

环氧树脂/玻璃纤维复合材料性能研究与应用

廖子龙 乌云其其格

(北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要 研究了环氧树脂(EP)/玻璃纤维(GF)复合材料的力学性能。结果表明,EP/GF复合材料的常规性能和耐热性较好,夹层结构的滚筒剥离强度高,树脂具有韧性,扫描电镜分析发现复合材料界面粘接情况良好。该预浸料已用于直升机次承力结构。

关键词 环氧树脂 玻璃纤维 复合材料 性能 应用

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(UP)树脂相比,具有更优良的力学性能、电绝缘性、耐化学药品性、耐热性和粘合性能。众所周知,在国内,EP除用作粉末涂料、地坪、封装料、粘合剂等以外,在纤维增强复合材料领域中更是大显身手。EP/玻璃纤维(GF)复合材料是目前研究比较成熟、应用最广的一种复合材料。EP/GF复合材料具有质量轻、强度高、模量大、耐腐蚀性好、电性能优异、原料来源广泛、工艺性好、加工成型简便、生产效率高等特点,并具有材料可设计性及特殊的功能性如屏蔽电磁波、消音等特点,现已成为国民经济、国防建设和科技发展中无法代替的重要材料,如防弹头盔、防弹服、直升飞机机翼、预警机雷达罩、各种高压压力容器、民用飞机直板、体育用品、各类耐高温制品及近期报道的性能优异的轮胎帘子线等。

本研究采用牌号为3233的中温固化EP,其具有固化温度低、成型周期短、贮存期长等特点,固化温度为100~150℃,固化时间为1.0~1.5 h,预浸料贮存期为常温下1个月,-18℃下1年^[2]。该树脂是一种粘度较高的潜伏性固化树脂,其固化反应比较缓慢,适用于不同升温速率和不同加压点的成型工艺;具有自熄性,使用温度为80℃,以其自粘特性可直接用于蜂窝或泡沫塑料夹层结构,铝-铝剪切强度大于30 MPa(按GB 7124-1986测试)。其树脂预浸料可直接与蜂窝结构复合制造夹层结构,不使用胶膜,能形成胶瘤,简化工艺过程,使复合材料的结构轻量化,适合于制造大面积蜂窝夹心结构次承力件和舱内结构件。该树脂浸渍GF、碳纤维(CF)、芳纶纤维及其织物制备的预浸料,外观均匀、粘性适中、工艺性好。树脂及其复合材料的性能类似于国外在直升机上广泛使用的Ciba公司的145.4和Hexcel公司的F155中温固化树脂^[3]。该树脂还

具有良好的冲击性能及耐湿热老化性能,固化工艺参数适应性强,易于实现与其它树脂的配合使用。另外,其合适的粘性可满足对复杂复合材料结构件铺贴工艺的要求。

本研究采用自己研制、并已应用于直升机结构件的中温固化EP浸渍牌号为120的GF布,制备了复合材料层压板,讨论了其各项性能。其预浸料蜂窝夹层结构滚筒剥离强度高,可直接与蜂窝或泡沫结构胶接,一次固化成型,不需要胶膜,可用热压罐、真空袋和模压法成型制件,已应用于航空结构件,如发动机进气道、舱内的座椅等,能实现结构轻量化,并且性能良好,不易分层。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: 3233,符合Q/6S 1517-2000,自制;

GF布: 120,其物理性能见表1,法国Hexcel公司。

表1 120 GF 布的物理性能

单位面积质量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	织物密度/ $\text{根} \cdot (10 \text{ mm})^{-1}$	织物 类型	厚度/ mm	拉伸断裂强度/ $\text{N} \cdot (5 \text{ cm})^{-1}$
106 ±6	经向 24 ±1 纬向 24 ±1	四枚 缎纹	0.10 ± 0.02	经向 1000 纬向 1000

1.2 仪器、设备

热熔预浸机: 自制;

旋转粘度仪: Brookfield DV-I型,美国Brookfield Engineering LABS公司;

电子式万能试验机: WDS-100型,济南试验机制造厂;

动态机械热分析仪: PL-III DMTA型,美国流变科学公司;

扫描电子显微镜(SEM): AMRAY-1000B型,中科院科学仪器研制中心。

1.3 试样制备

(1) 预浸料的制备

3233 EP 体系既适合湿法又适用于热熔法预浸工艺。本研究采用热熔二步法(第一步采用胶膜机制备热熔胶膜;第二步采用预浸机使胶膜浸渍纤维或织物) 预浸工艺制备预浸料。预浸料的物理性能满足表 2 要求。

表 2 预浸料的物理性能指标

项 目	指标值
单位面积质量 /g · m ⁻²	210 ±20
树脂含量 /%	52.4 ±5
挥发分含量 /%	≤1.5
单层厚度 /mm	0.1 ±0.01

(2) 层压板的制备

根据模具尺寸裁剪预浸料并铺贴。制备常规力学性能测试用层合板时, 将一定层数铺贴好的预浸料按经向铺贴好的坯件放入涂有脱模剂(或覆有隔离膜) 的模具内, 用限位条控制厚度, 采用模压法制造层合板。分别按标准中的工艺参数固化成型, 自然冷却至 60℃以下, 卸压出模。

(3) 夹层板的制备

EP/GF 复合材料滚筒剥离强度试样为铝蜂窝夹层结构。试样用芯材为 NA - G5 铝蜂窝, 厚度为 16 mm;上下面板铺层对称铺贴, 每面各铺贴 5 层预浸料; 玻璃布的经向与试件最大尺寸及蜂窝的 L 方向平行, 纬纱面与蜂窝接触。将组装好的真空袋放入烘箱内, 升温并抽真空, 真空度为 0.08 ~0.1 MPa, 以 1.5 ~3℃ /min 的升温速率升到 125℃, 在 (125 ±5)℃下保温 2 h, 自然冷却至 60℃以下取出。

1.4 性能测试

预浸料及复合材料层压板的外观通过目测;
预浸料单位面积质量和树脂含量按 JC/T 780 - 1996 测试;

挥发分含量按 JC/T 776 - 1996 测试;
弯曲性能按 GB/T 1449 - 1983 测试;
层间剪切强度按 JC/T 773 - 1996 测试;
拉伸性能按 GB/T 1447 - 1983 测试;
压缩性能按 GB/T 5258 - 1985 测试;
滚筒剥离强度按 Q/6S 1145 - 1994 测试;
纵横剪切性能按 GB/T 3355 - 1982 测试;
拉伸剪切强度按 DHN 1.015 - 240 测试。

2 结果与讨论

2.1 EP/GF 布预浸料的物理性能

EP/GF 布预浸料是通过 2 步热熔胶膜法制备,

工艺参数主要有纤维张力、速率、浸渍温度、压力等。若浸渍速率快, 则浸渍时间短, 要求浸渍温度高和压力大; 而浸渍温度高时树脂粘度小, 在压力下容易渗透增强材料, 但其温度过高, 辊压时树脂因粘度低而横向流动, 导致树脂含量不均匀或树脂含量降低, 并可能影响预浸料的贮存期。通过试验发现在涂胶温度为 70℃、涂胶速率为 4 m/min、浸渍速率为 2 m/min、浸渍温度为 90℃、各辊间距恒定时, 可得到符合标准指标的预浸料。预浸料的外观均匀平整、无干纱、粘性适中, 其物理性能见表 3。

表 3 所制预浸料的物理性能

项 目	测试值
单位面积质量 /g · m ⁻²	217.3
树脂含量 /%	51.6
挥发分含量 /%	0.4
凝胶时间 /min	15

从表 3 可见, 预浸料的物理性能满足指标要求, 并且外观和工艺性良好, 可满足复杂曲面制件对预浸料柔软性和粘性的要求。

2.2 EP/GF 复合材料的性能

(1) EP/GF 复合材料的常规性能

采用 EP 体系可以制备 CF 布、GF 布和芳纶纤维布等不同织物及单向纤维的预浸料。该料的粘性适中、工艺性好, 并可以制造复杂曲面的制件。所研制的 EP/GF 复合材料层压板的力学性能见表 4。

表 4 EP/GF 复合材料层压板的力学性能

项 目		数 值
弯曲强度 /MPa		497
弯曲弹性模量 /GPa		19.7
层间剪切强度 /MPa		48
纵向拉伸	强度 /MPa	380
	弹性模量 /GPa	20.6
	泊松比	0.117
	最大应变 /%	2.41
横向拉伸	强度 /MPa	334
	弹性模量 /GPa	17.2
	泊松比	0.112
	最大应变 /%	2.47
纵向压缩	强度 /MPa	377
	弹性模量 /GPa	20.7
横向压缩	强度 /MPa	313
	弹性模量 /GPa	18.2
纵横面内剪切强度 /MPa		88.8
纵横面内剪切弹性模量 /GPa		3.20
拉伸最大应变 /%		11.2
拉伸剪切强度 /MPa		19.3
滚筒剥离强度 /N · (mm · mm) ⁻¹		38.8
		42.2
玻璃化转变温度(T _g) /℃		145.9
线胀系数 /K ⁻¹	经向	14.6 ×10 ⁻⁶
	纬向	15.4 ×10 ⁻⁶

EP/GF 复合材料的各项性能都较高,复合材料的 T_g 为 145.9℃,固化温度为 125℃,故材料的耐热性较好。铝蜂窝夹层结构具有较高的剥离强度,预浸料可直接和蜂窝结构结合制造夹层结构,能形成胶瘤,无需使用胶膜,简化了在预浸料和蜂窝之间采用胶膜的复杂工艺,实现了蜂窝夹层结构的一次固化,并能使复合材料的结构轻量化。

(2) EP/GF 复合材料的湿热性能

复合材料的湿热性能除了与增强材料和树脂本身的湿热性能有关外,还与界面的粘接强度和空隙率有关。选择耐湿热性能好的树脂和适合的成型工艺,能避免因增强材料的吸湿而造成的性能下降。EP/GF 复合材料的水煮和湿热老化性能见表 5。

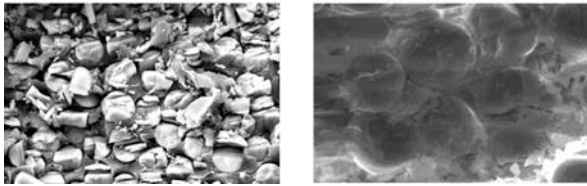
表 5 EP/GF 复合材料的水煮和湿热老化性能

项目及测试条件		数 值	保持率/%
弯曲强度 /MPa	室温	497	
	水煮 48 h	369	74.2
	湿热 1 000 h	455	91.5
弯曲弹性模量 /GPa	室温	19.7	
	水煮 48 h	17.9	90.9
	湿热 1 000 h	18.7	94.9
层间剪切强度 /MPa	室温	48	
	水煮 48 h	30.0	62.5
	湿热 1 000 h	39.8	82.9

从表 5 可见,EP/GF 复合材料的弯曲性能保持率较高,其弯曲性能和层间剪切强度保持率比有些 CF 复合材料的湿热性能高一些^[4]。

2.3 EP/GF 复合材料的断面形貌

图 1 为 EP/GF 复合材料层压板剪切强度破坏试样断面的 SEM 照片。



(a) (b)
a—放大 2 000 倍; b—放大 3 500 倍

图 1 EP/GF 复合材料试样断面的 SEM 照片

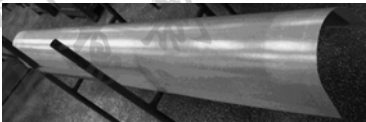
从图 1 可看出,破坏横截面处的纤维拉出很齐,表现出 GF 的特点即为脆性断裂。通常,CF 和 GF 复合材料在破坏横截面处纤维的断头较短、较直、较齐。而芳纶纤维本身的韧性好,断面处拔出的纤维长并弯曲。从图 1b 还可以看出,在纤维表面包裹着一层树脂,说明界面粘接性能较好。

2.4 EP/GF 复合材料的应用

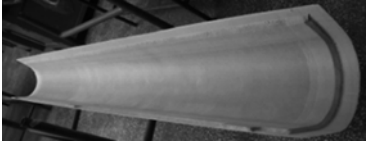
EP/GF 布预浸料是锻纹布预浸料,并且预浸料

厚度薄,可设计性强。预浸料的物理性能、工艺性能和力学性能均可满足设计要求。其树脂基体具有较好的韧性和阻燃性。因此 EP/GF 布预浸料已被应用于直升机的桨叶表层、发动机进气道、舱内的座椅(夹层结构)和门等多个部件。可以把 EP/GF 布预浸料铺贴到制件的最外层,按一定的工艺成型,能得到外观光滑的制件,并且能起到耐磨作用。EP/GF 布预浸料与泡沫塑料或蜂窝结构一起可制备夹层结构,制造舱内座椅和门,不需要胶膜,从而更能实现轻量化,并且操作方便。

采用 EP/GF 布预浸料和 Nomex 蜂窝制备的夹层结构制件即直升机整流罩如图 2 所示。制件的成型工艺简便,一次成型;固化温度低,在 125℃ 时即可固化。从图 2 可见,制件的正反面都平整光滑,没有缺陷,尺寸和表面质量满足技术要求,已应用于直升机。



(a)



(b)

a—正面; b—反面
图 2 整流罩制件

3 结论

(1) 3233 EP 具有较好的常规性能,树脂的耐热性和韧性良好,所制备的预浸料的物理性能满足要求,工艺性良好。这种预浸料夹层结构的滚筒剥离强度高,可直接用于夹层结构,不需要胶膜。

(2) EP/GF 复合材料在湿热条件下的力学性能保持率较高,复合材料具有较好的耐湿热性能。

(3) EP/GF 复合材料试样破坏断面的 SEM 分析表明,EP 与 GF 的粘接性良好。

(4) EP/GF 预浸料可制备制件的表层或夹层结构,已应用于直升机结构件。

参考文献

[1] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
[2] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
[3] 乌云其格, 廖子龙. 3233 树脂性能研究[J]. 材料工程, 2005 (6): 24 - 26.

PROPERTY AND APPLICATION OF EPOXY RESIN/GLASS FIBER COMPOSITES

Liao Zilong, Wuyun Qiqige

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT The mechanic property of epoxy resin (EP) /glass fiber(GF) composites was researched. The result showed that the general property and thermal resistance of the composites were preferable. The climbing drum peel strength of sandwich was high, and EP acted as toughening resin. SEM proved that the interfacial bonding of composites was very well. The material was applied to the helicopter.

KEYWORDS epoxy resin, glass fiber, composite, property, application

优惠销售 2000 ~2008 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2008 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 9 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 240 元/套, 单册价格如下:

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 45 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 40 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 35 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 30 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文

集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 25 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 9 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1800 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

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>

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库, 供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC-58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金, 热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP-45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca-Zn 稳定剂、Ba-Zn 稳定剂、Pb-Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂: 抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM-6(300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E-920、聚酯增韧剂 ST-2000、尼龙增韧剂 ST-4100A(超低温下增韧)、G-PP、G-PE、G-POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010-82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023-65250828 65258828 传真: 023-65258828

上海湖盟公司: 021-62164991 51272622 广州: 020-82309869 82308865