

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.006

三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料性能研究

王志才,潘晓行,缪长礼,郭梅梅,张宗强,匡松连

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

摘要:制备了三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料。研究发现,随着密度增加,泡沫孔的刚性提高,纤维增强效应增加,材料的压缩强度近似呈现指数增长;随着三维间隔连体织物高度的增加,复合材料的压缩强度呈现下降趋势。酚醛树脂经聚酰胺树脂增韧后,韧性提高,泡沫伴随纤维错动、屈曲的可能性增加,复合材料的压缩强度有所降低。泡沫与纱线之间的协同增强效应使得材料在灼烧后保持良好的几何形状,复合材料的耐灼烧性能及隔热性能良好,经过最高热面温度1200℃的石英灯静热测试后,1200 s时背面温度为151.1℃。

关键词:三维间隔连体织物;酚醛泡沫;压缩强度;耐灼烧性能;隔热性能

中图分类号:TQ328.9

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2012)11-0023-04

Properties of 3-Dimension Spacer Fabric Phenolic Foamed Composites

Wang Zhicai, Pan Xiaoxing, Miao Changli, Guo Meimei, Zhang Zongqiang, Kuang Songlian

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials,

Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract : Three-dimension spacer fabric phenolic foamed composite was prepared. Firstly, with the increase of density, the rigid of foam hole improved, the effect of fiber enhancing reinforced, and the compressive strength of the composites increased. Meanwhile, compressive strength of the composite decreased with increase of the pile height. After phenolic foam being toughened by polyamide resin, the possibility of dislocation and bending of foam ajointed fiber increased, compressive strength of material decreased with the toughness improved. Because of the synergistic reinforcing effects between the foam and the yarn, the geometry of the composites maintained its shape perfectly after incandescend. After static thermal testing by quartz lamp heater (the highest surface temperature was 1200℃, and the total heating time was 1200 s), back temperature of the composites was 151.1℃, which showed that 3-dimension spacer fabric phenolic foamed composite had excellent property of burning and thermal insulation.

Keywords : 3-dimension spacer fabric ; phenolic foam ; compressive strength ; burning property ; thermal insulation property

随着航天飞行器的发展,为了提高其有效载荷比,适应深空探测器超长时间及超长距离飞行的需求,需要高性能轻质防热复合材料以满足其发展要求,而目前所采用的酚醛树脂基防热材料,由于密度较大,已难以满足现有及未来发展要求,需进一步探讨降低现有材料密度的可行性。降低树脂基体密度是降低复合材料密度的有效途径,通过酚醛树脂发泡制备酚醛泡沫又是降低酚醛树脂基体密度的有效方法,因此,研制纤维增强酚醛泡沫复合材料以适应现在及未来发展要求,可有助于导弹武器增强突防能力,有助于使飞行器在严酷的深空复杂环境下携带更多有效载荷以飞得更远^[1]。酚醛泡沫是一种性能优异的材料,在常用的防热泡沫材料中,酚醛泡沫塑料具有其他泡沫塑料无法比拟的优势^[2]。三维间隔连体织物是一种新型织物,具有整体性、可设计性和中空特性,且其复合材料可以一次成型,能大大降

低成本^[3-5]。制备三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料有助于提高酚醛泡沫的性能,扩大其应用范围,有助于满足航空航天等领域新的发展要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

酚醛树脂: B30S,高碑店铜山化工厂;

发泡剂: HH-3,蚌埠鑫奥橡塑科技有限公司;

聚山梨酸酯 80 (Tw-80): 北京市海淀区友精细化工厂;

低分子量聚酰胺树脂: 天津燕海化学有限公司;

三维间隔连体织物: 常州伯龙复合材料有限公司。

联系人: 王志才

收稿日期: 2012-08-19

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱: DGF30006 型, 重庆银河试验仪器有限公司;

电子万能试验机: WD4050 型, 长春科新试验仪器有限公司;

箱式电阻炉(马弗炉): SX2-2.5-12 型, 北京电炉厂。

1.3 制备工艺

将织物进行预定型, 然后参照发泡模具型腔尺寸修剪织物, 修剪后的织物四边应与发泡模具型腔内部的 4 个侧面分别留有 4~6 mm 的间隙, 以有利于将树脂倒入模具后, 树脂能顺利地流入织物的空隙中。将发泡模具及配制的可发性酚醛树脂混合液移入烘箱中, 将烘箱温度升至 60℃ 后保温 30 min, 然后将织物放入模具型腔内, 倒入酚醛树脂混合液, 合上模具, 在烘箱中按所制定的加热发泡工艺使树脂发泡固化, 并进行后处理^[6]。

1.4 性能测试

酚醛泡沫复合材料的表观密度按 GB/T 6343-1995 测试。

压缩强度按 GB/T 1453-2005 测试, 试样形状为长方体, 尺寸为 60 mm×60 mm× h , h 为酚醛泡沫复合材料试样的高度。

耐灼烧性能测试: 将尺寸为 100 mm×60 mm× h 的试样放在箱式电阻炉(马弗炉)中进行灼烧实验, 在 500℃ 下分别灼烧 5, 10, 20 min, 再在 800℃ 下分别灼烧 5, 10, 20 min, 观察材料表观质量, 比较灼烧前后的质量变化, 计算复合材料的质量损失率。

酚醛泡沫复合材料石英灯测试: 在尺寸为 100 mm×100 mm× h 的试样的表面粘接尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm 的铝板; 再把热电偶粘接在铝板上, 最后将准备好的试样放在石英灯装置上进行静热实验。测试材料背面温度, 观察材料表观质量, 比较实验前后的质量变化, 计算复合材料的质量损失率。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的压缩强度

(1) 密度对压缩强度的影响

压缩强度是指沿垂直于夹层结构材料蒙皮平面方向单位面积上所能承受的最大压缩载荷。三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料可归类于夹层结构材料。考察三维间隔连体织物高度为 30 mm、不同

密度酚醛泡沫填充三维间隔连体织物的压缩强度, 结果见图 1。由图 1 可知, 三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的压缩强度随密度增加而近似呈现指数增长。这是因为随着密度的增加, 一方面, 泡孔尺寸降低, 变得细小, 而泡孔的刚性较高, 从而使材料抵抗压缩变形的能力增强; 另一方面, 泡沫与间隔织物纤维粘接面积增加, 纤维增强效应增加, 也使材料抵抗压缩变形的能力增强; 同时, 小尺寸的闭合泡沫孔在材料出现裂纹破坏时可以钝化裂纹尖端, 材料刚性提高, 使材料抵抗压缩变形的能力增强。

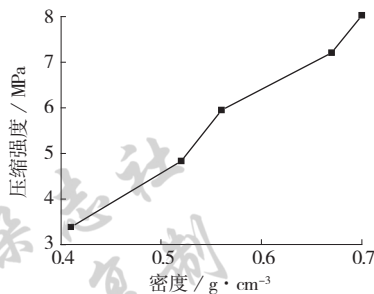


图1 泡沫密度与压缩强度的关系

(2) 三维间隔连体织物高度对压缩强度的影响

三维间隔连体织物高度对复合材料压缩强度的影响如图 2 所示。

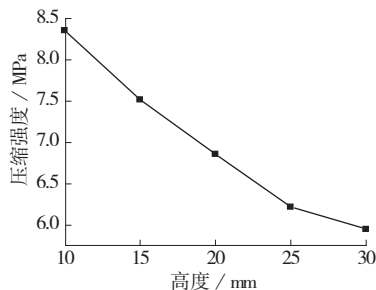


图2 三维间隔连体织物高度与复合材料压缩强度的关系

由图 2 可知, 所制备的三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的压缩强度随三维间隔连体织物高度的增加而降低。这是因为三维间隔连体织物的高度增加, 复合材料的稳定性降低。当三维间隔连体织物的高度从 10 mm 增加到 30 mm 时, 复合材料的压缩强度从 8.36 MPa 降至 5.95 MPa。

(3) 基体增韧对压缩强度的影响

选取三维间隔连体织物高度为 25 mm, 密度均为 0.57 g/cm³ 的三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料, 考察基体经聚酰胺树脂增韧前后复合材料的压缩强度, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 采用聚酰胺树脂增韧酚醛泡沫后制备的复合材料的压缩强度有所降低, 降幅为 35.14%。压缩强度降低的原因可

能是聚酰胺树脂增韧后材料的韧性提高,泡沫伴随纤维错动、屈曲的可能性增加,使压缩强度降低。

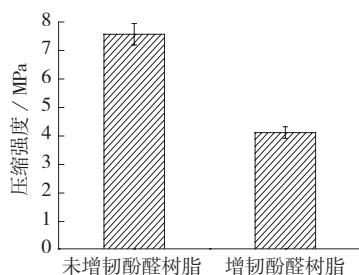
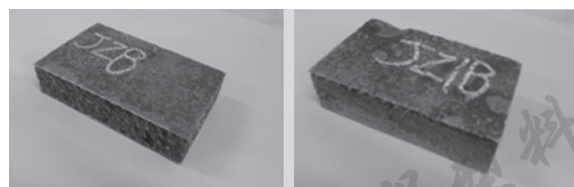


图3 基体增韧与压缩强度的关系

2.2 复合材料的耐灼烧性能

图4示出两种三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料,其中一种材料高度为25 mm,密度为0.6 g/cm³,编号为JZ8;另一种材料高度为30 mm,密度为0.84 g/cm³,编号为JZ18。



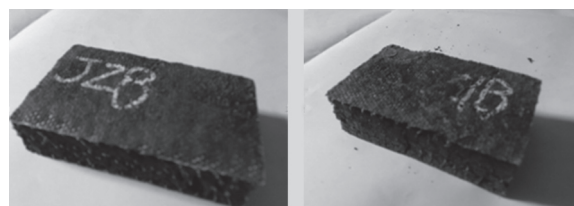
(a)

(b)

a—JZ8; b—JZ18

图4 灼烧前的两种三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料

图5示出JZ8及JZ18经灼烧试验后的状态。试验发现,在灼烧过程中,JZ18比JZ8放出的烟雾多,表明燃烧时的发烟量随材料密度增加而增加,材料在灼烧过程中,虽然表面的裂纹不断增加,但由于材料中泡沫与纱线之间的协同增强效应使得材料自始至终仍保持原有良好的几何形状。



(a)

(b)

a—JZ8; b—JZ18

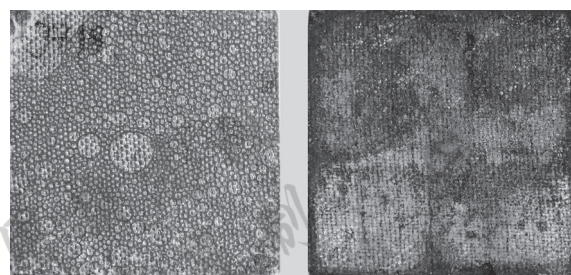
图5 两种三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料灼烧后的状态

JZ8灼烧前质量为86 g,灼烧后为39 g,质量损失率为54.7%;JZ18灼烧前质量为145 g,灼烧后为80 g,质量损失率为44.8%。这说明当三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的密度较大时,质量损失率相对较小,而当三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的密度较小时,质量损失率相对较大。因

此,在基本满足压缩强度、弯曲强度、拉伸强度、剪切强度等力学性能的情况下,优化三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的密度,有利于三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料综合性能的提高。

2.3 复合材料的隔热性能

图6示出厚度为30 mm的复合材料试样经石英灯静热测试前后的表面照片,其中测试条件为热面最高温度1200℃,最低温度800℃,总持续时间1200 s。从图6可以看出,复合材料试样经静热测试后,表面状态完整,没有出现裂纹,表明复合材料具有良好的隔热性能。



(a)

(b)

a—测试前; b—测试后

图6 试样经石英灯静热测试前后的表面照片

图7为测试时试样背面的温度曲线。

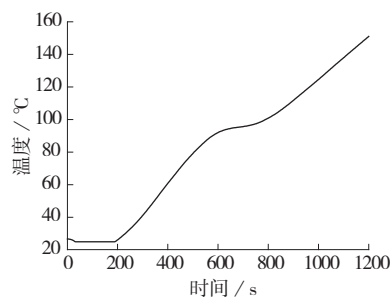


图7 试样背面温度曲线

从图7可以看出,800 s时背面温度为100.9℃,1000 s时背面温度为124.6℃,1200 s时背面温度为151.1℃,表明复合材料具有良好的隔热性能。

3 结语

(1)随着密度增加,泡孔的刚性提高,纤维增强效应增加,小尺寸的闭合泡孔在材料出现裂纹破坏时可以钝化裂纹尖端,表现为三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的压缩强度近似呈现指数增长。

(2)随着三维间隔连体织物高度的增加,复合材料的压缩强度呈现下降的趋势。

(3)酚醛树脂基体经聚酰胺树脂增韧后,复合材料的韧性提高,泡沫伴随纤维错动、屈曲的可能性增加,压缩强度有所降低。

(4) 三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料在高温灼烧状态下结构性能良好,虽然材料侧面发生龟裂,但泡沫与纱线之间的协同增强效应使得材料仍保持其原有良好的几何形状。

(5) 三维间隔连体织物酚醛泡沫复合材料的隔热性能良好,经过最高热面温度 1200℃ 的石英灯静热测试后,表面状态完整,没有出现裂纹,1200 s 时背面温度为 151.1℃,具有良好的隔热性能。

参考文献

- [1] 缪长礼,匡松连,张宗强,等.聚酰胺改性酚醛树脂及泡沫性能[J].宇航材料工艺,2012,42(2):61-63.
- [2] 黄发荣,焦扬声.酚醛树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:24-25.
- [3] Zic I, Ansell M P, Newton A, Price R W. Mechanical properties of composite panels reinforced with integrally woven 3D fabrics [J]. Text Inst, 1990, 81(4): 461-479.
- [4] 高爱君,李敏,王绍凯,等.三维间隔连体织物复合材料力学性能[J].复合材料学报,2008,25(2):87-93.
- [5] Palazotto A N, Herup E J, Gummadi L N B. Finite element analysis of low-velocity impact on composite sandwich plates [J]. Composite Structure, 2000, 49: 209-227.
- [6] 王志才,匡松连,缪长礼,等.酚醛泡沫的高温制备工艺[J].工程塑料应用,2011,39(11):33-36.

2012 年中国工程塑料复合材料 技术研讨会圆满闭幕

由中国工程塑料工业协会加工应用专委会组织召开“2012 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”于 2012 年 9 月 17~21 日在江苏南京市隆重召开。这是中国工程塑料工业协会加工应用专委会的第 13 届年会。本次会议得到了南京科亚化工成套装备有限公司的鼎力支持和帮助,来自国内外塑料行业 100 多家单位的近 150 名代表参加了会议。

北方材料科学与工程院董事吴春芝出席开幕式并致开幕词,北方材料科学与工程院济南研究所副所长陈方汀主持会议,并向大会致辞,致辞中介绍了当前塑料的发展趋势和北方材料科学与工程院济南研究所的状况。

本次研讨会重点交流的内容为:(1)改性工程塑料、复合材料的新产品、新工艺、新设备;(2)新型原材料如工程塑料、颜料、分散剂、加工助剂、填料等;(3)改性工程塑料及制品的性能表征及检测仪器;(4)中国改性工程塑料、新型原材料、机械设备、检测设备等的发展状况分析;(5)企业技术难题。

中国工程塑料工业协会郑培秘书长、南京科亚化工成套装备有限公司高工柳洪涛、清华大学教授于建、中北大学教授李迎春、北京化工大学教授苑会林、北方材料科学与工程院首席专家魏化震、四川大学教授李姜等专家分别作了“新形势下的机遇与挑战——改性材料的应用前景与发展”、“同向双螺杆挤出机新技术”、“POM 树脂改性研究”、“电子电器用塑料的高值化再利用”、“导热塑料的研究进展”、“先进复合材料在兵器装备上的应用”、“微纳层共挤出技术及其应用”等报告,分别就我国合成树脂工业、工程塑料行业、复合材料工业、塑料机械工业、改性塑料的现状和发展趋势以及工程塑料复合材料在高铁、兵器等领域的应用,进行了专题技术讲座,使与会者更加全面地了解塑料工业技术的前沿和发展趋势。这些学术和科研成果,必将对今后的塑料行业产生极大的推动作用。

本次研讨会安排了密切联系当前经济形势的报告,与会代表对报告产生了很大反响,备受业内人士推崇。本次会

议共吸引了来自全国 20 多个省市的代表,既有协会的领导,又有国内各大专院校、科研院所及公司的代表,还有一些外国驻华公司的代表,其中以专家、教授、企业家为主体。他们来自不同的工业领域,除从事工程塑料、复合材料的研究、生产、加工、应用及设备制造外,还有来自电子电气、仪器仪表等行业的代表。本次会议内容贴近市场。多年来,中国工程塑料工业协会加工应用专委会通过与会员单位及其它协会的紧密接触,了解市场需要及趋势,把市场的特点反映在研讨会上。为配合本次会议,《工程塑料应用》杂志社编辑出版了《2012 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文集包含 75 篇优秀论文。其中,既有对行业发展具有指导意义的专论、综述,也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果。它以丰富的内容、翔实的数据为塑料界同行提供了又一本宝贵文集。另外,会议还组织了参会代表参观南京科亚公司的生产线。通过参观,既进一步加强了参会代表与南京科亚公司的交流、合作,又开阔了代表的眼界。

通过大会交流和各种形式的洽谈与咨询,代表们普遍反映收获很大。一致认为,本次研讨会定位准、报告水平高、组织形式好,对确定企业今后的发展方向有很好的启发作用。同时,代表们纷纷对明年的研讨会提出了创新建议,并表示一定参加明年的研讨会。

中国工程塑料工业协会加工应用专委会是一个跨地区、跨部门、跨行业、跨学科,以工程塑料加工应用为纽带,集工程塑料原料生产、加工、应用、仪器设备及模具制造的企业事业单位于一体的社团组织,其秘书处设在《工程塑料应用》杂志社。专委会自 1999 年成立以来,致力于为塑料业内人士提供技术及产品信息交流的平台,每年都举办一次技术研讨会,历届研讨会在广大会员单位及全行业有识之士的共同努力下,一年比一年开得好。代表们对会议给予的高度评价,更使我们增强了积极开展专委会活动的信心。

会议的成功举办,扩大了北方材料科学与工程院的影响,提升了研究院在行业内的知名度。同时也进一步密切了我们同行业的联系,为扩大《工程塑料应用》杂志在行业内的影响力,扩大稿源,培养广告客户奠定了良好基础。(谈)