



航天热防护用树脂基复合材料研制的前沿进展

李成伟^{1,2}, 庄晟逸^{1,2}, 向文超^{1,2*}, 杨超^{1,2*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 石油分子与过程工程国家重点实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xiangwenchao@ipe.ac.cn; chaoyang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2024-06-18; 接受日期: 2024-09-14; 网络版发表日期: 2024-10-21

国家重点基础研究发展规划(2021YFC2901500), 国家自然科学基金(22108280, 22035007, 22421003)资助项目

摘要 近年来, 在航空航天技术不断进步的背景下, 热防护系统(TPS)的材料选择和优化显得尤为关键. 本综述针对树脂基复合材料在热防护领域的研究和应用进展, 总结了不同树脂体系在提高材料热稳定性及耐烧蚀性等方面的最新成果, 讨论了多种纤维增强材料提升界面结合强度的方式, 展望了新型纤维改性方法与树脂成型条件在新型热防护树脂基复合材料中的应用前景, 旨在为新一代航天器热防护材料的设计制备提供指导.

关键词 纤维增强树脂基复合材料, 热防护系统, 耐烧蚀材料, 耐高温材料

1 引言

进入21世纪以来, 航天领域通过融合材料科学、力学、化学、机械等学科的交叉发展, 迎来了快速发展期. 以美国、欧洲等为首的发达国家, 将技术难度极高的航天产业视为国力的象征, 并试图在技术上对我国进行封锁^[1]. 因此, 发展航天产业及多样化的航天器设计与制造对提升我国综合国力至关重要. 航天飞行器集远程运输、空天往返等于一身, 随着航天产业的发展, 其设计与制造受到全球越来越多的关注^[2,3], 是我国建设航天强国的重点工作. 作为工业技术的巅峰之作, 它比普通飞行器的开发难度更大, 面临的挑战也更多, 提高航天飞行器的热防护能力便是其中之一^[4]. 航天飞行器的最高飞行速度可超过5马赫, 在提供卓越机动性的同时也带来了极为严酷的热环境挑战^[5]. 高速飞行引起的气动加热现象会引发表面温度

急剧上升^[5,6]. 为确保足够的动力输出, 航天飞行器广泛采用火箭发动机或吸气超燃冲压发动机, 这些发动机由于燃烧室和排气喷嘴的高热通量, 对发动机和飞行器的热防护系统构成严峻挑战^[7,8].

此外, 结构轻量化是热防护系统设计的核心原则之一, 航天飞行器的减重能带来显著收益. 因此, 开发轻质、高强且具有优良隔热效果的热防护系统对促进航天飞行器与航天产业的发展具有重要意义^[9]. 复合材料通过基体与增强相的结合, 实现“1 + 1 > 2”的效果^[10]. 根据基体类型的不同, 复合材料可分为陶瓷基、碳基与树脂基复合材料^[11,12]. 其中, 树脂基复合材料即纤维增强塑料, 通过短切或连续纤维增强热塑性或热固型树脂以提升强度. 现有的树脂基复合材料密度普遍处于0.6~1.8 g/cm³之间^[13~17], 而陶瓷基复合材料的密度普遍在2.0 g/cm³以上^[18~21]. 相比之下, 碳基复合材料的密度更低(可达0.2 g/cm³以下), 但成型

引用格式: Li C, Zhuang S, Xiang W, Yang C. Frontier development of resin-based composites for aerospace thermal protection. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2167–2182, doi: [10.1360/SSC-2024-0131](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0131)

条件相较于树脂基与陶瓷基复合材料更为严苛(烧结温度大于1000 °C), 限制了其广泛应用^[22-26]. 因此, 树脂基复合材料因兼具轻质、高强和易加工的特性^[27], 成为航天工业中应用最广泛的复合材料之一.

基于树脂基复合材料当前研究进展, 对树脂和纤维进行改性, 增强复合材料的热防护性能, 并将其应用于耐热承载一体化的航天飞行器热防护系统, 对推动航天领域的发展具有重要意义. 本文介绍了航天飞行器热防护系统, 总结了近年来该领域使用的高性能树脂和纤维, 探讨增强纤维与树脂界面结合能力的改性方式, 讨论了相关材料在热防护系统中的应用潜力.

2 热防护系统及其防热机理

热防护系统(Thermal Protection System, 简称TPS)是解决航天飞行器由气动加热和发动机产热对结构元件散热问题的关键部分. 设计时主要考虑防热效果、承载能力和制造成本这三个因素^[28]. 航天飞行器的热防护系统种类繁多, 在设计时需综合考虑飞行器的种类、部位、成本及承载能力等多种因素. 从原理上, 热防护系统可分为被动、半被动和主动三种类型^[29-31]. 各类型的典型结构与原理如图1所示.

2.1 被动及半被动热防护系统

被动热防护系统通过材料和结构本身的特性来减轻热流对内部的影响, 无需外部能量输入^[32,33]. 这种方式主要通过辐射释放热量, 并利用材料自身的耐高温性或结构本身的吸热能力来应对剩余的热量^[34]. 航天器的被动热防护通常依赖于耐高温、耐热流冲刷材料以及飞行器整体结构的优化协同作用, 常见的方案包括陶瓷瓦、柔性毡和金属覆层三种形式^[34].

相较于被动热防护系统辐射或直接吸收的热防护方式, 半被动热防护系统在不需要外部能量输入的情况下通过材料相变吸收热量. 在热流冲刷时, 大部分的热量通过工作流或气流带走^[35-37]. 烧蚀是最常见的半被动热防护方法, 其中树脂基材料由于含碳量较高、耐高温性好而成为最常用的半被动防热材料之一. 以纤维增强酚醛树脂材料为例, 烧蚀原理如图2所示. 材料在高温热流的气动冲刷下, 酚醛树脂基体通过发生熔化、分解、升华等复杂物理化学变化, 以自身的质量损耗来带走热量以保护内部结构, 伴随着烧蚀过

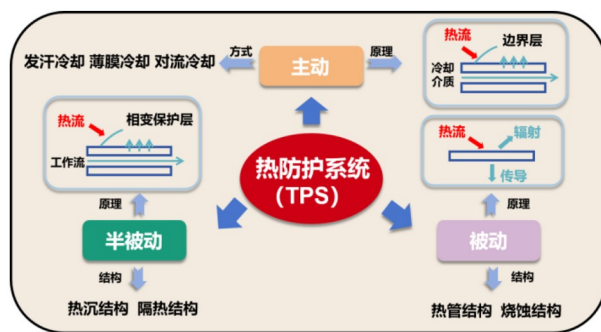


图1 (网络版彩图)热防护系统分类及其典型结构

Figure 1 (Color online) Classification and typical structures of thermal protection systems.

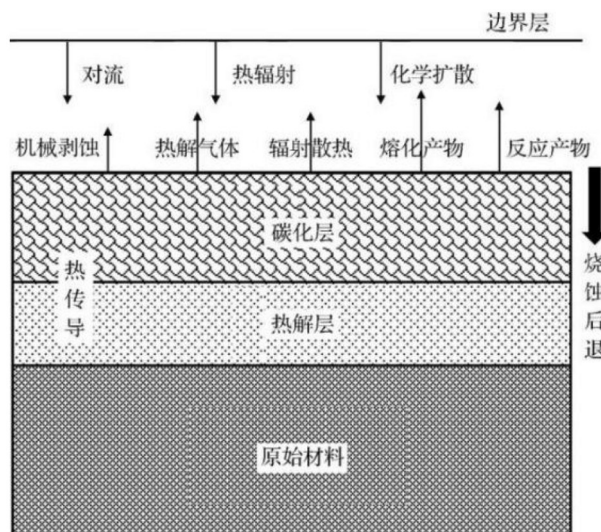


图2 烧蚀结构工作原理^[38]

Figure 2 The principle of ablative structure ^[38].

程的进行, 材料表面会形成烧蚀后退量. 由于热量传导的方向是由材料表面向内部逐层传导, 同时材料的表面与内部所面临的热环境不同, 因此可根据烧蚀发生的位置将烧蚀过程分为线烧蚀和体烧蚀两种. 线烧蚀主要包括材料表面的熔化、升华、热化学反应等造成的质量损失. 这部分质量损失后形成的碳层主要为无定型碳, 极易在热流的冲刷下从主体结构中被剥离, 是造成烧蚀后退现象的主要原因. 体烧蚀主要指在热量由表面向内部传导过程中, 碳化层以下没有经过热流直接冲刷的部分, 在高温下发生热解造成质量损失的现象^[38]. 热解层作为碳化层的“储备层”, 在碳化层被完全剥离后形成新的碳化层, 以此来达到对内部结

构的层层保护效果。

由于烧蚀后退面的存在, 烧蚀过程会显著影响材料的外形和结构, 因此主要应用于承受短期(秒级)高热流和强冲刷的航天器结构。例如, 高硅氧纤维和石英纤维增强酚醛树脂复合材料, 因易成型、低成本和良好的热防护性能, 近年来广泛运用于服役时间较短的固体火箭发动机的喷管和内衬等热防护结构。北京动力机械研究所的邹西凤等人^[39]设计的某RBCC发动机火箭出口的合金与石英/酚醛复合材料热防护结构, 在高温(2850 K)、高热流($2 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$)、高冲刷(气流速1250 m/s)的热环境下可稳定工作超过30 s。

2.2 主动热防护系统

主动热防护技术通过使用冷却介质(固态、液态或气态)带走大部分热量, 需要外部能量输入或通过复杂机械装置进行热流的主动管理和控制^[40]。该系统能通过调节冷却流体的流量和方向或采用电子调节手段, 以适应变化的热环境。具体实现方式包括发汗冷却、薄膜冷却和对流冷却^[41]。当前, 主动热防护多应用于高性能液体发动机, 通过使用液体燃料或其他冷却剂冷却燃烧室壁面, 确保温度保持在安全范围内^[41]。该热防护系统具有工作时间长, 热负荷低的特点, 但高度依赖冷却介质与多孔材料。目前使用的多孔材料主要是金属复合材料, 如W-Cu、W-Ag、Mo-Cu、TiB₂-Cu等^[42-44]。金属作为冷却介质虽然有熔点低、熔化潜热高、沸点高和蒸气压低等优点, 但由于其密度高、导热系数和热膨胀系数高, 加上高温高压铸熔渗的材料制备方法成本高、工序复杂, 难以大规模应用^[44,45]。而轻质高强的树脂复合材料仍未见应用于主动热防护当中。综合分析表明, 目前树脂基复合材料多以半被动热防护的方式应用于航天飞行器中, 亟待探索开发树脂基复合材料在主动热防护领域中的应用。

3 纤维增强树脂基复合材料的基本特性

航天飞行器的热防护系统所面临的热环境比普通飞行器更苛刻, 如何在保持力学性能的条件下, 满足轻量化、提升热学性能, 实现热力性能的协同增强, 是热防护材料研制的核心挑战^[29,32,37]。

热防护材料关注的热学性能主要包括耐温性、抗

烧蚀性、热导性, 力学性能包括强度、塑性、疲劳、断裂韧性等。耐温性可通过热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)进行评估; 耐烧蚀性通过烧蚀实验进行分析, 根据烧蚀环境可分为氧-乙炔火焰烧蚀、等离子体风洞烧蚀、激光烧蚀等; 导热性通过测量材料的导热率数值进行直观评价。力学性能多通过拉伸、压缩、剪切和弯曲表征, 疲劳和断裂韧性通过热机械分析(TMA)、循环载荷测试和断裂力学分析来评估, 一些非破坏性检测如超声波和X射线检测也可以用来评估复合材料内部结构的完整性以对其承载能力进行预估^[28,29,37,39,46]。

传统的热防护层如烧蚀涂层和隔热瓦因为功能单一, 正逐渐被纤维增强树脂基复合材料取代^[34]。例如, 美国X-33空天飞行器的机翼面板和箱间段设计采用了双马来酰亚胺增强碳纤维材料, 在保证热防护效果的同时减轻了机体的质量^[46]。美国X-37B飞行器在机身结构中大量采用了碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料与玻璃纤维增强酚醛树脂复合材料, 基于复合材料支撑/隔热一体化的设计, 飞行器的结构效率大大提升, 成为现阶段最成功的可重复使用空天往返飞行器^[46]。由此可见, 纤维增强树脂基复合材料在实现热防护材料功能结构热防护一体化方面具有显著优势。然而, 材料的力学性能与热学性能往往难以做到协同增强。以树脂基复合材料为例, 通过对树脂进行物理或化学改性可以显著提升复合材料的耐热性, 但复合材料中过高的树脂占比, 以及树脂基体与纤维增强相较差的界面结合力, 会导致复合材料力学性能的损失, 难以满足航天飞行器对材料基本力学性能的要求。因此, 纤维增强树脂基热防护复合材料的热-力协同增强方法与机制是该领域研究的关键技术与科学问题。为了探究这一问题, 研究者们主要从树脂基体改性和树脂-纤维界面增强方法两方面开展研究。本综述将围绕这两个方面开展进一步总结与讨论。

3.1 高性能树脂种类及改性

在航天飞行器热防护领域, 主要使用的树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、聚苯并咪唑和聚酰亚胺树脂。这些树脂的基本单体结构、常用温度范围与热解开始温度如图3所示, 下面按照热解温度由高到低的顺序对这几种树脂进行介绍。

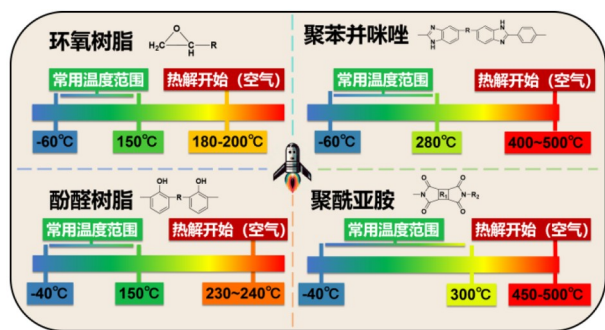


图3 (网络版彩图)四种高性能树脂及其常用温度范围与热解起始温度范围(空气)

Figure 3 (Color online) Four high-performance resins and their commonly applied temperature ranges and thermal degradation temperature ranges (in air).

3.1.1 环氧树脂

环氧树脂(Epoxy Resin)是含有两个以上环氧基团的聚合物统称,不能通过直接加热固化,需加入固化剂以交联固化,加工成型方式普遍采用模压成型与注塑成型的方式。环氧树脂的配方种类多样,合成过程条件较为温和,在室温或加热条件下均可以进行固化反应,现已形成了大规模的工业合成与商业应用,其最终性能取决于树脂和固化剂的配方选择^[47-49]。环氧树脂首次被发明于1891年,德国科学家Lindmann与俄国科学家Prileschajew先后在实验中发现了具有较好粘结性的可固化环氧化合物^[50]。环氧树脂主要用于防腐涂料、粘结剂、电子材料及生物医药等制领域^[51-54]。得益于良好的加工工艺性与配方设计的灵活多样性,环氧树脂在航天领域也被广泛利用。例如在固体火箭发动机的壳体材料上,美国的北极星A3、民兵II、三叉戟IC4 I/III级等航天飞行器上就使用了牌号为Epon828、Epon826的双酚A环氧树脂。此外,俄罗斯布拉瓦导弹、法国M51导弹,以及欧洲织女星火箭发动机的壳体材料都采用了环氧树脂^[55]。但是环氧树脂的耐热性低,使用温度范围通常在-60~150 °C间,有氧环境下,在约180~200 °C时发生降解,较低的热解温度使得环氧树脂的高温尺寸稳定性与力学性能较差,限制了其在航天飞行器热防护系统中的应用^[56]。为适应高温环境,研究者着力于提高环氧树脂的热稳定性。环氧树脂的热稳定性与交联密度以及结构单元刚度呈现正相关^[57]。Qi等人^[58]制备了具有烯丙基双键的木兰醇基环氧树脂,使用固化剂DDS进行固化后 T_g 可高达

279 °C。Tian等人^[57]以白藜芦醇为原料,制备了生物基环氧树脂REEP,并使用固化剂HDDM进行固化,固化后的环氧树脂 T_g 高于320 °C。对固化剂进行改性也可以实现对环氧树脂热稳定性的提升。Sun等人^[59]设计合成了一种新型的含有二苯并环辛烷结构单元的固化剂,使用该种固化剂进行固化的环氧树脂在354 °C时开始分解,相比于使用传统芳胺固化剂的环氧树脂(分解温度通常为305 °C左右)显示出更高的热稳定性。除了上述两种方法,在环氧树脂体系中增加填料也可以提升热稳定性。Guadagno等人^[60]通过在环氧树脂中加入碳纳米纤维和聚苯基氧基硅氧烷(GPOSS)增加了热稳定性,该复合树脂在氮气中5%热解温度为375 °C,相较于对照组提升了32 °C。哈尔滨理工大学的周宏等人^[61]通过向环氧树脂中添加氧化石墨烯纳米片,成功将热分解温度从400.2 °C提升到了424.5 °C。环氧树脂耐热性的提高将会大大提升其在飞行器外表面热防护系统中的应用潜力。

3.1.2 酚醛树脂

酚醛树脂(Phenol-formaldehyde Resin)是通过酸或碱催化苯酚和甲醛反应生成的高分子聚合物,一般通过模压或注塑的方式加工成型,在加工时需要控制压力以确保排出模具内的气体,避免产生空隙,固化温度在160~190 °C之间,固化过程中的条件控制发展至今已经做到了相对可控,并已经形成了工业化大规模制备。酚醛树脂因低成本、良好的耐烧蚀和力学性能,在耐烧蚀、摩擦、耐火材料等领域广泛应用^[62]。酚醛树脂作为被应用最早的抗烧蚀树脂基体材料,因其高残碳量、低密度、低成本被广泛应用于各类航天发动机的喷管扩张段基体中^[63]。然而,酚醛树脂的酚羟基和亚甲基易于氧化降解,在空气中230 °C以上开始分解^[64],这限制了其在耐烧蚀材料等领域的广泛应用。此外,酚醛树脂烧蚀后的碳层通常为无定型状态,机械和化学稳定性差,极易在高热流冲刷下被侵蚀消耗,导致严重的烧蚀损伤^[65]。为解决这些问题,研究人员提出了多种改性酚醛树脂的方法改性,主要包括酚醛树脂的化学结构改性与引入填料改性。

化学结构改性是通过引入杂原子或具有热稳定性的官能团到酚醛树脂中,以提升耐烧蚀性。最早引入的杂原子为硼原子,并已实现商业化应用^[66]。B-O键的键能大致在800 kJ/mol左右,而C-O键的键能通常在

350~360 kJ/mol之间, 更高的键能使得硼酚醛树脂在高温下具有更强的耐热与耐烧蚀性^[67]. 然而, 硼酚醛树脂的合成和成型过程难以控制, 导致脆性较大, 限制了进一步的应用. 针对此问题, 西安交通大学的Wang等人^[68,69]通过苯基硼酸改性甲阶酚醛树脂, 将酚醛树脂热分解温度提升至370 °C, 残碳率达到76%. 进一步他们开发了芳基硼酸改性的酚醛树脂, 解决了树脂成型中小分子游离物导致机械性能下降的问题, 结果显示, 改性树脂的碳纤维复合材料拉伸性能提高约15%, 质量烧蚀率由0.052 g/s降低至0.049 g/s. 此外, 该树脂在60~80 °C下可以保持约0.1 Pa·s的低粘度, 因此可以运用于树脂传递注塑成型(Resin Transfer Molding, 简称RTM), 显著简化硼酚醛树脂的成型工艺. 类似地, Bao等人^[70]通过将P和Si元素引入到酚醛树脂链中, 提升树脂热分解温度, 同时由于Si-O键的键长相比于C-O键的键长更大, 改性后的酚醛树脂显示出比之前更好的机械性能, 扩大了酚醛树脂在抗烧蚀材料中的应用前景. 虽然这种有机无机杂化的方式可以显著提升酚醛树脂的耐烧蚀性, 但由于以有机硅为代表的掺杂相与酚醛树脂的相容性差, 会导致杂化树脂形成海岛相(Sea-island Phase), 限制了耐烧蚀性的进一步提高. Yuan等人^[71]采用阴离子开环聚合和共聚的方法合成了含酰亚胺和苯基的聚二甲基二苯基酰亚胺硅氧烷, 由于苯基的存在提高了极性, 在与聚酰亚胺的共聚合后增强了有机硅与酚醛树脂的相容性. 改性后的树脂在4 MW/m²热流条件下的线烧蚀率达到0.055 mm/s. 此外, 除了向酚醛树脂引入杂原子, 将陶瓷结构与酚醛进行复合也可以提高酚醛树脂的耐烧蚀性. 哈尔滨工

业大学的Wang等人^[72]创新性地将酚醛树脂气凝胶与针织石英纤维毡进行复合, 并引入了陶瓷树脂作为外层, 制备了质密的石英纤维增强酚醛树脂气凝胶材料. 在1700 °C的高温下, 材料展现出优异的隔热与耐烧蚀性, 材料的线烧蚀率为0.010 mm/s, 质量烧蚀率为0.020 g/s.

然而, 受空间位阻影响, 上述化学改性时杂原子引入量较低, 限制了改性树脂在高温流下的烧蚀性能^[73]. 填料改性将无机填料颗粒通过物理共混方式引入到酚醛树脂中, 可以显著提高酚醛树脂内的杂原子含量, 进而增强耐热性能与耐烧蚀性能^[73]. 根据对烧蚀机理的影响, 具有代表性的填料大致可分为两类: 一是通过高温下形成保护层, 保护内部结构的无机填料; 二是在高温下变为熔融状态, 生成液相阻止热解碳进一步氧化的填料(空心微球系填料). 一些近年来较优秀的填料如表1所示. 虽然填料的加入可以显著增强酚醛树脂的抗烧蚀性能, 但填料与酚醛树脂的相容性较差, 使得填料难以在树脂中分布均匀, 极大影响树脂固化后的力学性能. 纳米填料由于本身的小尺寸效应与表面效应等特性, 在与酚醛树脂经过物理共混后能在提高耐烧蚀性的同时不降低力学性能. Ding等人^[74]将纳米级ZrSi₂作为改性填料加入到酚醛树脂, 形成陶瓷相ZrO₂与SiO₂, 在显著降低树脂线烧蚀率的同时, 避免了材料力学性能的下降. 类似的填料还有Ti₃AlC₂^[75]、SiBCN^[76]、Al₂O₃^[77]等. 除了向树脂体系中引入无机杂原子填料, 还可以通过引入碳基填料增强树脂烧蚀后的碳层强度, 提高酚醛树脂的耐烧蚀性. 相关研究表明, 氧的吸附和解离倾向于发生在有缺陷排布的碳原

表 1 不同填料改性的酚醛树脂性能

Table 1 The performance of phenolic resins modified with different fillers

作者	填料	添加量/喷涂量	质量烧蚀率(g/s)	线烧蚀率(mm/s)	烧蚀环境
Ding等 ^[74]	ZrSi ₂	5 wt% (matrix)	0.0019	0.017	氧-乙炔火焰
Xu等 ^[83]	ZrSiO ₄ sol	15 wt% (CF)	0.0389	/	氧-乙炔火焰
Balaji等 ^[84]	Fly ash hollow microspheres	20 wt% (matrix)	0.0644	0.0048	氧-乙炔火焰
Jithin等 ^[85]	Hollow glass microspheres	50 wt% (matrix)	0.007	0.035	氩等离子流
Li等 ^[86]	Hollow silica microspheres	10~40 vol.% (matrix)	0.053~0.09	0.069~0.078	氧-乙炔火焰
Deng等 ^[73]	ZrC-LaB ₆	ZrC 10 wt%, LaB ₆ 10 wt% (matrix)	/	0.00231	氧-乙炔火焰
Ma等 ^[75]	Ti ₃ AlC ₂	4.0 g/cm ³ (density)	/	0.00121	氧-乙炔火焰
Wang等 ^[87]	SiC	5 wt% (matrix)	/	0.032	等离子体风洞

子上,不同石墨化程度碳材料的抗氧化能力往往不同,石墨化度越大,晶体缺陷越少,抗氧化能力越强。然而,酚醛树脂烧蚀后形成的非晶态碳层,容易受到气动剪切和热化学烧蚀的影响而被损耗,导致严重的烧蚀损伤^[78,79]。与含Si、B、Zr元素的填料不同,通过引入如氧化石墨烯^[80]、碳纳米管^[81]等碳材料,碳基填料作为酚醛树脂热解后碳层的成核晶种,可以有效提高树脂烧蚀后残碳的石墨化程度。Huang等人^[82]将预氧化中间相的沥青加入酚醛中,石墨碳层的引入能有效阻止烧蚀后碳层缺陷的扩展,提高碳化层的结构稳定性。改性过后的酚醛树脂线烧蚀率降低109%,质量烧蚀率降低27.1%。酚醛树脂作为应用最为广泛的耐烧蚀性树脂基体,在未来的研究重点仍然会围绕着提高抗烧蚀性与耐温性展开。

3.1.3 聚苯并咪唑

聚苯并咪唑(Polybenzimidazoles)是一种含咪唑结构单元的高性能杂环芳香族聚合物,具有良好的耐高温、耐化学腐蚀、优异的阻燃性、出色的高低温力学性能和溶液加工性^[88,89]。以聚苯并咪唑作为基体,碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等为增强相制成的复合材料已经被广泛运用于航天器壳体、机翼等外表面^[90]。由于聚苯并咪唑的高玻璃化转变温度(425℃左右)和高拉伸强度(160 MPa),部分研究者将其作为涂层应用于航天热防护材料的外表面,并取得了一定的成效^[91]。聚苯并咪唑的耐高温性能与分子链的刚性程度有直接关联,刚性程度越大,耐高温性能越强,有氧环境下,热解温度通常在400~500℃之间^[92,93]。在惰性气体中,全芳香族聚苯并咪唑的热分解起始温度可超过550℃,玻璃化转变温度超过427℃^[94]。聚苯并咪唑的工业生产主要采用熔融缩聚法,即将单体与固化剂共混后经过模压或注塑成型的方式加热聚合。但340℃左右的聚合温度限制了进一步的工业应用^[95]。针对这一问题,Geng等人^[96]使用伊顿试剂(甲磺酸与五氧化二磷的混合物)作为溶剂,采用溶液缩聚法,在140℃下成功合成了聚苯并咪唑, Kim等人^[97]在180℃使用亚硫酸氢钠单体与DMAc溶液合成了高纯聚苯并咪唑。这些研究表明,在更温和的反应条件下合成聚苯并咪唑是可行的。然而聚苯并咪唑的单体合成条件困难,步骤繁琐,聚合难以控制,将其广泛大规模应用于树脂基复合材料还有很长的路要走^[98,99]。

3.1.4 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺(Polyimide)是一种分子主链上含有酰亚胺环的高聚物,主链一般含有刚性的五元杂环与芳环。聚酰亚胺的强刚性结构和芳环间的强共轭效应赋予其优异的热稳定性(发展至今热解温度达到450℃以上^[100~103])、机械强度、耐化学性、介电性能和生物相容性,广泛应用于微电子、传感器、能量存储、生物医疗和航空航天等领域。作为商用化最成功的树脂材料之一,聚酰亚胺以薄膜、纤维、泡沫、气凝胶复合材料等形式,在生活中发挥着重要作用^[104]。聚酰亚胺可根据使用和加工方法的不同分为热塑型与热固型聚酰亚胺两种^[105,106]。热固型聚酰亚胺以可溶性前驱体(如聚酰胺酸PAA)的形式加工,经模压或注塑成型的方式得到产品,其固化温度相比于环氧树脂与酚醛树脂更高,更高的固化温度使得工业生产时的成本更高,降低聚酰亚胺的固化温度将会极大推进热固性聚酰亚胺的工业生产。因活性端基的存在,在聚合反应中可以交联成环,极大提升了结构稳定性,尤其在航天热防护领域,特别是飞行器外表面与热防护保护层中显示出广泛的应用潜力^[107]。以美国X-37B空天飞行器为例,机翼、体襟翼及阻力板结构采用了NASA研发的IM7/PETI-5碳纤维增强聚酰亚胺复合材料,在提高热防护系统耐温性与隔热性的同时实现整体结构减重2%^[46]。

目前,为了充分挖掘聚酰亚胺在航天热防护领域的潜力,大部分研究致力于化学结构优化(提高聚酰亚胺的耐热性)与工艺窗口优化(降低聚酰亚胺的聚合反应温度)两方面。在化学结构优化方面,引入无机杂原子到聚酰亚胺分子链中被视为提升其耐热和力学性能的有效方法。Wu等人^[107]为了提高聚酰亚胺树脂的耐热性,合成了含碳硼烷二胺单体,将苯乙炔苯酐作为封端剂, α -BPDA及BTDA为二酐单体,制备了含碳硼烷的聚酰亚胺,此聚酰亚胺的初始分解温度在空气中为590~610℃,在氮气中为630~650℃,玻璃化转变温度超过500℃,同时可加工性与固化后的力学性能均有一定的提升。在工艺窗口优化方面,降低聚酰胺酸的亚胺化温度主要有溶液一步法^[108,109]、分子结构设计法^[110,111]与低温催化剂法^[112,113]等。其中溶液一步法可以在高固含量(40%~50%)下于1~2小时内合成完全亚胺化的高分子量聚酰亚胺,但该方法合成的聚酰亚胺

树脂热力性能普遍弱于传统聚酰亚胺树脂^[109]。分子结构设计法通过引入柔性结构来降低主链的共轭程度, 这种方法虽然能在一定程度下降低聚合时所需温度, 但也会同时降低固化后样品的力学强度^[110,111]。低温催化剂法指在亚胺化反应中加入喹啉、咪唑等催化剂可以显著降低反应温度, 但同时带来了催化剂难去除、反应条件苛刻、热力性能下降的问题^[113,114]。开发一种工艺简单、热力性良好、亚胺化温度低的聚酰亚胺合成工艺是该领域一直以来的难点。

聚酰亚胺气凝胶也是研究的重点方向之一。气凝胶是一种具有气体分散介质的固体凝胶材料。它是目前公认密度最低的固体。该材料因其三维多孔结构, 在航空航天和民用领域展现出极强的应用潜力。聚酰亚胺气凝胶是一种优异的轻质隔热材料^[115]。然而, 气凝胶材料制备时对干燥条件要求较高, 大尺寸件难以成型, 且力学强度低, 高温下结构不稳定。使用纤维对气凝胶的基体进行增强可以有效提高力学强度与结构稳定性, 但该类型研究目前离工业化应用还有很长的路要走^[116-118]。

聚酰亚胺作为一种高性能树脂, 以耐高温和优良的力学性能著称。理论上, 它是树脂基烧蚀隔热材料的理想基体。然而, 迄今为止, 它在该领域的应用几乎是一个空白^[119]。原因可归结为以下两个因素: (1)聚酰亚胺结构中含有大量的氧、氮等杂原子, 碳元素含量相较于酚醛树脂更少; (2)聚酰亚胺在烧蚀过程中碳损失量大, 难以形成大量稳定的碳层。这两个因素导致聚酰亚胺的成碳率非常低, 不满足烧蚀隔热材料的要求^[120,121]。2022年, Xu等人^[119]开发了一聚酰亚胺基钠长石/玻璃粉复合材料(Polyimide-Based Albite/Glass Powder Composites), 通过陶瓷化反应使复合材料的残碳率从0%提升至70%, 线烧蚀率为0.12 mm/s, 质量烧蚀率为0.013 g/s。尽管烧蚀率相比于酚醛树脂略高, 但证明了聚酰亚胺材料在烧蚀防热领域的潜力。

3.2 高性能增强纤维的种类及表界面改性

新一代热防护材料除了具有良好的热学性能, 还必须具有较高的力学性能, 热学与力学性能的有机结合才是面相未来的热防护材料的发展方向。得益于纤维的应力传递, 纤维增强树脂基复合材料对比金属材料等其他热防护用材料具有天然的优势。纤维增强树脂基复合材料中的增强纤维主要分为连续纤维和非连

续纤维。连续纤维在提升力学性能方面要优于非连续纤维, 但加工难度也较大。模压成型和注塑成型是常用的加工方式, 而纤维与树脂间的界面结合会影响产品孔隙率, 进而影响外载荷的有效传递, 以及复合材料的综合力学性能。因此针对不同的纤维, 优化增强纤维与树脂间的界面结合是研究的重点^[122]。目前, 在尽量减少纤维强度损失的情况下, 纤维的主要改性方式可归类为: (1)增强纤维表面粗糙度的机械互锁方式; (2)纤维表面包裹上浆剂的方式。

3.2.1 碳纤维

碳纤维(Carbon Fiber)以优异的机械、电气和热性能, 在航空航天、建筑和医疗保健等众多行业得到广泛应用^[123], 成为树脂基复合材料中常用的增强纤维。从“十二五”聚焦于提升聚丙烯腈基碳纤维技术, 到“十三五”将高性能碳纤维定为高端材料, 再到“十四五”强调加强碳纤维及其复合材料的研发应用(CFRP), 碳纤维一直是我国重点发展的高端材料。碳纤维的表面极为光滑、化学惰性且表面能低, 与树脂基体的结合性较差, 需要进行一定的表面改性以增强基体与纤维的结合力, 进而提升复合材料的力学性能^[124]。

碳纤维的改性方法众多, 包括界面氧化、表面附着、接枝和上浆剂包裹等^[125,126]。在充分保证碳纤维力学强度的前提下, 主要使用的是在碳纤维表面附着或接枝纳米材料或功能材料方法。Xu等人^[127]将氧化石墨烯与二氧化硅通过静电自组装的方式沉积在碳纤维的表面(如图4), 氧化石墨烯表面含有许多活性基团, 能显著提高纤维的表面极性提升界面结合效果, 促进纤维与基体之间的应力传递。二氧化硅的比表面积大, 可以显著增加纤维的粗糙度, 在微观形貌下与树脂形成机械互锁结构以提升纤维与树脂的结合效果。测试结果显示随着自组装的层数增加, 导热性和耐热性呈现先增大后减小的趋势。在循环组装次数为4次时, 复合材料的断裂应力、杨氏模量达到最大。Yan等人^[128]通过表面接枝改性配以LBL自组装技术, 以重氮树脂作为连接体, 将碳纳米管与氧化石墨烯通过共价键、静电与氢键相互作用接枝在了纤维表面, 将复合材料的层间剪切与抗冲击力提升至30%以上。Wang等人^[129]将聚多巴胺沉积在碳纤维表面, 随着沉积量增大, 纤维表面的凹槽逐渐被聚多巴胺填满(如图5), 聚多巴胺的沉积引入了氨基等活性基团, 与碳纤维表面

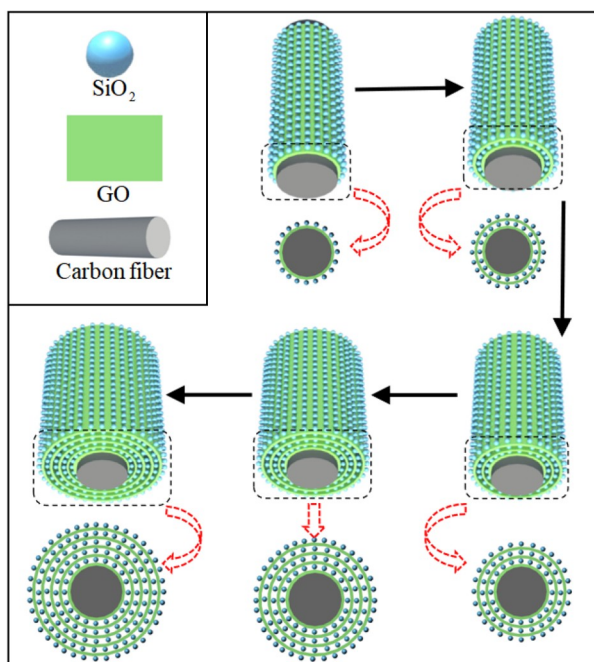


图4 (网络版彩图)碳纤维表面沉积氧化石墨烯与二氧化硅示意图^[127]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of loading graphene oxide and silicon dioxide on the surface of carbon fiber [127].

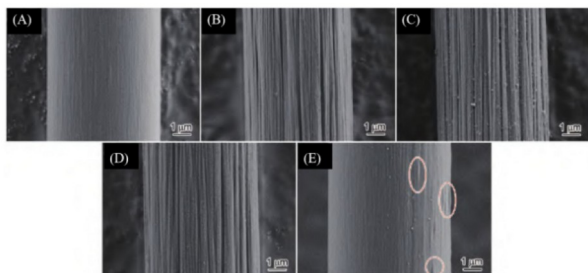


图5 (网络版彩图)碳纤维表面沉积负载聚多巴胺(A) 0 h, (B) 12 h, (C) 14 h, (D) 16 h, (E) 18 h的扫描电镜图^[129]

Figure 5 (Color online) SEM images of carbon fiber loaded with polydopamine for (A) 0 h, (B) 12 h, (C) 14 h, (D) 16 h and (E) 18 h [129].

形成 π - π 相互作用, 并与树脂形成机械互锁结构, 提高了复合材料的力学性能。

上浆剂表面处理是指将上浆剂在碳纤维表面形成密集均匀的保护膜, 提升碳纤维的集束性和表面润湿性, 增强纤维与树脂之间界面粘结性, 从而显著提升复合材料的性能。上浆剂按溶液类型分为溶剂型上浆剂(以丙酮、氯仿等有机物为溶剂)和乳液型上浆剂(以水为溶剂)^[130]。上浆剂根据功能机制可分为增强复合

材料力学性能的上浆剂和功能增强上浆剂。复合材料力学性能增强上浆剂主要通过静电和共轭效应强化纤维、上浆剂和树脂基质之间的联系, 从而增强界面剪切强度(IFSS)和层间剪切强度(ILSS)^[131~133]。近年来, 功能化上浆剂的研究也越来越广泛, 这些上浆剂不仅提升了纤维与树脂间的界面结合强度, 同时也为复合材料引入了多种新的功能。Gargano等人^[134]研究了功能型上浆剂对复合材料海水耐久性的影响, 发现使用与聚合物基体有良好化学相容性的上浆剂可以使纤维与树脂结合更强, 减少微裂纹, 进而显著降低吸水率和饱和吸水量, 证明了上浆剂在改善复合材料耐水性方面的重要作用。此外, 上浆剂也可以提高纤维复合材料的热力学性能与耐热性。Chang等人^[135]通过如图6的方式将碳纤维包裹在氧化铝纤维内制成酚醛-改性纤维复合材料。相较于对照组, 实验组的热稳定性有所提升, 在1600 °C的热处理后弯曲强度提升98.1%, 同时复合材料的耐烧蚀性也有所提升。Tong等人^[126]通过原位溶胶-凝胶法制备了ZrO₂/ZrC的上浆剂(如图7), 该上浆剂可以提高碳纤维复合材料的抗烧蚀性与热分解温度, 复合材料在丁烷火焰下的质量烧蚀率明显降低, 热分解温度提高了10.8%~15%。

3.2.2 玻璃/石英纤维

玻璃纤维(Glass Fiber)是一种轻质、易加工且力学强度高的无机非金属纤维材料。它具有良好的隔热、耐腐蚀、静音和耐热性能, 因此作为复合材料的增强相, 在航空航天、汽车、建筑等领域得到了广泛应用^[136,137]。玻璃纤维的制造过程包括叶腊石、石英砂、石灰石、白云石、硼钙石、硼镁石六种矿石的高温熔制、拉丝、络纱和织布等步骤^[138~140]。类似于碳纤维, 玻璃纤维拥有光滑的表面和稳定的化学性能, 与树脂的界面结合较弱, 因此需要进一步的改性以增强界面结合效果^[141,142]。石英纤维(Quartz Fiber)是一种高硅含量($\geq 99.9\%$)、高熔点(约1700 °C)的高性能无机纤维, 导热系数约为1.46 W/(m·K), 比热容约为0.703 J/(g·K), 具备较强的高温热稳定性^[143]。低导热与高比热容的特性使石英纤维非常适合用于航天器的热防护系统^[144]。石英纤维与玻璃纤维的区别最主要在于硅含量的差别, 石英纤维的硅含量相较于玻璃纤维的硅含量更高, 能够在1000 °C以上的高温环境下保持稳定, 且对多数的酸碱都具有很好的抵抗能力。

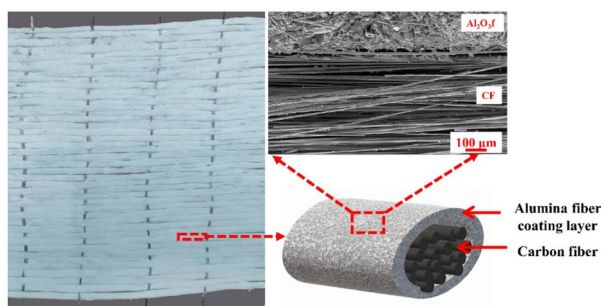


图 6 (网络版彩图)氧化铝-碳纤维混合单向纤维织物及其结构^[135]

Figure 6 (Color online) Al_2O_3 -CF hybrid unidirectional fabric and its structure^[135].

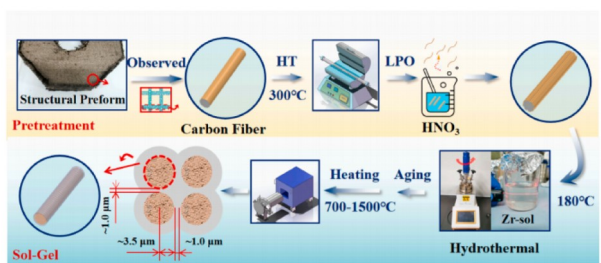


图 7 (网络版彩图)预处理并用溶胶-凝胶法(ZrO_2/ZrC)包裹纤维的流程^[126]

Figure 7 (Color online) Process of fiber pre-treatment and encapsulation with sol-gel method (ZrO_2/ZrC)^[126].

由于组成成分类似, 玻璃纤维和石英纤维的界面改性方法相同, 主要包括上浆剂改性与接枝改性. 上浆剂改性是将两亲性的上浆剂包裹在纤维表面, 是一种常用的物理沉积改性方法^[142]. Zhu等人^[145]为了解决疏水性聚丙烯与亲水性玻璃纤维之间的界面结合差的问题, 通过可逆加成-断裂链转移聚合自组装开发了一种两亲性的玻璃纤维上浆剂. 这种上浆剂可以通过氢键与静电作用与玻璃纤维结合, 同时与聚丙烯基质间形成分子缠结与共轭效应. 经过上浆剂改性有效增加了玻璃纤维与聚丙烯基质的结合, 复合材料拉伸强度提升25.8%, 弯曲强度提升33.1%.

与沉积或包裹上浆剂的方法不同, 将有机/无机化合物接枝到纤维上以增加纤维粗糙度, 增强树脂与纤维之间的机械互锁也是一种常用且有效的玻璃纤维改性方式^[142]. Chen等人^[146]通过使用硅烷偶联剂与液态环氧天然橡胶对纤维进行改性, 提升了玻璃纤维与基质的结合能力, 在与环氧树脂复合后显示出更好的力学强度与耐水性. 航空工业制造技术研究院的苗春卉

等人^[147]用偶联剂沃兰对石英纤维进行改性, 在与PAA树脂复合后, 相比未改性的树脂复合材料层间剪切强度提高约40%, 弯曲强度提高约10%.

3.2.3 芳纶纤维

芳纶纤维(Aramid Fiber)是一种由芳香族聚酰胺构成的合成纤维, 具有高弹性模量、高拉伸强度、低密度、高耐磨性和优异化学稳定性^[148]. 芳纶纤维诞生于20世纪60年代, 熔点非常高, 通常在500 °C以上, 可以在-196~200 °C的温度下长期使用而不损失力学性能. 同时芳纶纤维的导热系数约为0.04 W/(m·K), 低于许多合成和天然纤维, 是优异的热防护系统增强纤维, 在汽车、建筑、航空航天等领域被广泛应用^[149~152]. 如图8所示, 芳纶纤维具有高度结晶结构, 由高度定向的聚合物链和芳香环组成. 聚合物链的方向上由强共价键将分子连接, 形成高度定向的大分子. 这些大分子构成了芳纶纤维的原纤结构, 进而解释了其优异的机械性能, 如高拉伸强度和弹性模量. 然而, 大分子间缺少垂直于聚合物链的共价键, 主要通过弱氢键及范德华力连接在一起. 因此, 纤维在磨损时容易原纤化. 芳纶纤维的最外表面因缺少活性基团而十分光滑, 具有化学惰性, 导致其作为增强纤维时与聚合物基质的界面结合性较差^[148]. 根据芳纶纤维改性的方法与原理不同, 大致可分为物理/化学改性法与机械/摩擦改性法.

常用的物理/化学改性法包括上浆剂包裹法、等离子体处理法与纤维化学活化法^[153~156]. 上浆剂包裹法通过上浆剂与树脂基质产生化学键合的方式来增加纤维与树脂的粘附力. 等离子体处理法的机理如图9(A), 是利用高能等离子体轰击纤维表面, 通过增加纤维表面的氢键与弱吸引力(例如范德华力)来增加纤维的表面润湿性以及纤维与树脂基体间的结合性^[157,158]. 然而, 等离子体处理过的纤维表面性能可能随着时间推移逐渐下降^[151]. 纤维表面化学活化法如图9(B)所示, 通过将反应性侧基(例如胺基或羧基)连接到纤维表面, 可形成强化学键合. 然而, 这种方法需要使用氧化性酸对纤维进行处理, 芳纶纤维的耐酸性低, 酸处理后通常会降低自身的性能^[159].

除了物理/化学改性法, 机械/摩擦法改性法近年来也得到了广泛研究和应用. 机械/摩擦改性法通过在两个相邻的表面形成突起或凹陷, 创造机械互锁结构(如

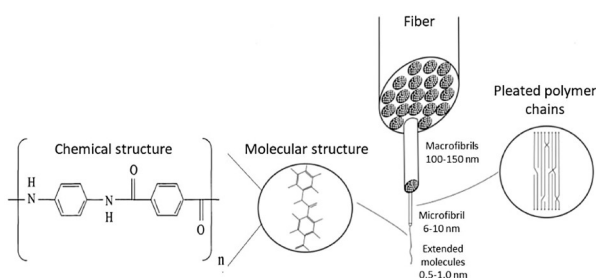


图 8 对位芳纶纤维的化学和原纤结构^[148].

Figure 8 Chemical and fibrillar structures of para-aramid fiber [148].

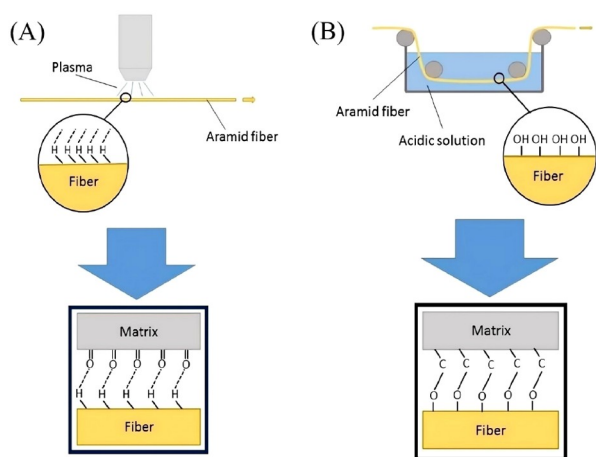


图 9 (网络版彩图)纤维和基体之间的(A)物理结合和(B)化学结合示意图^[148].

Figure 9 (Color online) Schematic of (A) physical and (B) chemical adhesion between fiber and matrix [148].

图10). 尽管机械互锁结构的界面结合效果不如化学键合, 但也能有效增强集体与介质间的应力传递^[160]. 此外, 机械互锁结构不限于特定的树脂基质, 适用性广泛. 增强机械互锁结构主要依靠创造纤维表面的层次(接枝法、原位生长法)与增加纤维表面粗糙度来实现. 碳纳米管^[161]、氧化锌^[162]、丙烯酸^[163]等有机或无机物已经被证实可以通过接枝的方式与芳纶纤维进行结合以增强与基体的机械互锁能力. 虽然接枝前对纤维的预处理, 如接枝前的胺化反应, 可能会损失纤维的性能^[161,163], 但Chen等人^[164]的研究证明, 通过接枝形成的碳纳米管多层次结构可以将纤维的拉伸强度提高12%, 弥补对纤维性能的损伤. 除接枝法外, 表面原位生长纳米级材料也可以有效增强机械互锁能力. 尽管原位生长的方式在步骤上对比接枝法有了简化, 但在惰性的纤维表面生长纳米级材料无疑也是极具挑战性

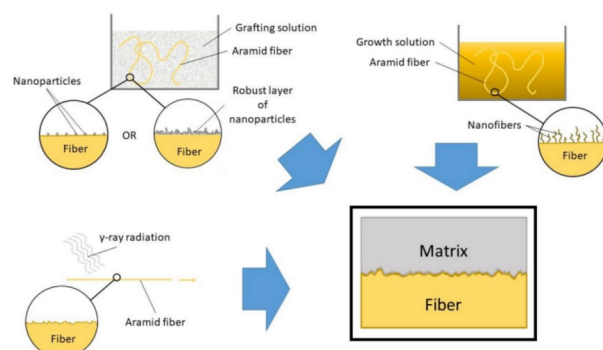


图 10 (网络版彩图)纤维表面和基体间建立不同机械互锁结构的示意图^[148].

Figure 10 (Color online) Schematic of different methods to create mechanical bonds between fiber surface and matrix [148].

的. 但随着对该方法的不断探究, 研究者已成功利用原位生长碳纳米管^[165]、氧化锌纳米线^[166]和二氧化钛颗粒^[167]的方式增强芳纶纤维与基体的机械互锁能力. 尽管如此, 对芳纶纤维的改性处理仍然面临着降低机械性能的风险, 现有的改性方法因多种问题难以应用于工业生产, 解决这两个问题将是未来的研究重点方向.

4 总结与展望

由于航天飞行器的气动加热与发动机高热环境, 热防护系统面临着严峻的考验, 树脂基复合材料由于轻质、高强、耐高温的特点而被广泛运用于热防护系统(如表2所示).

研究表明, 通过选择高性能树脂和增强纤维, 优化基体与增强相间的界面结合, 可以显著提高复合材料的热防护能力. 基于当前树脂基热防护材料的研究进展, 综合本文和其他文献, 对树脂基热防护复合材料的发展提出以下几点展望:

第一, 进一步探索纳米材料在树脂基复合材料中的应用, 以实现更优的热防护性能. 在树脂基体中掺杂或在纤维表面改性上使用纳米材料, 是提高复合材料热防护性能与机械强度的有效方法. 进一步发挥纳米材料的优势是未来研究的重点方向之一.

第二, 在不损失纤维性能的前提下, 进一步探索开发纤维的改性方法, 提升纤维与树脂基体间的界面结合. 现有界面改性方法或多或少降低纤维的自身强度, 这与纤维预处理方式有关, 探索对纤维强度影响更小

表 2 运用于热防护领域的树脂基复合材料

Table 2 Resin-based composites used in the field of thermal protection system

材料名称	密度	纤维种类	基体种类	应用实例
DC-325 ^[168]	0.87 g/cm ³	玻璃纤维	酚醛树脂、甲基硅橡胶	美国“双子座”飞船座舱钝头防热大底 ^[168]
神州飞船某型号防热材料 ^[169]	0.71 g/cm ³	玻璃纤维	酚醛树脂、苯基硅橡胶	中国神州飞船返回舱防热大底 ^[169]
AVCOAT 5026-39/HC-GP 轻质烧蚀材料 ^[170]	0.55 g/cm ³	玻璃纤维	酚醛树脂、环氧树脂	美国“阿波罗”飞船指令舱防热层 ^[170]
SLA ^[171]	0.256 g/cm ³	碳纤维	环氧树脂	美国海盗号探测天线 ^[171]
PICA 酚醛浸渍碳烧蚀防热材料 ^[172,173]	0.224–0.321 g/cm ³	碳纤维为主	酚醛树脂	美国“星辰号”返回舱防热大底 ^[172]

的预处理方法是十分有必要的。

第三, 开发易加工成型的耐温树脂. 以聚酰亚胺树脂的成型条件为例, 现有的热固型聚酰亚胺成型温度通常需达到400 °C以上^[173], 若能将成型条件控制在200 °C以下, 将会极大推动其工业应用。

第四, 现今的树脂基复合材料主要运用于半被动热防护系统, 而基于金属或陶瓷基复合材料的主动热防护系统中仍然面临着制造成本高、质量冗余大等应用问题. 如何通过材料设计将树脂基复合材料运用于主动冷却系统也将会成为亟待发展的研究方向之一。

参考文献

- Xie S, Zeng J, Luo L, Zhao T, Liu H. *Manned Spaceflight*, 2024, 30: 135–142 (in Chinese) [解索非, 曾骏杰, 罗天巡, 赵婷, 刘焕生. 载人航天, 2024, 30: 135–142.]
- Dai P, Yan B, Han T, Liu S. *IEEE Trans Aerosp Electron Syst*, 2023, 59: 3071–3081
- Zhu J, Shi Z, Fu J, Chen J. *AIP Adv*, 2021, 11: 035036
- Uyanna O, Najafi H. *Acta Astronaut*, 2020, 176: 341–356
- Qiao Y, Liu W, Liu Z. *Appl Therm Eng*, 2023, 228: 120526
- Zhang W, Ding B, Shi Z, Shu Y, Sun F. *Phys Fluids*, 2023, 35: 086115
- Guo L, Pang L, Zhao J, Yang X. *Energies*, 2022, 15: 5332
- Wang Z, Liang J, Ding M, Fan X, Wu J, Lin Z. *Advances in Mechanics*, 2009, 39: 716–739 (in Chinese) [王振国, 梁剑寒, 丁猛, 范晓楠, 吴继平, 林志勇. 力学进展, 2009, 39: 716–739]
- Marley CD, Driscoll JF. *J Aircraft*, 2022, 59: 173–183
- Butenegro JA, Bahrami M, Swolfs Y, Ivens J, Martínez MÁ, Abenojar J. *Polymers*, 2023, 15: 3447
- Dhanasekar S, Ganesan A T, Rani T L, Vinjamuri V K, Nageswara Rao M, Shankar E, Dharamvir, Kumar P S, Misganaw Golie W, Chelladurai S J S. *Adv Mater Sci Eng*, 2022, 2022: 1–9
- Vasile BS, Birca AC, Surdu VA, Neacsu IA, Nicoară AI. *Nanomaterials*, 2020, 10: 370
- Cao C, Guo A, Liu J, Zhang J. *Materials Review*, 2021, 35: 02185–02190
- Liu J, Cao Y, Qian Z, Liu R, Zhou C, Pan H, Zhang Y, Niu B, Long D. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40: 5601–5610
- Mahmoud KG, Sayyed MI, Almuqrin AH, Arayro J, Maghrbi Y. *Appl Sci*, 2023, 13: 1757
- Wang H, Wang C, Wei Q, Li L, Liu J. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41: 178–181
- Wu W, Li Y, Wang X, Han Y, Liu Y. *Aerospace Materials & Technology*, 2018, 48: 30–33
- Bilaç O, Duran C. *Int J Appl Ceramic Tech*, 2023, 20: 3287–3296
- Yuan X, Xu B. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24: 104–109
- Xu B, Zhang H C, Xu L H, Zhang W, Cheng K. *Rare Metal Mat Eng*, 2005, 34: 355–358
- Zhao L, Bao C, Song S. *Rare Metal Mat Eng*, 2015, 44: 183–186
- Chen Q, Zhang S. *Mech Mater Eng*, 2011, 35: 51–54

- 23 Pang F, Cui H, Li R, Li J, Sun J, Xie H. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35: 816–820
- 24 Shi W, Tan Y, Cao Z. *Mech Mater Eng*, 2012, 36: 76–78
- 25 Tang Z, Xiong X, Zhang H. *Carbon*, 2012, 50: 1243–1252
- 26 Wang M, Jia L, Liu Y, Mao S, Zhu J, Li A, Peng Y, Li Z. *Material Science and Technology*, 2021, 29: 25–32
- 27 Liu Y, Chen Z, Qin Y, Shen Y, Zhou Y, Wang D, Hu J, Feng W. *J Elec Materi*, 2020, 49: 4379–4384
- 28 Natali M, Kenny JM, Torre L. *Prog Mater Sci*, 2016, 84: 192–275
- 29 Feng Z, Shi J, Kong L, Luo L, Liang X, Kuang S. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48: 14–24
- 30 Rapagnani D, De Cesare M, Buompane R, Del Vecchio A, Di Leva A, D'Onofrio A, Porzio G, Gialanella L. *J Phys D-Appl Phys*, 2021, 54: 32LT01
- 31 Albano M, Nenarokomov AV, Pastore R, Budnik SA, Delfini A, Alifanov OM, Marchetti M, Morzhukhina AV, Titov DM, Santoni F, Piergentili F, Netelev AV. *HTHP*, 2022, 51: 89–108
- 32 Palmer GE, Henline WD, Olynick DR, Milos FS. *J Spacecraft Rockets*, 1997, 34: 577–583
- 33 Le VT, Goo NS, Kim JY. *J Spacecraft Rockets*, 2019, 56: 1432–1448
- 34 Kumar S, Mahulikar SP. *J Therm Sci Eng Appl*, 2016, 8: 021003
- 35 Yan C, Meng S, Chen G, Du S. *Missiles and Space Vehicles*, 2006, 4: 48–52
- 36 Golomazov MM, Ivankov AA. *Sol Syst Res*, 2018, 52: 578–589
- 37 Zhou Y, Zhang Z. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2019, 40: 27–40
- 38 Meng S, Shu H, Yi F, Gao B. *Journal of Astronautics*, 2023, 44: 957–972
- 39 Zou X, Song C, Fan X, Liu Y, Li T. *Journal of Propulsion Technology*, 2022, 43: 153–161 (in Chinese) [邹西凤, 宋畅, 樊孝清, 刘焯辉, 李亨鹤. 推进技术, 2022, 43: 153–161]
- 40 Mermer E, Ünal R. *J Braz Soc Mech Sci Eng*, 2023, 45: 160
- 41 Zhu Y, Peng W, Xu R, Jiang P. *Chin J Aeronautics*, 2018, 31: 1929–1953
- 42 Borji S, Ahangarkani M, Zangeneh-Madar K, Valefi Z. *Int J Refract Hard Met*, 2017, 66: 150–157
- 43 Ran L, Peng K, Yi M, Yang L. *Mater Lett*, 2011, 65: 2076–2078
- 44 Jia J, Xiao J, Xiong D, Ba S, Gao M, Zhao K, Xie Z. *Mater Lett*, 2021, 285: 129022
- 45 Ahangarkani M, Zangeneh-Madar K, Borji S. *Mater Lett*, 2018, 211: 203–207
- 46 Yang Z, Zhang D, Gu C, Zhao R, Zuo X, Tong L, Shang C, Sun H. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39: 3029–3043. (in Chinese) [杨智勇, 张东, 顾春辉, 赵锐霞, 左小彪, 仝凌云, 尚呈元, 孙宏杰. 复合材料学报, 2022, 39: 3029–3043]
- 47 Das G, Kalita RD, Deka H, Buragohain AK, Karak N. *Prog Org Coatings*, 2013, 76: 1103–1111
- 48 Kawahara T, Yuuki A, Hashimoto K, Fujiki K, Yamauchi T, Tsubokawa N. *React Funct Polym*, 2013, 73: 613–618
- 49 Pham VH, Ha YW, Kim SH, Jeong HT, Jung MY, Ko BS, Hwang YJ, Chung JS. *J Industrial Eng Chem*, 2014, 20: 108–112
- 50 Jin FL, Li X, Park SJ. *J Industrial Eng Chem*, 2015, 29: 1–11
- 51 Hao Y, Liu F, Han EH. *Prog Org Coatings*, 2013, 76: 571–580
- 52 Katariya MN, Jana AK, Parikh PA. *J Industrial Eng Chem*, 2013, 19: 286–291
- 53 Jin H, Miller GM, Pety SJ, Griffin AS, Stradley DS, Roach D, Sottos NR, White SR. *Int J Adhes Adhes*, 2013, 44: 157–165
- 54 Ran L, Xu H, Zhang Y, Kong L. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52: 1038–1042 (in Chinese) [冉龙飞, 徐浩, 张艺媛, 孔林. 应用化工, 2023, 52: 1038–1042]
- 55 Li Y, Mo J, Wang X, Guo Y. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2020, 4: 65–69. (in Chinese) [李莹新, 莫纪安, 王秀云, 郭亚林. 航天制造技术, 2020, 4: 65–69]
- 56 Zeng Y, Yang B, Luo Z, Pan X, Ning Z. *Eur Polym J*, 2022, 181: 111643
- 57 Tian Y, Ke M, Wang X, Wu G, Zhang J, Cheng J. *Eur Polym J*, 2021, 147: 110282
- 58 Qi Y, Weng Z, Zhang K, Wang J, Zhang S, Liu C, Jian X. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124115
- 59 Sun Q, Feng Y, Guo J, Wang C. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138295
- 60 Guadagno L, Pantelakis S, Strohmayer A, Raimondo M. *Aerospace*, 2022, 9: 222
- 61 Zhou H, Piao M, Li Q, Mi X, Yang Y, Wei D, Qi B. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32: 1309–1315 (in Chinese) [周宏, 朴明昕, 李芹, 密鑫, 杨玉森, 魏东阳, 齐兵. 复合材料学报, 2015, 32: 1309–1315]

- 62 Xu Y, Guo L, Zhang H, Zhai H, Ren H. *RSC Adv*, 2019, 9: 28924–28935
- 63 Bai B, Liu D, Yang J, Wang J. *Fire Science and Technology*, 2023, 42: 1275–1279 (in Chinese) [白炳越, 刘丹, 杨进军, 王俊胜. 消防科学与技术, 2023, 42: 1275–1279]
- 64 Liu T, Bao C, Dong W, Ma H, Lu W. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41: 2491–2501. (in Chinese) [刘陶欣, 鲍崇高, 董文彩, 马海强, 鲁文奇. 硅酸盐通报, 2022, 41: 2494–2501]
- 65 Pan X, Zhu S, Zhong Y, Li M, Shi L, He X. *J Mater*, 2023, 51: 150–158
- 66 Zhang L, Zhang X, Wang R, Zhang Y, Wu J, Zhou Z, Yin P. *Polymers*, 2023, 15: 3543
- 67 Bian C, Wang Y, Wang S, Zhong Y, Liu Y, Jing X. *Polym Degradation Stability*, 2015, 119: 190–197
- 68 Wang S, Jing X, Wang Y, Si J. *Polym Degradation Stability*, 2014, 99: 1–11
- 69 Wang S, Wang L, Song W, Li C, Fan W, Bian C, Zhang C, Jing X. *Polym Degradation Stability*, 2023, 208: 110252
- 70 Bao Q, Li W, Liu Y, Wang Q. *Polym Int*, 2019, 68: 1322–1331
- 71 Yuan Q, Yan L, Tian J, Xia S, Heng Z, Liang M, Chen Y, Zou H. *Prog Org Coatings*, 2023, 182: 107693
- 72 Wang H, Quan X, Yin L, Jin X, Pan Y, Wu C, Huang H, Hong C, Zhang X. *Compos Part A-Appl S*, 2022, 159: 1629–1629
- 73 Deng Z, Wu Y, Shi M, Yang X, Huang Z. *Polym Degradation Stability*, 2023, 218: 110584
- 74 Ding J, Yang T, Huang Z, Qin Y, Wang Y. *Compos Part B-Eng*, 2018, 154: 313–320
- 75 Ma C, Chou Z, Mao S, Xu W, Ma Z, Gao L, Chen G. *Compos Sci Tech*, 2022, 229: 109687
- 76 Yuan W, Wang Y, Luo Z, Chen F, Li H, Zhao T. *Processes*, 2021, 9: 955
- 77 Ali S, Ahmad S, Baluch AH, Ramzan M, Saleem M, Bilal M, Naseem K. *J Composite Mater*, 2023, 57: 885–896
- 78 Du YP, Luo ZH, Yang Y, Yang Y, Yuan WJ, Li H, Hong YQ, Dai Z, Zhang PX, Zhao T. *Carbon*, 2023, 201: 504–519
- 79 Wang Y, Li Z, Li Y, Wang J, Liu X, Song T, Yang X, Hao J. *ACS APPL MATER INTER*, 2018, 10: 10490–10500
- 80 Ma Y, Yang Y, Lu C, Wen X, Liu X, Lu K, Wu S, Liu Q. *Compos Sci Tech*, 2018, 167: 53–61
- 81 Ma Y, Yang Y, Lu C, Wen X, Liu X, Wu S, Lu K, Yin J. *Compos Sci Tech*, 2019, 180: 60–70
- 82 Huang Y, Zhang H, Liu Z, Zhou C, Yan L, Zou H, Chen Y, Liang M. *Compos Part B-Eng*, 2023, 257: 110691
- 83 Xu F, Zhu S, Ma Z, Liu Y, Li H, Hu J. *Materials Design*, 2020, 191: 108623
- 84 Balaji R, Sasikumar M, Elayaperumal A. *Polym Degradation Stability*, 2015, 114: 125–132
- 85 Jithin AJ A, Panigrahi SK, Sasikumar P, Rao KS, Krishnakumar G. *Polym Degradation Stability*, 2022, 203: 110063
- 86 Li J, Pan L, Zhang S, Zhang J, Shi M, Shen Q. *Polym Degradation Stability*, 2023, 212: 110344
- 87 Wang S, Huang H, Tian Y, Huang J. *Ceramics Int*, 2020, 46: 16151–16156
- 88 Xiao Y, Wang S, Tian G, Xiang J, Zhang L, Cheng P, Zhang J, Tang N. *J Membrane Sci*, 2021, 620: 118858
- 89 Lv B, Yin H, Shao Z, Luan Z, Huang Z, Sun S, Teng Y, Miu C, Gao Q. *J Energy Chem*, 2022, 64: 607–614
- 90 Wang Z, Yang L, Sun H. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40: 111–129 (in Chinese) [王子乾, 杨林林, 孙海. 化工进展, 2021, 40: 111–129]
- 91 Chen X, Yu X, Xu Y. *Insulating Materials*, 2008, 41: 30–33 (in Chinese) [陈旭, 虞鑫海, 徐永芬. 绝缘材料, 2008, 41: 30–33.]
- 92 Zhao X, Liu G. *Materials Reports*. 2017, 31: 77–83 (in Chinese) [赵晓明, 刘国熠. 材料导报, 2017, 31: 77–83]
- 93 Iqbal HMS, Bhowmik S, Benedictus R. *Prog Org Coatings*, 2017, 105: 190–199
- 94 Fishel KJ, Gullledge AL, Pingitore AT, Hoffman JP, Steckle Warren P. J, Benicewicz BC. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2016, 54: 1795–1802
- 95 Wang S, Zhao C, Ma W, Zhang G, Liu Z, Ni J, Li M, Zhang N, Na H. *J Membrane Sci*, 2012, 411–412: 54–63
- 96 Geng K, Li Y, Xing Y, Wang L, Li N. *J Membrane Sci*, 2019, 586: 231–239
- 97 Kim EK, Lee SY, Nam SY, Yoo SJ, Kim JY, Jang JH, Henkensmeier D, Kim HJ, Lee JC. *Polym Int*, 2017, 66: 1812–1818
- 98 Li J. *Chemistry*, 2023, 86: 1486–1493
- 99 Xu Y, Wang Y, Chang G, Hu H, Xu Z, Miao L, Zhang L. *New Chemical Materials*, 2010, 38: 23–26
- 100 Bao J, Chen X. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32: 1–13
- 101 Chen J, Zuo H, Zhao W, Fan L, Yang S. *Aerospace Materials Technology*, 2006, 36: 1–6
- 102 Sun G, Zhang X, Wu D, Hou L. *China Plastics*, 2021, 35: 147–155
- 103 Yang S. *Polymer Bulletin*, 2014, 12: 23–28
- 104 Dong Z, He Q, Shen D, Gong Z, Zhang D, Zhang W, Ono T, Jiang Y. *Microsystems Nanoengineering*, 2023, 9: 31

- 105 Ding Y, Hou H, Zhao Y, Zhu Z, Fong H. *Prog Polym Sci*, 2016, 61: 67–103
- 106 Sheng D, Wang H, Ying Z. *Plastics*, 2013, 42: 46–48
- 107 Wu Y, Chen G, Feng C, Yang J. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800484
- 108 Kuznetsov AA. *High Performance Polym*, 2000, 12: 445–460
- 109 Hasanain F, Wang ZY. *Polymer*, 2008, 49: 831–835
- 110 Leu TS, Wang CS. *J Polym Sci Polym Chem*, 2001, 39: 4139–4151
- 111 Hsiao SH, Wang HM, Chen WJ, Lee TM, Leu CM. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 3109–3120
- 112 Liaw DJ, Chang FC, Leung MK, Chou MY, Muellen K. *Macromolecules*, 2005, 38: 4024–4029
- 113 Ma C, Liu S, Zhao J, Chen Z, Huang H. *Insulating Materials*, 2021, 54: 69–74 (in Chinese) [马诚, 刘述梅, 赵建青, 陈植耿, 黄皓浩. 绝缘材料, 2021, 54: 69–74]
- 114 Li C, Wang Y, Yin Y, Li Y, Li J, Sun D, Lu J, Zhang G, Sun R. *Polymer*, 2021, 228: 123963
- 115 Xu B, Liang H, Hu J, Shu J, Zhang L, Fan G, Zhang Z, Wang Z, Pan D. *RSC Adv*, 2024, 14: 8556–8566
- 116 Ma S, Wang C, Cong B, Zhou H, Zhao X, Chen C, Wang D, Liu C, Qu C. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134047
- 117 Huang H, Yan X, Jin X, Wu C, Pan Y, Wang H, Zhu C, Hong C, Han W, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 9931–9941
- 118 Hou X, Mao Y, Zhang R, Fang D. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129341
- 119 Xu Q, Li Y, Zeng F, Zhang Y, Deng P, Su Z. *Polymers Polymer Composites*, 2022, 30: 09673911221087806
- 120 Lincoln JE, Hout S, Flaherty K, Curliss DB, Morgan RJ. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 3557–3567
- 121 Akinyi C, Longun J, Chen S, Iroh JO. *Minerals*, 2021, 11: 168
- 122 Lee JU, Park B, Kim BS, Bae DR, Lee W. *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2016, 84: 482–489
- 123 Groetsch T, Maghe M, Creighton C, Varley RJ. *J Industrial Eng Chem*, 2023, 127: 554–566
- 124 Zhao Q, Zhang K, Zhu S, Xu H, Cao D, Zhao L, Zhang R, Yin W. *Appl Sci*, 2019, 9: 2390
- 125 Hu Z, Tong Y, Wang M, Xu J, Yang C. *J Eur Ceramic Soc*, 2023, 43: 4363–4373
- 126 Tong Y, Hu Z, Wang M, Yang C, Xu J. *Compos Sci Tech*, 2022, 227: 109625
- 127 Xu L, Zhao J, Shi M, Liu J, Wang Z. *Compos Sci Tech*, 2022, 226: 109551
- 128 Yan H, Hu D, Dai Y, Zhang X, Yuan H, Li W, Huang X, Tan Y. *J Mat Sci Tech*, 2023, 161: 44–49
- 129 Wang G, Du L, Miao Z, Qian K, Du X, Deng Z, Li R. *Chinese Journal of Materials Research*, 2023, 37: 203–210
- 130 Guo Y, Xiong J, Li H, Dai Y, Liu H, Chen Y. *J Funct Mat*, 2023, 54: 10001–10006
- 131 Pawar SS, Hutchinson SA, Eyckens DJ, Stojcevski F, Hayne DJ, Gengenbach TR, Razal JM, Henderson LC. *Compos Sci Tech*, 2022, 220: 109280
- 132 Wang S, Yang Y, Mu Y, Shi J, Cong X, Luan J, Wang G. *Compos Sci Tech*, 2021, 203: 108562
- 133 Wu Q, Zhao R, Zhu J, Wang F. *Appl Surf Sci*, 2020, 504: 144384
- 134 Gargano A, Galos J, Mouritz AP. *Compos Commun*, 2020, 19: 11–15
- 135 Chang K, Qin Y, Zou Z, Huang Z. *Appl Compos Mater*, 2023, 30: 1929–1947
- 136 Gao X, Cheng L, Tan J, Yang W. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 17806–17810
- 137 Zhang X, Chen Z, Wang F, Zhang D. *J Engineered Fibers Fabrics*, 2020, 15: 1558925020910730
- 138 Gao X, Yang W, Cheng L, Ding Y, Tan J. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021, 38: 36–44
- 139 Singh J, Kumar M, Kumar S, Mohapatra SK. *Polym-Plasts Tech Eng*, 2017, 56: 455–469
- 140 Zhang L, Qian X, Zou C, Zou Z. *New Chemical Materials*, 2021, 49: 228–230
- 141 Huang Y, Huang W, Hong H, Zhang H. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39: 3156–3166
- 142 Zhang J, Xu S, Fan J, Fei Z, Wang K, Huang J, Cui F, Ran W. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42: 821–838
- 143 Wang Y, Wang R, Habib E, Wang R, Zhang Q, Sun B, Zhu M. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2017, 74: 21–26
- 144 Meng X, He X, Qin Y, Zou Z, Fu H. *Thermosetting Resin*, 2020, 35: 10–14
- 145 Zhu Y, Liu W, Dai H, Zhang F. *Compos Sci Tech*, 2022, 218: 109181
- 146 Chen R S, Muhammad Y H, Ahmad S. *Polymer Testing*, 2021, 96: 107008
- 147 Miao C, Zhai Q, Zhang C, Ye H. *Composites Science and Engineering*, 2019, 7: 78–84 (in Chinese) [苗春卉, 翟全胜, 张晨乾, 叶宏军. 复合材料

料科学与工程, 2019, 7: 78–84]

- 148 Palola S, Vuorinen J, Noordermeer JWM, Sarlin E. *Coatings*, 2020, 10: 556
- 149 Fan Y, Li Z, Wei J. *Polymers*, 2021, 13: 3071
- 150 Miao Y, Yang D, Xin B. *AATCC J Res*, 2021, 8: 20–27
- 151 Patadiya J, Chougale PV, Naebe M, Kandasubramanian B, Mahajan-Tatpate P. *Polym Adv Techs*, 2023, 34: 3748–3758
- 152 Xu Y, Zhang H, Huang G. *Polym Testing*, 2023, 128: 108227
- 153 de Lange PJ, Akker PG, Mäder E, Gao SL, Prasithphol W, Young RJ. *Compos Sci Tech*, 2007, 67: 2027–2035
- 154 de Lange PJ, Mäder E, Mai K, Young RJ, Ahmad I. *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2001, 32: 331–342
- 155 Jia C, Chen P, Li B, Wang Q, Lu C, Yu Q. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204: 3668–3675
- 156 Sun J, Yao L, Sun S, Qiu Y. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205: 5312–5317
- 157 Kim JK, Hodzic A. *J Adhes*, 2003, 79: 383–414
- 158 Luo S, Van Ooij WJ. *J Adhes Sci Tech*, 2002, 16: 1715–1735
- 159 Zhao J. *Fibers Polym*, 2013, 14: 59–64
- 160 Mittal G, Rhee KY, Mišković-Stanković V, Hui D. *Compos Part B-Eng*, 2018, 138: 122–139
- 161 Fan W, Wang Y, Wang C, Chen J, Wang Q, Yuan Y, Niu F. *Appl Surf Sci*, 2016, 364: 539–551
- 162 Hwang HS, Malakooti MH, Patterson BA, Sodano HA. *Compos Sci Tech*, 2015, 107: 75–81
- 163 Wang CX, Du M, Lv JC, Zhou QQ, Ren Y, Liu GL, Gao DW, Jin LM. *Appl Surf Sci*, 2015, 349: 333–342
- 164 Chen W, Qian X-, He X-, Liu Z-, Liu J-. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123: 1983–1990
- 165 Hazarika A, Deka BK, Kim DY, Park YB, Park HW. *Compos Sci Tech*, 2016, 129: 137–145
- 166 Ehler G J, Sodano H A. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1: 1827–1833
- 167 Wang B, Duan Y, Zhang J. *Materials & Design*, 2016, 103: 330–338
- 168 Xue H, Yao X, Cheng H, Zhang X, Liu Z. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2017, 22: 123–128 (in Chinese) [薛华飞, 姚秀荣, 程海明, 张幸红, 刘兆晶. 哈尔滨理工大学学报, 2017, 22: 123–128]
- 169 Fan Z, Cheng H, Zhang C, Tang G. *Materials Reports*, 2005, 1: 13–16 (in Chinese) [范真祥, 程海峰, 张长瑞, 唐耿平. 材料导报, 2005, 1: 13–16]
- 170 Wang R, Guo J, Song H, Guo H, Li W. *Materials Reports*, 2021, 35: 548–551 (in Chinese) [王瑞杰, 郭建业, 宋寒, 郭慧, 李文静. 材料导报, 2021, 35: 548–551]
- 171 Song J. *Engineering Plastics Application*, 2008, 7: 50–54 (in Chinese) [宋健朗. 工程塑料英语, 2008, 7: 50–54]
- 172 Kontinos D, Stackpoole M. *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, AIAA 2008-1197, Reno, Nevada
- 173 Zhao W, Jiang W, Sun H, Yang S. *Material Science and Technology*, 2011, 19: 125–130

Frontier development of resin-based composites for aerospace thermal protection

Chengwei Li^{1,2}, Shengyi Zhuang^{1,2}, Wenchao Xiang^{1,2*}, Chao Yang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Petroleum Molecular & Process Engineering, CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: xiangwenchao@ipe.ac.cn; chaoyang@ipe.ac.cn)

Abstract: In recent years, with the continuous advancement of aerospace technology, the selection and optimization of materials for thermal protection systems (TPS) have become particularly critical. This review focuses on the research and application progress of resin-based composites in thermal protection, summarizes the latest developments of various resin systems for enhanced thermal stability and ablation resistance, discusses the methods for improving interfacial strength of different fiber-reinforced composites, and prospects the potential applications of novel fiber modification techniques and resin molding conditions for thermal protection. The aim is to guide the design and preparation of new-generation spacecraft thermal protection materials.

Keywords: fiber-reinforced resin-based composites, thermal protection system, anti-ablation material, high-temperature resistant materials

doi: [10.1360/SSC-2024-0131](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0131)