

先进复合材料—电子束固化新应用

孙大宽

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 先进复合材料是由环氧树脂为基体相、高级合成纤维为增强相构成,具有高比强度和比模量,质轻,抗疲劳,耐腐蚀,尺寸稳定性等特点,在航天航空、国防军工、高压容器、汽车、运动器材等方面得到广泛应用。用电子束固化取代热固化具有安全、节能、环保等优点。本工作介绍先进复合材料电子束固化工艺优点、先进复合材料性能和国内外发展状况。

关键词 高级复合材料,热固化,电子束固化,环氧树脂,碳纤维

中图分类号 O644.2, TB33

先进复合材料是由环氧树脂为基体相、高级合成纤维为增强相构成,具有高比强度和比模量,质轻,抗疲劳,耐腐蚀,尺寸稳定性等特点,又称聚合物基复合材料。先进复合材料的密度为钢的 1/5,

铝合金的 1/2,其比强度、比模量高于钢和铝合金(见表 1),在航天航空、国防军工、高压容器、汽车、运动器材等方面得到广泛应用。

Table 1 Specific strength (S.S.) and specific modulus (S. M.) of some materials

Materials	Fiber content/% (V/V)	Density/g·cm ⁻³	S.S./MN·kg ⁻¹	S.M./ MN·kg ⁻¹
Kevlar/epoxy	60	1.4	29	0.46
Carbon fiber/epoxy	58	1.54	54	0.25
Low carbon steel	—	7.8	27	< 0.11
Aluminum alloy	—	2.7	27	0.15

先进复合材料过去都采用热固化成型(如热压罐、热压机),工艺周期长、成本高,另外,热固化复合材料须采用毒性较大的固化剂和挥发性有机溶剂,对环境和工作人员造成危害。为解决热固化对环境和工作人员造成危害、降低成本、推广应用,必须寻求新的固化成型方法,电子束固化就是在此背景下发展起来的复合材料成型工艺。

电子束固化先进复合材料得以发展,与工业辐照用电子加速器技术和高分子材料的发展密切相关。碳纤维复合材料的密度一般在 1.6g/cm³左右,10MeV 电子束的最佳射程为 2.0cm,足以对极大部分的碳纤维复合材料构件进行剂量分布均匀的电子束辐照。另一方面,高分子材料的发展使适用于电子束固化的环氧树脂、低聚物、引发剂和系列配方成为可能。

1 电子束固化先进复合材料的优点

电子束固化先进复合材料之所以受到重视,是

因为其具有优越于热固化的特点:

(1) 固化速度快,成型周期短。一个 10MeV, 50kW 的电子加速器每小时可加工 1800kg 复合材料,是热固化的好几倍。

(2) 室温或低温固化。这有许多好处,如材料的固化收缩率低、有利于尺寸控制,同时也减少了残余应力、提高其抗热疲劳性能。此外,还可用低成本的模具材料替代钢模具,如木材、石膏等。

(3) 适合加工大型构件。电子束固化无须热压罐,只要加速器辐照厅允许,就可加工大尺寸复合材料构件。目前,最大的电子束固化在法国的 Aerospatial 公司,可制造 5m×10m 的复合材料构件。而建造如此之大的热压罐,是不现实的。

(4) 减少环境污染和工作人员危害。电子束固化所采用的树脂体系不含或含极少量的有机挥发物,也不必使用毒性较大的固化剂。

(5) 可与几种传统工艺结合,实现连续加工(见图 1)。

第一作者:孙大宽,男,1943年1月出生,1966年毕业于上海科技大学,辐射化学专业,副研究员
收稿日期:初稿 2007-02-28,修回 2007-04-12

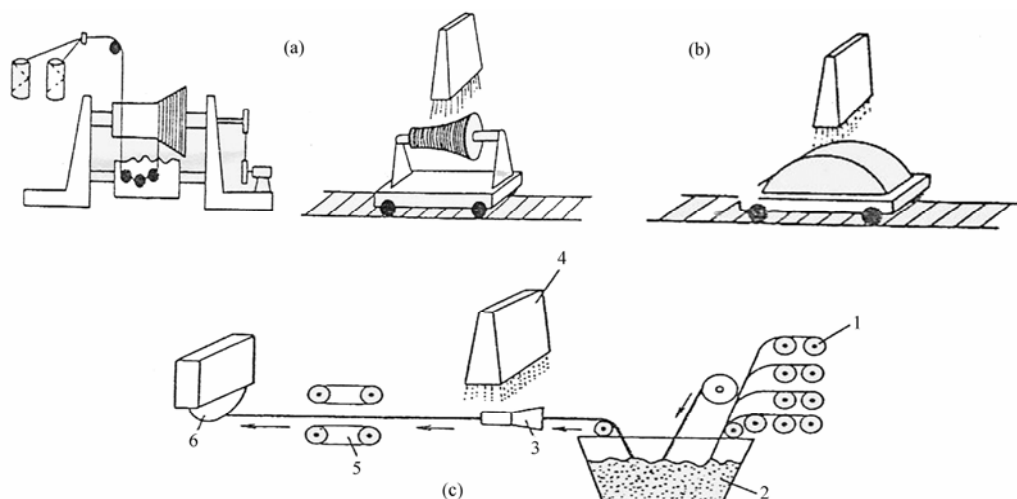


Fig.1 Schematics of electron beam curing in combination of some traditional technologies
(a) E-beam curing of fiber winding, (b) E-beam curing of large size parts, (c) E-beam curing of squeezed products
(1) Threads, (2) Epoxy, (3) Twisting, (4) Beam scan, (5) Dragging, (6) Cutting

2 电子束固化先进复合材料的主要组分

电子束固化先进复合材料有纤维、基体树脂和引发剂组成。玻璃纤维、碳纤维和芳纶(芳香族聚酰胺纤维)都有较高的耐辐照性能,适合于电子束固化。基体树脂的作用是把纤维粘在一起。先进复合材料均为高性能结构材料,故不能使用涂层固化用的丙烯酸酯类树脂,现主要用阳离子固化环氧树脂与稀释体系(低聚物)。

电子束固化有两种机理:一是自由基聚合固化机理;二是阳离子聚合固化机理。由于氧是双自由基结构,它能抑制自由基聚合,但不能阻碍阳离子聚合反应,因此阳离子聚合树脂可在空气中实现完全固化。阳离子聚合需引发剂,常用引发剂多为芳香族碘翁盐或硫翁盐,它们带有低亲核性的阴离子,翁盐在射线作用下分解成强质子酸,质子酸酸性越强(即盐阴离子的亲核性越弱),则引发阳离子聚合的活性越强。不同阴离子的翁盐引发阳离子聚合的活性顺序为 $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_6^-$ 。

但是,各国对电子束固化中使用的低聚物为何物严格保密。

3 国内外研究进展

电子束固化先进复合材料始于 20 世纪 80 年代末 90 年代初。法国 Aerospatial 公司首先进行了探索,后在加拿大 Whiteshell 实验室作进一步研究。早期工作主要为丙烯酸酯环氧树脂基体,该树脂电子束固化的 T_g 不高、收缩力大、耐湿热性能差。转向阳离子固化环氧树脂后,发现其具有优异的存储稳定性、固化速度快、固化收缩率低、污染小等优点,而其

固化产物具有耐热性好、收缩率低等优点。

1994 年,美国能源部(Department of energy, DOE)牵头,由橡树岭国家实验室(Oak ridge national laboratory)负责实施 CRADA 计划(Cooperative research and development agreement),参加单位中有十多个工业伙伴,包括材料供应商与加速器制造商,还有其他实验室和用户,研究了环氧树脂配方、加工材料和经济效益,至 1999 年结束第一阶段 CRADA 计划。表 2 为 CRADA 计划的实验结果,可见复合材料的层间剪切力与韧性仍不理想。1999 年 4 月,启动第二阶段 CRADA 计划,仍由 DOE 牵头,ORNL 负责,但合作伙伴中增加了两家碳纤维制造商。该计划于 2002 年完成。

层间剪切力差主要在于纤维-基体的粘结性差,纳米级凹痕试验(Nanoindentation)表明,辐射固化材料的层间剪切力比热固化材料低 30%—60%。热固化时已对纤维作了表面处理,所以两种材料的粘结性差异并不奇怪。对辐射固化材料的纤维作表面处理,其层间剪切力增加 30%—50%。

在该计划第一阶段实验中,辐射固化复合材料的韧性比热固化复合材料低 50%,后经工艺改进使其韧性相同于甚至超过热固化法。UCB 化学公司和 Applied poleramic 公司已申请该技术专利。CRADA 计划的电子束固化阳离子环氧树脂体系的玻璃化温度高达 390°C,水煮 48h 的吸湿率小于 1%,固化收缩率仅为 2.2%—3.4%。

电子束固化先进复合材料在美国已有不少成功应用。美国陆军研究实验室(Army research laboratory, ARL)、科学研究实验室(Science Research Laboratory, SRL)和 Delaware 大学合作,开发了树

脂、粘接剂和加工技术,研制了装甲车侧挡板(Side skirts)^[1,2]。SRL 还将电子束固化技术应用于汽车零部件制造^[3]。美国用电子束固化技术制备 Long fog 导弹壳体,模具材料采用价廉质轻的环氧树脂/泡沫和胶合板,取代重达 100kg 的浇铸金属,他们还用多树脂基体进行电子束共固化^[4],开发新的电子束固化树脂和加工技术,用于制备飞机进气管道^[5]。电

子束固化用于多种单丝缠绕应用,包括飞轮、战术导弹发动机和直升机驾驶杆^[6,7]。美国航空航天署(National Aeronautic and space administration, NASA)将电子束固化技术用于低温管槽和空间结构修补片。他们还制成重叠缠绕的 FASTRAC 火箭鼻,鼻里的材料保持低温以防止因高温应力作用引起脱层^[8,9]。

Table 2 Performances of E-beam cured composites in the CRADA Project (Phase I)

Composites	977-2 ^a	977-3	EB8H	EB10H	EB9H	EB3K	EB1K	EBIL
Curing conditions	6h,177°C 85psi	6h,177°C 85psi	250kGy	150kGy	150kGy	150kGy	150kGy	150kGy
Void ratio	NR ^b	NR ^b	1.77	0.72	1.24	0.64	1.18	1.70
$T_g/^\circ\text{C}$ ^c	200	190	396	392	232	212	212	237
0° tensile strength/MPa	2537	2510	1869			2200		2262
0° tensile modulus/GPa	166	162	168			157		164
H-W tensile strength/MPa ^d	2362		2282			2365		2346
H-W tensile modulus/GPa	167		172			177		166
0° bending strength/MPa	1641	1765	1986	2006	1793	1765	1710	
0° bending modulus/GPa	147	150	196	163	163	154	150	
0° compress strength/MPa	1580	1682	1683			1482		1524
0° compress modulus/GPa	152	154	149					
H-W 0°compress strength/MPa	1240		1407			1324		1586
0°ILSS/MPa ^e	110	127	77	79	79	89	77	
H-W 0°ILSS/MPa	72	89	61					

a. Thermo-cured fiber composite, b. NR=not reported, c. T_g : determined by Tan delta measurement, d. H-W: Heat-Wet test by immersing the sample for 7d in 71°C water, or 4d in 82°C water, e. ILSS = inter-layer shearing strength

加拿大航空公司与 Accion 工业公司合作,对客机整流罩进行快速的复合材料修补。电子束固化的整流罩构件增强了飞行动力学,进行了数百次飞行试验,飞行时间 1000h,效果良好^[10]。一些独立研究机构的研究表明,在航空器构件制造中采用电子束固化材料,根据构件的设计、形状与产量,可降低成本 10%—50%,这还未包括因制造周期缩短而带来的效益。

我国对电子束固化树脂基复合材料的研究尚处于起步阶段。北京航空航天大学、北京航天材料研究院、上海航天技术研究院 810 所都在开展此项研究。北京航天材料研究院已发展了多种电子束固化复合材料树脂基体,其中最高 T_g 已达 240°C,并成功制备了电子束固化碳纤维增强复合材料板材^[11]。表 3 与表 4 发表为北京航天材料研究院研制的部分电子束固化树脂基和复合材料性能。

Table 3 Performances of E-beam cured epoxies developed at Beijing Institute of aerospace materials

Epoxies	C ₆₁₀	C ₆₁₁	C ₆₁₂	C ₆₄₁₂	C ₄₁₂
$T_g/^\circ\text{C}$	120.6	152.1	191.4	205	238
Tensile strength/MPa	—	60.3	51.1	—	45.8
Tensile modulus/GPa	—	3.3	3.56	—	3.84

Table 4 Performances of E-beam cured composites developed at Beijing Institute of aerospace materials

Material	AS ₄ /C ₆₁₂	AS ₄ /C ₄₁₂	AS ₄ /C ₆₁₂₉	M ₄₀ /C ₆₄₁₂
ILSS/MPa	44.0	55.7	22.5	71.0
Bending strength/MPa	1370	1470	1736	1538
Bending modulus/GPa	114	115	120	196

4 结论

树脂基复合材料已在航空航天领域广泛应用,成为继铝、钢、钛之后的又一航空结构材料。复合材料在新一代战斗机、客机和直升机上的用量比例分别达机身重量的 24%、11%和 54%。复合材料在飞机上用量及其性能已成为飞机先进性的重要标志之一。先进复合材料的发展,将推动我国高能大功率的辐射加工用电子加速器研制。

参考文献

- 1 Byrne C A. Electron beam curable adhesives for out-of-autoclave bonding of large composite structures, Proceedings of the 45th International SAMPE (Society for the Advancement of Materials and Process Engineering) Symposium and Exhibition, Vol.45, 2000, 2157
- 2 Sands J M, Mcknight S H, Fink I K. Interpenetrating polymer network (IPN) adhesive for electron beam cure, Proceedings of the 45th International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.45, 2000, 2211
- 3 Goodman D L, Byrne C A, Palmese G B. Advanced electron beam curing and bonding of ground vehicles, Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.43, 1998, 1691
- 4 Ewing M. Long FOG component manufacturing with electron beam cured composites, Proceedings of the 1st Electron Beam Curing of Composites Workshop, September 18-19, 1996, Oak Ridge, Tennessee, USA
- 5 Roylance M E, Janke C J, Tass J M. Affordable composite structures via electron beam curing, Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.43, 1998, 1660
- 6 Coyner J. Flywheel energy storage formation, Proceedings of the 2nd Electron Beam Curing of Composites Workshop, September 10-11, 1997, Oak Ridge, Tennessee, USA
- 7 Foedinger R. Electron beam curing of filament wound composite pressure vessels, Proceedings of the 44th International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.44, 1999, 248
- 8 Bowles D E. Overview of NASA's 2nd and 3rd generation RLV airframe technology programs, Proceedings of the 4th Electron Beam Curing of Composites Workshop, June 14-15, 2000, Oak Ridge, Tennessee, USA
- 9 Wrene G E. Electron beam cured polymer matrix composites: Processing and Properties, Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes and Environmental Technology, Huntsville, Alabama, September 18-20, 2000
- 10 Lupata V J, Fidgcon E. EB processing for repair of commercial aircraft, A status report, Proceedings of the 46th International SAMPE Symposium and Exhibition, Vol.46, 2001
- 11 包建文, 陈祥宝. 高分子通报, 2000, 3(2): 69-72
BAO Jianwen, CHEN Xiangbao. Polym Bull, 2000, 2000, 3(2): 69-72

Advanced composites — A new application of electron beam curing

SUN Dakuan

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Consisting of a matrix phase of epoxy resin and reinforcement phase of high performance synthetic fiber, advanced composites have a number of engineering merits, such as high specific strength and specific modulus, light weight, fatigue resistance, corrosion resistance and dimensional stability, etc. Advanced composites have been applied in aerospace/aircraft industry, military industry, high pressure vessels, automobile industry and sports apparatus. Nowadays, advanced composites are produced by electron beam curing, an environment-friendly technology with greater safety and energy efficiency than conventional curing techniques. This paper gives a review on progresses of electron beam cured advanced composites.

KEYWORDS Advanced composites, Thermal curing, Electron beam curing, Epoxy resin, Carbon fiber

CLC O644.2, TB33