

结构复合材料用耐高温环氧树脂体系

熊艳丽 凌辉 蒋文革 曹魏 韩成智

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 研制的 603 耐高温环氧树脂体系的 T_g 约为 225℃,热分解温度约为 387℃;采用凝胶时间、DSC 和流变特性表征了其固化反应特性,确定了固化工艺;603 树脂体系可以湿法和热熔法制备预浸料,预浸料铺覆工艺性优异, T700/603 和 T800/603 复合材料可作为高性能复合材料结构件使用。

关键词 环氧树脂,固化反应特性,碳纤维,复合材料

Heat-Resistant Epoxy Resin for Structural Composite

Xiong Yanli Ling Hui Jiang Wenge Cao Wei Han Chengzhi

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

Abstract The 603 is a heat-resistant epoxy resin. Its glass transition temperature and heat decomposition temperature are 225℃ and 387℃ respectively. The solidifying characteristics are studied by gel-time, DSC and rheology, and then its curing technique is confirmed. Draping prepregs can be made through solvent and melting. The composites of T700/603 and T800/603 can be used as structural components with high performance.

Key words Epoxy resin, Solidifying characteristic, Carbon fiber, Composite

0 引言

碳纤维树脂基复合材料以远高于金属合金的比强度和比模量、抗疲劳性能好、传热和线胀系数小等一系列优异性能,得到广泛应用^[1]。环氧树脂以其优异的粘接性能、高强度、高耐热性、高稳定性及良好的工艺性能,成为最主要的结构复合材料用树脂基体之一^[2-3]。耐高温环氧树脂基体交联密度高,主体环氧含有三个或以上官能团,固化剂通常选用芳香胺,国外先后发展了 977、M21 和 3900 等系列,性能达到第三代及以上水平,抗冲击损伤能力强,已作为航空主承力和次承力结构件使用;国内已经开发出了 601、603、605、5228 和 9916 等树脂体系。本文介绍了航天材料及工艺研究所研制的 603 耐高温环氧树脂体系的工艺和性能。

1 实验

1.1 材料

603 环氧树脂体系,自制; T800、T700 碳纤维,日本东丽公司。

1.2 试样制备

(1) 树脂浇注体

按配比称量各组份,在 100-120℃ 熔融预聚 30 min。真空脱泡后加入 100℃ 预热的模具中,经固化、脱模、机械加工而成。

(2) 碳纤维复合材料

将 603 树脂用溶剂溶解,排制湿法预浸料,铺层后按固化工艺固化。

1.3 性能测试仪器

BROOKFIELD DV-II+ 流变仪;美国 TA 公司 Q100 DSC,高纯氮气;PE 公司 Pyris Diamond DMA,空气气氛,升温速率 10℃/min,频率 1 Hz,测试方法三点弯曲;PE 公司 Pyris Diamond TGA,空气气氛,升温速率 10℃/min;德国 ZEISS EVO 60 型 SEM;美国 Sintech 万能材料试验机。

1.4 测试方法

树脂浇注体拉伸性能试验方法 GB/T2568—1995;树脂浇注体弯曲性能试验方法 GB/T2570—1995;定向纤维增强塑料拉伸性能试验方法 GB/T3354—1999;单向纤维增强塑料弯曲性能试验方法 GB/T3356—1999;单向纤维增强塑料平板压缩性能试验方法 GB/T3856—2005;单向纤维增强塑料层间

2 结果与讨论

2.1 603 环氧树脂耐热和力学性能

603 树脂为改性的耐高温环氧树脂体系,图 1 为 603 环氧树脂浇注体的 DMA 和 TGA 曲线。

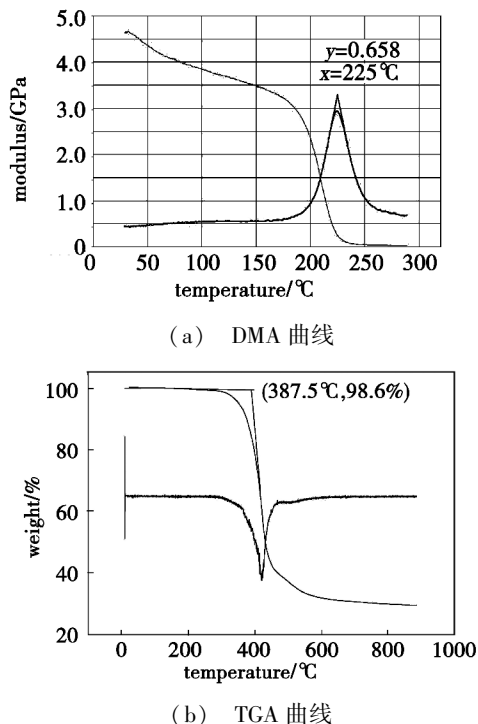


图 1 603 树脂的 DMA 和 TGA 曲线

Fig.1 DMA and TGA curves of 603 resin

由图 1 可知,树脂 T_g 为 225℃,其模量发生较大变化的温度也接近 200℃。见图 2,树脂失重 5% 时的温度为 353℃,失重 50% 时的温度为 432℃,500℃ 时仍有 37% 的保持率。以失重速率最快点做切线和基线相交,得到的温度可作为树脂的分解温度,约为 387℃,失重率约为 1.4%。

从表 1 可看到,603 树脂与相同耐温等级的 601 树脂体系相比,模量相当,拉伸、弯曲强度和伸长率分别提高 60.8%、32.1% 和 100%。

表 1 603 树脂浇注体力学性能

Tab.1 Mechanical properties of 603 resin

树脂	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	T_g /℃
603	82	3.6	2.8	140	3.7	225
601	51	3.3	1.4	106	3.7	221

2.2 603 环氧树脂体系固化反应特性

2.2.1 凝胶特性

图 2 为 603 树脂的凝胶时间-温度曲线,可见 603 树脂在低于 150℃ 下,化学反应较慢,随着温度升高,反应速度加快,但整个过程没有过度集中的化学反应发生。

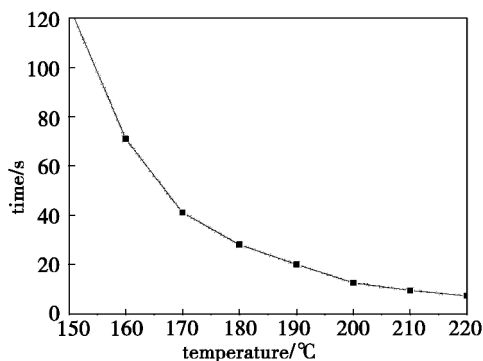


图 2 603 树脂体系的凝胶时间-温度曲线

Fig.2 Curve of 603's gel time-temperature

2.2.2 DSC 分析

用 DSC 表征 603 树脂的反应放热特性(图 3),可见其放热反应峰形较宽,随着升温速率增加,较低温度区域的反应减弱,峰形向高温方向转移,且越来越尖。根据 DSC 扫描得到放热峰的外推始点温度 (T_{onset})、峰顶温度 (T_p) 和峰终止温度 (T_f),将升温速率外推至零^[4-6],得到 T_{onset} 、 T_p 和 T_f 可分别作为凝胶化温度、固化温度和后处理温度。

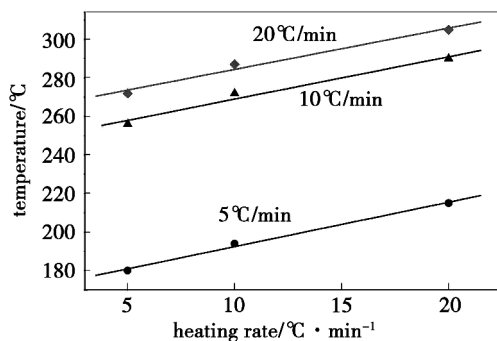


图 3 不同升温速率下特征温度拟合直线

Fig.3 Fitting straight lines of temperature parameters with different heating rates

外推得到 603 树脂的凝胶化温度为 170℃,固化温度为 247℃,后处理温度为 263℃。不同升温速率得到的特征温度参数均比较高,表明整个体系的反应活性较低,需要在较高的温度下才能实现完全固化。但是复合材料构件通常采用一次成型,不进行高温后处理;其次,如果固化过程采用直接升温至该固化温度,则会反应剧烈,导致固化物内部形成残余应力,尤其在纯树脂浇注体固化过程中,放热量较大,更易形成残余应力,因此 603 树脂及其复合材料宜采用分段分台阶方式固化,固化温度可选择 180℃。

2.2.3 流变特性

在复合材料成型工艺中,加压点的选择直接影响复合材料的成型质量。适宜的加压点应该是树脂在该温度点的流动性适宜,既能够保证树脂在纤维间充分流动,以利于排除气泡和挥发份,形成致密结构,又要求黏度不能太低,流动性过好容易造成贫胶。

从图4可看出,随着升温速率减小,最低黏度点会向低温方向偏移。设计不同的加热平台,进行分段加热,603树脂复合材料适宜的固化工艺因固化升温速率不同,加压点温度可以在130-150℃选择,并在该温度下保温一段时间,然后升温至180℃固化2-3h。

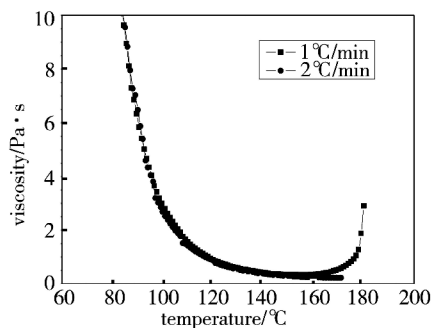


图4 603树脂不同升温速率黏度特征曲线

Fig.4 Curves of 603's viscosity with different heating rates

2.3 碳纤维复合材料力学性能

表3 603树脂基复合材料单向板力学性能¹⁾

Tab.3 Mechanical properties of 603 unidirectional composites

材料	测试条件	0°拉伸		90°拉伸		0°弯曲		0°压缩		0°层剪强度/MPa
		强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	
T800/ 603	室温	2460	185	68	10.6	1670	135	1700	175	105
	180℃	试样脱粘	-	24.7	4.0	1230	131	1270	152	89.5
	保持率/%	-	-	36.3	37.7	73.7	97.0	74.7	86.9	85.2
T700/ 603	室温	2300	127	57	9.7	1610	109	1390	129	86.5
	180℃	1760	121	35	6.3	1040	101	1130	118	52.7
	保持率/%	76.5	95.3	61.4	64.9	64.6	92.7	81.3	91.5	60.9

注:1)单向板厚度为2mm。

在表3中T800/603和T700/603复合材料都表现了较好的力学性能。T800/603单向板的拉伸、压缩和层剪性能都比T700/603高;两种复合材料的高温性能保持率均较高(0°方向),均在70%以上,高温模量保持率均在80%以上。在选择浸渍的树脂体系时,需要树脂体系与T800碳纤维界面粘接较好,才能发挥其高强度高模量特性。测试结果表明603环氧树脂基体能够充分发挥T800的高强度和高模量。图5和图6为复合材料弯曲试样断口的SEM照片。

从0°方向破坏试样来看,603树脂都能与T800和T700碳纤维紧密结合,但90°方向破坏试样断口形貌差别较大,T800/603的断面较粗糙,T700/603的断面较光滑,这是由碳纤维本体特征决定的。T800碳纤维与T700碳纤维具有不同的外观形貌,T800碳纤维表面分布有较多的沟壑,有利于纤维和树脂的界面粘接,提高复合材料的界面强度,而T700表面光滑,不利于提高界面性能。树脂基体与碳纤维的良好界面粘接,使材料在受到外力载荷作用时,树脂基体能很好地承

表2为T800和T700碳纤维复丝的基本力学性能,以实测值为例,T800较T700分别高17.7%和28.5%。

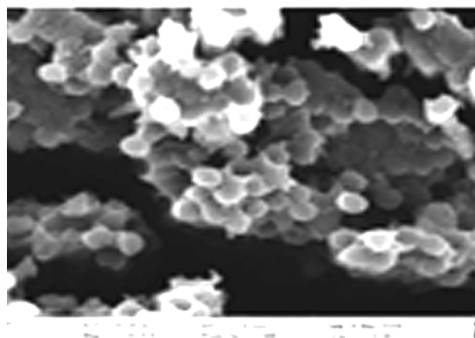
表2 碳纤维复丝基本力学性能^[7]

Tab.2 Mechanical properties of carbon fibers

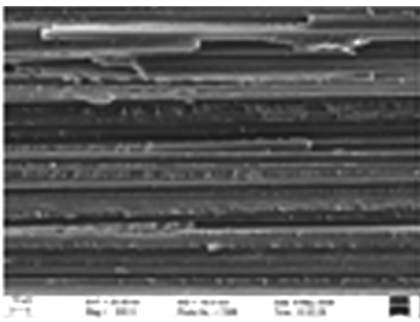
复丝	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	伸长率/%
T800	报道值:5490	报道值:294	报道值:1.9
	实测值:4990	实测值:266	实测值:2.0
T700	报道值:4900	报道值:230	报道值:2.1
	实测值:4240	实测值:207	实测值:2.3

用603树脂浸渍T800和T700碳纤维,制备湿法预浸料成型复合材料板材,制得的复合材料纤维体积分数约为60%,表3为603树脂基碳纤维复合材料单向板的力学性能。

担能量在纤维间的传递,使破坏不会发生在承载能力相对较弱的界面上^[8],有利于提高复合材料的综合性能。T800碳纤维表面的沟壑赋予复合材料良好的界面粘接性能,0°层间剪切强度达到105MPa,较T700/603高21.4%。T800和T700碳纤维浸渍603树脂基体制得的复合材料综合性能优异,尤其是T800/603复合材料能够充分发挥碳纤维的高强度和高模量,可以作为高性能复合材料结构件使用。



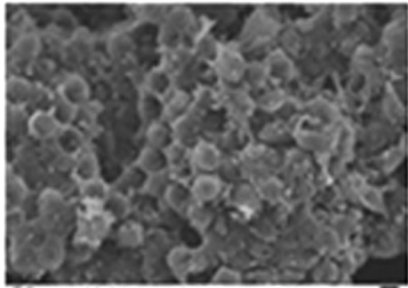
(a) 0°弯曲破坏



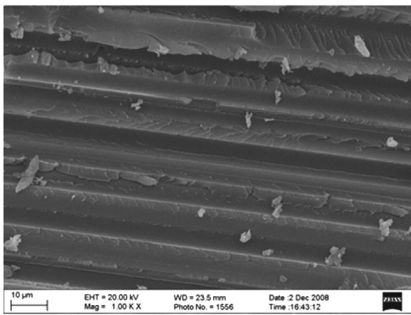
(b) 90°弯曲破坏

图5 T800/603 复合材料 SEM 照片

Fig.5 SEM pictures of T800/603 composites



(a) 0°弯曲破坏



(b) 90°弯曲破坏

图6 T700/603 复合材料 SEM 照片

Fig.6 SEM pictures of T700/603 composites

(1)603 树脂体系具有较高的 T_g 和热分解温度,为耐高温环氧树脂体系;树脂浇注体拉伸强度、模量和断裂伸长率分别为 82 MPa、3.6 GPa 和 2.8%。

(2)用凝胶时间、DSC 和流变表征了 603 树脂基体的固化反应特性,结合黏度流变特性,确定 603 树脂基复合材料适宜的固化工序的加压点为 130–150℃,并在该温度下保温一段时间,然后升温至 180℃固化 2–3 h。

(3)碳纤维复合材料综合性能数据表明 T800/603 和 T700/603 复合材料可以作为高性能复合材料结构件使用。SEM 分析, T800 碳纤维表面的微观沟壑赋予 T800/603 复合材料更优异的界面粘接性能,使其 0°层间剪切强度较 T700/603 高 21.4%。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [2] 陈平, 孙明, 唐忠鹏, 等. 环氧树脂增韧技术研究进展及发展方向[J]. 纤维复合材料, 2003(2): 12–15
- [3] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002
- [4] Kissinger E. Reaction kinetic in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702–1707
- [5] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis [J]. Journal of Thermal Analysis, 1970(2): 301–315
- [6] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 65
- [7] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 89–90
- [8] 冼杏娟, 李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱[M]. 北京: 科学出版社, 1993

(编辑 吴坚)

3 结论