

文章编号:1674-8190(2015)02-201-04

酚醛树脂炭的合成及其力学性能研究

赵毓梅

(西北工业大学 航空学院,西安 710072)

摘要: 为了表征多孔炭泡沫材料基体的结构与力学性能,采用碱催化法制备热固性酚醛树脂,经固化、高温炭化处理合成多孔炭泡沫材料的基体——酚醛树脂炭。研究酚醛树脂炭的微观结构、压缩强度及压缩断裂韧性。结果表明:酚醛树脂炭结构以树脂炭基体、微孔和微裂纹为主,其碳元素以 sp^3 杂化的非晶炭形式存在;压缩强度为 8.58 MPa,压缩断裂特征为脆性断裂模式;酚醛树脂炭的压缩断裂韧性较差,断裂过程中吸收的总能量为 0.135 MJ/m^3 。

关键词: 酚醛树脂炭;碱催化法;压缩性能;断裂韧性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Synthesis and Mechanical Properties of Phenolic-based Carbon

Zhao Yumei

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to characterize the microstructure and mechanical properties of matrix of porous carbon foam, phenolic-based carbon are synthesized by curing and carbonization of base-catalysis thermo-setting phenolic resin. Microstructure, compressive strength and fracture toughness of synthetic phenolic-based carbon are studied. The results show that phenolic-based carbon mainly consists of resin-derived carbon, micropores and microcracks; and carbon element exists in the form of sp^3 -rich amorphous carbon. The compressive strength of phenolic-based carbon is 8.58 MPa, whose compressive fracture characteristic is brittle fracture. Its fracture toughness is worse, which is marked by the energy in compressive fracture of 0.135 MJ/m^3 .

Key words: phenolic-based carbon; base-catalyzed transesterification; compressive properties; fracture toughness

0 引言

多孔炭泡沫材料具有密度低、热稳定性优良、力学性能良好、在无氧条件下可加热到 $3\ 300\ ^\circ\text{C}$ 而不熔化不软化等特质,已成功应用于航空、航天、航海等军事领域,近年来成为炭基材料领域的研究热点^[1-3]。目前,国内外对多孔炭泡沫材料的研究主要集中于制备工艺的优化、力学与热学性能的改进等。炭泡沫材料传统的制备方法包括物理方法和化学合成法^[3-5]。合成的炭泡沫孔形状不规则,并

且具有一定的开孔率,开孔的存在,对材料的力学性能影响较大。为了降低炭泡沫材料的开孔率,使闭孔相的形状规则、孔径均匀,Wang Bin 等^[6]、田卓等^[7]在传统发泡工艺的基础上改良造孔工艺,合成闭孔空心微球相,将其引入炭泡沫基体,合成了闭孔孔径为数百微米的微球型炭泡沫材料。

为了改善多孔炭泡沫材料的性能,对其进行改性研究,Wu Xiaowen 等^[8]合成了铝硅酸盐改性炭泡沫材料,铝硅酸盐的引入,提高了多孔炭泡沫的中温抗氧化性能与隔热性能,但其力学性能并未得到明显改善。Luo Ruiying 等^[9]将 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须引入多孔炭泡沫中,当 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须含量为 4 wt. % 时,多孔炭泡沫的压缩性能得到了明显提高; $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须的引入亦改善了炭泡沫在常温

收稿日期:2014-11-18; 修回日期:2015-03-01

通信作者:赵毓梅,Zhaoyum@nwpu.edu.cn

下的隔热性能。王茜等^[10]将纳米蒙脱土引入多孔炭泡沫材料中,合成的颗粒增强型多孔炭泡沫材料具有良好的压缩强度(25.5 MPa)。

目前,关于多孔炭泡沫材料基体性能的研究鲜有报道。多孔炭泡沫材料是一种以闭孔空心结构为主的复合材料,其力学性能、隔热性能与基体相的性质密切相关,因此有必要对多孔炭泡沫的基体相进行研究。本文通过制备热固性酚醛树脂,经高温热处理合成多孔炭泡沫材料的基体相——酚醛树脂炭,并研究其微观结构、压缩性能与断裂韧性。

1 实验方法

1.1 原材料

①多聚甲醛,分析纯,天津福晨化学试剂厂生产;

②苯酚,分析纯,天津博迪化工有限公司生产;

③氨水,分析纯,天津福晨化学试剂厂生产。

1.2 热固性酚醛树脂的制备

根据反应中引入催化剂的不同,酚醛树脂可分为酸催化合成的热塑性树脂和碱催化合成的热固性树脂。其中,热固性酚醛树脂具有不溶不熔的特性。本文将使用热固性酚醛树脂为树脂炭材料的前驱体,具体的合成工艺如下:将多聚甲醛与苯酚按照1:1.3的摩尔比混合后,加入到三口烧瓶中;将三口烧瓶置于水浴炉中加热至65~95℃,同时加入少量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,保持反应过程中体系的pH值在7.5~9.5;搅拌反应一段时间后得到粘稠状液体,即为热固性酚醛树脂。

1.3 酚醛树脂炭的制备

将合成的热固性酚醛树脂模压固化(即树脂注入模具中,160℃固化48h以上脱模),再置于电阻炉中,在氮气保护下进行炭化处理(炭化温度为850~900℃),得到酚醛树脂炭材料。

1.4 酚醛树脂炭结构与性能表征

采用NETZSCH STA409型热重分析仪表征酚醛树脂炭的前驱体——酚醛树脂在 N_2 气氛下

的热失重行为。

采用JSM6700型场发射扫描电镜观察酚醛树脂炭的微观形貌。

采用Renishaw In Via拉曼光谱仪分析酚醛树脂炭的元素杂化态。

采用CMT-5304电子万能试验机测定酚醛树脂炭的压缩强度。加载速率为0.5 mm/min,试样尺寸为 $\phi 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 。并通过试样的压缩应力—应变曲线,分析试样的断裂失效机制。

2 力学性能分析

2.1 酚醛树脂炭的微观结构

高聚物材料的热分解温度定义为失重10 wt.%所对应的温度^[11]。固化后的酚醛树脂在 N_2 气氛中的热失重曲线,如图1所示。

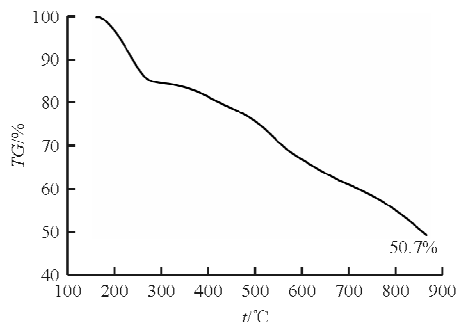
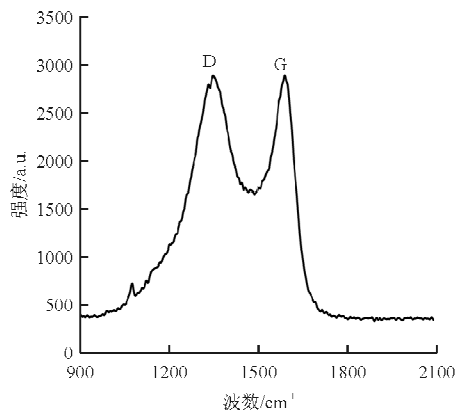


图1 酚醛树脂在 N_2 气氛中的热失重曲线

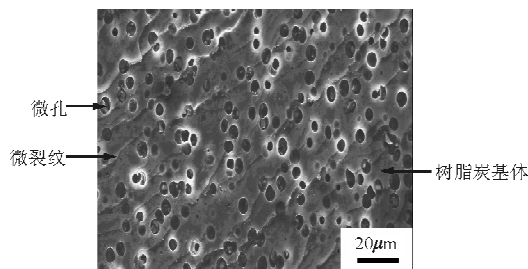
Fig. 1 Thermogravimetric curve of phenolic foam in nitrogen atmosphere

从图1可以看出:酚醛树脂的热分解温度为239℃,失重5 wt.%时的温度为211℃,至850℃时的残炭率为50.7%;酚醛树脂在237和543℃附近的两个阶段发生明显的失重现象;600℃后,酚醛树脂进行结构重排,有机芳环结构逐渐向无机结构演变。第一阶段的失重是因为固化反应过程中残余的低分子物质挥发及分子间的交联缩合而引起的;第二阶段的失重则是因为自由基裂解、大量分子链断裂、脱氢等非均相分解所致,该过程分解出 CO 、 CO_2 、 CH_4 等气体,同时释放大量的热量。

酚醛树脂经炭化后转变为树脂炭。酚醛树脂炭的微观结构如图2所示。



(a) Raman 光谱



(b) SEM 照片

图 2 酚醛树脂炭的微观结构

Fig. 2 Microstructure of phenolic-based carbon

从图 2(a)可以看出,在 1348 cm^{-1} 附近出现代表 sp^3 杂化的无序乱层炭结构的 D 峰,而在 1589 cm^{-1} 附近出现代表 sp^2 杂化的取向度较好的微晶石墨炭结构的 G 峰。根据 D 峰与 G 峰强度比值判断材料中炭结构的类型。使用 Origin8.0 软件计算两峰的积分面积,得到 $I_D/I_G = 2.15$,大于 1,表明酚醛树脂炭主要以非晶炭结构为主。

从图 2(b)可以看出,酚醛树脂炭主要由树脂炭基体、微孔和微裂纹组成。酚醛树脂在固化和炭化热处理过程中出现小分子逃逸,因而在炭基体中留下大量微孔,微孔的孔径为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ 。在炭化过程中酚醛树脂内部产生较大的热应力,在热处理结束后未得到完全释放,残余应力留在树脂炭基体中,从而形成一些宽度为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的微裂纹。

2.2 酚醛树脂炭的压缩性能

酚醛树脂炭典型的压缩应力—应变曲线如图 3 所示。

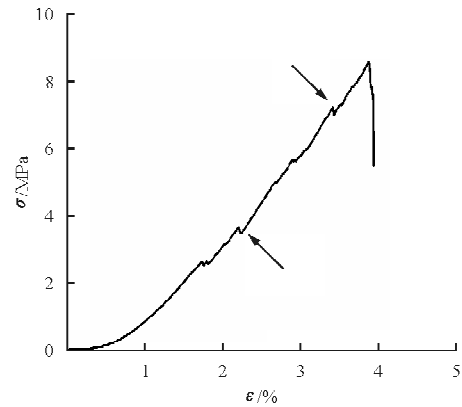


图 3 酚醛树脂炭的压缩应力—应变曲线

Fig. 3 Compressive stress-strain curve of phenolic-based carbon

从图 3 可以看出:酚醛树脂炭的压缩强度为 8.58 MPa,酚醛树脂炭的压缩过程主要为弹性变形区,无屈服平台区。弹性变形区主要受静应力影响,反映了炭泡沫泡孔结构的强度特性,而屈服平台区主要反映了微孔孔隙结构被压垮的过程^[3]。酚醛树脂炭的压缩应变较小,当应变达到 4% 左右,材料突然失效,曲线无屈服平台区,压缩断裂过程呈脆性断裂模式;应力—应变曲线出现一些“台阶”(图中箭头所示区域),表明在受压过程中,裂纹在材料内部发生多次偏转。

由此可推测酚醛树脂炭的断裂过程(如图 4 所示):酚醛树脂在固化过程中残存一定的内应力,其在炭化阶段未得到完全释放,并在材料内部形成一定数目的微裂纹;这些微裂纹在受压过程中不断扩展—连通,形成更大的裂纹;当大裂纹在其生长方向上遇到基体相中的微孔,发生裂纹偏转和裂纹弯曲效应,并吸收少量裂纹扩展能。由于树脂炭基体的脆性较大,微孔的出现不足以吸收足够的裂纹扩展功,难以阻挡裂纹进一步扩展。随着载荷的不断增大,材料内部的大量长裂纹迅速扩展—连通,致使其发生脆性断裂,同时在应力—应变曲线上出现明显的瞬间应力衰减现象。

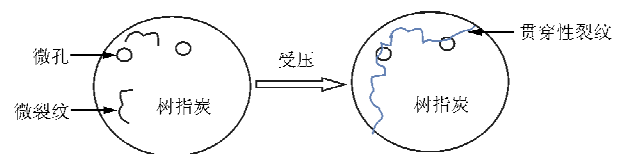


图 4 酚醛树脂炭的压缩断裂示意图

Fig. 4 Schematic diagram of compressive fracture mechanism for phenolic-based carbon

根据材料压缩断裂失效前的应力-应变曲线所围面积,判断该材料在受压过程中吸收的总能量,据此可表征该材料的断裂韧性^[3,12],如式(1)所示。

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon \quad (1)$$

式中: ϵ 为材料失效前的应变; σ 为 ϵ 对应点的瞬时应力。

通常情况下,吸收的总能量越低,材料的韧性越差。由图3可计算出酚醛树脂炭在压缩过程中吸收的总能量为 0.135 MJ/m^3 。而多孔树脂基炭泡沫断裂韧性最差的试样,其吸收的总能量为 0.3018 MJ/m^3 ^[3]。与该研究结果相比,树脂炭在压缩过程中吸收的总能量降低了55.3%以上。平台区是吸收能量的主要阶段,而树脂炭的压缩断裂呈现脆性断裂模式,其压缩变形主要以弹性变形区为主,因此在断裂过程中吸收的总能量较低,断裂韧性较差。

3 结 论

(1) 采用碱催化法合成的热固性酚醛树脂,其热分解温度为 211°C ;酚醛树脂经固化-高温炭化热处理形成了以非晶炭为主,含有树脂炭基体、微孔和微裂纹的酚醛树脂炭材料。

(2) 酚醛树脂炭的压缩强度为 8.58 MPa ,应变较小,仅为4%左右;压缩应力-应变曲线以弹性变形区为主,压缩断裂特征为脆性断裂模式。

(3) 酚醛树脂炭的断裂韧性较差,由于压缩应力-应变曲线无屈服平台区,压缩断裂过程中吸收的总能量较小,仅为 0.135 MJ/m^3 。

参考文献

- [1] 施伟伟. 碳纳米管/泡沫炭复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 西安:西北工业大学, 2009.
Shi Weiwei. Research on preparation, structure and performance of carbon nanotube/carbon composite foam[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009. (in Chinese)
- [2] Chen Chong, Elliot B K, Alfred H S, et al. Carbon foam derived from various precursors[J]. Carbon, 2006, 44 (8): 1535-1543.
- [3] 王斌, 李贺军, 张雨雷, 等. 微球型碳泡沫复合材料力学性能的研究[J]. 航空工程进展, 2013, 4(3): 386-390.

- Wang Bin, Li Hejun, Zhang Yulei, et al. Mechanical properties of carbon foam composites containing hollow microspheres[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2013, 4(3): 386-390. (in Chinese)
- [4] Bruneton E, Tallaron C, Gras-Naulin N, et al. Evolution of the structure and mechanical behaviour of a carbon foam at very high temperatures[J]. Carbon, 2002, 40 (11): 1919-1927.
- [5] Wang Shaobo, Luo Ruiying, Ni Yongfeng. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams reinforced by hollow ceramic microspheres[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(15): 3392-3395.
- [6] Wang Bin, Li Hejun, Li Yunyu, et al. Preparation and characterization of resin-derived carbon foams containing hollow microspheres [J]. Advanced Materials Research, 2014, 941-944: 318-323.
- [7] 田卓, 李克智, 李贺军, 等. 碳泡沫导热性能及力学性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(6): 1171-1174.
Tian Zhuo, Li Kezhi, Li Hejun, et al. Research on thermal conduction and mechanical properties for carbon foam[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23 (6): 1171-1174. (in Chinese)
- [8] Wu Xiaowen, Fang Minghao, Mei Lefu, et al. Effect of final pyrolysis temperature on the mechanical and thermal properties of carbon foams reinforced by aluminosilicate[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 558 (15): 446-450.
- [9] Luo Ruiying, Ni Yongfeng, Li Jinsong, et al. The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(4/5): 2023-2027.
- [10] 王茜, 李贺军, 张雨雷, 等. 蒙脱土改性炭泡沫复合材料[J]. 新型炭材料, 2014, 29(2): 143-148.
Wang Qian, Li Hejun, Zhang Yulei, et al. Preparation of montmorillonite-modified carbon foams[J]. New Carbon Materials, 2014, 29(2): 143-148. (in Chinese)
- [11] Wang Duanchi, Chang Gengwen, Chen Yun. Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1): 125-133.
- [12] Dimchev M, Caeti R, Gupta N. Effect of carbon nanofibers on tensile and compressive characteristics of hollow particle filled composites[J]. Materials and Design, 2010, 31 (3): 1332-1337.

作者简介:

赵毓梅(1981-),女,硕士。主要研究方向:航空工程。

(编辑:马文静)