

丁腈橡胶增韧酚醛树脂基变密度烧蚀防热复合材料研究

王春明 凌英 李瑞杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

摘 要 采用丁腈增韧酚醛树脂作为变密度烧蚀材料基体,通过化学发泡法来降低材料的密度,并通过调节发泡剂用量实现对材料密度的设计,制备了变密度烧蚀材料并进行了性能测试。实验结果表明:变密度烧蚀材料的力学性能随密度的升高而提高,隔热性能随密度的降低而提高;采用变密度烧蚀材料可使材料的烧蚀热效率提高 12%左右。

关键词 变密度,烧蚀材料,酚醛树脂

NBR Toughened PF Resin Matrix Gradient Density Ablative and Thermal-Protective Composites

Wang Chunming Ling Ying Li Ruijie

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

Abstract Density gradient ablative composites, with NBR toughened PF resin as matrix, are prepared by chemical methods. Density gradient is obtained by varying amount of foam agent. The experimental results show that the mechanical properties increase with the increase of the density, whereas the isothermal property decreases; moreover, ablative thermal efficiency is increased by about 12% in contrast to the low-density materials with single density composition.

Key words Density gradient, Ablative composites, Phenol-Formaldehyde resin

1 前言

烧蚀材料为导弹头部和航天器再入舱的外表面、火箭发动机的内表面使用的一种特种材料,它在热流的作用下发生分解、熔化、蒸发、升华等物理化学变化,通过材料表面的热解损耗及碳化层的辐射而带走大量的热量,并阻止热流传入飞行器的内部^[1]。由于烧蚀材料具有效率高、可靠、系统简单等特点,已广泛应用于导弹和航天器上。烧蚀材料按密度可分为高密度烧蚀材料和低密度烧蚀材料(密度低于 1.0 g/cm^3)。高密度烧蚀材料主要用于高热流和高气动剪切力下的热环境,如导弹的头锥、高超声速反弹道导弹的壳体表面以及发射台的导流

槽等。低密度烧蚀材料主要用于再入航天器的防热,如美国的“双子座”载人飞船、“阿波罗”载人飞船、“水手六号”和“水手七号”火星探测器、德国飞船等均采用蜂窝增强低密度烧蚀防热材料^[1~3]。提高热效率、降低防热层质量已成为烧蚀防热材料发展的方向。

变密度烧蚀材料是指沿防热层厚度方向密度按梯度变化的烧蚀材料。变密度烧蚀材料外表面烧蚀后形成碳化层将对热不稳定的聚合物同高温环境隔离开来,延长它的受热时间,同时处于高温下的碳化层具有很高的表面红外发射率,通过辐射作用将大部分热量辐射出去,因此碳化必须具有一定的强度

收稿日期:2005-10-23

作者简介:王春明,1976年出生,工程师,主要从事树脂基复合材料方面的研究工作

以抵抗由于受热气流及其所夹杂的固体粒子的机械冲刷和氧化作用,从而不致使生成的碳化层很快脱落。而从热气流高温外表面到材料内部存在着较大的温度梯度,需要烧蚀材料内部密度小、热导率小、热量向内部传导慢,达到更好的隔热效果。因此变密度烧蚀材料能充分合理地利用隔热质量。

酚醛树脂是一种最适宜做烧蚀隔热用的树脂,至今国内外战略导弹弹头隔热材料大多用酚醛树脂基复合材料^[4-5]。本文采用酚醛树脂作为变密度烧蚀材料基体,通过化学发泡法来降低材料的密度。由于纯酚醛树脂固化后性脆,在组分中引入橡胶获得改性酚醛泡沫可弥补其脆性。将酚醛树脂、发泡剂、固化剂、难熔纤维等加入到丁腈橡胶中,炼成料片易于装模。

在料片中加入不同份数的发泡剂,再按顺序装入料片,固化后即可得到预期的变密度烧蚀隔热材料。

2 实验

2.1 原材料

基体树脂,线型酚醛树脂(含 10%固化剂六次甲基四胺),山东化工厂;发泡剂,偶氮二异丁腈(A BN),北京化学试剂公司;增强纤维,高硅氧短切纤维(5 mm),陕西兴平玻璃纤维厂;增韧改性剂,丁腈-40液体橡胶,兰州石油化工研究院第 304 研究所。

2.2 试样制备

试样制备流程见图 1。

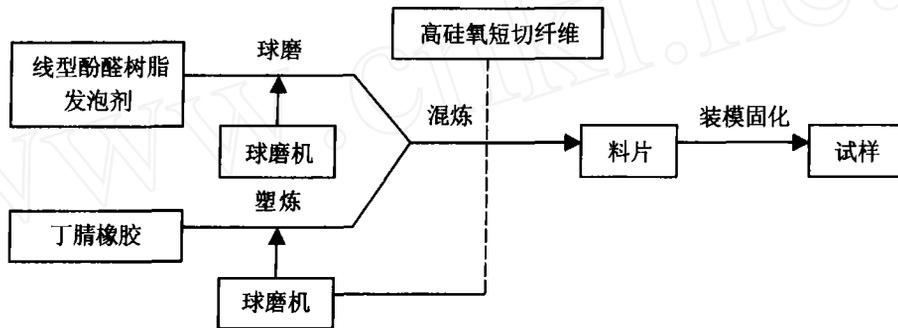


图 1 试样制备流程图

Fig 1 Flow chart of prefabricated material preparation

2.3 性能测试

压缩性能测试,在日本岛津 DSS-25T 电子万能试验机按照 Q/Dq360.3-2000 进行;比热容测定,用 PE 公司 DSC-2C 差示扫描量热计按照 GJB329-87 进行;热导率测试,用平板导热仪按照 GJB330A-2000 进行;烧蚀性能测试,用石英灯辐射加热器及函数记录仪,测定材料在给定热流情况下材料烧蚀过程中背面温升情况,并记录材料背面温升 70 和 100 时所需时间。

3 结果与讨论

3.1 材料密度的设计

(1) 单一密度材料料片厚度的计算

要得到预期密度的材料必须预先计算好在模具中加入料片的质量。将炼好的料片取下 100 mm × 100 mm 的小方块,测其厚度 d ,则小方块料片体积

为 V ,称其质量 G ,得出未发泡前料片密度 ρ_1 :

$$\rho_1 = \frac{G}{V} \quad (1)$$

因不同密度材料发泡剂含量差别很小,故认为它们发泡前料片密度相同。

设料片发泡后材料密度为 ρ_2 ,模具厚度为 d_1 ,模具底面积为 S_1 ,则发泡前料片需薄通到厚度为 d_1 ,则:

$$\rho_1 d_1 S_1 = \rho_2 d_1 S_1 \quad (2)$$

(2) 变密度烧蚀材料料片厚度的计算

假定设计需要由密度 ρ_2 、 ρ_3 两种材料组成的变密度烧蚀材料,它们的厚度分别为 d_2 和 d_3 , d_2 、 d_3 之和为材料的总厚度,根据公式 (1) 可知密度为 ρ_2 、 ρ_3 的料片需薄通的厚度 d_2 、 d_3 应分别为:

$$d_2 = \frac{2d_1}{2} \quad (3)$$

$$d_3 = \frac{3d_1}{3} \quad (4)$$

将薄通到所需厚度的料片裁成模具尺寸大小,按规定顺序装模,发泡固化后得到预期密度的材料。

3.2 酚醛泡沫密度与性能的关系

酚醛泡沫材料密度与性能的关系见表 1。从表 1 可以看出,酚醛泡沫材料的压缩强度随密度的降低而迅速下降。制作变密度烧蚀材料的目的是利用高密度、高强度的外层作为抗烧蚀层,而密度较低的内层作为隔热层。

表 1 酚醛泡沫材料的性能

Tab 1 Properties of PF foam materials

密度 /g·cm ⁻³	偶氮二异丁腈 用量 /%	压缩强度 /MPa	
		21	150
1.0	0.2	131	48.6
0.8	0.5	64.6	28.2
0.5	1.0	34.7	15.6
0.2	2.0	1.81	0.463
0.1	5.0	0.429	0.245

3.3 炼胶及固化工艺

制作变密度烧蚀材料之前必须将原材料的混合物炼成软料片,而不同密度材料只需在软料中加入不同量的发泡剂,将含量不同发泡剂的软料片一层层按预定顺序铺在模具里,发泡固化制得变密度烧蚀材料。

在炼胶过程中需掌握好丁腈橡胶用量和胶辊温度。橡胶含量太多,料片太软太粘,包在胶辊上不能成片;橡胶含量太少,不能将粉末线型酚醛树脂混合物连成一个整体,不能成片,且对酚醛树脂改性不明显,固化后材料发脆。因此丁腈橡胶用量应是在成片的基础上尽量多。经过多次炼胶实验,最后确定了料片配方。

料片在固化过程中,线型酚醛树脂的软化点、丁腈橡胶的流动性、发泡剂的分解温度和固化剂的反应温度必须协调一致。在中温保温时间太长,丁腈橡胶软化易从料片中流出来,而无法固化成一个整体。最终确定的固化制度为 160 /90 min。

3.4 不同密度材料的力学性能

制作不同密度的丁腈 - 酚醛烧蚀材料,测定其室温压缩强度,结果见表 2。

宇航材料工艺 2006年 第 2期

表 2 不同密度材料的压缩强度

Tab 2 Compress strength of various density materials

试样编号	平均密度 /g·cm ⁻³	压缩强度 /MPa
1 - 1	0.22	4.04
1 - 2(变密度)	0.48(0.2/0.8)	6.14
1 - 3	0.46	14.1
1 - 4	0.75	34.0

从表 2 可知:(1)随着材料密度的增加,材料的强度也增加;(2)相近密度下,单一密度材料的强度高于变密度材料的强度;(3)变密度材料的强度介于组成它的两种单一密度材料的强度之间。

随着材料密度的增加,材料中的气泡越细密,材料的强度也增加。变密度材料作为大面积整体受力时,外部高密度材料的强度起主要作用,故其强度大于内部低密度材料的强度适应了这种要求。

3.5 不同密度材料的热物理性能

不同密度的丁腈 - 酚醛低密度烧蚀材料的热导率、比热容及隔热性能参数见表 3。其中材料隔热性能参数的计算公式为:

$$= \frac{K}{C_p}$$

式中,为隔热性能参数;为材料密度; C_p 为比热容; K 为热导率。

从表 3 可知,材料密度相同,材料的热导率、比热容和隔热性能参数相差不大;而材料密度越大,材料的隔热性能越差。变密度烧蚀材料由于其外部是高密度材料,内部是低密度材料,其隔热性能参数仍低于单一高密度材料。

表 3 不同密度材料的热物理性能

Tab 3 Thermo-physical properties of various density materials

试样编号	密度 /g·cm ⁻³	热导率 /10 ⁻³ W·(m·K) ⁻¹	比热容 /J·(g·K) ⁻¹	隔热性能参数 /10 ⁻⁴ g ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹
2 - 1 - 1	0.24	89	1.235	1.73
2 - 1 - 2	0.24	85	-	-
2 - 2 - 1 (变密度)	0.49 (0.2/0.8)	110	1.685	3.20
2 - 2 - 2 (变密度)	0.50 (0.2/0.8)	106	-	-
2 - 3 - 1	0.75	108	0.962	8.44
2 - 3 - 2	0.70	109	-	-
2 - 4 - 1	0.45	102	1.194	3.84
2 - 4 - 2	0.45	103	-	-

测定不同密度丁腈-酚醛低密度烧蚀材料在给定 110 kW/m² 的热流条件下的烧蚀过程对材料背面温升情况,背面温升分别达 70 和 100 时所需时间 t_1 和 t_2 ,并计算出材料的烧蚀热效率,不同密度材料烧蚀前后的性能见表 4。

材料烧蚀热效率的计算:

$$E = \frac{qt}{W}$$

式中, W 单位面积内烧蚀材料质量; E 为材料烧蚀热效率; q 为冷壁热流; t 为材料背面温升一定值时所需时间。

从表 4 可以看出,由两种单一密度 0.2 g/cm³ 和 0.8 g/cm³ 材料组成的变密度烧蚀材料的烧蚀热效率比单一密度材料中密度低材料 (0.22 g/cm³) 烧蚀热效率提高 30% 左右,比密度高 (0.68 g/cm³) 的材料在密度低近 40% 的情况下烧蚀热效率仍提高 5% 左右,同与之平均密度相近的单一密度材料相比,烧蚀热效率平均高 12% 左右。由于变密度烧蚀材料外层采用密度相对较大的材料,对其抗气流冲刷更为有利。因此,变密度材料具有更好的综合性能,可有效减轻防热质量、提高烧蚀热效率,适合于低剪切力下的航天器的防热。

表 4 不同密度材料烧蚀实验结果

Tab 4 Ablative test results of various density materials

试样编号	密度 /g·cm ⁻³	背面温升 70 时 所需时间 t_1 /s	烧蚀热效率 1		背面温升 100 时 所需时间 t_2 /s	烧蚀热效率 2	
			E_1 /J·kg ⁻¹	平均提高 /%		E_2 /J·kg ⁻¹	平均提高 /%
3-1-1	0.21	35	1.84		37	1.94	
3-1-2	0.22	32	1.62	-	39	1.98	-
3-1-3	0.23	37	1.75		41	1.94	
3-2-1	0.42	135	2.13		150	2.37	
3-2-2	0.48	125	1.98	14	142	2.25	17
3-2-3	0.46	125	2.02		137	2.22	
3-3-1(变密度)	0.38(0.2/0.8)	83	2.37		92	2.63	
3-3-2(变密度)	0.40(0.2/0.8)	87	2.50	33	96	2.62	29
3-3-3(变密度)	0.46(0.2/0.8)	87	2.10		94	2.27	
3-4-1	0.67	82	2.13		92	2.39	
3-4-2	0.68	89	2.03	25	98	2.24	25
3-4-3	0.65	103	2.42		113	2.65	

4 结论

(1) 以丁腈橡胶改性酚醛树脂为基体,加入偶氮二异丁腈发泡剂和短切纤维,按照一定的工艺顺序和固化工艺,可制得预期的变密度烧蚀防热材料。

(2) 变密度烧蚀材料的力学性能随密度的升高而增加,由多层密度组成的变密度烧蚀材料其力学性能与最低密度层的性能最为接近。

(3) 变密度材料的隔热性能随密度的降低而提高,由多层密度组成的变密度烧蚀材料其隔热性能介于高密度材料层与低密度材料层之间。

(4) 变密度材料的烧蚀性能较单一密度为优,比与之密度相近的单一密度材料烧蚀热效率平均高 12% 左右。

参考文献

- 1 王晓娥. 国外飞船的防热系统. 见: 航天工业部第七七所, 技术交流会议论文集, 1986: 12
- 2 林德春. 先进复合材料在航天领域应用的新进展. 复合材料进展, 1994: 3
- 3 Klaus Jaeger Space courier-A reentry capsule for sample retrieval and growth capability or crew rescue. AF-88-204: 6
- 4 宋焕成. 聚合物基复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1981
- 5 郑顺兴. 烧蚀材料与耐蚀酚醛树脂. 南京航空航天大学学报, 1996; 28(2): 4

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2006年 第2期