DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.05.010

可陶瓷化酚醛树脂基复合材料烧蚀隔热性能研究

谢永旺* 李 峥 夏 雨 郝春功 郝自清

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

摘要: 为了提高酚醛树脂基复合材料的烧蚀隔热性能,本研究采用陕西太航高残碳热固性硼酚醛树脂(THC)系列为基体,芳碳混编布为增强相,通过添加不同比例的锆系功能性填料(陶瓷化助剂)以制备可陶瓷化酚醛树脂基复合材料. 通过对改性树脂进行热失重、残碳率、导热系数和线烧蚀率的性能测试分析并辅以扫描电子显微镜(SEM)表征. 研究结果表明,加入填料,在500℃以下对材料的残碳率影响不大,500℃以上能显著提高复合材料的烧蚀隔热性能,且随着填料占比的增加,影响越明显. 由于填料添加量>9%后会存在溶解困难,因此适用于工业生产制造的优选添加量为7%.

关键词: 酚醛树脂; 可陶瓷化; 烧蚀; 隔热; 芳碳混编布; 复合材料

中图分类号: TB332

0 引 言

随着航空、航天领域的发展,更高马赫数技术在飞行器上不断应用. 飞行速度的不断提高使其本身被拦截的几率大大降低. 飞行器在空间飞行时,表面将受到严峻的热流冲刷,为保障飞行器的飞行安全及其内部电子器件的正常运转,通常在其外部加固热防护系统. 目前常用热防护方法分为3种,分别为热沉法、烧蚀法和辐射法,其中烧蚀法是最安全的防热方案[1-5].

可陶瓷化聚合物在低温环境中具有与普通聚合物类似的性能,而在高温环境下,其本身将会发生二次化学反应转化成陶瓷[6-9]. 生成的陶瓷产物比之前具有更好的耐温、耐冲击能力,从而保证内部器件不受侵害.

酚醛树脂是以酚类和醛类化合物通过催化缩聚而成,分解温度一般在300℃左右,随着温度不断升高,树脂在烧蚀过程中逐渐分解、碳化,裂解成CO和CO_2(吸热带走一部分热量)并留下大量无定型炭层. 其作为烧蚀材料在高速热流环境中主要发生线烧蚀和质量烧蚀,两种烧蚀过程相互耦合叠加,并没有明确的分界,而线烧蚀主要会造成烧蚀表面的后退. 在有氧环境中当温度超过450℃时,石英纤维和酚醛树脂在热流环境下进一步分解碳化,生成无定型玻璃碳,造成烧蚀表面后退; 其次生成的无定型玻璃碳在高温环境下与氧气反应生成CO和CO_2等,也会造成烧蚀表面后退; 再加上对材料表面疏松泡沫状结构的玻璃碳强气流冲刷,碳化的纤维和树脂易"折断",产生大批的、甚至整层的脱落. 因而加速了材料表面的后退速度,影响材料的烧蚀防热性能,由此可陶瓷化树脂应运而生. 可陶瓷化树脂,以酚醛树脂材料为基体,添加耐热性填料或其他功能性填料,使其在烧蚀过程中产生的碳层发生某种陶瓷化反应形成致密的陶瓷层,从而提高复合材料烧蚀隔热性能[10-12].

目前可陶瓷化填料(瓷粉)的陶瓷化温度均较高,1 000℃左右. 而普通酚醛树脂的分解温度在300℃左右,二者之间温度阶差较大,在瓷粉还未参加反应之前,树脂基体(碳层)就可能已经完全分解,从而导致复合材料结构失效.

陕西太航高残碳热固性硼酚醛树脂(THC)系列为热固性树脂,因其固化所需压力较大,为保证良好的性能效果,多选模压工艺固化. 其固化工艺特点如下: 固化速度比普通酚醛慢,固化温度比普通酚醛高,在180~200℃之间,可250℃左右后处理提高耐热性能. 因为其主链裂解反应温度主要在480~700℃,所以在耐温、残碳等方面适合做可陶

收稿日期: 2019-03-08

* 通信作者: 1765366933@qq.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

瓷化树脂基体[13-15]，本研究选用该系列树脂并采用锆系功能性填料作为填料制备可陶瓷化酚醛树脂及其复合材料，以期得到理想的烧蚀隔热性能的复合材料.

残碳率是衡量酚醛树脂烧蚀性能的一个重要指标，一般而言残碳率越高树脂耐烧蚀性能越好[16]. 导热系数是热流密度与温度梯度之比，数值上等于单位温度梯度作用下物体内部所产生的热流密度. 它是材料传导热量能力的标志，是隔热性能最直接、最主要的影响因素，一般而言导热系数越小隔热性能越好[17-19]. 研究不同含量填料的复合材料导热系数趋势，以验证填料对复合材料隔热性能的影响. 烧蚀率是指由于高温高速气流的作用，引起烧蚀材料的热解、熔化、气化、升华和辐射等复杂的气动—化学物理过程. 导致相变和质量消耗的现象，称烧蚀. 烧蚀性能多用质量烧蚀和线烧蚀表示. 因此，本研究所得材料采用热失重分析、材料导热性能分析、烧蚀性能分析和扫描电子显微镜分析(SEM)进行相关验证.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

酚醛树脂(高残碳热固性硼酚醛树脂系列)，陕西太航阻火聚合物有限公司; 陶瓷前驱体(锆系功能性填料，纯度 99.9%)，福斯曼科技(北京)有限公司、散剂(聚乙烯醇缩丁醛)，河北省冶金粉末研究院; 芳碳混编织物，宜兴市俊超碳纤维制品有限公司.

1.2 材料制备工艺

先将酚醛树脂与分散剂、可陶瓷化助剂按一定的比例均匀混合(溶液为无水乙醇)，然后通过溶液法与芳碳混编织物制成预浸料. 其中酚醛树脂固定为 100 份，分散剂固定为 1 份，陶瓷填料取 0、1、3、5、7、9、10 份，共 7 组实验. 当加入 9% 的填料时，由于其密度大且溶解困难，即使增加搅拌装置，在其溶解于酚醛树脂基体和溶液法预浸料“排布”时工艺上仍出现困难，因此考虑到实验结果的不确定性，只做到添加量为 10%.

1.3 预浸料参数

混编布芳纶与碳纤维 1∶1 编织; 预浸料树脂含量(50 ± 1)%. 将预浸料按尺寸裁剪，采用模压固化成型工艺，最后进行试样加工与性能测试. 为避免成型工艺上的细微差别，原则上所有性能测试试样均取于同一块毛坯件.

1.4 模压成型工艺制备

预热模具，将模具预热温度为 80℃; 将铺好层的预浸料放入模具中，合模; 将压机降下，打压 3 MPa，保温 0.5 h; 模具升温至 100℃，保温 1 h，加压 5 MPa; 模具升温至 120℃，加压 10 MPa，保温 1 h; 模具升温至 180℃，保温 4 h; 模具升温至 240℃，保温 2 h; 关压机，自然冷却至室温.

1.5 材料热失重分析(TG)

采用氮气下的热失重分析表征研究不同填料添加量对酚醛树脂残碳率的影响. 使用瑞士梅特勒—托利公司同步热分析仪(TGA/DSC1)进行热失重分析. 升温范围: 0 ~ 1 000℃，升温速率 10℃/min，氮气保护.

1.6 材料导热性能分析

使用美国安特公司导热性能测试仪(2022)进行材料的导热参数测量. 测试方法参考《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定热流计法: GB/T 10295—2008》[20]标准的保护热流计法. 碳纤维的常温导热系数约为 615 W/m·K，芳纶纤维的常温导热系数约为 7.6 W/m·K，填料的常温导热系数约为 66 W/m·K，酚醛的常温导热系数约为 0.15 W/m·K. 根据混编布和树脂各组分所占百分比，计算复合材料导热系数. 复合材料导热系数 = (组分 1 导热系数 × 组分 1 份数 + 组分 2 导热系数 × 组分 2 份数 + … + 组分 n 导热系数 × 组分 n 份数)/混合物总份数，其中 n 为复合材料数.

1.7 材料烧蚀性能分析

本实验采用线烧蚀率表征材料烧蚀性能，参考《烧蚀材料烧蚀试验方法: GJB 323A—1996》[21]标准. 氧乙炔火焰烧蚀参数如表 1 所示[22].

表 1 烧蚀实验参数

名称	参数
未燃烧气体总流量	2 628 L/h
氧气流量	1 512 L/h
乙炔流量	1 116 L/h
氧气乙炔混合比	1.35∶1.00
氧气压力	0.4 MPa
乙炔压力	0.095 MPa
试样初始表面到火焰喷嘴距离	(10.0 ± 0.2) mm
火焰喷嘴直径	2 mm
火焰喷嘴数量	1 个
火焰烧蚀角度	90°
火焰热流密度	(4 186.8 ± 418.7) kW/m^2

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验结果

2.1 填料对树脂 TG 分析

不同比例树脂固化物的热失重曲线如图 1 所示. 在 300℃范围内,填料的加入加速了固化物的热分解,且随加入量增加分解更明显,在 530℃左右各固化物失重率接近. 当温度高于 600℃时,填料的加入使固化物的分解趋于平缓,且随填料加入量增大而更加明显.

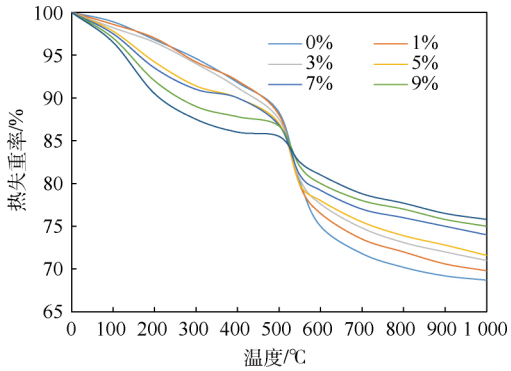


图 1 不同含量填料的酚醛树脂热重分析

不同含量填料的酚醛树脂残碳率如图 2 所示. 各比例树脂固化物在 1 000℃的残碳率通过同步热分析仪测得,固化物在 1 000℃的残碳率随填料含量的增加明显增大.

2.2 填料对复合材料导热系数的影响

由公式可计算出复合材料的导热系数理论值为 152.6 ~ 161.8 W/m · K. 不同含量填料的复合材料常温导热系数实测值如图 3 所示. 不同含量填料的复合材料导热系数实测值远低于混合计算值,而是与酚醛树脂的自身导热系数接近; 但复合材料的导热系数会随着填料含量的增加而小幅增长.

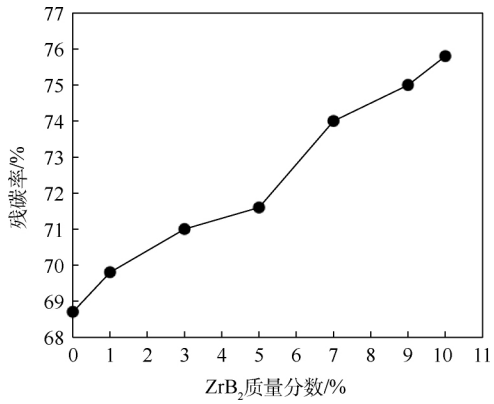


图 2 不同含量填料的酚醛树脂残碳率

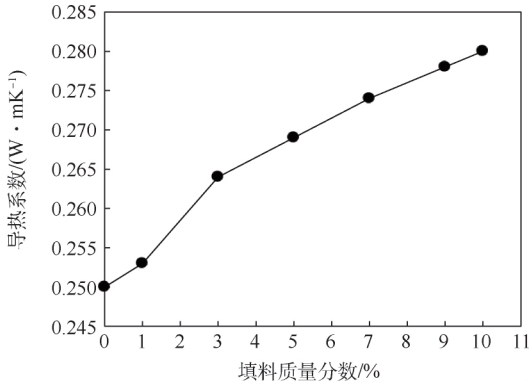


图 3 不同填料含量的复合材料常温导热系数

2.3 复合材料烧 SEM 表征

选取 1% 和 9% 添加量的试样进行 SEM 微观形貌表征,得到 SEM 图像(图 4). 复合材料中纤维单丝和添加的填料固体颗粒均被大面积的低导热系数酚醛树脂基体包裹,处于被“单独隔离”的状态. 即使填料的常温导热系数比较高,但不连续的点状物质并不能形成导热通道; 在视野范围框选区域内,填料固体颗粒分布较为密集,可能将高导热系数的石英纤维单丝连接起来,形成一个小范围的导热通道.

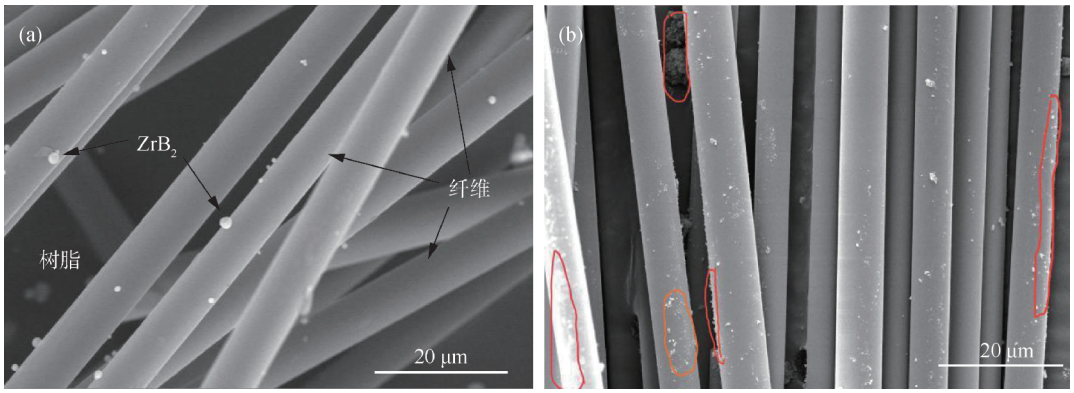


图 4 试样扫描电子显微镜图

(a) 1%; (b) 9%

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4　填料对复合材料烧蚀性能的影响

不添加填料时，原复合材料的线烧蚀率为 0.102 mm/s; 加入 1% 的填料时，复合材料的线烧蚀率为 0.085 mm/s; 依照实验所得数据作曲线图，复合材料线烧蚀率随填料含量变化关系如图 5 所示. 随着填料占比的增加，复合材料的线烧蚀率会持续降低. 在填料占比为 7% 时，与不含填料的复合材料相比线烧蚀率就已经降低了 77%.

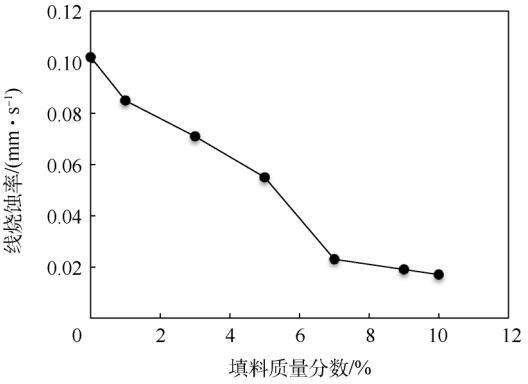


图 5　复合材料线烧蚀率随填料含量变化关系

3　讨　论

本研究通过对复合材料 TG、导热系数、线烧蚀率和扫描电子显微镜分析表征，主要研究了锆系功能性填料对复合材料烧蚀隔热性能的影响.

从不同含量填料的酚醛树脂热失重曲线图走势分析，由于酚醛树脂主要裂解产物有 H_2O、CO、CO_2、CH_4、H_2、C_2H_6、苯酚及其甲基衍生物与玻璃碳等. 在高温氮气氛围下，填料与酚醛树脂主链裂解产生的 H_2O、CO 或 CO_2 易发生吸氧反应生成 ZrO_3、B_2O_3 [22-24]，说明填料的加入有效地缓解了酚醛树脂固化物在高温区的失重，提高了酚醛树脂的残碳率. 引入的填料在烧蚀过程中发生了吸氧反应，提高了酚醛树脂烧蚀残碳率，且随着添加量的增加，残碳率提高越显著.

由不同填料含量的复合材料常温导热系数曲线图知，虽然填料的加入提高复合材料的导热系数，但影响并不明显. 为此对填料 1% 和 9% 的复合材料做了扫描电子显微镜分析，即使填料的常温导热系数比较高，但不连续的点状物质并不能形成导热通道，因此不能发挥高导热优势，所以树脂基体材料才是决定复合材料导热系数的关键. 添加填料含量越多，图内框选区域出现的几率越大，复合材料中局部导热通道越多，则材料的导热系数增加越明显. 因此，树脂基体材料才是决定复合材料导热系数的关键，锆系功能性填料的加入对复合材料导热系数无明显影响.

添加的填料在高温下会与酚醛裂解产物发生吸氧反应，生成 ZrO_2、B_2O_3. 生成的 ZrO_2 提高了树脂基体的抗高温气流冲刷能力，阻碍了内部基体的气流冲刷机械剥离，并且由于生成的产物 B_2O_3 熔点相对较低，高温下成熔融态，在结构中起到类似粘结剂的作用，与 ZrO_2 一起共同编织成一张连续的“网”将内部基体和无定型碳隔离，减少热流的进一步冲刷，降低了复合材料的线烧蚀率.

复合材料的残碳率和线烧蚀率均会随着填料的加入明显降低，而导热系数几乎没有影响. 锆系功能性填料的加入会极大地降低复合材料的烧蚀率，有效提高复合材料烧蚀性能. 但鉴于当前材料体系，添加量过大会影响实际的工艺性，因此结合工业制造工艺性，采用上述模压工艺，优选 7% 的锆系功能性填料添加量，能最大限度的提高酚醛复合材料烧蚀隔热性能.

参 考 文 献

[1] 秦岩，饶志龙，刘慧娟，等. 可瓷化酚醛复合材料烧蚀隔热性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料，2012 (S1)：52－55.
[2] 白瑜光，张有为，钱卫，等. 高温作用下飞行器舱体的动力学特性分析 [J]. 应用基础与工程科学学报，2017，25(6)：1170－1182.
[3] 赵鹏飞，董长虹. 高超声速飞行器关键技术发展分析 [J]. 飞航导弹，2017(10)：37－44.
[4] 严春雷，袁蓓，查柏林. 超高温陶瓷材料研究进展 [J]. 硅酸盐通报，2017，36(11)：3703－3707.
[5] 蔡立英. 对高超声速飞行的不懈追求—设计高超声速飞行器要用到多少新科学 [J]. 世界科学，2017 (12)：13－50.
[6] 谢亮. 相变材料在防热系统中的应用 [J]. 科技创新与应用，2018(5)：147－148.
[7] 范珊珊，石敏先，孟盼，等. 助熔剂对陶瓷化硼酚醛复合材料热行为及微观结构的影响 [J]. 复合材料学报，2017，34(1)：60－66.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[8] 胡静伟. 陶瓷化防火耐火硅橡胶产品在输配电线路中的应用[J]. 电世界,2018(5):225-229.
[9] 曹俊,郑亚森,刘卫东. 陶瓷化高分子材料及其在耐火电线电缆中的应用[J]. 辽宁化工,2018,47(8):820-822.
[10] 赵飞明,孙春燕. 俄罗斯耐500℃以上高温胶粘剂的研究进展[J]. 粘接,2017(12):29-33.
[11] 张力,张以河,姚亚琳,等. 硼酚醛树脂及其复合材料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2018(3):107-120.
[12] 严鹏飞,徐鹤,王树浩,等. 耐高温酚醛树脂胶粘剂研究进展[J]. 中国胶粘剂,2018,27(9):548-552.
[13] 张多太. FB 耐高温阻燃热固性酚醛树脂接枝 CTBN 固化环氧树脂的性能研究[J]. 中国胶粘剂,2004,13(6):61-62.
[14] 张多太. 新型耐高温阻燃聚合物—FB 树脂[J]. 粘接,1999(S1):98-101.
[15] 张多太. FB 耐高温酚醛树脂的高阻燃性能[J]. 热固性树脂,1996(3):51-56.
[16] 李美玲,齐暑华,莫军连,等. 改性酚醛树脂耐烧蚀性能的研究进展[J]. 中国塑料,2009,23(12):1-5.
[17] 刘浩. 大体积混凝土浇筑过程热应力分析和参数化模板开发[D]. 北京:北京交通大学,2013.
[18] 张玉伟,沈育才,王庭慰. 石墨烯/环氧复合材料导热性能的研究进展[J]. 高分子通报,2017(9):27-32.
[19] 姜黎黎,徐美玲,李振国,等. 三维编织复合材料热物理性能实验[J]. 复合材料学报,2017,34(12):2734-2740.
[20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会绝热材料稳态热阻及有关特性的测定热流计法:GB/T 10295-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[21] 国防科学技术工业委员会. 烧蚀材料烧蚀试验方法:GJB323A-1996[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
[22] 陈亚西. ZrB_2 对轻质碳/酚醛复合材料烧蚀、隔热及力学性能影响[D]. 大连:大连理工大学,2014.
[23] 蒋海云,王继刚,段志超,等. 碳化硼改性酚醛树脂的高温结构演变特性[J]. 材料研究学报,2006,20(2):203-207.
[24] 钱和生. 聚对苯二甲酸丁二酯纤维热裂解分析[J]. 合成纤维工业,2007,30(4):60-62.

Study on Ablation and Thermal Insulation Performance of Ceramizable Phenolic Matrix Composites

XIE Yongwang LI Zheng XIA Yu HAO Chungong HAO Ziqing

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract: To improve ablation and heat-insulating properties of phenolic based composites, this study used a series of ceramizable phenolic resins based composites with high char yield (THC) from Shaanxi Taihang, and aromatic carbon mixed fabric as the reinforcing phase to prepare a ceramizable phenolic resin based composite, by adding different proportion of zirconium functional filler (ceraming aid). The performance analysis of the modified resin by thermal weight loss, residual carbon ratio, thermal conductivity, line ablation rate and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the addition of filler had little effect on the residual carbon ratio of the material below 500 ℃. While the ablation performance and heat-insulating properties of the material could be significantly improved above 500 ℃, and the effect turned more evident with the increase of the proportion of filler. In consideration of processability, the resin with 7% content of the modifier was preferred, as the poor solubility of the resins with more than 9% filler.

Keywords: phenolic resin; ceramization; ablation; heat-insulating; aromatic carbon mixed fabric; composite

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net