

低成本 VARI 用中温固化环氧树脂基复合材料的制备及力学性能评价

张文卿 孙波 张晶 尹亮 左小彪 李桂洋

(航天材料及工艺研究所, 北京 100079)

文 摘 本文制备并评价了一种低成本真空辅助树脂灌注(VARI)成型工艺用的环氧树脂体系(V601)及其复合材料。本文通过DSC曲线、流变曲线、力学测试对该树脂基体及其复合材料进行评价。结果表明:V601环氧树脂体系可以在120 °C/2 h固化制度下完全固化;树脂的工艺适用期长(黏度 ≤ 500 mPa·s, 225 min);树脂固化物的拉伸强度77.7 MPa, 拉伸模量3.25 GPa, 弯曲强度137.7 MPa, 弯曲模量3.37 GPa。通过VARI方法制备的SW280F/V601复合材料的纤维体积含量为67.7%, 纵向拉伸强度为626 MPa, 纵向拉伸模量为25.8 GPa, 纵向弯曲强度为727.4 MPa, 纵向弯曲模量为11.7 GPa。结果说明了V601树脂体系具有良好的VARI成型工艺适用性, 制备的复合材料也具有较高的力学性能。

关键词 VARI, 环氧树脂, 低成本复合材料, 力学性能

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.05.007

Preparation and Performance Evaluation of Moderate Temperature Curing Epoxy Resin Matrix Composites for Low-cost VARI Molding Process

ZHANG Wenqing SUN Bo ZHANG Jing YIN Liang ZUO Xiaobiao
LI Guiyang

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

Abstract This paper prepared and evaluated an epoxy resin system (V601) and its composite materials for a low-cost vacuum assisted resin infusion (VARI) molding process. This paper evaluated the resin matrix and its composite materials through DSC curves, rheological curves, and mechanical tests. The results show that the V601 epoxy resin system can be completely cured under a curing system of 120 °C/2h; the process applicability period of resin is long (viscosity ≤ 500 mPa·s, 225 min); the tensile strength of the resin cured material is 77.7 MPa, the tensile modulus is 3.25 GPa, the bending strength is 137.7 MPa, and the bending modulus is 3.37 GPa. The fiber volume content of SW280F/V601 composite material prepared by VARI method is 67.7%, the longitudinal tensile strength is 626 MPa, the longitudinal tensile modulus is 25.8 GPa, the longitudinal bending strength is 727.4 MPa, and the longitudinal bending modulus is 11.7 GPa. The results indicate that the V601 resin system has good applicability to VARI molding process, and the prepared composite materials also have high mechanical properties.

Key words VARI, Epoxy resin, Low-cost composites, Mechanical properties

0 引言

先进复合材料广泛应用于航空航天器结构件,与铝合金相比重量可减轻10%~25%。随着复合材料用量的急剧增加,其制造的高成本问题变得日益突出。传统的预浸料-热压罐工艺采用下料、人工铺贴、预压实、热压罐固化的方式进行预浸料成型体的制备,存在时间长、预浸料和热压罐成本高、工艺过程、产品尺寸

精度不易控制(需后加工)等问题。因此,复合材料的高效率、低成本制造已成为全球复合材料研究领域的核心问题^[1]。在复合材料的制造成本中,材料成本占20%,制造成本占到80%,发展低成本制造工艺及其适用的材料体系,能大幅降低复合材料的制造成本。

真空灌注(VARI)成型工艺不采用预浸料,抽真空使液态树脂渗入预制体,使用烘箱固化,生产效率高、

收稿日期:2022-07-15

第一作者简介:张文卿,工程师,主要从事树脂基复合材料分子模拟及制备研究工作。Email:18810667396@163.com

能耗低;使用单面开放模具,成型模具简单,与模具型面相贴的制件表面有极好的光洁度;成型温度低,可大幅降低复合材料热压罐固化和后加工的成本和时间,尤其适用于大型、简单结构的复合材料成型^[2]。

基于环氧树脂基复合材料因其高的比刚度和比强度特性以及出色的耐温性和耐化学性而广泛用于航空航天应用。但是,环氧树脂作为热固性树脂,高度交联的网络使其具有一定的脆性。因此环氧树脂体系在研究制备时,需要关注其综合力学性能^[3-5]。VARI成型适用的树脂体系就存在着低成本、低黏度的应用需求^[6]与较高的力学性能不易兼得的问题。

本文制备一种低成本、低黏度、中温固化的V601环氧树脂体系,并通过VARI成型工艺制备玻璃布(SW280F)增强V601复合材料,测试验证V601树脂体系对VARI成型具有良好的工艺适用性及其较高的韧性及综合力学性能。

1 实验

1.1 原材料

自制V601环氧树脂,航天材料及工艺研究所。其主要组成为双酚F型环氧树脂、胺类固化剂、促进剂。该体系原材料总成本在40~50元/kg。

复合材料使用SW280F玻璃布,中材科技股份有限公司。

1.2 树脂浇铸体及其复合材料制备

按照制定的配方比例混配中温固化环氧树脂体系V601,在真空下脱泡 ≥ 30 min至无明显气泡,浇铸拉伸试样和弯曲试样后,按照120℃/2h的工艺进行固化,打磨至标准厚度和宽度,进行拉伸测试和弯曲测试。

裁剪400 mm \times 600 mm的SW280F玻璃布8块,真空铺覆在平板模具上,包覆后抽真空,真空度 ≤ -0.097 MPa。在室温条件下灌注V601树脂,灌注完成后按照树脂体系固化制度进行固化,得到SW280F/V601复合材料层合板,并加工成标准拉伸试样和弯曲试样进行测试。

1.3 测试设备

固化放热特性采用差示扫描量热仪(DSC)Q2000,美国TA仪器公司;黏温曲线和粘时曲线采用旋转黏度计DVIIT,美国博勒飞公司;力学性能测试采用万能试验机INSTRON 1185,英国英斯特朗公司。

2 结果与讨论

2.1 V601体系工艺窗口确定

2.1.1 室温下粘时曲线

按比例制备V601树脂体系,利用DVIIT旋转黏度计测试其在室温下黏度随时间的变化,将黏度随时间变化的数据作图,如图1。

得到V601树脂体系在室温下(26℃)具有较低的

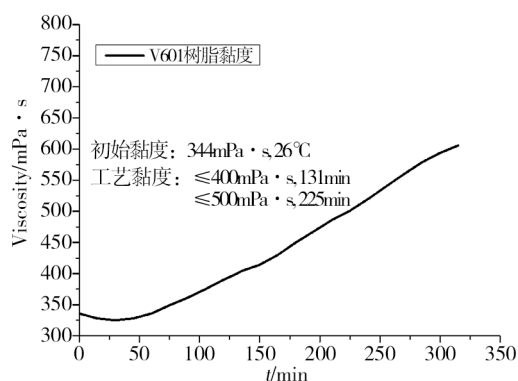


图1 室温下V601树脂黏度随时间的变化曲线

Fig. 1 V601 resin viscosity change curve with time at room temperature

初始黏度为344 mPa·s,经过131 min后树脂黏度达到400 mPa·s,经过225 min后,该体系黏度达到500 mPa·s,说明该树脂体系具有较长的工艺适用期,完全能够满足大型结构件在室温下的VARI灌注时间。

2.1.2 动态黏温曲线

利用DVIIT旋转黏度计测试V601树脂体系黏度随温度变化的曲线,将数据作图,如图2。

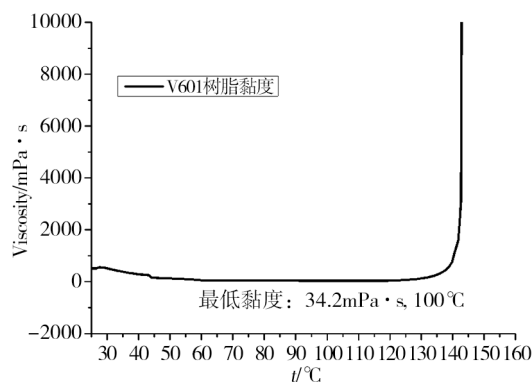


图2 V601树脂黏度随温度的变化曲线

Fig. 2 V601 resin viscosity change curve with temperature

如图2所示,V601树脂体系随温度的升高其黏度保持在较低水平,该体系在80~100℃之间保持最低黏度 ≤ 40 mPa·s,这非常有利于树脂在织物预成型体中的充分浸润。

2.2 V601体系固化制度确定

分别用5, 10, 15, 20℃/min的速率扫描V601树脂体系,通过DSC动态扫描得到该树脂体系的固化反应放热曲线,如图3。随着升温速率加快,固化反应放热量增加,固化反应速率加快。将每种扫描速率下的DSC曲线放热峰的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_f)收集作图,并通过线性拟合外推至横坐标为零,如图4,得到V601树脂体系固化反应温度的外推结果。

结合图3和图4的动态DSC分析结果可以得到,V601树脂体系的固化反应起始温度 < 100 ℃,因此

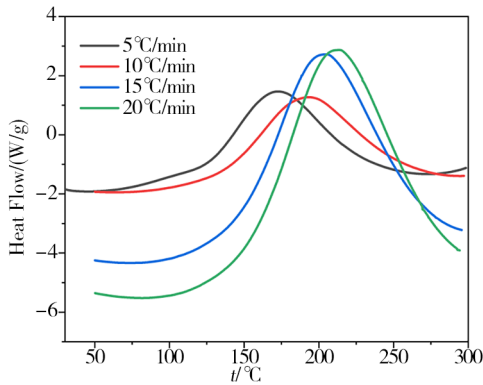


图3 V601树脂体系的动态DSC扫描曲线
Fig. 3 Dynamic DSC curve of V601 resin system

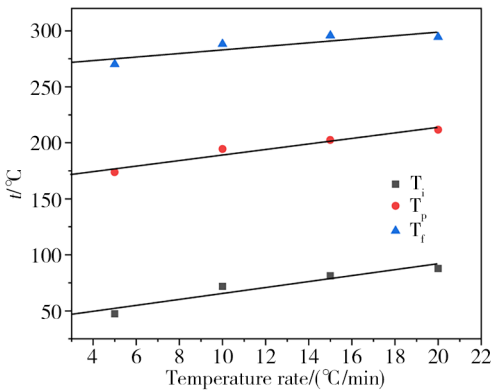


图4 V601树脂体系固化反应温度的外推曲线
Fig. 4 Extrapolation curve of curing reaction temperature of V601 resin system

该体系的固化温度可以预设定为120℃。对V601树脂体系进行120℃下的等温DSC扫描,以及120℃/2h固化制度下固化物的DSC曲线,测定其在该固化制度下的固化行为及固化物的固化度。

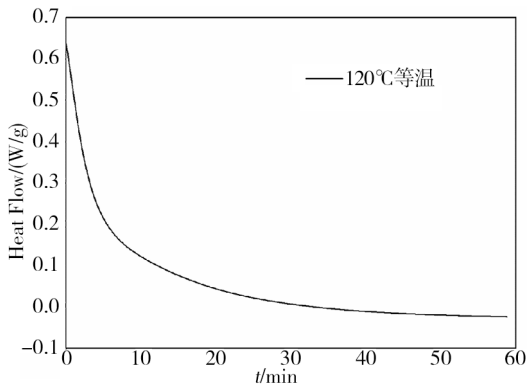


图5 V601树脂体系在120℃下的等温DSC曲线
Fig. 5 Isothermal DSC curve of V601 resin system at 120℃

如图5, V601树脂体系在120℃下有明显放热峰,说明该树脂体系在120℃下发生了固化反应,且60min后DSC反应曲线回到基线,说明固化反应在60min左右基本结束。如图6,对比了V601树脂体系固化前及120℃/2h固化后的DSC放热峰面积,计算得到该固化制度下V601树脂体系的固化度达到99%。综上,该树

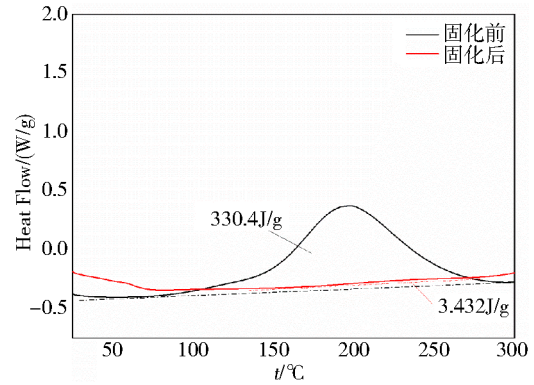


图6 V601树脂体系120℃/2h固化后的DSC曲线
Fig. 6 Dynamic DSC curve of V601 resin system after curing

脂体系固化制度可以设定为120℃/2h。

2.3 树脂浇筑体的力学性能

按照确定的固化制度固化V601树脂浇筑体,并测试其拉伸性能和弯曲性能,结果如表1所示。

表1 V601树脂浇筑体的力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of cured V601 resin

树脂体系	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ GPa	断裂伸长 率/%	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ GPa
V601	77.7	3.25	7.36	137.7	3.37

从测试结果看出,该体系能够在中低温120℃下完成固化,且固化物拉伸强度达到77.7MPa,拉伸模量3.25GPa,断裂伸长率7.36%,说明该体系具有较高的拉伸强度和拉伸模量,同时还具有良好的韧性。固化物的弯曲强度达到137.7MPa,弯曲模量3.37GPa,综合来看,V601树脂体系的力学性能可媲美一般预浸料用树脂基体的力学性能,能够满足环氧树脂在复合材料中的基本应用需求。

2.4 VARI成型复合材料及其树脂含量

将8层玻璃布SW280F铺覆在平板模具上,室温下灌注混配好并抽真空的V601树脂,通过VARI成型工艺验证V601树脂体系的工艺性及力学性能。SW280F增强V601复合材料VARI成型工艺过程如图7所示。

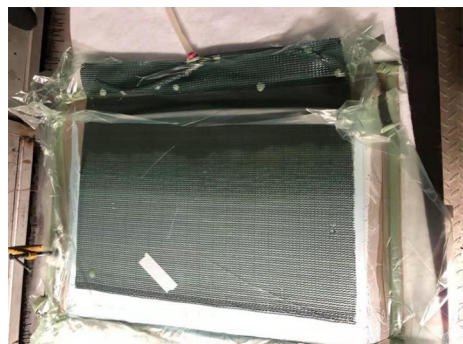


图7 SW280F增强V601树脂基复合材料VARI成型工艺过程
Fig. 7 SW280F reinforced V601 resin matrix composite for VARI molding process

如图7, V601树脂体系在VARI灌注过程中对织物的浸润性较好, 复合材料层合板固化后模具面光洁平整, 层合板整体厚度均一。通过GB/T 2577—2005试验方法得到SW280F/V601复合材料的树脂含量32.3%, 说明了该树脂体系有较好的纤维浸润性,

表2 SW280F增强V601复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of SW280F reinforced V601 matrix composite

复合材料 (树脂含量32.3%)	经向拉伸 强度/MPa	离散 度/%	经向拉伸模 量/GPa	离散 度/%	纬向拉伸 强度/MPa	离散 度/%	纬向拉伸模 量/GPa	离散 度/%	经向弯曲 强度/MPa	离散 度/%	经向弯曲模 量/GPa	离散 度/%
SW280F/V601	626	3.6	25.8	2.9	578	4.1	27.7	2.7	727.4	6.1	11.7	2.7
复合材料 (树脂含量32.3%)	纬向弯曲 强度/MPa	离散 度/%	纬向弯曲模 量/GPa	离散 度/%	经向压缩 强度/MPa	离散 度/%	经向压缩模 量/GPa	离散 度/%	纬向压缩 强度/MPa	离散 度/%	纬向压缩模 量/GPa	离散 度/%
SW280F/V601	658.1	4.8	10.4	3.1	425	2.7	28.7	4.7	397	3.6	27.0	2.4

如表2所示, SW280F/V601复合材料的经向拉伸强度为626 MPa, 经向拉伸模量为25.8 GPa; 纬向拉伸强度为578 MPa, 纬向拉伸模量为27.7 GPa; 经向弯曲强度为727.4 MPa, 经向弯曲模量为11.7 GPa; 纬向弯曲强度为658.1 MPa, 纬向弯曲模量为10.4 GPa; 经向压缩强度为425 MPa, 经向压缩模量为28.7 GPa; 纬向压缩强度为397 MPa, 纬向压缩模量为27.0 GPa。综上, V601树脂体系与SW280F玻璃布有较好的浸润性和匹配性, 复合材料的力学性能可媲美一般玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的水平^[7-10]。

3 结论

本文制备并评价了一种低成本VARI成型工艺用的环氧树脂体系(V601)及其复合材料。结果表明, V601环氧树脂体系在VARI成型工艺下的适用期长(黏度 ≤ 500 mPa·s, 225 min); 树脂固化物具有较好的力学性能: 拉伸强度77.7 MPa, 拉伸模量3.25 GPa, 弯曲强度137.7 MPa, 弯曲模量3.37 GPa。通过VARI方法制备的SW280F/V601复合材料的纤维体积含量为67.7%, 且具有较好的力学性能: 纵向拉伸强度为626 MPa, 纵向拉伸模量为25.8 GPa, 纵向弯曲强度为727.4 MPa, 纵向弯曲模量为11.7 GPa。

参考文献

[1] 顾轶卓, 李敏, 李艳霞, 等. 飞行器结构用复合材料制造技术与工艺理论进展[J]. 航空学报, 2015, 36(8): 2773-2797.
 GU Y Z, LI M, LI Y X, et al. Progress on manufacturing technology and process of aircraft composite structure[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2015, 36(8): 2773-2797.
 [2] 张璇, 沈真. 航空航天领域先进复合材料制造技术进展[J]. 纺织导报, 2018(S1): 72-79.
 ZHANG X, SHEN Z. Progress in manufacturing technology of composite materials in the aerospace field[J]. China Textile Leader, 2018(S1): 72-79.
 [3] 钱建华, 付建辉, 黄锐. RTM工艺用耐高温环氧树脂性能比较研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(01): 66-70.
 QIAN J H, FU J H, HUANG R. Property studies of high-temperature epoxy resin for RTM[J]. Fiber Reinforced Plastics/宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第5期

制备的复合材料的纤维体积含量可达 $60\pm 5\%$, 会具有较高的力学性能。

2.5 VARI成型复合材料力学性能

对上述制备的SW280F/V601复合材料的力学性能进行测试, 结果如表2。

Composites, 2019(01): 66-70.

[4] 沈琪斌, 王波, 王海滨. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的绝缘性能和力学性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(07): 18-22.
 SHEN Q B, WANG B, WANG H B. Research on the insulation properties and mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Plastics Technology, 2023, 51(07): 18-22.
 [5] 王昊康. 玻璃纤维增强复合材料力学性能研究进展[J]. 合成纤维, 2022, 51(11): 40-43, 68.
 WANG H K. Research progress on mechanical properties of glass fiber reinforced composite materials [J]. Synthetic Fibers, 2022, 51(11): 40-43, 68.
 [6] 苏曹宁, 范广宏, 陈蕴博. RTM用中温固化环氧树脂基体的研究[J]. 热固性树脂, 2014, 29(2): 14-21.
 SU C N, FAN G H, CHEN Y B. Study on moderate temperature curing epoxy matrix for resin transfer molding [J]. Thermosetting Resin, 2014, 29(2): 14-21.
 [7] 张硕, 姚宁, 吴继平, 等. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能[J]. 电工材料, 2016(01): 11-14, 19.
 ZHANG S, YAO N, WU J P, et al. Mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Electrical Materials, 2016(01): 11-14, 19.
 [8] 吴培华. 基于风机叶片用玻璃纤维复合材料研究发展[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(06): 128-130.
 WU P H. Research and development of glass fiber composite materials for wind turbine blades [J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2021, 50(06): 128-130.
 [9] 吴雄, 蔡炜, 李健, 等. 电力纤维增强复合材料应用进展[J]. 复合材料科学与工程, 2021(11): 116-128.
 WU X, CAI W, LI J, et al. Application progress of power fiber reinforced composite materials [J]. Composites Science and Engineering, 2021(11): 116-128.
 [10] 孙永连, 朱波, 周珊珊, 等. 碳纤维与玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料性能比较[J]. 材料导报, 2014, 28(S2): 286-288.
 SUN Y L, ZHU B, ZHOU S S, et al. Comparison of properties of carbon fiber and glass fiber reinforced epoxy resin matrix composites [J]. Materials Herald, 2014, 28(S2): 286-288.