

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.008

一种回转体类构件用中低温固化环氧树脂体系研究

陈艳,郑志才,王尚,王强,孙士祥,刘原栋,孟祥武,徐晓媛

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:采用等温黏度实验和浇铸体力学性能测试来优选自制改性固化剂 CUR-1 的配比,通过不同升温速率下的固化过程差示扫描量热并对固化物进行傅立叶变换红外光谱分析,确定了体系的固化制度,研制出一种适用于发动机壳体或结构复杂的回转体类结构件的碳纤维湿法缠绕树脂基复合材料的中低温固化环氧树脂体系,用湿法缠绕工艺制作单向纤维缠绕成型复合材料环(NOL环)并进行了性能测试。结果表明:当 CUR-1 的含量为 15 份时,树脂体系具有适于湿法缠绕工艺的黏度和使用期,树脂可在 80℃ 完全固化,同时浇铸体拉伸强度为 84 MPa,拉伸弹性模量为 3.8 GPa,断裂伸长率为 5.4%,热变形温度为 131℃。该树脂体系与纤维粘结性好,NOL 环力学性能高,NOL 环拉伸强度为 2 451 MPa,拉伸弹性模量为 146 GPa,层剪切强度为 55 MPa。

关键词:中低温固化;环氧树脂;湿法缠绕;复合材料

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0038-05

Study on Low-Moderate Temperature Curing Epoxy Resin System for Revolving Body Components

Chen Yan, Zheng Zhicai, Wang Shang, Wang Qiang, Sun Shixiang, Liu Yuandong, Meng Xiangwu, Xu Xiaoyuan

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

Abstract: A low-moderate temperature curing epoxy system for carbon fiber wet filament winding composite was acquired. The formula of curing agent CUR-1 were optimized by using isothermal viscosity tests and resin casting body tests analysis. The curing system of the epoxy resin was determined by differential scanning calorimetry scanning at different heating rates and Fourier transform infrared spectrum analysis of the cured products. A suitable low-moderate temperature curing epoxy resin system of carbon fiber wet winding resin matrix composites for motor shell or complex axisymmetrical component was developed. The performance of unidirectional filament winding composite loop (NOL) prepared by wet filament winding was tested. The results show that the resin system is suitable for wet filament winding when the content of CUR-1 is 15 phr. The resin can be cured at 80℃ and the tensile strength, tensile modulus and elongation are 84 MPa, 3.8 GPa, 5.4% respectively, the thermal deformation temper is 131℃. The NOL ring tests show a good bonding ability between resin and fiber, the tensile strength is 2 451 MPa, the tensile modulus is 146 GPa, the inter laminar shear strength is 55 MPa.

Keywords: low-moderate temperature curing; epoxy resin; wet filament winding; composite

高性能碳纤维增强树脂基复合材料具有高比强、高比模量、热稳定性好等特性,已广泛应用于民用、航空航天等领域。目前,发动机壳体等回转体类结构件多采用湿法缠绕成型工艺成型,缠绕用树脂需有良好工艺性,较高热变形温度和相对应变能,树脂基体与增强纤维应具有良好粘结性和匹配性^[1-3]。

目前发动机壳体缠绕用环氧树脂以中高温配方为主(固化温度高于 100℃),但是在缠绕一些大型发动机壳体或结构复杂的回转体类结构件时,为了方便树脂固化及降低固化产生的残余应力,需要将树脂的固化温度控制在 100℃ 左右^[4-5]。柔性胺环氧树脂体系是一种广泛应用的中低温固化环氧树

脂体系,其具有较高的断裂伸长率,且与纤维结合能力较好,缺点是树脂浇铸体拉伸强度和热变形温度分别仅为 65 MPa 和 103℃。为改善这一状况,笔者以 4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯为主体树脂,采用自制固化剂 CUR-1 和端氨基聚醚 T403 为固化剂,制得一种低黏度中低温固化树脂体系,该树脂浇铸体力学性能优良,与碳纤维粘结性好,可有效发挥纤维强度转化率,并满足制备固体火箭发动机壳体的要求。

联系人:陈艳,副研究员,主要从事树脂基复合材料的应用与研究
研究工作

收稿日期:2016-07-02

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯: TDE-85,天津津东化工厂;

端氨基聚醚: T403,扬州晨化新材料股份有限公司;

固化剂 CUR-1: 自制;

碳纤维: T700,日本东丽公司。

1.2 主要设备与仪器

数字式旋转黏度计: SNB-3 型,上海尼润智能科技有限公司;

真空烘箱: DZF-6021 型,上海恒科有限公司;

缠绕机: LA600×3000/4A 型,法国 PM 公司;

万能材料试验机: Instron-1185 型,美国英斯特朗公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet G Nexus470 型,美国 PE 公司;

差示扫描量热分析 (DSC) 仪: TA2910 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA200 型,荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 黏度试验样品制备。

按照表 1 所示配比,将一定质量比的环氧树脂与固化剂置于烧杯中,50℃加热搅拌至树脂澄清透明,冷却静置至实验温度。

表 1 不同环氧树脂配方各组分分配比

试样编号	TDE-85	T403	CUR-1
0 [#]	100	40	0
1 [#]	100	40	10
2 [#]	100	40	15
3 [#]	100	40	20
4 [#]	100	40	25

(2) 浇铸体试样制备。

按配方比例将树脂各组分散置于烧杯中,50℃加热搅拌至树脂澄清透明,在真空烘箱中以 -0.1 MPa 压力抽真空 50 min 除去气泡后将树脂缓慢倒入平板模具中,按相应的固化工艺进行固化,待树脂自然冷却后取出,切割至规定尺寸。

(3) 环氧树脂/碳纤维复合材料制备。

复合材料 NOL 环采用湿法缠绕成型工艺,树脂配好后倒入 45℃恒温胶槽中,碳纤维通过胶槽经树脂浸润按程序缠绕至模具上,缠绕完毕将模具置于烘箱中升温固化,冷却后将模具取出,加工至规定

尺寸。

1.4 测试方法

等温黏度测试: 将被测树脂置于恒温油浴器中,测试 45℃下环氧树脂黏度随时间的变化。

固化温度测试: 采用 DSC 仪,以 5,10,20℃/min 的升温速率对体系固化反应过程进行 DSC 扫描测试。

固化度测试: 采用 DSC 仪以 10℃/min 的升温速率测定。

环氧树脂浇铸体力学性能测试: 采用万能材料试验机,按 GB/T 2567-2008 进行测试。

NOL 环力学性能测试: 采用万能材料试验机按 GB/T 1458-2008 进行测试。

采用 FTIR 仪对环氧树脂及其固化物进行了红外分析,波数范围为 1 000~3 500 cm⁻¹。

采用 SEM 对 NOL 环拉伸试样破坏形貌进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 树脂等温黏度

图 1 为 5 个环氧树脂配方在 45℃、300 min 内黏度-时间变化曲线。从图 1 看出,0[#]和 1[#]试样黏度一直处于较低水平,说明树脂使用期在 300 min 以上,配方满足湿法缠绕的要求。2[#]初始黏度较低,260 min 处开始逐步增长,说明树脂在此时间后开始加速反应,300 min 后黏度到达 0.8 Pa·s,使用期仍可满足湿法缠绕要求。3[#],4[#]试样在 200 min 后黏度快速增长,使用期过短,予以剔除。

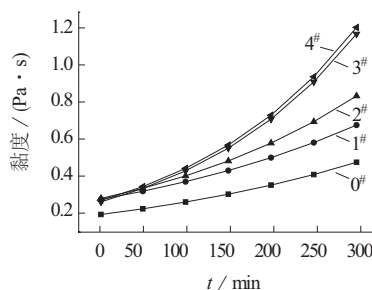


图 1 环氧树脂各配方 45℃黏度-时间曲线

2.2 固化反应

为确定树脂的固化工艺,对 0[#],1[#],2[#]配方树脂做固化温度测试,并使用 Kissinger 方程外推出树脂在升温速率为 0 时的初始固化温度 T_i 、最大放热峰温度 T_p 、固化结束温度 T_f ,见表 2。

初始固化温度选择过低会导致树脂凝胶时间过长,复合材料制品在烘箱中容易因长时间滴胶而造成内外层含胶量不均匀;温度过高则在树脂交联

时由于分子运动过于剧烈,树脂放热大,交联密度很高,产品很脆。同时温度点间跨度不宜太大,否则会引起内热应力,影响产品尺寸精度控制,甚至会导致材料提前破坏^[6-7]。

依据表中3个树脂配方的外推温度,同时考虑工作效率等因素^[8],采用60℃/120 min+80℃/120 min的固化制度,并对3个配方的树脂固化物做固化度测试,结果见图2。

表2 不同升温速率下树脂的固化温度

试样编号	升温速率/ (℃·min ⁻¹)	热峰温度		
		T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃
0 [#]	5	75.1	110.4	178.5
	10	84.4	121.2	186.1
	20	96.7	139.7	200.3
	0	69	101	171
1 [#]	5	83.7	118.7	194.5
	10	95.7	135.1	203.5
	20	108.4	150.8	222.3
	0	77	111	185
2 [#]	5	88.2	123.8	210.1
	10	99.8	144.5	233.5
	20	113.5	162.2	248.6
	0	81	115	202

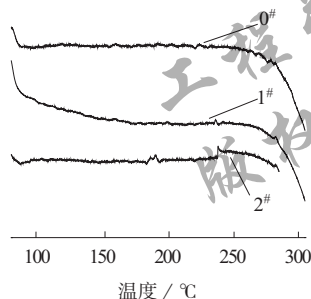


图2 配方环氧树脂固化度 DSC 图

采用FTIR 仪对环氧树脂及其固化物进行分析,图3为纯环氧树脂 FTIR 谱图,图4为0[#]~2[#]配方环氧树脂固化物 FTIR 谱图。由图3、图4可知,体系经60℃/120 min+80℃/120 min 固化后,环氧基团特征吸收峰(913 cm⁻¹)已消失,结合固化度测试结果,表明3种树脂体系在此固化制度下均可完全固化。

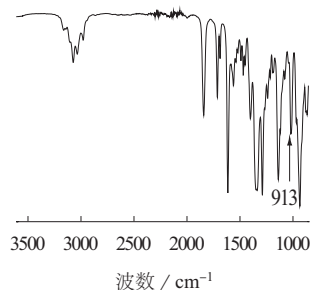


图3 纯环氧树脂 FTIR 谱图

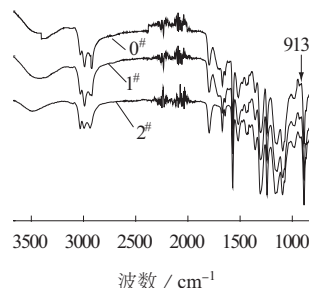


图4 配方环氧树脂固化物 FTIR 谱图

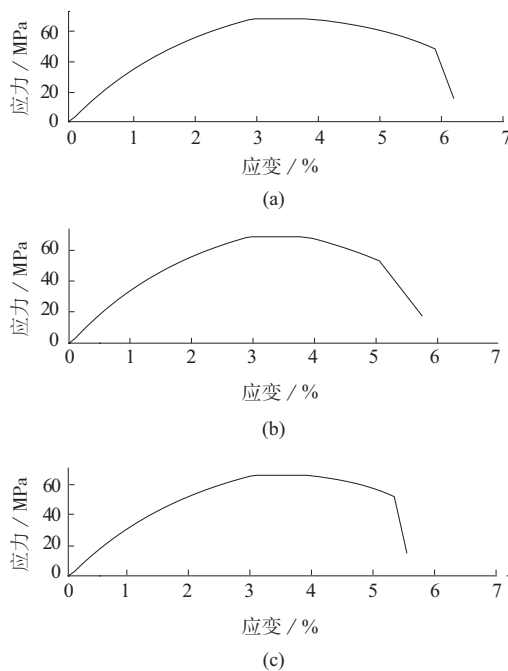
2.3 树脂浇铸体性能

表3是0[#],1[#],2[#]树脂浇铸体性能测试结果。

表3 树脂浇铸体性能测试结果

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]
拉伸强度/MPa	65	78	84
拉伸弹性模量/GPa	3.4	3.5	3.8
断裂伸长率/%	6.2	5.8	5.4
热变形温度/℃	98	112	131

从表3可知,2[#]体系的拉伸强度比1[#]高7.7%,比0[#]高29%,断裂伸长率虽有降低,但5.4%在高强度环氧树脂中仍是较高水平^[9-12],说明CUR-1的加入可有效提升体系强度。这是因为CUR-1中存在苯环结构,树脂固化时苯环结构与T403中柔性链结构形成了刚性和柔性并存的交联网络,从而改善了树脂力学性能;同时由于苯环结构可提高耐热性能,浇铸体热变形温度也随CUR-1含量的增加而提升。图5为0[#],1[#],2[#]树脂拉伸试验中的应力-应变曲线。



a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]

图5 树脂拉伸应力-应变曲线

从图 5 可以看出,树脂到达 3% 屈服点后没有立即脆断,而是发生塑性变形,继续延伸 2%~3% 后到达断裂点产生断裂,这说明此树脂韧性好,在外力作用下形变的能力较大,可有效提升基体的抗开裂能力,从而更好地发挥纤维高比强度、高比模量的特性^[8]。

2.4 环氧树脂/碳纤维复合材料性能

NOL 环可以用来考察树脂基体/增强纤维的浸润性、粘接性及在受力状态下传递应力的能力,并为缠绕压力容器提供缠绕工艺参数^[13-16]。用 2[#] 配方树脂作为基体, T700SC 碳纤维作为增强纤维制作 NOL 环试样,性能见表 4,图 6 为 NOL 环拉伸试样破坏 SEM 照片。

表 4 T700SC 碳纤维复合材料 NOL 环性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	平均值
拉伸强度 / MPa	2460	2444	2441	2448	2461	2451
拉伸弹性模量 / GPa	150	143	144	147	148	146
层剪切强度 / MPa	58	53	55	53	56	55

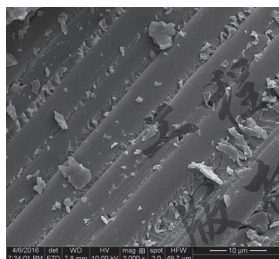


图 6 碳纤维复合材料 NOL 环拉伸试样破坏 SEM 照片

从表 4 可知, NOL 环各项性能均较高,尤其是层剪切强度达 55 MPa。从图 6 可看出,碳纤维复合材料拉伸破坏后纤维表面仍有较大范围的粘接,基体在复合材料破坏时仍能继续起着均衡载荷的作用,纤维与树脂的界面性能较佳,纤维的性能得到较好发挥,这表明 2[#] 树脂基体对碳纤维的浸润性及界面粘接性较好。

3 结论

(1) 2[#] 配方中低温固化环氧树脂体系, 45℃ 缠绕温度下, 300 min 使用期内黏度小于 0.8 Pa·s, 满足湿法缠绕成型工艺对树脂的要求。

(2) 采用 60℃ / 120 min + 80℃ / 120 min 的固化制度可使树脂完全固化, 2[#] 配方浇铸体拉伸强度为 84 MPa, 拉伸弹性模量为 3.8 GPa, 断裂伸长率为 5.4%, 热变形温度为 131℃, 表明树脂具备较高的强度和韧性且耐热性较好, 满足固体火箭发动

机壳体对树脂基体的要求。

(3) 碳纤维复合材料 NOL 环试验结果表明: 该环氧树脂基体与碳纤维有较好的粘结性和界面匹配性, 树脂在复合材料中起到了较好的传递载荷、均衡载荷的作用, 其中 NOL 环拉伸强度为 2451 MPa, 拉伸弹性模量为 146 GPa, 层剪切强度为 55 MPa。

参考文献

- [1] 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): 556-561.
Deng Jie, Cheng Minsu. Research on resin formulrs of CFRP solid rocket engine shell with big dimension for wet winding[J]. Journal of Astronautics, 2010, 31(2): 556-561.
- [2] 崔红, 李瑞珍. 运载火箭固体发动机复合材料技术发展现状 [J]. 宇航材料工艺, 2014(3):1-5.
Cui Hong, Li Ruizhen. Development status of composite material for solid booster of launcher system [J]. Aerospace Materials & Technology, 2014(3):1-5.
- [3] 房雷. 复合材料壳体在空空导弹固体火箭发动机中的应用研究 [J]. 航空兵器, 2013, 50(2):42-45.
Fang Lei. Study on application of composite case in solid rocket motor in airborne missile[J]. Aero Weaponry, 2013, 50(2):42-45.
- [4] 樊钰, 叶定友, 陈汝训. 温度影响下碳纤维/环氧树脂复合材料性能预示 [J]. 固体火箭技术, 2013, 36(6):831-835.
Fan Yu, Ye Dingyou, Chen Ruxun. Performance prediction of carbon fiber / epoxy resin composite material under influence of temperature[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(6):831-835.
- [5] 侯晓, 秦谊, 丁文辉. 固体火箭发动机复合材料壳体承载力分析 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(5):1343-1349.
Hou Xiao, Qin Yi, Ding Wenhui. Load-bearing capacity analysis of composite case structure of solid rocket motor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5):1343-1349.
- [6] 向小波, 蒋永凡, 程勇. 聚丙烯腈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):23-26.
Xiang Xiaobo, Jiang Yongfan, Cheng Yong. Review of the application of polycrylonitrile-based carbon fiber in solid rocket motor cases[J]. Fiber Composites, 2015(3):23-26.
- [7] 杨学斌, 李玲, 关瑜. 双酚 A 型并噁恶嗪树脂的流变特性研究 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014(5):84-87.
Yang xuebin, Li Ling, Guan Yu. Study on rheological behavior of bisphenol-a type benzoxazine resin[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014(5):84-87.
- [8] 苏曹宁, 任明伟, 何琪, 等. 低黏度中温固化环氧树脂基体的研究 [J]. 热固性树脂, 2012(3):46-49.
Su Caoning, Ren Mingwei, He Qi, et al. Study on low viscosity and moderate curing temperature resin matrix[J]. Thermosetting Resin, 2012(3):46-49.

- [9] 李玲,田晋丽,陈剑楠.海因环氧树脂/HPHA体系的制备与性能[J].材料工程,2012(3):52-55.
LI Ling, Tian Jinli, Chen Jiannan. Synthesize hydantoin epoxy and preparation cured hydantoin epoxy/HPHA[J]. Material Engineering, 2012(3):52-55.
- [10] 苏曹宁,范广宏,陈蕴博.RTM用中温固化环氧树脂基体的研究[J].热固性树脂,2014,29(2):14-17.
Su Caoning, Fan Guanghong, Chen Yunbo. Study on the moderate temperature curing epoxy matrix for resin transfer molding[J]. Thermosetting Resin, 2014, 29(2):14-17.
- [11] 王晓洁,谢群伟,张炜,等.环氧树脂基体固化研究[J].玻璃钢/复合材料,2001,28(3):10-12.
Wang Xiaojie, Xie Qunwei, Zhang Wei, et al. Study of curing reaction of epoxy formula[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2001, 28(3):10-12.
- [12] 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[J].北京化工大学学报,2005,32(3):69-72.
Liang Shengbiao, Wang Chengzhong, Yang Xiaoping. On epoxy resin matrix for carbon fiber filament winding Of the T-800 based composite[J]. Journal of Beijing University of Chemical technology, 2005, 32(3):69-72.
- [13] 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[J].航空制造技术,2012,55(8):77-79.
Zheng Hongfei, Guo Xiaodong, Su Yongfeng. Preparation and property of high-performance epoxy/carbon fiber winding case[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012, 55(8):77-79.
- [14] 贺莉,尹术帮,杨杰,等.芳纶Ⅲ纤维湿法缠绕工艺研究[J].玻璃钢/复合材料,2014(8):77-82.
He Li, Yin Shubang, Yang Jie, et al. Study on the technology of wet winding of aramid Ⅲ fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(8):77-82.
- [15] 马仁利,常新龙,廖英强,等.微波固化碳纤维/环氧树脂复合材料NOL环及其力学性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(3):96-101.
Ma Renli, Chang Xinlong, Liao Yingqiang, et al. Mechanical properties of NOL rings of carbon fiber/epoxy composites cured by microwaves[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(3):96-101.
- [16] 李伟,姚树勇,陈平,等.碳纤维/纳米TiO₂/PEK-C复合材料NOL环的制备及性能研究[J].固体火箭技术,2013,36(3):390-393.
Li Wei, Yao Shuyong, Chen Ping, et al. Fabrication and properties of NOL rings of carbon fiber/nano-TiO₂/PEK-C composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(3):390-393.
- [17] 于运花,曾玮,李默宇,等.碳纤维缠绕复合材料NOL环的吸湿过程与性能关系[J].复合材料学报,2009(2):72-78.
Yu Yunhua, Zeng Wei, Li Moyu, et al. Relationship between the moisture absorption and properties of carbon fiber filament-wound NOL rings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009(2):72-78.

LG 化学将在韩国新建大型聚烯烃弹性体工厂

韩国领先的化工生产商 LG 化学公司表示,公司计划投资 4 000 亿韩元(3.514 亿美元)在韩国新建一座弹性体工厂以满足日益增长的需求。这座选址位于大山的新工厂设计年产 20 万 t 的 Lucene 品牌的热塑性聚烯烃弹性体,预计

2018 年投产,届时 LG 化学这种弹性体产量扩大至 29 万 t/a。这种乙烯-1-辛烯共聚物将利用 LG 化学的茂金属聚合催化剂和溶液法技术。这种弹性体产品将与陶氏化学和埃克森美孚生产的相同产品进行竞争,主要用于制造密封、粘合剂、缓冲器和模塑柔性部件。(中国聚合物网)

(上接第 26 页)

- [12] Anon. Solvent spinning with parallel gas introduction[J]. Research Disclosure, 2006(5):650.
- [13] McHugh A J. Modelling of fibre spinning and film blowing[J]. Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering, 2008, 37(2-4):105-112.
- [14] 朱春柳,陶灿,鲍俊杰,等.梳状水性聚氨酯固态聚合物电解质的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):17-23.
Zhu Chunliu, Tao Can, Bao Junjie, et al. Preparation and properties of solid polymer electrolytes based on comb like water borne polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(7):17-23.
- [15] 苗毅,史铁钧,杭国培,等.硬段含量对聚氨酯和聚氨酯脲氢键化程度的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2008,6(2):40-44.
Miao Yi, Shi Tiejun, Hang Guopei, et al. Influence of hard segment content on the degrees of hydrogen bonding of polyurethane and polyurethane urea[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(2):40-44.
- [16] 刘检仔,潘肇琦.硬段含量对嵌段聚脲结构与性能的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2006,32(10):1187-1191.
Liu Jianzai, Pan Zhaoqi, Gao Yun. Influence of the hard-segment content on the structure and properties of segmented polyurea[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006, 32(10):1187-1191.
- [17] 栗晓杰,高健,王译然,等.用于染料敏化太阳能电池的聚醚型聚氨酯凝胶电解质的研究[J].光学学报,2014,34(3):1-7.
Li Xiaojie, Gao Jian, Wang Yiran, et al. Study of polyether polyurethane gel electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3):1-7.