

DOI: 10.19416/j.cnki.1674-9804.2019.03.006

一种民用高温固化环氧树脂基复合材料性能研究

霍红宇* 张 思 张宝艳 石峰晖

(中国航空制造技术研究院复合材料技术中心, 北京 101300)

摘 要:

研制一种新型高韧性高温环氧树脂 ACTECH® 1316 体系, 研究其固化反应特性、流变性能及耐热性能, 其中 T_g 可达 222.5℃, 可在 130℃ 温度下长期使用。分别选用两种国产碳纤维 CCF800H 和 ZT9H 作为纤维增强体, 通过热熔两步法制备预浸料, 加工工艺性较好, 显示出该树脂体系与两种纤维有较好的匹配性。采用热压罐工艺进行固化, 对复合材料层合板的力学性能进行研究, 通过与国外高温环氧树脂体系 8552/IM7 的性能对比发现, ACTECH® 1316/ZT9H 和 ACTECH® 1316/CCF800H 在 0° 拉伸强度及模量、0° 压缩强度及模量和冲击后压缩强度等方面表现较好, 基本满足民机领域对树脂及复合材料性能的要求。

关键词: 高温; 环氧树脂; 复合材料; 力学性能

中图分类号: V258

文献标识码: A

OSID:



0 引言

高性能复合材料是指以高性能树脂为基体、高性能纤维等为增强材料, 通过特定的复合工艺制成的一种新材料, 也被称为先进复合材料。由于其具有较为突出的比强度、比模量、耐热性、可设计性、耐腐蚀性等特点, 在航空航天领域备受青睐^[1-3]。当前先进复合材料的用量及应用部位已成为衡量航空武器先进程度的标志之一。

其中高性能树脂包括热固性和热塑性两大类, 热固性树脂因其易加工成形、耐溶剂性、尺寸稳定等性能, 最早应用于航空航天领域^[4]。按照树脂体系分类, 热固性树脂可分为环氧树脂、双马树脂、聚酰亚胺树脂等。因环氧树脂有较好的力学性能、工艺性能、稳定性能及优异的粘接性能, 广泛应用于大型飞机、直升机、通用航空等飞行器。

环氧树脂是一种环氧低聚物, 是由环氧树脂原材料、固化剂、增韧剂和促进剂等反应形成的三维交联网状的热固性塑料。环氧树脂体系的种类较多, 根据固化温度不同可分为低温固化、中温固化和高

温固化树脂^[5,6]。高温环氧树脂体系具有耐热性好、使用温度高等特点, 在民机领域有大量的应用^[7,8]。纵观国外的民机市场, 有多种成熟的高温环氧树脂体系并且已经投入使用, 包括美国 Hexcel 公司的 M21、8552 及 EH25 等体系^[9,10], 美国 Cytec 公司的 977-2、X850 等系列, 拉伸性能较好, 抗损伤能力较强。通过近几十年的努力, 国内也逐渐开发出 BA9916-II 和 AC531 等高温环氧树脂体系, 并实现大批量生产, 在军品领域内有广泛应用^[11]。在碳纤维方面我国也取得了一定的突破, 从 T300 级碳纤维逐步转向 T800 级碳纤维的研制和生产^[12], 与国外的水平基本相当。目前国内民机市场所使用的材料仍是国外的牌号, 为了早日实现民机材料的国产化, 研究可替代国外先进材料的新型环氧树脂体系尤为重要。在树脂体系开发过程中, 需要同时兼顾高温环氧树脂体系的高韧性和良好的加工工艺性, 又要与国产 T800 级碳纤维有良好的匹配性。

本文介绍由中国航空制造技术研究院研制的 ACTECH® 1316 高韧性高温固化环氧树脂体系, 有

* 通信作者: E-mail: huohongyu0729@163.com

引用格式: 霍红宇, 张思, 张宝艳, 等. 一种民用高温固化环氧树脂基复合材料性能研究[J]. 民用飞机设计与研究, 2019(3): 37-41. HUO H Y, ZHANG S, ZHANG B Y, et al. Research on the Property of High-temperature During Epoxy Resin Matrix Composite for Civil Aviation[J]. Civil Aircraft Design and Research, 2019(3): 37-41 (in Chinese).

较好的加工工艺性,同时选用国产 CCF800H 和 ZT9H 两种碳纤维作为纤维增强体,通过热熔两步法制备预浸料,并对预浸料及复合材料的性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ACTECH® 1316 高温固化环氧树脂:中国航空制造技术研究院复合材料技术中心研制;

CCF800H 碳纤维:威海拓展纤维有限公司,纤维复丝拉伸强度 5 749 MPa,复丝拉伸模量 291 MPa,纤维体密度 1.79 g/cm^3 ;

ZT9H 碳纤维:中简科技股份有限公司,纤维复丝拉伸强度 5 715 MPa,复丝拉伸模量 330 MPa,纤维体密度 1.76 g/cm^3 。

1.2 预浸料及复合材料制备

1.2.1 预浸料制备

预浸料的制备采用热熔两步法。

胶膜制备:树脂配制完成,在胶膜机上进行涂膜,涂膜温度为 60°C ,分别制备上、下胶膜,胶膜面重为 $(33 \pm 2) \text{ g/m}^2$ 。

预浸料制备:胶膜制备完成后在预浸机上进行复合,分别对两种碳纤维进行浸润,复合温度为 85°C ,预浸料面密度为 $(200 \pm 5) \text{ g/m}^2$ 。

1.2.2 复合材料制备

将预浸料按照不同测试标准的要求进行裁剪、铺贴、组装并放入真空袋内,采用热压罐工艺进行固化,固化工艺为 185°C ,固化 120 min,制备得到复合材料层合板。

1.3 性能测试

1.3.1 树脂性能测试

树脂的热力学性能:采用 DSC 分析方法,使用德国 NETZSCH 公司的 200F3 差式扫描量热仪,在氮气保护下测试,升温速率为 10°C/min 。

树脂的流变性能:采用美国 TA 公司的 AR2000 型流变仪测试,升温速率为 2°C/min 。

耐热性能:使用美国 Perkin Elmer 公司的 DMA 8000 动态机械热分析仪进行测试,采用双悬臂测试方法,升温速率为 5°C/min 。

1.3.2 预浸料性能测试

按照 HB7736 的测试标准对 ATECH® 1316/ZT9H 和 ATECH® 1316/CCF800H 两种牌号预浸料的树脂含量、预浸料面密度以及挥发份含量进行测量。

1.3.3 复合材料性能测试

力学性能:使用美国 Instron 5982 万能试验机进行测试。

层合板的力学性能主要包括以下测试:拉伸强度按照 ASTM D 3039 测试;压缩强度按照 ASTM D 6641 测试;层间剪切强度按照 ASTM D 2344 测试;冲击后压缩强度按照 ASTM D 7137 测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系性能

2.1.1 固化性能分析

采用差式扫描量热法分析 ATECH® 1316 环氧树脂体系的固化性能。图 1 给出了 ATECH® 1316 树脂体系的反应热焓曲线,呈现单峰曲线。

当升温速率为 10°C/min 时,固化放热峰的起始温度为 183.8°C ,终止温度为 260.1°C ,峰顶温度为 225.5°C ,反应放热焓为 316 J/g 。反应峰形较宽,固化反应温度较高,适用于热压罐成型工艺,是一种高温固化环氧树脂体系。在放热峰附近并没有出现多余杂峰,反应出该树脂在固化过程中较为均匀,不会出现明显的相分离现象,不会产生爆聚等问题。

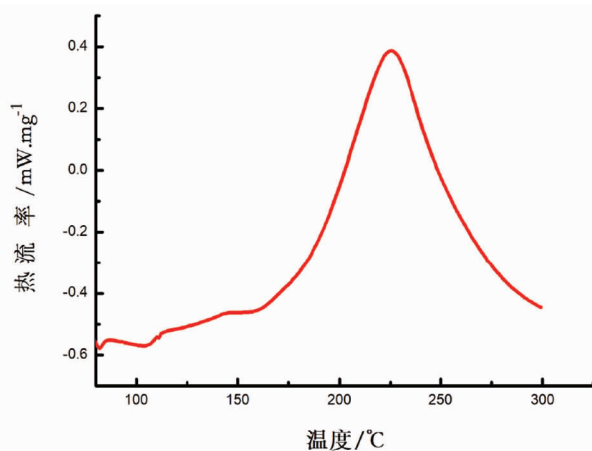


图 1 ATECH® 1316 树脂体系 DSC 曲线

2.1.2 流变性能分析

树脂体系的流变性能反应了粘度与温度的关系,粘度较低时有很好的流动性和易操作性。在热压罐成型工艺中,加压点的选择对于复合材料的成型质量起着重要作用。既要保证树脂在纤维中有充分的流动,排除预浸料内的气泡,同时又不能让树脂粘度过低导致缺胶现象。ATECH® 1316 树脂体系的流变曲线如图 2 所示,升温速率为 2°C/min 。

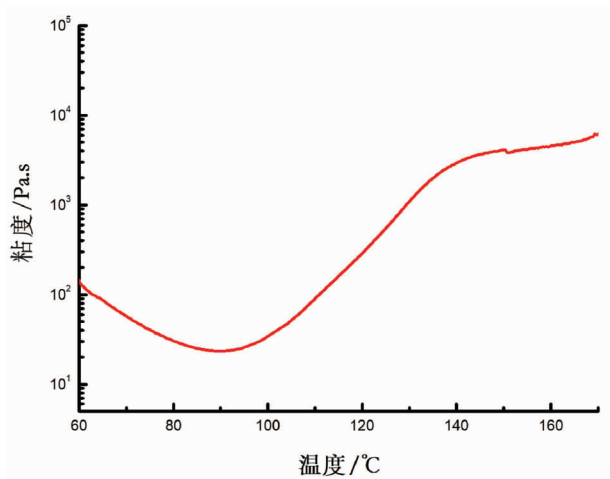


图2 ACTECH® 1316 树脂体系粘度—温度曲线

从流变图中可以看出粘温曲线成 U 型,其中拐点温度为 89.7℃,粘度为 23.44Pa. s,有较大的加工窗口,粘度适中,而后随着温度的升高,粘度逐渐增大。为保证在固化过程中树脂有一定的流动度,又不会造成贫胶现象,室温时树脂粘度不是很大可以随着温度的升高逐渐变低,因此选择在初始时开始加压,让树脂在预浸料内流动均匀,降低孔隙率,保证层合板厚度均匀。

2.1.3 耐热性能分析

动态热机械分析常用来表征材料的耐热性能,ACTECH® 1316 复合材料体系的 DMA 曲线如图 3 所示。

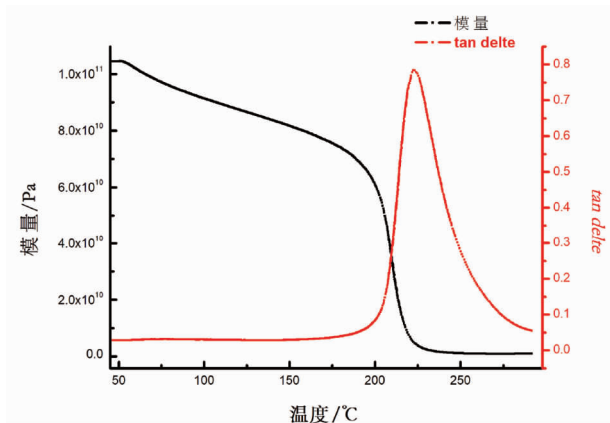


图3 ACTECH® 1316 复合材料体系 DMA 曲线

从图中可看出玻璃化转变温度为 222.5℃,储能模量的起始下降温度在 198.7℃,根据以往工程应用的经验,复合材料能承受的长期使用温度比耐热温度低 30℃ ~ 50℃,因此可推断出 ACTECH® 1316 树脂体系可以长期在 130℃ 的体系中使用,满

足高温环氧树脂的要求。

2.2 预浸料性能

2.2.1 外观分析

预浸料的制备为热熔两步法,是目前最常用且稳定的预浸料制备方法。

胶膜制备:其中涂膜温度、涂膜速度、涂膜辊间隙等因素都对胶膜的外观有一定的影响。ACTECH® 1316 胶膜的外观呈橘黄色,平整均匀,连续且无断点。

预浸料制备:其中复合的温度、复合速度、复合辊间隙对浸渍的程度也有很大影响。预浸料的外观应满足碳纤维是平行连续的,不出现明显的交叉、起皱、松散;预浸料中树脂均匀分布,并完全浸透纤维;预浸料无卷曲或不直的纤维、已固化的树脂颗粒、外来物、扭绞、未浸渍的纤维。ACTECH® 1316/ZT9H 和 ACTECH® 1316/ CCF800H 预浸料外观复合上述要求,表面均匀平整,中间纤维无干纱出现,表面无明显气泡,且粘性较好,易于后面的铺贴过程,体现了该体系良好的加工性。

2.2.2 物理性能分析

按照 HB7736 的测试标准,分别测得 ACTECH® 1316/CCF800H 和 ACTECH® 1316/ ZT9H 和两种预浸料的树脂含量、预浸料面密度及挥发份含量,具体数据见表 1。

表 1 预浸料的物理性能

牌号	树脂含量/%	面密度/g. m ⁻¹	挥发份/%
ACTECH® 1316/ZT9H	32.8	199.8	0.2
ACTECH® 1316/CCF800H	33.2	200.4	0.2

2.3 复合材料性能

两种牌号的预浸料经过热压罐成型工艺后,按照不同测试标准,制备拉伸、压缩、层间剪切、冲击后压缩等性能测试的层合板。通过与美国 Hexcel 公司的 8552/IM7 牌号预浸料的数据进行分析对比,在拉伸、压缩和冲击后压缩强度等性能上基本与 8552/IM7 相当,初步判断 ACTECH® 1316 树脂体系基本满足民用飞机复合材料的需求。

2.3.1 拉伸性能分析

按照 ASTM D 3039 的标准分别对 ACTECH® 1316/ZT9H 和 ACTECH® 1316/CCF800H 两种牌号的复合材料进行了 0°拉伸、90°拉伸的强度和模量测试,测试条件为室温干态,测试结果见表 2。

拉伸性能的结果在一定程度上受纤维自身强度以及制样过程的影响,经过大量实验探索,严格规范

铺贴过程、试样加工、粘贴加强片等过程。对比几组数据可看出,ACTECH[®] 1316/CCF800H 牌号复合材料的 0°拉伸强度可达 2 740 MPa、90°拉伸强度可达 88.3 MPa;ACTECH[®] 1316/ZT9H 牌号复合材料的 0°拉伸强度 2 680 MPa、90°拉伸强度可达 78.8 MPa,与 8552/IM7 的性能基本持平,显示出了 ACTECH[®] 1316 树脂体系的巨大潜力。

表 2 复合材料的拉伸性能

牌号	0°拉伸强度/MPa	0°拉伸模量/GPa	90°拉伸强度/MPa	90°拉伸模量/GPa
ACTECH [®] 1316/ZT9H	2 680	203	78.8	8.3
ACTECH [®] 1316/CCF800H	2 740	160	88.3	8.7
8552/IM7	2 724	164	64	12

2.3.2 压缩性能分析

压缩强度一直是飞机结构设计中的一个限制因素,通常来说压缩强度仅为拉伸强度的 60% 左右,因此提升单向带复合材料的压缩性能十分必要^[13]。复合材料的压缩性能按照 ASTM D 6641 进行测试,分别对 ACTECH[®] 1316/ZT9H 和 ACTECH[®] 1316/CCF800H 两种牌号的层合板进行 0°压缩强度和模量的测试,测试条件为室温干态。测试结果见表 3。

表 3 复合材料的压缩性能

牌号	0°压缩强度/MPa	0°压缩模量/GPa
ACTECH [®] 1316/ZT9H	1 486	181
ACTECH [®] 1316/CCF800H	1 564	153
8552/IM7	1 690	150

结果显示 ACTECH[®] 1316/ZT9H 和 ACTECH[®] 1316/CCF800H 的 0°压缩模量值相比于 8552/IM7 有较明显的优势,但在压缩强度上仍有一些差距。通过分析影响复合材料压缩强度的因素,发现纤维的孔隙率、体积分数、纤维弯曲、树脂体系等都会对压缩性能产生影响,未来应继续优化树脂体系,完善预浸料制备工艺过程,为提高复合材料的压缩性能打下基础。

2.3.3 层间剪切性能分析

复合材料的层间破坏是在结构设计中需要考虑的一个因素,层剪应力的存在很容易导致分层,进而严重影响层合板的强度和刚度,因此提升层间剪切性能十分必要。

复合材料的层间剪切强度按照 ASTM D 2344 标准进行测量,测试条件室温干态,测试结果见表 4。通过与 M21/IM7 和 8552/IM7 两种牌号的数据

对比,发现 ACTECH[®] 1316 树脂体系基本与目前使用的民机材料 M21 树脂体系持平,显示出了较好的层间结合能力,但是与 8552/IM7 的结果仍有一点差距,未来将重点解决预浸料层间结合的问题。

表 4 复合材料的层间剪切性能

牌号	层间剪切强度/MPa
ACTECH [®] 1316/ZT9H	114
ACTECH [®] 1316/CCF800H	117
M21/IM7	110
8552/IM7	137

2.3.4 冲击后压缩性能分析

复合材料的冲击后压缩性能按照 ASTM D 7136 的标准进行测试,试样铺层为 $[45^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}]$ 5s,冲击能量为 6.67 J/mm,测试结果见表 5。

在飞机的构件设计和强度分析中,常用冲击后压缩强度(CAI)值来表征复合材料的抗损伤能力^[14]。随着新一代高强中模纤维越来越多地应用在航空装备中,与之相匹配的高韧性环氧树脂体系也逐渐涌现出来。通过与 M21/IM7 和 8552/IM7 两种体系进行对比可以看出 ACTECH[®] 1316/CCF800H 体系具有很优异的抗冲击性能。这与环氧树脂体系中添加的热塑性增韧剂有密不可分的关系,展现出了 ACTECH[®] 1316 树脂体系良好的设计性。

表 5 复合材料的冲击后压缩性能

牌号	冲击后压缩强度/MPa
ACTECH [®] 1316/ZT9H	279.7
ACTECH [®] 1316/CCF800H	325.7
M21/IM7	298
8552/IM7	212.04

3 结 论

1) 制备 ACTECH[®] 1316 高温环氧树脂,分析其固化性能、耐热性能及流变性能,该体系具有较好的加工工艺性,粘度适中, T_g 可达到 222.5℃,可在 130℃ 环境下长期使用。

2) 制备 ACTECH[®] 1316/ZT9H 和 ACTECH[®] 1316/CCF800H 两种牌号预浸料,并测试其物理性能,树脂含量满足 33% ±2%,预浸料面密度满足(200 ±5)g/m²。

3) 两种牌号的复合材料的力学性能优异,对标国外民机材料牌号 8552/IM7,基本满足其性能指标。其中 ACTECH[®] 1316/CCF800H 的 0°拉伸强度可达 2 740 MPa,90°拉伸强度可达 88.3 MPa,冲击后压缩强度可达 325.7 MPa;ACTECH[®] 1316/ZT9H 牌号复合材料的 0°拉伸模量达 203GPa,90°拉伸强

度可达 78.8 MPa,冲击后压缩强度可达 279.7 MPa,与 8552/IM7 的性能基本持平。

参考文献:

- [1] 杜善义. 复合材料和航空航天[J]. 复合材料学报, 2008, 22(1): 1-7.
- [2] 陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.
- [3] 黄发荣, 周燕. 先进树脂基复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 5-65.
- [4] 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 52-63.
- [5] 陈吉平, 高龙飞, 苏佳智等. 一种高温环氧树脂的工艺及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2007, 45(4): 74-77, 82.
- [6] 乌云其其格. 一种自粘性预浸料用高温固化环氧树脂研究[J]. 高科技纤维与应用, 2017, 42(1): 37-40, 57.
- [7] 张连旺, 包建文, 钟翔屿等. 一种 VARI 工艺用高温环氧树脂性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016, 4: 68-71.
- [8] 熊艳丽, 凌辉, 蒋文革等. 结构复合材料用耐高温环氧树脂体系[J]. 宇航材料工艺, 2011, 2: 64-67.
- [9] Hexcel Company. Hexply M21-180℃ (350 ℉) curing

epoxy matrix [DB/OL]. 2015, https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexPly_M21_global_DataSheet.pdf.

- [10] Hexcel Company. Hexply 8552-180℃ (350 ℉) curing epoxy matrix [DB/OL]. 2015, https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexPly_8552_eu_DataSheet.pdf.
- [11] 隋晓东, 熊舒, 朱亮等. 国产 T800 级纤维/环氧树脂复合材料湿热性能[J]. 航空材料学报, 2019, 39(3): 88-93.
- [12] 益小苏, 许亚洪, 程群峰等. 航空树脂基复合材料的高韧性研究[J]. 科技导报, 2008, 26(6): 84-92.
- [13] 吴莎, 刘建超, 廖英强. 碳纤维复合材料层合板压缩性能的相关影响因素[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(3): 63-68.
- [14] 王莉, 熊舒, 肇研等. T800 级碳纤维复合材料抗冲击性能[J]. 航空材料学报, 2018, 38(5): 147-152.

作者简介

霍红宇 女, 硕士, 助理工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: huohongyu0729@163.com

Research on the Property of High-temperature During Epoxy Resin Matrix Composite for Civil Aviation

HUO Hongyu * ZHANG Si ZHANG Baoyan SHI Fenghui

(AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Material Center, Beijing 101300, China)

Abstract: A new high toughness and elevated-temperature epoxy resin system ACTECH® 1316 was designed. After analyzing its curing reaction characteristic, rheological property and heat-resistant quality, the results showed glass transition temperature was 222.5℃ and was able to be used at the temperature of 130℃ chronically. Two kinds of domestic fiber reinforcement, such as CCF800H and ZT9H, were selected to prepare prepreg respectively by using hot melt two-step process which had excellent manufacturing process, showed good compatibility with two carbon fiber systems. Autoclave process was used to solidify prepreg, and the mechanical properties of composite laminated plates were studied, which showed better properties. Compared with the performance of high-temperature epoxy resin 8552/IM7 prepreg from abroad, 0° tensile strength and modulus, 0° compression strength and modulus and the compression strength after impact of ACTECH® 1316/ZT9H and ACTECH® 1316/CCF800H could meet the basic requirement for resin and composite materials in civil aviation field.

Keywords: elevated temperature; epoxy resin; composites; mechanical property

* Corresponding author. E-mail: huohongyu0729@163.com