

C/C-PAA 与 C/C-FA 弯曲性能对比

张万强 赵英民 王涛 詹万初

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 通过 PIP 工艺制备了 C/C-PAA、C/C-FA 复合材料,对 PAA、FA 裂解碳的 XRD、浸渍效果以及 C/C-PAA 和 C/C-FA 的弯曲强度进行了分析。结果表明:PAA 裂解碳的炭质量、浸渍效果较好,C/C-PAA 弯曲强度比 C/C-FA 弯曲强度高 34.9%,弯曲模量对比不明显。

关键词 聚芳基乙炔,糠酮树脂,X 射线衍射,C/C 复合材料

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.05.012

Comparison of Flexural Properties Between C/C-PAA and C/C-FA

ZHANG Wanqiang ZHAO Yingmin WANG Tao ZHAN Wanchu

(Aerospace Research Institute of Special Materials and Process Technology, Beijing 100074)

Abstract C/C-PAA and C/C-FA composites were prepared by PIP process, X-ray diffraction of PAA and FA resin carbon, impregnation result of PAA and FA resin, flexural strength of C/C-PAA and C/C-FA were studied. It is show that PAA resin carbon has better initial structure and impregnation result than FA resin carbon; flexural strength of C/C-PAA is 34.9% higher than that of C/C-FA, flexuural modulus contrast is not obvious.

Key words Polyarylacetylene(PAA), Furfural acetone(FA), X-ray diffraction, C/C composites

0 引言

前驱体树脂浸渍/炭化(PIP)工艺是制造 C/C 复合材料重要的工艺方法之一。传统的浸渍剂为糠酮(FA)树脂,其残碳率 56%~60%,在固化过程中形成副产物水,导致较大的孔隙率和收缩率。

近年来出现了以聚芳基乙炔(PAA)等残碳率高的高聚物作为 C/C 复合材料的浸渍剂。PAA 是只含有 C、H 元素高度交联的芳香族聚合物,残碳率高达 85%以上,且获得炭的纯度特别高,同时它的低收缩率有助于防止表面缺陷扩散至纤维内部,是低压工艺制备 C/C 复合材料的新方向。本文对 C/C 复合材料浸渍剂 PAA、FA 裂解碳质量、浸渍效果、C/C-PAA 和 C/C-FA 的弯曲性能进行对比。

1 试验

1.1 原材料

C/C 多孔体:自制,将针刺碳纤维预制体化学气相沉积(CVD-C)至密度达到 1.18 g/cm^3 ;芳基乙炔树脂,华东理工大学;糠酮树脂,常熟杜威化工有限公司。

1.2 测试设备

XRD 测试:Bruker D8 型 X 射线衍射仪。测试条件:管压 20~60 kV、管流 10~300 mA, Cu 靶 Ka 辐射,波长为 0.154 056 nm。树脂浸渍效果测试:电子

天平,型号:ML3002,精度 0.01 g。C/C 复合材料弯曲强度测试:在 CSS-44050 型高低温电子万能试验机上进行,跨距为 60 mm,加载速率 0.1 mm/min。

1.3 试样制备

PAA、FA 裂解碳 XRD:在 N_2 气氛保护下以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至预定的温度,保温 4 h,得到裂解碳化试样,进行 XRD 测试。

浸渍效果对比试样:C/C 多孔体加工成 $70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 尺寸,采用 PIP 工艺进行 PAA、FA 浸渍效果对比,浸渍压力 2.0 MPa,裂解温度为 800°C ;C/C-PAA 为 1# 试样,C/C-FA 为 2# 试样。

弯曲试样:将浸渍获得的试样切成 $70 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$,进行弯曲强度、模量测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果对比分析

根据 X 射线衍射谱线测定(002)面衍射角 θ 。

根据布拉格方程:

$$2d_{002} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

计算出(002)面的层间距 d_{002} ;

基于 Merring 和 Maire 公式可以计算出石墨化度:

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (2)$$

收稿日期:2014-02-10;修回日期:2014-07-23

作者简介:张万强,1979 年出生,硕士,主要从事 C/C、C/SiC 复合材料的工艺研究工作。E-mail:99586415@qq.com

式中,0.3440 为完全未石墨化炭的层间距,0.3354 为理想石墨化晶体的层间距。

图 1 为不同温度处理后的 PAA、FA 裂解碳 XRD 曲线。不同温度下均在 2θ 有一个比较对称的衍射峰(002),衍射峰较宽,表明 PAA、FA 裂解碳均为无定型炭。

不同温度处理后的 PAA 裂解碳衍射峰角 2θ 、峰形尖锐程度、峰强度均高于 FA 裂解碳,表明 PAA 裂解碳微观结构有序度更高、炭质量更好。

随着处理温度的升高,PAA、FA 裂解碳衍射峰向

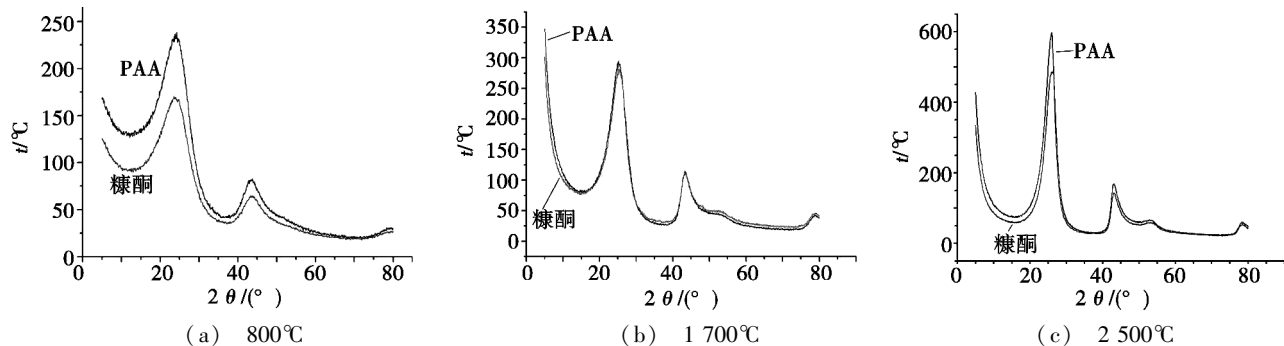


图 1 不同温度处理 PAA/FA 树脂 XRD 对比图

Fig. 1 XRD spectrum of PAA and FA resin at different temperatures

2.2 PAA、FA 浸渍效果对比

浸渍试验效果见图 2,可以看出,PAA 树脂浸渍 2 次即可达到 1.66 g/cm^3 ,后续继续浸渍效果不明显,这主要是因为 PAA 树脂裂解过程中残碳率非常高,相应的其升降温过程中的收缩率较低,较少次数的浸渍即可达到较为明显的效果;而 FA 树脂在整个浸渍过程中,密度一直在缓慢增加,浸渍 5 次后密度 (1.69 g/cm^3) 达到 PAA 树脂 2 次浸渍的效果,说明 FA 残碳率较低引起其致密化效果较差。

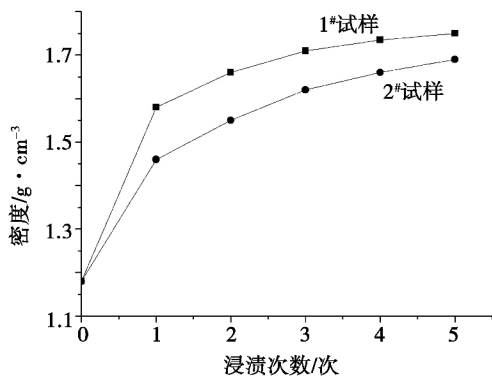


图 2 PAA、FA 浸渍效果对比

Fig. 2 Impregnation result of comparison between PAA and FA resin

2.3 C/C-PAA、C/C-FA 弯曲性能对比

表 1 为 C/C-PAA、C/C-FA 弯曲强度、模量对比,可以看出,1# 试样弯曲强度高于 2# 试样 34.9%,弯曲模量无明显差别;PAA 作为 C/C 复合材料浸渍剂,其浸渍致密后获得的试样内部缺陷更少,力学性能较好。

高角度方向偏移,峰形越来越尖锐,峰的强度也不断增加,层间距迅速变小,表明:2 种树脂裂解形成的紊乱的网络骨架结构,随着炭化温度的升高逐渐向乱层石墨结构转变。

2 500°C 处理 PAA 裂解碳 d_{002} 位于完全未石墨化碳层间距和理想石墨化晶体层间距之间,而 FA 裂解碳 XRD 曲线出现双峰,表明:2 500°C 处理后 PAA 裂解碳一部分发生闭环反应转变为石墨结构,而 FA 裂解碳中存在至少两种炭微观结构,碳质量不纯,石墨化难度更大。

表 1 C/C-PAA、C/C-FA 弯曲性能对比

Tab. 1 Comparison of flexural properties between C/C-PAA and C/C-FAP

试样	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
1#	237.07	27.77
2#	175.76	24.28

3 结论

(1) XRD 结果表明,PAA 裂解碳的微观结构比糠酮裂解碳的有序度更高、碳质量更好,2 500°C 处理后 PAA 部分发生闭环反应转变为石墨结构,而 FA 裂解碳出现双峰表明其微观结构组成更为复杂,更加难以石墨化。

(2) 在 C/C 复合材料多孔体相同的条件下,PAA 树脂 2 次的浸渍效果基本上可达到糠酮树脂 5 次的浸渍效果。

(3) C/C-PAA 弯曲强度比 C/C-FA 高 34.9%,弯曲模量对比不明显。

参考文献

- [1] 黄启忠,等.高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用[M].长沙:中南大学出版社,2010:280
- [2] 肖志英,蒋建纯,周九宁.新型 C/C 复合材料基体前驱体—COPNA 树脂[J].粉末冶金材料科学与工程,2006,11(2):118-121
- [3] 丁学文,陈东,曹建华,等. XRD 研究芳基乙炔聚合物炭化过程中的结构变化[J].高分子材料科学与工程,2002,18(2):127-130
- [4] 周红英,张晓虎,邹武,等.糠酮裂解碳及其炭/炭复合材料微观结构与性能研究[J].固体火箭技术,2007,30(3):260-263

(编辑 吴坚)