

固化温度和后处理温度对 EP/碳布复合材料弯曲性能的影响

王志远 陈刚 郑志才 吴忠泉 崇琳 王忠 于倩倩 王启芬

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 采用热压罐成型法制备了 EP/碳布复合材料, 研究了固化温度和后处理温度对复合材料弯曲性能的影响。结果表明, 180℃固化的复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量高于 120、150℃固化的复合材料; 以 180℃作为最高固化温度时, 与不进行后处理相比, 在 180℃处理 1 h 后复合材料的弯曲强度得到大幅度的提高; 较优的固化工艺参数为固化温度 180℃、后处理温度 180℃、后处理时间 1 h。

关键词 环氧树脂 碳布 固化 后处理

热固性树脂基复合材料成型过程中, 存在由于树脂与纤维的热膨胀系数不同而产生的热应力及树脂固化收缩产生的收缩应力, 当复合材料冷却到室温时, 在复合材料的内部不可避免地产生残余应力。通常环氧树脂 (EP) 等热固性树脂固化反应后的残余应力随固化温度的升高而增大, 因此, 降低固化温度能够降低树脂基复合材料制备过程中的残余应力, 并能降低热压罐的能耗; 但低温固化的复合材料常存在力学性能差、生产周期长的缺点。在热固性树脂基复合材料固化后若通常进行一定的热 (后) 处理, 可减小固化过程中形成的残余应力并使固化度进一步提高, 从而使复合材料的综合力学性能得到改善。因此, 对复合材料的固化温度和后处理温度进行研究, 有利于优化工艺参数。

树脂基复合材料在承受弯曲载荷时, 既有拉应力、压应力, 还有剪应力, 弯曲性能最能反应复合材料的综合力学性能得优劣^[1], 为此, 笔者主要以弯曲性能作为评价工艺参数的指标, 采用差示扫描量热 (DSC) 技术建立了 EP 的固化动力学方程, 并预测了 EP 在不同温度下的固化反应时间, 以此为基础探讨了不同固化温度和后处理温度对复合材料弯曲性能的影响, 得到较为优化的工艺参数。

1 实验部分

1.1 原材料

平纹碳布: 市售;

改性 EP: 自制;

二氨基二苯砜 (DDS): 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱: 101X-4 型, 上海树立仪器仪表有限公司;

DSC 仪: NETZSCH - DSC204 型, 德国耐驰公司;

热压罐: RYG-12 型, 西安龙德科技发展有限公司;

液压式万能实验机: WE-10B 型, 长春试验机厂。

1.3 试样制备

先配制改性 EP 胶液, 然后将胶液均匀涂抹在碳布上, 室温放置 3~5 d, 待表面大部分溶剂挥发后裁制成 270 mm × 200 mm 的片状试样, 放入模具内于热压罐中按照一定的工艺成型, 得到 2 mm 厚的复合材料板材。将成型后的板材放入干燥箱中在不同的温度下进行后处理, 然后切割成标准试样。

1.4 性能测试

DSC 测试: 取 5~15 mg 树脂, 分别以 5、10、15、20、25℃/min 的速率扫描, N₂ 气氛;

树脂固化度按 HB 7614-1998 测试;

拉伸性能按 GB/T 1447-2005 测试, II 型试样, 拉伸速率 2 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试, 弯曲速率 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系的 DSC 测试分析

DSC 分析是了解树脂固化特性的有利手段, 对树脂体系进行 DSC 分析, 不仅可以得到基本的固化反应温度参数, 而且可以根据已有的固化动力学模型预测树脂的固化反应特性。树脂体系不同升温速率下的 DSC 测试结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 不同升温速率下的固化放热曲线存在明显的差

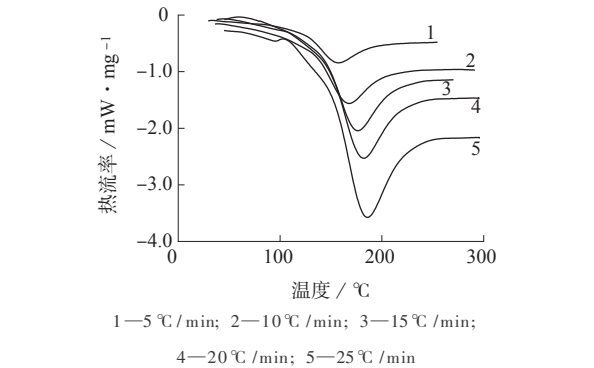


图1 树脂体系不同升温速率下的DSC曲线

别,升温速率越快,放热峰越尖锐,而且峰始温度(T_{Onset})、峰值温度(T_{Peak})和峰末温度(T_{Endpt})都向高温方向移动,见表1。由于树脂的固化反应一般在恒温条件下进行,为了消除升温速率对固化反应峰的影响,将 T_{Onset} 、 T_{Peak} 和 T_{Endpt} 对升温速率作图,应用外推法求得升温速率为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的温度,从而确定最佳固化工艺范围。

表1 不同升温速率下的 T_{Onset} 、 T_{Peak} 和 T_{Endpt}

升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{Onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{Peak}/^{\circ}\text{C}$	$T_{Endpt}/^{\circ}\text{C}$
5	125.7	157.1	189.6
10	136.6	167.9	200.0
15	144.1	176.4	209.7
20	149.1	182.5	217.7
25	154.4	185.6	221.5

根据表1,求得升温速率为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时放热峰的 T_{Onset} 、 T_{Peak} 和 T_{Endpt} 分别为 121 、 152 、 $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。一般来说,复合材料的固化工艺是以这三个温度分别作为近似凝胶温度、固化反应温度和后处理温度。但是,固化工艺参数的确定并不一定完全参照传统的方法。根据时温等效原理,高温短时间固化和低温长时间固化是等效的,在保证树脂固化度的情况下,可以分别以这三个温度参数作为复合材料的固化温度。

为了计算EP在不同固化温度下得到完全固化所需的时间,根据Kissinger方程和Crane方程^[2]建立了树脂体系的固化动力学方程,如式(1)所示。

$$\frac{d\alpha}{dt}=2888128797\exp(\frac{-84011}{RT})(1-\alpha)^{0.92}\quad(1)$$

式中: α ——固化度;
 t ——固化时间;
 R ——气体常数;
 T ——固化温度。

求解得到固化度-温度-时间三者之间的关系,如表2所示。

表2 不同温度下达到一定固化度所需时间 min

温度/ $^{\circ}\text{C}$	固化度/ $\%$			
	10	50	90	99
110	11	67	209	382
120	5	34	107	195
150	<1	6	17	32
180	0.2	1.2	3.6	6.6

从表2可以得出,树脂在 120 、 150 、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完全固化所需的时间约为 195 、 35 、 6.6 min 左右,故以此作为选择树脂固化时间的参考。

2.2 固化温度对复合材料弯曲性能的影响

根据表2得到的数据,考虑到实际生产过程中热量传递到树脂各处需要一定的时间及温度测量存在误差等因素,对固化时间做了适当的延长,设计了3种最高固化温度下的固化工艺,如表3所示。为了排除后处理对测试结果的影响,所有试样均未进行后处理,复合材料的弯曲性能如表4所示。

表3 3种最高固化温度不同的的固化工艺

最高固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	固化工艺
120	120 $^{\circ}\text{C}$ 固化200 min
150	120 $^{\circ}\text{C}$ 固化60 min+150 $^{\circ}\text{C}$ 固化80 min
180	120 $^{\circ}\text{C}$ 固化60 min+150 $^{\circ}\text{C}$ 固化45 min+180 $^{\circ}\text{C}$ 固化45 min

表4 不同固化温度下复合材料的弯曲性能

最高固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ GPa
120	275	56.3
150	390	60.7
180	586	64.1

由表4可以看出,复合材料的弯曲性能随固化温度升高而增加,在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最高。这说明较低温度下根据理论计算得到的树脂完全固化工艺参数($120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、200 min)与实际有较大偏差。这是因为,虽然理论计算树脂能够达到完全固化,但实际上树脂体系在凝胶点后形成三维网状体型结构,分子运动随着反应的进行而变得困难,固化反应由化学控制转变为扩散控制,固化度增长变得缓慢,使得理论计算和实际结果出现偏差,因此实际上按照固化动力学的计算结果树脂可能达不到完全固化。

为了验证固化动力学计算结果的精确性,笔者测定了按表3的工艺进行固化的树脂实际固化度,如表5所示。

表5 不同温度下树脂的实际固化度

固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	120	150	180
固化度/ $\%$	89.79	94.20	99.34

从表5可以看出, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下树脂的实际固化度与

理论值存在较大的差别,随着固化温度的提高,树脂实际固化度与理论值的差别越来越小,在 180℃固化时的树脂实际固化度基本等同于理论值。因此实际上树脂在较低温度下完全固化所需的时间要比固化动力学计算的时间长得多,虽然在较低的固化温度下经过较长的时间也能使树脂完全固化,但是工艺周期将大幅度延长,不利于生产效率提高;而高固化温度下树脂可以在较短的时间内达到完全固化。从 DSC 曲线上也可以看到,在 180℃乃至更高的温度区间仍然存在着放热现象,这说明在较高的温度下进行固化以提高固化度是必要的。

2.3 后处理温度对复合材料力学性能的影响

将成型后的复合材料放入烘箱中在无外压的条件下加热到一定温度进行后处理,其与无后处理的复合材料力学性能对比如表 6 所示。

表 6 有无后处理的复合材料力学性能对比				
后处理工艺	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
无后处理	678	69.2	586	64.1
180℃后处理 1 h	898	67.9	1070	63.2

由表 6 可以看出,在 180℃后处理 1 h 后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有大幅度提高,尤其是弯曲强度提高了将近 1 倍;而拉伸弹性模量和弯曲弹性模量相差不大。这是由于高温高压下进行固化时,由于树脂和增强纤维的热膨胀系数不同,固化结束后冷却过程中在复合材料内部不可避免地产生热应力,此外树脂在固化过程中的体积收缩也会形成收缩应力。残余应力同时存在于基体、纤维和界面上,基体中的应力会使基体的性质发生变化,使基体的耐冲击性、疲劳强度、压缩强度等下降,甚至会引起基体的破坏^[3]。当在无外压作用下重新加热到固化温度时,残余应力便得到有效释放,复合材料的力学性能得到明显的提高。

由于上述固化温度下复合材料的固化较为完全,后处理主要是消除残余应力,而对固化度的提高不明显。为了进一步了解后处理对复合材料力学性能的影响,以固化不是很完全即 150℃固化 80 min 的复合材料为例,探讨了在不同温度下进行后处理对复合材料弯曲性能的影响,结果如表 7 所示。

表 7 后处理工艺对复合材料弯曲性能的影响

后处理工艺	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
无后处理	390	60.7
120℃后处理 1 h	484	56.8
150℃后处理 1 h	684	57.5
180℃后处理 1 h	970	58.8

从表 7 可以看出,不经过后处理的复合材料弯曲强度最低,随着后处理温度的提高,复合材料的弯曲强度不断提高,这可能是在较高温度下进行后处理使固化度提高所致。由表 7 还可发现,在低于固化温度的温度下进行后处理,复合材料的弯曲强度较低,这很可能是残余应力没有得到有效释放造成的,因此后处理温度至少应与固化温度相等,这样才能使残余应力得到有效消除并进一步提高固化度。

对比表 6 和表 7 可以看出,与 180℃固化、180℃后处理 1 h 的工艺相比,150℃固化、180℃后处理 1 h 的复合材料弯曲强度较低,高温固化、高温后处理后,复合材料的力学性能更好,其原因可能与低温固化、高温后处理时固化不充分、后处理发生其它转变及相状态不同有关。因而对于所研究的 EP 复合材料体系,较优的固化工艺参数为固化温度 180℃、后处理温度 180℃、后处理时间 1 h。

3 结论

(1) 低固化温度下传统理论计算的 EP 复合材料固化度与实际有较大差别,而高固化温度下两者符合得较好。

(2) 分别以 120、150、180℃作为最高固化温度时,180℃固化后 EP 复合材料的弯曲强度最高。

(3) 高温后处理有利于提高复合材料的综合力学性能,且后处理温度至少要与固化温度相等。

(4) 高温固化、高温后处理有利于提高 EP 复合材料的综合力学性能,较优的固化工艺为固化温度 180℃、后处理温度 180℃、后处理时间 1 h。

参考文献

[1] 郑亚萍, 宁荣昌, 狄西岩. TDE-85/DDS 固化体系性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1999(6): 9-12.

[2] 曾秀妮, 段月新. 840SEP 体系固化反应特性[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 100-104.

[3] 赵若飞, 周晓东, 戴干策. 纤维增强聚合物复合材料界面残余热应力研究进展[J]. 纤维复合材料, 2000(2): 20-24.

EFFECTS OF CURING TEMPERATURE AND POST-TREATMENT TEMPERATURE ON FLEXURAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN/CARBON-CLOTH COMPOSITES

ABSTRACT The epoxy resin/carbon-cloth composite were manufactured by autoclave molding, and the effect of curing temperature and post-treatment temperature on the flexural properties of the composite was studied. The results showed that the flexural strength and modulus of the composite cured in 180℃ were higher than that cured in 120℃ and 150℃. When 180℃ was adopted as the highest curing temperature, comparing with non post-treatment, flexural strength of the composite with post-treatment process of 180℃ and 1 h greatly increased. The best curing process parameters were that curing temperature was 180℃, post-treatment temperature was 180℃ and post-treatment time was 1 h.

KEYWORDS epoxy resin, carbon-cloth, curing, post-treatment

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

网上订阅: <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)