

耐 160℃环氧树脂及其在缠绕壳体上的应用技术研究

魏 虹¹ 刘义华² 张志斌¹ 邓德凤¹ 黄泽勇¹

(1. 湖北三江航天江北机械工程有限公司, 孝感 432000; 2. 第二炮兵驻 8610 厂军代室, 远安 444200)



摘要: 研究了一种适用于缠绕工艺的耐 160℃环氧树脂, 热变形温度达到了 172℃, 30℃下 7h 后其粘度仅为 850mPa·s, 其碳纤维复合材料综合性能优异, 制备的 $\Phi 400\text{mm}$ 缠绕壳体成功通过了常温和 160℃下的爆破试验。目前该树脂也在 $\Phi 1200\text{mm}$ 壳体上得到了应用。

关键词: 环氧树脂; T700碳纤维; 缠绕; 壳体

Resistant 160℃ Epoxy Resin and Its Application on Filament Winding Shell

Wei Hong¹ Liu Yihua² Zhang Zhibin¹ Deng Defeng¹ Huang Zeyong¹

(1. Jiangbei Machinery Engineering Co. Ltd., Xiaogan 432000;

2. The Second Artillery Military Representative of Plant 8610, Yuanan 444200)

Abstract: A high temperature resistance up to 160℃ epoxy resin system for the filament winding process is studied in this paper, the matrix heat distortion temperature is 172℃, viscosity of this resin is only about 850mPa·s after 7h at 30℃. Its carbon fiber composite has great mechanical performance and is succeeded in the $\Phi 400\text{mm}$ filament winding solid rocket motor blasting experiment both at room temperature and 160℃. Now this resin also has been used in $\Phi 1200\text{mm}$ filament winding solid rocket motor.

Key words: epoxy resin; T700 carbon fiber; winding; case

1 引言

目前适用于纤维缠绕固体火箭发动机的环氧树脂耐温性通常都在 130℃ 以下, 国外对于提高环氧树脂的耐温性研究, 主要有添加各种耐高温改性固化剂, 采用双马来酰亚胺类单体对环氧树脂体系进行改性等^[1]。较国外的研究, 国内在技术途径与国外相差无几, 但研究都不系统, 主要应用于 T300 碳纤维, 在 T700/T800 碳纤维应用较少, 在基体树脂的强度、模量、韧性和耐热性等方面还存在差距, 不能同时满足高强、高模、高韧、高耐热以及工艺性能要求^[1, 2]。

2 树脂配方及试样制备

选用含有多官能团的环氧树脂, 配合耐高温的固化剂, 使环氧树脂在固化后, 交联密度大, 提高耐温

性, 同时为满足缠绕工艺粘度小于 800mPa·s (常温), 以及配方树脂韧性要求等, 在配方设计中, 选择添加了活性稀释剂进行一定的调节。

2.1 主要原料及设备

原料: TDE-85 环氧树脂、混合胺类固化剂 JBCR02、AFG-90 环氧树脂、6360 环氧活性稀释剂、T700 碳纤维。

设备: CR165/1200 缠绕机、INSTRON 4505 型电子万能材料试验机、DNJ-7 型旋转粘度计。

2.2 试样制备

2.2.1 浇铸体试样制备

将上述环氧树脂、固化剂、稀释剂按照 TDE-85: AFG-90: 固化剂 JBCR02: 6360 稀释剂 = 50: 50: 50.2: 10 的配比均匀混合, 浇铸到试样标准模具中, 在烘箱中按照 100℃/2h + 120℃/2h + 160℃/3h + 180℃/4h 固化, 升温速率是 1~2℃/s。

作者简介: 魏虹 (1987-), 助理工程师, 复合材料专业; 研究方向: 复合材料成型与设计。

收稿日期: 2014-05-14

2.2.2 复合材料试样制备

单向板平板的制备：将树脂胶液按照上述浇铸体制作的 比例配好，在平板成型模具上缠绕成 350mm×300mm×2mm 和 350mm×300mm×1.5mm 的单向纤维平板，按照浇铸体固化制度完成固化。

NOL 环试样的制备：将按照浇铸体制作的 比例配 制好的胶液倒入缠绕机浸胶槽，恒定张力10N，在缠 绕机上按照GB/T1458—2008的要求进行NOL环缠绕 成型，并按照浇铸体固化制度完成固化。

NOL试样和复合材料单向板见图1。

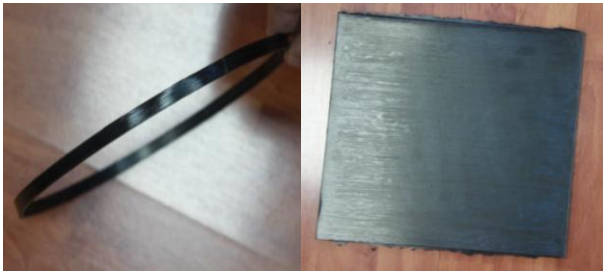


图 1 NOL 试样和复合材料单向板

2.3 分析测试

用DNJ-7型旋转粘度计进行树脂胶液的粘度测 试；按照GB/2570—2008进行浇铸体性能测试；按照 GB/T3354、GB/T3356、GB/T3357对单向复合材料在 常温及160℃下的拉伸、弯曲和层间剪切性能进行测 试；按照GB/T1458—2008对NOL环的力学性能进行测 试，并采用DMA法进行复合材料和浇铸体的动态热机 械性能测试和玻璃化转变温度测试。

3 试验结果与讨论

3.1 树脂胶液的粘度和适用期

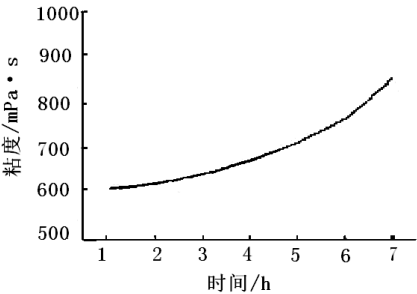


图 2 30℃下配方胶液粘度-时间曲线

树脂胶液的粘度与适用期是纤维湿法缠绕工艺

中一个重要评价指标。通常湿法缠绕用树脂胶液粘度 一般要求是0.2~0.8Pa·s，室温下的适用期在8h以上， 才可以更好地浸润纤维^[3, 4]。经测试，室温下该耐高 温树脂配方胶液的适用期在12h以上，胶液的粘度小 于0.8Pa·s。图2是30℃下的配方胶液粘度随时间变化 的曲线。从图2中可知，30℃下，胶液在很长的一段 时间内保持相对较低的粘度。经测试，在35℃下，配 方胶液的粘度小于0.55Pa·s。可见，配方的粘度与适 用期都非常适合于纤维的湿法缠绕成型。

3.2 树脂浇铸体性能

AFG-90和TDE-85树脂的环氧值都很高，固化后 的基体材料较脆，必须加入适量具有增韧性的改性剂 进行改性^[5]。为了使纤维具有更好的浸润性，本配方 采用了6360作为增韧稀释剂，经过多次试验找到了上 述合适的配方，具体性能见表1。从表1中可见，配方 树脂的韧性好，拉伸和弯曲性能也都很突出。树脂的 热变形温度达到了172℃，玻璃化转变温度达到了 220.46℃。

表 1 配方树脂浇注体力学性能及耐热性能

序号	测试项目	测试条件	测试结果	标准
1	断裂伸长率/%	常温	3.60	GB/2570—2008
2	拉伸强度/MPa		77	
3	拉伸模量/GPa		3.07	
4	弯曲强度/MPa		130.3	
5	弯曲模量/GPa		3.8	
6	热变形温度/℃		172	GB/1634.1—2004
7	玻璃化转变温度/℃		220.46	DMA 法

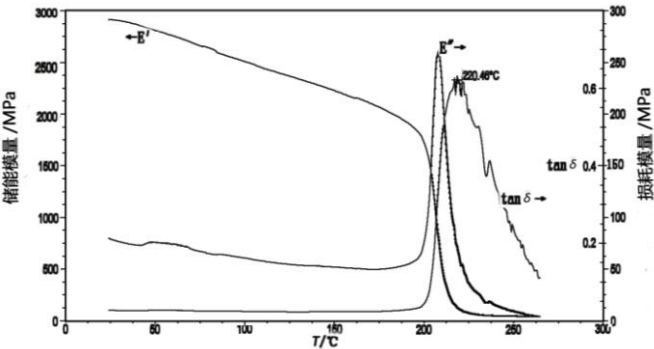


图 3 树脂浇注体的动态热机械性能

动态热机械性能（DMA法）测试可以反映在强迫 振动下材料的储能模量E'及损耗模量E''随温度的变化 情况，是一种可以用于测试材料的玻璃化转变温度Tg 以及高温力学性能 的表征方法^[5]。图3是配方树脂的浇 铸体DMA测试图，图3中损耗因子tanδ的峰顶温度为

220.46℃，即树脂浇铸体的玻璃化转变温度T_g为220.46℃。从上述结果可知，该树脂体系具有优良的耐热性，适于成型耐高温复合材料。

3.3 复合材料的性能

按照相应的标准进行复合材料在常温及160℃的力学性能测试，具体见表2。

表 2 复合材料的力学性能

序号	检验项目	测试条件	测试结果	测试条件	测试结果	执行标准
1	0°拉伸强度/MPa	常温	2110	160℃ (保温 10min)	1900	GB/T3354
2	0°拉伸模量/GPa		151		143	
3	0°弯曲强度/MPa		1356		710.9	GB/T3356
4	0°弯曲模量/GPa		133		95	
5	层间剪切强度/MPa		72.6		33.4	GB/T3357
6	T700 碳纤维/环氧 NOL 拉伸强度/MPa		2150		2100	GB/T1458—2008
7	T700 碳纤维/环氧 NOL 剪切强度/MPa		68		64	

从表2可以看出复合材料的单向板和NOL在常温及160℃的力学性能均达到较高的发挥^[1~6]。

国内外复合材料研究普遍会采用Naval Ordnance Laboratory (NOL) 环为纤维缠绕成型压力容器提供一定的基础工艺参数^[5]。T700碳纤维复丝拉伸强度一般在4.9GPa左右，其NOL环纤维缠绕复合材料的拉伸强度一般在2.0GPa左右^[4, 5]，从表2中可以看出该配方树脂的T700碳纤维的复合材料单向板和NOL环的拉伸强度都比这一指标大。

动态热机械性能测试曲线，图中tanδ曲线表明复合材料的玻璃化转变温度T_g为210.98℃，略微低于浇注体T_g。此外，从弹性模量E两条分解曲线储能模量E'和损耗模量E''看出，在160℃以前，复合材料的储能模量E'几乎没有发生变化，损耗模量E''变化也很小，更进一步说明配方树脂在160℃下可以长期使用。

4 树脂在缠绕壳体上的应用

为了验证配方树脂的工艺性能以及综合力学性能，采用Φ400mm标准壳体进行缠绕成型试验。

4.1 产品技术状态（见表 3）

表 3 Φ400mm 壳体设计及工艺参数

尺寸	直径	Φ400mm
	壳体筒段长度	325mm
原材料	纤维	T700SC-12000
	树脂基体	本配方树脂
	绝热材料	丁腈橡胶
设计参数	设计爆破压强/MPa	11
	纤维强度/MPa	4900
	纤维强度发挥率 k	0.7
	应力平衡系数 k _σ	0.75
工艺参数	缠绕角	35°
	纵向纱宽/mm	12
	环向纱宽/mm	17
	纤维团数/股	5
	张力/N·股 ⁻¹	18
	计算爆破压强/MPa	12.98

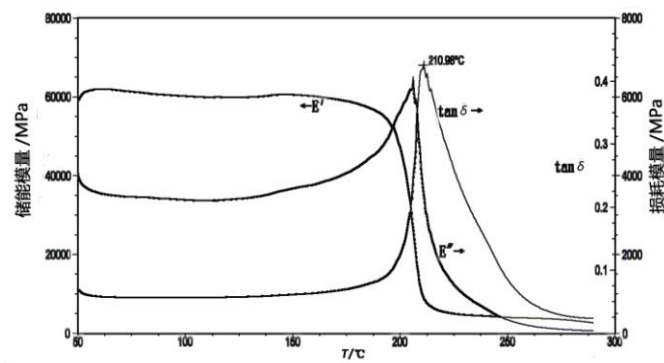


图 4 复合材料动态热机械性能

图4是配方树脂的碳纤维缠绕复合材料单向板的

4.2 壳体爆破试验

4.2.1 常温爆破

按照上述缠绕工艺进行3台Φ400mm壳体的试制，

爆破强度分别为13.6MPa、14.8MPa以及13MPa。爆破位置为壳体筒身段。图5为爆破强度为13MPa壳体爆破前、后状态图。



图5 标准壳体爆破前、后图

4.2.2 高温爆破

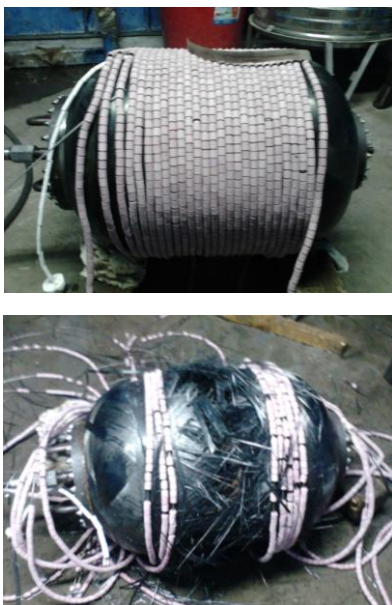


图6 标准壳体在160℃下爆破前、后图

a. 所用加热设备

加热设备采用可控式LCD绳式陶瓷电加热器，最大输出功率为30kW，输出电压在0~220V之间可调，

加热时间、保温时间均可调。

b. 高温爆破

经过前期调试，在该壳体的爆破试验过程中，加热器采用两根绳式陶瓷电加热器加热，最大功率为20kW，实际用时6min，且有9℃的冲温，测得壳体表面最高实际温度为169℃。壳体爆破强度为16.0MPa。标准壳体在160℃下爆破前、后状态具体见图6。

此外，目前该配方树脂已经在Φ1200mm的缠绕壳体上应用，树脂配方满足缠绕工艺要求，壳体顺利通过了水压爆破、全弹静力、联合冷摆以及地面试车等试验。

5 结束语

本课题所研究的环氧树脂配方体系的耐热性能和力学性能优良，浇铸体T_g高达220.46℃，碳纤维复合材料单向板的T_g达到了210.98℃；树脂配方室温下的粘度小于0.8Pa·s，常温适用期大于10h，满足湿法缠绕成型的工艺要求；通过DMA测试方法对复合材料动态热机械性能的表征，表明该树脂配方体系是一种较好的适用于纤维湿法缠绕成型的耐高温树脂基体，可以在160℃下长期使用。此外，缠绕成型的Φ400mm标准壳体常温、160℃爆破强度高，满足使用要求。目前树脂已在Φ1200mm的缠绕壳体上得到了应用，并顺利通过了相关的考核。

参考文献

- 1 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(3): 54
- 2 陈伟明, 王成忠, 等. 高性能 T800 碳纤维复合材料基体[J]. 复合材料学报, 2006, 8(4): 29~34
- 3 徐璋. 固体火箭发动机复合材料壳体树脂基体的选择原则[J]. 宇航材料工艺, 1992(4): 38~41
- 4 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[J]. 热固性树脂, 22(1): 27~29
- 5 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
- 6 陈平, 陈辉, 高巨龙, 等. 碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 24~27