

科学研究

RTM 用 6818 高温固化环氧树脂的 固化工艺与耐热性研究

杜姝婧 龚文化 许亚洪

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

摘 要 通过差示扫描量热分析(DSC)研究了自制树脂传递模塑(RTM)用 6818 高温环氧树脂体系的固化反应特性,采用外推法和红外光谱(FT-IR)确定了 6818 树脂体系的最佳固化工艺,通过动态热机械分析(DMA)对树脂体系的耐热性能进行了研究。研究表明,固化过程中树脂体系的各组分反应同步,反应放热峰达到 252.5℃;树脂体系的最佳固化工艺为 130℃ 2h 然后再 180℃ 2h;树脂的玻璃化转变温度为 232℃,树脂具有良好的耐高温性能,能在 130℃ 的温度条件下长期使用。

关键词 环氧树脂,耐高温,固化工艺,玻璃化转变温度

Study on curing process and heat resistance of 6818 heat temperature curing epoxy resin system for RTM

Du Shujing Gong Wenhua Xu Yahong

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract The curing reaction characteristic of 6818 heat temperature curing epoxy resin system for resin transfer molding (RTM) was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The best curing process was determined by extrapolation and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The heat resistance was tested by dynamic mechanical analysis (DMA). The experimental results showed that all components of the resin system reacted synchronously during the curing process. The peak value of exothermic reaction reached 252.5℃. The best curing cycle was 130℃ 2h and then 180℃ 2h. The glass transition temperature was 232℃. The resin system had excellent heat resistance and could be used for a long time during 130℃.

Key words epoxy resin, heat resistance, curing process, glass transition temperature

环氧树脂具有优良的化学稳定性能、力学性能、耐高低温性能、粘接性能以及良好的工艺性能等特点,已成为高性能树脂基复合材料中最常用树脂基体之一,广泛应用于航空航天、电子、船舶以及汽车等领域^[1-5]。复合材料低成本液态成型工艺,如树脂传递模塑(RTM)、真空辅助成型(VARI)等已广泛应用于复合材料多个领域,并逐渐从次承力件向主承力件延伸^[6-9]。随着复合材料构件在武器装备中的不断拓展,对复合材料性能的要求也越来越高,特别是对材料的耐高温性能提出了较为苛刻的要求,中温固化环氧树脂已不能满足新型武器装备的使用要求,提高环氧树脂的耐高温性能已成为环氧树脂高性能化研究的重要方面之一^[10-15]。

针对航天主承力结构件纤维体积含量高、注胶

时间长等特点,本研究开发了一种 RTM 用高温固化环氧树脂体系 6818。该树脂体系是一种单组分高温固化环氧树脂体系,具有黏度低、注胶温度低和 RTM 工艺适用期长等优点。6818 环氧树脂在 180℃ 条件下固化成型,固化后的复合材料可在 130℃ 及以下长期使用。本研究对该树脂体系的固化反应特性、固化工艺以及耐热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

6818 高温环氧树脂体系,航天特种材料及工艺技术研究所。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC-822 型)、动态热

机械分析仪(DMA, DMA-861 型), 瑞士 METTLER 公司

1.2 样品的制备

树脂浇铸体的制备。将树脂预热至 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, 然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)进行抽真空脱泡处理, 脱泡时间约 30min, 加热将树脂固化。固化工艺分别为 130°C 2h, 然后 180°C 2h; 130°C 2h, 然后 180°C 2h, 再 200°C 2h。

1.3 样品的测试

采用差示扫描量热仪(DSC, DSC-822 型, 瑞士 METTLER 公司)分析树脂的固化反应特性, 温度范围 $25 \sim 300^\circ\text{C}$, 升温速率分别为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用动态热机械分析仪(DMA, DMA-861 型, 瑞士 METTLER 公司)分析树脂的耐热性能, 加载方式为三点弯曲法, 测试频率 1Hz, 温度范围 $25 \sim 250^\circ\text{C}$, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 树脂浇注体试样加工成 $70\text{mm} \times 6\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 树脂的固化反应特性分析

在升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 6818 树脂的 DSC 曲线见图 1。从图可以看出, 6818 树脂只有 1 个单一的放热峰, 说明固化过程中树脂体系中各组分反应同步进行, 树脂的反应温度比较高, 反应放热峰达到 252.5°C , 这表明该树脂为高温环氧树脂体系, 由于树脂的放热峰较窄, 放热量很高, 说明树脂在反应过程中放热比较集中, 因此在固化过程中应设置保温阶段, 以免热量聚集导致爆聚。

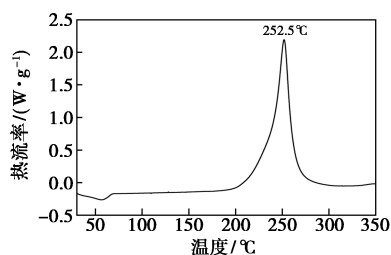


图 1 6818 树脂的 DSC 曲线图

2.2 树脂的固化工艺分析

对树脂体系采用不同的升温速率进行 DSC 测试其峰值温度有明显的差异, 这是由于树脂的固化反应一般在恒温条件下进行, 而 DSC 通常采用的是等速升温法。为了消除这种影响, 可以采用外推法计算升温速率 $\beta=0$ 条件下的峰值温度, 从而为确定树脂的最佳固化工艺提供参考^[16-17]。不同升温速率 6818 树脂的 DSC 谱图见图 2。从图可以看出, 在升

温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 6818 树脂的反应放热峰达到 252.5°C 。

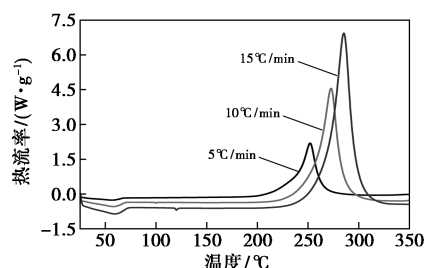


图 2 不同升温速率 6818 树脂的 DSC 谱图

不同升温速率 6818 树脂的 DSC 峰值温度见表 1。从表 1 可知, 在升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 6818 树脂的起始反应温度 (T_i)、峰顶反应温度 (T_p) 和终止反应温度 (T_f) 分别为 164.84°C 、 252.52°C 和 265.59°C 。

表 1 不同升温速率 6818 树脂的 DSC 峰值温度

升温速率/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	164.84	252.52	265.59
10	184.58	274.33	286.20
15	196.02	288.09	299.04

6818 树脂的特征温度 (T) 与升温速率 (β) 关系见图 3。从图可以看出, 将升温速率外推至零, 可以得到 6818 树脂起始反应温度 (T_{i0}) 为 150.6°C , 峰顶反应温度 (T_{p0}) 为 236.1°C , 终止反应温度 (T_{f0}) 为 250.2°C , 由数据可知, 外推得到的特征温度比较高, 由于树脂反应过程放热集中且放热量较大, 如果将外推特征温度直接作为固化温度, 树脂反应剧烈易引起爆聚, 因此应在外推特征温度的基础上, 适当降低固化温度, 延长固化时间, 并设置保温台阶, 故将树脂的固化工艺初步确定为 130°C 2h, 然后 180°C 2h, 再 200°C 2h。

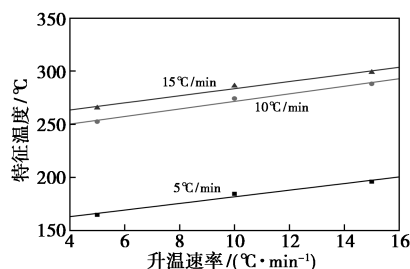


图 3 6818 树脂的特征温度 (T) 与升温速率 (β) 关系图

环氧树脂的红外特征吸收峰在 913cm^{-1} 处最为敏感, 因此可根据此处吸收峰的变化监测树脂体系的固化程度^[18]。分别采用先 130°C 2h, 然后 180°C 2h 和先 130°C 2h, 然后 180°C 2h, 再 200°C 2h 的 2 种固化工艺对 6818 树脂进行固化。

2 种固化工艺 6818 树脂的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,2 条曲线的走势基本一致,2 条曲线在 913cm^{-1} 处的吸收峰均不明显,这说明固化物中环氧基团的含量非常低,从化学结构的固化程度上说,是否进行后固化处理都能够使 6818 树脂固化,由于复合材料产品成型过程中一般不进行高温后固化^[19],可以将 6818 树脂的最佳固化工艺确定为 130°C 2h,然后 180°C 2h。

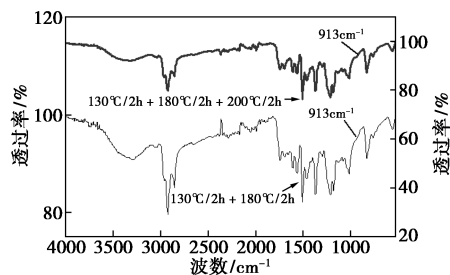


图 4 2 种固化工艺 6818 树脂的 FT-IR 谱图

2.3 树脂的耐热性能分析

树脂的耐热性能通常用 DMA 进行表征。分别采用 130°C 2h,然后 180°C 2h 和 130°C 2h,然后 180°C 2h,再 200°C 2h 制备 6818 树脂浇注体,并对浇注体进行 DMA 测试。2 种固化工艺 6818 树脂的 DMA 曲线见图 5。从图可以看出,固化工艺为 130°C 2h,然后 180°C 2h 条件下,6818 树脂的玻璃化转变温度达到 232°C ,储能模式起始下降温度为 195°C ;固化工艺为 130°C 2h,然后 180°C 2h,再 200°C 2h 条件下,6818 树脂的玻璃化转变温度为 237°C ,储能模式起始下降温度为 205°C 。这表明后固化处理后,6818 树脂的玻璃化转变温度没有显著提高,后固化处理对 6818 树脂耐热性的影响不大,根据工程使用经验,复合材料的长期使用温度比其树脂的耐热温度低 $30\sim 60^\circ\text{C}$ ^[20],由此可以推断,6818 树脂能够在 130°C 的温度条件下长期使用,6818 树脂的耐热性能优异。

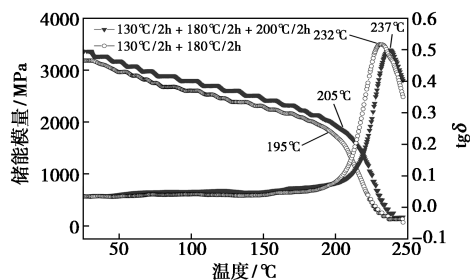


图 5 2 种固化工艺 6818 树脂的 DMA 曲线图

3 结论

通过对 6818 树脂的固化工艺以及耐热性能进

行研究,可以得到如下结论。

(1)6818 树脂在较宽的温度范围内仅有 1 个单一的放热峰,固化过程中树脂体系中的各组分反应同步进行,反应放热峰达到 252.5°C ,树脂为高温环氧树脂体系。

(2)6818 树脂在不同升温速率条件下,最佳固化工艺为 130°C 2h,然后 180°C 2h。

(3)6818 树脂的玻璃化转变温度为 232°C ,储能模式起始下降温度为 195°C ,后固化处理后树脂的玻璃化转变温度没有显著提高,树脂具有良好的耐热性能,能够在 130°C 的温度条件下长期使用。

参考文献

- [1] 柴红梅,王雷,吕金燕,等.RTM 用高性能环氧树脂体系研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(1):28-30.
- [2] 陈平,孙明,唐忠鹏,等.环氧树脂增韧技术研究进展及发展方向[J].纤维复合材料,2003,20(2):12-15.
- [3] 黄晓燕,刘波.先进树脂基复合材料在巡航导弹与战机上的应用[J].飞航导弹,2011(8):87-92.
- [4] 章令辉,陈萍.先进树脂基复合材料在卫星天线系统中的应用[J].宇航材料工艺,2011,41(4):1-5.
- [5] 余训章.高性能树脂基体在航空航天复合材料上的应用[J].玻璃钢,2006(4):26-30.
- [6] 赵云峰,孙宏杰,李仲平.航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J].宇航材料工艺,2016,46(4):1-7.
- [7] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等.树脂传递模塑-复合材料成型新工艺[J].材料科学与工程,2000,18(4):94-97.
- [8] 吴飞.真空辅助树脂转移模塑工艺研究进展[J].高科技纤维与应用,2001,36(2):39-43.
- [9] 段华军,马会茹,王钧.RTM 工艺国内外研究现状[J].玻璃钢/复合材料,2000(5):46-48.
- [10] 张小燕.航空高性能 RTM 环氧树脂及成型工艺[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [11] 郭世峰.RTM 工艺用耐高温树脂研制[J].宇航材料工艺,2001,31(2):36-37.
- [12] 刘晓蓓,王晓洁,惠雪梅.耐高温环氧树脂研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2013(3):118-121.
- [13] 曾莉,杨云峰.环氧树脂耐热性的研究进展[J].塑料助剂,2012(3):17-18.
- [14] 曾小亮,刘甲,熊远钦,等.高耐热性环氧树脂的研究进展[J].化工进展,2009,28(6):986-990.
- [15] 赵伟超,宁荣昌.耐湿热高性能环氧树脂的研究进展[J].中国胶粘剂,2009,18(8):55-59.
- [16] 乌云其格,廖子龙.3233 树脂性能研究[J].材料工程,2005(6):24-26.
- [17] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001,16-98.
- [18] 雷攀,王翔,王钧,等.预浸料用环氧树脂的复配及其耐热性研究[J].热固性树脂,2016,31(6):23-27.
- [19] 焦艳丽,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,2011,41(2):64-67.
- [20] 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.

收稿日期:2018-06-11

修稿日期:2019-08-29