

# 取代脲促进剂的选用对碳纤维/环氧-双氰胺复合材料湿热性能的影响

Effects of Suburea Accelerators on Hot-Wet Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composite Cured by Dicyanamide

欧阳霜 刘东勋 (北京航空材料研究院)

Ouyang Shuang Liu Dongxun (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 讨论了四种取代脲促进剂对碳纤维/环氧/双氰胺(CF/Epoxy/Dicyanamide)体系的弯曲强度、弯曲模量、层间剪切强度的影响,指出了选用M型促进剂可使复合材料相对于其它三种具有更加优越的干、湿态力学性能,同时该复合材料在饱和吸湿率下80℃测试时,其层剪强度仍有相当的保持率,因此可推荐M型促进剂作为中温固化耐湿热型环氧基复合材料的基本组份。

关键词 促进剂 环氧基复合材料 湿热力学性能

[Abstract] This paper tries to analyze the effects of four suburea accelerators on flexural strength, flexural modulus and inter-laminar shear strength of carbon fiber reinforced epoxy composite cured by Dicy., and indicates that in dry and wet state, the composite with M type accelerator has much better mechanical properties. Meanwhile, the inter-laminar shear strength of this composite with saturated water absorption still possesses a relatively high retention when it is tested at 80℃, so the accelerator of M type is recommended as a basic component of medium-temperature cured epoxy matrix composite with high resistance to hot-wet.

Keywords accelerator epoxy matrix composite hot-wet mechanical property

## 1 前言

中温固化环氧树脂体系一般由潜伏性固化剂如双氰胺和促进剂如取代脲组成。它具有良好的耐热性、力学性能,且室温贮存期较长,是目前国内外应用广泛的碳纤维复合材料基体。以往的研究常着重于双氰胺的固化机理和取代脲促进剂的催化反应机理,由于取代脲也往往同时参与固化反应,形成固化反应结构的一部分,因此不同种类的取代脲将影响树脂基体乃至复合材料的力学性能,尤其是耐湿热性能。本文选用了几种常用的二甲基取代脲作为固化促进剂,分析了促进剂的不同对相应碳纤维复合材料湿热力学性能的影响,并从反应基理上进行了评述。

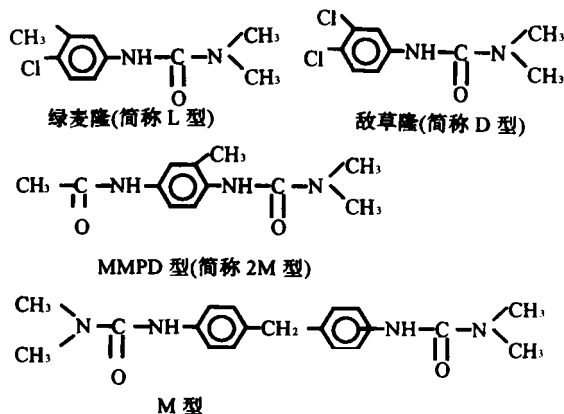
## 2 试验部分

### 2.1 原材料

- (1) 基体树脂: E54、E20 环氧树脂
- (2) 增强材料: T300-3000-40B G803 缎纹布

(3) 固化剂: 双氰胺(DICY)

(4) 促进剂: 四种促进剂分别为:



### 2.2 预浸料的制造

将配制好的树脂溶液均匀涂敷在G803PV碳布上,室温下晾置3天,室内湿度保持在30%~50%。

### 2.3 复合材料层板的制造

采用模压法,固化工艺为以2℃/min的升温速率升

至  $125 \pm 5$  , 保温 1.5h, 在树脂的凝胶转变点前后 2 内加压。

2.4 湿热老化法

将复合材料试样置于密闭的盛有沸水的容器内, 并将容器置于  $105 \pm 5$  的烘箱中保持 48h, 经测试, 这种处理可使试样处于饱和吸湿率。

再干燥: 将沸水煮 48h 的试样在  $105 \pm 5$  的烘箱中再干燥 24h。

2.5 测试方法

(1) 按 Q/ 6S 1141-94 和 Q/ 6S 1139-94 测试方法测试试样的弯曲强度和弯曲模量以及层间剪切强度;

(2) 复合材料的  $T_g$  用 DM A 法测试;

(3) 复合材料的吸湿率按下式计算:

$$M(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \tag{1}$$

式中: M—吸湿率 (%);  $W_1$ —吸湿后的试样重量, g;  
 $W_0$ —吸湿前的试样重量, g。

(4) 复合材料力学性能保持率按下式计算:

$$R(\%) = P_1 / P_0 \times 100\% \tag{2}$$

式中: R—性能保持率, %;

$P_1$ —一定处理状态下的复合材料的力学性能;

$P_0$ —复合材料始态(基准态)力学性能。

3 结果与讨论

3.1 促进剂对复合材料层间剪切试样吸湿率的影响

在水煮 48h 后, 几种复合材料的吸湿率和再干燥后的吸湿率见表 1。

表 1 四种复合材料的吸湿率

Table 1 Rate of water aborption of four composites

吸湿率, %	L	D	2M	M
水煮 48h, %	2. 12	2. 03	2. 4	1. 90
再干燥后, %	0. 03	0. 03	0. 04	0. 02

由表 1 可见, 选用 M 型促进剂复合材料的饱和吸湿率最小, 而再干燥后, 几种复合材料的吸湿率均降到最低值而相差不大。

3.2 促进剂不同对复合材料、湿态力学性能的影响

几种复合材料的干、湿态力学性能见表 2。据表 2, 将几种复合材料的性能保持率列于表 3, 以便比较。

由表 2、3 可见, M 型复合材料干、湿态的力学性能均优于其它三种复合材料, 且在 80 湿热状态下 M 型复合材料的层剪性能仍可具有 22% 的保持率。由于

表 2 促进剂不同对复合材料干态、湿态力学性能的影响

Table 2 Effect of four accelerators on mechanical properties of the composites in dry and humid state

测试项目	试样状态和测试温度	L	D	2M	M
弯曲强度 MPa	干态, RT	988	960	912	990
	湿热, RT	605	703	631	682
	湿热, 80	243	238	272	295
	再干燥, RT	875	918	889	970
弯曲模量 GPa	干态, RT	61. 5	60. 0	67. 4	68. 1
	湿热, RT	72. 2	72. 5	77. 7	81. 2
	湿热, 80	38. 6	40. 0	41. 2	54. 6
	再干燥, RT	62. 0	62. 8	67. 5	75. 3
层间剪切强度 MPa	干态, RT	68. 4	69. 0	71. 0	73. 2
	干态, 80	52. 3	51. 9	54. 2	54. 3
	湿热, RT	42. 1	45. 0	45. 0	46. 8
	湿热, 80	14. 4*	14. 2*	14. 1*	16. 2
	再干燥, RT	59. 8	59. 1	61. 3	63. 9
$T_g$	干态	132	133	138	135
	湿热	83	85	86	90

\* 测试时试样软化, 呈屈服破坏而非层剪破坏, 该值是屈服点的近似计算值, 实际上已无层剪强度的意义

表 3 几种复合材料湿热性能对干态室温性能保持率

Table 3 The retention of mechanical properties of four composites in hot-wet state

性能保持率, %	L	D	2M	M
弯曲强度, 湿热 RT 测试	61	73	69	69
弯曲强度, 湿热 80 测试	25	25	30	30
弯曲模量, 湿热 RT 测试	117	121	115	119
弯曲模量, 湿热 80 测试	63	67	61	80
层剪强度, 湿热 RT 测试	62	72	67	64
层剪强度, 湿热 80 测试	*	*	*	22

\* 已无性能保持率之意义

复合材料的层间剪切强度既反映了纤维/基体的界面粘结性, 又体现了树脂基体的强度和韧性, 这一指标可考察复合材料的综合力学性能, 因此 M 型复合材料具有优于其它几种复合材料的耐湿热性。

高温下吸湿对复合材料微观结构的影响, 一是导致纤维/基体界面破坏, 二是使树脂基体发生塑化, 尤其在受力状态下, 这两个因素常导致复合材料的宏观失效。复合材料的吸湿性与下列因素有关: 1) 固化结构;

(下转第 28 页)

基本没有影响, 实际上还略有提高, 由此比较  $K_t=3$  和  $K_t=5$  两种缺口试样的疲劳性能, 随  $K_t$  值的增大, 疲劳强度大大降低。

4.3 疲劳裂纹萌生方式及断口形貌

Ti-15-3 合金固溶时效状态的组织为原始  $\beta$  晶粒内弥散分布的细小的  $\alpha$  相, 合金的强化依赖于  $\alpha$  相的析出, 540 和 520 时效的组织形貌基本类似, 只是后者析出的  $\alpha$  相更细小。

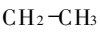
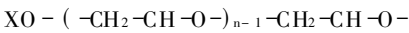
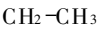
从断口形貌观察结果看, 不同型式疲劳试样的裂纹萌生方式有所不同, 光滑试样疲劳裂纹多起源于试样表面, 形成面源 (图 5a, b), 而具有中心孔和边缺口的试样疲劳裂纹则多起源于缺口根部并形成角源和线源 (图 5c, d)。但裂纹扩展区形成的疲劳条带和断裂形成的韧窝差别不大。说明切削加工对板材的疲劳产生较大的影响, 在表面层中造成的残留应力和引起材料的加工硬化等大大降低了材料的疲劳寿命。同时也说明板材的表面状态对疲劳性能有较大的影响, 在板材加工和零件生产中都应该引起足够的重视, 如板材的表面光洁度应有保证; 板材生产及运输过程中要避免表面划伤及造成压痕; 零件下料时边缘要打磨光滑等。

\*\*\*\*\*

(上接第 24 页)

2) 固化程度; 3) 环境温度; 4) 增强纤维的存在。在同样的模压工艺下, 几种复合材料的玻璃化转变温度  $T_g$  相似, 即具有相似的固化程度, 那么在 3)、4) 也相似的情况下, 复合材料与水的亲和性与树脂/固化剂/促进剂体系的固化结构有很大关系。通常情况下, 水分子与树脂分子链的极性基团如 “-O-” 发生作用, 削弱了树脂分子链的相互作用, 使分子链间次价键减少, 导致树脂基体塑化、 $T_g$  下降。

以往的文献表明, 取代脲促进剂在催化双氰胺固化反应的同时也参与了交联结构的形成, 脲与环氧反应初期先生成唑酮和仲胺, 仲胺与环氧反应生成叔胺, 碱性叔胺与环氧反应形成如下交联结构:



其中: X 代表取代脲促进剂

与其它三种促进剂相比, M 型促进剂的分子结构具有如下特点:

5 结论

(1) Ti-15-3 合金板材在 540 和 520 时效时均具有较好的疲劳强度, 且强度极限相当。

(2) 缺口敏感系数对合金疲劳性能及裂纹萌生方式有较大影响, 光滑疲劳试样裂纹多起源于试样表面, 形成面源, 而具有中心孔和边缺口的试样疲劳裂纹则多起源于缺口根部并形成角源和线源。

参考文献

1 金属材料的疲劳编写组. 金属材料的疲劳. 西北工业大学出版, 1987, 9  
2 罗国珍等. 稀有金属, 1997 (21): 229

收稿日期: 1997. 7. 18  
张庆玲, 女, 1967 年生, 工程师。  
联系地址: 北京 81 信箱 15 分箱 (100095)

(1) 分子中存在两个苯环, 对周围的亲水性氧桥 “-O-” 具有屏蔽作用, 阻止了水分子对它的攻击, 同时又使分子具有更大的耐热性。

(2) 分子结构对称, 其极性相对来说最小, 且分子中不存在极性大易亲水的 “-Cl-” 键。

基于此, M 型促进剂赋予复合材料更好的耐水性和耐热性, 试验结果也证实了这一结论。

4 结论

(1) M 型促进剂的选用可使其复合材料相对于其它三种具有更加优越的干、湿态力学性能。

(2) M 型促进剂对其复合材料的湿热性能有很大影响, 使碳纤维/环氧-双氰胺复合材料有很好的耐湿热性, 可推荐为中温固化耐湿热环氧体系的基本组分。

参考文献 (略)

收稿日期: 1997. 7. 1  
欧阳霜, 女, 1995 年 3 月硕士研究生毕业, 现从事环航外贸工作。联系地址: 北京海淀西大街 36 号 环航公司 (100080)