

# 氨酚醛树脂投料比与其热解性能、烧蚀性能的关系

刘 亮 冯志海 郑 斌 王晓叶 余瑞莲

(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)

**文 摘** 利用裂解气相色谱—质谱联用法和热天平法研究了不同投料比的氨酚醛树脂的热解性能,并利用扫描电子显微镜研究了其复合材料的烧蚀形貌,从而得到了氨酚醛的投料比与热解性能及烧蚀性能的关系,证明酚醛树脂合成甲醛和苯酚的投料比低时(1.18),其热性能和烧蚀性能较差。

**关键词** 酚醛树脂,热解性能,烧蚀性能

## Effect of Formaldehyde/Phenolic (F/P) Ratio on Pyrolysis Behavior and Ablation Properties of Ammonia Catalyzed Phenolic Resin

Liu Liang Feng Zhihai Zheng Bin Wang Xiaoye Yu Ruilian

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

**Abstract** This paper describes the pyrolysis behavior and the ablation properties of ammonia catalyzed phenolic (ACPR) by Pyrolysis-Gas Chromatography Mass (PyGC-MS), TGA and SEM. The results show that the ratio of the formaldehyde/phenolic (F/P) has a distinct influence on the pyrolysis behavior and ablation properties. The lowest F/P-ratio (1.18) the resin has, the worst property of thermal-resistant and ablation property the composite possesses.

**Key words** Phenolic resin, Pyrolysis behavior, Ablation property

### 0 前言

碳/酚醛复合材料是目前广泛应用的一种烧蚀材料。本文以不同醛酚比的氨酚醛树脂为研究对象,研究了氨酚醛的热解性能与烧蚀性能,为正在研制生产和未来新一代酚醛树脂基防热材料的稳定生产提供原材料技术保障,并为建立树脂原材料烧蚀评价试验的替代方法提供重要的积累。

### 1 试验

#### 1.1 试验样品

中国科学院化学所提供不同甲醛和苯酚投料比的氨酚醛树脂(ACPR),其中1<sup>#</sup>样品醛酚比为1.18,2<sup>#</sup>样品为1.38,3<sup>#</sup>样品为1.80。

#### 1.2 试验条件

游离苯酚测试:参照 GJB1059.3—90。

裂解气相色谱质谱联用技术(Py-GC-MS):美国 CDS2000 裂解器,美国 THERMO-FINNIGAN 公司产 TRACE MS 型气相色谱质谱联用仪。质谱条件:

电子轰击离子源,源温 200℃,电离电压 70 eV,裂解温度 575℃,裂解时间 5 s;色谱条件 DB-35 石英毛细管柱,30m,Φ0.25 mm,进样口温度 300℃,柱温 50~300℃程序升温,10℃/min,分流比为 1:10<sup>[1~3]</sup>。

热失重分析(TGA):在德国 Netzsch 公司产 STA 409PC 型热重分析仪上进行,氮气气氛,流速 15 mL/min,测试温度范围为 30~900℃,升温速率采用 10℃/min<sup>[4]</sup>。

扫描电镜(SEM):氨酚醛树脂复合材料的断面经过喷金处理后,在 Leica S440 型扫描电镜上观察<sup>[5]</sup>。

导管烧蚀参数:高状态,热流密度 19.7 MW/m<sup>2</sup>,总焓比 18.1 MJ/kg,导管内静压 2.9 MPa<sup>[6]</sup>。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 氨酚醛树脂热解性能

对不同醛酚比的氨酚醛树脂的固化物进行了热裂解及热失重分析。

收稿日期:2008-09-20

作者简介:刘亮,1976 年出生,工程师,主要从事复合材料基础方面的研究工作

2.1.1 氨酚醛树脂热裂解性能研究

对三个树脂样品利用裂解气相色谱质谱联用技术(Py-GC-MS)进行分析,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>样品的离子峰总强度分别为 $1.07 \times 10^7$ 、 $5.30 \times 10^6$ 、 $8.23 \times 10^5$ ,说明离子峰总强度随醛酚比增加而减弱,即在相同的裂解条件下,1<sup>#</sup>样品的树脂裂解程度最大,耐热性能最差。对氨酚醛树脂裂解产物色谱图进行归一化半定量处理,其结果如表1所示。可以看出,取代苯酚的含量随醛酚比的增加而增加,说明随醛酚比增加,树脂中交联结构的数量增加;1<sup>#</sup>样品的氨酚醛树脂裂解产物中2,4,6-三甲基苯酚中心环的含量明显低3<sup>#</sup>样品的氨酚醛树脂。

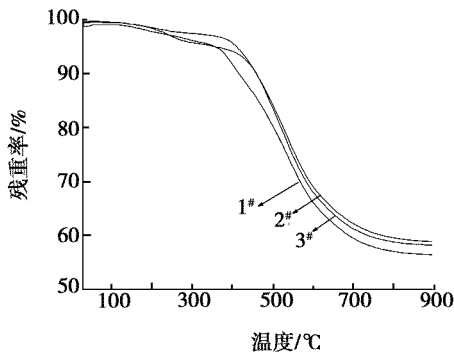
表1 氨酚醛树脂裂解产物半定量分析结果

Tab.1 Content of characteristic pyrolysis products of ACPR

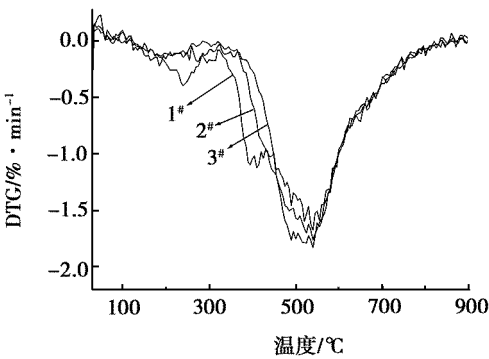
| 保留时间<br>/min | 物质名称        | 质量分数/%         |                |                |
|--------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
|              |             | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| 5.55         | 苯酚          | 80.62          | 55.13          | 45.5           |
| 6.69         | 2-甲基苯酚      | 5.77           | 16.37          | 19.67          |
| 7.00         | 4-甲基苯酚      | 10.86          | 17.36          | 22.45          |
| 7.62         | 2,6-二甲基苯酚   | 0.58           | 2.46           | 4.58           |
| 8.11         | 2,4-二甲基苯酚   | 1.84           | 7.46           | 6.06           |
| 9.04         | 2,4,6-三甲基苯酚 | 0.33           | 1.22           | 1.75           |

2.1.2 氨酚醛树脂热性能研究

将三批氨酚醛树脂作热失重分析后得到图1。



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

图1 氨酚醛树脂作热失重曲线

Fig.1 Thermal decomposition behavior of ACPR

从氨酚醛树脂固化物的残碳规律来看,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>样品的残碳率依次为56.37%、58.77%、58.17%,即2<sup>#</sup>样品的树脂残碳最高;醛酚比较低时,由于其交联程度较差,导致残碳率降低;当醛酚比较高时,残碳率下降,可能是因为较高醛酚比的树脂中有较多的醚键结构生成,在较高的温度下释放出更多的小分子。

2.2 碳/酚醛复合材料烧蚀性能

针对三批不同醛酚比的氨酚醛树脂,将其制作成复合材料试样后进行烧蚀试验,并对试样进行宏观和微观烧蚀性能研究。

2.2.1 宏观烧蚀性能

对烧蚀试验后的碳/酚醛复合材料观察可见,1<sup>#</sup>样品烧蚀严重,材料呈机械剥蚀状态。由表2数据可知,2<sup>#</sup>样品各方面的烧蚀结果都是三个样品中最好的且表面平整。3<sup>#</sup>样品总体来说接近于2<sup>#</sup>样品的数据,1<sup>#</sup>样品的烧蚀速率明显较大。

由表2可以看出,在合成醛酚比较小时,随着氨酚醛树脂合成醛酚比的升高,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率均下降;当醛酚比大于1.38后,随着氨酚醛树脂合成醛酚比的升高,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率均降低。

表2 碳/酚醛复合材料烧蚀试验结果对比

Tab.2 Results of carbon / phenolic composite ablation

| 样品             | 质量烧蚀率/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | 线烧蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | 停车时背面温升/ $^{\circ}\text{C}$ | 最高温升/ $^{\circ}\text{C}$ | 最高温升对应时间/s | 备注   |
|----------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------|------|
| 1 <sup>#</sup> | 0.071                                                      | 0.43                                  | 1.2                         | 224.1                    | 37.7       | 表面剥蚀 |
| 2 <sup>#</sup> | 0.060                                                      | 0.31                                  | 0.9                         | 162.2                    | 47.7       |      |
| 3 <sup>#</sup> | 0.066                                                      | 0.32                                  | 1.0                         | 174.2                    | 41.3       |      |

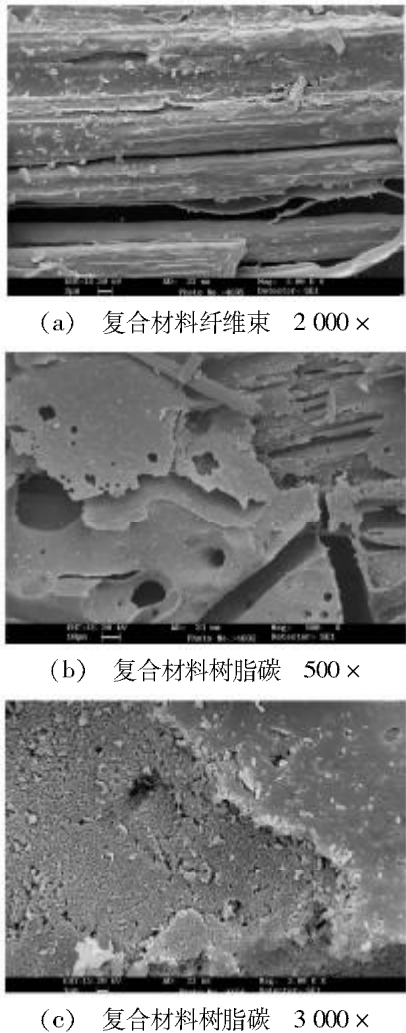
2.2.2 微观烧蚀性能

利用扫描电子显微镜,对三批碳/酚醛复合材料烧蚀后样品进行了微观烧蚀性能研究,三组样品烧

蚀表面特征存在明显差异。

1<sup>#</sup>样品烧蚀形貌如图4所示,烧蚀表面凹凸不平,有明显剥蚀现象,纤维烧蚀不均匀,表面不平整,

周围残留树脂碳。树脂碳随烧蚀部位不同,其表面特征不同。大部分树脂碳烧蚀表面存在密集的微孔(证明树脂碳内部也如此);微孔尺寸大部分在  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  之间;有些部位酚醛树脂碳呈微粒化特征;还有少部分为光滑表面,见图 2。



(a) 复合材料纤维束 2 000 ×

(b) 复合材料树脂碳 500 ×

(c) 复合材料树脂碳 3 000 ×

图 2 1#样品复合材料烧蚀形貌

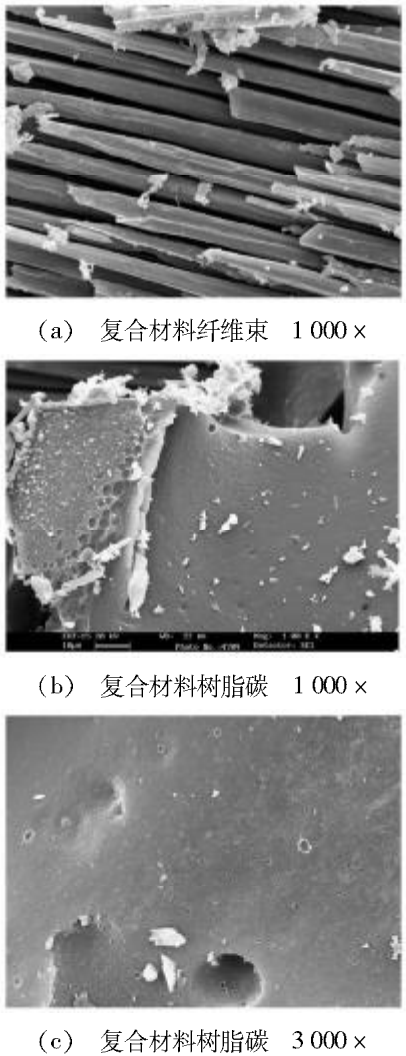
Fig. 2 Ablative microstructure of 1# composite sample

2#样品烧蚀形貌如图 3 所示,样品烧蚀表面平坦,烧蚀均匀。碳纤维烧蚀均匀,大部分烧蚀端头为尖笋状,形状规整,表面光滑,棱线清晰。纤维束烧蚀后,纤维之间存留少量树脂碳。树脂碳主要为块状碳,在树脂碳富集区垂直纤维方向呈现间隔均匀的裂缝。树脂碳烧蚀表面平坦,烧蚀均匀,但其表面与内部均存在大量微孔,微孔尺寸与 1#样品相比较小,密度较低,见图 3。

3#样品烧蚀表面特征基本与 2#样品相似,纤维束之间的烧蚀比 2#样品严重些。碳纤维烧蚀表面比较粗糙,烧蚀端头形状不规整,基本呈尖笋状。纤维之间存留的树脂碳比 2#样品略多,见图 4(a)。树脂碳烧蚀表面特征与 2#样品相似,其微孔尺寸和密度也

大致相同,见图 4(b)、4(c)。

从三组样品烧蚀结果和扫描电镜观察结果来看,烧蚀性能与烧蚀表面特征之间存在很好的对应关系,说明树脂碳中的微孔尺寸和数量直接影响烧蚀性能。1#样品微孔尺寸大,而且存在颗粒化特征,导致烧蚀热流向内部扩展较快,树脂碳的微粒化也加速在烧蚀过程中的剥蚀速度,从而加速烧蚀的进程。而 2#、3#样品由于树脂碳微孔尺寸小,又没有微粒化,所以烧蚀性能相对较好。这一结果与该系列样品宏观烧蚀试验结果相一致。



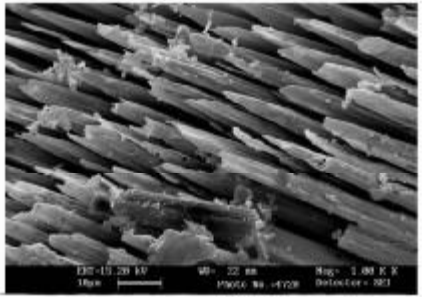
(a) 复合材料纤维束 1 000 ×

(b) 复合材料树脂碳 1 000 ×

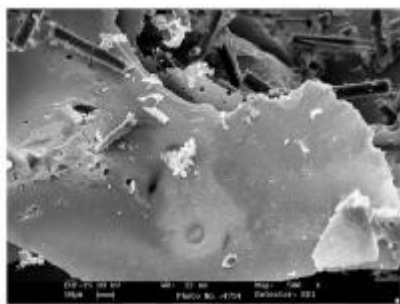
(c) 复合材料树脂碳 3 000 ×

图 3 2#样品复合材料烧蚀形貌

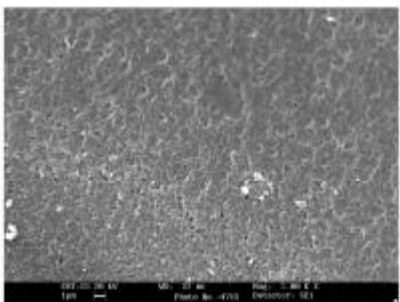
Fig. 3 Ablative microstructure of 2# composite sample



(a) 复合材料纤维束 1 000 ×



(b) 复合材料树脂碳 500 ×



(c) 复合材料树脂碳 3 000 ×

图4 3#样品复合材料烧蚀形貌

Fig. 4 Ablative microstructure of 3# composite sample

实验证明,当醛酚比大于1.38左右后,其复合材料具有更好的微观烧蚀形貌和宏观烧蚀性能,烧蚀层树脂碳微孔含量较低,该值即为合成最佳条件。其原因可能在于,醛酚比较小时,由于交联密度低,树脂碳中微孔尺寸大,导致烧蚀热流向内部扩展较快,树脂碳的微粒化也会提高烧蚀过程中的剥蚀速度,从而加速烧蚀的进程,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率较差;当醛酚比过高时,据文献[7]报道可能是因为较高醛酚比的树脂中有较多的醚键结构生成,在较高的温度下释放出更多的小分子,热稳定性变差,导致烧蚀性能下降。

### 3 结论

(1) 氨酚醛树脂投料比对树脂游离酚含量有明显影响,随着醛酚比的升高,树脂游离酚含量明显降低。

(2) 氨酚醛树脂投料比对树脂固化物的交联度有明显影响,随着醛酚比的升高,热裂解产物中三取代苯酚的含量增加,交联密度增加。

(3) 氨酚醛树脂投料比对以其为基体的碳/酚醛复合材料的烧蚀性能有较明显的影响,随着醛酚比的升高,初期烧蚀性能也随之变好,但是当醛酚比过大会,烧蚀性能开始下降。

(4) 烧蚀性能与烧蚀表面特征之间存在很好的对应关系,树脂碳中的微孔尺寸和数量直接影响烧蚀性能。微孔尺寸大,导致烧蚀热流向内部扩展较快,树脂碳的微粒化也会提高烧蚀过程中的剥蚀速度,从而加速烧蚀的进程。

### 参考文献

- 1 金熹高等译. 高分辨气相色谱原理与高分子裂解谱图集. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 236 ~ 238
- 2 傅若农等. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱. 北京: 北京理工大学出版社, 1992: 329 ~ 336
- 3 李玉兰等. 热裂解气相色谱/质谱法分析油漆. 质谱学报, 1998; 19(2): 57
- 4 王井岗等. 新型高残碳酚醛树脂的研究 I. 高残碳酚醛树脂的合成及其残碳率. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 47
- 5 张多太等. 环氧隔热耐烧蚀涂料及酚醛树脂烧蚀现象. 涂料工业, 1999; (12): 11
- 6 胡连成等. 前苏联烧蚀与防热材料在航天产品上的应用. 航天出国考察技术报告, 1992; (2): 103
- 7 牛国良等. 烧蚀材料用改性酚醛树脂. 固体火箭技术, 1998; (4): 64 ~ 67

(编辑 任涛)

(上接第92页)

- 3 Nestler D. E. High pressure arc test performance of carbon-carbon nosetips. AIAA77 - 771
- 4 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987; 25(1): 163 ~ 168
- 5 Gajiwala H M. Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites. AIAA98 - 1902
- 6 李贺军. C/C 复合材料. 新型炭材料, 2001; 16(2): 79 ~ 80
- 7 黄海明, 杜善义, 吴林志等. C/C 复合材料烧蚀性能分析. 复合材料学报, 2001; 18(3): 76 ~ 80
- 8 赵建国, 李克智, 李贺军等. C/C 复合材料比热容和热扩散率的研究. 宇航材料工艺, 2005; 35(6): 41 ~ 43
- 9 张守阳, 李贺军, 孙军. C/C 密度梯度材料的热学及力

- 学性能研究. 复合材料学报, 2002; 19(5): 43 ~ 46
- 10 刘根山, 李溪滨. C/C 复合材料导热系数影响因素的研究. 稀有金属材料与工程, 2003; 32(3): 213 ~ 215
- 11 赵建国, 李克智, 李贺军等. 炭/炭复合材料导热性能的研究. 航空学报, 2005; 26(4): 1 ~ 4
- 12 Gjinberg I M. Measurements of spectral and total emittance of reinforced carbon-carbon. AIAA76 - 144
- 13 Caram J M. Ginberg I M. Emittance measurements of space shuttle orbiter reinforced carbon-carbon. AIAA93 - 0841
- 14 吕崇德. 热工参数测量与处理. 北京: 清华大学出版社, 2001: 114 ~ 115

(编辑 李洪泉)