

酚醛树脂复合材料热降解过程的研究

周燕萍 郑会保 魏莉萍 刘运传 孟祥艳

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用热重分析法对碳纤维增强 S-157 酚醛树脂在氮气和空气气氛下的热降解过程进行分析, 研究了热降解气氛、升温速率与材料热降解温度、残炭率之间的关系, 以及对其烧蚀性能的影响, 并求得该复合材料的热降解活化能, 分析其热降解机理, 为烧蚀耐热复合材料的热性能评价提供一种研究方法。

关键词 碳纤维 S-157 酚醛树脂 烧蚀 热降解 活化能 机理

碳纤维(CF)增强 S-157 酚醛树脂(PF/CF)复合材料具有高强度、高模量、耐高温、耐烧蚀等特点, 在火箭发动机和导弹中广泛用作结构材料和耐热材料。这种 PF/CF 复合材料属于碳化型烧蚀材料^[1], 其最大特点是在较低的温度即 250 ~ 300℃ 下开始出现热降解和相变, 然后在材料表面形成一层厚的以碳为主要成分的炭层。该炭层在起到辐射散热作用的同时又能充当高温隔热层保护其内部的材料, 因此一般将残炭率作为评价复合材料烧蚀性能的一个重要指标。

聚合物的热降解过程比较复杂, 通过研究热降解过程可以分析材料的热降解机理、耐热过程、热稳定性及烧蚀性能的表征; 而热动力学是研究热降解过程及机理的有效工具。近年来, 利用热重(TG)分析仪研究塑料、橡胶类材料的热氧化、热降解动力学的报道较多, 而鲜有针对复合材料热降解过程的研究。笔者以 S-157 PF/CF 复合材料为研究对象, 应用 TG 分析法研究了该材料在氮气和空气气氛下的热降解过程, 通过所获得的实验参数来评价 S-157 PF/CF 复合材料的烧蚀性能, 分析材料的热降解机理。

1 实验部分

1.1 原材料

CF: T700, 12 k, 日本东丽公司;

高硅氧纤维(HSGF): BST7-85S120, 80 tex, 陕西华特玻璃纤维有限公司;

PF: S-157, 中国兵器工业集团第五三研究所。

1.2 仪器

TG 分析仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 CF、HSGF 和 S-157 PF(以下简称 PF)按一定质量比制成预浸料, 在一定温度、压力下于平板硫化机上模压成型, 制得试样。

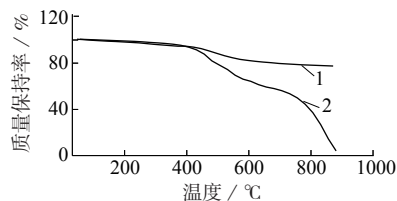
1.4 实验方法

称取 10 ~ 15 mg 块状试样于陶瓷坩埚中进行 TG 测试, 氮气或空气流量为 50 mL/min, 以 5、10、15、17、20 K/min 的速率由室温升至 900℃, 得到 PF/CF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线。

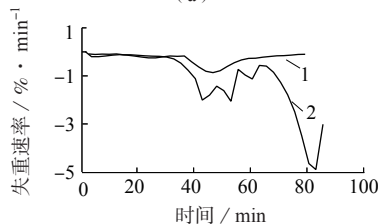
2 结果与讨论

2.1 在不同气氛下的热降解

图 1 为 PF/CF 复合材料以 10 K/min 的升温速率分别在空气和氮气气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线。从图 1a 可以看出, PF/CF 复合材料在约 900℃ 氮气气氛中的残炭率为 76.92%, 而空气气氛中的残炭率仅为 0.84%, 其主要原因是该复合材料在氮气气氛下的 TG 取决于基体树脂的热降解; 而在空气气氛下, 树脂基体和生成的碳被空气中的氧氧化的同时 CF 也发生了缓慢的氧化, 所以造成了较大的热失重。两种气氛下在 400℃ 左右都有一个降解峰, 由此推断两种气氛中复合材料热降解反



(a)



(b)

1—氮气气氛; 2—空气气氛
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 1 不同气氛下 PF/CF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

应的第一步是相同的。由图 1b 可以看出,复合材料在氮气气氛中的 DTG 曲线只存在一个峰,这说明在测试范围内氮气气氛下的热降解存在较强的自催化反应或反应重叠现象;而在空气中的 DTG 曲线有多个峰,说明空气气氛下的热降解是一个复杂的多步反应。图 1 表明,PF/CF 复合材料在非氧化气氛中具有耐烧蚀隔热作用,而在氧化性气氛中已丧失了其原有的隔热功能。

2.2 升温速率的影响

图 2 为 PF/CF 复合材料在氮气气氛中以 5 种不同升温速率升至 900℃ 时的 TG 曲线。从图 2 可以得到复合材料的热降解温度和 900℃ 的残炭率,其随升温速率的变化如图 3 所示。

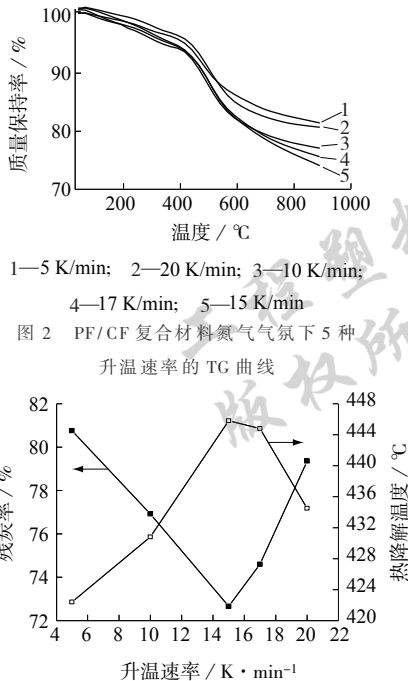


图 3 残炭率和热降解温度随升温速率的变化

由图 3 可见,在升温速率小于 15 K/min 的范围内,PF/CF 复合材料的热降解温度随升温速率的增大而升高,残炭率降低;而在 15 ~20 K/min 的范围内,其变化趋势却与之相反。这是因为在氮气气氛下,复合材料中 CF 的性能稳定,所以复合材料的热降解主要是 PF 基体的热降解,CF 对其热降解则有一定的干扰作用。PF 的热降解过程存在主链断裂和侧基裂解两个竞争反应,如果前者占优势,则 PF 主要通过降解吸收热量;如果后者占优势,则原来的链结构将以碳的形式保留下来。随着升温速率的改变,热降解温度和残炭率的变化取决于两个竞争反应中的优势反应。

2.3 增强材料的影响

图 4 所示为 HSGF、HSGF 增强 PF(PF/HSGF) 复合材料、PF 在氮气气氛下以 10 K/min 升温速率测得的 TG 曲线。由图 4 可知,三者 800℃ 的残炭率分别为 95.07%、77.56%、65.46%,可见 PF/HSGF 的残炭率相对于 PF 提高了 18.5%。

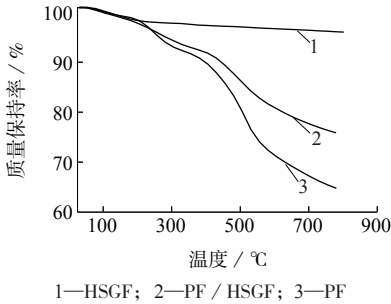


图 4 不同材料在氮气气氛下 10 K/min 升温速率的 TG 曲线

图 5 所示为相同试验条件下测得的 CF、PF/CF 复合材料、PF 的 TG 曲线。由图 5 可知,三者 800℃ 的残炭率分别为 95.66%、83.28%、65.46%,可见 CF 作为增强材料大大提高了 PF 的热稳定性和耐烧蚀性,残炭率相对于 PF 提高了 27.2%。

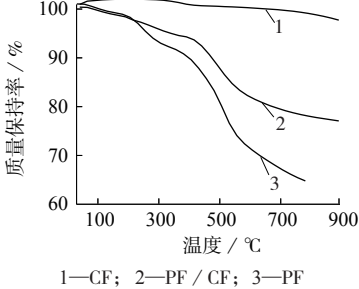


图 5 不同材料在氮气气氛下 10 K/min 升温速率的 TG 曲线

综上所述,增强材料的加入可以提高 PF 的残炭率,CF 比 HSGF 的增强效果要好,残炭率提高的程度也大。通常,900℃ 下不发生反应的复合材料的 TG 曲线介于基体树脂的 TG 曲线与增强材料的 TG 曲线之间,曾有研究者证实石棉布增强 PF 复合材料符合上述规律^[2],由此推断在该试验条件下 HSGF 和 CF 也是不发生反应的。

2.4 热降解机理

复合材料的耐烧蚀性能主要由树脂基体决定,因此要选择残炭率高、热稳定性好的树脂作为基体。在高温无氧环境下,PF 通过表面层被烧蚀而吸收大量的热能,同时生成多孔炭化层与降解层,阻止热能向内部传导,从而对底层结构和仪器起到热屏蔽的作用。耐烧蚀聚合物的热降解分为被加热、降解、气体降解产物在空气中的燃烧^[2]三个过程;TG 法可以

模拟前两个过程,其中的热动力学分析是探讨反应机理的有效手段。据此推断,PF 在氮气气氛下的基本热降解机理包括初级和二级降解反应的整个高分子链化学键的断裂。初级降解过程主要是聚合物(P)分子链末端结构单元或侧基的裂解以形成反应中间体(I^{*}),进而形成初级反应碳(C1)和可挥发气体(G1),初级碳通过脱氢降解形成二级反应气体(G2)和热稳定性好的二级反应碳(C2)。具体过程如下:

P	I [*]	(1)
I [*]	G1	(2)
I [*]	C1	(3)
C1	G2	(4)
C1	C2	(5)

2.5 表观活化能

对于正向反应,活化能表示始态与活化态之间的势垒,从统计的观点看,高聚物的热降解活化能(E)与表示相对热稳定性的某些特征温度之间具有一定的联系^[3]。计算活化能常用的方法有 Ozawa 法、Kissinger 法、Freeman-Carroll 法、极值法 4 种^[4],因为 Ozawa 法不需要选择反应机理,所以采用此方法计算,公式为:

$$\frac{d(\lg \frac{1}{T})}{d(\frac{1}{T})} = -0.4567 \frac{E}{R}$$

(6)

- 式中: ——升温速率, K/min;
- T——等转化率时,与升温速率 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \cdots$ 相应的温度 $T_1, T_2, T_3 \cdots$, K;
- E——表观活化能, kJ/mol;
- R——气体常数, 8.314 J/(mol · K)。

利用热动力学软件计算得到了如图 6 和图 7 所示的结果。

图 6 为温度的倒数与升温速率对数的关系曲线。该直线的斜率即代表 PF/CF 复合材料在氮气气氛下的热降解反应活化能,可见大致存在两个量值的活化能,由此推测其反应为两步反应。

图 7 为试样的质量转化率与活化能的关系曲线。由图 7 可以看出,活化能随反应程度而变化,在质量转化率等于 40% 左右时活化能达到最大值,这是控制反应的中心部分。另外,活化能存在较宽的峰,也说明了反应重叠的存在,验证了其 DTG 曲线只有一个峰的推断。通过热动力学计算,最终可以

得出热降解过程第一步反应的活化能平均值为 70.5 kJ/mol,第二步反应的活化能平均值为 231.1 kJ/mol。

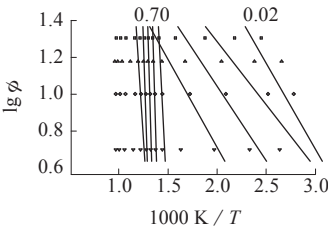


图 6 等转化率时温度倒数对升温速率对数的关系曲线

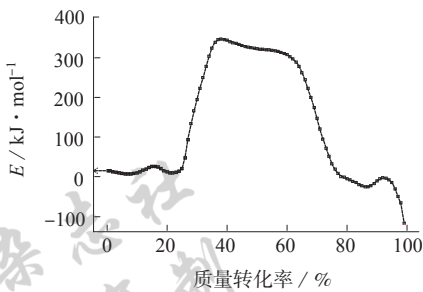


图 7 质量转化率与活化能的关系曲线

3 结论

- (1) PF/CF 复合材料在氮气和空气气氛下的热降解过程截然不同,后者的热降解过程比前者更为复杂。
- (2) PF/CF 复合材料的热降解温度和残炭率随 TG 试验中升温速率的变化呈阶段性有规律变化。
- (3) 选择 CF 作为 PF 复合材料的增强材料,PF/CF 的残炭率相对于 PF 提高了 27.2%。
- (4) 氮气气氛下,PF/CF 复合材料基体的热降解主要是通过初级反应碳形成热稳定性好的二级反应碳的过程。
- (5) Ozawa 法清晰直观地展现了反应过程中质量和能量的变化,第一步反应的活化能平均值为 70.5 kJ/mol,第二步反应的活化能平均值为 231.1 kJ/mol。

参考文献

[1] 江伟辉,周健儿,胡行方,等. 烧蚀隔热材料的显微结构研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1233 - 1237.

[2] Ahmad R B, Mehrdad K, Mohammad Hossein N F, et al. Ablation and thermal degradation behaviour of a composite based on resol type phenolic resin: Process modeling and experimental [J]. Polymer, 2006, 47: 3661 - 3673.

[3] 刘振海. 热分析导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.

[4] 刘振海. 分析化学手册——热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

RESEARCH ON THERMAL DEGRADATION PROCESS OF PF/CF COMPOSITE

Zhou Yanping, Zheng Huibao, Wei Liping, Liu Yunchuan, Meng Xiangyan

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Carbon fiber reinforced S-157 phenolic resin is an antiablativ heat shielding compoiste. The process of its thermal degradation in nitrogen and air atmosphere is analyzed with TGA method. The relationship between atmosphere or heating rate and degradation temperature or residue mass involving their effects on ablation properties is investigated. At the same time, the active energy of thermal degradation is obtained and the mechanism is analyzed. All of the above is provided for evaluating on the heat-resistant properties of ablative composite for heat shielding.

KEYWORDS carbon fiber, S-157 phenolic resin, ablation, thermal degradation, active energy, mechanism

晨光化工研究院聚四氟乙烯树脂项目获奖

由中昊晨光化工研究院主持开发的的中压缩比聚四氟乙烯(PTFE)分散树脂 CGF238 项目,日前荣获了 2008 年度自贡市科技表彰一等奖。中压缩比 PTFE 分散树脂 CGF238 是由晨光院自主研发的新产品,并于 2007 年 2 月通过四川省科技厅组织的专家鉴定。中昊晨光院采用自主设计的聚合工艺和设备,对多项专利技术和专有技术集成,成功研制出挤管用 PTFE 分散树脂 CGF238。该产品不仅填补了挤管用中压缩比 PTFE 分散树脂的生产空白,增加了我国改性分散树脂品种,满足了国内外市场对挤管用分散树脂的需求,还为进一步开发高压比分散树脂打下了良好的技术基础。自该产品投产以来,晨光院已累计生产 PTFE 分散树脂 CGF238 约 300 t。(中聚网)

食品包装用新型 PP 和 HDPE 树脂

由北美 Basell 公司推出的两种新型聚烯烃可降低薄膜包装厚度。其中牌号为 Hostalen ACP 6031D 的树脂属于吹模级 HDPE 树脂,密度为 0.96 g/cm^3 ,熔体流动速率为 0.3 g/10 min ,可进行包装瓶的挤吹成型,用于家用化学品的包装及个人护理袋,具有极佳的耐环境应力开裂性和刚性,拉伸弹性模量达到 135 GPa,拉伸屈服强度为 30 MPa,断裂伸长率为 8%。第二种产品为 Metocene HM i753,由 Basell 的 Spherizone 工艺聚合而成,为茂金属 PP 树脂,含有抗静电成核剂,属于高流动性均聚物,其熔体流动速率达到 140 g/10 min ,弯曲弹性模量达到 1.9 GPa,拉伸屈服强度为 40 MPa,断裂伸长率为 8%,雾度为 10%。可应用于薄壁制件如杯、盖和罩等的注射成型。(中工网)

拜耳公司推出太阳能电池用聚氨酯薄膜

目前全球太阳能设施装机容量几乎以指数式增长,开发发电效率和生产效率更高的太阳能电池组件变得极为重要。拜耳材料科技公司研发人员开发成功的一种耐光热塑性聚氨酯为太阳能电池的生产提供了新的解决方案。通过与德国一家公司合作,该公司利用这种聚氨酯制成一种商品名为 VISTASOLAR 的新型薄膜,将其用作太阳能电池原料替代传统的(乙烯/乙酸乙酯)共聚物(E/VAC)薄膜,不仅使太阳能电池的生产更为方便和快捷,而且大幅度提高了太阳能电池的发电效率。在生产太阳能电池时,一般是将硅片置于玻璃与 E/VAC 薄膜包覆基材之间,然后将它们一起放在真空

层合机内在 145°C 下交联 12 ~20 min,使 E/VAC 变硬而成为透明层。而耐光聚氨酯薄膜具有很好的透明性、透光性且熔点高,在制作太阳能电池时不必进行交联,可加快太阳能电池的生产过程,缩短生产周期,同时还能提高太阳能电池的发电效率和利用率。

这种耐光聚氨酯薄膜还具有很多其它的优点,例如可以更方便地更换有瑕疵或坏掉的组件,这是因为热塑性聚氨酯可重新熔融,使其内部昂贵的太阳能电池可再次使用;另外,存储也更加简单,这种薄膜比加入有交联剂进行交联的 E/VAC 薄膜更结实。(中塑机)

PEEK 外科移植医用材料问世

美国 Globus Medical 公司最近得到检测装置免除证明许可(IDE),宣布首个 FLEXUS™ Interspinous Spacers 已植入人体。该 FLEXUS™ Spacer 单侧入路置于两个棘突之间,可最低限度地破坏周围的肌肉和组织。FLEXUS™ 是一种整体式的可透射线移植体,不需要繁琐的手术操作组装,只需一个切口即可插入。采用可透射线的材料为聚醚醚酮(PEEK),这是为了更接近骨骼的生物力学特性以及消除核磁共振散射。

该公司的工程经理指出:“FLEXUS™ 是利用外科移植和简单操作来创造出治疗椎管狭窄的创新型技术的顶峰。FLEXUS™ IDE 反映了 Globus 作为全球领先的腰椎后部保护仪器生产商的地位。我们很高兴能够开始临床试验来提供强有力的数据。”

脊椎外科医生 Donald Johnson II 博士提到:“单侧入路和整体植入相结合不仅使 FLEXUS™ 的移植过程效率更高,而且对病人的创伤小。我很赞赏 PEEK 的设计,因为它将 X 光的跟踪效果更加明显。”(工程塑料网)

聚烯烃泡沫塑料 Azote 用于外科修复手术

Zotefoams 公司生产了系列聚烯烃泡沫塑料 Azote,此项发泡技术在很久以前即被用于医疗应用领域。此材料在使用中受到了欢迎,具有杰出的纯度和优异的皮肤相容性。目前主要应用于矫正、足病和修复手术。

Azote 热塑性泡沫塑料(使用纯氮气发泡而不使用化学发泡剂)的高纯度使它可用于 MRI、CT 和 X 射线。护颈制造商们在过去一段时间内一直在研究它的独特性能,最近发现可将其用于各种各样的高科技医疗领域中。(中工塑网)