

酚醛树脂烧蚀性能研究进展

宋学智

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 简单介绍了在酚醛树脂烧蚀性能的改进研究中硼酚醛、钼酚醛、磷酚醛、聚酚醛和酚三 树脂的烧蚀性能, 也介绍了使用芳基酚、烷基酚与 DA 改性剂改进的酚醛树脂的烧蚀性能, 以及开环聚合酚醛树脂和新型酚醛树脂 S-157 与 S-158 的主要性能。同时介绍了氯化磷腈改性酚醛树脂和提高酚醛树脂成炭率的其它改性研究。指出了改性酚醛树脂仍然是今后常规武器系统使用的一种低成本热防护材料的树脂基体。

关键词 酚醛树脂 改性 烧蚀性能 热防护 固体火箭发动机

在热防护材料领域, 酚醛树脂是使用最早^[1]、而且目前仍在大量使用的烧蚀复合材料的树脂基体。目前在热防护材料领域酚醛树脂的地位是不可替代的。对于低成本近、中程固体火箭发动机来说, 选择酚醛类烧蚀复合材料比较适宜, 这主要是因为材料的成本低, 且烧蚀性能满足使用要求。

然而, 酚醛树脂的不足之处是其烧蚀性能不太稳定, 尤其是在大型固体火箭发动机中应用时更容易表现出烧蚀性能不稳定性现象。为了更好地发挥酚醛树脂在热防护材料领域的作用, 国内外科学家对酚醛树脂的改性研究一直很活跃。近年来已经研究出多种烧蚀性能更好的改性酚醛树脂。

1 改性酚醛树脂的品种及性能

由于酚醛树脂在热防护材料领域应用广、用量大, 纯酚醛树脂又存在成炭率低的缺点, 所以对其改性研究投入了大量的人力、物力。这类改性研究都是针对提高酚醛树脂的成炭率进行的, 以提高其烧蚀隔热性能。

1.1 硼酚醛树脂^[2,3]

硼酚醛树脂是由甲醛、酚和硼酸合成的一类改性酚醛树脂。利用硼酸酚酯法合成的苯酚甲醛硼酚醛树脂具有高烧蚀性能, 其瞬时耐高温、耐热氧化、防中子辐射等性能优良, 但固化速率较慢。该种树脂可用作火箭、导弹使用的烧蚀材料。利用水杨醇法合成的双酚 A 硼酚醛树脂可制作烧蚀部件, 烧蚀性能优良, 且不易水解。

硼酚醛树脂具有突出的综合性能和优异的耐热性能, 在 900℃ 的氮气中其成炭率可达 60% 以上, 在空气中的成炭率可达 58.5% 以上, 其中包括了酚醛树脂固化阶段的正常失重在內。其它改性酚醛树脂通常在 700℃ 的氮气中成炭率都在 50% 左右。另外, 玻纤/硼酚醛树脂复合材料具有较低的介电常数和介质损耗, 可作透波材料使用。由于硼酚醛树脂的弯曲、压缩性能突出, 具有较高的耐热性和成炭率, 人们正在研究将其用作碳/碳复合材料的前驱体。试验证明, 使用玻纤/硼酚醛树脂复合材料压制的固体火箭发动机喷管收敛段在静态和动态烧蚀方面都明显优于氨酚醛树脂。

1.2 钼酚醛树脂^[4]

钼酚醛树脂是在酚醛树脂的分子链段中嵌有金属钼原

子的酚醛树脂, 是通过钼酸和苯酚在催化剂的作用下使金属钼原子联接在苯酚的氧原子上而生成钼酸苯酯, 然后再使之与甲醛进行加成及缩聚反应而生成钼酚醛树脂。钼酚醛树脂复合材料不仅具有高的烧蚀性能、耐燃气流冲刷性能, 而且力学强度高、工艺性良好, 还具有消烟、消焰功能, 可以用作火箭、导弹发动机的烧蚀材料, 如喷管与导火管材料及绝热衬里材料。在钼酚醛树脂中加入适量吸热、隔热填料, 还可制成耐烧蚀的隔热涂料。

1.3 磷酚醛树脂^[2]

磷酚醛树脂是分子链上有磷原子的酚醛树脂, 是用含磷的酚基化合物与甲醛或糠醛在氢氧化钠或盐酸催化剂的作用下反应生成的树脂。磷酚醛树脂的最大优点是具有阻燃性能, 可以用作火箭发动机的喷管材料。

1.4 聚酚醛树脂^[2]

聚酚醛树脂即聚芳烷基苯酚树脂, 是将芳烷基卤化物或其醚类(如二氯二甲苯、苯二甲基二甲醚)和苯酚或其它芳核化合物在四氯化锡催化剂存在条件下缩聚得到的产物。该种树脂具有良好的热稳定性, 在 200~250℃ 下可长期使用。聚酚醛树脂在 250℃ 的使用寿命是酚醛树脂的 8 倍。聚酚醛树脂具有良好的烧蚀性能、优良的耐化学药品性能、介电性能、力学性能和良好的耐辐射性能。该树脂与普通酚醛树脂一样, 工艺性能优良。聚酚醛树脂可以用作烧蚀隔热材料, 与增强剂(如玻纤、碳纤、石棉纤维、有机纤维等)复合组成的复合材料可制作火箭发动机的壳体及防热部件。

1.5 芳基酚、烷基酚改性酚醛树脂^[5]

一般的热固性酚醛树脂理论含碳量为 70% 左右。由于其固化物中含有较多的醚键(—O—)和亚甲基键(—CH₂—), 在高温条件下其醚键和亚甲基键均易受热断裂而使酚醛树脂固化物裂解形成小分子化合物逸出, 从而导致固化物的失重, 所以其成炭率一般不会高于 50%。

引入稳定的化学基团, 在结构上对酚醛树脂进行改性, 提高酚醛树脂的含碳量, 有利于提高其烧蚀后的成炭率。在传统的热固性酚醛树脂结构中引入热稳定性较高的芳基酚、

烷基酚, 能使酚醛树脂的含碳量达到约 77%, 从而提高其烧蚀成炭率。表 1 列出了几种酚醛树脂的成炭率。

表 1 几种酚醛树脂的成炭率(高温炭化炉法)

酚醛树脂品种	900℃成炭率/%
芳基酚、烷基酚改性酚醛	58.6
氢酚醛树脂	56.6
钡酚醛树脂	54.2
2127 酚醛树脂	49.3

2127 酚醛即为普通的酚醛树脂。由表 1 看出, 在酚醛树脂的结构中引入芳基酚、烷基酚进行改性后, 酚醛树脂的成炭率提高了 9%, 但尚未达到 60%。王井岗等^[5]的试验结果还表明, 改性剂的用量能影响酚醛树脂基体的成炭率, 较佳的用量比例为苯酚:芳基酚:烷基酚=0.85:0.1:0.05(摩尔比)。

1.6 DA 改性剂改性酚醛树脂^[5]

DA 改性剂是一类无机的含氧化合物。使用 DA 改性剂对酚醛树脂进行改性不但能提高酚醛树脂基体的成炭率, 同时也能使酚醛树脂的常规性能和工艺性能有较大的突破。改性后的酚醛树脂是一种烧蚀复合材料用高纯度高成炭率的树脂基体。

王井岗等在试验研究中共配制了 5 种 DA 改性剂: DA1 含有钨和稀土元素, DA2 含有钼, DA3 含有磷, DA4 含有硅, DA5 含有钨和磷。试验结果表明, 将不同用量的 5 种 DA 改性剂分别引入芳基酚、烷基酚改性的酚醛树脂中, 能使酚醛树脂的成炭率大幅度提高, DA 改性剂的最佳用量为 2%。当然, 不同的 DA 改性剂对提高酚醛树脂成炭率的贡献有明显的差异, 其结果见表 2。

表 2 芳基酚、烷基酚改性酚醛树脂引入 DA 改性剂后的成炭率(氮气)

改性剂	900℃成炭率/%
DA1	69.87
DA2	69.40
DA3	68.06
DA4	65.46
DA5	63.10

1.7 开环聚合酚醛树脂^[6~9]

苯并恶树脂(又称开环聚合酚醛树脂)是最近几年兴起的一种性能优异的热固性树脂。该树脂是由酚类、胺类和甲醛合成的含有 N、O 的六元杂环化合物, 通过开环聚合反应固化, 形成类似酚醛树脂的交联网状结构, 所以又称为开环聚合酚醛树脂。20 世纪 90 年代以来, 开环聚合酚醛树脂的研究与应用进展迅速, 国内顾宜等人 在树脂研究与应用方面作了大量的工作, 美国的 Ishida 等人 在树脂的基础理论方面的研究工作也有很大进展。

开环聚合的酚醛树脂原材料来源丰富, 且成本不高, 其反应固化产物具有优异的耐热性、耐腐蚀性和优良的力学性能。在其开环聚合反应过程中不释放出小分子化合物。纪凤龙等人 对该种树脂的烧蚀性能作了研究。Ishida 等人 选

用带活性基团的原料合成的具有乙炔基、氰基等活性基团的苯并恶树脂中间体在氮气中的成炭率高达 80%。国内制造的苯并恶树脂中间体 PBOZ、MDABOZ 和 DRBOZ 固体树脂在 700℃ 氮气中测定的成炭率分别为 68.0%、66.4% 和 64.0%, 有望用作烧蚀树脂。

1.8 酚三树脂^[2]

酚三树脂的基本分子骨架为酚醛树脂, 但其骨架中引入了三环。该种改性酚醛树脂既具有环氧树脂易加工的工艺性能, 又具有双马来酰亚胺树脂的耐高温性能和酚醛树脂的阻燃、烧蚀性能。在氮气中, 普通酚醛树脂的成炭率一般最高达 60%, 而酚三树脂的成炭率可以高达 68%~70%, 这正是烧蚀材料所需要的。另外, 酚三树脂在固化过程中无挥发性副产物, 因而用酚三树脂作基体树脂制成的复合材料的性能特别好。T300 碳纤维/酚三树脂复合材料在室温时的弯曲强度达 339 MPa, 弯曲弹性模量可达 98.6 GPa。由于酚三树脂具有很多优异性能, 用其复合材料可以制作耐高温结构件, 也可用作优良的烧蚀隔热材料。

1.9 新型酚醛树脂 S-157 和 S-158^[10]

S-157 和 S-158 是中国兵器工业集团第五三研究所研制出的两种新型酚醛树脂。S-157 酚醛树脂是通过改变甲醛/苯酚配比以改变分子结构并结合催化剂的筛选和工艺条件的优化而研制出的高交联密度的酚醛树脂, 其合成配比见表 3。

表 3 S-157 酚醛树脂合成配比

原材料	摩尔比
苯酚	1.0
甲醛	2.0
催化剂 I	适量
催化剂 II	适量

在 S-157 酚醛树脂中加入一定配比的有机硅改性剂就制备出 S-158 酚醛树脂。

这两种新型的酚醛树脂不但成炭率高、烧蚀率低, 而且烧蚀形貌均匀。由 S-157 和 S-158 与高强度玻纤复合组成的烧蚀复合材料用于固体火箭发动机, 经地面静止点火试验、地面发射和飞行试验表明, 该类复合材料耐烧蚀、耐冲刷, 尺寸稳定, 而且烧蚀后表面形貌均匀一致。两种树脂和两种复合材料的性能分别见表 4 和表 5。

表 4 S-157 和 S-158 酚醛树脂热性能(氮气)

树脂代号	失重率/%			成炭率/%
	400℃	500℃	840℃	
S-157	3~7	12~18	24~33	67~76
S-158	4~5	14~15	29~30	70~71

1.10 其它改性酚醛树脂

氯化磷腈改性酚醛树脂含有氯和磷两种元素。该种改性酚醛树脂具有高的烧蚀性能, 可以用来制作耐燃、耐高温、耐腐蚀的零部件。

为了提高通用酚醛树脂的烧蚀性能, 在典型的酚醛树脂

表 5 S-157 和 S-158 酚醛树脂复合材料性能(氮气)

材料	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	马丁耐热 /℃	线烧蚀率 / mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 / g·s ⁻¹
S-157 / 高强玻纤	554	57	334	>300	0.059	0.278
S-158 / 高强玻纤	467	25 ~31	190	>300		0.301

/二氧化硅烧蚀材料的树脂相中分别加入 Cr₂O₃、Fe 和 Fe₂O₃ 三种添加剂进行试验研究。试验结果表明,在相同的火箭发动机工作条件下,加入 Fe,特别是加入 Fe₂O₃ 后,复合材料的烧蚀性能似乎能明显提高^[11]。

为提高酚醛树脂的耐热性能与成炭率,还可在酚醛树脂的分子骨架中引入氰基、硼元素、芳环有机硅、三聚氰胺和苯胺、苯基或苄基进行共聚改性。这样制备的高碳含量酚醛树脂各有所长。如氰基改性酚醛树脂的热氧化稳定性明显提高,分解温度达 440℃,1000℃ 的成炭率达到 68% ~70%;在酚醛树脂的主链或侧链引入苯基、苄基或芳烷基制备的一类结构改进型高成炭率酚醛树脂,其成炭率、炭层强度、高温力学性能、烧蚀性能等均优于常规使用的改性酚醛树脂,且工艺性能良好。

另外,常规的改性酚醛树脂还有氨酚醛树脂、钼酚醛树脂、镁酚醛树脂、有机硅改性酚醛树脂、二甲苯改性酚醛树脂、含酰亚胺型的改性酚醛树脂、重金属改性酚醛树脂及高分子量酚醛树脂等,其性能都优于普通的酚醛树脂。几种常用的改性酚醛树脂的性能见表 6。

2 今后的发展

酚醛树脂是一种通用的烧蚀材料,在固体火箭发动机所用的热防护材料领域一直占据举足轻重的地位。尽管先进技术不断出现,且不断开发出许多新的热防护材料,但酚醛

表 6 改性酚醛树脂性能

项目	氨酚醛	钼酚醛	镁酚醛	硼酚醛	钼酚醛
外观	黄褐色均匀透明液体	棕红色透明液体	棕黄色至红褐色半透明液体	浅黄绿色透明粘稠液体	深绿色固体
固体含量 /%	≥55	≥55	≥60	≥60	98 ~99
游离酚 /%	≤14	≤20	≤16		
凝胶速度 /s (200 ±1)℃	120 ±20	125 ±20	75 ~95	40 ~75	

树脂仍然是一种具有良好烧蚀性能的复合材料树脂基体。当然,酚醛树脂的性能有待进一步改进,以适应科学技术的不断进步和箭弹技术的不断发展。由于酚醛树脂的技术成熟、工艺简单、成本低廉、烧蚀性能良好、成炭率较高,使其在热防护材料领域一直得到广泛的应用。在战术武器中,由于中、近程固体火箭发动机工作时间短,又特别要求低成本,酚醛树脂的性能又能满足武器装备的性能要求,因此,在今后相当长的一段时间内,酚醛树脂仍然是战术武器中固体火箭发动机首选的热防护材料树脂基体。

参 考 文 献

1 N 20000021418.
2 牛国良. 固体火箭技术, 1998, 21(4) : 64
3 张多太. 宇航材料工艺, 2001(5) : 19
4 李献运, 张广复. 工程塑料应用, 1983, 11(2) : 1
5 王井岗, 黄晓松, 刘育建. 宇航材料工艺, 2001(6) : 47
6 Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Polymer, 1999, 40(7) : 1 815
7 Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Polymer, 1999, 40(23) : 6565
8 纪凤龙, 顾宜, 谢美丽. 宇航材料工艺, 2002(1) : 25
9 顾宜, 谢美丽, 刘新华. 工程塑料应用, 1998, 26(12) : 1
10 魏化震, 高永忠, 李乃春, 等. 工程塑料应用, 2000, 28(5) : 4
11 A D 757513.

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE ABLATIVE PROPERTY OF PHENOLIC RESIN

Song Xuezhi

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The ablative properties of B-phenolic resin, Mo-phenolic resin, P-phenolic resin, polyalkylphenol resin and phenol triazine resin(PT resin) are briefly introduced. At the same time, the ablative properties of the phenolic resins modified with ary- late, alkylate and DA modifiers and the main properties of benzoxazine resin and new phenolic resins S-157 & S-158 are intro- duced. Meanwhile, the other modification research, such as phosphorus-cyanogen chloride modified phenolic resin, is also introduced. It is pointed out that the modified phenolic resin is still a low-cost heat protection material to be used in the ordinary arms in the future.

KEYWORDS phenolic resin, modification, ablative property, heat protection, solid rocket motor

日本茶饮料包装 PET 瓶独占鳌头

茶饮料在日本发展很快。其产量 1999 年就已经突破 400 万 t, 2002 年超过 500 万 t。

从包装看,日本茶饮料的包装容器有 PET 瓶、铝罐、铁皮罐、玻璃瓶和纸容器等多种类型。但 PET 瓶已经成为日本茶饮料的首选和最重要的包装容器。用 PET 瓶包装的茶饮料占日本全部茶饮料的 67.1%,比日本清凉饮料中 PET 瓶包装比例(51%)高出 16 个百分点。其中, PET 瓶包装的

乌龙茶饮料的比例高达 74%,混合茶饮料更高达 75%,麦茶饮料为 70%,绿茶饮料为 68%,红茶饮料为 44%,其他茶饮料为 71%。这就是说,无论是哪种茶饮料, PET 瓶都是占第一位的包装物。铁皮罐在日本茶饮料包装中也仍有一定比例,平均为 20.5%。其它包装所占比例都很小,如铝罐仅为 4%(其中乌龙茶饮料为 6.9%),纸容器为 7%(其中麦茶饮料为 23%,红茶饮料为 14%,乌龙茶饮料为 7%),玻璃瓶更低,只有 0.6%(其中乌龙茶饮料为 2%)。(周塑)