

应用技术

碳纤维复合材料发动机壳体用高性能树脂基体的研制

陈平¹ 李键丰¹ 赛锡高¹ 陈辉² 高巨龙²

(1 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116012;

2 国家树脂基复合材料工程技术研究中心, 哈尔滨 150036)

摘要 在综合考虑树脂黏度、力学性能、耐热性能的基础上, 开发了适用于碳纤维复合材料火箭发动机壳体湿法缠绕成型工艺用耐高温和韧性环氧树脂基体。用差示扫描式量热法(DSC)、傅里叶红外光谱FT-IR等分析技术对该韧性树脂基体的固化反应动力学参数、树脂基体固化物的性能和复合材料的性能进行了系统的研究。结果表明, 该韧性树脂基体黏度低, 适用期长, 韧性好, 与碳纤维界面粘接强度高, 所制得的复合材料火箭发动机壳体纤维强度转化率高, 为今后相关方面的研究指明了方向。

关键词 环氧树脂, 改性增韧, 耐高温改性, 碳纤维复合材料, 发动机壳体

中图分类号 TQ 3271.3

文献标识码 A

文章编号 1000- 6613(2003)06- 0626- 04

20世纪80年代中期以来, 国外碳纤维开发迅猛发展, 性能水平大幅度提高, 抗强度由初期的215 GPa提高到目前的710 GPa并且有了优良的表面处理剂和树脂基体配合, 强度转化率提到85%以上。

环氧树脂是先进复合材料普遍应用的热固性树脂基体, 是最早应用的缠绕大型固体火箭发动机壳体用树脂基体。按照增强材料分类, 固体火箭发动机壳体发展大致经历了3个阶段, 即从玻璃纤维到芳纶纤维再到碳纤维。目前各国在新研制的火箭发动机上几乎都采用碳纤维复合材料壳体, 基体仍然普遍采用环氧树脂, 这是与环氧树脂较好的耐热性、良好的粘接性以及优异的工艺性能是分不开的。尽管近年来为满足新型航空航天器件的需要, 不断提高其使用温度, 也采用了双马来酰亚胺树脂等聚酰亚胺树脂等高性能树脂基体, 但是由于其工艺性的制约, 仅在采用模压工艺制造的航空航天制品中得到了应用。目前, 火箭发动机壳体用树脂基体仍然以环氧树脂为主, 许多科技工作者都致力于开发高性能环氧树脂基体^[1~5], 以与不断提高的纤维增强材料的性能相匹配, 更好地适应航空航天技术发展的新要求。对于碳纤维复合材料发动机壳体, 目前仍存在着两种不同的观点: 一种认为断裂延伸率是影响容器特性系数(pV/W)的主要因素, 为此建议大力开发高延伸率的韧性环氧树脂基体; 另一种认为耐热性是主要影响因素, 应致力于开发高耐热环氧树脂基体。鉴于以上两种不同的观点, 本攻关项目拟分别开发高韧性和耐高温两种湿法缠绕树脂基体配方, 这也代表了当今环氧树脂改性的

两个主要方向。

1 试验方法和技术路线

1.1 原材料

1.1.1 高强度、高耐热性树脂基体

胺或酸酐类固化环氧树脂基体, 拉伸强度 $\geq 70 \text{ MPa}$, 初始黏度 $0.12\sim 0.14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 复合材料层间剪切强度 $\geq 55 \text{ MPa}$, 适用期(室温, 黏度增加一倍) $\geq 8 \text{ h}$, 热变形温度 $\geq 180^\circ\text{C}$, 断裂延伸率 $\geq 2\%$, 弹性模量 $\geq 310 \text{ GPa}$ 。

1.1.2 高韧性树脂基体

胺类固化环氧树脂基体, 弹性模量 $\geq 215 \text{ GPa}$, 拉伸强度 $\geq 70 \text{ MPa}$, 断裂延伸率 $\geq 5\%$, 热变形温度 $\geq 120^\circ\text{C}$ 。

1.2 试验方法

采用英国进口凝胶化时间测定仪用热板法测定凝胶化时间; 采用美国进口PE-DSC-2C型示差扫描量热仪测试; 热变形温度按GB 1634-79在国产RW-3型塑料热变形温度测试仪测试; 采用NDJ-1型旋转黏度计测试黏度; FT-IR采用美国进口PE-FT-IR-1700型傅里叶红外光谱测试仪测试; 按GB/T 2571-95标准在Inter 1180力学性能测试仪上测试力学性能。

收稿日期 2003-04-11。

基金项目 国家“九五”重点科技攻关(98-A28-01-17)项目。

第一作者简介 陈平(1964), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 先后主持完成国家科技攻关、军工配套和省部级科技基金项目十余项, 曾获国家发明奖一项、省部级科技奖多项, 发表学术论文60余篇, 主要从事高性能高分子材料、聚合物基复合材料方面的研究工作。电话 0411-3639223。

113 技术路线

11311 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。将上述混合好的胶液浇铸到事先预热到90 e 的模具中，按照 90 e / 2 h + 120 e / 2 h + 160 e / 3 h 条件固化，冷却至室温，清模制样，加工至规定尺寸，耐高温环氧树脂浇铸体需要200 e / 4 h后固化处理，贮存备用。

11312 T- 700 复合材料的制备

按照合适的工艺及配比配制胶液，搅拌均匀，在数控缠绕机上分别按相应的标准缠制单向复合层板、NOL 环和 <150 mm 压力容器，在固化炉内按合适的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、试验与分析使用。

(1) 单向板的制备 单向板即单向纤维增强塑料平板，它是将浸有树脂胶液的纤维在芯模上连续缠绕至所需的层数，然后通过压板加压并进行固化制样的，一次得到可供实验用板 2 块，切割至规定的尺寸，分别进行拉伸、压缩、弯曲和层间剪切实验。

(2) NOL 环的制备 NOL 环是一种单向纤维缠绕成型的复合材料环形试验件，其性能的好坏可以衡量纤维与树脂基体间的界面湿润性、粘接性以及在受力状态下传递应力能力大小的判断，可为纤维缠绕压力容器提供最基础的工艺参数。

(3) <150 mm 压力容器的制备 压力容器爆破强度试验是衡量纤维强度及强度发挥系数的重要方法，它可综合体现基体和纤维粘接性能的好坏。实验所用压力容器是在两端带钢封头的芯模上进行纤维螺旋缠绕后，又进行环向补强的复合材料容器。

其制备及试验技术流程为：砂芯模制作 → 芯模处理 → 刷脱模剂 → 铺覆内衬层 → 缠绕复合材料结构层 → 旋转固化 → 脱模处理 → 水压爆破试验。

其水压强度实验按照 GB 6058) 85 标准进行。

2 耐高温环氧树脂湿法配方的研制

制得耐高温环氧树脂基体，一方面通过加入多含官能团的环氧树脂，使之增加交联密度；另一方面就是采用耐高温固化剂或改性剂。目前，研究主要集中在利用加工性能良好的改性双马来酰亚胺单体对环氧树脂进行改性，使之形成交联互穿网络(IPN)。

211 原材料

© E- 51 环氧树脂，市售，无锡化工厂生产；

TDE- 85 环氧树脂，天津津东化工厂产品；MNA 酸酐固化剂，哈尔滨玻璃钢研究所提供；4206 环氧稀释剂，哈尔滨玻璃钢研究所提供；改性双马来酰亚胺共聚物(G- BMI)，是一种双马来酰亚胺单体与二烯丙基化合物的共聚物，自制，制备方法同文献[6]。

212 环氧树脂基体的性能

采用上述原材料，通过试验筛选出最佳原料配比。通过研究发现，改性双马来酰亚胺的加入量与体系固化物的耐热性能有很大关系。G- BMI 加入量增加，体系的耐热性能随之增加，但是体系固体物的断裂延伸率、弯曲强度、拉伸强度均有所下降，在加入量为 G- BMI/E- 51 > 15% 时，其固化物的热变形(HDT)已达到 180 e 以上。将所配胶液及浇铸体性能按相应标准测试，结果如表 1 所示。

表 1 耐高温环氧树脂基体性能测试结果

黏度 / Pa·s	适用期 / h	HDT / e	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	剪切强度 / MPa	断裂伸长率/%
01 31	12	182	79	31 7	55	21 2

由表 1 数据可见，耐高温环氧树脂可以满足纤维湿法缠绕对树脂基体的要求，是一种高强度、高耐热性的树脂基体。

3 高韧性环氧树脂湿法配方的研制

环氧树脂是一种性能优异的热固性树脂，多年来一直是先进复合材料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。但在先进复合材料应用中，往往由于树脂基体韧性差导致材料的损坏，使环氧树脂固化物性能长期以来一直是制约环氧树脂应用的一个主要因素。有关环氧树脂增韧改性的研究也一直是该领域的一个研究热点。

有关环氧树脂增韧改性的方法很多，但兼顾韧性、耐热性及工艺性的研究很少。本工作组针对在先进复合材料领域应用很广的芳香胺类环氧树脂体系，经过配方的设计筛选，结合热、机械性能的测试，开发出一种韧性、耐热性及工艺都较好的环氧树脂基体。它可以满足航空航天领域对先进复合材料湿法缠绕成型用树脂基体的要求，并通过 FT- IR、DSC 及凝胶化时间的测试分析，对其固化反应过程进行了研究。

311 原材料

TDE- 85 环氧树脂，环氧值 0186，天津津东

化工厂产品; 双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), 环氧值 0153, 无锡化工厂产品; 固化剂, 二氨基二苯甲烷(DDM), 市售; 增韧剂, 改性增韧剂 M(一种低黏度二环氧化物), 自制, 环氧值 0138; 增强材料, 碳纤维 T-700(12K), 哈尔滨玻璃钢研究所提供; 固化促进剂, 自制。

3.1.2 纤维湿法缠绕成型用韧性环氧树脂基体的设计及确定

通过合适的配胶工艺, 用混合自制的增韧剂 M, 对二氨基二苯甲烷进行了改性, 在综合考虑树脂基体黏度、力学性能、耐热性能三者之间关系的基础上, 经过反复工艺试验, 确定韧性环氧树脂基体的最佳配方。

3.1.3 环氧树脂基体的性能

通过试验, 按照原料最佳配方研制的环氧树脂, 其性能见表 2。

表 2 浇铸体性能的试验结果

配方	HDT / °C	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	冲击强度 / kJ/m²	弯曲强度 / MPa	断裂延伸率 / %
未改性	153	74	41.5	21.7	115	21.8
改性	138	86	31.0	51.0	147	51.3

从表 2 可见, 添加增韧剂以后的改性环氧树脂基体比未加增韧剂的环氧树脂基体黏度下降很多, 在室温下已可以满足湿法缠绕成型工艺对基体胶液的黏度要求(012~014 Pa·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一倍, 冲击强度也提高近一倍, 而且弯曲强度、拉伸强度等也有不同程度的提高, 可见其韧性有了较大的提高。与未改性的环氧树脂基体相比, 改性的环氧树脂基体的耐热性和模量都有所下降, 这主要是由于在基体中加入了含有脂肪族链段的双环氧基化合物增韧剂 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。

3.1.4 改性环氧树脂基体的固化反应

在环氧树脂基体配方中含有 TDE-85 树脂, 它含有一定量的脂环族环氧基。依据环氧基的反应活性原理可知, 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团的相互影响, 两树脂体系在 DSC 等速升温固化曲线中均呈现单一的放热峰, 这说明各组分配比合理, 反应平缓, 不易分峰固化。为了得到更多的信息, 作者对改性树脂基体

配方分别进行了 5 K/min、10 K/min、20 K/min 和 40 K/min 的等速升温 DSC 扫描。在不同升温速率下, 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 T_p

升温速率 / K/min⁻¹	T_p / K	升温速率 / K/min⁻¹	T_p / K
5	4151.3	20	4521.9
10	4331.2	40	4741.8

根据 Kissing 和 crane 公式处理表 3 的数据, 得到体系的固化反应活化能 $E_a = 5215 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0193$ 。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储存适用期; 从室温放置测量体系的黏度变化可知, 经 10 h 后, 其黏度上升仅为 012 Pa·s, 计算其反应级数 n 仅为 0193, 这可能与反应后期体系黏度增大, 固化交联网络形成, 从而减弱其各官能团的反应活性有关。

3.1.5 碳纤维复合材料的性能分析

本课题研究采用的 T-700 碳纤维, 是一种高应变(21.5%)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, 从而更好地发挥纤维高比强度、高比模量的特性。这一点对发动机壳体等压力容器特性系数(pV/W)的提高很重要。对改性环氧树脂基体/T-700 碳纤维复合材料单向层板进行了性能测试, 测试结果见表 4 所示。

表 4 T-700 碳纤维复合材料的性能

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
0°	1425	131	89.8	7371.8	1071.9	1127	66
90°	2014	111.5)	97	1115))
45°	1714	41.3)))))

从表 4 可知, T-700 碳纤维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。表 4 数据表明该改性树脂基体与 T-700 碳纤维界面粘接性能良好, 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到充分发挥。

表 5 是 T-700 碳纤维增强改性的环氧基体的 NOL 环性能测试结果。

表 5 T-700 碳纤维 NOL 环的性能

剪切强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / MPa	纤维强度转化率 / %
55	2014	108	8713

从表 5 可见, 其剪切强度达 55 MPa, 纤维强度转化率高达 8713%, 表明该改性基体对碳纤维的浸润性好, 界面粘接性好, 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 环所得的工艺参数, 设计制作了直径为 150 mm 的压力容器, 进行水压爆破试验, 结果如表 6 所示。

表 6 <150 mm 压力容器的性能

参数	试验编号					X
	1	2	3	4	5	
爆破压强 / MPa	3915	3817	3913	3919	3915	3914
纤维强度转化率 / %	9112	8716	8819	8914	8918	8914
容器特性系数 / km	4213	3917	3915	3815	4015	4011
爆破部位	筒身	筒身	筒身	筒身	筒身	筒身

从表 6 结果可见, 用该改性树脂基体所制得的压力容器试验重复性好, 纤维强度转化率可达 8914%, 压力容器特性系数(pV/W)值高达 4011 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。

4 结 论

(1) 所研制的耐高温环氧树脂可以满足纤维湿法缠绕对树脂基体的要求, 是一种高强度、高耐热性的树脂基体。

(2) 所研制的韧性环氧树脂基体配方在室温下黏度低, 储存适用期长, 浇铸体热变形温度较高, 断裂延伸率高达 513%, 其湿法缠绕成型的 T-700 碳纤维复合材料具有良好的界面粘接性, 纤维强度转化率高。<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 pV/W 值高达 4011 km, 可以用该改性树脂基体制造高性能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, 为中国航空航天用先进复合材料的发展起到了开拓性的作用。

参 考 文 献

- 孔庆宝. [J]. 纤维复合材料, 1998, 15(3): 35~40
- 徐璋. [J]. 宇航材料工艺, 1992, (4): 38~413
- 陈平, 高巨龙. [J]. 纤维复合材料, 2000, 17(1): 54~56
- 陈平, 张岩. [J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 19~22
- 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 40~42
- 陈平, 张岩. [J]. 复合材料学报, 1998, 15(2): 68~73

Study on High- property Resins Matrix for Carbon Fiber Composite Motor Case

Chen Ping¹, Li Jianfeng¹, Jian Xigao¹, Chen Hui², Gao Julong²

(1 Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012;

2 National Engineering Research Center for Polymer Matrix Composites, Harbin 150036)

Abstract This paper gives the guiding principle for resin matrices selection for rocket motor case of carbon fiber composite material. It shows the achievements in research on epoxy resin matrices with high-temperature resistance and good toughness. Under the consideration of the relations among viscosity, mechanical and heat-resistance properties. The epoxy resin system matrix is designed for the wet-winding of a carbon fiber composite rocket motor case. The curing kinetic parameter, gel time and properties of casting parts and carbon fiber composite were studied by means of DSC, FT-IR, etc. The results show that the formulation of the toughened epoxy resin matrix has low viscosity, longer-life-time and higher toughness, strong interfacial adhesion with the carbon fiber. Since the strength conversion ratio of the carbon fiber is high, it points out the way forward for further improvement on related subject.

Keywords epoxy resin, toughness, high-temperature, carbon fiber composite, motor case