

液体缠绕工艺用阻燃环氧树脂性能研究

郑文海¹ 张 华² 关延飞¹ 周金岑¹ 臧 千¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 北京宇航高科新材料有限公司, 北京 100076)

文 摘 针对液体缠绕工艺用环氧树脂进行阻燃改性,研究阻燃剂添加量对树脂与复合材料性能的影响。结果表明阻燃剂加入使树脂黏度略有降低,固化反应活性无明显改变。随着阻燃剂含量提高,环氧树脂拉伸强度基本稳定而冲击强度有所下降,其中 30 phr 阻燃剂添加的环氧树脂相比 0 phr 冲击强度下降 44.1%。另外随着阻燃剂含量增加,树脂热分解稳定性提高,但过多添加阻燃成分不利于炭化层稳定形成。综合以上研究,20 phr 阻燃剂添加量的树脂体系阻燃效果最优,50 W 垂直燃烧测试结果达到 V-0 级,且力学性能具有较好保持率。改性后树脂与 T700SC 制备的复合材料 NOL 环拉伸强度达 2 790 MPa,层间剪切强度为 50.7 MPa,树脂与纤维具有良好的结合界面。

关键词 环氧树脂,缠绕工艺,阻燃性能,力学性能

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.007

Study on the Properties of Flame Retardant Epoxy for Liquid Winding Process

ZHENG Wenhai¹ ZHANG Hua² GUAN Yanfei¹ ZHOU Jincen¹ ZANG Qian¹

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

(2 Beijing Aerospace High-tech New Materials Co. Ltd, Beijing 100076)

Abstract Aiming at the flame retardant modification of epoxy resin by liquid winding process, the effect of flame retardant addition amount on the properties of resin and composite material was studied. The results show that the viscosity of the resin decreases slightly with the addition of flame retardant, and the curing reactivity does not change significantly. With the increase of flame retardant content, the tensile strength of epoxy resin is basically stable but the impact strength is decreases. The impact strength of epoxy resin added with 30 phr flame retardant is decreased by 44.1% compared with 0 phr. In addition, with the increase of flame retardant content, the thermal decomposition stability of resin is improved, but excessive addition of flame retardant components is not conducive to the stable formation of carbonized layer. According to the above research, the resin system with 20 phr flame retardant additive has the best flame retardant effect, the 50 W vertical combustion test results reach V-0 level, and the mechanical properties have a good retention rate. The tensile strength of NOL ring prepared by modified resin on T700SC reached 2 790 MPa, and the interlayer shear strength is 50.7 MPa. The modified resin and fiber have good interfacial bonding.

Key words Epoxy resin, Winding process, Flame retardant properties, Mechanical properties

0 引言

纤维增强复合材料由于高比强度和高比模量的性能特点,在减重需求强烈的航空航天领域有重要应用^[1-2]。缠绕工艺可充分发挥纤维的力学性能,具有低成本高性能的突出优势^[3-5]。对于在国防军事领域中使用的复合材料,除了长时使用中的耐温和强度需求外,还可能承受短时高温的热流冲击^[6-7],因此具备阻燃特性的液体缠绕树脂具有广阔的应用前景。

添加含磷阻燃剂是环氧树脂阻燃改性的有效方

法^[8]。WANG 等^[9]合成了一种新型的含磷腈基团的液体环氧树脂,其极限氧指数(LOI)和 UL-94 评级均达到行业标准。此外,SONG 等^[10]通过引入多壁碳纳米管(MWCNTs)进一步增强了阻燃剂的效果,通过形成炭层和提高热稳定性,有效抑制了材料在火焰中的热解和燃烧。LIANG 等^[11]合成的含磷阻燃剂加入量达到 2.25% 时,环氧树脂的拉伸强度下降了 26.5%,冲击强度更是下降了 45.1%。这表明需在阻燃效率和材料性能之间找到平衡点。

收稿日期:2024-01-15

第一作者简介:郑文海,1980 年出生,高级工程师,主要从事复合材料成型与加工工作。E-mail:zwh80@163.com

湿法缠绕用环氧树脂常用以TDE-85为主的高官能度体系。而官能度较低的E-51环氧树脂材料成本相比TDE-85大幅降低。本文采用某磷系新型阻燃剂,针对液体缠绕工艺用低成本环氧树脂进行阻燃改性,研究阻燃剂添加量对树脂及复合材料性能的影响与阻燃效果,以得到湿法缠绕工艺用低成本树脂体系兼顾阻燃性能与力学性能的优化配比。

1 实验

1.1 材料

环氧树脂:牌号E-51,市售;固化剂:牌号DETDA,山东崇舜新材料有限公司;液体环保无卤阻燃剂:HTFR-102A,自制;碳纤维:T700SC,日本东丽公司。

1.2 样品制备

设置不同阻燃剂添加含量梯度以综合考虑阻燃剂添加量对力学性能和阻燃性能的综合影响,对相应树脂体系的编号见表1。按比例配置树脂体系,并进行真空脱泡。固化制度为80℃/1 h+120℃/2 h+150℃/3 h。

表1 不同阻燃剂添加量树脂体系成分相对比例
Tab. 1 Relative proportions of resin system components with different amounts retardant added 份

树脂编号	环氧树脂	固化剂	阻燃剂
0 [#]	100	30	0
1 [#]	100	30	10
2 [#]	100	30	20
3 [#]	100	30	30

1.3 测试

树脂黏度采用Anton Paar公司的Physica MCR301流变仪测试,升温速率为1℃/min。凝胶时间采用GB/T12007.7—1989方法进行。反应活性(DSC)采用Mettler-Toledo公司的DSC I热分析仪测试树脂固化过程的吸放热曲线,升温速率为10℃/min。热机械性能(DMA)采用EXSTAR公司的DMS6100,升温速率为5℃/min。热失重性能(TGA)采用EXSTAR公司的TG/DTA6200设备,空气气氛下升温速率为10℃/min。树脂力学性能按照GB/T2567—2021进行。阻燃性能依据UL94—2013进行50 W垂直燃烧测试。NOL环力学性能测试依据GB/T 1458—2008进行。

2 结果与讨论

2.1 阻燃改性对树脂工艺性的影响

2.1.1 黏度

湿法缠绕工艺中适用的树脂体系黏度一般在0.3~1.2 Pa·s且在室温具有≥4 h的适用期。不同阻燃剂添加量的环氧树脂体系对应的黏温曲线如图1所示,阻燃剂含量的增加会降低环氧树脂体系的起始黏度。较低的黏度有利于树脂充分浸渍纤维,减少固化后产品的

孔隙率。表2中可见2[#]与3[#]阻燃体系的室温黏度符合湿法缠绕工艺要求,阻燃剂的加入延缓了室温下黏度的上升,工艺适用期有所延长。

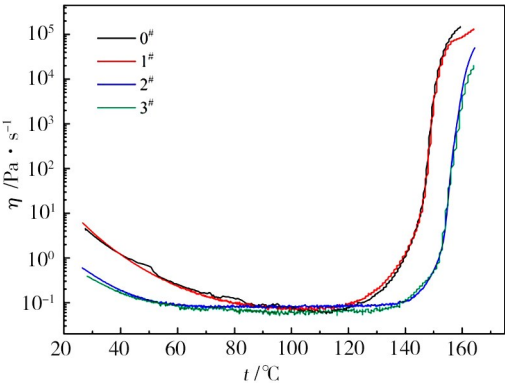


图1 不同阻燃剂含量环氧树脂的黏温曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curves of resins with different amounts of flame retardants

表2 不同阻燃剂含量环氧树脂的室温黏度
Tab. 2 Room temperature viscosity of resin with different amounts of flame retardants Pa·s

树脂编号	室温黏度	室温储存4 h黏度
0 [#]	2.99	4.46
1 [#]	1.41	2.43
2 [#]	0.67	1.14
3 [#]	0.31	0.41

2.1.2 固化反应活性

凝胶时间表示在指定温度下树脂由于交联反应的进行,固化程度逐渐加深,直至丧失流动性转变为凝胶状态所需的时间。凝胶时间常用于评价树脂体系固化反应活性。图2中为不同阻燃剂添加量的树脂体系在150℃的凝胶时间。可以看出阻燃剂的加入对使树脂体系凝胶时间影响程度较低,3[#]体系相比0[#]体系凝胶时间变化仅2.0 min。

在图3和表3的DSC结果中,固化反应峰值温度 T_p 变化量小于3℃,固化反应放热峰位置与形状基本

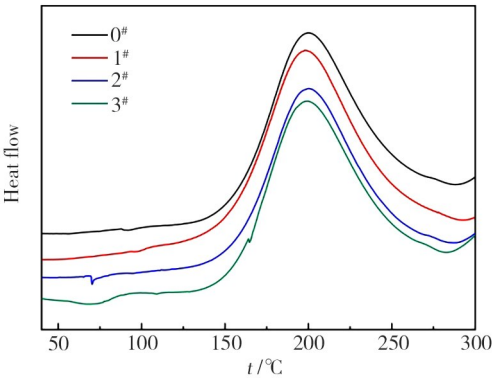


图3 不同阻燃剂添加量的环氧树脂DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of resin with different amounts of flame retardants

一致。综合凝胶时间与DSC测试结果,可认为阻燃剂加入对树脂体系的固化反应活性无明显影响,不同阻燃剂含量的树脂体系可适用相同的固化制度。

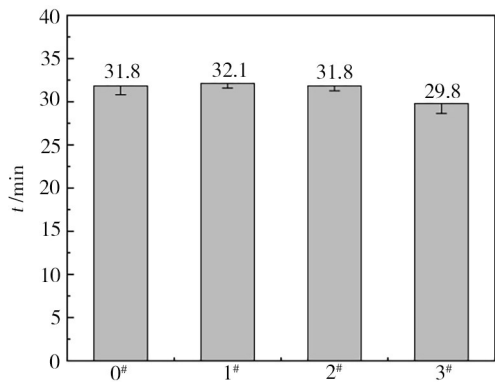


图2 不同阻燃剂添加量树脂体系的凝胶时间
Fig. 2 Gel time of resin with different amounts of flame retardants

2.2 阻燃改性对树脂性能的影响
2.2.1 热机械性能

为分析阻燃剂加入对树脂体系的影响,对不同阻燃剂含量的树脂体系进行DMA测试。根据图4和表4

表3 不同阻燃剂添加量的环氧树脂DSC曲线特征温度
Tab. 3 The characteristic temperature of DSC curves of resin with different amount of flame retardants °C

树脂编号	固化峰起始温度 T_i	固化峰值温度 T_p	固化峰终止温度 T_2
0#	145.05	199.04	287.90
1#	143.62	197.74	292.48
2#	144.75	200.68	287.24
3#	143.05	199.16	284.23

中的DMA测试结果可见,阻燃剂含量提高使固化后树脂的玻璃化转变温度 T_g 降低,3#体系相比0#体系玻璃化转变温度 T_g 由120.1 °C降低至95.3 °C。且随着阻燃剂添加量的提高,损耗角正切曲线 $\tan \delta$ 出现峰分离现象。该现象说明阻燃剂的加入使树脂体系中出现了“硬相”和“软相”的相分离。在分子结构的角度,硬相可能来自以阻燃剂中磷酸酯基团为核心的局部聚合和分子链缠结。软相的形成是由于阻燃剂中非反应性组分对树脂体系起到了增塑的作用,降低了分子链间的相互作用,导致玻璃化转变温度 T_g 降低。

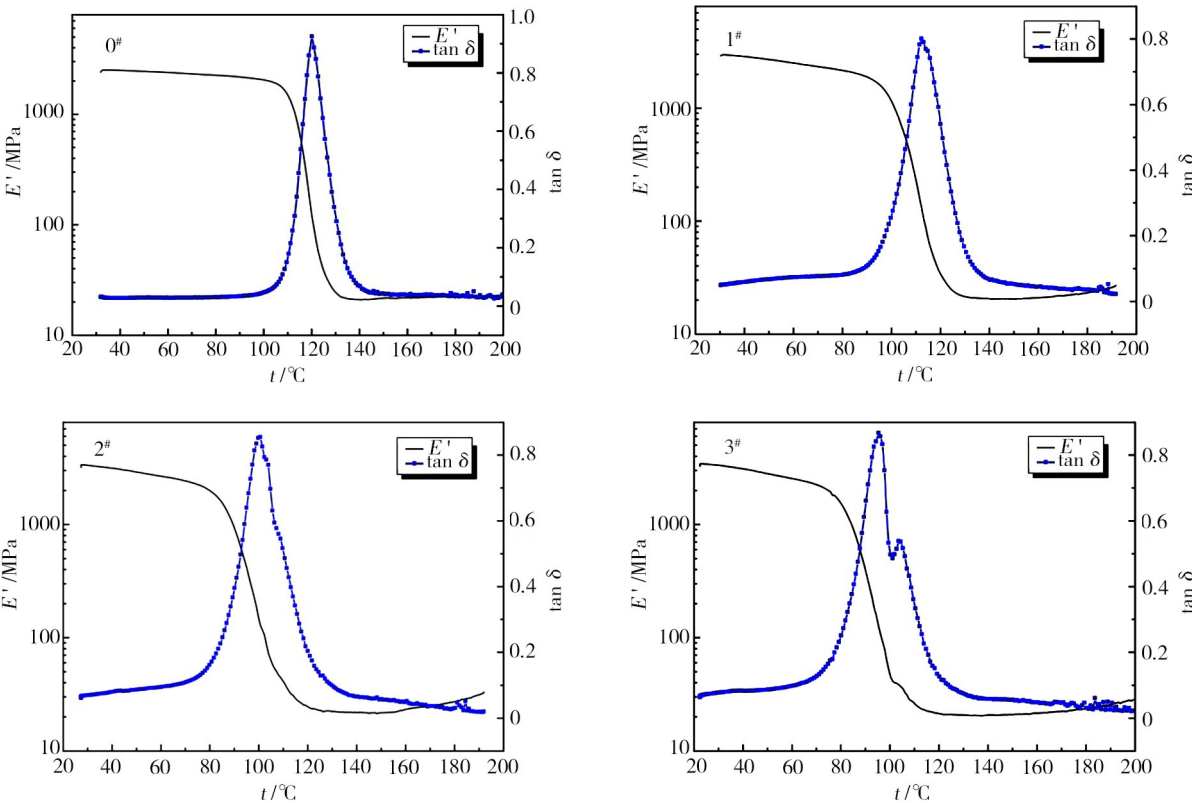


图4 不同阻燃剂添加量的环氧树脂DMA曲线
Fig. 4 DMA curves of resins with different amounts of flame retardants

根据RODERICK等^[12]的研究,当温度高于玻璃化转变温度以上50 °C时可认为树脂已完全转变为橡胶态。根据温度 T_{rubber} 及对应弹性模量 E'_{rubber} ,由以下公式计算得到固化后树脂体系的交联密度。由DMA测试结果计算树脂交联密度,如表5所示。

$$v_e = \frac{E'_{rubber}}{3RT_{rubber}} \tag{1}$$

树脂网络的橡胶态模量 E'_{rubber} 和交联密度随阻燃剂含量提高而无明显降低,是因为阻燃剂在固化过程中参与了网络交联点的形成,使体系交联点密度

表 4 不同阻燃剂添加量的环氧树脂固化后玻璃化转变温度

Tab. 4 The glass transition temperature of cured resin with different amounts of flame retardants °C			
树脂编号	T_g	树脂编号	T_g
0 [#]	120.1	2 [#]	100.6
1 [#]	112.3	3 [#]	95.3

表 5 根据橡胶态模量计算树脂交联密度

Tab. 5 Resin crosslinking density calculated from rubber state modulus			
树脂编号	T_{rubber}/K	E'_{rubber}/MPa	$\nu_e/(mol \cdot m^{-3})$
0 [#]	443.25	22.08	1997
1 [#]	435.45	21.20	1952
2 [#]	423.75	21.76	2059
3 [#]	418.45	20.86	1998

不因阻燃成分的加入而明显稀释,在提高阻燃性能的同时保证分子网络稳固。

2.2.2 力学性能

由表 6 和图 5 中树脂浇铸体的力学性能测试结果可见,随着阻燃剂加入量的提高,环氧树脂体系的拉伸强度降低仅 3.2%,弯曲强度基本稳定,对应模量有所提高。结合 DMA 测试结果中表现的分相分离现象可知,由于软硬两相的相互作用,树脂体系刚度增加的同时保持了一定韧性,具有较好的抗拉和抗弯性能。同时 3[#]体系相比 0[#]体系降低冲击强度降低 44.1%。这可能是由于在高速冲击下相分离界面成为冲击强度薄弱区,使冲击强度有所下降。

表 6 树脂浇铸体的力学性能

Tab. 6 Mechanical properties of resin casting body					
树脂编号	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)
0 [#]	77.9	2.76	126	2.73	48.8
1 [#]	84.9	3.27	137	3.05	37.9
2 [#]	78.2	3.15	126	3.20	37.0
3 [#]	75.4	3.16	129	3.13	27.3

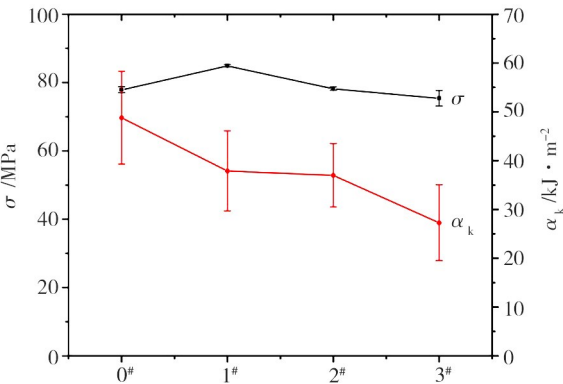


图 5 不同阻燃剂含量树脂的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of resins with different flame retardants content

2.2.3 热失重性能

如图 6 和表 7 所示,由于阻燃剂的加入,环氧树脂体系随着温度升高发生热分解的过程明显减缓。且随阻燃剂加入量的提高,5% 热分解温度 T_d^5 降低,3[#]体系相比未添加阻燃剂的 1[#]体系在 600 °C 时残重率由 0.79% 提高到 16.6%。

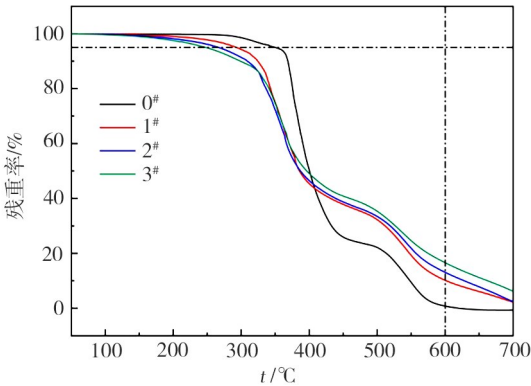


图 6 空气气氛下不同阻燃剂添加树脂的热失重曲线

Fig. 6 TG curves of resin with different amounts of flame retardants under air atmosphere

表 7 空气气氛下不同阻燃剂添加树脂的热失重曲线特征参数

Tab. 7 Characteristic parameters of TG curves of resins with different amounts of flame retardants		
树脂编号	5% 热分解温度 $T_d^5/°C$	600 °C 残重率/%
0 [#]	348.1	0.79
1 [#]	292.9	10.2
2 [#]	266.7	13.1
3 [#]	247.6	16.6

在热分解过程中,阻燃剂所含的磷酸酯基团在约 250 °C 的温度下开始分解,生成具有阻燃功能的磷酸衍生物,使树脂基体脱水炭化形成了炭化层。随着温度的持续升高,此炭化层在环氧树脂基体表面逐渐增厚,有效地隔绝了外部氧气与材料内部的接触,从而显著减缓了环氧树脂的氧化分解速率。添加阻燃剂后的环氧树脂热分解曲线在 300~500 °C 显示出较为平缓的下降趋势,表明其热稳定性得到了提升。在 600 °C 时,添加阻燃剂的环氧树脂的残余质量较高,这一现象进一步证实了磷酸酯基团在高温下促进形成保护性炭层的阻燃效果。

2.2.4 阻燃性能

依据 UL94—2013 对不同阻燃剂添加量的环氧树脂体系浇铸体进行 50 W 垂直燃烧测试。测试中对浇铸体样条按标准要求点燃后记录火焰燃烧到自熄的时间,共进行两次点燃过程以验证树脂的阻燃性能。其中 0[#]体系不含有阻燃剂成分,对应树脂浇铸体在第一次点燃后完全燃烧,火焰不能自熄,不具有阻燃分级。添加阻燃剂的环氧树脂体系阻燃性能

测试结果如表8与图7所示。

表8 不同阻燃剂含量树脂的阻燃性能
Tab. 8 Flame retardant properties of resins with different flame retardants content

树脂编号	第一次点燃 平均余焰时间/s	第二次点燃 平均余焰时间/s	总余焰 时间/s	50 W 垂直 燃烧阻燃等 级
1#	3.8	1.0	4.8	UL-V0
2#	0.2	1.4	1.6	UL-V0
3#	0.6	11.4	12.0	UL-V1

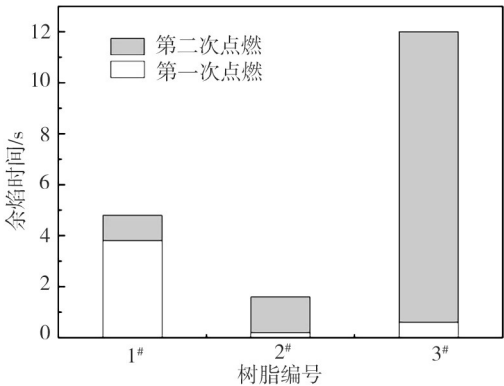


图7 不同阻燃剂含量树脂点燃后余焰时间

Fig. 7 After ignition, the residual flame time of resins with different flame retardant content

在第一次点燃时阻燃剂添加量较大的2#和3#体系平均余焰时间较短,阻燃剂起到了抑制引燃的效果。这是由于阻燃剂分解并产生小分子气体,带走燃烧潜热,抑制了引燃过程^[13-14]。但在二次点燃结果中,3#体系余焰时间延长,阻燃效果明显变差。这是因为在后续阻燃中树脂炭化层起到重要作用^[15]。图8中二次燃烧后的形貌中,2#燃烧面较平整,3#体系燃烧面出现炭化颗粒脱落,炭化隔离层完整度较差。3#体系阻燃剂含量高,可能导致在阻燃剂分解产物的扰动下,炭化层形成中易崩解,不能在后续点燃中起到隔离阻燃的作用。1#阻燃剂添加较少,炭化层形成效率低,不利于实现隔离阻燃。2#体系达到了较好的阻燃效果。

因此综合考虑抑制起始燃烧、在燃烧中形成隔离炭层促进自熄两方面的综合阻燃效果,2#体系的阻燃剂添加量为最优的添加比例。

2.3 阻燃改性对复合材料性能的影响

综合力学性能和阻燃效果,以2#阻燃树脂为优选配比,其与T700SC碳纤维采用湿法缠绕工艺制备NOL环,其力学性能与未改性体系的对比如表9所示。

2#阻燃环氧树脂复合材料拉伸强度与0#体系相当,层间剪切强度达到改性前的82.7%。阻燃环氧

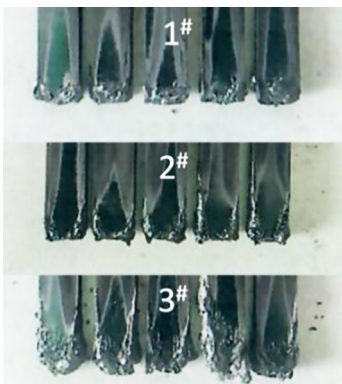


图8 第二次燃烧后树脂形貌

Fig. 8 Resin morphology after second combustion

表9 NOL环力学性能
Tab. 9 Mechanical properties of NOL ring

体系	拉伸强度/MPa	层间剪切强度/MPa	阻燃等级
0#未改性体系	2 819	61.3	无
2#阻燃体系	2 790	50.7	V-0

树脂复合材料层间剪切破坏微观形貌如图9所示。

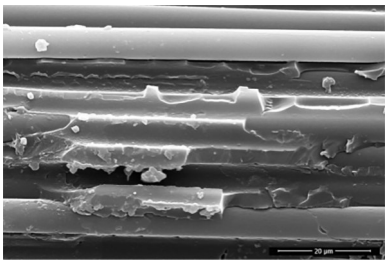


图9 2#复合材料层间剪切破坏微观形貌

Fig. 9 Microstructure of interlaminar shear failure of 2# composites

断裂面中树脂有效附着在纤维表面,破坏形貌较粗糙,说明树脂基体与碳纤维具有良好的界面结合。2#阻燃树脂在具备优秀阻燃性能的同时具有较好的性能保持率,具有良好的功能特性。

3 结论

(1)在工艺性上,随着阻燃剂含量的增加,环氧树脂的固化反应活性无明显改变。同时阻燃剂加入使环氧树脂体系黏度降低,有利于湿法缠绕过程中树脂对纤维的浸润,具有良好的成型工艺性。

(2)随着阻燃剂含量增加,树脂冲击强度明显下降,其中30 phr阻燃剂添加的环氧树脂相比0 phr冲击强度下降44.1%。但树脂拉伸强度降低仅3.2%,弯曲强度基本稳定,具有优秀的性能保持率。

(3)随着阻燃剂含量增加,树脂热分解稳定性提高,但由于抑制引燃和炭化阻燃两方面机理的共同作用,树脂点燃后余焰时间呈先减少后增加的趋势。20 phr阻燃剂添加量的阻燃效果最优,50 W垂直燃烧测试结果达到V-0级。

(4)综合力学性能和阻燃效果,以20 phr阻燃剂添加量为优选配比。该树脂与T700SC制备的复合材料NOL环拉伸强度达2 790 MPa,层间剪切强度为50.7 MPa,树脂与纤维具有良好的结合界面。

参考文献

[1] 于海宁,高长星,王艳华. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用及展望[J]. 合成纤维工业,2020, 43(1): 55-59.

YU H N, GAO C X, WANG Y H. Application and prospect of carbon fiber reinforced resin-based composites [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(1): 55-59.

[2] LIU L, JIA C, HE J, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 121: 56-72.

[3] 崔政梁,刘强,赖丽萍. 碳纤维缠绕复合铝圆管轴向压溃力学性能研究[J]. 复合材料科学与工程,2020(2): 5-9.

CUI Z L, LIU Q, LAI L P. Experimental investigation on the mechanical properties of the CFRP filament winding hybrid tubes under axial crushing [J]. Composites Science and Engineering, 2020(2): 5-9.

[4] NEBE M, ASIJE T J, BRAUN C. Experimental and analytical analysis on the stacking sequence of composite pressure vessels[J]. Compos. Struct., 2020, 247: 112429.

[5] FARD M Y, RAJI B. Hydrostatic and cyclic pressure testing of small-scale composite pipes and vessels [J]. Aerosp. Eng., 2022, 35(1): 1-10.

[6] 张友华,陈连忠,张骞. 导弹发射筒防热材料气动热冲击试验[J]. 宇航材料工艺,2011, 41(2): 128-130.

ZHANG Y H, CHEN L Z, ZHANG Q. Aero heating impact experiment on thermal protection materials of missile launch canister[J]. Aerospace Materials & Technology. 2011, 41(2): 128-130.

[7] 魏存磊,徐亚栋,马燕颖. 瞬态冲击载荷下复合材料身管损伤研究[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(7):

131-136.

WEI C L, XU Y D, MA Y Y. Study on damage of composite materials barrel under transient impact load [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2016, 37(7): 131-136.

[8] SHI X H, LI X L, LI Y M, et al. Flame-retardant strategy and mechanism of fiber reinforced polymeric composite: A review [J]. Composites Part B-Engineering, 2022, 233: 109663.

[9] WANG D, JIA D. A novel phosphaphenanthrene-based flame retardant for epoxy resins [J]. Polymer International, 2015, 64(5): 648-654.

[10] SONG P, JIA D, WANG D. Multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy resins with enhanced flame retardancy[J]. Polymer International, 2016, 65(9): 1284-1289.

[11] LIANG B, CAO J, HONG X, et al. Synthesis and properties of a novel phosphorous-containing flame-retardant hardener for epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 2759-2765.

[12] RAMSDALE-CAPPER R, FOREMAN J P. Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins[J]. Polymer, 2018, 146: 321-330.

[13] SCHARTEL B, BALABANOVICH A I, BRAUN U, et al. Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2260-2269.

[14] PERRET B, SCHARTEL B, STOSS K, et al. A New halogen-free flame retardant based on 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296(1): 14-30.

[15] ZHANG Q, WANG J, YANG S, et al. Synthesis of a P/N/S-based flame retardant and its flame retardant effect on epoxy resin[J]. Fire Safety Journal, 2020, 113(19): 102994.