

中温固化阻燃环氧树脂/芳纶复合材料的研究

乌云其其格

(北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要 研究了 3233 环氧树脂体系的粘度-温度关系、凝胶时间-温度关系、热力学性能、垂直燃烧性能和力学性能。结果表明,树脂的加压范围宽,工艺适应性强;100℃以下具有较长的贮存期;复合材料玻璃化转变温度能达到 130℃;阻燃性能达到 FV-0 级;3233 环氧树脂体系芳纶复合材料的常规性能和耐热性能较好,夹层结构的滚筒剥离强度高,树脂具有良好的韧性。

关键词 中温固化 阻燃 环氧树脂 芳纶布 复合材料

环氧树脂自 20 世纪 50 年代商品化以来,以其良好的耐腐蚀、低收缩、高强度和优异的工艺性而得到广泛应用,其纤维复合材料受到航空航天、军事装备等领域的青睐^[1,2]。但环氧树脂比较脆,不阻燃,因此笔者立足国内原材料,研制了具有韧性和阻燃性的 3233 中温固化树脂。其固化温度为 100 ~ 150℃^[3~5]。采用热熔法浸渍芳纶布制备芳纶布预浸料。预浸料的外观均匀,粘性适中,物理性能满足要求。复合材料层压板力学性能满足使用要求。复合材料垂直燃烧性能达到 FV-0 级。树脂韧性好,芳纶预浸料铝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。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂体系:3233,自制;

芳纶布:980,法国 Hexcel 公司。

1.2 仪器与设备

热熔预浸机:1.22 m 宽,自制;

旋转粘度计:Brookfield DV-I 型, Brookfield Engineering Labs. INC USA;

电子式万能试验机:WDS-100 型,济南试验机厂;

动态机械热分析仪:PL-III DMTA 型,美国流变科学公司;

DSC 测试仪:PL-PLUS 型,美国流变科学公司。

1.3 测试方法

拉伸性能按 GB/T 1447-1983 测试;

弯曲性能按 GB/T 1449-1983 测试;

层剪强度按 GB/T 3357-1982 测试;

滚筒剥离强度按 Q/6S 1145-1994 测试;

凝胶时间按 GB/T 6554-1986 测试;

垂直燃烧按 GB/T 4609-1984 测试。

1.4 预浸料的制备

3233 环氧树脂体系既适用于湿法也适用于热熔法预浸工艺。笔者用热熔二步法预浸工艺制备预浸料,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到纤维或织物中。

1.5 层压板的制备

按层压板铺层要求将预浸料裁剪,按经向对经向铺贴,放入涂有脱模剂(或覆有隔离膜)的模具内,用限位条控制其厚度,用模压法成型。

固化工艺:起始加压,压力为(0.4 ±0.1) MPa;升温速率为 1.5 ~3℃/min;由室温升温至(125 ±5)℃,并保温 90 min;自然冷却至 60℃以下,卸压出模。3233/980 预浸料铺层层数分别为 11 层,层压板厚度为(2 ±0.1) mm。

1.6 夹层板的制备

试样用芯材为 NA-G5 铝蜂窝,其厚度为 16 mm。上下面板铺层对称铺贴,每面 3 层。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真空烘箱内,边抽真空边升温,真空度为 0.08 ~0.1 MPa,升温速率为 1.5 ~3℃/min,由室温升至(125 ±5)℃,并保温 90 min,自然冷却至 60℃以下取出。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系固化温度的确定

(1) 粘度-温度曲线

树脂及预浸料的工艺性能主要由树脂体系的粘度-温度曲线决定,升温速率为 2℃/min 时,所测得

的树脂体系粘度 - 温度曲线见图 1。

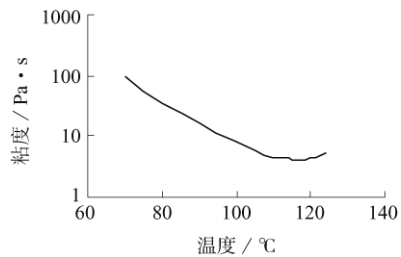


图 1 3233 树脂体系粘度 - 温度曲线

由图 1 可见, 曲线比较平滑, 随着温度的升高, 树脂粘度下降不大, 表明树脂体系具有良好的操作性及成型工艺适应性。并且在该升温速率下, 树脂体系在 110℃ 以下没有发生反应。

(2) 凝胶时间 - 温度曲线

温度直接影响到树脂体系凝胶时间的长短, 而凝胶时间是影响固化工艺和贮存期的关键因素。在不同温度下测试 3233 树脂的凝胶时间, 凝胶时间 - 温度曲线见图 2。

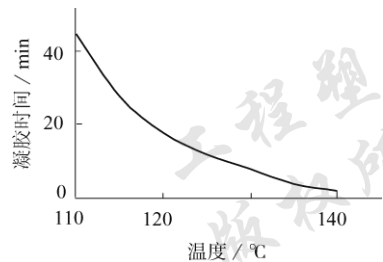


图 2 3233 树脂体系凝胶时间 - 温度曲线

由图 2 可知, 树脂体系在 100℃ 以下凝胶时间较长, 从而说明了树脂具有较长的贮存期。

(3) DSC 分析

通过 DSC 分析可以初步确定树脂体系的固化工艺。树脂的固化反应一般是在恒温下进行, 而 DSC 分析通常采用的是等速升温法, 对树脂体系采用不同的升温速率, DSC 曲线的峰值温度有明显的差异, 为了消除这种影响, 将其峰始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、峰末温度 T_e 对升温速率 β 作图。应用外推法求升温速率为 0℃/min 时的温度, 从而确定最佳固化工艺。不同升温速率下的峰值温度见表 1。3233 树脂体系的峰温(T) - 升温速率(β)曲线见图 3。

表 1 不同升温速率下的峰值温度

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	峰值温度 / $^\circ\text{C}$		
	T_i	T_p	T_e
5	105	133	157
10	108	144	167
20	116	155	188

从图 3 可见, 外推至 β 为 0℃/min 时的 T_i 、 T_p 、

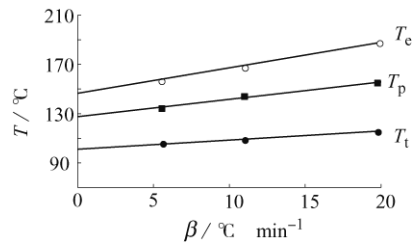


图 3 3233 树脂体系的峰温(T) - 升温速率(β)曲线

T_e 分别为 102℃、126℃、144℃。结合粘度 - 温度曲线, 其层压板在 (125 ± 5)℃ 下固化。结合 (125 ± 5)℃ 时的凝胶时间, 其层压板固化工艺定为 (125 ± 5)℃、固化 90 min。在 (125 ± 5)℃ 用红外光谱和 DSC 分析也说明所选定的固化时间是合理的。采用红外光谱和 DSC 对不同固化时间的胶样进行测试。环氧树脂在波数 914 cm^{-1} 左右有特征峰, 随着固化时间的延长, 在波数 914 cm^{-1} 左右的环氧基的特征峰变弱。DSC 分析时, 固化 90 min 后的胶样在曲线上没出现固化放热峰。结果见表 2。

表 2 固化时间对固化程度的影响

时间 / min	45	60	75	90
固化度(红外光谱) / %	70	90	95	98 ~ 100
DSC	有小的放热峰			已没有放热峰

由表 2 可见, 在确定的时间之内树脂已完全固化, 说明所制定的固化温度和时间是合理的。

2.2 树脂体系阻燃性的测定

3233 树脂体系的垂直燃烧性能测定结果见表 3。

表 3 3233 树脂体系的垂直燃烧性能

项 目	FV - 0 级指标	测试结果
每个试样每次施加火焰离火后有燃烧的时间 / s	≤ 10	0
每组 5 个试样施加 10 次火焰离火后有燃烧时间总和 / s	≤ 50	0
每个试样第二次施加火焰离火后无焰燃烧的时间 / s	≤ 30	3
燃烧蔓延到夹具现象		无
滴落物引燃脱脂棉现象		无

由表 3 可知, 3233 树脂的阻燃性能达到 FV - 0 级指标, 符合使用要求。在 3233 树脂的配置过程中为了提高其阻燃性, 已在树脂组分中加入了阻燃剂。

2.3 3233/980 芳纶布复合材料性能

用 3233 树脂体系可以制备不同织物及单向纤维的预浸料, 所制备的预浸料粘性适中, 工艺性好, 并可以制造复杂曲面的制件。其复合材料具有良好的力学性能。3233/980 芳纶布复合材料层压板的性能见表 4。

表 4 3233/980 芳纶复合材料层压板性能

项 目	条件	测试结果
经向拉伸强度 /MPa	室温	461
经向拉伸弹性模量 /GPa	室温	32.4
纬向拉伸强度 /MPa	室温	516
纬向拉伸弹性模量 /GPa	室温	29.8
弯曲强度 /MPa	室温	333
	沸水 A	260
	沸水 B	327
	湿热	229
弯曲弹性模量 /GPa	室温	22.3
	沸水 A	20.1
	沸水 B	21.3
	湿热	19.9
层剪强度 /MPa	室温	46.4
	沸水 A	25
	沸水 B	42.9
	湿热	22
玻璃化转变温度 /℃	DMA 法	130
滚筒剥离强度 /Nmm·mm ⁻¹	上板	64.2
	下板	67.8

注:沸水 A 是将试样在已置于 100 ~105℃烘箱内的盛有蒸馏水的容器中沸水环境处理 48 h。
沸水 B 是将经沸水 A 处理后的试样立即放入 100 ~105℃的烘箱中烘干 24 h。
湿热处理的条件为试样放置在 70℃及相对湿度大于 95% 的环境中处理 750 h。

由表 4 可知, 3233 树脂体系芳纶布预浸料复合材料具有良好的常温和耐湿热性能。具有较高的剥离强度,树脂配置过程中为了提高韧性,采用丁腈橡胶作增韧剂,其 980 芳纶布铝蜂窝夹层结构滚筒剥离强度为 48 Nmm/mm(上板)和 57 Nmm/mm(下板),高于国内同类树脂 3242 中温固化树脂,3233 芳纶复合材料的玻璃化转变温度为 130℃左右。对 125℃固化的增韧中温固化树脂来讲,耐热性比较好,如同类树脂 3242 中温固化树脂芳纶复合材料的

玻璃化转变温度为 100℃左右。

同时测定 3233/T300 复合材料的冲击后压缩强度为 230 MPa。从而进一步表明了树脂体系的韧性良好。该树脂不但用于制备预浸料,还可以制备不同厚度的胶膜。胶膜铝合金剪切强度能达到 30 MPa 以上。

3233 树脂预浸料可直接和蜂窝结合制造夹层结构,能形成胶瘤,不使用胶膜,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。并有效地减轻复合材料的质量。

3 结论

(1) 3233 环氧树脂体系的粘度-温度曲线比较平滑,对加压点不敏感,树脂体系具有良好的操作性及成型工艺适应性。树脂体系的固化温度为(125±5)℃。

(2) 3233 环氧树脂体系含有阻燃成分,该树脂体系的垂直燃烧性能可达到 FV-0 级。

(3) 3233 环氧树脂体系的韧性良好,芳纶预浸料夹层结构滚筒剥离强度高于同类树脂,可直接用于夹层结构,不需要胶膜。

参 考 文 献

1 亢雅君,殷立新.环氧树脂中温固化促进剂评述.热固性树脂,1995(2):47
2 李瑞珍.双氰胺固化环氧树脂的研究.热固性树脂,1991(4):11
3 宁荣昌,舒武柄,马蕊然,等.中温固化树脂基体的研究.热固性树脂,1993(2):18
4 李志君,李学成.中温固化环氧树脂复合材料基体的研究.热固性树脂,1997(1):25
5 毕春华,甘常林,赵世琦.环氧树脂固化促进剂作用特性研究.热固性树脂,1996(2):3

STUDY ON THE FIRE-REFARDANT EPOXY/KEVLAR COMPOSITE CURING AT MODERATE TEMPERATURE

Wuyunqiqige

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

ABSTRACT The relations of viscosity vs. temperature and gel time vs. temperature of 3233 epoxy resin system are studied. In addition, the thermal dynamic mechanical analysis, vertical inflammable property and mechanical properties are also investigated. The tests also prove that the pressure range of 3233 resin system is wide; its processing compatibility is good and it has a long latent period. The tests also prove that T_g of its composite is 130℃, the flame retardance is FV-0. For 3233/Kevlar composite, its common properties and heat resistance are satisfactory and the roll peel strength of the sandwich structure is high, which illustrates that the 3233 resin system is very tough.

KEYWORDS curing at moderate temperature, flame retardance, epoxy resin, kevlar woven, composite

江苏开发成功工程塑料泵

由江苏省宜兴市恒丰化工设备有限公司自主研发的新型抗腐耐磨工程塑料泵近日投放市场。该产品吸收了国内

外泵的优点,过流部位采用全塑料制造,质轻,噪声小,其性能优于其它金属和非金属材质的同类泵。该泵适用温度为 50 ~100℃,可广泛用于石油、化工、轻工等领域。(刘晓礼)