

酚醛/环氧过渡层固化特性及复合材料性能

杨 潇, 李 勇, 还大军, 刘洪全, 李丽沙, 陈晓东
(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 为满足固体火箭发动机复合材料壳体的结构功能一体化要求,研究了两种树脂的过渡层配方、工艺及性能,重点研究了在酚醛树脂 B30、环氧树脂 TDE-85 和固化剂甲基六氢苯酐(MHHPA)体系中,三者不同质量分数下的性能特点,采用了数显旋转黏度计和数显恒温水浴锅对树脂黏度测量,使用差示扫描量热仪(DSC)对不同质量分数的树脂进行热分析,求解多相体系反应机理的动力学参数,验证过渡层树脂固化工艺及性能,并与未使用过渡层的树脂配方进行性能对比。结果表明:过渡层体系中,最先反应的是 B30 和固化剂 MHHPA,最后是 B30 的自固化;环氧树脂 TDE-85 的力学性能与酚醛树脂 B30 耐烧蚀性能满足结构层与功能层性能需求;与未使用过渡层的树脂相比,使用过渡层的树脂耐烧蚀性变化不大,但是弯曲强度提高了 67.8%,拉伸强度提高了 56.1%;与未使用过渡层的复合材料相比,使用过渡层的复合材料层间剪切强度提高了 94.9%,但耐烧蚀性变化不大。综上所述,该过渡层可以满足固体火箭发动机复合材料壳体的结构功能一体化要求。

关 键 词: 固体火箭发动机壳体; 酚醛树脂; 环氧树脂; 过渡层; 力热性能

中图分类号: V258; TB332

文献标志码: A

Curing characteristics of phenolic and epoxy transition layer and properties of composites

YANG Xiao, LI Yong, HUAN Dajun, LIU Hongquan,
LI Lisha, CHEN Xiaodong

(College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to meet the requirements of structural and functional integration of composite shell of solid rocket motor, the formula, process and performance of the transition layer of the two resins were studied. The performance characteristics of the transition layer content distribution in the system of phenolic resin B30, epoxy resin TDE-85 and curing agent methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA) were mainly studied. The digital display rotary viscometer and digital display constant temperature water bath were used to measure the viscosity of the resin, and differential scanning calorimetry (DSC) was used for thermal analysis of the resin with gradient content. The kinetic parameters of the mechanism of multiphase reaction system were solved. The curing process and properties of the resin with transition layer were verified. The properties of the resin with transition layer were compared with those of the resin without transition layer. The results showed that: in the transition layer system, B30 and curing agent MHHPA reacted first, and then B30 self-cured; the mechanical properties of epoxy resin TDE-85 and the char performance of phenolic resin B30 met the requirements of structural layer and functional layer performance; compared with the resin without transition layer, the char performance of the resin with transition layer did not change much, but the bending strength increased by 67.8%, the tensile strength increased by 56.1%; compared with the composite material without transition layer, the interlayer shear strength of the composite material with transition layer increased by 94.9%, but the char performance did not change much. In conclusion, the transition layer can meet the structural and functional integration requirements of the composite shell of solid rocket motor.

收稿日期: 2020-11-20

作者简介: 杨潇(1995—),男,硕士生,研究方向为先进复合材料、高性能热固性树脂改性。

引用格式: 杨潇,李勇,还大军,等. 酚醛/环氧过渡层固化特性及复合材料性能[J]. 航空动力学报,2021,36(9):1974-1985. YANG Xiao, LI Yong, HUAN Dajun, et al. Curing characteristics of phenolic and epoxy transition layer and properties of composites [J]. Journal of Aerospace Power, 2021, 36(9): 1974-1985.

PA reacted first, followed by B30 self-curing; the mechanical properties of epoxy resin TDE-85 and phenolic resin B30 met the performance requirements of structural layer and functional layer; compared with the resin without transition layer, the ablation resistance of the resin with transition layer had little change, but the bending strength increased by 67.8%, and the tensile strength increased by 56.1%; compared with the composite without transition layer, the interlaminar shear strength of the composite with transition layer increased by 94.9%, but the ablation resistance changed little. In conclusion, the transition layer can meet the structural and functional integration requirements of composite shell of solid rocket motor.

Key words: solid rocket motor shell; phenolic resin; epoxy resin; transition layer; mechanical and thermal properties

酚醛树脂(phenolic resin)是酚类化合物与醛类化合物在酸或碱催化下缩聚而成的一类高分子化合物。由于原料价廉易得,工艺和生产设备简单,所得产品具有优良的耐热、耐烧蚀、电绝缘、难燃等特点^[1],是航空航天、军事国防等领域不可缺少的高分子材料,可作为固体火箭发动机壳体耐烧蚀层的材料。环氧树脂具有优异的力学性能、优良的电绝缘性等特点^[2-3],在航空航天、电子电气领域已有广泛应用。树脂基复合材料具有质轻高强、结构可设计性好、易于一体化整体成型的优点^[4],正逐渐取代传统的金属火箭发动机壳体^[5-6]。

武汉理工大学的夏涛等^[7]将环氧树脂改性酚醛树脂,提高了软化点和聚合时间,且改性后的树脂具有良好的韧性。王凯伊等^[8]通过铝和电石对酚醛树脂改性,以进一步提高其耐烧蚀,耐热性能。Hossein等^[9]通过引入聚乙烯丁烯(PVB)电喷纳米网,对苯酚醛树脂/玻璃纤维复合材料的层间进行改善,结果表明:当层间厚度为30 μm 时能达到最好效果, G_{IC} 和 G_{IIC} 分别增加了70%和38%。对二氧化二甲醛酚醛树脂进行硅炭黑处理^[10],当其质量分数达到3%时,大大提高了硅炭黑增强NR/BR(天然橡胶/丁二烯橡胶)复合材料的拉伸强度,强度提高了73.7%。刘聪等^[11]采用纳米纤维素对酚醛树脂改性,通过动力学表明了纳米纤维素使得酚醛树脂的固化更加完善。李因文等^[12]采用道康宁PMPS(聚苯基甲氧基硅烷)树脂与E-20环氧树脂反应制得有机硅树脂耐热性、韧性、附着力均有所提高。林新冠等^[13]通过不同比例的RSN-0217有机硅树脂对128液态环氧树脂进行化学改性,当添加比例为10%时,环氧树脂的耐热性能可以得到明显改善,热失重温度提高了79.8℃。

传统的变树脂的缠绕方式是对两种树脂各自独立缠绕,固化后达到性能要求。因为不同树脂

对温度的热效应不同,所以固化后导致两种树脂间的界面存在残余热应力,降低了界面强度。本文通过对酚醛树脂和环氧树脂进行树脂混合互配,形成酚醛和环氧的过渡层。该过渡层既要具有酚醛树脂耐烧蚀热学性能,同时兼并环氧树脂优异的力学性能,使得不同质量分数的过渡层性能随着服役环境变化而变化。对过渡层树脂采用相同的后固化工艺,使得两种树脂可以满足不同的服役条件的同时,能够进一步提高树脂固化效率,节省了研制时间。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验所用环氧树脂为4,5-环氧己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)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;酚醛树脂为中国科学院化学研究所生产的B30钡酚醛树脂。

固化剂甲基六氢苯酐(MHHPA)属于加热固化型酸酐类高温固化剂,生产商为上海华谊树脂有限公司。T700/12K碳纤维,线密度为800 g/km,生产商为日本东丽。TDE-85环氧树脂及其固化剂MHHPA结构式如图1所示,实验用到的器材如表1所示。

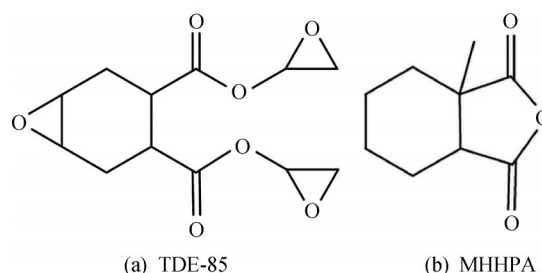


图1 环氧树脂及固化剂结构式

Fig.1 Structural formulas of epoxy resin and curing agent

表 1 实验仪器设备

Table 1 Experimental instruments and equipment

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
热失重分析仪	209L	德国 NETZSCH 公司
电子万能试验机	CMT5150	深圳新三思公司
卡式气喷枪	M972	上海和黄白猫有限公司
电子显微形貌仪	DVM-6A	德国 Leica 公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nexus670	美国 Thermo 公司

1.2 实验内容

1.2.1 黏度实验

根据不同比例的混合体系树脂配方,加入不同量的树脂及固化剂,在室温下搅拌均匀后置于数显旋转黏度计下进行时间与黏度关系测试,以及置于水浴锅中进行温度与黏度关系测试。

1.2.2 多相体系固化反应机理

通过差示扫描量热仪(DSC)对多相体系中可能发生反应的配方在 5、10 K/min 和 20 K/min 三种不同的升温速率、保护气为氮气的条件下,使用 DSC 进行动态扫描。并根据固化动力学方程得到固化动力学参数。

1.2.3 树脂固化工艺及性能测试

根据不同比例的树脂体系和差示扫描图谱,将树脂倒入浇铸体模具中,按照一定的固化制度对树脂进行固化,然后随炉冷却至室温后脱模。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 进行力学性能测试。树脂浇铸体耐烧蚀性能测试:采用燃料为丁烷的卡式气喷枪,按照 GJB 323A-1996 进行测试。烧蚀实验示意图如图 2 所示,图中 A 面为烧蚀面,B 面为温度测量面。

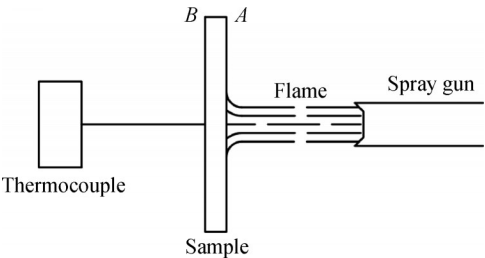


图 2 耐烧蚀实验示意图

Fig.2 Schematic diagram of ablation resistance experiment

1.2.4 使用与未使用过渡层树脂性能试样的制备

使用过渡层的试样根据不同配方的凝胶工艺,保证已浇铸的树脂处于凝胶状态,结合差示扫描对不同配方的热分析,按照统一的后固化工艺对树脂试样固化,制得树脂测试试样;未使用过渡层的配方通过先固化酚醛树脂,再固化环氧树脂的方式对试样分别固化,制得树脂测试试样,比较两种方式的力学性能和耐烧蚀性能差异。测试标准与文中第 1.2.3 节中测试标准相同。

1.2.5 树脂基复合材料试样制备

通过图 3 所示的缠绕装置,进行复合材料试样的制备。并对比缠绕后使用过渡层和未使用过渡层试样的力学和耐烧蚀性能。

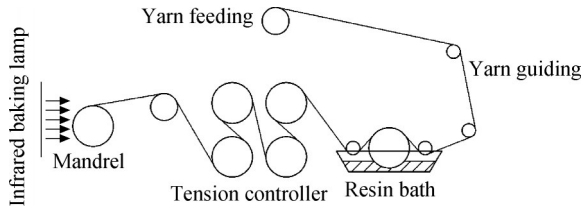


图 3 缠绕装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of winding device

NOL(纤维增强环形试样)性能测试采用电子万能试验机,按照 GB/T 1458-2008 进行。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 实验结果与讨论

2.1 树脂配方设计

为实现功能层和结构层的性能过渡,设计介于功能层和结构层之间的过渡层,将过渡层树脂配方按照不同比例分成 7 组,固化剂 MHHPA 的质量根据计算,按照 1.21 倍环氧树脂的质量添加,酚醛、环氧及固化剂三者比例如表 2 所示。

为进一步研究固化反应特性,在过渡层树脂

表 2 过渡层树脂配比

Table 2 Resin ratio of transition layer

原料与试剂	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
B30	0	1	3	5	7	9	10
TDE-85	10	9	7	5	3	1	0
MHHPA	12.1	10.9	8.47	6.05	3.63	1.21	0

体系中,采用酚醛树脂、环氧树脂以及环氧树脂固化剂 3 种组分。可能会发生 B30 树脂自固化、TDE-85 和 B30 树脂固化、TDE-85 与 MHHPA 固化以及 B30 与 MHHPA 固化 4 类反应。固化反应特性体系如表 3 所示。

表 3 固化反应特性体系配比

Table 3 Ratio of curing reaction characteristic system

原料与 试剂	配方编号			
	8	9	10	11
B30	1	1	1	
TDE-85		1		1
MHHPA	1. 21			1. 21

2.2 树脂黏度

在复合材料缠绕过程中,树脂黏度的大小直接影响了缠绕过程是否能够进行,因此树脂黏度是缠绕工艺可行性的重要参数之一。图 4 为过渡层配方的黏度-时间与黏度-温度曲线,图中

$w_{TDE-85} : w_{B30}$ 表示 TDE-85 与 B30 的质量分数比。

由图 4(a)可知,黏度随着时间的变化逐渐升高,且到后面黏度上升速率越来越快。这是因为树脂随着时间的变化而发生了固化反应导致黏度上升。而 B30 酚醛树脂的质量分数越高,树脂配方黏度上升越快,这是因为树脂本身含有小分子溶剂,小分子溶剂随时间变化逐渐挥发,使得黏度上升越快。

由图 4(b)可知,当温度作为变量时,随着温度升高,酒精逐渐挥发,溶液中残留了酚醛刚性大分子,刚性分子不易流动,使得黏度变大。黏度的变化随温度影响很大,升温加速了酒精和其他溶剂分子的挥发速率,使得黏度迅速上升。而环氧树脂的曲线在随温度升高而降低,这是因为环氧树脂及其固化剂都是柔性小分子,流动性好,所以在达到起始固化温度前,树脂受热后黏度会降低。

2.3 多相树脂体系固化反应特性

表 4 中列出了固化反应特性体系的差示扫描放热峰的峰值温度(T_p)。该数据为后续求解固化动力学方程,揭示多相混合体系反应机理提供数据支撑。

固化动力学参数中,活化能的大小通过量化的方式来展现体系中化学反应的难易程度,指前因子展示了化学反应的本身特性,反应级数表现了化学反应的复杂程度^[14]。Kissinger 方程和 Starink 方程是基于热效应中的峰值温度以及升温速率而建立的,方程本身与反应机理无关,不考虑反应机理的复杂程度,从而避免了因为反应机理不同而带来误差,因此常用来计算树脂固化动力学的参数^[15]。 n 级反应的动力学模型如下:

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

式中 α 为转化率,%; T_p 为峰值温度, K; A 为指前因子, min^{-1} ; β 为升温速率, K/min ; E 为活化能, J/mol ; R 为普适气体常量, 数值约 $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; n 为反应级数。

利用表 4 数据,在不同的升温速率下,获得对应树脂体系的放热峰的峰值温度。通过对数据的多元回归分析,可求得动力学参数。利用 Kissinger 方程和 Starink 方程求取活化能 E 和指前因子 A , Crane 方程求取反应级数 n ^[16-18]。不同方程拟合出的曲线如图 5 所示。表 5 中给出了反应机理配方的动力学参数。

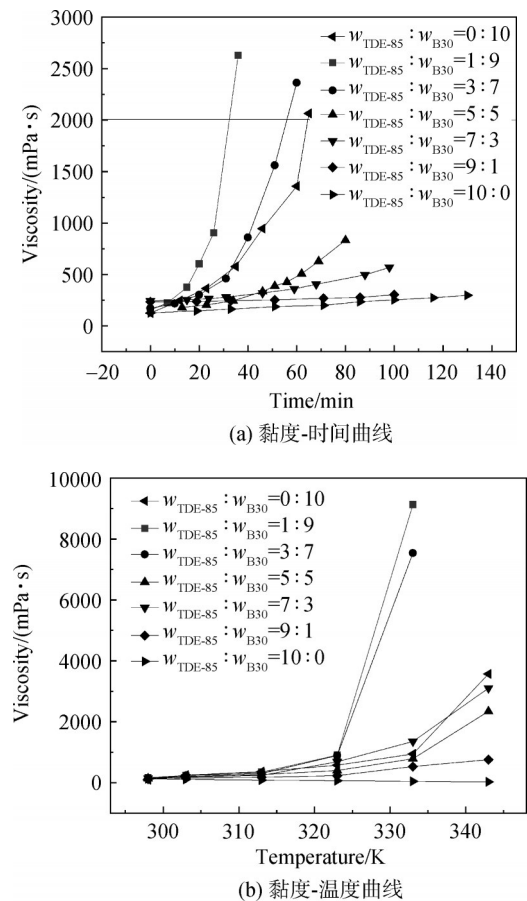


图 4 不同配方的黏度曲线
Fig.4 Viscosity curves of different formulations

表 4 混合体系放热峰值温度
Table 4 Top exothermic temperature of mixed system

树脂体系	$\beta/(\text{K}/\text{min})$	T_p/K
B30+MHHPA	5	365.6
	10	382.6
	20	396.8
B30+TDE-85	5	452.3
	10	465.0
	20	480.0
B30	5	436.4
	10	443.0
	20	459.2
TDE-85+MHHPA	5	467.6
	10	501.8
	20	513.4

由表 5 求得的动力学参数中可以得出,该过渡层体系中各个组分反应的固化动力学方程如下:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1.056 \times 10^6}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{47\,114.21}{RT} \right) \cdot (1-\alpha)^{0.884\,1} \tag{2}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{8.289 \times 10^9}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{82\,694.16}{RT} \right) \cdot (1-\alpha)^{0.915\,2} \tag{3}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1.321 \times 10^{10}}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{88\,781.84}{RT} \right) \cdot (1-\alpha)^{0.923\,1} \tag{4}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{2.280\,1 \times 10^4}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{47\,394.36}{RT} \right) \cdot (1-\alpha)^{0.857\,4} \tag{5}$$

根据表 5 中的数据对过渡层体系固化机理分析如下:由活化能大小可知,在含有 B30、TDE-85 和 MHHPA 的三相混合体系中,固化反应活化能从低到高的次序为:B30 和 MHHPA、TDE-85 和 MHHPA、B30 和 TDE-85、B30。根据活化能并结合反应温度及指前因子,得出过渡层体系的反应次序如下:①B30 和 MHHPA 的酯化反应,酸酐和苯酚可以在较低温度的酸性条件下反应,该反应的反应式如图 6(a)所示;②TDE-85 和 MHHPA 的开环固化反应;③B30 和 TDE-85 的反应,反应

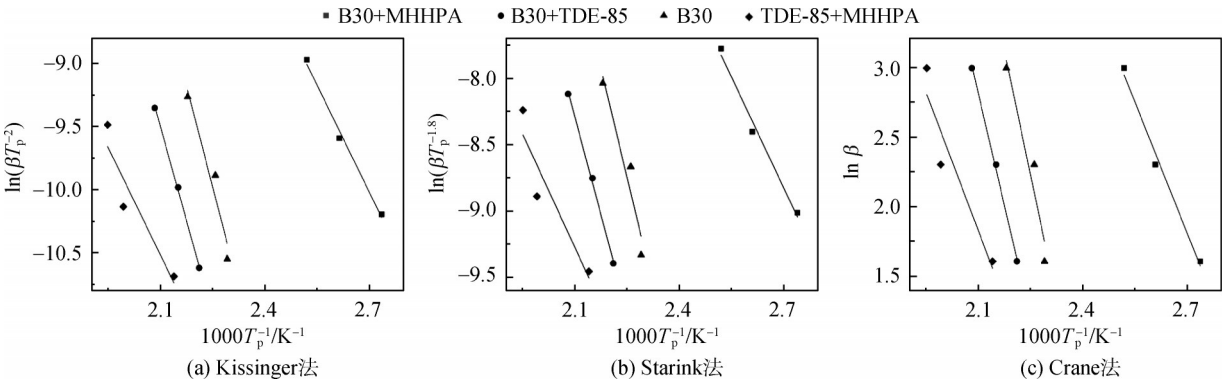


图 5 不同方法的固化反应动力学曲线
Fig.5 Curing reaction kinetics curves of different methods

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

树脂配方	Kissinger 方程		Starink 方程	$E_{\text{ave}}/(\text{J}/\text{mol})$	Crane 方程
	$E/(\text{J}/\text{mol})$	A/min^{-1}	$E/(\text{J}/\text{mol})$		n
B30+MHHPA	46 963.29	1.056×10^6	47 265.13	47 114.21	0.884 1
B30+TDE-85	82 499.82	8.289×10^9	82 694.16	82 596.99	0.915 2
B30	88 718.65	1.321×10^{10}	88 845.04	88 781.84	0.923 1
TDE-85+MHHPA	47 155.35	2.280×10^4	47 633.36	47 394.36	0.857 4

注: E_{ave} 为 Kissinger 方程和 Starink 方程的平均值。

中,B30可作为环氧树脂TDE-85的固化剂,因为苯酚的酚羟基具有活泼性,B30使环氧基发生开环反应^[19],具体反应过程如图6(b)所示;④B30酚醛树脂的自固化。

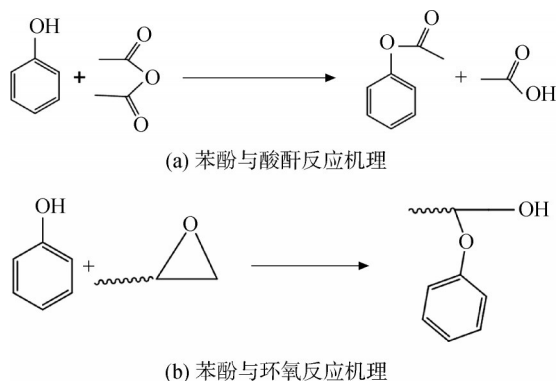


图6 多相体系部分步骤反应机理

Fig.6 Partial step reaction mechanism of multiphase system

为进一步验证反应机理,通过制备B30与MHHPA的预固化和后固化粉末试样,进行红外测试。如图7所示为B30和MHHPA预固化与后固化两阶段的红外光谱图。

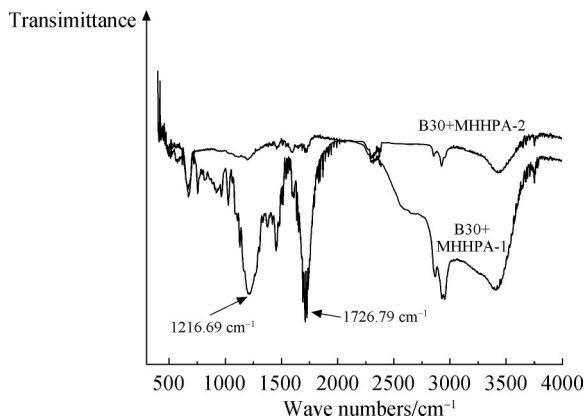


图7 酚醛树脂两次固化的红外光谱

Fig.7 Infrared radiation spectra of twice curing about phenolic resin

图7中第1阶段预固化之后存在有 $1\,726.79\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,216.69\text{ cm}^{-1}$ 有两个尖锐的透过峰,其中 $1\,216.69\text{ cm}^{-1}$ 处是典型的芳香醚键振动的特征峰, $1\,726.79\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为醚类羰基,结合上述的反应机理可知,在预固化之后最易反应的B30与MHHPA中的苯酚与酸酐反应生成了酚酯。但在之后的后固化阶段,由于酚酯基不稳定,所以会在高温条件下被破坏,形成苯酚根及酸酐活性基团,活性基团继而与参加后续反应。

综上所述,在多相体系中,B30与MHHPA会优先反应,但是由红外测试结果对反应机理的进一步探索可知,B30与MHHPA的预先反应对后续的反应影响较小。

2.4 树脂固化工艺与配方溶剂处理工艺

2.4.1 固化工艺

实验测得了过渡层树脂配方的差示扫描动态曲线。图8为TDE-85和MHHPA体系在3种升温速率下的测试结果图,表6中列出了其中4个配方的起始温度(T_s)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_t)。并将其通过线性拟合,采用外推法得出当升温速率为 0 K/min 时,过渡层配方的起始温度、峰值温度、终止温度分别用 T_{s0} 、 T_{p0} 、 T_{t0} 表示,结果如表7所示,表中 $m_{B30}:m_{TDE-85}$ 表示B30与TDE-85的质量比。

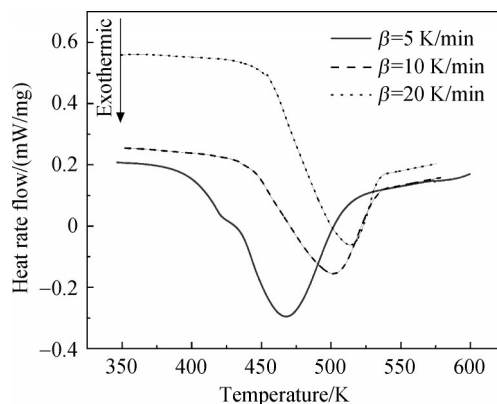


图8 TDE-85与MHHPA不同升温速率下的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of TDE-85 and MHHPA at different heat rates

由图8可知:TDE-85与MHHPA在升温过程中,随着升温速率的变大,放热峰整体从低温向高温方向移动,且放热峰变窄,半峰宽变小。这是因为树脂本身是热的不良导体,导热慢。在较快的升温速率条件下,树脂本身随温度的实际变化跟不上升温速率的变化,导致实际的升温过程和树脂本身的热效应之间存在热滞后现象,而且,升温速率越大,热滞后效应就越明显。当树脂实际温度可供的能量达到或者超过活化能时,且在有温度作为催化剂的条件下,反应就能迅速且集中的进行。所以曲线整体向高温方向偏移,且升温速率越快,放热峰形越窄,反应速率越快。

酚醛树脂玻璃化转变的差示扫描量热曲线如图9所示。由于玻璃化温度是聚合物链段运动的最低温度,可用于间接表示物质的耐热性,链段运

表 6 不同配方的 DSC 数据
Table 6 DSC data of different formulations

$m_{B30}:m_{TDE-85}$	$\beta/(K/min)$	T_s/K	T_p/K	T_f/K
0:10	5	415	467	508
	10	439	501	531
	20	441	520	555
3:7	5	373	448	481
	10	412	476	507
	20	398	487	522
7:3	5	385	438	476
	10	387	454	503
	20	422	470	513
10:0	5	390	434	454
	10	420	442	456
	20	414	458	479

表 7 不同树脂体系温度数据
Table 7 Temperature data for different resin systems

$m_{B30}:m_{TDE-85}$	T_{s0}/K	T_{p0}/K	T_{f0}/K
0:10	414.6	458.1	496.7
1:9	418.4	454.0	486.3
3:7	381.1	443.3	473.7
5:5	397.8	444.8	472.9
7:3	367.3	431.0	471.9
9:1	366.0	422.4	464.8
10:0	393.0	426.9	442.8

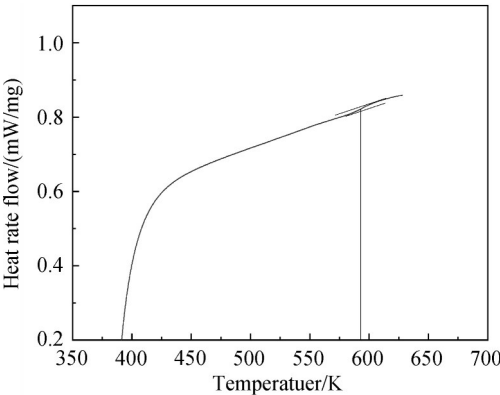


图 9 酚醛树脂玻璃化温度 DSC 曲线
Fig.9 DSC curves of glass transition temperature of phenolic resin

动不涉及热效应,因此玻璃化转变在测试曲线上呈现台阶状。由图 10 可知,不同配方的玻璃化温

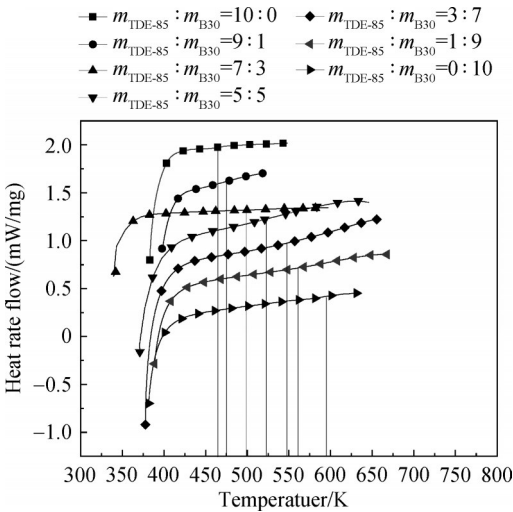


图 10 不同配方玻璃化温度 DSC 曲线
Fig.10 DSC curves of glass transition temperature of different formulations

度大小随着酚醛树脂的比例逐渐升高,这说明随着酚醛树脂比例越高,树脂体系的耐热性能逐渐提高,且对于中间的过渡层体系来说,玻璃化温度介于纯酚醛树脂和纯环氧树脂之间,且只有一个玻璃化温度。这从侧面说明多相混合体系中的相容性好。

由表 6 可知,所有配方的预固化温度范围为 393~433 K,后固化温度在 433~473 K 范围内,随着 B30 质量的增加,起始反应温度、峰值反应温度以及结束反应温度逐渐减小,说明放热峰的整体向低温区移动,反应相比 B30 质量少的时候提前了。根据反应机理推测,B30 与 MHHPA 之间首先发生了酯化反应,生成了酚酯,这部分热效应使得整个反应提前。随着 B30 质量分数增加,B30 与 MHHPA 的相对质量呈上升趋势,从而增加了苯酚与 MHHPA 分子之间的碰撞几率,故而使得整个反应提前,放热峰向低温区移动。

2.4.2 溶剂处理工艺

酚醛树脂内有大量溶剂,在树脂预固化温度前处理溶剂可制得性能较好的试样。为制定酚醛树脂溶剂挥发工艺,图 11 给出了在温度为 363 K,真空度为 0.09 MPa 的条件下,树脂质量分数与时间的关系图。并通过拟合曲线,以树脂中溶剂质量分数低于 5% 为目标,确定在该条件下排除溶剂的时间。

由图 11 可知,随着真空处理时间的延长,树脂的质量逐渐降低,且下降速率变慢。这是因为随着处理时间的延长,树脂中的溶剂不断挥发,减

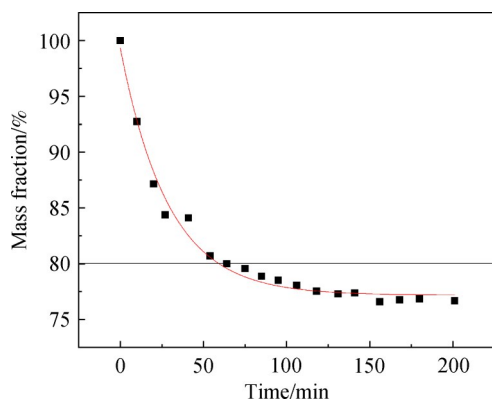


图11 酚醛树脂质量分数与时间曲线

Fig.11 Mass fraction and time curve of phenolic resin

少了整个体系的质量,当处理时间达到一定程度,体系中溶剂逐渐变少,质量也会趋于稳定。根据图11曲线所示,可得到排除溶剂的时间。

综上所述,对过渡层配方固化特性的分析,得到了树脂过渡层配方的固化工艺。

2.5 过渡层树脂性能表征

2.5.1 力学性能

根据差示扫描图谱以及固化工艺,对每组配方进行浇铸体试样的制备,并对其进行拉伸、弯曲力学性能测试。

图12直观的给出了拉弯强度、拉弯模量以及断裂延伸率的变化,图中 σ_t 、 σ_b 分别表示拉伸强度、弯曲强度; E_t 、 E_b 分别表示拉伸模量、弯曲模量; ϵ 表示断裂延伸率。从图中可以看出三者的趋势为:随着酚醛树脂B30质量分数变大,强度和断裂延伸率指标都逐渐降低,而模量指标相对上升,这是因为强度和断裂延伸率指标主要衡量材料的极限强度和韧性,因为环氧树脂具有更好的力学性能,所以两者数值随环氧树脂质量分数的减少而减少。而模量是衡量材料抵抗变形能力的指标,与环氧树脂相比,酚醛树脂分子内具有大的基团,使得分子链不易运动,提高了试样抵抗变形的能力,所以模量数值随酚醛树脂质量分数增加而增加。纯TDE-85树脂的拉伸强度达到86 MPa,且随着环氧树脂质量分数的降低力学性能依次降低,配方之间的性能差异较小,可实现树脂过渡的力学性能要求。这说明了环氧树脂TDE-85与酚醛树脂B30混合体系中,多数配方的混合情况良好。但在图12(b)的拉伸模量中,第3组和第4组模量高出模量的正常水平,是因为在后固化过程中,时间过长,固化度过高导致。从微观结构上看,结构都是大分子网状结构,柔性基团和大分子

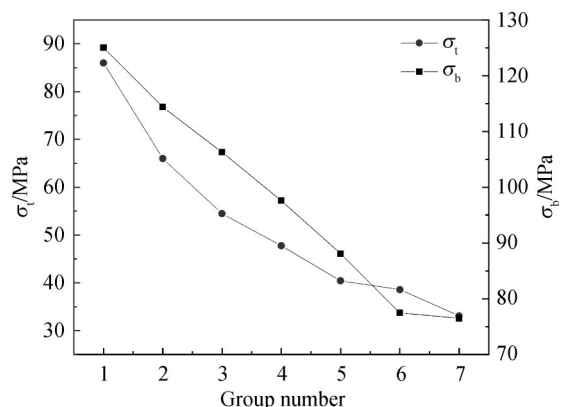
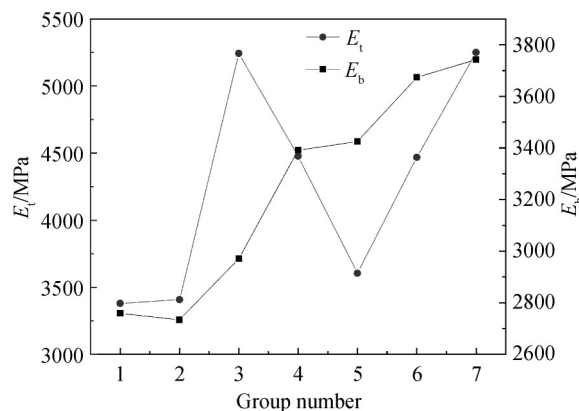
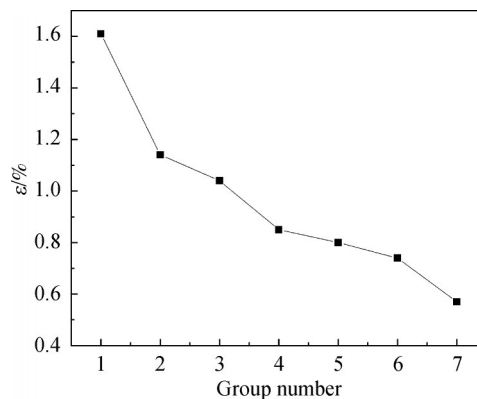
(a) 拉伸强度 σ_t 和弯曲强度 σ_b (b) 拉伸模量 E_t 和弯曲模量 E_b (c) 断裂延伸率 ϵ

图12 不同树脂配方力学性能曲线

Fig.12 Mechanical property curves of different resin formulations

链段没有过多的活动空间,导致抗变形能力急剧提高,因而模量变高。

2.5.2 耐烧蚀性能

根据上述固化制度,对每组配方制作直径为50 mm,厚度为5 mm的烧蚀试样,并对其进行烧蚀性能测试。实验的火焰燃料为丁烷,火焰温度可达到1 573 K。耐烧蚀性能指标按照式(6)~式(8)计算。

$$R_m = \frac{\Delta m}{t} = \frac{m_1 - m_2}{t} \quad (6)$$

$$R_d = \frac{\Delta d}{t} = \frac{d_1 - d_2}{t} \quad (7)$$

$$I_t = \frac{t_1}{d_1} \quad (8)$$

式中 R_m 为质量烧蚀率, g/s; m_1 为烧蚀前质量, g; m_2

为烧蚀后质量, g; t 为烧蚀时间, s; R_d 为线烧蚀率, mm/s; d_1 为烧蚀前厚度, mm; d_2 为烧蚀后厚度, mm; I_t 为材料绝热指数, s/mm; t_1 为试样背面温度从室温上升到 353 K 或 373 K 所用的时间。

实验测得过渡层配方的质量烧蚀率、线烧蚀率以及材料绝热指数变化规律如图 13 所示。

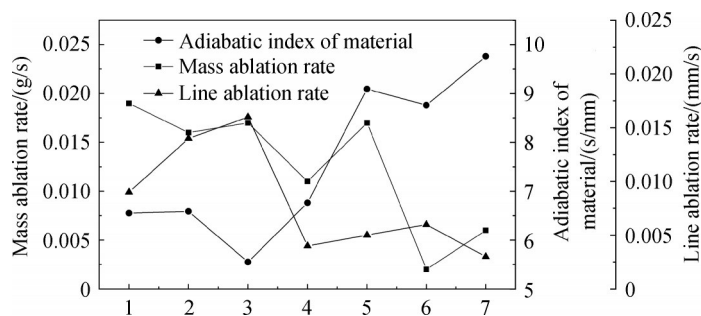


图 13 不同树脂体系的热学性能数据

Fig.13 Thermal property data of different resin systems

酚醛树脂分子中本身拥有苯环这样的刚性结构,可以提高树脂本身的耐热性能。烧蚀实验的质量烧蚀率和线烧蚀率指标整体趋势均为随着酚醛树脂质量的增加而降低,材料绝热指数随酚醛树脂质量增加而上升。B30 质量烧蚀率为 0.006 g/s,线烧蚀率为 0.003 mm/s,材料绝热指数为 9.764 s/mm。这是因为酚醛树脂具有良好的耐烧蚀性能,具有高的成碳率。所以随着烧蚀过程的进行,树脂碳化吸附在试样表层,而碳化后的树脂吸附力很强,不易被热流冲刷。且酚醛树脂本身具有阻燃性。因此质量烧蚀率和线烧蚀率都越来越小,材料绝热指数变大。B30 树脂可以满足耐烧蚀性能要求,不同配方的性能变化可实现树脂耐烧蚀性能的过渡。

图 14 为 B30 酚醛树脂的 TG(热失重)曲线。由曲线大致分为 3 个阶段,第 1 阶段为室温至 473 K,该阶段主要是水分子等小分子受热蒸发,所以表现出的热失重效应较小。第 2 阶段为 473~773 K,该阶段是酚醛中相对不稳定的亚甲基热解成甲基。第 3 阶段为 773~1 173 K,该阶段为酚羟基脱水碳化,是热解的主要过程,是失重过程中失重最快的阶段,随后趋于平缓。由图 14 可知,当温度达到 1 173 K 时,残碳率为 56.23%,当温度达到 826.4 K 时,质量率下降最快。

2.6 过渡层对树脂性能的影响

根据固化工艺,分别制备了过渡层树脂试样和无过渡层树脂试样。

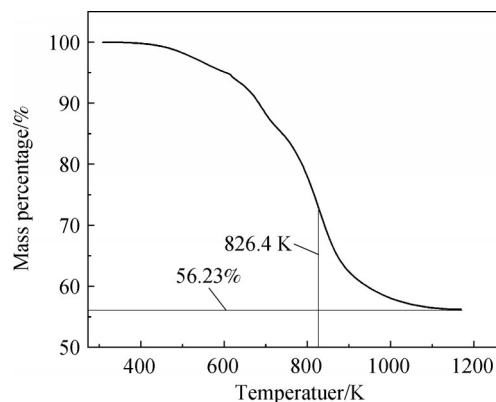


图 14 B30 酚醛树脂 TG 曲线

Fig.14 TG curves of B30 phenolic resin

根据复合材料壳体结构功能一体化要求,功能层和结构层厚度比为 1:1,且仅使用酚醛和环氧为 1:1 的过渡层。按照上述所制备得到的试样进行拉伸和弯曲性能测试,结果如图 15 所示。

由图 15 可知,使用过渡层的树脂力学性能优于未使用过渡层的树脂,其中弯曲强度提高了 67.8%,拉伸强度提高了 56.1%,断裂延伸率提高 18.6%,模量差别不大。拉伸后试样如图 16 所示。

由图 16 所示,使用过渡层配方的树脂基体间有较强的相容性。这是因为使用过渡层的试样作为整体,在后固化过程中,通过结构层、过渡层和功能层之间相互交联作用,使得它们之间的结合更强,尤其是弯曲强度提升明显。而未使用过渡层的试样在界面处出现明显的分层,界面结合强度不大。

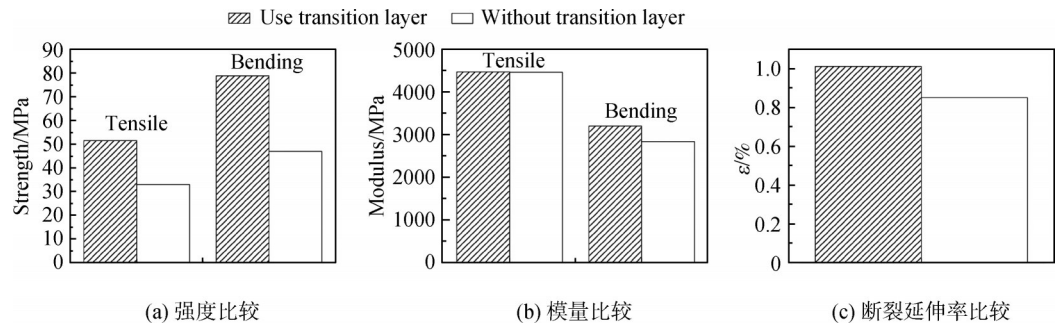


图 15 树脂力学性能对比

Fig.15 Comparison of mechanical properties of resin

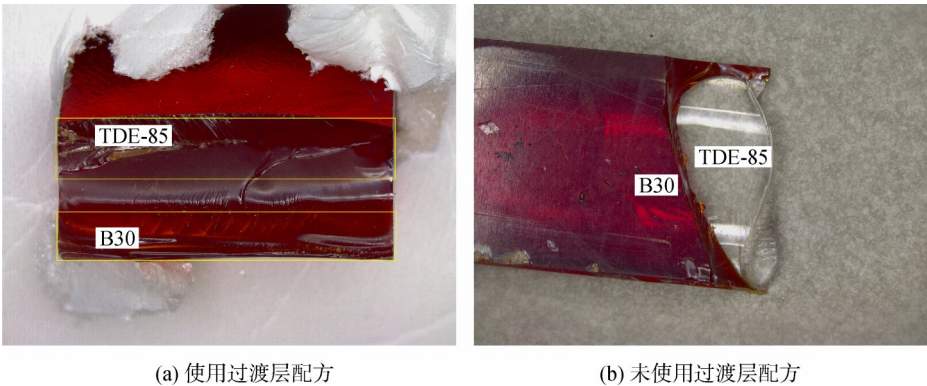


图 16 树脂拉伸后试样图

Fig.16 Drawing of resin specimen after tensile test

进一步对两种工艺方式进行耐烧蚀性能测试,测试结果如图 17 所示。

但是两者差别并不大,耐烧蚀性能差距不大。

综上所述,与未采用过渡层的试样相比,采用过渡层的试样力学性能显著提高,且耐烧蚀性能差别不大。

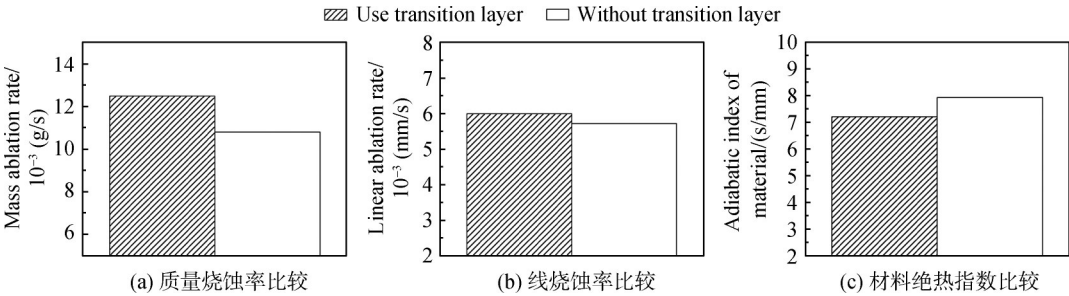


图 17 树脂耐烧蚀性能对比

Fig.17 Comparison of ablation resistance of resin

2.7 过渡层对复合材料性能的影响

根据上述实验的树脂配方,对使用过渡层与未使用过渡层的复合材料试样进行制备。纤维增强环形试样(NOL 环)可以用来考察复合材料的性能。图 18 为使用过渡层与未使用过渡层复合材料的性能比较。

T700 碳纤维单丝拉伸强度为 4.9 GPa,且以

T700 作为增强纤维的复合材料拉伸强度一般在 2.10 GPa 左右^[20]。由图 18 可知,两种结构的拉伸强度分别为 2.27 GPa 和 2.09 GPa,较好地发挥了 T700 纤维的作用。力学性能测试结果显示,层间性能影响较大,与未使用过渡层的复合材料试样相比,使用过渡层的复合材料层间剪切强度提高了 94.9%。这是因为过渡层使得结构层与功能层

结合更紧密,性能过渡平缓,能够更好地起到性能过渡的作用。

对复合材料进行烧蚀实验,实验结果如图19所示。

由图19可知,使用过渡层的复合材料质量烧蚀率和线烧蚀率较高,材料绝热指数较低。这说

明了使用过渡层的复合材料耐烧蚀性有所下降,这是因为其靠近烧蚀面的酚醛树脂质量不如未使用过渡层的复合材料,因此耐烧蚀性有所下降。但是结合实验的数量级大小,两种方式对耐烧蚀性能影响不大。

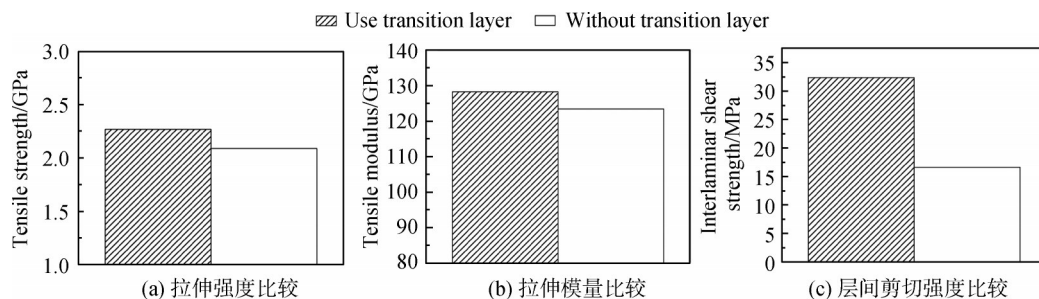


图18 复合材料力学性能对比

Fig.18 Comparison of mechanical properties of composites

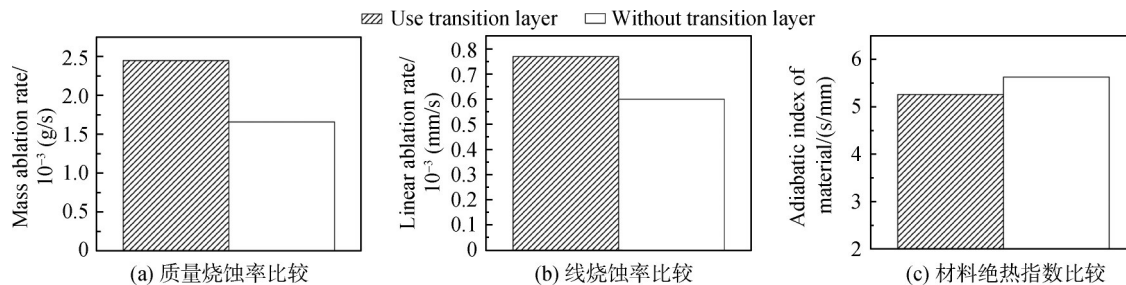


图19 复合材料耐烧蚀性能对比

Fig.19 Comparison of ablation resistance of composites

3 结 论

本文通过对过渡层树脂适用性、工艺性及不同固化方式试样的性能对比,开展了对过渡层树脂黏度、固化反应机理及性能表征的研究,得出如下结论:

1) 通过对过渡层树脂配方的黏度和反应机理分析,树脂混合情况良好,可以通过混合的方式来制备过渡层树脂。

2) 采用过渡层配方的体系具有更加优异的力学性能,且耐烧蚀性能差别不大。该过渡层树脂体系和其对应的固化制度可以作为固体火箭发动机壳体的树脂配方。

3) 使用过渡层配方的复合材料的层间剪切强度比未使用过渡层配方的复合材料提高了94.9%,耐烧蚀性能差别不大。过渡层适用于固体火箭发动机复合材料壳体缠绕成型工艺。

参考文献:

- [1] 杨凯,张啸梅,焦明立,等.高邻位热固性酚醛树脂的合成及其固化性能[J].热固性树脂,2020,35(5):10-15.
YANG Kai, ZHANG Xiaomei, JIAO Mingli, et al. Preparation and curing properties of high-ortho thermosetting phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2020, 35(5):10-15. (in Chinese)
- [2] 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, et al. Epoxy resin formulation and its composite properties for high efficiency wet winding[J]. Journal of Aerospace Power, 2020, 35(2):378-387. (in Chinese)
- [3] XU Y L, DAYO A Q, WANG J, 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.
- [4] IRVING P E, SOUTIS C. Polymer composites in the aerospace industry[M]. Duxford, UK: Woodhead Publishing, 2019.

- [5] 沙云东,陈祎航,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)
- [6] 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)
- [7] 夏涛,汪壮,黄莺,等.环氧改性酚醛树脂纳米复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2019,47(12):66-70.
XIA Tao, WANG Zhuang, HUANG Ying, et al. Preparation and property of EP modified PF nanocomposite[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12):66-70. (in Chinese)
- [8] WANG K Y, GU H Z, HUANG A, et al. Modified phenolic resin with aluminium and rectorite: structure, characterization, and performance[J]. Polymer Composites, 2020, 41(10): 4431-4441.
- [9] HOSSEIN I, AMIR M R, MASOUD E. Improvement of interlaminar fracture toughness of phenolic laminates interleaved with electrospun polyvinyl butyral nanofibers[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2020, 105:102406-102449.
- [10] QIAN M M, HUANG W M, WANG J F, et al. Surface treatment effects on the mechanical properties of silica carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber composites[J]. Polymers, 2019, 11(11):1763.1-1763.13.
- [11] LIU C, WANG S Q, Zhang Y. Effects of cellulose nanofibrils on the cure kinetics of the phenol formaldehyde resin[J]. Materials Research Express, 2020, 7(6):1-10.
- [12] 李因文,沈敏敏,马一静,等.聚苯基甲氧基硅烷及其改性环氧树脂的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2010,26(1):22-25.
LI Yinwen, SHEN Minmin, MA Yijing, et al. Synthesis of polyphenylmethoxy silicone modified epoxy resins[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2010, 26(1):22-25. (in Chinese)
- [13] 林新冠,周冰,王成骏.有机硅改性环氧树脂性能研究[J].广州化工,2019,47(18):46-48,85.
LIN Xinguan, ZHOU Bing, WANG Chengjun. Synthesis and properties of silicone modified epoxy resin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(18):46-48, 85. (in Chinese)
- [14] 黄健光,姜佳丽,农彦彦,等.本征阻燃环氧树脂的固化行为研究[J].顺德职业技术学院学报,2020,18(3):19-22.
HUANG Jianguang, JIANG Jiali, NONG Yanyan, et al. Study of curing behavior of intrinsic flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Shunde Polytechnic, 2020, 18(3):19-22. (in Chinese)
- [15] SUI G, ZHONG W H, YANG X P, et al. Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 485(2):524-531.
- [16] 亓淑源,李波,李刚,等.RTM快速成型环氧树脂时间-温度-转变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)
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 黄勇,陈晓峰,刘俊红.热固性酚醛树脂固化环氧树脂反应动力学研究[J].四川理工学院学报(自然科学版),2009,22(5):73-75.
HUANG Yong, CHEN Xiaofeng, LIU Junhong. Non-isothermal curing kinetics of phenolic resin/epoxy resin composite[J]. Journal of Sichuan University of Science and Engineering (Natural Science Edition), 2009, 22(5): 73-75. (in Chinese)
- [20] 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 engine case[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2):24-27. (in Chinese)

(编辑:王碧琚)