

炔基酚醛树脂防热复合材料的研究

李学梅¹ 罗振华² 匡松连¹ 赵彤²

(1 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

(2 中国科学院化学研究所,北京 100080)

文 摘 以碱为催化剂,通过间乙炔基苯基重氮硫酸盐和酚醛树脂间的偶合反应,制备出间乙炔基苯偶氮酚醛树脂简称炔基酚醛树脂(EPAN),采用该树脂制备了硅基/炔基酚醛树脂复合材料。研究结果表明:该树脂浸胶工艺性好,固化反应活性高,制备出的复合材料高温力学性能保持率好、残碳率高。

关键词 炔基酚醛树脂,复合材料,耐热,防热

Research on Phenolic Resin Containing Ethynyl Groups Heat-Resistant Composites

Li Xuemei¹ Luo Zhenhua² Kuang Songlian¹ Zhao Tong²

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Ethynyl phenyl azo novolac resin (EPAN) can be synthesized by coupling reaction between 3-ethynyl phenyl diazonium sulfate and novolac resin in presence of base as catalyst. In this report, the silicon based fiber reinforced EPAN composites were prepared. The result show that the resin has favorable permeability and high cure activity during the process of making composites, besides, the silicon based fiber reinforced EPAN composites possesses good mechanical retainability and high char yield value at high temperature. Therefore, the silicon based fiber reinforced EPAN composites can be applied far and wide as heat-resistant structural materials and ablative thermal protection materials.

Key words Phenolic resin containing ethynyl groups, Composites, Heat-resistant, Thermal protection

1 前言

树脂基防热复合材料成型工艺简单、成本低廉,在大面积防热部件中获得了广泛应用,也是未来防热材料发展不可或缺的重要材料。但未来防热材料的发展需要进一步提高基体树脂的耐热性和残碳率,目前诸多改性酚醛树脂比如钼酚醛树脂、硼酚醛树脂、有机硅改性酚醛树脂等等,此类改性酚醛通常都是将酚羟基上的氢原子取代,引入钼、硼或硅等相对稳定的杂元素,这些改性后的酚醛树脂其耐热性和残重率有明显改善,比如硼酚醛树脂在 900℃ 的残重率达到 70%^[1],但是黏度都较大,生产使用时工艺性较差。

加成固化酚醛树脂是近年来发展起来的一类新型酚醛树脂,它克服了传统酚醛树脂在固化过程中释放小分子的缺点,可以适当降低固化过程中的温度及压力,同时又具有更高的耐热性,设计加成固化型酚醛树脂的一般途径是通过化学反应在酚醛骨架中或主链侧面引入可加成固化的反应性官能团,如烯丙基、炔丙基、环氧基团,苯并噁嗪环基团等等,此类改性工作都是针对酚醛树脂中的酚羟基进行修饰。此外由于酚羟基的作用,酚环上羟基对位和邻位的碳原子容易受到亲电试剂的进攻,这一发现为酚醛改性工作提供了一条新的途径,也为寻找浸胶工艺性好,固化温

收稿日期:2008-09-20

作者简介:李学梅,1978 年出生,硕士,主要从事防热复合材料的研究。E-mail:lixuemei2004@hotmail.com

度低、固化过程易于控制、残碳率高、耐热性好适合大规模生产的加成型树脂提供了新的线索。

本文介绍了乙炔基苯偶氮酚醛树脂的合成过程^[2]、分子结构及其性能,并将所制备的 EPAN 树脂采用模压工艺制成复合材料,初步研究了炔基酚醛树脂耐热复合材料的应用。

2 实验

2.1 EPAN 树脂基复合材料的制备

原材料:EPAN 树脂,由化学所研制,在室温下为棕红色固体粉末,易溶于丙酮、丁酮、四氢呋喃等常见的低毒溶剂;高硅氧玻璃纤维布,陕西化特玻璃纤维有限公司,规格为 BWT260-82;高强玻璃纤维布,中材科技股份有限公司,规格为 SW180D-90a。

EPAN 树脂基复合材料的制备过程:硅基纤维布浸渍 EPAN 树脂,制备成预浸胶布,剪裁成合适的尺寸铺覆在模具中,制订压机的固化制度:以 25℃/h

的速度升温,在 110℃ 保温 1 h 后,加压 5 MPa,以 30℃/h 的速率升温到 200℃,保温 6 h 结束。

2.2 性能测试

对复合材料在室温、200 和 350℃ 进行弯曲性能 (DqES80—98) 测试及层间剪切 (短梁剪切) 性能 (DqES81—98) 测试,并进行小发动机烧蚀性能测试。

3 结果与讨论

3.1 EPAN 树脂的合成

EPAN 树脂的合成主要包括两步:第一步是间乙炔基苯基重氮硫酸盐的制备;第二步是以碱为催化剂,间乙炔基苯基重氮硫酸盐与酚醛树脂间偶合反应,制备出间乙炔基苯偶氮酚醛树脂,即 EPAN 树脂。反应方程式如图 1 所示。与以前改性路线的不同在于保留了酚环上的羟基,对羟基对位的碳原子进行修饰。

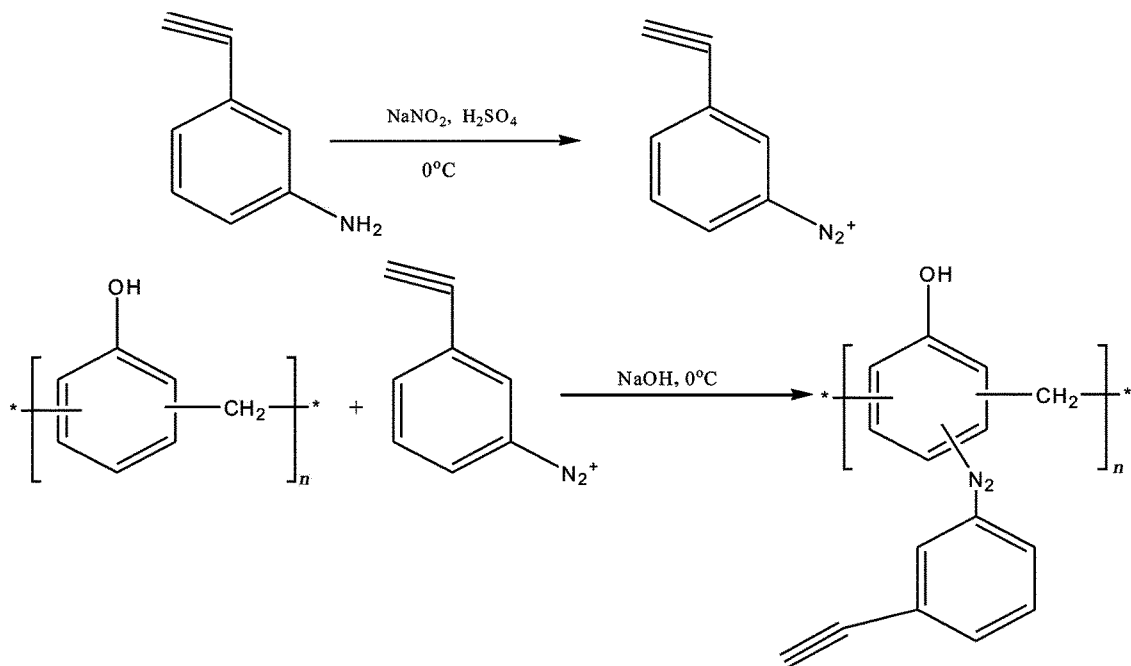


图 1 EPAN 树脂的合成路线

Fig.1 Synthesis protocol of EPAN resin

3.2 EPAN 树脂的分子结构特点及性能

3.2.1 EPAN 树脂的工艺性

EPAN 树脂中保留下的酚羟基容易与硅基纤维表面形成范德华力,因此其胶液对玻璃纤维、石英纤维等具有很好的浸润性,适用于溶液浸胶,制备的胶布黏性好,具有很好的铺覆性,适用于模压成型复合材料。

3.2.2 树脂的固化行为

图 2 为该树脂的 DSC 测试曲线,EPAN 树脂为单峰固化,固化反应放热温度范围为 130 ~ 300℃,峰值温度约为 230℃。

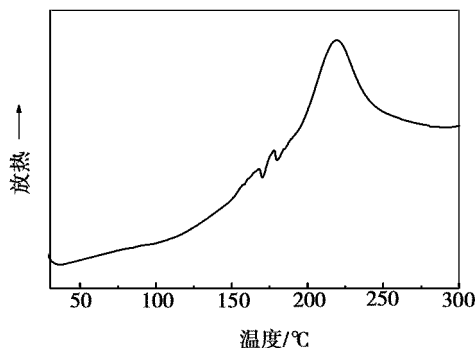


图 2 EPAN 树脂的 DSC 曲线 (N₂ 氛围, 20℃/min)

Fig.2 DSC curve of EPAN resin

由表 1 可以看出 EPAN 和聚芳基乙炔树脂^[3]的主要差异在于固化反应的放热量。EPAN 树脂的固化反应放热量要低很多,说明 EPAN 树脂固化反应时放热平缓,固化过程中易于控制。从图 3 可以看出 PAA 树脂分子结构中刚性环含量比较多^[4],因此固化物比较脆;活性乙炔基团含量较高,所以固化反应放热量大,固化反应过程比较难以控制^[2]。

表 1 EPAN 树脂与聚芳基乙炔树脂
DSC 曲线的特征参数对比¹⁾

Tab.1 Comparison of characteristic parameters of
EPAN and PAA's DSC curve

树脂	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$T_{endset}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
EPAN	178.52	228.48	251.19	365.77
聚芳基乙炔	180.87	209.46	260.45	935.28

注:1) T_{onset} 为树脂的固化起始温度, T_{peak} 为固化反应的峰值温度, T_{endset} 为固化反应的终止温度, ΔH 为固化反应的放热量。

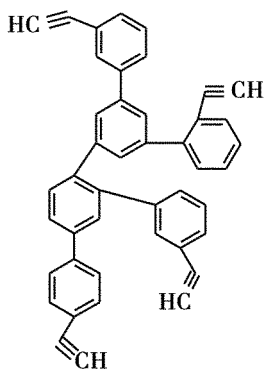


图 3 聚芳基乙炔分子式
Fig.3 Molecular formula of PAA

3.2.3 树脂固化物的热性能评价

图 4 为固化树脂的 TGA 曲线,可以看出,EPAN

树脂失重 5% 时的温度为 410 $^{\circ}\text{C}$,传统酚醛为 355 $^{\circ}\text{C}$, EPAN 树脂耐热性的提高归因于活性炔基的引入提高了树脂固化物的交联密度;EPAN 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时残碳率约为 79.5%,而传统酚醛树脂约为 60%,这主要是由于在传统酚醛骨架中引入了乙炔基苯基基团,大幅度提高了固化物交联结构中苯环比例,从而提高了体系碳含量,芳环键能较高,结构稳定使树脂固化物的残碳率在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时提高了约 30%。

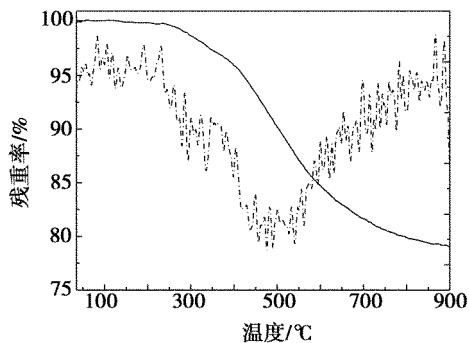


图 4 EPAN 树脂固化物的 TGA 曲线(N_2 氛围, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Fig.4 TGA curves of cured EPAN resin

3.2.4 树脂固化物铝-铝拉剪强度评价

按 EPAN 树脂:硅微粉 = 10:1 的比例调配,粘接铝铝拉剪试片,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下,保温 6 h,然后测量常温、200、300、400 $^{\circ}\text{C}$ 下的拉剪强度,结果分别是 3.59、2.89、2.63、4.13 MPa。可以看出,随温度的提高拉剪强度损失不大,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时反而升高,表现出比较好的耐热性能。这可能是因为乙炔基基团在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时固化不完全,在 300、400 $^{\circ}\text{C}$ 时又进一步固化。

3.3 复合材料性能

3.3.1 力学性能

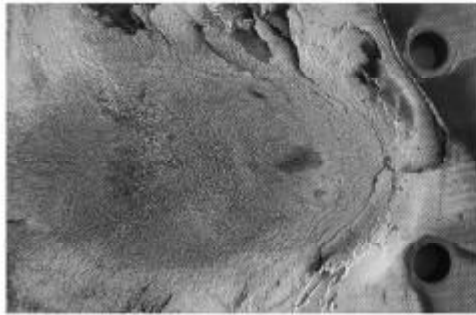
表 2 是玻璃纤维/EPAN 复合材料和玻璃纤维/酚醛复合材料在不同温度下的力学性能。

表 2 玻璃纤维/EPAN 复合材料和玻璃纤维/酚醛复合材料在不同温度下的力学性能
Tab.2 Mechanical characteristics of silicon based fiber reinforced EPAN composites and silicon based fiber reinforced phenolic resin composites under different temperature

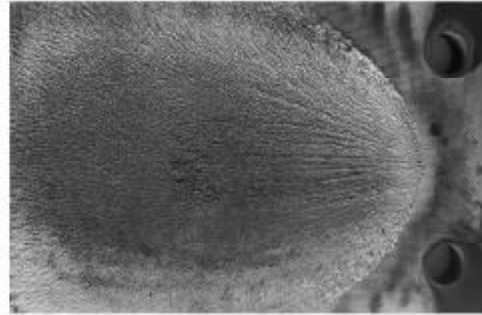
复合材料	温度/ $^{\circ}\text{C}$	弯曲强度/MPa	强度保持率/%	弯曲模量/GPa	层间剪切强度/MPa	强度保持率/%
玻璃纤维/酚醛	室温	489	-	20.9	31.2	-
	200	343	70.1	17.5	27.0	62.2
	350	222	45.4	16.0	17.2	39.6
玻璃纤维/EPAN	室温	498	-	29.4	24.2	-
	200	454	91.2	28.9	24.4	100.8
	350	472	94.8	26.0	26.7	110.3

由表2可以看出玻璃纤维/酚醛复合材料的力学性能随温度的升高具有明显的下降趋势。而玻璃纤维/EPAN复合材料的弯曲强度和层间剪切强度随温度的升高具有很好的保持率。

3.3.2 小发动机烧蚀性能



(a) 高硅氧/酚醛



(b) 高硅氧/EPAN

图5 两种复合材料试片在高状态小发动机10 s的烧蚀表面

Fig.5 Surface of silicon based fiber reinforced phenolic resin composites and silicon based fiber reinforced EPAN composites after ablation

4 结论

EPAN树脂固化反应活性高,固化放热平缓,固化物的耐热性提高,800℃时残碳率约为79.5%,比传统酚醛提高约30%,制备复合材料过程中浸胶工艺性好,制备出的复合材料高温力学性能保持率好,耐高温气流冲刷性能好。在耐热结构材料和烧蚀防热材料领域将有很广阔的应用前景。

参考文献

1 闫联生,姚冬梅,杨学军. 硼酚醛烧蚀材料的研究. 固体火箭技术,2000;23(2):69~73

体火箭技术,2000;23(2):69~73

2 张世杰,张炜,郭亚林等. 新型耐烧蚀树脂基体的研究进展. 化工新型材料,2007;35(6):1~4

3 罗振华,王明存,杨明等. 新型耐烧蚀材料-聚芳基乙炔树脂的研究进展. 宇航材料工艺,2008;38(3):49~53

4 李卫芳,石松,余瑞莲等. RTM 酚醛树脂研究进展. 宇航材料工艺,2004;34(2):8~13

(编辑 任涛)