

浸渍大丝束碳纤维用高温固化树脂体系研究

刘宝峰 李佩兰 李 峰 李 明

(北京航空材料研究院, 北京, 100095)

摘要 为了满足大丝束碳纤维浸渍的要求, 在 5222 树脂体系的基础上用热塑性树脂进行了改性, 改性后的树脂体系 5222B 黏度增大, 韧性提高, 并适于制备热熔胶膜。本文还给出了 5222B 树脂体系浸渍 48K 大丝束碳纤维制备的预浸料及复合材料的性能, 试验表明该树脂体系具有良好的力学性能、韧性及耐湿热性能。

关键词 大丝束碳纤维 5222B 树脂体系 预浸料

1 前言

大丝束碳纤维(48K以上)由于用民用聚丙烯腈原丝制造而成, 来源容易, 价格便宜, 性能却与日本东丽公司的 T300-12K 碳纤维相当^[1]。随着大丝束碳纤维制造技术的不断完善和成熟, 其质量也将逐渐提高。目前世界上生产大丝束碳纤维的有德国 SGL 公司、美国 GRAFIL 公司和 ZOLTEK 公司。其中 ZOLTEK 公司的大丝束碳纤维性能高, 质量稳定, 产量大, 价格低。现在大丝束碳纤维已广泛应用于建筑修补、体育用品、电子工业、医疗器械及其他民用领域, 随着其价格的进一步下降, 其应用范围势必不断扩大^[2~4]。

由于大丝束碳纤维的纱束粗、毛丝多, 纤维不易展开, 这是制备大丝束碳纤维预浸料及其复合材料必须解决的技术关键。除对预浸设备进行适当改造外, 也对所用树脂体系提出了特殊要求, 树脂体系要黏性适中, 流动性可控制, 有利于大丝束纤维的均匀展开。

为提高黏度, 改善工艺性和韧性, 使其适于用热熔法制备胶膜及预浸料, 在高温固化树脂体系 5222 的基础上进行适当改性, 加入一种热塑性树脂, 改性后的树脂体系命名为 5222B。

本文简要介绍了 5222B 树脂体系的研制过程及其物理性能, 并测试了 5222B / 48K 碳纤维预浸料及复合材料的性能, 为其进一步推广应用奠定技术基础。

2 试验部分

2.1 主要原材料

AG-80 环氧树脂, 上海合成树脂研究所;

DDS 固化剂, 上海制药厂;

聚醚砜, 吉林大学校办工厂;

PANEX33-48K 碳纤维, 美国 ZOLTEK 公司。

2.2 主要设备及仪器

(1) 48in 热熔预浸机(含胶膜机), 最大工作宽度 1200 mm, 国产。

- (2) RS75L 黏度计, 德国进口。
- (3) 电子天平, 感量 0.001 g。
- (4) MTS880 - 50KN 试验机, 美国进口。
- (5) 热压机, 最大压力 2 t, 自制。

2.3 试验方法

- (1) 胶膜和预浸料外观, 目测。
- (2) 预浸料树脂含量或单位面积纤维质量, 按 JC / T 780 - 1987 (1996) 进行。
- (3) 预浸料凝胶时间, 按 JC / T 774 - 1982 (1996) 进行。
- (4) 拉伸性能, 按 GB / T 3354 - 1982 进行。
- (5) 压缩性能, 按 GB / T 3856 - 1983 进行。
- (6) 层间剪切强度, 按 JC / T 773 - 1982 (1996) 进行。
- (7) 弯曲性能, 按 GB / T 3356 - 1982 进行。
- (8) 面内剪切强度、模量, 按 GB / T 3355 - 1982 进行。
- (9) 冲击后压缩强度, 按 BSS - 7260 进行。

2.4 胶膜制备

将已配制好的 5222B 树脂基体加入到 48in 热熔胶膜机的辊子夹区内, 通过调整涂布辊和计量辊的间隙、涂布辊和计量辊的速度及车速等参数, 制备出宽度为 320 mm 的胶膜, 胶膜单位面积质量为 $40 \pm 3 \text{ g/m}^2$, 胶膜外观要求均匀平整, 成膜连续, 黏性适中。

2.5 大丝束碳纤维预浸料制备

用所制备的 5222B 胶膜与 48K 碳纤维在 48in 热熔预浸机上进行复合浸渍, 通过调整预浸温度、压力、速度、纤维张力等工艺参数, 制出 300 mm 的 48 K 碳纤维预浸料, 其单位面积纤维质量为 $130 \pm 5 \text{ g/m}^2$, 预浸料树脂含量为 $38 \pm 3\%$, 预浸料外观均匀、平整、无干纱。

2.6 复合材料层压板的制造

将 16 层 5222B / 48K 碳纤维预浸料按 0° 方向铺贴成单向板, 在热压机上模压成形。所制层合板厚度分别为 $2 \pm 0.2 \text{ mm}$, 纤维体积含量 V_f 为 $60 \pm 3\%$ 。

层合板模压成形工艺: 从室温升至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 加压至合模, 升温速率为 $2 \sim 3^\circ\text{C/min}$, 在 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 下恒温 3h, 自然冷却至室温后, 卸模。

3 结果与讨论

3.1 树脂配方的确定

5222 树脂体系主要由 AG - 80 四官能团环氧树脂和 DDS 固化剂组成, 其碳纤维复合材料已成功应用于某型号军机上, 力学性能较高, 缺点是工艺性差、树脂流动性大, 不适于用热熔法制备连续的胶膜, 且树脂固化后的韧性差, 无法满足大丝束碳纤维对树脂体系的要求。为增加黏度, 在 5222 树脂体系配方基础上添加了热塑性树脂组分, 以控制流动性, 增加韧性, 保证可用热熔工艺制备胶膜, 并对大丝束碳纤维具有良好的浸润性。树脂体系黏度又不能太大, 否则不利于大丝束碳纤维的浸润和展开, 为此, 考察了树脂体系中不同热塑性树脂含量配方的成膜性和浸透性, 结果见表 1。

表 1 不同配方树脂体系成膜性和浸透性比较

编 号	热塑性树脂含量 (%)	成 膜 性 (95℃)	浸 透 性 (100℃)
A	5	不成膜	—
B	10	成膜，难与离型纸剥离	—
C	15	成膜连续，黏性适中	完全浸透纤维，纤维展开良好
D	20	成膜连续，黏性差	纤维未完全浸透，纤维无法展开

由表 1 的试验结果可知，随着热塑性树脂含量的增加，成膜性越来越好，但黏度过大，树脂的黏性及对纤维的浸润性变差，可以看出，配方 C 的成膜性和浸透性最好，故选择配方 C，并将其命名为 5222B。

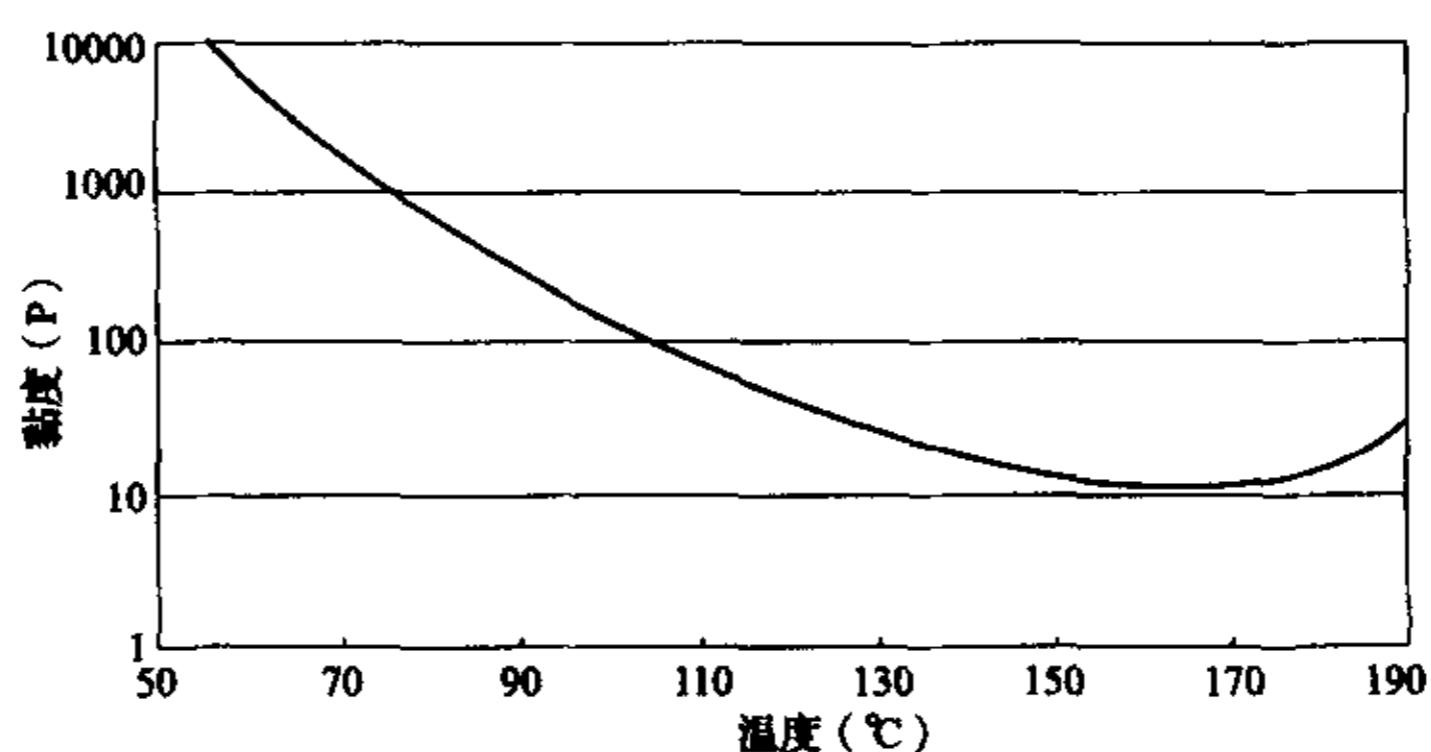


图 1 5222B 树脂体系的黏度 - 温度曲线

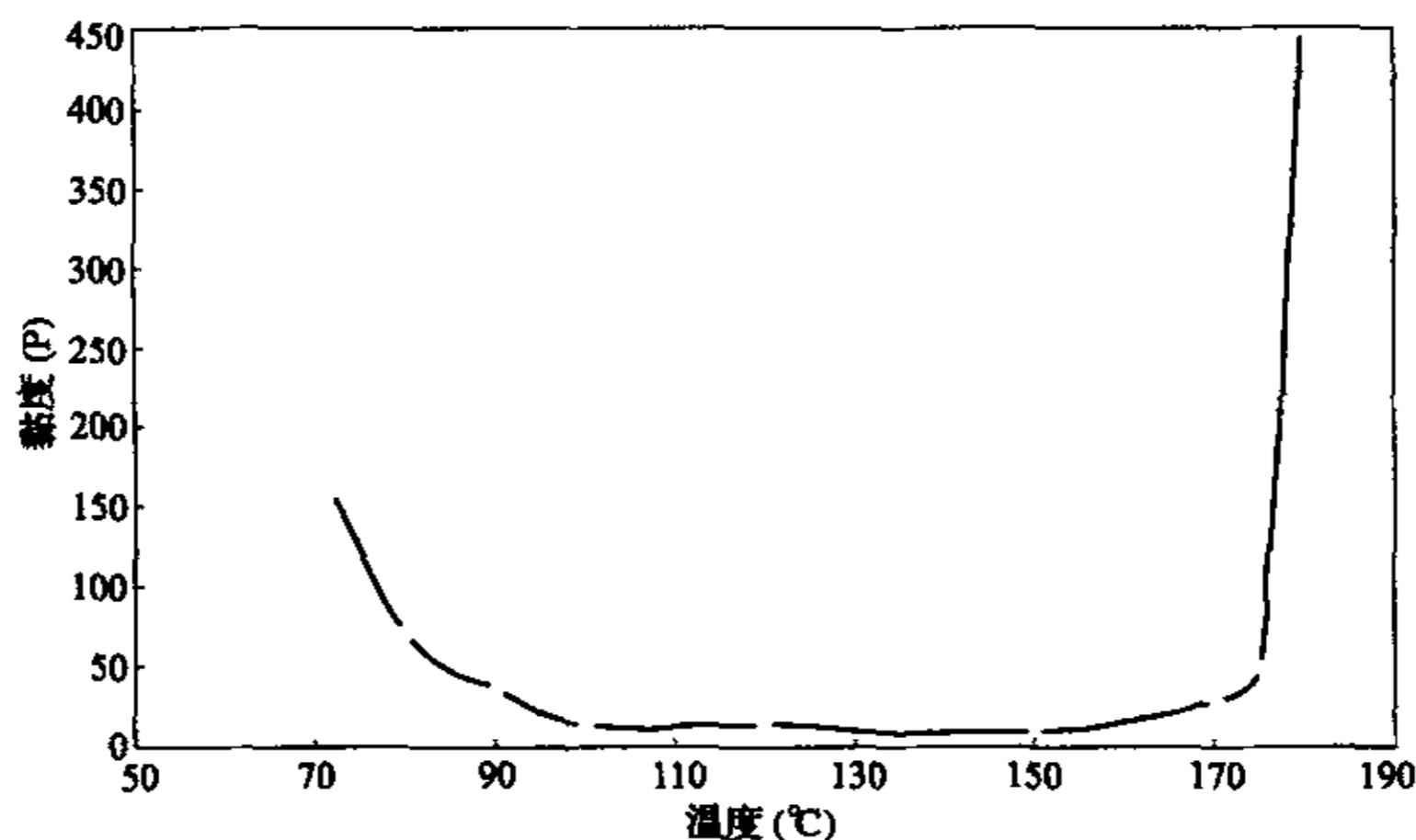


图 2 5222 树脂体系的黏度 - 温度曲线

3.2 5222B 树脂体系的性能

3.2.1 树脂体系的流变性

分别测试了 5222B 和 5222 树脂体系的不同温度下的黏度，并绘制了各自的黏度-温度曲线，见图 1 和图 2。由图 2 可看出，5222 树脂体系在 90℃下的黏度仅为 3500 cps，无法用热熔法制成胶膜，随着温度升高，黏度下降较快，而图 1 中 5222B 树脂体系在 90℃下的黏度约为 50000 cps，可用热熔法制备胶膜，并且随温度升高，黏度下降较平稳，说明黏度是可以控制的，其黏度总体水平较 5222 树脂体系明显增大。

3.2.2 玻璃化转变温度 T_g

5222B 树脂体系常温下为浅黄色黏稠体，黏性较好。用 DMA 法测试其玻璃化转变温度（见图 3），升温速率为 2℃ / min。从图中可以看出，其玻璃化转变温度为 222℃。

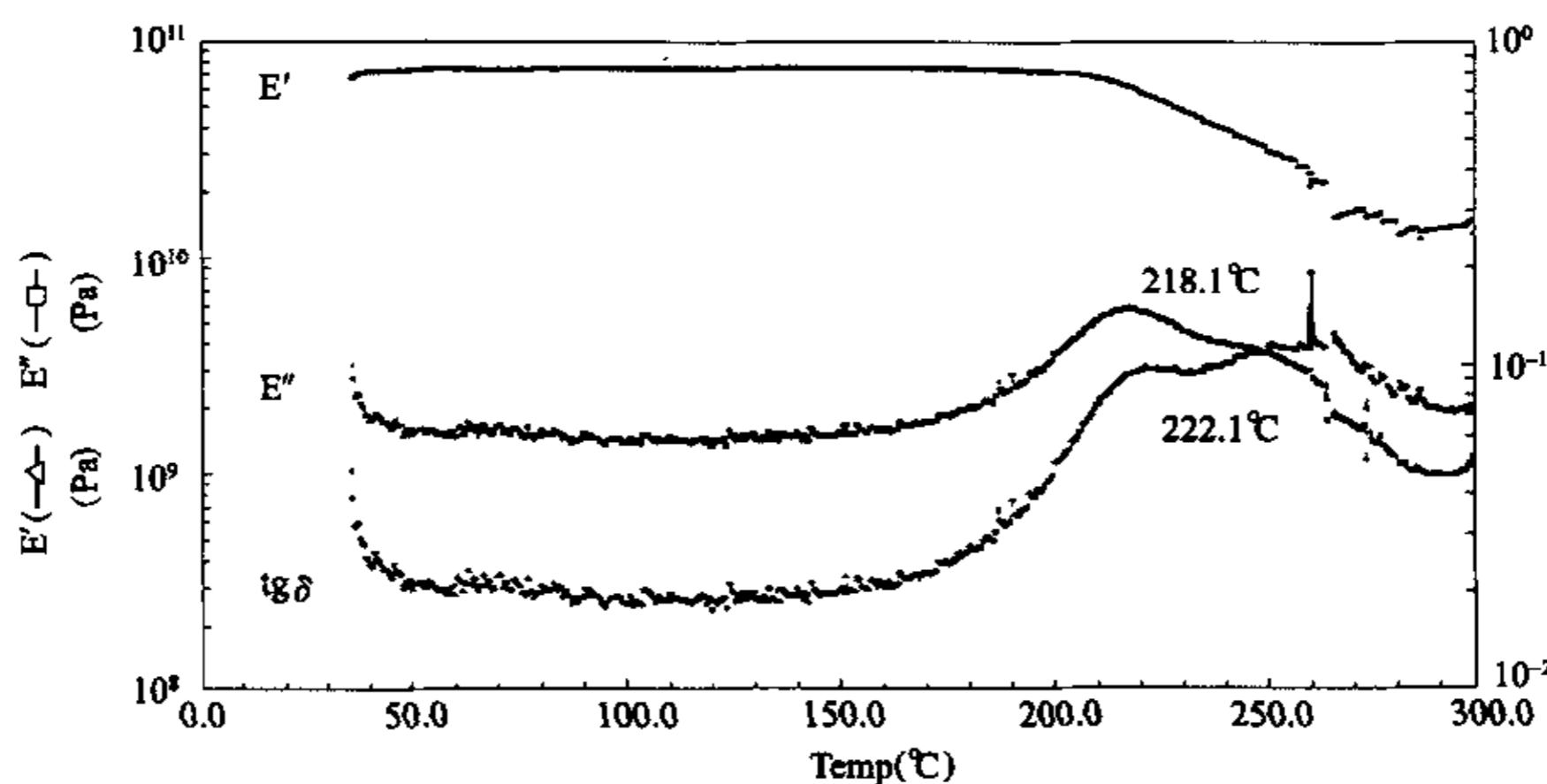


图 3 5222B 树脂体系的 DMA 分析

3.2.3 凝胶时间

分别于不同温度下测定了 5222B 树脂体系的凝胶时间，图 4 为其凝胶时间-温度曲线，从图中可以看出，在成膜温度（90~100℃）时，凝胶时间较长，反应速度较慢，故适于用热熔法工艺制备胶膜。

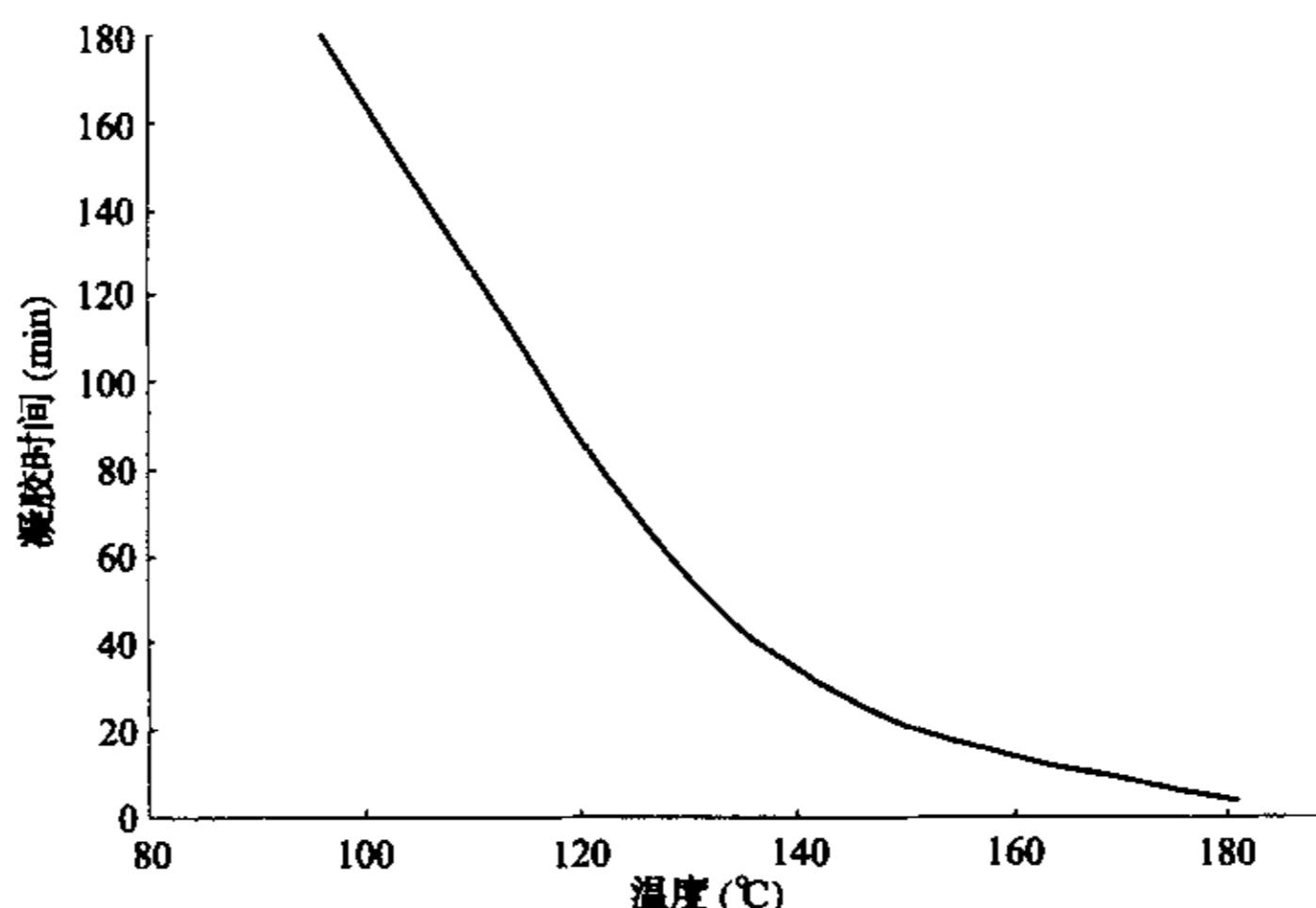


图 4 5222B 树脂体系的凝胶时间-温度曲线

3.2.4 5222B 树脂体系的工艺性

利用 48in 热熔胶膜机制备了多批次 5222B 树脂胶膜，观察了胶膜的黏性、成膜性、脱模性及对 48K 大丝束碳纤维的浸透性，试验结果见表 2。

表 2 不同批次 5222B 胶膜的工艺性能

批次	单位面积质量 (g/m ²)	黏 性	成膜性	脱模性	纤维浸透性
20020610	40.5	适 中	连续成膜	可从离型纸上揭离	良 好
20020723	39.8	适 中	连续成膜	可从离型纸上揭离	良 好
20020805	41.3	适 中	连续成膜	可从离型纸上揭离	良 好
20020827	38.4	适 中	连续成膜	可从离型纸上揭离	良 好

表 2 的试验结果表明，5222B 树脂体系成膜性良好，黏性适中，胶膜易从离型纸上揭离，质量稳定，具有较好的工艺性。

3.3 5222B / 48K 大丝束碳纤维预浸料的物理性能

用制备合格的 5222B 树脂胶膜与一定数量的已展开的大丝束碳纤维进行复合预浸，通过严格控制预浸温度、纤维张力、运行速度等工艺参数，制备出了符合要求的 320 mm 宽的预浸料，预浸料的外观均匀平整，无缝隙，树脂浸透纤维，其物理性能见表 3。

表 3 5222B / 48K 碳纤维预浸料的物理性能

项 目	指 标 值	测 试 值
单位面积纤维质量 (g/m ²)	130 ± 5	132.5
树脂含量 (%)	38 ± 3	37.8
挥发分 (%)	≤ 0.8	0.4
凝胶时间 (min)	—	4.7
流动度 (%)	—	9.6
黏 性	适 中	适 中

3.4 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料的力学性能

为评价 5222B 树脂体系的综合性能，首先考察了 48K 碳纤维复合材料单向板的力学性能，分别测试了其纵横向拉伸性能、纵横向压缩性能、主泊松比、面内剪切性能、层间剪切强度等，并与目前已应用于飞机结构件的 5222 / T300 - 3K 复合材料进行了对比，结果见表 4。

由表 4 可以看出，48K 碳纤维复合材料单向板的纵横向拉伸强度、纵横向压缩强度、面内剪切强度、层间剪切强度、主泊松比等都不低于 T300 - 3K 碳纤维复合材料的相应性能，这说明 5222B 树脂基体对 48K 碳纤维的浸润性较强，界面黏结性良好，表现为面内剪切强度和层剪强度较高。

表 4 5222B / 48K (A) 和 5222 / T300 - 3K (B) 复合材料单向板常温下力学性能对比

项 目	A	B ^[5]
纵向拉伸强度 (MPa)	1510	1490
纵向拉伸模量 (GPa)	130	135
横向拉伸强度 (MPa)	55.3	40.7
横向拉伸模量 (GPa)	8.50	9.4
纵向压缩强度 (MPa)	1369	1210
纵向压缩模量 (GPa)	130	134
横向压缩强度 (MPa)	240	197
横向压缩模量 (GPa)	10.7	10.8
面内剪切强度 (MPa)	110.5	92.3
面内剪切模量 (GPa)	4.51	5
主泊松比	0.338	0.28
层间剪切强度 (MPa)	109	100

为了评价 5222B 树脂体系的韧性，测试了 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料的开口拉伸强度、开口压缩强度、边缘分层、 G_{Ic} 、 G_{IIc} 、冲击后压缩强度等，结果见表 5，研究结果表明 5222B 树脂体系具有较好的韧性。

表 5 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料韧性数据

性 能	典 型 值	试 验 方 法
带孔拉伸强度 (MPa)	322	HB6740 - 1993
带孔压缩强度 (MPa)	300	HB6741 - 1993
边缘分层 (J/m^2)	286	HB7071 - 1994
I型极限应变能释放率 (G_{Ic}) (J/m^2)	221	HB7402 - 1996
II型极限应变能释放率 (G_{IIc}) (J/m^2)	514	HB7403 - 1996
冲击后压缩强度 (MPa)	194	BSS - 7260

3.5 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料的耐湿热性能

为了评价 5222B 树脂体系的耐湿热性能，考察 5222B / 48K 复合材料在经湿热（ $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度大于等于 95%）1000 h 处理后的性能，测试其吸湿率及在室温和 130℃下的弯曲性能和层间剪切性能，并与 5222 / T300 - 3K 复合材料的相应性能^[5]进行了对比，结果见表 6。

表 6 5222B / 48K 和 5222 / T300 - 3K 碳纤维复合材料的耐湿热性能

项 目	5222B / 48K		5222 / T300 - 3K	
	测试值	保持率 %	测试值	保持率 %
吸湿率 (%)	1.06	—	1.41	—
弯曲强度 (MPa)				
干态 室温	1610	—	1840	—
湿态 室温	1550	96.3	1560	84.8
80℃	1200	74.5	—	—
130℃	856	53.2	975	52.9
弯曲模量 (GPa)				
干态 室温	114	—	124	—
湿态 室温	111	97.4	124	100
80℃	114	100	—	—
130℃	110	96.5	121	97.6
层间剪切强度 (MPa)				
干态 室温	107	—	104	—
湿态 室温	79.6	74.4	89	85.6
80℃	58.2	54.4	—	—
130℃	40.0	37.4	43	41.3

由表 6 试验结果可以看出, 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料经湿热处理后的性能保持率与 5222 / T300 - 3K 相当。并且, 前者的吸湿率低于后者, 说明 5222B 树脂体系的耐湿热性能优良。

4 结论

(1) 所研制的 5222B 树脂体系黏性适中, 流动性可控制, 适于热熔法工艺制备胶膜, 满足了大丝束碳纤维的浸润要求。

(2) 可用 5222B 树脂体系浸渍 48K 碳纤维制备出符合要求的预浸料。

(3) 5222B / 48K 大丝束碳纤维复合材料具有较高的力学性能, 试验表明 5222B 树脂体系具有良好的韧性及湿热性能, 在结构上有一定可用性。

参 考 文 献

- 1 赵稼祥. 大丝束碳纤维及其应用[J]. 纤维复合材料, 1999, 4: 52~55
- 2 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维的新进展[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26 (5): 12~16
- 3 罗益锋. 新世纪世界碳纤维透视[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25 (1): 1~7
- 4 Large tow carbon fiber benefits sporting goods[J]. Reinforced plastics, 1999, 3: 38~41
- 5 陈绍杰等. 复合材料设计手册[M]. 北京: 航空工业出版社, 1990.

STUDY ON A RESIN SYSTEM CURING AT HIGH TEMPERATURE FOR IMPREGNATING THE LARGE - TOW CARBON FIBER

Liu Baofeng Li Peilan Li Feng Li Ming

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095)

Abstract The resin system 5222B curing at high - temperature which can be used to impregnate the large - tow carbon fiber is mainly introduced in the paper. It is developed on the basis of 5222 resin system by adding some thermoplastics, the resin film can be made successfully with hot - melt process because of its suitable viscosity. In addition, the properties of 5222B / 48K prepreg and composite are also tested here. The results indicate that this resin system has good mechanical properties、medium toughness and good resistance to hot - wet.

Keywords large - tow carbon fiber, 5222B resin system, prepreg

作者:

刘宝峰, 李佩兰, 李峰, 李明

作者单位:

北京航空材料研究院(北京)

相似文献(1条)

1. 学位论文 王亮 聚芳醚酮改性环氧树脂体系/大丝束碳纤维复合材料性能研究 2007

本文通过用聚芳醚酮共混改性我公司原用环氧树脂体系,研制了新的改性环氧树脂体系。用红外光谱分析仪、差式扫描量热仪、动态热机械分析仪等设备分析了改性后的树脂基体,用电子扫描电镜对改性环氧树脂体系/大丝束碳纤维预浸料进行了扫描电镜分析,测试了改性环氧树脂体系/大丝束碳纤维复合材料的常规力学强度、韧性性能、耐湿热性能以及耐介质性能。

实验结果表明:改性后的环氧树脂体系较好的解决了与大丝束碳纤维的相容性问题,改性环氧树脂体系/大丝束碳纤维预浸料可以满足大丝束碳纤维替代小丝束碳纤维后其复合材料构件铺层设计不变的要求,改性环氧树脂体系/大丝束碳纤维复合材料层压板的全面性能测试结果代表了工程应用水平,其优良的综合性能可满足100℃下长期工作的民用航空复合材料构件的使用要求。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_5804987.aspx

授权使用: 湖南大学(hunandx), 授权号: cdbb2c1d-01b0-4793-af6-9e5200f07257

下载时间: 2010年12月20日