

RTM 用耐高温 R802 树脂工艺及性能

刘 千¹ 孙宝岗¹ 邓火英¹ 周 恒² 谭朝元¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 研究了 RTM 用耐高温 R802 邻苯二甲腈树脂黏度随温度、时间的变化,不同升温速率下的 DSC 特性,常、高温复合材料弯曲、层间剪切强度、树脂与纤维的界面等。黏度随时间变化曲线表明,其 140℃ 下 RTM 工艺窗口不少于 180 min;DSC 曲线表明,在 180℃ 时开始凝胶,固化温度 203℃,后处理温度 256℃;力学性能测试结果表明,R802/MT300 复合材料 200℃ 下弯曲强度保持率为 103.8%,500℃ 下弯曲强度保持率为 41.1%,300℃ 下层间剪切强度较常温提高 18%,500℃ 下层间剪切强度保持率为 44%,其树脂与纤维结合良好。

关键词 RTM 树脂,工艺性,力学性能,邻苯二甲腈树脂

Properties of A High-Temperature Resistant Resin R802 for RTM Process

Liu Qian¹ Sun Baogang¹ Deng Huoying¹ Zhou Heng² Tan Zhaoyuan¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A high-temperature resistant phthalonitrile resin R802 for RTM process was introduced in this paper. Its viscosity dependence on temperatures and time, DSC data under different heating rates, flexural strength, shearing strength and interface between the fiber and resin are investigated. According to the viscosity-to-times results, sufficient processing time is possible because there is a low viscosity platform longer than 180 minutes at 140℃. DSC results indicated the resin began to gel at 180℃, to cure at 203℃ and to handle for better properties at 256℃. From the mechanical properties results, there was an obvious advancement of about 3.8% higher of R802/MT300 flexural strength tested at 200℃ and 18% higher of shearing properties tested at 300℃ compared to the results at room temperature. The flexural properties could maintain 41.1% and strength retention of shearing properties is up to 44% at 500℃. There is an excellent interface between fiber and resin of R802/MT300 composites.

Key words RTM resin, Processing, Mechanical Properties, Phthalonitrile Resin

0 引言

RTM 工艺广泛应用于航空航天、船舶、汽车等行业,但某些特定使用环境要求高温 RTM 树脂必须具有较宽的低黏度平台、宽的工艺窗口、优异的高温力学性能及与纤维良好的界面结合^[1-5]。国外 RTM 用高温树脂产品已经商业化^[6-7],而国内在这一领域与国外存在一定差距。本文研究了航天材料及工艺研究所研制的一种耐高温 RTM 用邻苯二甲腈树脂(R802)在不同升温速率下的黏—温曲线、DSC 特性及其复合材料的常、高温力学性能等。

1 实验

1.1 材料及仪器设备

R802 邻苯二甲腈树脂,自制;MT300-3K-42B-0 碳布,中科院山西煤炭化学研究所;DV-II+VISCOMETER 黏度仪,美国 BROOKFIELD 公司;DSC 1 STARE SYSTEM 差示扫描量热仪,METTLER TOLEDO 公司;S II DMS 6100 动态热机械分析仪,美国 PERKIN-Elmer 公司;MTS65/G 电子万能材料试验机,MTS 公司;EVO-60 扫描电镜,蔡司公司。

1.2 试样制备与测试

1.2.1 R802 树脂试样性能测试

按 GB/T 10247—2008 测试树脂的黏—温曲线,

收稿日期:2012-05-12

作者简介:刘千,1987 年出生,硕士,主要从事树脂基结构复合材料的工艺研究。E-mail:SY0901222@126.com

升温速率为 1.5、3 和 5 °C/min; 测试树脂的 DSC 曲线, 升温速率为 5、10 和 15 °C/min。

1.2.2 复合材料试样制备与性能测试

裁剪 8 层碳布铺放在厚为 2 mm 的模具型腔内, 然后将模具加热到 140 °C 左右使用注射机灌注 R802 树脂, 灌注完毕放入烘箱固化。将制备的复合材料板材按 GB/T 3356—1999、Q/Dq 281—96 加工成试样并进行弯曲、层间剪切性能测试。

2 结果与讨论

2.1 不同升温速率下 R802 树脂黏度随温度的变化

R802 树脂黏度随温度的变化曲线, 如图 1 所示。

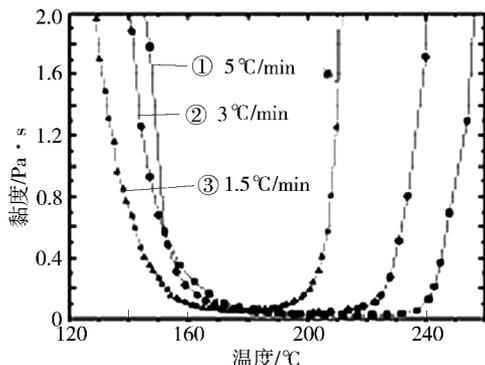


图 1 不同升温速率下 R802 黏度随温度的变化

Fig. 1 Viscosity-temperature curves of R802 at different heating rates

可以看出, 在等速加热过程中, 树脂黏度首先急剧下降; 当温度升至 150 °C 左右时树脂黏度逐渐趋于恒定; 当温度继续升高时树脂存在一个低黏度平台, 直至其化学交联反应加速, 黏度迅速上升; 还可以看出, 存在一个温度平台, 在该平台下, 树脂黏度低于 200 mPa·s, 而这一平台随着升温速率的增加向高温移动, 并且温度平台变宽。这说明 R802 邻苯二甲腈树脂可在较宽的温度范围内满足 RTM 工艺的低黏度注射要求。

2.2 恒温下 R802 树脂黏度随时间的变化

140 °C 下 R802 邻苯二甲腈树脂黏度随时间的变化如图 2 所示。

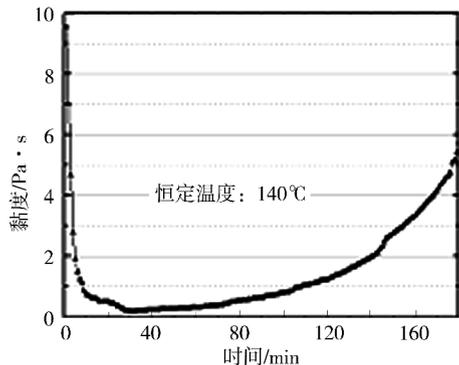


图 2 R802 树脂 140 °C 黏度随时间的变化

Fig. 2 Viscosity-time of R802 at 140 °C

可以看出, 在起始阶段, R802 树脂黏度急剧下降, 10 min 后下降速率趋于缓慢并且逐渐形成一个低黏度区域, 180 min 后, R802 树脂黏度 < 5.7 Pa·s。这说明 140 °C 下, R802 邻苯二甲腈树脂能满足 RTM 工艺的低黏度注射要求。

2.3 不同升温速率下 R802 树脂 DSC 曲线分析

不同升温速率下的 DSC 曲线, 如图 3 所示。

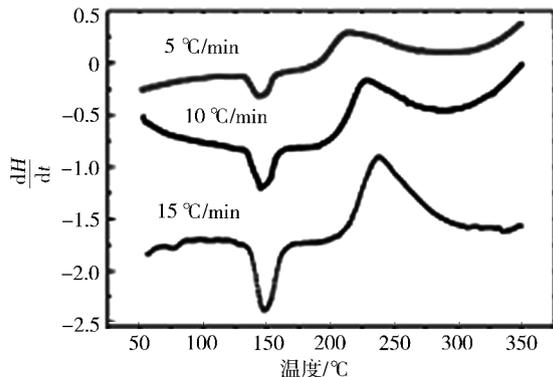


图 3 不同升温速率下 R802 树脂 DSC 曲线

Fig. 3 DSC data of R802 at different heating rates

可以看出, 3 种升温速率下 R802 树脂均存在一个 150 °C 左右的吸热峰, 是 R802 结晶组分的熔融吸热峰; 三种升温速率下 R802 树脂在较宽温度范围内均有较为缓慢的单一放热峰, 这说明树脂体系各组分之间的反应基本上是同步的; 在 5 °C/min 升温速率下, 树脂固化反应的凝胶、固化及后处理温度分别为 188、214 和 269 °C。这表明树脂固化反应开始于 188 °C 左右, 在该温度之前, DSC 曲线存在一段较长的平滑曲线, 在该段曲线对应的温度下树脂的化学反应较为迟缓, 树脂的黏度较为稳定, 存在较宽的、可选的 RTM 工艺操作窗口。根据不同升温速率的 DSC 曲线所对应的凝胶温度、固化温度及后处理温度, 采用外推法对其进行线性回归, 如图 4 所示。

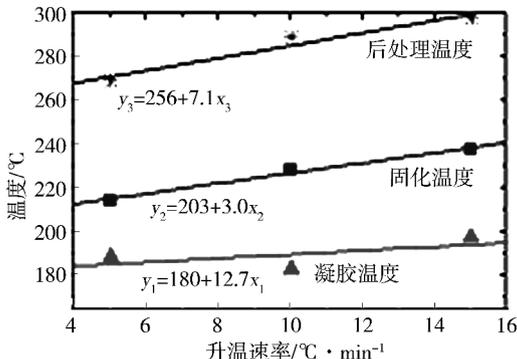


图 4 R802 树脂 DSC 峰值外推温度

Fig. 4 Calculating temperatures from DSC results

利用外推法确定 R802 树脂固化反应的凝胶、固化及后处理温度分别为 180、203 和 256 °C, 前期阶梯式固化温度可以暂定为 180、203 和 256 °C。

通过对 R802 树脂进行黏—温、黏—时、DSC 分子航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 4 期

析,确定了该树脂的阶梯固化温度。但前期 DMA 实验结果表明,在 256℃ 后处理结束后,增加一个 10 h 的固化平台,会提高树脂的耐温性能,而且当固化平台温度低于 375℃ 时,随着该固化平台温度的提高,耐温性能提高。结合实验及工艺结果,确定该树脂的固化制度为 170℃/2 h+200℃/2 h+250℃/5 h+315℃/5 h+375℃/5 h。

2.4 R802 树脂体系 DMA 分析

R802 树脂的 DMA 曲线如图 5 所示。可以看出,从室温升至 450℃ 的过程中,树脂的 E' 基本恒定不变, $\tan\delta$ 变化不大,而在 450℃ 以上, E' 大幅下降,并伴随 $\tan\delta$ 峰的产生。这说明在 450℃ 以上, R802 树脂体系从玻璃态转变为高弹态。由此可知, R802 树脂体系 $T_g \geq 450^\circ\text{C}$ 。

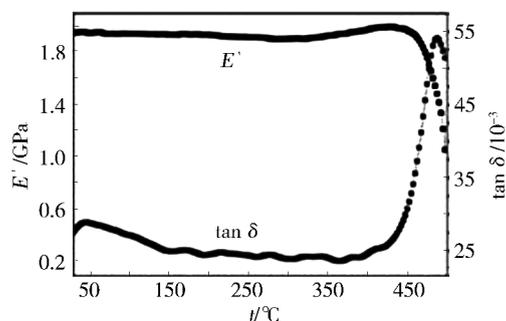


图 5 R802 树脂的 DMA 曲线

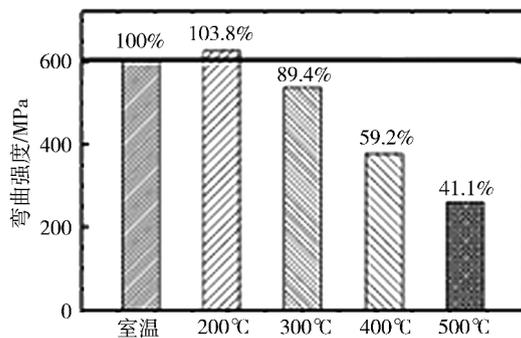
Fig. 5 DMA curves of R802 resin

2.5 R802/MT300 力学性能

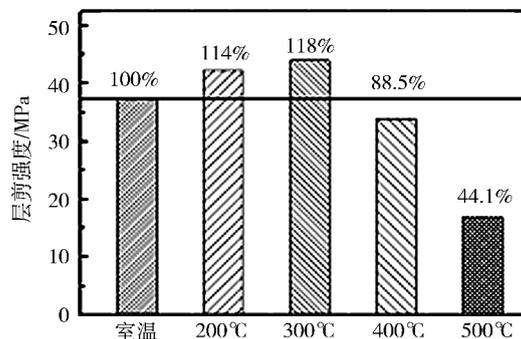
R802/MT300 复合材料不同温度下的弯曲及剪切强度,结果如图 6 所示。从图 6(a) 可以看出,随着温度的上升, R802/MT300 复合材料弯曲强度 300℃ 后呈下降趋势,但下降速率缓慢。在 200℃ 时弯曲强度保持率为 103.8%;在 300℃ 时弯曲强度保持率为 89.4%;在 400℃ 时弯曲强度保持率为 59.2%;当温度为 500℃ 时,弯曲强度保持率高达 41.1%。

从图 6(b) 可以看出,在 300℃ 以下,随着温度的上升, R802/MT300 复合材料层间剪切强度较常温逐渐提高,在 200℃ 时层间剪切强度较常温提高 14%;在 300℃ 时的层间剪切强度较常温提高 18.3%;当温度高于 300℃ 时,随着温度的上升,层间剪切强度下降。在 400℃ 时层间剪切强度保持率为 88.5%;当温度为 500℃ 时,层间剪切强度保持率高达 44%。这可能是因为,温度低于 300℃,随着温度的升高,树脂链段的柔性增加,这有利于阻止纤维与树脂间裂纹的扩展,温度高于 400℃,高温导致力学性能的下降低占主导作用,500℃ 时树脂甚至会发生分解。

上述结果表明, R802/MT300 复合材料具有优异的高温弯曲与层间剪切性能,这说明 R802 邻苯二甲腈树脂高温性能优异。



(a) 弯曲强度



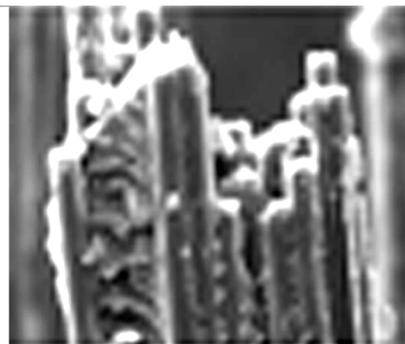
(b) 层剪强度

图 6 R802/MT300 弯曲和层剪强度随温度的变化

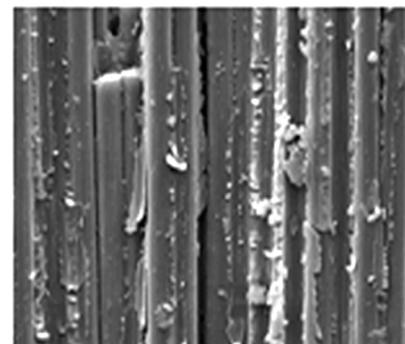
Fig. 6 Flexural and shearing strength of R802/MT300 at different temperatures

2.6 R802/MT300 树脂与纤维界面观察

失效后的 R802/MT300 界面见图 7。



(a)



(b)

图 7 R802/MT300 复合材料树脂与纤维界面

Fig. 7 Interface between fiber and resin of R802/MT300 composites

可以看出, R802/MT300 失效后纤维表面黏附着分布均匀的树脂,这说明 R802/MT300 纤维与树脂结

合良好。

3 结论

(1) R802 树脂 180℃ 时开始凝胶, 固化温度为 203℃, 后处理温度为 256℃。

(2) R802 树脂存在较宽的低黏度平台, 140℃ 恒温下, 凝胶时间 > 180 min, RTM 工艺窗口较长。

(3) R802 树脂体系 $T_g \geq 450^\circ\text{C}$ 。

(4) R802/MT300 在 400℃ 弯曲强度保持率为 59.2%, 层间剪切强度保持率为 88.5%, 可以应用于 400℃。

(5) SEM 观察显示 R802/MT300 树脂与纤维结合良好。

参考文献

[1] Fu X, Zhang C, Liang R, et al. High temperature vacuum assisted resin transfer molding of phenylethynyl terminated imide composites[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(1): 52-58

[2] Laskoski M, Dominguez D D, Keller T M. Synthesis and

properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability[J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 234-6240

[3] James K Sutter. Erosion coatings for high-temperature polymer[R]. *Composites: A Collaborative Project With Allison Advanced Development Company. NASA Glenn's Research & Technology Reports*, 1999: 22-23

[4] 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用 PMR 聚酰亚胺树脂基复合材料[J]. *航空材料学报*, 2001, 21(1): 55-62

[5] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. *航空材料学报*, 2000, 20(1): 46-54

[6] Meador M A, Sutter J K, Leissler G, et al. Coatings for high temperature polymer composites[C] // *International SAMPE Symposium and Exhibition(Proceedings)*, 2001, 46(1): 572-585

[7] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 187-189

(编辑 吴坚)

(上接第 77 页)

3 结论

在 HIP 过程中, A3 钢模具材料对传递致密化有效应力的阻碍作用较大, 在设计成形模具时应避免带深型腔的模具结构; GH1131 模具对 TC4 致密化的影响较小。受元素扩散的影响, 两种模具材料在 HIP 过程中均对 TC4 合金表面形成污染, A3 钢模具对材料表面组织的影响层较薄, 但易形成波浪形的粗糙表面, GH1131 对成形材料的影响层厚度超过了 100 μm , 为了获得高精度、无污染表面, TC4 合金 HIP 净成形时两种模具均需要进行表面处理, 形成与 TC4 兼容的保护层。

参考文献

[1] Delo D P, Piehler H R. Early stage consolidation mechanisms during hot isostatic pressing of Ti-6Al-4V powder compacts[J]. *Acta Mater.*, 1999, 47(9): 2841-2852

[2] Li W B, Ashby M F, Easterling K E. On densification and shape change during hot isostatic pressing[J]. *Acta Metal*, 1987, 35: 2831-2842

[3] Songm M C, Kim H G, Kim K T. Creep densification of copper powder compact [J]. *Int. J. Mech. Sic.*, 1996, 38(11): 1197-1208

[4] Seliverstov D, Samarov V, Kratt E. Development and

manufacture of "net shape" critical rotating parts for rocket propulsion systems from Ni-base superalloy[R]. *AIAA-99-2898*

[5] Guichard D, Laithier F, Fournier J P. Development of powder metallurgy impellers for vinci hydrogen turbopump[R]. *AIAA 2000-3831*

[6] Jeon Y C, Kim K T. Near-Net-shape forming of 316L stainless steel powder under hot isostatic pressing [J]. *Int. J. Mech. I Sci.*, 1999, 41: 815-830

[7] Pevsky E. Container influence on shrinkage under hot isotatic pressing-shrinkage anisotropy of a cylindrical specimen [J]. *Int. J. Solids Structure*, 1998, 35(18): 2283-2303

[8] Delo D P, Dutton R E, Semiatin S L, et al. Modeling of hot isostatic pressing and hot ri axial compaction of Ti-6Al-4V powder[J]. *Acta Mater.*, 1999, 47(11): 3159-3167

[9] Kim H S. Densification mechanisms during hot isostatic pressing of stainless steel powder compacts[J]. *J. Mater. Processing Tech.*, 2002, 123: 319-322

[10] *Advances in Net-Shape Powder Metallurgy*, <http://www.afrl.af.mil/techconn/index.htm>. Reference document ML-03-18

(编辑 吴坚)