

一种阻燃环氧树脂复合材料性能研究

Performance study on the flame retardant epoxy resin composites

乌云其其格

(中航复合材料有限责任公司, 北京, 100095)

Wuyunqiqige

(AVIC Composite Corporation LTD, Beijing, 101300, China)

摘要: 用热熔共混法制备一种增韧阻燃改性的 125/1h 固化的树脂体系。该树脂的增韧改性考虑了树脂的耐热性, 改性后的树脂固化物的玻璃化转变温度为 145℃, 阻燃改性时考虑了无卤阻燃, 确定固化工艺时保证力学性能的前提下考虑了低的固化温度和短的固化周期。本文中树脂的粘度-温度曲线、凝胶时间-温度曲线、DSC 进行分析, 确定了树脂的固化工艺。采用热熔胶膜法制备玻璃布、和碳布预浸料; 采用模压法制备层压板, 采用真空袋法制备滚筒剥离强度试样; 对预浸料和复合材料进行物理性能和力学性能测试, 对比预浸料蜂窝夹层结构的滚筒剥离强度, 结果表明, 树脂预浸料自粘性较好, 夹层结构的滚筒剥离强度高, 满足应用指标要求, 制备夹层结构时预浸料可以直接粘接蜂窝芯材, 比起使用胶膜粘接芯材和蒙皮制备夹层结构, 简化了工艺, 并减轻结构重量。对玻璃布预浸料复合材料层压板进行垂直燃烧、烟密度和氧指数的测定, 结果表明, 玻璃布复合材料的燃烧性能较好, 可以用于具有阻燃要求的复合材料结构件。

关键词: 阻燃; 树脂; 复合材料; 性能; 自粘性

Abstract:

The toughening and flame retardant modification resin system cured in the time of 125/1 h is prepared by melt blending method. The heat resistance of resin is considered for the resin toughening modification, and the glass transition temperature of the modified resin cast has been changed as 145 °C. The flame retardant is improved by combine no halogen flame retardant and a small amount of bromine flame retardant, and the low curing temperature and curing cycle short are taken into account in the determination of the curing process under the premise of good mechanical performance. This article analysis the resin viscosity-temperature curves, glue solidified time-temperature curves and DSC, and the resin curing process is determined. The glass cloth, carbon cloth and aramid presoak cloth material, laminate and drum peel strength specimens are prepared by the hot melt adhesive film, compression molding and vacuum bag samples, respectively. The physical properties and mechanical properties of the presoak material and composite material are tested, the results show that the resin presoak material has good self-adhesive and the roller peel strength of sandwich structure is higher, which meet the requirements of application metrics, compared with the presoak honeycomb sandwich structure. The honeycomb core material can be directly bonded by presoak material in the preparation of sandwich structure, which simplify the process and reduce the structure weight compared with sandwich structure prepared by using film adhesive core material and skin. The vertical combustion, smoke density and oxygen index determination test are conducted for glass cloth presoak composite laminate, the results show that the glass cloth composite has high combustion performance, which can be used for composite structures with flame retardant requirement.

Keywords: flame retardant; resin; composites; performance; self-adhesive

环氧树脂因具有良好的耐化学性、低收缩、高强度和优异的工艺性而在不同领域得到广泛应用。但环氧树脂容易燃烧, 一般环氧树脂的氧指数为 19.8, 不能用于对燃烧性能有要求的场合, 需要对其进行阻燃改性。其改性方法可分为两类: 添加型阻燃环氧树脂和反应型阻燃环氧树脂^[1]。

以双酚 A 环氧为主组分, 选用合适的增韧剂、固化剂、阻燃剂和促进剂等填料, 调整树脂配方研制了一种中温固化阻燃环氧树脂。该树脂采用潜伏性胺类固化剂和一种中温固化促进剂, 使树脂在 100℃~150℃固化^[2~5]。阻燃方面尽量采用无卤阻燃剂^[6, 7], 树脂复合材料具有较好的阻燃性。增韧方面选用中温固化胶黏剂用增韧剂, 使树脂具有较好的韧性, 使预浸料具有自粘性, 可直接用于蜂窝或泡沫夹层结构, 不需要胶膜, 能达到减重的目的。树脂体系的加压范围宽, 固化工艺简单, 固化时间短, 成型成本低, 固化工艺参数适应性强。本文中主要对树脂的流变性能、凝胶时间和 DSC 分析进行探讨, 确定了固化工艺。采用热熔两步法制备碳纤维和玻璃布预浸料。对预浸料及复合材料的物理性能、力学性能、燃烧性和耐热性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原材料

阻燃环氧树脂：自制，主组分为双酚 A 环氧。

CF3011 碳布：威海拓展纤维有限公司生产，采用 CCF300 碳纤维编织而成的平纹碳布，单位面积质量为 $193 \pm 8 \text{g/m}^2$ 。

EW250F-120 玻璃布：中材科技股份有限公司生产，采用无碱玻璃纤维编织而成的八枚缎玻璃布，单位面积质量为 $290 \pm 10 \text{g/m}^2$ 。

1.2 仪器设备

48" 热熔预浸机（含胶膜机），德国进口；

Instron 5582 万能试验机，美国进口；

Q10 差示扫描量热仪：美国 TA 公司；

AR2000 型流变仪：美国 TA 公司。

1.3 测试方法

预浸料单位面积质量和树脂含量：按 JC/T 780-87 进行。

预浸料挥发物含量：按 JC/T 776 进行。

拉伸性能：按 GB/T 3354 进行。

压缩性能：按 GB/T 3856 进行。

弯曲性能：按 GB/T 3356 进行。

层剪强度：按 JC/T 773 进行。

滚筒剥离强度：按 Q/6S 1145 进行。

烟密度：按 HB 6577 进行。

氧指数：按 GB/T 8924 进行。

垂直燃烧：按 HB 5469 进行。

1.4 预浸料、层合板及夹层板的制备

1.4.1 预浸料的制备

中温固化阻燃环氧树脂适用于两步热熔工艺法制备预浸料。根据中温固化阻燃环氧树脂的流变性能和凝胶时间确定制备胶膜和预浸料工艺参数，胶膜工艺参数有制备胶膜的涂胶温度、涂胶速率；制备预浸料的工艺参数有浸渍速率为、浸渍温度和各辊间距等。按确定的工艺参数调整设备可制备满足要求的，外观合格的预浸料。所制备的阻燃环氧树脂的CF3011碳布预浸料和EW250F玻璃布预浸料的物理性能满足表1的技术要求。

表1 预浸料的物理性能指标值
Tab.1 Physical properties of prepreg

项 目	CF3011 碳布预浸料	EW250F 玻璃布预浸料
预浸料面密度, g/m^2	402 ± 20	590 ± 30
树脂含量, %	52 ± 2	50 ± 3
挥发分含量, %	≤ 0.8	≤ 0.8

1.4.2 层合板的制备

按层合板铺层要求将预浸料裁剪，按经向对经向铺贴，放入涂有脱模剂（或覆有隔离膜）的模具内，用限位条控制其厚度，用模压法成型。

1. 4. 3 夹层板的制备

试样用芯材为 NA-G5 铝蜂窝，其厚度为 16mm。上下面板铺层对称铺贴，布的经向与试件最大尺寸及蜂窝的 L 方向平行。纬纱面与蜂窝接触。将组装好的真空袋放入烘箱内，边抽真空边升温，真空度为 0.08~0.1MPa，由室温升至 125±5℃，在 125±5℃下保温 60min，自然冷却至 60℃以下取出。

1. 4. 4 燃烧性能试样的制备

采用 EW250F 玻璃布预浸料模压法制备烟密度、氧指数和垂直燃烧用层合板。单层厚度为 0.24，玻璃纤维体积含量约为 48%。

2 结果与讨论

2. 1 树脂体系固化工艺

通过树脂体系的凝胶粘-温曲线、时间与温度的关系、DSC 分析，确定自粘阻燃中温固化环氧树脂的固化工艺。

2. 1. 1 粘度-温度曲线

树脂及预浸料的工艺性能主要由树脂体系的粘-温曲线决定，粘度低时，不容易成膜，无法用二步热熔法制备预浸料，并且制备层合板或制件时，树脂对温度和压力敏感，不易控制工艺，造成层合板或制件缺胶或分层等缺陷。粘度过高时，树脂不易浸透织物，并且预浸料粘性差，变硬，工艺性差等现象。因此树脂体系粘度-温度曲线对预浸料的制备和制件成型有一定的指导意义。当升温速率为 2℃/min 时，所测得的树脂体系粘度-温度曲线见图 1。

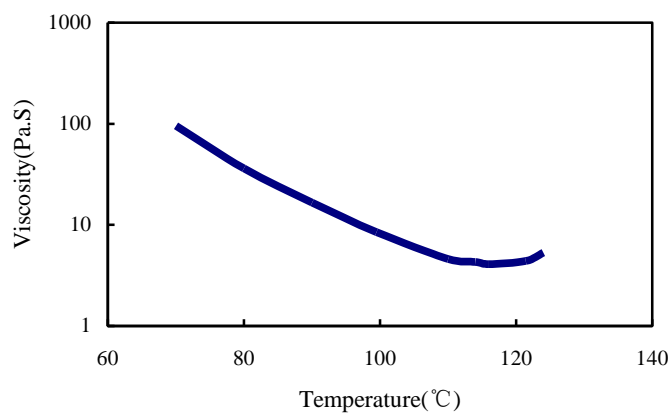


图 1 树脂体系粘度-温度曲线

Fig.1 Viscosity-temperature curve of resin

从图 1 可见，曲线粘度最低点出现的温度约为 110~120℃，并且最低点的粘度大于 5~10Pa·S，表明树脂体系的粘度比较大，对加压点的选择不敏感，具有良好的操作性及成形工艺适应性好的特点。

2. 1. 2 凝胶时间与温度的关系

温度直接影响到树脂体系凝胶时间的长短，而凝胶时间是影响固化工艺和贮存期的关键因素。在不同温度下测试树脂的凝胶时间，凝胶时间-温度关系见图 2。

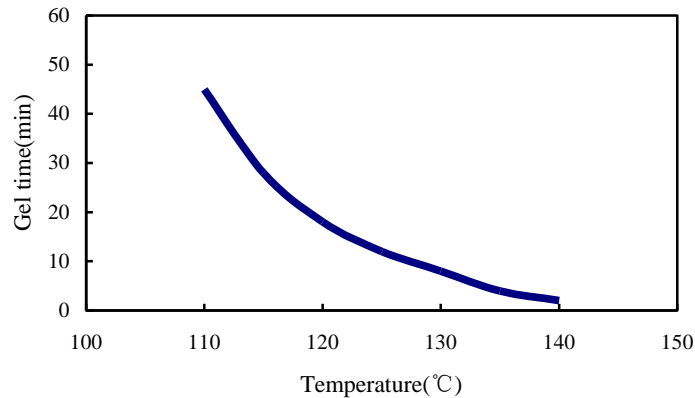


图2 树脂凝胶时间-温度关系曲线
Fig.2 Gel time -Temperature curve of resin

由图2结果可见，树脂体系在110℃以下温度下凝胶时间较长，说明树脂体系的潜伏性好，树脂及预浸料的低温贮存期长，热熔预浸参数的选择范围宽。120℃以后很快凝胶固化。

2. 1. 3 DSC 分析

通过DSC分析可以初步确定树脂体系的固化工艺。树脂的固化工艺一般是在恒温条件下进行的，而DSC分析通常采用的是等速升温法，对树脂体系采用不同的升温速率，DSC曲线的峰值温度有明显的差异，为了消除这种影响，将其峰始温度 T_t 、峰值温度 T_p 、峰末温度 T_e 对升温速率 β 作图。应用外推法求升温速率为 $0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的温度，从而确定最佳固化工艺范围。树脂体系的DSC结果见表2。树脂体系的峰温-升温速率的关系见图3。

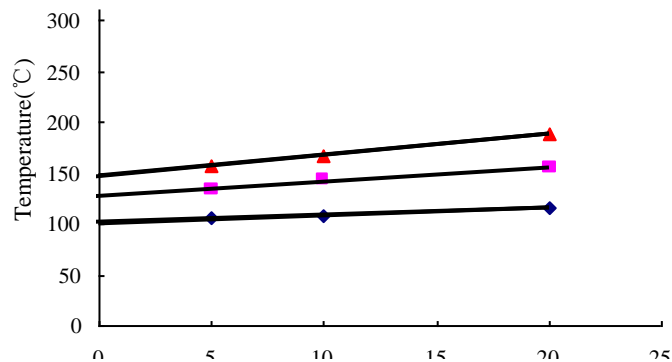


图3 树脂体系温度(T)-升温速率(β)关系曲线
Fig.3 The curves of resin's temperature(T)-heating ratio(β)

从图3可见，外推至升温速率为 $0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的峰始温度 T_t 、峰值温度 T_p 、峰末温度 T_e 为 102°C 、 126°C 、 144°C 。结合粘度-温度曲线，其层合板在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 下固化。结合 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 时的凝胶时间，其层合板固化工艺定为 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 固化60min。

通过以上分析，确定树脂体系复合材料层合板的固化工艺为：室温加压，由室温升温至 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ ；在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 下保温60min。因此树脂预浸料的固化工艺简单，固化温度低，时间短。

2. 3 预浸料的制备及其复合材料性能

2. 3. 1 预浸料制备及物理性能

通过两步热熔工艺法制备预浸料。结合阻燃环氧树脂的流变性能和凝胶时间确定制备预浸料工艺参数，工艺参数有制备胶膜的涂胶温度、涂胶速率、制备预浸料的浸渍速率、浸渍温度和各辊间距等。按确定的工艺参数调整设备可制备满足要求的，外观合格的预浸料。对所制备的预浸料进行物理性能测试，其结果如表 2。

表 2 阻燃环氧树脂预浸料物理性能
Tab.2 Physical properties of flame retardant epoxy prepreg

项 目	CF3011 预浸料		EW250F 预浸料	
	指标	实测值	指标	实测值
预浸料面密度, g/m ²	402±20	405	590±30	591
树脂含量, %	52±2	52.5	50±3	50.2
挥发分含量, %	≤0.8	0.2	≤0.8	0.18

由表 2 结果可知，采用热熔法制备的环氧树脂预浸料的物理性能满足工程指标要求。因为是采用热熔法制备预浸料，所以所制备的预浸料挥发分含量低，有利于制造低孔隙率的复合材料制品。

2. 3. 2 复合材料力学性能

用环氧树脂预浸料制备复合材料层合板和夹层板，测试了复合材料层合板的常温力学性能，结果见表 3。

表 3 层合板力学性能
Tab.3 Mechanical properties of laminates

项 目	CF3011 预浸料		EW250F 预浸料	
经向拉伸强度, MPa	≥500	862	≥450	535
经向拉伸模量, GPa	65±8	65.2	22±5	22.6
经向压缩强度, MPa	≥300	486	≥350	356
经向压缩模量, GPa	58±8	56.8	22±5	22.7
经向弯曲强度, MPa	≥650	722	≥400	587
经向弯曲模量, GPa	58±8	56.2	21±5	22.4
短梁剪切强度, MPa	≥50	59.8	≥45	59.3
滚筒剥离强度, N·mm/mm	上板	≥27	≥35	64.0
	下板	≥32	≥40	76.9

由表 3 可以看出，中温固化阻燃环氧树脂碳布和玻璃布复合材料层合板常温力学性能比较高，尤其是短梁剪切强度比较高，说明中温固化阻燃环氧树脂和三种纤维布表面相容性好。中温固化阻燃环氧树脂预浸料蜂窝夹层板的滚筒剥离强度高，说明树脂预浸料的自粘性强。

2. 3. 2 玻璃布预浸料复合材料阻燃性能

用中温固化阻燃环氧树脂玻璃布预浸料制备复合材料层合板测试了烟密度、氧指数和垂直燃烧性结果见表 4。结果表明，EW250F 玻璃布复合材料的燃烧性能达到了指标要求，并且烟密度低，氧指数高，具有良好的阻燃性。

表 4 层合板燃烧性能
Tab. 4 combustion performance of laminate

性能	要求	测试值
60s/垂直	离火自熄时间/s	≤15
	焦烧长度 mm	≤152
	滴落物	无
烟密度	≤200	92.03
氧指数	-	36.2

2. 3.3 阻燃自粘性树脂体系复合材料玻璃化转变温度

玻璃化转变是非晶态聚合物固有的性质，是聚合物高分子运动形式转变的宏观体现。聚合物通常处于高弹态、玻璃态和粘流态三种状态。通常把高弹态和玻璃态之间的转变称为玻璃化转变，对应的转变温度称为玻璃化转变温度（ T_g ）。它直接影响到材料的耐热性。聚合物材料的许多特性，如变形、模量、体积、膨胀系数、比热、导热系数、介电常数等均在玻璃化转变温度（ T_g ）发生显著变化，因此基于不同测试原理来测试玻璃化转变温度（ T_g ）^[8]。热固性树脂复合材料一般采用动态热机械法（DMA 法）来测定玻璃化转变温度（ T_g ）。本文中采用 DMA 法，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 下，测试阻燃自粘性树脂复合材料的玻璃化转变温度，结果见图 4。从图 4 可见，复合材料的玻璃化转变温度在 145°C 左右。对于在 125°C 下固化的中温固化树脂来讲，耐热性比较好。

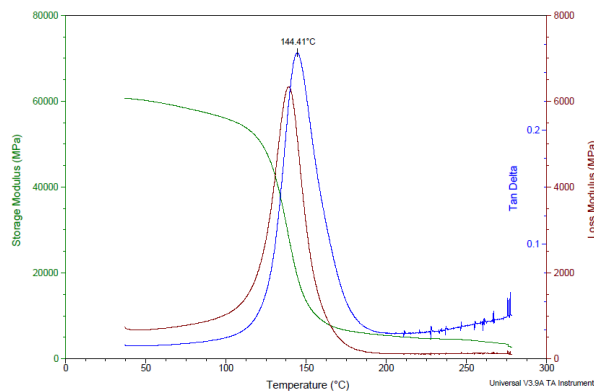


图 4 复合材料的玻璃化转变温度
Fig.4 Glass-transition temperature of composite

3 结论

1. 通过粘度-温度关系、凝胶时间-温度关系和 DSC 分析确定了树脂的固化工艺。阻燃自粘性树脂体系的固化工艺为：起始至 110°C 加压，由室温升温至 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ ；在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 下保温 60min。
2. 预浸料的加压范围宽，工艺适应性强度，固化工艺简单，固化温度低，时间短，能够较低的成本制备复合材料制件。
3. 阻燃自粘性树脂适合热熔两步法制备碳布和玻璃布预浸料，预浸料的物理性能满足要求，复合材料力学性能高，满足工程指标要求。夹层板滚筒剥离强度高，预浸料具有自粘性。
4. 玻璃布预浸料复合材料的阻燃性能较好，具有较好的耐热性。

4 参考文献

- [1] 郝惠军, 许晶晶, 肖卫东, 耐高温及阻燃环氧树脂改性的研究进展[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2):40-43
- [2] 毕春华, 甘常林, 赵世琦. 环氧树脂固化促进剂作用特性研究[J]. 热固性树脂, 1996, 第 2 期:34-37
- [3] 孙磊, 梁志杰, 原津萍. 一种中温固化高强度环氧胶粘剂的研制[J]. 粘接, 2003, 24(5):19-21
- [4] 亢雅君, 殷立新. 环氧树脂中温固化促进剂评述[J]. 热固性树脂, 1995, 第 2 期:47-51。
- [5] 李志君, 李学成. 中温固化环氧树脂复合材料基体的研究[J]. 热固性树脂, 1997(1):25-28
- [6] 尹月, 夏英, 无卤阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(9):76-79。
- [7] 方雷, 石光, 李国明, 环氧树脂的阻燃性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(7):53-55
- [8] 赵军, 白萍, 动态热机械分析法对环氧树脂固化程度的研究[J]. 中国胶黏剂, 2001, 10(3):33-34