doi:10.11887/j.cn.202003012

http://journal. nudt. edu. cn

酚醛 – 石英混杂纤维增强苯并噁嗪复合材料高温失效特征^{*}

边立平1,邢素丽2,尹昌平2

(1. 环境医学与作业医学研究所, 天津 300050; 2. 国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要:通过模压工艺制备了酚醛 - 石英混织纤维增强苯并噁嗪复合材料(P-Q/BZ)试样,考察了其力学性能、烧蚀性能和耐冲刷性能,分析了该试样在高温环境中的主要失效特征,研究其在高温环境中的适用性。结果表明,未经热处理的 P-Q/BZ 试样平均弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别为 283 MPa、10.8 GPa和 22.6 MPa;经 300 ℃, N₂ 处理 15 min 后,试样均匀膨胀,厚度增加 22%,弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别下降 58% 、41% 和 58%;在氧乙炔焰的平均质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.048 4 g/s 和 -0.081 mm/s,烧蚀后试样宏观不分层,表面炭层微观分层严重,酚醛纤维热解炭、树脂基体热解炭、熔融石英纤维以及碳硅氧化产物相互分离;该试样耐冲刷能力差,在发动机尾焰烧蚀平台模拟的热 - 力耦合环境中的质量损失率高达 59%。P-Q/BZ 复合材料需要解决热解膨胀问题,进一步提高抗冲刷性能。

关键词:苯并噁嗪;混杂纤维;弯曲性能;耐烧蚀性能;耐冲刷性能

中图分类号:TB332 文献标志码:A 文章编号:1001-2486(2020)03-097-05

High-temperature failure characteristics of phenolic-quartz hybrid fabrics reinforced benzoxazine composites

BIAN Liping¹, XING Suli², YIN Changping²

(1. Institute of Environmental and Operational Medicine, Tianjin 300050, China;

2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: P-Q/BZ(Phenolic-quartz hybrid fabrics reinforced benzoxazine resin composites) were manufactured by compression molding. The flexural properties, ablative properties, resistance to flow erosion and failure characteristics of the P-Q/BZ specimens were investigated. The applicability of P-Q/BZ in high temperature environment was studied. Results showed that, the average flexural strength, flexural modulus and ILSS (interlaminar shear stress) of virginal P-Q/BZ specimens were 283 MPa, 10.8 GPa and 22.6 MPa, respectively. After 300 °C thermal treatment in N2 atmospheres: the thickness of P-Q/BZ specimens were increased by about 22%, and the flexural strength, flexural modulus and ILSS of P-Q/BZ specimens were decreased by about 58%, 41% and 58%, respectively. After the oxyacetylene flame test, the average mass loss rate and the linear ablative rate of P-Q/BZ specimens were 0.048 4 g/s and -0.081 mm/s, respectively. No delamination of the P-Q/BZ composites were observed but the microstructure of the char layer delaminated severely, the carbonaceous residue blocks which were produced by the phenolic fiber and the resin matrix were attached badly to the quartz fibers. The resistance to heat-flow erosion of the P-Q/BZ specimen was significantly affected, and the mass loss of the P-Q/BZ composite was about 59% after the exhaust plume ablative test with a small liquid motor. Pyrolysis expansion problem of the P-Q/BZ composites is in need of a solution and the resistance to heat-flow erosion of this composites is in demand of improvement as well.

Keywords: benzoxazine; hybrid fabric; flexural properties; ablation property; resistance to heat-flow erosion

以玻璃纤维、石英纤维增强树脂(Glass Fiber Reinforced Polymer, GFRP)为代表的聚合物基耐 烧蚀复合材料最早应用于再入航天器、弹道导弹 等飞行器热防护结构中。随着飞行器速度的提 高,气动加热环境的严苛与复杂,GFRP 复合材料 抗热流能力不足,抗冲刷能力弱,逐步被碳纤维增 强复合材料、C/C 材料、C/SiC 等材料取代^[1-3]。 GFRP 复合材料具有易于成型、加工周期短、隔热性能好等突出优点,在中低热流密度、长时间热防护、大面积热防护等领域仍具有广阔的应用前景。

高残炭树脂基体是 GFRP 烧蚀材料中的重要 组成部分,高残炭树脂基体的开发与应用备受关 注。苯并噁嗪树脂在固化过程中形成的交联结构 与酚醛树脂交联结构类似,将其归属为聚合型酚 醛树脂,该树脂在固化过程中无小分子副产物释放,固化后树脂的体积收缩率低,故以该树脂为基体的复合材料孔隙率低,性能更加稳定^[4]。高残炭的苯并噁嗪树脂作为耐烧蚀复合材料基体树脂受到广泛的关注。向海^[5]在改善苯并噁嗪树脂 工艺性能上进行了大量研究,并取得了一系列成果。张飞等^[6]使用四川大学 MA 型苯并噁嗪树脂 ,以树脂传递模型(Resin Transfer Molding, RTM)工艺成型碳纤维复合材料孔隙率仅为 0.23%,力学性能优良。尹昌平等^[7]研究该类苯 并噁嗪树脂的工艺性能,并以其为基体制备防热/ 隔热/承载一体化复合防热材料结构。李建伟^[8] 制备了石英/苯并噁嗪耐烧蚀复合材料,但在氧乙 炔焰烧蚀测试中,试样出现严重的分层问题,极大 地影响了材料的应用。

酚醛纤维于 1968 年被合成的目的之一就是 利用其高温残炭、低密度和低导热等性质,制备低 密度的耐烧蚀材料^[9-10]。酚醛纤维作为添加剂, 在高温条件下形成纤维状炭残留物,能够提高复 合材料的耐烧蚀性能[11-12]。除此之外,和碳纤维 相比,酚醛纤维密度低、阻燃性好、导热率低以及 价格便宜等特点,也使其在热防护领域的应用引 人关注。华小玲等制备的酚醛纤维复合材料密度 低至 1.26 g/cm³,并显示出良好的隔热性能^[13]; 谭钰等制备的酚醛 - 石英与酚醛 - 高硅氧混杂纤 维复合材料密度分别为 1.46 g/cm3 和 1.54 g/ cm³,但并未给出烧蚀性能数据^[14];笔者相关的研 究工作表明[15-16],在石英/钡酚醛复合材料中混 杂酚醛纤维增强体,在烧蚀过程中,钡酚醛树脂炭 残留物、酚醛纤维炭残留物和熔融石英纤维相互 反应,形成一体的炭层结构,在降低原有材料密度 的同时有效地解决了石英/酚醛复合材料烧蚀分 层问题。

本文在之前的工作基础上,将酚醛纤维引入石 英/苯并噁嗪复合材料体系,期待能够有效解决石 英/苯并噁嗪复合材料烧蚀分层的问题,制得密度 小、背温低的耐烧蚀复合材料。以模压工艺成型酚 醛 - 石英/苯并噁嗪混杂纤维复合材料试样,研究 了该试样的力学性能、耐烧蚀性能和耐冲刷性能, 分析该材料体系在高热环境下的主要失效特征。

1 实验部分

1.1 原材料及试样制备

本文使用的 M 型苯并噁嗪树脂(BenZoxazine, BZ)由四川大学提供,室温条件下为淡黄色固体。 树脂基体的固化制度为 130 ℃/4 h + 140 ℃/3 h + 160 ℃/1 h + 180 ℃/1 h + 235 ℃/1 h。酚醛 - 石英 混织纤维平纹布由宜兴新立织造有限公司提供,编 织平纹布的酚醛纤维与石英纤维丝束的规格为 30 tex,两者质量比为1:1,平纹布面密度约为 175 g/m²,平纹布经向、纬向无差异。其中,酚醛纤 维(商品名:Kynol)由日本荣群化工制造。

酚醛 - 石英/苯并噁嗪(简记为 P-Q/BZ)混 杂纤维复合材料试样经模压法制备。BZ 树脂在 室温条件下溶于分析纯的丙酮中(质量比为 100:30)。复合材料的固化制度同 BZ 树脂基体, 分别在加热 6 h 和 8 h 时施加 1 MPa 和 3 MPa 压 力。P-Q/BZ 复合材料试样密度约为 1.36 g/cm³, 混杂纤维体积含量约为 41%, 空隙率约为 1.8%。

1.2 测试方法

在 TGA/DSC 1 – 1100SF (Mettler) 热失重分 析仪上测试 N₂ 中 BZ 树脂基体和酚醛纤维的热 解行为。温度范围为室温至 1000 ℃,升温速率为 10 ℃/min,在试样的初始热解温度(T_i)、峰值热 解温度(T_p)和热解结束温度(T_e)可从热解微分 曲线上获得^[17]。

将 P-Q/BZ 复合材料试样分为 3 组, 其中 2 组分别在 300 ℃ 和 550 ℃ 的 N₂ 气氛中加热 15 min,随炉冷却。仪器:OTL - 1200 石英管式 加热炉(湘仪天平仪器设备有限公司)复合材料 的弯曲强度及弹性模量根据 GB/T 1449 - 2005 提供的三点弯曲法获得;复合材料的层间剪切强度 (InterLaminar Shear Stress, ILSS) 根据国际标准 ISO 14130:1997 提供的短梁剪切法获得。试样 切割的长宽方向平行于表面纤维方向。实验仪器:WDW - 100 型电子万能实验机。

根据 GJB323 - 96 测试复合材料的耐氧 - 乙炔 焰烧蚀性能,实验平台:DR6130(武汉辰龙精密仪 器有限公司)。发动机尾焰烧蚀试验测试复合材料 试样的耐冲刷性能,在北京航天长征飞行器研究所 提供的小型固体发动机测试平台上完成^[10],试样 切割的长宽方向平行于表面纤维方向。

采用 FEI Quanta 200 型场发射扫描电子显微 镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)观察试样 表面,试样表面喷金处理。

2 结果与分析

2.1 BZ 树脂与酚醛纤维热解分析

图 1 为酚醛纤维与 BZ 树脂的热解微分曲 线。从该图中可以获得试样的初始热解温度、峰 值分解温度以及分解基本结束温度数值。其中, 酚醛纤维的 T_i 、 T_p 和 T_e 分别约为 416 \mathbb{C} 、500 \mathbb{C} 和 792 \mathbb{C} ,热解温度范围约为 376 \mathbb{C} 。BZ 树脂的 T_i 、 T_p 和 T_e 分别约为 295 \mathbb{C} 、399 \mathbb{C} 和 624 \mathbb{C} ,热 解温度范围约为 329 \mathbb{C} 。由此图可知,两种材料 的热解微分曲线趋势相似,热解温度分布较宽, BZ 树脂耐热性稍差,先于酚醛纤维热解;在400 ~ 600 \mathbb{C} 范围内酚醛纤维与 BZ 树脂均发生热解反 应,有较大温度重叠区;且在 500 \mathbb{C} 左右,BZ 树脂 与酚醛纤维的热解反应较为剧烈,酚醛纤维与 BZ 树脂有共同成炭的热解温度范围基础。



图 1 酚醛纤维和苯并噁嗪树脂的热解微分曲线 Fig. 1 Derivative thermo-gravimetry curves of phenolic fibers and benzoxazine resin

2.2 酚醛 – 石英/BZ 混杂复合材料力学性能

表1中列出了热处理前后 P-Q/BZ 复合材料 试样厚度变化和力学性能的信息。

表 1 热处理前后 P-Q/BZ 混杂复合材料试样厚度 和力学性能

Tab. 1 Thickness and mechanical properties for P-Q/BZ hybrid composites before and after thermal treatment

性能	原始试样	300 ℃加热 处理后试样	550 ℃加热 处理后试样
厚度/ %	0	22.0	16.5
弯曲强度/ MPa	283 ± 5	120 ± 6	9.5 ± 0.8
弯曲模量/ GPa	10.8 ± 0.3	6.4 ± 0.5	1.5 ± 0.2
层间剪切 强度/MPa	22.6 ± 0.4	9.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1

从表中可知,P-Q/BZ 复合材料原始试样的弯 曲性能较好,层间结合好,层间剪切强度高达 22.6 MPa,与 RTM 工艺制备的部分烧蚀材料相 当^[8]。相较于原始试样,P-Q/BZ 复合材料在 N₂ 中 300 ℃加热处理后,均匀膨胀,平均厚度增加 22%

左右。加热后的试样力学性能迅速下降:弯曲强度 从283 MPa 迅速下降至 120 MPa,下降幅度约为 58%;弯曲模量从10.8 GPa 降至6.4 GPa,降幅约 为41%; ILSS 从 22.6 MPa 降至 9.4 MPa, 降幅约 58%。图2为P-Q/BZ试样的弯曲断口照片,其中 图 2(a) 与图 2(b) 略有放大,图 2(c) 略有缩小。从 该图可以观察到:热处理前 P-Q/BZ 试样底层分 层,有纤维断裂痕迹,以拉应力失效为主,见 图 2(a);300 ℃加热处理后, P-Q/BZ 试样以剪切失 效为主,试样分层明显可见,见图 2(b)。P-Q/BZ 复合材料在 300 ℃加热过程中,BZ 树脂基体开始 热解,酚醛纤维热解程度不高;试样发生剧烈膨胀, 这点与酚醛 - 石英/钡酚醛复合材料明显不同^[10]; P-Q/BZ 试样界面遭到破坏的同时树脂传递载荷作 用下降, ILSS 强度下降迅速, 弯曲破坏模式发生变 化,但尚有一定的承载能力。

. 99 .

P-Q/BZ 复合材料在 N₂ 中经过 550 ℃加热处 理后,BZ 树脂基体与酚醛纤维基本热解完成,发 生炭化收缩,因此试样较 300 ℃热处理后试样略 有收缩,仍比原试样增厚 16.5% 左右;从图 2(c) 中白色箭头所示位置可以看到,P-Q/BZ 试样因为 膨胀、收缩的过程,产生严重的分层,界面被破坏 导致承载能力大幅削弱,ILSS 趋势于零,弯曲强 度下降至几兆帕。



before and after thermal treatment in N2

综上分析, P-Q/BZ 混杂复合材料中,由于 BZ 树脂基体在固化过程中无小分子释放等原 因,该材料的室温弯曲性能和层间剪切强度较 好;但 BZ 树脂热解温度较低,且 300 ℃热处理 过程中试样发生严重膨胀,界面强度大幅下降; 当 BZ 树脂基体与酚醛有机纤维均完成热解后, 试样不能承载,在石英纤维支持作用下,试样保 持完整。

2.3 酚醛 – 石英/BZ 混杂复合材料耐氧 – 乙炔 焰烧蚀性能

P-Q/BZ 试样的氧 - 乙炔焰烧蚀的质量烧蚀 率为 0.048 4 ± 0.004 8 g/s,线烧蚀率约为 -0.081 ± 0.011 mm/s。P-Q/BZ 复合材料烧蚀 后,未发现有宏观分层现象,烧蚀后炭层高于原试 样,厚度增加,如图 3 所示。P-Q/BZ 复合材料混 杂酚醛纤维后能够改善石英/苯并噁嗪复合材料 烧蚀分层现象^[8],但试样仍处于不稳定状态,线 烧蚀率离散性过大。



图 3 氧 – 乙炔焰烧蚀后的 P-Q/BZ 试样 Fig. 3 P-Q/BZ specimen after the oxyacetylene flame test

图 4 为 P-Q/BZ 试样烧蚀后表面取样的微观 照片。从该图中可以看出,炭层呈多层结构,层间 有较大孔隙。图 4 中所示方框"a"区域为典型的 热解炭区;箭头 b 所示两区域为典型的石英纤维 熔融区,可以明显看出,两熔融区之间的间隙, 图 4中"c"区域为表层烧蚀脱落后残留的热解炭 区域。由此可知,P-Q/BZ 复合材料在烧蚀过程中 BZ 树脂基体、酚醛纤维形成的热解炭与石英纤维 形成的熔融产物未能形成整体、微观分层,是一种 不稳定的炭层结构。



图 4 氧 – 乙炔焰烧蚀后的 P-Q/BZ 试样表面 SEM 照片 Fig. 4 SEM images of the surfaces of P-Q/BZ specimen after the oxyacetylene flam test

2.4 酚醛 - 石英/BZ 混杂复合材料耐冲刷性能

由前文分析知,P-Q/BZ 混杂复合材料在经历 高温加热会迅速膨胀,当 BZ 树脂基体与酚醛纤 维热解成炭后,试样层间界面结合差,高温烧蚀过 程中炭层微观分层,形成不稳定的炭层结构,在发 动机尾焰烧蚀中,试样抗气流冲刷能力差,质量损 失高达59% 左右,材料整体结构被破坏,部分纤 维被完全冲断,如图 5 所示。图 5 中白方框区域 为发动机尾焰烧蚀中热流密度标识点中的最高热 流密度,约为 6705 kW/m²。选取此点进行微观形 貌分析,如图 6 所示。



图 5 发动机尾焰烧蚀后的 P-Q/BZ 试样 Fig. 5 P-Q/BZ specimen after the exhaust plume ablative

由图 6 可知, P-Q/BZ 试样经发动机尾焰烧蚀 后,烧蚀表面纤维纵横交错排列明显,空隙明显, 部分纤维顺气流方向冲断。尚未熔融的石英纤维 表面裸露,无明显的碳硅氧化反应产物附着。石 英纤维之间夹杂的酚醛纤维与 BZ 树脂基体形成 的块状热解炭产物,可以明显观察到酚醛纤维热 解、炭化后的短纤维形态。



图 6 发动机尾焰烧蚀后 P-Q/BZ 试样高热流 密度区域处的微观形貌

Fig. 6 Microstructure of P-Q/BZ specimen at high heat flux after the exhaust plume ablative test

由上述分析知, P-Q/BZ 混杂纤维复合材料耐 冲刷能力差, 限制了 P-Q/BZ 复合材料的应用, 需 第3期

要进一步的改进。

3 结论

1) BZ 树脂基体先于酚醛纤维热解,二者仍 有较宽的热解温度重叠区。

2) P-Q/BZ 混杂纤维复合材料室温力学性能 好,加热后试样膨胀,力学性能下降迅速,弯曲载 荷作用下,主要失效方式从拉应力失效向剪切失 效转变。

3) P-Q/BZ 混杂纤维复合材料在氧 - 乙炔烧
 蚀过程中发生膨胀,试样宏观不分层,炭层微观结构分层明显。

参考文献(References)

- [1] Helber B, Asma C O, Babou Y, et al. Material response characterization of a low-density carbon composite ablator in high-enthalpy plasma flows[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 4530-4543.
- [2] Chen S A, Hu H F, Zhang Y D, et at. Effects of hightemperature annealing on the microstructure and properties of C/SiC-ZrB2 composites[J]. Materials & Design, 2014, 53: 791-796.
- [3] 刘文光,舒斌,刘文洁.基于温度及应力约束的功能梯度 材料壳热分析[J].科学技术与工程,2016,16(13): 124-129.

LIU Wenguang, SHU Bin, LIU Wenjie. Temperature and stress dependent based analysis of a functionally grade material shell [J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(13): 124 – 129. (in Chinese)

- [4] 刘欣,顾宜.苯并噁嗪热固化过程中体积变化的研究[J].高分子学报,2000(5):612-618.
 LIU Xin, GU Yi. Study on the volumetric change during ring-opening polymerization of benzoxazines[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(5):612-618. (in Chinese)
 [5] 向海. RTM 成型用高性能苯并噁嗪树脂的分子设计、制
 - 备和性能研究[D]. 成都:四川大学,2005. XIANG Hai. Study on the molecular design, synthesis and properties of high performance RTM resins based on benzoxazine [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005. (in Chinese)
- [6] 张飞,牛慧军,赵立波,等. RTM 用苯并噁嗪树脂基碳纤 维复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料,2011, 39(11):60-63.
 ZHANG Fei, NIU Huijun, ZHAO Libo, et al. Study on the properties of benzoxazine resin molding carbon fiber composites used by RTM process [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11): 60-63. (in Chinese)
- [7] 尹昌平,肖加余,曾竟成,等.用于CIRTM工艺的环氧树 脂酚醛树脂的固化工艺研究[J].材料导报,2012,

26(2): 63-66.

YIN Changping, XIAO Jiayu, ZENG Jingcheng, et al. Curing reaction of epoxy resin and phenolic resin for CIRTM process [J]. Materials Review, 2012, 26(2): 63 - 66. (in Chinese)

- [8] 李建伟. 石英/酚醛复合材料 RTM 成型工艺及性能研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2008.
 LI Jianwei. Manufacturing process and properties of quartz fiber reinforced phenolic resin composites by RTM process [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008. (in Chinese)
- [9] Economy J, Clark R A. Fibers from novolacs: 3650102 [P]. 1972-05-21.
- [10] Economy J, Clark R A. Ablative composites containing novolac fibers: 3714111[P]. 1973-01-03.
- [11] Horrocks A R, Anand S C, Sanderson D. Complex char formation in flame retarded fibre-intumescent combination: 1. scanning electron microscopic studies [J]. Polymer, 1996, 37(15): 3197 - 3206.
- [12] Natali M, Rallini M, Puglia D, et al. EPDM based heat shielding materials for solid rocket motors: a comparative study of different fibrous reinforcements [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11): 2131-2139.
- [13] 华小玲,张宗强, 匡松连. 酚醛纤维/酚醛复合材料烧蚀 防热性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(21): 85-88.
 HUA Xiaoling, ZHANG Zongqiang, KUANG Songlian. Research on ablation and thermal protection properties of phenolic fiber/phenolic composites [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(21): 85 - 88. (in Chinese)
- [14] 谭珏,郑裕东, 匡松连,等. 耐烧蚀硅基纤维布增强酚醛 树脂复合材料的高温氧化性能与力学性能[J]. 北京科技 大学学报, 2012, 34(6): 677-682.
 TAN Jue, ZHENG Yudong, KUANG Songlian, et al. High temperature oxidation property and mechanical properties of ablation-resistant silicon fiber reinforced phenolic resin composite materials[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(6): 677-682. (in Chinese)
- [15] 边立平,肖加余,曾竟成,等. 酚醛纤维增强酚醛树脂复合材料失效特征研究[J]. 复合材料学报,2013,30(增刊):224-229.
 BIAN Liping, XIAO Jiayu, ZENG Jingcheng, et al. Study on failure characteristic of phenolic fibers reinforced phenolic resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica,
- 2013, 30(Suppl): 224 229. (in Chinese)
 [16] Bian L P, Xiao J Y, Zeng J C, et al. Microstructural interpretation of the ablative properties of phenolic-quartz hybrid fabric reinforced phenolic resin composites [J].
- [17] Bian L P, Xiao J Y, Zeng J C, et al. Effects of thermal treatment on the mechanical properties of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fiber reinforced phenolic resin composite materials[J]. Materials & Design, 2014, 54: 230-235.

Materials & Design, 2014, 62: 424 - 429.