

610 阻燃环氧树脂及复合材料性能研究

程 雷 凌 辉 孙宏杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用热熔法预浸工艺制备出一种玻璃纤维增强环氧树脂预浸料。通过 DSC、动态黏度及 TG 对树脂的反应性和储存性及阻燃机理进行分析;同时采用热压罐成型工艺制备复合材料并对力学性能和阻燃性能进行评价。结果表明:树脂的起始反应温度为 129℃,室温下储存期大于 30 d,预浸料具有较好的铺覆性,复合材料具有良好的力学性能及优异的阻燃性能。

关键词 中温固化,阻燃环氧,预浸料,复合材料

Properties of 610 Flame Retardant Epoxy and Composite

Cheng Lei Ling Hui SunHong jie

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

Abstract A new type of glass fibers reinforced epoxy prepreg was successfully prepared by heat-melt impregnation method. The reactive and rheological properties were studied by the differential scanning calorimetry (DSC), viscosity-temperature curve, and the flame retardant mechanics was approached through thermo-gravimetry analysis technology. The results show that the reaction start at 129℃ and the storage at room temperature is more than 30 days. The composite laminates made from the observed prepregs by autoclave process were further tested and the result show that the composite has excellent mechanical and flame retardant properties.

Key words Moderate-temperature cured, Flame retardant epoxy, prepreg, Composite

0 引言

环氧树脂(EP)具有优异的粘接、耐热、力学及绝缘性能,已广泛应用于航空航天、交通运输等工业领域。然而 EP 的极限氧指数仅为 19.8,易燃性已成为制约其进一步推广应用的障碍,因此对环氧树脂进行阻燃改性一直是近年来研究的热点^[1-3]。本文采用两种环氧树脂为主体树脂,添加少量阻燃剂制备出一种可满足热熔法制备预浸料要求的阻燃树脂体系,并对树脂的反应性、预浸料理化性能、复合材料的力学性能及阻燃特性进行了研究。

1 实验

1.1 原料

环氧树脂:自制,牌号 610。

增强材料:中材科技股份有限公司提供的高强玻璃布,牌号:SW280F-90a,主要性能见表 1。

中材科技股份有限公司提供的高强玻璃纤维,牌号:S4C660。

表 1 SW280F-90a 玻璃布主要性能

Tab1 Properties of SW280F-90a glass fabric

厚度 /mm	密度/根·cm ⁻¹		拉伸断裂强度/N·25mm ⁻¹		面密度 /g·m ⁻²
	经纱	纬纱	经向	纬向	
0.250±0.025	20±1	18±1	≥2000	≥1700	280±20

1.2 热熔法预浸料制备

采用两步法热熔工艺制备 SW280F-90a/610、S4C-660/610 预浸料。首先,将树脂涂制成厚度均匀的树脂膜,收卷待用,涂膜温度为(65±2)℃。其次,将已收卷的树脂膜经多道热辊压延后充分浸渍到纤维中,形成热熔预浸料,浸渍温度为(95±2)℃。制备出的预浸料应满足表 2 指标。

表 2 610 热熔预浸料物理性能

Tab.2 Physical properties of 610 hot-melt prepreg

牌号	树脂含量	挥发物含量	纤维面密度
	/wt%	/wt%	/g·m ⁻²
S4C-660/610	34±3	≤1	276±5
SW280F-90a/610	34±3	≤1	280±20

收稿日期:2012-05-14

作者简介:程雷,1985 年出生,工程师,主要从事聚合物基复合材料的研究。E-mail:chengl85@126.com

1.3 层压板制备

采用热压罐成型工艺制备复合材料层压板。制备工艺如图 1 所示。

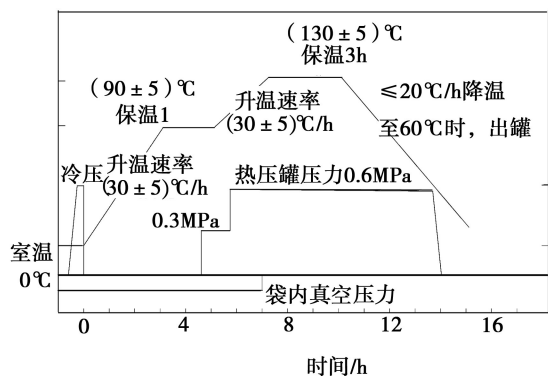


图 1 610 树脂体系层压板固化工艺

Fig. 1 Cure process of 610 resin

1.4 性能测试

1.4.1 环氧树脂

采用 METTLER TOLEDO DSC1 STAR® SYSTEM 差示量热分析仪在氮气气氛下对树脂进行 DSC 测试;采用 BROOKFIELD 黏度仪对树脂流变性能进行测试;采用 EXSTAR SII TG/DTA6200 热分析仪对树脂进行 TGA 分析,升温速率为 10°C/min。

1.4.2 预浸料

预浸料单位面积质量和树脂含量按 JC/T 780—1996 测试;

挥发分含量按 JC/T 776—1996 测试。

1.4.3 复合材料

弯曲性能按 GB/T 1449—1983 测试;层间剪切强度按 JC/T 773—1996 测试;拉伸性能按 GB/T 1447—1983 测试;压缩性能按 GB/T 5258—1985 测试;60 s 垂直燃烧,30 s 45°燃烧性能按照 HB 5469—91 测试;热释放速率按照 GB/T 16172—2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 610 树脂反应特性

实验过程中采用非等温 DSC 法研究树脂的化学反应性。图 2 是 610 阻燃环氧树脂在不同升温速率下的 DSC 曲线,表 3 为树脂不同升温速率下 DSC 曲线的特征温度(T_i 为起始反应温度, T_p 为峰顶反应温度, T_f 为终止反应温度)。由图 2 及表 3 可以看出:随着升温速率的提高,树脂的反应峰由窄变宽,放热峰的峰值温度由低变高。

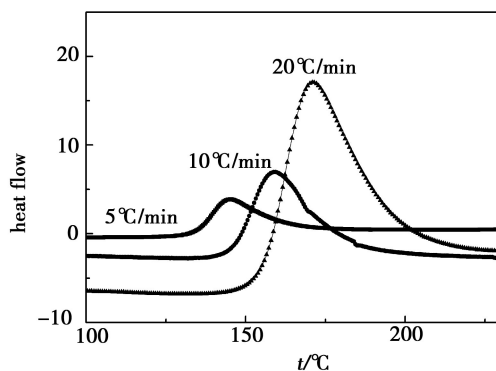


图 2 610 树脂不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of 610 resin at different heat rate

表 3 不同升温速率下 DSC 曲线的特征温度

Tab. 3 Character temperature of DSC curve at different heat rate

升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$
5	134	145	164
10	146	159	177
20	155	170	199

由于 DSC 法表征的特征温度(T)与升温速率(β)呈线性增长关系(见公式 1),故通常采用 $T-\beta$ 外推法,表征树脂的化学反应性^[4]。

$$T = A + B\beta \quad (1)$$

利用表 3 中的 T_i 、 T_p 、 T_f ,分别做 $T-\beta$ 外推拟合直线,如图 3 所示。将拟合直线外推至 $\beta=0$,可得树脂的凝胶化温度 $T_{\text{gel}} = 128^{\circ}\text{C}$,固化温度为 $T_{\text{cure}} = 139^{\circ}\text{C}$,后处理温度 $T_{\text{treat}} = 153^{\circ}\text{C}$ 。中温固化环氧树脂体系一般不采用后处理工艺成型;而如果采用直接升温至固化温度方式固化,反应活性太大,容易集聚放热,复合材料成型质量较差。因此,610 树脂及复合材料宜采用台阶式固化工艺,固化温度定在 130°C 。

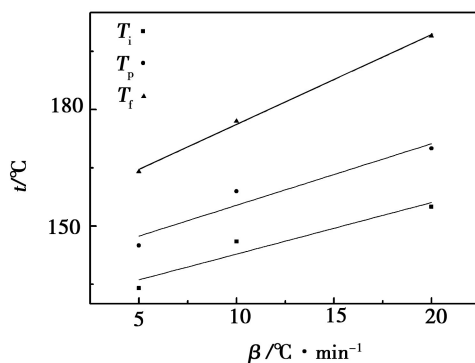


图 3 反应温度与升温速率关系曲线

Fig. 3 Curve of reaction temperature vs heat rate

2.2 610 树脂贮存性能

610 树脂体系中使用潜伏性固化剂,在室温下具有较长的储存期,实验中通过流变特性的变化表征树脂的贮存性能。图 3 是树脂在室温(25℃)环境下恒温储存 1、3、7、14 及 30 d 后的等速升温黏度曲线,由图可以看出随着温度升高,黏度逐渐降低,然后维持在一个低黏度平台,120℃后随着反应活性变大,反应程度的增加,黏度开始迅速升高;不同储存时期树脂的温度-黏度曲线几乎无变化,说明树脂的反应程度基本相同,室温下的储存期大于 30 d。

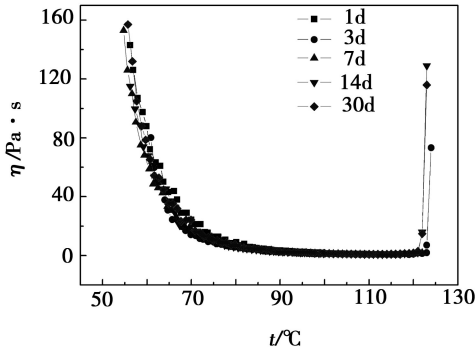


图 4 不同储存时间 610 树脂室温黏度曲线

Fig. 4 Viscosity curve of 610 resin at different storage life

2.3 热失重曲线

TG 可以表征树脂各个温度的失重率,是衡量树脂体系热稳定的一个重要指标。由图 5 可以看出:阻燃树脂在 293℃开始失重, T_d^5 为 314℃,341℃时热失重速率达到最大值;阻燃树脂在 300~400℃迅速失重,而未阻燃树脂则在 300~500℃缓慢失重,说明在该温度范围内阻燃剂迅速分解,发挥阻燃作用;600℃后失重率基本维持不变,保持在 33%左右,残碳率明显高于未阻燃树脂的 28%,说明阻燃剂具有促进树脂在燃烧过程中成炭的作用,在空气与燃烧物形成隔离层^[5],以发挥凝聚相机理阻燃的作用。

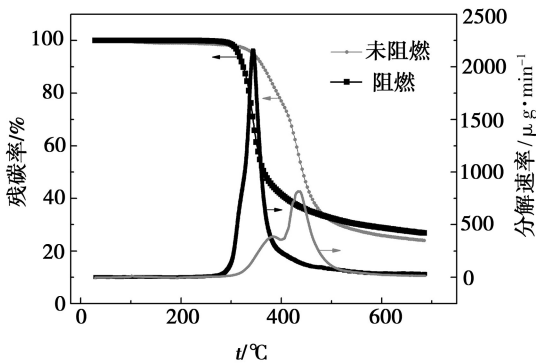


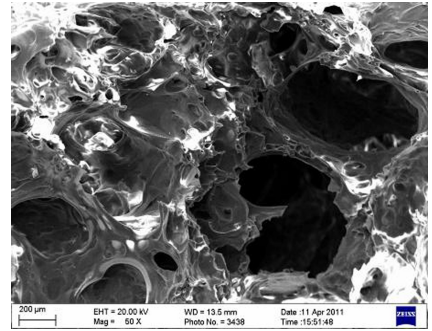
图 5 610 树脂固化物 TGA 曲线

Fig. 5 TG curve of 610 cured resin

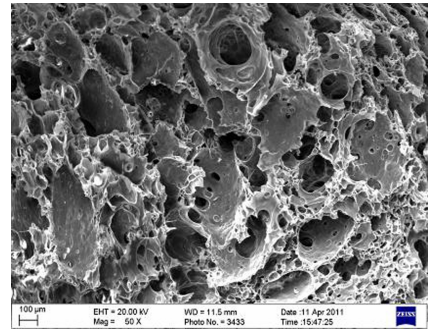
2.4 阻燃机理分析

采用 SEM 扫描电镜对树脂的阻燃机理进行研
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 4 期

究,如图 6 所示。由电镜照片可见:未阻燃 EP 燃烧生成的残留物碳层结构疏松、不致密,薄且易碎,表面连续性差,缺陷较多,且形成较大的孔洞,说明样品燃烧的比较彻底;而阻燃 EP 燃烧后形成的炭层致密坚硬,空洞较小,遏制聚合物分解生成的挥发性物质的逸出、隔断外界氧的进入、阻碍燃烧产生热量的扩散以及热量向聚合物表面的传输,构成良好的隔氧、隔热屏障,以凝聚相机理发挥阻燃作用,从而使聚合物获得良好的阻燃性能,这与 TGA 分析相吻合。



(a) 未阻燃 EP



(b) 阻燃 EP

图 6 阻燃环氧及未阻燃环氧的 SEM 图

Fig. 6 SEM graph of flame-retarded and non-retarded epoxy resin

2.5 复合材料性能

SW280/610 层铺板及 S4C660/610 单向板的力学性能如表 3 所示,复合材料具有较好的拉伸和压缩强度;层间剪切性能也比较优异。

复合材料板材的阻燃性能十分优异,60 s 垂直燃烧与 30s、45°燃烧的自熄时间均为零,无滴落物,无阴燃,45°燃烧无烧穿情况。热释放速率指单位面积样品释放热量的速率,是描述材料火灾危害程度的重要参数^[6],其值越大,表明燃烧程度越大,火灾危险性就越大,而该试样平均热释放速率仅为 26 kW/m²,远远小于设计指标 65 kW/m²,说明该体系引燃周围材料的能力很弱,火灾危险性较低。

表4 复合材料室温力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of composite

名称	拉伸强度/MPa		拉伸模量/GPa		压缩强度/MPa		压缩模量/GPa		弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		层间性能	
	经	纬	经	纬	经	纬	经	纬	经	纬	经	纬	经	纬
SW280/610	562	533	28.6	28.3	539	413	29.9	28.1	729	667	23.4	22.6	60.6	55.9
S4C660/610	1420	52.9	50.9	15.4	971	184	50.4	15.2	1370	80.1	43.1	11.0	85.4	-

3 结论

自制的610中温阻燃环氧为基体,以SW280F-90a玻璃布和S4C660玻璃纤维为增强材料,采用热熔法制备阻燃环氧/玻璃纤维干法预浸料,并对树脂基体的化学反应性、流变性、储存性能及复合材料的力学与阻燃性能进行研究,得出结论如下:

(1)610树脂的凝胶化温度为129℃,并具有较好的室温储存性。

(2)610树脂以凝聚相阻燃机理发挥作用,阻燃剂的加入不影响复合材料力学性能。

(3)预浸料具有较好的铺覆性,制备的复合材料具有良好的力学性能及优异的阻燃性能。

参考文献

[1] 陈平,刘胜平编著.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,1999:94-95

[2] 党婧,王汝敏,程雷,等.反应型阻燃环氧树脂的研究进展[J].绝缘材料,2009,42:17-23

[3] 廖子龙,乌云其其格.环氧树脂/玻璃纤维复合材料性能研究与应用[J].工程塑料应用,2008:36-47

[4] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analchem,1957,29(11):1972

[5] 欧育湘,韩廷解,李建军编著,阻燃塑料手册[M].北京:国防工业出版社,2008:5-13

[6] 王立春,张军,王荣,等.动态熔融插层HIPS/蒙脱土复合材料阻燃性能的研究[J].塑料科技,2005(6):16-19

(编辑 任涛)

(上接第46页)

3 结论

新型改性氰酸酯树脂具有良好的工艺性,适合热熔法制备预浸料;树脂及其复合材料的力学性能优良,可在180℃下使用;氰酸酯树脂基复合材料具有优良的介电性能,适合高性能透波材料和高频电路板使用。

参考文献

[1] 孟季如,梁国正,秦华宇,等.氰酸酯树脂在雷达天线罩中的应用[J].航空工程,2000(4):16-18

[2] Hanerton I, Herman H, Rees K T, et al. Water up take effects in resins based on alkenyl modified cyanate ester-bismaleimide blends[J]. Polymer International,2001,50:475-483

[3] 王晓洁,梁国政,张炜,等.氰酸酯树脂在航空航天领

域应用研究进展[J].材料导报,2005,19(5):70-72

[4] Isabel H, Clara M G, Marcos D R, et al. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins[J]. Polymer International,2000,49(7):735-742

[5] 唐玉生,曾志安,陈立新,等.氰酸酯树脂改性及应用概况[J].工程塑料应用,2004,32(10):67-69

[6] 邢雅清,郭扬.复合材料用氰酸酯树脂基体的性能与应用[J].纤维复合材料,1996(3):6-10,14

[7] 陈梦怡,蔡良元,钟翔屿,等.石英纤维增强氰酸酯树脂基复合材料性能研究[J].高科技纤维与应用,2009,34(3):24-30

(编辑 吴坚)