

国产芳纶纤维复合材料用环氧树脂体系

王百亚 张阳 王斌

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 研制了一种环氧/芳香胺体系,采用 DSC、固化反应动力学分析等方法对树脂体系进行了表征,并对其浇注体、复合材料 NOL 环以及 $\Phi 150$ mm 压力容器性能进行了研究。结果表明,该树脂体系具有优良的浇注体力学及热性能,其拉伸强度为 101 MPa,断裂伸长率达 4.1%,弯曲强度为 177 MPa,马丁耐热温度为 142.2℃;与国产芳纶纤维的界面粘接性能良好,其 NOL 环层间剪切强度可以达到 52.1 MPa,制备的复合材料 $\Phi 150$ mm 压力容器 PV/W 值可达 38.44 km。

关键词 国产芳纶纤维,环氧树脂,NOL 环,复合材料,压力容器

Epoxy Formulation System for Domestic Aramid Fiber Reinforced Composite

Wang Baiya Zhang Yang Wang Bin

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract An aromatic amine cured epoxy resin formulation system has been developed according to the characteristic of the domestic aramid fiber. The curing process of the formulation system was studied by DSC test. Mechanical property of the resin casting body was measured by universal testing machine. The interlaminar shear strength (ILSS) of NOL-ring samples and explosion properties of $\Phi 150$ mm standard pressure vessels prepared by the domestic aramid fiber reinforced aromatic amine cured epoxy composite were also investigated. The results indicate that the epoxy formulation system provide excellent mechanical properties and heat-resistance performance. The tensile strength, elongation rate at break, flexural strength and martin heat resistant temperature of the casting body are 101 MPa, 4.1%, 177 MPa and 142.2℃ respectively. The interfacial adhesion property of the composite is pretty good. The ILSS of the composite and PV/W of $\Phi 150$ mm pressure vessels are 52.1 MPa and 38.44 km respectively.

Key words Domestic aramid fiber, Epoxy resin, NOL-ring, Composites, Pressure vessels

0 引言

芳纶纤维以其轻质高强、工艺性好等突出特性成为国内外战略导弹发动机壳体的主体材料。20 世纪 70 年代末美国杜邦公司研制了 Kevlar-49 芳纶纤维,很快广泛应用于战略导弹武器型号;20 世纪 80 年代,俄罗斯开发的 APMOC 系列芳纶纤维,成功地应用于移动洲际导弹 SS-24、SS-25 和 SS-27 的各级发动机壳体中,使其容器特性系数 PV/W 值提高到了 41 km^[1]。与此同时,我国也研制出了一种高性能芳纶 III 纤维,其复丝拉伸强度超过 4.2 GPa、拉伸模量 > 125 GPa,与俄罗斯的 APMOC 纤维基本相当。

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],环氧树脂固化剂中芳香胺类固化剂因其固化物具有优异的力学性能和高耐热性而备受重视^[3-4],如美国的三叉戟导弹发动机壳体采用 Kevlar-49 纤维/环氧树脂基复合材料;前苏联用 APMOC 纤维使用了断裂韧性较高且具有良好的热稳定性和工艺性的环氧树脂基体/芳香胺体系。

本文针对芳纶 III 纤维,研制了出一种环氧/芳香胺树脂体系,该树脂体系与芳纶 III 纤维界面粘接强度高,纤维强度转化率高, PV/W 较高。

收稿日期:2013-07-02;修回日期:2013-09-23

作者简介:王百亚,1965 年出生,高级工程师,主要从事高性能树脂基复合材料研究。E-mail: baiyawang1965@163.com

1 实验

1.1 原材料

芳纶Ⅲ纤维 (F3),中蓝集团晨光化工研究院有限公司;RE04 环氧树脂体系,自制;TDE-85 环氧树脂,天津合成材料研究所;E-51,无锡树脂厂;AFG-90,AG-80,2-乙基-4-甲基咪唑(EMI-2,4),均为上海合成树脂研究所;对,对二氨基二苯甲烷(DDM),对,对二氨基二苯砒(DDS),上海馨晟化工有限公司;间苯二胺,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

INSTRON 4505 型电子万能材料试验机,英国 INSTRON 公司;NOL 环试验机,缠绕机,水压试验装置均为自制;BH-146 多功能浸胶机,北京航空航天大学;JSM-6460LV 型电子扫描显微镜,日本 JEOL 公司;DSC7 型差示扫描量热仪,美国 PE 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 浇注体试样制备

将树脂与固化剂按照配比加热混合均匀,浇注到事先预热的模具中,按照一定的固化工艺加热固化,自然冷却降至室温,脱模后打磨至规定尺寸。

1.3.2 复合材料 NOL 环试样制备

将 F3 纤维浸渍环氧树脂胶液,施加一定的张力,在 NOL 环缠绕机上进行缠绕成型,制作成单向复合材料试样,固化脱模后加工至规定尺寸。

1.4 复合材料 $\Phi 150$ mm 压力容器缠绕制作

将 F3 纤维浸渍环氧树脂胶液,在 BH-146 型多功能浸胶机上制备 F3 纤维/环氧树脂预浸胶带;然后将预浸胶带施加一定的张力,按标准压力容器制作工艺,在缠绕机上进行缠绕成型,固化脱模后即得 $\Phi 150$ mm 压力容器。

1.5 测试方法及标准

纤维复丝性能按照 GJB348—87 测试,树脂浇注体性能按照 GB/T2568—1995、GB/T2569—1995、GB/T2570—1995 测试,NOL 环性能按照 GB1458—88 及 GB1461—88 进行测试; $\Phi 150$ mm 压力容器按照 QJ2039—91 执行,单循环水压爆破实验在水压试验设备上进行。

2 结果与讨论

2.1 F3/环氧树脂体系(TD-1)的设计

TDE-85 环氧树脂浇注体具有良好的拉伸强度^[5],其固化产物具有刚性和韧性的统一的特性;因此选用 TDE-85 与 E-51 作为配方的基体树脂。

2.2 TD-1 浇注体性能

将各个组分按比例配制 TD-1 体系,按照常规工艺制作树脂浇注体,并与相同制作工艺条件下的 RE04 配方进行对比,其结果见表 1。

表 1 TD-1 树脂体系浇注体性能

Tab.1 Mechanical properties of TD-1 resin formula

树脂体系	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	马丁耐热温度/℃
TD-1	101	3.73	4.1	177	3.85	144.2
RE04	89.4	3.47	4.3	130	3.59	134.4

从表 1 可以看出,TD-1 体系与 RE04 体系相比,伸长率略低,但其他性能均有一定的提高;而且 TD-1 体系的马丁耐热温度为 144.2℃,稍高于 RE04 体系的 134.4℃,这说明 TD-1 体系的综合性能较好。

2.3 TD-1 环氧树脂体系固化反应动力学特性分析

对 TD-1 体系分别进行了 5、10 和 20℃/min 的等速升温 DSC 扫描,其测试结果见表 2。树脂的固化反应一般是在恒温条件下进行的,而热分析通常采用的是等速升温法,对树脂体系采用不同的升温速度,DSC 曲线的峰值温度有明显的差异,为了消除这种影响,进一步应用外推法求出升温速度 Φ 为 0 时的峰值温度,从而确定出最佳固化工艺范围^[6]。

表 2 TD-1 树脂基体不同升温速度下的峰值温度

Tab.2 Peak temperature at different heating rate of

TD-1 resin formula

$\Phi/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$
5	113.1	154.9	202.0
10	133.5	172.8	216.6
20	149.2	191.7	246.5

进一步的分析可知,树脂的固化反应是否能够进行是由固化反应的表观活化能来决定,而表观活化能的大小直观地反映固化反应的难易程度^[6],缠绕大型制品需要树脂的适用期尽可能长,因此活化能不应太低。

对 TD-1 环氧树脂体系进行了固化反应表观动力学分析。根据 Kissinger 方法公式(1), Ozawa 方法公式(2)和 Crane 方法公式(3)计算出 TD-1 配方树脂固化反应的表观活化能和反应级数。

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

$$\frac{d\ln\Phi}{d(1/T_p)} = -1.0518 \frac{E}{R} \quad (2)$$

$$\frac{d\ln\Phi}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} - 2T_p \quad (3)$$

式中, E 为表观活化能, R 为气体常数。求得 TD-1 环氧树脂体系反应的活化能为 57.07 kJ/mol,反应级数为 0.916,接近一级反应,由此可见,该体系在低温下的反应活性较低,从而使其具有较长的储存适用期。

2.4 F3/TD-1 复合材料力学性能

2.4.1 F3/TD-1NOL 环性能

采用预浸法缠绕工艺制备 F3 纤维/TD-1 体系单向 NOL 环复合材料,其力学性能试验结果见表 3。

表 3 TD-1 树脂体系 NOL 环力学性能¹⁾

Tab.3 Mechanical properties of NOL rings with TD-1 resin formulas

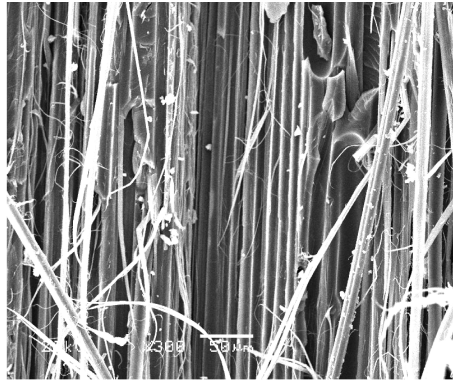
基 体	层剪强度 /MPa	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /MPa	纤维强度 转化率/%
TD-1	52.1	1.99	93.7	78.58
RE04	51.4	1.93	103	78.05

注:1)表中各数据为 10 个试样的平均值。

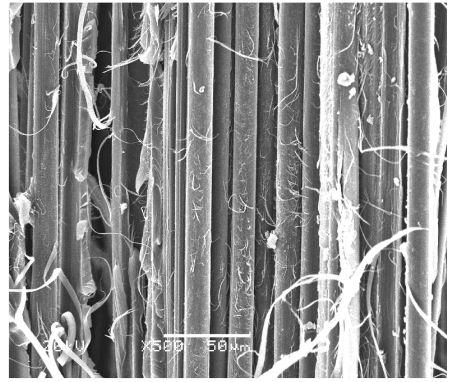
从表 3 可以看出,TD-1 体系 NOL 环层间剪切强

度为 52.1 MPa,略高于现用 RE04 配方 51.4 MPa 的水平,其 NOL 环中纤维强度转化率为 78.58%,与现用 RE04 配方的 78.05% 的水平相当,说明 TD-1 树脂体系对 F3 纤维的浸润性较好,复合材料具有较好的层间粘接性能。

界面是复合材料极为重要的微结构,作为连接纤维与树脂基体的“纽带”,其性能的优劣直接影响基体与增强体之间的载荷传递效率,对复合材料的物理、化学及综合力学性能起着至关重要的作用^[7-8]。为了清楚了解 F3 纤维/环氧复合材料界面粘结情况,对 NOL 环层间剪切试样横剖面形貌进行了电镜分析观察,结果如图 1 所示。



(a) TD-1 配方



(b) RE04 配方

图 1 F3 纤维 NOL 环层间剪切试样电镜照片

Fig.1 SEM photographs of NOL rings after shear fracture

从图 1 可以看出,TD-1 与 RE04 配方的 NOL 环残样中,F3 纤维外面均包裹有一定的树脂块,在破坏时有些发生纤维撕裂和“皮-芯”抽离,说明层间界面粘接较为坚固,复合材料在受到层间剪切载荷时破坏了纤维的皮芯结构,也进一步说明了 TD-1 环氧树脂体系对 F3 纤维的浸润性能良好。

2.4.2 F3/TD-1 体系 $\Phi 150$ mm 压力容器性能

根据 NOL 环试验所得的工艺参数,使用 F3 纤维与 TD-1 配方胶液进行预浸胶带制备,缠绕制作 $\Phi 150$ mm 容器,进行水压爆破试验,其容器照片见图 2,数据见表 4。



(a) 爆破前



(b) 爆破后

图 2 TD-1 树脂配方 $\Phi 150$ mm 压力容器爆破前后形貌

Fig.2 Photograph of TD-1 resin formulas $\Phi 150$ mm pressure vessel

从表 4 可以看出,3 发 TD-1 配方缠绕制作的 $\Phi 150$ mm 容器压力容器水压爆破强度较高,纤维强度转化率平均可达 73.58%,PV/W 值达到 38.44 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 6 期

km,略高于 RE04 配方的,这说明该环氧树脂基体与 F3 纤维相容性好,可以用于 F3 纤维先进复合材料的干法缠绕成型,制造高性能复合材料壳体。

表4 F3纤维Φ150 mm容器性能¹⁾

Tab.4 Performance of F3 fiber wound Φ150 mm pressure vessel

配方	编号	设计压力 /MPa	爆破压力 /MPa	纤维强度 发挥率/%	$\frac{PV}{W}$ /km
TD-1	1 [#]		38.4	72.88	38.42
	2 [#]	37	39.5	74.97	39.42
	3 [#]		38.4	72.88	37.48
均值			38.8	73.58	38.44
RE04	4 [#]		37.5	71.17	34.64
	5 [#]	37	38.3	72.69	35.37
	6 [#]		39.2	74.40	37.29
均值			38.3	72.75	35.77

注:1)破坏均在筒身。

3 结论

(1)TD-1树脂配方选用了TDE-85、E-51环氧树脂与芳香胺固化剂体系;其树脂浇注体力学性能良好,拉伸强度为101 MPa,断裂伸长率为4.1%,弯曲强度为177 MPa,马丁耐热温度为142.2℃。

(2)TD-1环氧树脂配方工艺性能优良,具有较长的储存适用期,该树脂基体与F3纤维复合材料具有良好的界面粘接性能,F3纤维NOL环层间剪切强度高达52.1 MPa。

(3)TD-1环氧树脂配方体系与F3纤维缠绕制

作的Φ150 mm压力容器的PV/W值可达38.44 km,可以用于F3纤维先进复合材料的干法缠绕成型,制造高性能复合材料壳体。

参考文献

- [1] 冯艳丽,赵海泉,胡淑芳,等.国产化高性能F-12纤维研究进展.复合材料创新与可持续发展[M].北京:中国科学技术出版社,2010:1179-1187
- [2] 熊艳丽,凌辉,蒋文革,等.结构复合材料用耐高温环氧树脂体系[J].宇航材料工艺,2011,41(2):64-67
- [3] 谢建军,王爱民,曼亚珂,等.非等温DSC研究低共熔点芳胺/环氧E44固化动力学[J].宇航材料工艺,2012,42(6):43-46
- [4] 陈伟磊,王成忠,周同悦,等.高性能T800碳纤维复合材料树脂基体[J].复合材料学报,2006,23(4):29-35
- [5] 陈伟明,王成忠,于运花,等.树脂基体对高性能碳纤维复合材料界面性能的影响[C].第十四届全国复合材料学术会议论文集,2006:345-350
- [6] 乌云其其格.一种高温固化环氧树脂性能研究[J].航空材料学报,2005,25(5):46-49
- [7] 刘亚男,顾轶卓,李敏,等.不同种类碳纳米管浸润剂对碳纤维/环氧树脂界面性能的影响[C].第十七届全国复合材料学术会议论文集,2012:1057-1062
- [8] 管陪强,李艳霞,李敏,等.碳纤维/环氧界面相准静态纳米压痕表征方法分析[J].玻璃钢/复合材料,2012(6):23-27

(编辑 吴坚)

(上接第26页)

3 结论

(1)采用异种材料对碳纤维层合板进行挖补修理,会显著提高修理结构的稳定性,理论上验证了开发异种材料修理方案的可行性。

(2)在一定范围内,胶层厚度应该尽可能的小,这样便于提高挖补修理结构的稳定性。

(3)在所有挖补修理类型中,铺层方式为 $[03/\pm 45/\pm 45/90]$ 时,挖补修理结构具有最强的稳定性,说明0°的位置对稳定性有很大影响,距层合板中面越远,稳定性越强。

参考文献

- [1] 彭伟斌,朱森元,胡泽保,等.复合材料夹芯板的屈曲分析[J].宇航学报,2001,22(4):41-49
- [2] 邵小军,岳珠峰,李立州,等.复合材料中厚层合板在轴压位移和剪切作用下的稳定性研究[J].机械强度,2006,28(5):716-720
- [3] 白瑞祥,王蔓,陈浩然.冲击后含损伤复合材料格布加筋板的后屈曲[J].复合材料学报,2006,23(3):141-145
- [4] Zhang Y, Wang S. Buckling, post-buckling and delamination propagation in debonded composite laminates part 1: theo-

retical development[J]. Journal of Composite Structure, 2009, 88: 121-130

[5] Zhang Y, Wang S. Buckling, post-buckling and delamination propagation in debonded composite laminates part 2: numerical application[J]. Journal of Composite Structure, 2009, 88: 131-146

[6] Aslan Z, Sahin M. Buckling behavior and compressive failure of composite laminates containing multiple large delaminations[J]. Journal of Composite Structure, 2009, 89:382-390

[7] Suemasu H, Sasaki W, Ishikawa T, et al. A numerical study on compressive behavior of composite plates with circular delaminations considering delamination propagation[J]. Journal of Composite Science Technology, 2008, 68:2562-2567

[8] 李兆霞,郭力.工程弹性力学[M].南京:东南大学出版社,2009

[9] 沈关林,胡更开.复合材料力学[M].北京:清华大学出版社,2006

[10] 汪源龙,等.挖补修理复合材料层合板拉伸性能研究[J].工程力学,2012,29(7):328-334

(编辑 吴坚)