

酚醛树脂杂化磷酸盐基复合材料的研究

张德刚 周燕 邓诗峰 黄发荣 杜磊

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘 要 用酚醛树脂对磷酸盐进行了杂化,并用杂化基体制备了玻璃纤维增强的复合材料。考察了酚醛树脂加入量对复合材料的力学性能、吸水性和介电性能的影响。结果表明,酚醛树脂加入后,磷酸盐复合材料的力学性能明显提高,弯曲强度从 50 MPa 提高到 100 MPa 以上;吸水性显著下降,吸湿率从 5.5% 降低到 1.5% 左右;同时复合材料的介电性能亦有改善。

关键词 线型酚醛树脂,吸水性,介电性能

Phenol-Formaldehyde Resin Hybridized Phosphate Composites

Zhang Degang Zhou Yan Deng Shifeng Huang Farong Du Lei

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract An aluminum phosphate adhesive is prepared and a phenol-formaldehyde (PF) resin is added as an additive to the adhesive to form a PF-hybridized phosphate matrix. A composite is made from the glass fibers and the matrix. The mechanics performance, the water absorbability and the dielectric properties of the composites are investigated. Results show that mechanical properties and anti-water absorbability have a certain degree of enhancement and the dielectric properties of the composite have a little improvement.

Key words Phenol-Formaldehyde resin, Water absorbability, Dielectric properties

1 前言

航天透波材料是指对波长在 1~1000 nm、频率在 0.3~300 GHz 范围的电磁波的透过率大于 70% 的材料,它是保护航天飞行器在恶劣环境条件下通讯、遥测、制导、引爆等系统能正常工作的一种多功能介质材料,可用于制作雷达天线罩,在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等航天飞行器无线电系统中得到广泛的应用^[1~3]。透波材料还可用作高能陀螺仪的窗口材料、诊疗仪器的透波窗材料及微波通讯材料等。磷酸盐基复合材料具有耐高温、高强度、优异的介电性能和抗氧化性能以及良好的材料结构设计性等特点,因此在航天领域得到广泛应用^[4~6]。为改善磷酸盐基体的工艺性、吸水性等,本文在磷酸

盐中加入酚醛树脂,形成有机酚醛树脂杂化无机磷酸盐基体,研究其复合材料的性能。

2 实验

2.1 原料与设备

磷酸、氢氧化铝、氧化镁均为分析纯。2123 型酚醛树脂、乌洛托品为市售。调温电热碗: JL 型,上海第一橡胶机械厂。增力电动搅拌器: J50-D 型,上海实验仪器厂。平板硫化机: 25 t,上海标本模型厂。

2.2 材料制备

磷酸盐胶黏剂的制备方法参见文献 [7~8]。将一定量的 2123 型线型酚醛树脂添加到磷酸盐胶黏剂中,加入固化剂,搅拌均匀后,得到酚醛树脂杂

收稿日期: 2005-10-23

基金项目: 国家 973 项目 (51318020006) 资助

作者简介: 张德刚, 1980 出生, 硕士研究生, 从事耐高温功能结构材料的研究

化磷酸盐基体,浸渍无碱玻璃纤维布后,晾干得预浸料,预浸料放入压机中,按以下工艺热压成型: 100 /0.5 h + 120 /0.5 h + 140 /2 MPa/1 h + 160 /2 MPa/1 h + 180 /2 MPa/1 h + 200 /2 MPa/2 h。

2.3 性能测试

复合材料的弯曲性能按 GB1449 - 83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》进行测试。复合材料介电性能采用 Q 表 AS28571 测试,测试温度为 18 ,频率 7.95 MHz。将复合材料置于温度 30 、相对湿度 73% 的空气中,每隔 1 h 测定其质量,直至质量不再变化,最终复合材料的增重率即为吸湿率。常温下,将复合材料浸没于去离子水中,每隔 1h 测定其质量,直至质量不再变化,测得复合材料的吸湿率。基体的热失重用 WRT - 2 型微量热天平进行测试,升温速率 10 /min,空气气氛。

3 结果与讨论

3.1 酚醛杂化磷酸盐基体的杂化机理及耐热性能

磷酸盐中的酚醛树脂可能发生两种反应:乌洛托品在超过 100 会发生分解,形成甲醇胺和甲醛,从而与酚醛树脂反应,发生交联;线型酚醛树脂与磷酸盐胶黏剂中的无机多元酸硼酸和磷酸发生酯化反应,形成硼酚醛,从而赋予酚醛树脂更为优良的耐热性能和力学性能。图 1 为固化后的磷酸盐基体和酚醛树脂杂化磷酸盐基体的热失重谱图。

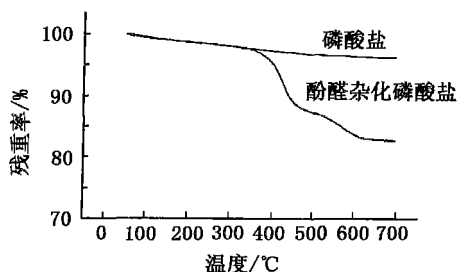


图 1 酚醛树脂杂化磷酸盐基体和磷酸盐基体的 TGA 图谱

Fig 1 TGA curve of phenol-formaldehyde/aluminum phosphate matrix

由图 1 可见,磷酸盐基体在 0 ~ 700 没有明显的失重,总失重率仅为 4% 左右。添加 30% 线型酚醛树脂后,基体在 350 ~ 400 内有较大失重,失重率达 10%,而在 450 ~ 600 范围的失重为 7% 左右,

此后热失重曲线趋于平缓。前者由酚醛树脂分子内醚键断裂和脱端羟甲基以及酚醛分子断链造成;而后者可能是由酚醛树脂杂化物分解造成^[9];由此可见,本实验得到了 350 前耐热性能良好的有机 - 无机杂化基体。

3.2 酚醛树脂杂化磷酸盐基复合材料的力学性能

图 2 为磷酸盐基体中酚醛树脂含量对复合材料弯曲强度的影响。可以看出,随着磷酸盐胶黏剂中酚醛树脂含量的增加,其复合材料的弯曲强度提高,弯曲强度从 50 MPa 提高到 100 MPa 以上。当酚醛树脂质量分数达到 10% 时,复合材料的弯曲强度达到稳定值,此后酚醛树脂的添加量对复合材料的弯曲强度影响不大。一方面由于酚醛树脂作为胶黏剂的粘结性能优于无机磷酸盐胶黏剂^[10],因此添加酚醛树脂能改善磷酸盐胶黏剂和玻璃纤维的粘结性能,使复合材料的力学性能提高。另一方面随着酚醛树脂质量分数增加,有机相尺寸变大,容易相分,易产生应力集中效应,使材料的力学性能降低。

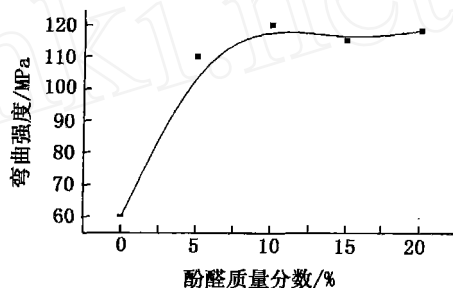


图 2 磷酸盐基体中酚醛树脂含量对复合材料弯曲强度的影响

Fig 2 Influence of phenol-formaldehyde content on flexural strength of the composites

3.3 酚醛树脂杂化磷酸盐基复合材料的吸水性

图 3 为不同酚醛树脂含量磷酸盐的复合材料吸湿率随时间变化关系图。可以看出,随着酚醛树脂含量增加,复合材料的吸湿速率减小,吸湿率亦随之降低。图 4 为不同酚醛树脂含量磷酸盐复合材料的吸湿率,可见,添加酚醛树脂后,复合材料的吸湿率明显降低。当酚醛树脂添加量为 20% 时,复合材料的吸湿率仅为 1.5% 左右,明显低于未添加酚醛树脂复合材料 5.5% 的吸湿率,说明添加酚醛树脂能显著改善磷酸盐基复合材料的吸水性。磷酸盐复合

材料的吸水包括两方面:材料内部的微孔对水分子的物理吸附和材料本身对水的亲和性。磷酸盐基体中的酸式磷酸盐有良好的亲水性,在磷酸盐中添加酚醛树脂一方面可能填充材料内部的微孔,使材料更致密;另一方面有机树脂可以使磷酸盐的亲水性提高,阻碍磷酸盐对水的吸附。这两方面原因可能是导致复合材料吸湿率降低的主要因素。

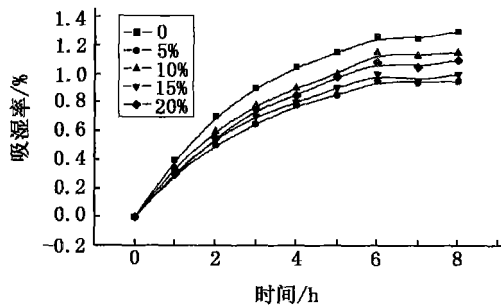


图3 不同酚醛树脂含量磷酸盐的复合材料吸湿率随时间变化曲线

Fig 3 Moisture absorption of the composites with different amount of phenol-formaldehyde

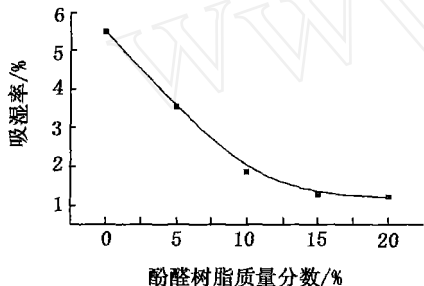


图4 不同酚醛树脂含量磷酸盐的复合材料的吸湿率

Fig 4 Water absorption of the composites with different amount of phenol-formaldehyde

3.4 酚醛树脂杂化磷酸盐基复合材料的介电性能

添加酚醛树脂应不影响磷酸盐基复合材料的介电性能,才能达到应用的要求。表1列出了不同酚醛树脂含量的磷酸盐基复合材料的介电性能。可以看出,添加酚醛树脂后,复合材料的介电常数、介电损耗角正切值都略有降低。这是因为酚醛树脂本身介电性能较好,添加到磷酸盐基体中降低了材料的介电常数和介电损耗角正切值,提高了复合材料的介电性能。

宇航材料工艺 2006年 第2期

表1 磷酸盐基体中酚醛树脂的含量对复合材料介电性能的影响

Tab 1 Influence of phenol-formaldehyde content on dielectric properties of composites

酚醛树脂质量分数 / %	介电常数 ()	介电损耗 (tan) / 10^{-2}
0	4.35	1.50
5	4.25	1.35
10	4.20	1.40
15	4.15	1.20
20	4.27	1.25

4 结论

(1)在磷酸盐基体中添加少量的线型酚醛树脂可提高复合材料的力学性能,弯曲强度从 50 MPa 提高到 100 MPa 以上。

(2)添加线型酚醛树脂能改善复合材料的吸水性,复合材料的吸湿率从 5.5% 降到 1.5% 左右。

(3)线型酚醛树脂的加入对复合材料的介电常数影响不大,但是介电损耗角正切值从 1.5×10^{-2} 降低到 1.25×10^{-2} 。

参考文献

- 黎义,李建宝等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 4~9
- 仝毅,周馨我. 微波透波材料的研究进展. 材料导报, 1997; 11(3): 1~5
- Zimmernann W F. Development of a foamed alumina cement Bull Am. Cer Soc, 1959; 3: 97~98
- 周燕等. 磷酸盐基复合材料的纤维涂膜与性能研究. 功能材料, 2004; 增刊 - 2127 - 03
- Tahy I G, Martin C A, Haught D A et al. Electromagnetic window. US4654315, 1996
- 胡连成. 俄罗斯航天透波材料现状考察. 宇航材料工艺, 1994; 24(1): 48~52
- 麻平,罗进文等. 磷酸盐基体及其纤维复合材料的研究. 纤维复合材料, 2004; (2): 15~18
- 罗进文,麻平等. 磷酸盐基体及其纤维增强复合材料的研究——基体磷/铝元素摩尔比对工艺和材料性能的影响. 玻璃钢/复合材料, 2004; (2): 45~48
- 徐复铭,周伟良. Resol型酚醛树脂热解特征的 TG-MS研究. 宇航材料工艺, 2003; 33(1): 18~23
- 王继刚,郭全贵. 陶瓷改性酚醛树脂黏结剂的耐高温性能. 机械功能材料, 2005; 29(2): 24~26

(编辑 任涛)