

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.003

快速固化环氧树脂/碳纤维复合材料的性能^{*}

郭帅, 杨旭静, 方文俊, 韦凯, 莫富灏, 王彦科

(湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082)

摘要: 利用差示扫描量热分析仪研究了一种快速固化环氧树脂体系的固化工艺参数, 确定了以真空辅助树脂灌注工艺制备快速固化环氧树脂/碳纤维复合材料的成型方法, 并与常规固化环氧树脂体系制备的碳纤维复合材料进行对比, 采用傅里叶变换红外光谱仪对两种材料的树脂基体进行了分析, 考察了两种复合材料的纤维含量、孔隙率及力学性能, 最后通过扫描电子显微镜观察了快速固化树脂基体与碳纤维的界面结合性。结果表明, 快速固化树脂在99℃下固化6 min后固化度可达96%, 能够大幅缩减碳纤维复合材料的成型时间, 以其制备的碳纤维复合材料拉伸强度比常规固化环氧树脂复合材料高11.20%, 弯曲强度高16.92%, 纵横剪切强度高7.44%, 快速固化树脂与碳纤维界面结合性良好。

关键词: 碳纤维复合材料; 快速固化树脂; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0012-05

Properties of Rapid Curing Epoxy Resin / Carbon Fiber Composites

Guo Shuai, Yang Xujing, Fang Wenjun, Wei Kai, Mo Fuhao, Wang Yanke

(State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacture for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The process parameters for curing a kind of rapid curing epoxy resin were studied through differential scanning calorimetry, and the manufacturing method for molding carbon fiber reinforced rapid curing epoxy resin matrix composites was determined through vacuum assisted resin infusion process. The performance was compared with that of the composite manufactured with traditional epoxy resin, the composition of resin matrix was analyzed through Fourier transform infrared spectrometer spectra, fiber content and porosity of the composite were tested, and the mechanical properties were characterized, subsequently, SEM experiment was carried out to observe and analysis the interface bonding. The results show that under 99 °C, the curing degree can reach 96% after 6 minutes, the cure time for manufacturing carbon fiber reinforced composite can be reduced substantially. Compared with the traditional epoxy resin carbon fiber reinforced composite, the tensile strength is 11.20% higher, bending strength is 16.92% higher, and the longitudinal-transverse shear strength is 7.44% higher, the interfacial bonded condition between resin matrix and carbon fiber is tight.

Keywords: carbon fiber composite ; rapid curing resin ; mechanical properties ; microstructure

随着世界汽车保有量的增加, 能源短缺、环境污染等一系列问题日益突出。降低汽车能耗及减轻环境污染已成为汽车工业必须解决的关键问题^[1]。近年来, 汽车轻量化设计被证实为解决上述问题的有效途径而成为汽车工业的必然发展趋势^[2-4]。碳纤维增强树脂基复合材料由于其轻质及力学性能优异的特点, 正逐步取代传统金属材料而越来越广泛地应用于对轻量化要求较高的汽车零部件^[5-6]。在保证轻质和优异力学性能的同时, 碳纤维复合材料零部件的量产化对复合材料成型工艺有着高效率、快节奏的要求。而碳纤维复合材料的成型效率及力学性能很大程度与其所选用的树脂种类有关。环氧树脂因其可选用的固化剂类型较多, 工艺适应性好,

力学性能、耐热性能优异而成为制备碳纤维复合材料的理想选择^[7-8]。在制备工艺中, 为达到缩短成型时间、提高生产效率的目的, 一些研究推出了快速固化树脂以缩短碳纤维复合材料的固化时间^[9-10]。Hexion公司^[11]研制的树脂可以通过树脂传递模塑工艺在23 min内完成复合材料的制备; 上海经天新材料科技有限公司^[12]推出的酚醛氨脂类固化剂, 可在室温下约15 min固化环氧树脂; 张靠民等^[13]对在120℃下13 min内完成复合材料层合板固化

^{*} 国家自然科学基金项目(51507106), “中央高校基本科研业务费”项目(51405150)

联系人: 韦凯, 博士, 主要从事轻质复合材料结构设计研究

收稿日期: 2017-01-13

的快速固化树脂做了报道;三菱公司^[14]推出了一种适用于预浸料热压成型工艺的快速固化树脂,可以在 140℃下 5 min 内完成固化。

笔者以提高碳纤维复合材料生产效率为目的,采用牌号为 8931A/B 的环氧树脂,通过差示扫描量热 (DSC) 分析仪测定了树脂的快速固化工艺参数,以真空辅助树脂灌注工艺制备了碳纤维复合材料,表征了快速固化树脂复合材料的力学性能,并与牌号为 6010A/B 的常规环氧树脂制备的复合材料进行了对比,最后采用扫描电子显微镜 (SEM) 对断面形貌进行了分析。研究结果可为碳纤维复合材料的快速成型工艺提供重要实验依据。

1 实验部分

1.1 主要材料

环氧树脂:快速固化树脂体系 8931A/B、常规树脂体系 6010A/B,惠柏新材料有限公司;

碳纤维织物:CC-P400-12,纤维密度为 1.81 g/cm³,平纹编织,经向和纬向的纱线规格均为 12K carbon 800tex,平均厚度为 0.44 mm,江苏恒神碳纤维材料有限公司。

1.2 设备及仪器

拉力试验机:WDW-S100 型,上海精密仪器仪表有限公司;

电热恒温箱:DHG-9240A 型,一恒科学仪器有限公司;

真空泵:2XZ-SB 型,豫康科教仪器设备有限公司;

DSC 分析仪:STA449 型,德国 Netzsch 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:IRAFFINITY-1 型,日本岛津公司;

SEM:Sigma HD 型,英国 Zeiss 公司。

1.3 试样制备

碳纤维复合材料的制备工艺流程如图 1 所示。使用尺寸为 500 mm×500 mm 的钢化玻璃板作为复合材料固化的模具,模具表面用丙酮清理,预热至 99℃。碳纤维织物铺层的方式为四层织物按纤维束的 0°/90°方向重合叠放,铺层质量统一裁剪为 140 g 以减少纤维含量不同引起的复合材料层合板力学性能差异。调节真空泵调压阀,使真空袋内的压力一律为 0.97 个大气压,以尽量减少孔隙缺陷并避免孔隙率不同引起的复合材料层合板力学性能差异。固化时将复合材料真空袋连同钢化玻璃板模具一起放入 99℃电热恒温箱中,将热电偶测温触头预

埋在纤维织物铺层中,每隔 30 s 记录一次温度值,以掌握复合材料固化的实际温度和固化时间。实验后称量和记录复合材料层合板的质量,用以计算纤维含量和孔隙率。固化结束后,从电热恒温箱取出,自然冷却至室温。

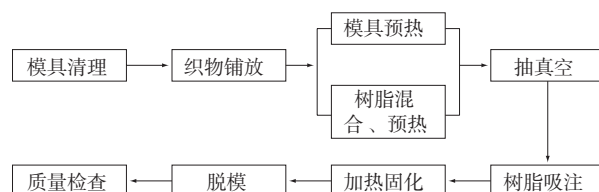


图 1 真空辅助树脂灌注成型工艺流程

以快速固化树脂体系 8931A/B 为基体制得的复合材料层合板记为 CFRP 8931,以常规树脂体系 6010A/B 为基体制得的复合材料层合板记为 CFRP 6010。

1.4 性能测试

快速固化树脂固化特性测试:采用 DSC 分析仪测定树脂的固化过程,取样量控制在 10 mg 左右,氩气气氛保护,并对仪器进行温度校正;采用 FTIR 仪测定树脂的特征吸收峰,通过 KBr 粉末压片成型制样的方法,将两种固化方法得到的树脂基体粉末分别与 KBr 按一定比例混合,使用不锈钢压膜压片成型。

复合材料层合板中的纤维体积分数及孔隙率采用密度测量法计算。

力学性能表征:拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试,弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试,纵横剪切性能按照 GB/T 3355-2005 测试,有效试样不少于 5 个,取各试样的平均值。

树脂和纤维的界面结合性分析:树脂在固化时与纤维之间形成彼此结合、能传递载荷的界面,界面结合性能的优劣影响着碳纤维高强度、高模量的特性能否充分发挥。于典型拉伸失效试样的断面上截取样品,如图 2 所示,将样品放入离子溅射仪中进行喷金处理,然后用 SEM 观察其细观结构及断裂情形。

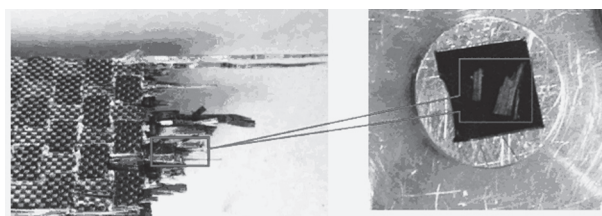


图 2 用于 SEM 实验的样本

2 结果与讨论

2.1 树脂体系的固化特性

快速固化树脂体系 8931A/B 采用双酚 A 型环氧树脂,采用脂肪胺并加入改性咪唑为固化剂。咪唑中的两个氮原子一个构成仲胺,一个构成叔胺,固化环氧树脂时,一方面,仲胺基的活泼氢对环氧基团进行加成反应,另一方面,叔胺的氮原子作为阴离子聚合性固化剂固化环氧树脂^[15],不但固化速度快而且固化物具有耐化学介质和力学性能优异的特点。

8931A/B 树脂体系的热重 (TG)-DSC 曲线如图 3 所示,升温速率 10℃/min。由 TG 曲线可看出,随着固化反应的进行,树脂最大失重 0.36%;在 DSC 曲线中,温度为 99℃ 时出现强放热峰,说明此时固化反应剧烈,放出大量的热,8931A/B 在 99℃ 附近固化反应最快。在此温度范围,固化所需时间最短。选择 99℃ 恒温对 8931A/B 再次进行 DSC 测试,测量反应过程中的放热量,根据反应放热可计算树脂的固化度,按式 (1) 计算。

$$\alpha_{\text{DSC}} = H_t / H_T \quad (1)$$

式中: α_{DSC} ——固化度;

H_t ——时间 t 内的累计放热量;

H_T ——完全固化的全部放热量。

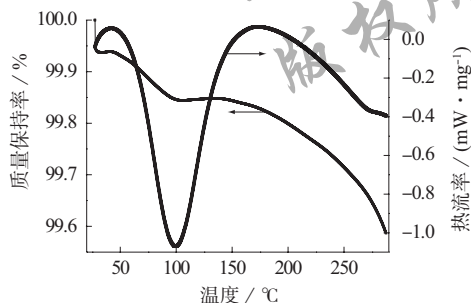


图3 升温速率为 10℃/min 时 8931A/B 的 TG-DSC 曲线

图 4 为 99℃ 时 8931A/B 树脂体系恒温固化的 DSC 曲线。在反应的起始阶段,固化度随时间增加增长较快,在固化进行到约 3 min 时,固化度的增

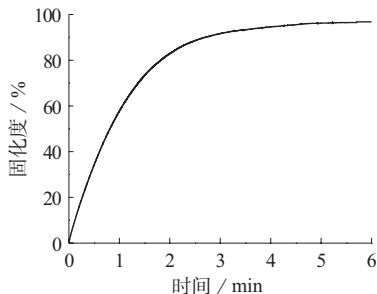


图4 99℃ 时 8931A/B 的恒温 DSC 曲线

长趋于平缓。其原因是起始阶段固化剂获得能量形成自由基,使得固化速率加快,反应一段时间后,自由基浓度下降,反应速率减慢使得固化度趋于平缓;反应达到 6 min 后,自由基基本反应完全,环氧树脂两端发生端基终止,根据反应的累计放热量,其固化度为 96%。

6010A/B 树脂体系的 TG-DSC 曲线如图 5 所示,升温速率 10℃/min。由 TG 曲线可知,随着固化反应的进行,树脂最大失重 0.87%;在 DSC 曲线中,温度达到 132℃ 附近出现强放热峰,说明此时 6010A/B 树脂体系固化反应速率最快。图 6 为 132℃ 时 6010A/B 的恒温 DSC 曲线。由图 6 可知,6010A/B 树脂体系在 132℃ 下固化反应 35 min,固化度达到 97% 以上。

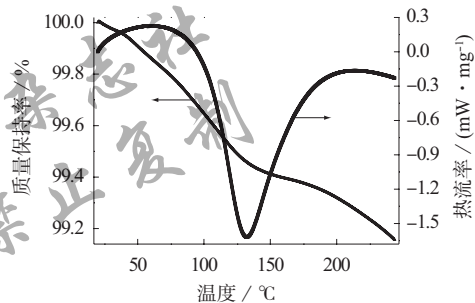


图5 升温速率为 10℃/min 时 6010A/B 的 TG-DSC 曲线

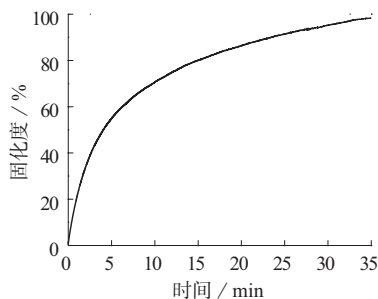


图6 132℃ 时 6010A/B 的恒温 DSC 曲线

2.2 树脂基体的红外分析

分别对快速固化树脂基体和常规固化树脂基体进行红外光谱分析,结果如图 7 所示。3410 cm^{-1} 处为羟基—OH 键收缩振动峰;2929,2875,2819 cm^{-1} 处为—CH₂—, —CH₃ 伸缩振动;1612,1508,1462 cm^{-1} 处为苯环—C=C—骨架收缩、变形振动;1296,923,829 cm^{-1} 处为环氧基的指纹识别区。

双酚 A 与脂肪胺在快速固化反应中,其环氧基开环与氨基、羧基等发生加成反应,同时产生大量羟基基团,在反应后期羟基也能参与固化反应。从图

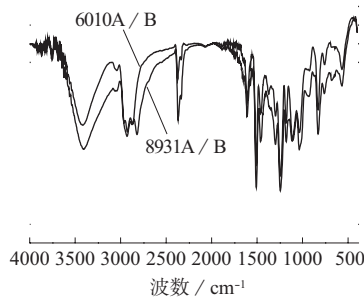


图7 6010A/B与8931A/B固化后FTIR谱图

7可以看出,常规固化树脂基体比快速固化树脂基体在环氧指纹区吸收峰的峰值普遍较弱,说明常规固化树脂基体比快速固化树脂基体固化更完全。比较 3410 cm^{-1} 处的羟基—OH吸收峰峰值,可知快速固化树脂基体比常规固化的树脂基体所含羟基数量多,其原因可能是8931A/B快速固化反应应用时很短,后期反应不如常规固化树脂基体的时间充足,导致羟基很少能在后期反应中与环氧基发生开环反应。

2.3 复合材料层合板的纤维体积分数和孔隙率

碳纤维密度和树脂密度由产品参数获得,层合板的密度通过排水法测得,再根据实验过程中称量记录的碳纤维织物质质量和层合板质量,由公式(2)便可以求得孔隙率,相关数据见表1。

$$V_v = 100 - \rho_m(w_r/\rho_r + w_s/\rho_s) \quad (2)$$

式中: V_v ——复合材料孔隙率;

ρ_m ——复合材料密度;

w_r ——树脂质量分数;

w_s ——碳纤维质量分数;

ρ_r ——树脂密度;

ρ_s ——碳纤维密度。

表1 两种碳纤维复合材料的纤维体积分数和孔隙率

项目	CFRP 8931	CFRP 6010
纤维密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.81	1.81
树脂密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.18	1.06
纤维质量/g	140	140
层合板质量/g	206.77	199.60
层合板密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.47	1.43
纤维体积分数/%	54.99	55.41
孔隙率/%	4.79	4.31

CFRP 8931的纤维体积分数为54.99%, CFRP 6010的纤维体积分数55.41%,孔隙率分别为4.79%和4.31%,在采用同种工艺方法,控制碳纤维铺放质量和真空袋内压力相同后,制得的复合材料层合板的纤维体积分数和孔隙率比较接近。

2.4 复合材料层合板的力学性能

表2为两种复合材料层合板力学性能对比。

表2 两种碳纤维复合材料的力学性能

项目	CFRP 8931	CFRP 6010
拉伸强度/MPa	883.08	794.13
拉伸弹性模量/GPa	53.45	49.89
断裂伸长率/%	9.15	7.76
弯曲强度/MPa	758.67	648.90
弯曲弹性模量/GPa	37.21	35.19
纵横剪切强度/MPa	61.65	57.38
纵横剪切弹性模量/GPa	30.53	27.38

由表2可看出,CFRP 8931的拉伸强度比CFRP 6010高11.20%,弯曲强度高出16.92%,纵横剪切强度高出7.44%。CFRP 8931的断裂伸长率比CFRP 6010高17.91%,即CFRP 8931具有更好的韧性。采用快速固化树脂成型的碳纤维复合材料,在拉伸、弯曲、纵横剪切性能及韧性方面都有稍许优势,可见,快速固化树脂不但成型效率高而且力学性能可靠。

2.5 碳纤维与快速固化树脂的界面结合性

复合材料中基体与增强体的界面结合太差和太强都对拉伸强度不利,对材料的韧性也不利,只有界面结合强度适中时性能最佳^[16]。CFRP 8931断口的SEM照片如图8所示。从图8a放大591倍下材料的横断面,可见碳纤维四周被树脂充分包裹,断面上有一定长度的纤维拔出并留下孔洞,属于结合适中的界面情形;从图8b放大913倍下的裸露纤维,显示有残留的树脂粘接在碳纤维表面上,说明材料被破坏时树脂与纤维界面处并没有完全脱粘,即树脂基体与碳纤维粘接良好。结合图7红外谱图分析结果,8931A/B树脂固化后可形成大量羟基,羟基是含氧基团,能够提高表面极性,改善树脂与纤维的浸润,增强化学键合作用,有利于界面结合,促进了CFRP 8931力学性能的提高。

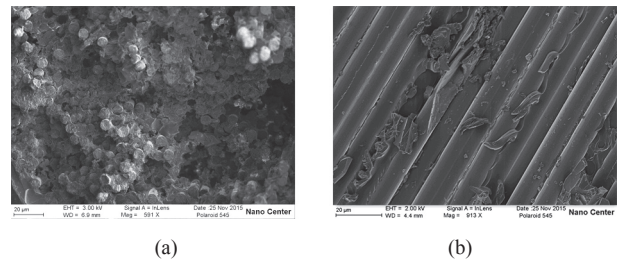


图8 CFRP 8931断口SEM照片

3 结论

(1) 以快速固化树脂体系8931A/B为基体,可

在 99℃ 下经 6 min 固化成型复合材料,大幅提高了碳纤维复合材料的制备效率。

(2) 以快速固化树脂体系 8931A/B 为基体制得的碳纤维复合材料具有可靠的力学性能,拉伸强度为 883.08 MPa,弯曲强度为 758.67 MPa,纵横剪切强度为 61.65 MPa,比常规固化环氧树脂复合材料分别高 11.20%,16.92% 和 7.44%。

(3) 快速固化树脂体系 8931A/B 固化反应形成大量羟基,促进了树脂与碳纤维间化学键合作用,有利于碳纤维复合材料力学性能的提高。

参考文献

- [1] 赵艳荣,胡平,梁继才,等.碳纤维复合材料在汽车工业中的应用[J].合成树脂及塑料,2015,32(5):95-98.
Zhao Yanrong, Hu Ping, Liang Jicai, et al. Application of carbon fiber composites in the automotive industry[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(5):95-98.
- [2] Sousanis J. World vehicle population tops 1 billion units[EB/OL]. <http://wardsauto.com/news-analysis/world-vehicle-population-tops-1-billion-units>. 2011-08-15.
- [3] 徐建全,杨沿平,唐杰,等.纯电动汽车与燃油汽车轻量化效果的对比分析[J].汽车工程,2012,34(6):540-543.
Xu Jianquan, Yang Yanping, Tang Jie, et al. A comparative analysis on the lightweighting effects of electric vehicles and fuel vehicle[J]. Automotive Engineering, 2012, 34(6):540-543.
- [4] 路洪洲,王智文,陈一龙,等.汽车轻量化评价[J].汽车工程学报,2015,5(1):1-8.
Lu Hongzhou, Wang Zhiwen, Chen Yilong, et al. Evaluation methodology for automotive lightweight design[J]. Chinese Journal of Automotive Engineering, 2015, 5(1):1-8.
- [5] Friedrich K, Almajid A A. Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20:107-128.
- [6] Cui X, Zhang H, Wang S, et al. Design of lightweight multi-material automotive bodies using new material performance indices of thin-walled beams for the material selection with crashworthiness consideration[J]. Materials & Design, 2011, 32:815-821.
- [7] 陈刚,徐海兵,刘东,等.快速 RTM 成型工艺用环氧树脂化学流变及固化行为研究[J].高科技纤维与应用,2016,41(1):45-50.
Chen Gang, Xu Haibing, Liu Dong, et al. Studies on the chemical rheological behavior and curing of epoxy resin in rapid RTM process[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2016, 41(1):45-50.
- [8] 陈平,蹇锡高,陈辉,等.碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究[J].复合材料学报,2002,19(2):24-27.
Chen Ping, Jian Xigao, Chen Hui, et al. Study of toughened epoxy resin matrix for carbon fiber composite motor case[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2):24-27.
- [9] 刘长亮,鲍传美,刘琳,等.环氧树脂快速固化技术在无人机机体抢修中的应用[J].玻璃钢/复合材料,2015(2):68-71.
Liu Changliang, Bao Chuanmei, Liu Lin, et al. The application of epoxy resin fast curing technology in the emergency repair of drones[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(2):68-71.
- [10] 朱锦波,桑晓明,杨贤金,等.室温快固型环氧树脂的研究[J].机械工程材料,2006,30(4):44-63.
Zhu Jinbo, Sang Xiaoming, Yang Xianjin, et al. Quick curing epoxy resin at room-temperature[J]. Materials of Mechanical Engineering, 2006, 30(4):44-63.
- [11] Reichwein H, Langemeier P, Hassom T, et al. Light, strong and economical-epoxy fiber-reinforced structure for automotive mass production Cedric Ball [C]//SPE Automotive Composites Conference. Troy, United States: Society of Plastics Engineers, 2010:329-348.
- [12] 于平,张国亮,张连红,等.室温快固化环氧树脂固化剂研究进展[J].当代化工,2012,41(2):173-176.
Yu Ping, Zhang Guoliang, Zhang Lianhong, et al. Research progress in room temperature fast-curing epoxy resin curing agents[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(2):173-176.
- [13] 张靠民,顾轶卓,李敏,等.快速固化环氧树脂及其碳纤维/环氧复合材料性能[J].复合材料学报,2013,30(6):21-27.
Zhang Kaomin, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Rapid curing epoxy resin and the properties of carbon fiber/epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6):21-27.
- [14] Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Introduction of new large tow carbon fiber products and RCM technology [EB/OL]. <http://www.atamachinery.com/UploadFile/other/201209220853494750.pdf>. 2012-09-22
- [15] 亓海霞,陈凯峰.快速固化环氧固化剂的研究进展[J].上海涂料,2013,51(10):32-36.
Qi Haixai, Chen Kaifeng. Research progress in fast-curing epoxy resin curing agent[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(10):32-36.
- [16] 乔生儒.复合材料细观力学性质[M].西安:西北工业大学出版社,1997:98-103.
Qiao Shengru. Mesoscopic mechanics performance of Composite material[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1997:98-103.