

纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响

杨学军 丘哲明 胡良全

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 以纳米碳黑作为增强材料制备纳米复合材料,研究了不同的纳米碳黑含量对纳米复合材料力学性能的影响,采用扫描电镜观察复合材料断裂界面、X射线衍射表征复合材料碳化后的结构。研究结果表明,纳米碳黑粒子使酚醛树脂的弯曲强度、压缩强度得以提高。

关键词 纳米碳黑,酚醛树脂,力学性能

Effects of Nanometer Carbon Black on Mechanical Properties of Phenolic Resin

Yang Xuejun Qiu Zheming Hu Liangquan

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract Nanocomposites are prepared with carbon black and phenolic resin in this research. Effects of nanometer carbon black content on mechanical properties of the nanocomposite are studied. Fractography of the nanocomposite is studied by SEM, and microstructure of nanocomposite after carbonization is characterized by XRD. As a result, flexural and compression strengths of the nanocomposite are increased with dispersion of the nanometer carbon black.

Key words Nanometer carbon black, Phenolic resin, Mechanical property

1 前言

酚醛树脂作为树脂基耐烧蚀材料的树脂基体,其韧性、强度等力学性能和耐烧蚀性能须进一步提高才能满足新形势下对树脂基体的要求^[1]。通常聚合物的增韧是通过共聚或共混在体系中引入弹性体组分来实现的,例如美国的MXBE 350和CA 6304都是引入橡胶的酚醛树脂,但同时带来了刚性和耐烧蚀性能下降的问题^[2]。研究表明,要提高材料的耐烧蚀性能,主要应着眼于增加碳化层本身的坚实程度及增加碳化层与基材结合的牢固性,这比选用热分解温度和静态烧蚀热高的材料更有意义。当所用填料为无机填料时,碳化层主要由基体提供,所以树脂的改性尤为重要^[3]。近年来,通过添加无机填料,使聚合物的刚性、耐热性、尺寸稳定性等得到改善。随着填料粒子的表面处理技术,特

别是填料粒子的超微细化开发和利用,聚合物的填充改性已从最初简单的增量增强,上升到增强增韧的新高度^[4,5]。本文研究了纳米碳黑对酚醛树脂常温和碳化后力学性能的影响。

2 实验

2.1 原料

高碳酚醛:华东理工大学提供;

纳米碳黑:四川自贡碳黑厂提供。

2.2 纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体的制备

在搅拌状态下将纳米碳黑粒子加入到酒精中,然后用超声波处理,再将上述溶液在搅拌状态下与酚醛树脂混合,在均质机上分散。将分散好的纳米碳黑酚醛树脂复合材料胶液脱除溶剂后在模具中固化,制备浇注体试样。

2.3 性能测试

收稿日期:2003-01-20;修回日期:2003-03-25

杨学军,1969年出生,硕士,主要从事聚合物基复合材料的研究工作

扫描电子显微镜:日立 S-2700;X射线衍射仪: D8 ADVANCE;日本岛津万能材料试验机 DDS-10; 压缩强度按 GB1448-83 测试;弯曲强度按 GB1449-83 测试。

3 结果与讨论

3.1 纳米碳黑酚醛树脂复合材料常温力学性能

纳米粒子的用量对纳米复合材料的性能有很大的影响,分别制备不同纳米粒子含量的纳米复合材料浇注体,其常温力学性能见图 1。从图中可以看出,弯曲强度和压缩强度随着纳米碳黑含量的增加而增加。添加 25% 纳米碳黑酚醛树脂的弯曲强度和压缩强度较纯酚醛树脂提高了一倍。

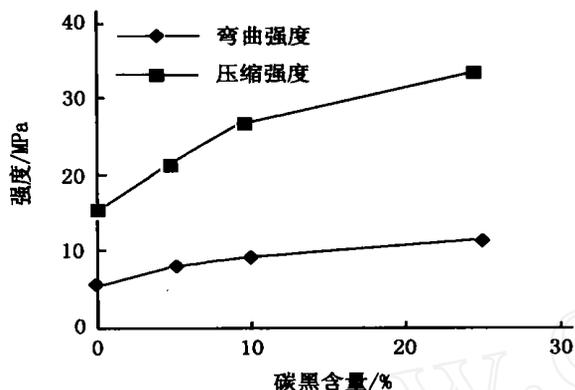
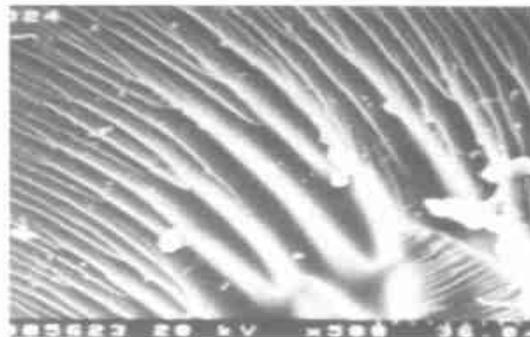


图 1 纳米碳黑酚醛树脂复合材料常温力学性能

Fig. 1 Mechanical properties of phenolic resin-carbon black nanocomposite

图 2 为树脂浇注体断口的 SEM 照片,酚醛树脂浇注体断口表面光滑、纹路清晰,纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体断口表面粗糙、凹凸不平、纹路复杂,与前者相比,形成的新表面多,吸收的能量多,提高了材料强度。当纳米粒子均匀地分散于基体中,在基体受到冲击时,粒子与基体之间产生微裂纹(银纹),随着粒子的细微化,粒子的表面积增大,材料受冲击时,产生更多的微裂纹,吸收更多的能量;同时粒子之间的基体也产生塑性变形,吸收能量,从而达到增韧目的。另外,无机纳米粒子具有应力集中与应力辐射的平衡效应,通过吸收冲击能量与辐射能量,使基体无明显的应力集中现象,达到复合材料的力学平衡状态;无机纳米粒子具有能量传递效应,使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终可能终止裂纹,不致发展为破坏性开裂。

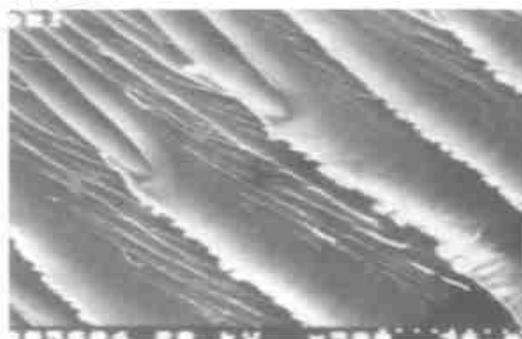
宇航材料工艺 2003 年 第 4 期



(a) 酚醛树脂浇注体的弯曲断口



(b) 纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体的弯曲断口



(c) 酚醛树脂浇注体的压缩断口



(d) 纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体的压缩断口照片

图 2 树脂断口的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of failure surface of resins

3.2 纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后力学性能

对隔热烧蚀复合材料而言,基体树脂除了将材料中的各种组分结合成型外,对复合材料的性能有着举足轻重的影响。选择一种基体,最重要的是其成碳特性,即碳产率的高低与碳化层的坚实程度,因此基体碳化后的性能极为重要。由实验结果可以看出,纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的收缩变形明显小于酚醛树脂,这是由于纳米粒子的加入,使基体无明显的应力集中现象,碳化变形明显减小。

对纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的力学性能进行研究,其结果如图3、图4所示。

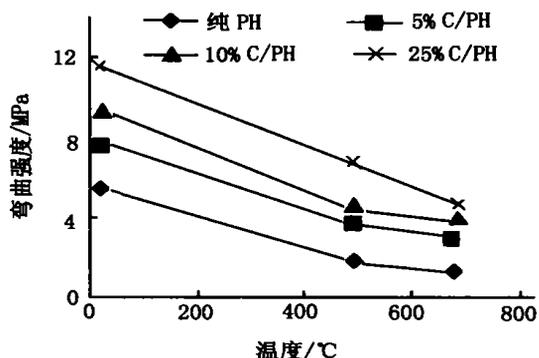


图3 碳化温度对树脂弯曲强度的影响

Fig. 3 Effects of carbonization temperatures on flexural strength

由图3可以看出,随着碳化温度的升高,酚醛树脂浇注体和纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体的弯曲强度逐渐降低,酚醛树脂浇注体700℃碳化后的弯曲强度为常温的23%左右,纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体700℃碳化后的弯曲强度为常温的40%左右,含25%纳米碳黑的酚醛树脂复合材料浇注体700℃碳化后的弯曲强度为酚醛树脂的3.5倍。

由图4可见,随着碳化温度的升高,酚醛树脂浇注体和纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体的压缩强度逐渐降低,酚醛树脂浇注体700℃碳化后的压缩强度为常温的17%左右,纳米碳黑酚醛树脂复合材料浇注体700℃碳化后的压缩强度为常温的23%~33%左右,含25%纳米碳黑的酚醛树脂复合材料浇注体700℃碳化后的压缩强度为酚醛树脂的4.4倍。

图5为树脂浇注体(碳化后)断口的SEM照片,酚醛树脂浇注体断口表面光滑,纳米碳黑酚醛树脂复合材料断口表面粗糙,凹凸不平;与前者相比,形成的新表面多,吸收的能量多,提高了材料强度。

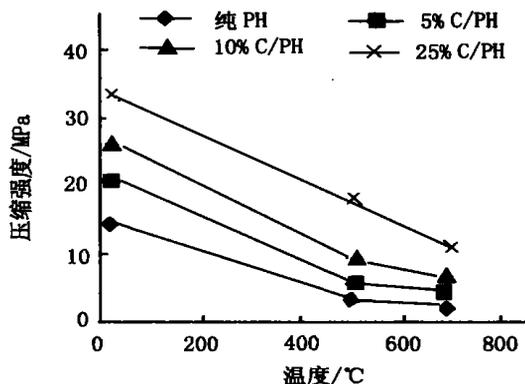
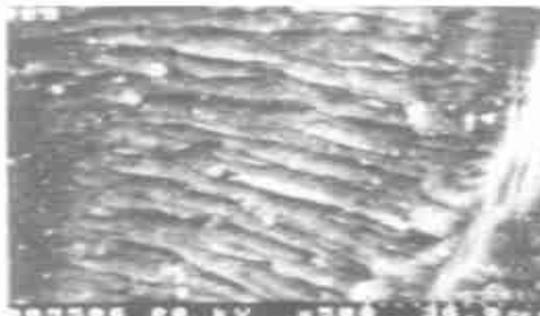


图4 碳化温度对树脂压缩强度的影响

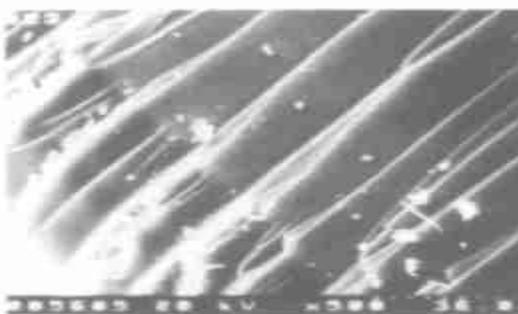
Fig. 4 Effects of carbonization temperatures on compressive strength



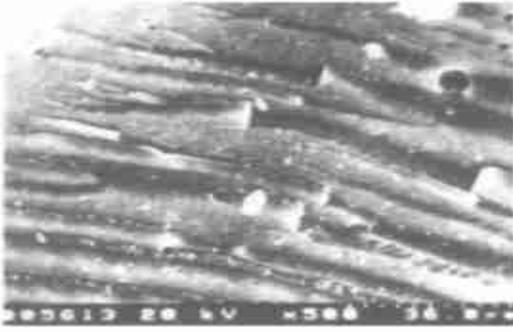
(a) 酚醛树脂弯曲断口



(b) 纳米碳黑酚醛树脂复合材料弯曲断口



(c) 酚醛树脂压缩断口



(d) 纳米碳黑酚醛树脂复合材料压缩断口
图 5 树脂(碳化后)断口的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of failure surface of resin after carbonization

树脂的碳化结构对树脂碳化后的力学性能有很大的影响,参照碳纤维的研究方法,对树脂的碳化结构进行微观的 X 射线衍射分析,图 6 为酚醛树脂碳化后的 X 射线衍射谱图,图 7 为纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的 X 射线衍射谱图。

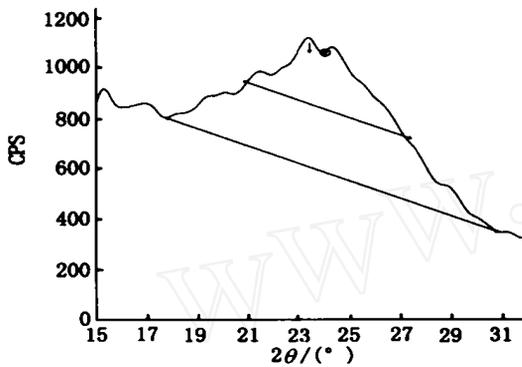


图 6 酚醛树脂碳化后的 X 射线衍射谱图

Fig. 6 XRD pattern of phenolic resin after carbonization

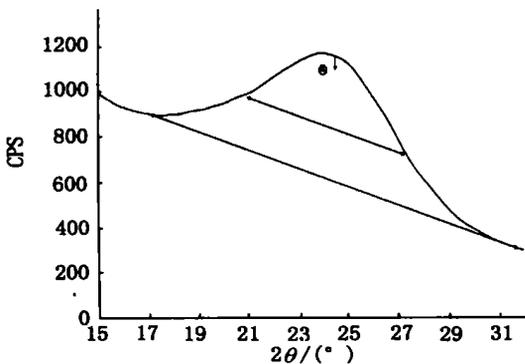


图 7 纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的 X 射线衍射谱图

Fig. 7 XRD pattern of phenolic resin-carbon black nanocomposite after carbonization

测定谱图中衍射角的二倍角 2θ 、衍射线的半高宽和衍射峰的高度 H , 计算 P 和 Y 值, 见表 1。其中 1[#] 试样为酚醛树脂碳化后的 X 射线衍射分析, 2[#] 试样为纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的 X 射线衍射分析。

表 1 树脂碳化后的 X 射线衍射分析¹⁾

Tab. 1 Structural parameters of resin after carbonization characterized by XRD

试样	$2\theta / (^\circ)$	d_{002} / nm	$2\theta / (^\circ)$	$H(\text{CPS})$	$P^{1)}/\%$	$Y^{2)}$
1 [#]	23.460	37.8898	6.627	455	-2.340	68.66
2 [#]	24.520	36.2753	6.268	498	45.01	79.45

注: 1) 碳化因素 $P = [(3.781 - d) / (3.781 - 3.44)] \times 100\%$, 3.44 为开始石墨化的 d 值, 3.781 为某种碳的 d 值; P 反映了树脂碳化的程度; 负值表明尚未达到所定义的碳化最低程度。

2) 有序度 $Y = H'$, 反映了碳结构的有序性。

由表 1 可以看出, 纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的 P 值和 Y 值均高于酚醛树脂, 说明纳米碳黑酚醛树脂复合材料具有较高的碳化程度和较好的碳结构, 这也是纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后具有很好的强度和较高的强度保持率的因素之一。

4 结论

(1) 在一定范围内, 纳米碳黑酚醛树脂复合材料的弯曲强度和压缩强度随纳米碳黑含量的增加而增大, 添加 25% 纳米碳黑酚醛树脂的弯曲强度和压缩强度较纯酚醛树脂提高了一倍。

(2) 无机纳米粒子具有应力集中与应力辐射的平衡效应, 通过吸收能量与辐射能量, 纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的收缩变形明显小于酚醛树脂。通过对复合材料碳化结构的 X 射线衍射分析和断口的 SEM 分析, 表明纳米碳黑酚醛树脂复合材料具有较高的碳化程度和较好的碳结构, 纳米碳黑酚醛树脂复合材料断口表面粗糙, 凹凸不平, 形成的新表面多, 吸收的能量多, 提高了纳米碳黑酚醛树脂复合材料碳化后的力学性能。

参考文献

- 1 Luo Yongkang. Phenolic resin in heatshields. In: 36th international SAMPE symposium, 1991: 1 128
- 2 Boyer C T, Talmy I G, Haught D A. Evaluation of fiber-reinforced composite ablators exposed to a solid rocket motor exhaust. AIAA-92-3510, 1992
- 3 林德春, 卢嘉德. 聚合物基隔热烧蚀复合材料在航天领域的应用. 见: 第九届全国复合材料学术会议论文集,

油污水分离技术

本成果为二级处理,即油污水经过重力分离和聚合分离后排除。油污水输送泵为专门设计的容积式配套泵。

油污分离在两个圆柱形(或上、下)筒体内进行,电动柱塞泵将油污水自上部切向引入筒体,借助于油与水间的密度差,使粗大油滴首先上浮;经粗分离后的油污水继续经过置于筒体内的网状油滴聚合元件,使微细油滴聚合成大油滴与水分离,然后排除筒外。分离出来的油污,集合于上部,经自动排油系统排除。

本成果可用来处理油污性废水,使之达到相应法规的排放标准,以保护水域江河与海洋的环境。尤其适用于处理船舶的舱底油污水、压舱油污水和洗舱油污水。

本成果广泛用于发电机、钢铁厂、机车车辆厂、油码头、油库、油船以及需要处理工业油性废水的部门。

本技术已经得到联合国海事组织(IMO)的认可,符合国际防污染公约的标准。已率先进入国际先进行列,并打进国际市场。

本成果曾获得重大科技成果奖等,并获得实用新型专利权。

本成果已取得巨大的经济效益和显著的社会效益,并且前景看好。

(上海船舶设备研究所经营业务处,上海衡山路10号,200031)

膜片联轴器

本成果用于承受旋转轴系间运行中出现的各种偏移。可广泛用于飞机、舰船、石油化工、燃气轮机电站、大型蒸燃气动力装置试车台、内河船只以及所有要求扰性联接的轴系,尤其适用于高速大功率的动力装置。

本成果提出了设计计算方法,通过静动态、实机、实船试验修正了设计计算,完成了数十种产品系列化设计,实现了对国外同类产品的替代。在舰船应用方面,缩小了与发达国家间存在的差距。

系列化设计单膜片组件:

- (1) 最大传递扭矩为 1 000 kN·m;
- (2) 最高运行转速为 27 500 r/min;
- (3) 最大角不对中为 0.5°(每米径向位移 8.72 mm);
- (4) 最大轴向位移为 ±11 mm。

本产品与英国同类产品相比,在传递扭矩相近的情况下,转速、运行角不对中及功率质量比等三相关键设计指标完全达到或超过了英国专业厂家的同类产品的水平。

本成果技术先进,曾获科技进步奖。已在水泵厂、大庆油田、钢铁设计研究单位、电机厂、机器制造厂、汽轮机厂、石化、动力、航运等众多部门和领域应用,解决了大量的生产关键难题。

本成果的应用产生了巨大的经济、社会效益,前景看好。

(哈尔滨船舶锅炉涡轮机研究所科技处,哈尔滨市 77 信箱,150036)

· 李连清 ·