



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113845748 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202111158262.7

C08K 7/28 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.30

C08K 7/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113845748 A

(56) 对比文件

US 4504532 A, 1985.03.12

(43) 申请公布日 2021.12.28

审查员 任红繁

(73) 专利权人 航天特种材料及工艺技术研究所

地址 100074 北京市丰台区云岗北里40号

院

(72) 发明人 许孔力 夏雨 李峥 许学伟

谢永旺

(74) 专利代理机构 北京格允知识产权代理有限公司

公司 11609

专利代理师 谭辉

(51) Int. Cl.

C08L 61/14 (2006.01)

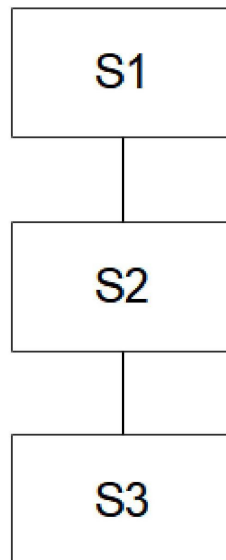
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种轻量化耐烧蚀防隔热材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种轻量化耐烧蚀防隔热材料及制备方法,该材料至少包括彼此错落分布的通过在降低树脂基底粘度的条件下加入空心填料而形成的第一孔隙与通过在第一高温条件下迫使部分组分的形态转变而形成的第二孔隙,以及至少部分不定向地分布在第一与第二孔隙中的短切纤维。本发明从与现有解决方案完全相反的设计思路出发而选用了适量的高沸点溶剂与空心填料一起加入到体系中,并通过设计体系的混合与固化工艺,使得在体系中协同发挥出了空心填料与由高沸点溶剂形成的微纳孔洞的隔热双重作用,实现了对热传导通道的更加充分的阻断。并且在高温条件下,依靠于空心填料与纤维的刚性骨架之间的协同作用,强化了树脂基体炭化后形成的炭层结构。



1. 一种轻量化耐烧蚀防隔热材料的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料至少包括彼此错落分布的通过在降低树脂基底粘度的条件下加入空心填料而形成的第一孔隙与通过在第一高温条件下迫使高沸点溶剂的形态转变而形成的第二孔隙,以及至少部分不定向地分布在第一孔隙与第二孔隙之间的短切纤维;

所述制备方法至少包括:

混合预配置好的高残碳酚醛树脂、空心填料与高沸点溶剂,得到树脂混料;

在树脂混料中加入短切纤维并混合均匀,得到预混料;

处理预混料以使其适于填充至成型模具;

在成型模具中加压固化后,得到轻量化耐烧蚀防隔热材料,

其中,通过在制备该材料时高沸点溶剂对树脂基底粘度的影响以及被迫的转变形态,使得短切纤维至少部分不定向地分布在第一孔隙与第二孔隙之间。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中包括通过加入可在第一高温条件下从树脂基底中被迫转变形态的高沸点溶剂来降低树脂基底粘度的方式嵌于树脂基底和/或短切纤维之间的空心填料。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的短切纤维以及空心填料均具有能够在第二高温条件下发生熔融而共同形成用于补强至少部分树脂基底在第二高温条件下发生炭化而形成的具有第三孔隙的炭化层的熔融态。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的短切纤维以及空心填料均具有能够在第二高温条件下发生熔融而共同形成用于补强至少部分树脂基底在第二高温条件下发生炭化而形成的具有第三孔隙的炭化层的熔融态。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的高残碳酚醛树脂与短切纤维的组份质量份数相同。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的制备方法,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的空心填料的组份质量份数为高残碳酚醛树脂的10%~30%。

7. 根据权利要求1~5任一项所述的制备方法,其特征在于,轻量化耐烧蚀防隔热材料中的高沸点溶剂的组份质量份数为高残碳酚醛树脂的5%~15%。

8. 根据权利要求1~5任一项所述的制备方法,其特征在于,所述高残碳酚醛树脂为钡酚醛和硼酚醛中的一种或两者的组合。

9. 根据权利要求1~5任一项所述的制备方法,其特征在于,所述高沸点溶剂为二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的一种或两者的组合。

10. 一种轻量化耐烧蚀防隔热材料,其特征在于,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料由权利要求1至9中任一项所述的方法制得。

## 一种轻量化耐烧蚀防隔热材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热防护材料技术领域,尤其涉及一种轻量化耐烧蚀防隔热材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 树脂基烧蚀材料作为一种固体耐热材料,主要用于导弹弹体、航天器再入舱外表面和火箭发动机内表面等。这种材料在热流作用下能发生分解、熔化、汽化、升华、侵蚀等物理和化学变化,借助材料表面的质量损失消耗大量热量,以达到保护飞行器内部的作用。所谓烧蚀,也就是导弹和飞行器再入大气层时在热流作用下,由热化学和机械过程引起的固体表面的质量迁移(材料消耗)现象。酚醛树脂作为一种高交联密度的热固性树脂材料,在300℃以上开始分解,随着分解温度的提高,逐渐碳化形成碳化层,碳化层强度高且耐热性强,适应于高温、高压、高速气流冲刷等极端恶劣的环境,因此酚醛树脂基复合材料广泛用作航天器烧蚀材料。在耐烧蚀领域,酚醛树脂是使用最早,并且目前仍在大量使用的烧蚀复合材料基体,以其成本低、耐热性和力学性能好的优势,酚醛树脂在热防护领域具有不可替代的地位。在发动机工作时间短的情况下,酚醛树脂的各项性能能够满足性能要求并且成本较低,因此在今后酚醛树脂仍然是这类发动机热防护材料的首选树脂基体。

[0003] 随着技术的发展,传统的酚醛树脂已经不能满足轻量化、高效隔热等方面的需求。为了提高树脂基热防护材料的隔热性能,通常是以酚醛树脂作为基体结构,通过向树脂基体中添加空心或多孔微球的方法以降低材料密度,提升材料整体隔热性能。上述方法虽然已成为目前较为成熟的烧蚀材料轻量化制备方法,在大量的专利与文献中也均有报道。

[0004] 现有技术中如公开号为CN111574808A的专利文件提出了一种轻质隔热复合材料及其制备方法,该复合材料包括:酚醛树脂100份;混纺纤维12~100份;其中,酚醛树脂中挥发份的含量为5~10份;该复合材料的原料还包括轻质填料,选自玻璃空心微球、酚醛空心微球中的一种或多种;基于100质量份的酚醛树脂,轻质填料的用量为3~30质量份。混纺纤维通过无机纤维和有机纤维混纺后短切而成。通过以下方式制备:采用连续的无机纤维和有机纤维混纺制备混纺纤维,然后将连续混纺纤维加捻后短切为设定长度的短切混纺纤维;将酚醛树脂与短切混纺纤维进行均匀混合、分散、干燥,制备轻质混纺纤维预浸料;采用模压成型工艺,将预浸料均匀装入热压模具中,在80~100℃加压3~10MPa定型,固化温度130~180℃,固化时间3~7h,制备得到复合材料。本发明制备的轻质隔热复合材料密度小,具有良好的力学性能、隔热性能与耐温性能,适用于防隔热系统。

[0005] 现有技术中公开号为CN108517102B的专利文件提出了一种轻质防隔热复合材料及其制备方法,该复合材料包括轻质纤维、酚醛树脂和轻质填充粒子;以所述的复合材料的总质量为100%计算,其中轻质纤维的质量百分含量为10%~40%,酚醛树脂的质量百分含量为53%~85%,轻质填充粒子质量百分含量为2%~10%;制备方法,该方法的步骤包括:(1)将有机纤维和无机纤维进行加捻混纺工艺复合,得到轻质纤维,混纺时纤维股数4~30股;(2)将步骤(1)得到的复合后的轻质纤维短切得到短切轻质纤维,短切轻质纤维的密度

为 $1.5\sim 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ,短切轻质纤维的长度为 $6\sim 60\text{mm}$ ; (3) 将轻质填充粒子与酚醛树脂溶液进行均匀混合,得到混合物; (4) 将步骤(2)得到的短切轻质纤维与步骤(3)得到的混合物进行均匀混合、分散、干燥后得到轻质预浸料,所得到的轻质预浸料中挥发份的质量含量为 $2\%\sim 15\%$ ; (5) 采用模压、等静压或铺层工艺,将步骤(4)得到的轻质预浸料均匀装入模具中进行固化,固化结束后得到轻质防隔热复合材料,得到轻质防隔热复合材料的密度为 $0.9\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ,热导率 $0.2\sim 0.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ; 固化程序为:首先在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 加压 $1.5\sim 10\text{MPa}$ ,然后升温至 $130\sim 180^\circ\text{C}$ ,保温时间 $3\sim 7\text{h}$ 。所述的酚醛树脂为镁酚醛、钡酚醛、氨酚醛、硼酚醛的一种或两种以上的混合;所述的轻质填充粒子为空心玻璃微球、酚醛空心小球的一种或两种的混合。

[0006] 然而此类技术方案存在至少一个以下问题尚未解决:1)降密度作用有限,根据不同种类的微球,当填料量达到一定工艺上限时,进一步增加填料会导致填料团聚富集,影响整体工艺性与均匀性;2)降导热作用有限,微球多为陶瓷或者玻璃填料,本身导热基数高,另外由于尺寸受限,无法形成隔热效果更好的微纳孔洞,隔热效果不理想;3)轻质填料的填充工艺要求低粘度的树脂基体,故而常规轻质烧蚀材料能用于热熔法预浸料体系,却难以匹配短切纤维预混料体系。

[0007] 此外,一方面由于对本领域技术人员的理解存在差异;另一方面由于申请人做出本发明时研究了大量文献和专利,但篇幅所限并未详细罗列所有的细节与内容,然而这绝非本发明不具备这些现有技术的特征,相反本发明已经具备现有技术的所有特征,而且申请人保留在背景技术中增加相关现有技术之权利。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术不足,提供一种能大幅降低材料密度,提高材料隔热性能,同时可兼顾耐烧蚀及耐热性能的轻量化耐烧蚀防隔热材料及其制备方法。

[0009] 本发明提出的一种轻量化耐烧蚀防隔热材料,至少包括彼此错落分布的通过在降低树脂基底粘度的条件下加入空心填料而形成的第一孔隙与通过在第一高温条件下迫使部分组分的形态转变而形成的第二孔隙,以及至少部分不定向地分布在第一与第二孔隙中的短切纤维。第一孔隙指的是空心填料中本身就形成的孔隙,第二孔隙指的是部分组分在高温条件下从固态或也转变为气态而形成的孔隙。短切纤维的不定向地分布指的是大量短切纤维在成型后得到的轻量化耐烧蚀防隔热材料中相对姿态不同。错落分布指的是包括一定量的第一孔隙的分布区域与包括一定量的第二孔隙的分布区域相重合。

[0010] 根据一种优选实施方式,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中包括通过加入可在第一高温条件下从树脂基底中被迫转变形态的部分组分来降低树脂基底粘度的方式嵌于树脂基底和/或短切纤维中的空心填料。转变形态主要指的是由液态或固态转变至气态。

[0011] 根据一种优选实施方式,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的短切纤维以及空心填料均具有能够在第二高温条件下发生熔融而共同形成用于补强至少部分树脂基底在第二高温条件下发生炭化而形成的具有第三孔隙的炭化层的熔融态。补强指的是在第二高温条件下发生熔融而共同形成的熔融态可流动地填充至树脂基底在第二高温条件下发生炭化而形成的炭化层中的第三孔隙。

[0012] 本申请提出的一种轻量化耐烧蚀防隔热材料,至少包括高残碳酚醛树脂、空心填

料、高沸点溶剂和短切纤维中的一个或几个组份,其中,通过在制备该材料时高沸点溶剂对树脂基底粘度的影响以及被迫的转变形态,使得短切纤维至少部分不定向地分布在第一与第二孔隙中。

[0013] 根据一种优选实施方式,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的高残碳酚醛树脂与短切纤维的组份质量份数相同。

[0014] 根据一种优选实施方式,所述轻量化耐烧蚀防隔热材料中的空心填料的组份质量份数为高残碳酚醛树脂的10%~30%。

[0015] 根据一种优选实施方式,轻量化耐烧蚀防隔热材料中包括通过在第一高温条件下迫使组份质量份数为高残碳酚醛树脂的5%~15%的部分高沸点溶剂的形态转变而形成的第二孔隙。

[0016] 根据一种优选实施方式,所述高残碳酚醛树脂为钡酚醛和硼酚醛中的一种或两者的组合。

[0017] 根据一种优选实施方式,所述高沸点溶剂为二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的一种或两者的组合。

[0018] 本申请提出的一种轻量化耐烧蚀防隔热材料的制备方法,至少包括:

[0019] 混合预配置好的酚醛树脂、空心填料与高沸点溶剂,得到树脂混料;

[0020] 在树脂混料中加入短切纤维并混合均匀,得到预混料;

[0021] 处理预混料以使其适于填充至成型模具;

[0022] 在成型模具中加压固化后,得到轻量化耐烧蚀防隔热材料,

[0023] 其中,通过在制备该材料时高沸点溶剂对树脂基底粘度的影响以及被迫的转变形态,使得短切纤维至少部分不定向地分布在第一与第二孔隙中。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明提供的轻量化耐烧蚀防隔热材料的制备方法的简化流程示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合附图进行详细说明。

[0026] 本发明提出了一种轻量化耐烧蚀防隔热材料的制备方法,通过该制备方法得到材料能够大幅降低材料密度,提高材料隔热性能,同时可兼顾耐烧蚀及防热性能。该制备方法主要包括步骤S1~S3。

[0027] S1:在高残碳树脂中添加空心填料与高沸点溶剂。

[0028] 称取一定质量的酚醛树脂,并加入适量的空心填料与高沸点溶剂。其中,空心填料的添加量为酚醛树脂总质量的10%~30%。其中,高沸点溶剂的添加量为酚醛树脂总质量的5%~15%。

[0029] 将混合后得到的混合体系倒入双行星混合机中混合一定时间,至各组分分散均匀。上述混合体系的混合时长可优选为30分钟。

[0030] 本申请中提及的高残碳树脂即为具有高残碳率的树脂,主要指的是用于固体火箭发动机热防护材料的树脂基体,树脂基体是烧蚀表层的主要碳源,其残炭率是评价烧蚀材料的耐烧蚀性能的一个重要指标。残炭率是指某一种有机材料(通常为酚醛树脂及其衍生

物)在一定的高温下分解后残留下来的物质重量与原物质重量的百分比。通常,材料的残炭率与烧蚀率成反比关系。烧蚀率是指在单位时间内,材料因烧蚀而减少的厚度或失去的质量,用mm/s或kg/s表示。

[0031] 酚醛树脂是酚类和醛类缩聚而成的树脂性物质的总称,通常是由苯酚或同系物(如甲酚、二甲酚)和甲醛作用而制得的液态或固态产品。根据所用原料的类型、酚与醛的配比、催化剂的类型的不同,可分为热塑性和热固性两类不同的树脂。热固性酚醛树脂(Thermosetting Phenolic Resin)受热后变为不溶不熔状态。

[0032] 该轻量化耐烧蚀防隔热材料中的高残碳酚醛树脂可以为钡酚醛或硼酚醛。此处采用的钡酚醛树脂可以通过将苯酚和甲醛在碱性介质下进行缩聚,并使缩聚停留在链型和支链型阶段,从而合成出具有高邻位结构的酚醛树脂。钡酚醛树脂与一般热固性酚醛树脂相比,具有粘度小、固化速度较快、成型固化温度较低。钡酚醛树脂的外观为深红色透明液体。此处采用的硼酚醛(BPF)树脂可以是在一定条件下将苯酚、甲醛制成酚醛低聚物后再将其与硼酸共聚制得的硼改性酚醛树脂,BPF树脂的制备方法主要有前期硼酸苯酯法和中期水杨醇法。

[0033] 表1

[0034]	树脂类型	初始热解 温度/°C	峰值热解 温度/°C	残碳率/%		
				700°C	800°C	900°C
[0035]	钡酚醛	424	594	-	-	56
	硼酚醛	430	625	70	-	>60

[0036] 高残碳酚醛树脂中固含量不低于85%,游离酚不高于18%。此处提及的固含量也称不挥发份含量,是指将树脂在规定条件下烘干,使树脂中游离酚、游离醛及水分在高温下挥发,烘干后剩余部分占总量的质量百分数。此处提及的游离酚,是指在反应过程中未反应的或是反应终了时仍残留的酚,对于酚醛树脂而言,指的是固化后仍存在在树脂中的未反应的酚类。

[0037] 由于本发明需要主动加入高沸点溶剂,因此需尽量控制酚醛树脂本体中的可挥发物质比例,因而选择高固含量低游离酚的酚醛体系。

[0038] 本申请提及的高沸点溶剂通常是指沸点在150°C以上的溶剂,可以替代很大一部分其他溶剂,其在常温下不易挥发。其中,高沸点溶剂可以为二甲基甲酰胺与二甲基亚砷中的一种或两者的组合。其中,二甲基甲酰胺又名N,N-二甲基甲酰胺、N-甲酰二甲胺、甲酸二甲基酰胺或DMF,其分子式为C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>0</sub>,其沸点为153°C,常温下其为无色透明液体。其中,二甲基亚砷又名亚硫酸基双甲烷或DMSO,其分子式为C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S,其沸点为189°C,常温下其为无色透明液体。其中,高沸点溶剂要求为分析纯,分析纯是指化学试剂的纯度规格之一,纯度至少达到99.7%。

[0039] 本申请所提及的该空心填料为表观密度低于0.25g/cm<sup>3</sup>的空心填料。其中,空心填料是指一类尺寸在纳米至数毫米、内部中空的球壳型材料,空心微球材料具有和实心微球相同的体积,但是同时具有空心结构,所以同等大小的空心微球材料比实心微球材料具有更加轻便、隔热性能好的特点,空心微球材料的制备方法主要包括以单体为原料的空心微

球制备方法和以聚合物为原料的空心微球制备方法。

[0040] 空心填料可以选用空心玻璃微球、空心陶瓷微球中的一种或两者的组合。其中,空心玻璃微球(Hollow Glass Microsphere,HGM)是一种粒径为微米级的球形中空结构的轻质颗粒粉体材料,按照微球的形成方式可分为人造微球和粉煤灰空心微球,HGM在化学成分上主要由硅酸盐玻璃体系组成,通常优先采用的是含若干氧化物添加物的碱金属或碱土金属硼硅酸盐组成体系,其密度一般在 $0.10.7\text{g}/\text{cm}^3$ ,粒径范围一般为 $5\sim 200\mu\text{m}$ 。空心玻璃微球、空心陶瓷微球为纯白色粉末。

[0041] 空心填料的平均粒度要求低于 $500\mu\text{m}$ 。平均粒度是表征整个粉末体的一种粒度参数。在本申请中选用了与传统轻质烧蚀材料方案接近的无机或有机轻质填料作为空心填料,并要求粒度较低,使其与高沸点溶剂形成的微纳孔径匹配性好,整体均一性较高。

[0042] 空心填料作为新型的树脂材料填充物,具有减低材料密度、增加流动性、隔热、吸音、耐磨等功效,是非常好的填充材料,但是由于其是微米级中空材料,在加工过程中容易破碎,导致其丧失原有功能。本领域原有的中空玻璃微球填充改性树脂基复合材料方法主要是两种:

[0043] 一、将玻璃微球与树脂材料以及其它助剂一同加入高速搅拌机中搅拌混合,在双螺杆造粒机的喂料口将混合好的物料加入,通过挤出造粒得到中空玻璃微球填充的树脂基复合材料粒子。该方法造成玻璃微球破碎的地方有:1.在高速搅拌机中,容易造成中空玻璃微球的破碎;2.在挤出喂料阶段一次加料,混合物在螺杆中未熔融之前为固体,混合物在螺杆的剪切力以及固体颗粒的挤压下,很容易破碎,从而导致中空玻璃微球的破碎;

[0044] 二、将双螺杆造粒机分段开口,侧向喂料,中空玻璃微球在双螺杆造粒机靠近机头(造粒出口)处加料,因为在此处的螺杆只剩下混合和粘合的作用;树脂已处于熔融状态,减小了对中空玻璃微球的剪切力,进而减少中空玻璃微球的破碎。但是这种方法的弊端在于:1.玻璃微球的剂量比很难控制;2.玻璃微球的分布不均匀,导致复合材料性能不稳定。

[0045] 针对上述本领域原有的中空玻璃微球填充改性树脂基复合材料方法所存在的问题,本申请通过设计在加工过程中将高沸点溶剂与空心填料同步骤加入,液态的高沸点溶剂可降低整个混合体系/树脂基底在混合过程中的粘度,从而能够有效地减少混合时微球的破碎。

[0046] 并且,在常规的仅加入微球的轻质隔热材料中,根据不同种类的微球,当其添加量达到一定工艺上限时,进一步增加添加量会导致填料团聚富集,影响整体工艺性与均匀性,降密度作用有限。本发明与该常规操作相比,利用高沸点溶剂可在后续加工步骤的高温环境下汽化而在材料中留下微纳孔洞,能够有效克服当微球量达到一定工艺上限时会导致填料团聚富集的问题,能够有效保障加工的工艺性与均匀性。

[0047] 此外,空心微球本身导热基数高且尺寸受限,无法形成隔热效果更好的微纳孔洞,隔热效果不理想。对此,在本发明中,摒弃了传统的单一的依赖于微球提供的孔洞来控制热量传导与对流的设计方案,本发明采用高沸点溶剂与微球相结合的方法,在材料中形成匹配性好、整体均一性较高的微纳孔径,以此在进一步降低体系密度的同时,还能够有效提高材料的隔热能力。

[0048] 优选地,为进一步增强空心填料内短切纤维的间隙填充率,短切纤维可以分为两次加入。即,在S1步骤中,将称取得到的一定质量的短切纤维分为第一短切纤维与第二短切

纤维。第一短切纤维与第二短切纤维的质量百分比可以是4:6,或3:7。

[0049] 在称取得到一定质量的空心填料后,将其第一短切纤维与空心填料进行混合。此处选用通道内具有无机磁性纳米粒子的空心填料。此处第一短切纤维选用其纤维体带有磁性的短切纤维。

[0050] 该空心填料可以通过将微球与磁性纳米颗粒共沉淀而使得微球的孔通道内附着上的无机磁性纳米粒子的方式制备得到的。该空心填料也可以是核壳结构,且其内核为由无机磁性纳米粒子组成的磁性内核,其多孔外壳可以是包裹无机磁性纳米粒子而形成在其外部的空心玻璃微球、空心陶瓷微球、聚合物空心微球等等。无机磁性纳米粒子为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、铁、镍、钴等中的一种或几种。

[0051] 该第一短切纤维可以通过制备时加入无机磁性纳米粒子的方式或是表面沉积无机磁性纳米粒子的方式来使其纤维体带有磁性。

[0052] 在称取得到一定质量的空心填料后,在可汽化溶剂下加入第一短切纤维与空心填料进行混合。空心填料利用其孔通道内的磁力作用主动地将溶剂中的第一短切纤维抓取并相对地定位至其孔通道内。短切纤维的长度不影响其从空心填料的孔通道内进入。

[0053] 待溶剂汽化后未被抓取至空心填料内的部分第一短切纤维附着在空心填料的外表面。在后续步骤的混合过程中,该部分短切纤维可以在混合作用下进入到树脂基底和/或高沸点溶剂中去。

[0054] 在S2步骤中,加入第二短切纤维。将加入第二短切纤维后的树脂在捏合机中混合均匀,得到预混料。

[0055] S2:加入短切纤维。

[0056] 向混合后得到的树脂中加入短切纤维。其中,短切纤维与酚醛树脂等质量份数添加。即短切纤维与酚醛树脂的质量份数相同。

[0057] 将加入短切纤维后的树脂在捏合机中混合均匀,得到预混料。

[0058] 本申请所提及的短切纤维可以为短切玻璃纤维、短切石英纤维、短切高硅氧纤维中的一种。短切纤维(丝)是由纤维长丝经过短切机械切制而成,长度通常以mm为单位。

[0059] 本申请中短切纤维的纤维长度要求高于20mm。

[0060] 有较多文献及专利报道通过溶剂挥发形成微纳孔洞从而降低体系密度与热导率的方法,但是此类方法得到的纯孔洞结构也导致了材料整体的抗压缩性能的大幅下降,无法满足实际使用需求。对此,在本申请中所提出的制备方法中还采用了短切纤维进行协同增强,通过前面步骤中添加的刚性空心填料提供的在Z向上的支撑作用,再加上短切纤维增强材料的各向增强作用,保障了材料的整体的抗压缩性能。与酚醛泡沫类、酚醛(类)气凝胶类多孔材料相比,本发明所提出的制备方法中实现了刚性空心微球与短切纤维之间的协同作用,能够有效地克服材料本体强度偏低的问题,材料压缩强度等力学指标有较大幅度的提升,更能匹配真实环境的使用需求。

[0061] S3:模具内固化,得到轻量化耐烧蚀防隔热材料。

[0062] 将得到的预混料在通风环境中晾晒24h。晾晒后采用松散机进行打散。将打散后的预混料填充入预设的成型模具中进行加压固化,得到轻量化耐烧蚀防隔热材料。

[0063] 第一高温条件即指的是在模具内固化的环境温度和/或压力等的配置。第二高温条件即指的是在高温下发生烧蚀的环境温度和/或压力等的配置。



[0064] 其中,加压固化过程中的温度参数可优选为160℃,加压固化时长可优选为4h。加压固化过程中的温度参数可优选为185℃,加压固化过程的时长可优选为2.5h。

[0065] 为实现短切纤维更好的增强效果,本申请采用了彼此沸点不同的两种高沸点溶剂的组合。两种高沸点溶剂同步添加。两种高沸点溶剂可以分别为二甲基甲酰胺与二甲基亚砷。二甲基甲酰胺与二甲基亚砷之间的质量份数比可以是5:5,或6:4,或7:3。第一高沸点溶剂即二甲基甲酰胺的沸点比第二高沸点溶剂即二甲基亚砷的沸点低,比二甲基亚砷更早发生挥发。加压固化过程中可以是按照分阶段地按照一定升温速率的方式逐步升温,升温峰值不低于第二高沸点的沸点值。升温峰值可以是指恒定保温固化过程中的预设温度,该预设温度不低于第一高沸点与第二高沸点的沸点值。恒定保温固化过程中的预设温度不低于酚醛树脂的玻璃化温度。预设温度及预设加压固化时长下足以使得高沸点溶剂均转变为气体状态。在加压固化过程中,第一高沸点溶剂先挥发而形成位于具有较低交联度的网状结构中分子链周围的孔隙。继续升温,在达到升温峰值下,第二高沸点溶剂后挥发而形成位于具有较高交联度的网状结构中分子链周围的孔隙。混合体系的交联度较低的情况下,若设置过量溶剂汽化,产生的气体体积较大而可能会上升穿透此时粘度较低的混合体系进入外部环境,在制备得到的材料中形成较大的孔洞甚至影响材料的成型质量。对此,本申请采用两种不同沸点溶剂组合使用,不仅使得成型速率加快,并且保障了有效的预期孔隙率。最终成型得到的轻量化耐烧蚀防隔热材料中也可以含有少量的高沸点溶剂残留,虽然会对材料的热导率有一定的影响,但足以保证热导率符合要求即可。

[0066] 用于制备轻量化耐烧蚀防隔热材料的用料包括高残碳酚醛树脂、空心填料、高沸点溶剂和短切纤维。其中,各组份质量份数可以分别优选为:高残碳酚醛树脂,100份;空心填料,10~30份;高沸点溶剂,5~15份;短切纤维,100份。

[0067] 目前,为使得制备的热防护隔热材料具有较低的密度,常规处理方法之一即是空心填料作为密度调节材料加入热防护隔热材料体系。然而问题在于,若要使材料密度减小,增加材料隔热性能,则需要加入的空心填料的量越大,但由于酚醛树脂粘度较高,尤其是带有环氧基的酚醛树脂粘度非常大,致使空心填料的最大填充量受到制约。对此,为了尽可能提高空心填料的填量,降低树脂体系粘度成为增加空心填料填量的一种有效解决途径,从而使树脂对空心填料的浸润性更好。不过当空心填料的质量分数大于某种程度,将导致树脂的量相对不足。树脂对空心填料的浸润性变得很差,粘结强度降低。并且树脂的高粘度会降低其与空心填料的和易性,不利于热防护隔热材料成型时的工艺操作。甚至会造成热防护隔热材料产生微珠团聚,导致热防护隔热材料的性能变差。基于此,常规轻质烧蚀材料能用于热熔法预浸料体系,却难以匹配短切纤维预混料体系。

[0068] 本发明采用了高沸点溶剂并提出了适量的酚醛树脂、空心填料、高沸点溶剂与短切纤维之间的配比,使得整个体系的粘度具有较大的可调整空间,解决了常规轻质烧蚀材料只能用于热熔法预浸料体系,难以匹配短切纤维预混料体系的问题。

[0069] 相关研究也有提出采用丙酮、丁酮、二甲苯等溶剂来降低树脂体系粘度,并在空心填料与树脂基底混合后静置挥发的解决方案。

[0070] 例如,公开号为CN112094478A的专利文件提出了一种快速固化酚醛树脂基热防护材料的制备方法,在满足GJB 1595-93技术指标等要求的同时,克服了普通酚醛树脂基防热复合材料固化过程慢,制备周期长等问题。与普通酚醛树脂相比,高邻位酚醛树脂在固化过程

中由于酚羟基对位上未反应的氢位阻效应低,固化效率高,固化后的交联密度大,有着较优异的高温残炭率,与高比强度的高硅氧纤维模压复合后,具有更出色的耐热和力学性能。其包括以下制备步骤:a)将高邻位酚醛树脂和乙醇加入混合容器中,搅拌,再加入内脱模剂、滑石粉和硅烷偶联剂,混合均匀,得到高邻位酚醛树脂溶液;b)将短切高硅氧纤维丝加入步骤a)的产物中,搅拌均匀得到预混料,将预混料平铺于烘箱中干燥,密封保存备用;c)将外脱模剂均匀地喷涂在清理干净的模具中,预热模具,将步骤b)干燥至恒重的预混料放入模具中,合模,施加压力进行预压,加热固化,固化过程中保温保压,降温脱模,得到快速固化酚醛树脂基热防护材料。

[0071] 又例如,公开号为CN103102642B的专利文件提出了一种轻质烧蚀材料的制备方法,包括:先将硼酚醛树脂溶于丙酮中,制备硼酚醛树脂溶液,再将混合均匀的微球填料和碳纳米管加入到硼酚醛树脂溶液中,混合均匀,静置使丙酮挥发,得到混合膏,将切割成模具内腔形状的酚醛蜂窝放进模具内,再将混合膏填充进酚醛蜂窝中,得到复合坯体;复合坯体固化成型后得到轻质烧蚀材料。制备得到的轻质烧蚀材料的密度低至 $0.2\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$ ,线烧蚀率为 $0.035\sim 0.115\text{mm}/\text{s}$ 质量烧蚀率为 $0.0177\sim 0.0216\text{g}/\text{s}$ ,可用于航天器热防护材料。

[0072] 然而上述解决方案所采用的丙酮等稀释剂均在较低温度下挥发殆尽,最终对防隔热防护材料的性能起到作用的仅仅是空心填料、短切纤维或碳纳米管等独立发挥的作用。对此,本发明从与上述解决方案完全相反的设计思路出发而选用了适量的高沸点溶剂与空心填料一起加入到体系中,并通过设计体系的混合与固化工艺,使得在体系中协同发挥出了空心填料与由高沸点溶剂形成的微纳孔洞的隔热双重作用,实现了对热传导通道的更加充分的阻断。并且在高温条件下,依靠于空心填料与纤维的刚性骨架之间的协同作用,强化了树脂基体炭化后形成的炭层结构,可以有效地避免长时间下炭化后的表层坍塌,具有非常突出的防隔热性能。

#### [0073] 实施例1

[0074] 首先称取1kg的酚醛树脂,将其加入到可加热的小型搅拌设备中。并向小型搅拌设备内继续加入200g的空心玻璃微球组分以及100g的二甲基甲酰胺,两者添加量分别为酚醛树脂质量的20%与10%。使用小型搅拌设备搅拌30分钟左右,至肉眼无可见团聚。

[0075] 然后将1kg的短切高硅氧纤维加入经过搅拌得到的混合物中,倒入捏合机中继续混合10min,得到预混料。

[0076] 最后将经过捏合后得到的预混料置于通风环境中晾晒24h。晾晒后加入松散机将其打散。将打散后得到的混合体系填充至预设的 $200*200*10\text{mm}$ 型腔模具中, $160^\circ\text{C}$ 下加压固化4h。得到轻量化耐烧蚀防隔热材料试板。对试板进行 $800^\circ\text{C}$ 石英灯考核背温与密度考核,考核结果如表2所示。

#### [0077] 实施例2

[0078] 本实施例提供的轻量化耐烧蚀防隔热材料具体制备方法以及复合材料性能测试同实施例1,重复的内容不再赘述,不同的在于配比:酚醛树脂,1kg;空心玻璃微球组分,100g;二甲基甲酰胺,100g;短切高硅氧纤维,1kg。本实施例得到的石英灯考核背温温度以及密度如表2所示。

#### [0079] 实施例3

[0080] 本实施例提供的轻量化耐烧蚀防隔热材料具体制备方法以及复合材料性能测试

同实施例1,重复的内容不再赘述,不同的在于配比:酚醛树脂,1kg;空心玻璃微球组分,200g;二甲基甲酰胺,50g;短切高硅氧纤维,1kg。本实施例得到的石英灯考核背温温度以及密度如表2所示。

[0081] 实施例4

[0082] 首先称取1kg的酚醛树脂,将其加入到可加热的小型搅拌设备中。并向小型搅拌设备内继续加入200g的空心玻璃微球组分,添加量为酚醛树脂质量的20%。使用小型搅拌设备搅拌30分钟左右,至肉眼无可见团聚。

[0083] 然后将1kg的短切高硅氧纤维加入经过搅拌得到的混合物中,倒入捏合机中继续混合10min,得到预混料。

[0084] 最后将经过捏合后得到的预混料置于通风环境中晾晒24h。晾晒后加入松散机将其打散。将打散后得到的混合体系填充至预设的200\*200\*10mm型腔模具中,160℃下加压固化4h。得到轻量化耐烧蚀防隔热材料试板。对试板进行800℃石英灯考核背温与密度考核,考核结果如表2所示。

[0085] 实施例5

[0086] 首先称取1kg的酚醛树脂,将其加入到可加热的小型搅拌设备中。并向小型搅拌设备内继续加入100g的二甲基甲酰胺,添加量为酚醛树脂质量的10%。使用小型搅拌设备搅拌30分钟左右,至肉眼无可见团聚。

[0087] 然后将1kg的短切高硅氧纤维加入经过搅拌得到的混合物中,倒入捏合机中继续混合10min,得到预混料。

[0088] 最后将经过捏合后得到的预混料置于通风环境中晾晒24h。晾晒后加入松散机将其打散。将打散后得到的混合体系填充至预设的200\*200\*10mm型腔模具中,160℃下加压固化4h。得到轻量化耐烧蚀防隔热材料试板。对试板进行800℃石英灯考核背温与密度考核,考核结果如表2所示。

[0089] 表2

实施例编号	1	2	3	4	5
800℃石英灯考核背温/℃	95	132	101	158	206
密度/g·cm <sup>-3</sup>	0.80	0.91	0.87	0.95	1.17

[0091] 注:石英灯考核试验也可称为静态隔热性能测试,是飞行器结构热试验中最为广泛使用的加热方式之一,采用的北京中京皖创科技有限公司的石英灯辐射加热控制系统,控制计算机按照给定升温曲线进行先进控制算法的运算以控制石英灯加热器两端的电压大小,使实时加热温度能迅速准确地跟踪给定值,试板热面的温度维持在800℃,总加热时间可设置为1200s,同时实时地对试板背面的温度进行实时温度反馈记录。试验后可得到关于试板背温的温度-时间曲线,试板中部分组分汽化吸热,温度-时间曲线最终趋于一个温度一定的平台,对此,本申请在表2中记录的即是各实施例下温度-时间曲线中最终得到的平台对应的温度。

[0092] 密度考核参考的是《(航天工业标准)QJ\_917A-1997复合固体推进剂及衬层、绝热材料的密度测定方法》。

[0093] 从表2中数据可以看出,与未添加高沸点溶剂的实施例4得到的材料体系以及未添加空心玻璃微球的实施例5得到的材料体系相比,其他实施例1~3的隔热性能与轻量化效

果均有较大幅度的提高和改善。这是由于实施例1~3中的样品同时添加了空心玻璃微球和高沸点溶剂组分,这两种材料在固化后形成的微纳孔洞在树脂体系中起到了“协同增强”的效果,从而实现了材料体系的轻量化效果以及热防护性能的大幅提升。而实施例4与实施例5由于仅加入了单一组元,并不存在此种协同作用,因此各项性能指标明显偏低。

[0094] 根据实施例1-4的试验数据可以看出,在实施例1的轻量化耐烧蚀防隔热材料体系的配比下,轻量化效果以及热防护性能最优,材料背温温度以及整体密度最低。在这个比例下空心玻璃微球与高沸点溶剂所留下的孔洞互相在强度及隔热上均能起到最佳的协同作用,任意改变空心玻璃微球与高沸点溶剂的比例,都会导致协同作用减弱,从而影响轻量化耐烧蚀防隔热材料的生产工艺性及固化后的综合性能。

[0095] 需要注意的是,上述具体实施例是示例性的,本领域技术人员可以在本发明公开内容的启发下想出各种解决方案,而这些解决方案也都属于本发明的公开范围并落入本发明的保护范围之内。本领域技术人员应该明白,本发明说明书及其附图均为说明性而并非构成对权利要求的限制。本发明的保护范围由权利要求及其等同物限定。本发明说明书包含多项发明构思,诸如“优选地”、“根据一个优选实施方式”或“可选地”均表示相应段落公开了一个独立的构思,申请人保留根据每项发明构思提出分案申请的权利。

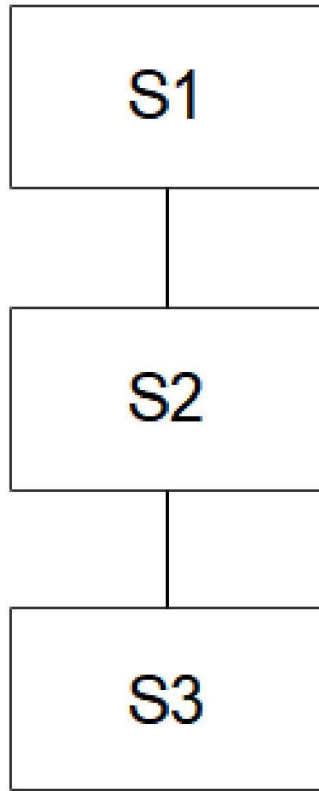


图1