

酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的制备及性能

刘丹丹 郭庆时

(长江大学机械工程学院,荆州 434023)

摘要 利用聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维与酚醛树脂制备先进复合材料,研究该单向复合材料的层间剪切性能、弯曲性能、冲击性能和动态力学性能,并分析该复合材料的吸湿脱湿行为和热氧老化行为。酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的层间剪切强度为 21.25 MPa,弯曲强度为 439.53 MPa,弯曲弹性模量为 50.11 GPa。

关键词 PBO 纤维 单向复合材料 酚醛树脂

PBO 纤维具有优异力学性能、耐热性能和阻燃性,被视为航空、航天、国防、星球探测等领域中先进结构复合材料的新一代纤维^[1-3]。但其表面光滑,表面活性低,化学惰性极强,与树脂基体粘接强度差,严重限制了其在高性能复合材料中的应用。笔者前期针对 PBO 纤维的表面惰性采用各种方法进行改性,但主要停留在单纤维的改性及单丝拔出试验这类微复合材料的性能表征上^[4-9]。为进一步了解 PBO 纤维增强树脂复合材料的各种性能,笔者研究了其增强酚醛树脂单向复合材料的力学性能、吸湿脱湿行为和热氧老化行为。

1 实验部分

1.1 原材料

PBO 纤维:AS 型,日本东洋纺公司,用无水乙醇浸泡 24 h 后用蒸馏水清洗,干燥备用;

酚醛树脂:中国兵器工业集团第五三研究所。

1.2 仪器及设备

缠绕机:自制;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-90535-III 型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

万能材料试验机:Sintech 2/DL 型,美国 MTS 公司;

台式电子万能材料试验机:5566 型,美国 Instron 公司;

冲击试验机:IMPats 15/25/50 型,瑞典 Pendulum 公司;

动态热机械分析仪:DMA242C 型,德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜:1530VP 型,德国 LEO 公司。

1.3 酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料板的制备

将酚醛树脂和无水乙醇以 1:1 的质量比室温下充分搅拌。将 PBO 纤维于缠绕机上单层单向缠绕在聚乙烯筒上,然后涂覆酚醛树脂溶液,控制其树脂

含量为 $40\% \pm 2\%$,在室温下干燥 24 h 制得预浸料,然后将预浸料单向逐层叠放,置于模具后分段固化。为防止样品粘模,在上下层夹板和样品间铺聚四氟乙烯膜,在 120℃ 固化 80 min,130℃ 固化 40 min,160℃ 固化 35 min,最后在 15 MPa 压力下 170℃ 固化 90 min。保压冷却到室温,取出样品备用。

1.4 酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料板力学性能测试

剪切性能按 JC/T 773-1996 测试,试样尺寸为 20 mm × 6 mm × 2.2 mm,试样跨距为 10 mm,加载速度 1 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 3356-1999 测试,试样尺寸为 120 mm × 12.5 mm × 2.2 mm,试样跨距为 80 mm,加载速度 4 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 标准进行测试,试样尺寸为 63.5 mm × 12.7 mm × 4 mm,缺口深度为 2 mm,缺口角度为 45°;

动态力学性能^[10-11]利用单臂法进行测试,频率 5 Hz,升温速度 5℃/min,振幅 100 μm,动态力 3.5 N;

样品的切割采用奥力刨水刀:喷口直径 0.3 mm,速度 100 mm/min,压力 300 MPa。

1.5 酚醛树脂/PBO 纤维酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料微观形貌的分析

将复合材料断面喷金处理,用扫描电子显微镜进行观测,测试电压:10 kV。

1.6 酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的吸湿脱湿行为和热氧老化失重率的测定

吸湿前试样置于 80℃ 烘箱下干燥至恒重,然后将试样浸泡在室温或 80℃ 的去离子水中,用电子天平称重,跟踪试样的质量变化,用式(1)计算任意时

刻试样的湿含量 $R(t)$:

$$R(t) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (1)$$

式中: W_t 为置于水中时间 t 后试样的质量; W_0 为试样的初始质量, 即干态质量。

将已进行吸湿试验的试样置于 80°C 的真空烘箱脱湿, 称重, 跟踪试样的失重随脱湿时间的变化。用电子天平跟踪脱湿过程中试样的质量, 按式 (2) 计算不同时间下的脱湿率 $L(t)$ 。

$$L(t) = -\frac{W_0' - W_t'}{W_0'} \quad (2)$$

式中: W_0 和 W_t 分别表示试样的起始质量与脱湿 t 小时后的质量。

试样在 80°C 和 100°C 的真空烘箱中进行热氧老化。用电子天平跟踪老化过程中样品的质量, 按式 (2) 计算不同老化时间的脱湿率。

2 结果与讨论

2.1 单向复合材料的力学性能

单向复合材料受剪切载荷时, 破坏之前载荷与位移呈线性关系, 继续加载剪切破坏逐层发生, 载荷一位移曲线有波动。当中性层破坏时, 达最大载荷, 随后下降, 在另一层破坏前, 载荷稍有回升。所有层都剪切破坏后, 试件完全失效^[2]。PBO 纤维增强酚醛树脂单向复合材料的层间剪切强度为 21.25 MPa 。

弯曲强度是评价结构材料性能的常用指标。载荷-位移曲线在破坏前是线性的, 然后非线性达最大强度, 总体失效。载荷下降时有若干个台阶, 反映逐层的彻底破坏。弯曲破坏集中在中部承载部分, 沿加力方向中性面的下部受拉, 上部受压破坏。PBO 纤维增强酚醛树脂单向复合材料的弯曲强度为 439.53 MPa , 弯曲弹性模量为 50.11 GPa 。

相对普通金属材料而言, 复合材料冲击破坏形式更为复杂。聚合物复合材料的冲击力学响应与许多因素有关, 包括纤维性能、基体性能、界面性能、增强相几何形状(织物、纤维或纱线)和动态加载施加方式等。由于 PBO 纤维的强度特别高, PBO 纤维增强酚醛树脂单向复合材料在进行冲击试验时, 改性前后的纤维与酚醛树脂复合制备的材料都冲不断, 复合材料的冲击破坏更多的是分层破坏。

2.2 单向复合材料的动态力学性能

复合材料从本质上讲是非均质结构材料, 其性能尤其是动态力学性能与试件的几何尺寸和加载方

式密切相关。材料的动态力学行为指材料在交变应力(或应变)作用下的应变(或应力)响应。动态力学热分析可以测定材料在一定条件(温度、频率、应力或应变水平、气氛与湿度等)下的刚度与阻尼, 以及材料的刚度与阻尼随温度、频率或时间的变化, 获得与材料的结构、分子运动、加工与应用有关的特征参数。复合材料的破坏模式受纤维、基体及界面性质的控制。一般而言, 复合材料的破坏是一个损伤的产生、累积和扩展的过程, 这种损伤的发展过程对材料的动态力学性能影响很大, 而且在不同的应变率和加载方式下损伤的模式和演化又有所不同。

图 1 为酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料板的储能模量。动态储能模量反映材料的刚性, 增强体系的储能模量在很大程度上取决于模量最低的一相, 在酚醛树脂/PBO 纤维复合体系中界面的粘合性较弱, 储能模量取决于界面相模量, 在 $150 \sim 175^\circ\text{C}$ 范围内发生突降, 在玻璃化温度转变区其储能模量急剧下降。

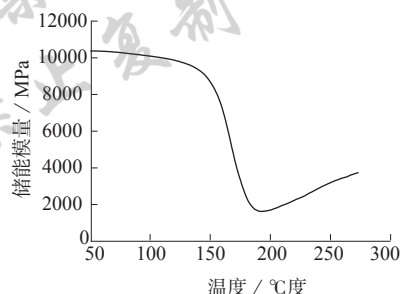


图 1 单向复合材料板的储能模量

图 2 为酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料板的损耗角正切。损耗角正切反映材料中聚合物分子链的微观运动和相转变。酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的玻璃化转变温度为 195.65°C , 该损耗峰来自于酚醛树脂在玻璃化转变温度时的链段松弛。

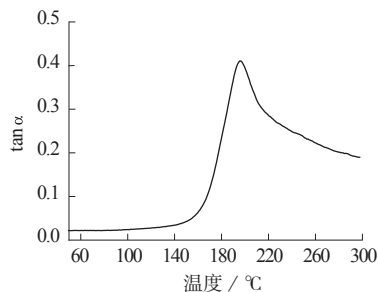
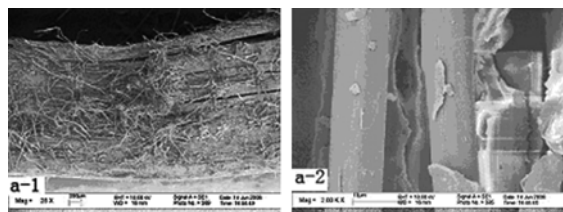


图 2 单向复合材料板的损耗角正切

2.3 单向复合材料层间剪切破坏后的微观形貌

图 3 为酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的层间剪切破坏后的微观形貌。由图 3 可知, 复合材料

发生剪切破坏后变形较大,层间出现多层分层开裂现象。纤维与树脂间的界面破坏明显,复合材料的横截面有清晰可见的裂缝产生。从放大的 SEM 照片中可见,树脂/纤维之间呈明显的剥离状态,纤维表面仍然比较光滑,几乎没有树脂基体粘附其上。



(a) (b)
a—放大 25 倍; b—放大 2000 倍

图 3 酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的层间剪切破坏形貌

2.4 单向复合材料的吸湿行为

树脂基复合材料的耐水性,不仅取决于树脂基体和纤维的耐水性,还取决于它们之间的界面结合情况,只有良好的界面结合,才能保证复合材料具有良好的耐水性^[13]。水向树脂基复合材料内部渗透和扩散,对复合材料产生溶胀、水解等物理化学作用,这些作用的程度和快慢,既决定了水向复合材料内部渗透和扩散的速度和数量,也决定了水与复合材料各组分的相互作用。复合材料从干态到饱和吸湿,需经历液体分子向复合材料内部的渗透和扩散过程。水分子由于热运动和复合材料内部微孔对水的吸附过程,逐渐进入复合材料而使其增重。水进入复合材料的途径,主要是纤维与基体之间的界面孔隙。水对纤维的进攻主要是从纤维的表面开始,因此对纤维进行表面处理,改善纤维表面状态,增加纤维与基体的界面结合强度可改善复合材料的耐水性。图 4 为 PBO 纤维与酚醛树脂制备的单向复合材料泡在水中(室温和 80℃)的湿含量随时间的平方根($t^{1/2}$)的变化曲线。

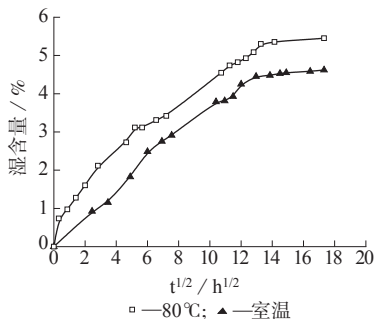


图 4 单向复合材料室温下的吸湿动力学曲线

由图 4 可见,在吸湿初期湿含量与 $t^{1/2}$ 呈线性,随后逐渐偏离线性,最后趋于平衡。这是典型的

Fick 扩散行为^[14]。单向复合材料在前几十小时,吸湿快,超过 100 h 后,吸湿减慢,220 h 左右吸湿率基本达到饱和,即使继续增加浸泡时间,吸湿率基本不变,此时已经达到饱和吸湿率。高温下吸湿率变化相对于常温来说要复杂的多,其变化趋势也不一样,这主要是在热老化过程中,不仅有吸收水分引起的质量增重,也有在湿热作用下引起的小分子老化,质量减少。所以在湿热条件下,仅仅考虑其增重是不够的,还需要进一步探讨其吸水后的热脱湿行为。

2.5 单向复合材料在 80℃ 下的脱湿行为

图 5 为在 80℃ 水中吸湿后单向复合材料在空气中 80℃ 下的热脱湿曲线。由图 5 可知,经脱湿重新干燥后复合材料的质量均比湿热老化前减少,减少了近 4%,这说明复合材料经水浸湿老化后有部分物质被沥出,PBO 纤维增强酚醛树脂单向复合材料的耐湿热性能较差。

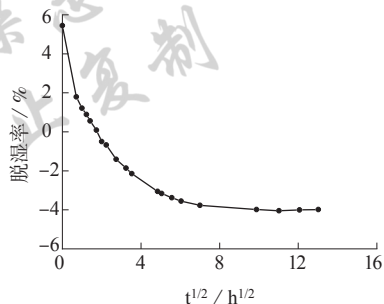


图 5 单向复合材料 80℃ 下的脱湿动力学曲线

2.6 单向复合材料的热氧老化行为

热和氧对复合材料往往具有协同作用,即热氧老化。复合材料树脂基体对氧敏感,而热能促进氧的作用。这种氧化作用是自动催化过程。图 6 为在 80 和 100℃ 下热氧老化过程中复合材料的失重率随时间的变化。

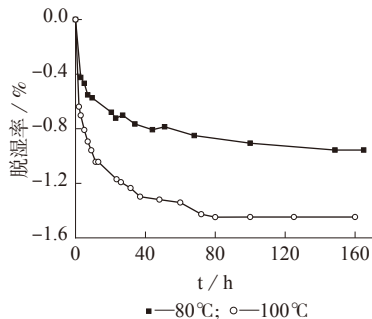


图 6 80 和 100℃ 下热氧老化过程中复合材料脱湿率随时间的变化

由图 6 可知,在 80℃ 下前 50 h 老化过程中复合材料的失重速率较快,随后失重速率逐渐下降,在

100 h 以后趋于平衡。在 100℃ 下的老化程度相对 80℃ 下更为剧烈, 在前 20 h 内试样失重速率较快, 随后失重速率逐渐下降, 在 80 h 后趋于平衡。老化初期的快速失重可能是试样中初始含湿量的挥发造成的, 因为成型的复合材料在室温下放置一段时间后含有一定的初始含湿量是可能的。但不同热氧老化温度下平衡失重率的差别似乎不应完全归因于温度越高, 脱湿越快。在 100℃ 老化时其失重率有的已超过 1%, 这样高的失重率无论如何不能归因于脱湿和残余低分子物的挥发, 说明材料在老化中产生新的低分子挥发物。100℃ 并不足以引起 PBO 纤维的氧化。热固性树脂在热氧老化中可能的化学变化是网链断裂或进一步固化。如果网链断裂中产生低分子量碎片或进一步固化中产生低分子副产物, 都会因它们的挥发而导致材料失重。

3 结论

在本实验条件下酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的层间剪切强度为 21.25 MPa, 弯曲强度为 439.53 MPa, 弯曲弹性模量可达到 50.11 GPa。对酚醛树脂/PBO 纤维单向复合材料的储能模量、损耗角正切、吸湿行为、脱湿行为以及热氧老化性能的研究是为指导改性 PBO 纤维在复合材料中的应用提供理论依据和技术参考。

参考文献

- [1] 刘丹丹, 周雪松, 赵耀明, 等. PBO 纤维的性能及应用[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(5): 43-46.
- [2] 刘丹丹. PBO 纤维的低温等离子体表面改性及其先进复合材料的制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2007.

- [3] Huang Y K, P Frings H, Hennes E. Mechanical properties of Zylon/epoxy composite[J]. Composites: Part B, 2002, 33: 109-115.
- [4] 刘丹丹. 氧气低温等离子体对 PBO 纤维的表面改性[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(6): 25-27.
- [5] Liu Dandan, Hu Jian, Zhao Yaoming, et al. Surface modification of PBO fibers by argon plasma and argon plasma combined with coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1428-1435.
- [6] 刘丹丹, 王宜, 胡健, 等. PBO 纤维表面等离子体改性及界面性能[J]. 华南理工大学学报, 2006, 34(3): 10-14.
- [7] 刘丹丹, 周雪松, 赵耀明, 等. 多聚磷酸/乙酸体系对 PBO 纤维表面改性的研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(10): 1171-1174.
- [8] 周雪松, 刘丹丹, 王宜, 等. 氟气低温等离子体处理对 PBO 纤维的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 185-188.
- [9] 周雪松, 刘丹丹, 罗果, 等. 提高 PBO 纤维/环氧树脂复合材料界面结合的研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(5): 607-610.
- [10] Velichko H, Stefanka V. Dynamic mechanical and thermal properties of modified poly(propylene) wood fiber composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003(288): 598-806.
- [11] Tajvidi M. Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber wood flour/polypropylene hybrid composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005(98): 665-672.
- [12] 张汝光. 复合材料层合板的厚度方向性能和层间性能[J]. 玻璃钢, 2006, 35(4): 2-6.
- [13] 胡宝荣, 笪有仙, 孙慕瑾. 芳纶纤维/环氧复合材料吸湿行为的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1995, 21(5): 3-5.
- [14] 过梅丽, 阳芳, 范欣愉等. 聚合物基复合材料的湿扩散参数研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 34-37.

PREPARATION AND PROPERTIES OF UNIDIRECTIONAL PHENOLIC/PBO FIBER COMPOSITES

Liu Dandan, Guo Qingshi

(College of Mechanical Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

ABSTRACT The advanced composites were prepared by using PBO fiber and phenolic resins. The interlayer shearing strength, flex strength, impact property and dynamic mechanical property of unidirectional PBO fiber/phenolic composites were investigated. The interlayer shearing strength of phenolic/PBO unidirectional composites was 21.25 MPa. The flex strength and modulus reached 439.53 MPa and 50.11 GPa.

KEYWORDS PBO fiber, unidirectional composite, phenolic resin

河南煤化与河南大学开发阻燃聚甲醛

河南煤化集团研究院与河南大学合作开发的高性能阻燃抗静电聚甲醛技术日前取得阶段性成果, 为素有“超钢”之称的聚甲醛增加新性能提供了技术支撑。

截至目前, 国内还没有高性能阻燃抗静电聚甲醛商品化产品。为此, 国家和河南省政府对开发改性聚甲醛在政策上给予大力扶持, 将聚甲醛合成、改性技术列入了工程塑料行

业“十二五”科技发展规划。河南煤化集团研究院与河南大学共同开展了高性能阻燃抗静电聚甲醛的研究与开发。

聚甲醛是一种综合性能优良的工程塑料, 可替代金属制作多种部件, 广泛应用于航天航空、电子电气等领域, 市场需求量逐年递增。但因较易燃烧, 且与大多数填料的相容性较差, 与其它高分子材料相比, 聚甲醛的阻燃改性要困难得多, 从而极大地限制了聚甲醛的应用。(中化报)