

# 新型改性剂对酚醛树脂成碳性能影响的研究

张 衍 刘育建 王井岗

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

**文 摘** 研究了 DA 改性剂的种类、用量对酚醛树脂残碳率的影响,并用扫描电镜观察和分析了改性酚醛树脂的成碳结构。结果表明:DA 改性剂可明显提高热固性酚醛和热塑性酚醛树脂的残碳率,其中 DA<sub>1</sub> 改性剂效果最好,用量为 0.1% (质量分数)时可将树脂残碳率提高 7%~8%,而且 DA<sub>1</sub> 改性剂可明显改善树脂成碳结构。

**关键词** 改性剂,酚醛树脂,残碳率,成碳结构

## Effect of New Modifiers on Phenolic Resins Carbonization

Zhang Yan Liu Yujian Wang Jinggang

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The effect of category and quantity of DA modifiers on the char yield of phenolic resins was studied. It was showed that 0.1 percent of DA<sub>1</sub> modifier had the best improvement, which raised char yield of phenolic resins by 7%~8%. Experimental results of SEM indicated DA<sub>1</sub> modifier improved the structure of carbonized resins prominently.

**Key words** Modifier, Phenolic resin, Char yield, Carbonized structure

### 1 前言

酚醛树脂以其良好的力学性能和耐热性能,尤其是突出的瞬时耐高温烧蚀性能成为空间飞行器、导弹、火箭等热防护材料首选的基体树脂。然而航天技术的不断发展,洲际导弹再入速度的提高以及反导拦截能力的改进对热防护材料的性能提出了更高的要求。传统酚醛树脂理论残碳率虽然大于 70% (质量分数,下同),但由于树脂在高温环境下发生裂解,产生 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等小分子物,故实际的试验值大多不超过 60%。为了提高残碳率和耐热性能,各种改性酚醛树脂相继出现,如钼改性酚醛树脂、硼改性酚醛树脂、芳烷基醚改性酚醛树脂、酚三嗪改性酚醛树脂和开环聚合型酚醛树脂等<sup>[1~5]</sup>。上述各研究工作主要是通过合成中改变树脂结构来达到提高树脂耐热性的目的。本文不改变酚醛树脂的基本合成工艺,而是加入一种自制的 DA 改性剂,

以提高树脂的残碳率,并且分析了树脂成碳结构。

### 2 实验

#### 2.1 原材料及试样制备

普通热固性酚醛树脂,自制;普通热塑性酚醛树脂,自制;各种 DA 改性剂,自制。

热固性酚醛树脂:按不同质量分数,分别加入各种 DA 改性剂,搅拌均匀后 120 预固化,165 后处理。

热塑性酚醛树脂:加入 10% 的六次甲基四胺固化剂,再按不同质量分数,分别加入各种 DA 改性剂,搅拌均匀后 120 预固化,165 后处理。

#### 2.2 测试分析

##### (1) 热重分析

DuPont 1090 热分析仪。N<sub>2</sub> 保护下以 10 /min 的升温速率升温至 900,对上述已固化好的树脂进行热重分析。

收稿日期:2003-10-24

张衍,1974 年出生,硕士,主要从事耐烧蚀基体树脂研究工作

## (2) 扫描电镜分析

日本电子 (JEOL) 公司 JSM - 6360LV 型扫描电子显微镜。对经 900 °C 碳化后的酚醛树脂试样进行扫描电镜分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DA 改性剂种类、用量对树脂残碳率的影响

#### 3.1.1 热固性酚醛树脂

分别采用 DA<sub>1</sub>、DA<sub>2</sub>、DA<sub>3</sub>、DA<sub>4</sub> 四种改性剂对普通热固性酚醛树脂进行改性, TG 法测试树脂 900 °C 下的残碳率, 结果见表 1。

表 1 DA 改性热固性酚醛树脂的残碳率

Tab.1 Char yield of DA modified resole resins

DA 种类	DA 用量/ %				% (质量分数)
	0	0.1	0.2	0.3	
DA <sub>1</sub>	56.8	64.3	61.6	59.1	
DA <sub>2</sub>	56.8	60.7	58.7	57.4	
DA <sub>3</sub>	56.8	59.5	58.6	57.9	
DA <sub>4</sub>	56.8	59.8	58.3	57.6	

从表 1 中可以看出, DA 改性剂对提高普通热固性酚醛树脂的残碳率效果明显, 最高可将残碳率提高 7.5 %。但不同的 DA 改性剂的效果不同, 其中以 DA<sub>1</sub> 为最好; 而且随着改性剂用量的增加, 残碳率的提高比例逐渐下降, 四种改性剂的最佳用量均为 0.1 %。DA 改性热固性酚醛树脂具有较高的残碳率, 可能是因为树脂在高温下发生裂解, 形成大量自由基, 自由基吸收氢原子, 使高分子链进一步断裂, 裂解反应持续不断, 构成 DA 改性剂阴离子的元素具有显著的缺电子性, 能捕获裂解反应中产生的自由基, 抑制断链, 使树脂在高温下具有较高的质量保留率<sup>[6]</sup>; 但随着 DA 改性剂用量的增大, DA 改性剂在裂解时释放的氧增多, 加剧了高温氧化致使残碳率下降。对于普通热固性酚醛树脂, 最佳添加量为 0.1 %。

#### 3.1.2 热塑性酚醛树脂

分别采用 DA<sub>1</sub>、DA<sub>2</sub>、DA<sub>3</sub>、DA<sub>4</sub> 四种改性剂对普通热塑性酚醛树脂进行改性, TG 法测试树脂 900 °C 下的残碳率, 结果见表 2。从表 2 中可以看出, 四种 DA 改性剂对热塑性酚醛树脂的残碳率提高也有效果, 提高幅度从 4 % ~ 8 % 不等, 其中仍以 DA<sub>1</sub> 改性剂效果最好。但最佳的添加量各有不同, DA<sub>1</sub>、DA<sub>2</sub> 添加量为 0.1 %, DA<sub>3</sub>、DA<sub>4</sub> 则为 0.2 %。这主要是酚

醛树脂结构的变化, 使其高温裂解时产生的自由基种类、数量随之发生变化; 不同 DA 改性剂吸收自由基的能力不同, 从而对残碳率的提高幅度也不一样。另外, DA<sub>1</sub>、DA<sub>2</sub> 改性剂添加量为 0.1 % 与 0.2 % 对树脂残碳率的影响不大, 说明改性剂吸收自由基和高温氧化之间存在一定的平衡, 因此改性剂的用量有一定的范围, 在此范围内对树脂残碳率的提高都有明显的效果。

表 2 DA 改性热塑性酚醛树脂的残碳率

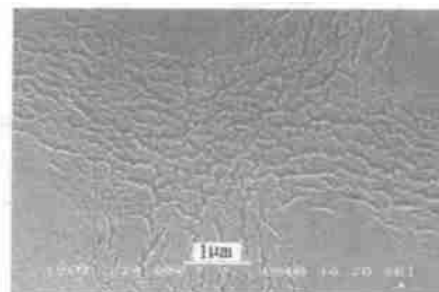
Tab.2 Char yield of DA modified thermoplastic resins

DA 种类	DA 用量/ %			% (质量分数)
	0	0.1	0.2	
DA <sub>1</sub>	58.7	67.0	66.9	63.8
DA <sub>2</sub>	58.7	64.7	64.4	63.2
DA <sub>3</sub>	58.7	61.2	63.7	62.1
DA <sub>4</sub>	58.7	61.0	62.8	62.0

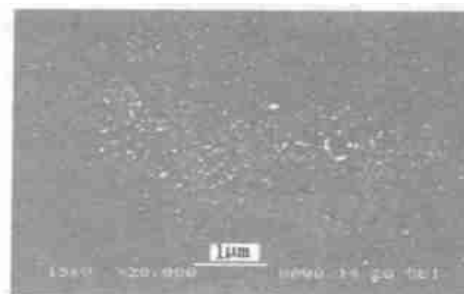
### 3.2 DA<sub>1</sub> 改性树脂的扫描电镜分析

#### 3.2.1 热固性酚醛树脂

热固性酚醛树脂改性前后的扫描电镜照片见图 1、图 2。



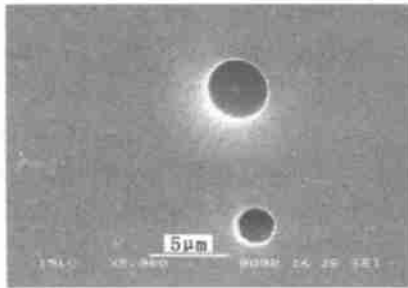
(a) 改性前



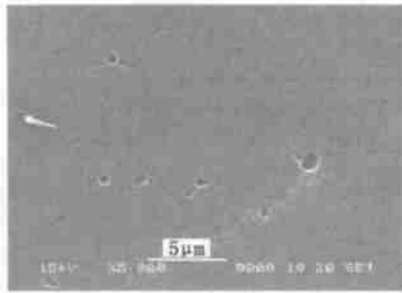
(b) 改性后

图 1 热固性酚醛树脂改性前后碳化物表面电镜照片 20 000 ×

Fig.1 Surface topography of the resole phenolic resin samples before and after 900 °C carbonization



(a) 改性前



(b) 改性后

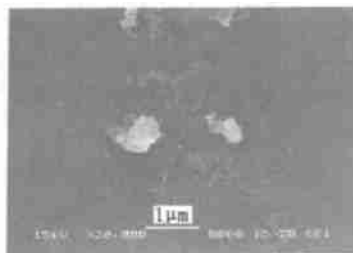
图2 热固性酚醛树脂改性前后碳化物  
断面电镜照片 5 000 ×

Fig. 2 Section topography of the resole phenolic resin samples before and after 900 °C carbonization

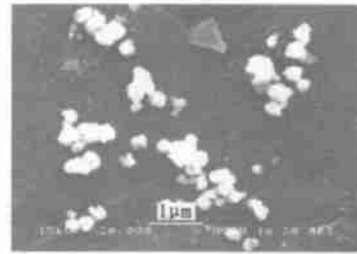
从图1、图2中可以看出,未改性的热固性酚醛树脂经900 °C碳化后,表面出现大量的沟槽状裂纹,这主要是因为碳化时大量的小分子物质挥发引起的。而经DA<sub>1</sub>改性后的树脂表面层比较致密,表面仅出现一些非常小的碳化颗粒。断面分析表明,在普通热固性酚醛树脂的碳化物内部产生了大的孔洞,而经改性后的树脂碳化物内部仅有较小的孔洞。表面和断面的电镜照片均说明改性后的树脂成碳结构更加致密,碳化过程比较平稳、均匀。

### 3.2.2 热塑性酚醛树脂

热塑性酚醛树脂改性前后的扫描电镜照片见图3、图4。



(a) 改性前



(b) 改性后

图3 热塑性酚醛树脂改性前后碳化物  
表面电镜照片 20 000 ×

Fig. 3 Surface topography of the thermoplastic phenolic resin samples before and after 900 °C carbonization



(a) 改性前



(b) 改性后

图4 热塑性酚醛树脂改性前后碳化物  
断面电镜照片 5 000 ×

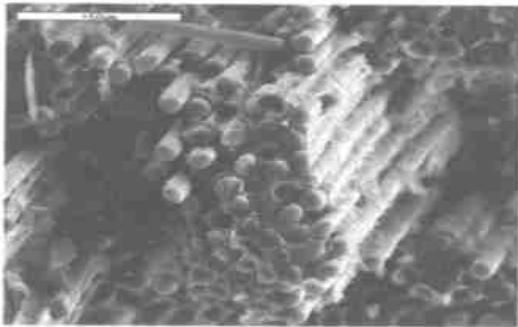
Fig. 4 Section topography of the thermoplastic phenolic resin samples before and after 900 °C carbonization

从图3、图4中可见,经DA<sub>1</sub>改性后的热塑性酚醛树脂,碳化后表面生成了更多的碳化颗粒,断面孔洞较小。热塑性酚醛树脂碳化物表面没有出现大量的沟槽状裂纹,且内部的孔洞也较小,成碳结构更加致密。

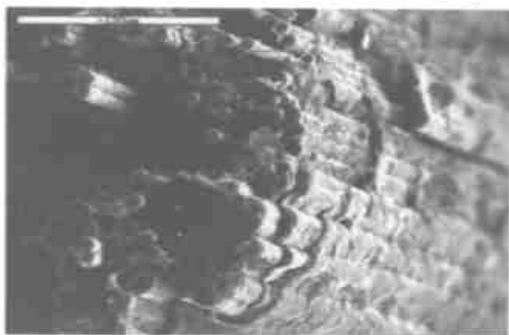
## 4 结论

(1) DA 改性剂可明显提高酚醛树脂的残碳率。其中DA<sub>1</sub>改性剂的效果最好,残碳率提高幅度最大,其最佳用量为0.1%。

(下转第57页)



(a) 处理前 800 ×



(b) 处理后 500 ×

图4 3D C/C复合材料抗氧化处理前后的断口形貌

Fig.4 Fracture surface morphologies of anti-oxidation treated 3D C/C composites

#### 4 结论

采用CVD法对3D整体编织C/C复合材料进行抗氧化处理,气态Si通过材料本身的孔隙渗透到内部并与碳反应形成SiC,使3D C/C复合材料的界面结合强度有一定程度提高,但对材料的破坏机制没有造成显著影响,仅使材料的破坏模式更趋于理想化,因而其力学性能有显著提高,拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、剪切强度分别提高了91.3%、59.7%、23.4%、45.8%

#### 参考文献

- 1 曾燮榕等. MoSi<sub>2</sub>-SiC涂层对碳/碳复合材料弯曲性能的影响. 复合材料学报,2002;17(2):46~49
- 2 Zhu Qingshan Zhu. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials. Carbon,1999;37:1475~1484
- 3 曾燮榕等. 抗氧化涂层对C/C复合材料弯曲性能的影响. 航空制造工程,1998;(6):16~17
- 4 Sogabe T et al. Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation. Carbon, 1997;35(1):67~72
- 5 Hoffmann R, Heitzer J, Kromp K. Mechanical testing of oxidation-protected carbon-fiber-reinforced carbon at high temperatures. Composites Science and Technology, 1994;50(3):333~341

(编辑 李洪泉)

(上接第40页)

(2)DA<sub>1</sub>改性剂可使普通热固性酚醛树脂的残碳率从56.8%提高到64.3%,热塑性酚醛树脂的残碳率从58.7%提高到67.0%。

(3)DA改性剂能明显改善热固性和热塑性酚醛树脂的成碳结构,使基体树脂碳化物的成碳结构更加致密。

#### 参考文献

- 1 张多太. FB酚醛树脂及所固化环氧树脂基体性能的研究. 宇航材料工艺,1994;24(2):25~29
- 2 闫联生. 硼酚醛烧蚀材料的研究. 固体火箭技术,

2000;(2):69~72

- 3 高良昌. 芳烷基醚—苯酚树脂的改性研究. 玻璃钢/复合材料,1994;(1):14~16
- 4 陈祥宝等. 高性能树脂基体. 北京:化学工业出版社,1999:8~36
- 5 纪风龙,顾宜等. 苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究. 宇航材料工艺,2002;32(1):25~29
- 6 王井岗,黄晓松等. 新型高残碳酚醛树脂的研究. 高残碳酚醛树脂的合成及其残碳率. 宇航材料工艺,2001;31(6):47~50,66

(编辑 李洪泉)