

热处理温度对耐烧蚀酚醛树脂及其碳层力学性能的影响

张 犇 胡宏林 牛光明 张博雅 朱世鹏

(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 针对酚醛树脂固化温度对耐烧蚀防热复合材料力学性能影响规律不清晰、树脂碳的强度随温度变化规律不清楚的问题,研究了固化温度对酚醛树脂拉伸模量和拉伸强度的影响,采用维氏显微硬度研究了热处理温度对树脂碳力学性能的影响规律。结果表明,酚醛树脂拉伸模量随固化温度升高而增大,拉伸强度随固化温度升高而趋于增大,拉伸模量最大值为 5.04 GPa,拉伸强度最大值 89.8 MPa,树脂的最高固化温度应不低于 140 °C;树脂碳的强度随热处理温度升高而升高,树脂碳层强度在 1 100 °C 时最高,为酚醛树脂基耐烧蚀复合材料设计与制备提供了有益的指导和帮助。

关键词 固化温度,拉伸强度,拉伸模量,酚醛树脂,硬度

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.015

The Effect of Heat Treatment Temperature on Mechanical Performance of Anti-ablation Phenolic Resin

ZHANG Ben HU Honglin NIU Guangming ZHANG Boya ZHU Shipeng

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

Abstract In view of the unclear influence law of the curing temperature of phenolic resin on the mechanical properties of ablation-resistant thermal protection composites and the unclear strength variation law of resin carbon with temperature, the effects of curing temperature on the tensile modulus and tensile strength of phenolic resin were studied. The influence law of heat treatment temperature on the mechanical properties of resin carbon was investigated by Vickers microhardness. The results show that the tensile modulus of phenolic resin increases with the increase of curing temperature, and the tensile strength tends to increase with the increase of curing temperature. The maximum tensile modulus is 5.04 GPa, and the maximum tensile strength is 89.8 MPa. The highest curing temperature of the resin should not be lower than 140 °C. The strength of resin carbon increases with the increase of heat treatment temperature, and the strength of resin carbon layer is the highest at 1 100 °C. This provides beneficial guidance and assistance for the design and preparation of phenolic resin-based ablation-resistant composites.

Key words Curing temperature, Tensile strength, Tensile modulus, Phenolic resin, Hardness

0 引言

酚醛树脂基复合材料因其优异的耐烧蚀性、电绝缘性、阻燃性而广泛应用于航空航天^[1-3]、军事装备^[4]等领域,其性能优劣很大程度上取决于酚醛树脂的固化工艺制度,尤其是在航天领域^[5],需要酚醛复合材料兼具抗烧蚀、承载等功能。酚醛树脂在复合材料中主要起到连接纤维的作用,需要酚醛树脂具有一定的耐热性能、优异的力学性能以及高温碳化后的碳层强度。

因此,研究酚醛树脂基体在不同固化温度下的力学性能以及不同热处理温度下树脂碳层的强度对于指导防热复合材料设计和制备具有重要的意义。

热固性酚醛树脂是一类由苯酚/混酚和甲醛在碱性条件下加成和缩合反应生成的低分子量混合物^[6],升高温度可使其进一步固化,因其脱水缩合反应特点,会释放大量水等小分子,从而造成制品多孔^[7]。酚醛树脂从合成、固化^[8]、热裂解^[9]一直伴随着水等

收稿日期:2024-06-27

基金项目:重点实验室基金(JCKY2023203-WDZC003)

第一作者简介:张犇,1997年出生,学士,助理工程师,主要从事树脂基多功能复合材料的研究工作。Email:zhangben9725@163.com

通信作者:胡宏林,1983年出生,博士,研究员,主要从事树脂基多功能复合材料等领域的研究工。Email:honglinhu@163.com

小分子物质的产生。因此,其固化反应的特殊性决定了制备满足要求的树脂力学性能试样具有很大难度,从而无法准确评价酚醛树脂及其碳层的力学性能^[10]。目前关于酚醛树脂浇铸体的力学性能报道较少,而已经报道的热固性酚醛树脂拉伸性能在20~60 MPa间^[11-12]。赵毓梅^[13]采用碱催化法制备热固性酚醛树脂,经固化、高温碳化处理形成酚醛树脂碳,研究了酚醛树脂碳的微观结构、压缩强度及压缩断裂韧性。结果表明酚醛树脂碳结构以树脂碳基体、微孔和微裂纹为主,压缩强度为8.58 MPa,压缩断裂特征为脆性断裂模式,所得到的酚醛树脂碳层缺陷较多。众所周知,对于耐烧蚀耐热复合材料,树脂的常温力学性能影响着复合材料的装载与环境适应性,而树脂的高温碳层强度则对于服役环境下维持热防护结构的完整性、抗气动冲刷具有重要影响。

从之前的研究可以得到普遍的共识,即酚醛树脂固化反应主要为脱水缩合反应,释放大量的水等小分子,造成树脂浇铸体多孔,较难得到满足力学性能要求的酚醛树脂力学浇铸体,造成已报道的酚醛浇铸体力学性能数据均偏低。此外,复合材料服役过程中树脂裂解变成树脂碳,树脂碳层主要起到高温连接纤维的作用,阻止复合材料中的纤维解体,防止材料热防护功能失效,因此研究复合材料服役过程中碳层强度随温度的变化规律,有助于深刻理解复合材料烧蚀机理,指导酚醛树脂基烧蚀耐热复合材料的设计。截至目前,不同温度对热固性钡酚醛树脂浇铸体的拉伸性能以及树脂的碳层强度的影响均未见报道。

本文研究不同热处理温度对酚醛树脂拉伸强度和拉伸模量、碳层强度的影响规律,剖析固化温度对树脂常温力学性能的影响,研究不同热处理温度对树脂碳层强度的影响规律,给出钡酚醛树脂的最佳固化温度,提供一种新的研究树脂碳层强度的思路,拟为酚醛树脂基耐热复合材料设计与制备提供有益的指导和帮助。

1 实验

1.1 样品

钡酚醛成品树脂,北京玻璃钢院复合材料有限公司生产。

1.2 拉伸试样的制备

取100~150 g钡酚醛成品树脂,置于旋转蒸发仪上,水浴加热至70℃,开启真空,保持钡酚醛树脂缓慢沸腾状态,除去树脂中乙醇等小分子物质,待树脂变黏稠无气泡后,趁热倒入模具中,依据ASTM D638—2003中“类型4”尺寸制备试样。将脱模剂处理过的模具置于70~80℃鼓风机干燥箱中,将上述处理过的树脂倒入模具中,升温至85℃固化5 h,95℃固化40 h,之后以0.1℃/min升温至最高固化温度,维持最高

固化温度固化2~4 h后,自然冷却至室温,脱模,打磨试样表面至平整。

1.3 测试与表征

DSC测试:钡酚醛树脂固化前和最高固化温度140℃固化后的放热反应分析采用Setaram公司的DSC141差热扫描量热仪进行测试,升温速率10℃/min,测试温度范围50~260℃。

硬度测试:固化后的酚醛树脂分别在200、250、300、400、450、500、550、600、650、700、800、1 100、1 300、1 500℃热处理,惰性气体保护,恒温处理2 h,试样待用。将树脂固化物试样表面抛光至镜面,采用上海研润光机科技有限公司生产的HV-1000维氏显微硬度计进行测量,加载时间均为10.5 s。

拉伸试验:采用Instron万能试验机,拉伸速率5 mm/min,每批次试样平行测试至少5次,取有效数据。

元素分析:采用德国Elementar的Vario EL cube全自动有机元素分析仪,以乙酰苯胺和葱为标准物,600、800、1 100、1 300、1 500℃处理后的酚醛碳化物试样平行测试至少3次,取有效数据平均值。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂固化温度对树脂拉伸性能的影响

表1为固化温度对酚醛树脂拉伸模量的影响规律。由表1可知,随着固化温度升高,树脂拉伸模量增大,最高值为5.05 GPa,其原因可能是固化温度升高,树脂交联度增大,分子链热运动加剧,树脂分子结构更紧密,拉伸模量随固化温度升高而增大。

表1 固化温度对酚醛树脂拉伸模量的影响规律

Tab. 1 Effect of curing temperature on tensile modulus of phenolic resin

$t_{\text{cure}}/^\circ\text{C}$	E/GPa	S	$C_v/\%$
100	4.62	0.18	3.97
110	4.78	0.36	7.46
120	4.95	0.43	8.69
130	4.88	0.28	5.69
140	5.05	0.26	5.08

表2为固化温度对酚醛树脂拉伸强度的影响规律。由表2可知,树脂拉伸强度在75.36~89.80 MPa间波动,随着固化温度升高,拉伸强度的 C_v 值随着固化温度的增高而逐渐增大,说明数据离散度随固化温度升高而增大,数据可靠性随固化温度升高而下降,这是因为随着固化温度的升高,树脂分子尺寸进一步增大,树脂失去流动性,固化缩合产生的水等小分子^[7,14]无法通过分子热扩散排出,从而在树脂内部形成孔洞等缺陷,造成拉伸强度离散度随固化温度升高而增大,酚醛树脂拉伸强度随固化温度的升高而趋于增大。

表2 固化温度对酚醛树脂拉伸强度的影响规律

Tab. 2 Effect of curing temperature on tensile strength of phenolic resin

$t_{cure}/^{\circ}\text{C}$	σ/MPa	S	$C_v/\%$
100	82.66	3.97	4.80
110	79.43	12.76	16.07
120	78.30	16.64	21.25
130	89.80	12.33	13.73
140	75.36	25.53	33.88

表3为固化温度对酚醛树脂断裂延伸率的影响规律。由表3可知,在相同固化工艺条件下,随着最高固化温度升高,树脂断裂延伸率下降,这是因为随着固化温度升高,树脂固化交联程度升高,低交联度的酚醛树脂还处于半弹性半刚性状态,受力后分子链段的刚性要明显弱于高固化温度固化的树脂,分子链段更容易发生位移,从而导致断裂延伸率随固化温度的升高而下降。图1为酚醛树脂拉伸应力-应变曲线。可知,树脂拉伸试样呈现明显脆性断裂。

表3 固化温度对酚醛树脂断裂延伸率的影响规律

Tab. 3 Effect of curing temperature on fracture elongation of phenolic resin

$t_{cure}/^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon/\%$	S	$C_v/\%$
100	2.83	0.19	6.81
110	2.44	0.28	11.45
120	2.24	0.26	11.50
130	1.99	0.25	12.79
140	1.54	0.50	32.57

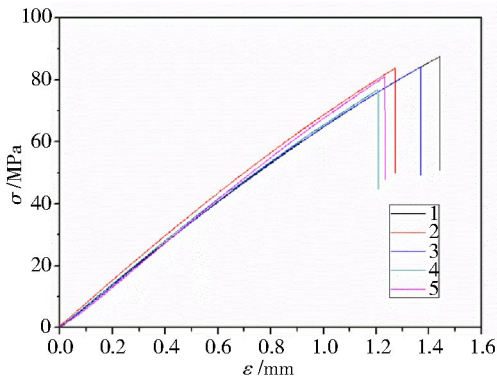


图1 酚醛树脂拉伸应力-应变曲线

Fig. 1 Tensile stress-strain curve of phenolic resin

根据光学原理,树脂内部存在孔洞时,光线经过孔洞会发生散射,树脂呈现不透明性,反之,树脂内部含有极少量微孔时,树脂呈现良好的透光性。由图2清晰可见拉伸试样背后纸张上的文字,树脂试样通体透明,表面缺陷极少。说明在该固化工艺下制备的树脂试样具有优良的透光性,内部缺陷极少。通过合理控制反应温度和时间,将酚醛树脂固化反应释放的水等小分子在树脂处于流动态和黏弹态时排出,从而得到低孔

隙缺陷的树脂浇铸体。



图2 酚醛树脂试样光学图片

Fig. 2 Optical pictures of phenolic resin samples

图3为酚醛树脂拉伸断裂面SEM图片。将断裂面放大至300、500、1 000、2 000倍时,可观测到的直径在0.5~50 μm的孔洞极少,证明了树脂浇铸体形成的孔隙缺陷较少,符合力学性能试样的基本要求,此外断裂截面表现为脆性断裂特征,这与前面讨论一致。

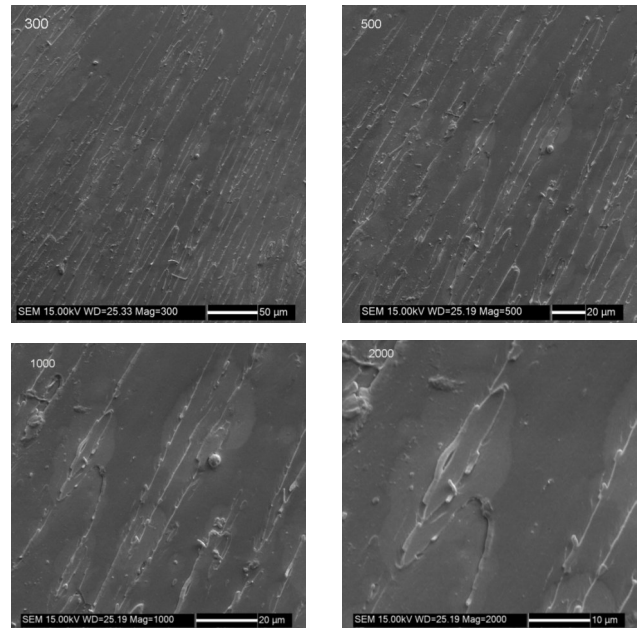


图3 酚醛树脂拉伸断裂面SEM图片

Fig. 3 SEM images of phenolic resin tensile fracture surface

图4为钡酚醛树脂固化前和最高固化温度140 °C固化后树脂DSC分析,140 °C固化后树脂的DSC曲线对比未固化酚醛树脂的DSC曲线已没有明显放热反应峰,说明钡酚醛树脂固化程度已经满足使用要求。另外,酚醛树脂的后固化反应可以一直持续到250~300 °C,每个阶段的反应机理也不相同,相同的是均为脱水缩聚反应,持续释放小分子水,这对制备合格树脂浇铸体来说是个巨大的挑战。再有,更高固化温度会导致树脂深度脱水缩合,收缩率增大,造成树脂样条制备成功率大幅下降。因此,在得到满足使用要求的拉伸样条后,未采用更高的固化温度。综上,为保证复合材料力学性能,钡酚醛树

脂最高固化温度应不低于 140 °C。

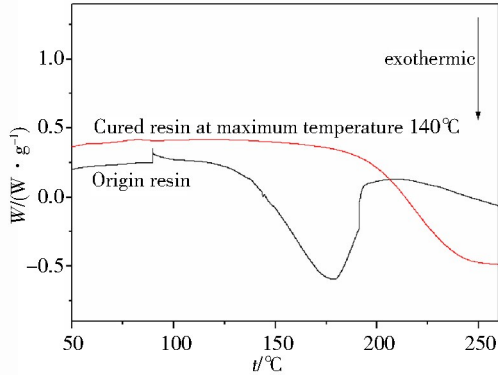


图4 钡酚醛树脂固化前和最高固化温度 140 °C 固化后树脂 DSC 分析

Fig. 4 DSC analysis of phenolic resin before curing and after curing at maximum curing temperature 140 °C

2.2 酚醛树脂不同温度处理后硬度分析

图5为不同温度处理后酚醛树脂维氏硬度变化规律。由图5可知,随着处理温度的升高,酚醛树脂的硬度随温度缓慢升高后缓慢下降至最低,在600~800 °C迅速升高,1 100 °C时达到最大值,后缓慢下降。在400 °C以前,维氏硬度的升高主要是由于树脂化学结构中酚羟基脱水缩合,使纯树脂的有机结构逐渐致密,从而硬

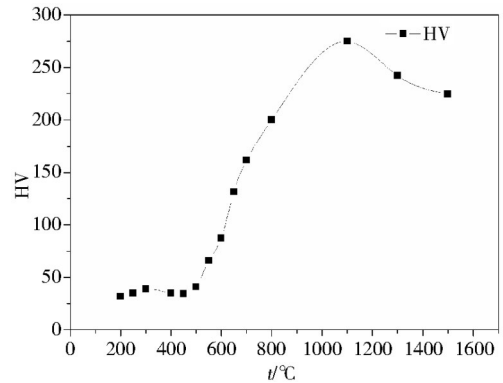
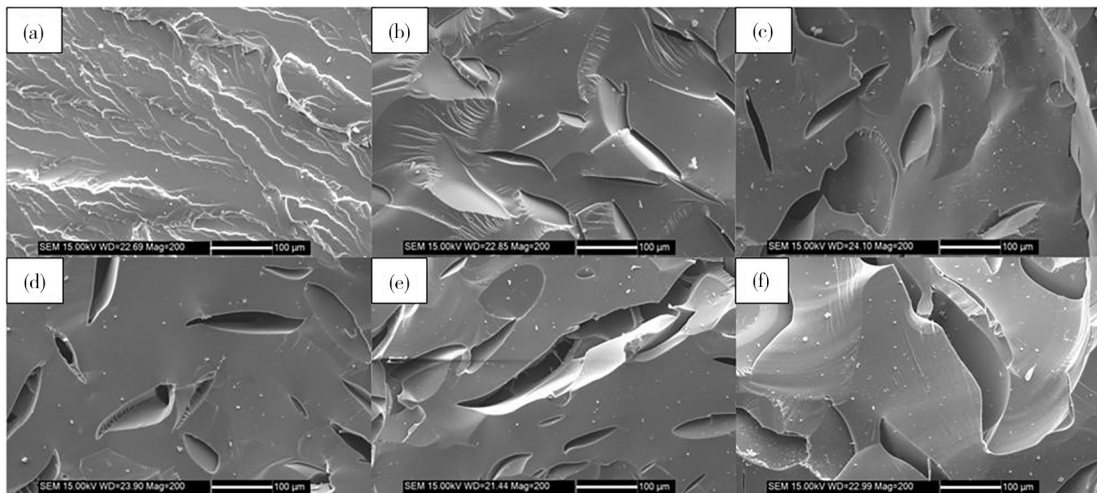


图5 维氏显微硬度随处理温度变化规律

Fig. 5 The variation law of Vickers microhardness with treatment temperature

度变大,在400~600 °C间,树脂发生剧烈的热裂解反应,有机结构逐渐向有机碳结构转变,树脂内部宏观孔隙变大(图6),树脂硬度变大。酚醛树脂在600 °C以上发生稠环化反应,碳含量逐渐增加,氢和氧元素逐渐减少。1 100 °C以下时酚醛的稠环化反应使其化学结构更加紧密,树脂碳硬度逐渐增大,1 100 °C以上时氢元素和氧元素含量快速下降(表4),有机碳向无机碳转变,开始形成无定形碳,造成硬度下降。表4为不同温度处理后酚醛树脂的元素分析。



注:(a) 300 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; (d) 1 100 °C; (e) 1 300 °C; (f) 1 500 °C。

图6 不同温度处理后树脂碳化物断裂截面SEM形貌

Fig. 6 SEM morphology of resin carbide fracture section after different temperature treatment

表4 不同温度处理后酚醛树脂元素含量分析

Tab. 4 Analysis of element content of phenolic resin after different temperature treatment

t/°C	元素含量平均值/%		
	C	H	O
600	91.310	3.570	5.120
800	92.430	3.027	4.543
1 100	95.170	1.721	3.110
1 300	96.445	1.245	2.310
1 500	99.140	0.590	0.270

由表4可知,随着热处理温度升高,碳元素含量逐渐升高,氢元素和氧元素含量逐渐降低,这是因为酚醛树脂高温裂解发生稠环化反应,释放的主要小分子产物为水^[10],因此随热处理温度升高,树脂碳元素含量升高,意味着由树脂碳向无定形碳的转变,这与前面的讨论相一致。

3 结论

(1) 酚醛树脂拉伸模量随固化温度升高而增大,拉伸强度随固化温度升高而趋于增大,拉伸强度高

散度随固化温度升高而增大,拉伸模量最大值为 5.04 GPa,拉伸强度最大值 89.8 MPa。为保证复合材料力学性能,树脂的最高固化温度应不低于 140 °C。

(2)酚醛树脂碳化物的硬度在 450 °C 以下变化较小,在 450 °C 以上硬度急剧增大,在 1 100 °C 时达到最大值,1 100 °C 以上随热处理温度升高硬度略微下降,区别于其他热固性树脂,酚醛树脂碳层强度随温度的升高而增大有助于高温服役环境下纤维间的连接,进一步验证了酚醛树脂适用于耐烧蚀复合材料的基体树脂。该实验结果为耐烧蚀防热复合材料结构设计与计算提供了基础力学数据,为复合材料制备工艺设计提供了有益的指导。

参考文献

[1] AHMAD R B, MEHRDAD K, MOHAMMAD H N F, et al. Ablation and thermal degradation behaviour of a composite based on resol type phenolic resin: Process modeling and experimental[J]. *Polymer*, 2006, 47: 3661-3673.

[2] CHEN Y, CHEN P, HONG C, et al. Improved ablation resistance of carbon-phenolic composites by introducing zirconium diboride particles[J]. *Composites: Part B*, 2013, 47: 320-325.

[3] PATTON R D, PITTMAN C U, WANG L, et al. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites [J]. *Composites: Part A*, 2002, 33: 243-251.

[4] SHAWN M W, BRIAN R S, DAVID M S. The development of a hybrid thermoplastic ballistic material with application to helmet, ARL-TR-3700 [R]. Aberdeen Proving Ground, Army Research Laboratory, 2005: 2-10.

[5] 李仲平. 防热复合材料发展与展望[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(2): 1-6.

LI Z P. Major advancement and development trends of TPS composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(2): 1-6.

[6] KAMO N, HIGUCHI H O M, MORITA M. Condensation reactions of phenolic resins V: cure-acceleration effects of propylene carbonate [J]. *Journal of Wood Science*, 2004, 50(3):236-241.

[7] HU H L, WANG W, JIANG L Q, et al. Curing mechanism of resole phenolic resin based on variable temperature FTIR spectra and thermogravimetry-mass spectrometry [J]. *Polymers & Polymer composites*, 2022, 30: 1-11.

[8] LENGHAUS K, QIAO G G, SOLOMON D H. The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonization behaviour of resole resins[J]. *Polymer*, 2001, 42:3355-3362.

[9] HU H L, ZHANG Y, LIU L, et al. Effect of quantitative characteristic structure of resole phenolic prepolymer resin on thermal stability, pyrolysis behaviors, and ablation properties [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 3: 1049-1062.

[10] LOUIS P, DAVID V, ELLEN N. Phenolic Resins: A Century of Progress[M]. New York: Springer, 2010: 109-112.

[11] 赵毓梅. 酚醛树脂炭的合成及其力学性能研究[J]. *航空工程进展*, 2015, 6(2):201-204.

ZHAO Y M. Synthesis and mechanical properties of phenolic-based carbon[J]. *Advances in Aeronautical Science and Engineering*, 2015, 6(2):201-204.

[12] 唐艳茹,许庆明,顾健,等. 甲基酚醛树脂的制备与表征[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 44(1): 124-127.

TANG Y, XU Q, GU J, et al. Preparation and characterization of methyl phenolic resin [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 44(1):124-127.

[13] 于悦,陈晓陆,谷晓飞,等. 高残炭率酚醛树脂的合成及力学性能研究[J]. *化工新型材*, 2022, 50(4):116-120.

YU Y, CHEN X L, GU X F, et al. Synthesis and mechanical property of PF with high residual carbon rati [J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(4):116-120.

[14] 张莹,胡宏林,王在铎,等. 基于变温红外的苯基苯酚改性酚醛树脂固化机理研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2021(5):37-42.

ZHANG Y, HU H L, WANG Z D, et al. Curing mechanism of phenolic resin modified by phenyl phenol based on variable temperature FTIR spectra [J]. *Composites Science and Engineering*, 2021(5):37-42.