

碳/碳复合材料用基体先驱体研究进展

雷毅

(四川大学高分子材料系 成都 610065)

王俊山

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室 北京 100076)

文 摘 综述了碳/碳复合材料用基体先驱体如沥青、酚醛树脂、邻苯二甲腈树脂和炔类树脂的合成及改性研究。为开发新一代低成本、高性能碳/碳复合材料提供了方向。

关键词 碳/碳复合材料,基体,树脂

Development of Carbon Matrix Precursors for Carbon/Carbon Composite Materials

Lei Yi

(Department of Polymer Science & Materials Sichuan University Chengdu 610065)

Wang Junshan

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract This paper reviews synthesis and modification of the typical precursors used to fabricate carbon/carbon composite materials, such as coal tar pitch, phenolic resin, phthalonitrile resin, polyarylacetylenes and propargyl substituted cyclopentadiene resin. These precursors may show new route to develop low cost and high performance carbon/carbon composite materials.

Key words Carbon/carbon composites, Matrix, Precursors

1 前言

近年来,碳/碳复合材料的发展引人注目。碳/碳复合材料在高温时具有较高的强度保持率和化学惰性,优异的摩擦磨损性能和抗烧蚀抗侵蚀性能,使其在航空刹车片、航天飞机热防护和火箭喷管等领域获得广泛的应用。

尽管碳/碳复合材料的特殊性能使其具有广泛的用途,但用于制备碳/碳复合材料的原料如沥青和许多热固性树脂存在一些固有问题。其一是热解原料的低残碳率,如常用热固性树脂残碳率约在 50% 左右,因此,制备一个致密的零件需要重复浸渍树

脂。另一个问题是典型的成碳原料如热固性树脂和沥青的粘度较高,这会使树脂浸润和渗透性不好,从而要求浸渍时施加高压和高温。很长的复合周期和高温高压复合过程,是碳/碳材料成本居高不下的主要原因之一,因此,发展低粘度、高残碳率(75%)树脂对研制新一代高性能低成本碳/碳复合材料具有十分重要的意义。

典型的碳/碳复合材料液相法复合工艺是用有机树脂或沥青浸渍碳纤维织物,然后加热使树脂或沥青裂解形成基体碳。为了获得高密度的碳/碳复合材料,如此浸渍/碳化过程要进行很多次。用于碳

收稿日期:2000-05-11

雷毅,1964年出生,博士,主要从事耐热树脂基体及其复合材料研究工作

/碳复合材料制备的第一代基体先驱体材料是酚醛树脂和沥青等。这些树脂的缺点是当其固化/热解形成碳/碳复合材料时,通常产生较多的挥发份和体积收缩,从而导致复合材料里出现孔隙和较大的收缩应力。为消除这些孔隙,生产具有一定密度要求的碳/碳复合材料,需要多次浸渍和成碳工艺,每次碳化/石墨化时间都很长,否则碳化过程中的收缩应力会造成材料损伤甚至分层开裂。因此生产很费时,产品价格也很昂贵。例如用当前使用的原料,生产一个复杂的碳/碳复合材料厚制件需费时6~8个月的重复浸渍和热解成碳时间。因此,对现有的碳/碳复合材料的基体先驱体如酚醛树脂和沥青进行改性以提高残碳率或开发新的高残碳树脂已成了近期碳/碳材料研究的热门。以下简述了碳/碳复合材料用基体先驱体的研究状况。

2 酚醛树脂的改性工作

酚醛树脂具有低燃性和较高的残碳率,是使用较多的一种基体先驱体材料,但缺点是酚醛树脂粘度高,含有大量有机溶剂,工艺性较差,成型加工中易产生小分子挥发份,必须施加较大的压力以增大浸渍效率和减少固化过程中材料内部孔隙。将酚醛树脂与硼酸或磷酸进行酯化反应或者加入含卤素的化合物可增加阻燃效果,但在碳化时会释放有毒气体。在酚醛树脂中引入弹性相或用有机硅低聚物反应形成IPN(互穿网络)来增韧可减少脆性,而将氰酸酯或恶嗪基引入Novolaks(热塑性酚醛树脂)的酚羟基上可减少挥发份。但是,这些改性不利于提高树脂的残碳率和烧蚀性能。酚醛树脂的合成化学为:(1)在碱性催化剂作用下, $F/P > 1$ (甲醛用量/酚醛用量),得到液体Resoles(热固型酚醛树脂),加入溶剂可调节树脂的粘度,室温储存期较短,在酸、碱催化剂作用下或加热时可交联固化;(2)在酸性催化剂作用下, $F/P < 1$,得到固体Novolaks,室温储存期较长,在六次甲基四胺作用下可交联固化^[1,2]。

酚醛树脂的残碳率较高,为57%~65%,且一些新问世的改性酚醛树脂已达70%以上。酚醛树脂在热解时,可生成一种具有环形结构的聚并苯材料^[3]。聚并苯材料是由许多苯环结构相互并接耦合起来而构成的共振高分子化合物。从大分子结构来看,聚并苯材料是一种由许多碳化分子碎片组成的不完整石墨变体,各个碎片之间存在着尺寸足够大

的缝隙和孔洞。酚醛树脂低温(< 700)裂解得到的聚并苯材料是非晶态的,高温(> 700)裂解得到的则是多晶态的。在较大尺寸范围来看,聚并苯材料为层状结构;层与层之间的距离随裂解处理温度的提高而缩小,但无论如何都要比石墨的大,属于玻璃碳结构,其烧蚀性能优异,完全碳化后的碳化层致密、稳定,所以酚醛树脂的改性工作仍很重要,主要有含氰酸酯的酚醛树脂(PT树脂)、苯并恶嗪树脂和丙炔基醚化酚醛树脂。

酚醛树脂的氧化降解,在大气中是由于二个酚环之间的次甲基桥形成过氧化物所引起,羟基作用于苯环,其结果是次甲基邻近的羟基加速自身氧化。改性酚醛树脂的热稳定性和热氧稳定性,可以靠减少体系中游离酚羟基来达到。PT树脂于1991年由美国Allied Signal公司开发,商品名Primaset R。由于固化过程中不释放小分子以及对纤维浸润性好,可作RTM烧蚀材料。在PT树脂中,酚醛树脂的羟基被热稳定的氰酸酯或三嗪环所取代。PT树脂在450℃分解,1000℃时成碳率为68%~70%,碳渣中含氮率约5%^[4]。

聚苯并恶嗪(Polybenzoxazines)是由酚、醛和伯胺的Mannich缩合反应形成的苯并恶嗪单体开环聚合而成,为不燃材料,具有较好的力学性能和成型工艺性以及较高的残碳率。美国Case Western Reserve大学的Hatsuo Ishida合成了一系列带苯乙炔基的苯并恶嗪单体和聚合物,在800℃时成碳率在78%~81%之间^[5]。

丙炔基醚化酚醛树脂是在碱性条件下,用氯丙炔与酚醛树脂反应得到的一种热固性树脂,它具有良好的柔韧性和耐磨性以及较高的残碳率,值得进一步研究^[6]。

3 热固性沥青(COPNA树脂)

目前用于制备碳/碳复合材料的沥青为热塑性树脂,成型中需要加压和多次浸渍,碳化过程中沥青容易流淌,故很费时且价格昂贵。沥青在惰性气氛中,300℃开始分解,800℃成碳率约40%左右。采用氧化稳定的沥青基体可制备碳/碳复合材料,即在190~300℃通空气氧化10h,可部分交联沥青,然后进行成碳。采用这种方法可提高残碳率且不需要高压成型,可节省时间和经费,但中间相沥青的软化点温度大于190℃^[7]。

COPNA 树脂是由日本东海大学大谷衫郎教授于 90 年代初期发明的,主要由对苯二甲醇、苯甲醛或对苯二甲醇在酸性条件下与萘、萘酚、蒽、菲、芘和沥青等形成芳族缩合多核 (Condensed Polynuclear Aromatic) [8~10]。国内印杰等人 [11,12] 以苯甲醛、三聚甲醛为交联剂,在酸性条件下与萘、萘酚、蒽反应得到未交联的缩合多核芳香烃树脂。

大谷衫郎采用对苯二甲醇化合物,在酸性催化剂作用下,与煤沥青反应,制备出 B 阶沥青,可浸渍纤维,并在 200 ~ 350 之间固化成型。热固性沥青在惰性气氛中,500 开始分解,而 800 残碳率为 50%~70%。目前四川大学用芳香醛化合物与煤沥青在酸性条件下反应得到了 B 阶沥青,并在 200 ~ 350 之间固化成型。热固性沥青在惰性气氛中,300 开始分解,而 800 成碳率约 40%。

4 邻苯二甲腈树脂 (Phthalonitrile Resins) 的合成

用双邻苯二甲腈单体合成的酞菁树脂具有优异的综合性能,高的热稳定性和热氧稳定性、优良的化学惰性、耐磨性、难燃和高残碳率。由于这种聚合物在成型中不逸出小分子,故能制备无孔隙的厚壁制品。采用邻苯二甲腈单体与芳香胺反应形成 B 阶树脂,然后与碳纤维复合,在 1.38 MPa 压力下,250 恒温 1 h,325 恒温 3 h 固化成型。邻苯二甲腈树脂在 800 成碳率 75%,而其复合材料在 800 成碳率 93%,使用邻苯二甲腈树脂作碳化原料,可明显减少碳/碳复合材料浸渍/碳化次数和减少复合时间,从而降低成本 [13]。但是邻苯二甲腈树脂合成工艺复杂,国内只有四川大学进行过研究,由邻苯二甲酸酐出发,先合成酞酰亚胺,然后用大量的发烟硫酸和浓硝酸进行硝化得到 4-硝基酞酰亚胺,然后还原得到 4-硝基邻苯二甲腈,再与二元酚在碱性条件下缩合得到邻苯二甲腈单体。由于单体合成的步骤太多,产物收率低,故未能批量生产 [14]。

5 炔类树脂

炔类树脂在国外已经成功用于碳/碳复合材料的制备。目前,国内也开展了这方面的研究工作。主要涉及聚芳乙炔 (Polyarylacetylenes, PAA) 树脂和丙炔基取代环戊二烯树脂 (Propargyl Substituted Cyclopentadiene, PCP)。

聚芳乙炔树脂最早由 Hercules 公司开发,主要是指二苯乙炔的环三聚体在镍催化剂作用下自聚或

者苯乙炔和二苯乙炔的共聚树脂。聚芳乙炔是高度交联的芳香族聚合物,具有易加工性,低裂解收缩和高残碳率 (800 ,80%~90%),其单体是可溶的,而且在 70 ~ 150 可熔融流动。单体的固化机理是高温时乙炔基经三聚化反应形成苯环,固化过程中不释放小分子,耐热性很高。由于共聚过程中反应放热量很大,故很难获得理想结构的产物。目前,国内对作非线性光学材料的聚芳乙炔树脂和作碳/碳复合材料的聚芳乙炔树脂都进行了研究,仍未批量生产聚芳乙炔树脂 [15~17]。

另外,乙炔封端的芳香共扼西佛碱单体和聚合物可用于制备碳/碳复合材料,它是由芳二醛和乙炔取代的芳胺形成西佛碱单体或芳二胺与乙炔取代的芳醛形成的西佛碱单体,其 900 成碳率为 86%,且体积收缩率较小,不需要高压,可一次成型复杂的碳/碳复合材料零件 [18]。

90 年代中期,美国研制了丙炔基取代环戊二烯树脂,它具有原料易得,合成工艺简便,树脂粘度低,残碳率高的特点,故很有发展潜力。纯树脂 1000 成碳率 75%,而复合材料 1000 成碳率 95%,可制备碳/碳复合材料,其缺点是低分子量化合物,粘性差、不易成型、易挥发和固化前易氧化降解。树脂需要进行真空蒸馏除去未反应的原料 [19~21]。

6 其它浸渍树脂

咪喃树脂多作碳/碳复合材料的重复浸渍树脂。如 2-咪喃丙烯酸与六羰基钨吡咯烷络合物在 150 ~ 160 反应 3 h,得到一清亮深桔黄色的 B 阶树脂,室温下为固体,它可做碳/碳复合材料的重复浸渍树脂,并在 210 恒温 4 h 固化,800 残碳率约为 58% [22],但是该树脂一般在酸性介质中才能固化,对设备腐蚀性较大。

7 结语

综上所述,制备碳/碳复合材料的基体材料有很多种。对粘度小的单体如炔类树脂或邻苯二甲腈树脂都需要进行扩链或聚合,以改进成型加工性;对粘度大的单体如酚醛树脂和沥青主要进行结构改性,以提高耐热性和残碳率。但是对低成本、高残碳率且能一次成型和不需要高压条件的改性基体树脂的研究将会是一个长期的主流方向,值得密切关注。

参考文献

- 1 Bottcher A, Pilato L A. SAMPE Journal, 1997; 33(3): 35
宇航材料工艺 2000 年 第 5 期

- 2 Haya Weisshaus, Israel Engleberg. Journal of Advanced Materials, 1997:16
- 3 王荣顺等. 高等学校化学学报. 1991;12(9):1 275
- 4 焦扬声,王幼甫. 玻璃钢/复合材料,1994;1:10
- 5 Hyun Jin Kim, Zdenka Brunovska, Hatsuo Ishida. In:43rd International SAMPE, 1998:1 370
- 6 JP 0413 753
- 7 USP 4 986 943
- 8 USP 4 758 653
- 9 USP 4 866 157
- 10 USP 5 017 683
- 11 印杰,陈一东. 高分子材料科学与工程, 1995;11(1):29
- 12 印杰,徐音. 高分子材料科学与工程, 1996;12(3):
- 13 USP 5 965 268
- 14 Juhua Zhang et al. Polymer International, 1997;42:363
- 15 李银奎,陈朝辉. 高分子材料科学与工程, 1993;5:41
- 16 刘德海,胡静. 高分子材料科学与工程, 1996;2:20
- 17 焦扬声,庄元其. 玻璃钢/复合材料, 1997;1:41
- 18 USP 5 437 821
- 19 Anderson D P et al. In:23rd Biennial Conference on Carbon Extended Abstracts, 1997; :476
- 20 USP 5 973 092
- 21 David P, Anderson, Comelius W, Williams, Jr, Kristen M K. In:43rd International SAMPE, 1998:1 380
- 22 USP 4 604 432

《宇航材料工艺》征订启事

中国科技论文统计用刊 中国中文核心期刊

国际宇航文摘 (IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEx) 收录核心期刊

《宇航材料工艺》创刊于 1971 年,是国内外公开发行的国家级技术类期刊

·入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群

·由航天材料及工艺研究所主办

·主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践

·主要栏目有:专论、综述、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等

·适用于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门,从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读

刊号 CN 11—1824/V,国际标准刊号 ISSN 1007—2330,双月刊 64 页,国际大 16 开本,激光照排,逢双月出版,每期 10.00 元,全年 60.00 元,2001 年的征订工作已经开始,欢迎各界读者从速订阅。

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订,可汇款至天津半导体杂志社,邮编 300220,注明“订阅宇航材料工艺,代号 9769”。

也可直接在编辑部订阅,信汇至北京市工商银行东高地分理处 703 所,帐号 088003—40(务必将订单与银行回执复印件寄回)

编辑部地址:100076 北京市 9200 信箱 73 分箱 18 号,电话 68383269 联系人 任 涛