

碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料性能研究

Properties of Carbon Fiber/ Silicone Modified Epoxy Composite

郭亚林¹, 梁国正¹, 丘哲明², 何 敏²

(1 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072;

2 中国航天科技集团公司第四研究院第四十三研究所, 西安 710025)

GUO Ya-lin¹, LIANG Guo-zheng¹, QIU Zhe-ming², HE Min²

(1 Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University,

Xi'an 710072, China; 2 The 43rd Institute of the Fourth Academy of

China Aerospace Science & Technology Corporation, Xi'an 710025, China)

摘要: 介绍了一种碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的性能研究情况。对该复合材料的力学性能、热常数和烧蚀性能进行了初步测试。结果表明, 其拉伸强度达到 558MPa, 拉伸模量达到 44.0GPa, 层间剪切强度为 16.6MPa, 导热系数不超过 0.3 W/(m·K), 氧-乙炔烧蚀的线烧蚀率为 0.049mm/s, 质量烧蚀率为 0.0595g/s。通过与常用的碳/酚醛材料比较, 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的性能较优。

关键词: 碳纤维; 有机硅改性环氧树脂复合材料; 性能; 耐热材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2004)09-0042-03

Abstract: Mechanical properties, thermal constants and ablative properties of a carbon fiber/silicone modified epoxy composite were studied. Results indicated that the tensile strength, tensile modulus and shear strength of the composite were 558MPa, 44.0GPa and 16.6MPa respectively. The thermal conductivity didn't exceed 0.3 W/(m·K). The linear ablation rate and mass ablation rate of oxyacetylene was 0.049mm/s and 0.0595g/s respectively. The performance of carbon fiber/silicone modified epoxy composite was better than that of carbon fiber/phenolic composite.

Key words: carbon fiber; silicone modified epoxy composite; property; thermal protection material

树脂基耐热材料作为一种高效的耐热材料已广泛应用于宇航领域, 常用的树脂基耐热材料以酚醛树脂作为基体材料。酚醛树脂在高温下发生热分解反应, 形成一层坚固的碳层, 碳层均匀地附着在增强纤维的表面, 对纤维起到“强化”作用, 并与增强纤维一起承受高达 1600~ 2500℃的高温, 达到耐热的目的^[1]。然而酚醛树脂需加热加压固化, 成型工艺相对复杂。目前, 在树脂基耐热材料研究方面, 针对新型树脂基体及其复合材料的研究日益增加, 并取得一定成果。这些研究包括聚芳基乙炔树脂、有机硅树脂、硅橡胶及其复合材料。H. A. Katzman 等人制作了 T300 编织物增强的聚芳基乙炔试样, 采用等离子体对其和酚醛试样 (FM5055) 进行了烧蚀性能测试, 结果表明, T300 聚芳基乙炔的质量损失和冲刷均较小。M. J. Miller 等人比较了玻璃纤维增强的有机硅树脂和橡胶改性酚醛树脂的烧蚀性能, 结果发现, 不论在高热流密度, 还是在低热流密度条件下, 以有机硅为基体的材料的抗冲刷

性能和质量损失均较好。但聚芳基乙炔和有机硅树脂的成型工艺性均较差^[2-4]。环氧树脂的成型工艺性好, 但耐烧蚀性能差, 将环氧树脂和有机硅树脂结合起来, 可以制备具有良好成型工艺性的耐烧蚀的耐热材料。

在研究有机硅改性环氧树脂性能的基础上, 本工作对碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的性能进行了初步研究, 以期将其用作耐烧蚀耐热材料。本文对碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的力学性能、热常数和氧-乙炔烧蚀性能的研究情况进行了介绍^[5,6]。

1 实验部分

1.1 原材料

1.1.1 基体材料

有机硅改性环氧树脂, 工业品, 西安化工厂; 聚酰胺, 工业品, 丹徒县长江化工厂; 功能填料, 工业品。基

体材料的基本性能见表 1。

1. 1. 2 增强纤维

M 40J 高模量碳纤维, 其基本参数如下, 拉伸强度 4. 4GPa, 拉伸模量 377GPa, 断裂伸长率 1. 2%, 密度 1. 77g/cm³, 每束纤维中单丝的根数为 6000(6K)^[7]。

表 1 基体材料的基本性能

Table 1 Properties of matrix

T ensile strength / MPa	9. 38
Elongation at break / %	16
T ensile modulus / MPa	369
Decomposition temperature / °C	340~ 640
Specific heat / × 10 ³ J•(kg•K) ⁻¹	1. 235
T hermal conductivity / W•(m•K) ⁻¹	0. 290
Linear ablation rate / (mm•s ⁻¹)	0. 451
Mass ablation rate / (g•s ⁻¹)	0. 1391

1. 2 性能测试

1. 2. 1 力学性能

NOL 环拉伸性能测试参照 GB/T 1458- 1988 进行; 剪切性能测试参照 GB/ T 1461- 1988 进行。

1. 2. 2 热性能及热分析

材料热常数测试参照 GJB1201. 1- 91 进行; 材料氧- 乙炔烧蚀实验参照 GJB323A- 96 进行。

2 结果与讨论

2. 1 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料力学性能

实验采用 NOL 环来测试碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的力学性能, 表 2 是测试结果, 由表 2 可知, 本实验所研制的碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的拉伸强度为 558MPa, 拉伸模量为 44. 0GPa, 层间剪切强度为 16. 6MPa。常用的层压碳/酚醛材料的力学性能如下, 粘胶基碳/酚醛的拉伸强度和模量分别为 96. 9MPa 和 10. 3GPa, PAN 基碳/酚醛的拉伸强度和模量分别为 290. 1MPa 和 46. 1GPa^[1]。与碳/酚醛材料的力学性能相比较, 本工作所研制的复合材料的力学性能相对较高。

2. 2 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的热常数

在进行热常数测试时, 由于复合材料具有各向异性的特点, 本工作初步测试了碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料正交板的垂直面方向的热常数, 包括比热容和导热系数, 并研究了它们随温度的变化情况。

2. 2. 1 比热容

图 1 是碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的比热容随温度的变化曲线。由图 1 可以看出, 该材料

表 2 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料力学性能

Table 2 Mechanical properties of carbon fiber / silicone modified epoxy composite

No.	Tensile strength / MPa	Tensile modulus / GPa	Shear strength / MPa
1	574	45. 5	16. 1
2	599	55. 2	16. 6
3	575	40. 2	16. 0
4	564	38. 8	17. 3
5	480	40. 1	17. 0
Average	558	44. 0	16. 6

的比热容随温度的升高而增大, 类似于常用的陶瓷材料^[9]。从图 1 还可看出, 材料的比热容受温度的影响较大, 在 500 °C 时的比热容是室温(20 °C) 时的 1. 8 倍, 因此可以认为, 随温度升高, 材料吸收同样的热量, 其温度的升高幅度下降。

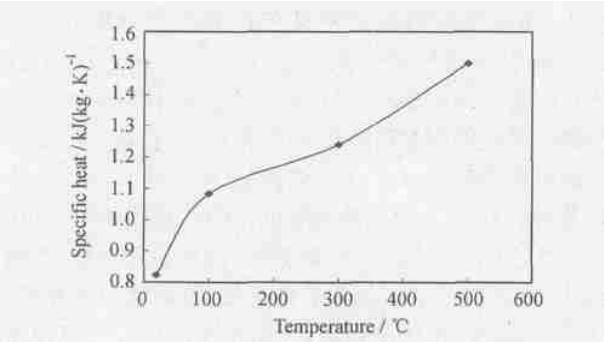


图 1 碳纤维/有机硅环氧复合材料比热容随温度变化曲线

Fig. 1 Specific heat vs temperature of carbon fiber / silicone modified epoxy composite

2. 2. 2 导热系数

图 2 是碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的导热系数随温度的变化曲线。由图 2 可以看出, 该材料的导热系数是随温度的升高而增大的。同时由图 2

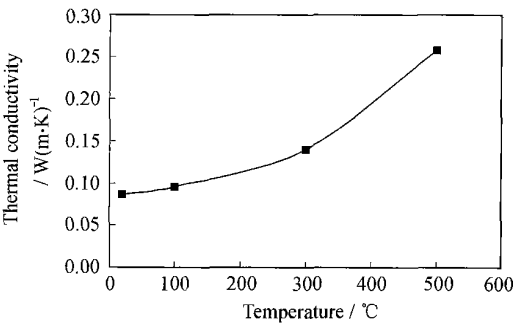


图 2 碳纤维/有机硅环氧复合材料导热系数随温度变化曲线

Fig. 2 Thermal conductivity vs temperature of carbon fiber / silicone modified epoxy composite

还可看出,碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的导热系数较低,在 500℃ 以内,其数值不超过 0.3W/(m·K),说明该材料在其垂直面方向具有良好的隔热性能。为了便于比较,给出常用的耐烧蚀材料——碳/酚醛的导热系数,粘胶基碳/酚醛在 42℃ 和 90℃ 分别为0.624 W/(m·K)和0.729W/(m·K),PAN 基碳/酚醛在 42℃ 和 90℃ 分别为0.636W/(m·K)和 0.758W/(m·K)^[1]。

2.3 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料烧蚀性能

采用氧-乙炔烧蚀试验测试了碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的烧蚀性能,结果见表 3,材料的平均线烧蚀率为 0.049mm/s,平均质量烧蚀率为 0.0595g/s。根据文献[1],碳/酚醛材料的线烧蚀率情况为:粘胶基碳/酚醛为 0.055mm/s, PAN 基碳/酚醛为0.068mm/s。其测试条件为:焓值 $7.37 \times 10^6 \text{J/kg}$;热流密度 $6.2 \times 10^6 \text{W/m}^2$;气流与试样成 20°角^[1]。在本研究中,试样烧蚀数据的测试条件为热流密度 $4.2 \times 10^6 \text{W/m}^2$,气流与试样垂直。通过以上比较可以认为,本试验所研制的碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的烧蚀性能与常用的碳/酚醛材料相当,具有用作耐烧蚀材料的潜力。图 3 是碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料氧-乙炔烧蚀前后试样的外观比较图(试样直径为 30mm),由图 3 可以看出,试样在经过氧-乙炔烧蚀后(图 3b),表面全部碳化变黑,但形状保持完好,无分层、膨胀、粉化等现象,只是在试样中心处出现一个直径为 2~3mm 的浅坑,这是由火焰冲刷形成的(氧-乙炔烧蚀试验中,火焰喷嘴直径为 2mm,喷嘴距试样初始表面距离为 10mm),试样的线烧蚀率正是从此处测量的。

表 3 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的
氧-乙炔烧蚀结果

Table 3 Ablative properties of carbon fiber/
silicone modified epoxy composite

No.	Time of ablation / s	Linear ablation rate / (mm·s ⁻¹)	Mass ablation rate / (g·s ⁻¹)
1	10	0.033	0.0579
2	10	0.058	0.0601
3	10	0.057	0.0606
Average	—	0.049	0.0595
Standard deviation	—	0.014	0.0014
Variance coefficient / %	—	28.7	2.4

3 结论

(1)碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的力学

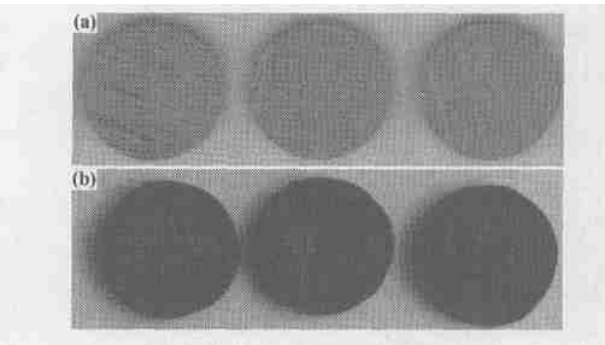


图 3 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料
氧-乙炔烧蚀前(a)后(b)对比

Fig. 3 Comparison of carbon fiber / silicone modified
epoxy composites before (a) and after (b) oxyacetylene ablation

性能较高,其拉伸强度达到 558MPa,拉伸模量达到 44.0GPa,层间剪切强度为 16.6MPa。

(2)碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料具有良好的隔热性能,其比热容和导热系数均随温度升高而增大,材料的导热系数在 500℃ 以内不超过 0.3 W/(m·K)。

(3)碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料氧-乙炔烧蚀的平均线烧蚀率为 0.049mm/s,平均质量烧蚀率为 0.0595g/s。

(4)与碳/酚醛复合材料相比,碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料的性能较好。

参考文献

[1] 于翹. 材料工艺(下)[M]. 北京: 宇航出版社, 1993. 5- 31.
[2] KATZMAN H A, MALLON J J and BARRY W T. Polyarylate-
ethylene-matrix composites for solid rocket motor components[R]. AD
A302053. 1995.
[3] MILLER M J and KOO J H. Effect of reinforcements in a silicone
resin composite[R]. AIAA-94-0787. 1994.
[4] SUSUMU YAMADA, CHOUJI SERIZAWA and KAZUSHING
KATO. Thermal and ablative properties of silicone insulation[R]. A-
IAA-97-3259. 1997.
[5] 陈祥宝, 等. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
38- 62.
[6] 章基凯. 有机硅材料[M]. 北京: 中国物资出版社, 1999. 278-
338.
[7] 李成功, 傅恒志, 于翹, 等. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出
版社, 2002. 130- 133.
[8] DAVID W RICHESON. 现代陶瓷工程[M]. 徐秀芳, 宪文译. 北
京: 中国建筑工业出版社, 1992. 36- 44.

收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2004-07-15
作者简介: 郭亚林(1971-), 男, 工程师, 博士研究生, 主要从事复合
材料研究. 联系地址: 西安市 101 信箱 306 室(710025)。