

碳纤维复合材料发动机壳体用韧性 环氧树脂基体的研究

陈平¹, 蹇锡高¹, 陈辉², 高巨龙², 韩冰³, 朱兴松³

(1. 大连理工大学 化工学院高分子材料系, 大连 116012;

2. 哈尔滨玻璃钢研究所, 哈尔滨 150036; 3. 哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150040)

摘要: 在综合考虑粘度-力学性能-耐热性能的基础上, 开发了一种适用于碳纤维复合材料固体火箭发动机壳体湿法缠绕成型的韧性环氧树脂基体。用 DSC, FT-IR 等分析手段对该树脂基体的固化反应动力学参数、树脂基体固化物性能和复合材料性能进行了系统研究。结果表明, 该树脂基体粘度小、适用期长、韧性强, 与碳纤维界面粘接好, 所制得的复合材料壳体纤维强度转化率高。

关键词: 碳纤维; 复合材料; 发动机壳体; 环氧树脂; 增韧

中图分类号: TB332 文献标识码: A

STUDY OF TOUGHENED EPOXY RESINS MATRIX FOR CARBON FIBER COMPOSITE MOTOR CASE

CHEN Ping¹, JIAN Xi-gao¹, CHEN Hui², GAO Ju-long², HAN Bing³, ZHU Xing-song³

(1. Department of Polymer Science and Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Harbin FRD Research Institute, Harbin 150036, China; 3. Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: A toughened epoxy resin matrix is designed for the wet-winding of a carbon fiber composite solid rocket motor case, under the consideration of the relations among viscosity, mechanical and heat-resistance properties. The curing kinetic parameter, gel time and properties of casting parts and carbon fiber composite are studied by means of DSC, FT-IR, etc. The results showed that the formulation of the toughened epoxy resin matrix has low viscosity, longer-life-time and higher toughness, the matrix has strong interfacial adhesion with the carbon fiber, and the strength conversion ratio of the carbon fiber is high.

Key words: carbon fiber composite; rocket motor case; epoxy resin; toughness

碳纤维及其聚合物基复合材料具有高的比强度、比模量、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异的性能, 目前已成为最理想的宇航工业材料之一, 世界各国对其发展及其应用都给予了高度重视^[1, 2]。

环氧树脂是一种优异的热固性树脂, 许多年以来, 一直是先进复合材料领域普遍采用的树脂基体, 这是与其较好的耐热性、良好的力学性能以及优异

的工艺性分不开的^[3]。但是随着碳纤维性能的提高,

如何在保持环氧树脂良好的工艺性、力学性能和耐热性的同时, 兼顾韧性, 以便充分发挥碳纤维高模的特点, 提高纤维强度转化率(即制成的复合材料纤维的发挥强度与单丝测试强度的百分比值), 一直是该领域的一个研究热点^[4]。目前环氧树脂的增韧改性方法很多, 主要有橡胶弹性体增韧、热塑性树脂增韧、热致性液晶聚合物增韧、改变交联网络的化学结构增韧等^[5]。本文作者针对先进复合材料领域应用很广的芳香胺/环氧树脂体系, 经过配方的

设计筛选,结合力学性能、耐热性能的测试分析,开发出了一种韧性、耐热性能及其工艺性能都较好的改性环氧树脂基体,它不但可以满足航天航空发动机壳体对先进复合材料湿法缠绕成型用树脂基体的要求,而且该树脂基体具有与碳纤维界面粘接强度高、纤维强度转化率高、压力容器特性系数(ρ/ω)高等一系列优异的特性。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂:4,5-环氧基环己烷 1,2-二甲酸双缩水甘油醚(简称 TDE-85,环氧值 0.85),天津合成材料工业研究所;

双酚 A 二缩水甘油醚(简称 DGEBA,环氧值 0.53)美国 DOW 化学公司生产;

固化剂:二氨基二苯甲烷(DDM);

增韧剂:改性增韧剂 M(低粘度的二环氧化合物)环氧值 0.38;

增强材料:碳纤维 T-700(12K),日本东丽公司;

固化促进剂:自制。

1.2 试样的制备

(1) 浇铸体的制备

将各组分按照一定的配比混合均匀,抽空脱气泡备用。将上述混好的胶液浇铸到事先预热到 90℃的模具中,按照 90℃/2h + 120℃/1h + 160℃/3h 条件固化,冷却至室温,清模取样,加工至规定的尺寸,室温放置 5d 后测试。

(2) T-700 复合材料的制备

按规定的配方配制胶液,搅拌均匀,在数控缠绕机上分别缠制单向复合层板,在 $\phi 150\text{mm}$ 压力容器,在固化炉中按一定固化工艺制度旋转固化。固化后冷却至室温,清模取样,加工至规定尺寸,供相应测试分析用。

1.3 仪器分析及性能测试

凝胶化时间:采用英国进口凝胶化时间测定仪用热板法测定;

DSC:采用美国 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪测试;

热变形温度:按 GB1634-79 在国产 RW-3 型塑料热变形温度测试仪中进行测试;

粘度:采用 NDJ-1 型旋转粘度计测试;FT-IR 采用美国 PE FT-IR-1700 型傅里叶红外光谱仪测试;

力学性能:分别按 GB/T2571-95 标准在 Interson 1185 力学性能测试仪上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 湿法缠绕成型用韧性环氧基体配方的设计及确定

用于湿法缠绕成型除象干法成型对树脂基体要求以外,还特别要求树脂基体的粘度必须控制在一定范围之内(0.30Pa·s~0.60Pa·s),以此保证缠绕成型时纤维束能够完全被树脂基体所浸润,工艺稳定,贮存适用期长(>6h)。因此,在树脂基体不外加溶剂的条件下,要降低体系的粘度,一是选择理想的低粘度的活性稀释剂,二是选用液体固化剂。鉴于碳纤维复合材料发动机壳体不允许采用酸酐固化剂的特殊要求^[6],本实验通过合适的配胶工艺,用混合自制的增韧稀释剂 M,对二氨基二苯甲烷进行了改性。在综合考虑树脂基体粘度-力学性能-耐热性能三者之间关系的基础上,经过反复工艺实验,确定韧性环氧树脂基体配方如表 1 所示。为便于比较,未增韧改性的环氧配方也一并列于表 1 中。

表 1 环氧树脂基体配方(质量份数)及性质

Table 1 Formula and basic physical properties of epoxy resin

配方	环氧树脂*	DDM	增韧剂 M	固化促进剂	粘度 /Pa·s	适用期 /h
未改性	90	30	—	0.5	3.4	>10
改性	90	40	25	0.5	0.42	>10

* DGEBA/TDE-85 = 80/20

2.2 环氧树脂基体的性能

对表 1 所设计的配方浇铸体的性能进行了测试分析,结果如表 2 所示。

表 2 浇铸体性能的试验结果

Table 2 Properties of casting resin

配方	HDT /℃	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	弯曲强度 /MPa	断裂延伸率 /%
未改性	163	74	4.5	27	115	2.8
改性	139	86	3.0	50	147	5.3

从表 2 可见,添加增韧稀释剂以后的改性环氧树脂基体比未加增韧剂的环氧基体粘度下降很多,在室温下已可以满足湿法缠绕成型对胶液的粘度要求(0.2Pa·s~0.8Pa·s)。从两配方的力学性能和耐热性能可见,改性的断裂延伸率提高了近 1 倍,冲击强度也提高近 1 倍,可见其韧性有了显著的提高。而且弯曲强度、拉伸强度等也有不同程度的提高。与未改性的环氧基体相比,改性的环氧基体的耐热性和模量都有明显的下降,这主要是由于在基体中加入了含有脂肪族链段的双环氧增韧稀释剂 M 所致。但是由于为双环氧基化合物,故耐热性和模量仍然保持较高的水平,仍可以满足发动机复合材料壳体对树脂基体的要求。

表 4 T-700 碳纤维复合材料的性能

Table 4 The properties of T-700 carbon fiber composite

配方	角度	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	强度转化率/%	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
改性	0°	1725	131	89.8	737.8	107.9	1127	66
未改性		1704	128	71.0	826	96	1096	64
改性	90°	20.4	11.5		97	11.5		
未改性		19.4	9.2		120	8.8		
改性	45°	17.4	7.3					
未改性		17.5	8.5					

2.3 改性环氧树脂基体的固化反应

在环氧树脂基体配方中均含有 TDE-85,它含有一定的脂环族环氧基。依据环氧基的反应活性原理可知^[7]脂环族环氧基与芳香胺的反应活性比缩水甘油醚、缩水甘油酯型环氧基的反应活性高。但是由于树脂基体中各官能基团的相互影响,两树脂配方在 DSC 等速升温固化谱图中均呈现单一的放热峰,这说明各组分分配比合理,反应平稳,不易分峰固化^[8]。为得到更多的信息,我们对改性树脂基体配方分别进行 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min 和 40 °C/min 的等速升温 DSC 扫描。不同升温速率下,改性环氧树脂基体的固化反应放热峰的峰值温度 T_p 的变化如表 3 所示。

表 3 不同升温速率下 改性环氧树脂基体的固化放热峰的峰值温度

Table 3 The exothermic peak temperature of DSC curves with different heating rates

升温速率/ $K \cdot \min^{-1}$	T_p/K
5	415.3
10	433.2
20	452.9
40	474.8

根据 Kissing 和 Crane 公式^[8]处理表 3 的数据,得到体系的固化反应活化能 $E_a = 52.5 \text{ kJ/mol}$,反应级数 $n = 0.93$ 。从活化能数据可见,该体系在低温下的反应活性较低,从而使其具有较长的贮存适用期,经室温放置测其体系的粘度变化得知,经 10 h 后,其粘度上升仅为 $0.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。计算其反应级数 n 仅为 0.93,这可能与反应后期体系粘度增大,形成交联网络,从而减弱其各反应官能基团的活性有关。

2.4 碳纤维复合材料性能分析

本实验研究采用的是 T-700 碳纤维,它是一种高应变(2.1%)的碳纤维,这就要求基体树脂也应具有较高的断裂延伸率,使复合材料受拉、压时应力能

顺利传递到纤维上,使材料因纤维的破坏而破坏,从而更好发挥纤维高比模量、高比强度的特性。这一点对象发动机壳体等压力容器特性系数(p_v/ω)的提高很重要。对改性环氧树脂基体/T-700 复合材料单向层板进行性能测试,测试结果如表 4 所示。为比较起见一并列出了未改性的材料数据。

从表 4 可见,T-700 增强的改性环氧树脂基复合材料的各项性能均较高,尤其是纤维强度转化率高达 89.8%,这比一般的刚性树脂基体的纤维强度转化率高 20% 左右。这说明该改性树脂基体与 T-700 碳纤维界面粘接性良好。由于其自身韧性好,加之又采用湿法成型工艺,减少了纤维的磨损,故使纤维强度转化率得以充分发挥。

Nol 环是一种单向纤维缠绕成型的复合材料环形式试验件,其性能的好坏是衡量纤维与树脂基体界面浸润性、粘接性及其在应力状态下传递应力能力的尺度,可为纤维缠绕压力容器提供最基础的工艺参数。表 5 是 T-700 碳纤维增强树脂基体的 Nol 环性能测试结果。

表 5 T-700Nol 环的性能

Table 5 The properties of T-700 carbon fiber composite Nol ring

配方	剪切强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	纤维强度转化率/%
改性	55	2014	108	87.3
未改性	51	1814	131	75.5

从表 5 可见,其剪切强度达 55MPa,纤维强度转化率高达 87.3%,这说明该改性基体对碳纤维的浸润性好,界面粘接好。这与该基体固化反应平稳,以及固化过程中生成的羟基与碳纤维表面官能团反应性良好相关。

根据单向复合层板和 Nol 环所得工艺参数,设计制作了直径为 $\varphi 150 \text{ mm}$ 的压力容器,进行水压爆

破实验结果如表6所示。

表6 $\phi 150$ mm 压力容器的性能

Table 6 The properties of $\phi 150$ mm carbon fiber composite pressure capsule

参量	编号					
	1	2	3	4	5	X
爆破压强/MPa	39.5	38.7	39.3	39.9	39.5	39.4
纤维强度转化率/%	91.2	87.6	88.9	89.4	89.8	89.4
$p_v \cdot w^{-1}/\text{km}$	42.3	39.7	39.5	38.7	40.5	40.1
爆破部位	筒身	筒身	筒身	筒身	筒身	

从表6结果可见,用该树脂基体所制得的压力容器试验重复性好,纤维强度转化率达89.4%,压力容器的特性系数(p_v/w)值高达40.1 km。这说明该改性的环氧树脂基体与碳纤维相容性好,可以用于碳纤维先进复合材料的湿法缠绕成型,制造高性能复合材料发动机壳体。

3 结 论

本文作者研究制得的韧性环氧树脂基体配方在室温下粘度低,贮存适用期长,浇铸体热变形温度较高,断裂延伸率高达5.3%,其湿法缠绕成型的T-700 碳复合材料具有界面粘接好,纤维强度转化率

高。 $\phi 150$ mm 压力容器水压爆破试验结果表明,该树脂基体工艺性能优良,压力容器特性系数 p_v/w 值高达40.1 km。可以用该改性树脂基体制造高性能碳复合材料发动机壳体。98-28A-01-17 鉴定专家一致认为该改性树脂基体的研制成功,为我国航天航空用先进复合材料的发展起到了开拓性的作用。

参考文献:

- [1] 王曼霞. 碳纤维的发展、回顾与对策[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000 (1):48-51.
- [2] 吴人洁. 高性能与高功能纤维的发展[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(6):1-6.
- [3] 陈平, 韩冰, 高巨龙. 固体火箭发动机壳体用环氧树脂基体的研究进展[J]. 纤维复合材料, 2000, 17(1):54-56.
- [4] 韩冰. 碳纤维复合材料火箭发动机壳体用韧性环氧树脂基体[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2000.9-10.
- [5] 陈平, 张岩. 热固性树脂增韧方法及其增韧机理[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3):19-22.
- [6] 徐璋. 固体火箭发动机复合材料壳体用树脂基体的选择原则[J]. 宇航材料工艺, 1992, 22(4):38-41.
- [7] 陈平, 刘胜平著. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.40-42.
- [8] 吴人洁. 现代分析技术——在高聚物中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.580-590.

碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究

作者: 陈平, 蹇锡高, 陈辉, 高巨龙, 韩冰, 朱兴松
作者单位: 陈平, 蹇锡高(大连理工大学, 化工学院高分子材料系, 大连, 116012), 陈辉, 高巨龙(哈尔滨玻璃钢研究所, 哈尔滨, 150036), 韩冰, 朱兴松(哈尔滨理工大学, 哈尔滨, 150040)
刊名: 复合材料学报 ISTIC EI PKU
英文刊名: ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
年, 卷(期): 2002, 19(2)
被引用次数: 20次

参考文献(8条)

1. 王曼霞 碳纤维的发展、回顾与对策[期刊论文]-玻璃钢/复合材料 2000(01)
2. 吴人洁 高性能与高功能纤维的发展 1998(06)
3. 陈平;韩冰;高巨龙 固体火箭发动机壳体用环氧树脂基体的研究进展[期刊论文]-纤维复合材料 2000(01)
4. 韩冰 碳纤维复合材料火箭发动机壳体用韧性环氧树脂基体[学位论文] 2000
5. 陈平;张岩 热固性树脂增韧方法及其增韧机理[期刊论文]-复合材料学报 1999(03)
6. 徐璋 固体火箭发动机复合材料壳体用树脂基体的选择原则 1992(04)
7. 陈平;刘胜平 环氧树脂 1999
8. 吴人洁 现代分析技术—在高聚物中的应用 1987

本文读者也读过(2条)

1. 安庆升, 王建昌, AN Qing-sheng, WANG Jian-chang 某碳纤维复合材料发动机壳体设计研制[期刊论文]-上海航天 2007, 24(4)
2. 邓杰, 成敏苏, DENG Jie, CHENG Min-su 大尺寸CFRP固体火箭发动机壳体湿法缠绕用树脂配方研制[期刊论文]-宇航学报2010, 31(2)

引证文献(20条)

1. 邹财勇, 杨涛, 葛邦 多丝束碳纤维湿法缠绕系统研究[期刊论文]-玻璃钢/复合材料 2013(8)
2. 赫玉欣, 张丽, 朱伸兵, 姚大虎, 张志强, 张玉清 碳纳米管的表面改性对环氧树脂低温(77K)冲击性能及热膨胀系数的影响[期刊论文]-复合材料学报 2012(4)
3. 于运花, 曾玮, 李默宇, 隋刚, 杨小平, 郭晓东, 陈孝鹏, 陈世乐 碳纤维缠绕复合材料NOL环的吸湿过程与性能关系[期刊论文]-复合材料学报 2009(2)
4. 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 杨辉 反渗透膜仓用韧性环氧树脂基体研究[期刊论文]-西北工业大学学报 2005(3)
5. 周文英, 李海东, 谷宏治 水处理容器湿法缠绕用环氧树脂体系[期刊论文]-纤维复合材料 2004(1)
6. 郑红飞, 郭晓东, 栗永锋 高性能环氧/碳纤维缠绕壳体制备及其性能研究[期刊论文]-航空制造技术 2012(8)
7. 黄业青, 张康助, 王晓洁 碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究[期刊论文]-热固性树脂 2007(1)
8. 张雅, 柴春鹏, 罗运军, 卢明明, 李国平, 王鲁 超支化聚酯基二茂铁/环氧树脂复合材料的制备及性能[期刊论文]-复合材料学报 2013(6)
9. 邓杰, 成敏苏 大尺寸CFRP固体火箭发动机壳体湿法缠绕用树脂配方研制[期刊论文]-宇航学报 2010(2)
10. 李默宇, 梁胜彪, 孟庆云, 杨小平 碳纤维湿法缠绕用高模量高韧性环氧树脂基体[期刊论文]-玻璃钢/复合材料 2009(2)
11. 舒碧光, 秦凤平, 王纪霞, 周一博, 张新航 碳纤维复合壳体用基体环氧树脂研究进展[期刊论文]-宇航材料工艺 2011(3)

12. [李海东](#), [程凤梅](#), [周文英](#), [涂春潮](#) [一种水容器壳体湿法缠绕环氧树脂体系](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2005(3)
13. [陈伟明](#), [王成忠](#), [周同悦](#), [杨小平](#) [高性能T800碳纤维复合材料树脂基体](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2006(4)
14. [梁胜彪](#), [王成忠](#), [杨小平](#) [T-800碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究](#)[期刊论文]-[北京化工大学学报\(自然科学版\)](#) 2005(3)
15. [贾晓龙](#), [李刚](#), [薛忠民](#), [杨小平](#) [碳纤维/环氧树脂在橡胶内衬表面的全缠绕工艺设计](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#) 2009(2)
16. [郭云霞](#), [刘杰](#), [梁节英](#) [电化学改性对PAN基碳纤维表面状态的影响](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2005(3)
17. [陈平](#), [陈辉](#), [蹇锡高](#), [高巨龙](#), [张岩](#) [环氧树脂体系固化反应及其复合材料介电性能](#)[期刊论文]-[高分子通报](#) 2003(4)
18. [余良富](#) [重型专用汽车复合材料车架计算机辅助设计研究](#)[学位论文]硕士: 2005
19. [李华](#) [湿法缠绕成型用环氧树脂体系改性研究](#)[学位论文]硕士: 2005
20. [佟丽莉](#) [复合材料层合壳体设计及制造一体化研究](#)[学位论文]博士: 2005

引用本文格式: [陈平](#), [蹇锡高](#), [陈辉](#), [高巨龙](#), [韩冰](#), [朱兴松](#) [碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究](#)[期刊论文]-[复合材料学报](#) 2002(2)