

湿法缠绕树脂的应用研究

黎 昱 林大庆 陈维强 董 艺

(北京卫星制造厂,北京 100190)

文 摘 选用环氧树脂与潜伏性固化剂,按一定比例配制成适用于湿法缠绕的无溶剂树脂。研究了树脂的基本性能及工艺性,通过湿法缠绕工艺制成单向预浸料和复合材料管件。结果表明,该树脂在室温下黏度低、适用期长,具有高的强度、模量和韧性,断裂伸长率与高模量碳纤维相匹配,对纤维的润湿性好,用其制成的单向层合板和复合材料管件性能良好。

关键词 湿法缠绕,无溶剂树脂,复合材料,力学性能

Application of Wet Winding Resin

Li Yu Lin Daqing Chen Weiqiang Dong Yi

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190)

Abstract A solvent-free epoxy resin initiated by latent cured agent was prepared to be used for wet winding process. The fundamental characteristics and processing property of this resin was studied. The results showed that the resin matrix had a low viscosity, a long pot-life at room temperature and excellent properties of strength, modulus and toughness. The resin cohered well with the graphite fiber. The unidirectional graphite/epoxy composites plate and tubes fabricated by wet winding have good mechanical property.

Key words Wet-winding, Solvent-free resin, Composites, Mechanical property

1 前言

高性能纤维复合材料由于具有高比强度、高比模量、尺寸稳定和材料可设计性等特点,已广泛用于国内外航天器及军民航空器上。纤维缠绕技术是高性能纤维复合材料成形的重要手段之一,分为干法(或半干法)缠绕和湿法缠绕。适用的低黏度、无溶剂型缠绕树脂有缩水甘油类环氧树脂和脂肪族环氧树脂等。如Ciba Geigy Co.生产的MY750和MY740双酚A型环氧,Shell Co.生产的EPON828、826和825,Dow Chemical Co.生产的DER332等;脂环族环氧如Union Carbide Co.生产的CY179和Ciba Geigy Co.生产MY0510等^[1]。

本文介绍一种适用于湿法缠绕的无溶剂树脂,用缠绕法制成管件坯件,经加热加压固化成产品,并对其性能进行测试。

2 实验

2.1 主要原材料

基体材料,环氧树脂为天津津东化工厂生产的

TDE-86树脂,潜伏性固化剂为美国ATOTECH生产的BF₃·MEA,按一定比例配制成湿法缠绕用无溶剂树脂,名为BS-1。环氧树脂TDE-86的环氧值≥0.8,25℃下黏度1.6~2 Pa·s,挥发份≤1.0%,为浅黄色透明粘稠体;固化剂为分析纯BF₃·MEA,白色粉末,熔点80~90℃。

增强材料,高模量碳纤维HM-1,复丝拉伸强度≥2.42 GPa,模量≥330 GPa,断裂伸长率为0.7%。

2.2 主要设备及仪器

预浸料制备机,湿法缠绕型,自制;缠绕机,FWA-1/3/1型,BSD公司;DSC分析仪,Pyris I型DSC分析仪,美国PE公司。

2.3 试样的制备

2.3.1 BS-1浇注体

将配制好的BS-1倒入70℃的热模内保温1h,然后以0.5℃/min的速率升到100℃保温2h,升到120℃保温3h,升到140℃保温2h,最后到165℃保温2h后,自然冷却到室温,再加工成标准试样。

收稿日期:2009-01-06;修回日期:2009-03-04

作者简介:黎昱,1972年出生,高级工程师,主要从事树脂基复合材料的研究

2.3.2 单向预浸料

将基体材料倒入料槽,牵引单束碳纤维通过递胶辊后,绕到缠绕筒上并固定,调整匀胶辊间隙至要求值,通过机器牵引使纤维按 90° 缠绕到缠绕筒上,至规定宽度后停机,沿轴向切开,从缠绕筒上取下预浸料。

2.3.3 单向层合板

将预浸料加热到 $90\sim 100^\circ\text{C}$,加适当压力进行吸胶,同时对基体材料进行预聚;然后将预浸料裁成要求尺寸进行铺叠,采用真空袋-热压罐工艺,在 160°C 、 0.5 MPa 的压力下固化成形为层合板,按标准加工成试样,测试力学性能。

2.4 性能检测方法

2.4.1 BS-1 树脂浇铸体

浇铸体的密度、弯曲、抗拉和压缩性能分别按 GB1463—2005、GB/T2570—1995、GB/T2568—1995 和 GB/T2569—1995 测定。

2.4.2 单向层合板

(1) 拉伸、压缩、弯曲和层间剪切性能依次按 GB/T3354—1999、GB/T3856—2005、GB/T3356—1999 和 GB3357—82 测定。

(2) 真空环境下总质量损失(TML)、可凝挥发物(CVCM)和水蒸汽回吸量(MVR)均按 QJ 1558—1988 测定。

3 结果与讨论

3.1 BS-1 基体性能

3.1.1 黏度特性

图1为BS-1的黏度随温度变化曲线。可知,随温度升高, $25\sim 50^\circ\text{C}$ 时黏度明显下降, $65\sim 105^\circ\text{C}$ 时黏度值最低;温度超过 120°C 黏度迅速上升,可供选择的固化加压温度范围很窄,需要防止因加压时机选择不当,造成加压失效。

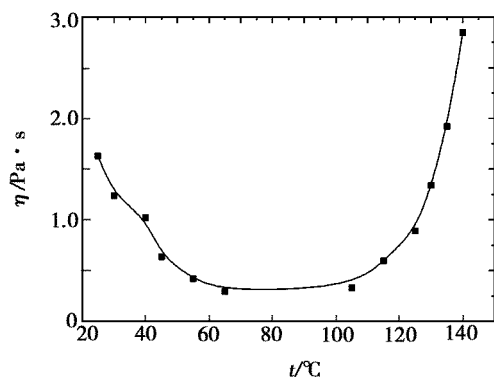


图1 BS-1 基体的黏度-温度曲线

Fig.1 Dynamic temperature-viscosity curve of BS-1 resin

3.1.2 凝胶时间

图2给出了BS-1基体在不同温度下的凝胶时间,说明随温度升高,基体的凝胶时间显著缩短,宇航材料工艺 2009年 第4期

105°C 下的凝胶时间长达 68.8 min , 125°C 下为 17.8 min , 150°C 下仅为 1.2 min 。

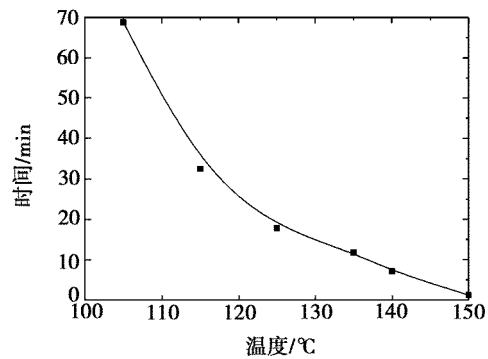


图2 BS-1 基体的凝胶时间-温度曲线

Fig.2 Gel time-temperature curve of BS-1 resin

3.1.3 DSC 曲线

通过DSC研究树脂固化反应特性,不仅对了解树脂结构的变化与性能的关系很重要,也是优化固化工艺条件和产品质量的基础。图3为BS-1基体在 5 、 10 和 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度下的DSC曲线,图4为在 110 、 115 、 120 和 125°C 四种温度下的恒温DSC曲线。

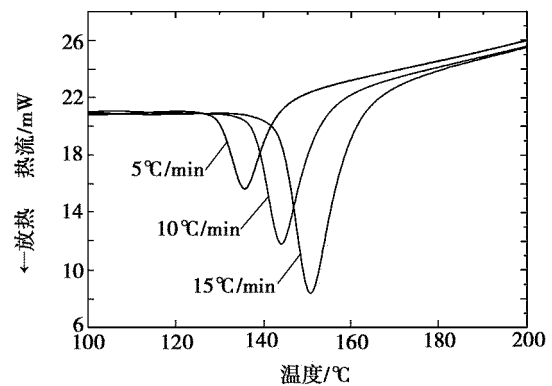


图3 BS-1 基体在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of BS-1 resin at different heating rates

从图3可以看出,随着升温速率的提高,外推起始温度、峰顶温度和峰终温度分别向高温方向移动,固化反应温度逐渐提高。

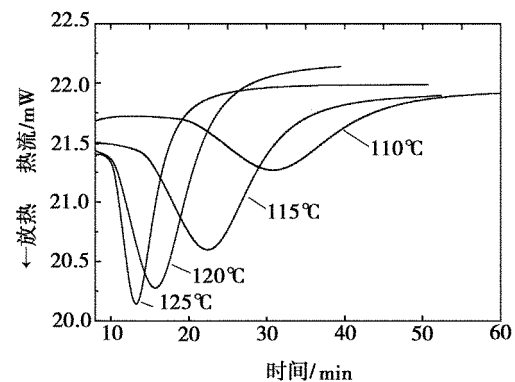


图4 BS-1 基体不同恒温值的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of BS-1 resin at different temperatures

从图4可以看出,随着恒温温度值的升高,反应速度加快,125℃恒温时,反应放热峰尖锐,说明反应放热比较剧烈。

3.1.4 贮存期性能变化

将BS-1/HM-1预浸料封装后,在室温下放置90 d后,用DSC仪测试贮存前后的反应热,结果见表1。

表1 BS-1/HM-1室温贮存90 d反应热和黏性

Tab.1 Reaction enthalpy and adhesiveness of BS-1/HM-1 prepreg at room temperature after 90 days

贮存时间/d	反应热焓/ $J \cdot g^{-1}$	预浸料黏性
0	-299.94	不利于铺层
90	-290.9	变化不明显

3.1.5 浇注体力学性能

表2列出BS-1树脂浇注体的力学性能,并与LY556/HY917树脂的数据进行比较。

表2 BS-1树脂浇注体力学性能

Tab.2 Mechanical properties of BS-1 resin casting

基体	抗拉性能			弯曲性能	
	强度/MPa	模量/GPa	伸长率/%	强度/MPa	模量/GPa
BS-1	55.2	3.58	1.45	111	3.98
LY556/HY917	53.8	3.46	1.60	111	3.57

3.1.6 BS-1树脂的润湿性

BS-1在室温下对HM-1纤维的润湿性不理想,加热温度应不低于60℃。

3.2 复合材料性能

3.2.1 单向层合板力学性能

使用BS-1树脂浸渍HM-1纤维,按规定的固化规范合成单向层合板,测定其性能,结果见表3。表3还列出4211(酚醛环氧648树脂与BF₃·MEA)和LY556/HY917树脂,分别与HM-1纤维复合制成单向层合板的性能,以示比较。

表3 BS-1/HM-1复合材料单向层合板性能¹⁾

Tab.3 Mechanical properties of BS-1/HM-1 unidirectional composite plate

复合材料	σ_{1t} /MPa	E_{1t} /GPa	伸长率/%	σ_{2t} /MPa	E_{2t} /GPa	σ_b /MPa	E_b /GPa	σ_{1c} /MPa	E_{1c} /GPa	ILSS/MPa
BS-1/HM-1	1075	215	0.25	15.0	9.3	1130	201	807	193	59.7
4211/HM-1	1086	220	0.23	14.7	7.9	956	159	634	201	53.7
LY556/HY917/HM-1	995	205	0.26	13.8	7.2	982	183	756	197	55.4

注:1) σ_{1t} 、 E_{1t} 分别为单向层合板纵向拉伸强度和模量, σ_{2t} 、 E_{2t} 分别为单向层合板横向拉伸强度和模量, σ_b 、 E_b 分别为单向层合板弯曲强度和模量, σ_{1c} 、 E_{1c} 分别为单向层合板纵向压缩强度和模量,ILSS为短梁层间剪切强度。

表3数据表明,BS-1/HM-1复合材料比4211/HM-1复合材料的弯曲强度、模量,纵向压缩强度、层间剪切强度分别提高18%、26%、27%和11%。

3.2.2 BS-1/HM-1复合材料真空析气试验

对BS-1/HM-1复合材料经真空环境试验,测得的TML、CVCM和MVR值见表4。

表4 BS-1/HM-1复合材料真空析气性能

Tab.4 Outgassing rate of BS-1/HM-1 composite in vacuum

条件	TML/%	CVCM/%	MVR/%
未处理	2.05	0	1.17
40℃下真空处理48 h	0.68	0	1.00

表4数据表明,BS-1/HM-1复合材料真空析气性能满足航天器结构材料的要求,制成的结构已在国内多颗卫星结构上得到应用。

3.2.3 BS-1/HM-1复合材料抗分层破坏能力

对BS-1/HM-1复合材料的抗分层能力进行

评价,其试验结果见表5^[2]。

表5 I型和II型层间断裂韧度

Tab.5 Mode I and mode II inter-laminar fracture toughness of composites

复合材料	I型		II型		K_{IIc}/K_{Ic}
	$K_{IIc}/J \cdot m^{-2} C_v/\%$	$C_v/\%$	$K_{IIc}/J \cdot m^{-2} C_v/\%$	$C_v/\%$	
BS-1/HM-1	90	10.4	365	7.1	4.1
4211/HM-1	61	6.7	308	8.1	5.1
(LY556/HY917)/HM-1	53	6.6	183	7.7	3.5

由表5可知,BS-1/HM-1复合材料的 K_{IIc} 和 K_{IIc} 值高于4211/HM-1和(LY556/HY917)/HM-1的值,但从 K_{IIc}/K_{Ic} 的比值说明4211/HM-1有较高的抗剪切破坏的能力。

3.3 BS-1的应用实验结果

采用湿法缠绕,按 $[\pm 45/\pm 8/\pm 30]$ 铺设纤维,另外在方管的y向上下面各加铺6层0°层,制成一批圆管和方管,管件构型见图5。任取其中5件,分别

进行质量评定。

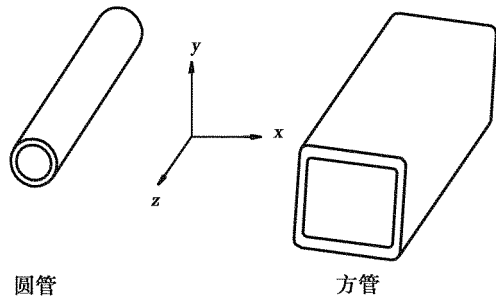


图5 管件构形示意图

Fig.5 Pictures of circle-tube and square-tube

3.3.1 制件的制造质量

对制件的制造质量检测结果见表6。

表6 管件制造质量检测结果

Tab.6 Test results of tube quality

管件名称	表观质量	直线度 /mm·m ⁻¹	壁厚偏差 /mm	缺陷累计面积 /mm ²	占有率 /% ¹⁾
方管	内外表面无明显缺陷	0.08	±0.13	918.56	0.883
圆管	内外表面无明显缺陷	0.10	±0.12	未发现缺陷	

注:1)占有率=(缺陷累计面积/制件总表面积)×100%。

3.3.2 弯曲性能

对方管按三点弯曲法测定弯曲刚度,测得 y 向弯曲刚度为 $1.842 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$, x 向弯曲刚度为 $1.272 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$;用 4211/HM-1 制成相同尺寸的方管,

y 向弯曲刚度为 $1.504 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$, x 向弯曲刚度为 $1.069 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$;两者相比前者的 y 向和 x 向的弯曲刚度分别提高 22.5% 和 19.0%。

测定圆管的弯曲模量,结果为 161.54 GPa,比用 4211/HM-1 制成的相同尺寸圆管的弯曲模量 134.48 GPa 提高 20%。

4 结论

(1)BS-1 具有低黏度,室温下黏度不到 $2.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 65°C 下黏度低到 $0.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;有较长的适用期,室温下存放 90 d,黏度变化不明显;对高模量碳纤维有良好的润湿性,适用于湿法缠绕。

(2)BS-1/HM-1 复合材料比 4211/HM-1 复合材料的弯曲强度、模量,纵向压缩强度、层间剪切强度分别提高 18%、26%、27% 和 11%。

(3)BS-1/HM-1 复合材料方管弯曲刚度比 4211/HM-1 复合材料方管高 22.5% (y 向) 和 19.0% (x 向)。

(4)BS-1/HM-1 复合材料真空析气性能满足航天器结构材料的要求,制成一批制件用在航天器上,通过了飞行考验。

参考文献

- 1 Hancox N L. Some properties of epoxy resin used for filament winding and preimpregnating fibers. SME Technical Papers, AERE-R-10966
- 2 赵时熙等. 高模量碳纤维复合材料混合模式分层断裂研究. 中国空间科学技术, 1998:(5); 27~30

(编辑 任涛)