 对 1/t 作图、lnB 对 1/t 作图, t 为实验的恒温温度,如图 4 所示。



(b) lnB—1/t关系

图 4 A₁体系参数 lnA—1/t 和 lnB—1/t 关系图

Fig 4 Parameters of A₁ system lnA-1/t and lnB-1/t relation curves

图 4(a)结果显示 lnA 随 1/t 的增大而减小,且两者线性关系较好,图中离散点为实验数据,直线为线性拟合结果,图 4(b)中离散点为实验数据,直线为线性拟合结果。由图 4,通过线性拟合计算出的参数 lnA 和 lnB 与温度符合以下关系:

$$\ln A = -11.05 + 4931/t \quad (5)$$

$$\ln B = 22.34 - 9799/t \quad (6)$$

将式 (5)、式 (6) 代入式 (4), 可得 A₁ 树脂体系的流变模型方程为:

$$\ln (t, T) = -11.05 + 4931/t + T \cdot \exp(22.34 - 9799/t) \quad (7)$$

将此模型推广到温度随时间变化的状态下,得到的方程为:

$$\ln (t, T) = -11.05 + 4931/t(T) + \int_0^T \exp(22.34 - 9799/t(T)) dT \quad (8)$$

在 75 恒温时测出该酚醛树脂体系的黏度—时间数据,将此数据与由式 (7) 计算得到的理论数据进行对比,结果见图 5。

从图 5 可以看出在 200 min 前理论计算结果较好符合实测结果,时间越长理论预测值就越偏离实际测量值,这可能是在实际测量中,树脂固化放热,产生热效应,使恒温黏度的实际测量值低于理论计算值;同时实际的树脂体系并不是理想的牛顿流体,黏度大小和试验条件也有关系;另外由于黏度计算模型的推导是基于四条等温黏度曲线,由于不同恒温固化条件下试验的时间(即体系的凝胶时间)并不相同,导致溶剂的挥发量也不相同,这将在模型参

数中引入一定的偏差,该部分工作有待进一步研究。从偏差的绝对值上看,A₁体系的实验数据与理论计算值最大误差约为几十个毫帕秒,考虑到A₁树脂的溶剂含量高于A₂~A₇,该体系由于溶剂挥发引起的偏差将大于其他体系,几十个毫帕秒的偏差在工程应用上并不高,不影响该模型在工程上的应用。A₂~A₇体系也可按照该方法建立各自的流变方程。

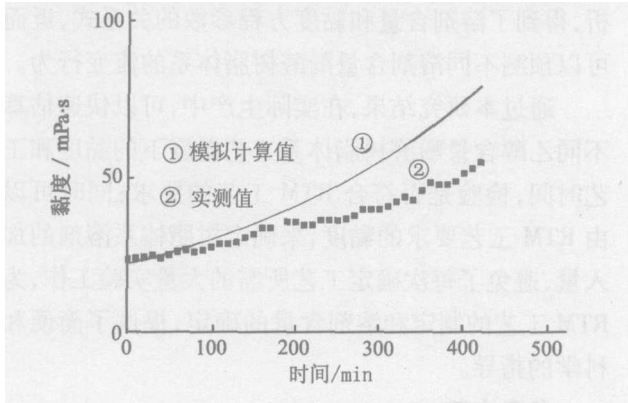


图5 A₁体系75验证曲线

Fig 5 A₁ system model verification by 75 experiment data

3.2 A₂~A₇树脂的试验数据分析结果

采用与A₁树脂相同的数据处理方法,通过试验和数学分析,分别得到A₂~A₇体系的流变方程,综合上节A₁体系流变方程式(7)中参数P₁~P₄的结果,归纳总结A₁~A₇体系的流变模型参数具体数值如表2所示。将不同体系的模型参数分别代入式(1),就可得到相应体系的流变方程。

表2 A₁~A₇体系流变模型参数

Tab 2 Parameters of chemorheology equation for A₁ to A₇ system s

树脂体系	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
A ₁	- 11. 05	4 931	22. 34	- 9 799
A ₂	- 12. 03	5 403	27. 97	- 11 790
A ₃	- 13. 35	5 954	31. 5	- 13 006
A ₄	- 11. 35	5 312	31. 53	- 12 985
A ₅	- 9. 752	5 110	39. 17	- 15 568
A ₆	- 17. 27	7 514	40. 47	- 15 957
A ₇	- 24. 63	10 322	40. 31	- 158 793

3.3 化学流变模型的归纳与完善

通过分析,发现不同溶剂含量体系的黏度都可
宇航材料工艺 2005年 第2期

以用式(9)描述,式(9)中各个参数的含义与式(1)相同,但式(9)可以进一步表征体系非恒温状态的黏度变化。

$$\ln(t, T) = P_1 + \frac{P_2}{t(T)} + \int_0^T \exp[P_3 + \frac{P_4}{t(T)}] dT \quad (9)$$

对表2和式(5)、式(6)进行进一步归纳和分析,发现溶剂对体系的黏度影响可以用相应体系流变方程的参数变化来定量描述,P₁、P₂、P₃、P₄四个参数和溶剂含量x(0<x<1)的关系式为:

$$P_1 = 94.5x - 38.5 \quad 0 < x < 1 \quad (10)$$

$$P_2 = 8335.41 - 30052.410x \quad 0 < x < 1 \quad (11)$$

$$P_3 = \begin{cases} 40.385 & 0 < x \leq 0.205 \\ 82.181 - 200.442x & 0.205 < x < 1 \end{cases} \quad (12)$$

$$P_4 = \begin{cases} -15918 & 0 < x \leq 0.205 \\ 67746.395x - 30082.814 & 0.205 < x < 1 \end{cases} \quad (13)$$

通过式(9)~式(13),在已知溶剂含量x(0<x<1)之后,可快速估算在一定温度下(50~90),一定时间范围内的(7h),酚醛树脂体系的黏度范围,从而迅速确定树脂体系是否符合RTM工艺的要求。

分析体系溶剂变化时流变模型参数的变化规律,可得出:(1)溶剂含量x减小时,P₁减小,P₂增大,由于P₁和P₂代表了树脂体系黏度随温度变化的规律,溶剂乙醇的加入起到了稀释的作用,溶剂含量越低,树脂含量则越高,相同温度下体系的流动能力将减小,P₂表征了体系的物理流动能力,其值也将增大,该规律与工程实际符合;(2)当溶剂含量在0.205<x<1时,随着溶剂含量的减小,P₃增大,P₄减小。当x<0.205时,溶剂含量x对P₃、P₄无影响。P₃表征了体系固化反应速率,溶剂的加入降低了体系的黏度,同时也降低了分子反应碰撞频率;P₄为负值,说明体系为放热反应,该参数的变化规律说明溶剂的加入不但可以降低体系的黏度,同时也将降低体系的反应活化能,达到溶剂的某一极限含量

时,溶剂的加入将不会影响体系反应碰撞频率和反应活化能,该规律也与工程实践相一致。

4 A₂ 树脂的工艺窗口预报

通过前面建立的流变方程,可以快速估算酚醛树脂体系不同溶剂含量时体系的黏度范围,分析树脂体系是否符合 RIM 工艺的要求;同时可以由 RIM 工艺要求的黏度来预报和优化工艺窗口,以下以 A₂ 体系为例来说明。图 6 是 A₂ 树脂体系不同恒温温度下黏度随时间变化的预测曲线。表 3 是 A₂ 树脂体系恒温低黏度平台时间预测。

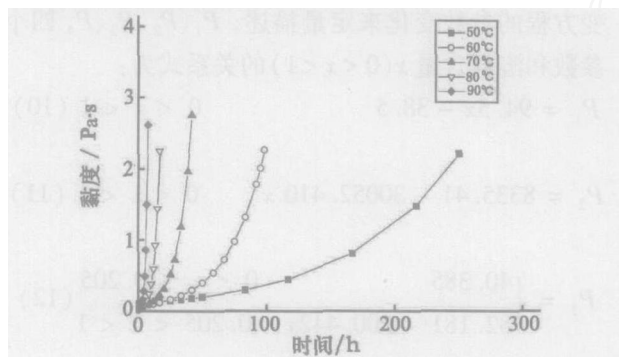


图 6 A₂ 树脂体系恒温黏度特性预测

Fig 6 A₂ system isothermal viscosity-time prediction curve

表 3 A₂ 树脂体系恒温低黏度平台时间预测

Tab 3 A₂ system isothermal low viscosity plat prediction

黏度 (mPa·s)	时间 / h				
	50	60	70	80	90
800	167	70	29	13	6
500	132	56	24	11	5
300	85	43	22	10	4

从表 3 可以看出, A₂ 体系的低黏度平台适用期很长,说明体系反应缓慢。如果采用 RIM 注射工艺,应该选择较高的温度,例如在 90 °C,树脂黏度 300 mPa·s 条件下的工艺时间将为 264 min;如果选择了较低的温度进行 RIM 工艺,例如 60 °C 恒温,树脂黏度 300 mPa·s 条件下注射模腔,脱模时间将长达 43 h。为了提高效率,建议加入一定量的促进剂加速反应的进行,以缩短脱模时间。

5 结论

(1)添加溶剂的高性能酚醛树脂体系有较宽的工艺平台区,黏度的变化符合典型 RIM 工艺对树脂黏度的要求。(2)通过对树脂体系等温黏度—时间变化关系的研究,建立了 A₁ ~ A₇ 体系的树脂黏度方程,可以较准确的预报树脂体系温度—时间黏度变化规律。(3)通过溶剂含量对体系黏度影响的分析,得到了溶剂含量和黏度方程参数的关系式,近而可以预测不同溶剂含量酚醛树脂体系的流变行为。

通过本研究结果,在实际生产中,可以快速估算不同乙醇含量酚醛树脂体系工艺温度下的黏度和工艺时间,检验是否符合 RIM 工艺的要求;同时可以由 RIM 工艺要求的黏度,来确定树脂体系溶剂的加入量,避免了每次确定工艺所需的大量实验工作,为 RIM 工艺的制定和溶剂含量的确定,提供了简便和科学的指导。

参考文献

- Gutowski T G Advanced Composite Manufacture, 1997: 10 ~ 40
- 梁志勇,段跃新. RIM 工艺技术及应用报告. 北京航空航天大学 104 教研室, 1994: 3 ~ 9
- Rudd C D, Long A C, Kendall K N, Mangin C G E Liquid moulding technologies London: Woodhead Publishing Ltd 1997: 110 ~ 120
- Gutowski T G Advanced Composite Manufacture, 1997: 393 ~ 415
- 路遥. LCM 工艺专用树脂体系化学流变特性研究. 北京:北京航空航天大学硕士论文, 2002: 55 ~ 62
- Roller M B. Rheology of curing thermosets: a review. Polymer Engineering and Science, 1986; 26: 432 ~ 430
- Halley P J, Mackay M E Chemorheology of the thermosets—an overview. Polymer Engineering and Science, 1996; 36: 593 ~ 609
- 阎业海,刘金阁,赵彤,余云照. 一种适用于树脂传递模塑工艺的双马来酰亚胺改性酚醛树脂. 高技术通讯, 2002; (5): 56 ~ 59
- 路遥,段跃新,梁志勇,张佐光. 钡酚醛树脂体系化学流变特性研究. 复合材料学报, 2002; 19 (5): 33 ~ 37

(编辑 吴坚)