

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.013

高温处理对酚醛树脂基复合材料性能的影响

高守臻¹, 张泉², 王晓立¹, 马开宝¹, 辛全友¹, 李大勇¹, 齐凤杰¹, 张海燕¹, 徐晓媛¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 南京军事代表团驻济南地区军事代表室, 济南 250031)

摘要:以自制的酚醛树脂(PF)为基体,玻璃纤维布(GFC)、高硅氧玻璃纤维布(HSGFC)和碳纤维布(CFC)为增强体,采用铺层模压法制备了PF/GFC、PF/CFC和PF/HSGFC复合材料,并在200~800℃范围内对复合材料进行了高温处理,研究了不同处理温度对这3种复合材料失重率和力学及烧蚀性能影响。结果表明,当处理温度高于400℃后,3种复合材料的失重率随处理温度升高逐渐增大,其中,PF/CFC的失重率最大,而PF/GFC的失重率最低;但800℃下3种复合材料的失重率均在10%以下。随处理温度升高,3种复合材料的弯曲强度、压缩强度、拉伸强度总体上均先增大后减小,当处理温度为400℃达到最大,烧蚀性能具有与力学性能相反的变化趋势。在400℃的处理温度下,PF/GFC的弯曲强度、质量烧蚀率和线烧蚀率最高,拉伸强度最低;PF/CFC的压缩强度、拉伸强度最高,线烧蚀率最低;而PF/HSGFC的压缩强度和弯曲强度最低,其质量烧蚀率也最低。

关键词:酚醛树脂;玻璃纤维;高硅氧玻璃纤维;碳纤维;复合材料;高温处理;力学性能;烧蚀性能

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0060-05

Effects of Heat Treatment on Properties of Phenolic Resin Based Composite

Gao Shouzhen¹, Zhang Quan², Wang Xiaoli¹, Ma Kaibao¹, Xin Quanyou¹, Li Dayong¹, Qi Fengjie¹, Zhang Haiyan¹, Xu Xiaoyuan¹

(1. Shandong Non-metallic Materials Institute, Jinan 250031, China; 2. Military Representative Office of

Nanjing Military Representative Bureau in Jinan Region, Jinan 250031, China)

Abstract: Taking phenolic resin (PF) as matrix and glass fiber cloth (GFC), high-silica glass fiber cloth (HSGFC) and carbon fiber cloth (CFC) as reinforcement, the PF/GFC, PF/HSGFC and PF/CFC composites were prepared through stacking compression molding, then the three composites were treated in the range of 200–800℃. The effects of treating temperature on the weight loss rate, mechanical and ablative properties of the composites were studied. The results show that when the treating temperature is above 400℃, the weight loss rates are improved with the increase of treating temperature, the weight loss rate of PF/CFC is maximum and that of PF/GFC is minimum, the weight loss rates of the three composites are below 10% at 800℃. With the increase of the treating temperature, the bending, compression and tensile strength of the three composites first increase and then decrease and reach maximum at 400℃, the changes of ablation properties are the opposite of mechanical properties. Under 400℃, the bending strength, mass ablation rate and line ablation rate of PF/GFC are highest but tensile strength is lowest, the compression, tensile strength of PF/CFC are highest and the line ablation rate is lowest, the compression, bending strength and mass ablation rate of PF/HSGFC are all lowest.

Keywords: phenolic resin; glass fiber; high-silica glass fiber; carbon fiber; composite; heat treatment; mechanical property; ablation property

纤维增强酚醛树脂(PF)基复合材料[如PF/碳纤维(CF), PF/高硅氧玻璃纤维(HSGF), PF/玻璃纤维(GF)复合材料]具有比强度高、比模量高、耐高温烧蚀、抗冲击等优良特性,在固体火箭发动机喷管中起热防护作用。这类材料一般采用纤维或织物与PF基体复合模压而成。随着航空航天技术发展,纤维增强PF基复合材料逐步代替金属材料成为轻质化结构及防热材料的首选。卓越性能的热防护材料应具有力学性能好、密度低、热稳定性好、成

炭特性好、工艺性能好、对环境的适应性及抗老化性能好等特点。其中最为重要的是成炭特性好,即具有高成炭率与坚实的炭化层强度^[1-11]。适当的高温后固化处理可减少内应力的产生,提高复合材料的热稳定性及成炭率,对PF基复合材料耐热性及力学性能的提高具有重大的意义。但是,不同处理温度对复合材料性能的影响研究尚未见报道。笔者以

联系人:高守臻,研究生,工程师,主要从事树脂基热防护材料研究

收稿日期:2016-05-10

PF/HSGF, PF/CF 和 PF/GF 复合材料为研究对象,在基体树脂热性能表征的基础上,研究了 200~800℃ 不同温度处理对复合材料力学及烧蚀性能的影响,以期复合材料成型后固化处理及高温性能研究奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 原材料

S 型 PF: 红棕色液体,自制;

HSGF 布 (HSGFC): HIBWT580-86, 南京高耐特新材料有限公司;

CF 布 (CFC): CFW-200, 宜兴恒亚碳纤维科技有限公司;

GF 布 (GFC): EW25, 广州博皓复合材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

平板硫化机: XLB-D 型, 中国浙江湖州宏图机械有限公司;

马弗炉: YX-WK/MFL7300A 型, 长沙友欣仪器制造有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Magna750 型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司;

综合热分析仪: STA4 型, 德国 Netzsch 公司;

动态材料力学试验机: 8032 型, 英国 Instron 公司;

OA 烧蚀试验机: YS 型, 中国航天四十四所。

1.3 试样制备及高温处理方法

(1) 试样制备。

按一定的配比将 PF 和其它助剂混合均匀。将混合液按一定比例均匀涂覆于纤维布表面, 浸渍均匀后, 晾置 7 d 以上, 裁剪铺层, 在适当温度下用平板硫化机模压成型, 复合材料试样制备流程见图 1。

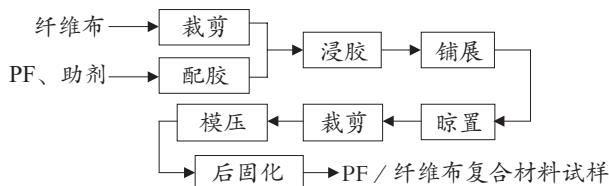


图1 复合材料试样制备流程图

(2) 试样高温处理。

将 PF/HSGFC, PF/CFC 和 PF/GFC 复合材料试样放入马弗炉中, 分别在 200, 400, 600, 800℃ 下加热 10 min 后将试样取出, 室温放置 24 h 备用。

1.4 测试与表征

采用 FTIR 仪分析 PF 固化前的结构;

在 N_2 气氛、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下, 采用 DSC 仪分析 PF 的固化反应;

将树脂固化后, 在 N_2 气氛、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下, 采用热重 (TG) 法分析固化物在 0~1000℃ 的失重率变化;

弯曲强度、压缩强度、拉伸强度分别按 GB/T 1449-2008, GB/T 1448-2008, GB/T 1447-2008 测试;

质量烧蚀率及线烧蚀率按 GJB 323A-1996 测试, 试样标准尺寸为 $\varnothing 30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 烧蚀时间 20 s。

2 结果与讨论

2.1 PF 表征分析

图 2 为固化前 PF 的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, PF 具有明显的酚羟基 O—H 伸缩振动 ($3331.6 \sim 3338.6\text{ cm}^{-1}$)、芳环的 C—H 伸缩振动 ($3000 \sim 3025\text{ cm}^{-1}$)、芳环 C=C 伸缩振动 ($1595.1 \sim 1612.4\text{ cm}^{-1}$)、苯环上羟甲基的 C—O 伸缩振动 ($1020.3 \sim 1018.4\text{ cm}^{-1}$) 等谱峰, 证明该树脂是典型的 PF。

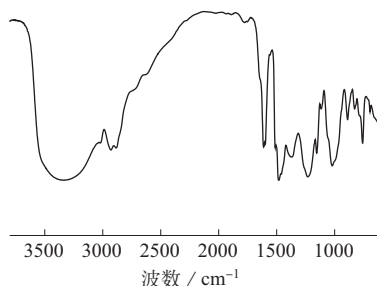


图2 固化前PF的FTIR谱图

图 3 为 PF 的 DSC 曲线图。由图 3 看出, 固化前, 曲线略显平直, 由于 PF 中具有少量的溶剂, 溶剂吸热挥发使固化前的曲线具有较小的吸热峰; 温度进一步升高, 放热峰明显, PF 的固化峰顶温度为 180°C ; 从固化峰的形状和面积上来看, 该 PF 的峰面积较大、峰形尖锐, 说明其固化焓较大、固化温度范围分布小, 固化工艺较好。

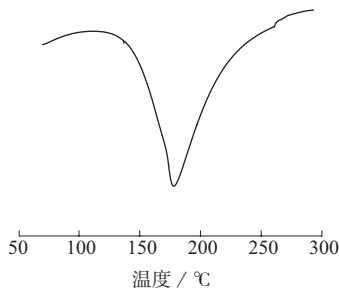


图3 PF的DSC曲线

图4为PF固化物的TG曲线图。由图4看出,PF的失重阶段分为3段。第1失重阶段在60~270℃,这一失重阶段主要是由缩合水以及未反应的单体挥发造成的。此时,酚羟基与亚甲基以及酚羟基之间进一步缩合反应,树脂进一步交联。第2失重阶段在270~600℃,这一失重阶段主要是亚甲基不稳定导致裂解小分子的释放,释放的产物主要是酚及其甲基衍生物,随后进行裂解反应,两个酚基反应形成醚键。经测试,该PF的初始分解温度为450℃,之后在400℃以上为两个酚羟基的缩聚和环化,产生环乙醚二苯基吡喃型结构。部分羟甲基氧化形成羧基或羰基,最终裂解释放出 CO_2 与 CO ;亚甲基断裂释放出苯、酚、 CH_4 等挥发分,树脂骨架结构被破坏。第3失重阶段在600℃以后,这一失重阶段主要为PF的深度炭化,裂解残余物进一步环合或稠环化,并释放出氢气。通过这种结构重排,最终形成一种结构更为稳定的无定形炭结构。树脂的完全炭化比较困难,即使1500℃热处理后仍残留着部分有机结构的特性。这也是1000℃以后存在轻微失重的主要原因。

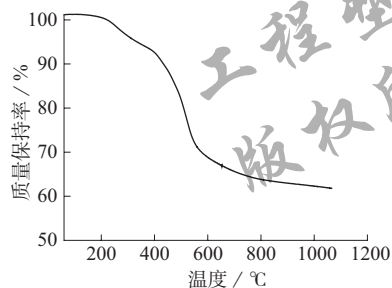


图4 PF固化物的TG曲线

2.2 高温处理对复合材料失重率的影响

图5为室温及不同温度下处理后纤维布增强PF复合材料的失重率变化情况。

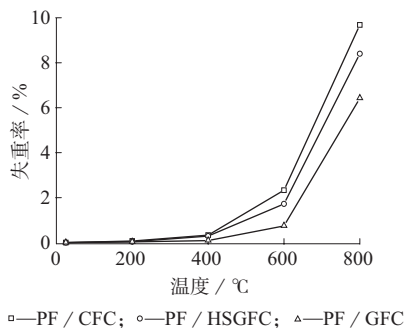


图5 室温及不同处理温度下纤维布增强PF复合材料的失重率

从图5可以看出,室温~400℃下3种复合材料基本没有失重,超过400℃后,失重率开始增大,600℃时的失重率出现明显变化,800℃时,失重率进

一步增大,但基本在10%以下。其主要原因为:在400℃以上,PF达到热分解温度后,树脂发生裂解,释放出挥发分,从而增大了材料的失重率。对比3种复合材料的失重率,400℃以上, $\text{PF/CFC} > \text{PF/HSGFC} > \text{PF/GFC}$,这与复合材料中树脂含量不同及纤维失重程度不同有关。

2.3 高温处理对复合材料力学性能的影响

图6~图8为室温及不同温度处理下纤维布增强PF复合材料的力学性能。

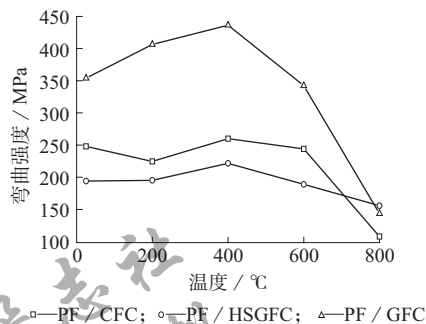


图6 室温及不同温度处理下PF基复合材料的弯曲强度

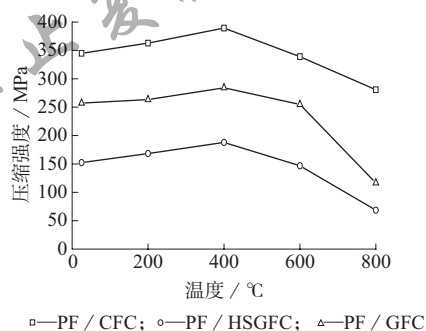


图7 室温及不同温度处理下PF基复合材料的压缩强度

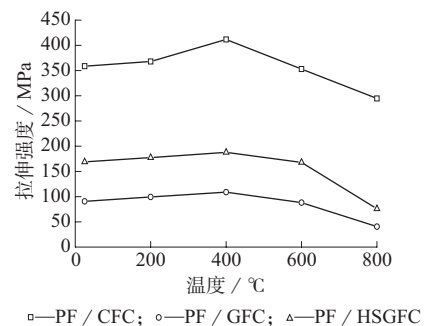


图8 室温及不同温度处理下PF基复合材料的拉伸强度

从图6~图8可以看出,随处理温度的升高,3种复合材料的弯曲强度、压缩强度、拉伸强度总体上先增大后减小,400℃时达到最大。其原因可能为,PF固化温度为180℃,后固化温度为200℃,初始分解温度为450℃左右。试样经200℃处理后,发生后固化,减少了内应力,一般情况下,复合材料的力学性能会得到提高。经400℃处理后,树脂的环合、稠

环反应提高了树脂的内聚强度,使得复合材料的力学性能继续增加。对比3种复合材料的力学性能可以发现,在处理温度为400℃时,PF/GFC的弯曲强度最高,但其拉伸强度最低,PF/CFC的压缩强度和拉伸强度最高,而PF/HSGFC的压缩强度和弯曲强度最低。当处理温度在400℃以上,PF达到热分解温度后,树脂发生裂解,裂解过程中部分亚甲基发生断链反应,严重损伤了树脂的骨架结构,力学性能大大减小。处理温度为800℃时,力学性能损失最大,这是因为该温度下,树脂进一步裂解,部分树脂形成多孔的无定形炭结构,严重影响了材料的力学性能。

2.4 高温处理对复合材料烧蚀性能的影响

图9和图10分别示出室温及不同温度处理下各纤维布增强PF基复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率。

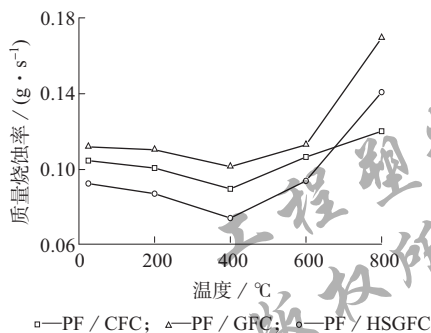


图9 室温及不同温度处理下PF基复合材料的质量烧蚀率

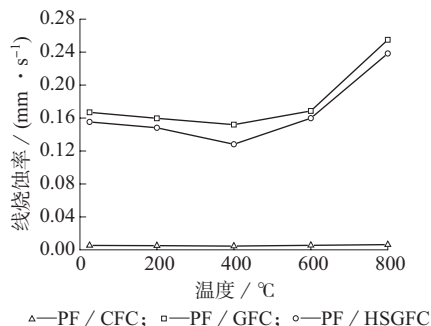


图10 室温及不同温度处理下PF基复合材料的线烧蚀率

从图9和图10可以看出,随处理温度的升高,3种复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率逐渐减小,400℃达到最小。处理温度在400℃以上,质量烧蚀率和线烧蚀率又逐渐增大,这与力学性能的变化趋势正好相反。对比处理温度为400℃下3种复合材料的烧蚀率,可以发现PF/GFC的质量烧蚀率和线烧蚀率均最高,而PF/HSGFC的质量烧蚀率最低,PF/CFC的线烧蚀率最低,其在考察的处理温度范围内均低于0.01 mm/s。

2.5 复合材料烧蚀形貌的表征

实验发现,3种复合材料在不同温度处理下烧蚀形貌均变化不大,因此仅对比了200℃处理下3种复合材料的烧蚀形貌,其照片如图11所示。

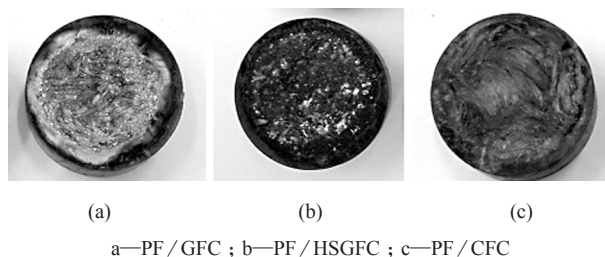


图11 3种复合材料的烧蚀形貌照片

由图11可以看出,PF/GFC与PF/HSGFC烧蚀后,试样表面形成大的凹坑,烧蚀炭化层表面出现凝聚的玻璃球。这些玻璃球是由高温下复合材料中的GF熔融冷却后产生的,可有效的保护炭化层。PF/CFC烧蚀后,表面未形成大的凹坑,只形成一层薄炭化层,炭化层剥蚀而逐渐减薄。因此,在相同条件下,经同一时间烧蚀后,PF/CFC较其它两种复合材料的线烧蚀率更低。

3 结论

(1) 自制的PF有明显的酚羟基O—H伸缩振动、芳环的C—H伸缩振动等谱峰。该PF的固化温度分布较窄、固化焓较大,固化工艺较好。PF的热失重以270℃和600℃为界限分为3段,最终形成一种结构稳定的无定形炭结构,但其完全炭化比较困难。

(2) 室温~400℃下,3种复合材料的失重率变化不大,超过400℃后,随着处理温度的升高,失重率逐渐增大,600℃时失重率出现明显变化,800℃时,失重率进一步增大,但均在10%以下。对比3种复合材料的失重率,400℃以上,PF/CFC > PF/HSGFC > PF/GFC。

(3) 3种复合材料的弯曲强度、压缩强度、拉伸强度随着处理温度的升高总体上均呈现先增大后减小的趋势,处理温度为400℃达到最大。而烧蚀性能具有与力学性能相反的变化趋势。

(4) 在400℃的处理温度下,PF/GFC的弯曲强度、质量烧蚀率和线烧蚀率最高,拉伸强度最低;PF/CFC的压缩强度、拉伸强度最高,线烧蚀率最低;而PF/HSGFC的压缩强度和弯曲强度最低,且其质量烧蚀率也最低。

参考文献

- [1] 齐士成,汪尧双,王红睿,等. 碳硼烷酚醛树脂的合成及性能研究

- [J]. 航空材料学报, 2014, 34(1):46-51.
- Qi Shicheng, Wang Yaoshuang, Wang Hongrui, et al. Synthesis and properties of carborane-based bisphenol-type phenolic resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(1):46-51.
- [2] 王晓鹏, 罗振华, 张勃兴, 等. 轻质隔热纳米孔结构耐烧蚀酚醛材料[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(1):84-88.
- Wang Xiaopeng, Luo Zhenhua, Zhang Boxing, et al. Preparation and properties of ablation-resistant phenolic resin with low density, heat insulation and nanopores[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(1):84-88.
- [3] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 等. 聚酰亚胺改性酚醛泡沫[J]. 高分子学报, 2013(8):1 072-1 079.
- Zhang Yingjie, Li Xiaofeng, An Yan, et al. Polyimide modified phenolic foam[J]. Acta Polymeric Sinica, 2013(8):1 072-1 079.
- [4] 冯利邦, 李晖, 郝相忠, 等. 磷酸改性酚醛树脂的结构与耐热性能[J]. 材料工程, 2013(9):75-78.
- Feng Libang, Li Hui, Hao Xiangzhong, et al. Structure and thermal resistant of phosphoric acid-modified phenol formaldehyde resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(9):75-78.
- [5] 袁利辉, 王汝敏, 胡睿, 等. BMI 改性酚醛树脂模塑料的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2013(6):31-34.
- Yuan Lihui, Wang Rumin, Hu Rui, et al. Study on preparation and properties of PF molding compound modified by BMI[J]. China Adhesive, 2013(6):31-34.
- [6] Zhang Y, Shen S H, Liu Y J. The effect of titanium incorporation on the thermal stability of phenol-formaldehyde resin and its carbonization microstructure[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2):514-518.
- [7] Liu C Q, Li K Z, Li H J, et al. The effect of zirconium incorporation on the thermal stability and carbonized product of phenol-formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102:180-185.
- [8] 齐凤杰, 李锦文, 魏华震, 等. 新型酚醛树脂基耐烧蚀复合材料的性能研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 9(3):50-52.
- Qi Fengjie, Li Jinwen, Wei Huazhen, et al. Research on properties of new-type phenolic resin matrix ablative composites[J]. Fiber Composite, 2008, 9(3):50-52.
- [9] 尹健, 张红波, 熊翔, 等. 烧蚀条件对混合基体 C/C 复合材料烧蚀性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1):26-29.
- Yin Jian, Zhang Hongbo, Xiong Xiang, et al. Influences on ablative conditions of mixed matrix C/C composite's properties[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(1):26-29.
- [10] 王富忠, 秦岩, 黄志雄, 等. 树脂基热防护材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2012(12):1-3.
- Wang Fuzhong, Qin Yan, Huang Zhixiong, et al. Recent research progress of resin-based thermal protection materials[J]. New Chemical Materials, 2012(12):1-3.
- [11] 蒋凌澜, 陈阳. 树脂基复合材料在航天飞行器气动热防护上的应用研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(7):78-84.
- Jiang Linglan, Chen Yang. The application research of resin-based composites for aero-dynamic thermal protection system[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2014(7):78-84.

(上接第 49 页)

- control of thin and long plastics[J]. Die and Mould Technology, 2014(1):50-52.
- [4] 徐振宇. 热流道注塑中大尺寸细长薄壁塑件成型周期及翘曲变形控制研究[J]. 中国塑料, 2014, 28(1):93-98.
- Xu Zhenyu. Controlling of molding cycle and warpage of large size and slender thin-walled plastic parts in hot runner mold[J]. China Plastics, 2014, 28(1):93-98.
- [5] 邓召旭, 刘泓滨, 李华文. 高光注塑制品结构对翘曲变形的影响研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(8):23-27.
- Deng Zhaoxu, Liu Hongbin, Li Huawen. Research on the effect of the structure of plastic part manufactured by rapid heat cycle molding on its warpage[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(8):23-27.
- [6] 黄明, 石宪章, 刘春太, 等. 基于统一网格的塑件成型与模具结构一体化分析[J]. 化工学报, 2012, 63(8):2 617-2 622.
- Huang Ming, Shi Xianzhang, Liu Chuntai, et al. Integrated analysis of part molding and mold structural mechanics based on identical mesh[J]. CIESC Journal, 2012, 63(8):2 617-2 622.
- [7] 申长雨. 注射成型模拟及模具优化设计理论与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009:1-10.
- Shen Changyu. Injection molding simulation and mold optimization design: Theory and methods[M]. Beijing: Science Press, 2009:1-10.
- [8] 孙海涛, 熊鹰, 黄政. 复合材料螺旋桨纤维铺层的影响及预变形设计[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2014, 42(5):116-121.
- Sun Haitao, Xiong Ying, Huang Zheng. Effect of stacking mode of composite laminates and pre-deformed design of composite marine propeller[J]. J Huazhong Univ of Sci & Tech: Natural Science Edition, 2014, 42(5):116-121.
- [9] 黄明, 刘春太, 苗军伟, 等. 注射成型与模具结构一体化分析统一网格生成技术[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(12):69-72.
- Huang Ming, Liu Chuntai, Miao Junwei, et al. Generation technology of uniform mesh in integration analysis of injection molding and mold structure[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):69-72.
- [10] 王超房, 黄明, 石宪章, 等. 注塑成型 Hele-Shaw 流动模拟中热对流的异步长求解[J]. 化工学报, 2016, 67(7):3 047-3 054.
- Wang Chaofang, Huang Ming, Shi Xianzhang, et al. Thermal convection calculation with variable time step in Hele-Shaw flow simulation of injection molding[J]. CIESC Journal, 2016, 67(7):3 047-3 054.