

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.010

基于 DSC 法的混杂纤维增强树脂基复合材料拉挤工艺研究 *

赵启林, 徐康, 陈立, 陈浩森

(解放军理工大学工程兵工程学院, 南京 210007)

摘要: 为提高碳纤维/玻璃纤维混杂增强树脂基复合材料(以下简称混杂纤维复合材料)拉挤型材的固化质量和力学性能,通过差示扫描量热分析(DSC)法,得出了相同配方条件下复合材料的4种不同升温速率下的固化DSC曲线,运用 $T-\beta$ 外推法初步确定了三段式加热拉挤成型方法的温度工艺参数范围。在此基础上,选择直径为10 mm的混杂纤维棒材作为研究对象,变化不同的拉挤温度和速度制备型材,并对其分别进行力学性能试验,研究拉挤工艺参数对复合材料力学性能的影响,从而根据力学性能表征进一步明确适合于本配方的生产工艺参数。结果表明,通过以上方法所得到的混杂纤维复合材料拉挤工艺参数能够满足制备混杂纤维复合材料型材的要求;与传统的经验方法相比,采用该方法更为高效和准确。

关键词: 拉挤; DSC; 混杂纤维复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ320.66 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2012)03-0042-04

Study on the Pultrusion Technology for Hybrid Fiber Reinforced Composites Based on DSC

Zhao Qilin, Xu Kang, Chen Li, Chen Haosen

(Engineering Institute of Engineer Corps, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China)

Abstract: In order to improve the curing effect and mechanical properties of pultruded carbon/glass hybrid fiber reinforced composite (hereinafter referred to shortly as hybrid fiber composite) profiles, the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technology was introduced and the curing DSC curves for the hybrid fiber composites with same formula at 4 different heating rates were attained. Then the ranges of the processing temperature for the three-stage heating pultrusion was primarily determined with $T-\beta$ method. Subsequently a kind of hybrid fiber composite rods with a diameter of 10 mm was selected as the research object based on this, and they was manufactured with varies of processing temperatures and speeds. Then the mechanical property tests of the rods were proceeded respectively to investigate the effects of processing parameters on the mechanical property of the composite, so the processing parameter ranges fitting to this composite formula were further accertained according to the mechanical property tests. The results showed that the pultrusion processing parameters for the hybrid fiber composites acquired through the above method could satisfy the require of manufacturing hybrid fiber composite profiles, compared with the traditional method, the method for attaining processing parameters was more efficiency and accurate.

Keywords: pultrusion; DSC; hybrid fiber composite; mechanical property

拉挤工艺是纤维增强树脂基复合材料的一种经济、高效的成型方法。在拉挤工艺中,树脂通过加热的模具吸收热量而固化,同时放出反应热。树脂的固化行为对复合材料的力学性能有重要影响^[1-2],而树脂的固化行为又在很大程度上取决于拉挤生产时对成型温度和拉挤速度工艺参数的控制^[3]。在复合材料配方确定的情况下,通过确定成型温度和拉挤速度这两个拉挤工艺参数的最佳组合可以获得性能较好的复合材料。拉挤生产时动态的非均匀反应过程使热量交换变得更加复杂,研究人员建立了许多数学模型来描述树脂在模具内的固化反应过程,得到了一些有意义的结论^[4-6]。但目前拉挤工艺参

数仍然通过经验控制和生产时的不断调整而得到,这导致了生产初期原料的大量浪费和劣质产品的产生,甚至导致拉挤生产过程的失败,而且大多数研究都是针对纯树脂与单一纤维增强树脂基复合材料展开的,而混杂纤维增强树脂基复合材料在成本控制和力学性能设计方面具有独特的优势,在土木工程领域具有广阔的应用前景^[7]。但由于其原料配比的变化比单一纤维增强树脂基复合材料更为复杂,故

* 国家科技支撑计划项目(2012BAK05B00)

联系人: 赵启林,副教授,博士后,研究生导师,主要研究方向为复合材料在桥梁工程中的应用

收稿日期: 2011-12-23

对其拉挤工艺参数的研究还远远不够。

采用不同升温速率的非等温差示扫描量热(DSC)法可以较好地反映树脂体系在拉挤工艺中的固化特性^[8-9]。于是为提高碳纤维(CF)/玻璃纤维(GF)混杂增强树脂基复合材料(以下简称混杂纤维复合材料)拉挤型材的固化质量和力学性能,笔者对采用DSC和力学性能试验的方法确定混杂纤维复合材料的拉挤工艺参数进行了探索。

1 混杂纤维复合材料拉挤工艺参数初步范围的确定

1.1 拉挤工艺中树脂固化行为的影响因素

在拉挤成型过程中,未固化的树脂基体在通过模具时发生的变化是最关键的,也是研究拉挤工艺的重点。向树脂中加入固化剂后,在升温条件下固化剂分解出自由基,引发树脂交联聚合反应,树脂开始由液态向固态转变。树脂在开始固化时要从外部环境中吸热,固化时要放热。这一过程可分为凝胶、硬化和完全固化三个阶段,拉挤生产时,树脂在三段式加热模具的预热区内温度逐渐升高,黏度降低。进入胶凝区后,树脂体系开始胶凝、固化。在固化区内树脂受热继续固化,以保证出模时有足够的固化度。拉挤工艺温度过低将导致树脂固化不完全或不能固化,温度过高则可能导致浪费能源,增大拉挤制品的内应力,影响其尺寸稳定性及力学性能,甚至可能使树脂基体裂解。

拉挤速度应当与温度相匹配。若拉挤速度过快,则导致制品固化不良或者不能固化;若拉挤速度过慢,型材在模中停留时间过长,制品固化过度。增强纤维对基体树脂的固化行为也有影响^[10-11]。目前,对于乙烯基酯树脂的固化行为的研究大多从纯树脂和单一纤维复合材料的角度考虑,对于混杂纤维配方下的研究尚不多见。但由于树脂的固化受到纤维—树脂基体界面的影响,复合材料的固化过程受到物理因素和化学因素的双重制约。故对于混杂纤维复合材料拉挤工艺参数的研究,必须考虑到纤维对树脂体系的固化行为的影响。因此有必要先通过DSC试验研究混杂纤维复合材料的固化行为。

1.2 混杂纤维复合材料 DSC 试验

(1) 主要原料

CF: T700 原丝,单位长度质量 800 tex,抗拉强度 4900 MPa,拉伸弹性模量 240 GPa,断裂伸长率 2.1%,密度 1.80 g/cm³,日本东丽公司;

GF: 无捻粗纱,型号 EW210H-4800,单位长度质量为 4800 tex,抗拉强度 3400 MPa,拉伸弹性模

量 72 GPa,断裂伸长率 4.0%,密度 2.50 g/cm³,四川华原玻璃纤维公司;

树脂与固化剂体系:树脂基体为环氧乙烯基树脂 NB-103,固化剂采用两种固化剂混合,混合固化剂在体系中的质量分数为 1.7%。

复合材料中具体各组分含量见表 1。

表 1 混杂纤维复合材料棒材各组分含量 %

组 分	体积分数	质量分数
CF	17.0	16.3
GF	44.0	58.7
树脂与固化剂体系	39.0	25.0

(2) 主要设备与仪器

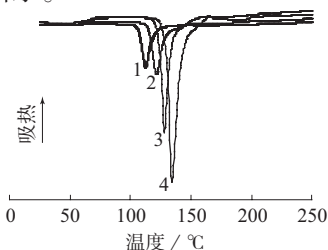
DSC 分析仪: PYRIS-1 型, Perkin Elmer 公司;

拉挤生产线: BLG180X110 型, 山东章丘大众设备厂;

万能材料试验机: DNS300 型, 长春试验机研究所。

(3) DSC 试验

在进行升温 DSC 试验前,先用丙酮将 CF 和 GF 清洗干净,在电热鼓风烘箱中烘干后,按表 1 中的配比准备 4 组树脂/混杂纤维预浸料试样。之后在 DSC 分析仪上进行升温试验,并作升温速率(β)分别为 5, 10, 15, 20 °C/min 时的固化放热 DSC 曲线,如图 1 所示。



1—5 °C/min ; 2—10 °C/min ; 3—15 °C/min ; 4—20 °C/min

图 1 不同 β 下的树脂/混杂纤维体系 DSC 曲线

从图 1 可以看出, β 的大小对 DSC 曲线的形状、固化反应温度和反应热均有明显影响。随 β 的提高,DSC 峰的特征温度随之提高,说明 β 的提高导致树脂固化延迟,在拉挤工艺中也存在同样的现象。在拉挤工艺初期由于模具内温度的持续变化,会影响到制品质量甚至使拉挤工艺失败。为控制工艺稳定性,最有效的办法是在拉挤工艺开始一段时间后,适当提高拉挤速度或降低模具表面温度。

由图 1 得到 4 种 β 下的固化反应特征温度,如表 2 所示。

1.3 工艺参数的初步确定

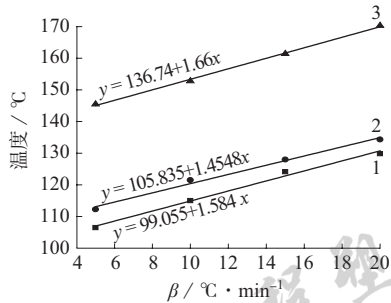
采用拉挤生产线生产型材为直径 10 mm 的圆

表 2 4 种不同升温速度下的树脂 / 混杂纤维体系固化特征温度

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	起始温度 / $^\circ\text{C}$	峰顶温度 / $^\circ\text{C}$	峰终温度 / $^\circ\text{C}$
5	106.47	112.25	145.49
10	115.01	121.50	152.78
15	124.11	128.00	161.41
20	129.84	134.33	170.28

截面棒材。该生产线采用三段式加热固化成型方法,需确定的成型温度包括预热温度、凝胶温度和固化温度,在对工艺温度进行预设后,生产线可以自动保持模具三段温区的温度不变。

由 DSC 试验的结果采用 $T-\beta$ 作图外推法^[12]近似求得固化工艺温度。按照最小二乘法,将 DSC 得到的固化放热峰的起始温度、峰顶温度和峰终温度分别对 β 作图,拟合出直线,然后外推得到 $\beta=0$ 时的起始温度、峰顶温度和峰终温度,如图 2 所示。



1—起始温度; 2—峰顶温度; 3—峰终温度

图 2 $T-\beta$ 法外推拟合得到的固化工艺温度

根据图 2 中的三条拟合直线方程,可以求出 $\beta=0$ 时起始温度为 99.06°C 、峰顶温度为 105.84°C 、峰终温度为 136.74°C 。根据拉挤成型模具三段温区的选取原则^[12],可大致确定三段温区为 $100 \sim 110^\circ\text{C}$, $105 \sim 125^\circ\text{C}$ 和 $135 \sim 155^\circ\text{C}$ 。

在以上温度范围的基础上进行试生产,通过实时观察拉挤制品表观性能和测量制品硬度确定拉挤速度的大致范围为 $10 \sim 30 \text{ cm/min}$ 。

2 基于制品力学性能的拉挤工艺参数优化

通过拉挤成型制品力学性能的对表征对拉挤温度、速度参数的范围作进一步的优化。具体方法是在前一步确定的工艺参数范围内,在能够保证复合材料固化成型的前提下变换拉挤温度和拉挤速度的组合,然后对成型后的制品进行压缩试验。对应的力学性能最理想的工艺参数组合即为最优的拉挤工艺参数。

2.1 变化工艺参数组合的拉挤成型

型材各组分含量同表 1。拉挤成型时的拉挤温度和拉挤速度如表 3 所示。图 3 为固化成型后的混杂纤维复合材料离开模具出口时的情况。

表 3 拉挤成型时所采用的拉挤工艺参数组合

工艺参数组合	三段拉挤温度 / $^\circ\text{C}$	拉挤速度 / $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
1 [#]	105, 115, 145	15
2 [#]	105, 115, 145	20
3 [#]	105, 115, 145	25
4 [#]	100, 110, 140	15
5 [#]	100, 110, 140	20
6 [#]	100, 110, 140	25
7 [#]	110, 120, 150	15
8 [#]	110, 120, 150	20
9 [#]	110, 120, 150	25

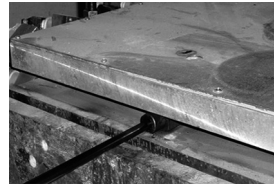


图 3 固化成型后的混杂纤维复合材料离开模具出口时的情况

2.2 拉挤制品纵向压缩试验

从每种工艺参数组合成型的棒材上沿横截面切割成压缩试样,每种组合均截下 7 根试样用于纵向压缩试验,切割面采用车床加工平整。选取每系列试样的 5 个压缩强度数据,取平均值,作为该系列混杂纤维复合材料棒材的压缩强度。压缩试验按 ACI440-1R 标准实施。试样长度取为 35 mm ,如图 4 所示。



图 4 部分压缩试验用的试样

压缩试验在万能材料试验机上进行,如图 5 所示。当载荷下降且试样表观破坏严重时认为试样破坏,极限载荷对应的压缩应力作为压缩强度。各种工艺参数组合对应试样的压缩强度列于表 4、试样表观性能和压缩试验现象列于表 5。

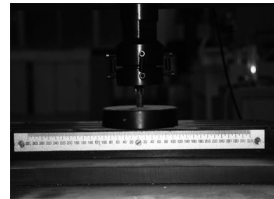


图 5 混杂纤维复合材料棒材试样的压缩试验

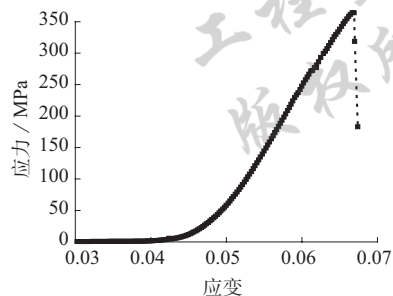
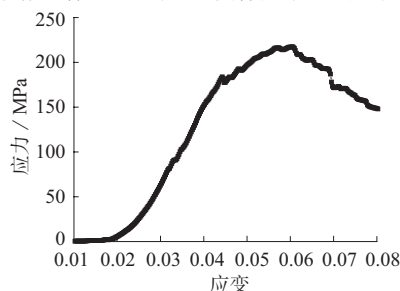
表 4 不同工艺参数组合下对应试样的压缩强度

工艺参数组合	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
压缩强度 / MPa	292.9	254.6	237.6	198.6	224.6	344.9	188.8	223.4	256.0

表 5 不同工艺参数组合下对应试样的表现性能与压缩试验现象

工艺参数组合	试样表现性能	压缩试验现象
1 [#] , 2 [#] , 6 [#] , 9 [#]	1 [#] , 2 [#] , 6 [#] 试样表面光洁, 断面质地均一, 固化良好; 9 [#] 试样表面光洁, 断面有裂纹, 过度固化所致。	从加载开始, 试验机所示载荷值持续随时间线性增加。当载荷达到某一定值时, 试样被破坏, 载荷值突然大幅下降。破坏后的试样基本保持原来的圆柱形, 存在贯穿全长的纵向主裂纹。
3 [#] , 4 [#] , 5 [#] , 7 [#] , 8 [#]	3 [#] 试样表面分布有块状斑痕, 固化不完全所致; 5 [#] 试样表面光洁, 断面质地均一, 固化良好; 4 [#] , 7 [#] , 8 [#] 试样表面光洁, 断面有裂纹, 过度固化所致。	从加载开始, 试验机所示载荷值持续随时间线性增加, 在载荷达到极限值之前, 试样多次发出细碎的脆响, 试样与压头接触部分出现开裂, 逐渐使试样从中间沿纵向劈裂。载荷达到峰值后逐渐下降, 下降坡度较缓。破坏后的试样一端呈放射状散开。

由表 4 可以看出, 混杂纤维复合材料的固化工艺参数对材料的力学性能有重要影响, 其中工艺参数组合 1[#], 2[#], 6[#] 和 9[#] 对应试样的压缩强度较高, 且 6[#] 对应试样的压缩强度最高, 达 344.9 MPa。并且从表 5 可以看出, 工艺参数组合 1[#], 2[#], 6[#] 和 9[#] 对应试样的压缩试验现象相似, 典型的应力应变曲线如图 6 所示; 工艺参数组合 3[#], 4[#], 5[#], 7[#] 和 8[#] 对应试样的压缩试验现象相似, 典型的应力应变曲线如图 7 所示。

图 6 工艺参数组合 6[#] 下混杂纤维复合材料的压缩应力-应变曲线图 7 工艺参数组合 8[#] 下混杂纤维复合材料的压缩应力-应变曲线

从两种不同的试验表现分析, 前一种试验表现表示复合材料固化较好, 树脂能够承受较大的横向力作用, 直至树脂内积蓄的应变能达到其临界值时, 试样才突然发生整体破坏。后一种试验表现表示复合材料固化较差, 树脂在横向力较小情况下便会发生开裂, 并不断扩展成为主裂纹, 最终使试样从中间

被撕裂后失去整体承载力。从压缩强度结果数据来看, 前一种试验表现所对应的压缩强度更高一些, 这也证明前者对应的复合材料固化更好。

2.3 拉挤工艺参数的确定

根据以上试验结果, 可知采用工艺参数组合 6[#] 时混杂纤维复合材料棒材的成型结果最好, 因此如表 1 所示配方下的混杂纤维复合材料最终优化确定的拉挤工艺参数为: 一段温度 100℃, 二段温度 110℃, 三段温度 140℃, 拉挤速度 25 cm/min。

3 结论

通过 DSC 试验初步确定了混杂纤维复合材料的拉挤工艺参数范围。进而根据制品外观和力学性能试验对工艺参数进行了优化, 最终得到的优化工艺参数为一段温度 100℃, 二段温度 110℃, 三段温度 140℃, 拉挤速度 25 cm/min。该方法为确定混杂纤维增强树脂基复合材料的拉挤工艺参数提供了一种高效和准确的途径。

参考文献

- [1] 敖玉辉, 陈丽岩, 孙阳阳, 等. 乙烯基酯树脂固化条件及其复合材料的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(6): 46-50.
- [2] 谢旻, 顾轶卓, 李敏, 等. 碳纤维/双马树脂预浸料固化过程动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 52-58.
- [3] 李建国, 王成忠, 于运花, 等. 拉挤工艺体系的乙烯基酯树脂固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 183-186.
- [4] Gebart B R. Critical parameters for heat transfer and chemical reactions in thermosetting materials[J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51(1): 153-168.
- [5] Kamal M R, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure[J]. Polym Eng Sci, 1973, 13(1): 59-64.
- [6] 李辰砂, 张博明, 王殿富, 等. 用数值模型研究复合材料固化过程规律[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 92-99.
- [7] 宋焕成, 张佐光. 混杂纤维复合材料[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1988.
- [8] 刘亚康, 汪晓东. 含环氧基丙烯酸酯共聚物体系的交联反应动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 169-171.
- [9] 王晓洁, 谢群伟, 张伟, 等. 环氧树脂基体固化研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001(3): 10-12.
- [10] Lu Mangeng, Shim M, Kim S. Effect of filler on cure behavior of an epoxy system: Cure modeling[J]. Polym Eng Sci, 1999, 39(2): 274-285.
- [11] Palmese G R, Andersen O A, Karbhari V M. Effect of glass fiber sizing on the cure kinetics of vinyl-ester resins[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(1): 11-18.
- [12] 李建国. 拉挤用乙烯基酯树脂的固化行为及固化反应动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.