

T-800 碳纤维湿法缠绕用环氧树脂基体研究

梁胜彪^{1,2} 王成忠^{1,2} 杨小平^{1,2*}

(北京化工大学 1. 国家碳纤维工程技术研究中心; 2. 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 针对制备高性能碳纤维缠绕复合材料的要求, 以 TDE-85 树脂为主体树脂、AG-80 树脂为添加树脂, 选用混合芳香胺固化剂, 研究了一种适合于 T-800 碳纤维复合材料缠绕成型的树脂基体。结果表明, 该树脂的黏度和适用期可满足湿法缠绕成型工艺要求, 其浇铸体具有优异的耐热性能与机械性能, 而其制备的 T-800 碳纤维复合材料界面粘接好, 缠绕强力层间剪切强度达到 81 MPa、拉伸强度高于 2 500 MPa, 适合 T-800 碳纤维的湿法缠绕成型。

关键词: T-800 碳纤维; 环氧树脂; 缠绕; 复合材料

中图分类号: TQ327.3

碳纤维及其复合材料具有高的比强度, 比模量, 热膨胀系数小等一系列优异的性能, 已经成为最理想的宇航复合材料之一^[1]。而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, 其制备的复合材料制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^[2-3]。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, 已成为火箭发动机壳体等复合材料研究领域的一个热点^[4]。目前, T-800 碳纤维已经开始应用于高性能复合材料制品, 但能用于缠绕成型的树脂研究却很少^[5-6]。由于 T-800 纤维与树脂的粘接能力较差, 使用常规的树脂品种不能发挥其性能, 其缠绕复合材料的强度甚至低于 T-700 复合材料的强度^[7]; 由于其纤维直径较小, 常规的缠绕工艺使树脂难以完全浸润纤维, 复合材料不能发挥应有的性能。因此, 研究能适用于 T-800 碳纤维缠绕成型的树脂成为制备高性能缠绕复合材料的关键。

本文以复配的多官能度特种环氧树脂配合混合芳香胺固化剂, 开发了一种低黏高强的树脂基体, 与 T-800 碳纤维的界面粘接性能良好, 适合 T-800 碳纤维的湿法缠绕成型。

1 实验部分

1.1 实验原料

4, 5-环氧基环己烷-1, 2-二甲酸双缩水甘油酯

收稿日期: 2004-09-02

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lsb0801@163.com

(TDE-85, 环氧值 0.85), 天津东化工厂; 4, 4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(AG-80, 环氧值 0.80), 上海合成树脂研究所; 二氨基二苯甲烷(DDM), 间苯二胺(MPDA), 北京化学试剂公司; 稀释剂自制; T-800 (12K)碳纤维, T-700(12K)碳纤维, 均为日本东丽公司生产。

1.2 试样的制备

1.2.1 混合芳香胺的制备 将 MPDA 与 DDM 以 60/40 的质量比混合, 加热熔融后得到低共熔点混合芳香胺固化剂, 熔点为 38 ℃^[8]。

1.2.2 浇铸体的制备 将复配树脂、固化剂、稀释剂按照一定的配比混合均匀, 真空脱泡后浇铸到标准拉伸试样模具中, 在烘箱中按照 70 ℃/1 h → 80 ℃/2 h → 100 ℃/2 h → 150 ℃/4 h 的条件固化。

1.2.3 复合材料的制备 纤维绕在丝架上, 涂浸树脂后置于 6 mm × 2 mm × 30 mm 的平板模具中通过加压后在烘箱中加热固化(固化工艺与相应的树脂浇铸体相同), 切割至规定的尺寸。

NOL 环的制备: 将配好的胶液倒入恒温浸胶槽(35 ℃), 恒定张力 25 N, 在六维数控缠绕机(Mikrosam 公司的 MAW20-LS1-6 型)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

树脂热变形温度按 GB 1634-79 测试; 树脂黏度采用 NDJ-8S 型旋转黏度计进行测试; 树脂浇铸体拉伸性能按照 GB/T 2568-1995 测试, 平板单向复合材料按照 JC/T 773-1996 测试, NOL 环的拉伸性能和层间剪切强度分别按照 GB/T 1458-1988, GB/T 1461-1988 测试; 用动态热机械分析

仪(Rheometric Scientific公司的DMTA V型)测定复合材料的热机械性能,频率1 Hz,升温速度10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体配方设计

复合材料性能在取决于基体和增强体的同时,它们之间的界面作用更是一个重要因素。作为T-800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^[9],还要求树脂浇铸体有足够的强度以及和碳纤维良好的界面粘接性能。T-800碳纤维界面效果差^[10-11],这就要求树脂基体要有较高的极性和合适的交联密度。三官能度的TDE-85树脂、四官能度的AG-80树脂是目前高性能环氧树脂中极性较高的树脂品种;芳香胺固化剂比酸酐固化剂有更好的强度和耐水性;活性稀释剂可以调节树脂的黏度和固化后的交联密度。在综合考虑树脂基体黏度-力学性能-耐热性能三者关系的基础上,确定以复配的主体树脂、低熔点混合芳香胺固化剂和混合稀释剂为主要组分的配方原则。

为确定主体树脂中TDE-85和AG-80的比例,采用混合芳香胺固化剂制备了不同配比的树脂浇铸体和T-800碳纤维单向复合材料(图1)。可以看出,在加入少量AG-80的情况下,树脂浇铸体可以得到比单用TDE-85更高的拉伸强度,而且相应的T-800单向复合材料的层间剪切强度也表现出与浇铸体拉伸强度相同的趋势。这说明,在适量加入AG-80的情况下,AG-80和TDE-85出现协同作用,能得到更加优异的性能。同时结合树脂黏度,确定混合树脂的配比为 $m_{TDE-85}/m_{AG-80} = 90/10$ 。进一步实验的树脂基体配方则如表1所示。

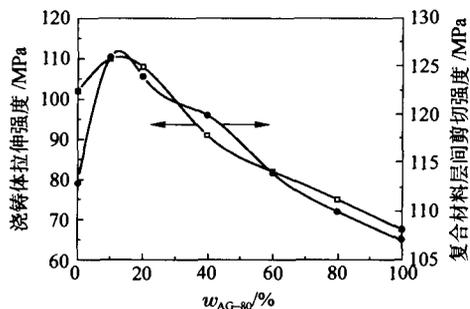


图1 树脂配比对树脂浇铸体和复合材料的性能影响
Fig.1 Influence of resin mixture ratio on properties of casting resin and composite

表1 基体树脂配方

Table 1 Formulation of epoxy resin matrix

配方	m_{TDE-85} 树脂/g	m_{AG-80} 树脂/g	$m_{稀释剂}$ /g	$m_{混合芳香胺固化剂}$ /g
1	90	10	10	35
2	90	10	20	37
3	90	10	25	39

2.2 树脂基体的黏度与适用期

在湿法缠绕工艺中,树脂黏度与适用期是一个重要评价指标。从图2中的树脂黏度-时间曲线可以看出,加入10g稀释剂的树脂基体黏度大,适用期极短,不能满足缠绕工艺的要求;添加25g活性稀释剂后,树脂基体的黏度迅速下降,35℃下为0.51 Pa·s,适用期超过6h,已经可以满足湿法缠绕成型对胶液黏度的要求。

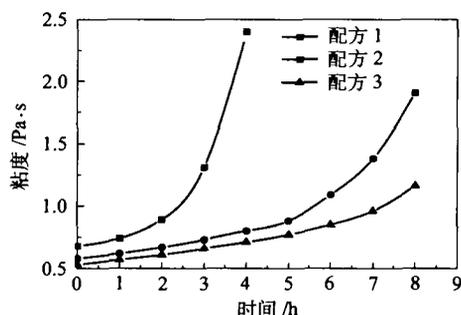


图2 35℃下树脂的黏度-时间曲线

Fig.2 Viscosity-time curves of resins at 35℃

2.3 树脂浇铸体的性能

测试配方树脂浇铸体性能(表2)可见:稀释剂的增加使浇铸体拉伸强度、弯曲强度和耐热性降低,但降低幅度不大,而拉伸模量却有所上升,相应的断裂延伸率降低。稀释剂并未对树脂的力学性能造成很大影响,因为稀释剂中除含有柔性缩水甘油醚外,还含有小分子双环氧化合物,协同的结果使树脂固化后的网链密度增大,提高了拉伸模量。

表2 树脂浇铸体性能

Table 2 Properties of casting resin

配方	热变形温度 /℃	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	断裂延伸率 /%	弯曲强度 /MPa
1	164	102	2812	6.2	154
2	158	94	3068	4.9	130
3	156	92	3316	4.6	128

2.4 T-800碳纤维复合材料力学性能

在对树脂浇铸体性能测试中发现,分别添加20

g 和 25g 稀释剂的配方力学性能相差不大,但配方 3 的黏度和适用期较适于缠绕工艺,所以对 T-800 碳纤维复合材料的制备采用了配方 3 的树脂基体,力学性能见表 3。

表 3 T-800 碳纤维复合材料力学性能

Table 3 Properties of T-800 carbon fiber based composite

材料	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	层间剪切强度 /MPa
单向平板复合材料	2490	149	138
NOL 环缠绕复合材料	2520	136	81

T-800 碳纤维单丝强度为 5 490 MPa,较 T-700 碳纤维的 4 900 MPa 高 10% 左右, T-700 碳纤维 NOL 环复合材料的拉伸强度一般在 2 100 MPa 左右^[12-13],表 3 中 T-800 碳纤维的平板复合材料和 NOL 环的拉伸强度都达到 2 500 MPa 左右,比 T-700 复合材料的强度提高 10% 以上,说明已基本发挥了 T-800 碳纤维的强度。

该树脂基体对 T-800 碳纤维复合材料的界面粘接性能尤为突出。单向平板复合材料的层间剪切强度达到了 138 MPa, NOL 环剪切强度达到 81 MPa,比 T-700 碳纤维 NOL 环剪切^[12-13]提高 28%。NOL 环复合材料性能是评价缠绕工艺的重要指标,是衡量缠绕制品性能的主要参数之一, NOL 环层间剪切强度的提高可以提高纤维强度转化率,大大提高缠绕成型压力容器的特性系数(PV/W)。

复合材料界面性能的改善可以从材料的动态热机械性能(DMTA)得到表征。如果界面粘结不良,当复合材料受到动态负荷时,界面能量耗散较大,表现为损耗模量 E'' 的增加^[14]。图 3 是用配方 1 和配方 3 树脂基体得到的 T-800 单向平板复合材料的热机械曲线。

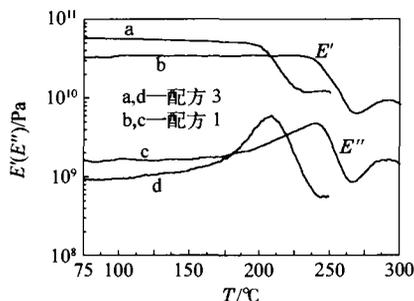


图 3 复合材料的动态力学性能

Fig. 3 Thermodynamic mechanical properties of composite

对比图 3 中曲线可见,低黏度的配方 3 树脂基体其复合材料可以获得更高的弹性模量,而损耗模量却低于配方 1 的复合材料。表明稀释剂的加入使复合材料的刚性得到提高,同时由于树脂黏度的降低使树脂更容易均匀浸润到碳纤维单丝之间,提高了复合材料的界面性能。

3 结论

研究了一种适合于 T-800 碳纤维缠绕成型用的基体树脂。树脂黏度在 35℃ 下为 0.51 Pa·s,适用期大于 6 h;浇铸体耐热性能优异,热变形温度高于 150℃,且机械性能优异,断裂延伸率适中,为 4.6%,能与 T-800 碳纤维良好匹配;湿法缠绕成型的 T-800 碳纤维复合材料界面粘接好, NOL 环剪切强度达到 81 MPa, NOL 环拉伸强度高于 2 500 MPa,能充分发挥 T-800 碳纤维的高强高应变特性。

参 考 文 献

- [1] 赵稼祥. 先进复合材料的发展与展望[J]. 材料工程, 2000(11):40-46
- [2] 戴夫·R·S, 卢斯·A·C. 高分子复合材料加工工程[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- [3] 刘 越. 碳纤维增强复合材料性能影响因素的探讨[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(2):29-33
- [4] 霍肖旭, 刘红林, 曾晓梅. 碳纤维复合材料在固体火箭上的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(3):1-8
- [5] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1):46-54
- [6] 王慧杰. 航空复合材料树脂基体的现状及发展[J]. 复合材料学报, 1995, 12(4):35-39
- [7] 包建文, 唐邦铭, 沈宝华. 5228/T-800 复合材料力学性能研究[J]. 纤维复合材料, 1997(4):28-31
- [8] 韩 冰, 陈 平, 张春华, 等. 湿法成型用环氧树脂/二氨基二苯甲烷增韧体系[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000(5):64-67
- [9] 徐 璋. 固体火箭发动机复合材料壳体树脂基体的选择原则[J]. 宇航材料工艺, 1992(4):38-41
- [10] Smiley R J, Delgass W N. AFM, SEM and XPS characterization of PAN-bases carbon fibers etched in oxygen plasmas[J]. Journal of Material Science, 1993, 28:3601-3611
- [11] 郭慧玲, 仲伟虹, 张佐光. 几种碳纤维的表面状态表征与分析[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3):38-43
- [12] 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

- [13] 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

- [14] Ikennedy J M, Edb D D, Banedee A. Characterization of interfacial bond strength by dynamic analysis [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(6): 869

On epoxy resin matrix for filament winding of the T-800 carbon fiber based composite

LIANG Sheng-biao^{1,2} WANG Cheng-zhong^{1,2} YANG Xiao-ping^{1,2}

(1. National Research Center of Carbon Fiber Technology; 2. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Through applying a blend of aromatic diamine to cure the epoxy resin consisting of TDE-85 mainly and AG-80 subsidiarily, this paper gave a formulation for filament winding of the T-800 carbon fiber based composite. The results of experiments show that the epoxy resin matrix has a low viscosity and long pot-life and excellent mechanical and heat-resistance properties. Through studying the properties of the resultant winded T-800 carbon fiber based composites, the matrix is proved that it could cohere well with the carbon fiber. The interlaminar shear strength of composite NOL ring is high up to 81 MPa, and the tensile strength is 2 500 MPa.

Key words: T-800 carbon fiber; epoxy resin; filament winding; composite

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 68 页)

Synthesis and properties of phosphate modified epoxy resin urethane acrylates

LI Chun-xu ZHANG Yu-chuan ZENG Xian-yu SHAO Qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new class of halogen-free photosensitive and flame retardant oligomers were synthesized by 4, 4'-diglycidylether of bisphenol A(DGEBA), dialkyl phosphate, toluene 2, 4-diisocyanate(TDI) and hydroxyethyl acrylate(HEA). These oligomers were characterized by IR spectroscopy. The photochemical and flame retardant properties of the UV curing coatings based on the oligomers were studied. It is found that the coatings have a short curing time about 3 seconds under 1 000 W high-pressure mercury lamp at a distance of 15 cm from the sample, and both the degradation temperature and the char yield under 800 °C of the coatings are high (more than 20%), which indicate their thermal stability and flame retardancy are good. The cured films have the limiting oxygen index (LOI) values of 26.3. With the increase of the phosphorus concentration in the coating, the thermal stability and flame retardancy of the coatings are enhanced.

Key words: oligomer; photosensitive; UV curing coating; flame retardant coating

(责任编辑 朱晓群)