

文章编号:1673-2812(2007)03-0453-04

酚醛模压复合材料制品裂纹产生原因及对其质量的影响

张建川¹, 周祝林²

(1. 上海玻璃钢研究院, 上海 201404; 2. 上海文理玻璃钢新材料有限公司, 上海 200081)

【摘要】 在多年酚醛模压复合材料制品研制工作中, 发现少数制品在不同时期有大小不等、深浅不一的裂纹出现, 严重影响了制品质量和使用。本文通过对酚醛模压复合材料制品力学与热学性能、制品裂纹出现特点等进行分析, 阐述了裂纹产生根本原因, 接着深入阐述了制品应力种类及其产生原因, 最后阐述了应力、裂纹对制品的影响等; 此外, 还阐述了应力对制品宏观影响表现形式等。

【关键词】 酚醛树脂; 模压成型; 复合材料制品; 裂纹; 产生原因; 影响

中图分类号: TQ323.1

文献标识码: A

Study on the Reasons of Crack and its Influence on the Molded Phenolic Composite Parts

ZHANG Jian-chuan, ZHOU Zhu-lin

(1. Shanghai FRP Research Institute, Shanghai 201404; 2. Shanghai Wenli FRP & New Material Co. Ltd., Shanghai 200081, China)

【Abstract】 During studying and manufacturing of the molded phenolic composite products for many years, some cracks which have different size and depth are found on some products at different period, and they affects seriously the quality and application of the products. By analyzing the characteristics of cracks, the mechanical and thermal properties of molded phenolic composite products, the paper sets forth that the basic reason of the cracks is unbalance of the material stress and its tensile strength, and discusses the kinds of the stress and reasons in detail. At last the influence of crack and the stress on the products is described.

【Key words】 phenolic resin; composite parts; cracks; cause reason; influence

1 前言

生产应用近 90 年历史的热固性酚醛树脂, 因原料易得、价格低廉, 具有良好机械强度、电绝缘、阻燃、耐腐蚀、耐辐射、瞬时耐高温耐烧蚀及树脂本身具有极大改性余地等综合优良性能, 被广泛应用于电气工业、交通运输业、航空航天及空间技术业、建筑业、采矿业等领域, 并以热固性、耐热性工程塑料等美称闻名于世。

酚醛模压复合材料制品(以下简称“PF 模压制品”)尺寸稳定、蠕变极小, 但制品较脆、收缩率高、不耐碱、易吸潮、抗冲击性差。在后期贮存使用过程中, 制品颜色逐渐变深、部分制品有轻微变形、少数制品出现不同程度裂纹, 严重时制品沿裂纹方向破坏等, 这些情况在一定程度上影响了制品质量, 进而限制其应用。在多年研制和使用过程中, 发现制品出现的质量问题多数由裂纹引起, 现将相关资料整理出来与大家交流。

2 PF 模压制品力学与热学性能简述

PF 模压制品性能有多种, 但与裂纹产生相关的性能主要是它的力学和热学性能, 其中又以拉伸强度和热膨胀性能影响最为突出。其力学和热学性能概况如下:

① 酚醛树脂是由 C-C 键组成的芳香链高分子化合物, 再由 -CH₂- 键把刚性很大的酚连接起来而成, 分子结构决定了树脂分子内旋转十分困难, 故刚性大、柔顺性差, 其断裂延伸率仅为 (1.2 ~ 2)%, 比增强材料低; 其模压复合材料制品脆性大, 断裂延伸率为 (1.2 ~ 2.5)%, 是环氧制品的 1/5 ~ 1/2。因而其分子结构决定了树脂在力作用下极易产生裂纹等。

② 酚醛树脂因固化时析出低分子物质而体收缩较大, 其浇铸体收缩率为 (8 ~ 10)%; 模压制品为 (3 ~ 5)%, 是环氧制品的 (2 ~ 4) 倍^[1], 高收缩率使制品易产生应力, 进而出现变形、裂纹等。

收稿日期: 2006-06-30; 修订日期: 2006-09-04

作者简介: 张建川(1974-), 男, 主要研究耐烧蚀、绝缘类复合材料制品工艺及制造技术。E-mail: zhjianchuan@sina.com。

③ 玻璃纤维等增强材料导热系数为 $(0.55 \sim 0.75) \text{ W/m} \cdot \text{k}$, 树脂为 $(0.26 \sim 0.65) \text{ W/m} \cdot \text{k}$, 而由它们组成的复合材料导热系数为 $(0.2 \sim 0.45) \text{ W/m} \cdot \text{k}$, 由此可知酚醛模压复合材料为绝热类材料, 其导热系数具有一定的方向性和可设计性。

④ PF模压制品线热膨胀系数为 $(8 \sim 20.5) \times 10^{-6}/\text{k}$, 其组成中玻璃纤维线热膨胀系数为 $(4 \sim 7) \times 10^{-6}/\text{k}$, 碳纤维更小, 酚醛树脂因种类、牌号不同变化较大, 其线热膨胀系数为 $(55 \sim 120) \times 10^{-6}/\text{k}$ 。

因增强材料与树脂线热膨胀系数的差异, 使得制品在制作过程中其线热膨胀系数方向性和大小可设计性较大, 若设计不合理便留下因热胀冷缩产生较大应力的根源。对于简单复合材料制品, 其线热膨胀系数初步计算公式如下:

⑤ 单丝增强模压复合材料制品, 其纵向和横向线热膨胀系数为:

$$\text{纵向: } a_L = \frac{a_f E_f V_f + a_m E_m V_m}{E_L} \quad (1)$$

$$\text{横向: } a_T = a_m + (a_m - a_f) \left(\mu_m - \frac{\mu_f E_m}{E_f} \right) \frac{E_f V_f V_m}{E_L} - (a_m - a_f) V_f \quad (2)$$

$$\text{其中: } E_L = E_f V_f + E_m V_m \quad (3)$$

(1)~(3)式中, f 表示单丝纤维, m 表示酚醛树脂, a 表示线热膨胀系数, μ 表示泊松比, E 表示弹性模量, V 表示体积含量。

⑥ 用纤维平面织物正交铺层时, 其模压复合材料制品线热膨胀系数为:

$$\text{纵向: } a_L = a_L^* - \frac{(a_L^* - a_T^*) E_T^* V_T [E_T + \mu_{LT}^* E_L - \mu_{LT}^* E_T^* (1 - \mu_{LT}^*)]}{E_L E_T - (\mu_{LT}^* E_T^*)^2} \quad (4)$$

$$\text{横向: } a_T = a_L^* - \frac{(a_L^* - a_T^*) E_T^* V_T [E_T + \mu_{LT}^* E_T - \mu_{LT}^* E_T^* (1 + \mu_{LT}^*)]}{E_L E_T - (\mu_{LT}^* E_T^*)^2} \quad (5)$$

厚度方向:

$$a_w = a_T^* + \frac{\mu_{LT}^* V_L (1 - V_L) (a_L^* - a_T^*) (E_L^* - E_T^*) (E_L + E_T - 2\mu_{LT}^* E_T^*)}{E_L E_T - (\mu_{LT}^* E_T^*)^2} \quad (6)$$

(4)~(6)式中, 带“*”为单丝增强复合材料性能, a_L^* 对应(1)式的 a_L , a_T^* 对应(2)式的 a_T , E_L^* 对应(3)式的 E_L , E_T^* 、 μ_{LT}^* 可从相关资料查到, E_L 、 E_T 、 V_T 、 V_L 则分别为:

$$E_L = V_L E_L^* + V_T E_T^*; \quad E_T = V_L E_T^* + V_T E_L^* \quad (7)$$

$$V_L = \frac{m}{m+n}; \quad V_T = \frac{n}{m+n}$$

(7)式中 m 、 n 分别为纤维平面织物纵向、横向纤维数之比。

由(1)~(7)式可以定量看出: 厚度方向上的线热膨胀系数大于纵向和横向; 树脂与增强材料种类、含量对制品线热膨胀系数、拉伸性能的影响较大, 如制品材质不均时可引起力学、热学性能等突变。

⑤ PF模压制品热变形温度约 230°C , 热分解温度约 300°C , 在 $850 \sim 2600^\circ\text{C}$ 时可在制品表面形成一层较薄且致密的炭化层, 从而使内部材料得到保护。

⑥ 增强材料拉伸强度及弹性模量是酚醛树脂的 20 倍
万方数据

以上, 而线热膨胀系数比树脂小得多, 因此所制复合材料制品在应力作用下树脂易开裂、树脂与增强材料界面结合处易产生裂缝等。

⑦ 制品力学性能与增强材料在制品中的存在形态如长丝状、短切乱丝状、团状、片状、毡状等有着密切关系。以拉伸强度为例, 当玻璃纤维呈束状时拉伸强度可达 350 MPa , 呈短切乱丝状时约 10 MPa , 两者相差 34 倍左右, 故制品力学性能具有较强的可设计性, 并与热学性能等密切相关。

以 $L = (15 \sim 40) \text{ mm}$ 的短切乱丝为例, 在面内时, 其模压制品拉伸性能初步计算公式为:

$$\text{拉伸强度: } \sigma_b = 0.3 X_L \quad (8)$$

$$\text{拉伸模量: } E_c = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T \quad (9)$$

而在空间时, 其模压制品拉伸性能初步计算公式为:

$$\text{拉伸强度: } \sigma_b = 0.6 X_L \quad (10)$$

$$\text{拉伸模量: } E_c = \frac{1}{5} V_f E_f + \frac{4}{5} V_m E_m \quad (11)$$

(8)~(11)式中, E_L 、 E_T 、 X_L 分别为同种材料制成单向短切纤维增强复合材料制品纵向、横向模量和纵向拉伸强度; V_f 、 V_m 分别为纤维和树脂体积含量; E_f 、 E_m 分别为纤维和树脂弹性模量。由(8)~(11)式可定量推知增强材料在制品中的存在形态对制品力学性能的影响, 故制品中增强材料宜为空间立体结构。

⑧ PF模压制品拉伸强度与弯曲强度、压缩强度一致性较差, 有时拉伸强度比弯曲强度低, 且大大低于压缩强度。

⑨ 酚醛模压复合材料性能因材质均匀性差异而呈现离散性, 强度越低时离散性越大, 有时可高达 35%。此外, 原材料种类及存放、成型工艺参数等对拉伸强度等力学性能的影响也较大。

综上所述, 酚醛树脂与增强材料因同项性能差异、存在形态、含量等决定了由其所组成复合材料及制品中应力是客观、普遍存在的, 应力大小由原材料种类、组分、成型工艺等决定, 并常使树脂与增强材料界面结合性能呈现不同程度降低。

3 裂纹出现特点

在长期研制和使用过程中, 发现 PF模压制品裂纹出现有一定规律性, 大致情况如下:

① 对于圆柱形、圆筒形制品, 裂纹多出现在制品两端附近区域, 有时出现在中间部位。

② 对于层状模压制品, 裂纹多出现在厚度方向上的中央层间区域, 有时出现在两端附近区域。

③ 对于复杂形状制品, 裂纹多出现在富树脂区、贫树脂区以及模压时物料易发生团聚、逆流等区域, 而这些区域的出现, 又与制品形状、成型工艺等密切相关。

④ 因机加工、装配等外力引起的裂纹, 在外力撤除后基本不再产生。

⑤ 除个别制品因工艺铺层、模压等明显不当原因造成制品在脱模、机加工、装配时出现裂纹外, 多数制品在较长

时间内才可能出现裂纹,短者 3 个月,长者(4 ~ 5)年,一般在 2 年左右。

⑥ 制品裂纹多为可见类微裂纹,多呈龟纹状或平行条纹状,其深度、宽度和长度各不相同,情况严重时裂纹将贯穿制品。

总之,同种制品其裂纹出现部位相对稳定、集中,通常情况下该部位为工艺难点或制品结构设计弱点,并可从制品结构设计上预知。

4 裂纹产生原因分析

PF 模压制品是一种由纤维与树脂基体组成的多相细观结构材料制品,其制造有一个高温固化然后冷却的成型工艺过程,因而其内部应力十分复杂且客观存在。通常情况下,内应力远小于树脂基体拉伸强度或树脂基体与纤维的界面结合强度(简称材料本身强度),故多数制品不会出现裂纹。

但在生产使用过程中,甚至在没有任何外力作用下的贮存阶段,少数制品会出现不同程度裂纹,裂纹产生根本原因是裂纹出现处材料应力大于该处材料强度所致。此材料应力即为通常所说材料内应力与外应力的合力,前者又称为残余应力并长期存在于复合材料模压制品中;材料应力主要包括热应力、温度梯度场应力^[2]、后固化应力、机械应力等 4 种。

4.1 制品材料强度微观分析概述

PF 模压制品由纤维或织物与酚醛树脂经一定形式结合后,在一定容积型腔内经加热加压固化然后冷却脱模而成,期间酚醛树脂发生了一系列极其复杂的化学反应,由一元酚醇与多元酚醇结构转变成体型网状高聚物结构。制品中增强材料与酚醛树脂之间主要以一种(2 ~ 5)千卡/克分子的分子间范德华引力相结合,约 15% 的表面与树脂有一定程度的分子级结合与反应,其化学键能为(50 ~ 150)千卡/克分子,据此计算的材料强度比其它复合材料小得多;再加上许多其它原因妨碍其结合以及它们本身在强度、弹性模量、线热膨胀系数、断裂延伸率等的差异,使得材料、制品实际强度远低于理论和计算强度。对于碳纤维及织物而言,其结合情况更差些。

4.2 制品热应力产生原因

复合材料制品热应力又称非均匀热机械应力,主要有三种:第一种是因增强材料与基体材料弹性模量、线热膨胀系数不同,随环境温度不断变化而在制品中产生大小不等、时刻变化的热应力;第二种是模压时因在充模过程中纤维优先取向造成了线热膨胀系数的各向异性,使得制品因纤维取向不同和取向程度差异而产生的热应力;第三种是因制品材质非均匀性使得制品某部位与周边部位线热膨胀系数不同,进而在冷却及后期贮存使用过程中产生的热应力;三种热应力随制品存在而存在。

以上三种热应力中,第一种、第二种热应力普遍存在于制品任一部位,因远小于该部位强度或热应力与该部位强

度之间存在某种程度暂时动态平衡等原因,使得制品未出现普遍性裂纹,但可因不对称而出现变形等;第一种、第二种热应力叠加第三种热应力后,时常引起较大局部应力,并可因该部位与周边过渡区域间的强度失衡而出现可见类裂纹,生产与使用过程中的绝大多数裂纹均由此产生。通常情况下三种热应力常以合力形式存在,是制品内应力的主要贡献者。

以最简单的单丝增强酚醛树脂复合材料为例,其热应力初步计算公式为:

$$\sigma_f = \left[\frac{E_f E_m V_m}{E_f V_f + E_m V_m} + 2\mu_f \frac{B}{A} \right] (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T \quad (12)$$

$$\sigma_m = \left[\frac{E_f E_m V_f}{E_f V_f + E_m V_m} + 2\mu_m \frac{B}{A} \right] (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T \quad (13)$$

(12) ~ (13) 式中, A、B 分别为:

$$A = \frac{1 - \mu_f}{E_f} + \frac{(1 + \mu_m) + (1 - \mu_m) V_f}{E_m V_m} \quad (14)$$

$$B = 1 + \frac{\mu_f V_m E_m}{E_f V_f + E_m V_m} + \frac{\mu_m V_f E_f}{E_f V_f + E_m V_m} \quad (15)$$

(12) ~ (15) 式中, σ 表示热应力, ΔT 表示温度差,其余同(1) ~ (3) 式。由(12) ~ (13) 式可知,模压复合材料中均存在热应力,其大小与复合材料组分性能、组分比、温度差等有关。对于制品除与前面因素有关外,还与铺层方式、结构形状、尺寸、成型工艺参数等有关;通常情况下纤维等增强材料受压内应力,树脂等基体材料受拉内应力。

4.3 制品温度梯度场应力产生原因

PF 模压制品属绝热类制品,在保压下关机冷却时制品外层首先冷却、硬化,而内层仍相当热,甚至是软的;随着冷却时间延长,外层材料进一步冷却收缩,同时压迫内层进行类似收缩,但当内层冷却下来也拟收缩时,由于受硬外层约束而难以完全收缩,从而形成内层受拉、外层受压情形,进而产生了温度梯度场应力;当温度升高时,情形相反。在后期贮存使用过程中,这种情形时常反复出现,进而产生疲劳效应等。

对于多层结构制品,尤其是每层材料弹性模量相差较大时,将因弹性模量、线热膨胀系数等因素的综合作用而情况更为复杂,应力将更大,甚至使制品脱模后发生翘曲、破坏等,如制品设有梯度功能过渡层则情况将好转。

4.4 制品后固化应力产生原因

热固性酚醛树脂是在催化剂作用下由醛与酚反应制得,并含有大量可反应的活性羟甲基等官能团。在研制和生产过程中其热固化温度通常控制在(160 ~ 180)℃,随着酚醛树脂固化反应体型缩聚过程的进行,其反应体系粘度增大、分子流动性降低、聚合物分子链时常纠缠在一起等,这些情形使得酚醛树脂交联反应本身在难以完全进行(进行程度用固化度表示,完全进行时其值为 100%,通常约为 92%)的同时,还阻碍了反应产生的水分等小分子物质的逸出、挥发;尽管在实际工作中通常采用延长保温时间等来提高固化度,但测试数据表明延长保温时间后固化度提高约(2 ~ 4)%。此外各部位固化度与制品结构、厚度、离热源距离远近及该部位材质等因素有关,通常情况薄处比厚处高,靠近热源处比远处高。

固化反应结束时,PF模压制品中还存在部分游离酚、游离醛、未反应羟甲基和活性端基、水分等,制品脱模后它们一部分继续挥发、一部分与空气中的氧逐渐发生氧化-还原反应等,进而产生大小不等的后固化应力;一般情况下后固化反应持续(1.5~2.5)年后基本趋于稳定。此外制品脱模后因吸水而产生微缺陷等变化时,也产生一定后反应应力,并因其链式效应而使制品相关性能迅速降低。

4.5 制品机械应力产生原因

机械应力因机加工、装配等外力作用而引起,主要有三种:第1种是材料在其熔融温度 T_m 处固化时制品无应力,当保压关机冷却时因材质不均匀性而导致收缩不均匀性进而发生变形等,但因制品受模具限制而产生限制变形机械应力;第2种是制品脱模时不同部位因受力不均将产生外力机械应力,尤其是复杂哈夫模结构模压制品脱模时情形将更为严重;第3种是制品机加工、装配时产生的外力机械应力。这3种机械应力均有一个共同特点:即外力消除时机械应力迅速降低,并接近于零;但如果较大时制品将立即出现裂纹甚至破坏等。鉴于此又将机械应力称为瞬时速变应力。

以上4种应力不同时期不同条件下大小不同,但常以合力形式存在,前3种应力为材料应力的主要部分并被称为材料内应力;内应力大小通常为材料强度的1/6~1/7。机械应力为外应力的一种且通常较小,但在一定条件下有时会成为主要应力。

综上所述,PF模压制品应力由模压料热机械性能、温度或固化时间等的非均匀性而引起,其大小除与复合材料组分性能、组分比、温度差等有关外,还与制品结构、整个成型过程等密切相关,并具有长期性、复杂性、普遍性等特点,当受温度、压力、载荷等交变作用或外力作用时,其情形和影响将更为复杂。

5 应力、裂纹对制品影响

5.1 应力对制品影响

由上可知,PF模压制品中应力将长期、普遍存在,在后期贮存使用过程中,随着时间增加各种应力将逐步释放,即使不完全释放,也由于此处应力远小于材料本身强度,通常情况下不会导致裂纹产生,这也是多数制品不出现裂纹的主要原因;此外较小应力对制品其它性能的影响较小。

对于个别制品,主要因成型工艺等原因造成其材质相对不均匀性较大,如局部树脂含量较多时其材料性能与其它均匀部位相比,往往弹性模量低、线热膨胀系数大,宏观表现为收缩大、强度低;温度变化时因制品是一个整体,局部热胀冷缩要受周边部位约束,因而该处产生较大拉伸或压缩内应力;同时树脂较多部位周边往往树脂含量较少,因而树脂与纤维浸透或界面结合不好,其拉伸强度很低。

试验与测试表明:当树脂含量相差 $\leq 5\%$ 时,应力较小,变形轻微,制品完好;当树脂含量相差 $\geq 15\%$ 时,应力大于强度,制品在应力作用下出现裂纹等;当树脂含量相差(8~12)%时,应力与强度之间往往形成某种暂时动态平衡,此时

制品出现较大变形等,但这种平衡可因温度、湿度、外力变化等作用而打破,进而出现裂纹等。

5.2 裂纹对制品性能影响

酚醛树脂与增强材料如玻璃纤维、高硅氧玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、酚醛纤维及织物等通过一定方式结合后,大多用型腔表面光滑的模具在一定温度、压力下模压成型,制品致密、表面光滑,在无表面破坏情况下制品(无填料时)吸水率 $< 0.5\%$,是环氧制品的(2~4)倍。

制品出现裂纹后,因裂纹断裂处少量酚羟基对水亲和力特别强故容易吸湿,随着含水量增加虽然冲击强度有所提高,但拉伸强度和弯曲强度却明显降低,电性能也明显降低;此外随着裂纹断裂处含水量提高,树脂与纤维结合界面逐渐产生微缺陷、发生分离等变化,且水与腐蚀介质等分子沿界面扩散速率比通过树脂要快450多倍(纤维起导向作用),进而使多项性能在链式效应作用下迅速降低。

裂纹轻微者仅在制品表面,且多以龟纹状或平行条纹状等微裂纹形式存在,在其相应部位采取一定涂覆措施阻止裂纹断面进一步吸水后,基本上不影响制品性能和使用;情况严重时裂纹不仅较深、较多、较宽(指 $> 0.5\text{mm}$),而且还可能贯穿制品,进而导致制品性能不同程度降低。此外少数制品裂纹可能在内部,此种情况不易发现,虽对制品质量有所影响,但因制品结构设计时所取安全系数 $n \geq 4$,故基本不影响使用。

6 应力对制品宏观影响表现形式概述

在整个成型过程中,因制品各部分所受工艺条件不均等使得制品成型后存在残余应力;脱模后残余应力逐步释放,同时制品形状也发生变化,这种变化在成型后(10~20)小时达到最高峰,(24~48)小时后基本定型,但要达到最后的稳定需要(30~80)天;此外周边环境温度、湿度等对其变化也产生复杂影响,并随时间延续而逐步进行。制品后变形常见宏观表现形式有:平板不同程度翘曲,直的制品变弯,对称的制品变成不对称等。

7 结 论

1. 较为详细地阐述了与PF模压制品裂纹产生相关的力学与热学性能,以及制品裂纹出现特点等。

2. 进一步分析了裂纹产生根本原因是该处材料应力大于材料本身强度,接着深入阐述了制品中常见4种主要应力及其9个方面的产生原因等。

3. 较为详细地阐述了应力、裂纹对制品的影响。

4. 简述了应力对制品宏观影响的表现形式。

参 考 文 献

- [1] 黄发荣,焦扬声.酚醛树脂及其应用[M].化学工业出版社,2003.
- [2] 梁国正,顾媛娟.模压成型技术[M].化学工业出版社,1999.