

碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究

黄业青, 张康助, 王晓洁

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘要: 以 TDE-85 树脂和 AFG-90 树脂为主体树脂, 混合芳香胺为固化剂, 研究了一种适合于碳纤维复合材料湿法缠绕成型的树脂配方。结果表明, 该树脂的黏度低 ($< 550 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)、适用期长, 其浇铸体具有优异的力学性能, 其拉伸强度为 107 MPa, 拉伸模量为 4.09 GPa, 弯曲强度为 161 MPa, 弯曲模量为 3.88 GPa, 断裂伸长率超过 6%。用其制备的 T-700 碳纤维缠绕复合材料界面粘接好, NOL 环层间剪切强度达到 66.8 MPa, 拉伸强度达到 2.44 GPa。

关键词: 湿法缠绕; NOL 环; 单向复合材料平板; 层间剪切强度; 拉伸强度; 拉伸模量

中图分类号: TQ327.3 **文章标识码:** A **文章编号:** 1002-7432 (2007)01-0027-03

Research on epoxy resin matrix/carbon fiber composite by wet winding

HUANG Ye-qing, ZHANG Kang-zhu, WANG Xiao-jie

(Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Through applying a blend of TDE-85 and AFG-90 epoxy resin and using aromatic diamine as cure agent to prepare epoxy resin matrix/carbon fiber composite by wet winding mainly, a formulation for wet winding of carbon fiber based composite was given in this paper. The results of experiments showed that the epoxy resin matrix had a low viscosity, $< 550 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ and long operate life and the casting had excellent mechanical properties that the tensile strength was 107 MPa, modulus of stretch was 4.09 GPa, flexural strength was 161 MPa, flexural modulus was 3.88 GPa and extensibility was 6.1%. Through study on the properties of the epoxy resin matrix/T-700 carbon fiber composites by winding, the matrix proved cohere well with the carbon fiber and the interlaminar shear strength of composite NOL ring was up to 66.8 MPa, and the tensile strength was 2.44 GPa.

Key words: wet winding; naval ordnance laboratory ring; unidirectional composite plate; interlaminar shear strength; tensile strength; tensile modulus

0 引言

由于具有高强度、高模量、低密度等优点, 碳纤维成为当前最重要的高性能纤维。碳纤维复合材料已广泛应用在航空航天、海洋、汽车、体育器材等领域。在西方发达国家, 当前最佳的固体火箭发动机壳体几乎全部采用碳纤维复合材料; 2006 年 2 月正式下水的美国“短剑”(M80 Stiletto)高速隐形快艇, 由于使用了全碳纤维复合材料船身, 比传统的钢铁外壳更结实, 更轻巧。“短剑”全重不超过 500 t, 速度可达 50 km/h。

缠绕成型已经被认为是低成本制造高性能碳纤维复合材料的首选方法之一, 其制备的复合材料产品的性能不仅取决于所用组分各自的性能以及制品的结构设计等因素, 还取决于纤维与基体之间的界面性能。随着碳纤维性能的提高, 开发高性能树脂

基体, 提高纤维强度转化率, 已成为碳纤维复合材料研究领域的一个热点。

以 TDE-85 和 AFG-90 环氧树脂作为主体树脂, E-300 和 DDM 为固化剂, 加入适当助剂开发了一种低黏度, 高强高韧的湿法缠绕用树脂基体。与碳纤维界面性能良好, 适于碳纤维的湿法缠绕成型。

1 试验部分

1.1 主要原材料及设备

TDE-85 环氧树脂, 环氧值 0.85, 天津津东化工厂; AFG-90 环氧树脂, 环氧值 0.85 ~ 0.90, 上

【收稿日期】2006-09-02 【修回日期】2006-10-10

【作者简介】黄业青 (1983—), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 从事树脂基复合材料研究工作。

【联系方式】Email: hyeq365@126.com.

海合成树脂研究所; 6360、660 环氧活性稀释剂, 蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂; DDM (二氨基二苯甲烷), 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司; E-300(硫代甲基甲苯二胺), 美国乙基公司; T-700 碳纤维, 日本东丽公司; DNJ-7 型旋转黏度计, 成都仪器厂; DSC-1 型缠绕机, 哈尔滨玻璃钢研究院; INSTRON 4505 型电子万能材料试验机。

1.2 试样的制备

1.2.1 浇铸体的制备

将环氧树脂、稀释剂、固化剂按照 TDE-85: AFG-90:6360:660:固化剂 = 100:40:15:7.5:62 的配比混合均匀, 浇铸到标准模具中, 在烘箱中按照 90 °C/2 h + 130 °C/3 h + 160 °C/3 h 的条件固化, 升温速率是 1 °C/s。

1.2.2 复合材料的制备

单向板的制备: 树脂胶液配好, 在模具上缠绕 300 mm × 300 mm × 2 mm 的单向平板, 然后固化(固化条件与相应的树脂浇铸体相同), 切割至规定的尺寸。

NOL 环的制备: 将配好的胶液倒入浸胶槽, 恒定张力 2.5 N, 在 DSC-1 型缠绕机上进行 NOL 环缠绕成型, 固化工艺则与相应的树脂浇铸体相同。

1.3 分析测试

按相应的国家标准测量浇铸体及其定向复合材料和 NOL 环的各项力学性能。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体配方设计

由于碳纤维活性表面积小(0.013 ~ 0.138 m²/g), 边缘活性原子少, 表面能低, 与基体材料的粘结力差, 且石墨化程度越高, 碳纤维表面惰性越大。作为树脂基复合材料使用的碳纤维, 须经表面处理提高其表面活性。T-700 纤维直径较大, 线密度为 0.81 g/m, 对 T-700 碳纤维表面涂层进行红外光谱分析发现: T-700 纤维表面涂层为 E-51 环氧树脂和顺丁烯二甲酸酐; 使用 XPS 对 T-700 碳纤维表面进行氧碳元素的含量分析, 分析碳纤维表面活性碳原子数(C1s = 285 eV)与非活性碳原子数(C1s > 285 eV)之比, 发现活性碳原子数占总碳原子数的 52.48%, 说明 T-700 碳纤维表面活性相对较高(T-800-12K 碳纤维活性碳原子数占总碳原子数的 43.01%)^[1]。

作为碳纤维缠绕用树脂基体, 不仅要求树脂有合适的黏度和断裂延伸率, 还要求树脂浇铸体有足够的强度以及与碳纤维良好的界面粘接性能。这就要求树脂基体要有较高的极性和合适的交联密度。

多官能度的 TDE-85、AG-80 和 AFG-90 环氧是目前高性能环氧树脂中极性较高的树脂品种; 碳纤维复合材料火箭发动机壳体不允许使用酸酐固化剂^[2,3], E-300 全名 Ethocure-300, 学名硫代甲基甲苯二胺。结构中的硫代甲基空间位阻使芳香胺毒性下降、吸水性下降, E-300 作为固化剂有较长试用期, 是碳纤维复合材料理想用胶, 是 DDS 的替代物。由于单纯使用 E-300 作为固化剂固化温度偏高, 作者加入一定量的 DDM 的办法改性, 该树脂配方选用 E-300 和 DDM 按质量比 1:1 作为固化剂, 选用 TDE-85 和 AFG-90 环氧作为主体树脂, 配合以 6360 (由三羟甲基丙烷和环氧氯丙烷在碱性介质中缩聚而制得)、660 (环氧丙烷丁基醚) 等活性稀释剂, 作为 T-700 碳纤维复合材料树脂基体。加入 DDM 改性后树脂基体性能还有所提高(见表 1)。

表 1 不同配方基体性能对比

Table 1 Comparative properties of matrix in different formula

配方	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
1	96.9	3.69	3.4
2	107	4.09	6.1

注: 配方 1 单纯使用 E-300 作为固化剂, 配方 2 使用 E-300 和 DDM (质量比 1:1) 作为固化剂, 且多使用了 2.5% 的 6360 稀释剂, 其他组分配比不变。

2.2 树脂浇铸体的性能

TDE-85 和 AFG-90 环氧树脂的环氧值都很高, 固化后的基体胶脆, 必须加入适量增韧剂改性, 为了更好的浸润纤维, 我们采用 6360 和 660 作为增韧稀释剂, 经过不断的摸索, 终于找到一个合适的配方, 代号为 H001, H001 的性能见表 2。其中 BA201 是西安航天复合材料研究所的一个配方, 另外三组来自已经公布的资料, 可以看出 H001 配方优势比较明显, 它不但韧性好, 拉伸和弯曲性能也都很突出。

2.3 树脂胶液的黏度和适用期

在湿法缠绕工艺中树脂胶液的黏度与适用期是一个重要评价指标。为了更好的浸润纤维, 湿法缠绕用树脂胶液黏度一般是 0.2 ~ 0.8 Pa·s, 室温下适用期在 8 h 以上。单纯用 E-300 作为固化剂, 室温下胶液的适用期在 48 h 以上, H001 配方采用 E-300 和 DDM 共同做固化剂, 室温下的适用期也在 12 h 以上, 胶液粘度也不大。图 1 是 30 °C 下 H001 配方胶液黏度 - 时间变化曲线。从图中可以看出, 30 °C 下, 胶液在相当长的一段时间内保持较低的黏度。在 35 °C 下, H001 配方胶液的黏度小于 550 mPa·s。可见, H001 配方黏度与适用期都非常适合湿法缠绕成型。

表 2 配方性能对比

Table 2 comparative properties in different formula

配 方	BA201	北化大*	HRBF-55A	Y-2222	H001
拉伸强度/MPa	102	94	84.6	98.5	107
拉伸模量/GPa	3.64	3.07	3.1	4.0	4.09
延伸率/%	4.1	4.9	6.7	3.5	6.1
弯曲强度/MPa	165.6	130	—	—	161
弯曲模量/GPa	3.76	—	—	—	3.88

* 北京化工大学(北化大)

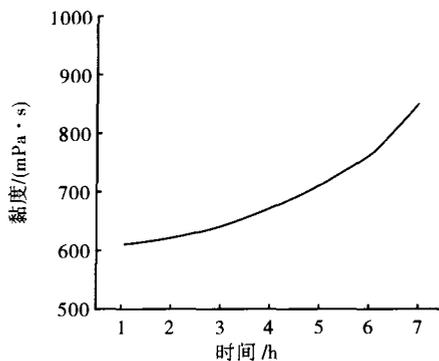


图 1 30 °C下 H001 配方胶液黏度-时间曲线

Fig.1 Curve for viscosity of formula H001 and time

2.3 T-700 碳纤维复合材料的性能

Naval Ordnance Laboratory (NOL) 环是国内外复合材料普遍采用的一种单向纤维缠绕试验件,其性能的好坏是衡量纤维与树脂基体界面浸润性、粘接性及其在应力状态下传递应力能力的尺度,可为纤维缠绕压力容器提供基础的工艺参数。使用 T-700 碳纤维和 H001 配方缠制 NOL 环和单向板,其性能见表 3。

T-700 碳纤维的拉伸硬度一般是 4.9 GPa 左右,其 NOL 环复合材料的拉伸强度一般在 2.1 GPa 左右^[4,5],表 3 中 T-700 碳纤维的平板复合材料和 NOL 环的拉伸强度都超过了这一指标,纤维的强度转化率接近 85%。由于 T-700 碳纤维股纱数比较

表 3 T-700 碳纤维复合材料的性能

Table 3 Properties T-700 carbon fibre composite

性 能	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	层间剪切强度/MPa
cycle NOL 环	2.44	136	66.8
UDCB* 单向板	2.32	139	—

大,胶液难于浸润,制作的 NOL 环往往性能偏低,层间剪切强度在 55 MPa 左右,从表 3 可见, H001 配方和 T-700 碳纤维制作的 NOL 环,其层间剪切强度达 66.8 MPa,表明该基体对碳纤维的浸润性好,界面粘接性好,这与该基体固化反应平稳以及固化过程中生成的羟基与碳纤维表面官能团反应性良好相关。表 3 的数据说明 H001 环氧树脂基体与碳纤维相容性较好,适合用于碳纤维先进复合材料的湿法缠绕成型。

3 结 论

采用 TDE-85 和 AFG-90 环氧树脂作为主体树脂, E-300 和 DDM 共同做固化剂,研制的 H001 配方,室温下黏度低,适用期在 12 h 以上;浇铸体具有强度高、模量大、韧性好等优点,断裂伸长率超过 6%;湿法缠绕成型时与 T-700 纤维浸润性好,制造的复合材料界面性能突出,强度高,能充分发挥碳纤维的性能。

参考文献:

- [1] 黄业青, 张康助, 王晓洁. T700 碳纤维复合材料耐湿热老化研究 [J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31 (3): 19-21.
- [2] 徐璋. 固体火箭发动机复合材料壳体用树脂基体的选择原则 [J]. 宇航材料工艺, 1992, 22 (4): 38-41.
- [3] 梁胜彪, 王成忠, 杨小平. T-800 碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究 [J]. 北京化工大学学报, 2005, 32 (3): 69-72.
- [4] 陈平, 陈辉, 高巨龙, 等. 碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19 (2): 24-29.
- [5] 张春华, 韩冰, 黄玉东, 等. TDE-85/芳香胺树脂基体及碳纤维复合材料性能 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000(5): 60-63.

符合 ATEX 规定的复合材料

为了符合最新制定的《ATEX 指导意见》的内容 (94/9/EC) 以及 EN50014 规定, RTP 公司已经开发了新的传导材料。而新规定要求塑料产品能绝缘, 抗高温, 抗化学作用, 抗紫外线, 抗撞击和阻燃性。

RTP 公司欧洲业务部技术协调员 - Anne Hippert 说: “公司在导电性调节, 热塑树脂和添加剂等方面有着广泛的经验, 并将经验运用到碳纤维, 碳毫微管, 内在传导聚合物材料, 碳黑填充材料以及永久抗静电材料上。我们如何帮助顾客获得 ATEX 证书的一个例子, 就是测量绝缘特性, 而在这方面我们建立了详细的步骤。公司同时还提供用于窗户的透明等级材料, 以及符合 ATEX 标准的彩色材料。我们可以将传导性, 强化性能, 耐磨特性甚至是抗挤压等级的特性结合在一起。”