

电子束固化树脂基复合材料进展^{*}

包建文, 陈祥宝

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要:综述了电子束固化树脂基复合材料的树脂基体、电子束固化工艺的优越性、电子束固化复合材料在国内外的的发展状况以及电子束固化复合材料中存在的一些待解决的问题。

关键词:电子束; 树脂基体; 复合材料; 低成本制造技术

当前,树脂基复合材料,特别是先进树脂基复合材料在航空航天、兵器、舰船等国防工业中得到了相当的应用,对促进武器的轻量化、小型化和高性能化起到了重要的作用。但是,当前所应用的树脂基先进复合材料基本上都是采用加热固化成型(如热压罐、热压机等),由于热固化成型的工艺周期长,就固化过程而言,短则数小时,长则数十小时,造成复合材料制造成本较高,阻碍了复合材料在国防工业中的广泛应用。同时,热固化复合材料采用有毒致癌的固化剂和有毒易挥发的有机溶剂,造成对环境和操作人员的危害等。鉴于热固化树脂基复合材料的各种不足,顺应复合材料低成本化和无公害化的发展趋势,国内外研究工作者不断研究改进热固化成型复合材料的途径或探索新的固化成型方法。树脂基复合材料的电子束固化就是在这种背景下发展的一种新的复合材料成型工艺。

1 电子束固化复合材料树脂基体

所谓树脂基复合材料电子束固化成型就是应用高能电子束引发预浸料中的树脂基体发生交联反应,制造高交联密度的“热固性”树脂基复合材料。

电子束固化工艺实际上是辐射固化工艺的一种,最早应用于电子束固化的树脂是不饱和聚酯树脂体系。但是该类树脂在电子束固化中,环境中氧气和溶解于树脂中的氧气对其聚合反应具有严重的阻碍作用,因此,必须在EB辐射区用氮气吹扫保护^[1,2]。丙烯酸酯树脂是在不饱和聚酯树脂之后出现的、对氧气的阻聚作用敏感性低的树脂体系,它不需用氮气保护辐射区,这类树脂的反应活性高、品种多,尤其是丙烯酸酯环氧树脂在早期的电子束固化复合材料中应用较多^[3]。但是,电子束固化丙烯酸酯环氧树脂基复合材料的耐热性不高、收缩率大、吸湿率大,很难应用于先进复合材料。

辐射固化有两种固化机理,一种是自由基聚合固化机理,另一种是阳离子聚合机理。由于氧是双自由基结构,它只抑制自由基聚合,而不阻碍阳离子聚合反应^[1]。因此,以阳离子聚合机理的树脂体系可以在空气中实现完全固化。在电子束固化阳离子树脂中,以对阳离子固化环氧树脂的研究最为广泛^[6]。阳离子聚合的环氧树脂体系通常需要在引发剂的引发下聚合,常用的引发剂有芳香重氮盐、碘鎓盐、硫鎓盐、磷鎓盐、吡喃鎓盐、有机铝络合物/硅烷体系以及茂铁盐等^[7]。除有机铝络合物/硅烷体系外,其它引发剂均遵循强质子酸引发聚合历程。芳香重氮盐体系的贮存稳定性较差,而且

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5983310);

作者简介:包建文 男,29岁,硕士,主要从事聚合物基复合材料及其成型工艺研究,近期重点进行电子束固化树脂基复合材料研究,已发表论文20余篇,申请专利一项,并与他人合著“高性能树脂基体”及“树脂基复合材料制造技术”两本书。

在固化过程中释放出氮气,在材料中形成气泡而降低了材料的性能,应用最广泛的阳离子引发剂是碘鎓盐和硫鎓盐。鎓盐在辐射下分解成强质子酸,质子酸的酸性越强(即鎓盐阴离子的亲核性越弱),则引发单体阳离子聚合的活性越强。不同阴离子的鎓盐引发单体阳离子聚合的顺序为: $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ 。阳离子固化环氧树脂具有优异的贮存稳定性、固化速度快、污染小、固化收缩率低等优点,而且其固化物耐热性好、吸湿率小。

另外,随着电子束固化树脂基复合材料的发展,人们也对双马来酰亚胺、氰酸酯和炔丙基醚等先进复合材料树脂体系的电子束固化工艺进行了探索性的研究^[8,9]。

2 电子束固化树脂基复合材料的优越性

电子束固化复合材料之所以受到各国材料研究工作者的重视,是因为它相对复合材料的热固化成型工艺而言,具有许多独特的优点。

(1) 可以实现室温或者低温固化^[10]。由于能够进行室温/低温固化,使这种工艺具有许多优点,一是材料的固化收缩率低,有利于制件的尺寸控制;二是减小了固化复合材料的残余应力。制件中的残余应力会导致其装配困难,因此减小复合材料的残余应力能降低制件的工装成本,同时也能提高复合材料热疲劳性能;三是由于低的固化工艺温度,可以采用低成本的模具材料,如泡沫、石膏和木材等作为模具材料,以代替价格昂贵、加工困难的钢、殷钢和复合材料等^[11];

(2) 固化速度快,成型周期短。例如,一个 10MeV 、 50Kw 的电子加速器每小时能生产 1800Kg 复合材料,这是常规热压罐固化速度的若干倍^[10,12];

(3) 适于制造大型复合材料制件^[10,12]。由于电子束固化工艺不需要热压罐,因此只要电子加速器的屏蔽室允许,可以用电子束固化很大的复合材料制作。目前,最大的电子束固化设备在法国的 *Aerospatial*, 它可以制造 $5\text{m} \times 10\text{m}$ 的复合材料构件。而要建造一个能制造如此大的复合材料构件的热压罐是非常困难的;

(4) 可选择区域固化。热固化工艺提供的是一个球形工艺温度场,而电子束工艺所实施的是一个“瞄准线”固化区域。因此,电子束工艺可以在构件上选择需要固化的区域进行电子束辐射固化,而不必对整个构件进行固化处理,这有利于减少制造成本^[12]。同时,便携式电子加速器的研制成功使电子束固化技术应用于复合材料制件的外场修补成为可能^[15,16];

(5) 适用的电子束固化树脂体系少用或者不用易挥发的有毒的有机溶剂以及有毒和致癌的化学固化剂,这就减小了对环境和人体的危害^[10,12];

(6) 电子束固化工艺便于实现连续化操作,它可以与 *RTM*、编织、缠绕和拉挤等成型工艺结合起来^[5,14],进一步降低复合材料的制造成本。电子束固化也可以对不同材料进行共固化或者共粘结^[4];

(7) 改善了材料的工艺操作性^[10]。常规的热固化树脂体系的室温贮存期最多只有几个月,而电子束固化树脂体系在室温黑暗环境下可以无限期贮存。

电子束固化技术的这些优点对树脂基复合材料在航空航天兵器等国防领域和汽车建筑等民用工业领域的全面推广应用都具有极其重要的意义。

3 电子束固化树脂基复合材料中还存在的一些问题

虽然电子束固化复合材料具有许多热压成型不具备的优点,但是要使电子束固化工艺在复合

材料工业中得到真正的应用,仍有大量的问题需要研究。

虽然目前的电子束固化树脂浇铸体都具有较好的性能,但它们的复合材料层压板的层间剪切强度较低^[10],这表明电子束固化制造的复合材料的纤维-基体界面较弱。造成这一后果的原因可能有两个,一是增强纤维的上浆剂或其表面处理与电子束固化体系不匹配;二是电子束固化树脂的固化速度太快,使树脂在增强体中得不到充分流动和浸润纤维。

对于航空航天应用材料,其最基本要求之一就是可靠的质量。在电子束固化工艺中,关于原材料的控制、纤维体积分含量的变化和孔隙率的控制等都需要进一步的探索,以有效地控制电子束固化复合材料的性能变化,提高制作的质量稳定性^[13]。

法国 Aerospatial 和美国 ORNL (Oak Ridge National Laboratory)、CRDA (Cooperative Research and Development Agreement) 等机构已报道了许多电子束固化树脂基体的性能,但是有关复合材料性能的报道不多。在所报道的复合材料的性能中,树脂基体控制的复合材料性能(如层间剪切强度和横向拉伸强度)较低。并且它们在高温湿态条件下的性能保持率较热固化成型复合材料差,这也是电子束固化复合材料在航空航天上应用存在的一个严重问题。此外,缺乏对电子束固化树脂固化机理的基础性的研究也是阻碍电子束固化树脂基复合材料发展的一个重要因素。

4 国内外研究概况、水平和发展

电子束固化树脂基复合材料的研究起步于 80 年代末 90 年代初。首先是法国的 Franch Com-pany Aerospatial 研究人员在这方面进行了探索^[9],然后加拿大的 Whiteshell Laboratories 较为深入地进行了这方面的工作^[18]。但是,这些早期的工作基本上局限于对丙烯酸酯环氧树脂基体的研究。丙烯酸酯环氧树脂虽然容易实现辐射固化,但却有 T_g 不高,收缩率大,耐湿热性能差等缺点。因此,大多数研究人员把电子束固化树脂的研究方向集中在工艺性好并且性能优良的电子束固化阳离子环氧树脂方向。也有一些研究人员进行了双马来酰亚胺树脂和氰酸酯树脂的电子束固化的尝试,但这些树脂主要存在电子束固化的工艺差和光引发效率低等问题。90 年代中期,电子束固化树脂基复合材料方面的两个初步动作在美国启动^[17,23],一是 DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) 和美国空军倡导的,旨在提高航空航天结构材料电子束固化的工艺性和降低其制造成本;另一个是 Cooperative Research and Development Agreement (CRDA),这是由美国能源部的橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory) 和 10 个工业伙伴联合倡导的,它的目的在于促进电子束固化复合材料的发展。据报道,到目前为止,CRDA 已经开发了数百种增韧和不增韧的电子束固化树脂体系,并在该领域申请了若干专利。CRDA 开发的电子束固化阳离子环氧树脂体系的玻璃化温度高达 390℃,水煮 48h 的吸湿率小于 1%,固化收缩率仅为 2.2%~3.4%,表 1 是 CRDA 研究的几种电子束固化复合材料与热固化复合材料性能的比较。从应用上讲,法国人于 90 年代将该技术应用于火箭发动机壳体,而且法国欧洲直升机公司计划用电子束固化碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料制造直升机构件;美国陆军已应用电子束固化工艺成功制造了远程光纤制导导弹 (Longfog) 的整体燃料箱及其发动机进气道的样件,并且橡树岭国家实验室正与空间技术公司合作应用该工艺制造 90 cm 的 Longfog 构件,美国 JAST 计划中的某一机身构件也计划应用电子束固化工艺制造^[20];加拿大利用电子束固化技术修补了 A 320 飞机的某一整流罩,显示了比热固化修补更为优异的修补效果^[22]。

我国对电子束固化树脂基复合材料的研究还处于起步阶段。目前北京航空材料研究院研究出

了多种电子束固化复合材料树脂基体,其中最高 T_g 已达到 240°C , 并已成功制造出了电子束固化碳纤维增强复合材料板材。表 2 和表 3 分别为航空材料研究院研究的部分电子束固化树脂基体和复合材料的性能。

表 1 CRDA 电子束固化复合材料与热固化复合材料性能比较^[21]

树脂体系	977-2	977-3	EB 树脂 1	EB 树脂 2	EB 树脂 3	EB 树脂 4	EB 树脂 5
固化条件	177℃×6h	177℃×3h	2590KGy	150KGy	150KGy	150KGy	150KGy
孔隙率, %	/	/	1.77	0.72	1.24	0.64	1.18
$T_g/^{\circ}\text{C}$	200	190/240	396	392	232	212	212
弯曲强度/MPa	1641	1765	1986	2006	1793	1765	1710
弯曲模量/GPa	147	150	196	163	163	154	150
压缩强度/MPa	1580	1680	1565				
压缩模量/GPa	152	154	149				
层剪强度/MPa	110	127	77	79	79	89	77
湿热层剪切强度/MPa		89	61				

湿热条件:71℃浸泡一周,测试温度:93℃

注:表 1 中复合材料均为 IM7 纤维增强;EB 树脂即为电子束固化树脂。

表 2 北京航空材料研究院电子束固化树脂基体性能

树脂名称	C610	C611	C612	C6412	C412
玻璃化温度/℃	120.6	152.1	191.4	205	240.1
拉伸强度/MP	/	60.3	51.1	/	45.6
拉伸模量/GPa	/	3.3	3.56	/	3.84

表 3 北京航空材料研究院电子束固化树脂基复合材料性能

材料名称	AS4/C612	AS4/C412	AS4/C612P	M40/C612P
层间剪切强度/MPa	44.0	55.7	72.5	71.0
弯曲强度/MPa	1370	1470	1736	1538
弯曲模量/GPa	114	115	120	196

参考文献:

[1] 施文芳,黄宏.化学通报,1997,(4):1.
[2] 黄玮,赵鹏骥,等.化学研究与应用,1997,9(2):111.
[3] 陆企亨.快固型粘合剂.北京:科学出版社,1994,195.
[4] Daniel L. Goodman, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1691.
[5] Guasti F, et al. SAMPE Journal, 1998, 34(2):29.
[6] Christopher J. et al. 41st International SAMPE Symposium, 1996, 196.
[7] 丁立朋等.热固性树脂,1997,(2):47.
[8] Andrea E. Hoyt, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 509.

(下转第 84 页)

Space-grade Silicone Rubber

Guo Yong, Yang Li-ming

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In this review, the space-grade RTV silicone materials and their outgassing property of heat vacuum are presented. Space-grade silicone materials were exposed to a vacuum of 1.33×10^{-4} Pa and a temperature of about 125°C for 24 hours. Total weight loss of the material is less than 1%. The product is treated by liquid-liquid extraction or thermal vacuum to reduce weight loss and vapor condensation under vacuum.

Key words: Silicone rubber; Space material; Weight loss under thermal vacuum

(上接第 72 页)

- [9] Vladimir J, et al. Polym Mater Sci Eng, 1996, 39, 195.
- [10] Frances Abrams. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 548.
- [11] Vastava R B, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 526.
- [12] Daniel L. Goodman, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 515.
- [13] Anna Yen, Ram Vastava. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 498.
- [14] Thomas C. Walton, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 537.
- [15] Mishin A V, et al. 28th International SAMPE Technical Conference, 1996, 931.
- [16] Kevin R. Uleck, et al. Journal of Advanced Materials, 1997, (11): 38.
- [17] Christopher J, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 477.
- [18] Chris B. Saunders, et al. 37th International SAMPE Symposium, 1992, 944.
- [19] Daniel Beziers. 35nd International SAMPE Symposium, 1990, 1220.
- [20] Captain Jeffrey D. Farmer, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1647.
- [21] Margaret E. Roylance, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1660.
- [22] Vincent J. Lopata, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1672.
- [23] Lisa C. Veitch, et al. 29th International SAMPE Techniacal Conference, 1997, 220.

Recent Advances in Electron-beam Cured Composites

BAO Jian-wen, CHEN Xiang-bao

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: A review with the resins matrix of electron beam cured composites, the advantage of electron beam curing process, the issue in this process and the situations of this material at home and abroad.

Key words: Electron beam; Resin matrix; Composites; Low cost manufacturing