用于RTM工艺的烧蚀树脂及其复合材料

李　婷[1]　　赵文斌[1]　　杨学军[1]　　田谋锋[2]

（1　西安航天复合材料研究所，西安　710025）

（2　北京玻钢院复合材料有限公司，北京　102100）

文　摘　根据烧蚀防热复合材料RTM制备技术对树脂的要求，研究了一种适合于RTM工艺的无溶剂高残碳烧蚀树脂及其法向增强复合材料，详细讨论了树脂的黏度-温度特性、耐热性能、烧蚀性能及烧蚀复合材料的力学性能、热物理性能，并对制备的烧蚀防热材料构件进行了固体发动机热试车考核。结果表明：采用多环芳香酚改性的高邻位酚醛树脂工艺适用期长达120 min、残碳率达67.1%，使用该树脂制备的几种法向增强的复合材料层剪强度达39.3 MPa以上；该类树脂基烧蚀防热材料可作为固体火箭发动机扩张段的标准材料。

关键词　树脂传递模塑成型，烧蚀树脂，复合材料

中图分类号：TQ323.1　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2019.03.008

Ablative Resin for RTM and Its Composites

LI Ting[1]　　ZHAO Wenbin[1]　　YANG Xuejun[1]　　TIAN Moufeng[2]

（1　Xi'an Aerospace Composite Materials Research Institute，Xi'an　710025）

（2　Beijing Composite Materials Co.，Ltd，Beijing　102100）

Abstract　According to the requirement of resin for ablated heat-resistant composites by RTM process，a solvent-free high residual carbon ablative resin for RTM process and its normal reinforced composites were studied. The viscosity-temperature characteristics，heat resistance，ablative properties，mechanical properties and thermal-physical properties of composites were discussed in detail，and the thermal test of solid rocket egine was carried out for the components of ablative material by RTM. Experimential results show that RTM process applicable period of this ablative resin is as long as 120 mins，its carbon residue rate is 67.1%，interlayer shear strength of the normal reinforced composites is 39.3 MPa. It shows good characteristics of solid rocket egine exiting section materials.

Key words　RTM，Ablative resin，Composites

0　引言

树脂传递模塑成型（RTM）是一种复合材料液体闭模成型工艺，该技术易于实现结构的整体化、净尺寸和快速成型，具有高效率、低成本、环保等诸多优点，迅速发展成高性能复合材料的热门成型方法之一，并已广泛应用于航空航天、汽车和建筑领域等[1-6]。随着可用于RTM工艺的烧蚀树脂制备技术和缝合、机织、编织和针刺等纺织技术的发展，多维纺织预成型技术和RTM工艺相结合，可生产低成本、高性能和高质量的烧蚀防热构件。

国内现有的烧蚀树脂如高纯酚醛、高碳酚醛、氨酚醛、低压钡酚醛树脂等由于黏度大、活性高等特点不适用RTM工艺，该工艺要求树脂无溶剂或低溶剂，且树脂交联固化时尽可能少的释放小分子产物，从而更好地保证产品性能[7-12]；对于注射成型高纤维体积分数的预制体，通常理想的树脂黏度为100~300 mPa·s，大多数树脂体系接近500 mPa·s时已不能持续流过预制体[13-14]；适用于烧蚀防热复合材料的RTM树脂基体800 ℃残碳率（升温10 ℃/min）应不低于60%，以保证复合材料的烧蚀防热性能；树脂工艺适用期应不低于180 min。一种专门为RTM工艺研发的耐烧蚀改性酚醛树脂，通过控制合成树脂原材料的用量比例以及加料时机，使其获得较低的黏度和良好的抗烧蚀性，能更好地满足RTM工艺的要求。

收稿日期：2018-07-11

第一作者简介：李婷，1987年出生，工程师，主要从事树脂基烧蚀防热材料研究工作。E-mail：liting198791@163.com.

本文对耐烧蚀改性酚醛树脂黏温性能、耐热性能及其复合材料的力学性能、耐热性能和烧蚀性能等进行研究，并对烧蚀材料构件进行了固体发动机热试车考核，拟为其应用于烧蚀防热材料的RTM制备工艺奠定基础。

1 实验

1.1 材料

树脂基体：改性RTM酚醛树脂，北京251厂。

增强材料预制体：3K碳布/碳纤维网胎复合针刺预制体；2×2斜纹石英布/5×5网格石英布针刺预制体；2.5D碳纤维编织预制体、2.5D石英纤维编织预制体，自制。

1.2 成型设备与注射模具

采用单组分活塞泵式RTM注射机；240 mm×200 mm×15 mm平板模具，复合材料构件注射模具。

1.3 树脂浇铸体及复合材料制备

（1）树脂浇铸体：采用改性RTM酚醛树脂制备Φ30 mm×10 mm烧蚀试样树脂浇铸体。

（2）复合材料：采用针刺预制体、2.5D编织预制体分别制备复合材料平板与产品构件。

1.4 分析测试

（1）黏度测试：采用NDJ-1型旋转黏度计测试。

（2）力学性能测试：采用WD-1型电子万能材料试验机测试，层间剪切强度测试参照GB/1450.1—2005执行，轴向压缩强度测试参照GB/T3856—2005执行，拉伸强度测试参照GB/T1040—2006执行。

（3）热失重测试（TG）：采用NETZSCH TGA209F3型热失重分析仪，氮气气氛，升温速率10 ℃/min。

（4）动态力学分析（DMA）：采用NETZSCH DMA 242C型动态力学分析仪，升温速率为5 ℃/min，空气气氛，试样尺寸：40 mm×10 mm×3 mm。

（5）氧-乙炔烧蚀测试：氧-乙炔烧蚀实验装置，测试参照GJB323A—96执行。

（6）密度测试：采用梅特勒天平AG204测试。

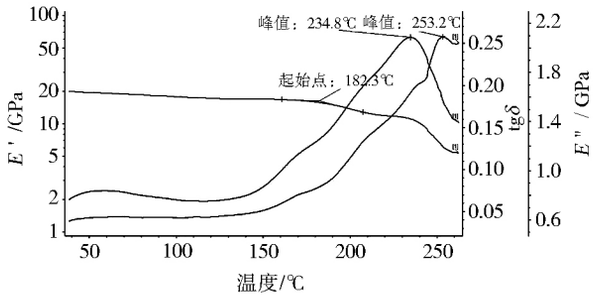
（7）SEM分析：采用日本电子扫描显微镜JSM6460LV测试。

（8）树脂结构测试：采用德国布鲁克红外光谱仪VERTEX70测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂耐热性能

改性RTM酚醛树脂浇注体的T_g测试结果见图1。可见其起始弯曲储能模量E'较高，E'_{onset}为182.3 ℃；损耗模量E''的峰值温度达到234.8 ℃，损耗因子tanδ的峰值温度为253.2 ℃。通常材料DMA曲线中的各个参量（E''、E'和tanδ）均可确定材料的T_g，此处将tanδ的峰值温度作为树脂的T_g，即改性RTM酚醛树脂的T_g为253.2 ℃，而相同方法得到的钡酚醛的T_g为196 ℃[15]。



升温速率5 ℃/min、频率1 Hz。

图1 树脂浇铸体的DMA曲线

Fig. 1 The DMA cuvre of resin cast

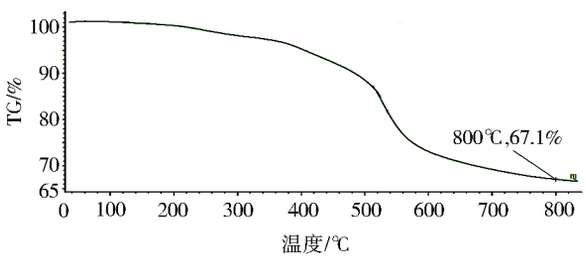


图2 改性RTM酚醛树脂800 ℃热失重曲线

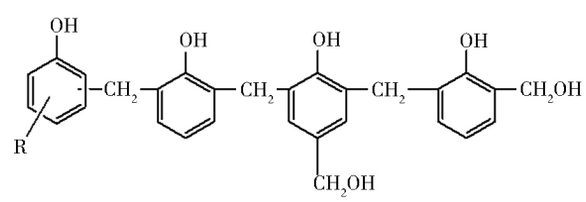
Fig. 2 The TGA curve of modified phenolic resin for RTM process at 800 ℃

改性RTM酚醛树脂800 ℃的成碳率（升温10 ℃/min）见图2，热分解温度TG结果见表1。

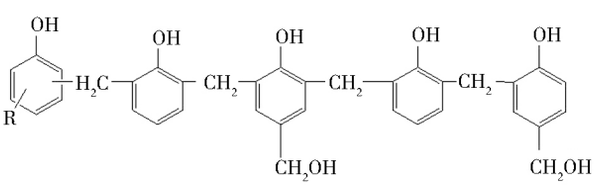
表1 树脂体系TG数据分析

Tab. 1 TG results of resin system

树脂	起始分解温度/℃	热解峰值温度/℃	800 ℃成碳率/%
改性RTM酚醛树脂	459	524	67.1
钡酚醛	380	532	58.9
氨酚醛	373	550	53.0



改性前



改性后

图3 改性RTM酚醛树脂分子结构示意图

Fig. 3 A schematic diagram of molecular structure of modified RTM phenolic resin

对比同等条件下钡酚醛和氨酚醛的TG测试数据，改性RTM酚醛树脂的起始分解温度较高，800 ℃

成碳率可达67.1%，耐烧蚀性较钡酚醛和氨酚醛好。分析认为主要是采用先氨后钡复合催化（醛酚比1.18）多环芳香酚改性高邻位酚醛树脂后，其分子结构以3，4聚体为主，其邻位比例达80%以上（图3），高邻位酚醛具有着其他酚醛无可比拟的优势，其结构规整，力学性能高，在高温条件下可以形成一层固定形状的外壳，耐烧蚀性能更为优异。

2.2 树脂的固化反应特性

树脂体系在5 ℃/min升温过程中的固化放热曲线见图4。从图4看出，固化反应的特征温度分别为起始温度133.8 ℃、峰值温度153.6 ℃、终止温度171.6 ℃，在125 ℃附近出现一较小的吸热峰，是由体系中小分子挥发吸热所致。体系在固化反应开始温度133.8 ℃之前，尽管其DSC曲线变化相对平缓，树脂体系的化学反应缓慢，综合考虑树脂的黏温性能，其黏度在95 ℃左右出现突变，说明反应已经给体系带来明显影响，故RTM工艺的温度选择范围应在95 ℃以内。

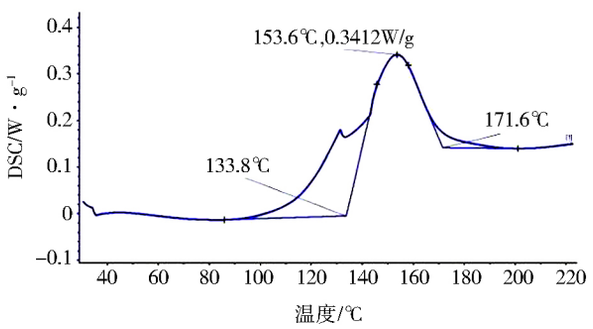


图4 树脂体系的DSC谱图

Fig. 4 The DSC curve of resin system

2.3 树脂的热失重

酚醛树脂RT~200 ℃的热失重曲线见图5。

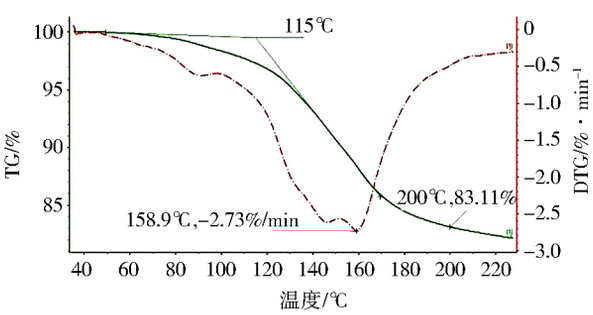


图5 RTM酚醛200 ℃的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of modified phenolic resin for RTM process at 200 ℃

由图5看出，树脂200 ℃的热失重16.89%，低于钡酚醛热失重19%~21%的水平，表明改性RTM酚醛树脂固化释放小分子物较少，这对降低成型压力和复合材料孔隙率有利。

2.4 树脂浇铸体烧蚀性能

树脂浇铸体氧乙炔烧蚀率测试结果见表2，并将其与B-80酚醛树脂烧蚀性能进行比较。从表2可见，RTM酚醛树脂与B-80酚醛树脂烧蚀性能相当，氧乙炔线烧蚀率可达到0.155 mm/s。RTM酚醛树脂烧蚀电镜照片见图6。从图6可见，RTM酚醛树脂碳化颗粒细小，烧蚀裂纹细，烧蚀碳化层致密，烧蚀性能良好。

表2 树脂浇铸体性能

Tab. 2 Properties of resin casting

试样	氧乙炔质量烧蚀率/mg·s⁻¹	氧乙炔线烧蚀率/mm·s⁻¹
RTM酚醛	76.6	0.155
B-80酚醛浇铸体	68.5	0.198

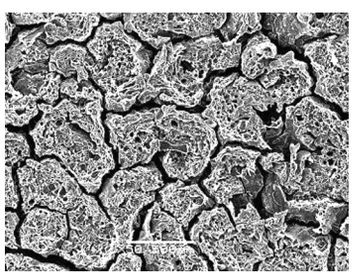


图6 树脂烧蚀微观形貌

Fig. 6 Microstructure of the ablative resin

2.5 树脂的黏度特性

图7是改性RTM酚醛树脂的动态黏度变化曲线，图8是其等温黏度时间曲线。

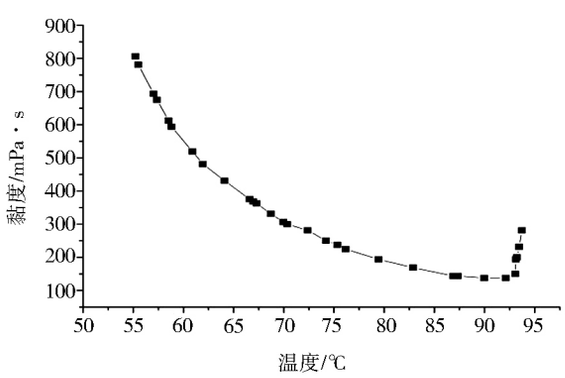


图7 树脂黏度-温度曲线

Fig. 7 Viscosity-temperature curve of the resin system

图7~图8表明，随着温度的升高，树脂分子活性增大，体系黏度快速下降，温度80 ℃时其黏度降到300 mPa·s左右；80 ℃温度下120 min黏度变化范围在300~500 mPa·s。满足RTM注射技术对树脂黏度的要求，80 ℃黏度工艺适用期可达120 min。

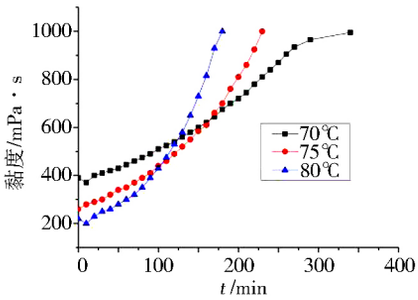


图8　树脂的等温黏度曲线

Fig. 8　Viscosity curves at same temperature of resin system

2.6　复合材料性能

采用几种法向增强预制体制备改性RTM酚醛复合材料的性能见表3。可看出，法向增强的复合材料力学性能均明显高于相应的布带缠绕材料，特别是层剪强度可高达39.3 MPa以上，其中2.5D碳纤增强烧蚀防热复合材料的层剪强度可达59.2 MPa，且其氧乙炔线烧蚀率为0.024 mm/s，处于较低水平。采用法向增强预制体制备改性RTM酚醛复合材料有利于提高树脂基复合材料的抗烧蚀冲刷性能。

表3　RTM烧蚀防热材料性能

Tab. 3　Properties of the RTM ablative composites

材料	密度 /g·cm^{-3}	层剪强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	压缩强度 /MPa	氧乙炔线烧蚀率 /mm·s^{-1}
碳布缠绕件	1.395	15~17	100~180	90~150	80~120	≤0.08
高硅氧布缠绕件	1.660	17~24	70~110	80~120	80~120	≤0.15
碳纤维针刺	1.393	39.3	238	401	177	0.036
石英针刺	1.596	40	119	197	250	0.137
2.5D碳纤维	1.516	59.2	278	215	187	0.024
2.5D石英	1.763	47.3	216	231	126	0.122

2.7　固体发动机热试车考核

改性RTM酚醛制备的某RTM 2.5D碳纤维增强扩张段固体发动机热试车后的烧蚀情况见图9。经测量扩张段最大烧蚀率为0.166 mm/s，最大碳化率为0.751 mm/s。RTM扩张段烧蚀后结构完整，内型面碳层烧蚀碳化均匀，无碳化分层现象，小端与喉衬对接处无明显烧蚀冲刷沟槽，说明其具有良好的抗烧蚀、耐冲刷性能。



图9　RTM扩张段试车

Fig. 9　RTM expansion section test

3　结论

改性RTM酚醛树脂能够满足RTM注射工艺的低黏度要求，且其T_g为253.2 ℃，800 ℃(N_2气氛)的残碳率可达67.1%，耐烧蚀性能优异，是一种适用于RTM工艺的新型耐烧蚀树脂。以改性RTM酚醛树脂为基体的2.5D碳纤维增强烧蚀绝热复合材料的层剪强度可达59.2 MPa，氧乙炔线烧蚀率可达0.024 mm/s，可作为固体发动机树脂基烧蚀防热构件的标准材料。

参考文献

[1] SCOTT W B, CRMG R H. Resin transfer molding: A decade of technology advance[J]. Sampe Journal, 1998(6): 3.

[2] 齐燕燕，刘亚青，张彦飞. 新型树脂传递模塑技术[J]. 化工新材料，2006，34(2)：36-38.

[3] 黄发荣，万里强，等. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2011.

[4] SALLA J M, CADENATO A, RAMIS X, et al. Thermoset cure kinetcs by isoconversional methods[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 56: 771

[5] 赵卫生，孙超明，王文晶，等. RTM用乙烯基酯树脂化学流变性研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2014(8)：97

[6] 石凤，段跃新，梁志勇，等. RTM专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变性[J]. 复合材料学报，2006，23(1)：56.

[7] 石东，石冈，等. RTM工艺用酚醛树脂体系化学流变行为研究[J]. 宇航材料工艺，2005，35(2)：52

[8] 路遥，段跃新，等. 钡酚醛树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报，2002，19(5)：33

[9] 阎业海，赵彤，等. 一种适用于树脂传递模塑工艺的双马来酰亚胺改性酚醛树脂[J]. 高技术通讯，2002(5)：56

[10] 阎联生. 酚醛改性聚芳基乙炔复合材料探索[J]. 玻璃钢/复合材料，2001(2)：22

[11] 董永琪. 酚醛复合材料在汽车业中的应用[J]. 纤维复合材料，2004(2)：51

[12] 李卫方，石松. RTM酚醛树脂研究进展[J]. 宇航材料工艺，2004，34(2)：8

[13] 张衍，王井岗，刘育建. 红外光谱法对苯基改性酚醛树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2003(6)：27

[14] 克鲁肯巴赫，佩顿. 航空航天复合材料结构件树脂传递模塑成型技术[M]. 北京：航空工业出版社，2009：32

[15] 李建伟. 石英/酚醛复合材料RTM成型工艺及性能研究[D]. 长沙：国防科学技术大学，2008.