

# 树脂基复合材料的分解耐热效率

郭梅梅 匡松连 华小玲 张宗强

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 为了提高树脂基复合材料烧蚀中的热阻塞效应,同时避免因为加入过量树脂引起的复合材料脆性较大的问题,本文提出了引入可分解纤维改性的方法来解决这一矛盾。通过比较,筛选出了分解性质与酚醛树脂相似的可分解纤维,制备了改性纤维/酚醛复合材料。电弧风洞烧蚀试验结果显示,20 mm 厚的改性纤维/酚醛在最高热面温度 1 300℃、总加热时间 600 s 的条件下背面温升比相同条件下高硅氧/酚醛低约 40℃,表现出很好的烧蚀耐热性能,与材料设计的初衷相符。因此,引入可分解纤维的方法是一种有效改善复合材料性能的方法。

**关键词** 树脂基复合材料,热阻塞效应,耐热

## Heat-Resistant Effect of Pyrolysis of Resin Composites

Guo Meimei Kuang Songlian Hua Xiaoling Zhang Zongqiang

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** For improving heat-obstructive effect and avoiding brittleness from increasing phenolic resin, a novel reformative method was thought out and carried into execution. A kind of pyrolysis fiber showed the similar decomposition characteristics as phenolic resin. A typical sample was produced according to the modified principle and tested. Arc heated wind tunnel experimental results indicated that the back temperature of 20 mm new composite was lower about 40℃ than high silicon/phenolic under the same test condition (The highest surface temperature was 1 300℃ and the total heating time was 600 s). The new composite showed excellent heat-obstructive effect and the results were consistent with the original objective. The novel reformative method was perspective on improving the heat-obstructive effect.

**Key words** Resin composite, Heat-obstructive effect, Thermal protection

### 0 引言

树脂基复合材料是一种分解型的烧蚀材料<sup>[1-4]</sup>,例如:飞船或探测器中成熟使用的蜂窝增强材料等<sup>[5]</sup>。分解型烧蚀材料主要是利用其高相变热、低热导率的可分解组分,在吸收气动加热的大量热量后发生相变,并随着相变物质的质量流失而把热量带走。但随着高速飞行器的研制开展,对热防护材料在较低热流、较高气流剪切力、长时间条件下的烧蚀隔热性能提出了更高的要求,需要研制新型树脂基复合材料。对于烧蚀材料的综述及改进研究的报道已经屡见不鲜,但这些研究的着重点是放在提高材料的耐热烧蚀性上<sup>[3-4,6]</sup>,本文提出了一种提高树脂基复合材料分解耐热中热阻塞效应的新的改性方法,为拓展树脂基耐热材料发展的新途径提供参考。

### 1 树脂基复合材料分解耐热

#### 1.1 树脂基复合材料分解耐热原理

传统的树脂基复合材料,如高硅氧/酚醛、玻璃/酚醛等在中低热流条件下受热时,首先发生表层树脂裂解,释放出小分子气体,生成碳化层、热解层,随着树脂的裂解,同时会向外引射分解气体,分解产生的气体一方面可以阻挡热流侵入,形成热阻塞效应,另一方面,对碳化层起到冷却降温的作用,维持碳层稳定。在短时间烧蚀情况下,复合材料的这种热阻塞效应效果显著,表现出很好的烧蚀隔热性<sup>[7-9]</sup>;在长时间烧蚀情况下,外层基体树脂分解生成的气体热阻塞效应就会减弱,因为增强体不发生变化,只有通过增加基体树脂的分解量来提高热阻塞效应,材料的原始层厚度减少,更多的热量就会传到材料内部,从而引起材料背面温升增加。图 1 即为传统树脂基复合材料分解耐热模型。

收稿日期:2011-09-30

作者简介:郭梅梅,1982 年出生,博士,主要从事大面积树脂基复合材料烧蚀耐热应用研究。E-mail:gam198253@yahoo.com.cn

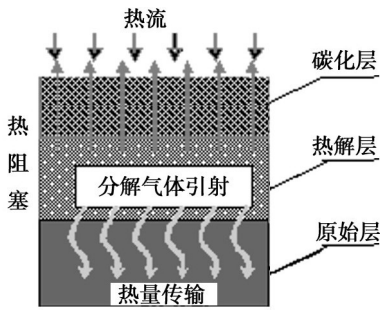


图1 树脂基复合材料分解防热模型

Fig.1 Heat-obstructive model of resin composite

## 1.2 树脂基体的选择

烧蚀复合材料依靠树脂粘接固化成型,也依靠树脂分解和成碳防热,作为基体的树脂在复合材料中作用关键。郑顺兴等<sup>[3]</sup>指出目前酚醛树脂作为烧蚀复合材料的基体树脂是很好的选择<sup>[3,10-12]</sup>。李淑君等<sup>[13]</sup>利用TG—DSC—FTIR 联用技术对酚醛树脂的热解行为进行了详细的研究,发现在升温过程中,酚醛树脂分解释放出 H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、低分子烃类物质以及低分子酚类物质等小分子产物,最后残余约 60% 的碳层。酚醛树脂和环氧树脂的 TG 分析见图 2。

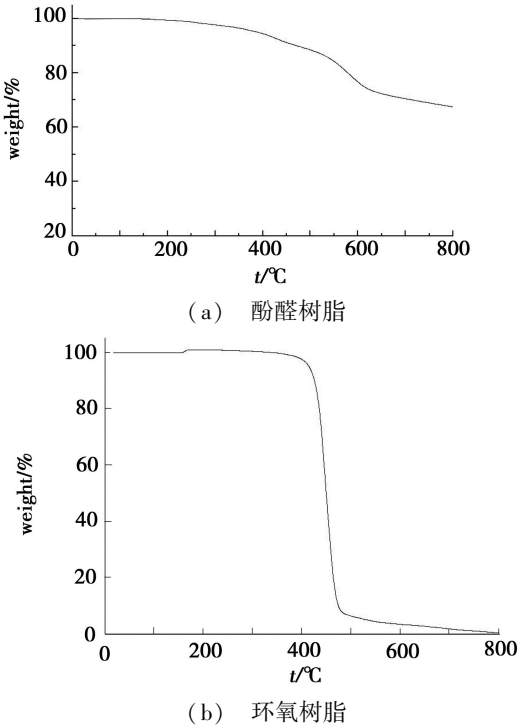


图2 酚醛树脂和环氧树脂的 TG 分析

Fig.2 TG curves of phenolic resin and epoxy resin

由图2(a)可见,酚醛树脂的分解过程是缓慢的,说明有很宽的分解温度窗口,这对烧蚀材料长时间烧蚀是有利的。分解缓慢有助于形成更稳定的碳层;裂解产生小分子物质有助于碳层中高孔隙率的产生,从而增加碳层的辐射阻塞效应,减少热量的传输。分解温度窗口宽可以延长分解防热的时间,有利于长时间烧蚀防热的需求。图2(b)可见其分解速率明显高于酚醛树脂,而且残碳量很少,这样没有稳定的碳层形成,会

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第2期

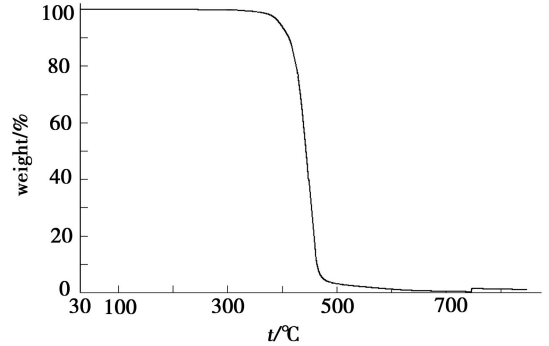
使复合材料中增强纤维裸露,使增强纤维之间失去连接性,降低复合材料烧蚀后的抗剥蚀性,不利于长时间烧蚀条件下的使用。

## 2 提高树脂基复合材料热阻塞效应

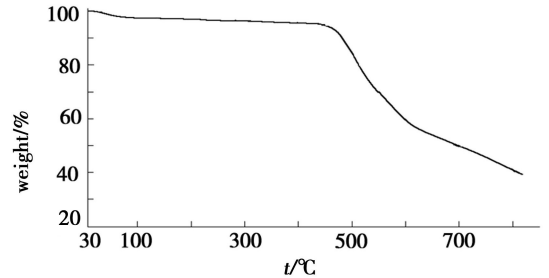
对树脂基复合材料改性的研究一直主要集中在提高基体树脂残碳率<sup>[11-12]</sup>。

### 2.1 增强纤维的筛选

选择两类有代表性的可分解纤维进行了 TG 的测试(见图3),相应统计结果见表1。



(a) 1#



(b) 2#

图3 可分解纤维 1#和 2#的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of pyrolysis fiber 1# and 2#

从图3(a)可见 1#纤维的分解特性与环氧树脂类似,且在 500°C 时完全分解,无残碳生成,这在复合材料受热分解时会造成基体树脂碳层孔隙尺寸的增加,对稳定碳层不利。图3(b)中显示的 2#纤维的分解过程与酚醛树脂分解过程类似,有较宽的分解窗口,而且到 800°C 时仍有 40% 的残碳率(表 1)。

表1 两种纤维性能比较

Tab.1 Comparison of pyrolysis fibers

可分解纤维	$T_d^{10}/^{\circ}\text{C}$	收缩率/% <sup>1)</sup>	800°C 残碳率/%
1#	427	4~8	0
2#	478	≤2.0	40

注:1)依据 GB/T6505—2008 干热空气条件测试。

这样既可以增加复合材料受热时分解气体的量和热阻塞效应,又可以与基体树脂同步生成高孔隙率的碳层,提高复合材料的隔热性。另外,从表1中收缩率数据可以看出 2#纤维的收缩率小于 1#纤维,这在复合材料烧蚀过程中可以减少因为纤维过量的体积收缩造成的碳层内部的结构缺陷等,所以 2#类型的可分解纤维可以作为改性纤维使用。

## 2.2 改性增强体树脂基复合材料研究

为了验证新型复合材料的改性效果,利用可分解纤维(2#)对不分解纤维进行改性制备了一种新型的改性纤维,其组成配比见表2。

表2 可分解纤维和不分解纤维基本参数

Tab.2 Parameter of 2# and undecomposed fiber

材料	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	改性纤维/wt%
可分解纤维(2#)	1.4	46.5
不分解纤维	2.2	53.5

由表2可知2#纤维占纤维总质量的46.5%,按表1中2#纤维40%的残碳率计算,新制备的改性纤维材料中可分解纤维分解量占总纤维质量的27.9%。通过检测,改性纤维/酚醛复合材料中树脂质量含量约为48%(表3),按照树脂残碳率60%<sup>[13]</sup>的量计算可知,在改性纤维/酚醛中树脂与可分解纤维的分解总量约为33.7%,为了进行比较,对传统的高硅氧/酚醛复合材料进行了相关数据的统计计算,结果如表3所示,高硅氧/酚醛的可分解总量约为16%,若使用相同质量的这两种复合材料作为隔热层时,改性纤维/酚醛的分解量明显高于高硅氧/酚醛,也就是说新型复合材料的热阻塞效应更高,从理论计算来看,利用可分解纤维改性不分解纤维的方法提高热阻塞效应即增强隔热性是可行的。

表3 改性纤维/酚醛与高硅氧/酚醛分解性能比较

Tab.3 Comparison of decomposition content of high silicon fiber/phenolic and new composite

材料	树脂质量	纤维可	树脂可	可分解
	分数/%	分解量/%	分解量/%	总量/%
改性纤维/酚醛	48	14.5	19.2	33.7
高硅氧/酚醛	40	0	16.0	16.0

同时,利用电弧风洞烧蚀对改性纤维/酚醛进行实际试验的考核验证,选用20 mm的改性纤维/酚醛复合材料,考核的最高热面温度为1300℃,总加热时间为600 s。当600 s停车时,20 mm隔热层的背温为160℃,比相同条件下高硅氧/酚醛的背面温升约低40℃左右,表现出较好隔热性,与理论分析结果一致。从图4、图5也可见,虽然改性纤维/酚醛材料中不可分解纤维含量降低了,但是并没有引起碳层的破坏,反而有较好的平整性,说明在中低热流环境下,适当的降低不可分解纤维的含量不会降低复合材料的烧蚀性能。另外,通过分析相同条件烧蚀后的试样件发现,改性纤维/酚醛试样表面颜色明显比高硅氧/酚醛表面深,这说明改性纤维/酚醛中的碳层较好的得到了保持,而高硅氧/酚醛中的碳层已经开始向后消退。经初步试验验证,这种新型改性纤维制备的树脂基复合材料有望在较低热流、较高气流剪切力、长时间环境下机动飞行器的隔热层中得到应用。

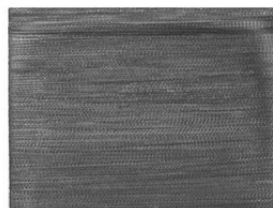


图4 改性纤维/酚醛风洞烧蚀后表面

Fig.4 Surface of new composite after arc heated wind tunnel test



图5 改性纤维/酚醛风洞测试后侧面

Fig.5 Profile of new composite after arc heated wind tunnel test

## 3 结论

(1)分析了传统树脂基复合材料热阻塞效应原理及适用中低热流环境的分解组分选用原则。

(2)提出了一种新的提高热阻塞效应的改性思路,根据理论计算分析,引入可分解纤维制备了一种新型的改性纤维/酚醛复合材料,对其进行了600 s电弧风洞烧蚀试验的实际考核测试,经测试验证了这种新型的改性纤维/酚醛材料的隔热性能比相同条件下高硅氧/酚醛有明显的提高。

## 参考文献

- [1] 高守臻,魏化震,李大勇,等. 烧蚀材料综述[J]. 化工新型材料,2009,37(2):19-21
- [2] 李仲平. 隔热复合材料发展与展望[J]. 复合材料学报,2011,28(2):1-9
- [3] 郑顺兴. 烧蚀材料与耐烧蚀酚醛树脂[J]. 南京航空航天大学学报,1996,28(2):253-258
- [4] 袁海根,曾金芳,杨杰,等. 隔热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2006,4(1):21-30
- [5] 王春明,凌英,李瑞杰. 丁腈橡胶增韧酚醛树脂基变密度烧蚀隔热复合材料研究[J]. 宇航材料工艺,2006,36(2):41-44
- [6] 魏化震,王成国,王海庆. 新型抗烧蚀酚醛树脂的研究[J]. 材料工程,2002,7(7):36-38
- [7] 易法军,梁军,孟松鹤,等. 隔热复合材料的烧蚀机理与模型研究[J]. 固体火箭技术,2000,23(3):48-56
- [8] 宋学智,李长德,魏化震. 固体火箭发动机喷管用烧蚀隔热材料研究进展[J]. 火箭技术,1998(4):11-20
- [9] 邱惠中. 先进战略导弹用材料的现状和发展前景[J]. 宇航材料工艺,1992(4):8-13
- [10] 胡连成. 前苏联轻质隔热材料和碳/酚醛复合材料[J]. 宇航材料工艺,1992(3):58-59
- [11] 牛国良. 烧蚀材料用改性酚醛树脂[J]. 固体火箭技术,1998,21(4):64-67
- [12] 陈智琴,刘洪波,何月德,等. 高残碳率酚醛树脂的耐热性能研究[J]. 工程塑料应用,2002,34(11):56-60
- [13] 李淑君,陶毓博,李坚,等. 用TG—DSC—FTIR 联用技术研究酚醛树脂的热解行为[J]. 东北林业大学学报,2007,35(6):56-58

(编辑 任涛)