

含钽呋喃树脂黏度和固化特性

李江鸿, 张红波, 熊翔, 肖鹏, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

摘要: 采用黏度计、差热分析和红外光谱分析含钽呋喃树脂的黏度和固化特性, 并由此确定合适的浸渍和固化工艺。研究表明: 在 45~50 °C 范围内, 含钽呋喃树脂能保持适合浸渍的低黏度, 其固化活化能为 61.61 kJ/mol, 固化反应级数为 0.9; 固化宜采用阶梯式升温; 固化过程中碳碳双键和醚键以及醇羟基等均发生了反应。

关键词: 含钽呋喃树脂; 黏度; 固化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)06-1224-05

Viscosity and curing characteristics of furan resin containing tantalum

LI Jiang-hong, ZHANG Hong-bo, XIONG Xiang, XIAO Peng, HUANG Bai-yun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The viscosity and curing characteristics of furan-resin containing tantalum were investigated based on the viscosity experiments, DSC and FT-IR analysis. Moreover, the proper impregnation and cure techniques were adopted. The results show that, furan-resin containing tantalum can maintain low viscosity at 45–50 °C, its apparent activation energy is 61.61 kJ/mol and reaction order is 0.9. The curing should be done by temperature rising step by step. During the process of curing, the synthesized reactions happen between C=C, C—O—C at ring and —OH.

Key words: furan resin containing tantalum; viscosity; cure

C/C 复合材料具有轻质高强、烧蚀率低、抗热震性能优异及性能的可设计性等特点, 是较理想的航空航天及其它工业领域的高温材料, 已广泛应用于固体火箭发动机(SRM)^[1-2]。但随着采用新型高能推进剂的使用, 固体火箭发动机对 C/C 复合材料抗烧蚀能力提出了更高的要求。TaC 因具有高熔点(3 880 °C)、高硬度和高化学稳定性、耐蚀和耐冲击性的优点, 具有广阔的抗烧蚀应用前景^[3-5]。美、俄、法等国近年来提出在 C/C 复合材料中添加 TaC, ZrC, SiC 和 HfC 等难熔碳化物以提高 C/C 复合材料的抗氧化能力、降低烧蚀率、承受更高的燃气温度或更长的工作时间, 使之成为一种比 C/C 复合材料更为理想的耐烧蚀材料^[6-9]。先驱体转化法, 又称聚合物浸渍裂解法(polymer

infiltration pyrolysis, 简称 PIP 法)是近年来迅速发展的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的新兴工艺^[10-13]。先驱体转化法制备的 C/C-TaC 复合材料可以进一步提高 C/C 复合材料的抗烧蚀性能^[14]。但目前关于 C/C-TaC 复合材料的制备工艺尚不成熟, 国内外关于 TaC 先驱体的报道很少。李秀涛等^[15]采用五氯化钽和沥青等制备了含钽沥青先驱体, 但未对其流变和固化特性进行分析。Souza 等^[16]报道从氧化钽中合成草酸钽先驱体, 并利用先驱体在 CH₄-H₂ 气氛中碳化获得 TaC 粉末, 但 Souza 等也未对草酸钽先驱体作进一步分析。含钽呋喃树脂是作者课题组开发的一种制备 TaC 的先驱体溶液, 其中, TaF₅ 溶液是一种路易斯强酸, 与呋喃树脂混合后, 可兼作含钽呋喃树脂的固化

收稿日期: 2008-01-10; 修回日期: 2008-03-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB600908)

通信作者: 张红波(1964-), 男, 湖南长沙人, 从事 C/C 及 C/C-TaC 复合材料的研究; 电话: 0731-8877393; E-mail: Zhanghb@hnu.cn

剂^[17]。本文作者研究含钽呋喃树脂的黏度和固化特性,以便为先驱体转化法制备 C/C-TaC 烧蚀材料提供理论依据。

1 实验

1.1 含钽呋喃树脂的配制

实验所用的含钽呋喃树脂自行配制。HF 为分析纯,浓度不小于 40%。Ta 粉为株洲硬质合金集团有限公司生产的冶金级 FTa-1,粒度为 100 μm 。呋喃树脂的性能指标见表 1。

表 1 呋喃树脂的性能指标

Table 1 Properties of furan resin

树脂名称	w(甲醛)/ %	w(固溶物)/ %	w(N)/ %	黏度(25℃/ (Pa·s)
改性糖醇树脂	5	75	13.5	40~80

将一定量的 Ta 粉加入盛有 HF 溶液的塑料容器中于有排气设备的密闭仓内 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热。将上述溶液过滤后和呋喃树脂以一定比例混合配成含钽呋喃树脂。

1.2 测试

采用 LND-1 型涂-4 黏度计(测标准 GB7193.1)测试含钽呋喃树脂的黏度。采用 SDTQ600 同步热分析仪测试含钽呋喃树脂升温速率分别为 5, 10 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 曲线。采用 AVATAR360 型红外光谱仪对固化前后的含钽呋喃树脂进行红外光谱分析。

2 黏度特性

含钽树脂的动态黏度曲线见图 1。从图 1 所示的升温曲线可以看出:含钽树脂的黏度对温度十分敏感,温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 50 $^{\circ}\text{C}$,黏度从 270 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 降低到 48 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,并在 45~75 $^{\circ}\text{C}$ 内保持低黏度。当温度超过 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,含钽树脂黏度开始增大,并在 90 $^{\circ}\text{C}$ 左右失去流动性。可确定含钽呋喃树脂的浸渍工艺温度为 45~75 $^{\circ}\text{C}$ 。

通过 DSC 曲线和动态黏度曲线分析,在 45~75 $^{\circ}\text{C}$ 范围内选择 45, 50, 55, 60, 65, 70 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 作等温黏度测试,测试结果见图 2。从图 2 可以看出,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,含钽呋喃树脂的低黏度保持超过 90 min; 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,其低黏度保持约 1 h,随着温度的升高,含钽呋喃树脂的低黏度平台缩短,当温度升高到 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,含

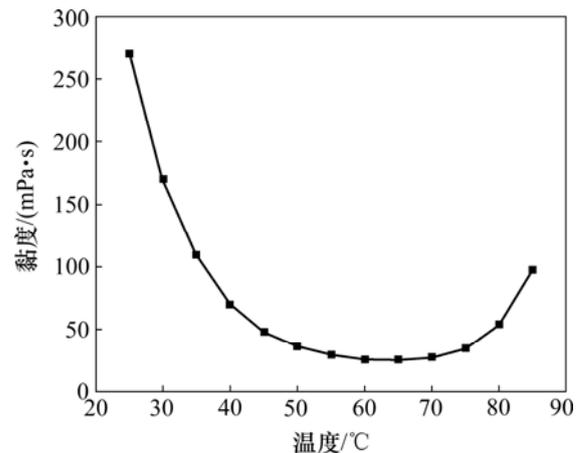


图 1 含钽呋喃树脂动态黏度曲线

Fig.1 Viscosity-temperature curve of furan resin containing resin

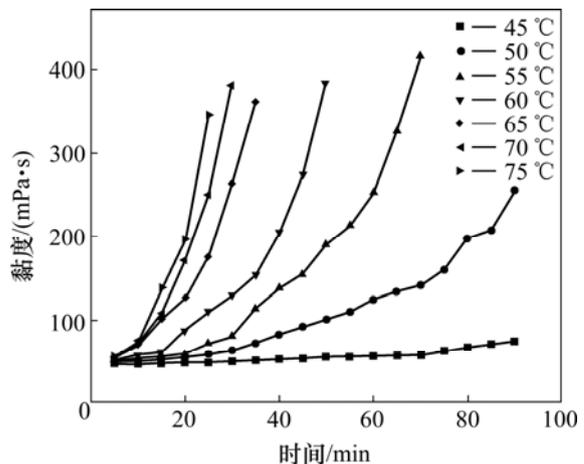


图 2 含钽呋喃树脂的等温黏度曲线

Fig.2 Viscosity-time curves of furan resin containing tantalum

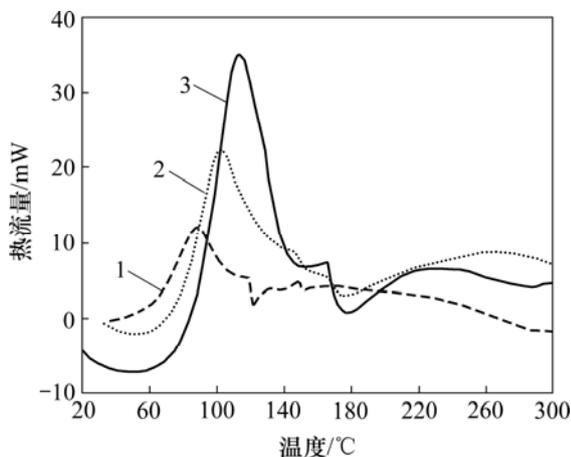
钽呋喃树脂的低黏度平台缩短至 15 min。这是由于等温条件下,含钽呋喃树脂的黏度随着固化反应的进行而逐渐上升。温度越低,固化反应进行越缓慢,黏度上升越慢。因此,确定浸渍温度为 45~50 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 固化特性

3.1 不同升温速率下的固化峰

图 3 所示为不同升温速率下固化的含钽呋喃树脂的 DSC 曲线。从图 3 可以看出,含钽呋喃树脂是反应放热峰较窄,反应放热较为集中,固化反应快。在 3 种不同升温速率下,含钽呋喃树脂均在 40~140 $^{\circ}\text{C}$ 之间出现了明显的固化峰。且随着升温速率的增加,固化峰位向高温区移动。在升温速率从 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高

至 10 °C/min 时, 固化峰起始温度从 66.43 °C 升高到 71.98 °C, 峰顶温度从 87.61 °C 升高到 96.32 °C。当升温速率升高到 20 °C/min 时, 固化峰起始温度也增至 83.45 °C, 峰顶温度增至 111.54 °C。



升温速率/(°C·min⁻¹) 1—5; 2—10; 3—20

图 3 不同升温速率条件下含钽呋喃树脂的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of furan-resin containing tantalum at different heating rates

3.2 固化反应动力学参数

热固性树脂的固化反应, 其反应速率为

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中: k 为反应速率常数, 符合 Arrhenius 关系; α 为固化度。采用 n 级动力学方程, 则固化反应速率方程为

$$d\alpha/dt = A(1-\alpha)^n \exp[-E/(RT)] \quad (2)$$

式中: A 为频率因子; n 为反应级数; T 为固化反应温度; E 为固化反应的表观活化能; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

呋喃树脂固化反应是否能够进行由反应活化能决定。活化能的大小能直接反映固化反应的难易程度。树脂固化反应表观活化能可由 Kissinger 方程^[18]求得:

$$d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right) / d\left(\frac{1}{T_p}\right) = -\Delta E / R \quad (3)$$

式中: β 为升温速率, K/min; T_p 为峰顶温度, K; ΔE 为表观活化能, kJ/mol。

3 种不同升温速率下 DSC 曲线所得到的 T_p 值及其计算值如表 2 所示。

按 Kissinger 方程, 以 $-\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图, 可得到一直线, 计算直线斜率为 7.41×10^3 , 表观活化能 ΔE

表 2 含钽呋喃树脂在不同升温速率下的固化动力学参数

Table 2 Cure kinetics parameters of furan resin containing tantalum at different heating-up speeds

$\beta/(K \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$10^3 K/T_p$	$-\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln \beta$
5	360.61	2.77	10.17	1.61
10	371.34	2.69	9.53	2.30
20	384.54	2.60	8.91	3.00

为 61.61 kJ/mol, 这说明固化反应较易发生。采用该含钽呋喃树脂浸渍 C/C 多孔体固化过程较快, 效率较高。

反应级数 n 可由 DSC 曲线形状确定^[19]。DSC 曲线峰形的形状因子 S (也叫峰形指数) 定义为曲线两拐点处切线斜率之比的绝对值。峰形指数 S 可表示为:

$$S = a/b \quad (4)$$

以含钽呋喃树脂在 10 °C/min 升温速率下 DSC 曲线为例研究 a 和 b 的取值 (见图 4)。图 4 中划 1 条与基线平行的线与两曲线斜率相交, 高温侧的切线斜率定义为 a , 低温侧的切线斜率定义为 b 。

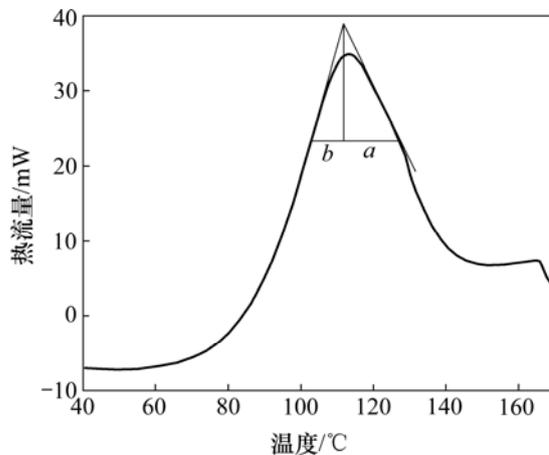


图 4 含钽呋喃树脂在 10 °C/min 升温速率下的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of furan resin containing tantalum at 10 °C/min heating-up speed

反应级数 n 与 S 的关系^[19]为:

$$n = 1.26S^{1/2} \quad (5)$$

对含钽呋喃树脂的三条动态 DSC 曲线进行形状分析, 根据 $S_f = a/b$ 计算形状指数 S_f (见表 3)。再根据 $S_f = 0.63n^2$, 可计算反应级数 n 为 0.9。

3.3 固化工艺

固化升温速率过高, 容易导致固化速度过快, 固化后产品容易多孔, 难以致密, 升温速率过低, 则生产效率也低。为得到有较好固化结构的产品并同时保

表3 含钽呋喃树脂 DSC 曲线的形状指数

Table 3 Figure exponent of DSC curve of furan resin containing tantalum

$\beta/(\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	a	b	S_i	n
5	0.508	1.050	0.48	0.87
10	0.595	1.189	0.50	0.89
20	0.930	1.800	0.52	0.91

证生产效率, 选择合适的升温速率很重要。

将图3中3条DSC曲线中的有关温度列于表4。其中: T_i 为固化反应放热起始温度, T_p 为峰顶温度, T_f 为峰终温度。

由表4所示数据绘出 $T-\beta$ 关系, 见图5。将图5中的直线外推到 $\beta=0$, 由 Y 坐标上各点数值, 可近似得到: 凝胶温度为 $64\text{ }^\circ\text{C}$, 固化温度为 $84\text{ }^\circ\text{C}$, 后处理温度为 $117\text{ }^\circ\text{C}$ 。在采用含钽呋喃树脂浸渍完炭/炭多孔体后, 采用阶梯式的升温方式, 即 $60\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}+80\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$; 后处理升温方式为 $120\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$ 。

表4 含钽呋喃树脂在不同升温速率下固化反应特征温度

Table 4 Eigen temperature during cure reaction of furan resin containing tantalum at different heating-up speeds

$\beta/(\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	66.43	87.61	121.87
10	71.98	98.34	133.25
20	83.45	111.54	157.22

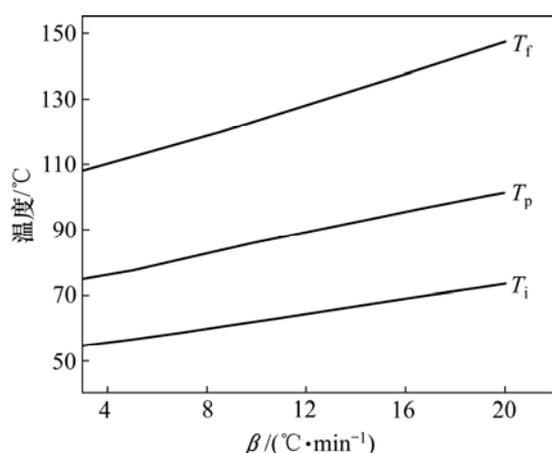


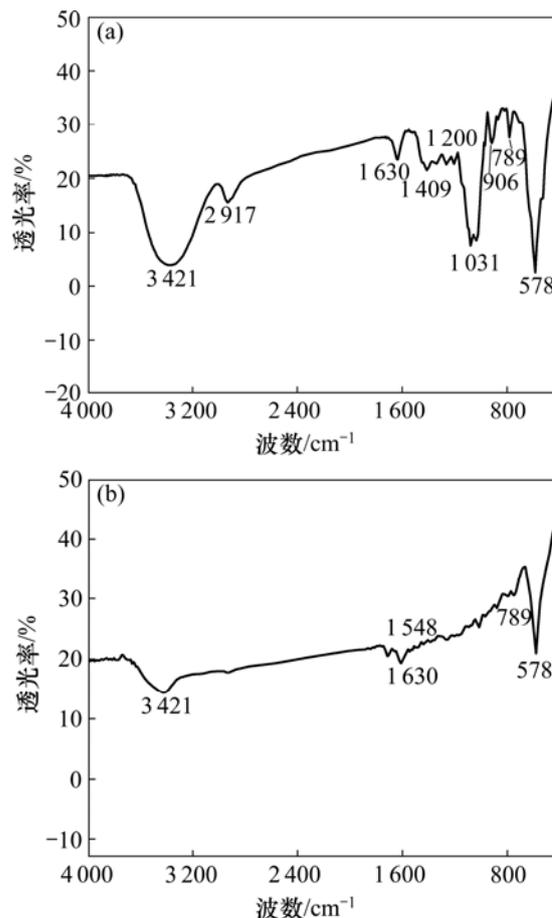
图5 不同固化温度下的流变曲线

Fig.5 Reology curves of furan resin containing at different cure temperatures

3.4 固化机理

图6所示为含钽呋喃树脂固化前后的红外光谱图。可见, 固化前, 含钽呋喃树脂的峰位较多, 而固

化后, 很多峰位消失或减弱。固化前在波数为 $671\sim 1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 之间存在众多峰位, 有环上的碳碳双键 ($1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处), 非环上的碳碳双键 ($1\ 409\text{ cm}^{-1}$ 处), 以及环上的醚键 ($1\ 031\text{ cm}^{-1}$ 处)^[20], 固化后这些波数出只有轻微波动, 难以看出明显的峰位, 这说明含钽呋喃树脂体系中的碳碳双键和醚键等都在固化过程中发生了加成反应。醇羟基 $3\ 421\text{ cm}^{-1}$ 处的峰位也在固化后大大减弱, 说明固化过程中醇羟基也参与了反应。



(a) 含钽呋喃树脂固化前; (b) 含钽呋喃树脂固化后

图6 含钽呋喃树脂固化前后的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of furan resin containing tantalum before and after cure

4 结论

a. 含钽呋喃树脂的黏度对温度十分敏感, 最合适的浸渍温度为 $45\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

b. 含钽呋喃树脂反应放热峰窄, 反应放热较集中, 固化反应速度快, 其固化活化能为 61.61 kJ/mol , 固化反应级数为 0.9 。

c. 确定了含钽呋喃树脂的阶梯式升温固化工艺: 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 且在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min , 于

80 °C 保温 30 min, 于 120 °C 保温 20 min。

参考文献:

- [1] Christ K, Huttinger K J. Carbon-fiber reinforced carbon composites with mesophase pitch[J]. *Carbon*, 1993, 31(5): 731-750.
- [2] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1987, 25(2): 163-169
- [3] Paulmier T, Balat-Pichelin M, Quéau D L. Structural modifications of carbon-carbon composites under high temperature and ion irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243(1/4): 376-393.
- [4] Kim C, Gottstein G, Grummon D S. Plastic flow and dislocation structures in tantalum carbide: Deformation at low and intermediate homologous temperatures[J]. *Acta Metal Mater*, 1994, 42(7): 2291-2301.
- [5] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. *西北工业大学学报*, 2000, 18(4): 669-673.
CUI Hong, SU Jun-ming, LI Rui-zhen, et al. On improving anti-ablation property of multi-matrix C/C to withstand 3 700 K[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2000, 18(4): 669-673.
- [6] 黄海明, 杜善义, 施惠基. 含钽(Ta)C/C 复合材料烧蚀分析[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(6): 13-16.
HUANG Hai-ming, DU Shan-yi, SHI Hui-ji. Ablation of carbon-carbon composites with tantalum[J]. *Acta Materialia Sinica*, 2003, 20(6): 13-16.
- [7] XIANG Hua, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, et al. Synthesis and microstructure of tantalum carbide and carbon composite by liquid precursor route[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(4): 339-342.
- [8] 崔红, 李瑞珍, 苏君明, 等. 多元基体抗烧蚀炭/炭复合材料的微观结构分析[J]. *固体火箭技术*, 2001, 24(3): 63-67.
CUI Hong, LI Rui-zhen, SU Jun-ming, et al. Microstructure of multi-matrix anti-ablation C/C composite[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(3): 63-67.
- [9] 王俊山, 党嘉立. 混杂难熔金属 C/C 复合材料中金属与碳的反应初步研究[J]. *宇航材料工艺*, 2001(6): 34-39.
WANG Jun-shan, DANG Jia-li. Study on chemical reactions between metal and carbon in carbon/carbon composites containing refractory metal[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2001(6): 34-39.
- [10] 杜红娜, 杜红亮, 周万城, 等. 先驱体转化法制备 C/C-SiC 复合材料研究[J]. *炭素技术*, 2006, 25(6): 19-22.
DU Hong-na, DU Hong-liang, ZHOU Wan-cheng, et al. Preparation of C/C-SiC composites by precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Carbon Techniques*, 2006, 25(6): 19-22.
- [11] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 浸渍工艺对先驱体转化制备 Cf/SiC 复合材料结构与性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2005, 25(5): 38-41.
JIAN Ke, CHEN Zhao-hui, MA Qing-song, et al. Effect of infiltration processes on the microstructure and mechanical properties of Cf/SiC composites fabricated by precursor porolysis[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2005, 25(5): 38-41.
- [12] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究[J]. *材料科学与工程*, 2001, 19(4): 110-121.
MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, et al. Research and development of continuous-fiber-reinforced ceramic matrix composites fabricated by precursor-infiltration-pyrolysis[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, 19(4): 110-121.
- [13] 何新波, 张新明, 张长瑞, 等. 碳纤维增强碳化硅复合材料的力学性能与界面[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2000, 31(4): 342-345.
HE Xin-bo, ZHANG Xin-ming, ZHANG Chang-ru, et al. Mechanical properties and interfaces of Cf/SiC composites[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2000, 31(4): 342-345.
- [14] 相华. 化学液相浸渗法制备 C/C-TaC 复合材料及其烧蚀性能研究[D]. 西安: 西北工业大学材料科学与工程学院, 2006.
XIANG Hua. Synthesis and anti-ablation property investigation of C/C-TaC composites[D]. Xi'an: College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [15] 李秀涛, 史景利, 郭全贵, 等. 含钽炭基复合材料先驱体的制备及表征[J]. *新型炭材料*, 2007, 22(2): 115-120.
LI Xiu-tao, SHI Jing-li, GUO Quan-gui, et al. Preparation and characterization of a tantalum-containing pitch precursor for carbon materials[J]. *New Carbon Materials*, 2007, 22(2): 115-120.
- [16] Souza C P, Favotto C, Satre P, et al. Preparation of tantalum carbide from an organometallic precursor[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1999, 16(1): 1-6.
- [17] 李江鸿, 张红波, 熊翔, 等. 含钽树脂先驱体转变生成 TaC 的过程研究[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(5): 973-978.
LI Jiang-hong, ZHANG Hong-bo, XIONG Xiang, et al. Formation mechanism of TaC by tantalum-contained resin precursor[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(5): 973-978.
- [18] 张启运. 高等无机化学实验[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987: 203.
ZHANG Qi-yun. *Advanced inorganic chemistry experiment*[M]. Beijing: Peking University Press, 1987: 203.
- [19] 陈镜泓, 李传儒. 热分析的反应动力学[J]. *化学通报*, 1980(1): 7-14.
CHEN Jing-hong, LI Chuan-ru. Reaction kinetics of heat analysis[J]. *Chemistry Aviso*, 1980(1): 7-14.
- [20] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 30.
WENG Shi-fu. *Fourier transform infrared spectrometry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 30.