

发射箱箱盖RTM树脂体系流变特性研究

黄立果¹, 徐淑权²

(1. 西北工业集团有限公司, 西安 710043; 2. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究发射箱箱盖RTM树脂体系流变特性, 建立等温化学流变模型, 预测不同温度下低黏度平台所维持的时间, 为树脂传递模塑(RTM)工艺提供理论依据和质量保证。 **方法** 采用旋转黏度计测试树脂体系动态黏度和静态黏度, 运用双阿累尼乌斯方程研究树脂体系等温黏度特性, 建立等温化学流变模型。 **结果** 黏度特性显示, 树脂体系随着时间的延长, 黏度不断增加, 且温度越高, 黏度增长越快。建立了等温化学流变模型方程。 **结论** 等温化学流变模型理论模拟黏度值与实验结果相吻合, 并预测出树脂体系在50~90℃之间呈现低黏度平台, 符合RTM工艺要求。

关键词: 海因环氧树脂; 流变; 黏度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0060-04

The Rheological Properties of the RTM Resin System Used in the Cover of Launch Box

HUANG Li-guo¹, XU Shu-quan²

(1. Northwest Industrial Group Co., Ltd., Xi'an 710043, China;

2. No.59 Research Institute of Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This research studied the rheological properties of the RTM resin system used in the cover of launch box, and established an isothermal chemical rheological model which predicted the sustaining time of the low-viscosity platform at different temperatures, providing a theoretical basis and quality assurance for the RTM process. The dynamic viscosity and static viscosity of the resin system was tested by rotational viscometer. Isothermal viscosity characteristics and the isothermal chemical rheological model were studied by double Arrhenius equation. Viscosity characterization showed that the viscosity of resin system was increased over time, and the higher temperature was, the faster the increase of viscosity was. The isothermal chemical rheological model equation was established. Theoretical simulation viscosity values of isothermal chemorheology model was in consistency with experimental results and predicted that the resin system would exhibit a low viscosity platform between 50~90℃, which met requirements of RTM process.

KEY WORDS: hein epoxy; rheology; viscosity

贮存、运输和发射一体化技术是先进弹箭武器系统的重要发展趋势, 发射箱箱盖作为其关键部件, 低成本化和轻量化是武器系统提出的两大迫切需求。利用树脂传递模塑(RTM)工艺制造的树脂基复合材料箱盖, 是实现装备低成本和轻量化目标的重要解决方案^[1-2]。RTM制造的复合材料箱盖与金属材料相比, 具有成本低、质量轻、作战机动性强、变形量小以及耐腐蚀性好等优点^[3-4]。

RTM工艺要求树脂体系的化学流变行为具有适宜的低黏度平台特性, 即发射箱箱盖用RTM工艺成形时, 树脂体系能够顺利充满模腔, 且纤维能够被树脂完全浸透^[5-7]。通过建立树脂体系等温化学流变模型, 即树脂体系黏度-温度、黏度-时间之间的函数关系, 从而可以预测任意温度或者时间下树脂体系的黏度, 保证RTM工艺参数的优化和产品质量^[8-10]。

文中以海因环氧树脂为基体, 顺丁烯二酸酐为固

收稿日期: 2014-12-10

作者简介: 黄立果(1979—), 男, 四川泸县人, 西北工业集团有限公司工程师, 主要研究方向为制冷与低温技术。

化剂,研究了应用于RTM工艺的海因环氧树脂/顺丁烯二酸酐树脂体系的流变特性,并建立相应的等温化学流变模型,为预测成形工艺参数和保证产品质量提供理论依据^[11-12]。

1 实验

1.1 材料

材料:海因环氧树脂,环氧值为0.71,工业级;顺丁烯二酸酐,化学纯。

1.2 方法

将等化学当量的顺丁烯二酸酐与海因环氧树脂混合均匀,加热到50℃,使顺丁烯二酸酐完全溶解,迅速降到室温,放入冰箱中备用。

采用NDJ-5S型旋转黏度计测定树脂体系的黏度特性,动态黏度的升温速率为2℃/min,静态黏度的测试温度分别为50,60,70,80,90℃。

2 结果与讨论

2.1 动态黏度分析

海因环氧树脂/顺丁烯二酸酐树脂体系动态黏度见图1。反应初始阶段,化学反应较慢,温度是影响黏度的主要因素。温度升高会使分子间运动能力加强,分子间距离加大,摩擦阻力变小,宏观表现为黏度随温度升高而变小。当温度升高到一定程度时,分子间交联反应进程加快,黏度变大,当其与温度引起的黏度降低相平衡时,便会出现一个低黏度平台。温度继续升高,分子间化学交联反应加快,成为影响黏度的主要因素^[13-14]。此时分子链不断增长,分子间移动困难,宏观表现为黏度迅速变大。由图1可知,温度在50~110℃之间出现了一个低黏度平台,可作为RTM成形工艺的窗口。

2.2 静态(等温)黏度分析

海因环氧树脂/顺丁烯二酸酐树脂体系分别在50,60,70,80和90℃下的静态黏度见图2。随着时间的延长,树脂体系的黏度越来越大,这是由于分子间的化学交联反应,使相对分子质量不断增加,宏观表现为黏度随着时间的延长而增大。温度越高,树脂体系的黏度增长越快,达到相同黏度所用时间越少。这是

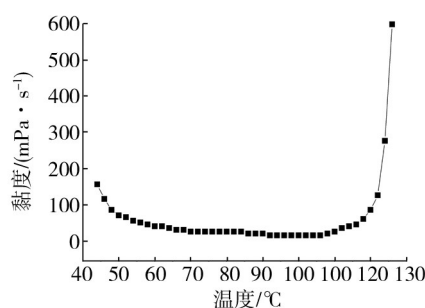


图1 动态黏度

Fig.1 The chart of dynamic viscosity

由于温度越高,分子的活性越大,更容易接触反应,使相对分子质量不断增加^[15-16]。

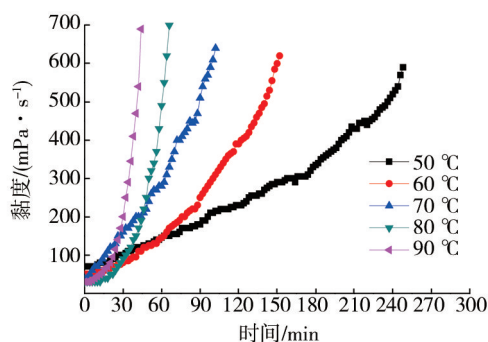


图2 不同温度下的静态黏度

Fig.2 The chart of static viscosity at different temperatures

2.3 等温化学流变模型建立

文中采用双阿累尼乌斯方程^[17],研究树脂体系等温黏度特性,所使用的黏度方程为:

$$\frac{\eta_t}{\eta_0} = a \exp(nt) \quad (1)$$

式中: η_t 为 t 时刻树脂体系的黏度; η_0 为零时刻树脂体系的黏度; a, n 为模型参数; t 为时间。其中 η_0, a, n 均符合阿累尼乌斯方程。

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

$$a = k_3 \exp(k_4/T) \quad (3)$$

$$n = k_5 \exp(k_6/T) \quad (4)$$

式中: k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 和 k_6 均为模型参数。

2.3.1 初始黏度方程的确定

将初始黏度方程 $\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T)$ 两边取对数,得到方程(5)。

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (5)$$

由式(2)可知, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 成线性关系,以 $\ln \eta_0$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图,得到图3所示的 $\ln \eta_0 - 1/T$ 图。

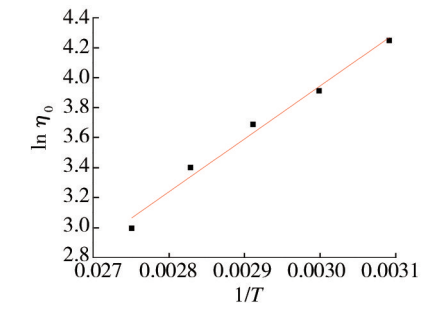


图3 $\ln \eta_0-1/T$
Fig.3 $\ln \eta_0-1/T$

由图3斜率和截距,可计算出 k_1,k_2 的值分别为 $1.27 \times 10^{-3},3537.93$,然后将 k_1,k_2 带入式(5)中,得到初始黏度方程:

$$\eta_0 = 1.27 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{3537.93}{T}\right)$$

(6)

2.3.2 模型参数的确定

分别将50,60,70,80和90℃下的 η/η_0 定义为修正黏度,用 η/η_0 对时间 t 作图,得到修正黏度与时间的关系,见图4。

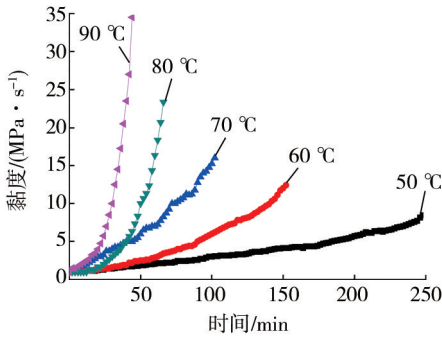


图4 修正黏度曲线
Fig.4 Curve of corrected viscosity

对修正黏度曲线进行最小方差拟合,便可得出各个温度下的模型参数,结果见表1。

表1 各温度下的模型参数值
Tab.1 Model parameter values at different temperatures

温度/℃	a	n
50	2.593 634	0.026 22
60	0.890 938	0.070 57
70	0.305 985	0.138 25
80	0.043 451	0.282 20
90	0.011 825	0.620 18

由式(3)两边取对数,可知 $\ln a$ 与 $1/T$ 成线性关系,将 $\ln a$ 对 $1/T$ 作图,得到图5,并求出模型参数 k_3,k_4 的

值分别为 5.15×10^{-11} 和16 171.93。于是,得出模型参数 a 的方程为:

$$a=6.80 \times 10^{-22} \exp(16\ 171.93/T)$$

(7)

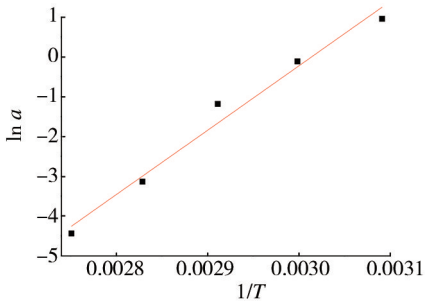


图5 $\ln a-1/T$
Fig.5 $\ln a-1/T$

由式(4)两边取对数,可知 $\ln n$ 与 $1/T$ 成线性关系,将 $\ln n$ 对 $1/T$ 作图,得到图6,并求出模型参数 k_5,k_6 的值分别为 4.24×10^{10} 和-9076.66。于是,得出模型参数 n 的方程为:

$$n=4.24 \times 10^{10} \exp(-9076.66/T)$$

(8)

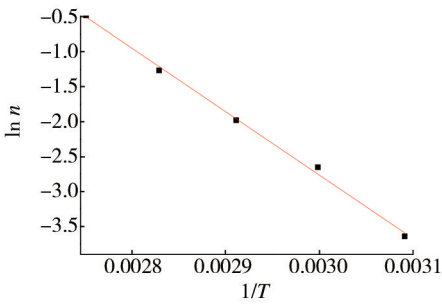


图6 $\ln n-1/T$
Fig.6 $\ln n-1/T$

2.3.3 等温化学流变模型的建立

将式(6)—(8)代入式(1)整理可得到树脂体系的等温化学流变模型,温度和时间的函数为:

$$\eta_t = 8.65 \times 10^{-25} \exp\left[\frac{1.97 \times 10^4}{T} + 4.24 \times 10^{10} t \exp\left(\frac{-9076.66}{T}\right)\right]$$

(9)

为验证各配方等温化学流变模型的可行性,用式(9)对各温度下的修正黏度进行预测,并与实验修正黏度进行对比,结果见图7,实验修正黏度与模型预测的黏度基本重合,所以式(9)的黏度模型,可用来预测相应配方的树脂体系的黏度。

2.4 RTM工艺黏度窗口预测

对于RTM成形工艺,黏度是评价成形工艺好坏的

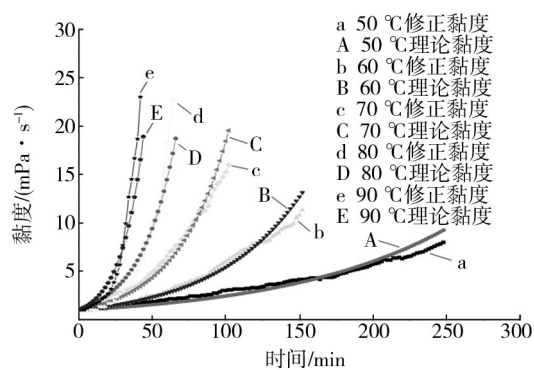


图7 实验修正黏度与理论修正黏度对比

Fig7 Comparison chart of experimental viscosity and theoretical corrected viscosity

重要指标之一。通常树脂体系黏度在200~500 mPa·s为成形工艺的最佳黏度。通过等温化学流变模型式(9),预测了50~90℃下,满足RTM成形工艺树脂体系黏度所维持的时间(见表2),在50~90℃之间树脂体系保持低黏度(≤500 mPa·s)的时间均大于40 min,因此海因环氧树脂/顺丁烯二酸酐体系在50~90℃之间可满足发射箱箱盖RTM成形的工艺要求。

表2 RTM工艺窗口预测

Tab.2 Prediction of RTM processing window

温度/℃	时间/min			
	≤200 mPa·s	≤300 mPa·s	≤400 mPa·s	≤500 mPa·s
50	96	158	200	236
60	76	100	122	140
70	40	62	72	90
80	36	50	58	62
90	30	34	38	42

3 结语

1) 采用双阿累尼乌斯方程推导出树脂体系的等温化学流变模型为 $\eta = 8.64 \times 10^{-25} \exp[1.97 \times 10^4/T + 4.24 \times 10^{10}t \times \exp(-9076.66/T)]$,并预测了50~90℃下的黏度,与实验测试黏度有很好的重合性。

2) 用等温化学流变模型预测了树脂体系在50,60,70,80和90℃下的工艺窗口,其到达500 mPa·s的时间分别为236,140,90,62和42 min,可满足发射箱箱盖RTM工艺要求。

参考文献:

[1] 杨坚,贺晔红,李嘉禄. 航空发动机用复合材料支架成形工

艺探索[J]. 航空精密制造技术,2011,47(4):36—38.

YANG Jian, HE Ye-hong, LI Jia-lu. A Molding Process Explore of Composite Scaffold Used in Aeroengine[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2011, 47(4): 36—38.

[2] 杨春霞,朱永明,蒋立正. RTM技术在波纹板制造中的应用探讨[J]. 电子机械工程,2010,26(5):37—39.

YANG Chun-xia, ZHU Yong-ming, JIANG Li-zheng. Investigate of the RTM Technology Used in the Manufacture of Corrugated Board[J]. Electronic Mechanical Engineering, 2010, 26(5): 37—39.

[3] 陈建升,左红军,杨海霞,等. 适用于RTM成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. 航空材料学报,2006,26(3):183—186.

CHEN Jian-sheng, ZUO Hong-jun, YANG Hai-xia, et al. The Study on Synthesis and Properties of Polyimide Resin Applying to RTM Molding[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 183—186.

[4] 孟秀青,张静,陈伟明,等. RTM成型用高性能环氧树脂基体的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2011,12(1):33—35.

MENG Xiu-qing, ZHANG Jing, CHEN Wei-ming, et al. The Study on High-performance Epoxy Resin Matrix Used in RTM Molding[J]. FRP/Composites, 2011, 12(1): 33—35.

[5] MARCO M, DEBORA P, MAURIZIO N, et al. Effect of Carbon Nanofibers on the Cure Kinetics of Unsaturated Polyester Resin: Thermal and Chemorheological Modeling[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71: 1507—1516.

[6] 邓鹏,石松,周燕,等. 含硅芳炔树脂的化学流变特性[J]. 宇航材料工艺,2011,18(4):24—31.

DENG Peng, SHI Song, ZHOU Yan, et al. Rheological Properties of Resin Containing Silicon Aralkynyl[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 18(4): 24—31.

[7] 崔贵玲,王柏臣,马克明,等. RTM工艺专用环氧树脂体系的研究[J]. 固体火箭技术,2010,33(4):467—471.

CUI Gui-ling, WANG Bai-chen, MA Ke-ming, et al. The Study on Epoxy Resin System Used in RTM Process[J]. Solid Rocket Technology, 2010, 33(4): 467—471.

[8] 王子昂,周权,陈麒,等. RTM用苯乙炔封端聚(甲基次乙炔基硅烷)树脂的流变特性[J]. 功能高分子学报,2011,24(2):154—169.

WANG Zi-ang, ZHOU Quan, CHEN Qi, et al. Rheological Properties of Benzene Acetylene-terminated Poly (Methyl Acetylene Silane) Resin Used in RTM[J]. Functional Polymers, 2011, 24(2): 154—169.

[9] DOM NGUEZ J C, ALONSO M V, OLIET M, et al. Kinetic Study of a Phenolic-novolac Resin Curing Processnb by Rheological and DSC Analysis[J]. Thermochimica Acta, 2010, 498: 39—44.

[10] ADRIANA A S, S BASTIEN L, DEBORA B N, et al. New Ep

(下转第68页)

- [4] ADAMS D S. Mars Exploration Rover Airbag Landing Loads Testing and Analysis[C]// Collection of Technical Papers – AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Material, 2004.
- [5] MCKINNEY J, TAYLOR T. Use of LSDYNA to Simulate the Airbag Landing Impact Attenuation of the Kistler K1 Reusable Launch Vehicle[C]// 5th International LS-DYNA User's Conference, Livermore, CA, 1998.
- [6] STEIN J, SANDY C. Recent Developments in Inflatable Airbag Impact Attenuation Systems for Mars Exploration[C]// 44th AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, Norfolk, Virginia, 2003, AIAA 2003-1900:1—6.
- [7] 陈帅, 李斌等, 温金鹏, 等. 软着陆气囊缓冲特性与参数设置的理论研究[J]. 振动与冲击, 2009, 28(4):25—28.
CHEN Shuai, LI Bin, WEN Jin-peng et al. Cushioning Characteristic and Parameter Design of a Soft Landing Airbag [J]. Journal of Vibration and Shock, 2009, 28(4):25—28.
- [8] 温金鹏, 李斌, 谭德伟, 等. 考虑织布弹性的软着陆气囊缓冲特性研究[J]. 振动与冲击, 2010, 29(2):79—83.
WEN Jin-peng, LI Bin, TAN De-wei, et al. Cushioning Characteristics of a Soft Landing Airbag with Elastic Fabric[J]. Journal of Vibration and Shock, 2010, 29(2):79—83.
- [9] 戈嗣诚, 施允涛. 无人机回收气囊缓冲特性研究[J]. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(4):458—463.
GE Si-cheng, SHI Yun-tao. Study on Cushioning Characteristics of Air Bag for RPV Recovery[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 1999, 31(4):458—463.
- [10] 张元明. 无人机回收减震气囊的理论研究[J]. 液压与气动, 2005(2):28—31.
ZHANG Yuan-ming. Study of Air Bag Impact Attenuation System for UAV[J]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2005 (2):28—31.
- [11] 齐明思, 刘守君, 赵奇, 等. 缓冲气囊着陆过程仿真研究[J]. 包装工程, 2013, 34(23):5—8.
QI Ming-si, LIU Shou-jun, ZHAO Qi, et al. Simulation Research on Landing Process of Cushion Airbag[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23):5—8.
- [12] 杨卫, 齐明思, 张皎. 冲压式快速空投硬式气囊缓冲技术研究[J]. 包装工程, 2010, 31(5):106—108.
YANG Wei, QI Ming-si, ZHANG Jiao. Research on Punched Quick Airdrop Cushion[J]. Packaging Engineering, 2010, 31 (5):106—108.
- [13] 尹汉锋, 文桂林, 韩旭. 空投设备缓冲气囊的优化设计[J]. 系统仿真学报, 2008, 20(5):1325—1327.
YIN Han-feng, WEN Gui-lin, HAN Xu. Optimal Design of Airbag Impact Attenuation System for Airdropping Equipment [J]. Journal of System Simulation, 2008, 20(5):1325—1327.
- [14] 牛四波, 王红岩, 迟宝山, 等. 重装回收系统双气室气囊缓冲特性分析[J]. 振动与冲击, 2012, 31(10):74—78.
NIU Si-bo, WANG Hong-yan, CHI Bao-shan, et al. Cushioning Characteristics of Double-chamber Airbag for Heavy Equipment Recovery System[J]. Journal of Vibration and Shock, 2012, 31(10):74—78.
- [15] 王亚伟, 杨春信, 柯鹏. 货台空投系统气囊缓冲过程仿真[J]. 系统仿真学报, 2007, 28(4):3176—3179.
WANG Ya-wei, YANG Chun-xin, KE Peng. Airbag Cushion Process Simulation for Cargo Airdrop System[J]. Journal of System Simulation, 2007, 28(4):3176—3179.

(上接第 63 页)

- oxy Systems Based on Ionic Liquid[J]. Polymer, 2013, 54: 2123—2129.
- [11] 齐会民, 王春兰, 高金森. RTM用含硅芳炔树脂的流变特性与固化反应动力学[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009, 32(6): 62—66.
QI Hui-min, WANG Chun-lan, GAO Jin-miao. Rheological Properties and Curing Kinetics of RTM Resin Containing Silicon Aralkynyl[J]. FRP/Composites, 2009, 32(6):62—66.
- [12] DOM NGUEZ J C, ALONSO M V, OLIVET M, et al. Chemorheological Analysis of a Gelled Resol Resin Curing Under Non-isothermal Conditions by Shear Strain[J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 1237—1243.
- [13] JUNG O P, YOON B J, SRINIVASARAO M. Effect of Chemical Structure on the Crosslinking Behavior of Bismaleimides: Rheological Study[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166:925—931.
- [14] ERNEST E S, ABDULLAH M Z, LOH W K, et al. FSI Implications of EMC Rheological Properties to 3D IC with TSV Structures during Plastic Encapsulation Process[J]. Microelectronics Reliability, 2013, 51:600—611.
- [15] NGUYEN H V, ANDREASSEN E, KRISTIANSEN H, et al. Rheological Characterization of a Novel Isotropic Conductive Adhesive-epoxy Filled with Metal-coated Polymer Spheres [J]. Materials and Design, 2013, 46: 784—793.
- [16] GARSCHKE C, PARLEVLIET P P, WEIMER C, et al. Cure Kinetics and Viscosity Modelling of a High-performance Epoxy Resin[J]. Polymer Testing, 2013, 32: 150—157.
- [17] 冉起超, 高念, 李培源, 等. 一种 RTM用苯并噁嗪树脂的工艺性及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 15—20.
RAN Qi-chao, GAO Nian, LI Pei-yuan, et al. Manufacturability and Composites Performance of One Kind of Benzoxazine Resin Used in RTM[J]. Composite Materials, 2011, 28 (1):15—20.