

## 发射箱用RTM树脂体系工艺性与固化性能研究

徐淑权<sup>1</sup>, 黄立果<sup>2</sup>, 蔡建<sup>1</sup>, 秦旭锋<sup>1</sup>, 白焘<sup>1</sup>, 汪道全<sup>1</sup>

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

**摘要:** **目的** 研究环氧树脂体系的黏度及固化性能, 为利用树脂传递模塑(RTM)工艺制造发射箱提供理论依据。 **方法** 采用旋转黏度计测试了E-51环氧树脂体系的动态黏度和静态黏度, 用非等温DSC法和平板小刀法研究了树脂体系的固化行为。 **结果** 在60~80℃下70 min, 树脂体系的黏度仍小于1000 mPa·s, 符合工艺要求, 并推导出了固化温度参数分别为60, 125, 180℃, 以及凝胶时间与温度的关系方程。 **结论** 温度区间60~80℃可作为发射箱RTM工艺的操作区间, 建议固化工艺制度为60, 90, 125℃下分别加热固化3.5, 2, 1 h, 后处理工艺为180℃下加热固化1 h。

**关键词:** RTM; 黏度; 固化性能

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)01-0115-05

## Process and Curing Properties of RTM Resin System for Launch Box

XU Shu-quan<sup>1</sup>, HUANG Li-guo<sup>2</sup>, CAI Jian<sup>1</sup>, QIN Xu-feng<sup>1</sup>, BAI Tao<sup>1</sup>, WANG Dao-quan<sup>1</sup>

(1. No. 59 Research Institute of Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Northwest Industrial Group Co., Ltd., Xi'an 710043, China)

**ABSTRACT:** The aim of this work was to study the viscosity and curing properties of epoxy resin system, in order to provide a theoretical basis for manufacturing launch box using RTM process. The dynamic viscosity and static viscosity of the E-51 epoxy resin system were tested by rotational viscometer. The curing behavior of the resin system was studied using the non-isothermal DSC method and Flat knife method. The viscosity of the resin system was still less than 1000 mPa·s after 70 min at 60~80℃, which met the process requirements. And it was deduced that the curing temperature parameter was 60, 125 and 180℃ respectively, as well as the relationship equation of gel time and temperature. The temperature range 60~80℃ could be used as the operating range for RTM process to manufacture launch box. The recommended curing process of system was heat curing 3.5, 2 and 1 h at 60, 90 and 125℃ respectively, post-treatment process for the next 1 h at 180℃.

**KEY WORDS:** RTM; viscosity; curing performance

随着弹箭武器包装的发展,发射箱复合材料化已成为一种趋势,而且其对发射箱的成本和轻量化提出了更严苛的要求。利用树脂传递模塑(RTM)工艺制造的复合材料发射箱,与金属材料发射箱相比,具有质量轻、作战机动性强、变形量小以及耐腐蚀性好等特点<sup>[1-2]</sup>。RTM工艺具有很多优势:一次成形复杂结构制品,减少加工工序,从而降低成本<sup>[3]</sup>;制品表面光滑,尺寸精度高<sup>[4]</sup>;纤维含量高,性能优异<sup>[5]</sup>;效率高,投

资少。由此可见,RTM工艺是实现发射箱低成本和轻量化目标的重要途径之一<sup>[6-8]</sup>。

所谓的RTM技术原理为:在模具中铺设好增强材料或放入纤维预成型体,然后将液体树脂和固化剂分别从贮罐中抽出,经静态混合器混合均匀后,注射到模具中,加热固化形成所需产品<sup>[9-10]</sup>。目前,RTM技术的研究主要集中在树脂体系方面,环氧树脂以其良好的力学性能和成形工艺性,成为RTM用

收稿日期: 2015-03-29

作者简介: 徐淑权(1986—),男,吉林人,硕士,中国兵器工业第五九研究所助理工程师,主要研究方向为包装技术及材料工程化应用。

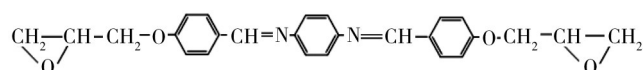
树脂体系的研究热点。然而普通环氧树脂固化产物较脆,抗冲击性能差,从而限制了其在高端包装产品上的应用。

液晶环氧树脂与普通环氧树脂相容性好,固化后可形成各项异性的“微纤”介晶域,受到外力作用时,能阻碍裂纹扩展,起到增韧作用,从而可拓宽环氧树脂在高端包装产品上的应用<sup>[1]</sup>。所以文中研究加入液晶环氧树脂后树脂体系的黏度和固化性能等特性,为新树脂体系在RTM工艺制造发射箱领域提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料

材料:E-51 环氧树脂,环氧值0.51,工业级;甲基六氢苯酐,工业级;苄基二甲胺,化学纯;液晶环氧树脂(DGEAZ)<sup>[12]</sup>,其结构式为:



### 1.2 仪器

仪器:NDJ-5S 型旋转黏度计,天津永利达材料试验机有限公司;差示扫描量热仪 DSC-60,日本岛津公司。

### 1.3 方法

E-51 与甲基六氢苯酐在室温下按质量比为 1:1 混合均匀,然后加入液晶环氧树脂 DGEAZ,加热到 160 ℃,使 DGEAZ 完全溶解后,迅速降到室温,最后加入质量分数 3% 的苄基二甲胺,室温下混合均匀后,放入冰箱中备用。

#### 1.3.1 黏度特性测试

采用 NDJ-5S 型旋转黏度计测试树脂体系的黏度,动态黏度的升温速率为 2 ℃/min,温度范围为 50~120 ℃;静态黏度测试温度点分别为 60, 65, 70, 75 和 80 ℃。

#### 1.3.2 DSC 测试

称取样品 5~10 mg,置于陶瓷坩埚中,采用差示扫描量热仪进行 DSC 测试, N<sub>2</sub> 气氛,流速为 20 mL/min。在 5, 10, 20 和 30 ℃/min 的升温速率下进行扫描,温度区间为 23~300 ℃。

#### 1.3.3 凝胶特性测试

参照 GB/T 7193.8—87,采用平板小刀法,测试树脂体系在 70, 80, 90, 100 和 110 ℃ 下的凝胶时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂体系工艺性分析

黏度是 RTM 工艺的重要指标,黏度太高,需增加注射压力,使成形变得困难,最终影响产品的性能。所以具有相对稳定和比较低的黏度,是 RTM 工艺的基本要求,一般 RTM 工艺的注射黏度小于 1000 mPa·s。

树脂体系动态黏度见图 1。由图 1 可知,随着温度的不断升高,树脂体系的黏度先降低,然后出现一个低黏度平台,最后黏度迅速升高。之所以会出现这种现象,是因为树脂体系的黏度主要受温度和化学交联反应的影响,反应初始阶段,化学反应比较慢,温度是影响黏度的主要因素,温度升高,使分子的运动能力加强,分子间距加大,宏观表现为黏度随温度升高而降低。当温度升高到一定程度时,温度促使树脂体系化学交联反应加快,引起黏度变大,此时化学交联反应对树脂黏度的影响不可忽视,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,化学交联反应成为影响黏度的主要因素,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<sup>[13-15]</sup>。

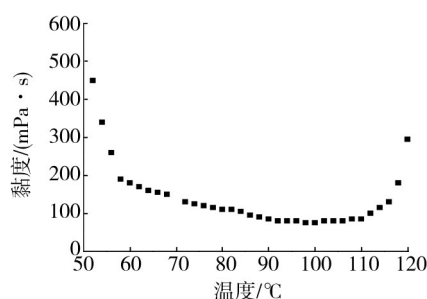


图 1 动态黏度

Fig.1 The figure of dynamic viscosity

由图 1 可知,温度在 60~115 ℃ 之间出现了一个黏度低于 200 mPa·s 的低黏度平台,在此区间,树脂体系的黏度小,流动性好,是 RTM 成形的最佳温度范围,可作为发射箱 RTM 成形工艺的黏度窗口。

为降低发射箱的制造成本,应尽可能选择在低温下进行 RTM 成形工艺,所以在 60~115 ℃ 的温度区间中选择 60, 65, 70, 75 和 80 ℃ 等 5 个温度点进行静态黏度研究,具体结果见图 2。可知,60, 65, 70, 75 和 80 ℃ 等 5 个温度下的静态黏度变化趋势相似,初始黏度均是温度越高黏度越低,且黏度都随反应时间的延长而不断增长。这是因为初始时刻温度越高,提供给分子

运动的能量越多,分子的运动促使分子间距变大,彼此间摩擦阻力变小,从而使树脂体系的黏度降低。在高温下,分子运动能力强,彼此间碰撞反应的几率大,促使化学交联反应进程加快,所以会出现初始黏度低,后来黏度突然增加的“反常”现象,如图2中75℃和80℃下的静态黏度所示。

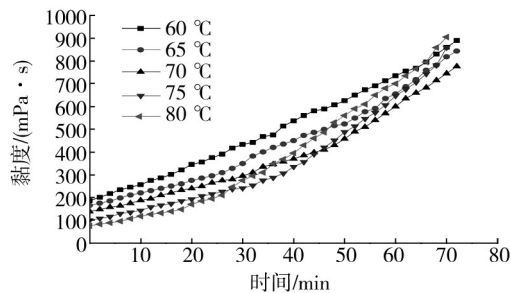


图2 静态黏度  
Fig.2 The figure of static viscosity

树脂体系在60~80℃的条件下,70 min后黏度仍然小于1000 mPa·s,满足发射箱RTM成形工艺的黏度和时间要求,所以可将60~80℃区间的任意温度点作为发射箱RTM工艺的注射温度。

2.2 固化性能分析

2.2.1 动态DSC分析

用动态DSC法研究树脂体系的固化过程,一般可分为固化反应温度( $\theta_i$ )、最佳固化温度即反应放热峰值温度( $\theta_p$ ),以及反应终止温度( $\theta_t$ ),见图3。由图3可知,树脂体系的固化反应温度与升温速率 $\beta$ 关系密切,随着升温速率的增加,树脂体系放热峰由宽变窄,而且固化反应温度、最佳固化温度以及反应终止温度均向高温移动,这是因为升温速率越大,dH/dt(单位时间产生的放热量)和热滞后性也越大,所以会产生放热集中和温度向高温方向移动的现象。从树脂体系的动态DSC分析中,可以得出不同升温速率下的特征固化温度,见表1。

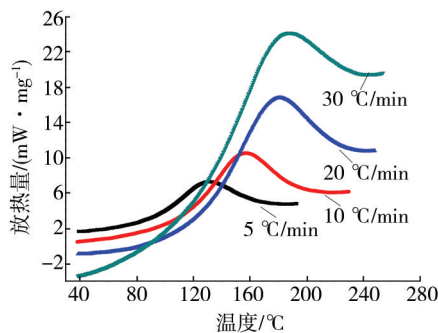


图3 DSC曲线  
Fig.3 The figure of DSC curves

表1 DSC数据  
Tab.1 The data of DSC

| $\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | $\theta_i$ | $\theta_p$ | $\theta_t$ |
|------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| 5                                              | 62         | 130        | 185        |
| 10                                             | 65         | 151        | 211        |
| 20                                             | 71         | 179        | 239        |
| 30                                             | 76         | 188        | 242        |

由DSC曲线中特征峰温度的变化规律可知,在确定树脂体系最佳固化温度时,会随升温速率的不同而得出不同的固化温度参数,为获得精确的固化温度工艺参数,可通过 $\theta \sim \beta$ 外推法来确定树脂体系的固化温度参数。

根据表1中的数据,以起始温度 $\theta_i$ 、峰值温度 $\theta_p$ 和终止温度 $\theta_t$ 分别对升温速率 $\beta$ 作图,线性拟合直线,外推到 $\beta=0$ ,作为树脂体系的凝胶温度、固化温度和后处理温度<sup>[16-17]</sup>。图4为 $\theta \sim \beta$ 图,根据图4中3条拟合直线,可得出固化温度参数 $\theta_i=60^{\circ}\text{C}$ , $\theta_p=125^{\circ}\text{C}$ , $\theta_t=180^{\circ}\text{C}$ 。

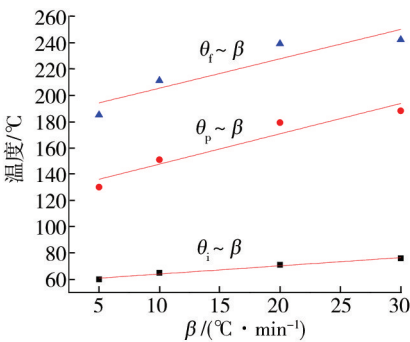


图4  $\theta \sim \beta$ 曲线  
Fig.4  $\theta \sim \beta$  curve

2.2.2 凝胶特性分析

凝胶时间,是指树脂胶液在一定的环境和设定的温度下,树脂体系形成三维网络结构的时间点。树脂体系凝胶后,黏度变得非常大,难以流动成形,所以某温度下树脂的凝胶时间,是确定树脂固化成形和固化时间的重要参考依据。

树脂体系的凝胶时间-温度曲线见图5,其在70, 80, 90, 100和110℃下的凝胶时间分别为7402, 4819, 3142, 1984和1427 s。可见温度越高,分子运动越激烈,碰撞反应的机会越多,宏观表现为温度越高,凝胶时间越短<sup>[18]</sup>。

Flory凝胶理论认为,在多官能团缩聚反应中,可通过凝胶时间表征线性低聚物向体型三维网络转变的过程<sup>[19]</sup>。当树脂体系达到凝胶时,假设反应程度相同,反应程度不受温度和实验条件的影响。由化学反



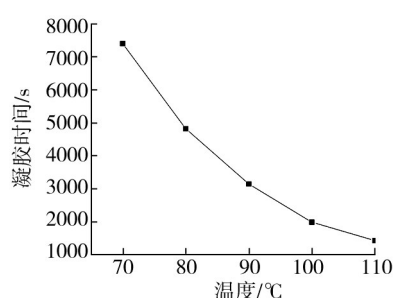


图5 凝胶时间-温度曲线

Fig.5 Gel time-temperature curve

应速率方程和 Arrhenius 方程,可推导出以下公式:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (1)$$

对  $t=0 \sim t_{\text{gel}}$  积分得到:

$$\ln \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln A_0 - \frac{E}{RT} + \ln t_{\text{gel}} \quad (2)$$

即:

$$\ln t_{\text{gel}} = C + \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中:  $E$  为表观活化能(J/mol);  $T$  为绝对温度(K);  $R$  为气体常数,  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $t_{\text{gel}}$  为凝胶时间(s);  $C$  为常数;  $A_0$  为频率因子;  $\alpha$  为固化度;  $t$  为时间(s)。

由式(3)可知,  $\ln t_{\text{gel}}$  与  $1/T$  为线性关系。根据凝胶时间数据,以  $\ln t_{\text{gel}}$  对  $(1000/T)$  作图,并线性拟合,可得活化能  $E$  为  $44.25 \text{ kJ/mol}$ ,  $C$  为  $-6.15$ 。

将凝胶化参数代入式(3)中,得出凝胶时间与温度关系的模型方程,见式(4)。

$$t_{\text{gel}} = 1.49 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{5320}{T}\right) \quad (4)$$

通过式(4)模拟出的不同温度下的凝胶时间关系见图6,并与实测凝胶时间进行对比验证,结果表明模型的理论值与实验值有很好的吻合性。

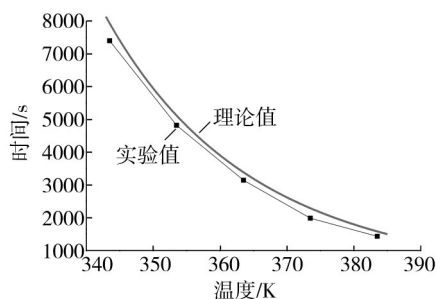


图6 凝胶时间理论值与实验值的对比

Fig.6 The comparison chart for theoretical and experimental values of gel time

### 2.2.3 树脂体系固化制度的制定

树脂固化反应,可在高温下短时间固化,也可在

低温下长时间固化。高温下固化,树脂体系反应激烈,固化物内应力大,易开裂,力学性能差;低温下固化,固化反应比较平缓,固化物网络结构致密,但在固化后期,树脂体系黏度变大,活性反应基团被“冻结”,致使固化不完全,为了获得性能优异的固化物,一般采用阶梯固化的方式进行固化。

根据凝胶时间与温度关系的模型方程(式(4)),推导出  $60^\circ\text{C}$  下树脂体系的理论凝胶时间为  $12\,620 \text{ s}$ ,树脂体系可在该温度下未凝胶之前反应大约  $3.5 \text{ h}$ ,使低分子在较低的黏度下充分反应变成大分子。同理可求出树脂体系在  $90^\circ\text{C}$  和  $125^\circ\text{C}$  下的理论凝胶时间分别为  $1 \text{ h}$  和  $0.5 \text{ h}$ ,但由于反应后期树脂黏度比较大,分子之间扩散慢,不易接触反应,为使树脂体系进一步反应,应适当延长加热时间,所以建议固化工艺制度为  $60, 90$  和  $125^\circ\text{C}$  下分别加热固化反应  $3.5, 2$  和  $1 \text{ h}$ 。由 DSC 分析可知,树脂体系若想获得更优的性能,需在  $180^\circ\text{C}$  下进行后处理,根据实践经验,建议后处理工艺为  $180^\circ\text{C}$  下加热  $1 \text{ h}$ 。

## 3 结语

1) 树脂体系在  $60\sim 80^\circ\text{C}$  之间,经过  $70 \text{ min}$  后,黏度仍符合 RTM 成形工艺要求,因此可将该温度区间作为发射箱 RTM 成形的操作区间。

2) 通过  $\theta \sim \beta$  外推法,推导出树脂体系的凝胶温度、固化温度和后处理温度分别为  $60, 125$  和  $180^\circ\text{C}$ 。由化学反应速率方程和 Arrhenius 方程推导出,凝胶时间与温度关系的模型方程为  $t_{\text{gel}}=1.49 \times 10^{-3} \exp(5320/T)$ 。建议固化工艺制度为  $60, 90, 125^\circ\text{C}$  下分别加热固化  $3.5, 2, 1 \text{ h}$ ,后处理工艺为  $180^\circ\text{C}$  下加热固化  $1 \text{ h}$ 。

## 参考文献:

- [1] 陈建升,左红军,杨海霞,等.适用于 RTM 成形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.
- [2] 孟秀青,张静,陈伟明,等. RTM 成形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.

- [3] 单奇艺,张堃,刘乐卿. 复合材料在导轨式发射装置上的应用动向[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(2):87—90.  
SHAN Qi-yi, ZHANG Kun, LIU Le-qing. Application Trends of Composite Material Used in Rail Launchers[J]. FRP/Composites, 2015(2):87—90.
- [4] 刘志杰,闫超,罗辑,等. 复合材料多隔板框梁结构的RTM工艺成形[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(1):82—86.  
LIU Zhi-jie, YAN Chao, LUO Ji, et al. Molding Process of RTM of Composite Multi-partition Box Beam Structure[J]. FRP/Composites, 2015(1):82—86.
- [5] 李伟东,刘刚,包建文,等. 贫胶预浸料—RTM成形工艺及其复合材料力学性能研究[J]. 航空材料学报,2014,34(3):57—62.  
LI Wei-dong, LIU Gang, BAO Jian-wen. The Study on Poor Glue Prepreg-molding Process of RTM and It's Mechanical Properties of Composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014,34(3):57—62.
- [6] 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 Jan, HE Ye-hong, LI Jia-lu. The Explore of Molding Process of Composite Scaffold Used in Aeroengine[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2011,47(4):36—38.
- [7] 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. The Investigate of Application of RTM Technology Used in Manufacture of Corrugated Board[J]. Electronic Mechanical Engineering, 2010,26(5):37—39.
- [8] 高希,杨世文. 基于汽车轻量化制造的热固性复合材料浅析[J]. 汽车实用技术,2014(2):84—88.  
GAO Xi, YANG Shi-wen. Analysis of Thermoset Composites Based on the Manufacturing of Automotive Lightweight[J]. Automotive Practical Technology, 2014(2):84—88.
- [9] 罗海涛,李娅娜,康永清. RTM成形复合材料共固化结合面性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2014(7):53—56.  
LUO Hai-tao, LI Ya-na, KANG Yong-qing. The Study on Properties of Co-curing Combination Surface of Composite Materials for RTM Molding[J]. FRP/Composites, 2014(7):53—56.
- [10] 赵卫生,孙超明,王文晶. RTM用改性乙烯基酯树脂体系成形工艺及性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(3):106—108.  
ZHAO Wei-sheng, SUN Chao-ming, WANG Wen-jing. The Study on Molding Process and Properties of Modified Resin System of Vinyl Ester Used in RTM[J]. FRP/Composites, 2013(3):106—108.
- [11] WANG Hai-mei, ZHANG Yue-chao, ZHU Li-rong, et al. Curing Behavior and Kinetics of Epoxy Resins Cured with Liquid Crystalline Curing Agent[J]. J Therm Anal Calorim, 2012,107:1205—1211.
- [12] 徐伟箭,周晓,夏新年. 新型含氮阻燃环氧树脂的合成与性能[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2006,33(4):72—75.  
XU Wei-jian, ZHOU Xiao, XIA Xin-nian. Synthesis and Properties of Novel Nitrogen-containing Flame-retardant Epoxy Resin[J]. Hunan University (Natural Sciences), 2006, 33(4):72—75.
- [13] JUNG O P, BEOM J Y, MOHAN S. 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 O, ABDULLAH 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] HOANG V N, ERIK A, HELGE K, 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] KHADIJEHBEIGOM G, MOHD A Y, NILOFAR A. Investigation of Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Zinc (II) Complexes Using Dynamic DSC Technique[J]. J Polym Res, 2015,22:18—30.
- [17] 李爽,林欣,张军营. 2,4'-双酚S型EP/双氰胺体系固化动力学研究[J]. 中国胶粘剂,2014,23(4):188—191.  
LI Shuang, LIN Xin, ZHANG Jun-ying. The Study on Curing Kinetics of Bisphenol S EP/DCD System[J]. China Adhesives, 2014,23(4):188—191.
- [18] 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.
- [19] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007.  
PAN Zu-ren. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.