

酚醛树脂基预浸料的研究进展及其应用

王娅楠 刘建军 韩 笑

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

摘 要 综述了酚醛树脂基预浸料的国内外研究现状以及酚醛树脂基预浸料的应用。预浸料制备工艺有溶液浸渍法和热熔浸渍法。酚醛树脂基预浸料广泛应用于航天航空、交通运输和电子机械等领域。

关键词 酚醛树脂,预浸料,热熔,溶液

Research progress and application of phenolic resin-based prepreg

Wang Ya'nan Liu Jianjun Han Xiao

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract Research status and applications of phenolic resin-based prepreps at home and abroad were summarized. The preparation process of prepreps included solution impregnation and hot-melt impregnation. Phenolic resin-based prepreps were widely used in aerospace, transportation, electronic machinery and so on.

Key words phenolic resin, prepreg, hot melt, solution

预浸料是增强材料被某种树脂浸渍后形成的片状材料^[1]。预浸料是复合材料的过程产物,它的粘接性能、韧性、模量以及在非纤维方向特性都十分优良^[2-3]。

预浸料的主要成分^[4]是增强材料和树脂,增强材料主要包括碳纤维、玻璃纤维、高硅氧纤维和玄武岩纤维及其织物等;树脂主要是热固性树脂体系,如环氧树脂、双马来酰亚胺和酚醛树脂等,还有热塑性树脂体系,如聚醚醚酮树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。热固性树脂预浸料已有成熟发展与应用,热塑性树脂则正处于蓬勃发展之中。

1907 年世界上首次合成具有应用价值的酚醛树脂。酚醛树脂具有良好的耐热、阻燃、耐磨、低发烟性能、绝缘性能和力学性能等特点,广泛应用于模塑料、粘合剂、涂料、摩擦材料、耐火材料和层压材料等领域。

1 酚醛树脂基预浸料的研究进展

预浸料的制备工艺主要有溶液浸渍法(湿法、溶液法)和热熔浸渍法(干法、热熔法)两种。

1.1 酚醛树脂基溶液浸渍法预浸料的研究进展

20 世纪 40 年代,国外开始研究玻璃纤维预浸料工艺。20 世纪 60 年代新型纤维的出现,促进了预浸料制造工艺的发展,并且在航天航空领域中得

到成功的应用。溶液浸渍法是最初制备预浸料的工艺。该工艺是将纤维束平行靠拢在玻璃板上,然后用树脂基体浸渍,制得预浸料。20 世纪 70 年代,随着生产连续纤维的工业化,溶液法逐渐转变为机械化生产^[5]。

1.1.1 溶液浸渍法预浸料工艺

溶液浸渍法主要有滚筒法和连续制带法两种,工作原理基本相同。采用溶剂(无水乙醇)将酚醛溶解后浸渍增强材料,确保树脂基体完全浸渍增强材料,然后再将溶剂烘掉之后碾平,收集起来。滚筒法是将增强材料平行缠绕在一个金属圆筒上,再通过圆筒浸入到树脂基体溶液槽,将其横向切开后得到一张预浸料,其长度一般与金属圆筒直径有关。连续制带法是增强材料可以平行同时经过树脂基体溶液槽,再烘干处理大部分的溶剂,然后收集到收卷筒,其预浸料长度没有限制。

溶液浸渍法特点是设备相对简单,操作方便,通用性强,其缺点是制造过程中大量使用溶剂,安全性低,挥发成分含量相对较多,污染大,树脂与增强材料的比例难以精确控制,最终产品的孔隙率大,产品品质一致性不易控制等。

1.1.2 酚醛树脂基溶液法预浸料的研究进展

溶液法预浸料制备中,树脂通过溶剂溶解成黏度很低的液体去浸渍增强材料,树脂经过高温的时

间短,制备工艺对树脂要求不高。由于酚醛树脂分子中酚羟基在受热或紫外光作用下,易发生反应,导致其耐热性差^[6],而酚醛树脂基预浸料主要用于耐高温烧蚀材料,急需提高酚醛树脂耐热性。用于溶液法预浸料的酚醛树脂主要有氨酚醛树脂、硼酚醛树脂和钡酚醛树脂。

氨酚醛树脂是芳香胺类化合物与苯酚、甲醛在进行共缩合^[7]反应制得。氨酚醛树脂分子中引入稳定的芳香胺结构,能提高氨酚醛树脂的耐热性。Liu 等^[8]对不同醛用量的氨酚醛树脂/碳复合材料进行热性能与烧蚀性能研究,氨酚醛树脂用量少,其热性能和烧蚀性能较差。

硼酸与苯酚反应生成硼酸酯,再与多聚甲醛或三聚甲醛反应生成硼酚醛树脂,树脂分子结构中的 B—O 化学键的键能远大于 C—C 键,提高了酚醛树脂的耐热性。齐凤杰等^[9]分别以硼酚醛树脂和高残炭酚醛树脂作为基体,以玻璃纤维布为增强体制得预浸料,通过层压固化工艺制备了两种复合材料,并对其烧蚀性能进行研究,发现硼酚醛树脂/玻璃纤维布的线烧蚀率大于高残炭酚醛树脂/玻璃纤维布,而质量烧蚀率小于高残炭酚醛树脂/玻璃纤维布。李想等^[10]以两种硼酚醛树脂和氨酚醛树脂分别浸渍玄武岩纤维,模压制得的 3 种耐烧蚀复合材料,并对其力学性能和烧蚀性能进行研究。结果表明:较高分子量的硼酚醛树脂/玄武岩纤维复合材料的耐烧蚀性能和力学性能最优;烧蚀形貌观察发现,硼酚醛树脂基耐烧蚀复合材料表面层致密、坚硬,而氨酚醛树脂表面层松散、球状颗粒多。杨莉等^[11]制得硼酚醛/玄武岩纤维预浸布,研究了工艺条件对复合材料力学性能的影响。研究结果表明:增强纤维含量对复合材料力学性能影响最大,成型压力增大,成型温度较高和延长冷却时间都利于复合材料力学性能的提高。

钡酚醛树脂是一种高邻位酚醛树脂,由于黏度小以及良好的耐烧蚀性能,是一种较好的树脂预浸料。钟霄^[12]制备的八苯胺基/碳纤维/酚醛树脂复合材料,并对其烧蚀性能研究。结果发现,复合材料在经过 1800℃ 高温等离子体烧蚀 700s 后,其低温层背温最高为 365℃,说明复合材料具有良好的隔热性能。张麟等^[13-14]制得钡酚醛/高硅氧布/高强中空玻璃微珠层压板,研究高强中空玻璃微珠含量对钡酚醛/高硅氧布层压板的力学性能、热学性能的影响。结果表明,高强中空玻璃微珠用量为 5% (wt,质量分数)条件下,综合力学性能最好,其耐热

性能和耐烧蚀性能优异,可作为大型喷管防隔热材料使用。

1.2 酚醛树脂基热熔浸渍法预浸料研究进展

由于溶液浸渍法本身的不足,科研人员开始研究新工艺。20 世纪 90 年代初,在溶液浸渍法的基础上发展了热熔法。

1.2.1 热熔浸渍法

热熔法^[15]分直接热熔法(也称一步法)和膜胶压延法(也称两步法)两种。前者是展平的熔融树脂直接浸胶增强材料;后者则是制膜和浸渍过程分别进行,胶膜机上已制成的胶膜在浸胶机上浸胶增强材料。

由于热熔法工艺中不含溶剂,环境污染小,生产效率较高,挥发分含量低,树脂含量可精确控制,因此有利于制成低孔隙含量的复合材料。

该热熔法制备预浸料的工艺难点^[16]:(1)树脂成膜要求特殊,树脂基体材料的选择范围较小;(2)树脂活性高和储存期之间的矛盾;(3)树脂对增强材料浸渍时,需要常温下预浸料的黏度较低;(4)预浸料制成后,表面应具有符合铺覆工艺的黏度,适用于热熔法预浸料的树脂基体的要求一般是熔融温度较低,且熔融后具有较低的黏度。

1.2.2 酚醛树脂基热熔预浸料研究进展

热熔法预浸料制备过程中树脂基体要经过烤胶、制膜、浸渍 3 个过程,树脂的热过程时间长,而酚醛树脂固化只需要加热。同时树脂要易于成膜,制成膜后在一定温度下要有较低的黏度以便浸渍透增强材料,制成的预浸料要易于铺贴,不发脆等。为此酚醛树脂要满足热熔法预浸料生产须满足的要求见表 1。

表 1 热熔法酚醛树脂要求

树脂要求	
常温	半固态,有韧性,不发脆,不粘纸,PE 膜容易剥离,不特别粘手
成膜温度	良好的成膜性,适宜的黏度(7~70Pa·s),3h 以上的凝胶时间
浸渍温度	熔融温度下能维持一段时间的低黏度,并能良好地浸润增强材料

美国卡德莱公司开发的腰果壳油酚醛树脂(NX-4001)是高生物含量酚醛树脂,采用热熔法制备预浸料,制得的复合材料具有优异的防潮性、耐化学性、较好的浸润性和韧性。Bin 等^[17-18]研制的适用于热熔法预浸料的改性热固性酚醛树脂胶膜具有

较高的韧性,并对酚醛树脂/玻璃纤维复合材料与蜂窝夹层的阻燃性能和力学性能进行研究,发现改性剂含量在5%(wt,质量分数)条件下,制得的复合材料的力学性能最好。

2 酚醛树脂基预浸料的应用

热熔法预浸料在高常温力学性能、耐湿热性能、外观、材料内树脂含量的控制精度等方面均优于溶液法预浸料。酚醛预浸料仍以溶液浸渍法为主,尽管优势明显,但仍存在操作安全性低、挥发份高和产品性能一致性差等问题。因此,采用酚醛树脂基热熔法预浸料代替溶液法预浸料,将是解决上述问题的有效方法。

酚醛树脂基预浸料^[19]主要应用航天航空、交通运输和电子机械等领域。

2.1 航空航天领域

自20世纪50年代发现酚醛树脂具有良好的耐烧蚀性能,开始用于航空航天、固体火箭发动机等瞬时高温和耐烧蚀结构等领域^[20]。

美国HEXEL公司研制的酚醛预浸料已通过美国航天工业认证,成功应用于卫星上。Koo等^[21]研制成功耐烧蚀倍半硅氧烷改性酚醛树脂,其与碳纤维的复合材料在美国航天航空工业中做出卓越的贡献。比利时Vyncolit NV公司的Vyncolit X6952酚醛树脂/玻璃纤维预浸料,具有优良的耐热性能广泛应用于航天航空领域^[22]。我国自主研制的具有成炭率高、抗烧蚀性大和炭化层均匀致密的新型酚醛树脂,制得的酚醛树脂/纤维复合材料广泛应用于火箭和导弹发动机喷管等领域。

2.2 交通运输领域

酚醛树脂基预浸料及其复合材料具有低毒、低烟、强度大、质轻和阻燃等性能,在交通运输领域应用比较广泛。

美国复合材料技术公司(ACT)研制的“TUFF-CLAD”^[23],固瑞特公司^[24-25]研发的酚醛树脂基预浸料材料PH600、PF800、PF808和PF801产品,英国先进复合材料集团公司ACG公司研制的酚醛预浸料^[26],美国Lewcottoncorp公司研制的LC195、LC194、LC193玻璃纤维布/酚醛树脂预浸料,英国Umeco复合结构材料公司研制的酚醛预浸料都可用于飞机内饰物、冷藏集装箱和航空飞行器等领域^[27]。

加拿大成型技术公司开发的酚醛预浸料(预浸渍)FibaRoll PH具有优异的防火阻燃性能,用于伦

敦地铁零部件^[28]。ACG公司开发的MTM82S-C酚醛预浸料用于火车内饰件,具有独特的机械性能和防火性能^[29]。

日本住友电木公司研制的酚醛/玻璃纤维模塑料PM9600系列,大量应用于汽车领域。德国Gira Giersiepen股份有限公司研制的玻纤增强酚醛模塑料应用于刹车系统、动力火车可压缩零件等领域^[30]。

我国君品实业公司研制的YZM-11-B-A玻纤酚醛预浸料具有优异的力学性能和优异的放热低、烟毒性低,应用于高铁、航空等领域。

2.3 电子机械行业及其他领域的应用

玻纤增强酚醛预浸料及其复合材料由于电绝缘性能优良,尺寸稳定性好,力学性能优异,耐高温等特点应用于电子产品和换向器。

日本松下电工公司开发的酚醛模塑料有CN4404、CN6449和CN6641等品种以及日本日立化成公司开发的酚醛模塑料牌号有CPJ7000系列、CP690系列等产品大量用于电动机械领域。青岛金荣鑫电子绝缘材料有限公司的DEX1790环氧酚醛树脂预浸料,适用于绝缘纸、聚酯和铝材等的粘接。法国Fibres du Hainaut公司研制的具有阻燃性能的酚醛树脂/玻纤预浸料可用于建筑业。

3 结论

(1)溶液浸渍法制备预浸料使用大量的有机溶剂会污染环境,不符合环保要求,而热熔浸渍法不使用溶剂,生产的产品外观和综合性能都比溶液浸渍预浸料有所提高。考虑到环境现状,热熔法制备预浸料将会得到更广泛的推广和应用。

(2)由于酚醛树脂基体具有较高的耐热性、良好的介电性能和较高的力学性能,酚醛树脂基热熔法预浸料主要作为防火阻燃材料、摩擦材料和绝缘材料应用在航空航天、交通运输和电子机械等领域。随着预浸料在风能发电、压力容器、石油开采和航海等领域的不断开发,酚醛树脂基预浸料在这些领域的应用将有较好的市场前景。

(3)随着社会的发展和科技的进步,对复合材料的要求越来越高,酚醛树脂基热熔法预浸料要不断提高材料的耐热性、耐磨性、耐烧蚀性和绝缘性,满足市场的需求。

参考文献

- [1] 沃西源.预浸料的类型,特性与制造技术[J].航天返回与遥感,1998(4):36-40.

- [2] Kishi H, Tokunoh M, Kyono T, et al. Epoxy resin composition for a fiber-reinforced composite material, yarn prepreg, and process and apparatus for preparing the same; US, 6228474 [P]. 2001-05-08.
- [3] 大背户浩树, 泽冈竜治, 野田俊作, 等. 纤维强化复合材料用环氧树脂组合物、预浸料坯及纤维强化复合材料: 中国, 98801525.0 [P]. 2001-01-26.
- [4] 孙宝磊, 陈平, 李伟, 等. 先进热塑性树脂基复合材料预浸料的制备及纤维缠绕成型技术[J]. 纤维复合材料, 2009, 26(1): 43-48.
- [5] 刘宝锋, 李佩兰, 张凤翻. 热熔法预浸料制备工艺研究[J]. 高科技纤维与应用, 2000(4): 38-41.
- [6] 曾泽斌, 曹献坤. 刹车片用 YSM 树脂的研制[J]. 机械设计与制造, 1999(4): 55-55.
- [7] 伊廷会. 高性能酚醛树脂改性研究进展[J]. 化工进展, 2001, 20(9): 13-16.
- [8] Liu L. Effect of formaldehyde/phenolic(F/P) ratio on pyrolysis behavior and ablation properties of ammonia catalyzed phenolic resin[J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(1): 93-96.
- [9] 齐风杰, 李锦文, 魏化震, 等. 新型酚醛树脂基耐烧蚀复合材料的性能研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(3): 50-52.
- [10] 李想, 程广宜. 玄武岩纤维增强酚醛树脂复合材料烧蚀性能研究[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(5): 36-39.
- [11] 杨莉, 洪伟涛, 叶科胜, 等. 玄武岩增强酚醛树脂基复合材料工艺性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(9): 129-131.
- [12] 钟霄. POSS/碳纤维/酚醛树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [13] 张麟, 刘峰, 杨长红, 等. PF/高硅氧布/HGB 复合材料力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013(12): 23-27.
- [14] 张麟, 刘峰, 李建, 等. HGB 含量对 SiO_2 /PF 复合材料性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(3): 58-61.
- [15] 曹义, 程海峰, 周永江, 等. 一种新型结构吸波材料的制备[J]. 国防科技大学学报, 2005, 27(1): 44-46.
- [16] 成秀燕, 陈淳, 张佐光, 等. 中温热熔预浸料用环氧树脂胶膜配方的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(6): 9-13.
- [17] Bin L, Lixin C, Jianna D, et al. A thermosetting phenolic film and its application in the resin film infusion[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(3): 285-290.
- [18] 赵慧欣. 热熔法制备热固性酚醛预浸料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2012.
- [19] 黄志雄, 彭永利, 秦岩, 等. 热固性树脂复合材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 12-88.
- [20] 罗庆华. 粘胶碳布/酚醛耐烧蚀材料及其在固体火箭发动机上应用[J]. 工程塑料应用, 1996, 24(1): 28-30, 13.
- [21] Koo J H, Pilato L A. Polymer nanostructured materials for high temperature applications[J]. Sample Journal, 2005, 41(2): 7-19.
- [22] 赵华, 贺辛亥, 王宽喜. 酚醛树脂及其复合材料研究现状[J]. 科技信息, 2009(21): 48-49.
- [23] 李锦文, 齐风杰, 魏化震, 等. 特种酚醛树脂基烧蚀复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(8): 21-24.
- [24] Steuerman D W, Star A, Narizzano R, et al. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(106): 3124-3130.
- [25] 叶鼎铨. 值得关注的预浸料市场[J]. 玻璃纤维, 2008(5): 48-50.
- [26] ACG. 英国 ACG 推出火车内饰用酚醛树脂预浸料[J]. 塑料科技, 2012(1): 103-106.
- [27] 王工. Lewcott 开发内饰件用酚醛预浸料[J]. 纤维复合材料, 2010, 33(1): 14-14.
- [28] 杨莹. Umeco 复合材料公司参加飞机内饰件展览会[J]. 纤维复合材料, 2011, 34(2): 12-12.
- [29] 强华. FibaRoll PH 酚醛预浸料[J]. 纤维复合材料, 2016, 29(3): 27-27.
- [30] 相庭博. フニノール樹脂[J]. フラスナチ, 2004, 55(1): 139-142.

收稿日期: 2017-03-22

修稿日期: 2018-05-04

(上接第 268 页)

- [3] 李达, 陈沙鸥, 朱海玲, 等. 遗态材料的研究理念和研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 5-7.
- [4] 韦文慧, 朱宗强, 朱义年, 等. 桉树遗态 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 /C 复合材料的制备及其对水中锑(Ⅲ)的吸附研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(5): 69-72.
- [5] 王宁. 木材/羟基磷灰石骨替代复合材料的制备及研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2013.
- [6] Rencoret J, Marques G, Gutiérrez A, et al. Structural characterization of milled wood lignins from different eucalypt species[J]. Holzforschung, 2008, 62(5): 514-526.
- [7] 王萍, 李国昌. 羟基磷灰石的制备及除氟性能研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 564-568.
- [8] 朱婷婷. 不同类型羟基磷灰石的制备及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
- [9] Bogya E S, Barabás R, Csavdári A, et al. Hydroxyapatite modified with silica used for sorption of copper(Ⅱ)[J]. Chemical Papers, 2009, 63(5): 568-573.
- [10] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal ($\text{Cd} + \text{Pb} + \text{Zn} + \text{Cu}$) math container loading mathjax) solutions by sorption on hydroxyapatite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2008, 317(2): 402-408.
- [11] 尹贻芬. 纳米羟基磷灰石的制备和表征及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2010.
- [12] 詹艳慧, 林建伟. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3143-3150.
- [13] 张美华. 羟基磷灰石的制备及其对有机物吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2012.
- [14] 于方丽, 周永强, 张卫珂, 等. 羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景[J]. 陶瓷, 2006(2): 7-12.
- [15] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 用于地下水除氟的羟基磷灰石制备及其除氟效能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 58-64.

收稿日期: 2017-03-06

修稿日期: 2017-05-24