

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.002

不同种类碳纤维增强酚醛树脂烧蚀复合材料的性能对比

姜河¹,王树伦¹,齐风杰²,李锦文²,张清辉²,张俊华²,高守臻²

(1. 总装南京军事代表局驻济南地区军事代表室, 济南 250031; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 对比了聚丙烯腈(PAN)基碳纤维(PCF)和粘胶基碳纤维(RCF)的密度、平均比热容、拉伸性能,分析了PCF和RCF的表面形貌,研究了PCF增强S-157酚醛树脂(S-157 PF)复合材料(S-157 PF/PCF)和RCF增强S-157 PF复合材料(S-157 PF/RCF)的烧蚀性能和弯曲性能,并对复合材料弯曲断口的微观形貌进行分析。结果表明,与PCF相比,RCF的密度略小,平均比热容略大,纤维表面粗糙,拉伸性能远低于前者;S-157 PF/RCF的烧蚀性能优于S-157 PF/PCF,但弯曲性能较差。

关键词: 酚醛树脂; 聚丙烯腈基碳纤维; 粘胶基碳纤维; 烧蚀性能; 弯曲性能

中图分类号: TQ327.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0008-04

Comparison on Phenolic Resin Ablative Composites Reinforced by Different Kinds of Carbon Fibers

Jiang He¹, Wang Shulun¹, Qi Fengjie², Li Jinwen², Zhang Qinghui², Zhang Junhua², Gao Shouzhen²

(1. Jinan Military Representative Office, Nanjing General Equipment Department of the PLA, Jinan 250031, China;

2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Density, average specific thermal capacity, tensile properties of polyacrylonitrile (PAN) based carbon fiber (PCF) and rayon based carbon fiber (RCF) were compared, moreover surface appearances of carbon fibers were analyzed, in the meantime both ablative properties and flexural properties of PCF reinforced S-157 phenolic resin composite (S-157 PF/PCF) and RCF reinforced S-157 phenolic resin composite (S-157 PF/RCF) were studied, finally micro-appearances on fractures of composites were observed. Results showed that in comparison with PCF, density of RCF was smaller, average specific thermal capacity of RCF was bigger, surface of RCF was rougher, tensile properties of RCF were much worse than those of the former. Ablative properties of S-157 PF/RCF were better than those of S-157 PF/PCF, but flexural properties of the former were worse than those of the latter.

Keywords: phenolic resin (PF); PAN based carbon fiber; rayon based carbon fiber; ablative properties; flexural properties

S-157 酚醛树脂(S-157 PF)是一种高性能抗烧蚀 PF,具有成炭率高、炭化层均匀致密及烧蚀率低的优点^[1-3]。以 S-157 PF 为基体制备的纤维增强复合材料成型工艺简单、成本低、烧蚀性能良好,被广泛应用于火箭和导弹发动机喷管材料等。常用和研究较多的纤维增强体包括碳纤维、高硅氧纤维、S-2 高强玻璃纤维、连续玄武岩纤维等,其中以碳纤维烧蚀效果最为理想。目前用于烧蚀复合材料的碳纤维主要是粘胶基碳纤维(RCF),也有部分聚丙烯腈基碳纤维(PCF)。国内多家单位对 RCF, PCF 增强 PF 复合材料开展了不同程度的研究工作,但是相关文献报道较少,PCF 和 RCF 增强 PF 复合材料的对比研究方面更是未见文献报道。笔者对 PCF 增强 S-157 PF 复合材料(S-157 PF/PCF)和 RCF 增强 S-157 PF 复合材料(S-157 PF/RCF)的烧蚀性能和弯曲性能进行对比,为烧蚀材料的筛选提供

依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCF: 日本东丽公司;

RCF: 青岛远辉复合材料有限公司;

S-157 PF: 棕黄色粘稠酒精溶液,自制;

组分 1、组分 2: 自制。

1.2 主要仪器、设备

电热鼓风干燥箱: 101A-3 型,黄骅市卸甲综合电器厂;

塑料制品液压机: YTD71-45A 型,天津市锻压机床厂;

电子拉力试验机: SINTECH2/DL 型,美国

联系人: 齐风杰,主要从事热防护复合材料、气动热防护涂料研究

收稿日期: 2012-08-12

MTS 公司;

氧-乙炔烧蚀试验机:YS-iv 型,中国航天科技集团 44 所;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200 型,荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将 PCF 和 RCF 的粗纱切割成长度为 30~50 mm 的短切纱。将 S-157 PF、组分 1、组分 2 按配比配制成树脂浸渍液。将树脂浸渍液与短切纱按一定质量比(纯树脂:短切纱=1:1)均匀混合,晾置于通风干燥处 1 d 以上,制得预浸料,包装备用。

将预浸料预烘,采用模压成型工艺制备试样,固化温度为 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$,固化时间为 1.5 min/mm,成型压力为 45 MPa。

1.4 性能测试

PCF 和 RCF 的密度按 GB/T 1463-2005 测试。

PCF 和 RCF 的平均比热容按 GJB 330A-2000 测试。

PCF 和 RCF 的复丝拉伸性能按 GB 3362-1982 测试。

利用扫描电子显微镜(SEM)对 RCF, PCF 及复合材料弯曲试样的断口形貌进行观察、拍照。

复合材料的烧蚀性能、弯曲性能分别按 GJB 323A-1996 和 GB/T 1449-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 PCF 和 RCF 的性能

纤维的密度越小、平均比热容越大、力学性能越好,理论上越适合作为烧蚀复合材料增强体。纤维越松散、表面越粗糙,纤维与树脂的浸润性越好,理论上对应的复合材料的烧蚀性能越好。

PCF 和 RCF 的密度及平均比热容(323 K)对比见表 1。由表 1 可以看出,与 PCF 相比,RCF 的密度略低,而平均比热容略大。

表 1 PCF 与 RCF 的密度及平均比热容(323 K)对比

纤维	平均比热容/ $\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
PCF	1.05	1.80
RCF	1.21	1.65

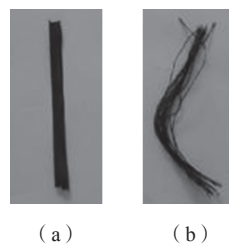
PCF 和 RCF 的拉伸性能对比见表 2。从表 2 可以看出,除 PCF 的断裂伸长率略低于 RCF 外,拉伸强度和拉伸弹性模量均远大于 RCF,尤其是拉伸强度,前者约为后者的 15 倍。

PCF 和 RCF 的宏观和微观表面形貌对比分别

见图 1、图 2。从图 1 可以看出,与 PCF 相比,RCF 较为松散,说明 RCF 与树脂的浸润性更好;从图 2 可以看出,与 PCF 相比,RCF 的单丝直径较小,表面粗糙,有利于树脂的浸润。

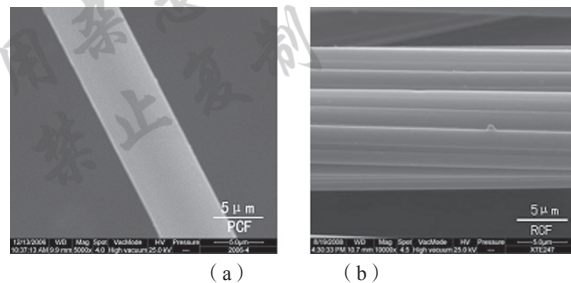
表 2 PCF 与 RCF 的拉伸性能对比

纤维	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
PCF	3 621	203	1.76
RCF	237	35	2.03



a—PCF; b—RCF

图 1 PCF 和 RCF 的宏观表面形貌对比



a—PCF; b—RCF

图 2 PCF 和 RCF 的微观表面形貌对比

2.2 S-157 PF/PCF 与 S-157 PF/RCF 的性能

(1) 烧蚀性能

对于烧蚀材料而言,线烧蚀率和质量烧蚀率越小,烧蚀性能越好;线烧蚀率和质量烧蚀率的离散系数越小,烧蚀性能越稳定。表 3 为 S-157 PF/PCF 与 S-157 PF/RCF 的氧-乙炔烧蚀试验结果对比。

表 3 S-157 PF/PCF 与 S-157 PF/RCF 的氧-乙炔烧蚀试验对比

复合材料	线烧蚀			质量烧蚀		
	线烧蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	标准差/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	离散系数/%	质量烧蚀率/ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	标准差/ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	离散系数/%
S-157 PF/PCF	0.032 2	0.012	37	0.088 5	0.007 4	8.4
S-157 PF/RCF	0.021 0	0.006	29	0.081 7	0.005 6	6.9

从表 3 可以看出, S-157 PF/RCF 的氧-乙炔线烧蚀率和质量烧蚀率均小于 S-157 PF/PCF, 其中氧-乙炔线烧蚀率前者是后者的 65%, 氧-乙炔质量烧蚀率前者是后者的 92%, 而且 S-157 PF/RCF 的氧-乙炔线烧蚀率和质量烧蚀率的离散系数也要小于 S-157 PF/PCF, 说明前者的烧蚀性能

比后者更好、更稳定。

(2) 弯曲性能

烧蚀材料的弯曲性能越好越稳定,抗气流冲刷效果越理想。表4为S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF的弯曲性能对比。从表4可以看出,S-157 PF/PCF的弯曲性能要远好于S-157 PF/RCF,其中S-157 PF/PCF的弯曲强度比S-157 PF/RCF提高了308%,弯曲弹性模量提高了267%,而且S-157 PF/PCF的弯曲强度和弯曲弹性模量的离散系数均小于S-157 PF/RCF,说明S-157 PF/PCF的抗气流冲刷效果更理想。

表4 S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF的弯曲性能对比

复合材料	弯曲强度			弯曲弹性模量		
	弯曲强度 /MPa	标准差 /MPa	离散系数 /%	弯曲弹性模量 /GPa	标准差 /MPa	离散系数 /%
S-157 PF /PCF	420	47	11	42.6	2.3	5.4
S-157 PF /RCF	103	26	25	11.6	0.9	7.8

(3) 烧蚀形貌

烧蚀形貌的优劣一定程度上反映了烧蚀材料烧蚀性能的优劣,烧蚀沟槽越浅,烧蚀面越均匀,烧蚀材料的烧蚀性能越好越稳定。图3为S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF的烧蚀形貌对比。从图3可以看出,与S-157 PF/PCF相比,S-157 PF/RCF的烧蚀沟槽浅,烧蚀面均匀,进一步验证了S-157 PF/RCF的烧蚀性能更好、更稳定。

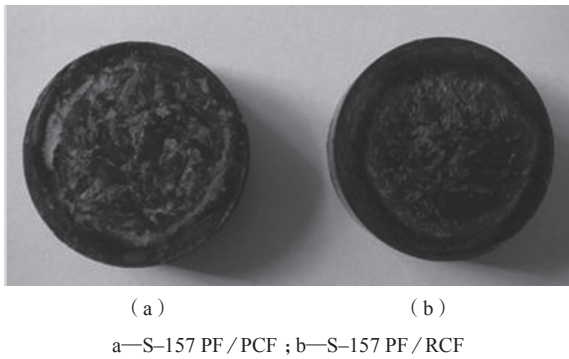


图3 S-157 PF/PCF和S-157 PF/RCF两种复合材料烧蚀形貌对比

(4) 弯曲断口微观形貌

图4为S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF弯曲试样断口的低倍SEM照片。从图4可以看出,S-157 PF/PCF的断口较为平整,而S-157 PF/RCF的断口有较多的沟槽和突起。对图4的局部区域进一步放大得到图5。从图5可以看出,S-157 PF/PCF断口上不规则分布着纤维拔出后留下的孔洞以及露头的纤维,拔出的零星几根纤维交错分布

在断口上,显得较为凌乱,弯曲断裂主要表现为短纤维与基体分离;S-157 PF/RCF断口较为密实,无孔洞和露头纤维,断口上不规则分布着不规则断裂的纤维和剥落的基体碎片,弯曲断裂主要表现为纤维不规则断裂。S-157 PF/PCF和S-157 PF/RCF弯曲断裂表现形式的不同与两者增强纤维力学性能不同密切相关,前者增强纤维力学性能优异,弯曲断裂时界面层首先开裂,导致纤维与基体分离,而后者增强纤维力学性能较差,弯曲断裂时增强纤维首先断裂,基体的粘结作用导致纤维呈不规则断裂。

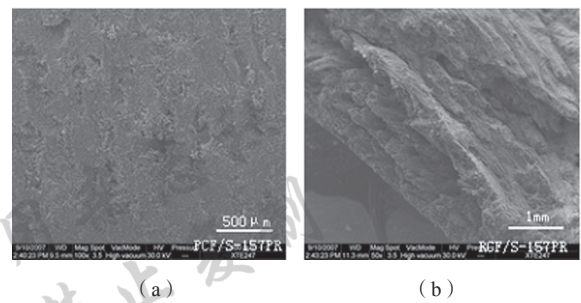


图4 S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF弯曲断口的低倍SEM照片

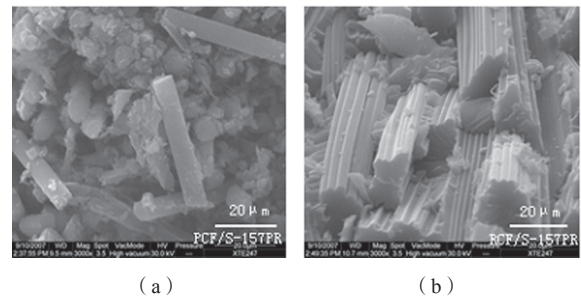


图5 S-157 PF/PCF与S-157 PF/RCF弯曲断口的高倍SEM照片

3 结论

(1)与PCF相比,RCF的密度略小,平均比热容略大,拉伸性能远低于PCF;RCF比PCF松散,表面粗糙,且单丝直径小,有利于树脂的浸润。

(2)S-157 PF/RCF的烧蚀性能优于S-157 PF/PCF,其中氧-乙炔线烧蚀率前者是后者的65%,氧-乙炔质量烧蚀率前者是后者的92%;S-157 PF/PCF的弯曲性能要远好于S-157 PF/RCF,其中弯曲强度前者比后者提高了308%,弯曲弹性模量前者比后者提高了267%。

(3)与S-157 PF/PCF相比,S-157 PF/RCF的烧蚀沟槽浅,烧蚀面均匀,进一步验证了S-157 PF/RCF的烧蚀性能更好、更稳定。

(4) S-157 PF/PCF 弯曲断裂主要表现形式为短纤维与基体分离, S-157 PF/RCF 弯曲断裂主要表现形式为纤维不规则断裂, 两者弯曲断裂表现形式的不同是由增强纤维力学性能的不同引起的。

(5) 综合考虑 S-157 PF/RCF 和 S-157 PF/PCF 烧蚀性能、弯曲性能等因素, 前者适用于工作压力低、冲刷环境较为缓和的航天大口径战略战术弹箭武器热防护部件, 后者适合应用于工作压力高、热

流大、冲刷环境较为苛刻的兵器、航空中小口径战术弹箭武器的热防护部件。

参考文献

- [1] 魏化震, 高永忠, 李乃春, 等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(5): 4-7.
- [2] 魏化震, 王成国, 王海庆. 新型抗烧蚀酚醛树脂的研究[J]. 材料工程, 2002(7): 36-39.
- [3] 魏化震, 王成国, 王海庆. 高交联密度酚醛树脂的合成[J]. 塑料工业, 2003, 31(2): 16-18.

欢迎订阅 2013 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2011 年底共 39 卷 266 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2011 年底共 20 卷 83 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
2013	12	15	180	180(单册)
合计	248		1230(优惠)	1330(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
2013	6	15	90	90(单册)
合计	95		630(优惠)	680(优惠)