

我国高性能烧蚀防热材料用酚醛树脂研究进展

张 衍 刘育建 王井岗

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

文 摘 从结构改性、改性剂改性两方面讨论了酚醛树脂的改性研究进展,分析了各种方法的改性机理、优缺点、应用现状和开发前景。指出改性剂改性比结构改性工艺简单、适用面广,是一个颇具前景的研究方向。

关键词 酚醛树脂,烧蚀材料,改性

Research on Phenolic Resin for Ablative Materials in China

Zhang Yan Liu Yujian Wang Jinggang

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Research on two types of modification approaches, i.e. structural modification and additive modification, is discussed and the function mechanisms, merits and limits, application level and prospects of the approaches are presented. The additive modification is simpler, wider in applicability and more perspective than the structural modification.

Key words Phenolic resin, Ablative material, Modification

1 前言

烧蚀材料是一种主要用于航天领域的功能材料,比耐热材料(一般指能长期在 200 以上起保护作用的材料)能承受更高温度和更苛刻条件的功能材料。酚醛树脂长期以来一直是烧蚀材料的主要基体树脂。宇航事业的发展,对其耐热性能和耐烧蚀性能提出了更高的要求,必须对基体树脂进行改性。我国对酚醛树脂的改性研究主要通过结构改性和添加改性剂两种途径进行。

2 酚醛树脂的结构改性研究

酚醛树脂结构改性的研究主要有:钼改性酚醛、硼改性酚醛、苯基苯酚改性酚醛、酚三嗪改性酚醛和开环聚合型酚醛等,多数具有较好的耐热、耐烧蚀性

能。此外还有磷改性、有机硅改性、二甲苯改性、重金属改性酚醛和含酰亚胺型酚醛等。本节只讨论前几种改性研究。

2.1 硼改性酚醛树脂

通过硼酸和苯酚反应,生成硼酸苯酯,再与多聚甲醛或甲醛反应,即可生成硼改性酚醛树脂。

普通酚醛树脂在合成中有 O—C—O 键生成,该键由于键能较低,在固化和烧蚀过程中容易断裂,因此树脂耐热性较差,成碳率较低。而硼酚醛树脂无 O—C—O 键, B—O 键的键能高达 773.3 kJ,由于硼的三向交联结构,固化过程中容易形成六元环,从而使树脂的耐热性、耐烧蚀性能提高。闫联生等^[1]研究表明,900 时,硼酚醛树脂的成碳率为 70%,远

收稿日期:2004-10-18

作者简介:张衍,1974年出生,硕士,主要从事耐烧蚀基体树脂的研究工作

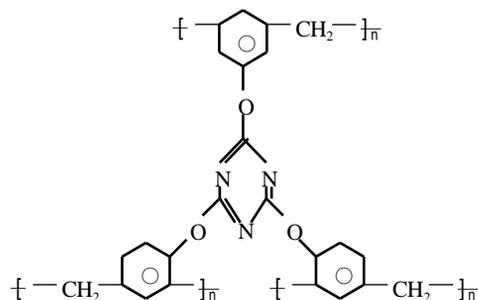
大于普通酚醛树脂(50%左右),树脂的起始分解温度为 424 ,峰值温度高达 625 ,热性能非常优良。在烧蚀过程中,硼酚醛材料产生的热解气体较少,烧蚀的内压降低,有利于提高耐烧蚀分层能力。肖翠蓉^[2]分别用氨酚醛和硼酚醛压制成玻璃纤维增强的火箭发动机喷管收敛段,进行烧蚀试验,在 3 144 K、1.4 MPa下,烧蚀 9.3 s,玻璃纤维/氨酚醛的线烧蚀率为 0.253 mm/s,而硼酚醛为 0.084 mm/s,仅为前者的 1/3,并且碳化层均匀完整,质地坚硬,烧蚀性能明显优于氨酚醛。此外,由于引入的 B—O 键柔性较好,从而有效地提高了树脂的力学性能,短梁剪切试验测得碳/钼酚醛、碳/硼酚醛剪切强度分别为 21.6 MPa和 36.8 MPa;弯曲强度分别为 380 MPa和 420 MPa。

2.2 钼酸改性酚醛树脂

由钼酸、苯酚和甲醛反应生成的钼酸改性酚醛树脂,同样具有优异的耐热、耐烧蚀性能。华幼卿等^[3]在 N₂气氛,700 下对已固化的钼酚醛、131H₄酚醛、氨酚醛、钼酚醛进行热重分析,失重率分别为 21.69%、37.53%、27.37%和 31.87%,其中钼酚醛树脂的耐热降解性能最佳,成碳率最高。随钼含量的增加,热分解温度上升,热失重率下降,树脂的耐热性明显增加。这主要是由于钼元素进入酚醛树脂的主链,O—Mo—O键连接苯环,键能大大提高。钼酚醛/碳布与氨酚醛/碳布的线烧蚀率分别为 0.348 mm/s和 0.491 mm/s,耐烧蚀性能提高 20%~30%,且保留了厚而完整、致密、多孔且与基材结合牢固的碳化层。

2.3 酚三嗪树脂

酚三嗪树脂(PT树脂)是由热塑性酚醛与三烷基胺,卤代氰反应生成的一种具有优异耐热性能的改性酚醛树脂。树脂结构式如下:



一般酚醛树脂由于羟基作用于苯环,容易使次甲基形成过氧化物,从而又进一步加速次甲基邻近的羟基氧化,而造成降解。而酚三嗪树脂中的羟基被热稳定性高的氰基或三嗪环取代,同时氰酸酯基团环三聚反应形成的三嗪网状结构又有着优异的热和氧化稳定性,因此耐高温性能优良,可与双马来酰亚胺相比拟。热分析表明^[4],它的起始分解温度高达 440~450 ,N₂气氛 1 000 成碳率为 68%~70%,玻璃化转变温度(T_g)大于 300 ,长期使用温度可达 316 。T-300/PT复合材料室温下弯曲强度为 339 MPa,弯曲模量为 98.6 GPa;288 下分别为 284 MPa,93.6 GPa,强度保留率为 83.8%,模量保留率 95%,高温性能非常优良。

另外,由于酚三嗪树脂中羟基含量降低,羟基间氢键的缔合作用减弱,因此黏度较低,工艺性能与环氧树脂相当。但是由于合成该树脂所用的原料毒性大、副产物需回收、环境污染大等缺点使其应用受到限制。

2.4 苯基苯酚改性酚醛树脂

苯基苯酚改性酚醛树脂是华东理工大学王井岗等^[5]研制的一种主链含苯基苯酚的改性酚醛树脂。苯基苯酚的引入不仅提高了整个树脂体系的碳含量,而且芳环的键能较高,结构稳定,烧蚀时不易断裂,从而提高了整个树脂体系的成碳率。张衍等^[6]对已固化的苯基苯酚改性酚醛、钼酚醛、氨酚醛及普通的热固性酚醛树脂在 N₂气氛 700 下,进行了热重分析,成碳率分别为:70.8%、64.0%、60.0%、56.8%。热分解温度则依次为:449.0、405.0、355.7、420.1 。苯基苯酚改性酚醛树脂的成碳率高达 70.8%,成碳率和热分解温度远超过氨酚醛和钼酚醛,热性能优良。

胡良全等^[7]的研究表明,苯基苯酚改性酚醛树脂复合材料的拉伸、压缩、弯曲及剪切强度值与钼酚醛材料相差不大。但氧乙炔线烧蚀率和质量烧蚀率均明显低于钼酚醛材料,平均线烧蚀率从 23 μm/s 降至 9 μm/s,平均质量烧蚀率从 26 mg/s 降至 23 mg/s。钼酚醛材料在烧蚀后,表面发白,碳布起层、拱起,烧蚀断面有空隙,烧蚀面大;而苯基苯酚改性酚醛材料烧蚀面发黑,残留大量酚醛碳,呈锥形烧蚀坑,边缘碳布也起层,断面无空隙,说明碳化后抗火焰能力较好。

2.5 S-157耐烧蚀酚醛树脂

S-157酚醛树脂是由魏化震等^[8]采用一定比例的过渡金属和碱土金属催化剂制成的一种高邻对位羟甲基比例的酚醛树脂。过渡金属原子同苯酚中的酚羟基容易产生配位化学作用,与甲醛形成六元环过渡态活化邻位,生成邻羟甲基苯酚,然后继续与苯酚产生配位化学作用,进一步生成O,O-二羟甲基苯基甲烷,如此不断反应,从而使生成的预聚体中邻对位羟甲基比例(O/P)变大。通过控制过渡金属和碱土金属催化剂的比例,就可以得到一定分子量范围内具有理想的邻对位羟甲基比例的酚醛树脂,从而能够对酚醛树脂中邻对位交联程度进行适当控制,以优化苯醌式结构中间体稠环化历程,从而提高酚醛树脂的交联密度,稳定其交联结构的成碳率和耐烧蚀性能。

对已固化的S-157型酚醛树脂,在N₂气氛下进行热重分析,树脂的起始分解温度大于460℃,500℃时成碳率为88%,840℃时为76%,说明树脂的耐热性能优良,成碳率高。以S-2GFC作增强材料,制成的S-157复合材料与通用热固性酚醛树脂复合材料性能比较见表1。可见,该材料的热性能、耐烧蚀性能和力学性能都远优于普通热固性酚醛树脂复合材料。另外,将上述材料在12~20 MPa、3 000~3 800 K、2~14 s下进行地面点火试验和飞行试验。结果表明,该材料耐烧蚀、耐冲刷、尺寸稳定,而且烧蚀后表面形貌均匀一致。

表1 S-2GFC/S-157与通用热固性酚醛复合材料性能比较

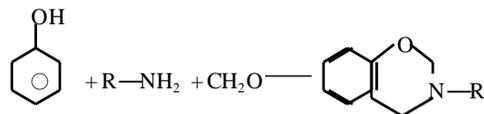
Tab 1 Comparison of S-2GFC/S-157 composite and resole resin composite

材料	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	马丁耐热 温度 /	质量烧蚀 率 /g s ⁻¹
S-2GFC/ S-157	554	57	334	>300	0.278
通用酚醛	200~400	20~27	100~180	<285	0.4~0.5

2.6 开环聚合酚醛树脂

苯并噁嗪是由酚类、伯胺类化合物和甲醛缩合而成的一种含杂环结构的中间体,开环聚合后生成含氮且类似酚醛树脂的网状结构,是一种性能优异宇航材料工艺 2005年 第2期

的热固性树脂。国内四川大学顾宜等人的工作比较有代表性,他们合成出了多种结构的苯并噁嗪树脂。单环苯并噁嗪的合成反应式如下:



随着噁嗪环个数的增加,树脂的固化交联密度增大,有利于树脂成碳率的提高。700℃下,多噁嗪环的树脂(PBOZ)成碳率可达68.0%^[9]。多环的苯并噁嗪复合材料15 s烧蚀试验表明,材料表面基本光滑,局部粗糙,平均烧蚀率为0.184 mm/s,烧蚀性能较好。这类树脂还具有较好的高温力学性能,苯并噁嗪树脂玻璃布层压板的马丁耐热温度在200℃以上,氧指数高达44.2%,弯曲强度大于500 MPa,155℃弯曲强度大于300 MPa,热态强度保留率大于50%^[10]。

3 酚醛树脂共混改性研究

3.1 纳米改性酚醛树脂

3.1.1 纳米碳黑改性酚醛树脂

纳米碳粉的引入不但可以提高树脂的成碳率,减少碳化热收缩应力,而且由于纳米粒子的各种特性,材料的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度和模量均有提高。杨学军等^[11]通过添加纳米碳黑将酚醛树脂的弯曲强度和压缩强度提高一倍,树脂浇注体700℃碳化后弯曲强度是纯树脂的3.5倍,压缩强度则是纯树脂的4.4倍。这是因为当基体受到冲击时,分散于体系中的粒子与基体之间产生微裂纹(银纹)。随着粒子的细微化,粒子的表面积增大,材料受冲击时产生的微裂纹更多,吸收的能量也就更多;另外,纳米粒子的应力集中与应力辐射的平衡效应,能够使复合材料达到力学平衡状态;而能量传递效应,使裂纹扩展受阻和钝化,最终可能终止裂纹,不致发展为破坏性开裂。

胡良全等^[12]用20~30 nm的碳粉改性酚醛树脂,其热分析结果见表2,90℃线烧蚀率为0.107 mm/s,比未改性的降低了37%。表明纳米碳粉可以提高酚醛树脂的热性能和成碳率,因为纳米碳粉可以减慢树脂的热解过程,有利于形成较好的碳层结构,从而明显降低烧蚀率。

表 2 改性前后酚醛树脂在空气中的热失重性能

Tab 2 Thermal weight loss of phenolic resin in air

树脂	峰值热解温度 /	500 成碳率 / %	完全氧化温度 /
改性前	570	80	790
改性后	631	87	>900

3.1.2 纳米 TiO₂改性酚醛树脂

刘晓洪等^[13]采用表面处理的纳米 TiO₂对钼酚醛树脂进行填充改性,当 TiO₂用量为 1%时,材料的 T_g提高 15.2,冲击强度从 3.8 kJ/m²提高到 4.5 kJ/m²;TiO₂用量为 3%时,弹性模量从 447 MPa提高到 1 418 MPa,而拉伸强度从 9.6 MPa提高到 33.7 MPa,效果十分明显。这是由于纳米 TiO₂的熔点很高,并与树脂有一定的相容性;另外纳米的小尺寸效应,使其能够与高分子链产生物理或化学交联点,一方面提高了粘合力,链的刚性增加, T_g增大;另一方面增大了结合面积,从而提高了材料的冲击强度和拉伸强度。

车剑飞等^[14]对 50 nm TiO₂改性的硼酚醛树脂进行热重分析。发现由于纳米 TiO₂和树脂间较强的物理和化学作用,分子链断裂所需能量增大,树脂的起始分解温度提高了 150,耐热性明显得到改善。

3.1.3 纳米蒙托土改性酚醛树脂

李新明等^[15]通过将蒙托土与反应单体预先浸渍,然后加催化剂引发聚合,制备了纳米蒙托土改性酚醛树脂。纳米蒙托土对酚醛树脂热性能的改性效果见图 1。

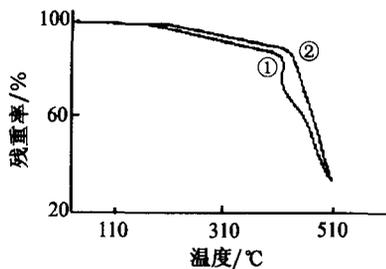


图 1 纳米蒙托土对酚醛树脂改性前后的热失重图

Fig 1 TG patterns of phenolic resin and nano-montmorillonite/phenolic composite
改性前; 改性后。

由图 1可见,添加纳米蒙托土后,酚醛树脂的起

始分解温度提高至 500,树脂的热失重小于改性前。耐热性能提高的原因是蒙脱土的加入降低了固化反应对反应物质浓度的依赖性,固化速度下降,容许更多的酚醛树脂分子链进入层间交联固化。也有人认为是因为蒙脱土片层有较大的纵损比,与材料表面生成的碳层形成了一层隔离层,抑制了酚醛树脂分解产生的气体析出。

纳米粒子可以有效地提高酚醛树脂的力学性能、耐热和耐烧蚀性能等。然而,如何将纳米粒子有效地分散到树脂体系中,是将该技术应用到工业化生产中必须解决的问题。

3.2 有机硅改性酚醛树脂

魏化震等^[8]将 S-157酚醛树脂与有机硅改性剂按一定配比共混,然后室温静置得到了 S-158有机硅改性酚醛,这种酚醛具有比原树脂更加优异的热性能和烧蚀性能。这是因为硅氧键的键能为 372 kJ/mol,而碳碳键的键能只有 242 kJ/mol,因此引入有机硅能够提高树脂的耐热性能。研究表明,虽然树脂最终的成碳率变化不大,但起始分解温度从原来的 460 提高到 500 左右。复合材料的弯曲强度从原来的 476 MPa提高到 554 MPa,提高了近 30%,弯曲模量从 28 GPa左右提高到 57 GPa,拉伸强度从 190 MPa提高到 334 MPa,力学性能提高显著;且材料的质量烧蚀率也从原来的 0.301 g/s减少到 0.278 g/s,烧蚀性能更加优异。

3.3 DA 改性剂改性酚醛树脂

王井岗^[5]等研制出一种新型的 DA 改性剂,该改性剂含稀土元素,能够捕捉酚醛树脂裂解时产生的自由基,从而有效阻止链的断裂,明显提高树脂的成碳率。此法简便易行且效果明显。

对 DA 改性剂的种类和用量研究发现^[16],含磷的 DA₁改性剂的改性效果最好,仅需添加 0.1%,就可将普通热固性酚醛树脂 900 的成碳率从 56.8%提高到 64.3%;热塑性酚醛树脂从 58.7%提高到 67.0%,改性效果十分明显。并且经 DA₁改性后的树脂碳化物表面层比较致密,仅有一些非常小的碳化物颗粒,内部孔洞较小。而普通热固性酚醛树脂碳化物表面出现大量沟槽状裂纹,内部孔洞较大,说明改性后的树脂成碳结构更加致密,碳化过程比较平稳、均匀。

4 结束语

国内外学者已从分子设计角度着手,从提高烧蚀性能的原理上对酚醛树脂的结构改性进行了大量的研究,并取得了较好的成绩。若要取得进一步的突破,还可以在结构改性成果的基础上,通过添加改性剂继续进行改性,这是一个颇具前景的研究方向。与结构改性相比,此法具有工艺简单、适用面广等特点。有效的改性剂不仅能提高树脂的热性能、烧蚀性能,而且还可以改善树脂的力学性能。尤其是纳米改性方法,作为一门新兴科学,必将能为酚醛树脂注入新的活力。

参考文献

- 1 阎联生,傅立坤,刘晓红. 树脂基防热材料烧蚀性能表征的探讨. 固体火箭技术, 2003; 26(2): 53
- 2 肖翠蓉. FB树脂基复合材料的性能研究. 固体火箭技术, 1989; (2): 89
- 3 华幼卿,吴一弦,张光复等. 钼酚醛树脂的热性能和烧蚀性能的研究. 高分子材料科学与工程, 1990; 6(5): 37
- 4 焦扬声,王幼莆. 酚三嗪树脂. 玻璃钢/复合材料, 1994; (1): 10
- 5 王井岗,黄晓松,刘育建. 新型高残碳酚醛树脂的研究. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 47
- 6 张衍,王井岗,刘育建. 新型高碳酚醛树脂的性能研

究. 宇航材料工艺, 2003; 33(5): 35

- 7 胡良全. 结构改性酚醛树脂基材料性能研究. 固体火箭技术, 1997; 20(1): 57
- 8 魏化震,高永忠,李乃春等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究. 工程塑料应用, 2000; 28(5): 4
- 9 纪凤龙,顾宜,谢美丽等. 苯并恶嗪树脂烧蚀性能的初步研究. 宇航材料工艺, 2002; 32(1): 25
- 10 顾宜. 开环聚合酚醛树脂基层压板性能研究. 见:第十届全国复合材料会议论文集,上海, 1998: 57
- 11 杨学军,丘哲明,胡良全. 纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响. 宇航材料工艺, 2003; 33(4): 34
- 12 胡良全,程建国,滕慧萍. 纳米碳粉对碳/酚醛材料性能的影响. 固体火箭技术, 2000; 23(3): 58
- 13 刘晓洪,丁玲,胡银霞. 钼酚醛树脂/TO₂纳米复合材料的研究. 工程塑料应用, 2003; 31(2): 5
- 14 车剑飞,宋晔,肖迎红等. 纳米 TO₂改性硼酚醛及其在摩擦材料中的应用. 非金属矿, 2001; 24(3): 50
- 15 李新明,李晓林,吴大鸣. 用原位溶液聚合制备热固性酚醛树脂/蒙托土纳米复合材料. 合成橡胶工业, 2002; 25(3): 173
- 16 张衍,刘育建,王井岗. 新型改性剂对酚醛树脂成碳性能的影响. 宇航材料工艺, 2004; 34(2): 38

(编辑 李洪泉)

异种金属焊接技术

异种金属管冷挤压热扩散焊工艺是固体焊接方法之一,是采用冷挤压和在非真空条件下进行热扩散相结合的分步焊接工艺。连接管系采用锥套接结构,通过冷挤压使焊接件产生一定塑性变形,挤破两金属结合面上的氧化膜并使其紧密压合,然后进行热扩散,利用两被焊金属及附加箍压套三者之间热膨胀差所产生的热应力来保持扩散焊所需要的焊接压力,使两金属结合面间产生冶金结合。

本工艺已获发明专利。应用实例之一,防锈铝 LF16 - 不锈钢连接管冷挤压热扩散焊工艺,专家鉴定认为,该工艺在国内外属首创,居领先水平,解决了难于焊接的异种金属管的焊接问题。

本工艺设备简单,操作方便,效率高,工艺参数可控,焊接质量稳定,焊接拉伸强度可达到或超过母材的强度。采用本工艺焊制的钢 - 铜合金“半边轴瓦”,将轴瓦压平折叠,安装汽车上运行一年半以上,钢铜结合面无裂缝、无剥落现象。焊制 8 mm 铜 - 铝管接头,其效果也十分理想。本工艺可用于核工业及航空航天领域中的尖端武器和装备中;也可用于电冰箱、冷藏柜中的蒸发器中;可作液氮、液铝铝制容器的颈管;可应用于空气分离管路中;可作电气用铜铝过渡管等。本工艺可焊制很多异种金属复合制品,用以部分取代传统的单一金属制品,应用前景广阔。经济效益和社会效益可观。

(衡阳工学院,湖南衡阳 421001)

·李连清·