

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.005

# PF/高硅氧布/HGB 复合材料力学性能研究

张麟,刘峰,杨长红,贺西玲

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**摘要:**采用高强中空玻璃微珠(HGB)改性酚醛树脂(PF)/高硅氧布复合材料,采用预浸料模压工艺制备了PF/高硅氧布/HGB复合材料层压板。研究了HGB含量对PF反应活性以及对PF/高硅氧布复合材料力学性能、线膨胀系数的影响。结果表明,HGB的加入使体系活性降低;随着HGB含量增加,复合材料的力学性能先提高再降低,当HGB质量分数为5%时,PF/高硅氧布/HGB复合材料的综合力学性能最好,拉伸强度为81.6 MPa,压缩强度为110.5 MPa,弯曲强度为141 MPa,剪切强度为16.6 MPa,比PF/高硅氧布体系分别提高了12.86%,16.07%,21.50%和7.80%;加入适量的HGB可提高体系的尺寸稳定性。复合材料断口形貌电镜分析表明,加入HGB会阻挡断裂裂纹继续扩展,使裂纹方向发生偏移,从而使复合材料力学性能提高。

**关键词:**酚醛树脂;空心玻璃微珠;高硅氧布;复合材料;力学性能

**中图分类号:** TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0023-05

## Mechanical Properties of Phenolic Resin/High Silica Cloth/Hollow Glass Bead Composites

Zhang Lin, Liu Feng, Yang Changhong, He Xiling

(Xi'an Aerospace Composite Materials Research Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** High-strength hollow glass beads(HGB) was used to modify phenol formaldehyde resin(PF)/high silica cloth composite, and PF/high silica cloth/HGB composite laminates were prepared through molding process. The effects of HGB content on the reaction activity of PF, expansion coefficient and mechanical properties of PF/high silica cloth composite were studied. The results show that the reaction activity of PF is decreased by adding HGB. With the increase of HGB content, mechanical properties of composite increase first and then decrease. When the content of HGB is 5%, the composite has best comprehensive mechanical properties. The tensile strength is 81.6 MPa, compressive strength is 110.5 MPa, flexural strength is 141 MPa, and shear strength is 16.6 MPa, which increase by 12.86%, 16.07%, 21.50% and 7.80% respectively than those of PF/high silica cloth system. Certain content of HGB can increase the dimensional stability of composite. Fracture morphology SEM photograph show that HGB can stop the cracks expansion, change the crack direction, as a result the mechanical properties are improved.

**Keywords:** phenolic resin; hollow glass beads; high silica cloth; composite; mechanical property

酚醛树脂(PF)/高硅氧布复合材料由于成本低廉、耐热耐烧蚀性能优良,作为功能烧蚀材料被广泛应用于火箭和导弹的端头、发动机喷管扩散段等防热部位<sup>[1]</sup>,但由于其力学性能较低,限制了其进一步使用。近年来,国内外对PF的共混改性研究较多,如经纳米炭黑、蒙脱土、竹屑粉等<sup>[2-8]</sup>填充后,其力学性能有明显提高,但均以牺牲材料密度为代价,因此采用质轻高强的改性材料,在不增加材料密度的前提下,使PF/高硅氧布复合材料力学性能得以改善成为目前一个重要研究方向。

空心玻璃微珠(HGB)主要由二氧化硅和氧化铝组成,内部充斥着CO<sub>2</sub>等气体。HGB粒径尺寸在1~90 μm,壁厚为1~2 μm。HGB可直接填

充于树脂基体,在降低体系密度的同时,可提高抗压、抗冲击性能,消除产品内应力并确保尺寸稳定性<sup>[9-14]</sup>。为此,笔者采用高强HGB对PF/高硅氧布进行改性,制备PF/高硅氧布/HGB复合材料,研究了HGB含量对PF树脂反应性能及对复合材料力学性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

高硅氧布:SW220,斜纹,陕西华特玻璃纤维有限公司;

联系人:张麟,硕士,工程师,主要从事树脂基复合材料应用研究,以及固体火箭发动机喷管、扩张段等产品的成型工艺研究

收稿日期:2013-09-16

钡 PF:北京玻璃钢院复合材料有限公司;

HGB:H60,表面经偶联剂 KH550 处理,堆积密度 0.38~0.43 g/cm<sup>3</sup>,压缩强度 55 MPa,粒径范围 2~85 μm,中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司;

工业酒精:市售。

1.2 主要仪器及设备

浸胶机:宽 800 mm,工作温度 80~110℃,沈阳红旗机械厂;

液压机:Y/TD71-100A 型,天津锻压机床厂;

差示量热扫描(DSC)仪:DSC204F1 型,德国耐驰公司;

万能试验机:Instron4505 型,英国 Instron 公司;

热膨胀仪:DIL402C 型,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6460LV 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

先将一定比例的 HGB 缓慢加入到少量酒精溶液中,使 HGB 润湿,再将上述溶液在搅拌状态下与 PF 混合,用高速搅拌机分散均匀,然后倒入胶槽中,采用浸胶机浸渍高硅氧布,制备出 PF/高硅氧布/HGB 预浸料。将预浸料铺层后放入压机模压成型,制成 PF/高硅氧布/HGB 复合材料层压板。固化工艺如下:100℃/1 h+120℃/2 h+165℃/2 h+自然降温。将成型的复合材料按照相关测试标准加工成试样。

1.4 性能测试与表征

(1)通过 DSC 仪对反应特性进行研究,升温速率 5,10,15,20℃/min,测试温度为室温至 270℃;

(2)拉伸性能按 GB/T 1447-2005 测试,压缩性能按 GB/T 1448-2005 测试,弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试,层间剪切性能按 GB 1450.1-2005 测试;

(3)热膨胀系数按 Q/Gb 52A-2003 测试,测试温度为室温至 300℃;

(4)将弯曲试样、剪切试样破坏后的断口喷金后用 SEM 进行表面形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 反应特性

图 1 为不同 HGB 含量的 PF/高硅氧布/HGB 体系的 DSC 曲线(升温速率 10℃/min)。由图 1 可以看出,树脂未达到固化温度之前,有杂乱的吸热峰,这是由于体系中含有微量的溶剂,随着温度的升

高,溶剂吸热挥发,并伴有 PF 中小分子释放出;温度继续升高,曲线上出现明显的固化反应放热峰。随着 HGB 含量的增加,峰值温度向高温移动。

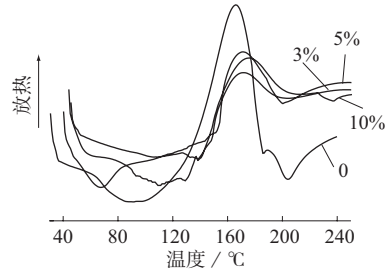


图 1 不同 HGB 含量的 PF/高硅氧布/HGB 体系 DSC 曲线

通过对 4 种 HGB 含量的配方进行 4 个升温速率的 DSC 测试,根据 Kissinger 方法,采用  $T-\beta$  外推法确定的初始温度( $T_i$ )、峰顶温度( $T_p$ )和终止温度( $T_f$ ),不同树脂配方的特征温度见表 1。

表 1 HGB/高硅氧布/PF 体系的外推特征温度

| HGB 质量分数/% | $T_i/^\circ\text{C}$ | $T_p/^\circ\text{C}$ | $T_f/^\circ\text{C}$ |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0          | 124.13               | 156.93               | 175.16               |
| 3          | 125.25               | 155.35               | 183.40               |
| 5          | 131.85               | 154.95               | 176.40               |
| 10         | 132.10               | 161.25               | 182.90               |

根据 Arrhenius 公式可计算出改性体系的固化动力学参数,结果见表 2。从表 2 可以看出,未添加 HGB 的体系活化能较低,反应活性较大,随着 HGB 加入量的增多,体系活化能增加,反应活性逐渐降低。其原因可能为 HGB 并不参与 PF 的固化反应,体系中随着 HGB 加入量的增多,可反应的 PF 量逐渐减少,从而导致改性体系的反应活性逐渐降低。

表 2 HGB/高硅氧布/PF 体系的固化动力学参数<sup>1)</sup>

| HGB 质量分数/% | $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\ln A$ | $n$   |
|------------|-------------------------------------|---------|-------|
| 0          | 90.5                                | 24.1    | 0.960 |
| 3          | 98.4                                | 26.1    | 1.014 |
| 5          | 107.0                               | 28.5    | 1.029 |
| 10         | 111.3                               | 29.4    | 0.967 |

注:1)  $E$  为活化能,  $A$  为频率因子,  $n$  为反应级数。

2.2 复合材料的拉伸性能

图 2 示出 HGB 含量对复合材料拉伸性能的影响。由图 2 可以看出, HGB 的加入使复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量略有提高。随着 HGB 含量的增多,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量先增加后下降, HGB 质量分数为 5% 时,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别达到 81.60 MPa 和 10.72 GPa,比未添加 HGB 的复合材料提高约 12.86% 和 17.67%。当 HGB 质量分数达到 10% 时,拉伸强度和拉伸弹性模量与未加 HGB 时相比没有

明显影响。

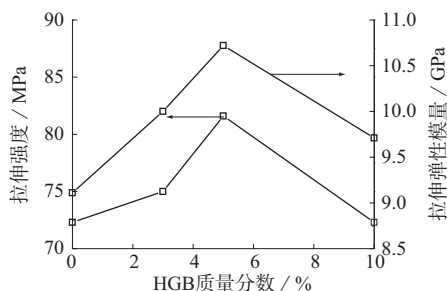


图2 HGB含量对复合材料拉伸性能的影响

在PF树脂反应过程中,会产生气孔缺陷,加入少量HGB,可填充PF/高硅氧布复合材料的内部空隙,减少内部缺陷,当外力作用时,材料内部的HGB会阻挡断裂裂纹的继续扩展,使原本的裂纹方向发生偏移,因此需要更大的断裂能才能破坏材料。故在一定HGB添加量范围内,随着其含量的增加,复合材料的拉伸强度增加。但当HGB加入量过大时,HGB团聚的几率大大增加,会在材料内部形成新的内置缺陷,当受到外力作用时,此缺陷部位易产生应力集中,会使复合材料的拉伸强度下降。

### 2.3 复合材料的压缩性能

图3示出HGB含量对复合材料压缩性能的影响。从图3可知,加入HGB可提高PF/高硅氧布复合材料的压缩性能。随着HGB含量的增加,复合材料的压缩强度增加,压缩弹性模量变化不明显,当HGB质量分数为5%时,复合材料的压缩强度为110.5 MPa,比未添加HGB时提高约16.07%。

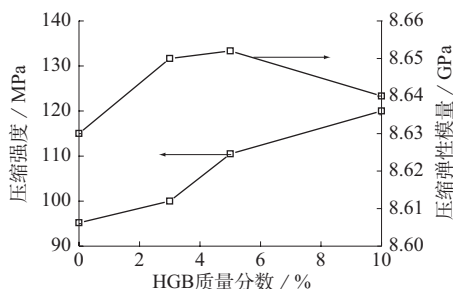


图3 HGB含量对复合材料压缩性能的影响

HGB有助于提高PF/高硅氧布复合材料的压缩性能主要是因为HGB为球形薄壁空腔结构,粒径从2  $\mu\text{m}$ 到85  $\mu\text{m}$ 大小不等,层压板在固化压力作用下,树脂胶液中的HGB会滑移到纤维层与纤维层之间,而粒径较小的HGB进入树脂缝隙中,从而使材料致密,微孔尺寸减小,有利于材料整体压缩性能提高。

### 2.4 复合材料的弯曲性能

图4示出HGB含量对复合材料弯曲性能的影响。

从图4可以看出,加入HGB可使PF/高硅氧布复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量提高,随着HGB含量的增多,弯曲强度、弯曲弹性模量逐渐增加。当HGB质量分数为5%时,复合材料的弯曲强度分别由原来的116 MPa和10.0 GPa提高到141 MPa和11.2 GPa,分别提高21.5%和12%。

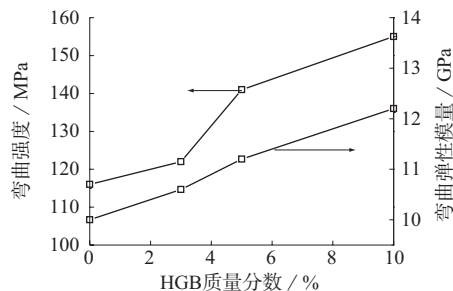


图4 HGB含量对复合材料弯曲性能的影响

图5为不同HGB含量PF/高硅氧布/HGB复合材料弯曲断裂形貌SEM照片(放大1000倍)。

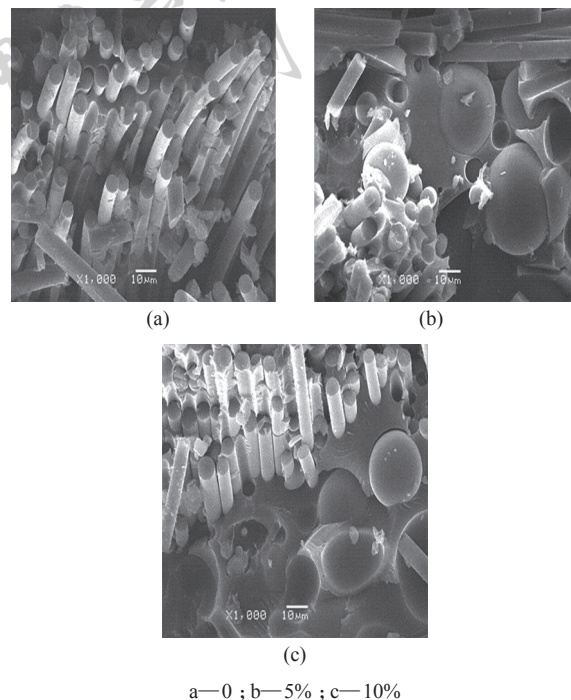


图5 不同HGB含量复合材料弯曲断裂形貌SEM照片

由图5可以看出,未添加HGB的试样弯曲断裂后纤维表面光滑(图5a),未看见树脂韧性拔出。当加入少量HGB后(图5b),尺寸不等的HGB均匀分散在纤维与树脂之间,三者的相互作用增加了纤维的变形拔出阻力,从而使复合材料的弯曲强度提高。当HGB含量继续增加到10%时,纤维变形拔出阻力也随之增加,弯曲破坏时HGB周围出现大量的韧窝(图5c),此形貌为韧性断裂。因此可说明,加入HGB可提高材料的弯曲性能,并随HGB

含量增加,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量逐渐增大。

## 2.5 复合材料的层间剪切性能

图6示出HGB含量对复合材料层间剪切性能的影响。由图6可以看出,随着HGB含量增加,复合材料的层间剪切强度先增加后下降。当HGB质量分数为5%时,复合材料的剪切强度为16.6 MPa,比未添加HGB时提高约7.8%。当HGB质量分数为10%时,剪切强度反而略有下降。

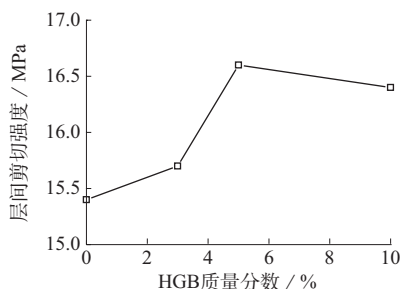


图6 HGB含量对复合材料层间剪切性能的影响

图7为不同HGB含量PF/高硅氧布/HGB复合材料剪切断裂形貌SEM照片(放大100倍)。

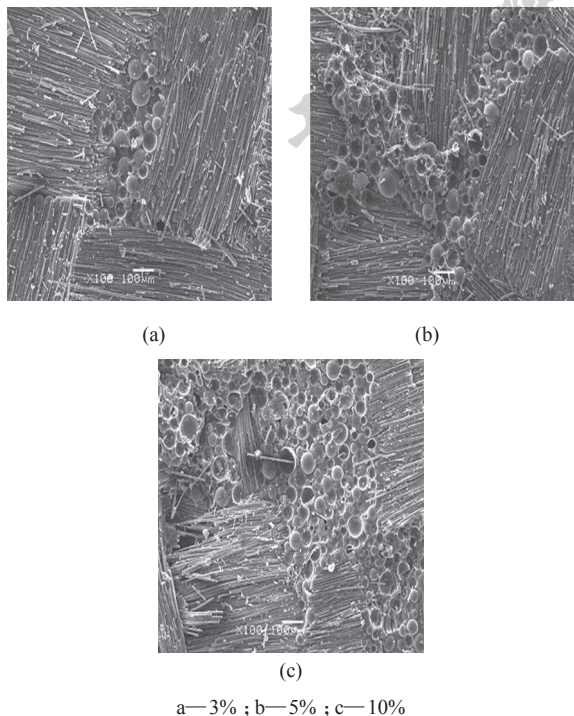


图7 不同HGB含量复合材料剪切断裂形貌SEM照片

从图7可以看出,当HGB质量分数为3%时,微珠堆积现象不明显(图7a),纤维层间滑移相对较弱。随HGB含量增加,堆积现象逐渐明显(图7b),层间相对滑移趋势有所增加。当HGB质量分数增至10%时,出现成片的微珠堆积、并伴有团聚

现象,团聚的微珠易形成界面层的内部缺陷,形成界面应力集中区。究其原因,可能是当受到剪切应力作用时,在界面应力集中区会首先断裂,从而表现为HGB含量较少时,剪切性能相对较高,HGB含量过多时,剪切强度偏低的现象。

## 2.6 复合材料的线膨胀系数

表3示出不同HGB含量复合材料的线膨胀系数。从表3可知,复合材料的线膨胀系数均随测试温度升高而逐渐降低,当温度升高至300℃时,线膨胀系数变为负值,表明此温度下,材料体系出现了收缩。原因在于,温度上升到树脂的热分解温度(200~300℃)时,PF产生热解气体并向外逸出,最终导致材料收缩。

表3 不同HGB含量复合材料的线膨胀系数

| 项目                                         | 温度 / °C | HGB 质量分数 / % |        |        |        |
|--------------------------------------------|---------|--------------|--------|--------|--------|
|                                            |         | 0            | 3      | 5      | 10     |
| 线膨胀系数 / ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) | 室温      | 8.180        | 7.468  | 6.642  | 9.496  |
|                                            | 100     | 7.132        | 6.730  | 4.571  | 9.877  |
|                                            | 150     | 5.256        | 4.577  | 3.302  | 8.943  |
|                                            | 200     | 0.017        | 1.685  | 1.201  | 6.403  |
|                                            | 300     | -10.4        | -6.725 | -3.274 | -4.177 |

从表3还可看出,一定温度下加入适量的HGB增加了体系的尺寸稳定性。测试温度从室温增加至150℃时,加入不超过5%的HGB可使体系的线膨胀系数降低,而当HGB质量分数为10%时,体系的线膨胀系数反而增加。随着温度继续升高至200℃时,PF/高硅氧布的线膨胀系数反而要小于PF/高硅氧布/HGB复合材料体系。

原因在于,HGB的热膨胀系数要比PF树脂小很多,在体系内部可有效阻止链段的运动,抑制基体的膨胀。低温条件下,HGB加入量越多,材料的膨胀系数就越小。当HGB含量过多时,易团聚,抑制链段运动的效果变差,导致膨胀系数反而增加。

## 3 结论

(1) 未添加HGB的PF体系活化能较低,反应活性较大,加入HGB后体系反应活性逐渐降低。

(2) 加入少量HGB可填充PF/高硅氧布复合材料的内部空隙,减少材料内部缺陷,并阻挡断裂裂纹的继续扩展,可提高材料的综合力学性能。

(3) 当HGB质量分数为5%时,PF/高硅氧布/HGB复合材料的综合性能较好,拉伸强度为81.6 MPa,压缩强度为110.5 MPa,弯曲强度为141 MPa,剪切强度为16.6 MPa,比PF/高硅氧布体系分别提高了12.86%,16.07%,21.50%和7.80%。

(4) 室温下 HGB 质量分数为 5% 的 PF / 高硅氧布 / HGB 体系线膨胀系数为  $6.642 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 比未加 HGB 体系降低约 18.8%。

#### 参考文献

- [1] 谭珏,郑裕东,匡松连,等.耐烧蚀硅基纤维布增强酚醛树脂复合材料的高温氧化性能与力学性能[J].北京科技大学学报,2012(6):677-682.  
Tan Jue, Zheng Yudong, Kuang Songlian, et al. High temperature oxidation property and mechanical properties of ablation resistant silicon fiber reinforced phenolic resin composite materials[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012(6):677-682.
- [2] 黄绍军,韦春,刘红霞,等.剑麻纤维素微晶/酚醛树脂复合材料的力学性能和摩擦性能[J].高分子材料科学与工程,2013(4):97-100.  
Huang Shaojun, Wei Chun, Liu Hongxia, et al. Mechanical and friction properties of SFCM/PF composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013(4):97-100.
- [3] 郭亚林,崔红,田建团,等.蒙脱土对炭/酚醛树脂复合材料性能的影响[J].宇航学报,2009(6):2398-2402.  
Guo Yalin, Cui Hong, Tian Jiantuan, et al. Effects of MMT on the properties of carbon / phenolic resin composites[J]. Journal of Astronautics, 2009(6):2398-2402.
- [4] 刘遗冰,乔红云,代丽丽,等.添加石墨粉对酚醛树脂基复合材料性能影响研究[J].纤维复合材料,2012,12(4):11-13.  
Liu Yibing, Qiao Hongyun, Dai Lili, et al. Influence of graphite filler on the performance of CFRP composites[J]. Fiber Composites, 2012, 12(4):11-13.
- [5] 张庐陵,张沂泉,蒋天弟,等.竹屑粉酚醛树脂复合材料及其力学性能[J].南京林业大学学报:自然科学版,2006,30(1):95-97.  
Zhang Luling, Zhang Yiquan, Jiang Tiandi, et al. Research on properties of bamboo powder / PF resin matrix composites[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2006, 30(1):95-97.
- [6] Schulte-Fischedick J, Seiz S, Lutzenburger N, et al. The crack development on the micro-and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon / carbon composites[J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2007(38):2171-2181.
- [7] Mesalhy O, Lafdi K, Elgafy A. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purpose[J]. Carbon, 2006(44):2080-2088.
- [8] Srikanth I, Daniel A, Kumar S, et al. Nano silica modified carbon-phenolic composites for enhanced ablation resistance[J]. Scripta Materialia, 2010, 63:200-203.
- [9] 张麟,李瑞珍,杨学军,等.HBG改性酚醛/高硅氧布复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2013(9):33-37.  
Zhang Lin, Li Ruizhen, Yang Xuejun, et al. Preparation and properties of hollow glass bead filled phenolic resin / high silica fabric composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013(9):33-37.
- [10] Park S J, Jin Fanlong, Lee Changjin. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402(1 / 2):335-340.
- [11] Almeida J R M D. An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere / epoxy-matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(14):2087-2091.
- [12] Smiley L H. Hollow microspheres: More than just fillers[J]. Mater Eng, 1986, 103(2):27-30.
- [13] 余为,李慧剑,何长军,等.空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料力学性能[J].复合材料学报,2010,8(4):189-194.  
Yu Wei, Li Huijian, He Changjun, et al. Mechanical properties of epoxy resin filled with hollow glass bead[J]. Acta Materialia Compositae Sinica, 2010, 8(4):189-194.
- [14] 夏英,蹇锡高,韩英波,等.空心玻璃微珠改性ABS复合材料的性能研究[J].工程塑料应用,2005,33(4):12-15.  
Xia Ying, Jian Xigao, Han Yingbo, et al. Study on properties of ABS composite filled with hollow bead[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(4):12-15.

#### PVC 塑胶地板成幼儿“保护伞”

随着近期中国弹性地板专业委员会成立大会召开, PVC 塑胶弹性地板关注度相应提高, 尤其对于老年人和幼儿聚集的公共场所, PVC 地板成了最佳的选择。

实际上, PVC 地板在市面上诞生已有些年份, 但真正地大行其道却是在当下几年, 它也被称为“轻体地材”。作为幼儿园地面铺装材料的首选项目, PVC 地板有以下几大优势:

(1) PVC 地板有特别多的花色品种如地毯纹、石材纹、木地板纹、草地纹等, 纹路逼真美观, 色彩丰富绚丽。这与幼儿园需给孩子营造色彩丰富的成长环境的要求不谋而合。

(2) PVC 地板遵循当下绿色环保理念, 可多次重复拆装使用。当然这也反映了 PVC 地板的又一大特点, 那就是拆装便捷、安装简单, 搭好即可使用, 不用像强化地板那样需要一个人住前的通风透气过程。

(3) PVC 地板结构致密的表层和高弹发泡垫层经无缝处理后, 承托力强, 缓冲重玻璃器皿掉到地上不易碎裂, 保证脚感舒适, 接近于地毯, 非常适合幼儿园这一孩子多的公共场所的使用, 可以让他们在地面上无忧嬉戏玩耍。

PVC 地板的诸多优点一目了然, 其实, 它不只是幼儿园的首选, 也是老年房、体育场馆等的装修首选。(中聚网)