

文章编号: 1000-3851(2013)06-0021-07

快速固化环氧树脂及其碳纤维/环氧复合材料性能

张薰民, 顾轶卓*, 李敏, 王超然, 张佐光

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 采用双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)、改性咪唑(MIM)及改性脂肪胺(MAA)研制快速固化树脂体系。分别利用 DSC 和流变仪测试了树脂体系的固化特性与流变行为, 优选了树脂配方。采用真空辅助树脂灌注工艺(VARIM)制备了快速成型的碳纤维/环氧复合材料层板, 考察了层板的成型质量和力学性能, 并与常规固化的层板性能进行了对比。结果表明: 采用优选的树脂配方, 120 °C 下树脂在 5 min 内固化度达 95%, 碳纤维/环氧复合材料层板成型固化时间可控制在 13 min 以内, 固化度达 95% 以上, 并且没有明显缺陷; 与常规固化相比(固化时间大于 2 h), 快速固化碳纤维/环氧复合材料层板的弯曲性能和耐热性能降低幅度较小。

关键词: 环氧树脂; 碳纤维/环氧复合材料; 快速固化; 力学性能; 真空辅助树脂灌注

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Rapid curing epoxy resin and the properties of carbon fiber/epoxy composite

ZHANG Kaomin, GU Yizhuo*, LI Min, WANG Chaoran, ZHANG Zuoguang

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: A rapid curing resin system made from diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy, modified imidazole (MIM) and modified aliphatic amine (MAA) was developed. The curing behavior and rheological characteristic of the resin were evaluated by DSC and rheological analysis respectively. The optimum ratio of the blending of curing agents was selected. The carbon fiber/epoxy resin composite laminates using this resin system were manufactured through vacuum assisted resin injection molding (VARIM) under short-term curing schedule. The processing quality and mechanical properties of the laminates were studied and compared with the properties of the laminates under traditional curing schedule. The results show that the curing time of the resin system is 5 min with 95% curing degree, and the cure time of the laminates using the studied resin can be controlled within 13 min under 120 °C with more than 95% curing degree and few defects. Compared with the laminates cured in traditional curing schedule (curing time more than 2 h), the laminates manufactured under short-term curing schedule exhibits slight decreases in the flexural property and thermal stability.

Keywords: epoxy resin; carbon fiber/epoxy composite; rapid curing; mechanical property; vacuum assisted resin injection

随着全球变暖和污染的日益加重, 如何减少汽车燃油消耗量已经成为世界性的课题, 在这个背景下, 轻量化技术对于汽车工业未来的发展有着重要的意义。相比于其他的轻量化材料, 碳纤维复合材料以其质轻、高强、耐腐蚀、耐疲劳、易于整体成型等优点成为轻量化材料的首选。但是碳纤维/热固性树脂复合材料的传统成型周期较长(数小时), 远不能满足汽车生产线的制造时间要求(数分钟),

这在很大程度上制约着碳纤维/热固性树脂复合材料在汽车领域的大规模应用^[1-4]。

对于热固性复合材料, 树脂的固化过程决定着复合材料的力学性能和热性能^[5-6], 同时固化时间也占据整个成型周期的主要部分。因此, 开发快速固化的树脂体系以及与其匹配的固化工艺是实现碳纤维/热固性树脂复合材料在汽车领域大规模应用的基础, 在这方面已经取得了一些研究进展。

收到初稿日期: 2012-11-12; 收到修改稿日期: 2013-02-07; 网络出版时间: 2013-03-19 15:47:51

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130319.1547.013.html

基金项目: 国家 973 项目(2010CB631105); 国家 863 重点项目(2009AA0345)

通讯作者: 顾轶卓, 博士, 副教授, 主要从事树脂基复合材料方面的研究工作 E-mail: benniegu@buaa.edu.cn

Kame 等^[7-8]利用 2-甲基咪唑和醇类链转移剂开发出了一种快速固化环氧树脂体系。通过恒温树脂传递模塑工艺 (resin transfer molding, RTM), 在 105 °C 下 10 min 内完成碳纤维/环氧复合材料层板的制备; Hexion 公司^[9]研制的树脂体系可以通过 RTM 工艺在 23 min 内完成复合材料的制备; 三菱公司^[10]开发出了一种适用于预浸料热压成型工艺的快速固化树脂体系, 可以在 140 °C 下 5 min 内完成固化。此外, 还有研究者^[11-12]通过非恒温 RTM 工艺, 将双引发剂乙烯基树脂体系注射至预热模具中, 由此来缩短成型时间。

在复合材料快速固化过程中, 缩短固化时间容易造成反应放热集中, 从而带来诸如纤维浸润不良、固化不均以及残余应力等问题^[13-14]。因此, 为了保证通过快速固化工艺制备的复合材料具有良好的成型性能, 有必要对快速固化树脂体系的工艺特性及复合材料成型工艺进行深入研究。

本文作者采用双酚 A 环氧树脂 (DGEBA)、改性咪唑 (MIM) 和改性脂肪胺 (MAA) 开发快速固化环氧树脂体系, 分析了树脂体系的固化行为、流动特性及力学性能; 进一步采用真空辅助树脂灌注工艺 (vacuum assisted resin infusion molding, VARIM), 通过快速固化条件制备碳纤维复合材料层板, 对其成型质量、力学性能和热性能进行了研究, 并与常规固化工艺制备的复合材料进行对比。研究结果可为汽车用碳纤维复合材料的研制提供重要实验依据。

1 实验

1.1 原材料

原材料: 双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA), 无锡树脂厂; 改性咪唑 (MIM), 无锡树脂厂; 改性脂肪胺

(MAA), 自制; 碳纤维单向织物, 面密度 200 g/m², 江苏天鸟有限公司。

1.2 树脂浇注体制备

按照设计的配方组成将环氧树脂和固化剂搅拌均匀, 在室温下通过抽真空除气泡, 然后倒入模具, 随即放置于 120 °C 的烘箱中进行固化。树脂浇注体与 120 °C 的空气接触受热, 很快达到了反应温度, 开始固化反应, 10 min 后固化反应结束。由于模具受热时间较短, 反应结束时模具温度依然较低, 树脂体系最后的温度恒定在 100 °C 左右。树脂温度恒定后, 将模具拿出烘箱, 自然冷却至室温。模具中置有 K 型热电偶, 通过外接的温度巡检仪和电脑记录固化过程中树脂内部温度的变化。不同材料的组成与编号见表 1。

表 1 不同双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA)-改性咪唑 (MIM)-改性脂肪胺 (MAA) 树脂体系的编号与组成

Table 1 Serial number and composition for different diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) - modified imidazole (MIM) - modified aliphatic amine (MAA) resin system

Materials	Mass ratio
MIM9 - DGEBA	0 : 9 : 100
MAA2 - MIM8 - DGEBA	2 : 8 : 100
MAA6 - MIM6 - DGEBA	6 : 6 : 100

1.3 碳纤维/环氧复合材料层板制备

VARIM 的封装如图 1 所示, 其中预成型体为 9 层沿 0° 铺层的单向纤维织物 (300 mm × 300 mm × 2 mm), 上面依次铺放剥离层、高渗透层和导流网。在纤维织物中预埋有 K 型热电偶, 记录固化过程中层板内部温度的变化。

检查完真空袋的气密性后, 通过抽真空 (真空

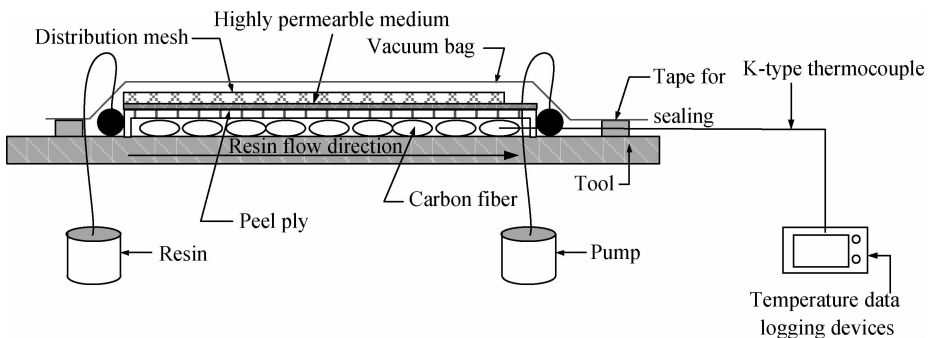


图 1 真空辅助树脂灌注工艺 (VARIM) 制备碳纤维/环氧 (MAA6 - MIM6 - DGEBA) 复合材料封装图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum assisted resin injection molding (VARIM) process for carbon fiber/epoxy (MAA6 - MIM6 - DGEBA) composites

度 ≥ 98 kPa) 预压实纤维。室温下将树脂从进胶口灌入纤维, 树脂沿高渗透层流动, 从纤维的上表面向下表面浸润, 灌注时间约为 5 min。灌注完毕后关闭真空阀, 保持真空袋内真空压(真空度 ≥ 98 kPa), 将模具放入烘箱加热固化, 温度为 120 °C。复合材料层板的固化时间(t_{cure})为开始加热到层板内部温度达到恒定至 120 °C。当固化结束后, 将模具拿出烘箱, 自然冷却至室温。

此外, 为了通过对比, 评价快速固化碳纤维/环氧树脂层板的力学性能, 本文中采用常规固化工艺(25 °C 升至 120 °C, 恒温 2 h)制备了相同材料体系的层板。

1.4 固化特性测试

采用 Metter Toledo 公司的差示扫描量热仪对树脂体系的固化特性进行测试。升温 DSC 扫描速率为 10 °C/min。恒温 DSC 的测试温度分别为 100、110、120、130 °C。固化度的计算公式如下:

$$\alpha_{\text{DSC}} = \frac{H_t}{H_T} \quad (1)$$

其中: H_t 是时间 t 内的累计放热量; H_T 是完全固化的全部放热量。

1.5 流变特性测试

树脂体系的流变特性通过 Bohlin Instrument 公司的平板流变仪进行测试。升温流变的扫描速度为 5 °C/min。恒温流变的测试温度分别为 30、60、80 °C。凝胶时间被定义为在恒温测试条件下, 从开始测试到黏度超过 1.0 Pa·s 所用的时间, 此黏度下认为树脂已不适合进行真空灌注。

1.6 性能测试

树脂浇注体的弯曲性能测试参照 GB/T 9341-2008^[15], 复合材料层板试样的弯曲性能测试参照 GB/T 3356-1999^[16], 试验在 Instron 公司的 5600 型力学试验机上进行。

从碳纤维/环氧树脂层板上取样, 对横截面进行打磨、抛光, 通过 Olympus 公司 X51 型光学数码金相显微镜观测层板内部纤维分布及缺陷状况。

复合材料层板的玻璃化转变温度(T_g)在美国 TA 公司 Q800 型 DMTA 上进行测试。采用 $\tan\delta$ 峰对应的温度作为 T_g 。DMTA 测试采用三点弯模式, 升温扫描速率为 5 °C/min, 振动频率为 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系的固化行为

咪唑类固化剂作为一种三级胺, 由于能够引发

阴离子链式聚合而具有快速固化的特点^[17]。但是, 单独使用咪唑作为固化剂, 容易在短时间内放热量过大, 造成爆聚、过热等问题。Rozenberg 等的研究^[18]表明, 通过将一级胺和三级胺复配混合得到的固化剂能够解决上述问题。因此, 本文中将 MIM 和 MAA 进行复配, 研究能够同时保证快速固化特点和良好固化质量的配比。

图 2 为三种配方下树脂体系的升温 DSC 测试结果。可以看到, MIM9-DGEBA 体系放热峰尖锐, 总放热量为 419.0 J/g。MAA2-MIM8-DGEBA 体系的起始反应温度和放热峰值均有所降低, 但仍有较明显的集中放热, 总放热量增加为 443.0 J/g; MAA6-MIM6-DGEBA 体系的起始反应温度最低, 放热峰最平缓, 总放热量最高为 447.9 J/g。树脂浇注体在固化过程中的实际温度变化情况(见图 3)与图 2 所得结果吻合。可以看到, MIM9-DGEBA 体系在低温阶段升温缓慢, 中温阶段放热集中, 最高温度达到 201 °C, 过热现象明显, 固化时间为 10 min; 而 MAA6-MIM6-DGEBA 体系前期升温较快, 中温阶段放热平缓, 最高温度为 155 °C, 固化时间缩短至 6.5 min, 而 MAA2-MIM8-DGEBA 体系的固化时间明显比 MAA6-MIM6-DGEBA 体系长。这表明相比于单纯的咪唑固化剂, 使用将咪唑和 MAA 复配得到的固化剂, 固化速度更加平稳, 并且可以在较低温度下引发环氧树脂的开环反应。研究表明, 脂肪胺和环氧基团之间的开环反应会产生高浓度的羟基基团, 这些羟基基团不仅能够加速链式聚合的引发反应, 而且还能够加强咪唑在反应后期的自催化效应^[18-21]。

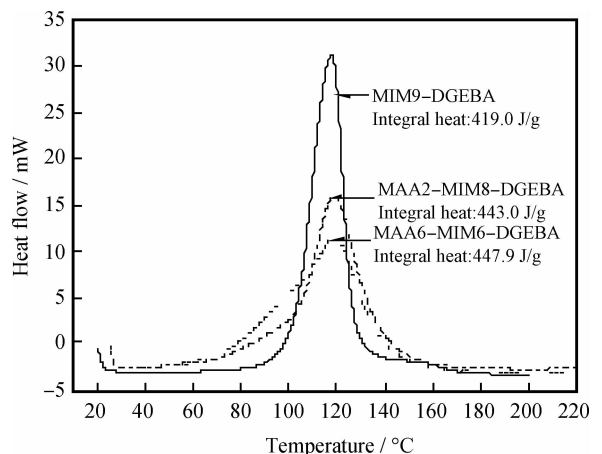


图 2 不同树脂体系 10 °C/min 的升温 DSC 测试曲线
Fig. 2 Dynamic DSC curves of different resin systems at 10 °C/min

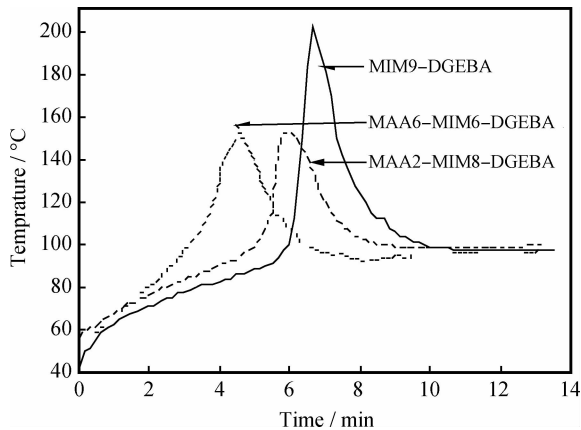


图 3 不同树脂体系浇注体固化过程中的温度变化

Fig. 3 Temperature history of different resin systems cast during curing process

图 4 为三种树脂体系在 120 °C 下恒温固化的 DSC 测试结果。可以看到, 120 °C 下三种树脂体系均具有较高的固化速率, 相比 MAA2 - MIM8 - DGEBA 体系, MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系固化速度更快, 固化度可在 4.6 min 内达到 95%。

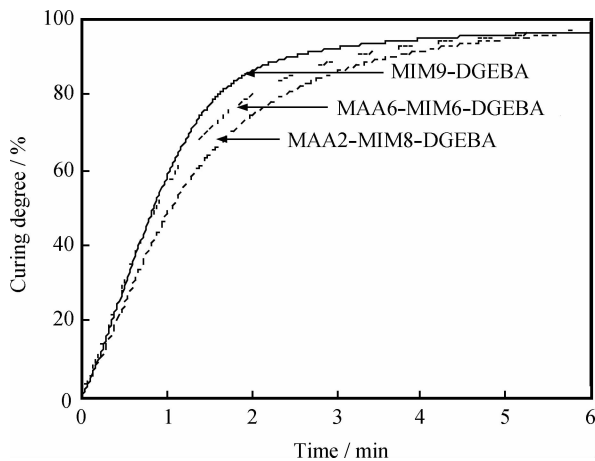


图 4 120 °C 下不同树脂体系的恒温 DSC 测试

Fig. 4 Isothermal DSC at 120 °C for different resin formulation

图 5 为 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系的固化度在不同温度下的恒温 DSC 测试结果。可以看到, 相比 100 °C 和 110 °C, 120 °C 和 130 °C 均能够明显提高树脂体系的固化速度, 且这两种温度下的固化速度比较接近, 因此 120 °C 更适合作为 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系的快速固化温度。

2.2 树脂体系的流变行为

三种树脂体系的升温流变测试结果如图 6 所示。可以看到, MIM9 - DGEBA 体系的室温黏度远大于 1.0 Pa · s, 流动性较差; 而加入 MAA 后, 因为 MAA 黏度较低, 树脂体系在 30 ~ 90 °C 的温

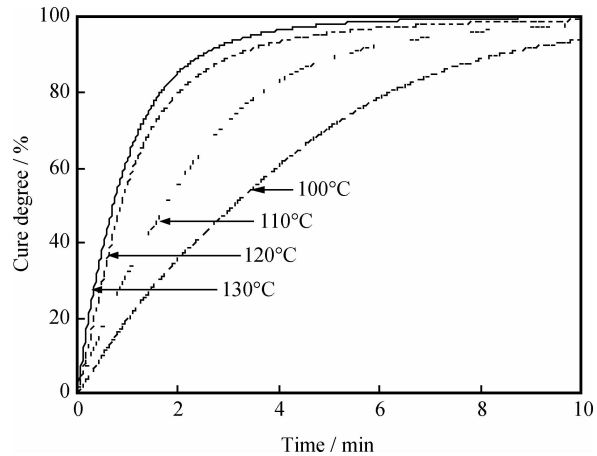


图 5 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系不同温度下恒温 DSC 曲线

Fig. 5 Isothermal DSC at different temperatures for MAA6 - MIM6 - DGEBA resin system

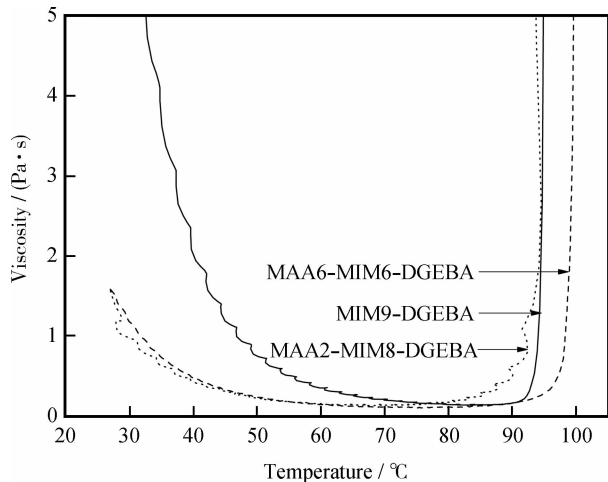


图 6 5 °C/min 下不同树脂体系黏度的变化

Fig. 6 Viscosity of resin formulations at 5 °C/min

度区间内黏度小于 1.0 Pa · s, 具有较好的流动性。图 7 是 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系在不同温度下的恒温流变测试, 可以看到, 30、60、80 °C 下树脂体系的凝胶时间分别为 15、8、4 min。在室温下, 利用 VARIM 工艺, MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系可以在 5 min 内完成 300 mm 流程的灌注, 因此该体系在室温下能够满足本实验中快速灌注工艺的要求。

2.3 树脂浇注体的弯曲性能

图 8 给出了三种配方树脂浇注体的弯曲性能。可以看到, 相比 MIM9 - DGEBA 树脂体系, MAA2 - MIM8 - DGEBA 和 MAA6 - MIM6 - DGEBA 树脂体系的弯曲强度从 89 MPa 分别提高至 109 MPa 和 122 MPa, 分别提高 23% 和 38%。这表明 MAA 的柔性链结构极大地增加了树脂基体固化交联网络的柔

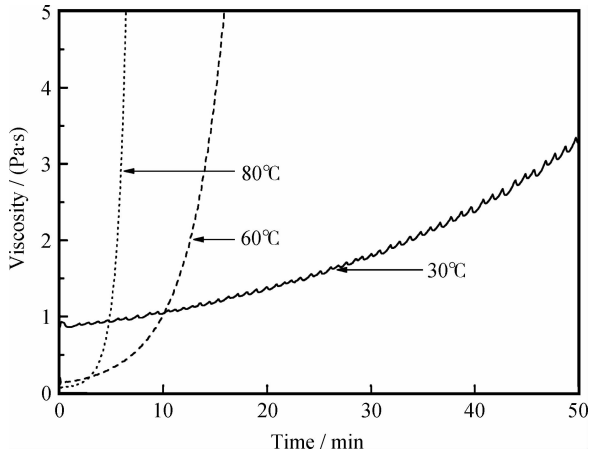


图 7 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系在不同温度下的黏度
Fig. 7 Viscosity of MAA6 - MIM6 - DGEBA resin systems at different temperatures

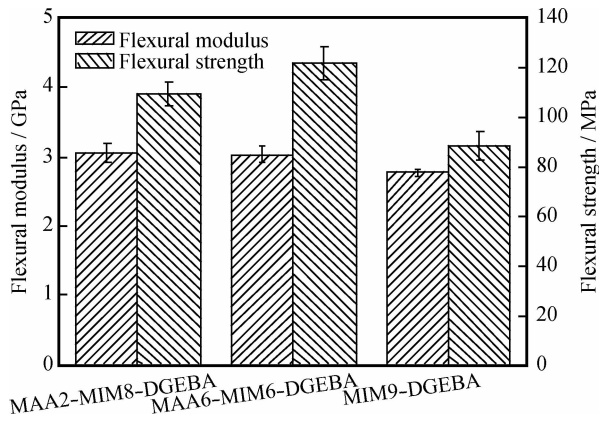


图 8 不同树脂体系浇注体的弯曲性能

Fig. 8 Flexural properties of different resin systems cast

性,从而提高了树脂浇注体的弯曲性能。同时从实验结果还看出, MAA 的加入在增加弯曲强度的同时,没有降低弯曲模量。

2.4 碳纤维/环氧复合材料层板性能

综合树脂的固化行为、流变行为和力学性能,本文中优选出了 MAA6 - MIM6 - DGEBA 体系,采用 VARIM 工艺进行碳纤维/环氧复合材料层板的制备。图 9 为复合材料层板在固化过程中的温度变化情况。可以看出,在 120 °C 下,复合材料层板的温度升温较快,10 min 后达到 130 °C,13 min 后温度趋于稳定,代表着固化反应的结束。实验表明, t_{cure} 为 13 min,复合材料层板固化度可达 95.2%,证明树脂基体具有了较高的交联密度,固化效果良好。通过采用模具、纤维预热技术,有望进一步提高成型效率,缩短固化时间^[10-11]。

图 10 为快速固化碳纤维/环氧复合材料层板试

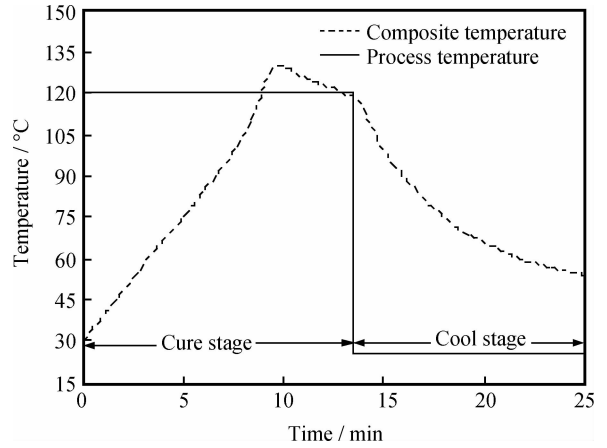


图 9 碳纤维/环氧复合材料快速固化过程中层板内部温度变化
Fig. 9 Temperature history of the carbon fiber/epoxy composite during rapid curing process after resin injection stage

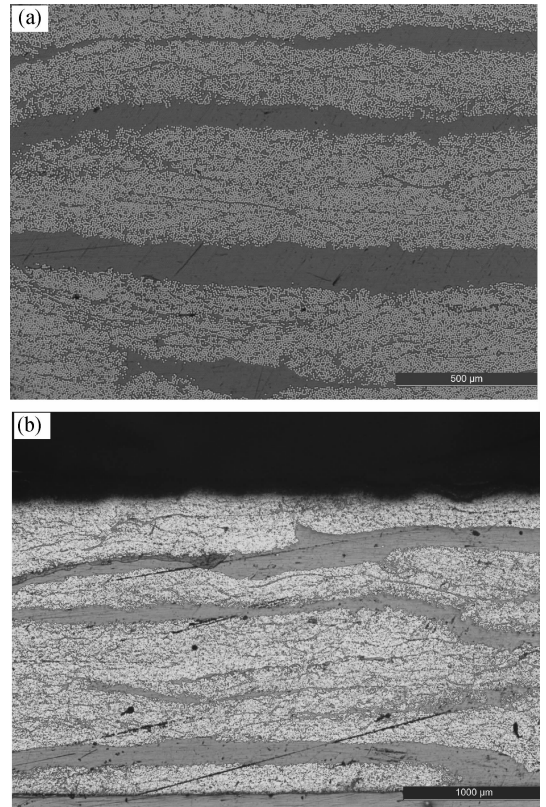


图 10 碳纤维/环氧复合材料层板横截面的光学金相照片

Fig. 10 Optical microscope cross-section images of carbon fiber/epoxy composite laminates

样的横截面金相组织形貌。可见,由于单向纤维织物自身空隙较大,导致层板内部存在一定的富树脂区,但是并未发现明显的空隙和分层缺陷。说明快速固化树脂对碳纤维具有良好的浸润性。

图 11 为快速固化及常规固化工艺制备的碳纤

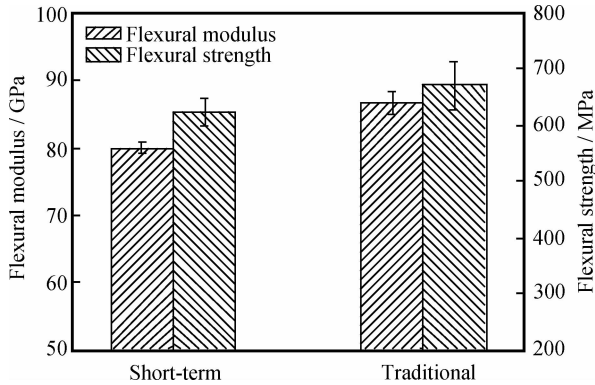


图 11 不同固化工艺下碳纤维/环氧复合材料层板弯曲性能

Fig. 11 The flexural properties of carbon fiber / epoxy composite laminates under different curing schedules

维/环氧复合材料层板的弯曲性能。可以看到, 相比常规固化层板, 快速固化所得层板的弯曲模量和弯曲强度分别降低了 7.7% 和 7.0%, 降低幅度较小。可以认为, 快速固化层板在极大地缩短了成型固化时间的同时, 保证了良好的力学性能。

同时, 通过对层板热性能的分析发现, 快速固化层板的 T_g 为 101 °C, 相比常规固化层板 T_g (107 °C), 降低幅度较小, 证明快速固化碳纤维/环氧复合材料层板具有良好的耐热性能。

3 结论

(1) 利用双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA) 树脂, 改性咪唑 (MIM) 和改性脂肪胺 (MAA) 复配作为固化剂, 开发出了一种快速固化的环氧树脂体系。

(2) 通过真空辅助灌注工艺 (VARIM), 优选的快速固化环氧树脂体系可以在 120 °C 下 13 min 内完成碳纤维/环氧复合材料层板的固化, 固化度达 95% 以上, 层板内部无明显缺陷, 成型质量好, 说明所采用的工艺适合快速成型固化。

(3) 与常规固化碳纤维/环氧复合材料层板相比, 快速固化碳纤维/环氧复合材料层板的弯曲模量、弯曲强度和玻璃化转变温度降低幅度均较小, 在极大缩短成型固化时间的同时, 保证了良好的基本力学性能和耐热性能。

参考文献:

[1] Gutowski T G P. Advanced composites manufacturing[M]. New York: Wiley, 1997.
 [2] Verrey J, Wakeman M D, Michaud V, et al. Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan [J]. Composites Part A: Applied Science

and Manufacturing, 2006, 37(1): 9-22.

- [3] Harper A. MIT offers economic route to high volume RTM [J]. Reinforced Plastics(UK), 1998, 42(5): 28-29.
 [4] 杜善义. 先进复合材料与航空航天 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
 Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12.
 [5] 张纪奎, 酃正能, 关志东, 等. 热固性树脂基复合材料固化变形影响因素分析 [J]. 复合材料学报, 2009, 26(1): 179-184.
 Zhang Jikui, Li Zhengneng, Guan Zhidong, et al. Analysis on factors influencing process-induced deformation for thermoset composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 179-184.
 [6] 陶博然, 李建新, 吴晓青, 等. 超声波法表征纤维增强树脂基复合材料固化行为 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 7-11.
 Tao Boran, Li Jianxin, Wu Xiaoqing, et al. Characterization of the cure behavior of fiber reinforced vinyl-ester composites by ultrasonic wave propagation [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 7-11.
 [7] Kamae T, Oosedo H, Tanaka G, et al. Epoxy resin composition, process for producing fiber-reinforced composite materials and fiber-reinforced composite materials: US Patent, US7148294 B2 [P]. 2006-12-12.
 [8] Kamae T, Tanaka G, Oosedo H. A rapid cure epoxy resin system for a RTM process [J]. Proceedings of 12th US-Japan Conference on Composite Materials, 2006: 390-397.
 [9] Reichwein H, Langemeier P, Hasson T, et al. Light, strong and economical - epoxy fiber-reinforced structures for automotive mass production [C]// Cedric Ball. SPE Automotive Composites Conference. Troy, United States: Society of Plastics Engineers, 2010: 329-348.
 [10] Mitsubishi Rayon Co Ltd. Introduction of new large tow carbon fiber products and PCM technology[EB/OL]. (2012-09-22)[2012-10-15]www.atamachinery.com/UploadFile/other/201209220853494750.pdf.
 [11] Shojaei A, Farrahinia H, Pishvaei S. Effect of system of initiators on the process cycle of nonisothermal resin transfer molding - Numerical investigation [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(1): 138-145.
 [12] Blanchard P J, Rudd C D. Cycle time reduction in resin transfer moulding by phased catalyst injection [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(2): 123-133.
 [13] White S R, Hahn H T. Process modeling of composite materials; Residual stress development during cure: Part I - Model formulation [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(16): 2402-2422.
 [14] White S R, Hahn H T. Process modeling of composite materials; residual stress development during cure: Part II - Experimental validation [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(16): 2423-2453.
 [15] 全国塑料标准化技术委员会塑料树脂产品分会. GB/T

- 9341—2008 塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Plastic Resin Products Branch of National Standardization Technical Committee of Plastics. GB/T 9341 — 2008 Plastics—Determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [16] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 3356—1999 单向纤维增强塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- National Standardization Technical Committee of Plastics. GB/T 3356 — 1999 Test method for flexural properties of unidirectional fiber reinforced plastics [S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.
- [17] Heise M S, Martin G C. Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 39(3): 721-738.
- [18] Rozenberg B A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines [J]. Advances in Polymer Science, 1986, 75: 113-165.
- [19] Mutin I I, Kushch P P, Komarov B A, et al. Mutual influence of polymerization and polycondensation reactions in the curing of epoxide oligomers by amines [J]. Polymer Science USSR, 1980, 22(8): 2001-2008.
- [20] Fernández - Francos X, Cook W D, Serra A, et al. Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1, 6 - dioxaspiro [4, 4] nonan - 2, 7 - dione initiated by tertiary amines: Part IV - Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics [J]. Polymer, 2010, 51(1): 26-34.
- [21] Foix D, Jimenez-Pique E, Ramis X, et al. DGEBA thermosets modified with an amphiphilic star polymer - Study on the effect of the initiator on the curing process and morphology [J]. Polymer, 2011, 52(22): 5009-5017.