

5284/ T300 复合材料湿热性能研究

包建文 陈祥宝

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

文 摘 5284 环氧树脂体系是一种新型耐湿热环氧树脂体系。本文研究了以 5284 为基体的复合材料的湿热性能。研究表明,5284/ T300 复合材料水煮 60 h 的吸湿率低(0.355%,接近饱和状态),其极限使用温度可以达到 170 左右,复合材料在高温湿态条件下(130 和 150)的力学性能保持率高,耐湿热性能优良。

关键词 复合材料,环氧树脂,湿热性能

Study on Hygrothermal Properties of 5284/ T300 Composites

Bao Jianwen Chen Xiangbao

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095)

Abstract 5284 is a new hygrothermal resistance epoxy resin system. The hygrothermal properties of 5284 epoxy matrix composites are investigated in this paper. Saturation moisture content of the composites is only 0.355%. Ultimate service temperature of the composites can be as high as 170 under wet conditions. In contrast with other composites, 5284/ T300 composites can keep higher flexural strength, short beam shear and compression strength in the hygrothermal conditions.

Key words Epoxy resin, Composites, Hygrothermal property

1 前言

树脂基复合材料在航空航天工业中得到了广泛的应用,特别是环氧树脂基复合材料,由于其优良的综合性能,使之成为航空航天工业中使用最多的树脂基复合材料^[1]。但是,作为结构用的环氧树脂基复合材料还有众多的问题需要我们去解决,尤其是其耐湿热性能和抗冲击性能的不足,使之在承力结构件中的应用受到很大的限制。特别是在常规的环氧树脂基体的分子结构中含有大量的羟基、氨基等极性亲水基团,使树脂基体的吸湿性强,吸湿率高。复合材料在湿热条件下的性能明显下降。

通常情况下,环氧树脂基复合材料的饱和吸湿率在 1%~2%之间(碳纤维体积分数在 60%左右),

国内新近研制的 5284/ T300 复合材料的饱和吸湿率也在 1%左右。为了提高复合材料的耐湿热性能,必须降低树脂基体的吸湿率,较为有效的方法就是减少树脂基体分子结构中的极性基团,极性基团的减少使树脂基体与水的相互作用能力降低,从而降低树脂基体的吸湿率;同时,优化复合材料的成型工艺,减少复合材料成型过程中形成的微孔、微裂纹等,也能提高其耐湿热性能^[2]。本文所研究的复合材料正是从多方面同时着手解决复合材料的耐湿热问题,从而使其耐湿热性能得到了较大的提高。

2 实验部分

(1) 复合材料层压板的制备

将 T300 经 5284 环氧树脂湿法预浸制成预浸料

收稿日期:1999-07-13

包建文,1969 年出生,硕士,主要从事先进复合材料的研究与开发工作

后,经裁剪铺贴,然后在如下工艺条件下固化成型:
130 ×1 h+140 ×1 h+180 ×2 h+200 ×3.5
h。在固化过程中,升温速率 $1.5 / \text{min}$。

(2) 复合材料吸湿实验

将试样完全干燥后称重,然后投入 96 ~ 98 的蒸馏水中浸泡,相隔一段时间后取样称重测定其吸湿率。力学性能测试试样的水煮时间为 48 h。

(3) 复合材料干湿态玻璃化转变温度测定

采用 MK 型动态热机械分析仪测定,升温速率 $2 / \text{min}$,频率为 1Hz。湿态 T_g 测试试样经 48 h 水煮处理。

(4) 弯曲及剪切强度(干湿态)分别按照 GB3856—82 和 GB3357—82 测定。

(5) 复合材料层压板 $[+45^\circ/0^\circ - 45^\circ/90^\circ]_{4s}$ 湿态压缩性能的测定。试样尺寸 96 mm ×5.8 mm,湿态性能试样经 48 h 水煮处理。加载方式如图 1 所示。

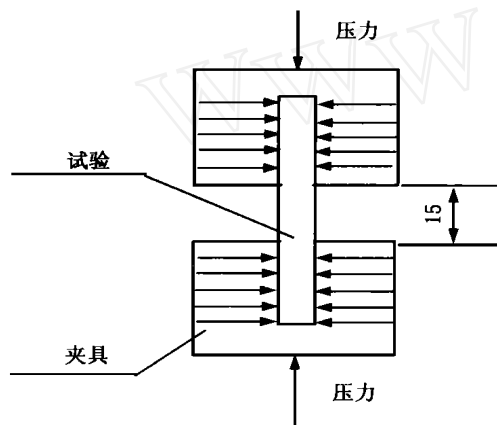


图 1 压缩实验加载方式

Fig.1 Loading method of compression

3 结果与讨论

图 2 是 5284/ T300 复合材料的吸湿曲线(复合材料的纤维体积分数为 60% ~ 63%),经过 48 h 的水煮后,其基本达到吸湿平衡。与 5228/ T300 复合材料的吸湿相比较,5284/ T300 复合材料的平衡吸湿率比 5228/ T300 低得多。5284/ T300 的平衡吸湿率在 0.4% 以下,这是由于 5284 树脂基体是一种耐湿热基体,按照 5284 树脂的固化机理,固化后的树脂分子结构中含有的羟基等亲水基团很少,因此耐湿热性能较好^[3]。

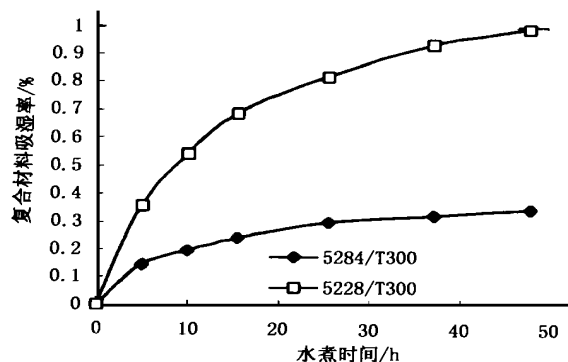


图 2 复合材料吸湿曲线

Fig.2 Moisture content curve of composites

表 1 是 5284/ T300 复合材料的玻璃化转变温度随吸湿率和水煮时间的变化情况。

表 1 5284/ T300 复合材料在湿热条件下的 DMA 实验结果*

Tab.1 T_g of 5284/ T300 in the hygrothermal condition

水煮时间 /h	吸湿率/ %		$T_g(\tan \delta) /$		$T_{gmod} /$	
0	0	0	191.9	214.12	170	199.78
12	0.615	0.2126	175.7	203.48	-	188.4
24	0.787	0.2901	166.7	203.96	-	182.66
36	-	0.3285	-	203.28	-	178.84
49.3	0.991(48h)	0.3459	155.9	202.46	141.0	174.0

* 为 5228/ T300, 为 5284/ T300;复合材料的纤维体积分数为 60% ~ 63%。

从实验数据看,5284/ T300 复合材料经水煮 12 h 后,其 $T_g(\tan \delta)$ 从 214.12 降到了 203.48,但是经 24 h、36 h 和 49.3 h 水煮试样的 $T_g(\tan \delta)$ 值下降了 1 左右,如果仅从 $T_g(\tan \delta)$ 判断复合材料的耐湿热性能,水煮 12 h 和水煮 49.3 h 并无明显差异。但是,在实际工程应用中,以此来衡量一种复合材料的耐湿热性能是不合理的,因为 $T_g(\tan \delta)$ 值取的是 DMA 谱图上内耗达到最大值时的温度值,在此温度下材料已基本上从玻璃态转变到了高弹态,材料的模量已降到了最低点,对承力结构复合材料而言,这时它已完全失去了使用价值。因此,以谱图中的模量曲线中模量明显下降的起始点对应的温度 (T_{gmod}) 来衡量复合材料的耐湿热性能才是较为科

学的,该温度可以认为是材料在承力条件下的极限使用温度。从表 1 看,5284/T300 复合材料的 T_{gmod} 值随水煮时间的变化规律与 $T_g(\tan \delta)$ 的变化大不相同,虽然水煮 12 h 到 49.5 h 的 $T_g(\tan \delta)$ 变化甚微,但它们的 T_{gmod} 却有明显的变化。5284/T300 复合材料在吸湿率接近饱和时(49.3 h)的 T_{gmod} 仍高达 174 ,因此可以认为 5284/T300 复合材料在湿热状态下的极限使用温度可以高达 170 左右。

图 3 是 5284/T300 复合材料的弯曲强度与国内几种已经实际应用的复合材料的对比,由于复合材料的纤维体积分数及碳纤维类型的不同,因此 5284/T300 复合材料的干态弯曲强度的绝对值稍逊于其它材料,但它在 150 (干态)下的强度却高于 5405/T300 和 R6376/AS-6 复合材料^[4],特别是它的弯曲强度普遍高于其它三种复合材料。由于这几种复合材料在湿热条件下的弯曲强度的湿态处理条件和测试条件的不同,本文在此没有对它们的湿态弯曲强度进行对比,但 5284/T300 复合材料的在 150 下的湿态弯曲强度的保持率高达 64.4%。而且实验表明,5284/T300 复合材料的在 130 下的湿态弯曲强度的保持率为 71.0%,150 下的保持率与之相比只下降了 7%左右。

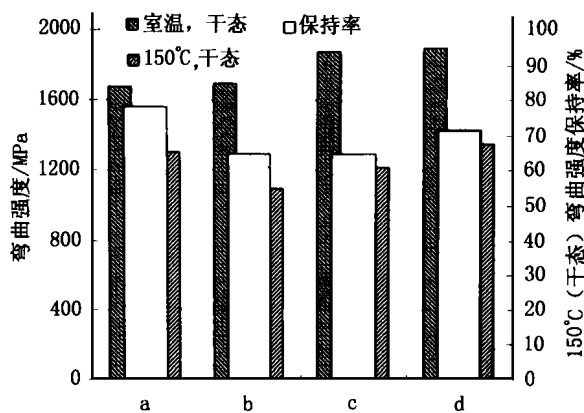


图 3 几种复合材料的弯曲强度及其保持率比较
a 为 5284/T300;b 为 5405/T300;c 为 R6376/AS-6;
d 为 QY8911-3/T300。

Fig. 3 Comparison of flexural strength and retention between several composites

图 4 是几种复合材料在各种测试条件下的短梁剪切强度比较,图 5 是它们的保持率(在图 4 和图 5 中,QY8911-3/T300 湿热条件为水煮 40 h^[5],其它材料为水煮 48 h)。5284/T300 复合材料虽然在干态宇航材料工艺 2000 年 第 4 期

常温下的剪切强度一般,但它在高温和湿态条件下却保持着较高的强度值,特别是在 150 干态、150 湿态和 130 湿态下的强度保持率普遍高于其它几种复合材料,显示了较好的耐湿热性能。

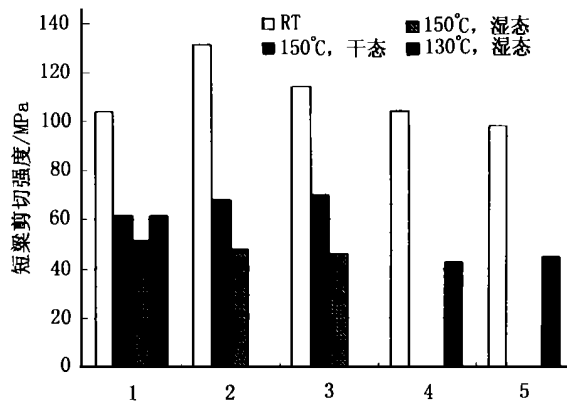


图 4 复合材料短梁剪切强度比较

1 为 5284/T300; 2 为 R6376/AS-6; 3 为 QY8911-3/T300;
4 为 5228/T300; 5 为 5405/T300。

Fig. 4 Comparison of short beam shear strength between several composites

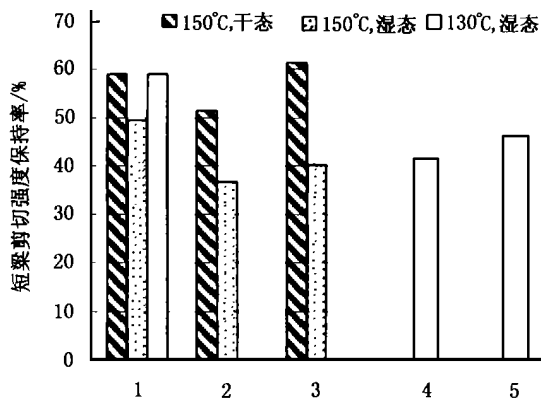


图 5 短梁剪切强度保持率比较

1 为 5284/T300; 2 为 R6376/AS-6; 3 为 QY8911-3/T300;
4 为 5228/T300; 5 为 5405/T300。

Fig. 5 Comparison of retention of short beam shear strength between several composites

由于在测试单向层板的湿热压缩强度存在一些测试技术上的难题,我们研究了 [0° + 45°/90° - 45°]_{4s} 准各向同性层板的湿热压缩强度。5284/T300 复合材料准各向同性层板在湿热条件下的强度值及其保持率列于表 2 中,其压缩强度在高温及高温湿态下都有一定程度的下降,但其室温湿态下的压缩强度基本没有变化。在图 6 中,我们同时比

较了湿热条件对 5284/ T300 复合材料的剪切、弯曲及压缩性能的影响,比较表明材料在湿热条件下的短梁剪切强度(SBSS)的保持率最低,即湿热条件对复合材料的剪切性能影响最为严重,而对压缩和弯曲性能的影响相对较小。

表 2 5284/ T300 复合材料湿热压缩强度及其保持率比较

Tab.2 Hygrothermal compression strength and retention of 5284/ T300

实验条件	压缩强度/MPa	保持率/ %
RT,干态	659.5	100
130 ,干态	556.4	84.4
RT,湿态	664.9	100
130 ,湿态	497.6	75.4

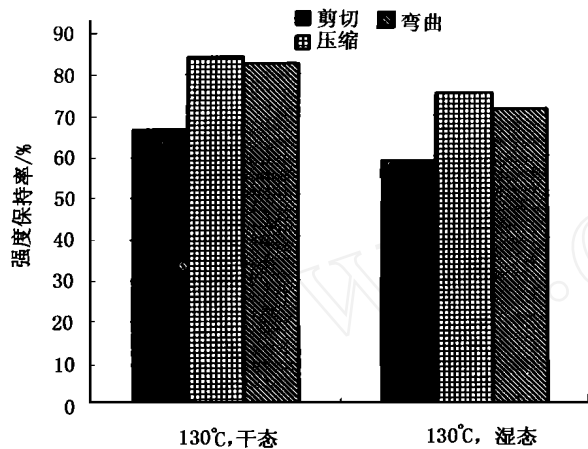


图 6 5284/ T300 复合材料湿热力学性能保持率比较

Fig. 6 Retention of hygrothermal properties of 5284/ T300 at 130 °C / dry and 130 °C / wet

综合以上研究结果,说明 5284/ T300 复合材料有着优良的耐湿热性能,这主要是因为 5284 环氧树脂体系固化物的吸湿能力小及耐湿热性能好的特点所决定的。5284 环氧树脂是一种采用新型固化剂固化的树脂体系,固化树脂中所含的羟基、氨基等极性基团较少,因此吸湿率低,耐湿热性能好。

4 结论

5284/ T300 复合材料是一种耐湿热性能优良的复合材料,其饱和吸湿率低(约 0.36%),具有较高的湿热条件下的使用温度;与其它几种复合材料比较,其在湿热条件下保持了较高的弯曲和剪切强度,特别是在此条件下的保持率普遍高于其它环氧和双马树脂基复合材料;湿热环境对 5284/ T300 复合材料的剪切、压缩和弯曲性能的影响程度不一,湿热环境对材料的剪切强度影响较大,对弯曲和压缩强度的影响相对较小一些。

参考文献

- 1 姚德康,刘静.高性能环氧树脂的进展.热固性树脂,1992;(3):52
- 2 李善君,陈月辉.环氧树脂固化的吸湿过程及其影响因素.热固性树脂,1992;(4):38~42
- 3 包建文,唐帮铭,陈祥宝.环氧树脂与氰酸脂共聚反应研究.高分子学报,1999;(2):151
- 4 CIBA - GEIGY. R6376 High Impact Resin system (product data)
- 5 赵渠森,王京成.QY8911—双马来酰亚胺树脂及其复合材料研究.见:第九届全国复合材料会议(下),北京,1996:135

广告征集启示

经北京市工商行政管理局审查批准,《宇航材料工艺》具有经营广告业务资格。多年来,已承办了国内广告,发布外商来华广告。

本刊国内外发行,具有较高的知名度和较广的影响面,拥有经北京市有关单位认定资格的广告审查员和广告业务员。欢迎各界来人来函洽谈广告业务。

现正征集 2001 年刊物封底彩色版和封二、封三及插页黑白、彩色广告,价格优惠,有意者请速与编辑部联系。

联系人:马晓艳

广告许可证:京丰工商广字第 0011 号

电话:(010)68383269

传真:(010)68383237