

纤维型纳米隔热材料的研制

惠雪梅 张 炜 王晓洁

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 以纳米填料改性环氧树脂为基体,空心微珠和有机纤维为隔热填料,采用湿法缠绕工艺制备了纳米隔热材料。结果表明, F_{12} 型纳米隔热材料的隔热性能最佳,其热导率(20~150)为 0.23~0.28 W/(m·K),且随着温度的升高而增加。此外,隔热材料在 150 下加热 100 s后,背壁温度不超过 50 。

关键词 纳米粒子,隔热材料,热导率,背壁温度,湿法缠绕

Preparation of Fiber-Type Nano-Heat-Insulating Materials

Hui Xuemei Zhang Wei Wang Xiaojie

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract With nanoparticles modified epoxy serving as matrix, hollow glass bead and organic fiber as heat-insulating fillers, nano-heat-insulating materials are prepared by wet-winding. The results show that F_{12} -type nano-heat-insulating materials have better heat-insulating property. Their thermal conductivity (20~150) is 0.23~0.28 W/(m·K), and increases with the increasing temperature. When the materials are heated at 150 for 100 s, its backside temperature is lower than 50 .

Key words Nanoparticle, Heat-Insulating materials, Thermal conductivity, Backside temperature, Wet-Winding

1 前言

固体火箭发动机在飞行过程中,由于受气动加热的影响,导致壳体表面温度升高,引起强度、刚度等力学性能下降,进而影响复合材料壳体使用可靠性,而采用热防护技术可以有效防止壳体外表面温度迅速升高^[1~2]。因此,固体火箭发动机复合材料壳体外防护技术的研究,成为先进国家航天技术必须掌握的一项专门技术。

自 20 世纪 60 年代起,美国、前苏联以及欧洲等国家就开展了外防护涂层的研究,我国则起步较晚。如美国“民兵 1A”的第一级外表面喷涂有 Avcoat 外隔热材料^[3]，“阿波罗”飞船喷涂的代号为 AV-

CO5026-39 的隔热材料^[4]，“北极星 A2”第二级采用的 801 耦合剂 /ODR332 外隔热层^[5]，法国宇航公司开发的用于 Huygens 航天探测器中的隔热材料^[6]，以及日本宇宙开发事业团研制的适用于火箭导弹流线型外壳的热防护层^[7]等等。国内有胡金锁等^[8]研制的用于卫星平台隔热的隔热材料以及赵英民等^[9]研制的在 350~400 区间对超声速飞行器进行热防护的高效防热隔热涂层。这些隔热材料的研制大多数采用喷涂工艺施工,尽管在防热方面发挥了重要作用,但存在涂层质量和厚度难控制、劳动强度大以及危害人体健康等缺点。

采用缠绕工艺不仅能克服上述缺点,而且可与

收稿日期:2004-03-19;修回日期:2004-07-21

作者简介:惠雪梅,1975 年出生,硕士,主要从事聚合物基复合材料的研究工作

复合材料壳体一起随炉固化,从而减少了一道工序。到目前为止,采用纳米技术和一次缠绕成型相结合的方法制备隔热材料在国内外还少有报道。

2 实验

2.1 原材料

4319系列环氧胶液:本所自行研制,主要由环氧树脂、芳香胺固化剂、环氧稀释剂、纳米填料A以及空心微珠组成。 F_{12} 芳纶纤维:俄罗斯生产。PBO纤维:日本东洋纺公司生产。

2.2 实验仪器

CQ250超声波清洗器,上海超声波仪器厂;BME100L型高剪切乳化机,上海威宇机电公司;DDS-10万能材料试验机,日本岛津公司;TC-3000型三常数测试仪,日本真空理工公司;68-A型半导体点温度计,上海精艺仪器厂;101-2型电热鼓风箱,上海市实验仪器厂;四维数控缠绕机:本所自行研制。

2.3 试样制备

(1)浇注体的制备(GB/T2567—1995):按一定比例配置树脂胶液进行真空脱泡后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模具中,按一定程序升温固化,冷却脱模后即可进行性能测试。

(2)隔热材料的制备:将按一定比例配置的胶液倾倒入胶槽中,适当调整胶槽的温度,在四维数控缠绕机上分别缠绕厚度为0.5 mm和1.5 mm的隔热材料,晾置一天后进行升温固化即可。

2.4 性能测试

拉伸性能测试按GB/T2568—1995进行。冲击性能测试按GB/T2571—1995进行。热物理常数测试按GJB1201.1—91进行。隔热性能模拟实验:将中间带有10 mm小孔的石棉板盖在烘箱上,用表面温度计测量从小孔流出的气流温度,使其恒定在 (150 ± 3) ,然后将0.5 mm厚的隔热材料贴在石棉板背面并覆盖在小孔上,最后用表面温度计测量材料的背壁温度,并每隔10 s记录一次温度,以检测材料的隔热性能。

3 结果与讨论

3.1 隔热材料基体的力学性能

表1是4319系列环氧树脂浇注体的力学性能的测试结果。由表1可见,4319a的拉伸强度和冲击强度均比4319高;这说明纳米填料A对环氧树脂宇航材料工艺 2005年 第3期

脂有显著的增强增韧作用。与4319a相比,4319b的力学性能略有下降,但仍比4319高;这是纳米-微米粒子间协同效应^[10]的作用结果。在4319b复合材料中,空心微珠是微米级填料,容易均匀分散,而纳米填料A虽有利于增强增韧,但分散和改性困难,因此两者混合使用可以起到优势互补的作用。其次,啮合互锁、楔紧等机制能够增强粒子间的摩擦阻力,最终提高材料的强度和韧性。当空心微珠含量增至15%时(4319c),复合材料的拉伸强度略有下降,而冲击强度降低的幅度更大些;这可能是过量的空心微珠无法填充于网络结构中,以团聚体的形式分布于树脂基体中,起着应力集中点的作用,既不能在受力变形时变形,也不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能,最终导致材料的冲击强度下降。由此可见,空心微珠的加入虽然对材料的强度有一定的削弱作用,但作为隔热材料的树脂基体使用仍然具有良好的力学性能。

表1 浇注体的力学性能

Tab 1 Mechanical properties of casting sample

基 体	填 料 A / %	空 心 微 珠 / %	MPa	E / GPa	/%	K / kJ·m ⁻²
4319	0	0	90.7	4.38	2.8	24.0
4319a	3	0	118	4.89	4.1	37.8
4319b	3	10	99.6	4.96	2.5	29.2
4319c	3	15	88.9	5.41	1.9	14.3

表2是制备隔热材料使用纤维的相关参数。

表2 隔热材料用纤维的参数

Tab 2 Parameters of fiber for heat-insulating materials

纤维 种类	/GPa	E / GPa	/%	分解温 /g·cm ⁻³ 度 /	长期使用 温度 /	
PBO-HM	5.8	280	2.5	1.56	650	350
F_{12}	5.0	145	3.5~4.0	1.43	500	160

由表2可知,PBO和 F_{12} 有机纤维均具有高比强度、高比模量和优异的热稳定性,因而在高温条件下使用不容易变形和分解。

3.2 隔热材料的热物理常数

一般而言,在相同条件下,隔热材料的面密度与

材料的 λ / C_p 值成正比^[11]。其中, ρ 为材料密度, λ 为热导率, C_p 为比热容。由于各种材料的 C_p 和 ρ 的变化不太大,因此材料的隔热性能主要取决于材

料的 λ 。各种隔热材料的热物理常数和密度的测试结果见表 3。

表 3 不同种类隔热材料的热物理常数

Tab 3 Thermal-physic constant of different kinds heat-insulating materials

材 料	$\lambda / W \cdot (m \cdot K)^{-1}$			$\rho / 10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$			$C_p / kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$			$\rho / g \cdot cm^{-3}$
	20	100	150	20	100	150	20	100	150	
4319b	0.33	0.40	0.47	1.77	1.52	1.29	1.39	2.01	2.74	1.19
4319c	0.28	0.35	0.41	1.60	1.37	1.19	1.26	1.84	2.53	1.22
PBO/4319b	0.28	0.27	0.30	1.63	1.32	1.11	1.45	1.73	2.25	1.18
PBO/4319c	0.32	0.31	0.34	1.72	1.40	1.21	1.41	1.67	2.11	1.26
F ₁₂ /4319b	0.23	0.23	0.26	1.30	1.05	0.90	1.41	1.74	2.30	1.25
F ₁₂ /4319c	0.25	0.24	0.28	1.29	1.02	0.91	1.54	1.89	2.45	1.25

由表 3 可以看出,各种隔热材料均具有良好的隔热性能,尤以 F₁₂纤维型纳米隔热材料的隔热性能最佳;这说明所选择的隔热功能填料体系是有效的,而且纤维种类对隔热功能也有一定的影响。随着温度的升高,隔热材料的 λ 和 C_p 都呈现升高趋势,则呈现下降趋势。空心微珠含量对树脂基体和复合材料隔热性能的影响不同。对于树脂基体,空心微珠含量增大,材料的热导率减小。对于复合材料,空心微珠的含量增大,材料的 λ 略有增大。

3.3 隔热性能模拟实验

图 1 是不同隔热材料背壁温度与时间的关系曲线。

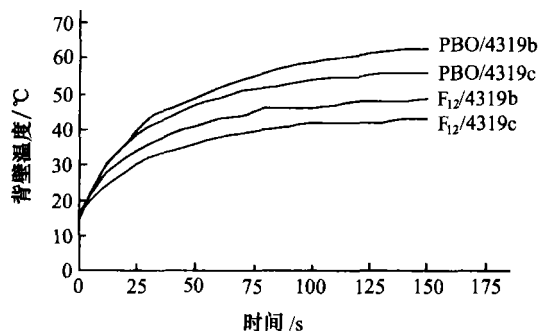


图 1 不同隔热材料背壁温度—时间关系

Fig 1 Backside temperature vs time of different heat-insulating materials

由图 1 可见,在 150 W 热流下加热 100 s 后, PBO 和 F₁₂纤维型纳米隔热材料的背壁温度均低于

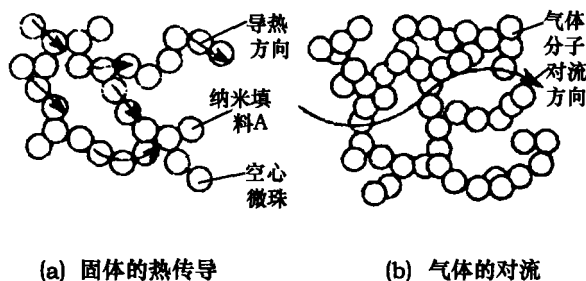
60 °C,满足技术要求,且 F₁₂纤维的隔热性能优于 PBO 纤维。由图 1 还可看出,空心微珠含量越大,隔热材料的背壁温度越低,材料的隔热性能也越好,这是由空心微珠的低热导率和中空薄壁结构引起的。

3.4 纤维型隔热材料的隔热机理分析

热量传递的方式主要有三种:传导、对流和辐射,其传热机制见图 2。在固相隔热材料中,材料的热导率是由三部分组成的,即固体的热传导、空隙中气体的对流以及空气间的辐射。当材料在高温使用时,辐射传热是影响热导率的主要因素。而常温使用时,辐射传热则转化为次要因素。由于材料的使用温度不太高,可以忽略热辐射对材料热导率的影响。

在纤维型纳米隔热材料中,既有固体颗粒又有纤维作为隔热填料,因此其隔热效果必然是两者共同作用的结果。当热量从外界传入复合材料时,既会遇到固体颗粒又会遇到纤维。由于纳米填料 A 自身的热导率很小,加上是纳米单位的超细颗粒,能够通过热量的颗粒的断面积和接触面积非常小^[12],因而热传导的能力很低。此外,隔热材料中的空心微珠具有超微细且致密的多孔结构,很难发生气体的流动,所以能够保持极低的热导率。因此,当热量遇到固体颗粒时,由于它们的热导率都很小,因此只有小部分热量通过颗粒进行传导,大部分热量则绕过颗粒沿着颗粒的外壁进行传导,其隔热机理如图 3 所示。正是由于颗粒的低热导率和良好的热阻性

能,使得复合材料中的传热路径变长并且复杂化,导致复合材料的传热性能下降^[13]。



(a) 固体的热传导

(b) 气体的对流

图 2 材料传热机制示意图

Fig 2 Schematic of the heat-transfer mechanism of materials

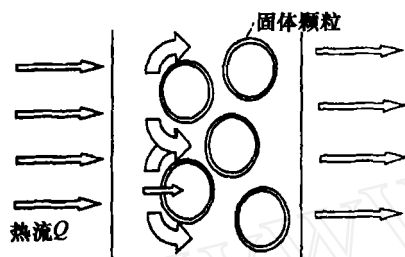


图 3 固体颗粒隔热机理示意图

Fig 3 Schematic of the heat-insulating mechanism of solid particulates

当热量遇到 PBO 和 F_{12} 有机纤维时,由于它们是单向平行排列的,因此热量会沿着平行和垂直于纤维的方向进行传导^[14],如图 4 所示。

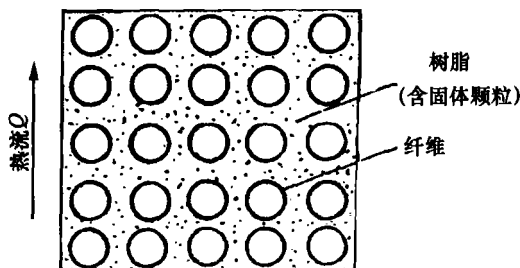


图 4 纤维的垂直截面示意图

Fig 4 Schematic of the vertical section of fiber

此时纤维的外表面首先吸收热量,然后按照温度梯度的方向进行热传导,加之纤维的热导率很低,因此不断有热量的吸收与损失,最终导致材料的隔热性能提高。此外,纤维之间存在极少量空隙,空气是热的不良导体,也会阻止热量传递。因此,纤维型

宇航材料工艺 2005年 第3期

隔热材料的隔热功能是多种因素共同作用的结果,纤维类别的影响是主要的,颗粒的影响是次要的。

4 结论

(1) 纳米填料 A 改性环氧树脂为基体、纳米填料 A 和空心微珠为隔热填料以及有机纤维为增强材料组成的隔热体系是有效的,在 150 下具有良好的隔热性能。

(2) $F_{12}/4319b$ 体系的隔热性能最佳,其 (20 ~ 150) 为 0.228 ~ 0.277 W / (m · K), 并且随着温度的升高而增大。在 150 下加热 100 s, 其背壁温度不超过 50 。

(3) 纤维型纳米隔热材料的隔热效果是固体颗粒和纤维共同作用的结果,其传热机制以固相传热为主,气相传热为辅。

参考文献

- 1 丘哲明,陈明义,杨传荣等. 固体火箭发动机材料与工艺. 北京:宇航出版社,1995
- 2 郭正. 宇航复合材料. 北京:宇航出版社,1999
- 3 中国航天工业总公司《世界导弹大全》修订委员会. 世界导弹大全. 第2版. 北京:军事科学出版社,1998
- 4 韩鸿硕. 国外航天运输系统防热系统、结构和材料的总体分析研究. 宇航材料工艺,1997;27(4):1~4
- 5 《世界导弹与航天发动机大全》编辑委员会. 固体发动机. 北京:军事科学出版社,1999
- 6 赵克熙. 原苏联芳纶复合材料研究进展及其在固体发动机壳体上的应用. 宇航材料工艺,1995;25(5):45~48
- 7 田济民. 国外导弹及固体火箭绝热层防护材料. 四院情报研究报告第六集,1997
- 8 胡金锁. 隔热涂料在弹载电器系统及卫星平台上的应用. 航天情报网 95131会议,武夷山,1995
- 9 赵英民,刘瑾. 高效防热隔热涂层应用研究. 宇航材料工艺,2001;31(3):42~44
- 10 陈德良,杨华明,高濂. 无机组合粒子聚丙烯复合材料的制备与协同效应. 高分子材料科学与工程,2003;19(6):220~223
- 11 吴国庭. 航天器高温隔热材料及其提高性能的途径. 航空航天部第13情报网 91131会议,桂林,1991
- 12 桂明玺. MICRO THERM型高性能隔热材料. 国外耐火材料,2004;29(2):21~24
- 13 梁基照,李峰华. 中空微球填充 PP 复合材料传热的有限元分析. 合成树脂及塑料,2003;20(5):1~4
- 14 张建可. 碳纤维复合材料低温热传导率分析计算模型. 低温工程,1994;(3):49~54

(编辑 吴坚)