

一种低温固化的环氧树脂/碳纤维的制备及其性能研究

刘琳^{1,2} 黄杰² 林文庆³ 益永達則³

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

3. 上海三悠树脂有限公司, 上海 201818)

摘要 选用三乙烯四胺(TETA)、甲基六氢苯酚(MHHPA)、间苯二甲胺(MXDA)作为环氧树脂(EP)的固化剂,制备了一种固化温度为80℃的EP。研究表明,温度为80℃时,MHHPA不能单独固化该EP。少量的TETA或MXDA能够促进MHHPA对EP的固化,研究证明MHHPA和TETA或MXDA间生成了酰胺,TETA或MXDA起到了固化促进剂的作用。应用MHHPA-TETA(或MHHPA-MXDA)复合固化剂,以EP为基体树脂,碳纤维(CF)为增强材料制备了EP/CF复合材料,并对其力学性能进行了测试。其中MHHPA-MXDA复合固化得到的EP/CF复合材料的拉伸强度达到3 644 MPa,断裂伸长率为1.493%,拉伸弹性模量为256 GPa。

关键词 碳纤维 环氧树脂 三乙烯四胺 间苯二甲胺 甲基六氢苯酚 复合材料

碳纤维复合材料(CFRC)是正在崛起的一类十分引人注目的新型材料,它可以兼顾碳纤维(CF)和基体树脂的性能而成为综合性能更为优异的工程结构材料和具有特殊性能的功能材料^[1]。

环氧树脂(EP)是优良的热固性树脂。它与目前大量应用的不饱和聚酯树脂相比,具有更优良的物理性能、电绝缘性能、耐化学药品性、耐热和粘合性能,是目前应用最普遍、最重要的一种基体材料和结构材料^[2]。

CF增强EP复合材料的比强度、比模量综合指标是现有结构材料中最高的。在刚度、质量、疲劳特性等有严格要求的领域,在要求高温、化学稳定性高的场合,CFRC都颇具优势。据粗略调查了解,我国目前用于EP基纤维增强复合材料所需的EP总量在15万t左右,且每年以20%的速度增长^[3]。EP/CF复合材料在风力发电领域所起的作用也日益突出。EP/CF复合材料的固化工艺主要依赖于EP在不同固化体系中的固化程度。EP只是在固化剂作用下变为交联的体型结构后,才能显示其固有的优良性能。EP固化剂的种类很多,固化反应也各异,如按固化剂的化学结构不同,可分为胺类、酸酐类及其他树脂类固化剂等。如按固化剂的固化温度不同,又可分为低温、中温、高温及潜伏性固化剂等。如果按固化反应的类型不同,则大体上可分为催化剂型固化剂和交联型固化剂两大类^[4]。不同类型的固化剂固化EP时,其机理和现象也不一样。

笔者分别采用三乙烯四胺(TETA)、甲基六氢苯酚(MHHPA)、间苯二甲胺(MXDA)三种单独固化剂及TETA-MHHPA、MXDA-MHHPA两种复合固

化剂,固化温度设为80℃,研究EP在这5种固化剂中的固化进程,以期得到固化温度为80℃、具有良好力学性能的EP/CF复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

EP: E-51, 优级品, 上海三悠树脂有限公司;

CF布: T300-3K, 优级品, 日本新石油株式会社;

TETA、MXDA: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

MHHPA: 纯度大于98%, 上海达瑞精细化学有限公司;

脱模剂: 744、HD-820, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备、仪器

电热真空干燥箱: ZKF030型, 上海实验仪器厂有限公司;

远红外快速节能烘干箱: HT881-2型, 吴江和泰烘箱电炉制造厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: EQUINOX55型, 德国Bruker公司;

电子天平: BS124S型, 北京赛多利斯仪器系统有限公司;

万能材料试验机: Z050型, 德国Zwick公司。

1.3 试样制备

(1) 单一固化剂固化EP

取10g EP于烧杯中, 固化剂(TETA、MHHPA、

MXDA) 按照理论用量的 110%、115% 及 120% 加入到相应的烧杯中, 搅拌均匀, 将得到的 EP 胶液分别涂覆于铝箔纸上, 置于 80℃ 烘箱中固化, 每 10 min 观察一次 EP 胶液的固化状况并记录。

(2) 复合固化剂固化 EP

取 10 g EP 于烧杯中, 固化剂 MHHPA 用量为理论用量的 110%, 再加入固化剂 TETA (其用量为 MHHPA 用量的 4%, 质量分数, 下同) 或者加入固化剂 MXDA (其用量为 MHHPA 用量的 15%)。搅拌均匀, 将得到的两种 EP 胶液分别涂覆于铝箔纸上, 置于烘箱中, 固化温度分别为 80、90、100℃, 每 10 min 观察 EP 的固化状况, 记录凝胶时间和最终固化时间。

(3) 手糊成型制备 EP/CF 复合材料

剪取边长为 15 cm 的 CF 布, 按 EP 30 g、CF 布 15 g 的质量比例配制 EP/TETA (MXDA、TETA - MHHPA 及 MXDA - MHHPA) 等四种环氧胶液。手糊成型固化得到如图 1 所示的 EP/CF 复合材料。



自上而下依次是: 玻璃板、聚酰亚胺 (PI) 薄膜、EP/CF 布、EP、PI 薄膜、玻璃板

图 1 EP/CF 复合材料

1.4 性能测试

力学性能按 GB/T 3354 - 1999 测试, 试样的形状为哑铃状, 宽度为 10 mm。

2 结果与讨论

2.1 固化剂种类对固化物性能的影响

选取 TETA、MHHPA、MXDA 分别固化 EP, 固化剂的实际用量为理论用量的 110%。表 1 为 80℃ 时各固化剂对 EP 固化性能的影响。

表 1 固化剂的种类对固化物性能的影响

固化剂	固化物性能
TETA	树脂变硬, 能够固化
MHHPA	树脂未固化, 流动性大
MXDA	树脂变硬, 能够固化

由表 1 可知, TETA 和 MXDA 在 80℃ 时都能够对 EP 进行固化, 得到硬度大且脆性较大的 EP 固化物; 但是 MHHPA 在固化温度为 80℃ 时, 不能使 EP 固化。而通常情况下 MHHPA 可作为 EP 的一种固化剂^[5], 为此笔者分析 MHHPA 未能固化 EP 的原因如下: 固化温度过低, 欲使 EP 固化, 应当适当提高温度; 固化温度为 80℃ 时, MHHPA 用量不够, 应当

加大 MHHPA 的用量; 固化温度为 80℃ 时, MHHPA 不能固化 EP, 还需要加入微量的固化促进剂, 只有 MHHPA 和固化促进剂共同起作用时, EP 才能进行固化。

表 2 列出当 MHHPA 用量为理论用量的 110% 时, 不同固化温度对 EP 固化性能的影响。表 3 列出当固化温度为 80℃ 时, 不同用量的 MHHPA 对 EP 固化性能的影响。

表 2 固化温度对 MHHPA 固化 EP 的影响

固化温度 /℃	固化物性能
80	树脂粘度很小, 未固化
90	树脂粘度小, 未固化
100	树脂粘度小, 未固化

表 3 MHHPA 用量对固化 EP 的影响

固化剂用量 /%	固化物性能
110	树脂粘度很小, 未固化
115	树脂粘度小, 未固化
120	树脂粘度小, 未固化

由表 2、表 3 可知, 提高固化温度和增大固化剂 MHHPA 的用量均不能达到固化 EP 的目的。

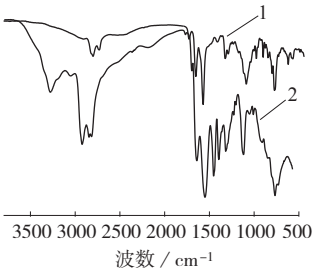
2.2 复合固化剂固化 EP

固化剂 MHHPA 用量为理论用量的 110%, 固化剂 TETA 和 MXDA 的用量分别为 MHHPA 用量的 5% 和 15%, 固化温度为 80℃ 时, 复合固化剂固化 EP 的结果见表 4。

表 4 MHHPA 与 TETA (MXDA) 复合固化 EP

固化剂	凝胶时间 /min	固化时间 /min
MHHPA - TETA	90	150
MHHPA - MXDA	120	210

由表 4 可知, MHHPA 和 TETA 或者 MXDA 共同作用时, EP 发生固化反应。实验发现, 当将 MHHPA 分别与少量的 TETA、MXDA 混合时, 两者的透明度减小, 粘度增加, 放出大量热, 并变为固态物质。图 2 为 MHHPA 与 TETA (或 MXDA) 反应产物的 FTIR 谱图。



1—MHHPA - TETA; 2—MHHPA - MXDA

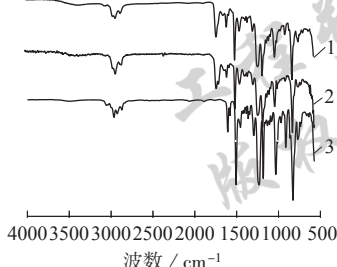
图 2 MHHPA 与 TETA (或 MXDA) 反应产物的 FTIR 谱图

由图 2 可知,两者均在 $2\,900 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现—NH 的伸缩振动吸收峰;在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处(酰胺 I 带)和 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 处出现—CONH—吸收峰;在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近出现—CO—的伸缩振动吸收峰。

研究表明^[6-7],以上谱带的存在证明了 TETA (MXDA) 与 MHPHA 的反应产物在分子结构上具有酰胺的特征。

2.3 EP 固化前后的 FTIR 谱图

图 3 为 EP 固化前后的 FTIR 谱图。由图 3 可知,结合黄琪^[8]等的研究在 MHPHA—TETA 固化剂和 MHPHA—MXDA 固化剂中,随着固化反应的进行,环氧基谱带 916 cm^{-1} 处的强度逐渐减弱;苯环骨架振动谱带 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 处的强度保持不变;同时在 MHPHA—TETA 固化剂和 MHPHA—MXDA 固化剂中, $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处产生了新的较强的特征吸收峰,该谱带是 $n\text{—}\begin{matrix} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}=\text{N} \end{matrix}$ —的吸收峰。这些特征峰的存在说明 EP 在复合固化剂的作用下发生了固化,并且固化过程中产生的酰胺物质可以转化为酰亚胺。



1—MHPHA—TETA 固化剂; 2—MHPHA—MXDA 固化剂;
3—固化前的 EP

图 3 EP 固化前后的 FTIR 谱图

2.4 EP/CF 复合材料的性能

表 5 列出不同固化剂对 EP/CF 复合材料力学性能的影响。由表 5 可知,当固化剂为 MHPHA/MXDA 时,EP/CF 复合材料的拉伸强度最大;其断裂伸长率和拉伸弹性模量更接近于国家标准(断裂伸长率为 $1.6\% \sim 1.7\%$,拉伸弹性模量为 $250 \sim 260\text{ GPa}$)。说明用 MHPHA 作固化剂, MXDA 作固化促

表 5 EP/CF 试样的力学性能

固化剂	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	拉伸弹性模量 /GPa
TETA	2 360	0.962	271
MXDA	3 550	1.343	256
MHPHA—MXDA	3 644	1.493	256
MHPHA—TETA	3 180	1.443	245

进剂固化 EP 时,引入 $\text{C}=\text{O}$ 双键和苯环结构,有利于改善材料的拉伸强度、弹性模量等力学性能。

3 结论

(1) MHPHA 与 TETA (MXDA) 混合时,可以发生化学反应,生成酰胺,酰胺可以促进 EP 的固化。TETA 和 MXDA 在 EP 固化时起到了固化促进剂的作用。

(2) 以 MHPHA 作固化剂(用量为理论用量的 110%),TETA 或 MXDA 作固化促进剂(用量分别为 MHPHA 用量的 5% 、 15%)时,可使 EP 在 80°C 固化。

(3) 当以 MHPHA 作固化剂、MXDA 作固化促进剂、固化温度为 80°C 时,得到的 EP/CF 复合材料具有良好的力学性能,其中拉伸强度达到 $3\,644\text{ MPa}$,断裂伸长率为 1.493% ,拉伸弹性模量为 256 GPa 。

参考文献

- [1] 王茂章,贺福.碳纤维的制造、性能及其应用[M].北京:科学出版社,1984.
- [2] 张世平.碳纤维/环氧树脂复合材料的应用开发新动向[J].科教视野,2007,24:60-61.
- [3] 赵鸿汉.环氧基纤维增强复合材料应用面面观[J].玻璃钢,2006(2):23-28.
- [4] 王青.环氧树脂固化剂研究进展[J].天津化工,2001(6):12-14.
- [5] 孙曼灵,吴良义,白忻平,等.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002:143-146.
- [6] 卢涌泉,邓振华.实用红外光谱解析[M].北京:电子工业出版社,1989:165-167.
- [7] 晁敏,寇开昌,吴广磊,等.PA 封端型聚酰亚胺的合成与表征[J].工程塑料应用,2010,38(8):5-8.
- [8] 黄琪,伍必兴.改性双酚 A 环氧树脂固化机理及其性能[J].装甲兵工程学院学报,2007(6):74-77.

STUDY OF PREPARATION AND PROPERTIES ON LOW TEMPERATURE CURING EP/CF COMPOSITES

Liu Lin^{1,2}, Huang Jie², Lin Wenqing³, Tatsunori Masunaka³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. サンユレック Resin Company, Shanghai 201818, China)

ABSTRACT TETA, MHPHA, MXDA was chosen as curing agents of EP. The EP which was cured at 80°C was prepared. Research results showed that when the temperature was 80°C , MHPHA could not cure the epoxy resin, small TETA or MXDA MHPHA could promote MHPHA curing epoxy resin. Studies showed that, MHPHA and TETA or MXDA could react to obtain amide, TETA or

MXDA played the role of curing accelerants. Taking epoxy resin as matrix resin, carbon fiber as reinforced materials and using composite curing agent, the EP/CF composite material was prepared and it's mechanical properties was measured. When the EP/CF composite material was cured by MHPA/MXDA, the tensile strength, elongation at break, and elasticity modulus was 3 644 MPa, 1.443%, and 256 GPa, respectively.

KEYWORDS carbon fiber, epoxy resin, triethylene tetramine, xylene diamine, methyl hexahydrophthalic anhydride, composite materials

欢迎订阅 2011 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2011 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2011 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:
收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:
户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表				
年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	180(单册)
合计	225		1100(优惠)	1200(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表				
年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	90(单册)
合计	83		550(优惠)	600(优惠)