

新型耐烧蚀材料研究

闫联生 姚冬梅 杨学军

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 研究了碳布增强新型耐烧蚀树脂聚芳基乙炔(PAA)材料的烧蚀性能和力学性能,并与钡酚醛和硼酚醛进行比较。结果表明,PAA树脂的残碳率高于钡酚醛和硼酚醛树脂,C/PAA材料烧蚀性能优异,氧—乙炔线烧蚀率为0.012 mm/s、质量烧蚀率为0.0166 g/s,但其力学性能较差。

关键词 烧蚀材料,PAA,剪切强度

A Study of New Ablation Resistant Materials

Yan Liansheng Yao Dongmei Yang Xuejun

(Shaanxi Research Institute of Non-metal Material Technology Xi'an 710025)

Abstract Mechanical and ablative properties of carbon fiber cloth reinforced new ablation resistant polyarylacetylene (PAA) are studied. Boron-phenolic composite and barium-phenolic composite are also investigated for comparison. Experimental results show that char yield of PAA resin is higher than that of phenolic resins. Ablative performance of the C/PAA composites is very good, with linear ablation rate of 0.012 mm/s and mass ablation rate of 0.0166 g/s under oxyacetylene ablation test, but its mechanical properties are relatively poor.

Key words Ablation material, Polyarylacetylene (PAA), Shear strength

1 前言

随着高科技的发展,耐烧蚀材料的应用日益广泛,和碳基耐烧蚀材料(如碳/碳)相比,树脂基烧蚀材料(如碳/酚醛)成本低廉、耐热耐烧蚀性能优良,被广泛应用于一次性使用的部件上,如弹头大面积防热层材料、发动机喷管材料等^[1]。但传统的酚醛树脂(低压钡酚醛)残碳率低、抗机械冲刷和烧蚀能力差。为改善碳/钡酚醛材料的性能,目前已研制出多种高残碳率耐烧蚀树脂,如氮酚醛、钼酚醛、硼酚醛、三嗪酚醛^[2]、聚芳基乙炔(PAA)等^[3,4]。其中PAA树脂中仅含碳元素和氢元素,理论残碳率高达90%,吸水率仅0.1%~0.2%,仅为酚醛树脂的1/50(酚醛树脂吸水率为5%~10%),而且固化反应为加成聚合反应,无低分子物逸出;其主要特点是玻

璃化温度高,热解温度高,热解峰温度为800℃,热解产物主要是H₂,而酚醛树脂的热解峰温度仅500℃,热解产物为高分子量烃和含氧化合物。本文进行了碳布增强PAA树脂新型烧蚀材料研究,并与碳/酚醛烧蚀材料进行了比较。

2 实验部分

2.1 原材料

低压钡酚醛树脂、硼酚醛树脂、PAA树脂; PAN基平纹碳布。

2.2 仪器

WD-1型电子万能材料试验机; DSC-7热分析仪;氧—乙炔烧蚀试验装置。

2.3 实验

2.3.1 材料制备

收稿日期:1999-12-10;修回日期:2000-01-28

闫联生,1968年出生,硕士,主要从事复合材料的应用研究工作

宇航材料工艺 2002年 第2期

— 29 —

树脂配制成胶液,用于碳布浸渍,钡酚醛树脂和硼酚醛树脂的溶剂采用乙醇,PAA树脂的溶剂采用丁酮。碳布浸渍后烘干,裁成 200 mm × 200 mm 布

片,铺层后模压,加压温度和时机根据差热分析(DSC)结果确定。材料具体的制备过程如图 1 所示。

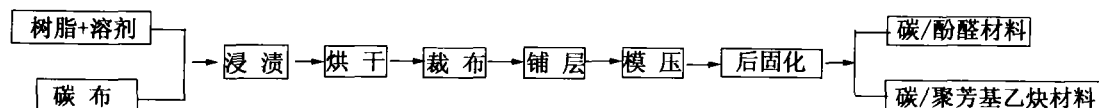


图 1 碳布增强烧蚀材料制备过程

Fig.1 Preparation procedure of carbon fiber cloth reinforced ablative materials

2.3.2 性能表征

(1)树脂残碳率:先将树脂固化,然后采用热重分析(TGA)确定树脂 900℃的残碳率。热重分析气氛:氮气;升温速率为 10℃/min。

(2)氧—乙炔烧蚀试验:测试材料的线烧蚀率和质量烧蚀率,喷嘴直径 2 mm,烧蚀距离 10 mm,试样尺寸为 $\Phi 30$ mm × 10 mm。

(3)剪切强度:采用短梁剪切试验,试样尺寸为 18 mm × 6 mm × 3 mm。

根据 DSC 分析结果,并结合拔丝试验和模压试验,最终得出 PAA 树脂的固化制度。研究表明,加压时机和低温阶段的保温对树脂的固化行为及复合材料的性能影响较大,120℃保温 20 min ~ 30 min、加压(固化压力约为 3 MPa ~ 5 MPa)复合材料性能最佳。110℃ ~ 120℃保温有利于树脂残碳率和复合材料力学性能的提高。

3 结果与讨论

3.1 树脂残碳率

树脂残碳率分析结果如图 2 所示。可以看出,PAA 树脂 900℃残碳率最高达到 75%;钡酚醛树脂残碳率最低为 63%,硼酚醛树脂残碳率介于二者之间为 71%。PAA 树脂高的残碳率是由其分子结构决定的,PAA 是由间—二乙炔基苯和对—二乙炔基苯按一定单体比例聚合成的多苯环结构。

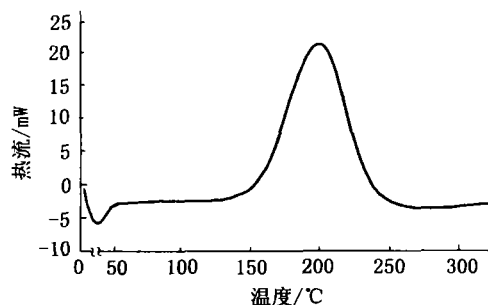


图 3 PAA 树脂的 DSC 曲线

Fig.3 Differential scanning calorimetry of PAA resins

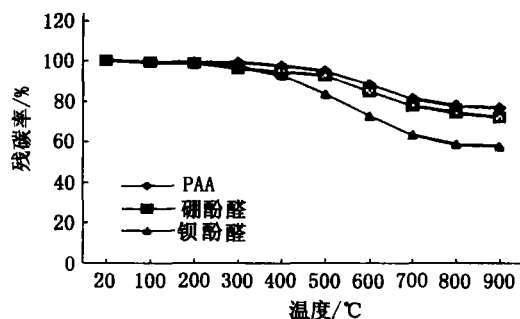


图 2 树脂的热失重曲线

Fig.2 Thermal weight loss of phenolic resins

3.2 固化工序

PAA 树脂的 DSC 曲线如图 3 所示,在 120℃ ~ 260℃出现的一强烈的放热峰,初始放热温度 120℃,放热峰值温度 202℃,终止温度 260℃。

3.3 复合材料性能

氧—乙炔烧蚀试验和剪切强度测试结果见表 1。C/PAA 材料的抗烧蚀性能优于碳/硼酚醛和碳/钡酚醛材料,但其力学性能较差。

表 1 碳/酚醛和 C/PAA 材料的性能

Tab.1 Properties of carbon/phenolic and C/PAA composites

材料	氧—乙炔线烧蚀率/mm·s ⁻¹	氧—乙炔质量烧蚀率/g·s ⁻¹	剪切强度/MPa
碳/钡酚醛	0.018	0.0436	19.5
碳/硼酚醛	0.053	0.0330	31.8
C/PAA	0.012	0.0166	5.5

C/PAA 材料优异的抗烧蚀性能源于基体树脂的高残碳率。造成 C/PAA 材料剪切强度较低的原

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

因可能有以下两点:(1)PAA 分子为仅含碳元素和氢元素的多苯环结构,极性低;(2)PAA 树脂的分子量过大,约为钡酚醛树脂的四倍(如表 2),对碳布的浸透性较差。因此,改善 PAA 分子结构,增加分子极性;或对碳纤维进行表面处理,提高 C/PAA 纤维的界面强度,是提高 C/PAA 材料力学性能的有效途径。

表 2 树脂分子量分析结果

Tab.2 Molecular weight analysis results of phenolic and PAA resins

树脂	数均分子量	重均分子量	分布宽度指数
钡酚醛	476	1 385	2.91
硼酚醛	365	858	2.35
PAA	387	5 106	13.18

碳布增强硼酚醛复合材料的力学性能优异,剪切强度达到 31.8 MPa,远高于传统的碳布增强钡酚醛材料;其氧—乙炔质量烧蚀率低于碳布增强钡酚醛材料,却高于碳/钡酚醛材料。

碳/硼酚醛复合材料高的剪切强度是因为基体树脂分子结构中引进了柔性较大的一B—O—键(图 4),树脂基体韧性高^[5],因此复合材料的机械强度高。

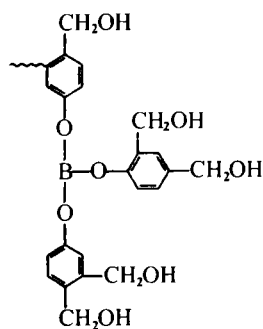


图 4 硼酚醛树脂的分子结构

Fig.4 Molecular structure of boron-phenolic resin

碳布增强硼酚醛和钡酚醛复合材料的氧—乙炔质量烧蚀率关系符合这两种基体的耐热性(残碳率),即硼酚醛的残碳率高于钡酚醛,因此其复合材料质量烧蚀率低于钡酚醛复合材料。但这两种复合材料氧—乙炔线烧蚀率却呈现出与基体耐热性相反的趋势,初步研究结果表明,这可能和材料的抗分层

能力有关,钡酚醛复合材料抗烧蚀分层能力较差,烧蚀后出现分层或膨胀,引起表面线烧蚀率减小,具体原因还有待于进一步研究。

一定时间的后固化处理,可进一步提高树脂的固化度,从而不同程度地提高材料的力学性能和抗烧蚀性能。后固化处理结果如表 3 所示。后固化可提高碳/硼酚醛材料和 C/PAA 材料的力学性能和烧蚀性能,但对碳/钡酚醛材料效果不大。后固化处理时间对处理结果也有一定的影响,存在一个最佳处理时间,超过这个处理时间,性能反而下降。对碳/酚醛材料,最佳后固化处理时间为 2 h~4 h;对 C/PAA 材料,最佳后固化时间为 4 h~8 h。

表 3 后固化处理对复合材料性能的影响

Tab.3 Effects of post-cure on shear strength of composites

材料	氧—乙炔线烧蚀率/mm·s ⁻¹	氧—乙炔质量烧蚀率/g·s ⁻¹	剪切强度 /MPa
碳/钡酚醛	0.020	0.0402	19.7
碳/硼酚醛	0.042	0.0293	32.8
C/PAA	0.010	0.0136	6.1

4 结论

(1)PAA 树脂的残碳率(>75%)高于钡酚醛和硼酚醛树脂,采用碳布增强后复合材料抗烧蚀性能优异,氧—乙炔线烧蚀率为 0.012 mm/s,氧—乙炔质量烧蚀率为 0.0166 g/s。但其分子极性低、与碳纤维的结合强度低,导致复合材料力学性能较差。

(2)PAA 树脂作为新型耐烧蚀树脂应用于航天领域,必须提高 PAA 复合材料的力学性能。

参考文献

- 1 Canfield A, Clinton R G. Improved ablative materials for the ASRM nozzle. AIAA/SAE/ASME/ASEE 28th Joint P J. of Advanced Materials, 1995:21
- 2 焦扬声. 酚三嗪树脂. 玻璃钢/复合材料, 1994; (1): 10
- 3 陈继荣, 张衍, 庄元其. 高碳树脂—聚芳基乙炔(PAA). 玻璃钢/复合材料, 1998; (1): 15
- 4 Kaizman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor components. J. of Advanced Materials, 1995:21
- 5 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用. 化学工业出版社, 1990: 204

(编辑 马晓艳)