

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.007

湿法缠绕用耐温环氧树脂体系研制与性能

王明, 郑志才, 肖亚超, 陈艳, 孟祥武, 葛林海, 王志增

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 针对碳纤维增强复合材料固体火箭发动机壳体耐温需求, 研制了一种低黏度、耐温等级高且适用于湿法缠绕的环氧树脂体系, 考察了树脂体系的黏度-时间特性, 并采用热分析方法研究了树脂体系的固化反应动力学特征, 确定了树脂体系固化制度, 并对树脂浇注体玻璃化转变温度、力学性能进行了研究。结果表明, 研制的环氧树脂体系室温黏度低于800 mPa·s, 适用期大于10 h, 树脂浇注体玻璃化转变温度达到217.4℃, 拉伸强度、弯曲强度分别达到94, 122 MPa。以研制的环氧树脂体系为基体树脂, 进一步考察了国产T700S级碳纤维增强复合材料单向板力学性能以及Ø150 mm标准压力容器特性指数, 结果显示复合材料单向板拉伸强度、弯曲强度分别达到2 720, 2 010 MPa, Ø150 mm标准压力容器特性指数达到42.1 km, 纤维强度转化率达85%以上。以上研究结果表明研制的树脂体系适用于湿法缠绕工艺, 与国产T700S级碳纤维具有良好的浸润性、匹配性, 能够有效发挥碳纤维力学性能。

关键词: 耐温; 固化特性; 力学性能; 湿法缠绕

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0044-05

Development and Properties of Temperature-resistant Epoxy System for Wet Winding

Wang Ming, Zheng Zhicai, Xiao Yachao, Chen Yan, Meng Xiangwu, Ge Linhai, Wang Zhizeng

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract : To meet the temperature resistance requirements of carbon fiber reinforced composite solid rocket motor case, an epoxy resin system with low viscosity and high temperature resistance grade was developed for wet winding. The viscosity-time characteristics of the resin system were investigated, and the curing reaction kinetics characteristics of the resin system were studied by thermal analysis, the curing system of the resin system was determined, also the glass transition temperature and mechanical properties of the resin casting body were studied. The results show that the room temperature viscosity of the epoxy resin is lower than 800 mPa·s, the applicable time is longer than 10 h, and the glass transition temperature of the resin casting body reaches 217.4℃, the tensile strength and bending strength reach 94 MPa and 122 MPa respectively. With the epoxy resin system as the matrix, the mechanical properties of domestic T700S carbon fiber reinforced composite unidirectional laminates and the characteristic index of domestic T700S carbon fiber reinforced Ø150 mm standard pressure vessel were researched, the results show that the tensile strength and bending strength of the composite unidirectional laminates reach 2 720 MPa and 2 010 MPa respectively, the characteristic index of Ø150 mm standard pressure vessel is 42.1 km, and the fiber strength conversion rate is more than 85%. The above results show that the developed resin system is suitable for wet winding process, and has good wettability and matching with domestic T700S carbon fiber, which can effectively exert the mechanical properties of carbon fiber.

Keywords : temperature resistance ; curing characteristic ; mechanical property ; wet winding

碳纤维具有高比强度、高比模量的特性, 碳纤维增强树脂基复合材料被广泛应用于弹箭武器部件如弹翼、弹体、发动机壳体等部件以减轻武器系统质量^[1-5], 提高射程。采用碳纤维增强树脂基复合

材料成型的固体火箭发动机壳体, 相比高强结构钢可减重达30%以上, 大幅减轻了发动机消极质量, 从而有效提高了发动机推重比^[5-6]。

纤维缠绕工艺是目前碳纤维缠绕发动机壳体

通信作者: 王明, 硕士, 副研究员, 长期从事复合材料发动机壳体研究

收稿日期: 2022-10-09

引用格式: 王明, 郑志才, 肖亚超, 等. 湿法缠绕用耐温环氧树脂体系研制与性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 44-48.

Wang Ming, Zheng Zhicai, Xiao Yachao, et al. Development and properties of temperature-resistant epoxy system for wet winding[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 44-48.

等回转体类构件常用的技术手段,根据纤维束浸胶方式不同,纤维缠绕工艺分为干法缠绕、湿法缠绕以及半干法缠绕,其中湿法缠绕所需的设备简单,生产周期较短,可减少纤维的磨损,易获得气密性良好的制品,是最常用的工艺技术^[7-8]。环氧树脂拥有优良的力学性能、粘接性能、耐化学稳定性、耐磨性能、电绝缘性能、耐热性能,以及稳定性高、工艺性能好、固化时收缩率小等特点^[9-10],是目前最常用的湿法缠绕树脂基体,适用于湿法缠绕发动机壳体的环氧树脂耐温等级较低,通常在130℃以下^[11-13]。

近年来,随着我国陆军弹箭武器对射程要求进一步提高,发动机装药量增加,药剂燃烧温度大幅提高,这对发动机壳体耐温等级提出了更高的要求,因此开发具有更高耐温等级的环氧树脂体系具有重大意义。目前国内虽然进行了耐温树脂体系的研究,但树脂基体耐温等级提高有限,不能满足高模、高韧、耐温性的要求。

针对上述问题,笔者研制了一种湿法缠绕成型用耐温环氧树脂体系,选用了低黏度、三官能团(三个环氧基)环氧树脂 AFG-90, TDE-85 及四官能团(四个环氧基)环氧树脂 AG-80,随着树脂官能团数量增加,固化反应交联密度提高,固化物耐温等级提高(玻璃化转变温度提高),因此笔者以 AFG-90 为主体,辅以 TDE-85 和 AG-80,并借助 TDE-85 树脂含有酯基,与纤维粘接强度高,可有效发挥纤维力学性能的特性,研制了一种耐高温湿法缠绕用环氧树脂体系,并详细研究了树脂体系的黏度、固化特性,考察了相应的树脂浇注体及碳纤维增强复合材料单向板的力学性能,最后利用 $\varnothing 150$ mm 标准压力容器考察该树脂体系缠绕工艺性,为湿法缠绕用耐温环氧树脂开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂: TDE-85, 天津晶东化学复合材料有限公司;

环氧树脂: AFG-90, AG-80, 天太化学有限公司;

环氧稀释剂: 669, 无锡树脂厂;

液态混合芳香胺固化剂: 自制;

国产 T700S 碳纤维: SYT49S-12K, 中复神鹰股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

数控缠绕机: SKLCR50/500 型, 哈尔滨工业大学;

旋转烘箱: BJ3-2500 型, 吴江正达烘箱制造有限公司;

真空试验箱: DF-GDW-225 型, 南京德芙试验设备有限公司;

电动试压泵: 4DSY 型, 饶阳鸿源机械有限公司;

微机控制电子万能材料试验机: 5969 型, 美国英斯特朗公司;

黏度计: NDJ-5S 型, 上海尼润智能科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Perking-Elmer 型, 德国耐驰仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus 870 型, 美国 NICOLET 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA 242 E 型, 德国耐驰热分析公司。

1.3 实验部分

(1) 固化制度确定。

将三种环氧树脂、环氧稀释剂、固化剂按照 AFG-90, TDE-85, AG-80, 669 稀释剂, 固化剂质量比为 60:30:10:10:40 的配比混合均匀, 制得缠绕用树脂胶液, 对树脂胶液进行黏度测试。树脂取样 8~10 mg, 采用 DSC 法, 升温速率分别取 5, 10, 15, 20℃/min, 分析树脂胶液在不同升温速率下的反应放热行为, 测试温度范围为室温~300℃, 采用外推法确定固化制度。

(2) 树脂浇注体制备。

将浇注体模具涂抹脱模剂, 擦拭干净, 按上述配比配制 AFG-90 树脂、TDE-85 树脂、AG-80 树脂、669 稀释剂、固化剂, 并混合均匀, 浇注至模具中, 在预先设置好温度的真空试验箱内抽真空 30 min, 然后按照确定的固化制度升温固化。固化完成后将树脂浇注体取出, 水切割或机加成标准试样。

(3) 复合材料单向板制备。

将碳纤维置于 80℃烘箱中预烘, 树脂胶液按照上述浇注体制作的配比配好, 倒入缠绕机胶槽中, 将缠绕平板成型模具架设到缠绕机上, 涂抹脱模剂, 采用环向缠绕, 纱片宽度设置为 4 mm, 缠绕张力控制为 8 N, 树脂体系的质量分数控制为 30%, 在平

板成型模具上缠绕成 350 mm×300 mm×2 mm 和 350 mm×300 mm×1 mm 的单向纤维平板(分别用于弯曲和拉伸性能测试),按照固化制度完成固化后脱模,水切割或机加成标准试样。

(4) Ø150 mm 标准压力容器制备。

将金属瓣模擦洗干净,组装后架设至缠绕机上,并均匀涂抹脱模剂。将橡胶内衬铺敷于模具表面,配制树脂胶液,倒入缠绕机胶槽中。按照 1 层螺旋向→1 层环向→1 层螺旋向→2 层环向的工艺进行碳纤维结构层缠绕,缠绕初始张力设置为 10 N,并逐层递减 2 N,缠绕完成后旋转固化、脱模。

1.4 性能测试

树脂黏度按照 GB/T 10247-2008 测试;

树脂浇注体的玻璃化转变温度采用 DMA 法测试,试样尺寸为 55 mm×4 mm×4 mm,升温速率为 3°C/min;

树脂浇注体拉伸、弯曲性能按照 GB/T 2567-2008 测试,加载速率均为 2mm/min;

复合材料单向板拉伸性能按照 GB/T 3354-2014 测试,加载速率均为 2mm/min;

复合材料单向板弯曲性能按照 GB/T 3356-2014 测试,加载速率均为 2mm/min;

Ø150 mm 标准压力容器水压爆破试验按照 GB/T 6058-2008 进行,加压速率为 8 MPa/min。

2 结果与讨论

2.1 树脂胶液黏度和适用期

黏度和适用期是树脂胶液是否适用湿法缠绕工艺的一个基本因素,黏度过大,纤维无法完全浸润,容易夹带气泡,影响复合材料的致密性。黏度过小,纤维束不能有效粘附胶液,造成复合材料贫胶。适用期同样影响缠绕复合材料性能。湿法缠绕用树脂胶液室温下黏度一般控制为 200~800 mPa·s,适用期不低于 8 h。图 1 为研制的环氧树脂胶液室温下黏度-时间曲线。通过图 1 发现,室温下树脂胶液黏度约 300 mPa·s,树脂胶液室温放置 10 h

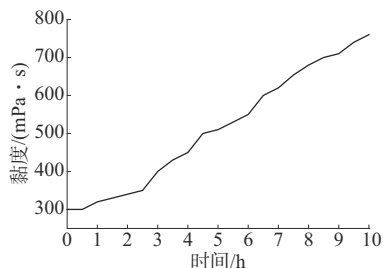


图1 树脂胶液室温下黏度-时间曲线

后,其黏度上升至 760 mPa·s,低于 800 mPa·s。说明该树脂胶液室温下适用期大于 10 h,满足湿法缠绕工艺要求。

2.2 固化制度分析

图 2 为研制的树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线,表 1 为树脂体系反应放热峰的特征温度。由图 2 和表 1 可知,由于被测样品的实际温度落后于测试温度,随着升温速率的提高,被测样品反应的起始温度、峰值温度、终止温度都向高温区域移动^[14-16]。

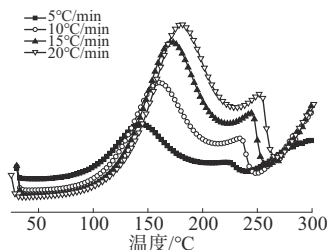


图2 树脂不同升温速率下的DSC曲线

表1 树脂胶液反应放热峰的特征温度

升温速率/ (°C·min ⁻¹)	起始温度/°C	峰值温度/°C	终止温度/°C
5	99	143	189
10	111	160	212
15	123	171	224
20	131	180	235

采用外推法得到树脂胶液零升温速率下的反应温度分别为:89°C+133°C+177°C,为保证树脂胶液完全固化采取的固化制度为:89°C/1 h+133°C/2 h+177°C/2 h。通过 FTIR 仪分析该固化制度合理性,如图 3 所示。由图 3 可知,固化后环氧基在 910.88 cm⁻¹ 处的红外吸收峰完全消失^[17],以丙酮萃取法测试固化树脂的固化度,显示为 96%,表明该树脂胶液在上述固化制度下可完全固化,固化制度可行。

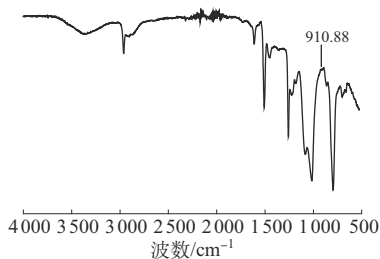


图3 树脂胶液固化后红外光谱图

2.3 树脂浇注体性能分析

DMA 法可以反映在强迫振动下材料的储能模量(E')及损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化情况,可以用于测试材料的玻璃化转变温度^[18]。图 4 是树脂浇注

体DMA曲线。由图4发现, $\tan\delta$ 曲线的峰顶温度为217.4℃, 即树脂浇注体的玻璃化转变温度为217.4℃, 在温度低于150℃时, 浇注体的 E' 变化不大, 说明树脂可在150℃下长期使用, 研制的树脂体系耐温等级大幅提高。

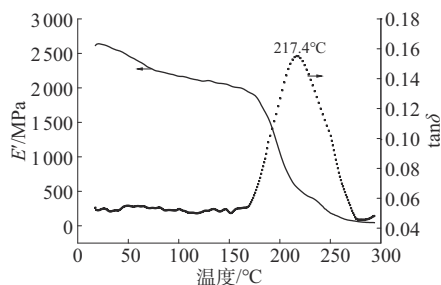


图4 树脂浇注体DMA曲线

树脂浇注体力学性能见表2。从表2可知, 树脂浇注体拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量分别达到94 MPa, 3.6 GPa, 3.9%, 122 MPa, 4.1 GPa, 研制的树脂体系具有优异的强度、模量和韧性, 符合树脂高模、高韧发展方向^[19]。

表2 树脂浇注体力学性能

序 号	测试项目	测试结果
1	拉伸强度/MPa	94
2	拉伸弹性模量/GPa	3.6
3	断裂伸长率/%	3.9
4	弯曲强度/MPa	122
5	弯曲弹性模量/GPa	4.1

2.4 复合材料单向板性能分析

使用研制的环氧树脂体系, 采用湿法缠绕成型的国产T700S碳纤维复合材料单向板力学性能见表3。从表3测试结果可知, 单向板拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量分别为2 720 MPa, 166 GPa, 2 010 MPa 和 144 GPa, 测试结果均高于国产T700S碳纤维复合材料单向板典型值, 表明该树脂体系复合材料具有优异的力学性能, 研制的树脂体系与T700S碳纤维浸润性良好, 树脂本身具有优异的力学性能, 能够更好发挥纤维强度。

表3 复合材料单向板力学性能

序 号	测试项目	测试结果	典型值 ¹⁾
1	拉伸强度/MPa	2 720	2 400
2	拉伸弹性模量/GPa	166	130
3	弯曲强度/MPa	2 010	1 600
4	弯曲弹性模量/GPa	144	130

注: 1) 典型值为目前已有环氧树脂体系复合材料单向板力学性能。

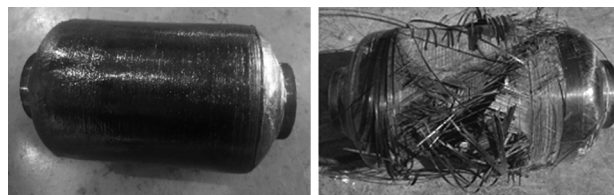
2.5 树脂体系缠绕工艺性分析

为进一步研究树脂体系湿法缠绕工艺性, 进行

了三批次 $\varnothing 150$ mm标准压力容器的水压爆破试验, 结果见表4。由表4可以看出, 利用该树脂体系湿法缠绕的 $\varnothing 150$ mm标准压力容器水压爆破试验结果一致性较好, 爆破强度高, $\varnothing 150$ mm标准压力容器特性指数均值达到42.1 km; 压力容器破坏位置均发生在直筒段, 说明环向、螺旋向纤维均已断裂(如图5所示), 纤维强度得以充分发挥^[17]; 压力容器纤维强度转化率均值达到85%, 表明该树脂体系具有良好的湿法缠绕工艺性, 适用于湿法缠绕工艺。

表4 $\varnothing 150$ mm标准压力容器水压爆破结果

项 目	爆破压力/MPa	压力容器特性指数/km	纤维强度转化率/%	爆破位置
批次1	33	40.1	81	直筒段
批次2	35	42.5	85.8	直筒段
批次3	36	43.7	88.3	直筒段
均值	34.6	42.1	85	



(a) (b)

a—爆破前; b—爆破后

图5 $\varnothing 150$ mm标准压力容器水压爆破前后对比

3 结论

(1) 研制的树脂体系具有良好的黏度-时间特性, 其室温下黏度约300 mPa·s, 适用期大于10 h, 按89℃/1 h+133℃/2 h+177℃/2 h固化工艺制得的树脂浇注体固化完全, 浇注体具有优异的力学性能, 玻璃化转变温度达到200℃以上。

(2) 研制的树脂体系与国产T700S碳纤维具有良好的浸润性, 能够有效提高纤维强度发挥率, 其复合材料单向板力学性能优异, $\varnothing 150$ mm标准压力容器特性指数均值达到42.1 km, 纤维强度转化率均值达到85%。研制的树脂体系可用于固体火箭发动机壳体湿法缠绕成型。

参考文献

- [1] 罗楚养, 张朋, 李伟东, 等. 高温复合材料在空空导弹上的应用研究[J]. 航空科学技术, 2017, 2(1): 19-24.
Luo Chuyang, Zhang Peng, Li Weidong, et al. Application research of high temperature composite on airborne missile[J]. Aeronautical Science & Technology, 2017, 2(1): 19-24.
- [2] 张晓虎, 孟宇, 张炜. 碳纤维增强复合材料技术发展现状及趋势[J]. 纤维复合材料, 2004(1): 50-58.
Zhang Xiaohu, Meng Yu, Zhang Wei. The state of the art and trend of carbon fiber reinforced composites[J]. Fiber Composites, 2004

- (1):50-58.
- [3] 李莹新,莫纪安,王秀云,等.固体火箭发动机壳体复合材料研究进展[J].航天制造技术,2020(4):65-69.
Li Yingxin, Mo Jian, Wang Xiuyun, et al. Progress of composite for solid rocket motor case[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2020(4):65-69.
- [4] 高巨龙,于锦生.复合材料发动机壳体在航天运载中的应用[J].纤维复合材料,2005(3):53-60.
Gao Julong, Yu Jinsheng. Application of composite motor case in space carrier rocket[J]. Fiber Composites, 2005(3):53-60.
- [5] 向小波,蒋永凡,程勇.聚丙烯腈基碳纤维及其在固体火箭发动机壳体上的应用[J].纤维复合材料,2015(3):23-28.
Xiang Xiaobo, Jiang Yongfan, Cheng Yong. Review of the application of polyacrylonitrile-based carbon fiber in solid rocket motor cases[J]. Fiber Composites, 2015(3):23-28.
- [6] 陈刚,赵珂,肖志红.固体火箭发动机壳体复合材料发展研究[J].航天制造技术,2004(3):18-22.
Chen Gang, Zhao Ke, Xiao Zhihong. Development of composite materials for solid rocket motor shell[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2004(3):18-22.
- [7] 孔祥臣.复合材料缠绕制品热固化工装的设计与研究[D].太原:中北大学,2017.
Kong Xiangchen. Design and research of heat curing tool for composite winding products[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [8] 龚成明.杆状碳纤维零件缠绕成型技术研究[D].南京:东南大学,2016.
Gong Chengming. The research of winding technology for rod-shaped carbon fiber product[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [9] 张成祥.高性能环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D].青岛:山东科技大学,2018.
Zhang Chengxiang. Preparation and characterization of high performance epoxy resin composites[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2018.
- [10] 王秀杰.预浸湿法纤维缠绕技术用环氧树脂体系的研究[D].大连:大连理工大学,2005.
Wang Xiujie. Study on the epoxy matrix used for wet pre-impregnating filament winding technology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [11] 陈平,李键丰,蹇锡高,等.碳纤维复合材料发动机壳体用高性能树脂基体的研制[J].化工进展,2003,22(4):626-629.
Chen Ping, Li Jianfeng, Jian Xigao, et al. Study on high-property resins matrix for carbon composite motor case[J]. Chemical Industrial and Engineering Progress, 2003, 22(4):626-629.
- [12] 陈平,韩冰,张春华,等.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(1):54-56,45.
Chen Ping, Han Bing, Zhang Chunhua, et al. The progress of the researches on epoxy resin matrices for solid rocket motor case[J]. Fiber Composites, 2000(1):54-56, 45.
- [13] 魏虹,刘义华,张志斌,等.耐160℃环氧树脂及其在缠绕壳体上的应用技术研究[J].航天制造技术,2014(5):22-25.
Wei Hong, Liu Yihua, Zhang Zhibin, et al. Resistant 160℃ epoxy resin and its application on filament winding shell[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2014(5):22-25.
- [14] 包睿,仇振安,徐淑权.发射箱湿法缠绕用树脂体系黏度及固化动力学研究[J].包装工程,2015,36(17):139-143.
Bao Rui, Qiu Zhenan, Xu Shuquan. Viscosity and curing kinetics of resin system for wet winding of launch box[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(17):139-143.
- [15] 王斌,杨建奎,邱哲明.湿法缠绕用环氧树脂固化反应研究[J].固体火箭技术,1998,23(3):64-67.
Wang Bin, Yang Jiankui, Qiu Zheming. Study of curing reaction of high performance epoxy formula for wet filament winding[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1998, 23(3):64-67.
- [16] 刘丽,李勇,还大军,等.高效湿法缠绕用环氧树脂配方及其复合材料性能[J].航空动力学报,2020,35(2):379-387.
Liu Li, Li Yong, Huan Dajun, et al. Epoxy resin formulation and its composite properties for high efficiency wet winding[J]. Journal of Aerospace Power, 2020, 35(2):379-387.
- [17] 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[J].宇航学报,2010,31(2):557-561.
Deng Jie, Cheng Minsu. Research on resin formula of CFRP rocket engine shell with big dimension for wet winding[J]. Journal of Astronautics, 2010, 31(2):557-561.
- [18] 王伟,曾竟成.碳纤维增强耐热环氧树脂复合材料工艺性能研究[J].宇航材料工艺,2006(1):42-45.
Wang Wei, Zeng Jingcheng. Properties of carbon fiber reinforced heat-resistant epoxy resin composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2006(1):42-45.
- [19] 李默宇,梁胜彪,孟庆云,等.碳纤维事发缠绕用高模量高韧性环氧树脂基体[J].玻璃钢/复合材料,2009(2):72-77,67.
Li Moyu, Liang Shengbiao, Meng Qingyun, et al. Toughness epoxy resin with high modulus for carbon fiber wet filament winding[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(2): 72-77, 67.