

60℃固化缠绕用环氧树脂体系

Study of Epoxy Formula Cured at 60℃ For Filament Winding

王 斌^{1,2}, 张 翔², 刘爱华², 金志浩¹

(1 西安交通大学 材料学院, 西安 710049;

2 西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

WANG Bin^{1,2}, ZHANG Xiang², LIU A+hua², JIN Zh+hao¹

(1 School of Materials Science Technology & Engineering, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, China; 2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710000, China)

摘要: 采用 DSC 和凝胶时间方法优选促进剂种类, 研制出一种于 60℃ 固化的 TDE-85/芳香胺树脂体系, 制作单向复合材料和 $\phi 150\text{mm}$ 标准压力容器并进行了性能测试。结果表明: 该树脂体系具有适宜的粘度和足够的使用期, 同时浇铸体力学性能优异, 能在 60℃ 左右完全固化, 适合干湿法缠绕成型。容器实验也表明其能满足干湿法缠绕工艺, 具有高温固化树脂体系相同的容器性能, 尤其是强度转化率很高, 高强 2# 玻璃纤维和 F-12 纤维分别达到 99.1% 和 79.5%。

关键词: 次中温固化; 环氧树脂配方; 湿法成型; 预浸渍成型

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)04-0015-05

Abstract: An aromatic amine/ catalyst curing TDE-85 epoxy resin system cured at 60℃ was acquired. Using DSC and gel time analysis the catalyst types were optimized. Unidirectional fibers composites and 150mm diameter standard pressure vessel were formulated by wet filament winding and preimpregnated filament winding, respectively. The results showed that TDE-85/ aromatic amine formulations may obtain desired mechanical properties of resin casting, with viscosity and storage time acceptable for filament winding at 60℃ curing temperature. Vessels wound with TDE-85/ aromatic amine have exhibited fiber direction composite strength properties equivalent to vessels wound with standard high curing temperature epoxy system, with a translation of S2 glass and F-12 fiber delivered hoop strength of 99.1% and 79.5%, respectively. The conclusion drawn is that this epoxy resin curing system can meet the dual purpose and requirement of the wet filament winding or preimpregnated filament winding.

Key words: low-moderate curing temperature; epoxy formula matrix; wet filament winding; preimpregnated filament winding

随着材料科学的发展, 高性能树脂基复合材料已广泛应用于航空航天领域的主承力件中。特别是近几年, 树脂基复合材料在航空航天领域内的应用取得了前所未有的发展。由此, 应用环氧树脂来制作树脂基复合材料成为材料学的一个研究热点。高性能复合材料一般采用高温固化 ($> 120^\circ\text{C}$)、中温固化 ($80\sim 120^\circ\text{C}$)、次中温 ($40\sim 80^\circ\text{C}$) 等体系^[1-3]。与高温固化体系相比, 次中温固化体系具有成型温度低、周期短、制件内应力更小、尺寸稳定性好等优点。次中温固化不仅可以缩短固化时间, 节约能源, 降低对固化设备的要求, 且其产品还具有许多优异的性能, 因此, 次中温固化体系是复合材料应用低成本的有效途

径之一。次中温固化环氧树脂体系的固化剂必须具有优良的潜伏性, 否则会因为树脂体系或预浸料的贮存期太短而无法使用。因此, 国内学者对之进行了大量的研究, 但大部分研究的环氧体系均在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 温度区间固化, 且真正能应用到工程化研究的非常少^[4-6]。本研究以通用型环氧树脂 TDE-85 为主体树脂, 采用芳香胺 (2, 4-二氨基甲烷, DDM) 为固化剂, 制得一种低粘度、次中温固化环氧树脂体系, 通过粘度变化、优化促进剂等研究, 表明体系在 60°C 固化温度下可达到完全固化, 体系综合性能优良, 可满足复合材料湿法 (一步法) 缠绕和干法 (即预浸渍, 二步法) 缠绕的要求。

1 实验

1.1 原材料

TDE-85 环氧树脂(天津树脂厂); 活性环氧稀释剂 A(自制); 2,4-二氨基甲烷(DDM)(上海试剂厂); 促进剂为 DMP-30、苄基二甲胺、咪唑、三氟化硼乙胺、促进剂 A(自制), 纤维为高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12(2A) 芳纶纤维。纤维的主要力学性能见表 1。

表 1 纤维的主要力学性能

Table 1 Mechanical properties of reinforced materials

	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%
S2 glass	≥3000	≥85	~ 3.5
F-12(2A)	≥4200	~ 135	3.9-4.1

1.2 浇铸体制备及测试

按等当量原则确定固化剂用量, 称量好各组分并混合均匀, 预热 10min 除去气泡后, 浇注入经过预热的模具内, 按一定固化制度升温、保温。固化结束后自然冷却降至室温, 脱模后打磨平整。浇铸体拉伸性能和弯曲性能按相应 GB/T 2568-1995, GB/T 2570-1995 标准进行试样的制作; 力学性能实验在日本岛津 DSS-10T-S 万能材料试验机完成。

1.3 仪器设备及性能分析测试

粘度测试采用 NDJ-1 型旋转粘度仪, 上海天平仪器厂; DSC 测试采用美国 PE 7 系列差动热分析仪, 以 5℃/min 升温速率对体系固化反应过程扫描测试; 凝胶时间采用热板法测定; 固化度测试以丙酮萃取法进行测试; 预浸带的流动度测试执行 GB5260-85“预浸料树脂流动度测试方法”。

1.4 干湿法树脂配方的配制

湿法树脂配方的配制是按配比把固化剂 DDM 熔融于 TDE-85 和活性环氧稀释剂 A 中, 加入促进剂, 即可。而干法(二步法)树脂配方的配制是按 B6 配方的配比组份(见表 2), 将固化剂 DDM 与 TDE-85 和活性环氧稀释剂 A 预反应到一定程度后, 加入促进剂 A 和一定量的溶剂以调整胶液浓度。

1.5 预浸带的制作

将高强 2[#] 玻璃纤维或 F-12(2A) 纤维穿过导丝辊, 进入胶槽通过一定浓度的 B6 胶液, 经一定温度的烘干炉烘干, 采用称重法控制高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12(2A) 芳纶纤维预浸带的树脂含量(质量分数)分别为 24%~28% 和 32%~36%。

1.6 单向复合材料性能测试

按相关缠绕成型实验工艺将高强 2[#] 纤维和 F-12

芳纶纤维与环氧树脂配方复合, 制作成单向复合材料试样, 然后按 GB 1461-88, GB 1458-88 在 DSS-10T-S 材料试验机上测定其层间剪切强度和 NOL 环拉伸性能。

1.7 φ150mm 标准压力容器性能测试

按标准压力容器缠绕成型实验工艺, 制作成 φ150mm 标准压力容器, 然后按 QJ2039-91 执行单循环水压爆破实验, 测其容器特性系数(PV/W_c, P 是爆破压强, V 是容器体积, W_c 是复合材料容器质量)及强度转化率 K。

$$K = \frac{\sigma_h}{\sigma_f} \times 100\% \tag{1}$$

式中: σ_f 为纤维拉伸强度; σ_h 为容器中环向纤维的拉伸强度, 可由容器水压爆破实验得到。

2 结果与分析

2.1 促进剂的选择

树脂配方组成如表 2 所示。差热分析结果如表 3 所示。从表 3 中看出, DMP-30、苄基二甲胺、三氟化硼乙胺这三种促进剂的促进效果相差不大, 各体系的放热峰相差不多, 而咪唑和促进剂 A 对体系的起始峰温度降低程度较大, 特别是促进剂 A 把体系的起始峰温度由 86.2℃降低至 69.1℃, 促进效果非常明显。但是, 含有促进剂 A 的 B6 配方凝胶时间曲线与以咪唑作促进剂的 B5 配方没有较大的差别, 见图 1。从图 1 中可以看出, 当温度低于 100℃时, 配方体系的凝胶时间最长, 这说明体系在低温时的反应活性低, 反应进行的较为缓慢, 但加入促进剂 A 和咪唑后, 明显提高了其低温的反应活性, 而在 100~120℃之间时凝胶时间明显缩短, 凝胶速度显著变大, 这说明体系在该温度区域内反应活性迅速提高, 反应速度迅速变大, 并且体系有无促进剂对它的反应活性贡献不大, 由此可见, 该

表 2 树脂配方组成

Table 2 Composition of TDE-85/ amine curing system

Sample	TDE-85	Activating dilution epoxy A	DDM	Catalyst
B1	70	30	35-40	0
B2	70	30	35-40	DMP-30
B3	70	30	35-40	Benzyl dimethylamine (BDMA)
B4	70	30	35-40	BF ₃ -ethylamine
B5	70	30	35-40	Imidazole
B6	70	30	35-40	Accelerating reagent A

树脂体系具有明显的低温潜伏性和中温高活性,因此,本实验选择促进剂 A 作为促进剂效果最好。

表 3 各体系的 DSC 分析结果

Table 3 DSC data of T DE- 85/ amine curing system

Sam ple	Initial reaction temperature/℃	Peak reaction temperature/℃	Final reaction temperature/℃
B1	86.2	130.6	183.1
B2	83.5	124.6	180.2
B3	84.2	125.0	183.2
B4	82.4	123.5	179.0
B5	77.6	114.2	171.8
B6	69.1	105.8	159.3

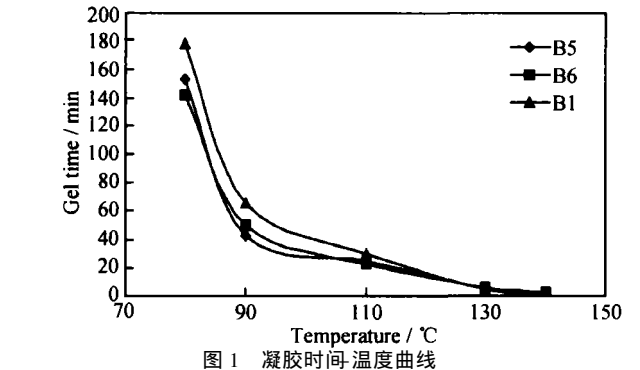


Fig. 1 Curves of gel time vs temperature

2.2 湿法体系的粘度

图 2 是 B6 配方在 25℃和 35℃温度下粘度的变化曲线。从图 2 看出,体系具有较小的起始粘度,随着存放时间的延长而变大,在 35℃温度下经过 400min (6 6h) 后,体系粘度值只增大到 2.0Pa·s,此后反应速度快速增大,再经过 125min(2. 1h) 后体系粘度值就增大到 8.0Pa·s,而在较低温度(25℃)下 600min (10h) 后体系粘度值才增大到 2.3Pa·s,这表明树脂体系在较低温度时反应活性低,尤其是在冬天,具有大约 10h 的使用期,而到了夏天 35℃温度下,体系反应活性较高,使用期变短,大约为 6 6h。即使如此,也有足够长的使用期,能很好地满足湿法缠绕对粘度的要求。图 3 是 B6 配方与现有某发射筒的配方 WR1 和 DFH 配方粘度变化比较,某发射筒的配方 WR1 和 DFH 配方均由环氧树脂组成,已成功用于某发射筒的批量生产,在夏天 35℃温度下,WR1 配方使用期仅有 1h,而 DFH 配方只有 4h,由此可见,本工作研制的 B6 配方使用期具有明显优势。

2.3 干法配方的使用期

配制好的胶液在冰箱中(≤4℃)存放一定时间后,

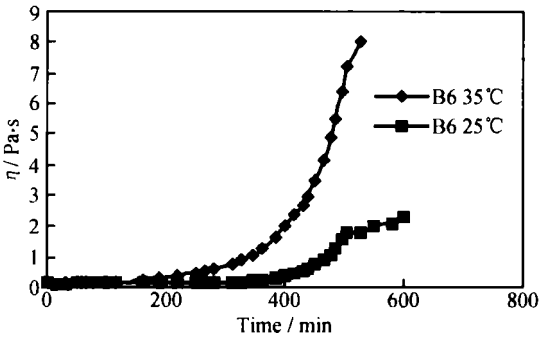


图 2 不同温度下树脂体系粘度变化曲线
Fig. 2 Curves of viscosity vs temperature

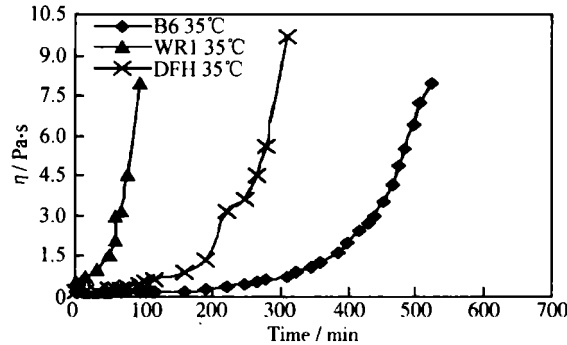


图 3 几种树脂体系粘度的比较
Fig. 3 Viscosities curves of various resin system

制作短梁剪切试样,其层间剪切性能测试结果见图 4。从图 4 可以看出,无论采用高强 2# 玻璃纤维还是 F-12 纤维,其层间剪切强度在存放 5d 后,才表现为有一定程度的下降,说明该配方体系配制好以后于冰箱中(≤4℃)存放 5d 后仍具有较好的性能,可在 5d 内使用,因此具有较长的使用期。

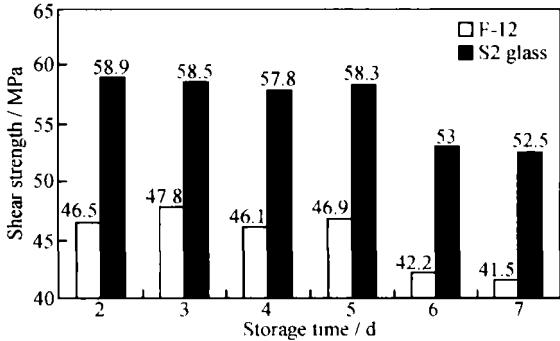


图 4 不同存贮时间的层间剪切性能
Fig. 4 Relationship of storage time and interlaminar shear strength

预浸带在存放过程中性能变差往往伴随着其粘性的降低,通常认为粘性不合格是预浸带超过了使用期。树脂流动度是影响预浸带使用期的一个关键参

数。在固化过程中, 适当的流动度可以降低空隙率, 保证树脂的均匀分布, 提高复合材料的整体性和层间剪切强度。在进行预浸带使用期的实验研究中, 以存放预浸带的流动性来评价预浸带粘性是否合格。表 4 是玻璃纤维预浸带在冰箱冷藏 ($\leq 4^{\circ}\text{C}$) 条件下流动度的测试实验结果, 从表 4 中可以看出, 预浸带的流动度随着时间的延长而下降。在第 3d 预浸带的流动度为 5.1%, 已经比较小, 流出的树脂少说明此时预浸带上树脂的反应程度较大, 流动性变差, 预浸带的粘性也很小, 在第 4d 预浸带的流动度为 3.3%, 几乎没有粘性, 此时预浸带已不能使用。可见, 该配方体系预浸带在冰箱 ($\leq 4^{\circ}\text{C}$) 冷藏条件下具有 2d 的使用期。由以上胶液和纤维预浸带使用期实验可知, 该配方体系具有合适的使用期, 能够满足预浸渍成型需要。

表 4 冰箱冷藏的高强 2[#] 玻璃纤维预浸带流动度

Table 4 Resin flow of S2 glass prepreg after being stored in refrigerator

Storage time/d	Resin flow / %	Condition of the prepreg
1	14.6	Usable
2	12.5	Usable
3	5.1	Unusable
4	3.3	Unusable

2.4 浇铸体力学性能和 NOL 环工艺性能

用 B6 配方进行浇铸体试样制作, 固化制度为 (58 ± 2) $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$, 测试其浇铸体力学性能, 见表 5。由表 5 可知, 该体系的各项强度与模量数据较高, 说明该配方体系具有较高的强度和刚度, 同时也说明了在 60°C 左右能够完全固化, 其固化度达到 0.96 以上。

表 5 浇铸体力学性能

Table 5 Properties of B6 formula casting

	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break / %	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	Curing degree
Mean value	86.4	3.5	3.9	145.0	3.6	0.96
Cv/ %	4.3	6.7	9.9	8.9	1.3	5.5

为了更好地考察干法和湿法缠绕工艺, 采用高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12(2A) 纤维分别与 B6 环氧体系进行了湿法缠绕和预浸带-缠绕复合成型, 制作了 NOL 环试样, 测试了其拉伸性能和层间剪切强度, 具体数据见表 6。由表 6 可知, 湿法缠绕的 NOL 环拉伸性能和层间剪切强度均比干法缠绕的要高一些, 这可能是湿

法对纤维磨损小有关, 但是无论采用干法还是湿法缠绕, 纤维与该环氧树脂界面粘结性均较好, 与高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12(2A) 纤维复合后的层间剪切强度分别能达到 56.9, 44.1MPa 以上, 但与高温固化的湿法配方 HR18 相比^[7,8], 层间剪切强度值低一些, 而拉伸性能基本上接近。

表 6 芳纶纤维/ 环氧的 NOL 环性能

Table 6 Properties of unidirectional fiber composites

	Manufacture method	Interlaminar shear strength/MPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus /GPa
F-12 (2A)/ B6	Wet filament winding	47.2	2190	84.0
	preimpregnated filament winding	44.1	1920	78.5
S2 glass/ B6	Wet filament winding	60.8	1740	82.0
	preimpregnated filament winding	56.9	1630	78.6
F-12/ HR18 ^[7,8]	Wet filament winding	59-56	~ 1977	~ 87.6

2.5 $\phi 150\text{mm}$ 容器性能

表 7 是湿法缠绕制作的 4 发 $\phi 150\text{mm}$ 容器, SN1[#] 和 SN2[#] 为高强玻璃纤维, SN3[#] 和 SN4[#] 为 F-12 纤维, 进行了水压爆破实验, 为了更好地比较, 同时列出了文献[7, 8] 中的 F-12/ HR18 $\phi 150\text{mm}$ 容器性能数据。由表 7 的实验结果来看, 高强玻璃纤维的

$\phi 150\text{mm}$ 实验容器性能较高, P_V/W_c 最高达到 21.5km, 强度转化率最高为 99.1%, 而 F-12/ B6 容器特性系数与高温固化体系 F-12/ HR18 接近, P_V/W_c 最高达到 38km, 强度转化率最高为 79.5%, 比 F-12/ HR18 容器的强度转化率 ($> 70\%$) 高出很多, 这可能是由于 B6 配方体系在 60°C 左右固化, 产生较低的纤

表 7 $\phi 150\text{mm}$ 容器性能对比

Table 7 Comparison of $\phi 150\text{mm}$ vessel performance

Reinforced material	S2 glass		F-12 (2A)		F-12 (2A) [7, 8]
Sample number	SN1#	SN2#	SN3#	SN4#	n= 3 bottles
Formula matrix	B6	B6	B6	B6	HR18
Manufacture method	Wet filament winding				
Burst pressure / MPa	31.0	32.5	34.5	35.0	—
Vessel performance factor ($P/V/W_c$) / km	20.2	21.5	37.3	38.0	37-40
Translation of delivered hoop strength/ %	98.9	99.1	79.5	78.2	> 70
Fracture position	Longitudinal and hoop destroy				

维树脂固化热应力所致,其详细机理有待于进一步研究。

3 结论

(1)研制的低粘度、次中温固化的 TDE-85/ 芳香胺体系(代号 B6), 综合性能优良, 适合于干湿法缠绕成型。作为湿法缠绕用时, 在 25℃和 35℃温度下的使用期分别为 10h 和 6.6h; 而作为干法缠绕用时, 该配方体系配制好以后于冰箱中($\leq 4^{\circ}\text{C}$) 存放 5d 后仍具有较好的性能, 预浸带在冰箱($\leq 4^{\circ}\text{C}$) 冷藏条件下具有 2d 的使用期。

(2)该体系(B6)的固化物力学性能数据较高, 说明该配方体系具有较高的强度和刚度, 用萃取法测试的固化度也说明了其在 60℃左右能够完全固化。

(3)NOL 环和容器实验表明: 该配方体系与高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12 芳纶纤维均具有较高的粘结性能, 并且 F-12/ B6 的容器特性系数 $P/V/W_c$ 值与高温固化体系 F-12/ HR18 接近, 尤其明显的是高强度转化率, 高强 2[#] 玻璃纤维和 F-12 纤维最高值分别达到 99.1%和 79.5%。

参考文献

[1] 谢瑞广, 丘哲明, 王斌, 等. 发射筒用中温固化树脂基体的研究[J]. 化学与粘合, 2004, (2): 67- 69.

[2] 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. TDE85/ 芳香族胺固化体系动力学研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 41- 44.

[3] 郑亚萍, 宁荣昌, 杨柱王, 等. 高模量树脂基体的研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(6): 23- 27.

[4] 乔海涛, 赖士洪, 邹贤武. SY-H2 中温固化糊状胶粘剂性能研究[J]. 材料工程, 2002, (7): 27- 28.

[5] 毛卫杰. 中温固化环氧树脂基体在复合材料钓鱼竿上的应用[J]. 玻璃钢/ 复合材料, 1999, (2): 23- 24.

[6] 苏祖君, 梁国忠, 曾金芳. 湿法缠绕用次中温固化的环氧树脂配方[J]. 纤维复合材料, 2004, (3): 6- 8.

[7] 王斌, 杨建奎, 张翔, 等. 芳纶纤维湿法缠绕容器研究进展[J], 宇航材料工艺, 1999, 29(4): 37- 40.

[8] 王斌, 杨建奎, 张翔, 等. 芳纶复合材料用湿法环氧配方的研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(2): 52- 55.

收稿日期: 2006-05-24; 修订日期: 2006-10-22

作者简介: 王斌(1970-), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事高性能纤维复合材料成型工艺及其界面性能研究, 联系地址: 陕西省西安市 101 信箱研发中心(710025)。

(上接第 14 页)

[12] 李世春, 张磊. TFDC 模型和元素晶体结合能[J]. 自然科学进展, 2004, 14(6): 705- 708.

[13] BRANDES E A, BROOK G B. Smithells metals reference book [M]. England: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.

[14] 李世春. 共晶合金超塑性的研究[D]. 北京: 清华大学, 2000.

[15] 李世春. Zn-Al 共晶合金超塑变形相界滑移的扩散-溶解层控制机制[J]. 科学通报, 2004, 49(14): 1355- 1356.

[16] 宋玉强, 王引真, 李世春, 等. 铜粉和镍粉反应的试验研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(6): 12- 15.

[17] CHEN Kai-jia, CHEN Shu-yu. Theoretical foundations of condensed materials[J]. Progress in Nature Science, 1996, 6(1): 12- 20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371059)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-11-22

作者简介: 宋玉强(1972-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要进行材料界面的实验研究, 联系地址: 山东省东营市中国石油大学(华东)机电学院材料系(257061)。