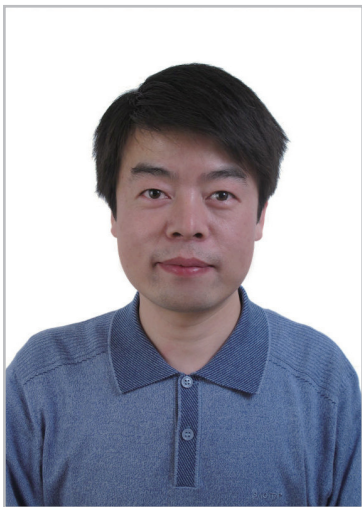


蜂窝用酚醛树脂固化反应动力学研究

Study on Curing Reaction Kinetics of Honeycomb-Phenolic Resin

中航复合材料有限责任公司 杨进军 刘文品 马建忠



杨进军

高级工程师,中航复合材料有限责任公司蜂窝及芯材事业部副部长。

酚醛树脂的交联固化成型过程对蜂窝材料生产工艺、产品性能有重要的影响,为了进一步了解树脂的固化过程及工艺参数,稳定产品质量,本试验采用示差扫描量热法(DSC)研究了蜂窝用酚醛树脂体系的固化反应动力学参数,为确定固化工艺参数提供依据。

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.14.105

要的影响,为了进一步了解树脂的固化过程及工艺参数,稳定产品质量,本试验采用示差扫描量热法(DSC)研究了蜂窝用酚醛树脂体系的固化反应动力学参数,为确定固化工艺参数提供依据。

主要试验仪器为DSC200F3差示扫描量热仪,德国NETZSCH公司制造。

测试条件:升温速率分别采取5℃/min、10℃/min、15℃/min、25℃/min,样品质量约为10mg,氮气气氛,氮气流量为40mL/min,铝制样品池,加盖。

试验

1 试验原料

蜂窝用酚醛树脂(南通住友公司在80℃下处理180min,脱除乙醇溶剂。

2 试验仪器及测试条件

结果与讨论

1 蜂窝用酚醛树脂固化反应温度

为了研究蜂窝用酚醛树脂的固化反应动力学,首先测试了酚醛树脂

芳纶蜂窝芯的比强度和比刚度大,且具有突出的耐腐蚀性和自熄性,广泛地应用于航空、航天及高铁等领域。浸胶前的纸蜂窝虽然具有较好的隔热性能,但是强度较低,易吸湿,其抗冲击性较差。故纸蜂窝一般通过浸渍树脂来提高力学性能和阻燃性能,改善吸湿性能,以满足各种使用要求。酚醛树脂一直作为浸渍树脂应用在芳纶蜂窝材料领域。

酚醛树脂的交联固化成型过程对蜂窝材料生产工艺、产品性能有重

表1 不同升温速率下树脂的固化反应温度

升温速率 $\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	起始温度 $T_i / ^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_p / ^\circ\text{C}$	终止温度 $T_f / ^\circ\text{C}$
25	165.4	210.1	276.6
15	150.3	200.2	260.7
10	142.3	190.3	256.3
5	130.8	170.4	248.1

体系在不同升温速率下的DSC曲线,结果如图1和表1所示。

由图1和表1可知,采用不同的升温速率时热分析曲线所显示的固化反应的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和结束温度 T_f 有明显差异。随着升温速率的增加,DSC曲线的固化放热峰都向着高温方向移动。这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。在较低的升温速率下,材料体系有充足的时间进行固化反应,最大固化放热峰温度较

低;当升温速率增大时,固化反应加速,最大固化放热峰的温度较高^[1-2]。

利用最小二乘法对不同升温速率下的固化起始温度 T_i 、固化峰顶温度 T_p 、固化终止温度 T_f 进行线性回归处理,如图2所示。当升温速率 β 为 $0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, T_i 、 T_p 及 T_f 对应的温度为3条直线的截距。 T_i 、 T_p 和 T_f 即分别对应于蜂窝用酚醛树脂的凝胶化温度 T_{gel} 、固化温度 T_{cure} 和后处理温度 T_{treat} ,这提供了蜂窝用酚醛树脂固化加工的依据。通过拟合的直

线方程外推到 $\beta=0^\circ\text{C}/\text{min}$,可得固化反应的起始温度 T_i 的值为 123.9°C ,最大反应速率的温度 T_p 的值为 167.5°C ,固化反应的终止温度 T_f 的值为 241.2°C 。

2 蜂窝用酚醛树脂固化反应动力学参数

固化反应动力学参数中表观活化能 E_a 是衡量固化体系反应活性大小的重要参数; A 是指前因子,表示反应速率常数与活化能的相关性;固化反应级数 n 由反应过程中各个化学反应的类型及各反应间相互的影响所决定^[3-4]。

2.1 表观活化能

Kissinger微分法和Flynn-Wall-Ozawa积分法是处理动力学DSC曲线数据获取各表观动力学参数的常用方法。这两种方法简单、计算量小,在固化动力学研究中广泛采用,利用不同升温速率下放热峰的峰值温度,就能对固化反应动力学的活化能参数进行求解。

(a) Kissinger微分法。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}, \quad (1)$$

由公式(1)可知, $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_p}$ 是呈线性关系的,根据各升温速率下DSC曲线所得到的峰顶温度 T_p ,按照Kissinger方程,进行线性回归,得到直线 $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = a\frac{1}{T_p} + b$,由直线斜率 a 可求出固化体系的表观活化能 $E_a = -a \times R$ (R 为气体常数),根据截距 b 求出指前因子 $A = e^b E_a / R$ 。

(2) Flynn-Wall-Ozawa积分法。

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE_a}{GR(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \cdot \frac{E_a}{RT_p}, \quad (2)$$

在不同升温速率下, $G(\alpha)$ 为最概然函数,各DSC曲线峰顶温度处的 α 值近似相等, $G(\alpha)$ 相同,因此式(2)中, $\lg\beta$ 与 $1/T_p$ 呈线性关系,进行线

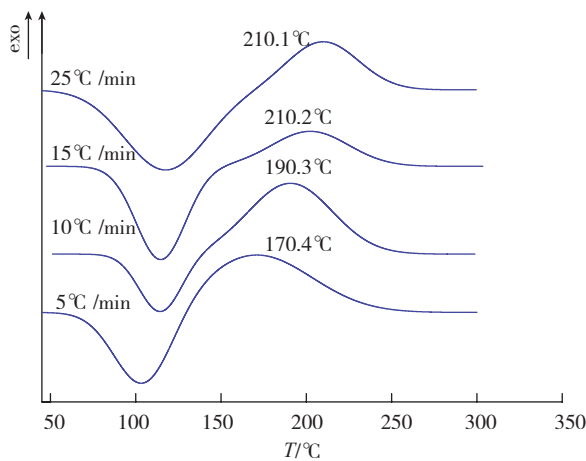


图1 蜂窝用酚醛树脂固化反应DSC曲线

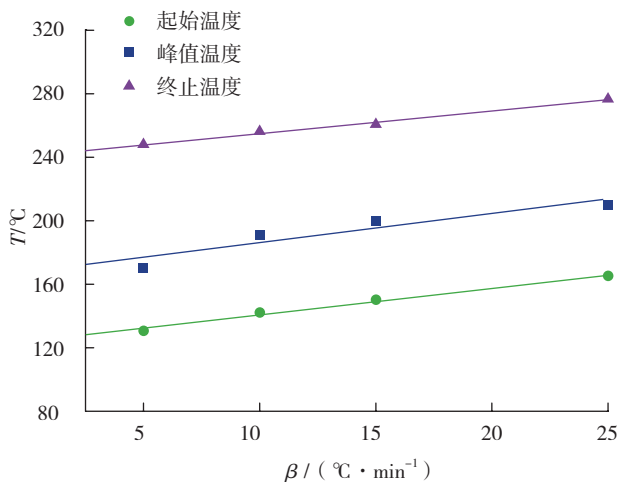


图2 反应温度与升温速率的关系

表2 树脂固化反应动力学相关数据

$\beta / (\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_i / K	$\frac{1}{T_p} / \text{K}^{-1}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$	$\lg\beta$	$\ln\beta$
25	483.25	0.002069	-9.1422	1.3979	3.2188
15	473.35	0.002113	-9.6116	1.1761	2.7080
10	464.45	0.002153	-9.9791	1.0000	2.3026
5	443.55	0.002255	-10.5802	0.6989	1.6094

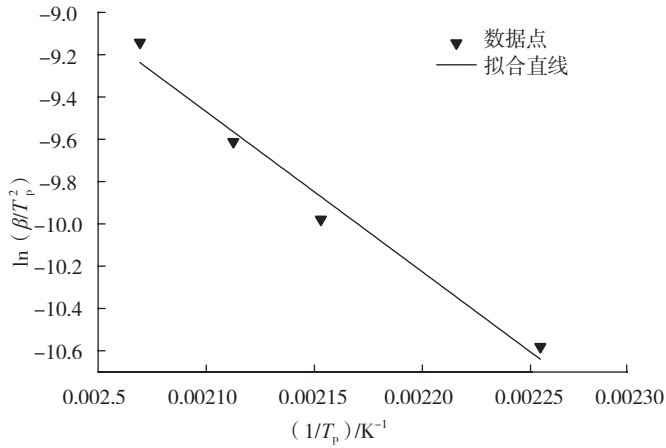


图3 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 的线性回归曲线

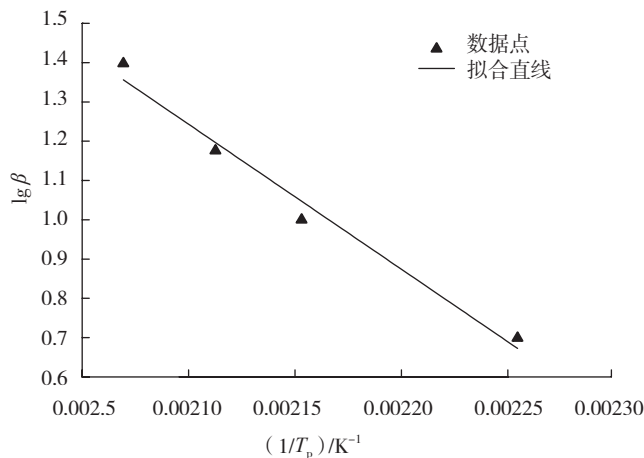


图4 $\lg\beta \sim 1/T_p$ 的线性回归曲线

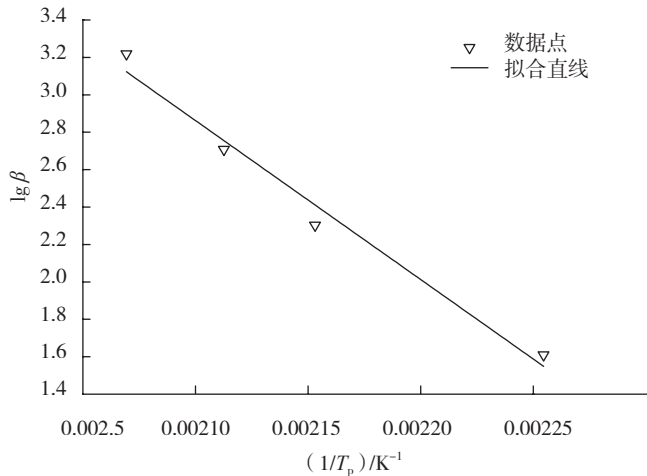


图5 $\ln\beta \sim 1/T_p$ 的线性回归曲线

性回归,得到直线 $\lg\beta=c \frac{1}{T_p} +d$,由直
线斜率 c 可求出固化体系的表观活
化能 $E_a=-c \times R/0.4567$ 。

为进行参数拟合,根据 DSC 试
验数据 β 、 T_p ,计算得到 $\frac{1}{T_p}$ 、 $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$ 、

$\lg\beta$ 以及 $\ln\beta$ (表 2)。

采用 Kissinger 微分法,
进行线性回归,可以得到直线

$$\ln(\frac{\beta}{T_p^2}) = -7573.8 \frac{1}{T_p} + 6.45, \text{ 如}$$

图 3 所示。活化能 $E_a=-a \times R=-(-$

$7573.8) \times 8.314=62.97$ (kJ/mol),指前
因子 $A=e^b E_a/R=e^{6.45} \times 62.97 \times 10^3/8.31$
 $4=4.79 \times 10^6$ 。

采用 Flynn-Wall-Ozawa 积
分法,进行线性回归,得到直线
 $\lg\beta=-3690.4 \frac{1}{T_p} +8.99$,如图 4 所
示。活化能 $E_a=-c \times R/0.4567=-(-$
 $3690.4) \times 8.314/0.4567=67.18$ (kJ/
mol)。

2.2 反应级数

固化反应级数按 Crane 方程进
行计算。

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} - 2T_p, \quad (3)$$

式中, n 为反应级数。在
Crane 方程中由于 E_a/nR 远大
于 $2T_p$, $2T_p$ 可以忽略不计,因
此得到了 Crane 方程简化式子

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR}, \text{ 线性回归得到}$$

$$\ln\beta = -8497.5 \frac{1}{T_p} + 20.71, \text{ 见图 5。}$$

直线的斜率为 -8497.5 ,因此 $-\frac{E_a}{nR}$

$=-8497.5$,可得反应级数 $n=E_a/$
 $(R \times 8497.5)$ 。活化能取 Kissinger
微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分
法两种计算方法结果的平均值,为
 65.08kJ/mol ,可求得固化反应级数
 $n=0.921$ 。

综上可知,蜂窝用酚醛树脂固
化反应体系的平均表观活化能为
 65.08kJ/mol ,指前因子为 4.79×10^6 ,
反应级数为 0.921 。

3 蜂窝用酚醛树脂固化反应过程分析

蜂窝用酚醛树脂体系的固化反
应速率可由式(4)计算出来。图 6
为升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,体系的
固化反应速率与反应程度关系。

$$\frac{d\alpha}{dt} = d(\frac{\Delta H}{\Delta H_0})/dt, \quad (4)$$

式中, α 是反应程度, $\alpha=\Delta H/\Delta H_0$;
 ΔH 是反应进行到某时刻放热量; ΔH_0
是反应总的放热量。

从图 6 中可以看出,随着反应

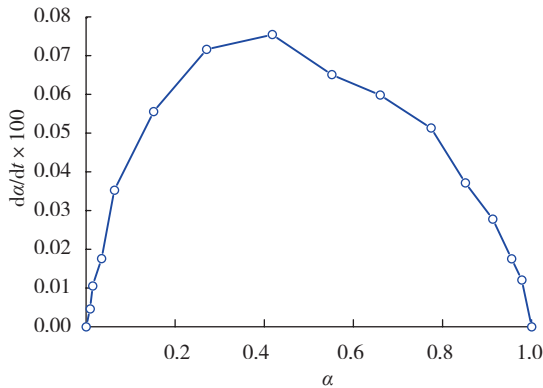


图6 固化反应速率与反应程度(α)关系

程度的增大,固化反应速率是先增大后减小的,且存在峰值(固化度值为0.4)。这说明固化反应表现为两个阶段,即动力学控制阶段和扩散控制阶段。在动力学控制阶段,体系粘度小,主要生成低分子量多聚体,所以随着反应速率增大反应程度提高;当固化程度为0.4时,生成的多聚体以及分子链的交联使体系的粘度增大,分子的运动受阻,反应速率不再受动力学控制,而由分子扩散速率控

制。

结论

通过试验分析和数据拟合后求得升温速度β为0℃/min时浸渍酚醛树脂的蜂窝固化反应特征温度,固化起始温度为123.9℃、固化峰值温度167.5℃和固化终止温度241.2℃。计算得出蜂窝用酚醛树脂固化反应活化能为65.08kJ/mol,指前因子为4.79 × 10⁶,反应级数为0.921。酚醛

树脂固化反应经过动力学控制和扩散控制两个阶段,随着反应程度增大,固化反应速率先增大后减小。

上述研究可用于指导蜂窝浸胶后酚醛树脂烘干和固化时升温速率、固化温度、保温时间等参数的确定,该项研究已用于ACCH大蜂窝块的批量生产参数的确定,取得了较好的效果。

参考文献

[1] 张清辉,魏化震. 新型酚醛树脂固化反应动力学及固化机理研究. 广州化工, 2009, 37(7):76-78.
 [2] Preu H, Mengel M. Experimental and theoretical study of a fast curing adhesive. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27: 330-337.
 [3] 林景雪,陶鑫. 酚醛树脂固化动力学研究及其耐热性能评价. 工程塑料应用, 2007, 35(10):57-59.
 [4] Manohar S, Kanungo B K. Kinetic studies on curing of hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 842-846 (责编 春早)

(上接第99页)

封片封严。

采用陶瓷基涡轮外环后,陶瓷基复合材料能耐温(1350~1450℃),因此不需要进行冷却,可节约冷气量。

试验验证

由于陶瓷基涡轮外环的应用缺乏经验,为降低装机试车风险,需要进行一系列试验以考核陶瓷基涡轮外环在涂层结合强度、抗高温热冲击等方面的可靠性。

(1) 涂层结合强度试验: 涡轮外环表面抗氧化涂层厚度为150 μm,主要成分为SiC+Mo-Si,涂层制备工艺以化学气相沉积法为主。涂层结合强度试验应符合HB5476-91《热喷涂涂层结合强度试验方法》。

(2) 热冲击试验: 由于陶瓷基涡轮外环没有冷却,工作温度高达1200℃左右,环境条件恶劣,需要进行热冲击试验以考核基体材料及涂

层耐热冲击能力。试验程序可参考Q/8SFGF20.2018-2004《航空燃气涡轮发动机涡轮叶片热冲击试验规范》。

(3) 氧化增重(失重)试验: 涡轮外环处于高温环境中,极易受燃气氧化,因此需要进行氧化增重(失重)试验。按以下要求进行: 流动空气、1450℃、150h条件下,测试涡轮外环片的增重(失重)情况,达到150h氧化增重/失重 < ±0.015mg/mm²。

结束语

采用陶瓷基涡轮外环能在一定程度上降低发动机重量,同时由于涡轮外环不需冷却,可节约冷气流,并达到提高效率、降低油耗的目的。

陶瓷基涡轮外环作为一项新技术,在国内尚未使用过,存在一定风险,需经过必要的试验验证才能最终应用。目前国外已在发动机上得到

应用,如GE公司对涡轮衬环零件已进行100万h的循环耐久性试验;除LEAP-X发动机涡轮衬环之外,GE公司还计划将该技术应用在F136和LEAP-X发动机的导向器上,以及诸如转子叶片等其他高温零件。国内的研究已经启动,部分研究机构 and 高校已进行了相当多的工作,积累了比较丰富的经验,为陶瓷基涡轮外环的研制打下了一定的基础。

参考文献

[1] 周瑞发,韩雅芳. 高温结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2006.
 [2] 陈亚莉. 复合材料在民用航空发动机上的应用. 国际航空, 2012(10):54-55.
 [3] 李嘉荣,熊继春,唐定中. 先进高温结构材料与技术(上). 北京: 国防工业出版社, 2012.
 [4] 李杰. 复合材料在新一代商用发动机上的应用与发展. 航空科学技术, 2012(1):18-21. (责编 谷雨)