

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.007

HGB 改性酚醛 / 高硅氧布复合材料的制备及性能

张麟,李瑞珍,杨学军,马飞,李文昭

(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),制备了PF/高硅氧布/HGB复合材料层压板,研究了HGB含量对复合材料烧蚀性能、密度、隔热性能的影响,同时采用扫描电子显微镜和金相电子显微镜观察了HGB的分布。结果表明,HGB均匀分散在纤维束与纤维束之间的树脂胶液中;适量的HGB可提高复合材料炭化层强度,从而提高复合材料的耐烧蚀能力;当HGB质量分数为5%时,复合材料氧-乙炔线烧蚀率和质量烧蚀率最低,分别为0.091 mm/s和0.0669 g/s,比未添加HGB的降低了35.9%和20.1%;复合材料的密度随HGB含量的增加而降低;综合比热容、热扩散系数和导热系数的分析,当HGB质量分数为5%时,复合材料的综合隔热性能最好。

关键词:中空玻璃微珠;酚醛树脂/高硅氧布;复合材料;烧蚀性能

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)09-0033-05

Preparation and Properties of Hollow Glass Bead Filled Phenolic Resin / High Silica Fabric Composites

Zhang Lin, Li Ruizhen, Yang Xuejun, Ma Fei, Li Wenzhao

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

Abstract: Phenolic resin (PF) was modified by high-strength hollow glass bead (HGB), then PF / high silica fabric / HGB composites laminates were prepared. Effects of HGB content on ablation properties, density and heat-insulating properties of the composites were studied, scanning electron microscopy and metallographic electron microscope were used to observe the distribution of HGB. The results show that HGB disperses uniformly in the resin glue among the high silica fiber bundle. HGB with moderate content can strengthen the char layer and improve the ablation-resistant ability of the composites. When the mass fraction of HGB is 5%, the oxyacetylene ablation rate and mass ablation rate of the composites are the lowest and their value are 0.091 mm/s and 0.0669 g/s, comparing with the composites unfilled with HGB, they decrease by 35.9% and 20.1%. The density of the composite decreases with the increase of HGB content. After comprehensive analysis of specific heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity, when the mass fraction of HGB is 5%, the comprehensive heat-insulating properties of the composites are best.

Keywords: hollow glass bead; phenolic resin / high silica fabric; composite; ablative property

酚醛树脂(PF)/高硅氧布复合材料由于其优异的力学性能、耐烧蚀性能以及低成本因素,在固体火箭发动机喷管中得到广泛应用^[1]。但是,作为火箭发动机耐烧蚀材料,PF基复合材料密度相对较高,不利于其在航天领域的应用。因为减重对航天材料具有重要意义,特别是对于大型构件,减重的效益可能更加显著^[2-3]。传统的PF基隔热材料如PF/高硅氧布、PF/玻璃纤维等热导率较高[0.5 W/(m·K)左右],要达到一定隔热要求,必须增加隔热层厚度。但材料密度也较高(1.6~1.8 g/cm³),隔热层较重,不能满足固体火箭发动机背壁隔热层对材料密度低、耐烧蚀性能优异、热导率低、隔热效率高等诸多要求^[4-5]。

中空玻璃微珠(HGB)是近年来发展起来的一种用途广泛、性能优良的新型材料,其化学成分主要

是二氧化硅和氧化铝,内部充斥着CO₂等气体^[6]。粒径可根据需要在1~500 μm之间任意选择,壁厚为1~2 μm,堆积密度0.1~0.25 g/cm³,HGB可直接填充于绝大部分类型的热固性、热塑性树脂中,可减少制品质量降低成本,消除制品内应力确保尺寸稳定性,提高抗压、抗冲击、耐火度、隔音隔热性、绝缘性等作用^[7-12]。笔者采用高强HGB对PF进行改性,制备PF/高硅氧布/HGB复合材料,并采用氧-乙炔烧蚀法,结合扫描电子显微镜(SEM)和金相电子显微镜等手段,重点研究了HGB含量对PF/高硅氧布/HGB复合材料烧蚀性能、密度和

联系人:张麟,硕士,工程师,主要从事固体火箭发动机喷管、扩张段等产品的成型工艺研究,以及树脂基耐烧蚀材料、防隔热材料的应用研究

收稿日期:2013-07-21

隔热性能的影响。

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;

钡 PF: 北京玻璃钢院复合材料有限公司;

HGB: H60, 密度 $0.570 \sim 0.63 \text{ g/cm}^3$, 压缩强度为 55 MPa, 粒径 $\leq 85 \text{ }\mu\text{m}$, 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 $80 \sim 110^\circ\text{C}$, 沈阳红旗机械厂;

液压机: Y/TD71-100A 型, 天津锻压机床厂;

氧-乙炔烧蚀试验机: 0A-30B 型, 西安航天复合材料研究所;

导热仪: TC-3000 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

金相电子显微镜: Axioskop 40 型, 德国卡尔·蔡司公司;

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, 然后用高速搅拌机分散均匀。将配好的 PF/HGB 胶液倒入胶槽中, 采用浸胶机浸渍高硅氧布, 制备 PF/高硅氧布/HGB 预浸料。将预浸料铺层后放入液压机上固化成型, 制得 PF/高硅氧布/HGB 复合材料层压板。

1.4 性能测试与表征

烧蚀性能按 GJB 323A-1996 测试, 试样尺寸为 $\varnothing 29.7 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 烧蚀时间 20 s;

密度按 GB/T 1463-1988 测试, 试样尺寸为 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$;

热导率、比热容、热扩散系数按 Q/G 261-2012 测试, 采用激光脉冲法, 试样尺寸为 $\varnothing 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$;

通过 SEM 和金相电子显微镜观察复合材料的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 烧蚀性能

采用氧-乙炔烧蚀试验机, 以氧-乙炔焰流为热源, 垂直冲烧试样中心, 对不同 HGB 含量的 PF/

高硅氧布/HGB 复合材料进行烧蚀试验, 测量试验前后复合材料的厚度和质量变化情况, 从而计算出复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率, 如表 1 所示。图 1 为相应的关系曲线。

表 1 PF/高硅氧布/HGB 复合材料的烧蚀性能

HGB 质量分数 / %	线烧蚀率 / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	质量烧蚀率 / ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)
0	0.142	0.0776
3	0.130	0.0748
5	0.091	0.0669
10	0.104	0.0714

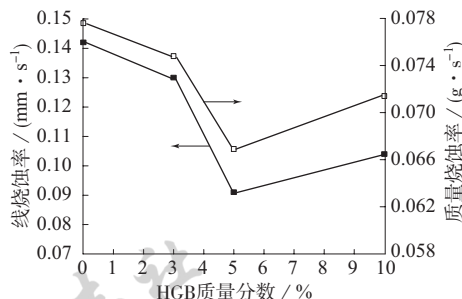
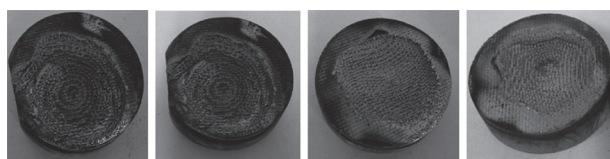


图 1 HGB 含量与复合材料烧蚀性能的关系曲线

从表 1 和图 1 可知, PF/高硅氧布/HGB 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率均比未添加 HGB 的复合材料有所降低。随着 HGB 含量的增加, 线烧蚀率与质量烧蚀率先逐渐降低, 当 HGB 质量分数为 5% 时, PF/高硅氧/HGB 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率最低, 分别为 0.091 mm/s 和 0.0669 g/s ; 其后, 随着 HGB 含量的继续增加, 线烧蚀率与质量烧蚀率均出现增加趋势。这表明, 加入适量的 HGB 有助于提高 PF/高硅氧/HGB 复合材料的耐烧蚀能力。这主要是因为 HGB 为球形薄壁空腔结构, 其空腔内的气体可以起到良好的隔热效果, 由于 HGB 粒径大小不等 (从 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 到 $85 \text{ }\mu\text{m}$), 复合材料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, 从而使材料变得致密, 微孔尺寸减小, 有利于复合材料整体耐烧蚀能力的提高。

图 2 为不同 HGB 含量的 PF/高硅氧布/HGB 复合材料烧蚀试样照片。从图 2 可以看出, 未添加 HGB 和添加质量分数为 3% 的 HGB 的 PF/高硅氧布/HGB 复合材料经 20 s 烧蚀后, 其炭化凹痕较明显, 炭化层表面粗糙, 并从试样中心向外呈圆环状凹陷。与未添加 HGB 时相比, HGB 质量分数为 5% 和 10% 的 PF/高硅氧布/HGB 复合材料烧蚀后, 炭化层相对较平滑, 凹坑较浅, 未出现明显的剥离痕迹。由此可见, 适量的 HGB 可提高炭化层的强度, 从而提高复合材料的耐烧蚀能力。

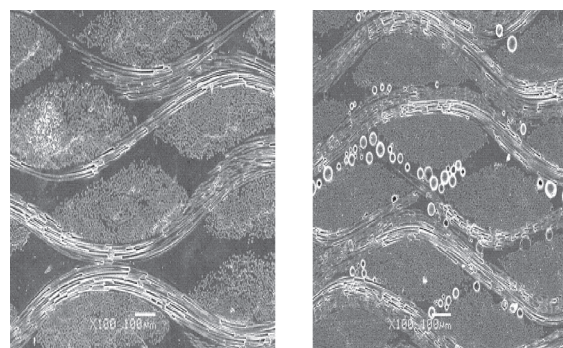


(a) (b) (c) (d)

HGB 质量分数: a—0%; b—3%; c—5%; d—10%

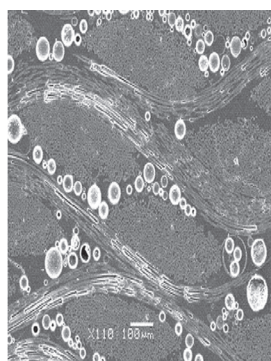
图2 不同 HGB 含量的复合材料烧蚀试样照片

图3为不同 HGB 含量的 PF/高硅氧布/HGB 复合材料剖面的 SEM 照片。图4为复合材料的金相电子显微镜照片。



(a)

(b)

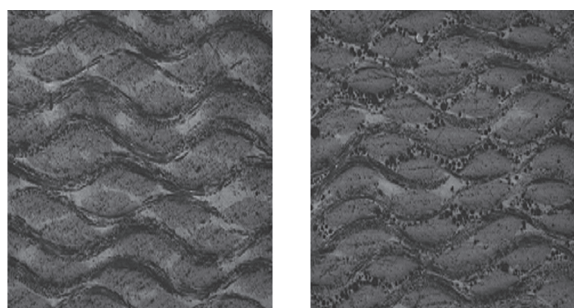


(c)

(d)

HGB 质量分数: a—0% ($\times 100$); b—5% ($\times 100$); c—10% ($\times 100$); d—10% (局部放大 500 倍)

图3 PF/高硅氧布/HGB 复合材料剖面的 SEM 照片



(a)

(b)

HGB 质量分数: a—0%; b—10%

图4 PF/高硅氧布/HGB 复合材料金相电子显微镜照片 ($\times 50$)

图3和图4中横向浅灰色纵横交错的细条带状物质为横向与纵向的高硅氧纤维束,中间黑色区

为 PF 胶液。图3中纤维夹缝处白色透明小球为 HGB;图4中纤维夹缝处黑色小孔洞为 HGB。从图3和图4可以看出, HGB 粒径大小不等,其平均粒径为 $40\text{ }\mu\text{m}$,远大于高硅氧纤维的直径 ($6\text{ }\mu\text{m}$),主要分散在纤维束与纤维束之间的树脂胶液中。一定数量的 HGB 均匀分散在胶液中,可提高 PF/高硅氧布/HGB 复合材料中的耐烧蚀能力。

2.2 密度

图5为 HGB 含量对 PF/高硅氧布/HGB 复合材料密度的影响。从图5可以看出,随 HGB 含量的增加,复合材料的密度逐渐降低。当 HGB 质量分数为 10% 时,高硅氧布浸胶较困难,再继续增加 HGB 含量,将无法满浸胶工艺要求。因此 HGB 质量分数不宜超过 10%。

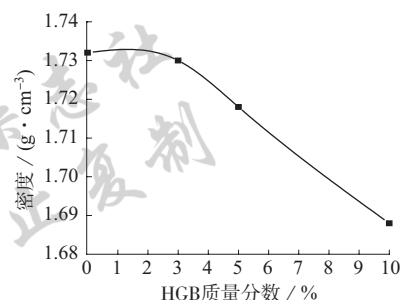


图5 HGB 含量对 PF/高硅氧布/HGB 复合材料密度的影响

2.3 隔热性能

工程上通常采用比热容、热扩散系数、导热系数这 3 个绝热材料的典型热常数来表征复合材料绝热性能的优劣。表2为 HGB 含量对 PF/高硅氧布/HGB 复合材料层间方向的比热容、热扩散系数、导热系数的影响。

从表2中选取 23,100 和 200℃ 的相关数据作图,得到如图6、图7和图8所示的结果。从图6可知,在相同 HGB 含量下,PF/高硅氧布/HGB 复合材料的比热容随着温度升高而逐渐增加;在同一温度条件下,除 200℃ 外,比热容随 HGB 含量的增加先升高后降低。未添加 HGB 的复合材料在 23,100 和 200℃ 时的比热容分别为 1.062,1.221 和 1.376 J/(g·K);当 HGB 质量分数为 5% 时,23,100 和 200℃ 时的比热容分别为 1.137,1.265 和 1.417 J/(g·K)。这说明适量的 HGB 可提高 PF/高硅氧布/HGB 复合材料的比热容。比热容与材料的隔热性能密切相关,比热容大有利于材料的隔热。

从图7可以看出,在相同 HGB 含量下,PF/高硅氧布/HGB 复合材料的热扩散系数随着温度升高而逐渐下降;在同一温度条件下,热扩散系数随

表2 HGB含量对PF/高硅氧布/HGB复合材料热性能的影响

项 目	温度/℃	HGB质量分数/%			
		0	3	5	10
比热容/ [J·(g·K) ⁻¹]	23	1.062	1.112	1.137	1.028
	100	1.221	1.228	1.265	1.221
	150	1.310		1.357	1.340
	200	1.376	1.361	1.417	1.426
	300	1.487		1.465	1.553
热扩散系数/ (mm ² ·s ⁻¹)	23	0.281	0.275	0.231	0.276
	100	0.262	0.262	0.222	0.256
	150	0.258		0.220	0.249
	200	0.258	0.252	0.221	0.243
	300	0.256		0.223	0.175
导热系数/ [W·(m·K) ⁻¹]	23	0.494	0.482	0.406	0.458
	100	0.531	0.505	0.436	0.504
	150	0.561		0.462	0.539
	200	0.589	0.540	0.484	0.559
	300	0.632		0.505	0.439

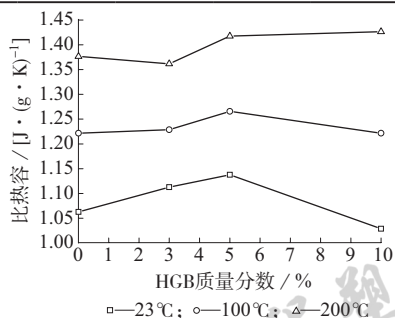


图6 不同温度下HGB含量对比热容的影响

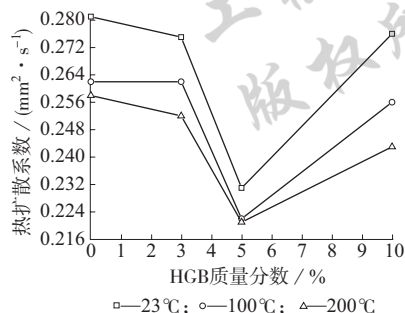


图7 不同温度下HGB含量对热扩散系数的影响

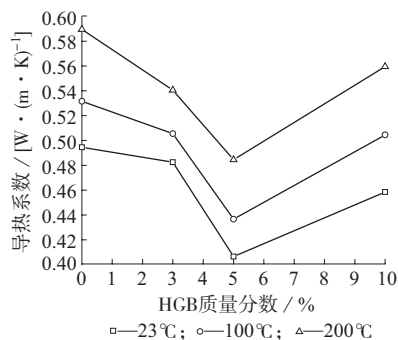


图8 不同温度下HGB含量对导热系数的影响

HGB含量的增加先降低后升高,但仍低于未添加HGB的复合材料。当HGB质量分数为5%、温度为200℃时,热扩散系数最低,为0.221 mm²/s。

从图8可以看出,在相同HGB含量下,PF/高

硅氧布/HGB复合材料的导热系数随着温度升高而逐渐升高;在同一温度条件下,导热系数随HGB含量的增加先降低后升高。当HGB质量分数为5%、温度为23℃时,导热系数最低,为0.406 W/(m·K)。导热系数与材料的组成结构、密度、含水率、温度等因素有关,由于HGB在降低复合材料密度的同时,含水率也有所降低,故引起复合材料的导热系数下降。当HGB添加量较多时,容易造成分散不均,产生团聚现象,在压力加载过程中,部分微珠破裂导致隔热效果反而变差。综合比热容、热扩散系数和导热系数的分析,当加入质量分数为5%的HGB时复合材料的综合隔热性能最好。

4 结论

(1) 以PF为基体,以高硅氧纤维织物为增强体,通过添加HGB,制备出了耐烧蚀、隔热性能优异的PF/高硅氧布/HGB复合材料。

(2) PF/高硅氧布/HGB复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率随HGB含量的增加先降低后升高,当HGB质量分数为5%时,复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率最低,耐烧蚀性能最好。

(3) 通过对PF/高硅氧布/HGB复合材料的SEM和金相电子显微镜分析,表明HGB均匀分散在纤维束与纤维束之间的树脂胶液中。通过对烧蚀试样照片对比分析,表明HGB质量分数为5%和10%时,其可提高炭化层的强度,使复合材料具有较好的耐烧蚀性能。

(4) PF/高硅氧布/HGB复合材料的密度随HGB含量的增加而降低,但HGB质量分数不宜超过10%。

(5) 综合复合材料比热容、热扩散系数、导热系数分析,当HGB质量分数为5%时,复合材料的综合隔热性能最好。

参考文献

- [1] 丘哲明,陈明义,杨传荣,等. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京:宇航出版社,1995:1-10.
Qiu Zheming, Chen Mingyi, Yang Chuanrong, et al. Materials and technology of solid rocket engines[M]. Beijing:China Astronautic Publishing House, 1995:1-10.
- [2] 惠雪梅,张炜,王晓洁. 纤维型纳米隔热材料的研制[J]. 宇航材料工艺,2005(3):24-27.
Hui Xuemei, Zhang Wei, Wang Xiaojie. Preparation of fiber-type nano-heat-insulating materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2005(3):24-27.
- [3] Hirohata T, Misaki T, Yoshii M. Bromine, chlorine and boron

- modified phenolic resins with excellent flame retardance and thermal stability[J]. Journal of Material Science, 1987, 36(401):184-188.
- [4] 张宗强, 匡松连, 尚龙, 等. 树脂基复合材料长时间烧蚀防热的应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2007(6):29-31.
- Zhang Zongqiang, Kuang Songlian, Shang Long, et al. Resin composites on long time ablation and thermal protection[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007(6):29-31.
- [5] 杨学军, 丘哲明, 胡良全, 等. 纳米炭黑对酚醛树脂烧蚀防热性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2004(2):141-144.
- Yang Xuejun, Qiu Zheming, Hu Liangquan, et al. Effects of nanometer carbon powder on the ablative and heat-protection properties of phenolic resin[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004(2):141-144.
- [6] 娄鸿飞, 王建江, 胡文斌, 等. 几种空心微珠的研究现状与发展[J]. 材料导报, 2010(S2):453-456.
- Lou Hongfei, Wang Jianjiang, Hu Wenbin, et al. Present research situation and development of hollow microspheres[J]. Materials Review, 2010(S2):453-456.
- [7] 王健, 郭永奎, 高玉坤, 等. 空心玻璃微珠 / 环氧树脂复合材料的性能与应用[J]. 塑料制造, 2011(9):52-54.
- Wang Jian, Guo Yongkui, Gao Yukun, et al. The properties and applications of bubbles/epoxy composites[J]. Plastics Manufacture, 2011(9):52-54.
- [8] Smiley L H. Hollow microspheres: More than just fillers[J]. Mater Eng, 1986, 103(2):27-30.
- [9] Kim H S, Plubrai P. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic foam under compression[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(9):1 009-1 015.
- [10] Park S J, Jin Fanlong, Lee C J. 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):2 087-2 091.
- [12] 胡传群, 曾黎明, 周建刚. 改性空心玻璃微珠 / 环氧树脂复合材料力学性能研究[J]. 热固性树脂, 2008(6):21-23.
- Hu Chuanqun, Zeng Liming, Zhou Jiangang. Study on mechanical properties of modified hollow glass bead / epoxy resin composites[J]. Thermosetting Resin, 2008(6):21-23.

天津石化合成树脂新品生产再创佳绩

今年以来, 天津石化烯烃部坚持新产品增效策略。截至7月底, 烯烃部累计生产合成树脂新产品 35 419 t, 完成年计划的 104.17%, 提前 5 个月完成全年生产计划, 在中石化系统 18 家企业中进度排名第一。

在新品开发过程中, 烯烃部始终坚持“生产一代—研发一代—储备一代”的战略路线, 瞄准被国外垄断的高附加值产品进行研发工作。该部积极与公司和华北销售沟通, 充分发挥自身“小、快、灵”的特点, 及时根据市场的变化随时来切换适路畅销的产品, 随时适应市场需求, 把产量小的劣势转变为优势。由于新产品生产没有经验可循, 为做好新产品的生产工作, 车间开展了有针对性的培训工作。同时, 他们还把生产中遇到的问题进行汇总、分析, 不断积累生产新品的经验。技术开发部门同车间一道解决生产中遇到的问题, 持续提升产品质量。

同时, 烯烃部还做好产品的服务工作, 通过做好产品推广和质量跟踪, 赢得了国内众多知名企业的青睐, 烯烃部多种产品成功打入康师傅、惠达、金发、喜之郎、海尔、肯德基、麦当劳、星巴克、格力等知名企业, 部分企业已成为烯烃部的直销客户。

前 7 个月, 烯烃部共完成计划内产量 34 317 t, 完成计划外超低密度聚乙烯 TJVL1210, TJLL1612, 聚丙烯 PPT5015 等新牌号产量 1 100 余 t。目前, 聚烯烃新产品产量占树脂产品总量的 30.45%, 同比提高 7.45%。与通用料相比, 平均每吨增效 298.7 元, 累计增效 1 058 万元。在新产品、专用料完成进度两项指标均实现连续两个季度位列第一, 并获得总部季度新产品产业化嘉奖。(慧聪网)

三大合成材料产量稳增

国家统计局最新数据显示, 1~7 月, 合成橡胶、初级形态塑料和化学纤维三大合成材料产量与去年同期相比均有所增长, 其中合成橡胶产量为 225.45 万 t, 同比增长 3.71%; 初级形态塑料产量为 3 311.54 万 t, 同比增长 7.97%; 化学纤维产量为 2 335.28 万 t, 同比增长 8.46%。

易贸研究中心认为, 化学纤维和初级形态的塑料产量增长加快, 主要是由于下游相关产品需求比较稳定, 尤其是出口方面。根据海关总署统计数据, 1~7 月我国累计出口塑料制品 504.92 万 t, 同比增长 5.3%; 纺织服装累计出口 941.43 亿美元, 同比增长 13.5%。(慧聪网)

江西重点推广“新型复合塑料建筑模板”

近日, 江西省住房和城乡建设厅新技术推广站专门下发通知, 向全省重点推广中阳建设集团有限公司研发生产的“新型复合塑料建筑模板”新科技产品。此产品同时被住房和城乡建设部列入《2012 年全国建设行业科技推广项目》。

据悉, 新型复合塑料建筑模板具有防水、防潮、防晒、环保节能、可循环利用、防火性能优异、安装简单、可塑性强等特点, 解决了木质产品对潮湿、多水环境吸水受潮后太阳暴晒容易腐烂、膨胀变形的问题, 比传统的竹木模板具有更强的环境适应性。该模板产品加工性能好、施工便捷、质量稳定, 经过该公司广泛的施工应用实践, 已取得成功并批量生产, 同时正在进行国家行业标准的编制工作。该产品的推广应用, 将推动建筑行业“以塑代钢、以塑代木”, 节约资源。为此, 江西省住房和城乡建设厅要求各部门、各单位认真做好新型复合塑料建筑模板在建筑工程中的推广应用工作。

(江西新闻)