

用紫外光固化复合材料制备充气展开器件的研究*

孙凯 杨光 黄鹏程

(北京航空航天大学材料学院高分子及复合材料系,北京 100083)

文 摘 系统研究了 8 种热固化剂的固化工艺条件对环氧树脂/玻璃布预浸料经预热固化、紫外光固化的影响。研究表明,采用 70 酸酐为预热固化剂、碘盐为光引发剂,用玻璃布/环氧树脂预浸料制成的空间充气展开器件,经预热固化后,具有较好的柔顺性,表面不发粘,有较长的贮存期,能堆叠成很小体积,在充气展开后经紫外光固化照射能迅速光固化,光固化后的复合材料具有较好的力学性能和尺寸稳定性,能满足空间充气展开技术的要求,从而为紫外光固化复合材料在空间充气展开技术中的应用找到了一条新的途径。

关键词 充气展开,紫外线固化,玻璃纤维/环氧复合材料

A Study on Fabrication of Space Inflating Structure with UV-curable Composite

Sun Kai Yang Guang Huang Pengcheng

(Department of Polymer and Composite Materials, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract The influence of molecular structure and curing technology of eight thermal curing agents on the flexibility, surface adhesiveness and UV-curing process of the procured glass-cloth/epoxide prepreg is investigated. Space inflating structure using an glass-cloth/epoxide prepreg with 70-Anhydride as thermal curing agent and diaryliodonium as UV-curing agent is fabricated. After thermal precuring, this structure is flexible with low surface adhesiveness, long storage life and can be pressed to a small volume. After air inflating, such a composite structure could be shortly cured under UV-light to achieve good mechanical properties and dimension. The research results show that this method is suitable for the fabrication of space inflatable structure.

Key words Space inflating, UV-curing, Glass/epoxy composite

1 引言

随着航天技术的进步,对宇航飞行器发射的有效载荷及发射体积有越来越高的要求。应用复合材料的空间充气展开技术能有效降低展开器件的体积和质量,因而日益成为航天材料与结构研究的新热点。与机械展开结构相比,空间充气展开结构最显著的优点是质量轻、封装体积小、操作简单,可以有

效地减小航天器体积和质量,降低发射的总体成本^[1]。

应用复合材料制备的航天器展开构件,必须满足以下要求:在发射阶段可堆叠封装(卷曲、折叠等方式)成较小体积;有较长的储存期;发射到预定轨道后,采用空间充气展开技术使构件展开,在空间紫外线辐照下,迅速固化;固化后要保持良好的机械性

收稿日期:2002-12-02;修回日期:2003-04-04

* 航天创新基金资助项目

孙凯,1978 年出生,硕士研究生,主要从事树脂改性及光固化方面的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

— 25 —

能和持久的尺寸稳定性。按此要求,构件在发射阶段表面不能相互粘接,以免因此造成展开困难,而构件本身要有适度柔韧性,便于折叠和展开,展开后要迅速固化。

在过去十年中,对充气展开复合材料的固化/硬化研究较为集中,但传统的固化方法存在很多明显的问题,如热固化体系耗能高,混有引发剂的膨胀气体引发易产生有毒物质和化学腐蚀,太空成型操作复杂,自由基引发难以控制聚合过程,玻璃化转变硬化方式对温度依赖性大,溶剂凝胶体系挥发量大、硬化时间长等^[2]。

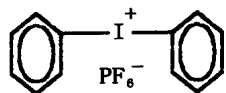
与以上固化技术相比紫外光固化技术具有明显的优势:应用紫外固化技术的空间膨胀展开结构仅需要足量的膨胀气体用于展开和适当剂量的紫外辐射,并能按指令适时地进行固化,操作简单,适于全自动流程;无污染,不含挥发性有机溶剂;存贮时间长;能进行“指令性固化”(Rigidization on command);经辐射固化后的产品具有高质量的性能^[3]。

国外应用紫外固化复合材料的充气展开器件,为避免表面粘接,预浸料多采用表面覆膜技术,即在预浸料表面覆盖可透紫外光的薄膜。本实验从另一种角度出发,拟采取预热固化的方式,即在复合材料器件保存和发射之前对其进行热固化使其适度交联,保证材料在光固化前既具有足够的柔顺性,表面又不粘接;热固化过程不能影响充气展开后器件的紫外固化。

2 实验

2.1 材料

采用的树脂基体为 E-51 环氧树脂,增强材料为 0.2 mm 厚无碱平纹玻璃纤维布,紫外光引发剂是自主合成的二苯基碘 六氟磷酸盐^[4]。其结构式如下:



2.2 设备及参数

紫外固化装置的紫外灯管离固化平面垂直距离为 14 cm。使用 UV-B 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂)对光固化的紫外线强度进行了 UV254、UV297 波段测定,UV254 波段平均辐射强度

为 $6.56 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,UV297 波段平均辐射强度为 $3.67 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。

2.3 过程

2.3.1 预热固化剂的选择

(1)树脂体系实验的目的是确定预热固化使用的热固化剂。环氧树脂热固化可以选用的固化剂种类较多,树脂体系实验中使用二乙三胺、三氟化硼—乙醚溶液、高氯酸、咪唑、70 酸酐、MNA 酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐等多种热固化剂,将不同含量的热固化剂与树脂均匀混合,然后在适当的温度下进行热固化,以初步确定预固化所用热固化剂(均为市售产品,未经进一步纯化)。

(2)复合材料体系实验的目的是通过复合材料的预热固化、光固化,研究树脂固化实验确定的引发剂的树脂/玻璃纤维/光引发剂体系的热引发特性,进一步检验预热固化对光固化的影响,最终确定预固化热引发剂。实验采用手糊复合材料成型,试样都由三层玻璃纤维布预浸料铺成。

2.3.2 预热固化工艺

使用复合材料试验确定的预固化引发剂,探索预固化工艺参数,主要包括含胶量的确定,热引发剂含量、热固化温度、热固化时间的确定以及热固化温度对光固化影响等。成型时,先把树脂/引发剂体系溶于丙酮,均匀涂覆到各层玻璃纤维布上,待丙酮挥发完全后再进行预固化,从而较为精确地控制含胶量。

2.3.3 天线构件

天线构件模拟试验中利用自制的模具制成天线构件预浸料,按照实验确定的预固化工艺参数,进行预固化;预固化后的构件内装入气囊后,进行折叠封装;利用气囊充气将构件展开,进行紫外固化。

2.3.4 复合材料力学性能

为检验经预固化、紫外固化的复合材料力学性能,参照《玻璃纤维增强塑料拉伸性能试验方法》(GB 1447—83)和《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》(GB 1449—83),对经预热固化、紫外光固化的复合材料试样进行力学性能测试。

3 结果及讨论

3.1 预热固化剂的确定

应用二乙三胺、三氟化硼—乙醚溶液、高氯酸、咪唑为热固化剂的实验结果表明,这几种引发剂要

宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

么热引发程度难以控制,要么热固化过程对光固化产生不利影响,都不适合作为预热固化引发剂,这里不作详细叙述。

在光固化过程中,光引发剂用量过高或过低,一是达不到理想的固化速度,二是有可能对固化产生负面影响,同时,造成浪费。实验证明光引发剂含量为5%(质量分数)时,凝胶率基本达到最大值,所以选取5%为光引发剂的最佳配比含量^[4]。

表1是用一系列的酸酐作为热固化剂的实验。在实验条件下,马来酸酐、邻苯二甲酸酐、70酸酐、甲基纳迪克酸酐(MNA)对含有光引发剂体系的热引发较好,但不能使不含光引发剂的纯树脂体系热固化。热固化效果尤以前三者效果最好。110 固化5 h后,试样Ma2 固化程度大于Lin2。热固化对光固化影响也不大。

表1 酸酐引发树脂热固化试验¹⁾

Tab.1 Curing experimentation of acid anhydride / EP resin

编号	热固化剂	热固化剂含量 / % (质量分数)	碘 盐含量 / % (质量分数)	热固化温度 /	热固化时间 / h	热固化效果	光固化效果	说 明
Ma1	马来酸酐	9.98		110 ~ 123	18.5	\	/	-
Lin1	邻苯二甲酸酐	10.16		110 ~ 123	18.5	\	/	-
701	70 酸酐	2.16		123 ~ 124	15	\	/	-
MNA1	MNA	2.07		123 ~ 124	15	\	/	-
Ma2	马来酸酐	10.10	5	110 ~ 123	18.5	#	#	4 h 即明显固化
Lin2	邻苯二甲酸酐	6.97	5	110 ~ 123	18.5	#	#	3 h 即明显固化
702	70 酸酐	2.24	5	123 ~ 124	15	#	#	3 h 即明显固化
MNA2	MNA	2.12	5	123 ~ 124	15	#	#	固化时间较长,约需 13 h

注:1)符号“#”、“\”、“/”分别表示固化完全、固化不完全、未固化。

根据树脂体系实验结果,首先采用高氯酸作为预固化引发剂进行了复合材料预浸料热固化及光固化实验。理想的实验结果是热固化后的复合材料具有较好的柔韧性且表面不粘,热固化对光固化影响不大。

表2是马来酸酐、邻苯二甲酸酐、MNA酸酐、70酸酐复合材料的固化试验结果。结果表明,在固化剂含量较低的情况下,马来酸酐、邻苯二甲酸酐、MNA酸酐热固化时间较长,固化效果不理想。另外,马来酸酐、邻苯二甲酸酐常温下是固态,在与树脂混合时操作较繁,且腐蚀性、毒性较大。而70酸酐室温下呈液态,便于与树脂混合;在较低浓度时,即可达到满意的热固化效果,所需固化时间也不长,可以通过改变其含量达到缩短固化时间的目的。

通过上述实验,确定70酸酐在研究的各种热固化剂中是综合性能最好的一种预固化热引发剂。实

验还证明,复合材料含胶量过大,预热固化后试样硬度较大,不易堆叠;含胶量过小,试样光固化后强度不够。实验结果确定的含胶量为30%。

表2 马来酸酐、邻苯二甲酸酐、MNA酸酐、70酸酐复合材料固化试验¹⁾

Tab.2 Curing experimentation of composite with several kinds of acid anhydrides

热固化剂	热固化剂含量 / % (质量分数)	热固化条件	热固化光固化效果	效果
马来酸酐	1.06	117 ~ 122 固化 3.5 h	\	/
邻苯二甲酸酐	1.05	117 ~ 122 固化 3.5 h	\	/
MNA酸酐	2.07	123 ~ 124 固化 8.5 h	\	/
70酸酐	2.08	123 ~ 127 固化 5.5 h	#	/

注:1)符号“#”、“\”、“/”分别表示固化完全、固化不完全、未固化。

3.2 预热固化工艺条件

表3给出了复合材料预浸料在使用70酸酐为

引发剂条件下,引发剂含量—预固化温度—预固化时间的关系,以及热固化温度对光固化的影响。

表 3 70 酸酐—复合材料预热固化工艺试验结果¹⁾

Tab.3 Thermal pre curing experiment of prepreg with 70-anhydride

编号	70 酸酐含量 / % (质量分数)	预固化温度 /	预固化时间 / min	热固化效果	光固化效果
1 [#]	1.8	132 ~ 135	312	#	\
2 [#]	4.8	132 ~ 135	255	#	\
3 [#]	7.9	132 ~ 135	215	+	\
4 [#]	10.9	132 ~ 135	180	+	\
5 [#]	13	120	225	#	#
6 [#]	17	120	165	#	#
7 [#]	21	120	165	+	#

注:1)符号“+”、“#”、“\”分别表示固化过度、固化适中或理想、未预固化。

在表 3 对应实验中,1[#] ~ 4[#] 试样经热固化,可以达到较理想的预固化效果,表面基本不粘接,并具有一定柔韧性。但是试样不能继续光固化,究其原因可能是较高的热固化温度导致碘盐分解,从而使其失去光引发活性。而固化温度稍低的 5[#] ~ 7[#] 试样预固化效果理想,光固化速度较快,4 min 表面即固化,14 min 基本固化完全(三层试样),能满足紫外光固化充气展开器件制备的工艺要求。

实验确定的预热固化工艺参数为:含胶量 30%;70 酸酐含量 17%;固化温度 120;固化时间 165 min。

3.3 天线构件

实验中设计制备了两个可充气展开的天线构件模拟件,其中一件用于预固化/折叠/展开/光固化验证实验,另一件进行预热固化后避光折叠保存,用于检验构件预固化后的保存期长短。预固化按照实验 3.2 确定的参数进行,图 1(a)为预热固化后将试件堆叠的情形。利用气囊将构件充气展开,图 1(b)为未完全展开的构件情形。然后对构件进行光固化,光固化时间为 30 min。完全固化后的构件为一端密封的筒状结构,长为 256 mm,外径为 40 mm。图 1(c)为完全固化后的构件。可见展开前后的体积对比比较明显,可以达到 1:9。实验证明,经预热固化的构件能够成功折叠、展开、光固化,经紫外光固化

后的构件尺寸稳定性较好,六个月后的外径平均变化率小于 0.6%;预固化后的构件室温避光条件下保存 6 个月,表面不粘接且仍具有很好的柔韧性,满足长时间保存的要求。可见,采用预热固化/光固化工艺制作充气展开构件是完全可行的。

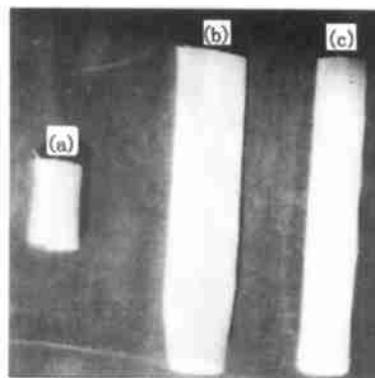


图 1 天线构件堆叠、展开、固化后的照片

Fig.1 Pressed, inflating and UV cured image of the antenna component

3.4 紫外光固化复合材料力学性能

表 4 给出了复合材料力学性能测试结果。

表 4 复合材料力学性能测试结果

Tabl.4 Mechanical properties of cured composite

拉伸模量 / GPa	拉伸强度 / MPa	弯曲模量 / GPa	弯曲强度 / MPa
13.0	202.8	2.5	64.8

实验结果表明,经预热固化及紫外光固化的复合材料力学性能较好,典型值见文献[5]。

4 结论

研究的 8 种热固化剂中,70 酸酐具有最佳的预热固化效果,采用 70 酸酐为热固化剂、碘盐为光引发剂的环氧树脂/玻璃布复合材料制成的空间展开器件,经过适当的预热固化后,在展开前具有较好的柔韧性,表面不相互粘接;有较长的保存期,能满足折叠封装的要求;热固化过程不影响紫外光固化。器件充气展开后,在紫外光辐照下,固化速度较快,固化后的复合材料具有较为优良的力学性能和尺寸稳定性。说明用紫外光固化的复合材料来制备航天器充气展开器件是可行的,从而为紫外光固化复合材料在空间充气展开技术中的应用找到了一条新的宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

途径。

参考文献

- 1 Cadogan D P, Lin J K. Inflatable solar array technology. AIAA 99-1075, 1999:1~6
- 2 Ronslf Alfred, Larry Harran, Andrea Hoyt. Inflatable spacecraft using 'rigidization-on-command' concept. AIAA 2000-1637. In: 41th AIAA/ASCE/AHS/ASC structures, structural dynamics, and

materials conference and exhibit, Atlanta, GA, 2000:1~12

- 3 江辉. 国外航天结构新材料发展简述. 宇航材料工艺, 1998;28(4):1~8
- 4 邢涛. 二苯基碘 六氟磷酸盐合成及引发性能研究. 北京航空航天大学学士论文, 2001:13~15
- 5 张骏华. 导弹和运载火箭复合材料结构设计指南. 北京:宇航出版社, 1999:14~35

(编辑 李洪泉)

欢迎订阅全国中文核心期刊 《机械工程材料》杂志

《机械工程材料》杂志创刊于1977年,由上海材料研究所主办,为中国机械工程学会材料分会会刊,是公开发行的有关工程材料的应用类技术期刊,为《中国科学技术论文统计与分析数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,2000年再次入选《中文核心期刊要目总览》,并被国际EI、CA、SA和P 所收录。本刊内容包括了工程材料的三大板块——金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料及其复合材料、功能材料和智能材料的综合评述,试验研究,新材料新技术,材料性能及其应用,材料生产加工工艺及其设备,材料检测仪器设备、方法,材料数据、评价和标准化,材料失效分析及预测,材料科技信息以及相关商品广告等。可供与材料生产、研究相关的企业、大专院校和研究单位的科研与技术人员、管理人员、师生阅读参考。本刊为大16开,56页,月刊,各地邮局均可订阅,订阅代号:4—221,也可向本刊编辑部订阅;定价:6元/期,72元/年,可以破季破年订阅。

本刊地址:上海市邯郸路99号,邮编:200437

电话:021-65556775-368 或 65559097-14,传真:021-65544911

E-MAIL:mem@mat-test.com。