

# 碳纤维复合壳体用基体环氧树脂研究进展

舒碧光 秦凤平 王纪霞 周一博 张新航

(陕西剑锋机械研究所, 西安 710065)

**文 摘** 介绍了固体火箭发动机碳纤维缠绕用基体环氧树脂的种类、选择原则及适于碳纤维缠绕用基体树脂的研究进展。

**关键词** 固体火箭发动机, 碳纤维缠绕, 基体环氧树脂, 进展

## Research Progress of Basic Epoxy Resin Applied in Carbon Fiber Composite Case

Shu Biguang Qin Fengping Wang Jixia Zhou Yibo Zhang Xinhang

(Shaanxi Jian feng Institute of Machinery, Xi'an 710065)

**Abstract** This study introduces the kinds and the principle for choosing of basic epoxy resin and its research progress applied in carbon fiber winding of solid rocket motor in our country.

**Key words** Solid rocket motor, Carbon fiber winding, Basic epoxy resin, Progress

### 0 引言

由于碳纤维及其复合材料具有高的比强度、比模量、线胀系数小等一系列优异性能, 已经成为最理想的复合结构材料之一<sup>[1]</sup>。环氧树脂是一种性能优异的热固性树脂。许多年来, 一直是先进复合材料领域普遍采用的树脂基体。这是与其较好的耐热性, 良好的力学性能以及优异的工艺性分不开的<sup>[2]</sup>。

碳纤维与基体环氧树脂复合后, 通过树脂间的传递, 能有效地发挥碳纤维高强高模的力学性能, 从而可以提高固体火箭发动机壳体的  $PV/W$  值。因此, 基体环氧树脂的选择、研究应用尤为重要。

随碳纤维性能的提高, 如何在保持环氧树脂良好的工艺性、力学性能和耐热性的同时, 兼顾韧性, 以便充分发挥碳纤维高强高模的特点, 提高纤维强度转化率(即制成的复合材料纤维的发挥强度与单丝测试强度的百分比值), 一直是该领域的研究热点<sup>[3]</sup>。

本文从固体火箭发动机碳纤维燃烧室复合壳体的角度探讨基体环氧树脂种类、选择原则及适于碳纤维缠绕用基体树脂的研究进展。

### 1 缠绕用基体环氧树脂的种类

固体火箭发动机复合壳体材料经历了玻璃纤维、

芳纶纤维和碳纤维相匹配的环氧树脂体系, 并成功应用于不同的型号中。

目前, 在复合材料低成本快速成型的长丝湿法缠绕中, 大多采用环氧树脂作为树脂基体。同时, 由于湿法缠绕用的碳纤维其表面经涂层处理后, 表面活性提高较大, 极性增强, 这样, 就使得极性的基体环氧树脂与高活性的碳纤维界面间有较好的粘接性能。

美国几种主要固体火箭发动机所用树脂系统<sup>[4]</sup>见表 1, 其中几种缠绕用环氧树脂浇铸体性能见表 2。

从表 1 中可以看出, 树脂基体通常采用双酚 A 环氧树脂; 固化剂采用酸酐和芳香胺(或脂肪胺)等。在树脂基体中, 引入刚性的苯环可以提高树脂的耐热性, 而树脂中的柔性基团可以提高韧性、断裂伸长率、冲击强度等力学性能。

用于缠绕的环氧树脂体系主要有: (1) 双酚 A 系列, E-51, E-20; (2) 酚醛环氧, F-44; (3) 脂环族环氧, W-95(300<sup>#</sup>~400<sup>#</sup>); (4) 胺基多功能团环氧, AG-80, AFG-90; (5) 缩水甘油酯环氧, TDE-85; (6) 其他, 6360 树脂、1031 树脂。固化剂有: (1) 芳香胺, DDM、DDS、DICY; (2) 酸酐, MNA、NA、70 酸酐、647 酸酐; (3) 胺基硼烷, 594、595; 稀释剂主要有 660 等。

收稿日期: 2010-10-22

作者简介: 舒碧光, 1984 年出生, 工程师, 主要从事固体火箭发动机非金属材料 and 工艺研究工作。

表1 典型树脂体系情况表  
Tab.1 Typical resin systems

配方代号	类型	组分	固化规范	型号应用情况
UF-3205	(刚性双酚 A-酸酐体系)			
	双酚 A 环氧 Epon 828	100	120℃, 3 h	北极星 A3
	纳狄克甲基酸酐 NMA	90	150℃, 24 h	民兵Ⅲ
	苜基二甲胺 BDMA	1		
HBRF-55A	(刚性双酚 A-芳香胺体系)			
	双酚 A 环氧 Epon 826	100	60℃, 3 h	三叉戟 IC4 第一级
	1,4 丁二醇二甘油缩水醚 RD-2	25	120℃, 2 h	第三级
	40% 间苯二胺+60% 二氨基二苯基甲烷: Tonox 60-40	29		
UF-3298	(刚性脂肪族环氧-双酚 A-芳香胺体系)			海神第一级
	ERLA2256(63% 双酚 A 环氧 ERL	100		第二级
	2774+37% 二氧化双环戊基醚 ERLA0400)			
	Tonox 60-40	27		
LRF-092	(刚性双酚 A 环氧-胺体系)			惯性顶级
	双酚 A 环氧 Epon 828			IUS
	二氧化-四乙炔环己烯 ERL4206			
	4,4-二氨基二苯基甲烷 MDA			

表2 树脂浇铸体性能  
Tab.2 Properties of resin casting

组分	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂应变/%	热扭变温度/℃
Epon 828、NMA、BDMA	72.4	3.45	2.70	128
Epon 826、RD-2、Tonox 60-40	75~90	2.5~2.7	7.6~7.8	121
ERLA 2256、Tonox 60-40	102~108	3.4~3.5	7.1~7.3	133
Epon 828、ERLA4206、MDA	104	7.3	4.6	141

## 2 碳纤维缠绕用环氧树脂选择原则及力学性能指标

### 2.1 碳纤维缠绕用环氧树脂选择原则

缠绕固体火箭发动机壳体, 一般有干法缠绕和湿

法缠绕, 树脂选择原则见图 1<sup>[5]</sup>。同时, 树脂系统应具有下列基本要求。

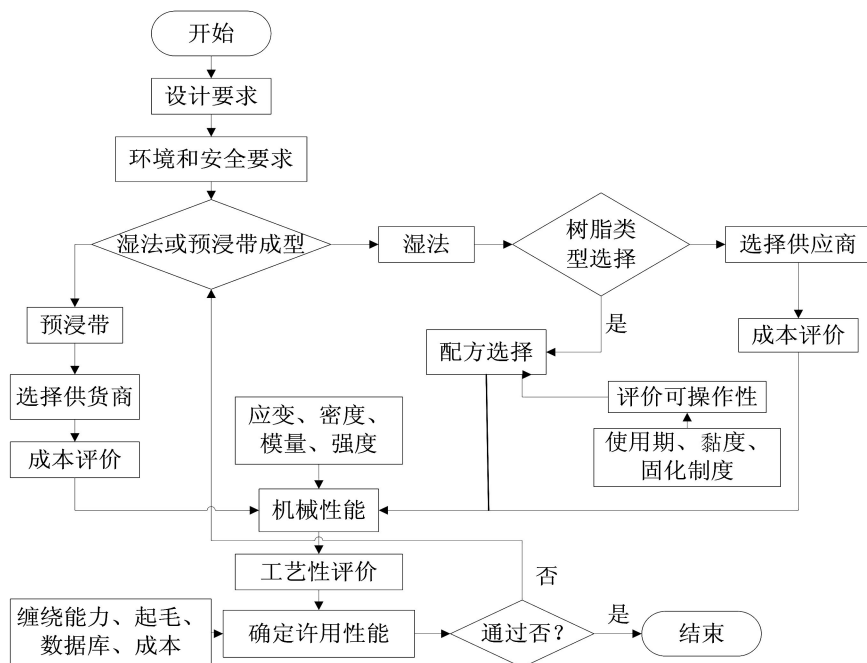


图1 缠绕用树脂体系选择原则

Fig.1 Choosing principle of resin used in winding

树脂浇铸体的拉伸强度和弹性模量要高,伸长率要适中,以保证基体不过早破坏,在受力下,能较好地保持纤维的位置,并使复合材料的变形较小,使树脂能适应较高的应力/应变,而不遭受永久损伤。

剪切强度要高,因为在复合材料中载荷是通过在纤维表面施加剪应力的方法从基体转移到纤维上去的,只有具备了足够的粘结力(以剪切强度来表征)才能保证载荷的有效传递。在缠绕的发动机壳体中,剪切强度尤为重要。因为壳体实际上是叠层结构,层与层之间没有增强纤维,在受力时不同缠绕角的铺层间存在面内剪应力;在缠绕结构最薄弱的封头区(轴向推力、喉管和推力控制、推力终止对壳体的作用力区)有弯曲引起的层间剪切力。

高的韧性,以保证低的裂纹敏感性和高的冲击强度;高的玻璃化温度和高的热稳定性,以保证高温下能保持优异的性能;耐疲劳、抗蠕变,以保证复合材料有较长的使用寿命;适当的线胀系数,使纤维和基体之间的膨胀差最小,以减少内应力,并防止脱粘;优良的抗溶剂溶胀和抗化学腐蚀性;配方组分无强烈刺激味,无毒或低毒,资源丰富,价格合理。

缠绕壳体一般不需要压罐加压,且最高固化温度

一般不超过 150℃。这是因为缠绕芯模为组装式石膏芯模或者水溶性砂芯模,难以承受高压,并且芯模外表面包覆有橡胶类衬层。为防止热老化降低橡胶性能,故不宜超过 150℃。

对预浸渍工艺来说,如采用溶液浸渍法要求树脂系统浸润性好,且有明显的“B”阶段,使预浸纱带在室温下不粘手、不流动;加温后黏度增大,流动性和覆盖性仍良好。

一种配方体系完全满足上述要求是很困难的,并且有不少项目可能互相牵制。一般地说,在一定的耐热范围内,从力学角度看,高强度、高模量和适中伸长率的树脂,是缠绕高压容器所期望的基体,它们决定复合材料的横向性能和剪切强度,从而最终影响壳体在内压或外载荷下的爆破强度和容器效率  $PV/W$  值( $P$  为爆破压力, $V$  为容器的容积, $W$  为复合材料质量)。

## 2.2 碳纤维缠绕用环氧树脂力学性能

缠绕用树脂基体需要测试的力学性能及所用标准如表 3 所示,此外,还需要测定玻璃化温度、确定树脂的固化制度、线胀系数、黏度和室温使用期等技术性能指标。

表 3 环氧树脂浇注体需要测试的项目及使用的标准

Tab.3 Standarization and testing series of epoxy resin

拉伸性能	压缩性能	弯曲性能	悬臂梁冲击强度	马丁耐热温度
GB/T2568—1995	GB/T2569—1995	GB/T2570—1995	GB/T2571—1995	GB/T1035—1970

## 3 碳纤维缠绕用环氧树脂体系发展现状

在湿法缠绕用环氧树脂基体的研究上,目前主要集中在以下几方面<sup>[6]</sup>:在不过度降低树脂的热机电性能的基础上,改善其湿法工艺性,即通过选择适当的稀释剂来降低体系的黏度,提高树脂的适用期;通过选择适当的固化剂和促进剂降低体系的固化温度;加入适当的增韧剂,改善树脂的韧性,提高断裂伸长率,同时兼顾耐热性和强度。

表 4 配方浇铸体性能

Tab.4 Properties of casting with certain formula

配方	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	马丁耐热温度/℃
HT11A	108	3.9	4.7	177	4.0	160	4.1	148
HT11B	113	4.2	4.0	186	-	-	-	160
HBRF-55A(美)	75~90	2.5~2.7	6.7	-	-	-	-	121

黄业青等<sup>[8]</sup>以 TDE-85 和 AFG-90 环氧树脂为主体树脂,E-300(硫代甲基甲苯二胺)和 DDM 为固化剂,加入适当助剂,开发了一种低黏度,高强高韧的湿法缠绕用树脂基体。为了避免单纯使用 E-300 作为固化剂导致固化温度偏高,配方中加入一点量的 DDM 改性,配合以 6360(由三羟甲基丙烷和环氧氯

王晓洁<sup>[7]</sup>等用自行研制的改性芳香胺类固化剂,制备了 HT11A 和 HT11B 两个配方。经测试,两种树脂体系起始黏度相当,分别为 0.365 和 0.312 Pa·s,9 h 后,HT11A 树脂黏度为 7.3 Pa·s,HT11B 为 1.5 Pa·s,两树脂体系均可以满足碳纤维湿法缠绕工艺要求。但 HT11B 树脂体系黏度变化远小于 HT11A 树脂体系,说明 HT11B 树脂体系室温下反应活性较低,使用期更长。所制得的树脂浇铸体性能见表 4。

丙烷在碱性介质中缩聚而制得)、660(环氧丙烷丁基醚)等活性稀释剂作为碳纤维的树脂基体,做成的树脂浇铸体力学性能见表 5。

稀释剂 6360 是脂肪簇三环氧树脂化合物,加入体系后,与 TDE-85 和 AFG-90 均匀混合,共同固化,形成了类似互穿网络状结构(IPN),使固化物网络结

构中分布着多个含醚键的柔性链接,固化后交联密度下降,使得韧性和断裂伸长率有所提高。

表5 不同配方基体性能对比<sup>1)</sup>

Tab.5 Comparison of properties with different formula

配方	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
1	96.9	3.69	3.4
2	107	4.09	6.1

注:1)配方1 单纯使用 E-300 作为固化剂,配方2 使用 E-300 和 DDM(质量比 1:1)作为固化剂,且多使用 2.5% 的 6360 稀释剂,其他组分配比不变。

对于发动机复合壳体,目前存在两种不同的看法:一种认为,断裂伸长率是影响 PV/W 的主要因素,应致力于开发高延伸率的高韧性环氧树脂;另一种认为,耐热性是主要因素,应致力与开发高耐热性的环氧树脂。

随着纤维增强材料性能的提高,为了充分发挥增强纤维的性能,提高容器 PV/W 值,必须开发高延伸

表6 浇铸体性能的试验结果

Tab.6 Experimental results of resin casting

配方	HDT/℃	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>	弯曲强度/MPa	断裂伸长率/%
未改性	163	74	4.5	27	115	2.8
改性	139	86	3.0	50	147	5.3

此外,韩冰等<sup>[11]</sup>用双酚 A 型环氧树脂为基体树脂,固化剂为间苯二胺和 DDM 按质量比 60/40 混合熔融而形成的一种低共熔混合物(TONOX6040),以及自制的活性增韧剂 M 做成了一种树脂配方。经力学性能测试发现,TONOX6040 与 DDM 相比,其固化物耐热性相近,但断裂伸长率和冲击强度都明显降低。这说明间苯二胺和 DDM 相比,其固化物更脆,所以选择 DDM 作为拟开发的韧性环氧体系的固化剂。随着增韧剂 M 加入量的增加,其固化物的冲击强度,断裂伸长率都明显上升,而黏度和热变形温度则明显下降,这是因为 M 是两种黏度很小的环氧化合物混合而成,在其分子链中均含有柔顺性较好的脂肪链,它的加入,改变了交联网络的结构,使交联密度降低,分子链更容易松弛,故在胶液黏度和耐热性降低的同时,断裂伸长率和冲击强度均明显提高。

#### 4 结语

本文简单的介绍了固体火箭发动机碳纤维缠绕用基体环氧树脂的种类、选择原则及适于碳纤维缠绕用基体树脂的研究进展。其中研究进展主要讨论了如何在保持环氧树脂良好的工艺性、力学性能和耐热性的同时,兼顾韧性,以便充分发挥碳纤维高强高模的特点这一问题。目前,对环氧树脂体系增韧,通行的办法是加入增韧剂,使其和体系形成类似互穿网络这样的结构,降低聚合物的交联密度,从而提高韧性。

率的环氧树脂。所以,在开发高性能环氧树脂时,应从韧性入手,在提高延伸率的同时,保证树脂的高强度和高模量。

目前,环氧树脂体系增韧改性方法很多,主要有:橡胶弹性体增韧,热塑性树脂增韧,热致性液晶聚合物增韧,改变交联网络的化学结构增韧等<sup>[9]</sup>。

陈平等<sup>[10]</sup>以 TDE-85 和双酚 A 二缩水甘油醚为基体树脂,DDM 为固化剂,另加改性增韧剂 M(低黏度的二环氧化合物)研制出一种环氧树脂配方。试验结果表明,加入增韧剂后,树脂体系的黏度明显降低,断裂伸长率和冲击强度提高近 1 倍,弯曲强度,拉伸强度等也有不同程度的提高。与未改性的树脂相比,改性的环氧基体其耐热性和模量都有明显下降,这主要是在基体中加入含有脂肪族链段的双环氧增韧稀释剂所致。但由于为双环氧基化合物,耐热性和模量仍可保持较高水平,可满足复合壳体对树脂基体的要求。树脂浇铸体力学性能试验结果见表 6。

但通常是韧性提高了,强度和耐热性却有所降低,如何合理地调节两者之间的矛盾,一直是这一领域需要深入研究的一个课题。

#### 参考文献

- [1] 王曼霞. 碳纤维的发展、回顾与对策[J]. 玻璃钢/复合材料,2000(1):48-51
- [2] 陈平,韩冰,高巨龙. 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,2000,17(1):54-56
- [3] 韩冰. 碳纤维复合材料火箭发动机壳体用韧性环氧树脂基体研究[J]. 哈尔滨理工大学学报,2000:9-10
- [4] 丘哲明主编. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京:宇航出版社,1995:183-184
- [5] 苏玉堂,鲁博主编. 纤维缠绕复合材料结构制造技术[M]. 中国玻璃钢工业协会,2003:9
- [6] 苏祖君,梁国忠,曾金芳,等. 树脂基复合材料湿法缠绕成型研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2005(1):47
- [7] 王晓洁,张炜,刘炳禹. 碳纤维湿法缠绕基体配方及成型研究[J]. 固体火箭技术,2001(1):60-61
- [8] 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,2007(1):27-29
- [9] 陈平,张岩. 热固性树脂增韧方法及增韧机理[J]. 复合材料学报,1999,16(3):19-22
- [10] 陈平,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):24-25
- [11] 韩冰,陈平,张春华,等. 湿法成型用环氧树脂/二氨基二苯甲烷增韧体系[J]. 哈尔滨理工大学学报,2000,5(5):64-66