

改性聚芳基乙炔树脂性能研究

汪明 余瑞莲 李卫方 李杰 冯志海

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过添加改性剂得到了改性聚芳基乙炔树脂,对树脂和树脂固化物分别进行了差热扫描热分析(DSC)和热重分析(TG)。通过对复合材料的纤维单丝界面剪切强度和层间剪切强度测试,研究了树脂与碳纤维的界面结合性能,并对编织织物增强的改性聚芳基乙炔树脂基体复合材料进行了烧蚀试验。结果表明,改性聚芳基乙炔树脂固化放热减小,而基本不影响其树脂传递模塑(RTM)工艺性和耐高温性能,明显改善与碳纤维的界面性能,复合材料的界面剪切强度提高了40%~50%,层间剪切强度提高了将近一倍;烧蚀性能与未改性树脂基本相当。

关键词 改性聚芳基乙炔树脂,固化热焓值,界面性能,烧蚀性能

Study on Performance of Modified Polyarylacetylene Resins

Wang Ming Yu Ruilian Li Weifang Li Jie Feng Zhihai

(Aerospace Research Institute of Material and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Polyarylacetylene resin is modified by adding some fillers. The modified resin is studied with DSC and the cured modified resin with TG. The interface property between the resin and fiber is investigated through fiber interface shear strength test and inter-lamina shear strength test of the composites. Ablation tests are performed for the modified polyarylacetylene resin matrix composites reinforced with 3D braided textile. Experimental results show that curing enthalpy of the modified polyarylacetylene resin is reduced and no significant effects on resin transfer molding (RTM) processability and high temperature resistance have been found. Interface property between the resin and fiber is distinctly improved. Interface shear strength (IFSS) of composites is increased about 40% to 50% and the inter-lamina shear strength (LSS) is almost doubled, and ablation performance of the composites keeps almost the same.

Key words Modified polyarylacetylene resin, Curing enthalpy, Interface performance, Ablation performance

1 前言

聚芳基乙炔树脂(PAA树脂)是由端乙炔基芳烃为单体共聚而成的一种高性能聚合物,它以其良好的树脂传递模塑工艺(RTM工艺)性能、固化时无低分子挥发物放出和固化后树脂具有优异的耐高温性能,逐渐被大家所关注,并使它成为下一代航空航天领域耐高温复合材料的首选树脂基体之一。以PAA

树脂为基体碳纤维复合材料具有优异的耐烧蚀性能,在火箭发动机喷管和弹头防热层等耐烧蚀部位都有良好的应用前景^[1]。

PAA树脂的研究始于上世纪,1960年就有关于二乙炔基苯的合成和环化反应研究的报道,但最初的聚合反应难以控制。20世纪70年代美国Hercules公司开发出聚二乙炔基苯树脂(H树脂),投入

收稿日期:2003-01-07;修回日期:2003-04-04

汪明,1978年出生,硕士,主要从事多功能复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2003年 第4期

— 43 —

了试生产^[2,3];80年代中美国宇航公司开发了适用于浸渍工艺的PAA树脂。直到1990年以后,美国Hercules公司终于解决了芳基乙炔聚合过程中热效应的可控性问题,在可成型加工PAA树脂的研究方面取得了突破性进展^[1,4]。国内在90年代后国防科技大学开始了芳基乙炔单体的合成和聚合反应的研究^[5]。华东理工大学焦扬声采用催化聚合法和热聚合法制备出了PAA树脂的实验室样品^[6],已进行了一些应用研究试验。

从应用情况来看,具有一定预聚度的PAA树脂可较好地适用于RTM工艺,但固化过程放热量较大,必须采用较长的固化时间以防止爆聚,但其与碳纤维的结合力较低,界面性能较差,一定程度上影响了复合材料的性能,碳布增强的PAA复合材料层剪强度仅为5.5 MPa^[7]。有报道利用酚醛树脂改性PAA树脂与碳布的结合性能,但烧蚀性能下降较大而且仍会造成烧蚀剥蚀^[8]。在本实验中,通过对PAA树脂的改性,在不影响其RTM工艺性和烧蚀性能的前提下,改进其固化工艺,提高复合材料中PAA树脂与碳纤维的界面性能。

2 实验

2.1 原材料

(1) PAA树脂:粘度(25℃)1.5 Pa·s~2.0 Pa·s,华东理工大学生产;

(2) Y—1树脂:PAA树脂的改性剂,自制;

(3) 616酚醛树脂,牌号DFQ53—75,北京玻璃钢研究院生产;

(4) 碳纤维:T—300型9K丝束,日本东丽公司生产;

(5) 碳纤维织物:三维五向编织,由南京玻璃纤维研究院编织。

2.2 仪器设备

(1) 粘度仪:DV—II+型粘度仪, Brookfield公司;(2) 热分析仪器:差热扫描仪(Pyris 1 DSC)和热重分析仪(TGS—2),美国PerkinElmer设备公司;(3) HIT—100型复合材料界面原位测试仪,哈尔滨工业大学高分子材料教研室研制;(4) WD—1型万能试验机,长春第一材料设备厂;(5) 电弧等离子体烧蚀实验设备,北京空气动力研究所。

2.3 试样制备

(1) 将PAA树脂与Y—1树脂按一定比例混合

均匀得到改性PAA树脂,即PAA—1树脂,与PAA树脂对比进行粘度测试和热分析。

(2) 采用RTM工艺,分别将PAA树脂和PAA—1树脂加压浸渍碳纤维织物,分别按两者的固化工艺路线加压固化,得到复合材料,用作单丝界面剪切强度测试试样和烧蚀试样。

(3) 将单向碳纤维布裁成长条状,用手糊法分别将PAA树脂和PAA—1树脂浸渍碳纤维布,放入模具,分别按两者的固化工艺路线固化,得到复合材料,用作层间剪切强度测试试样。

2.4 性能测试

粘度测试:取PAA树脂和PAA—1树脂,测试随温度变化粘度的数值得到两种树脂的粘温曲线关系,升温速率为1℃/min。热分析:将PAA树脂和PAA—1树脂分别在差热扫描仪作出DSC图测定其聚合反应热焓和固化反应温度,升温速率10℃/min,氮气气氛;将PAA树脂和PAA—1树脂的固化物分别在热重分析仪上作出TG图测定其热分解温度和失重率,升温速率10℃/min,氮气气氛。

单丝界面剪切强度测试:抛光试样的待测面,并固定在微脱粘测试仪的样品台上进行测试。定位后移动样品台到压头下,手动缓慢加载,对纤维施加一定力值;用显微镜观察纤维与基体的脱粘百分率,调整加载大小,测定不同脱粘百分率下的力值。通过得到的趋势曲线得到脱粘100%和50%下的力值,算出单丝界面剪切强度。

层间剪切强度测试:按照标准采用短梁小跨距弯曲法在万能试验机上,室温条件下进行测试,跨距为10 mm,跨厚比大于5:1。

线烧蚀速率测试:将织物复合材料烧蚀试样在电弧等离子体烧蚀仪上进行烧蚀实验,计算试样的线烧蚀速率。

3 结果与讨论

3.1 改性PAA树脂的粘度特性

PAA树脂的粘度适合于RTM工艺,这是PAA树脂在应用中的一大优点。因此可对PAA树脂进行改性而不影响其粘度的适用性。从PAA树脂和PAA—1树脂的粘度—温度曲线(图1)中可以看到,在70℃~120℃,PAA树脂粘度的变化在0.35 Pa·s~0.09 Pa·s,适合于RTM工艺;而PAA—1树脂粘度的变化为0.2 Pa·s~0.04 Pa·s,比PAA树脂更低,使

宇航材料工艺 2003年 第4期

其在 RTM 工艺中更有利于浸渍增强纤维。

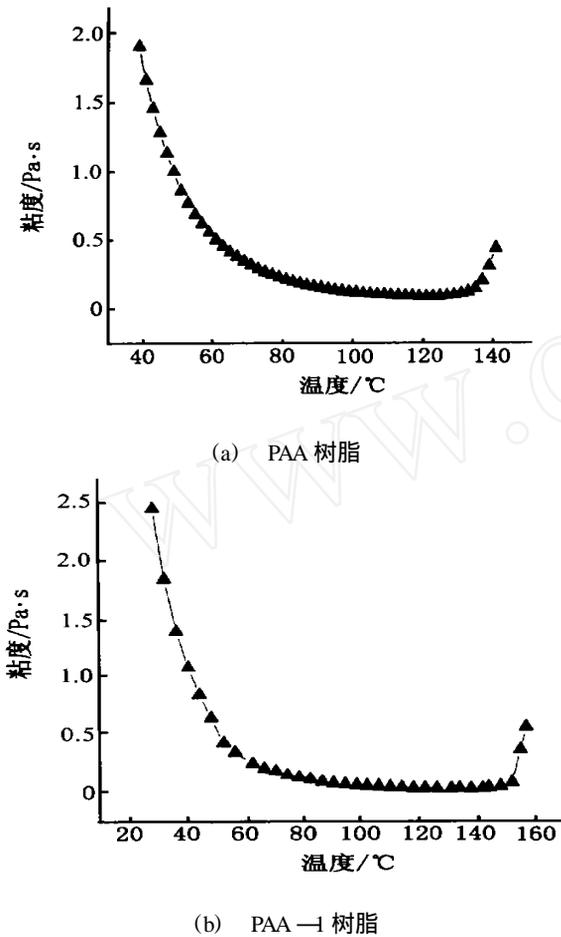


图 1 PAA 和 PAA-1 两种树脂的粘度—温度曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curves of PAA and PAA-1 resin

3.2 改性 PAA 树脂固化过程的放热性能

芳基乙炔单体在苯环上有两个很活跃的炔键,在一定温度下易发生聚合反应,该反应属于放热反应,并且放热量巨大。图 2(a) 为 PAA 树脂单体的 DSC 曲线,表明其热焓值很大,在固化过程中若不能控制好热量的释放则很容易发生爆聚。本实验使用的 PAA 树脂是有一定聚合度,在预聚过程中部分热量已得以释放,使其在完全固化时易于控制。从图 2(b) 中 PAA 树脂的 DSC 曲线可以看到,经过预聚的 PAA 树脂热焓值有了较大降低,但在固化过程中放热量仍然很大,其固化时仍需要阶梯升温 and 较长的固化时间避免爆聚。对 PAA 树脂的改性得到的 PAA-1 树脂就是为了降低 PAA 树脂的固化反应热焓值,图 2(c) 为 PAA-1 树脂的 DSC 曲线,由图可见

放热峰明显变宽变缓热焓值为 82.53 J/g,大大低于 PAA 单体和预聚 PAA 树脂的反应热焓值 1463.06 J/g 和 729.73 J/g。

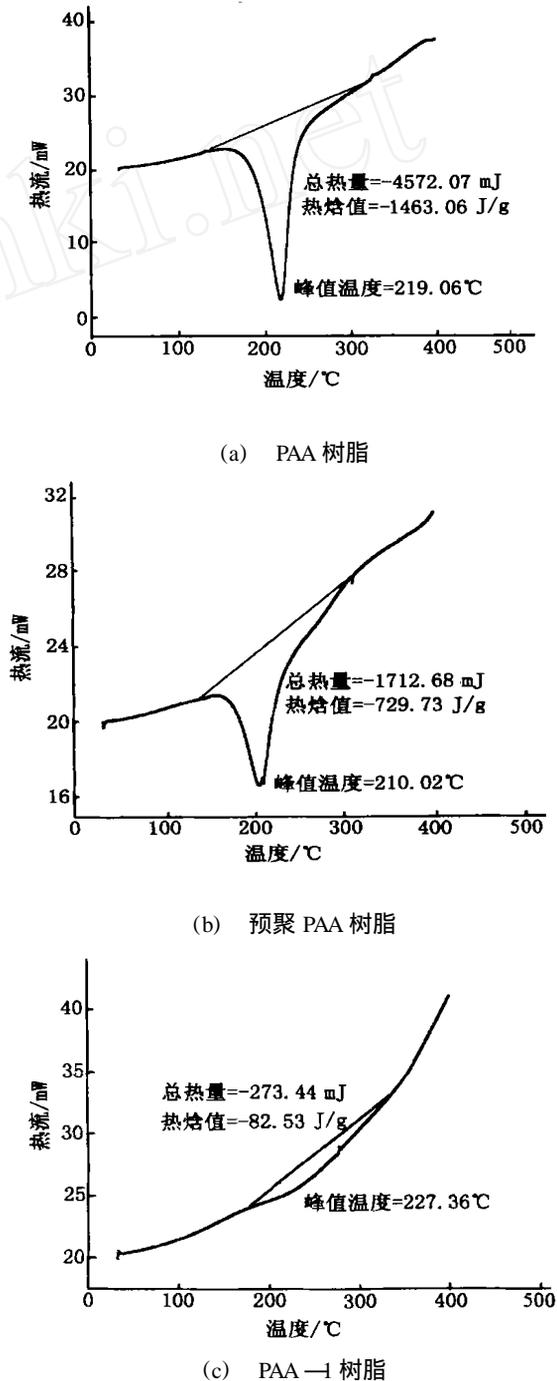


图 2 PAA 单体、PAA 和 PAA-1 树脂的 DSC 曲线

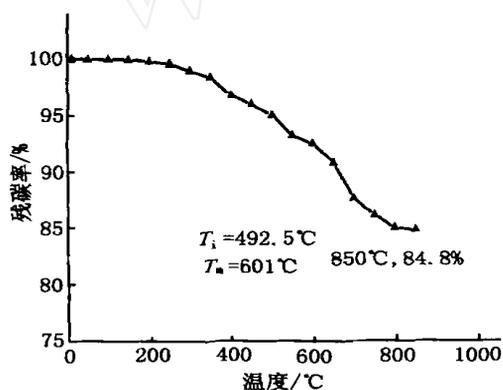
Fig. 2 DSC curves of PAA monomer, PAA prepolymer and PAA-1 resin

PAA-1 树脂反应热焓值的降低原因是由于 Y-1 树脂的加入改变了体系的聚合反应过程。

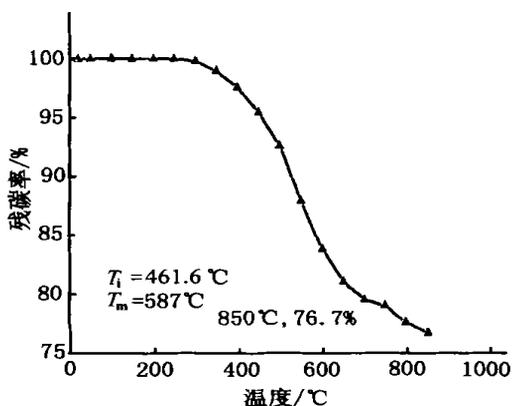
PAA 单体热聚合为自由基聚合,大量聚合得到的是共轭多烯结构,少量发生环三聚反应^[9]。键能计算表明,理论上形成炔基三键的聚合热焓值非常高,造成聚合成共轭多烯结构时放热量巨大。Y-I 树脂是一类带有烯丙基键的树脂,当 Y-I 树脂加入 PAA 树脂后,炔基可与烯丙基反应,从而使整个体系的反应热焓值降低。PAA-I 树脂放热量的减小,使 PAA-I 树脂固化反应更加易于控制,固化反应时间大大缩短。

3.3 改性 PAA 树脂固化物的热解性能

PAA 树脂具有优良的热解性能,对其进行改性不能大幅度影响 PAA 树脂的热解性能。将 PAA 和 PAA-I 树脂分别按各自的固化路线固化得到聚合物,进行热解分析,得到它们的 TG 曲线(图 3)。



(a) PAA 树脂固化物



(b) PAA-I 树脂固化物

图 3 PAA 和 PAA-I 树脂固化物的 TG 曲线图

Fig. 3 TG curves of cured PAA and PAA-I resins

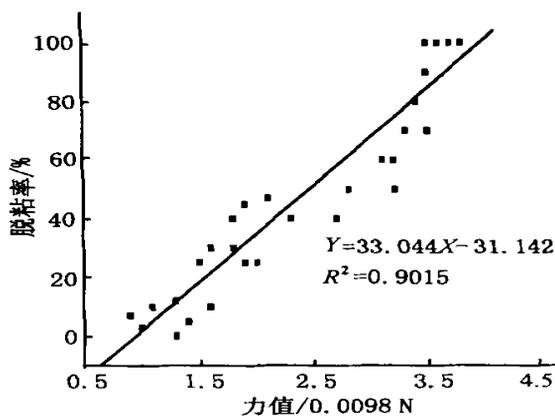
从图 3 中可以看到,PAA-I 树脂固化物的起始热解温度(T_i)、最大热解速率温度(T_m)和 850℃ 残碳率均保持在较高的水平;与 PAA 树脂固化物的热

解性能相比有小幅度的下降,但和 616 酚醛相比($T_i = 327$, $T_m = 589$, 900 残碳率 63%),PAA-I 树脂固化物的热解性能仍然是较为满意的。

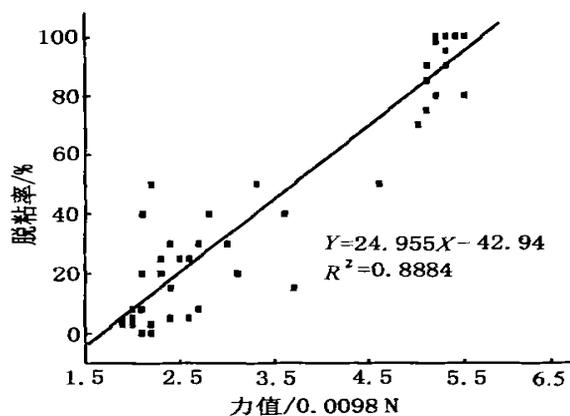
3.4 改性 PAA 树脂基复合材料的单丝界面性能

单丝界面剪切强度是测量碳纤维与树脂基体在不同脱粘百分率下的受力值,是纤维与基体在界面上结合力的反映。

图 4(a)是 PAA 树脂基体复合材料的界面剪切性能值,图 4(b)是 PAA-I 树脂基体复合材料的界面剪切性能值。根据性能数据分布,可得到它们的相关曲线和方程式,并计算得到纤维与基体脱粘率为 50%和 100%时的受力情况,如表 1 所示,从而比较两者的界面剪切性能。



(a) PAA 树脂基体复合材料



(b) PAA-I 树脂基体复合材料

图 4 两种树脂基体复合材料的界面剪切性能

Fig. 4 Interface shear strength properties of the PAA and PAA-I resin composites

从图 4 和表 1 可以看出,PAA 树脂和改性得到的 PAA-I 树脂复合材料在不同脱粘率下的受力有

较大差异。其中,PAA—I树脂复合材料在50%和100%脱粘率下受力都比相同条件下PAA树脂复合材料脱粘受力提高了40%~50%,说明在PAA树脂

基础上改性的PAA—I树脂明显改善了与碳纤维的界面性能,树脂与纤维的结合力有了较大的提高。

表1 两种树脂基体复合材料的微脱粘受力情况

Tab.1 Force to debond of two kinds of resin matrix composites

复合材料基体	相关曲线方程式(Y =力值, X =脱粘率)	脱粘率50%的受力/0.0098N	脱粘率100%的受力/0.0098N
PAA树脂	$Y = 33.04X - 31.142$	2.456	3.969
PAA—I树脂	$Y = 24.955X - 41.94$	3.684	5.688

3.5 改性PAA树脂基复合材料的层间剪切性能

分别测试PAA树脂和PAA—I树脂基体复合材料的层间剪切强度,PAA基体复合材料的室温下层间剪切强度为32.279 MPa,PAA—I基体复合材料的层间剪切强度为62.54 MPa。两者相比,PAA—I基体复合材料的层间剪切强度提高了将近一倍,可见复合材料的层间性能也得到了较大的改善。

3.6 复合材料烧蚀性能的影响

PAA—I树脂能够较好解决PAA树脂反应热焓值大以及与碳纤维的界面结合弱的问题,同时也要求该树脂的耐热性能和以该树脂为基体复合材料的烧蚀性能不能有大幅度的下降。将PAA树脂和PAA—I树脂作为基体,三维五向碳纤维织物作为增强体,复合得到的复合材料进行电弧等离子体烧蚀实验,线烧蚀速率数据如表2所示。从表中可看到,PAA复合材料和PAA—I复合材料线烧蚀速率在一个水平,同时二者的烧蚀性能都明显高于616酚醛树脂复合材料。

表2 多种复合材料的烧蚀性能

Tab.2 Ablation performance of several kinds of composites

复合材料树脂基体	线烧蚀速率/ mm s^{-1}
PAA树脂	0.26
PAA—I树脂	0.26
616酚醛树脂	0.30

尽管PAA—I树脂固化物高温残碳率低于PAA树脂,但PAA—I树脂与碳纤维的界面结合情况得到了改善,可有效地提高烧蚀过程中抵抗沿树脂纤维界面的热冲刷、剥蚀,从而整体上降低了复合材料的线烧蚀速率。PAA树脂和PAA—I树脂固化物自

身耐高温和残碳率都优于616酚醛树脂,因此二者复合材料的耐烧蚀性能更好。但从树脂基体耐热性能来看,PAA和PAA—I复合材料的烧蚀性能还有更大的提高空间,目前还需要对树脂纤维界面改性和复合材料成型工艺做更进一步的研究。

4 结论

(1) Y—I树脂可有效地改善PAA树脂固化反应过程中放热量较大,反应难以控制的问题,使其固化时间大大缩短。这是因为烯丙基的加入改变了体系的聚合反应过程,降低了体系的热焓值。

(2) 改性得到的PAA—I树脂在70~120时粘度的变化在0.2 Pa·s~0.04 Pa·s内,可较好地适用于RTM工艺,利于浸渍增强纤维。PAA—I树脂固化物热解性能略低于PAA树脂,但明显高于616酚醛,可应用于制备耐高温高性能复合材料。

(3) 与PAA树脂相比,PAA—I树脂与碳纤维的界面性能有了明显改善,单丝界面剪切强度在微脱粘率50%和100%条件下提高了40%~50%。在单向碳纤维复合材料的层间剪切强度上,PAA—I树脂基体复合材料也提高了将近一倍。

(4) PAA—I树脂基体复合材料的烧蚀性能与PAA树脂基体复合材料相当,线烧蚀速率达到0.26 mm/s,具有良好的耐烧蚀性能。

参考文献

- 1 Kataman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor composites. *Journal of Advanced Materials*, 1995; 26(3): 21~27
- 2 Jabloner H. U. S. Patent NO. 407033324, 1978
- 3 Jabloner H. U. S. Patent NO. 409746027, 1978
- 4 Barry W T. Review of polyarylacene matrice for thir-wall composites. AD-A214921
- 5 李银奎等. 聚二乙炔基苯与苯乙炔的共聚及共聚物

的表征. 高分子材料与工程, 1993; 5(9): 41 ~ 45

6 焦声扬, 庄元其. 耐热材料的新进展——芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料. 玻璃钢/复合材料, 1997; (1): 41 ~ 43

7 闫联生等. 碳布增强聚芳基乙炔新型耐热材料. 玻璃钢/复合材料, 1999; (5): 20 ~ 23

8 闫联生. 酚醛改性聚芳基乙炔基复合材料探索. 玻璃钢/复合材料, 2001; (3): 22 ~ 24, 31

9 丁学文等. 芳基乙炔聚合物固化反应动力学和结构表征. 华东理工大学学报, 2001; 27(2): 161 ~ 164

(编辑 任涛)

木工锯、刨机床噪声控制技术

木工机床生产中实用量大、应用面广,产生噪声很大,尤以圆锯、平刨、压刨及带锯机居首位,空载噪声可达 100 dB(A) 以上,对环境污染、人体健康、劳动生产率及质量的提高影响巨大。

本成果经过系统研究,已经从声源上完成对圆锯机、带锯机、安全平刨与压刨四个系列的 27 种机型噪声控制研究。整机噪声级均可以控制在 70 dB(A) 以内,负载噪声级可降至 85 dB(A) 以下,具有突出降噪效果,节电 5% ~ 9%,省柴油 50% 及延长机床使用寿命等特点。本技术和单机噪声指标均处国际先进水平,已获得国家专利,并获得科技进步奖、发明奖等多项奖励。

本成果经过多年推广应用,已获得显著经济、环保、劳保及社会效益。

本技术从声源上控制噪声,结构简单,性能稳定可靠,适用新机床,也适用于老木工机床降噪改造,成本低,节省能耗,机床使用寿命延长。有广阔的推广应用前景。

(船舶工业第九研究设计院,上海武宁路 303 号,200063)

金属表面防腐、减摩、耐磨技术

为解决金属表面腐蚀、磨损的实际问题,本成果研制的新技术具有如下特点:设备简单、操作方便、可减薄通常镀层厚度,镀铬层由 0.05 mm 降至 0.02 mm ~ 0.025 mm。

本成果简化了原工艺,降低成本,提高了效率。涂层超薄,仅几微米,结合力好,涂层表面不仅防腐性能优异,而且还具有减摩、耐磨的优点。可应用于各种需要防腐、减摩、耐磨的场合;涂层具有优良的电气性能,并可保持原有的可焊性;无污染,有利于环保。

技术设备简单,可在原有设备基础上进行改装,投资少见效快。

镀层安全厚度由 0.05 mm 降到 0.02 mm,镀铬成本降低 30% 左右,而效率提高一倍以上,可见其经济效益十分显著。

(辽宁工程技术大学机械工程学院,0418 - 3350504)

·李连清·