

# 组成对树脂体系性能的影响

北京航空材料研究所 张学忠 朱 红

本文探讨了组成对树脂体系玻璃化温度、吸湿行为、动态力学性能的影响。考察了催化剂对体系流变特性的影响,扩大了复合材料成型加压窗口。所得组成的综合性能更加合理、工艺性更易掌握。

## Effect of Composition on Resin Behaviors

Zhang Xuezhong Zhu hong

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

A study was conducted to make sure the effect of composition on  $T_g$ , moisture and dynamic property of the resin and the effect of catalyst on rheology behavior. Since the pressure window has been widened in composite material forming, the multiple properties of the resin are more reasonable and it can be operated easily.

### 一、前 言

TGDDM-DDS 树脂体系由于具有优良的耐热性,高的刚性及强度,迄今仍是先进复合材料领域中使用的主要基体之一。R·J·Morgan<sup>(1, 2)</sup>等人的试验结果认为:当 DDS 用量为 30% 时,达到最高玻璃化温度(250℃)。超过 30% 时  $T_g$  有下降趋势。而我们过去的结果<sup>(3)</sup>是:当 DDS 在 50~65% 之间变化,接近理论计算值时,则获得最高的高温(150℃)力学性能。Apicella<sup>(4)</sup>等人在 DDS 用量对吸湿影响的研究中指出,DDS 含量为 30% 时,吸水性最低。为了得到更加合理的组成,很有必要对固化剂用量与树脂体系性能的关系作进一步的探讨。另外为了获得更宽的加压窗口,考察了催化剂对体系流变特性的影响。研究结果表明:当 DDS 在 30~60% 范围内变化时,对树脂体系的玻璃化转变温度( $T_g$ )的影响不十分显著,而以接近理论计算值时为最高(266℃),并不是在 30%。而吸湿以含量为 45% 时最低。加入催化剂——三氟化硼单乙胺,可以增加预固化阶段的粘度,扩大加压窗口,获得综合性能及工艺性更加合理的组成。

### 二、实验部分

#### 1. 原材料

AG-80 环氧 环氧值  $> 0.8 \text{ eq} / 100 \text{g}$ , 粘度 50℃, 3~6 Pa·s。

DDS 熔点:  $180 \pm 2^\circ \text{C}$

$\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  熔点: 80~90℃, 三氟化硼含量  $> 55\%$ 。

• 38 •

碳纤维 T300。

#### 2. 试样制备

(1) 浇注体 将配料在 125℃ 搅拌熔融、排泡、浇注在 125℃ 预热的钢模内。然后升温至 175℃ 保温 2h, 自然冷却, 在 200℃ 后固化 4h, 退火处理后, 经光弹检验无内应力时, 方可加工。

(2) 扭辫试样 将经 400℃ 脱蜡处理的玻璃辫子在树脂丙酮液中浸渍, 真空脱丙酮或晾干, 按条件固化后, 试样保存在干燥器内待用。

(3) 复合材料试样 用预浸料按规定条件成型层板, 加工成所需试样。

#### 3. 实验方法

(1) 浇注体

密度: 按照 GB535-65 测试。

吸水: 试样  $\phi 25 \times 2 \text{mm}$  浸泡在 100℃ 蒸馏水中定期称量, 计算吸湿率。

(2) 动态力学性能 用浸渍并固化的玻璃辫子在 NBY-1 扭辫仪上测定, 升温速度:  $2^\circ \text{C} / \text{min}$ 。  $T_g$  值以阻尼峰值定义。

(3) 粘度 用 NXS-11 旋转式粘度仪参照 GB2793-1983 方法。

(4) 熔点 DSC 法, 升温速度  $10^\circ \text{C} / \text{min}$ 。

(5) 复合材料

层间剪切强度 按 GB3357-82;

空隙率 按 GB3365-82。

### 三、结果和讨论

#### 1. 固化剂用量对 $T_g$ 及动态力学性能的影响

表1及图1、2的结果表明,当固化剂用量接近理论值时,玻璃化转变温度达最高值266℃,其它组成均低于此值。即当固化剂含量大于30%时,未观察到增塑效应。150℃下的相对刚度以DDS含量为45%时最高。在±60℃附近各组分均分别有一不十分陡的β及γ转变峰。预示各组成低温下均有一定韧性,即其用量对韧性没有显著影响。另外由表1中D-52T的结果看,加偶联剂后,玻璃化温度及相对刚度均有下降趋势,而阻尼面积略大于其它组分,即韧性会略有改进。

## 2.固化剂用量对吸湿的影响

为了改善吸湿后的高温力学性能,除选择具有高玻璃化温度的组成外,同时要求吸湿量尽量低。由表2及图3可以看出,D-45吸湿量最低,D-30、D-52相近比较低,而D-60吸湿最大,D-52T次之。Apicella<sup>(4)</sup>在DDS用量对耐环境性能影响的研究中得到:当DDS含量为20、30、50%浸泡在60℃水中,其吸湿量分别为5.5、4.5、6.0%。即在DDS含量为30%时吸湿量最低。而笔者用DDS含量为30、45、52、60%的浇注体浸泡在100℃蒸馏水中,其饱和吸湿量分别为:5.85、5.30、5.86和6.62%,认为应用自由体积理论及极性分子相互作用

表1 固化剂用量对 $T_g$ 及动态力学性能的影响

Tab.1 Effect of cure agent content on  $T_g$  and dynamic mechanical property

number	D-30	D-45	D-52	D-52T*	D-60
content(%)	30	45	52	52	60
$T_g$ (°C)	260	264	266	261	260
relative stiffness ( $1/p^2$ )(150°C)	0.22	0.26	0.24	0.21	0.22

\* with catalyst

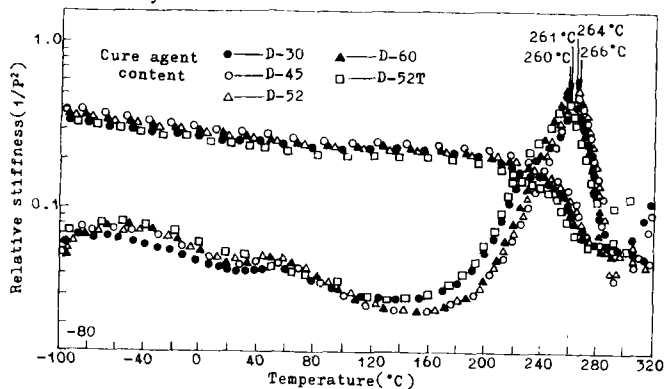


图1 固化剂含量对动态力学性能的影响

Fig.1 Effect of cure agent content on dynamic mechanical property

氢键概念,可以较好地解释组分对吸湿行为的影响。即当分子间不存在相互强烈作用,聚合物的吸湿行为

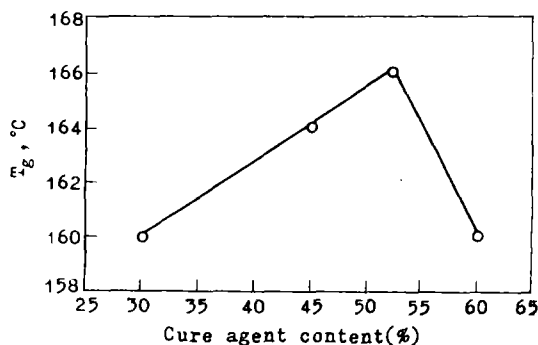


图2 固化剂含量对玻璃化温度的影响

Fig.2 Effect of cure agent content on  $T_g$

表2 组成对浇注体吸湿行为的影响  
(100℃蒸馏水浸泡)

Tab.2 Effect of composition on moisture behavior of resin casting

	D-30	D-45	D-52	D-52T*	D-60
110	4.42	4.14	4.36	4.72	5.46
188	5.16	4.70	5.11	5.57	6.14
356	5.85	5.30	5.86	6.32	6.62
404	5.80	5.26	5.82	6.29	6.49

\* with catalyst

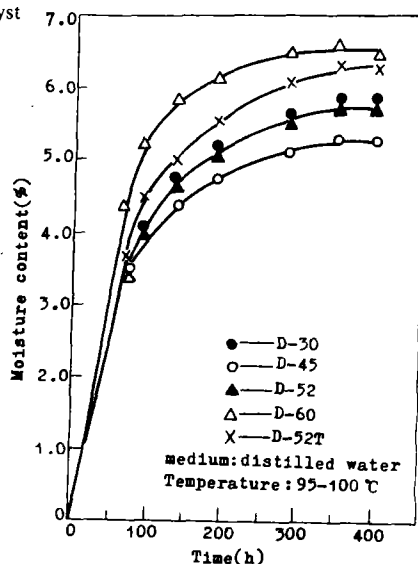


图3 固化剂用量不同对浇注体吸水性能的影响

Fig.3 Effect of cure agent content on moisture behaviour of resin casting

主要受自由体积理论的控制。而当分子间有相互强烈作用形成氢键时,则主要受极性基团分子间相互作用的控制。因此,当固化剂含量较低时,交联密度低,极性基团少,而自由体积大,因而吸湿量比较高。随着固化剂用量的增加,交联密度增大。虽然自由体积减少,但极性基团增多,分子间相互作用增强,表3中随着 DDS 用量的增加密度增大,也进一步说明自由体积随 DDS 量的增加而下降的趋势。随着自由体积的减少理应吸湿下降,但实际上如 D-60,吸湿量反而增加,这是由于它的交联密度增加,极性基团(如-OH)增多与水分子之间形成氢键的几率增加,从而导致吸湿量增高。说明当 DDS 用量增加时吸湿行为主要受极性分子相互作用的控制。因此,D-45的吸湿量最低,可以理解为:D-45的自由体积小于D-30,而极性基团又少于D-52。D-52T 由于加入有亲水基团的偶联剂,因此吸湿量高于 D-52。一切降低自由体积而不过多增加极性基因的措施,都有利于降低吸湿量。

表 3 组成对浇注体密度的影响

Tab.3 Effect of composition on density of resin casting

number	D-30	D-45	D-52	D-52T*	D-60
DDS content(%)	30	45	52	52	60
density (g / cm <sup>3</sup> )	1.277	1.283	1.293	1.290	1.294

\* with catalyst.

### 3. 催化剂对树脂流变行为及复合材料成型加压窗口的影响

树脂体系的流变行为对复合材料成型工艺有至关重要的意义,为使树脂对碳纤维有良好的湿润、且便于气泡的排除,在一定阶段树脂应保持较低的粘度,而此阶段又不宜过长,只要求有一适当宽度的加压窗口即可。为此考核了催化剂——三氟化硼单乙胺对树脂体系粘-温特性的影响。图 4 指出:加催化剂和不

加催化剂的树脂体系均可达到较低的粘度。其最低粘度分别为 0.472 和 0.102Pa·s。催化剂使分子键的增

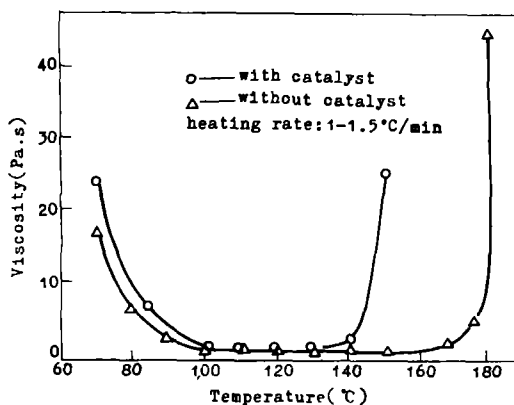


图 4 催化剂对树脂体系粘度-温度特性的影响

Fig.4 Effect of catalyst on viscosity-temperature characteristic of resin system

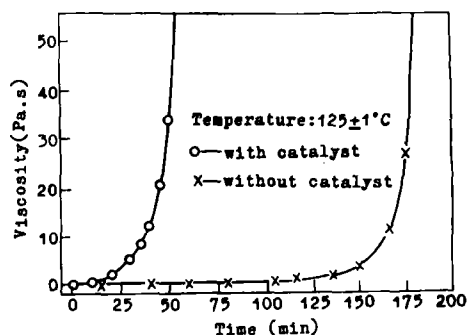


图 5 催化剂对 5222 树脂体系的粘度-时间曲线的影响

Fig.5 Effect of catalyst on viscosity-time characteristic of resin system

表 4 催化剂对复合材料加压区间的影响

Tab.4 Effect of catalyst on pressure window

with catalyst				without catalyst			
hold in 125°C pressure time (min)	fiber volume content (%)	voids content (%)	shear strength (MPa)	hold in 125°C pressure time (min)	fiber volume content (%)	voids content (%)	shear strength (MPa)
20	66.4	<0.1	104	60	72.0	5.00	80
30	66.8	<0.1	99	75	70.0	0.45	112
40	66.1	<0.1	106	85	64.0	0.68	106
60	65.7	<0.1	103	95	56.0	8.25	74

(下转第 34 页)

型融为一体的特征。

众所周知, Weibull 分布的形状参数 ( $m$ ) 是与材料的失效机理相联系的, 不同的  $m$  值对应着不同的失效特征。由 Weibull 分析函数和图析均表明碳纤维复合材料的力学行为是分阶段的, 在转折点前后的失效机理是截然不同的, 明显地表现了复合 Weibull 分布特征。由图 1 到图 4 可见, 对应于  $F_1$  的形状参数  $m_1$  均小于 1, 对应于  $F_2$  的形状参数  $m_2$  均大于 1, 从而充分说明, 对同一种材料由于其本身的实质特性而融两种不同失效机理于一体。其中也包含所谓失效 (浴盆) 曲线所描述的产品一般失效规律在内, 就是说,  $F_1$  包含早期失效概率,  $F_2$  包含耗损失效率。所以, 在使用 Weibull 分布函数和曲线时要考虑这些因素, 在可靠性的基础上选取材料应有的特征值。看来, 按  $F_1$  选择使用参数如平均强度、最大无失效强度等提供设计参考是适宜的。

#### 四、初步印象

1. 本文的实验数据处理结果是有物理分析基础的, 与实验结果是一致的。

2. 碳纤维复合材料的静拉强度及疲劳剩余强度是符合三参数复合 Weibull 分布的, 这一分布模型能够较全面地反映和描述碳纤维复合材料层板强度的统计

特性。

3. 碳纤维复合材料的力学行为可以认为是所谓早期失效、耗损失效以及树脂型、纤维型破坏机理的综合组合行为。这一特性可由 Weibull 分布的形状参数 ( $m$ ) 的变化在同一母体 (材料) 中较为清楚地表明。

4. 通过三参数复合 Weibull 分布的参数分析可以为工程设计人员提供具有一定可靠性的参考数据。

#### 参考文献

- (1) Yang, J.N. and Liu, M.D, J. of Composite Materials, Vol.11, Apr.1977, pp.176~203.
- (2) Radhakrishnan, K., J. of Composite Materials, Vol.18, Jan.1984, pp.21~31.
- (3) Ramesh Talreja, Fatigue of Fibrous Composite Materials, ASTM STP 723, 1981, pp.291~311.
- (4) 秦志敬, “碳纤维树脂基复合材料拉-压疲劳试验方法研究”, 北京航空材料研究所。
- (5) 方开泰、许建伦, 统计分布, 科学出版社, 1987, P.232.
- (6) J.H.邦帕斯-史密斯著, 张昭华译, 机械的可靠性——可靠性资料的应用, 国防工业出版社, 1981, P.14.
- (7) 戴树森等, 可靠性试验及其统计分析, 上册, 国防工业出版社, 1983, P.106.
- (8) 秦志敬, 航空材料, 1985.4, pp.30~34.

~~~~~ (上接第 40 页) ~~~~~

长大大加快, 前者的粘度随温度变化的速度比后者快得多。但从图 5 看在 125℃ 下有催化剂的树脂体系在 20 多分钟区间里, 粘度虽在增加, 但并未急剧增长。这就为复合材料成型时有适当宽的加压窗口提供条件, 而不加催化剂的体系, 低粘度时间很长, 而粘度一旦增加又比较快, 为此, 对复合材料成型加压区间的确定造成困难。如表 4 结果所指出的: 加催化剂的体系在 125℃ 即有一定时间 (20 多分钟) 的低粘度区间, 又不过长, 而适合于施压的粘度区间又比较长 (达 40 多分钟), 为复合材料成型加压提供方便条件, 在此范围内均可得到低空隙、高剪切强度的层板。

#### 四、结 论

1. 固化剂用量在 30~60% 范围内变化时, 在理论计算值附近得最高玻璃化温度。但变化仅 6℃ 之

差。即  $T_g$  值对固化剂量在此范围内变化不敏感。

2. 固化剂用量为 45% 时吸湿量最低, 当用量达到 60% 时吸湿量明显增加, 加入偶联剂使吸湿量有所增加。

3. 加三氟化硼单乙胺, 可改变树脂体系的流变行为。用此法可改变固化过程中的粘度特性, 以适合于复合材料成型工艺的需要, 得到一加压窗口较宽、综合性能更为合理的组成。

#### 参考文献

- (1) Morgan, R. J. ftai. August (97) AD-AO-45. 534.
- (2) Aorgan, Jsme A. Happe and Elems T. Mones, 28th National SAMPE Sym. April, 12-14, 1983, p596.
- (3) 张学忠等, 1983 年复合材料成果资料汇编, P42~67.
- (4) Apicella Luigi Ni colais, 27th National Sym. May, 4-6, 1982, p753.