

连续玄武岩纤维平纹布增强硼酚醛树脂复合材料研究

张俊华 李锦文 李传校 齐风杰 张清辉 魏化震

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 对硼酚醛(FB)树脂进行了性能表征,介绍了连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强FB树脂复合材料的制备,研究了层压成型工艺对该复合材料力学性能和烧蚀性能的影响。结果表明,当FB树脂质量分数为28%、预固化温度为150℃、固化温度为180℃、固化压力为5 MPa、固化时间为15 min·mm⁻¹时,FB/CBFTC复合材料的力学性能和烧蚀性能最好。

关键词 硼酚醛树脂 连续玄武岩纤维平纹布 复合材料 力学性能 烧蚀性能

作为最早工业化的合成树脂,酚醛树脂(PF)以其成本低廉、成型工艺简单、力学性能和耐烧蚀性能优良而著称,在工业生产中得以广泛使用。但由于传统PF存在脆性大、残炭率低、易氧化、剪切强度低等缺点,从而限制了其在汽车、电子、航空及国防工业等高新技术领域的应用^[1]。为克服传统PF存在的上述缺点,国外对PF进行了大量的改性研究^[2-3],国内也研究开发出钼酚醛^[4]、钨酚醛^[5]、硼酚醛(FB)^[6]、高残炭酚醛^[7]、酚三 改性酚醛^[8]等一系列高性能PF。

玄武岩纤维是以天然玄武岩为原料,经破碎后在1400~1500℃的熔窑中熔融拉丝而制得的。由于玄武岩纤维具有玻璃纤维所不具有的耐热、耐酸碱、电绝缘及化学稳定性等特性,且生产原料易得、价格便宜、贮量丰富、工业生产无三废排放,堪称21世纪无污染的“绿色工业材料”,因此玄武岩纤维在工农业生产及军事上具有广泛的用途^[9-10]。

FB树脂通过向PF的分子结构中引入无机硼元素,生成键能较高的B—O键,而使得其耐热性、瞬时耐高温性、耐烧蚀性和力学性能等均比普通PF要好得多,可作为优良的耐烧蚀材料应用于火箭、导弹和空间飞行器等空间技术领域。国内对FB树脂的研究较多,但有关连续玄武岩纤维增强FB树脂方面的研究尚未见报道。笔者对FB树脂进行了表征,并制备了连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强FB树脂(FB/CBFTC)复合材料,研究了层压成型工艺对该复合材料力学性能和烧蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CBFTC:面密度350 g/m²,上海俄金玄武岩纤维公司;

FB树脂:黄色固体,蚌埠市天宇耐高温树脂材

料有限公司。

1.2 主要仪器、设备

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204型,德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪:STA4型,德国Netzsch公司;

凝胶色谱分析(GPC)仪:美国Waters公司;

平板硫化机:XLB-D型,浙江湖州宏图机械有限公司;

氧乙炔烧蚀试验机:中国航天科技集团44所。

1.3 试样制备

将CBFTC裁剪成尺寸为1200 mm×1200 mm的布块。将FB树脂粉碎,并加入乙醇配制成FB质量分数为50%的胶液。用计量的FB树脂胶液均匀浸渍CBFTC布块,然后晾置于通风干燥处1天以上,得到预浸布。将预浸布切割至200 mm×200 mm尺寸,放入110~120℃烘箱中预烘30 min,然后取出、铺层,采用层压成型工艺制得FB/CBFTC层合板。

1.4 性能测试

采用DSC仪测试FB树脂的固化特征温度,氮气气氛,升温速率分别为5、10、15℃/min;

采用TG分析仪测试FB树脂固化物的残炭率,氮气气氛,升温速率为10℃/min;

采用GPC仪测试FB树脂的相对分子质量及其分布,溶剂为四氢呋喃;

弯曲性能按GB 1449-2005测试;

拉伸性能按GB 1447-2005测试;

压缩性能按GB 1448-2005测试;

剪切性能按GB 1450.1-2005测试;

烧蚀性能按GJB 323A-1996测试。

2 结果与讨论

2.1 固化工艺探讨

热固性复合材料的主要固化工艺参数包括预固化温度、固化温度、固化压力、固化时间等。FB 树脂的预固化温度和固化温度依据 DSC 曲线的固化放热峰确定,固化压力和固化时间依据经验数据确定。FB 树脂在 5、10、15℃/min 升温速率下的 DSC 曲线见图 1。根据图 1 的数据绘制 FB 树脂固化温度与升温速率的关系曲线,外推至升温速率为 0,可以得到 FB 树脂的预固化温度为 150℃,固化温度为 180℃,后固化温度为 200℃。

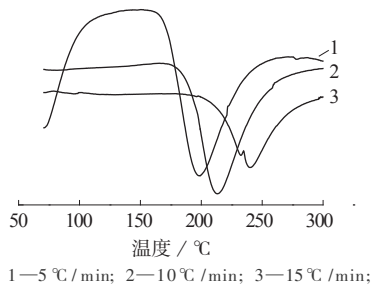


图 1 FB 树脂在不同升温速率下的 DSC 曲线

笔者对 FB/CBFTC 复合材料的固化工艺参数进行正交实验优化:复合材料中 FB 树脂质量分数分别选取 25%、28%、30%;固化压力分别为 3、5、7 MPa;实验测得质量分数为 50% 的 FB 树脂胶液的凝胶时间达到 132.1 s,这说明 FB 树脂的固化时间比其它 PF 要长一些,因此初定固化时间分别为 7.5、15、22.5min/mm。依据以上数据得到的 4 因子 3 水平正交表,见表 1。

表 1 FB/CBFTC 复合材料正交实验对应固化工艺参数

批次	FB 树脂质量 分数/%	固化温 度/℃	固化压 力/MPa	固化时间/ min·mm ⁻¹
1	25	180	3	7.5
2	28	180	5	15.0
3	30	180	7	22.5
4	25	175	5	22.5
5	28	175	7	7.5
6	30	175	3	15.0
7	25	185	7	15.0
8	28	185	3	22.5
9	30	185	5	7.5

通过测试复合材料的力学性能及烧蚀性能来筛选 FB/CBFTC 的最佳固化工艺。

2.2 FB 树脂的性能

图 2 示出 FB 树脂的 TG 曲线。由图 2 可知,FB 树脂在前期失重较快,这是 FB 树脂在固化阶段脱出低分子物时的正常失重;其起始分解温度约为

537℃,分解峰温度约为 570℃。FB 树脂的热分解温度比普通 PF 高 100~140℃,这是因为无机硼元素以 B—O—C 酯键的形式存在,而 B—O 的键能(774.04 kJ/mol)远大于 C—C 的键能(334.72 kJ/mol),并且体系中的游离酚羟基较普通 PF 要少所致。FB 树脂固化物在 900℃ 时的残炭率高达 72.79%,而普通 PF 固化物 900℃ 时的残炭率仅为 50% 左右,这说明 FB 树脂具有较高的残炭率和较好的耐热性。

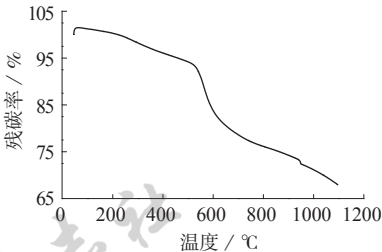


图 2 FB 树脂的 TG 曲线

图 3 示出 FB 树脂的 GPC 曲线。由图 3 可知,FB 树脂的相对分子质量分布为 1.63,分布较窄,有利于浸润增强体。FB 树脂的数均相对分子质量 M_n 为 455,重均相对分子质量 M_w 为 743,相对分子质量较小,树脂流动性好,也有利于浸润增强体。另外,从图 3 还可计算出,FB 树脂中有 2% 左右固化物的 M_n 超过了 10 万,在配制 FB 树脂的乙醇溶液时,这部分大分子物质沉淀在溶液底部,过滤即可清除。

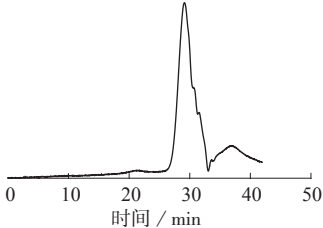


图 3 FB 树脂的 GPC 曲线

2.3 FB/CBFTC 复合材料的性能

根据表 1 工艺参数所制 FB/CBFTC 复合材料的弯曲性能及烧蚀性能分别列于表 2、表 3。由表 2、表 3 可以看出,第 2 批次 FB/CBFTC 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量最大,其质量烧蚀率和线烧蚀率也最小;同时,其弯曲性能和烧蚀性能离散较小,数据较为稳定。因此最终确定 FB/CBFTC 复合材料的 FB 树脂质量分数为 28%,最佳工艺条件为:预固化温度为 150℃,固化温度为 180℃,后固化温度为 200℃,压力为 5 MPa,固化时间为 15 min/mm。

在最佳工艺条件下所制 FB/CBFTC 复合材料的拉伸、压缩、剪切性能见表 4~表 6。由表 4~表 6

表 2 不同批次 FB/CBFTC 复合材料的弯曲性能

批次	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/%
1	341	7.2	2.1	27.5	2.8	10.1
2	557	8.1	1.4	38.4	0.7	1.8
3	479	21.0	4.4	32.7	0.3	0.1
4	422	16.7	4.0	34.0	1.1	3.2
5	436	31.1	7.1	34.7	0.7	2.0
6	399	10.9	2.7	27.4	1.1	4.0
7	424	16.5	3.9	33.1	0.9	2.7
8	355	16.4	4.6	26.0	2.7	10.4
9	452	24.3	5.4	32.9	1.2	3.6

表 3 不同批次 FB/CBFTC 复合材料的烧蚀率

批次	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/%
1	0.1195	0.0061	5.1	0.0887	0.0079	8.9
2	0.0883	0.0080	9.1	0.0691	0.0022	3.2
3	0.0895	0.0082	9.2	0.0705	0.0036	5.1
4	0.1042	0.0203	19.5	0.0749	0.0037	4.9
5	0.0940	0.0032	3.4	0.0741	0.0036	4.8
6	0.1132	0.0294	26.0	0.0810	0.0069	8.5
7	0.1068	0.0266	24.9	0.0846	0.0079	9.3
8	0.1163	0.0307	26.4	0.0809	0.0019	2.3
9	0.1063	0.0297	27.9	0.0775	0.0030	3.9

表 4 FB/CBFTC 复合材料的拉伸性能

拉伸强度/MPa	标准差/MPa	离散系数/%	拉伸弹性模量/GPa	标准差/MPa	离散系数/%
472	19.6	4.2	31.2	1.4	4.5

表 5 FB/CBFTC 复合材料的压缩性能

压缩强度/MPa	标准差/MPa	离散系数/%	压缩弹性模量/GPa	标准差/MPa	离散系数/%
197	18.5	9.4	31.8	1.8	5.7

表 6 FB/CBFTC 复合材料的剪切性能

剪切强度/MPa	标准差/MPa	离散系数/%
27.1	1.8	6.6

可以看出,复合材料的各项性能离散较小,数据较为稳定。

3 结论

(1) FB 树脂的起始分解温度约为 537℃,分解峰温度约为 570℃,900℃时的残炭率高达 72.79%,

具有较好的耐热性和较高的残炭率。

(2) FB 树脂的相对分子质量分布为 1.63,分布较窄,数均相对分子质量为 455,重均相对分子质量为 743,相对分子质量较小,有利于浸润增强体。

(3) 当 FB/CBFTC 复合材料 FB 树脂质量分数为 28%、预固化温度为 150℃、固化温度为 180℃、后固化温度为 200℃、压力为 5 MPa、固化时间为 15 min/mm 时,复合材料的力学性能和烧蚀性能最佳,此时复合材料的弯曲强度为 557 MPa,弯曲弹性模量为 38.4 GPa,拉伸强度为 472 MPa,拉伸弹性模量为 31.2 GPa,压缩强度为 197 MPa,压缩弹性模量 31.8 GPa,剪切强度为 27.1 MPa,质量烧蚀率为 0.0691 g/s,线烧蚀率为 0.0883 mm/s。

参考文献

[1] Kaizman H A, Mallon J J, Barry W T. Poly-arylacety-lene matrix composites for solid rocket motor components[J]. J Adv Mater, 1995(4):21-27.

[2] Bindu R L, Reghunadlhan Nair C P, Ninan K N. Phenolic resins with phenyl maleimide functions: Thermal characteristics and laminate composites[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(10):1664-1674.

[3] Pesin L A, Baitinger E M. A new structural model of glasslike carbon[J]. Carbon, 2002, 40(3):295-306.

[4] 华幼卿,吴一弦,张光复,等. 钼酚醛树脂的热性能和烧蚀性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(5):37-41.

[5] 冀克俭,张银生,张淑芳,等. 钨酚醛树脂固化工艺反应动力学研究[J]. 工程塑料应用, 1992, 20(4):40-42.

[6] 张多太. FB 酚醛树脂及所固化环氧树脂基本性能的研究[J]. 宇航材料工艺, 1994(2):26-29.

[7] 张衍,王井岗,刘育建,等. 新型高残碳酚醛树脂的性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2003(5):35-39.

[8] 焦扬声,王幼甫. 酚三 树脂[J]. 玻璃钢/复合材料, 1994(1):10-13.

[9] 胡显奇,申屠年. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6):7-13.

[10] 胡显奇,陈绍杰. 世界复合材料的发展趋势以及连续玄武岩纤维的发展上级[J]. 高科技纤维与应用, 2005(3):9-12.

RESEARCH ON CBFTC REINFORCED BORON-PHENOLIC RESIN COMPOSITES

Zhang Junhua, Li Jinwen, Li Chuanxiao, Qi Fengjie, Zhang Qinghui, Wei Huazhen
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Boron-phenolic (FB) resin is characterized, and continuous basalt fiber tabby cloth(CBFTC) reinforced FB resin composites are prepared. The influences of laminated molding process on mechanical properties and ablative properties of the composites are studied. The results show that the mechanical properties and ablative properties of the composites are the best when resin content is 28%, precuring temperature is 150℃, curing temperature is 180℃, curing pressure is 5 MPa and curing time is 15 min/mm.

KEYWORDS boron-phenolic resin, continuous basalt fiber tabby cloth, mechanical property, ablative property