

国外复合材料用树脂基体进展

张凤翹 袁正华

一九八六年六月,我们参加了航空部组织的预浸料考察组,先后考察了美国的Hexcel公司、Ferro公司、加里福尼亚石墨机械公司,英国的Morganite公司、Ciba Geigy公司、Hysol Grafil公司,日本的东丽公司、东邦公司、三菱集团的丽阳公司、日本碳公司等,对国外树脂体系的研究情况有了一些了解,现作简要介绍。

复合材料的广泛应用和制造技术的迅速发展,对树脂基体不断提出新的要求,以满足新的应用领域和制造工艺的需要。航空及航天工业中作为结构复合材料用的基体树脂,一直受到很大重视,因为特定的树脂固化体系在很大程度上决定着复合材料的最终性能。所以英、美、日本等国家都花很大人力物力研究树脂基体。由于目前复合材料在各国仍是一个敏感项目,保密相当严格,大多数预浸料制造公司都购买树脂,自己来研究配方。一个配方从开始研究到用于复合材料一般需2~7年时间,投资大约20万美元。

复合材料使用范围的不断扩大,只靠一种树脂体系不可能满足各种使用要求,因此树脂的类型、树脂体系的品种一直在增多。一般的预浸料厂家,差不多都有包括不同使用温度、特定工艺条件、各别力学性能的树脂体系10种以上,以供用户选择。尽管如此,树脂体系的研究仍难以完全满足使用提出的要求,这已成为复合材料发展中急待解决的关键问题之一。

一、树脂基体的基本状况

环氧树脂因具有优良的力学性能、工艺性能、耐化学性能、电性能及对增强体的良好粘结性能,至今仍用作航空复合材料的基体,不仅用于制造飞机的次承力件,也已成功地用于

飞机的主承力件;同时在体育用品、医疗器具及其他民用工业上的应用也日渐增多。航空结构上用的环氧树脂基体,按固化温度不同分为两类:120~130℃固化和170~180℃固化。在树脂和固化剂中加入不同组分,其性能发生很大变化,可适用于不同场合,这正是目前树脂体系品种繁多的原因,也是各公司保密的所在。

聚酯树脂固化速率快,成型时不需太大的压力,原材料便宜,飞机上的非受力构件仍在使用;但由于存在力学性能差、固化时收缩率大、易产生较大内应力等缺点,其使用会有所减少。

聚酰亚胺、双马来酰亚胺的耐热性好,可在200℃或更高温度下长期工作,高温下的力学性能优异,作为航空发动机部件及靠近发动机的飞机结构件用的复合材料的基体,日益受到人们重视。这种树脂可用模压法和热压罐法成型,成型压力低,适应性强,固化时无挥发物释放出来,制件孔隙率低,已成功地应用于制造发动机风扇叶片、外涵道、涡轮架等。

目前,一些发达国家几乎都在研究热塑性树脂基体。以芳香聚合物为基础的新型热塑性树脂,已经克服了普通热塑性树脂弹性模量低、软化温度低、耐溶剂性差、与纤维结合力低等缺点,从而改变了热塑性树脂不能用于结构材料的观点。新型热塑性树脂基复合材料同环氧树脂比较,其主要优点如下:

1. 韧性好,损伤容限大;
2. 耐环境性能好,耐湿、耐光、耐化学药品性能优异;
3. 力学性能高,即使在高温下也如此;
4. 耐高温性能好,可在150℃以上使用;
5. 贮存期不受限制,且性能不受贮存条

件的影响；

6. 工艺过程简单，制造周期短，生产效率高；

7. 成型后的零件可用热加工修形，装配自由度大；

8. 成型过程无化学反应，容易控制，制件质量容易得到保证。

近年来，热塑性树脂基复合材料开始在航空和航天结构上试用，预计将会成功地用于飞机机翼、尾翼、直升机旋翼等主承力部件。

航空工业用的热塑性树脂主要是聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮等。

国外复合材料用树脂基体的研究和发展见表1。

表1 复合材料用树脂基体研究进展

时间	1970年	1980年	1990年
树脂	通用 EP827-MNA-BDMA	EP828-BF ₃ MEA	
	高ILSS	ERL4617-MPDA	
		MY720-DDS	
	提高粘度	MY720-DDS+ α	
		MY720-DDS+ β	
	耐冲击	MY720-DDS+ γ	
	耐湿 耐热	BMI改性	
	耐热	PI	BMI
	韧性	PES/PEEK	

二、树脂基体存在的问题和研究动向

树脂基复合材料的发展是以纤维和树脂的发展为基础的。近年来航空工业中用得最多的碳纤维发展很快，性能不断提高。以日本东丽公司的碳纤维为例，如果说T300为第一代碳纤维，那么T400为第二代碳纤维，T800则为第三代碳纤维，其进展如表2。

其它公司碳纤维的发展情况也基本如此。世界主要四大碳纤维厂家的高性能碳纤维见表3。

表2 碳纤维进展

时间	1970	1980	1990
类型			
高强度纤维 (已批量生产)	T300		
高强度高 应变纤维		T400	
		T700	
中模量纤维		T800	
高模量纤维	M40	M46/M50	

表3 有关公司高性能碳纤维情况

制造公司	碳纤维 牌号	碳纤维性能			
		TM GPa	TS MPa	密度 g/cm ³	断裂伸 长率,%
三菱 人造丝	T-3	235	4710	1.80	2.0
东丽	T700	255	4510	1.80	1.8
东邦	ST-3	235	4310	1.77	1.8
赫克里斯	AS-6	235	5000	1.84	2.0
三菱 人造丝	MM-1	275	3920	1.78	1.4
	MM-2	294	4900	1.75	1.7
东丽	MO30	294	4220	1.74	
	T800	289	5100	1.80	1.9
东邦	1M-400X	294	>4120	1.83	1.4
	1M-500X	294	>4710	1.78	1.6
赫克里斯	1M-6	275	5290	1.75	1.9

碳纤维性能的迅速提高，要求有相应性能的树脂与之匹配，但目前树脂基体的发展落后于纤维，已成为当今复合材料发展要解决的重大关键之一。现就存在的问题及其研究工作概述如下。

1. 断裂韧性差。通常认为复合材料用树脂的断裂伸长率为纤维的两倍左右，表3中高性能碳纤维的断裂伸长率已达1.8~2%，希望树脂的断裂伸长率在3~6%，但目前的树脂体系远不能满足这种要求，困难在于：提高树脂基体断裂伸长率的同时，其它性能不得有明显下降。改进树脂基体韧性的途径主要有三：(1) 环氧树脂接枝；(2) 在环氧树脂中加入各种增

韧剂：(3)采用热塑性树脂基体。通过改进，目前Hexcel公司的F584树脂断裂伸长率达2.9%，Ciba Geigy公司的Fibredux 914断裂伸长率超过3%，其它有关公司韧性树脂的情况见表4。

表4 树脂基体的断裂伸长率

公 司	树 脂		断裂伸长率 %
	牌 号	类 型	
Hexcel	F178	双马来酰亚胺	1.34
	F263	环 氧	2.4
	F584	环 氧	2.9
	F155	环 氧	5.2
	F185	环 氧	>9
东 邦	101	环 氧	1.5
	131	环 氧	>2
Ciba Geigy*	6376	环 氧	3.1
	914	环 氧	3.5
东 丽	3620	环 氧	>2
ICI	PEEK	PEEK	35

* Fibredux 6376, Fibredux 914.

随着复合材料在飞机上的应用由次受力件向主受力件过渡，复合材料损伤容限的设计思想要求提高其断裂韧性。从图1可以看出，随受力状况不同，树脂韧性产生变化。

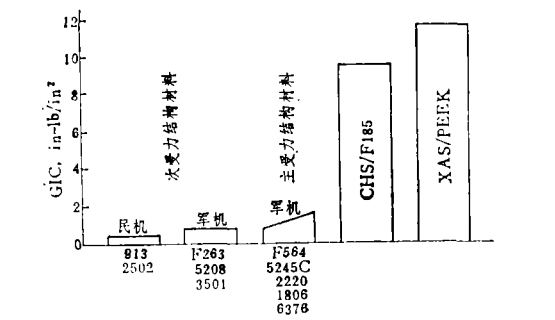


图1 韧性树脂的使用情况

次受力结构用的树脂断裂伸长率较小，如Fibredux 913, Narmco 5208, 3501等。主受力结构用的树脂断裂伸长率应在2%以上，如

Fibredux 6376, F584, Rigidite 5245C等。PEEK韧性更好、可望在主受力结构上广泛使用。

2. 耐热性差。环氧树脂通常工作温度在150℃以下，难以满足高温下的工作要求。为了适应航空和航天工业的需要，英、美、日本等国家日益重视，开发耐高温树脂。以聚酰亚胺、双马来酰亚胺以及两者的混合物作基体材料愈来愈多。波音公司，麦-道公司用PMR-15作基体制成发动机零件，日本东邦公司开发了以飞机零件为对象的耐高温预浸料，所用的树脂就是聚酰亚胺和双马来酰亚胺。据称前者长期工作温度达240℃，后者为220℃。PES和PEEK作为耐高温树脂同样受到重视。

3. 耐环境性能差。普通环氧树脂耐介质性能差，尤其在提高韧性后，耐湿热性能下降。各公司都致力于在环氧体系中加入添加剂以提高耐介质性能。研究开发热塑性树脂被认为是解决耐介质性能的主要途径之一。

4. 研究零吸胶预浸料用的树脂。据称这是一个发展方向。过去在制造预浸料时，树脂含量通常过量10%，以便成型时树脂有足够的流动性，制成的复合材料树脂含量均匀，空隙率低。但是使用这种树脂过剩的预浸料，在固化成型时，除了过量的树脂需要再除去而造成原材料的浪费外，为了吸收过剩的树脂，在组合时还要铺放吸胶材料，造成昂贵的辅助材料的浪费，同时还使工艺过程复杂化；更重要的是采用新的一次共固化工艺成型复杂形状的结构件时，铺放吸胶材料将带来很多困难。因此，先进国家逐步采用不吸胶的预浸料，其树脂含量大约32%左右。日本东丽公司生产的预浸料大部分已为不吸胶预浸料。国外有关公司零吸胶预浸料的生产情况见表5。

制造这类预浸料的树脂的成膜性要好，制成的薄膜特别薄，树脂分布的均匀性不能降低，工艺过程相当困难，对树脂的要求很高，需要解决树脂一系列问题。

表5 有关公司低树脂含量预浸料情况

公 司	预浸料 牌 号	树 脂		纤 维	树脂含量 %
		牌 号	类 型		
Hexcel	T4A145	F584	环 氧	AS-6	26~30
	T5A190	F584	环 氧	IM-6	32~36
	T8A145	F584	环 氧	AS-4	27~30
	F6V613	F650	聚酰亚胺	T300	30~36
	T6T145	F650	聚酰亚胺	T300	31~35
三 菱	T-1/210	210	环 氧	T-1	30
	T-1/320	320	环 氧	T-1	30
	M-1/210	210	环 氧	M-1	34
Cyanamid	Celion 6000ST	Cycom	环 氧	Celion	32~36
	Cycom 1806	1806		6000ST	
东 丽			环 氧	T300 ¹	30
			环 氧	T300	27

三、研究树脂体系应考虑的主要方面

研究树脂体系大都根据使用部门要求设计配方,除树脂、固化剂外,主要是选择表1中的 α 、 β 、 γ 组分。美国的Ferro公司,英国的Cyanamid Fothergill公司研究的树脂配方,大部分含有3~5个组分,组分最多达10余种。日本东丽公司则认为树脂组分应尽可能少,否则是低水平。但是,对研究树脂配方需考虑的以下因素,有关公司的意见是一致的。

(1) 预浸料及其性能:

- 1) 织物预浸料还是单向预浸带;
- 2) 织物的织纹和单向带的单位面积纤维重量;
- 3) 预浸料的制造方法,溶液法还是热密法;
- 4) 预浸料的树脂含量;
- 5) 贮存性能;
- 6) 气味和毒性要求。

(2) 工艺性能:

- 1) 预浸料的粘性;
- 2) 预浸料的铺复性;

3) 成型方法(真空袋、热压罐或压机);

4) 凝胶时间;

5) 制造夹层结构时的粘接性能;

6) 固化周期。

(3) 层板性能:

1) 层板的物理性能:要求的纤维体积含量或固化后的层板厚度;

2) 层板的力学性能:强度,刚性,韧性,耐疲劳性能;

3) 耐环境性能:耐热,高低温,耐湿,耐介质性能;

4) 电性能;

5) 热性能。

(4) 其它性能:

1) 价格和费用;

2) 可燃性,若有火灾,可自熄。

美国Hexcel公司考虑了上述诸因素,研究了一系列树脂体系,以满足各种使用要求,这些基体的纯树脂性能见表6。

国外航空工业部门研制的新一代飞机,将愈来愈多地采用结构复合材料,特别是复合材料机身和机翼的制造,要求性能优异的树脂基

表6 纯树脂性能

性 能	F155	F161	F178	F185	F263	F584	F593
密度, g/cm ³	1.336	1.243	1.297	1.286	1.267	1.219	1.22
T _g , 湿态		305°F	285°F		271°F	250°F	200°F
T _g , 干态	250°F	386°F	500°F	171°F	370°F	306°F	250°F
平衡时吸湿量, %	9.4	2.8	3.7	7.0	4.8		4.2
线膨胀系数, in/in/°F	2.93×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁻⁵	3.35×10 ⁻⁵	4.75×10 ⁻⁵	2.9×10 ⁻⁵		3.0×10 ⁻⁵
拉伸强度, ksi*	11.6	8.7	8.14	7.2	10.9	10.6	8.76
拉伸模量, msi*	0.47	0.52	0.70	0.42	0.62	0.60	0.43
拉伸应变, %	5.2	2.2	1.34	>9.5	2.4	2.9	2.0
断裂韧性, K _{Ic} , K _{II} , √in	1.5	0.394	0.366	4.05	0.55	0.82	1.11
Ser, GIC, lb/in	4.18	0.262	0.333	3.59	0.43	1.0	2.24
350°F 30分的挥发分, %							3.92
泊桑比						0.35	0.35
凝胶时间, 350°F, min	4~10	1~7	5~15	5~11**	2~9	7~14	9~17
贮存期, 0°F, 月	6	6	6	6	6	6	6
40°F, 月	3	3		3	3	3	3

* 1ksi=6.895MPa; 1msi=6.895GPa; **为250°F

体, 各预浸料公司都在大力开展树脂基体的研究, 可以预料, 能和高应变碳纤维相匹配, 适

于飞机主承力构件用的基体树脂品种会不断增加, 性能将不断提高。

1985年美国第17届材料与 加工工程促进学会全国技术会议 第17卷(SAMPE NSTC Vol.17)文集

第17届 SAMPE 全国技术会议于1985年10月22~24日在美国康科德举行, 会议共收论文46篇, 主要内容如下:

1. 粉末冶金钛合金658的金相组织和强度; 2. 用机械合金化制造铝-镁-锂锻造合金; 3. 工艺和热处理变化对TRANSAGE134合金(Ti-2.5Al-12V-2Sn-6Zr)性能的影响; 4. 复合材料管在航空中的应用; 5. 石墨环氧的烧蚀特性; 6. 横截性支承定向纤维层压板的加工和断裂性能; 7. 钛合金铸造用晶粒细化孕育剂; 8. 离心浇铸的IM1530(Ti4Al-4Mo-2Sn-0.5Si)的结构和性能之间的关系; 9. 热暴露对石墨纤维结构和机械完整性的影响; 10. 飞机骨架使用的钛近成品形状零件; 11. 加工缺陷和常用感

应损伤对飞机复合材料结构强度的影响; 12. 纤维增强复合材料在火箭发动机中的应用; 13. 热防护用的复合纤维; 14. 最新无机胶粘剂底漆; 15. 最新高温苯乙烯基吡啶树脂; 16. 火箭壳性能的最佳化; 17. 环氧复合材料树脂的提取; 18. 使用陶瓷模工艺生产粉末冶金钛形材的进展; 19. Ti-6Al-4V铸件的金相组织的变化; 20. 通讯宇宙飞船用先进复合材料管的设计和制造; 21. 燃气涡轮使用预合金化Ti-6Al-4V钛合金的金相组织和性能之间的相互关系; 22. 飞机骨架使用钛铸件的趋势和潜力; 23. ALCON'S 铝-锂合金的研究状况; 24. 影响钛铸件质量的因素; 25. 制造钛合金近成品形状钛合金零件的粉末冶金工艺; 26. 加工铝-锂合金的热处理和成形的研究。

(张怀良)