# 环境温湿度对低密度烧蚀材料施工窗口的影响

罗丽娟　梁　馨　毛科铸　唐一壬　方　洲

（航天材料及工艺研究所，北京　100076）

**文　摘**　为了研究环境温湿度对低密度烧蚀材料施工窗口的影响，将低密度预混料在室内放置不同的时间后，再对其进行后续的灌注、固化、加工等处理，进而讨论基体黏度对烧蚀材料的宏观微观形貌及施工工艺的影响。结果表明：基体黏度随放置时间的增加而增加，且有拐点，拐点后环境温湿度对基体的黏度影响更加显著，温湿度越大，基体黏度增大越快；拐点前后灌注的低密度材料的密度、宏观形貌没有明显差别，但拐点前灌注的材料填料在树脂中分布均匀，树脂充分浸润填料，而拐点后灌注的材料填料分布不均匀，树脂不能充分浸润填料，存在孔隙。说明低密度预混料应在基体黏度拐点前进行灌注，环境温度湿度越大，施工窗口越短，反之亦然。

**关键词**　温湿度，蜂窝增强低密度烧蚀材料，施工窗口，黏度，灌注，宏观形貌，微观形貌

中图分类号：TB332　　DOI：10. 12044/j. issn. 1007-2330. 2018. 06. 010

# Effect of Environmental Temperature and Humidity on Operation Period of Low Density Ablator

LUO Lijuan　LIANG Xin　MAO Kezhu　TANG Yiren　FANG Zhou

（Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology，Beijing　100076）

**Abstract**　In order to investigate the influence of environmental temperature and humidity on operation period of low density ablator，the low density prefabrication has been perfused，cured and manufactured after placing in different times under the indoor situation，and further discussed the influences of viscosity on micro and macro appearances of ablator and process technologies.The results show that the viscosity is increasing with the temperature and humidity，and there is an inflexion point in this process.The humidity and temperature have more impact on viscosity after the inflexion point.The higher temperature and humidity are，the higher rising rate will be.The densities and macro appearance around inflexion point has no clear distinction.The fillers are uniform distributed and fully infiltrated by the resin before the inflexion point.Conversely，the fillers are uneven distributed and partly infiltrated，and the resin remains in micro-pores after the inflexion point.Therefore，the prefabrication must be perfused into honeycomb before the viscosity of resin reached its inflexion.The higher temperature and humidity are，the shorter operation period is.And the reverse is also true.

**Key words**　Temperature and humidity，Honeycomb reinforced low density ablator，Operation period，Viscosity，Perfuse，Macro morphology，Micro morphology

## 0　引言

蜂窝增强低密度烧蚀材料是指将空心小球填充的、纤维增强的酚醛-环氧、环氧、有机硅弹性体材料灌注到蜂窝中使用的烧蚀材料[1]；材料表面在热流作用下，通过材料自身的分解、熔化、蒸发、升华等物理化学变化带走热量，从而起到降低背壁温度，保护内部结构的作用[2-3]。由于其可靠性高、结构简单、技术成熟、结构质量轻而被应用于载人飞船[4]。低密度烧蚀材料成型通常采用单孔灌注和大面积灌注两种。美国“双子星座”飞船采用振动大面积灌注，“阿波罗”与“猎户座”飞船采用单孔灌注工艺[5-6]；我国的神舟飞船采用真空大面积灌注工艺[1]。在灌注前，低密度材料要完成混料、制坯、铺放等灌注准备工作。本文采用环氧改性硅橡胶树脂做基体，研究环

收稿日期：2018-01-12

第一作者简介：罗丽娟，博士/工程师，主要从事柔性防热与低密度防热材料研究工作。E-mail：luolijuan_1010@163.com

境温湿度对低密度烧蚀材料树脂基体黏度的影响，以及基体黏度对低密度烧蚀材料施工工艺和宏观微观形貌的影响。

## 1 试验

### 1.1 原材料

环氧改性硅橡胶树脂，自制；酸酐A，天津津东化工厂；正硅酸乙酯，二月桂酸二丁基锡，天津化学试剂一厂；填料，蜂窝，自制。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 树脂基体制备

环氧改性硅橡胶树脂中加入20%的酸酐A，5%的正硅酸乙酯和1%的二月桂酸二丁基锡，搅拌均匀后放入不同温湿度环境中，见表1。

表1 环境温湿度

Tab.1 Environmental temperature and humidity

| 环境 | 温度/℃ | 湿度/% |
|---|---|---|
| 1 | 17 | 35 |
| 2 | 24 | 70 |
| 3 | 22 | 52 |

#### 1.2.2 低密度烧蚀材料制备

树脂基体与填料充分混合后制成两块低密度预混料，分别在环境3下放置24 h与35 h，再灌注进带面板的蜂窝，固化后加工成试验件。预混料放置在环境3下24 h后制作的试验件为FH-24，预混料放置在环境3下35 h后制作的试验件为FH-35。

### 1.3 性能测试

黏度测试：采用上海天平仪器厂的NDJ-2G型旋转黏度计每隔2~8 h对树脂基体进行黏度测试。

密度测试：将FH-24与FH-35除去蜂窝的部分加工成10 mm×10 mm×10 mm的立方体，各5个。采用精度为0.1 mg的电子天平测量质量，精度0.01 mm的数显卡尺测量尺寸，计算材料的密度，取平均值。

形貌表征：采用便携式数码显微镜对FH-24、FH-35的宏观形貌拍照，采用扫描电子显微镜对FH-24、FH-35的微观形貌拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂基体的黏度

从图1中可见，低密度材料树脂基体的黏度随着放置时间的延长而变大，且有明显的拐点，拐点后，黏度随时间的变化更快。环境温湿度对低密度材料的树脂体系黏-时特性均有影响。环境1中，低密度树脂体系在50 h左右黏度变化出现拐点；环境2中，低密度树脂体系在25 h左右黏度变化出现拐点；环境3中，低密度树脂体系在30 h左右黏度变化出现拐点。环境温、湿度对树脂流动特性影响显著，即温湿度越高，树脂黏度增稠越快，出现拐点的时间越短。

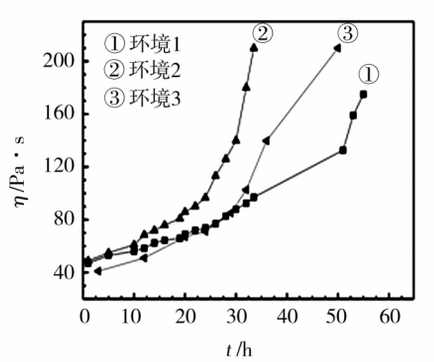



图1 温湿度对低密度材料树脂基体黏度的影响

Fig.1 Influences of temperature and humidity on viscosity of resin matrix of low density materials

树脂体系与$Si(OEt)_4$的交联反应机理如图2所示[7]，$Si(OEt)_4$作为化学交联点，与硅橡胶发生缩聚反应，随着反应时间的延长，在第一阶段中逐渐生成二聚体、三聚体，…，多聚体，此阶段为预聚体阶段，此时的预聚体是可溶可熔的；而后第二阶段，随着聚合度的增大，交联度的提高，预聚物逐渐生成不溶不熔的三维网络结构。第一阶段与第二阶段间有一个转变点，转变点前后，交联体系的物理化学性质有明

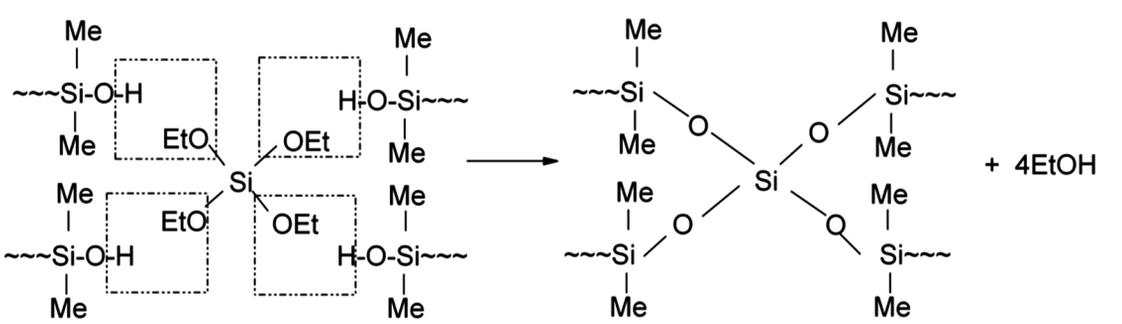



图2 树脂交联反应示意图

Fig.2 Schematic diagram of crosslinking reaction of resin

显的改变，使树脂流动特性曲线上出现拐点。

当加入促进剂二月桂酸二丁基锡后，固化历程发生了改变，如图3所示，首先$H_2O$与Sn原子上最易水解的酯基发生水解，然后Sn原子上的OH基与Si$(OEt)_4$反应，最后Sn原子与Si原子上的OEt上的O原子形成电子授受配位键，使得Si原子具有更强的电正性，容易与树脂基体中端基的SiOH基发生反应。因此环境中$H_2O$的含量会降低Si$(OEt)_4$与硅橡胶反应的活化能。

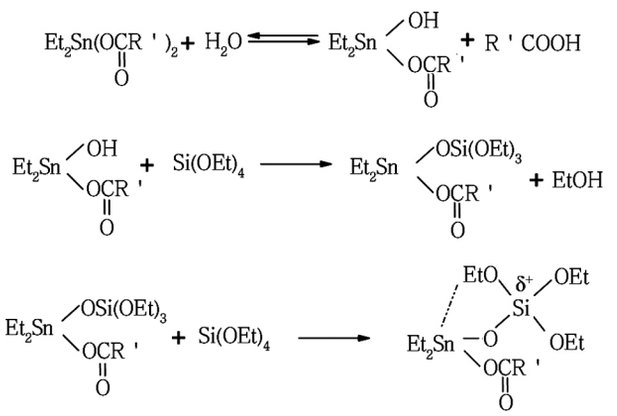


图3　二月桂酸二丁基锡与正硅酸乙酯的反应

Fig.3　Chemical reaction between dibutyltin dilaurate and tetraethoxysilane

假设缩聚反应的反应速率常数与聚合物的分子量无关，仅与反应官能团有关，则有

$$R = k[\mathrm{OEt}][\mathrm{OH}]$$

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中，$R$为聚合反应速率，[OEt]、[OH]表示反应官能团的浓度，$k$为反应速率常数，R是摩尔气体常量，$T$为反应温度，$E_a$是反应活化能，$A$为指前因子。则反应活化能的降低、反应温度的提高能够提高反应速率常数，从而提高聚合反应速率。因此，环境温湿度对反应速度有明显的影响，温度越高，湿度越大，聚合反应速度越快。

## 2.2　工艺性能

在环境3下放置24 h与35 h的预混料在进行后续的混料、灌注、固化工艺时没有明显异常，固化后试样密度分别为0.631 g/cm³与0.621 g/cm³，与设计密度相近，无明显异常。图4是在环境3下放置24 h与35 h的预混料制成样件后的照片。

可以看到，低密度材料全部填充在蜂窝格子内，没有发生灌注不满的情况。图5是在环境3下放置24 h与35 h的预混料制成样件后材料的放大照片，宏观看两者无区别。

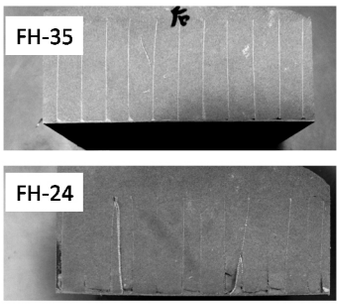



图4　FH-24与FH-35样件照片

Fig.4　Photos of FH-24 and FH-35

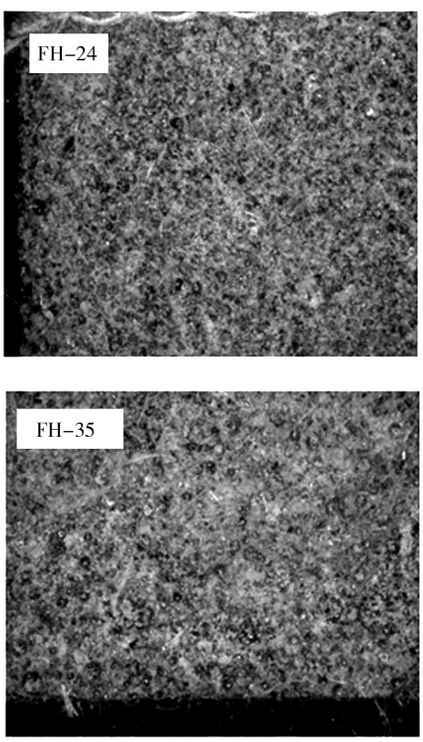


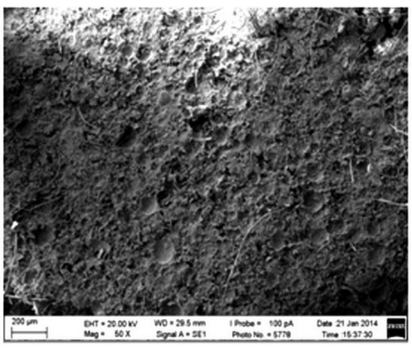

图5　FH-35与FH-24材料宏观形貌

Fig.5　Macro-morphology of FH-24 and FH-35

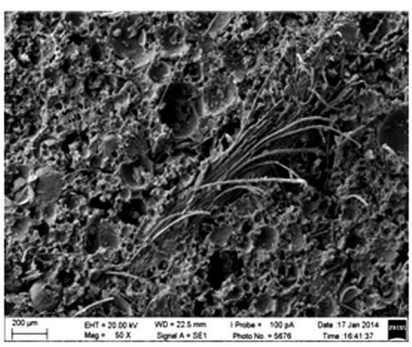
## 2.3　材料微观形貌

图6是低密度预混料在环境3下分别放置24 h和35 h再进行灌注等后续的工艺制作的样件在电镜下的微观形貌。明显看出，FH-24样件致密，物料分散均匀，而FH-35基体树脂与填料间有许多孔隙，树脂不能很好地浸润填料。从图6(a)可知，在基体黏度突变点前进行后续预混料灌注工艺的树脂流动性好，能够很好地浸润填料；而图6(b)是在基体黏度突变点后进行后续预混料灌注工艺，其树脂流动性已经变差，不能充分浸润填料。说明基体黏度对烧蚀材料的微观形貌有明显的影响，在树脂黏度突变点后灌注的低密度材料填料分散性差，树脂浸润性差。说明低密度预混料应该在基体黏度突变前灌注，以保证复合材料达到最优的性能。由于环境温湿度对

树脂的黏度行为有影响，因此对施工窗口也产生了影响，环境温度湿度越大，施工窗口越短，环境温度湿度越小，施工窗口越长。



(a) FH-24



(b) FH-35

图6 FH-24和FH-35试验件微观形貌

Fig.6 Micro-morphology of FH-24 and FH-35

## 3 结论

(1)低密度材料树脂基体的黏度随着放置时间的延长而变大，且有明显的拐点，拐点后，黏度随时间的变化更快。

(2)环境温、湿度对低密度烧蚀材料树脂流动特性影响显著，温湿度越高，树脂黏度增稠越快，出现拐点的时间越短。

(3)黏度对固化后低密度材料的密度与宏观形貌无影响。

(4)基体黏度拐点前制作的样件致密，物料分散均匀；基体黏度拐点后制作的样件纤维分散不均匀，基体树脂与填料间有许多孔隙，树脂不能很好地浸润填料。

(5)低密度预混料应该在基体黏度突变前灌注，环境温度湿度越大，施工窗口越短，反之亦然。

## 参考文献


[1] 王春明，梁馨，孙宝岗，等.低密度烧蚀材料在神舟飞船上的应用[J].宇航材料工艺，2011，41(2)：5-8.

[2] 韩鸿硕.国外航天器防热系统和材料的应用研究现状[J].宇航材料工艺，1994，24(6)：1-12.

[3] 梁馨，谭朝元，罗丽娟，等.低密度防热材料烧蚀性能研究[J].载人航天，2016，22(3)：298-301.

[4] DONALD M C. Thermal protection systems manned spacecraft flight experience[R].N93-12449，1992.

[5] 赵梦熊.载人飞船返回舱的烧蚀防热[J].气动实验与测量控制，1996，10(3)：1-9.

[6] 梁馨，罗丽娟，谭珏，等.美国空间探测器热防护材料发展现状及趋势[J].材料导报，2016，30(5)：551-557.

[7] 孙红卫，凌英，顾兆旃，等.酸酐固化剂对硅橡胶低密度烧蚀材料施工期的影响[J].宇航材料工艺，2001，31(3)：33-36.


# 更 正

2018年第48卷第1期，作者提亚峰的文章“锥柱面螺旋线短程线与网格缠绕成型技术”中遗漏了一篇参考文献，现应作者请求，更正如下：

2018年第48卷第1期第28页公式(56)下一行，“利用两点之间线段最短来求解圆锥侧面上的短程线”后增加参考文献“[5]”标记；

第29页参考文献最后一行前增加“[5] 朱尧兴.圆锥最短曲线方程[J].数学学习与研究，2010(3)：94-95.”

第29页公式(66)下一段最后一行，参考文献“[5]”改为参考文献“[6]”。

第29页参考文献最后一行“[5]”改为“[6]”。