

高效湿法缠绕用环氧树脂配方及其 复合材料性能

刘 丽, 李 勇, 还大军, 陈晓东, 汪 愿, 李丽沙, 曾 丹
(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 针对高质固体火箭发动机壳体高效的生产要求对不同官能度环氧树脂复配体系的工艺性进行研究,重点开展了多官能团环氧树脂复配体系配方设计及力学性能研究,分别采用 DSC(差示扫描分析)、黏度测试进行固化特征温度、固化反应动力学及工艺适用期研究,并最终制备单向层合板及 NOL(the Naval Ordnance Laboratory)环进行复合材料性能的测试分析。研究表明:三官能度复配的环氧树脂能满足高效湿法缠绕要求。当三官能度的 TDE-85 质量分数为 25%时,综合性能达到最优,适用期仅为 120 min,拉伸强度为 97.3 MPa,弯曲强度为 115 MPa,玻璃化转变温度高达 466 K,较最低值分别提高 36.3%、15.9%、25.8%。该树脂体系与纤维匹配性好,复合材料性能优良,NOL 环拉伸强度与层间剪切强度分别为 2.56 GPa、74.4 MPa,纤维强度利用率达 76.6%,适用于固体火箭发动机湿法缠绕成形。

关 键 词: 固体火箭发动机壳体; 复合材料; 高效湿法缠绕; 环氧树脂; 官能度

中图分类号: V258; TB332 **文献标志码:** A

Epoxy resin formulation and its composite properties for high efficiency wet winding

LIU Li, LI Yong, HUAN Dajun, CHEN Xiaodong,
WANG Yuan, LI Lisha, ZENG Dan
(College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: According to the requirement for high-efficient production of high quality solid rocket motor shell, the epoxy resin formulation with different functionalities was studied by focusing on its formulation design and mechanical properties. The curing characteristic temperature, curing reaction kinetics and pot life were tested by DSC (differential scanning calorimetry) and viscosity test, respectively, the unidirectional laminates and NOL (the Naval Ordnance Laboratory) rings were prepared to test and analyze the properties of composites. The results showed that the epoxy resin with three functionalities can meet the requirements of high efficient wet winding. When the mass fraction of TDE-85 with three functionalities was 25%, the comprehensive properties reached the optimum, the tensile strength (97.3 MPa), the bending strength (115 MPa) and the glass transition temperature (466 K) increased by 36.3%, 15.9% and 25.8% respectively, while the applicable period was 120 min. The resin system had good adaptability to fibers, demonstrated by the excellent proper-

收稿日期:2019-09-11
基金项目:装备预研共用技术项目(41422020110)
作者简介:刘丽(1994—),女,硕士生,主要从事高性能复合材料成型工艺的研究。

引用格式: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):378-387. LIU Li, LI Yong, HUAN Dajun, CHEN Xiaodong, et al. Epoxy resin formulation and its composite properties for high efficiency wet winding[J]. Journal of Aerospace Power, 2020, 35(2): 378-387.

ties of composites, about 2.56 GPa in tensile strength and 74.4 MPa in interlaminar shear strength of the NOL rings, respectively. The utilization ratio of fiber strength reached 76.6%, demonstrating that the epoxy resin system was suitable for the wet winding process of the solid rocket motor.

Key words: solid rocket motor shell; composites; high efficiency wet winding; epoxy resin; functionality

环氧树脂具有优异的力学性能、优良的电绝缘性等特点,在航空航天、电子电气领域已有广泛应用^[1]。高性能有机纤维/环氧树脂复合材料由于其具有比强度大、比模量高、无污染、寿命长等特点逐渐取代传统的金属火箭发动机壳体^[2-3]。

复合材料纤维缠绕成形工艺因成本低、质量稳定等特点在航天器结构中得到应用,成为纤维增强复合材料转子、固体火箭发动机壳体的理想工艺方法^[4]。传统湿法缠绕成形对所需树脂基体的适用期长于5h,干法缠绕中预浸料的室温适用期更是不低于30h,否则复合材料性能将无法保证发动机壳体的质量稳定性^[5]。面对快速高效的火箭发动机壳体的生产要求,传统树脂基体不能较好实现该目标。针对上述问题对树脂基体及缠绕设备工艺提出新的要求,其中树脂基体的要求为:①黏度低,黏度太高影响纤维浸渍,导致带胶量过多,浸渍效果差;过低使纤维束不能有效黏附胶液,含胶量过低。②适用期短,从而达到高效目标。③耐热性能优良,可承受火箭壳体内部燃气加热温度。对于缠绕设备方面提出新颖的动态配胶方式,解决因树脂反应过快带来的爆聚等问题。

针对高效湿法缠绕技术,目前国内外对于缠绕设备有所改进^[6-10],而对基体的研究较少。Chen等使用双官能团、三官能团、四官能团环氧树脂分别制备适用于湿法缠绕的树脂体系,试验证明双官能团环氧树脂加稀释剂体系适用于缠绕,该树脂固化时间为7h,后固化温度达453.15K,使用该树脂基体制备T800碳纤维增强NOL环,其拉伸强度为2570MPa,纤维强度利用率为66.9%,层间剪切强度可达123MPa^[11]。Zhang等制备了适用于湿法缠绕的三官能度环氧树脂体系,该体系中添加了液体状纳米填料,有效解决纳米颗粒加入导致黏度上升的问题,当添加量的质量分数为6%时,体系玻璃化转变温度高达475.25K,但该体系需在483.15K的高温下进行后固化处理,该体系制备T1000碳纤维NOL环,其拉伸强度与层间剪切强度分别为3000MPa、90

MPa,纤维强度利用率达67.4%^[12]。Wang等使用脂肪胺类固化剂固化稀释剂改性E-51,体系初始黏度低于1Pa·s,该体系玻璃化温度仅为373.15K^[13]。李海东等开发了以618、601为主体的环氧树脂体系,该体系常温下黏度为0.6Pa·s,5h内黏度上升不明显,活性较低,其制备玻璃纤维增强环氧树脂NOL环拉伸强度、层间剪切强度分别为1109MPa、37MPa^[14]。由上可知国内外对于湿法缠绕的单一环氧树脂体系研究较多,但适用期均较长,后处理温度较高,且纤维强度利用率未超过70%,因而本文提出新颖的复配环氧树脂方案以期达到高效湿法缠绕及复合材料高性能的目标,即黏度范围在0.1~1Pa·s,适用期短,玻璃化转变温度高于423.15K。

本文针对高效湿法缠绕成形技术对不同官能度环氧树脂复配配方的工艺性进行研究,分别开展了通过热反应、固化动力学及黏度测试初步筛选最优复配环氧树脂体系,确定官能度的影响;通过研究配比对树脂体系力学性能及耐热性的影响,确定最优配比;通过复合材料层合板及NOL环力学性能测试,进行树脂与纤维的匹配性评价分析。

1 试验部分

1.1 试验材料及设备

TDE-85型三官能团环氧树脂,环氧值不小于0.85,生产商为天津晶东化学复合材料有限公司;自制改性三官能团环氧树脂,环氧值为0.95~1.05;AG-80型四官能团环氧树脂,环氧值为0.80~1.00,生产商为广州天太新材料有限公司;E-51型环氧树脂,环氧值为0.50~0.54,生产商为南通星辰合成材料有限公司。环氧树脂结构式分别如图1所示。

固化剂采用改性脂环族胺类固化剂,自制。T700/12K碳纤维,线密度为800g/km,生产商为日本东丽。

试验仪器及设备如表1。

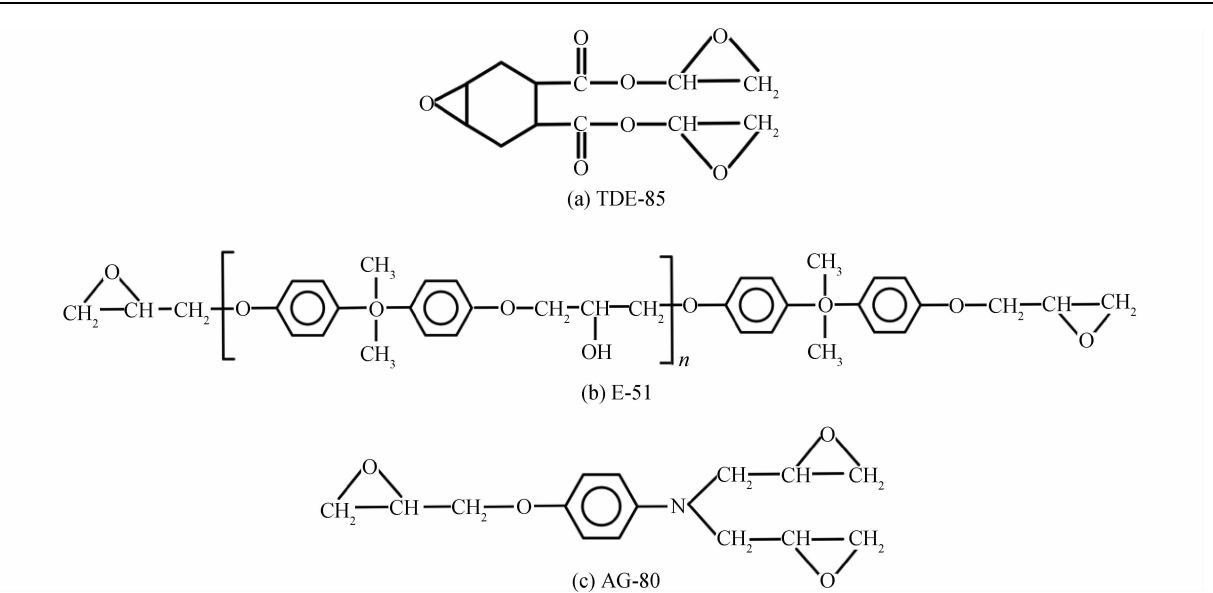


图 1 不同类型环氧树脂结构式

Fig. 1 Structural formulas of different types of epoxy resin

表 1 试验设备

Table 1 Test instruments

设备名称	型号	生产商
数显恒温水浴锅	HH-2	国华电器有限公司
数显旋转黏度计	SNB-2	上海衡平仪器仪表厂
差示扫描量热仪	200F3	德国 NETZSCH 公司
电子显微形貌仪	DVM-6A	德国 Leica 公司
电子万能试验机	CMT5150	深圳新三思公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nexus670	美国 Thermo 公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本 Hitachi 公司

1.2 试样制备

1.2.1 黏度试验样品制备

为研究不同官能度环氧树脂对玻璃化转变温度、黏度及力学性能的影响,分别向等量的不同官能度树脂中加入等环氧当量的胺类固化剂,于室温条件下搅拌 5~10 min 使其混合均匀,对应得到不同的环氧树脂配方。

1.2.2 浇铸体制备

将配制好的环氧树脂迅速倒入金属模具中,在真空干燥箱中进行真空脱泡处理后,放置于烘箱中按照一定的固化工艺进行固化,最后随炉冷却至室温后脱模,用砂纸对其表面进行打磨,加工至标准尺寸,得到树脂浇铸体试样。

1.2.3 复合材料制备

复合材料层合板的制备:使用动态配胶系统

配制树脂胶液制备预浸料,并铺制单向板固化,固化工艺与浇铸体保持一致,固化后试样切割至标准中所规定试样尺寸。

NOL 环的制备:使用动态滴胶系统将配好的胶液倒入浸胶槽,恒定张力,采用实验室自制的 NOL 环制备平台进行制备,缠绕装置示意图如图 2 所示,固化工艺与浇铸体固化工艺保持一致。

1.3 测试方法

固化温度测试:采用差示扫描量热仪以 5、10、20 K/min 的升温速率对体系固化反应进行扫描测试。

环氧树脂浇铸体力学性能测试:采用电子万能试验机按照 GB/T 2567-2008 进行测试。

复合材料层合板性能测试:拉伸性能采用电子万能试验机按照 GB/T 3354-2014 进行测试,弯曲性能按照 GB/T 3356-2014 测试,层间剪切

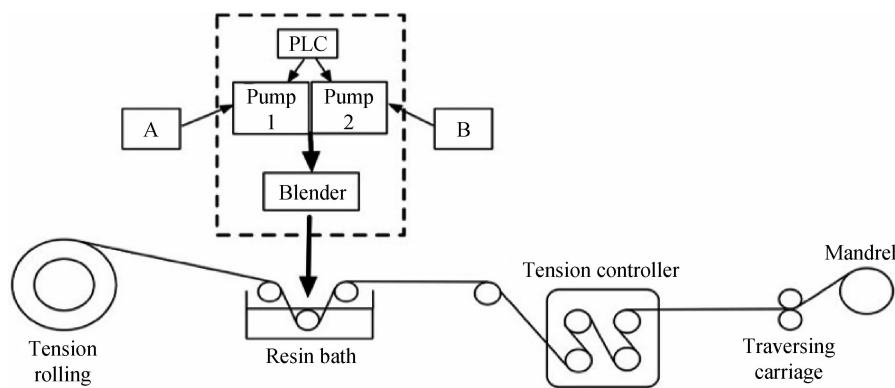


图 2 缠绕装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of winding device

性能按照 GB/T 30969-2014 进行测试。

NOL 环性能测试:采用电子万能试验机按照 GB/T 1458-2008 进行测试。

纤维体积分数测试:采用电子显微形貌仪按照 GB/T 3365-2008 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体配方设计

复合材料性能主要取决于基体、增强相以及界面三者的性能,因而树脂基体的选择决定了复合材料性能的优劣。三官能度的 TDE-85 树脂具有两种类型的环氧基团,即缩水甘油酯基和脂环族环氧基。缩水甘油酯基环氧基团因极性高使其活性高于其他类型环氧基团,从而赋予 TDE-85 环氧树脂高活性特点,满足缠绕工艺对于反应活性的要求,且酯键为线性结构,能够提供较好的柔韧性,较高的酯键能使其与碳纤维的上浆剂能够形成良好界面^[15]。此外,TDE-85 黏度较小,固化后交联密度大,耐热性较好。在此基础之上分别选用双官能团、三官能团、四官能团环氧树脂与其混合,比较不同官能度环氧树脂复配体系性能的差异,设计如下配方进行试验。具体配方如表 2 所示。

表 2 不同环氧树脂配比

Table 2 Different formulas of epoxy resin

体系编号	E-51	TDE-85	自制	AG-80
1#	1	1		
2#		1	1	
3#		1		1

2.2 黏度分析

将树脂与固化剂按照环氧基与活泼氢等当量

的比例混合后在 298.15 K 下对三种体系的试样进行黏度测试,对其能否适用于湿法缠绕进行评价。随着树脂和固化剂发生反应,形成三维网状结构,黏度会随着反应程度的加深而逐步升高,三种树脂体系黏度-时间曲线如图 3 所示。由于湿法缠绕适用的黏度范围为 0.1~1 Pa·s,本次黏度测试以 1 Pa·s 为界,从图中可看出 3# 体系初始黏度较高且在 2 min 内剧增,这主要是由于 AG-80 四官能团环氧树脂本身黏度较高,且由于其官能度大,反应活性较高,反应剧烈,黏度上升较快,因而不适用于缠绕。而 1# 和 2# 体系初始黏度较低,且 1# 体系黏度上升较 2# 体系快,这可能是由于 1# 体系反应活性较 2# 体系更高的原因,两种体系的适用期均达到 60 min,满足缠绕适用期要求。

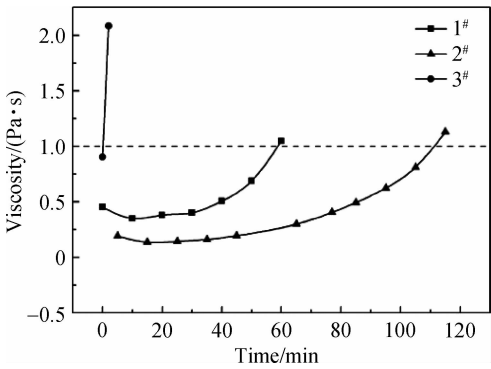


图 3 三种体系黏度-时间曲线

Fig.3 Viscosity-time curves of three kinds of system

2.3 固化反应

为确定官能度对树脂固化温度的影响,使用 DSC(差示扫描分析)对树脂的固化放热特性进行表征。图 4 给出了以 2# 体系为例的 DSC 放热曲线图,图中曲线向下方向表示放热方向。表 3 列

出三种树脂体系 DSC 数据。由图 4 及表 3 可知随着升温速率的增加,树脂体系反应温度向高温方向偏移并且固化反应放热峰逐渐尖锐,固化反应温度范围变宽,分析原因是由于随着升温速率提高,树脂体系的热流速率不断增大,单位时间产生的热效应变大,但树脂吸收热量需要一定的时间,内部升温速率远低于设定升温速率,导致热滞后现象出现,并且升温速率越快热滞后现象越严重,反应越集中,因而反应温度向高温区域偏移并且反应温度范围变窄。分析三种体系玻璃化转变温度可知 1[#] 体系玻璃化转变温度最低,这主要是由于玻璃化转变温度与结构的刚度有关,官能度越高反应后的树脂体系交联密度越高,结构越致密,因而三种树脂体系中 1[#] 体系玻璃化转变温

度最低,2[#] 和 3[#] 体系玻璃化转变温度相近。

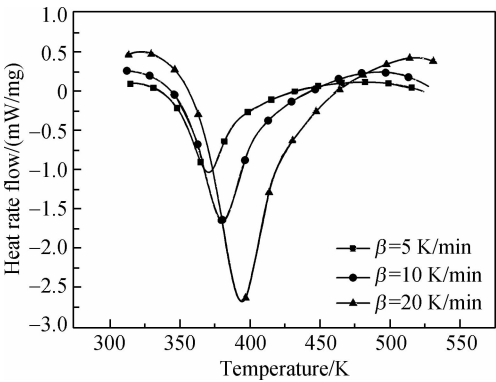


图 4 2[#] 体系不同升温速率下 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of 2[#] system at different heating rates

表 3 不同配方环氧树脂 DSC 数据

Table 3 DSC data for different formulations of epoxy resin

试样编号	$\beta/(K/min)$	T_s/K	T_p/K	T_f/K	T_g/K
1 [#]	5	343	369	395	408
	10	356	382	411	
	20	362	394	425	
2 [#]	5	346	373	397	438
	10	352	381	410	
	20	361	394	425	
3 [#]	5	346	374	402	436
	10	359	389	418	
	20	373	405	437	

将不同升温速率下放热峰的起始温度(T_s)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_f)分别对于升温速率(β)作图并进行线性拟合,通过外推法求得升温速率为 0 K/min 时的反应特征温度(分别对应 T_{s0} 、 T_{p0} 、 T_{f0})^[16],具体数据如表 4 所示。

表 4 不同树脂体系温度数据

Table 4 Temperature data for different resin systems

试样编号	T_{s0}/K	T_{p0}/K	T_{f0}/K
1 [#]	340	363	388
2 [#]	342	366	390
3 [#]	339	367	392

由表 4 结果可知,3[#] 体系反应起始温度在三种体系中最低,但峰值温度以及终止温度较高。分析原因可能是由于环氧树脂反应初期的活性与

其官能团数量有关,官能团数量越高反应活性也就越大,但随着反应的进一步进行,树脂体系交联度上升,分子扩散等进一步影响反应速率,从黏度分析曲线也可知 3[#] 体系黏度较大,且 AG-80 四官能度环氧树脂的非线性结构导致其空间位阻较大,均阻碍反应的进一步进行,使峰值温度以及终止温度增大。而双官能度环氧树脂 E-51 中除含有环氧基外还包括活性基团羟基,羟基对环氧树脂的固化影响较大,其能促进伯胺与环氧树脂发生反应,且羟基在基团中所占比例越高反应活性越高。环氧基团可与伯胺发生开环反应,此外羟基通过离子转移变成分子量较低的羟氧负离子,再与环氧基发生反应,上述反应同时发生且相互交叉,从而对反应起促进作用,使该体系反应温度较低^[17],该固化反应机理如图 5 所示。此外,树脂结构也会影响反应活性,由分子结构可看出 1[#]

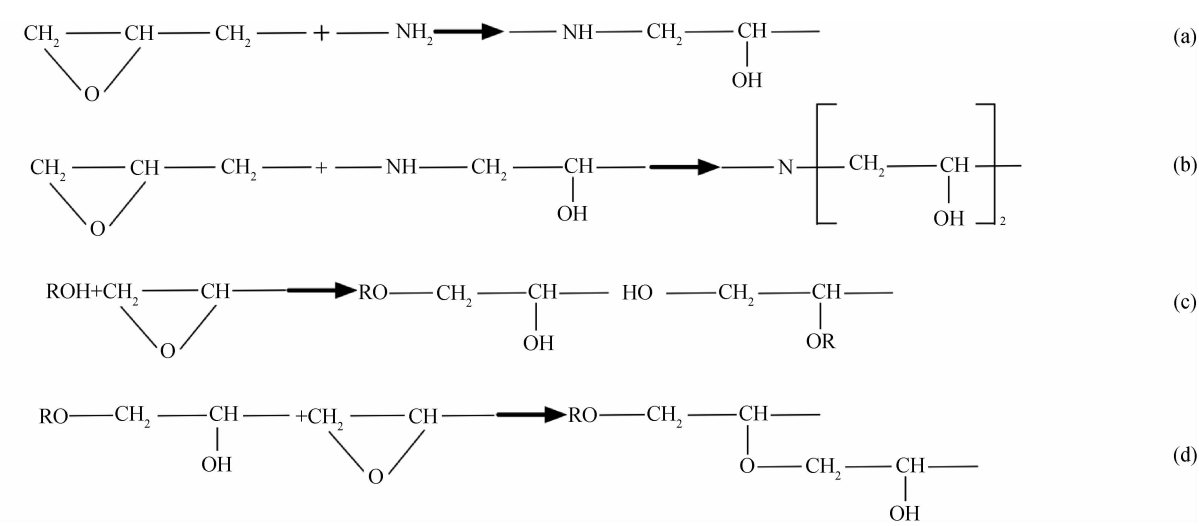


图 5 环氧树脂固化反应机理

Fig. 5 Curing reaction mechanism of epoxy resin

体系中 E-51 为线型结构,而自制改性三官能团环氧树脂为非线性结构,链段运动阻力较大,因而 1[#] 体系较 2[#] 体系更为活泼。

2.4 固化反应动力学

固化反应动力学参数中,活化能反映了树脂/固化剂体系固化反应的难易程度,只有当固化体系能量大于活化能时,固化反应才能进行;反应级数反映体系固化反应复杂程度。用 n 级反应的动力学模型表示如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中 A 为指前因子; E 为活化能; R 为摩尔气体常数, $R=8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; α 为固化度; n 为反应级数。

利用 DSC 数据进行多元回归,可求得动力学参数。采用 Starink 法和 Kissinger 法计算指前因子 A 和活化能 E ,运用 Crane 法计算反应级数 n ^[18-20]。根据不同方程所得拟合曲线如图 6 所示。根据图 6 求得参数如表 5 所示。

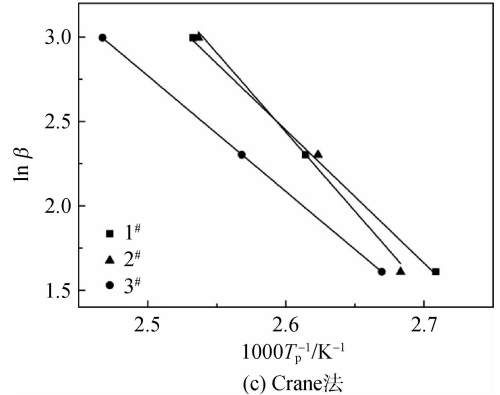
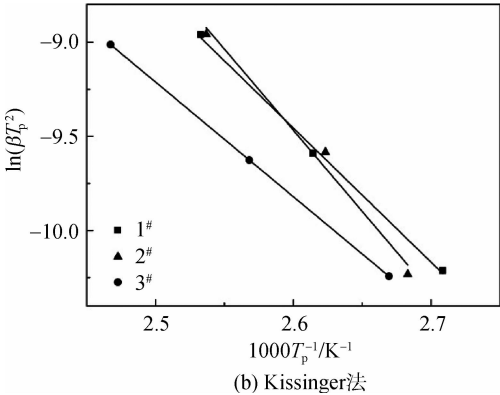
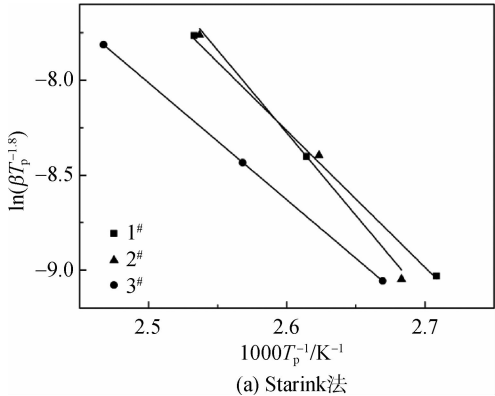


图 6 不同方法的固化反应动力学曲线
Fig. 6 Curing reaction kinetics curves of different methods



由表 5 可知三种树脂体系中 2[#] 体系活化能最高,说明反应温度在三种体系中最高,反应最难进行,而 3[#] 体系活化能最低,说明反应能垒最低,活性最高,进一步验证四官能度环氧树脂体系黏度上升快且反应温度低。从表 5 中还可看出 2[#] 体系指前因子最大,说明反应过程中该树脂体系

表 5 不同树脂配方固化反应动力学参数

Table 5 Curing reaction kinetics parameters of different resin formulations

试样编号	Starink 方程	Kissinger 方程		$E_{ave}/(\text{kJ/mol})$	Crane 方程
	$E/(\text{kJ/mol})$	$E/(\text{kJ/mol})$	A/min^{-1}		n
1#	59.6	59.2	6.07×10^7	59.4	0.907
2#	71.9	71.5	3.44×10^9	71.7	0.920
3#	50.9	50.6	2.41×10^6	50.8	0.891

内部分子之间碰撞的频率要大于 1# 和 3# 体系，分子间的反应比较活跃。由 Crane 方程可知三种体系的 n 均接近于 1，说明三种体系反应机理均遵循一级反应。

三种体系固化动力学方程分别如下所示：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{6.07 \times 10^7}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{59400}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.907}$$
(2)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{3.44 \times 10^9}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{71700}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.920}$$
(3)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{2.41 \times 10^6}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{50800}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.891}$$
(4)

2.5 红外分析

将三种环氧树脂体系按照 T_{s0} 固化 1 h, T_{p0} 固化 1 h, T_{f0} 固化 2 h 的工艺进行固化,制备粉末样进行红外测试。图 7 为三种树脂体系的红外光谱图,从图中可看出 3423 cm^{-1} 处有羟基伸缩振动特征峰,这是由于环氧基团与氨基反应生成羟基, $2924, 1387\text{ cm}^{-1}$ 处对应甲基及亚甲基的特征峰,三官能度环氧树脂 TDE-85 中缩水甘油酯所含有的羰基特征峰则在 1733 cm^{-1} 处, $1614, 1517\text{ cm}^{-1}$

对应苯环骨架振动,从图中可看出 1# 体系苯环透过峰相较于 2# 和 3# 体系较小,这主要是由于 1# 体系中的双官能度环氧树脂 E51 中苯环质量分数较低,这也证明了 1# 体系在三种体系中耐热性较差,此外从红外光谱中可以看出 915 cm^{-1} 处没有环氧基团的特征峰,说明环氧基已经反应结束。

综上所述,2# 体系即三官能团复配环氧树脂体系更适用于湿法缠绕,对其进行最优配比筛选。

2.6 力学性能

2.6.1 浇铸体性能

为确定最优配比,通过适用期、玻璃化转变温度(T_g)以及浇铸体的力学性能对其进行综合评价。图 8 为树脂体系玻璃化转变温度与 TDE-85 质量分数变化图,从图中可以看出随着三官能度环氧树脂 TDE-85 质量分数的增加, T_g 在逐渐降低,且质量分数为 25% 时 T_g 较最低值提高了 25.8%,可达 466 K,这主要是由于自制改性三官能团环氧树脂中含有刚性苯环结构,其质量分数越高则体系中刚性基团越多且自由体积越小,从而 T_g 提高。图 9 为 298.15 K 条件下树脂体系适用期与三官能度树脂 TDE-85 质量分数的关系变化曲线图。从图中可以看出随着三官能度环氧树脂 TDE-85 质量分数的增加,树脂体系适用期逐

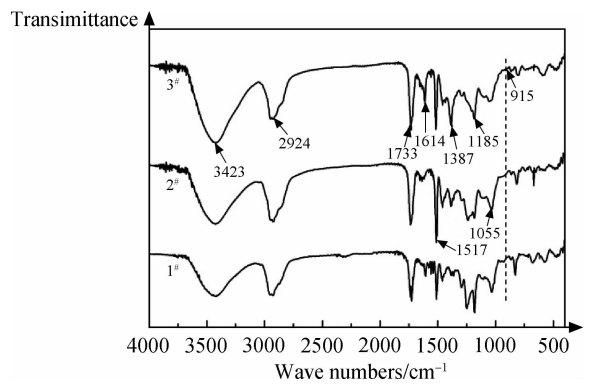


图 7 三种环氧树脂体系固化物红外光谱

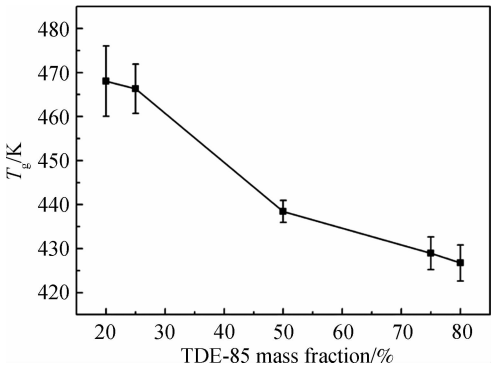


图 8 玻璃化转变温度与 TDE-85 质量分数的关系

Fig. 7 Infrared radiation spectra of three kinds of epoxy resin systems

Fig. 8 Relationship between glass transition temperature and TDE-85 mass fraction

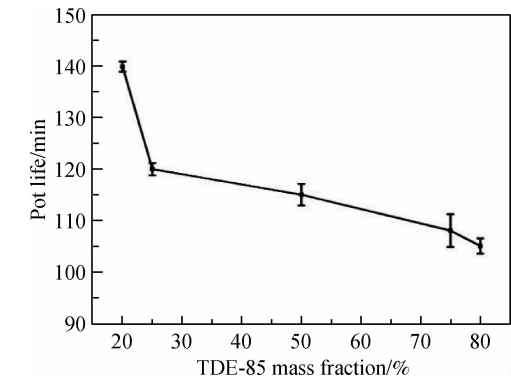


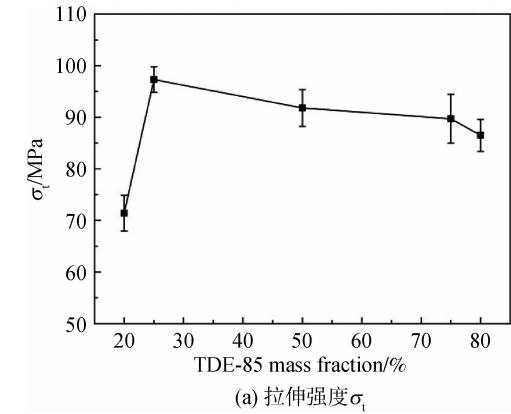
图 9 298.15 K 条件下适用期与 TDE-85 质量分数关系
Fig. 9 Relationship between pot life (298.15 K) and TDE-85 mass fraction

渐缩短,这是因为 TDE-85 中含有活性较高的极性基团酯基环氧基,体系的活性点随着 TDE-85 质量分数的增加而增加,适用期则随之缩短。

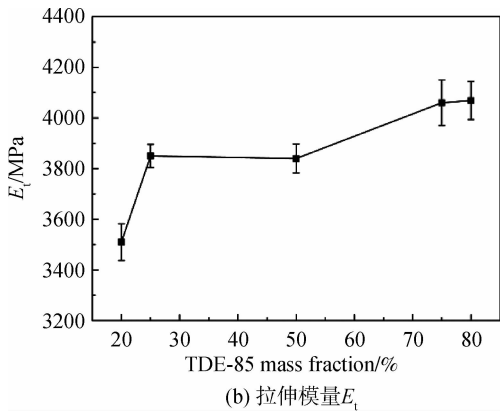
从图 10 与图 11 中可以看出浇注体力学性能与三官能度环氧树脂 TDE-85 质量分数的关系。由图可看出拉伸强度与弯曲强度在质量分数为 25% 时达到最优,拉伸强度为 97.3 MPa,弯曲强度达到 115 MPa,较最低值时分别提高了 36.3% 和 15.9%。分析原因为三官能度环氧树脂 TDE-85 中含有酯键等柔性结构,加入后会增加树脂韧性从而提升拉伸性能,但随着质量分数的进一步提高,柔性结构增加过多,从而降低了树脂的强度。对模量而言,质量分数的变化对树脂体系的模量影响均不大,均在 3 GPa 左右。

2.6.2 复合材料性能

根据上述实验选取三官能度环氧树脂 TDE-85 质量分数为 25% 的树脂体系进行复合材料制备,其中 NOL 环可以用来考察树脂基体/增强纤维的浸润性、黏接性及在受力状态下传递应力的能力。相关性能数据见表 6,图 12 为 NOL 环和单向层合板拉伸试样破坏后 SEM 照片。

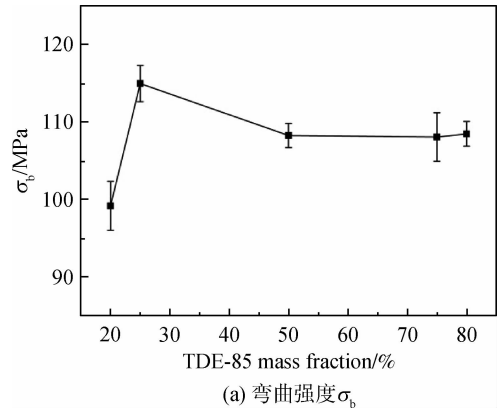


(a) 拉伸强度 σ_t

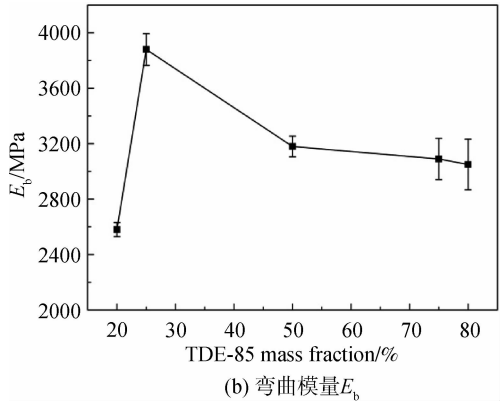


(b) 拉伸模量 E_t

图 10 拉伸性能与 TDE-85 质量分数的关系
Fig. 10 Relationship between tensile properties and TDE-85 mass fraction



(a) 弯曲强度 σ_b



(b) 弯曲模量 E_b

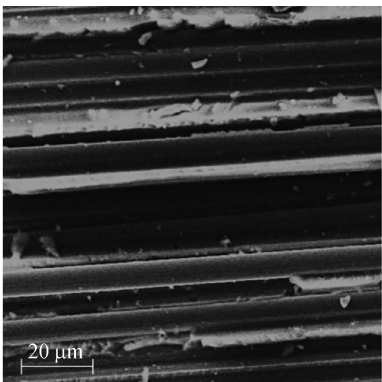
图 11 弯曲性能与 TDE-85 质量分数的关系
Fig. 11 Relationship between bending properties and TDE-85 mass fraction

T700 碳纤维单丝强度为 4.90 GPa,且 T700 的 NOL 环复合材料的拉伸强度一般在 2.10 GPa 左右^[21],由表 6 可知 T700 碳纤维复合材料层合板强度达到 1.80 GPa 左右,NOL 环拉伸强度更是达到 2.50 GPa 左右,纤维强度利用率达到 76.6%,较好地发挥了 T700 碳纤维的强度,相较于一般 T700NOL 环强度有所提高,这主要是由于该树脂黏度低,在缠绕过程中浸渍效果较好,固

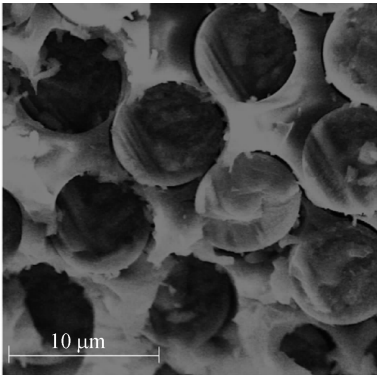
化反应过程中生成的羟基与碳纤维表面上浆剂发生反应,从而增强界面性能,能够有效传递载荷。但是相对于 NOL 环强度而言层合板强度较低,这是因为层合板中纤维体积分数为 63.1%较 NOL环中的纤维体积分数68.3%低且孔隙率更

表 6 T700 碳纤维复合材料性能

Table 6 Properties of carbon fiber reinforced composites T700			
性能参数		单向层合板	NOL 环
拉伸性能	拉伸强度/GPa	1.88	2.56
	离散系数/%	4.36	1.57
	拉伸模量/GPa	129	133
	离散系数/%	6.31	5.12
弯曲性能	弯曲强度/GPa	1.14	
	离散系数/%	5.72	
	弯曲模量/GPa	72.0	
	离散系数/%	2.61	
层间剪切性能	剪切强度/MPa	71.4	74.4
	离散系数/%	5.30	5.00
纤维体积分数/%		63.1	68.3
孔隙率/%		3.35	0.181



(c) NOL环沿纤维方向



(d) NOL环垂直纤维方向

图 12 复合材料断面电镜照片

Fig. 12 Electron micrograph of composite material section

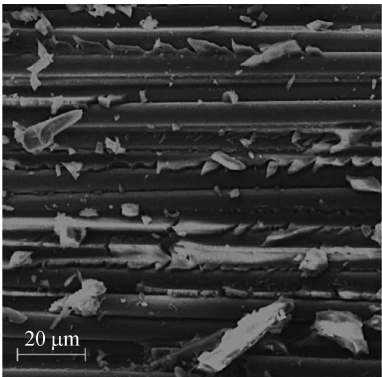
高,在含有孔隙的地方树脂不能很好地传递载荷从而造成复合材料层合板的失效。该树脂基体对 T700 碳纤维复合材料的界面黏接性能尤为突出,单向平板复合材料的层间剪切强度达到 71.4 MPa,NOL 环层间剪切强度高达 74.4 MPa。

从图 12 可看出,碳纤维复合材料拉伸破坏后纤维表面均仍有树脂附着且层合板截面中有明显的纤维拔出孔洞,树脂与纤维之间有少许间隙,而 NOL 环截面中纤维与树脂仍紧密结合,未发生脱黏,由劈裂面可以看出纤维上均有树脂覆盖,且破坏表面较粗糙,这表明树脂基体能够较好黏接纤维,形成较好的界面,有效传递载荷,说明该树脂体系适用于缠绕成形工艺。

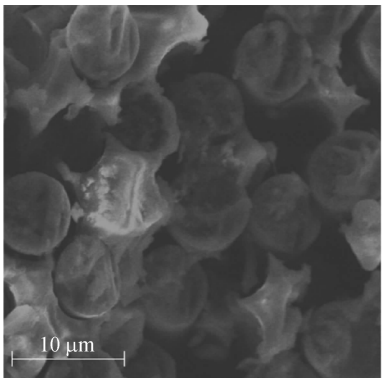
3 结 论

经过 DSC 试验、黏度测试和力学性能测试研究分析不同官能度环氧树脂复配体系固化特性及其与纤维匹配性。

1) 对于不同官能度复配环氧树脂体系,三官能团树脂复配体系更能满足高效湿法缠绕工艺需求。



(a) 层合板沿纤维方向



(b) 层合板垂直纤维方向

2) 对复配体系进行配比优化,结果表明当三官能度环氧 TDE-85 质量分数为 25%时综合性能最优,玻璃化转变温度、拉伸强度、弯曲强度分别为 466 K、97.3 MPa、115 MPa,较最低值分别提高 25.8%、36.3%、15.9%,适用期为 120 min,满足湿法缠绕工艺性及高效性要求。

3) 复配树脂的复合材料的力学性能研究表明,T700 碳纤维缠绕 NOL 环拉伸和层间剪切强度分别为 2.56 GPa 和 74.4 MPa,纤维强度利用率达到 76.6%,表明该树脂体系与纤维匹配性较优,适用于火箭发动机壳体湿法缠绕成形工艺。

参考文献:

[1] XU Yilei,DAYO A Q,WANG Jun,et al. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent[J]. Materials Chemistry and Physics,2018,203:293-301.

[2] 沙云东,陈伟航,郝燕平,等. 纤维增强复合材料涡轮轴结构疲劳寿命预测[J]. 航空动力学报,2017,32(4):769-779.

SHA Yundong,CHEN Yihang,HAO Yanping,et al. Fatigue life prediction of fiber reinforced composites turbine shaft structure[J]. Journal of Aerospace Power,2017,32(4):769-779. (in Chinese)

[3] 宣海军,陆晓,洪伟荣,等. 航空发动机机匣包容性研究综述[J]. 航空动力学报,2010,25(8):1860-1870.

XUAN Haijun,LU Xiao,HONG Weirong,et al. Review of aero-engine case containment research[J]. Journal of Aerospace Power,2010,25(8):1860-1870. (in Chinese)

[4] TZENG J,EMERSON R,MOY P. Composite flywheels for energy storage[J]. Composites Science and Technology,2006,66(14):2520-2527.

[5] 何东晓. 先进复合材料在航空航天的应用综述[J]. 高科技纤维与应用,2006,31(2):9-12.

HE Dongxiao. Review of the application of advanced composite in aviation and aerospace[J]. Hi-Tech Fiber and Application,2006,31(2):9-11. (in Chinese)

[6] SHOTTON G,HARRY N E. Clean filament winding: process optimization[D]. Birmingham,UK: University of Birmingham,2013.

[7] PANDITA S,IRFAN M,MACHAVARAM V,et al. Clean wet-filament winding: Part 1 design concept and simulations [J]. Journal of Composite Materials,2013,47(3):379-390.

[8] DENG B,SHI Y,YU T,et al. Multi-response parameter interval sensitivity and optimization for the composite tape winding process[J]. Materials,2018,11(2):220-240.

[9] HIROSHIMA N,HATTA H,KOYAMA M,et al. Optimization of flywheel rotor made of three-dimensional composites[J]. Composite Structures,2015,131:304-311.

[10] 苏维国,张贤彪,魏锐,等. 复合材料纤维张力缠绕预应力场动态特性[J]. 复合材料学报,2019,36(5):1143-1150.

SU Weiguo,ZHANG Xianbiao,WEI Kun,et al. Pre-stress dy-

amic performance during filament winding with tension[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2019,36(5):1143-1150. (in Chinese)

[11] CHEN W,YU Y,LI P,et al. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites[J]. Composites Science and Technology,2007,67(11/12):2261-2270.

[12] ZHANG Q,LI X,LIANG S,et al. A kind of liquid-like MWCNT reinforcements for T1000 carbon fiber filament winding composites[J]. Composites Science and Technology,2016,131:89-97.

[13] WANG C R,GU Y Z,ZHANG K M,et al. Rapid curing epoxy resin and its application in carbon fiber composite fabricated using VARTM moulding[J]. Polymers & Polymer Composites,2013,21(5):315-323.

[14] 李海东,程凤梅,周文英,等. 一种水容器壳体湿法缠绕环氧树脂体系[J]. 复合材料学报,2005,22(3):40-44.

LI Haidong,CHENG Fengmei,ZHOU Wenying,et al. Epoxy resin system for the pressure vessel of water treatment with wet fiber winding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2005,22(3):40-44. (in Chinese)

[15] 李默宇. 碳纤维湿法缠绕用高模量高韧性环氧树脂基体 [D]. 北京:北京化工大学,2008.

LI Moyu. Toughness epoxy resin with high modulus for carbon fiber wet filament winding[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2008. (in Chinese)

[16] 李婷婷,李艳霞,陈超,等. 603 环氧树脂体系固化动力学模型的建立与验证[J]. 复合材料学报,2018,35(1):95-102.

LI Tingting,LI Yanxia,CHEN Chao,et al. Establishment and verification of curing kinetics model of 603 epoxy resin system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2018,35(1):95-102. (in Chinese)

[17] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002.

[18] 亓淑源,李波,李刚,等. RTM 快速成型环氧树脂 TTT 图的构建及其碳纤维/环氧树脂复合材料评价[J]. 复合材料学报,2019,36(8):1804-1812.

QI Shuyuan,LI Bo,LI Gang,et al. Establishment of time-temperature-transfer diagram of epoxy resin for rapid RTM process and evaluation of carbon fiber/epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2019,36(8):1804-1812. (in Chinese)

[19] FENG L,WANG Y,WANG Y,et al. Study on reaction kinetics of epoxy resin cured by a modified dicyandiamide [J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,127(3):1895-1900.

[20] MA H,ZHANG X,JU F,et al. A study on curing kinetics of nano-phase modified epoxy resin[J]. Scientific Reports,2018,8(1):3045-3049.

[21] 陈平,蹇锡高,陈辉,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.

CHEN Ping,BI Xigao,CHEN Hui,et al. Study of toughened epoxy resins matrix for carbon fiber composite motor case[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2002,19(2):24-27. (in Chinese)