

RTM 用 R602 树脂性能及工艺

邓火英 孙宝岗 谭朝元 凌 英

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 研制开发出了一一种低黏度、高活性、高性能的室温 RTM 成型用树脂体系——R602,其凝胶温度为 105℃,固化温度 125℃,后处理温度 175℃, T_g 为 178℃;该树脂体系室温黏度较低,适用期在 50 h 以上;固化产物和复合材料具有优异的综合力学和抗吸水性能,树脂的拉伸强度为 97.2 MPa,断裂延伸率为 4.12%,弯曲强度为 162.6 MPa。SEM 结果显示 R602 树脂体系对纤维具有很好的浸润性。

关键词 RTM,环氧树脂,室温,R602 树脂体系

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.012

High Performance Matrix Resin for Room Temperature RTM Process

DENG Huoying SUN Baogang TAN Zhaoyuan LING Ying

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

Abstract This paper introduce a new R602 resin system for room temperature RTM process, which have low viscosity, high reaction activity and good properties. The resin began to gel at 105℃, to cure at 125℃ and to handle for better properties at 175℃, the T_g is 178℃. R602 resin system have low viscosity at room temperature and its pot-life is more than 50 hour. The cured resin and composites of R602 resin system also exhibit excellent mechanical properties and hygroscopic resistance property. The tensile strength of the cured product is 97.2 MPa, fracture elongation percentage is 4.12%, and flexural strength is 162.6 MPa. In addition, the SEM reveal that the impregnation of the R602 resin to fiber is very good.

Key words RTM, Epoxy resin, Room temperature, R602 resin system

0 引言

RTM 是复合材料成型工艺中发展迅速的一种成型工艺^[1],目前可以取代预浸料/热压罐工艺^[2]。RTM 工艺对树脂的要求较高,要求树脂有较低的黏度及足够长的凝胶时间^[3-4]。此外,树脂还应具有较高的力学和物理性能。对于航空航天用高性能结构复合材料而言,一般采用高性能的环氧和双马等耐热树脂体系。国内北京航空制造工程研究所及西北工业大学等对 RTM 专用树脂做了一些研究工作。本文针对航天耐热树脂基结构复合材料的应用需求,研制了低黏度、高性能环氧树脂体系,以拓宽 RTM 工艺及产品的应用范围。

1 实验

1.1 主要原材料

R602 环氧树脂体系,自制;T700 经编布,市售;E

玻璃纤维,南京玻璃钢研究设计院。

1.2 试验方法

采用旋转黏度计 NDJ-79 测定树脂的黏度;采用 PYRIS 1 型差示扫描量热仪和动态力学分析仪对体系进行固化行为和 DMA 分析;树脂浇铸体的力学性能按 GB/T 2568—1995、GB/T 2570—1995 在 MTS 材料试验机上进行;真空挥发性能按照 QJ1558—88 进行测试;复合材料力学性能按 GB/T3354—1999、GB/T 3856—2005、GB/T 3356—1999、JC/T773—96 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系固化行为

表 1 为 R602 树脂体系在不同升温速率下的固化反应特性。为了消除升温速率的影响,进一步应用外推法求取升温速率为 0 时的峰值温度,从而确定最

佳固化温度范围,结果见图1,由图1可得R602树脂体系的凝胶温度为105℃,固化温度125℃,后处理温度175℃,从而确定其固化制度为105℃/2 h→125℃/2 h→175℃/2 h。

表1 不同升温速率的DSC分析

Tab.1 Analysis of DSC in different heating-up velocity

升温速率/℃·min ⁻¹	始峰温度/℃	峰顶温度/℃	峰终温度/℃
5	114.8	139.1	182.4
10	118.9	155.7	207.2
20	140.4	181.8	222.3

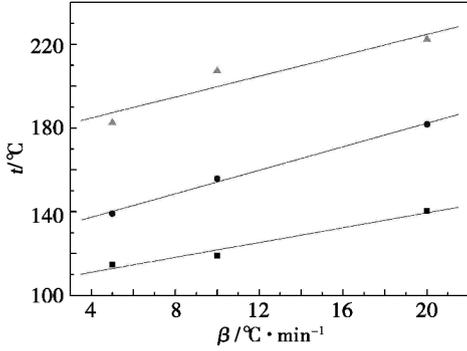
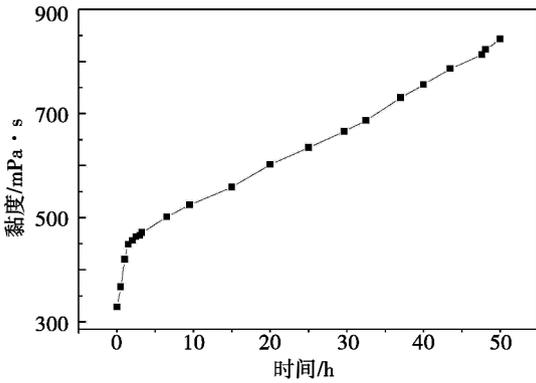


图1 DSC峰值温度外推图

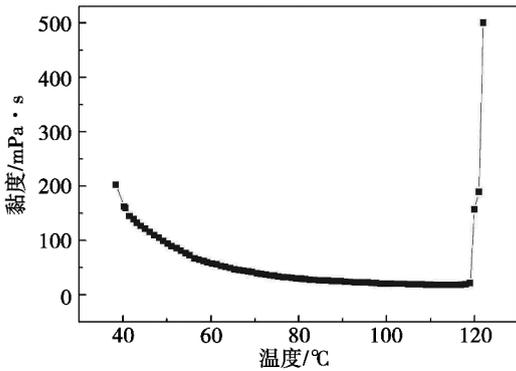
Fig.1 Calculating temperature from the DSC results

2.2 树脂体系适用期

图2为R602树脂20℃的黏度—时间和黏度—温度曲线。



(a) 黏度—时间



(b) 黏度—温度

图2 R602树脂的黏度—时间及黏度—温度曲线

Fig.2 Viscosity-time and viscosity-temperature curves of R602 resin

由图2可知该树脂体系的室温黏度较低,20℃下约为300 mPa·s,能够满足室温RTM成型工艺的黏度要求,且在50 h内维持在300~850 mPa·s,具有较长的树脂适用期。黏度—温度曲线显示该树脂体系最低黏度约为20 mPa·s,在120℃左右迅速出现凝胶,反应活性高,固化速度快,可见R602树脂具有较好的工艺性。

2.3 R602与BA9912的性能比较

R602树脂体系的DMA曲线如图3所示。可以看出,R602树脂体系的 T_g 为178℃,可见R602树脂体系具有较好的耐热性。

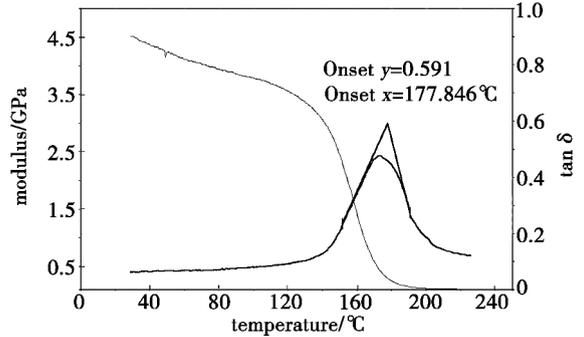


图3 R602树脂的DMA曲线

Fig.3 DMA curves of R602 resin system

R602树脂浇铸体的主要性能如表2所示,并与国内用于RTM室温成型工艺的常用树脂BA9912树脂的性能进行了对比^[5]。由表2可见,R602树脂的强度、模量、韧性都较好,力学性能稍优于BA9912树脂。

表2 R602树脂与BA9912树脂性能比较

Tab.2 Comparison of properties between R602 resin and BA9912 resin

树脂	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂延伸 率/%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
R602	97.2	3.46	4.12	162.6	3.55
BA9912	74.3	3.36	2.79	109	3.73

由表3可以看出R602树脂体系满足太空用复合材料真空总质量损失及可疑挥发物的指标。该树脂体系成型的复合材料吸水率仅为0.16%,因此可在潜水用结构复合材料方面进行深入研究。

表3 R602树脂的真空挥发和吸水性能

Tab.3 Volatility in vacuum of R602 resin

真空总质量损失 TML/%	收集到的可疑挥发 物 CVCM/%	吸水率/wt% (23℃,24 h)
0.68	0	0.16
≤2% (要求值)	≤0.1% (要求值)	

2.4 复合材料性能

采用真空辅助 RTM 成型技术分别制备了 T700 无纬布复合材料 $[(\pm 45/0/90/0/\pm 45)_3]$ 和 E 玻璃布单向板,其基本力学性能见表 4。可以看出,所制备的复合材料具有较为理想的综合力学性能。

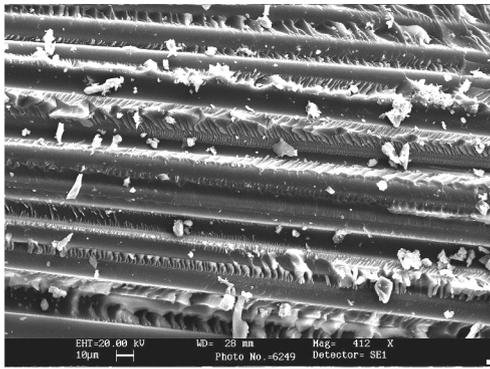
表 4 复合材料力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of composites

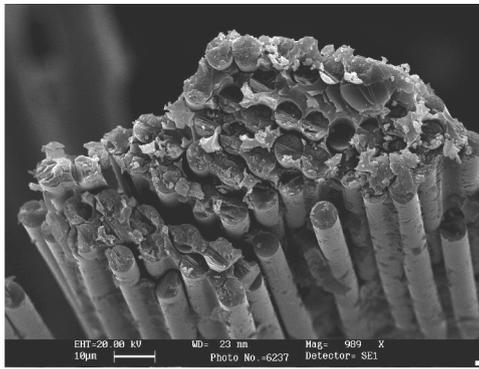
材料	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	层剪强度 /MPa
T700 无纬布复合材料	910	60.8	802	39.4	40.4
E 玻璃布单向板 ¹⁾	749	36.7	1080	29.4	78.1

注:1)均为 0° 方向。

为了进一步考察树脂对纤维的浸润及复合材料界面粘结情况,对玻璃纤维和碳纤维复合材料弯曲断面进行 SEM 观察,如图 4 所示。



(a) GF/R602



(b) CF/R602

图 4 复合材料弯曲断面 SEM

Fig. 4 SEM of flexural cross-section of composite

材料破坏后纤维表面粘满了树脂并保持着连续相状态,表明树脂基体对纤维具有很好的浸润性,纤维分布均匀,纤维和基体之间几乎没有孔隙,说明所研制的 RTM 树脂与纤维的界面粘接较强,材料受力后树脂可以将应力传递给纤维,使纤维均匀破坏,有效地发挥了纤维的强度,提高了复合材料的性能。

3 结论

(1) 研制的 R602 树脂的凝胶温度为 105°C , 固化温度 125°C , 后处理温度 175°C 。

(2) R602 树脂 T_g 为 178°C 。

(3) R602 树脂固化产物及其复合材料具有优异的综合力学性能,其拉伸强度为 97.2 MPa , 断裂延伸率为 4.12% , 弯曲强度为 162.6 MPa 。且该树脂对纤维有很好的浸润性,与纤维的界面粘接良好。

(4) R602 树脂体系满足太空用复合材料真空总质量损失及可疑挥发物的技术指标,且抗吸水性能较好。

(5) 研制的 R602 树脂室温黏度较低,且能在 50 h 内体系黏度维持在 $300\sim 850\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 具有较长的树脂适用期。

参考文献

- [1] 梁志勇,段跃新,林云,等. 乙烯基酯树脂体系流变特性及 RTM 工艺窗口预报研究[J]. 材料工程,2001(8):36-39
- [2] 盛永清. 航空树脂基复合材料技术发展[J]. 西安航空技术高等专科学校学报,2008,26(1):12-15
- [3] 段华军,王翔,杨小利,等. 低黏度高耐热环氧树脂组成物研究[J]. 热固性树脂,2005,20(1):31-33
- [4] 段华军,等. RTM 工艺国内外研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2000(5):46-48
- [5] 李小兵,孙占红,曹正华. 真空辅助树脂灌注配套基体树脂的制备及性能[J]. 热固性树脂,2006,21(1):4-7

(编辑 吴坚)