

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.016

## 时效对 7901 环氧树脂力学性能的影响

姜峰,赵玉卿,黄争鸣

(同济大学航空航天与力学学院,上海 200092)

**摘要:** 用浇铸固化成型的方法制备 7901 环氧树脂的拉伸、压缩和扭转试样,将其放置在室温环境下不同时长进行时效处理,采用差示扫描量热法对树脂进行固化度测试,结果表明:在此工艺下,树脂的固化达到完全且固化度不随时间变化。对置放不同时长的树脂进行力学性能测试,测试研究发现:树脂的拉伸、压缩和剪切弹性性能不随时间产生变化,但拉伸断裂强度、压缩屈服强度和剪切屈服强度随时间增长而降低,其中置放八个月和十三个月的树脂的拉伸强度较一个月的树脂分别减小 7% 和 13%,而压缩和剪切屈服强度在八个月后达到稳定,较置放一个月的树脂分别减小 10% 和 20%。树脂的力学性能具有时效性,在复合材料微观力学性能预测中,应该输入对应时段的树脂基体性能数据。

**关键词:** 7901 环氧树脂;时效;力学性能

**中图分类号:** TQ323.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0081-04

### Aging Effect on Mechanical Properties of 7901-Epoxy Resin

Jiang Feng, Zhao Yuqing, Huang Zhengming

(School of Aerospace Engineering & Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract :** A casting method was used to prepare the tensile, compressive and torsional specimens of 7901 epoxy resin. The specimens were stored under room temperature for aging treatment. Cured degree of the resin was tested using differential scanning calorimetry (DSC) and the results show that under this method, the resin are fully cured and the degree of curing did not change with time. Mechanical tests were performed on the specimens, and characteristic points of stress-strain relations were measured. The results show that the elastic properties of tension, compression and torsion remain unchanged with time. However, the ultimate tensile strength of 8-month and 13-month resin are decreased by 7% and 13% compared to the 1-month resin, whereas the compressive and shear yield strength keep invariant after eight months with 10% and 20% lowering, respectively. The strengths of resin change with time, and the corresponding data should be inputted while predicting the behavior of composite materials.

**Keywords :** 7901 epoxy resin ; aging effect ; mechanical behavior

树脂基体作为复合材料的常用基体,其性能对复合材料的力学行为有重要影响。探究树脂基材料的应力-应变关系能让其在复合材料加工和应用中发挥更有效作用,作为微观力学理论模型的输入数据<sup>[1]</sup>,通过试验测定基体性能是预测复合材料性能的前提。然而,树脂基体材料的力学性能对环境因素(加载速率、温度、尺寸和时间等)比较敏感,研究确定不同环境下的树脂基体性能对准确地预测复合材料力学性能很有必要。

A. Kinloch 等<sup>[2]</sup>对树脂的断裂行为做了分析,给出了热固性树脂在不同温度下的拉伸应力-应变曲线,发现温度较低时树脂的拉伸性能表现为完全脆性,且拉伸强度随温度升高而降低。J. D. Littell 等<sup>[3]</sup>使用长径比为 1 的圆柱试样对 Epon 862 树脂进行了不同加载速率和不同温度下的拉伸、压缩和扭转试验。B. Fiedler<sup>[4]</sup>对不同尺寸的试样进行了力学性能测试,探究了环氧树脂的屈服和断裂行为,他们发现更小尺寸的试样能得到更准确的强度数

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (11272238, 11472192)

**通讯作者:** 黄争鸣,教授,长江学者,主要从事复合材料强度破坏研究工作 E-mail: huangzm@tongji.edu.cn

**收稿日期:** 2019-01-02

**引用格式:** 姜峰,赵玉卿,黄争鸣. 时效对 7901 环氧树脂力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):81-84.

Jiang Feng, Zhao Yuqing, Huang Zhengming. Aging effect on mechanical properties of 7901 epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3): 81-84.

据。J. L. Jordan 等<sup>[5]</sup>研究了 E-826 树脂在不同加载速率下的压缩性能。S. Behzadi 等<sup>[6]</sup>对 Araldite MY720 和 Araldite MY0510 树脂进行了不同加载速率下的压缩试验,并通过修正仪器记录位移,研究树脂的压缩屈服行为。M. Z. S. Khan 等<sup>[7]</sup>和 Chen Wennong 等<sup>[8]</sup>发现,一些树脂的压缩行为有 5 个明显的阶段:线弹性、弹性非线性、屈服、软化和塑性流动阶段。王绪财等<sup>[9]</sup>则对乙烯基酯树脂圆柱体试样进行压缩试验,发现其要经历弹性形变、屈服、发展大变形以及应变硬化等阶段。M. Y. Fard 等<sup>[10]</sup>研究了 Epon E863 环氧树脂的在不同加载速率下的拉伸、压缩和弯曲性能,并对比分析了应变片、应变仪和数字图像系统等测量方法对试验结果的影响。

然而,树脂力学性能随时间变化特性却少有研究和报道。笔者通过对置放 1 个月、8 个月和 13 个月的预浸料用 7901 热固性树脂浇铸体进行拉伸、压缩和扭转试验,研究了树脂准静态拉、压和剪切性能随时间的变化情况。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

热固性环氧树脂:7901 型,山东威海光威复合材料有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪:Q20 型,美国 TA 公司;  
电子万能试验机:50 kN, ETM504C 型,深圳万测试验设备有限公司;

电子引伸计:YYU-10 / 50 型,钢铁研究总院;

扭转试验机:ND-200 型,长春科新试验仪器有限公司上海分公司。

### 1.3 试样制备

7901 热固性环氧树脂中预先已加入催化剂和固化剂。采用浇铸固化成型的方法制备试样。试样尺寸参考 GBT 2567-2008 标准加工,选用钢模具制备狗骨状拉伸试样,玻璃试管模具制备圆柱体压缩和扭转试样。

取适量树脂原料置于干净的塑料杯中,一同放入真空干燥箱中,预热至 100℃使树脂的粘度达到最低。然后打开真空泵抽空液态树脂中空气,但要防止树脂从杯中溢出。随后将树脂快速地倒入模具中进行固化,固化温度和固化时间分别为 120℃和 150 min。固化后取出树脂,放在室温中冷却脱模,再放入 120℃的干燥箱中保持 120 min 进行退火处理。最后打磨拉伸毛坯件,车削压缩

毛坯件至标准尺寸,如图 1 所示,其中拉伸试样计量部位尺寸为 50 mm × 10 mm × 3.5 mm,扭转试样为 110 mm × 12 mm,压缩试样计量部位尺寸为 25 mm × 10 mm,分别见图 1 中的 a, b, c。经观察试样表面平整光滑没有气泡,符合试验要求。

用上述方法制备三组试样,分别在室温中放置 1 个月、8 个月和 13 个月后再进行拉伸、压缩和扭转性能测试。



图 1 树脂狗骨状拉伸试样、圆柱体扭转试样及压缩试样

### 1.4 固化度测试

固化度反应树脂基体的固化程度,对树脂的力学性能有直接影响<sup>[11-12]</sup>。笔者用 DSC 分析浇铸成型的 7901 树脂基试样固化度,并研究时间对固化度的影响。参考文献 [13] 对三组树脂试样进行固化度测试。采用 DSC 仪,以 10℃/min 的升温速率测定树脂的动态固化反应热,在流速为 70 cm<sup>3</sup>/min 的氮气气氛下进行。固化度  $\alpha$  表示为

$$\alpha = (\Delta H_0 - \Delta H_R) / (\Delta H_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中  $\Delta H_0$  为未固化树脂样品的热焓,  $\Delta H_R$  为固化后树脂样品的热焓。

### 1.5 性能测试与分析

所有试验都在室温环境下完成。拉伸和压缩试验在电子万能试验机上进行,位移控制加载速度为 2 mm/min。树脂拉伸试样位移由引伸仪测量。由于压缩试件小,形变大,应变片及引伸仪均无法使用,压缩位移由试验机头的位移修正后得到。文献 [14] 指出试样的形变可以由仪器记录的位移减去加载系统变形量得出,即:

$$\delta_s = \delta_R - \delta_C \quad (2)$$

其中  $\delta_s$  是试样的形变位移,  $\delta_R$  是仪器记录位移,  $\delta_C$  是加载系统变形。压缩真实应变  $\varepsilon$  根据如下修正公式计算:

$$\varepsilon = \ln(L_i / L_t) \quad (3)$$

其中  $L_i$  和  $L_t$  分别为原始长度和瞬时长度,即  $L_t = L_i + \delta_s$ , 压缩应力  $\sigma$  用下式求得:

$$\sigma = F / (A_0 e^\varepsilon) \quad (4)$$

其中  $F$  是施加载荷,  $A_0$  是原始横截面积。

为减少摩擦对压缩试样端部应力集中的影响,在压缩试样两端表面涂抹润滑油。

扭转试验在扭转试验机上进行,加载速率为  $50^\circ/\text{min}$ 。由于塑性变形的存在,不能直接用表观剪切应力式 (5) 作为真实的基体剪切应力。参考 GBT 2567-2008,基体真实剪切应力由如下各式计算。

$$\tau_e = 16M / (\pi D^3) \quad (5)$$

其中  $\tau_e$ ,  $M$  和  $D$  分别为表观剪切应力、扭矩和试样直径,试样的剪应变为:

$$r = (\varphi \pi D) / 360L \quad (6)$$

$\varphi$  和  $L$  分别为标距段相对转角和标距,真实剪应力是:

$$\tau = \tau_e - 1 / 4(\tau_e - r)(d\tau_e / dr) \quad (7)$$

$(d\tau_e) / dr$  为表观剪切应力 - 应变曲线上某点切线的斜率。每组试验至少测试三个试件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸

三组不同时效的测试都在相同条件下进行,测试结果高度相似。加载初期,应力随应变线性变化,达到弹性极限  $\sigma_{\text{PEL}}$  后发生明显非线性变形,最后出现不稳定的瞬间断裂。弹性极限  $\sigma_{\text{PEL}}$  被定义为应力 - 应变曲线上没有明显偏离线性变形部分的最大应力,选用 0.05% 的应变偏移 (平行于线性段) 所对应的应力  $\sigma_{\text{PEL}}$  作为弹性极限。对应力 - 应变曲线在应变 0.3% 到 1.4% 间的数据进行线性拟合,得到的斜率作为拉伸弹性模量  $E$ 。

图 2 为置放不同时效的 7901 树脂的拉伸应力 - 应变曲线。三组树脂的拉伸弹性性能包括弹性模量  $E$  和弹性极限  $\sigma_{0.05}$  都没有发生明显变化,然而在达到弹性极限后,置放时间长的树脂的瞬态模量减小加快,且拉伸强度相较置放 1 个月的树脂有所减小,分别降低 7% 和 13%。置放 1 个月和 8 个月的树脂皆存在试样达到最大载荷,然后平稳下降至最

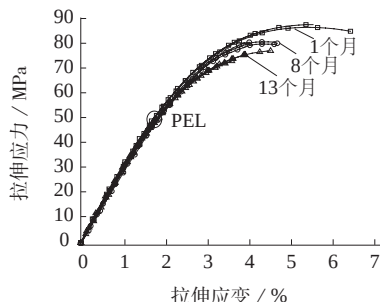


图2 不同时效的 7901 树脂拉伸应力 - 应变曲线

后破坏。置放 13 个月的树脂试样基本上是最大载荷与最后破坏同时产生。表 1 为不同置放时长试件拉伸力学性能数据,其中  $\sigma_u$  和  $u$  分别是拉伸断裂强度和对应的应变。

表 1 不同时段 7901 树脂拉伸性能

| 时间    | $E / \text{MPa}$ | $\sigma_{\text{PEL}} / \text{MPa}$ | $\sigma_u / \text{MPa}$ | $\epsilon_u / \%$ |
|-------|------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| 1 个月  | 2883             | 53.8                               | 87.1                    | 5.5               |
| 8 个月  | 2770             | 50.7                               | 81.1                    | 4.4               |
| 13 个月 | 2820             | 49.8                               | 75.5                    | 4.1               |

### 2.2 压缩

7901 树脂的压缩应力 - 应变曲线如图 3 所示。压缩试件的形状为圆柱状,长径比 2.5。在压缩加载初始阶段,间隙导致脚趾区的存在,应予排除,因此在确定压缩弹性模量时,选取应力 - 应变曲线在应变 0.8% 到 1.8% 间的数据进行线性拟合。与拉伸曲线相同,选用 0.05% 的应变偏移所对应的应力  $\sigma_{\text{PEL}}$  作为弹性极限。树脂的应力 - 应变曲线在初始阶段呈线性变化,达到弹性极限  $\sigma_{\text{PEL}}$  后发生非线性变形,接着发生屈服行为,之后树脂软化,应力下降,此时试件呈葫芦状,随后产生失稳,中间凹陷一侧发生破坏。

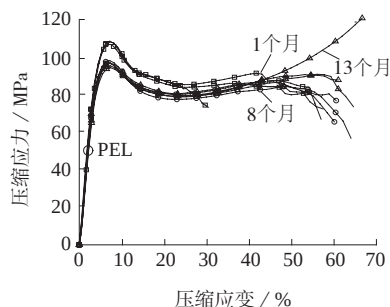


图3 不同时效的 7901 树脂压缩应力 - 应变曲线

由于失稳和应力集中,一般得不到压缩破坏强度。需要指出的是,置放 13 个月的树脂试样,有一件屈服后未发生失稳和破坏,而是在屈服和软化阶段产生平稳的塑性流动,随后发生硬化,应力增大并高于压缩屈服强度  $\sigma_y$ ,类似低碳钢的压缩实验,当应变超过 70% 后终止加载。由此可见,对一般韧性树脂,难以通过压缩实验获得其压缩强度。图 4 为压缩试样, a 为屈服前, b 为软化, c 为失稳, d 为凹陷侧破坏, e 为未失稳状态。树脂的压缩弹性模量  $E$  和弹性极限  $\sigma_{\text{PEL}}$  同样几乎与置放时长无关,受时效影响的是压缩屈服强度  $\sigma_y$ ,置放 8 个月和 13 个月的树脂几无差异,但较置放 1 个月的树脂降低 10%,对应的屈服应变没有变化。表 2 总结了不同置放时长试样的压缩性能数据。

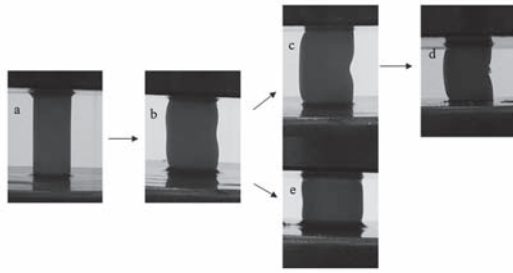


图4 压缩试样

表2 不同时段 7901 树脂压缩性能

| 时间   | $E/\text{MPa}$ | $\sigma_{\text{PEL}}/\text{MPa}$ | $\sigma_u/\text{MPa}$ | $\varepsilon_u/\%$ |
|------|----------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1个月  | 2985           | -56.3                            | -108.9                | -7.2               |
| 8个月  | 2828           | -56.9                            | -98.6                 | -6.9               |
| 13个月 | 2779           | -54.8                            | -96.6                 | -7.2               |

### 2.3 扭转

图5为扭转试验得到的7901树脂的真实剪切应力-应变曲线。在初始加载阶段,应力应变线性变化,达到剪切弹性极限后发生非线性变形,随后发生屈服,应力达到最大值后树脂软化,应力下降到一定值后树脂发生理想塑性变形直至破坏。选取曲线上应变1%到3%间的数据作为线性拟合数据,计算剪切弹性模量,应变偏移0.05%对应的应力 $\tau_{\text{PEL}}$ 作为剪切弹性极限。

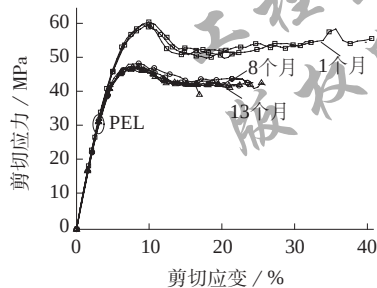


图5 不同时段的7901树脂剪切应力-应变曲线

三组树脂试样在线弹性阶段表现出相同特性,达到弹性极限 $\tau_{\text{PEL}}$ 后,8个月和13个月的树脂瞬态模量减小加快,剪切屈服应力 $\tau_y$ 明显降低,幅度为20%。剪切性能数据总结在表3中, $\gamma_y$ 为剪切屈服应变。

表3 不同时段 7901 树脂剪切性能

| 时间   | $E/\text{MPa}$ | $\tau_{\text{PEL}}/\text{MPa}$ | $\tau_y/\text{MPa}$ | $\gamma_y/\%$ |
|------|----------------|--------------------------------|---------------------|---------------|
| 1个月  | 1052           | 34.77                          | 60.3                | 9.8           |
| 8个月  | 1035           | 28.96                          | 48.1                | 8.6           |
| 13个月 | 1046           | 32.26                          | 47.6                | 7.9           |

### 2.4 综合性能

图6为7901树脂置放1个月时的拉伸、压缩和剪切应力-应变曲线。由图6可见,拉压弹性曲线几乎重合。其它时段的实验曲线也相似。拉伸试验

的树脂在较低应变处发生断裂破坏,而压缩和剪切达到屈服后经历较长塑性流动。这是因为树脂受拉伸时对细微缺陷更加敏感。

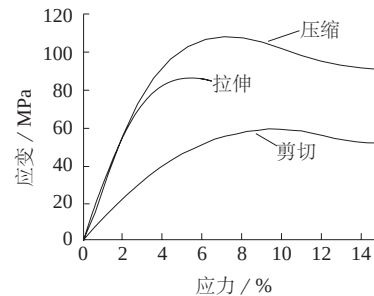


图6 不同载荷下7901树脂应力-应变曲线

测试得到的树脂固化度 $\alpha$ 为94%,且不随时间而变化,说明树脂固化完全。树脂试样存放过程中内部会进行复杂的化学反应,将影响其力学性能,导致拉伸断裂强度,压缩和剪切屈服强度下降。当反应稳定后,树脂的强度也趋于固定。对于压缩和剪切性能,八个月的时长已到达稳定,但拉伸性能可能需要置放更长时间方趋稳定。树脂基体强度的降低必然会影响复合材料在应用中的力学性能,在细观力学分析中,树脂基体性能数据作为输入参数,时效对其的影响必须得到考虑。

### 3 结论

- (1) 充分固化后7901树脂的拉伸、压缩和剪切弹性性能基本不随置放时长而变;
- (2) 7901树脂的拉伸强度随置放时长增加不断下降,最大下降13%,压缩和剪切屈服强度分别下降10%和20%后达到稳定。
- (3) 7901树脂的压缩和剪切性能在置放八个月已达稳定,拉伸强度则依然还在发生变化。

#### 参考文献

- [1] Huang Zhenming, Zhou Yexin. Strength of fibrous composites[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2011.
- [2] Kinloch A, Young R. Fracture behaviour of polymers[M]. London: Applied Science Publishers Ltd. 1983. 286-289.
- [3] Littell J D, Ruggeri C R, Goldberg R K, et al. Measurement of epoxy resin tension, compression, and shear stress-strain curves over a wide range of strain rates using small test specimens[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2008, 21(3): 162-173.
- [4] Fiedler B, Hojo M, Ochiai S, et al. Failure behavior of an epoxy matrix under different kinds of static loading[J]. Compos. sci. technol, 2001, 61(11): 1615-1624.
- [5] Jordan J L, Foley J R, Siviour C R. Mechanical properties of Epon 826 / DEA epoxy[J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2008, 12(3): 249-272.

(下转第91页)

- Composites, 2016 (5):48–54.
- [7] 魏屈平, 倪爱清, 张鸿, 等. 氙灯加速老化对聚酯纤维 / PVC 柔性复合材料力学性能影响的研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2017(9):82–88.
- Wei QuPing, Ni AiQing, Zhang Hong, et al. The study of accelerated aging of artificial xenon arc lamp on the bursting and tearing properties of polyester fiber / PVC flexible composite[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2017(9):82–88.
- [8] Wei Quping, Ni AiQing, Zhang Hong, et al. Study on the effect of accelerated aging of xenon lamp on the mechanical properties of polyester fiber / PVC flexible composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / composites, 2017 (9):82–88.
- [9] 刘观政, 李地红, 黄力刚, 等. 玻璃钢在盐雾环境中腐蚀机制和性能演变规律的实验研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2008(1):35–40.
- Liu Guanzheng, Li Dihong, Huang Ligang, et al. Experiments on corrosion mechanism and performance evolution rule of GFRP in salt steam environment[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2008(1):35–40.
- [10] 蒋竟. 玻璃钢在盐雾环境中腐蚀机制和性能演变规律的试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- Jiang Jing. Experimental research on corrosion mechanism and properties evolution of FRP in salt-fog environment[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2007.
- [11] Zheng Z Y, Li Y, Yang W D. Absorption properties of natural fiber-reinforced sandwich structures based on the fabric structures[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32 (20):1 561–1 568.
- [12] Rahaman A, Kar K K. Carbon nanomaterials grown on E-glass fibers and their application in composite[J]. Composites Science & Technology, 2014, 101 (8):1–10.
- [13] 叶宏军, 詹美珍, 古尼耶夫, 等. T300/4211 复合材料的使用寿命评估 [J]. 材料工程, 1995(10): 3–5.
- Ye Hongjun, Zhan Meizhen, 古. Г. М., et al. In-service durability prediction of T300 / 4211 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(10): 3–5.
- [14] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法 [J]. 航空材料学报, 2001(2): 55–58.
- Zhao Yan, Liang ZhaoHu. The estimating method of atmospheric aging age on polymer matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2001(2): 55–58.
- [15] 乔海霞, 顾东雅, 曾竟成. 聚合物基复合材料加速老化方法研究进展 [J]. 材料导报, 2007(4): 48–51.
- Qiao Haixia, Gu Dongya, Zeng Jingcheng. Accelerated aging methods of polymeric composites and the state of the art[J]. Materials Review, 2007(4): 48–51.
- [16] Fan Z, Santare M H, Advani S G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes[J]. Composites Part A, 2008, 39(3): 540–554.
- [17] 赵洋. 海水和紫外环境下 GFRP 性能演变规律的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- Zhao Yang. Study on the evolution of GFRP performance in seawater and ultraviolet environment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- .....
- (上接第 84 页)
- [6] Behzadi S, Jones F R. Yielding behavior of model epoxy matrices for fiber reinforced composites: effect of strain rate and temperature[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2005, 44(6):993–1 005.
- [7] Khan M Z S, Simpson G, Townsend C R. A comparison of the mechanical properties in compression of two resin systems[J]. Materials Letters, 2002, 52(3):173–179.
- [8] Chen Weinong, Lu Frank, Cheng Ming. Tension and compression tests of two polymers under quasi-static and dynamic loading[J]. Polymer Testing, 2002, 21(2):113–121.
- [9] 王绪财, 彭刚, 冯家臣, 等. 应变率对乙烯基酯树脂压缩力学行为影响的研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(5):59–61.
- Wang Xucai, Peng Gang, Feng Jiachen, et al. Effect of strain rate on compressive behavior of vinyl ester resin[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5):59–61.
- [10] Fard M Y, Liu Yingtao, Chattopadhyay A, et al. Characterization of epoxy resin including strain rate effects using digital image correlation system[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2012, 25(2):308–319.
- [11] 安静波, 王仲莉. 不饱和聚酯浇铸体拉伸性能与固化度的关系 [J]. 热固性树脂, 1998(2):26–28.
- An Jingbo, Wang Zhongli. The relation of the tensile property of unsaturated polyester casting matrix to its curing degree[J]. Thermosetting Resin, 1992(2):26–28.
- [12] 刘卓峰, 冯学斌, 肖加余, 等. 低粘度环氧树脂浇铸体性能与固化度的关系 [J]. 材料导报, 2009, 23(20):26–28.
- Liu Zhuofeng, Feng Xuebin, Xiao Jiayu, et al. Relation of the property of a low viscosity epoxy resin casting matrix to its degree of cure[J]. Materials Review, 2009, 23(20):26–28.
- [13] Rudolf R. Thermosets[M]. Shanghai: Donghua University Press, 2009, 91–94.
- [14] Kalidindi S R, Abusafieh A, El-Danaf E. Accurate characterization of machine compliance for simple compression testing[J]. Experimental Mechanics, 1997, 37(2):210–215.