

特种酚醛树脂基烧蚀复合材料的研究

李锦文 齐风杰 魏化震 李增翼
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 对 T-700 碳纤维(T-700CF)、特种玻璃纤维(HSGF)、S-2 高强玻璃纤维(S-2GF)、连续玄武岩纤维(CBF)的基本力学性能和热性能进行了研究和对比,同时对 T-700CF、HSGF、S-2GF、CBF 增强特种酚醛树脂 1(PR1)复合材料的力学性能和烧蚀性能进行了对比,探讨了 PR1/CBF 的烧蚀机理。结果表明,PR1/T-700CF 的弯曲性能和烧蚀性能最佳;PR1/CBF 次之,能够取代 PR1/S-2GF 和 PR1/HSGF;PR1/CBF 的氧-乙炔烧蚀过程中主要存在着材料吸热、基体材料与气流的热化学反应、热辐射效应、增强材料的熔化和升华、高速粒子和气流冲刷、机械剥离等烧蚀机理。

关键词 酚醛树脂 纤维 弯曲性能 烧蚀性能 烧蚀机理

特种酚醛树脂 1(PR1)是第五三研究所研制的一种高性能抗烧蚀酚醛树脂,具有成炭率高、炭化层均匀致密及烧蚀率低等优点^[1-3]。以 PR1 为基体制备的 PR1/纤维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。传统的纤维增强体包括 T-700 碳纤维(T-700CF)、特种玻璃纤维(HSGF)、S-2 高强玻璃纤维(S-2GF)等。作为一种新的纤维增强体,连续玄武岩纤维(CBF)是以天然玄武岩矿石作为原料,将其破碎后加入熔窑中,在 1450~1500℃熔融后,通过铂钨合金拉丝漏板制成的连续纤维。它的力学性能好,导热系数低,耐高温性能好,可在-269~650℃范围内连续工作^[4-5],尤其是具有成本低的优势。表 1 为 T-700CF、HSGF、S-2GF、CBF 的价格对比。

表 1 4 种纤维价格对比(截止 2006 年 11 月)

纤维种类	价格/元·kg ⁻¹
T-700CF	830~840
HSGF	135~140
S-2GF	60~65
CBF	≤50

笔者对 T-700CF、HSGF、S-2GF、CBF 增强 PR1 复合材料的弯曲性能和烧蚀性能进行了对比研究,同时简单探讨了 PR1/CBF 的烧蚀机理,研究结果可以为不同环境下热防护材料的筛选提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

CBF:9 μm、330 tex、2 k,上海俄金玄武岩纤维公司;

T-700CF:12 k,日本东芝公司;

HSGF:80 tex,陕西玻璃纤维总厂;
S-2GF:80 支开刀丝,南京玻璃纤维研究院;
PR1:棕黄色粘稠酒精溶液,中国兵器工业集团第五三研究所。

1.2 主要设备与仪器

电热鼓风干燥箱:101A-3 型,黄骅市卸甲综合电器厂;
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 MTS 公司;
动态材料试验机: Instron 8032 型,英国 Instron 公司;
OA 氧-乙炔烧蚀实验机:中国兵器工业集团第五三研究所;
能谱仪(EDS):INCAX-SIGHT 300 型,英国 Oxford Instruments 公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200,荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将 T-700CF、HSGF、S-2GF、CBF 4 种纤维的无捻粗纱切割成 30~50 mm,PR1 配制成胶液。再将树脂浸渍液分别与 4 种短切纱按配比均匀混合,晾置于通风干燥处 1 d 以上,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±5)℃,固化时间为 1.5 min/mm,成型压力为 45 MPa。

1.4 性能测试与表征

纤维的比热容按 GJB 330A-2000 测试,测试温

度 573K; 复丝拉伸性能按 GB 3362 - 1982 测试。

复合材料的弯曲性能按 GB1449 - 2005 测试; 烧蚀性能按 GJB 323A - 1996 测试; 烧蚀表面形貌用 SEM 观察; 烧蚀后的成分用 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 4 种纤维的性能对比

4 种纤维的拉伸性能、比热容(573K) 及密度对比见表 2。

表 2 4 种纤维的拉伸性能对比				
项 目	T - 700CF	HSGF	S - 2GF	CBF
拉伸强度 /MPa	3531	879	2278	2564
拉伸弹性模量 /GPa	200.0	80.5	75.8	90.6
断裂伸长率 /%	1.77	1.22	3.50	2.96
比热容 /J · (g · K) ⁻¹	1.11	0.95	0.98	0.94
密度 /g · cm ⁻³	1.80	2.03	2.44	2.58

由表 2 可以看出, T - 700 CF 的拉伸性能最好。另外 3 种纤维中, 以 CBF 拉伸性能较好, 特别是其拉伸强度几乎是 HSGF 的 3 倍。T - 700CF 的平均比热容最大, 密度最小, 这说明 T - 700CF 的理论烧蚀效果最好。CBF 的平均比热容最小。由于 CBF 含较多的铁和铝的氧化物, 所以其密度最大, 为 2.58 g/cm³。

2.2 4 种纤维增强 PR1 复合材料的对比

根据以往的工作, 针对不同纤维制备了弯曲性能和烧蚀性能最好的各种复合材料。

(1) 弯曲性能

4 种纤维增强 PR1 复合材料的弯曲性能对比见表 3。由表 3 可以看出, 4 种复合材料中以 PR1/T - 700CF 的弯曲性能最好, 其次为 PR1/CBF, 这与 4 种纤维的复丝拉伸性能对比是一致的。

表 3 4 种纤维增强 PR1 复合材料的弯曲性能对比		
复合材料	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa
PR1/T - 700CF	640	93.4
PR1/HSGF	216	19.8
PR1/S - 2GF	376	30.0
PR1/CBF	407	34.2

(2) 烧蚀性能

4 种复合材料的烧蚀性能对比见表 4。由表 4 可以看出, 不论是质量烧蚀率还是线烧蚀率, PR1/T

表 4 4 种复合材料的烧蚀性能对比		
复合材料	质量烧蚀率 /g · s ⁻¹	线烧蚀率 /mm · s ⁻¹
PR1/T - 700CF	0.062	~ 0.006
PR1/HSGF	0.073	0.030
PR1/S - 2GF	0.075	0.040
PR1/CBF	0.066	0.035

- 700CF 都是最好的, 不过四者的质量烧蚀率相差不大, 特别是 PR1/CBF 接近于 PR1/T - 700CF。

(3) 烧蚀形貌

图 1 为 4 种复合材料的氧 - 乙炔烧蚀形貌。从图 1 可以看出, PR1/T - 700CF 烧蚀后的表面稍许膨胀、状态均匀一致, 烧蚀效果最好; PR1/HSGF 烧蚀后的表面局部有微裂纹, 状态基本一致, 烧蚀效果较好; PR1/CBF 烧蚀后的表面均匀分布有白色的颗粒, 状态均匀一致, 烧蚀效果较好; PR1/S - 2GF 烧蚀后的表面局部有较大的凹陷, 状态一致性差, 烧蚀效果较差。

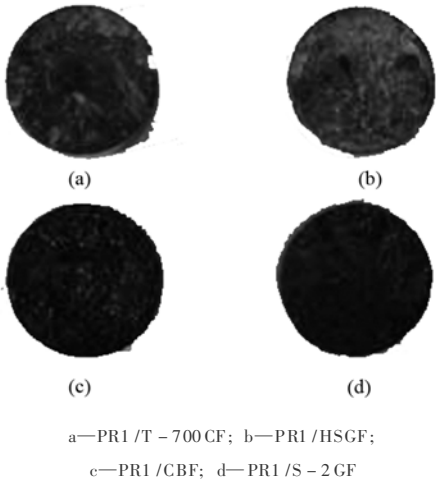


图 1 4 种复合材料的烧蚀形貌

2.3 PR1/CBF 复合材料的烧蚀机理分析

现以 PR1/CBF 为例, 探讨复合材料的烧蚀机理。PR1/CBF 的氧 - 乙炔烧蚀过程是一个复杂的物理化学变化过程, 它与很多因素有关, 而且各种因素也并非孤立的, 相互之间存在复杂的影响。

(1) 材料吸热

烧蚀初始, 温度还未达到 PR1 的分解温度时复合材料以吸热为主, 来自高温燃气流的热量被复合材料吸收, 以材料的有效热容保存起来。即使温度达到 PR1 的分解温度后的一段时间内, 纤维还在继续吸热。

(2) 基体材料与气流的热化学反应

当温度达到 PR1 的热分解温度后, PR1 开始分解。对聚合物来说, 积聚的热量先使聚合物主链上的侧基裂解, 进而主链上的化学键也断裂, 聚合物内部存在着侧基裂解和主链断裂两个竞争反应。如果后者占优势, 则材料主要通过分解吸收热量; 如果前者占优势, 则原来的链结构将以碳的形式保留下来, 此时可在烧蚀表面形成碳化层, 它具有坚硬、致密的

特点。对于 PR1 来说,主链是聚并苯的结构,跟侧基相比更难裂解,所以 PR1 裂解形成的是耐高温的坚硬、致密的碳化层,它将内层不稳定的聚合物与高温环境隔离,从而减缓了热量传递,保护了深层材料;同时,由于碳化层具有良好的力学性能,能抵抗高温气流的冲刷,从而有效地阻碍了烧蚀的扩展。实验分析也证明了这点,对复合材料烧蚀后的表面进行 EDS 分析,结果见图 2。从图 2 可以看出,复合材料烧蚀后的表面成分主要是 C,证明表面确实形成了一层碳层;对碳层放大进行 SEM 观察(见图 3),发现碳层的主要结构为球状,这种结构能更好地抵抗高温高压气流的冲刷,有效地保护深层材料。

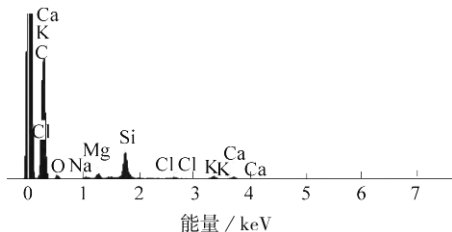


图 2 PR1/CBF 复合材料烧蚀后的 EDS 图

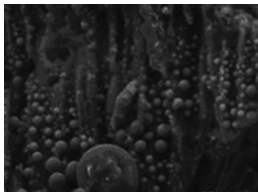


图 3 PR1/CBF 复合材料烧蚀后的 SEM 照片

(3) 热辐射效应

PR1 裂解形成的坚硬、致密的碳化层具有高辐射率,所以高温燃气流带来的大量热量被辐射掉,延缓了材料的烧蚀进度。

(4) 增强材料的熔化、升华

在基体分解的同时,纤维熔化,在复合材料表面形成一层粘膜,有效地阻止了热量向复合材料内层传递。随着温度的进一步升高,一部分粘膜被高压气流吹刮后凝聚在一起,以球状为主(见图 4),多数粘膜会进一步升华挥发,导致表面材料的质量损失,带走大量的热量。同时升华产生的气体进入边界气流中,降低了气流中的氧气浓度,并对复合材料表面的传热有屏蔽作用。对这些球状粘膜物进行 EDS 分析(见图 5),发现这些粘膜物的成分主要为 Si、Mg 等金属的氧化物,跟纤维成分相近,证明这些粘膜物为纤维熔化生成^[6]。

(5) 高速粒子和气流冲刷

高温、高速燃气流的冲刷会引起复合材料表面

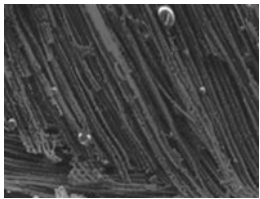


图 4 球状粘膜物的 SEM 照片

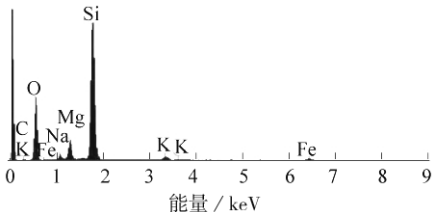


图 5 球状粘膜物的 EDS 图

的热力学侵蚀,大大降低表面材料的机械强度,进一步导致表面粗糙度增加,如果在实际环境下烧蚀,燃气流还含有大量的高温、高速粒子,对复合材料表面的冲刷会大大加剧。

(6) 机械剥离

PR1 吸水率高,而且其固化反应为缩聚反应,有低分子物逸出。烧蚀初始,存在于复合材料孔隙中的部分低分子物首先受热膨胀,接着 PR1 基体发生热解生成气体。由于材料中的孔隙率和渗透率低,复合材料内残存和降解的小分子被封闭在孔隙中,在复合材料内部产生较大的压力。在高速燃气流及材料内部气体压力的联合作用下,复合材料表面的纤维与树脂分离,发生机械剥离(见图 6)。

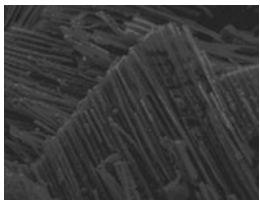


图 6 PR1/CBF 复合材料机械剥离后的 SEM 照片

3 结论

- (1) T-700CF、HSGF、S-2GF、CBF 4 种纤维中,T-700CF 在 573 K 的平均比热容最大、密度最小;CBF 在 573K 的平均比热容最小、密度最大。T-700CF 的拉伸性能最好, CBF 的拉伸性能次之。
- (2) PR1/T-700CF、PR1/HSGF、PR1/S-2GF、PR1/CBF 4 种复合材料中, PR1/T-700CF 的弯曲性能和烧蚀性能最好,其次为 PR1/CBF。在烧蚀领域 PR1/CBF 能够取代 PR1/S-2GF 和 PR1/HSGF。
- (3) PR1/CBF 复合材料的氧-乙炔烧蚀过程中主要存在着材料吸热、基体材料与气流的热化学

反应、热辐射效应、增强材料的熔化和升华、高速粒子和气流冲刷、机械剥离等烧蚀机理。

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.

[4] 王岚,陈阳,李振伟.连续玄武岩纤维及其复合材料的研究[J].玻璃钢/复合材料,2000(6):22-24.

[5] 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(6):7-13.

[6] 齐风杰,李锦文,李传校,等.连续玄武岩纤维研究综述[J].高科技纤维与应用,2006,31(2):42-46.

STUDY ON SPECIAL PHENOLIC RESIN MATRIX ABLATIVE COMPOSITES

Li Jinwen, Qi Fengjie, Wei Huazhen, Li Zengyi
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The mechanical properties and thermal properties of T-700 carbon fiber (T-700CF), high-silica glass fiber (HSGF), S-2 glass fiber (S-2GF), continuous basalt fiber (CBF) are investigated and compared, furthermore the mechanical properties and ablative properties of special phenolic resin (PR1) composites reinforced by these fibers are studied. The mechanisms of PR1/CBF are analyzed. The results show that the flexural and ablative properties of PR1/T-700CF composite are best; PR1/CBF composite takes the second place and it can take the place of PR1/S-2GF and PR1/HSGF. The ablative mechanisms of PR1/CBF composite in the oxygen-acetylene ablative course are as follows: decalcescence of composite, thermochemistry reaction between matrix and airflow, heat radiation effect, meltage and sublimation of reinforcement additive, scouring of high speed particles and airflow, peeling off of stress.

KEYWORDS phenolic resin, fiber, flexural property, ablative property, ablative mechanism

山东道恩集团开发出碳系填充型导电高分子材料

目前隶属山东道恩集团的山东省塑料树脂工程技术研究中心顺应市场需求,已开发出碳系填充型导电高分子材料,其中部分牌号如 DHFABS 不仅赋予 ABS 良好的阻燃性能,而且还使材料具有导电性。

碳系填充型导电高分子材料是指填充物为导电炭黑、石墨或碳纤维的一类导电性高分子材料,因价格相对较低和导电性持久、稳定等特点而被广泛应用,是理想的抗静电材料。

在国外,碳系填充型导电高分子材料已经形成成熟的市场。国内碳系填充导电高分子材料业也有工业化生产,但在品种、质量稳定性等方面与国外相比仍有较大差距,特别是与集成电路相关的导电高分子材料工业化生产基本空白。

(工塑网)

透明塑料汽车问世

任何人第一眼看到全身透明的“eXaxis”时,都会以为它是辆玻璃车,但实际上它是由德国拜耳公司使用模克隆聚碳酸酯制作而成的。它在今年日内瓦车展上首次亮相时,吸引了很多人的眼球。

eXaxis 具有昆虫外形,光泽的黄色车身,突出的车轮,仿佛是上半个世纪汽车联盟传奇赛车和越野车的融合体。同时,它提供了一前一后的两人空间,长、宽、高为 3700、1960、1284 mm,轴距为 2500 mm,前后均为双叉式悬挂,前轮配备 265/30R22 轮胎,后轮为 295/25R22 轮胎。这款概念车采用韦伯动力的 750 mm 机械增压每缸四气门双缸发动机,最大输出马力和扭矩分别高达 1110.25 kW 和 150 N·m。由于

使用乙醇燃料,因此大幅减少了二氧化碳的排放。它后轮驱动,6 速手动变速,百公里加速 4.8 s,最高速度达 210 km/h。

与以往的技术相比,这款车在各方面都有了全新发展。瑞士麦克普莱斯公司为其打造了模克隆外壳,德国的硬质薄膜专家为其涂上了一层淡黄色薄膜,突出显现汽车的铝质承载式底盘。底盘仿佛是从一整块材料上切割下来的,但实际上是由数块隔板组成。尽管如此,整个架构还是给人以十分轻巧的感觉,拜耳材料科技公司运用特殊的高技术手段实现了铬合金般的抛光效果,更加突出了这一特色。为了给把手和操纵杆表面进行抛光,拜耳专家基于水性粘合剂提出了一种特别的柔适涂层,唯一的目标就是创造视觉美感和驾驶的舒适性。

可容纳两位乘客位的特殊座位是与瑞卡罗公司共同设计而成。每张座位由 12 个透明的模克隆花纹条组成,与人体的肋骨数量相同。头枕和扶手都由透明材料制成。透明的指示器和功能显示屏无论从技术上还是从视觉上都对是一大赏心悦目的亮点。它们就像悬浮在驾驶员视野两边一样,通过触摸各种功能得以显示和控制。每个触摸板都有一个透明 CD/DVD 模克隆原坯,通过原坯上的导电涂层可触发功能开关。显示屏是由瑞士一位安全和闭合系统专家开发的,个性化的汽车安全系统同样被整合到触摸板上。

eXaxis 除了在透明体中融合了迷人的流畅轮廓线条外,还拥有鲜明的自我特色。然而享受过这款车驾驶乐趣的每个人都一致认同的是,在汽车高速行驶时,透过透明的地板俯视地面,绝对惊险刺激!

(卓创资讯)