

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.024

高残炭耐烧蚀树脂基体研究进展

王子龙,邢素丽,尹昌平,杨金水
(国防科技大学空天科学学院,长沙 410073)

摘要:综述了近年来氨酚醛树脂、钡酚醛树脂等广泛使用的传统酚醛树脂(PF),硼改性酚醛树脂(BPF)、苯并恶嗪树脂(BZ)和酚三嗪树脂(PT)等部分改性PF,以及以聚芳基乙炔树脂(PAA)为代表的新型高残炭树脂的研究进展。分析了传统PF不能满足先进热防护材料发展需求的原因。着重介绍了BPF主要的合成方法和热分解机理、BZ的分子改性设计和共混共聚改性以及PAA的改性和固化过程中存在的主要问题。对比介绍了不同耐烧蚀基体在高温热环境下的残炭率,以及其在制备工艺、实际应用等方面所存在的问题,并且展望了树脂基耐烧蚀复合材料未来在纳米改性方面的发展趋势。

关键词:残炭率;烧蚀性能;改性酚醛树脂;聚芳基乙炔树脂

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0131-07

Research Progress of Ablative Resistant Resin Matrix with High Carbonization Rate

Wang Zilong, Xing Suli, Yin Changping, Yang Jinshui

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract : The recent research progresses were reviewed, including traditional phenolic resin (PF) such as ammonia phenolic resin and barium phenolic resin, modification PF such as boron-modified phenolic resin (BPF), benzoxazine resin (BZ) and phenolic triazine resin (PT), as well as polyarylacetylene resin (PAA) represented the new type of resin matrix with high carbonization rate. The reasons that traditional PF can not meet the development needs of advanced thermal protection materials were analyzed. The main synthesis methods and pyrolysis mechanism of BPF, molecular modification design and copolymerization modification of BZ, modification and the main problems in curing process of PAA were highlighted. The carbonization rates of different ablation resistant matrix at high temperature and their problems in preparation process and application were described. The development trend of resin matrix ablative composite modification by nano-materials was forecasted finally.

Keywords : carbonization rate ; ablative property ; modified phenolic resin ; polyarylacetylene resin

导弹、探测器等高超声速飞行器在大气层作机动飞行时,需要热防护设计来保护其内部结构及仪器设备,这已成为研制高超声速飞行器的关键技术之一。烧蚀热防护是从20世纪50年代发展起来的一种非常有效且成熟的热防护方法^[1-2]。纤维增强树脂基耐烧蚀复合材料在该领域的应用非常广泛^[3]。

树脂基耐烧蚀复合材料的烧蚀性能受树脂基体、增强体以及材料所处的环境条件等多因素的影响,其中树脂基体的选择尤为重要。树脂基体在耐烧蚀复合材料中不仅起到粘接、赋形和传递载荷的作用,同时也是烧蚀表层的主要炭

源^[4]。通常,材料的残炭率与烧蚀率成反比关系,在飞行器“再入”过程中,部分炭层由于受高压和高速剪切力的作用而被侵蚀消耗^[5],导致基体材料在烧蚀过程中容易形成表面疏松的炭层结构,且发生分层剥落的现象。过量的热分解气体会产生局部高压,导致材料弱结合处首先被破坏,烧蚀率增加,因而达不到耐烧蚀材料理想的耐烧蚀性能与抗气流冲刷性能^[6-7]。故残炭率是评价烧蚀材料的一个重要指标,提高树脂的残炭率对于提升耐烧蚀复合材料的耐烧蚀性能是非常关键和必要的。

常用于火箭等飞行器大面积热防护的树脂基耐烧蚀复

基金项目: 航天科学技术基金项目

通讯作者: 邢素丽,教授,硕士生导师,主要从事树脂基复合材料技术研究 E-mail : happy_xing@nudt.edu.cn

收稿日期: 2018-05-21

引用格式: 王子龙,邢素丽,尹昌平,等. 高残炭耐烧蚀树脂基体研究进展[J]. 工程塑料应用,2018,46(8) : 131-137.

Wang Zilong, Xing Suli, Yin Changping, et al. Research progress of ablative resistant resin matrix with high carbonization rate[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8) : 131-137.

合材料有酚醛树脂(PF)/玻璃纤维、PF高硅氧纤维、PF/碳纤维复合材料等。PF作为最早开发的一类耐烧蚀树脂基体,具有价格低廉、耐热性能良好以及耐瞬时高温烧蚀性能突出等优点,目前仍广泛应用于大面积热防护材料中^[6]。随着世界各国空天和宇航技术的迅速发展,传统使用的PF类材料已不能满足新型弹箭等飞行器热防护材料的要求,对PF进行改性或开展新型高残炭树脂的研究已成为热防护材料领域的研究热点。笔者综述了近年来国内外对于传统PF、部分改性PF和以聚芳基乙炔为代表的新型高残炭树脂的研究进展,分析了树脂基耐烧蚀复合材料中基体的发展趋势。

1 PF及其改性树脂

1.1 钡酚醛和氨酚醛树脂

钡酚醛树脂和氨酚醛树脂为近几十年来广泛使用的传统PF,是由酚类化合物、醛类化合物分别在碱性催化剂氢氧化钡和氨水作用下,经缩聚反应,脱水而制成的PF。作为国内第一代、第二代耐烧蚀PF体系,以它们为基体的烧蚀材料,其烧蚀速率和绝热指数要远优于有机硅、环氧树脂(EP)等其它聚合物基体。

钡酚醛树脂和氨酚醛树脂制成的产品具有良好的耐烧蚀和耐冲刷性能,氨酚醛树脂炭化后形成的炭层坚硬并具有明显的石墨化倾向,而钡酚醛树脂即使在2000℃下炭化也只能形成无定形炭,故氨酚醛树脂的耐烧蚀性能一般要好于钡酚醛树脂^[9]。氨酚醛树脂是最常见的一种传统PF,工艺成熟且价格便宜,主要用于模压工艺。Liu Liang等^[10]研究发现,氨酚醛树脂的投料比对以其为基体的氨酚醛树脂/碳纤维复合材料的烧蚀性能有着较为明显的影响,随着酚、醛投料比的升高,初期的烧蚀性能逐渐增强,但是当酚、醛投料比过大时,烧蚀性能开始下降。

在传统PF中,以苯酚和甲醛合成的PF具有残炭率良好、生产成本低等特点,因此在普通、短暂的烧蚀环境中有很好的应用。但此类传统PF由于具有较差的热氧稳定性、内在的脆性、通过缩聚固化会有低分子挥发物生成等缺点。

近年来,仍有研究者采用传统PF在热防护材料方面进行应用研究。刘毅佳等^[11]对氨酚醛树脂/玄武岩纤维复合材料进行了性能测试,结果表明,其轴向压缩强度可达335 MPa,轴向和径向热导率均为0.3~0.4 W/(m·K),能够满足固体发动机喷管防热材料的设计要求。边立平^[12]对比研究了低压钡酚醛树脂、硼酚醛树脂(BPF)和苯并恶嗪树脂(BZ)三种树脂的性能,讨论了不同树脂基体对混杂纤维增强耐烧蚀复合材料的影响规律。实验结果表明,低压钡酚醛树脂具有良好的综合性能,热分解温度范围宽,热分解结束温度与热分解初始温度之差能够达到429℃,并且以其为基体所制备的层合板在气动热力耦合环境中的烧蚀质量损

失率低,耐冲刷性能良好。

对于氨酚醛树脂和钡酚醛树脂两种传统PF,尽管它们凭借着良好的耐烧蚀性能在过去几十年中受到世界各国的广泛使用,但其成炭率仅能达到50%~55%,制备所得的纤维增强耐烧蚀复合材料容易出现烧蚀分层、烧蚀不稳定以及耐气流冲刷差等突出问题,已不能满足日益发展的弹箭等飞行器热防护材料在高热流密度环境下的设计要求。

1.2 BPF

BPF是在PF的分子结构中引入无机硼元素的一类PF。它可以通过自交联反应形成含有硼的三维交联网状结构,具有优异的耐烧蚀性能、防中子辐射能力和高残炭率等特点^[13]。BPF是当前最成功的改性PF品种之一,作为国内第三代耐烧蚀PF体系,也是目前用于热防护系统的最佳烧蚀材料基体。

根据国内外有关资料^[14-17],BPF的制备目前主要有三种,根据反应机理可分为硼酸酯法、水杨醇法和共混共聚法,

(1) 硼酸酯法。

硼酸酯法是指首先用苯酚与硼化物生成硼酸苯酯,再与甲醛或多聚甲醛反应生成BPF。其反应过程如图1所示。

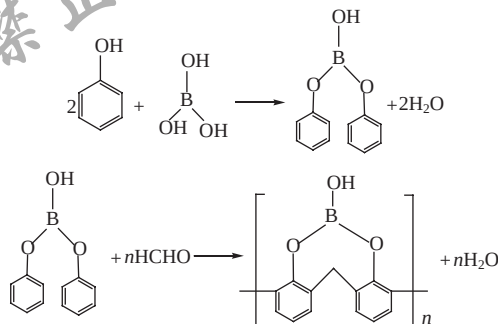


图1 硼酸酯法合成BPF的反应方程式

该方法利用硼酸将苯酚中的酚羟基封锁,同时引进直链烷基,克服了酚羟基交联速度过快等缺点,从而提高了传统PF的力学强度和耐热性。林松柱等^[18]采用硼酸酯法合成了BPF,实验结果表明,当苯酚与甲醛的物质的量之比为1:1.5时,产物的耐热性最佳,耐热性能明显优于传统PF,合成的BPF在1000℃条件下的残炭率为78%,而当硼酸与苯酚的物质的量之比大于0.33时,其残炭率在70%附近且无明显的提高。

(2) 水杨醇法。

水杨醇法是指酚首先和甲醛水溶液或固体甲醛在碱性催化剂作用下发生缩合反应,生成水杨醇,而后加入硼酸反应生成BPF。其制备BPF的反应过程如图2所示。

此合成方法具有工艺及设备简单,产品质量容易控制等优点,被国内外研究者广泛采用。A. M. Kawamoto等^[19]采用水杨酸和硼酸合成的BPF在800℃空气环境中的残炭

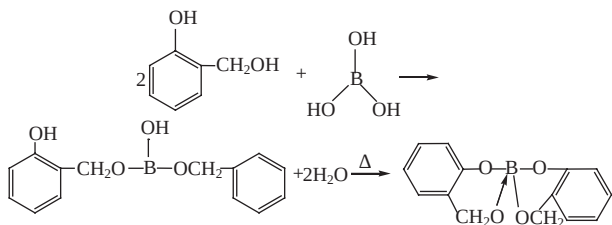


图2 水杨醇法合成BPF的反应方程式

率可达72%,与普通PF相比具有优异的耐热性能。Wang Fengyi等^[20]通过水杨酸、硼酸和腰果酚制备了腰果酚-硼酚醛树脂(CBPR),硼质量分数仅为1.27%的CBPR在800℃下的残炭率可以达到69%。用改性后CBPR为基体制备得到的碳纤维增强复合材料,其线性和质量烧蚀率分别为0.069 mm/s和0.034 g/s,与未改性传统PF为基体的复合材料相比都有明显降低,表明改性后BPF的热稳定性和烧蚀性能都有较大幅度的提升。

(3) 共聚共混法。

共聚共混法是指在传统线型或体型PF的合成末期加入硼化合物,使硼化合物以物理混合或化学交联方式引入到PF中。该方法操作简单,多用于BPF复合材料的制备。目前研究最多的硼化合物有硼酸、 B_4C 和有机硼等^[9]。

BPF的耐热性、瞬时耐高温性能、耐烧蚀性和力学强度显著优于传统的PF,国内外学者对其应用研究的报道已屡见不鲜。如Wang Shujuan等^[21]合成了一种新型含芳基硼的改性酚醛树脂——苯基硼酸改性酚醛树脂(PBPR),比普通的BPF具有更低的黏度和更优异的可加工性,在1000℃下的残炭率达70.0%。以高硅氧玻璃纤维(HSGF)增强的PBPR复合材料的线性烧蚀速率和质量烧蚀速率仅为0.010 mm/s和0.0276 g/s,其耐烧蚀性能显著优于HSGF增强PF复合材料,后者的线性和质量烧蚀速率分别为0.180 mm/s和0.0765 g/s。张新航等^[22]利用BPF的高残炭率,通过模压成型工艺,研制出一种性能优良的BPF/碳纤维固体火箭发动机防热内衬。实验结果表明,BPF与氨酚醛树脂、钕酚醛树脂相比,其更有利于浸渍碳纤维,所得到的BPF/碳纤维内衬的质量烧蚀率为0.0205 g/s,弯曲强度和冲击强度分别为174.3 MPa和10.7 J/cm²,表现出比氨酚醛树脂/碳纤维、钕酚醛树脂/碳纤维更优异的综合性能,通过飞行试验测试也表明,BPF/碳纤维内衬的可靠性极高,成功率高达100%,满足固体火箭发动机内衬的性能要求。

在过去十年中,对于BPF的研究主要集中于合成与应用,然而对于其热分解机理的研究尚未完全明确。目前也没有系统地介绍BPF热分解机理的相关资料。Wang Shujuan等^[23-25]通过苯基硼酸(PBA)与PF反应,合成了具有高热分

解温度和高残炭率的PBPR。研究发现,PBPR在800℃条件下的残炭率比PF提高了13.4%。这是因为PBPR在B—C和B—O—C键热分解断裂形成炭的过程中生成了 B_2O_3 ,而 B_2O_3 能够减少树脂固化时 CO_2 等挥发性碳氧化化合物的产生,从而增强了炭化层的稳定性。将硼引入PF中还可以提高炭层的石墨化程度和结晶度,从而使BPF在热分解过程中形成更为有序、紧密的炭结构,减少炭层微观结构的缺陷,这对于提高其残炭率都是有益的。该研究成果也为系统地分析硼改性酚醛树脂的热分解机理和设计新型耐烧蚀树脂基体提供了新的研究思路。

相较于传统PF,BPF在残炭率、与纤维结合能力、力学性能等方面有了较大的提高和改善,这对于解决PF基耐烧蚀复合材料易出现烧蚀分层和烧蚀量大等问题是十分有利的,而且BPF现已产业化,是一种具备大量生产条件的改性PF,所以其已逐渐成为树脂基耐烧蚀材料基体的最佳选择。尽管BPF及其纤维增强复合材料具有突出的耐烧蚀性能,然而其合成工艺却难以控制,还存在树脂黏度较大、固化温度与压力大、材料成型加工性能差等一系列问题,限制了BPF在国防工业中的应用。故研究者应该从改善合成工艺、优化反应原料用量以及分解机理等方面探寻能够进一步提升BPF性能的途径,以满足其在航空航天、武器装备等领域先进材料的应用需求。

目前,其它研究较多的元素改性PF还有钼改性PF、锆改性PF、磷改性PF等,改性后的PF在热稳定和残炭率方面均有一定的提高^[9,26-28]。

1.3 BZ

BZ作为一种在传统PF基础上发展起来的新型耐烧蚀基体,由酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛经Mannich缩合而得。BZ开环聚合生成类似于PF的交联网状结构,所以又称开环聚合PF,其合成及开环聚合反应路线如图3所示。

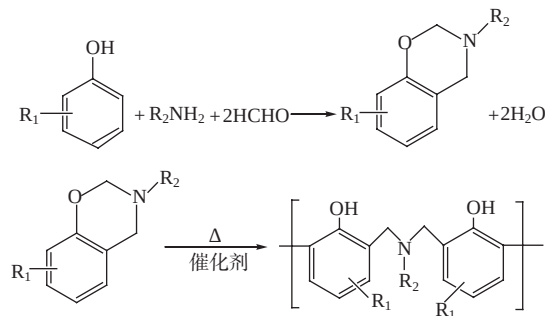


图3 BZ合成及聚合反应方程式

近年来,BZ受到研究者的普遍关注,其主要的优异特性有:(1)耐热性能好,热分解温度高;(2)阻燃性能优异,燃烧时热释放速率低;(3)固化过程无小分子释放,体积收缩率低,避免了PF缩聚时产生微裂纹和水分子的缺点,以BZ为

基体的复合材料产品孔隙率低,性能稳定;(4)优异的工艺性能,中间体熔融黏度一般比较低,有利于加工;(5)成本低,原材料酚类、伯胺、甲醛等来源广泛,价格低廉;(6)分子可设计性强,即可以通过分子设计和合成满足工作要求^[29]。

BZ的热分解主要是由分子中胺单元($-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-$)的分解引起的,而树脂的残炭率和耐热性与分子结构密切相关。利用BZ的分子可设计性,通过向单体中引入如乙炔基、炔丙基、腈基和硅氧基等其它反应性基团来“固定”胺单元,以达到阻止胺单元分解和增加聚合物交联密度的目的,可以提高BZ的残炭率和耐热性。Zhang Lei等^[30]研究合成了三种不同酚类封端的主链BZ低聚物,研究发现,减少BZ低聚物中烷基链的含量有利于形成致密的残炭结构,并且使BZ的残炭率大幅提高。这为制备具有更优异加工性能的BZ提供了新的思路。Zhang Kan等^[31]在先前研究基础之上又成功通过Mannich缩合反应合成出了含有对羟甲基基团的BZ,由对羟甲基苯并恶嗪得到的聚苯并恶嗪具有优异的热稳定性能,该聚合物的初始分解温度为395℃,800℃下的残炭率为60%左右。Ma Hongxia等^[32]合成了四种具有较高分子量的环三磷腈基苯并恶嗪树脂单体,并首次提出了类似于环氧值的恶嗪值(OV)概念,由该单体固化聚合得到的聚苯并恶嗪树脂在850℃的残炭率最高可以达到60%,且残炭率随着OV值的增加而提高。国内有研究者通过多功能化分子设计和固化反应顺序调控,开发了一系列适应于树脂传递模塑(RTM)工艺的低黏度、高残炭BZ,如Xu Yi等^[33]设计合成了炔基/醛基多功能化单环BZ,通过BZ与醛基、乙炔的协同交联作用,使得聚合物的耐热性能显著提高,800℃下的残炭率能够达到77.2%。Sun Baogang等^[34]以含乙炔基的功能化苯并恶嗪(AFBEN)为基体,通过RTM工艺制备得到了碳纤维增强复合材料(AFBEN/CF),实验结果表明,该复合材料在250℃和350℃下的力学强度分别为室温环境下的90%和60%以上,并且随着温度的升高,AFBEN/CF复合材料的断裂失效模式表现为从纤维-基体界面脱粘转变为树脂基体断裂失效,使得其在航空航天结构等实际应用中显示出巨大的发展前景。这主要是由于通过功能化分子设计使得BZ能够较好地适应于RTM成型工艺。

除了通过分子设计改性BZ来提高其耐热性和残炭率外,BZ与其它聚合物共混或共聚改性以及采用无机粒子改性的方法也是提高其耐热性能的主要方法^[35]。A.Zegaoui等^[36]采用不同浓度的硅烷处理碳纤维(TCFs)共混氰酸酯/BZ体系,考察了共混物的热分解性能,结果表明,TCFs的独特性能使得共混体系对于热环境形成了有效的物理屏障效应,从而大大增加了氰酸酯/BZ的热稳定性能,其热失重5%和10%时的热分解温度分别达到345.162℃和391.862℃。C.

Jubsilp等^[37]通过双酚A苯胺型BZ与芳香族羧酸二酐反应得到双酚A基的聚苯并恶嗪的共聚物,测得其交联密度、玻璃化转变温度以及热降解温度都有所提高,且共聚物在800℃下的残炭率为57%左右,是纯双酚A型BZ的两倍。

BZ有着较高的残炭率,在烧蚀过程中能够形成比较致密的炭结构,碳化过程比较平稳和均匀,作为新型耐烧蚀树脂基体有着广阔的应用前景。但是,BZ类树脂因开发时间不长,没有达到如PF、EP等树脂的成熟期,所以在某些方面仍存在一定的局限性。BZ最主要的缺点是固化温度高,其自固化温度超过190℃,使用催化剂也只能将固化温度降低到150℃,加工性能较差。

总的来讲,BZ有着和PF类似的耐烧蚀性能,而且还克服了PF的某些缺点。在残炭率方面比氨酚醛树脂、钡酚醛树脂等传统PF高,但是低于目前所广泛使用的BPF。由于BZ通过独特的分子改性设计和共混共聚改性能够显著提升其综合性能,在未来的研究、改性和发展方面有着较好的发展潜力,作为高性能耐烧蚀树脂基体有广阔的发展前景。

1.4 酚三嗪树脂(PT)

PT即PF的氰酸酯,是将PF主链上的羟基经氰化反应转变为氰酸酯官能团($-\text{OCN}$),在单纯热固化或金属有机化合物的催化下,通过三嗪环化聚合反应形成具有网状结构的热固性改性PF,如图4所示。

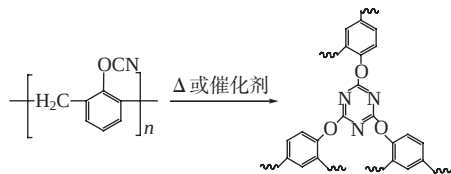


图4 PT聚合反应方程式

PT的基本骨架是PF,但其显著提升了普通PF的耐热和耐烧蚀性能,且兼具EP的加工工艺性能以及双马来酰亚胺树脂(BMI)的耐高温性能等。酚三嗪作为一类残炭率较高的聚合物,在1000℃下的残炭率可高达70%左右^[38],还具有固化过程中无挥发性小分子产生、收缩率低、制备所得的复合材料性能稳定等一系列优异特性,故而在热防护用耐烧蚀材料中有着重要的应用前景。

目前有关PT的研究工作,国内外相关的研究性文献报道不多。自20世纪60年代首次提出PT后,美国及欧洲各国相继对其合成工艺路线进行研究,但始终无法研制出稳定的单体,直到1989年联合信号公司才合成出相对稳定的单体。20世纪90年代以后,国外可以成功地进行PT的工业合成,瑞士Lonza公司是现在唯一一个能够生产多种型号PT的制造厂商。B. Janković等^[39]系统地分析了固化后的PT体系的热降解过程,发现PT固化后具有优异的热稳定性和阻燃性能,其热降解过程受环境加热速率的影响显著,

且所加工成品的使用性能主要取决于树脂的固化温度及速率。国内对于 PT 的研究起步较晚,且与国外的合成技术水平有较大的差距,但在某些方面也取得了一定程度的进展。钟翔屿等^[40]对瑞士 Lonza 公司生产的 PT 进行了性能研究,结果表明,纯 PT 由于官能度高,固化反应后期存在较强的空间位阻效应,在较低的固化温度下难以提高固化度,从而会影响树脂体系的性能。宿凯等^[41]以二烯丙基双酚 A (DBA) 和端乙烯基丁腈橡胶 (VTBN) 为增韧剂,两者与 BMI 共聚后所得预聚体作为改性剂,制备了一种改性 PT,具有一定的促进固化和增韧改性的效果,并且保持了原树脂体系的耐热性能,其体系热失重 5% 时的热分解温度和最大热分解速率温度分别为 427.6℃ 和 439.0℃。

尽管 PT 具有优异的耐烧蚀性能和热稳定性,但国内的研究仍存在较多问题等待去解决:(1) 合成过程的副产物需要回收,目前的工艺与技术还无法回收干净,从而导致难以得到高纯度的单体,阻碍了其应用发展;(2) 三嗪环的网状结构形成了空间位阻效应,当前的工艺条件还难以做到固化完全;(3) PT 的韧性较差,要想使其能够广泛进入应用领域,必须要解决其增韧问题;(4) PT 合成反应所用原料毒性较大,对环境影响大。

因此,对于 PT 而言,其凭借着独特的性能已成为优异的耐烧蚀树脂基体之一,不仅热分解温度高于 PF,且耐热氧化稳定性也优于传统 PF。但是国内对于其合成与应用研究还很滞后,与欧洲、美国等仍存在较大的差距。只有对 PT 的合成和固化工艺进行不断地探索优化,未来才能使其在军事技术等实际领域发挥优势。

2 聚芳基乙炔树脂 (PAA)

目前国内外开发出的新型高残炭树脂体系有聚苯并咪唑、聚苯并恶唑、聚苯并噻唑、聚噻恶唑以及聚苯撑等^[42-44],这些新型树脂都具有较高的残炭率和突出的耐烧蚀性能,但是这类树脂体系在原料价格、成型工艺以及高温下的力学性能等方面都存在较多的问题,限制了其广泛应用。近年来,研究较多的新型高残炭耐烧蚀树脂是 PAA,其被认为是最有潜力替代 PF 作为烧蚀热防护材料的新型高残炭树脂基体。

PAA 是指由乙炔基芳烃为单体通过加聚聚合而得的高性能聚合物。固化后的 PAA 是一种高度交联的芳香族聚合物,其分子结构中仅含有碳元素和氢元素,如图 5 所示。

PAA 作为耐烧蚀树脂基体具有一系列优异的性能^[45]:(1) 成炭率极高,在 900℃ 下热分解的理论残炭率可高达 90%,且炭化后的收缩率较低;(2) 黏度低,易溶于多种有机溶剂,适用于多种复合材料的成型工艺,特别适用于 RTM 成型工艺;(3) 固化后呈高度交联结构,耐热性能突出,初始热分解温度为 503℃,最大热分解温度为 663℃;(4) 呈憎水

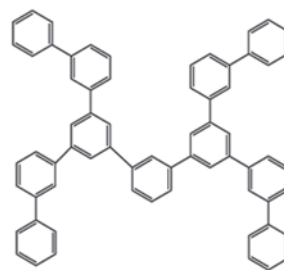


图 5 PAA 固化后的分子结构式

性,吸水率仅为 PF 的 1/50,受水分影响较小。

国外关于 PAA 的报道最早始于 20 世纪 50 年代,1995 年美国就以 PAA 为基体制得了火箭发动机耐烧蚀材料。在国内,国防科技大学于 1990 年最早在聚芳基乙炔单体的合成及聚合反应方面开始探索研究,2000 年开始针对高性能耐烧蚀耐热材料开展 PAA 的工程制备与应用研究,到 2002 年建立了工程化装置,实现了国内的批量化生产,并研制得到了耐烧蚀耐热 PAA,在多项重大工程中得到应用。

表 1^[12,46]列举了 PAA 和传统 PF、部分改性 PF 的热分解温度与残炭率。由性能之间的对比可以看出,PAA 有着突出的热分解温度和高残炭率,这是由其固化后的分子结构决定的。

表 1 典型高残炭树脂热分解温度及残炭率

树脂类型	初始热分解温度 / °C	峰值热分解温度 / °C	残炭率 / %		
			700℃	800℃	900℃
钨酚醛树脂	424	594	-	-	56
氮酚醛树脂	373 ~ 405	550 ~ 599	64	-	58
BPF	430	625	70	-	> 60
钼酚醛树脂	475	-	-	-	58
PT	410 ~ 460	-	70	68	-
PAA	500	800	-	-	95

烧蚀实验显示,PAA/碳纤维复合材料具有优异的耐烧蚀性能,其平均线性烧蚀速率为 0.007 mm/s,不仅低于相应的 PF/碳纤维复合材料,且可靠性和稳定性也远高于后者^[47],但由于界面性能差使 PAA/碳纤维复合材料也存在着力学性能差的缺陷,限制了其耐烧蚀性能的充分发挥。余瑞莲等^[48]对 PAA/碳纤维复合材料烧蚀后形成的表面炭化层的微观结构进行了分析,结果表明,PAA 的碳结构致密,石墨化程度高,但开裂比较明显,增强纤维与树脂的界面存在较大空隙。近年来,国内外学者通过对 PAA 改性、对增强体进行表面处理以及三维编织等方法来提高 PAA 基耐烧蚀复合材料的剪切强度和抗剥蚀能力。Liu Lin 等^[49]开展了碳纤维增强 PAA 的界面改性工作,采用高碳 PF 作为涂层处理氧化后的碳纤维表面,发现经过氧化处理后的 PAA/碳纤维复合材料在增强纤维和树脂之间存在过渡区。过渡区的存在改善了复合材料的界面性能,材料的层间剪切等力学性能都有明显的提升。

对 PAA 进行改性仍是当前该领域研究的热点。Cai

Wenfu 等^[50]制备了一种由碳纳米管(CNT)改性PAA的新型纳米复合材料,利用CNT高的比表面积和优异的力学性能,提高了PAA的柔韧性和拉伸强度。实验结果表明,CNT的加入有效地减少了PAA聚合固化后收缩、力学性能低和产生裂纹等缺陷,提高了树脂的整体稳定性能。所得纳米改性复合材料在900℃下的残炭率能够提升至90.7%,热分解温度也有显著提高,且其在900℃条件下高温炭化0.5 h后的拉伸强度保持率超过66%。Fan Haibao 等^[51]使用多面体低聚八倍半硅氧烷(OPAPS)制备了PAA的预聚体(prePAA),通过扫描电子显微镜(SEM)分析PAA/OPAPS,发现PAA和OPAPS之间具有良好的相容性,且OPAPS的加入能够降低prePAA聚合过程的放热,添加质量分数10%的OPAPS可以有效地提高PAA的热稳定性能和耐烧蚀性能。

尽管PAA在耐烧蚀热防护材料和结构材料中有着巨大的发展潜力,但其也存在着诸多问题需要研究者重点去解决。除了与增强体界面结合差,使其复合材料力学性能低之外,PAA还存在固化速率快,固化过程放热量大,固化物强烈收缩而导致产生内应力,与PF相比其开发成本较高、难以广泛化使用等问题。针对上述问题,国内外诸多研究者采用不同的方法对PAA的固化过程进行了探索研究,以期得到固化过程较易控制的PAA聚合方法。Li Qianqian 等^[52]采用⁶⁰Co探讨了辐照对PAA预聚体及PAA性能的影响,实验结果表明,辐照能够减小PAA预聚体的聚合放热,并证明了经预辐照热聚合的PAA比直接热聚合的PAA的耐热性更好。W. C. Tseng 等^[53]研究了PAA预聚物的制备及其固化条件,他们采用1,4-二乙炔基苯在镍催化剂或直接热聚合的条件下,得到了热分解温度为686℃和800℃下残炭率为86%的耐高温固化PAA,通过差示扫描量热法(DSC)确定了合适的固化温度和固化时间,发现PAA在固化过程中大约在120℃开始放热,在210℃达到最大值,在300℃左右停止放热,并认为二乙炔基苯的Ni催化聚合反应是制备PAA预聚物的有效合成路线。

PAA是近些年来研究最多的新型高残炭树脂基体之一,在残炭率和烧蚀性能等方面有着PF无法比拟的优势,且国内外采用工程化批量制备的PAA在一些领域也取得了较好应用。但是PAA在前述的突出缺点目前还无法得到有效的改善和解决,目前对于PAA的很多改性研究也局限于科研探索方面,由于开发成本昂贵也限制了其大规模的产业化应用,所以解决PAA固化速率快、固化放热量大、与纤维增强体的界面结合差等问题和降低PAA开发成本将成为其未来产业化应用于耐烧蚀热防护材料的研究重点之一。

3 结语

树脂基复合材料的迅速发展为航天飞行器的新型热防

护结构设计和制造提供了更大的发展空间。残炭率是评价树脂基耐烧蚀复合材料的一个重要的指标,提高树脂的残炭率对于提升热防护材料的耐烧蚀性能和耐冲刷性能是非常关键和必要的。之前所广泛使用的传统PF因残炭率较低,其制品易出现烧蚀分层、烧蚀量大和烧蚀不稳定等现象,已难以满足日益发展的飞行器热防护技术要求。

近十年来,国内外开展了对PF改性和研制新型耐烧蚀树脂基体的大量研究工作,主要包括BPF等元素改性PF,PT和BZ等结构改性PF,以及PAA等新型高残炭树脂等。当前耐烧蚀复合材料树脂基体的研究发展方向为:残炭率高、炭层稳定致密、热分解温度高、热导率小、密度小、与增强体粘接性强以及加工性能优异等。

此外,随着纳米科学技术的日新月异,纳米材料在改性树脂基耐烧蚀材料的应用研究方面也具有良好的发展前景,特别是CNT、石墨烯等新型纳米材料改性的烧蚀材料被看作是下一代新型烧蚀材料,其不仅能够提高树脂的烧蚀和耐热性能,同时还可以改善树脂的力学等综合性能^[54-56]。未来探索和利用多种纳米材料的协同效应来提高材料的烧蚀性能也成为树脂基耐烧蚀复合材料的发展方向。总之,随着科学技术的不断发展,研究者应继续努力使耐烧蚀树脂基体向着高性能和低成本化的方向发展。

参考文献

- [1] 梁馨,等.材料导报,2016(S1):551-557.
Liang Xin, et al. Materials Review, 2016(S1):551-557.
- [2] 杨强,等.航空学报,2015(9):2981-2991.
Yang Qiang, et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2015(9):2981-2991.
- [3] 马秀萍,等.航天制造技术,2018(1):2-6.
Ma Xiuping, et al. Aerospace Manufacturing Technology, 2018(1):2-6.
- [4] Badhe Y, K B. Rsc Advances, 2014, 4:28956-28963.
- [5] Gregori M L, et al. Journal of Aerospace Technology & Management, 2009, 1(1):63-68.
- [6] 陈剑,等.固体火箭技术,2011(1):122-125.
Chen Jian, et al. Journal of Solid Rocket Technology, 2011(1):122-125.
- [7] 刘洋,等.推进技术,2017(1):227-234.
Liu Yang, et al. Journal of Propulsion Technology, 2017(1):227-234.
- [8] Asaro L, et al. Polymer Degradation & Stability, 2017, 144:7-16.
- [9] 黄发荣.酚醛树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
Huang Farong. Phenolic Resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
- [10] Liu Liang, et al. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(1):93-96.

- [11] 刘毅佳,等. 宇航材料工艺,2014(3):46-47.
Liu Yijia, et al. Aerospace Materials & Technology, 2014(3):46-47.
- [12] 边立平. 耐烧蚀混杂纤维增强树脂基复合材料的设计与性能研究 [D]. 长沙:国防科学技术大学,2015.
Bian Liping. Design and Study on the Properties of Hybrid Fabric Reinforced Polymer Composites Ablator[D]. Changsha:National University of Defense Technology, 2015.
- [13] Daniel A, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016,55(40):10 645-10 655.
- [14] 张力,等. 玻璃钢/复合材料,2018(3):107-120.
Zhang Li, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2018(3):107-120.
- [15] 薛红艳. 科技经济市场,2017(1):13-14.
Xue Hongyan. Science & Technology Economy Market, 2017(1):13-14.
- [16] Feng Junjun, et al. Journal of Polymer Research, 2016,23(5):doi.org / 10.1007 / s10965-016-0966-9.
- [17] 赵敏,等. 硼酚醛树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2015.
Zhao Min, et al. Boron phenolic resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2015.
- [18] 林松竹,等. 应用化学,2017(6):631-635.
Lin Songzhu, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2017(6):631-635.
- [19] Kawamoto A M, et al. Journal of Aerospace Technology and Management, 2010,2(2):169-182.
- [20] Wang Fengyi, et al. High Performance Polymers, 2016,29(3):279-288.
- [21] Wang Shujuan, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2014,25(2):152-159.
- [22] 张新航,等. 航天制造技术,2018(2):15-18.
Zhang Xinhang, et al. Aerospace Manufacturing Technology, 2018(2):15-18.
- [23] Wang Shujuan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014,99:1-11.
- [24] Wang Shujuan, et al. Applied Surface Science, 2015,331:519-529.
- [25] Wang Shujuan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2016,130:328-337.
- [26] Cheng Guangwen. Applied Mechanics and Materials, 2012,246-247:1047-1051.
- [27] 林俊德,等. 桃园创新学报,2014(34):109-126.
Lin Junde, et al. Taoyuan Innovation Journal, 2014(34):109-126.
- [28] 赵宗倩,等. 工程塑料应用,2017,45(12):8-11.
Zhao Zongqian, et al. Engineering Plastics Application, 2017,45(12):8-11.
- [29] 张凤翻. 高科技纤维与应用,2016(1):10-23.
Zhang Fengfan. Hi-Tech Fiber & Application, 2016(1):10-23.
- [30] Zhang Lei, et al. European Polymer Journal, 2017,93:284-293.
- [31] Zhang Kan, et al. Reactive and Functional Polymers, 2018,129,23-28.
- [32] Ma Hongxia, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017,134(6):doi:10.1002 / app.44453.
- [33] Xu Yi, et al. Polymer, 2017,123:232-239.
- [34] Sun Baogang, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018,112:11-17.
- [35] 王登武,等. 中国塑料,2013(7):8-13.
Wang Dengwu, et al. China Plastics, 2013(7):8-13.
- [36] Zegaoui A, et al. Vacuum, 2018,150:12-23.
- [37] Jubsilp C, et al. Polymer Engineering & Science, 2012,52(8):1 640-1 648.
- [38] Ramirez M L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002,78(1):73-82.
- [39] Janković B. Thermochimica Acta, 2011,519(1-2):114-124.
- [40] 钟翔屿,等. 纤维复合材料,2014(2):3-5.
Zhong Xiangyu, et al. Fiber Composites, 2014(2):3-5.
- [41] 宿凯,等. 中国胶粘剂,2014(5):38-41.
Su Kai, et al. China Adhesives, 2014(5):38-41.
- [42] Jean-Fulcrand A, et al. Polymer, 2017,128:159-168.
- [43] Toiserkani H. Chinese Journal of Polymer Science, 2013,31(11):1 528-1 537.
- [44] 梁瑜,等. 宇航材料工艺,2017(2):1-4.
Liang Yu, et al. Aerospace Materials & Technology, 2017(2):1-4.
- [45] Wang Shaokai, et al. Journal of Composite Materials, 2010,44(25):575-584.
- [46] 唐路林,等. 高性能酚醛树脂及其应用技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2008.
Tang Lulin, et al. High performance phenolic resin and its application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.
- [47] 郭慧,等. 化学与粘合,2008(3):37-41.
Guo Hui, et al. Chemistry and Adhesion, 2008(3):37-41.
- [48] 余瑞莲,等. 宇航材料工艺,2009(01):88-90.
Yu Ruilian, et al. Aerospace Materials & Technology, 2009(1):88-90.
- [49] Liu Lin. Applied Surface Science, 2008,254(17):5 342-5 347.
- [50] Cai Wenfu, et al. Rsc Advances, 2015,6(5):4 077-4 084.
- [51] Fan Haibao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013,128(6):4 361-4 367.
- [52] Li Qianqian, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015,114:81-88.
- [53] Tseng W C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(12):2 149-2 156.
- [54] Sheng Liping, et al. High Performance Polymers, 2016,29(1):doi:10.1177 / 0954008315626806.
- [55] Noparvar-Qarebagh A, et al. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016,128(2):1-11.
- [56] Kumar V, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017,56(14):1 542-1 555.