

## SMC 用新型钡酚醛树脂的化学流变学研究

梅启林<sup>1)</sup> 晏石林<sup>2)</sup> 沈大荣<sup>2)</sup> 周祖福<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>武汉工业大学材料科学与工程学院<sup>2)</sup> 工程力学系<sup>2)</sup> 武汉 430070

**摘 要** 本文通过对 SMC 用新型钡酚醛树脂的反应动力学和流变学的研究,确定了其固化工艺制度,得出了其反应动力学与流变学参数,对影响树脂体系流变特性的因素进行了分析,并建立了其化学流变学模型。为从理论上定量地预测钡酚醛树脂体系在固化过程中材料结构与流变性能的关系,及酚醛 SMC 复合材料成型加工性的评价提供了依据。

**关键词** 钡酚醛树脂,化学流变学,固化度,表观粘度,增稠

### 1. 引 言

在热固性复合材料的加工过程中,树脂糊的流变特性是成型过程中重要的控制参数。因为其流变性能直接影响着树脂与纤维的浸润和粘合,直接影响着成型制品的质量。以 SMC 模压成型为例,为了获得良好的浸渍,要求树脂糊应具有较低的粘度,而为了缩短生产周期,又要求模压料能迅速增稠,并在贮存期内保持在一定的粘度范围内;及至成型时,在成型温度和压力下,则要求模压料具有良好的流动性,以保证产品的高质量。这就要求我们明确粘度和反应的关系,能够测定已知配方体系的流变性能,确定凝胶时间,对配方的可加工性作判断。如何解决上述问题正是热固性材料化学流变学的研究内容。

所谓化学流变学,就是研究可反应的聚合加工过程的流变问题,它包括反应动力学和材料流变学两个方面。本文的研究工作即围绕以上两个方面展开。

### 2. 原材料、测试仪器及实验方案

(1) 原材料:实验室合成的钡酚醛树脂。

(2) 仪器:TAS-100 差热分析仪(DTA)、西德 HAAKE 公司生产的 RV<sub>2</sub> 型旋转粘度计。

(3) 流变特性实验方案

(i) 温度恒定条件下,测定不同剪切速率下酚醛树脂的流动特性数据。

(ii) 温度恒定条件下,测定增稠剂含量对酚醛树脂流动特性的影响。

(iii) 在恒定剪切速率下,测定温度对酚醛树脂糊流变特性的影响。

3. 反应动力学分析

3.1 反应级数  $n$  与固化度  $\alpha$  的测定

钡酚醛树脂体系的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。计算不同升温速率下,树脂体系 TG-DTA 曲线吸热峰的峰形指数值及其对应的反应级数,可得钡酚醛树脂的反应级数为 2.23。

取  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的 TG-DTA 曲线进行分析,将整个峰面积分成 5 个温度段,则可得不同温度时刻对应的固化度,如表 1 所示。

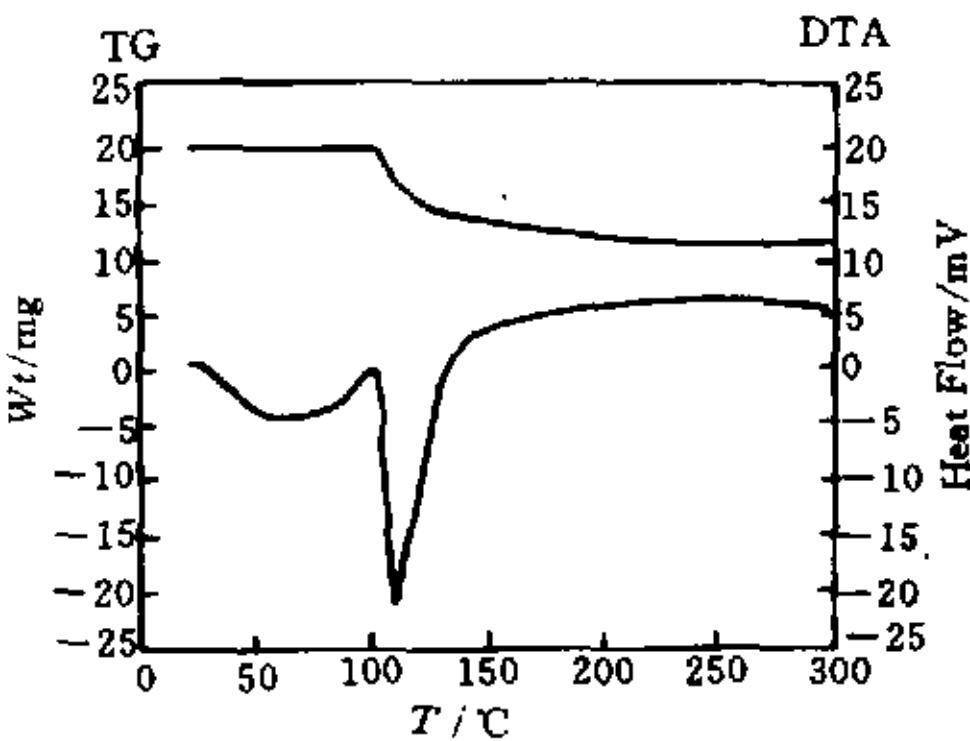


图 1 钡酚醛树脂体系的 TG-DTA 曲线  
( $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

3.2  $A_0$ 、 $E_a$  的确定

表 2 给出了不同温度时刻下的  $1/T$ 、 $da/(1-\alpha)^{2.23}dT$  和  $\ln da/(1-\alpha)^{2.23}dT$  的数值,将  $1/T$  作为自变量,  $\ln da/(1-\alpha)^{2.23}dT$  作为因变量,可得图 2 所示关系曲线。

表 1 不同温度时刻的固化度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	110	120	130	140	150
固化度 $\alpha$ (%)	39.96	79.69	95.89	99.98	100

表 2 不同温度时刻的  $da/(1-\alpha)^{2.23}dT$  数值

$T/^{\circ}\text{C}$	110	120	130	140
$1/T(1/\text{K})$	$2.61\times 10^{-3}$	$2.54\times 10^{-3}$	$2.48\times 10^{-3}$	$2.42\times 10^{-3}$
$da/(1-\alpha)^{2.23}dT$	0.1247	1.3897	19.9824	725147.6062
$\ln da/(1-\alpha)^{2.23}dT$	-2.1164	0.3291	2.9949	15.8600

以  $1/T$ 、 $\ln da/(1-\alpha)^{2.23}dT$  作变量,取表 2 中数据作一元线性回归,得固化反应表观活化能  $E_a=324.54\text{kJ}/\text{mol}$ ,表观频率因子  $\ln A_0=108.991/\text{s}$ 。

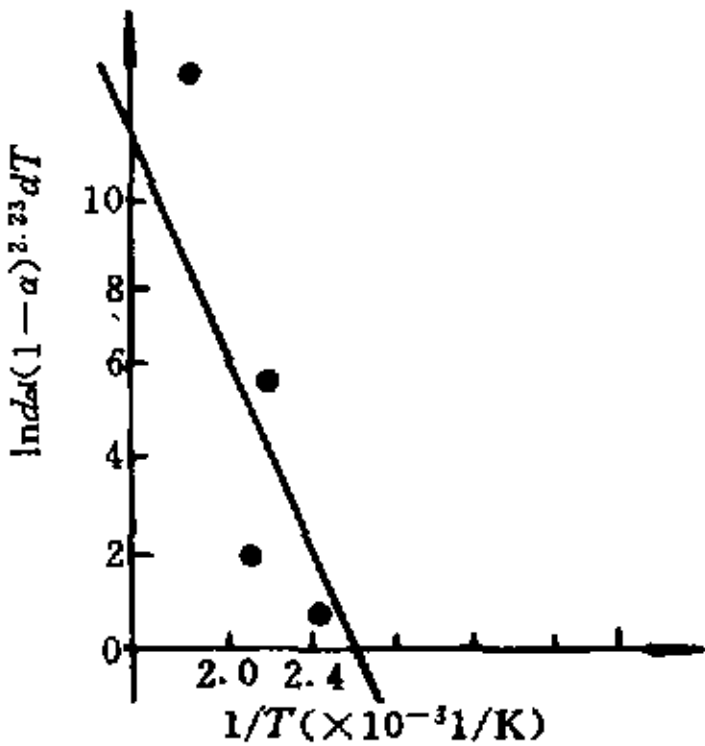


图 2  $\ln da/(1-\alpha)^{2.23}dT \sim 1/T$  曲线

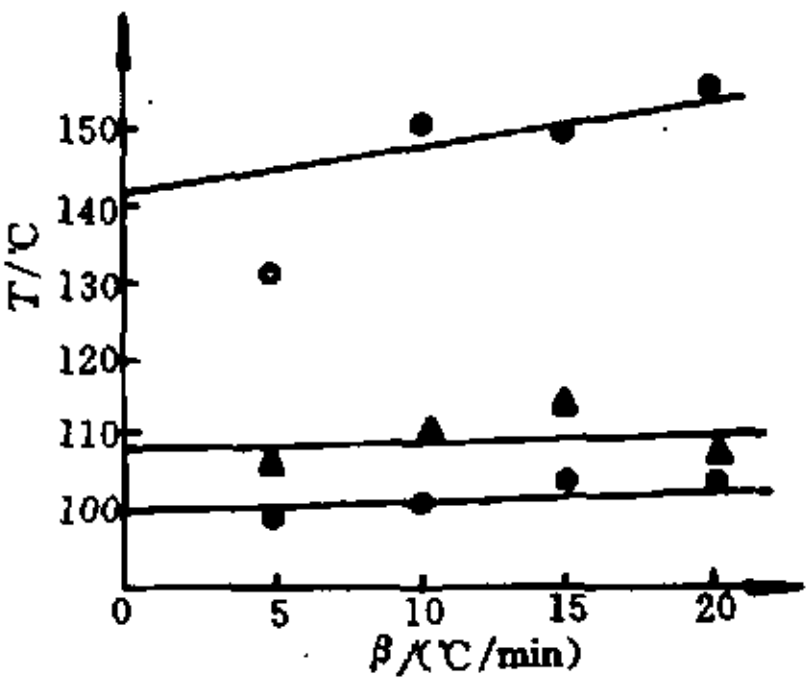


图 3 钡酚醛树脂体系的  $T \sim \beta$  关系

3.3 固化工艺温度的确定

考虑到 DTA 曲线峰值温度随升温速率的变化而产生的波动,在此采用  $T \sim \beta$  外推法来确定固化工艺温度的近似值。钡酚醛树脂体系在四种扫描速率下固化反应吸热峰的起始温度  $T_i$ 、峰顶温度  $T_p$  和峰终温度  $T_f$  等数值列于表 3。由表 3 数据给出  $T \sim \beta$  关系图,如图 3 所示。外推到  $\beta=0$  时得到三点温度,即固化工艺温度。分别定为近似凝胶温度  $T_{g,d}$ ( $100^{\circ}\text{C}$ ),固化温度  $T_{\text{cure}}$ ( $108^{\circ}\text{C}$ )和后处理温度  $T_{\text{treat}}$ ( $142^{\circ}\text{C}$ )。

表 3 酚醛树脂体系在不同升温速率下的固化反应特征温度

峰温/℃ $\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i$	$T_p$	$T_f$
5	100.1	107.7	131.0
10	101.2	109.3	151.2
15	104.1	115.3	150.0
20	103.2	106.6	155.0

#### 4. 流变学分析

##### 4.1 流体的属性

图 4 表达了流体表观粘度和表观剪切速率之间的关系。可以看到,随着剪切速率的增大,表观粘度呈下降趋势。这一现象与流体的假塑性特征一致。

图 5 的实验曲线则表明了酚醛树脂体系与非牛顿假塑性流体指数流变方程的一致性好坏。由实验可得流体在 40℃ 和 60℃ 时的流变方程为

$$T=40^{\circ}\text{C} \quad \tau=10.74\dot{\gamma}^{0.998}; T=60^{\circ}\text{C} \quad \tau=9.30\dot{\gamma}^{0.999}$$

从上述流变方程可以看出,温度升高,流体的粘度降低。而流体流动的行为指数  $n$  基本相同,即偏离牛顿流体的程度相同。同时从流变方程不难发现,其流动行为指数  $n$  都非常接近 1,也就是说,可近似地视为牛顿流体。

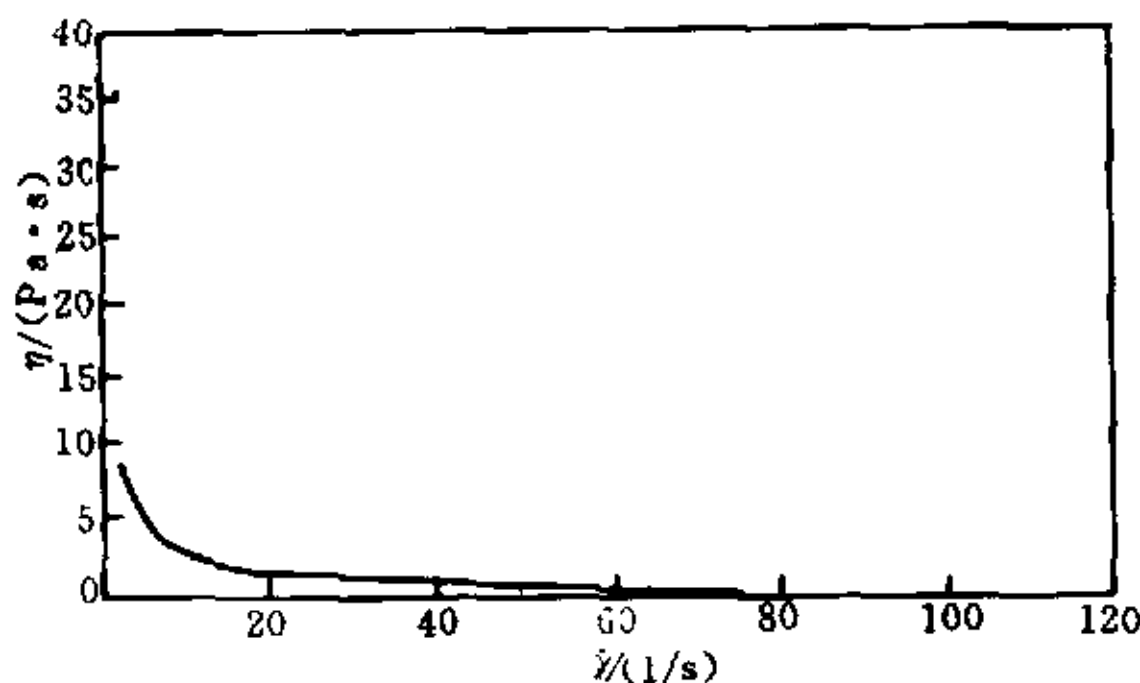


图 4 粘度/剪切速率曲线

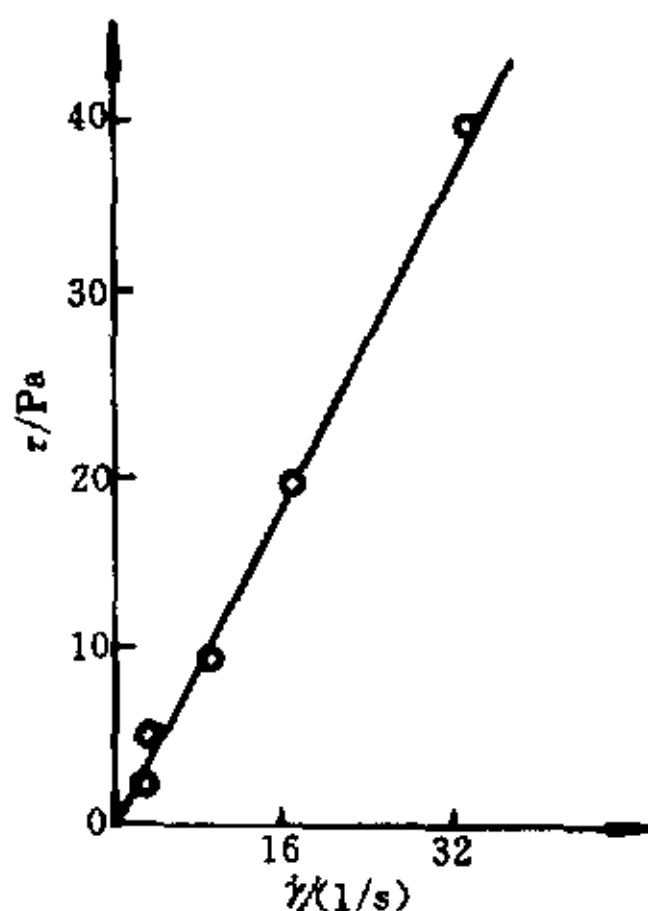


图 5 剪切速率/剪切应力曲线

##### 4.2 影响树脂糊体系流变性能的因素

影响树脂糊流变性能的因素一般可分为化学因素和物理因素两大类。物理因素包括:树脂糊混合时所达到的剪切程度、温度、湿度、时间、填料和增稠剂的表面积等。化学因素则包括:树脂的化学组成、增稠剂的类型、添加剂和各种杂质的存在等。在各种物理因素中,温度是影响增稠效应的最重要的外在因素。

###### (1) 温度对酚醛树脂糊系统流变特性的影响

从图 6 可以看出,曲线的总体趋势是随着温度的升高,树脂糊粘度上升愈快,即增稠愈快。这一点从理论上亦可得到解释。从链团缠结理论和反应机理上讲,因为酚醛树脂是高分子化合物,其粘度受温度影响,主要有两方面作用。一方面,温度升高,使高分子链解缠,活动性增强,从而使系统粘度下降;另一方面,温度升高,增大了增稠剂与聚合基团的反应活性,从而粘度增



大反应速率增大。两方面因素同时起作用,温度升高时,在短时间内,第一方面因素起主导作用,使树脂糊系统粘度在短期内有一定程度的下降。当温度稳定后,则继续增稠,在两个因素的共同作用下,粘度增长速率超过原有速率,粘度迅速增加,从而使流变曲线呈现图 6 所示特征。

酚醛树脂糊的流动性能对温度的依赖性。也可以从粘流活化能的角度进行解释。聚合物的粘流活化能可由下式确定: $\eta = \eta_0 e^{E_f/RT}$ 。式中, $\eta$  为温度  $T(K)$  下的表观粘度, $\eta_0$  为常数, $E_f$  为粘流活化能, $R$  为气体常数, $T$  为热力学温度。

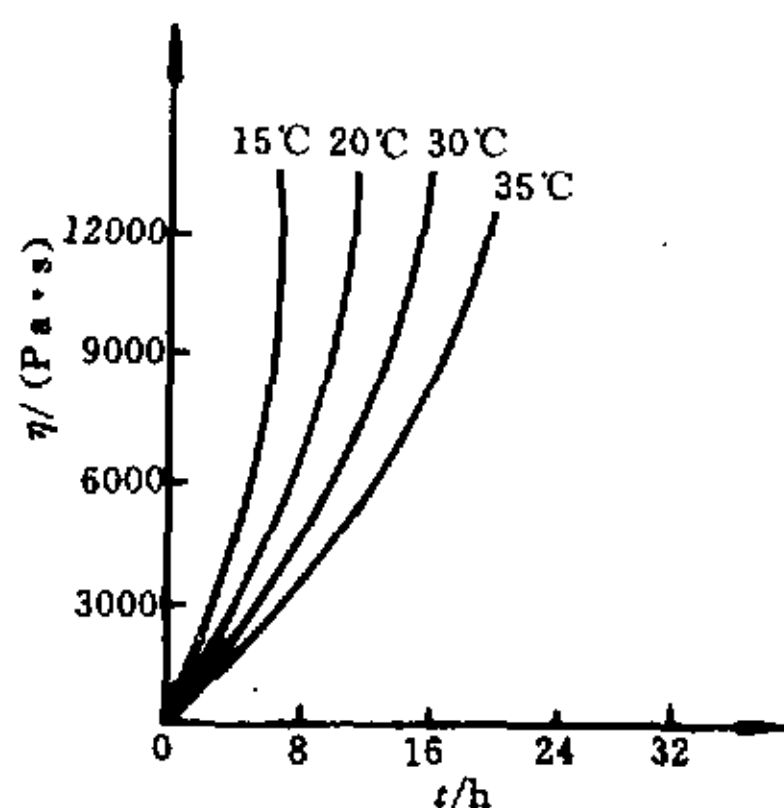


图 6 P-SMC 树脂糊  $\eta$ - $T$  的依赖关系

表 4 给出了剪切速率为  $4.01/s$  时,温度在  $293 \sim 333K$  时的表观粘度值,利用表中数据,以  $\ln\eta, 1/T$  为变量,进行一元线性回归,可得粘流活化能  $E_f = 5.60 kJ/mol$ 。 $E_f$  值甚小,这说明粘度对温度并不敏感,提高温度对降低粘度效果不显著。所以,在实际生产中要想单纯通过提高温度以获得成型时较好的流动性是不可取的。

表 4 不同温度下的表观粘度

$T/K$	293	313	333
$1/T/(1/K)$	$3.41 \times 10^{-3}$	$3.19 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-3}$
$\eta/(Pa \cdot s)$	7.34	6.44	5.73

## (2) 增稠剂对酚醛树脂糊系统流变性能的影响

图 7 显示了随着增稠剂用量的增加,粘度上升愈快,即增稠速率愈快,但其含量的变化对增稠系统的最终粘度并不敏感,只是快慢不同而已。

图 8 则为 SMC 用酚醛树脂糊在增稠阶段的流变特性,即粘度随时间的变化规律。该曲线也同时说明了所选用配方具有理想的增稠效果。其不仅能保持一定时间的低粘度,而且能迅速增稠到模压粘度,并保持粘度在一定时间内基本稳定。

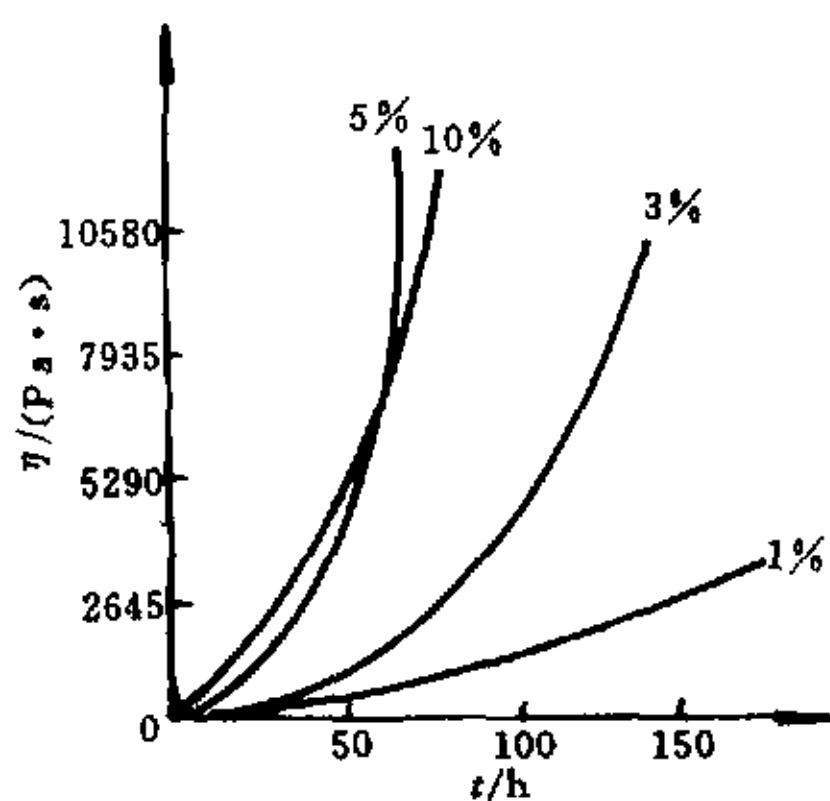


图 7 增稠剂含量树脂糊系统流变特性的影响

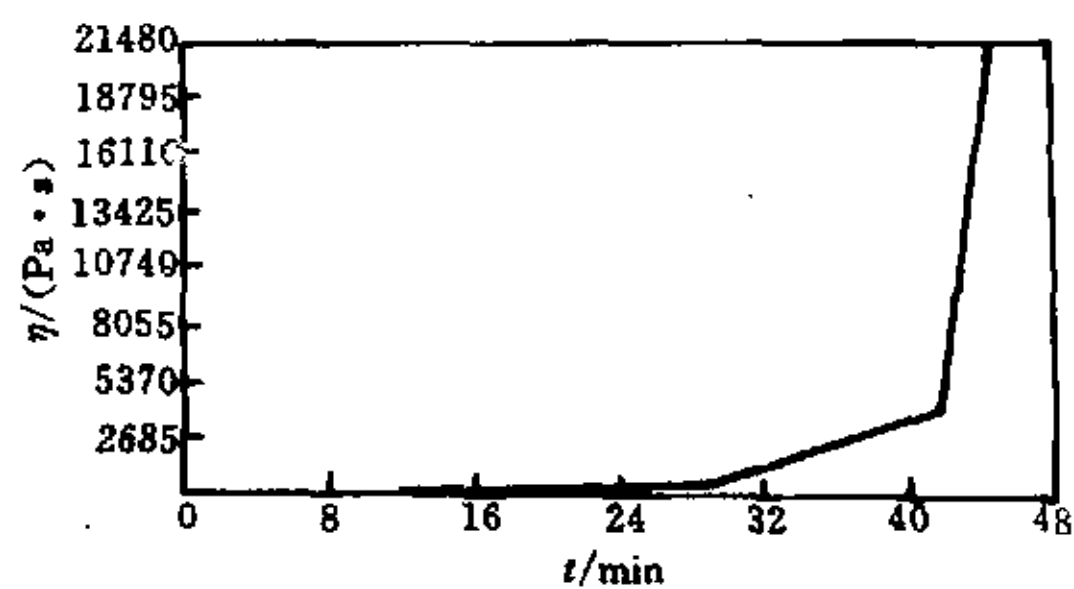


图 8 SMC 用树脂糊系统的流变特性

## 5. 化学流变学模型的建立

化学流变学的实质就是将材料的反应进程和流变性能结合起来了,从而减少了很多数据的测量,并可依此建立热固性材料的化学流变学模型。由于酚醛树脂的聚合反应属于逐步聚合,结合 White and Roller 等人对逐步聚合机理类型热固性材料化学流变学的研究,酚醛树脂化学流变学模型可表示如下:

$$\eta = Ke^{E_v/RT}e^{K(T)t} \quad (1)$$

式中, $K$ ——Arrhenius 指前因子; $E_v$  为粘流活化能; $R$  为气体常数; $T$  为热力学温度; $t$  为时间; $K(T)$  为  $A_0e^{E_a/RT}$  是反应常数。式中, $Ke^{E_v/RT}$  部分是温度对粘度的贡献; $e^{K(T)t}$  部分则是化学反应对粘度的作用。

结合前面已求出的动力学参数和粘流活化能,则酚醛树脂的化学流变学方程可表示为:

$$\eta = Ke^{5.60/RT}e^{K(T)t} \quad (2)$$

式中, $K(T) = A_0e^{324.54/RT}$ ,  $\ln A_0 = 108.99$

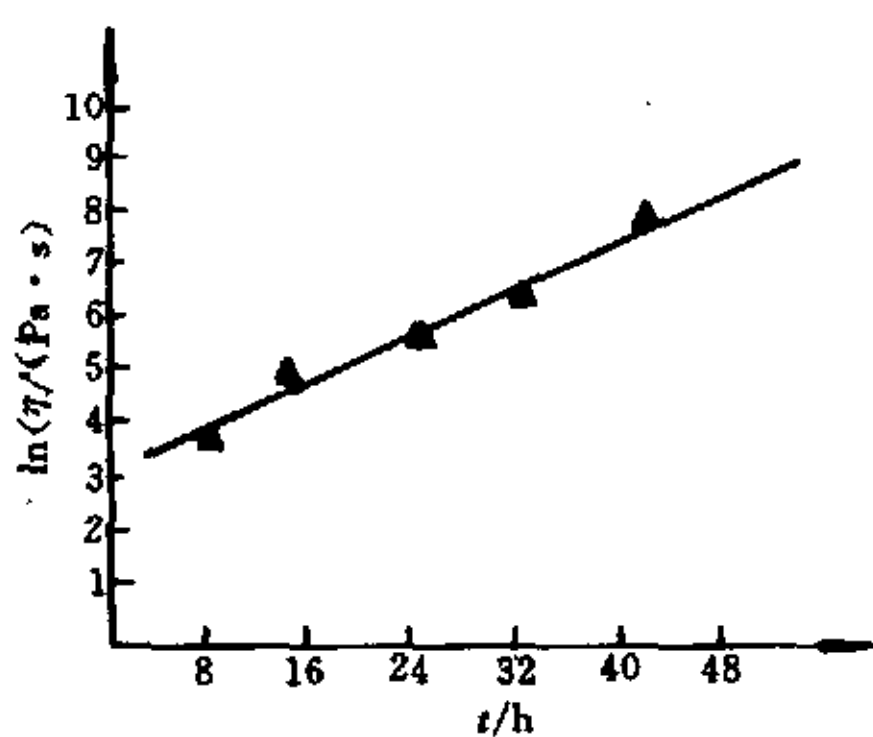


图 9  $\ln\eta \sim t$  关系曲线

这样,我们就可以从定性和定量的角度在理论上对材料结构和流变性能进行预测。譬如,温度升高,由  $E_a > E_v$ , 反应占主导地位,化学反应使固化体系粘度的增加趋势大于由于升温而使粘度下降的趋势,故总的结果表现为体系表观粘度的迅速上升。这一点已从前面的分析中得到验证。

将(2)式进行数学变换,尚可发现粘度的对数与反应时间成线性关系,这一点亦可以从实验中得到佐证。采集图 8 中的数据,作图如图 9 所示。不难看出, $\ln\eta \sim t$  关系曲线呈现较好的线性关系。

这也说明建立的化学流变学模型对酚醛树脂糊系统的反应进程和流变性能进行良好的表现。

## 6. 结 论

(1) 钡酚醛树脂的固化工艺温度为:近似凝胶化温度  $T_{gel}$  (100℃)、固化温度  $T_{cure}$  (108℃)、后处理温度  $T_{treat}$  (142℃)。

(2) 钡酚醛树脂的粘流活化能  $E_v = 5.6 \text{ kJ/mol}$ 。由于  $E_v$  值与  $E_a$  相比甚小,故在成型过程中不宜单纯依靠提高温度来提高模压料的流动性。

(3) 钡酚醛树脂的化学流变学模型较好地表达了材料结构与流变性能的关系。其不仅有利于我们确定正确的增稠体系,而且对成型加工参数的确立都具有切实的理论指导意义。

## 参 考 文 献

- 1 [美]C. D. 韩著. 聚合物加工流变学. 北京, 科学出版社, 1989

- 2 高家武等编著. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990
- 3 王善琦. 高分子化学原理. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993
- 4 White R P, Overview on developments of Polymer Chemorheology. J. Polym. Eng. Sci. , 1974, 5(4): 560~568
- 5 Halley Peter J Mackay Michael E, Study on the Chemorheology of Unsaturated Polyester Resin. Polym. Eng. Sci. , 1996, 36(5): 882~894

## **Study on Chemorheology of Barium Phenolic Resin Used for SMC**

Mei Qilin   Yan Shilin   Sheng Darong   Zhou Zufu  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

**Abstract**     Based on the studies of Kinetic and rheology, the curing process rule of barium phenolic resin, the kinetic and rheological parameters were achieved. the factors, which affected the rheological properties of resin system, were also analyzed. In the end, this paper presented a chemorheological model, which offered a way to predict the relationship between material structure and rheological properties during curing, and to give a measurement on the process of P-SMC

**Keywords**     Barium Phenolic Resin, Chemorheology, Degree of Cure, Viscosity, Thickening