

RFI 用酚醛树脂体系的固化动力学和 TTT 图

赵慧欣¹ 陈立新¹ 梁滨^{1,2}

(1 西北工业大学理学院应用化学系,空间应用物理与化学教育部重点实验室,西安 710072)

(2 北京航空材料研究院,北京 100095)

文 摘 研制了适合树脂膜熔渗工艺(RFI)的酚醛树脂体系,采用动态 DSC 技术和固化度的测试,建立了改性树脂体系的固化动力学模型,研究了等温条件下固化度/温度/时间关系以及固化度/玻璃化转变温度关系,通过平板拉丝法研究树脂的凝胶过程,得出凝胶时间和温度之间的关系,回归得到凝胶时的固化度为 $\alpha_{\text{gel}} = 53.33\%$,并以此计算出凝胶时的 $T_{\text{g,gel}} = 48.64^\circ\text{C}$,在此基础上绘制了该体系的 TTT 图。

关键词 酚醛树脂膜,固化度,固化动力学,玻璃化转变温度,TTT 图

Cure Kinetics and TTT-Diagram of Phenolic Resin Utilized in Resin Film Infusion

Zhao Huixin¹ Chen Lixin¹ Liang Bin^{1,2}

(1 Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, Xi'an 710072)

(2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract The aim of this work is to prepare a novel phenolic resin (PF) film suitable for RFI process and generate its TTT cure diagram. Dynamic DSC technique was conducted to establish curing kinetic model that was used to describe the relationship of curing degree-time-temperature and of curing degree-glass-transition temperature on isothermal conditions. Establishing the relationship between the glass-transition temperature and curing degree allowed the determination of the vitrification lines of the resol resins. In addition, a gelation disk experiment was employed to study the gelation of resol resins. The degree of cure at gelation was found around 53.33%. Based on the above results time-temperature-transition diagram was presented.

Key words Phenolic resin film, Curing degree, Curing kinetic model, Glass-transition temperature, Time-Temperature-Transformation diagram

0 引言

树脂膜熔渗(RFI)作为一种低成本复合材料制造工艺,其制备的复合材料具有纤维含量高、孔隙率低、力学性能优异等优点^[1],使其在复合材料成型加工领域越来越受到重视。RFI 工艺主要包括真空熔渗和加压固化两部分,其中真空熔渗工艺直接影响到树脂膜流变特性及树脂对纤维预制体的浸润效率,加压固化工艺决定固化制件的性能及尺寸精度。为了有效合理的设计树脂固化工艺路线,就必须弄清楚温度、时间对树脂固化度、黏度的定量化影响。

时间—温度—转变图(Time-Temperature-Transformation, TTT 图)可以很好地表征树脂基体的固化

温度、玻璃化转变温度及凝胶时间等要素的相互关系。TBA^[2]或 DMA、DSC^[3-4]等方法常用来研究体系的固化特性并利用实验数据绘制 TTT 图,如 Riesen 和 Sommerauer^[5]分别用 TMA 和 DSC 测定了环氧树脂凝胶时间和凝胶转变, Hofmann 和 Glasser^[6]采用 DMA 研究了环氧树脂的固化并确定其凝胶时间。

未经改性的热固性酚醛树脂由于本体黏度大、固化速率快、固化时间短等特点不能满足 RFI 工艺对成膜性的要求,因而适用于 RFI 工艺的酚醛树脂 TTT 图的绘制国内外鲜有报道。本文研制出一种满足 RFI 工艺要求的酚醛树脂,并将 DSC、固化度和凝胶时间测试结果相结合,采用半经验的唯象模型法^[7]

得到了树脂体系的固化反应动力学参数,结合 Dibenedetto 方程拟合得到玻璃化转变温度与固化度之间的关系,在此基础上绘制出该酚醛体系的 TTT 图,研究树脂体系的固化过程,为酚醛树脂体系采用 RFI 工艺成型复合材料构件的工艺制定提供参考。

1 实验

1.1 改性热固性酚醛树脂预聚体的合成

将熔融苯酚加入到三口烧瓶中,控制温度在 85~90℃,加入 50wt% 改性剂搅拌均匀后,按照苯酚:甲醛=1:1.2(摩尔比)加入固体甲醛和 4wt% 的催化剂,在(95±5)℃下反应 1~1.5 h,在 100℃下真空脱水,得到淡棕色的透明液体。

1.2 测试

1.2.1 固化度的测定

在研究双马来酰亚胺、环氧等树脂基体^[8-9]的固化度时,考虑固化过程中的聚合物焓的变化常选用 DSC 法,但热固性酚醛树脂在加热条件固化中反应非常复杂^[10],同时,固化过程中低分子副产物水等的释放将吸收固化释放出的热量,本文采取 DSC 法及溶剂(如乙醇、丙酮)萃取法相结合测试固化体系的固化度,以消除由于小分子吸热带来的影响。

1.2.2 DSC 测试

利用 TA instruments 公司的 2910 Modulated 型 DSC 分析仪测量由反应所放出的热量来推测化学变化,研究体系的固化特性。实验时标准参比物为 Al₂O₃、N₂ 气氛,采用动态和等温的方法,通过基线的偏移测试体系树脂的玻璃化转变温度^[11]。

1.2.3 凝胶时间的测定

采用平板抽丝法测定树脂的凝胶化时间(Gel-time):控制平板(自制)温度达到要求温度恒定后,称取 1 g 的试样置于平板上,立即用秒表计时,搅拌至拉不出丝时认为达到凝胶,停止计时,这段过程所需要的时间即为树脂体系在该温度下的凝胶时间。

2 结果与讨论

2.1 改性热固性酚醛树脂体系的固化动力学参数

首先对树脂以 10℃/min 的速率进行第一次全动态扫描,温度为-50~300℃,获得体系的 $T_{g,0}$ 、反应的初始温度 T_i 、反应峰值温度 T_p 、反应终点温度 T_f ,然后以 10℃/min 的速率进行第二次扫描,如果没有剩余热焓,则可以得到体系的 $T_{g,\infty}$ (图 1)。

热固性酚醛树脂在加热固化过程中低分子副产物水等的释放将吸收固化释放出的热量,不能由反应热焓计算出树脂的固化度,参考 GB/T 2576—2005,由索氏提取装置使用丙酮为溶剂测定其不可溶含量,近似代替其固化度。把 20 份相同的树脂放入烘箱内,从室温开始升温,升温速率为 5℃/min,自 80℃起每隔 1 min 从烘箱中取出一份树脂,测定其不可溶含量,并求得不同时刻固化度—温度—时间的关系,绘

制如下固化度与时间关系的曲线(图 2)。

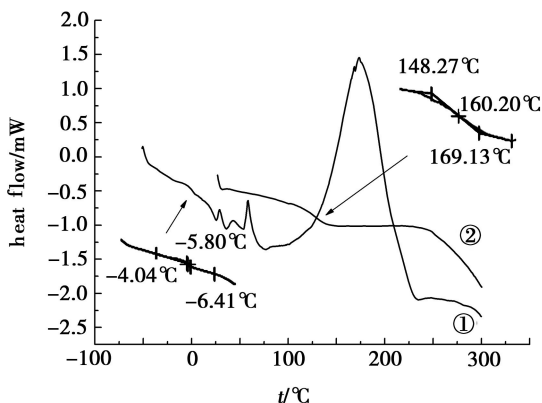


图 1 改性酚醛树脂的动态 DSC 曲线

Fig. 1 Dynamic DSC curves of the modified phenolic resin system

①—代表第一次扫描;②—代表第二次扫描。

表 1 改性酚醛树脂的动态 DSC 结果

Tab. 1 Dynamic DSC results of modified phenolic resin system

| $T_{g,0}$ | $T_{g,\infty}$ | T_i | T_p | T_f |
|-----------|----------------|-------|--------|--------|
| -5.80 | 160.2 | 76.06 | 173.43 | 257.35 |

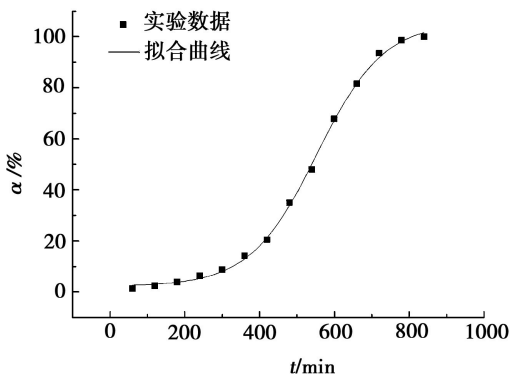


图 2 固化度随时间变化曲线的拟合

Fig. 2 Curve for curing degree vs curing time of modified phenolic resin system

固化度/时间/温度是唯一象固化动力学的主要内容,唯象模型基本关系如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中, $\frac{d\alpha}{dt}$ 即为固化速率, α 为固化度, t 为反应时间, A_0 为频率因子或指前常数, E_a 为活化能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度, n 为反应级数。

用 origin 对变量 $\frac{1}{RT}$ 、 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ 、 $\ln(1-\alpha)$ 进行多元线性回归,得到 $A_0 = 4.03 \times 10^6 \text{ S}^{-1}$, $n = 0.88517$, $E_a = 75.35 \text{ kJ/mol}$,从而得到酚醛树脂体系的固化动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4.03 \times 10^6 \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right) (1-\alpha)^{0.885} \quad (2)$$

在恒温条件下的固化度积分式为:

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n) A_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{1-n}}$$

$$= 1 - \left[1 - (1-0.885) \times 4.63 \times 10^5 t \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right) \right]^{\frac{1}{1-0.885}}$$

$$= 1 - \left[1 - 4.63 \times 10^5 t \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right) \right]^{8.70} \quad (3)$$

在式(3)中,若取 α 为一定值,便可以得到等固化度曲线(图3)。

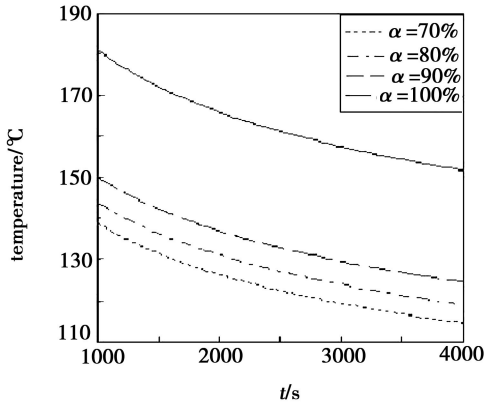


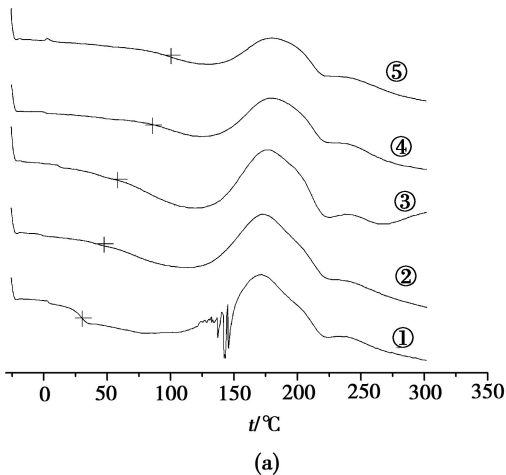
图3 固化度分别为70%、80%、90%和100%的TTT图

Fig. 3 Iso-curing degree curves

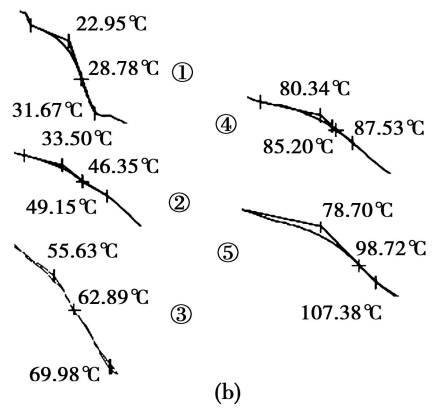
按上述动力学模型及预测曲线,可知在恒温固化条件下,130℃下约需49 min固化才能达到90%的固化度,61 min达到95%以上的固化度,70 min固化度可达到97%左右,完全固化则需210 min左右。

2.2 固化度与玻璃化转变关系

选取130℃为恒温固化温度,先使炉腔温度稳定在130℃,然后将炉腔迅速打开,将样品迅速放入,恒温时间由128℃开始计算,通过在不同固化时间后测定其DSC(图4)和固化度,130℃下不同时间固化树脂体系所对应的 T_g 和 α 见表2。



(a)



(b)

图4 130℃下不同恒温时间的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of different isothermal curing time at 130℃

①②③④⑤分别代表在130℃固化10,20,30,40和50 min。

表2 130℃下不同恒温时间的DSC分析结果

Tab. 2 Analysis of DSC curves of isothermal curing time at 130℃

| 恒温时间/min | $T_g/^\circ\text{C}$ | $\alpha/\%$ |
|----------|----------------------|-------------|
| 0 | -5.80 | 0 |
| 10 | 28.78 | 42.78 |
| 20 | 46.35 | 63.23 |
| 30 | 62.89 | 79.73 |
| 40 | 85.20 | 92.08 |
| 50 | 98.72 | 95.96 |
| ∞ | 160.20 | 100 |

凝胶化转变前 α 固化度与 T_g 的关系一般遵从经验的Dibenedetto方程,如下式:

$$T_g = T_{g,0} + \frac{(T_{g,\infty} - T_{g,0}) \lambda \alpha}{1 - (1-\lambda) \alpha} \quad (4)$$

上式变换为

$$\frac{1}{T_g - T_{g,0}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{\lambda (T_{g,\infty} - T_{g,0})} - \frac{1-\lambda}{\lambda (T_{g,\infty} - T_{g,0})} \quad (5)$$

对上表温度-固化度点用DiBenedetto方程进行线性回归,得到方程中参数 $\lambda = 0.4271$ (图5)。

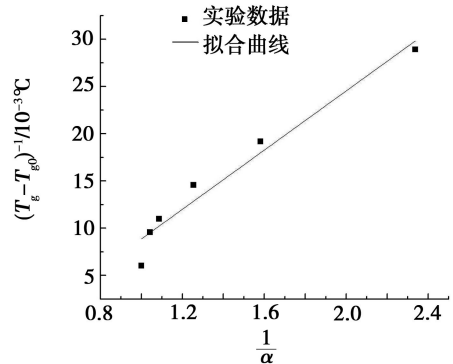


图5 固化度与温度的Dibenedetto拟合曲线

Fig. 5 Relationship between $\frac{1}{(T_g - T_{g,0})}$ and $\frac{1}{\alpha}$

将 $\lambda = 0.4271$ 及式(3)代入Dibenedetto方程,可
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第5期

以得到恒温条件下固化时,酚醛树脂体系的 T_g 与固化时间的关系,如下式:

$$T_g + 273 = 267.2 +$$

$$\frac{70.90 \left\{ 1 - \left[1 - 4.63 \times 10^5 t \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right) \right]^{8.70} \right\}}{1 - 0.5729 \left\{ 1 - \left[1 - 4.63 \times 10^5 t \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right) \right]^{8.70} \right\}} \quad (6)$$

式中, T 的单位是 K, T_g 的单位是 $^{\circ}\text{C}$ 。

当树脂固化物 T_g 与恒温固化温度相等时,则为 TTT 图转变曲线上的转变点及转变曲线,在式中令 $T_g + 273 = T$,得出 T_g 与固化时间 t 之间的关系式:

$$t = \frac{1 - \left[1 - \frac{T - 267.2}{70.90 + 0.5729(T - 267.2)} \right]^{0.115}}{4.63 \times 10^5 \exp\left(-\frac{9062.96}{T}\right)} \quad (7)$$

用 MATLAB 作图可以得到 TTT 图中的“S”型玻璃化转变温度曲线(图 6)。

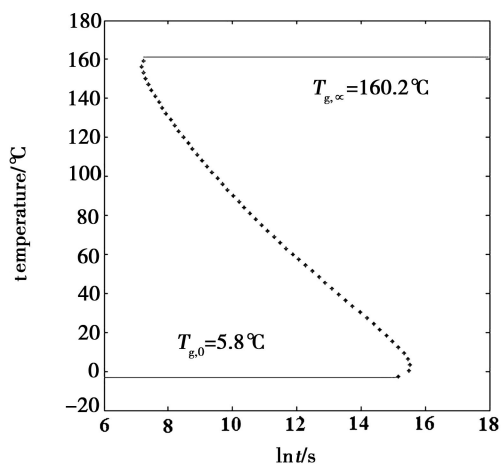


图 6 改性酚醛树脂的玻璃化转变温度曲线

Fig. 6 Vitrification time-temperature plot of resin

2.3 树脂体系的凝胶时间与温度关系

对本树脂体系,使用平板法分别在 90、110、130、150 及 170 $^{\circ}\text{C}$ 测定其凝胶时间,如图 7 所示。

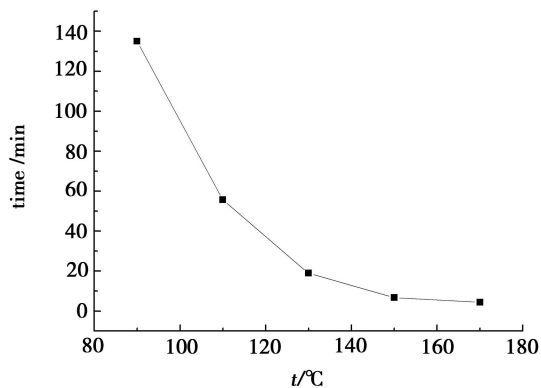


图 7 改性酚醛树脂的凝胶化时间与温度的关系

Fig. 7 Gel time-temperature plot of resin

定义凝胶时对应的固化度为凝胶固化度 α_{gel} 。

假设固化过程中,只有一个活化能 E_a ,可以得出^[12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

当固化度 $\alpha=0$ 增长到 $\alpha=\alpha_{\text{gel}}$ 时,对式(8)进行积分后整理便可以得到:

$$\ln t_{\text{gel}} = \ln \left[\frac{\int_0^{\alpha_{\text{gel}}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{A_0} \right] + \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

假设不同温度下树脂发生凝胶时具有相同的固化度,则此式右边第一项实际上为一个与时间和温度无关的常数,将其设为 A ,上式便可以简化为:

$$\ln t_{\text{gel}} = A + \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

将实验结果以 $\ln t_{\text{gel}}$ 为 y 轴,以 $\frac{1}{T}$ 为 x 轴作图拟合,如图 8 所示,数据与曲线吻合得较好,拟合后得到 $A = -10.91$, $\frac{E_a}{R} = 7241.1$,求得活化能 $E_a = 60.21 \text{ kJ/mol}$,略小于固化时的活化能。

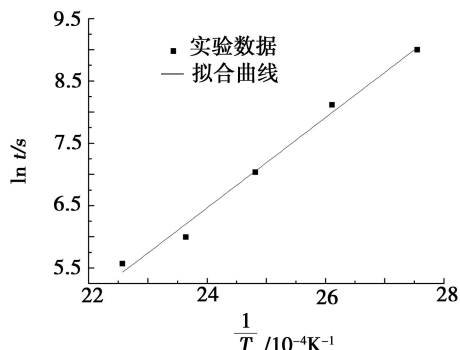


图 8 凝胶时间和温度的线性回归曲线

Fig. 8 Correlations of $\ln t_{\text{gel}}$ versus $\frac{1}{T}$ fitted with linear regression

从而可以得到凝胶时间与温度的关系式:

$$t_{\text{gel}} = 1.83 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{7241.1}{T}\right) \quad (11)$$

采用 origin 绘图可以得到酚醛树脂的凝胶曲线(图 9)。

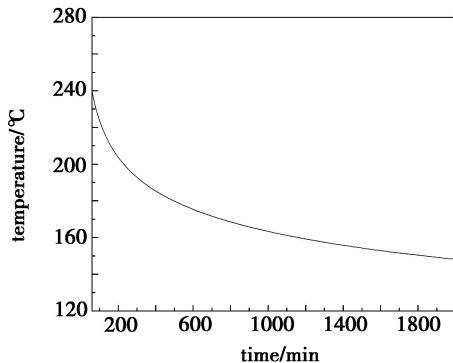


图 9 改性酚醛树脂的凝胶曲线^[11]

Fig. 9 Curve of gel-time versus temperature calculated by equation (3),将其转化为 $\ln t-T$ 的形式,并对图 8 中的散点应用该式进行回归,便可得到凝胶时的固化度 $\alpha_{\text{gel}} = 53.33\%$,将其和 $\lambda = 0.4271$ 代入式(4)可得

到 $T_{g, gel} = 48.64^{\circ}\text{C}$, 对应的凝胶时间 $t_{gel} = 1.10 \times 10^5 \text{ s}$ (30.44 h), 相对于树脂膜生产工艺是一个相当长的时间, 在 $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 熔融时制备树脂膜, 不会使凝胶时间急剧缩短, 可满足连续工业化生产的工艺要求。

2.4 酚醛树脂体系的 TTT 图

将之前所作的等固化度曲线、“S”型玻璃化转变温度曲线和凝胶曲线相结合得到如图 10 所示酚醛树脂的 TTT 图, 全面反应了树脂的化学及物理变化过程, 对树脂体系固化工艺的制定有重要的指导作用。

在 TTT 图的 $T_{g,0}$ 温度以上、玻璃线以下的区域是树脂膜熔渗工艺树脂流动和前期固化区, 该区树脂必须充分浸润纤维预制体。图 10 中亦给出一个具体的树脂固化工艺过程: $110^{\circ}\text{C}/1 \text{ h} + 130^{\circ}\text{C}/1 \text{ h} + 160^{\circ}\text{C}/2 \text{ h}$ 。可见, 树脂体系在 110°C 台阶内并不出现凝胶, 在这种情况下, 树脂有 1 h 左右的浸渍期有利于树脂对增强材料的浸渍。过此台阶后树脂升温, 工艺线跨越凝胶线及 70%、80% 的固化度线, 在 $130^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$ 台阶后树脂固化度可以达到较高程度, 但其 T_g 尚达不到 $T_{g,\infty}$ 水平, 在此温度下固化度要跨越完全固化线需很长时间(对数时间关系)。温度升温至 140°C 时树

脂固化度跨越完全固化线充分固化, 在 160°C 其 T_g 达 $T_{g,\infty}$ 水平, 考虑在温度接近 $T_{g,\infty}$ 下的后处理可同时起到后固化作用进一步提高固化交联度使树脂耐热性、模量等性能提高, 选定 160°C 作为后处理温度。

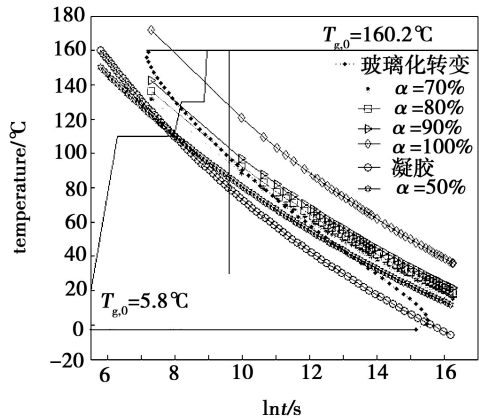


图 10 改性酚醛树脂的 TTT 图

Fig. 10 TTT cure diagram for phenolic resin

2.5 复合材料性能测试及评价

按图 10 所示的工艺, 制备改性酚醛树脂/玻璃纤维织物层合板, 其性能测试结果见表 3。

表 3 改性酚醛树脂/玻璃纤维织物层合板的性能

Tab. 3 Properties of glass fabric reinforced composite laminates

| 拉伸强度/MPa | 拉伸模量/GPa | 弯曲强度/MPa | 弯曲模量/GPa | 剪切强度/MPa | 树脂含量/% | 孔隙率/% |
|----------|----------|----------|----------|----------|--------|-------|
| 298.4 | 25.2 | 356.4 | 16.1 | 48.1 | 35.9 | 2~3 |

由表 3 可知, 采用 RFI 工艺制备的改性酚醛树脂/玻璃纤维织物层合板具有较好的综合性能, 特别是层间剪切强度较高, 达到 48.1 MPa, 说明树脂对纤维浸润较好。

3 结论

研制出适合 RFI 工艺用酚醛树脂体系, 以动态 DSC 扫描实验为基础, 研究体系的固化动力学, 拟合获得该改性树脂体系固化反应的动力学参数并建立半经验的唯象模型, 得到体系的固化度/时间/温度关系。并通过 Dibebedetto 方程拟合得到 T_g 与 α 固化度之间的关系, 最后, 采用简单的平板拉丝法测定改性树脂体系的凝胶过程, 并通过回归研究树脂体系凝胶时间和凝胶温度之间的关系, 得到树脂体系凝胶时的固化度 $\alpha_{gel} = 53.33\%$ 及 $T_{g, gel} = 48.64^{\circ}\text{C}$, 以上述工作为基础, 绘制改性树脂的 TTT 图, 确定树脂的固化工艺: $110^{\circ}\text{C}/1 \text{ h} + 130^{\circ}\text{C}/1 \text{ h} + 160^{\circ}\text{C}/2 \text{ h}$, 采用 RFI 工艺参照此固化工艺制备的改性酚醛树脂/玻璃纤维织物层合板具有较好的综合性能。

参考文献

[1] 曹魏, 陈立新, 董建娜, 等. 树脂膜熔渗 (RFI) 工艺及其发展现状[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(3): 41-45

[2] Gao Jiawu, Shen Kui, Gao Zongmong, et al. The cure behavior of tetraglycidyl diaminodiphenyl methane with diaminodiphenyl sulfone [J]. Thermochemica Acta, 2000, 352/353: 153-158

[3] Ramis X, Cadenato A, Moranchó J M, et al. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC[J]. Polymer, 2003, 44 (07): 2067-2079

[4] Nunez L, Fraga F, Castro A. TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2-diamine cyclhexane/calcium carbonate filler[J]. Polymer, 2001, 42(8): 3581-3587

[5] Riesen R, Sommerauer H. Curing of reaction molding resins studied by thermoanalytical methods[J]. Am. Lab., 1983, 15 (1): 30/32, 34-37

[6] Hofmann K, Glasser W G. Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) [J]. Thermochemica Acta, 1990, 166: 169-184

[7] Su C C, Woo E M. Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(ether imide) [J]. Polymer, 1995, 36(15): 2883-2894

[8] 张明, 安学锋, 唐邦铭, 等. 高性能双组份环氧树脂固化动力学研究和 TTT 图绘制[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 18-24

[9] 程群峰, 方征平, 益小苏, 等. 马来酰亚胺树脂体系的固化动力学和 TTT 图[J]. 材料工程, 2007(增刊 1): 188-192

[10] 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍. 聚合物基复合材料及工艺[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 98-135

[11] 马德柱, 何平笙, 徐种德, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 184-237

[12] 郭战胜, 杜善义, 张博明. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变学[J]. 复合材料学报, 2004, 21(04): 111-122

(编辑 任涛)