

S-157 酚醛树脂 /CBFTC 复合材料的研究

齐风杰 李锦文 李传校 魏化震

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 制备了连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强 S-157 酚醛树脂复合材料。研究了树脂含量对 S-157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料力学性能和烧蚀性能的影响, 并借助扫描电子显微镜对复合材料断面的微观形貌进行了分析, 同时将 S-157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料与 S-157 酚醛树脂/高强玻璃纤维平纹布(GFTC)复合材料进行了性能对比。结果表明, 树脂含量在 30% 时 S-157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料的力学性能和烧蚀性能最佳; S-157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料比 S-157 酚醛树脂/GFTC 复合材料具有更好的力学性能和烧蚀性能。

关键词 酚醛树脂 连续玄武岩纤维 平纹布 力学性能 烧蚀性能

S-157 酚醛树脂是一种高性能抗烧蚀树脂。其固化产物交联密度较高, 且具有成炭率高、炭化层均匀致密及烧蚀率低等优点^[1]。以 S-157 酚醛树脂为基体制备的 S-157 酚醛树脂/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。常用的纤维增强体包括碳纤维、高硅氧纤维、高强玻璃纤维等。当前, 这几种纤维供应普遍趋紧, 尤其是碳纤维, 2005 年以来世界范围内出现了供不应求的局面, 国内市场供应十分紧张, 而且这几种纤维价格一直居高不下。连续玄武岩纤维是以天然玄武岩矿石作为原料在 1450~1500℃ 熔融后通过铂铑合金拉丝漏板制成的连续纤维。它具有成本低、力学性能好、导热系数低、耐酸碱、隔热、隔音、吸湿性低等优点, 尤其是耐高温性能好, 可在 -269~650℃ 连续工作^[2~4], 显示出作为树脂基复合材料增强体的巨大潜力。因此, 开展连续玄武岩纤维增强 S-157 酚醛树脂复合材料的研究, 部分替代高成本的碳纤维和其它先进纤维具有重要的意义。笔者对连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强 S-157 酚醛树脂复合材料的基本力学性能和烧蚀性能进行了研究, 以期为连续玄武岩纤维增强 S-157 酚醛树脂复合材料在热防护领域的应用提供一些理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

酚醛树脂: S-157, 酒精溶液, 棕黄色粘稠液体, 中国兵器工业集团第五三研究所;

CBFTC: 350 g/m², 上海俄金玄武岩纤维公司;

高强玻璃纤维平纹布(GFTC): S-2, 南京玻璃纤维研究院;

稀释剂、脱模剂: 自制。

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;

平板硫化机: XLB-D 型, 浙江湖州宏图机械有限公司;

综合热分析仪: STA4 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 204 型, 德国 Netzsch 公司;

计算机控制材料试验系统: SINTECH2/DL 型, 美国 MTS 公司;

动态材料试验机: 8032 型, 英国 Instron 公司;

氧乙炔烧蚀实验机: 自制;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200, 荷兰 FEI 公司。

1.3 材料制备

将 S-157 酚醛树脂、稀释剂、脱模剂若干配制成胶液, 再将胶液与纤维布按配比均匀混合, 晾置于通风干燥处 1 d 以上, 包装备用。切割预浸料至模板尺寸, 预烘, 采用层压成型工艺制备层合板, 固化温度为(160±5)℃, 固化时间为 4 min/mm, 成型压力为 5 MPa。

1.4 性能表征

(1) 树脂

将树脂固化后, 采用综合热分析仪测试其残炭率, 测试条件为氮气气氛、升温速率 10℃/min。采用 DSC 仪观察树脂的固化峰温度和放热峰焓, 测试条件为氮气气氛。

(2) 复合材料

拉伸性能按 GB 1447-2005 测试; 弯曲性能按

GB 1449-2005 测试;压缩性能按 GB 1448-2005 测试。烧蚀实验采用氧乙炔烧蚀实验机进行,将烧蚀前后的试样质量之差与烧蚀时间的比值作为质量烧蚀率,试样厚度之差与烧蚀时间的比值作为线烧蚀率。弯曲断面形貌采用 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 树脂性能分析

S-157 酚醛树脂的热重(TG)曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,S-157 酚醛树脂的热分解温度为 458.2℃,1250℃时的残炭率为 52.40%,远远超过普通酚醛树脂的相关指标。S-157 酚醛树脂之所以具有如此好的热性能是与它的结构分不开的。

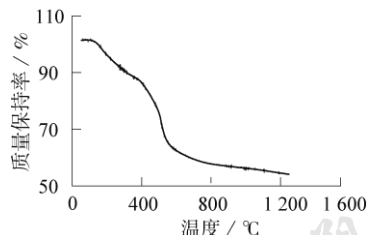


图 1 S-157 酚醛树脂的 TG 曲线

S-157 酚醛树脂的 DSC 曲线如图 2 所示,其固化峰温度为 169.9℃,放热峰焓为 123.1 J/g。

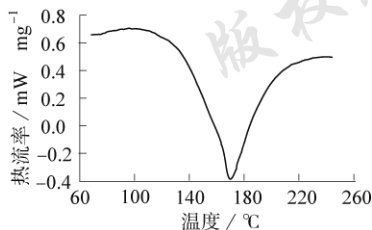


图 2 S-157 酚醛树脂的 DSC 曲线

2.2 复合材料力学性能分析

(1) 拉伸性能

S-157 酚醛树脂含量对复合材料拉伸性能的影响见图 3。从图 3 可以看出,树脂含量小于 25% 时,拉伸强度较低,这是由于缺胶导致纤维层间粘结不均匀,复合材料受力时很容易从粘结薄弱处断裂;另外此时拉伸强度和拉伸弹性模量变化趋势不一

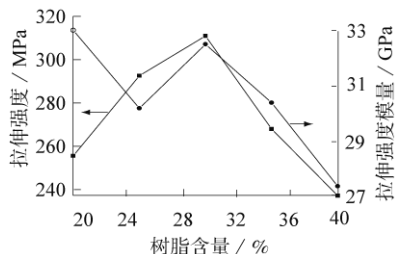


图 3 树脂含量对复合材料拉伸性能的影响

致,这是因为树脂没有完全浸润纤维,导致不同树脂含量的复合材料应变不一致。树脂含量超过 25% 时,拉伸强度和拉伸弹性模量变化趋势基本一致。当树脂含量为 30% 时,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均达到极大值,分别为 311 MPa 和 32.5 GPa。树脂含量超过 30% 时,起主要增强作用的纤维含量较低,而且富胶也会产生薄弱区域,从而使拉伸强度下降。

(2) 弯曲性能

S-157 酚醛树脂含量对复合材料弯曲性能的影响见图 4。图 4 的变化趋势和图 3 是一致的,树脂含量为 30% 时,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量达到极大值,分别为 475.8 MPa 和 34.3 GPa。

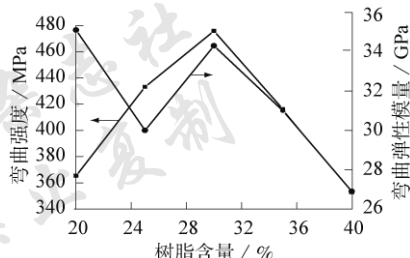


图 4 树脂含量对复合材料弯曲性能的影响

(3) 压缩性能

S-157 酚醛树脂含量对复合材料压缩性能的影响见图 5。从图 5 可以看出,树脂含量为 30% 时复合材料压缩强度最高,为 126.8 MPa。

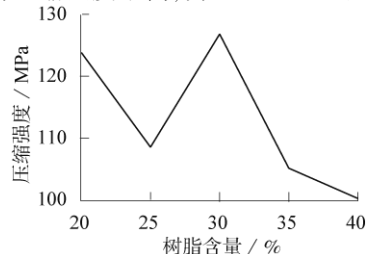


图 5 树脂含量对复合材料压缩性能的影响

2.3 复合材料烧蚀性能分析

S-157 酚醛树脂含量对复合材料烧蚀性能的影响见图 6。从图 6 可以看出,当树脂含量为 30% 时,复合材料的质量烧蚀率最小,为 0.055 g/s,线烧蚀率为 0.025 mm/s。当树脂含量超过 35% 时,复合材料的线烧蚀率逐渐减小,甚至出现负值。线烧蚀率之所以出现负值是因为在烧蚀实验环境下复合材料中含有的少量液体蒸发加上基体分解生成的蒸气引起较大的内部压力,从而导致基体的膨胀所致。但烧蚀实验环境和实际使用环境是有很大差别的,线烧蚀率为负不一定说明材料烧蚀性能良好。综合

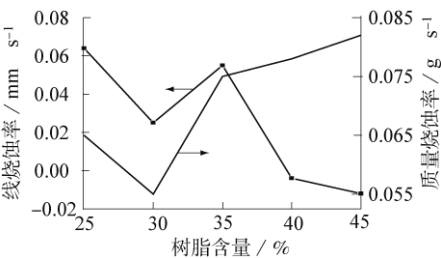
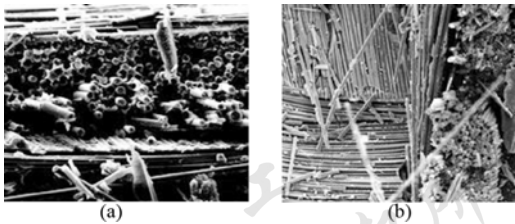


图6 树脂含量对复合材料烧蚀性能的影响

线烧蚀率和质量烧蚀率可以得出, 树脂含量为 30% 时复合材料的烧蚀性能最佳。

2.4 复合材料弯曲断面形貌观察

图 7 为 S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料弯曲断面形貌的 SEM 照片。从图 7 可以看出, 复合材料断面比较规整, 说明材料性能均匀一致。另外, 垂直于断面的纤维承受主要载荷, 纤维横断面为规则的圆柱面(图 7a); 平行于断面的纤维对承载作用不大, 纤维比较完整(图 7b)。



a—垂直于断面, 放大 800 倍; b—平行于断面, 放大 400 倍

图 7 复合材料弯曲断面形貌的 SEM 照片

2.5 种纤维布增强 S - 157 酚醛树脂复合材料的性能对比

在树脂含量都为 30% 的情况下, 采用 CBFTC 与 GFTC 分别增强 S - 157 酚醛树脂 2 种复合材料的性能对比见表 1。从表 1 可以看出, S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料和 S - 157 酚醛树脂/GFTC 复合材料相比, 前者的弯曲强度提高了 17.2%, 拉伸强度提高了 35.2%, 弯曲弹性模量和拉伸弹性模

表 1 2 种纤维布增强 S - 157 酚醛树脂复合材料的性能对比

项 目	S - 157 酚醛树脂/CBFTC	S - 157 酚醛树脂/GFTC
弯曲强度 /MPa	475.8	406.0
弯曲弹性模量/GPa	34.3	33.6
拉伸强度 /MPa	311	230
拉伸弹性模量/GPa	32.5	31.4
线烧蚀率/mm · s ⁻¹	0.025	0.040
质量烧蚀率/g · s ⁻¹	0.055	0.075

量也比后者略大; 其质量烧蚀率降低了 26.7%, 线烧蚀率降低了 37.5%。这说明 S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料的力学性能和烧蚀性能都比 S - 157 酚醛树脂/GFTC 复合材料有较明显的提高, 显示出良好的应用前景。

3 结论

(1) 当树脂含量在 30% 时, S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料的力学性能和烧蚀性能均为最佳, 其质量烧蚀率为 0.055 g/s, 线烧蚀率为 0.025 mm/s。

(2) S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料弯曲断裂时横向纤维起着承载的作用, 纤维断面为圆柱面, 纵向纤维对材料承载作用微小。

(3) S - 157 酚醛树脂/CBFTC 复合材料比 S - 157 酚醛树脂/GFTC 复合材料具有更好的力学性能和烧蚀性能。

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. 工程塑料应用, 2000, 28(5): 4

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

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

4 谢尔盖, 李中鄂. 连续玄武岩纤维材料的应用前景. 纤维复合材料, 2003(3): 17

RESEARCH ON CBFTC REINFORCED S - 157 PHENOLIC RESIN COMPOSITE

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

ABSTRACT Continuous basalt fibre tabby cloth (CBFTC) reinforced S - 157 phenolic resin composite was fabricated. The effects of resin content on both mechanical properties and ablative properties of S - 157/CBFTC composite were studied. Moreover, micro-appearances on section of S - 157/CBFTC composite were observed and the rupture mechanism was analyzed in virtue of scanning electron microscopy (SEM). The properties of S - 157/CBFTC composite were compared with those of S - 157/glass fibre tabby cloth (GFTC) composite. Results showed that S - 157/CBFTC composite of optimal mechanical properties and ablative properties was obtained when the resin content was 30%; the mechanical properties and ablative properties of S - 157/CBFTC composite were superior to those of S - 157/GFTC composite.

KEYWORDS phenolic resin, continuous basalt fibre, tabby cloth, mechanical property, ablative property