

民机内饰用阻燃环氧树脂及复合材料性能研究

杜宇^{1,2*} 张宝艳^{1,2} 王婷婷^{1,2} 李嘉²

(1. 中国航空制造技术研究院复合材料技术中心, 北京 101300; 2. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

摘要:

合成一种无卤阻燃环氧树脂, 并采用热熔法预浸工艺制备出玻璃纤维织物增强环氧树脂预浸料。通过 DSC、流变仪等手段对树脂性能进行表征分析。将树脂与玻璃纤维织物进行复合制备预浸料并通过热压罐成型工艺制备复合材料, 对复合材料的力学性能和阻燃性能进行表征分析。结果表明: 该无卤阻燃环氧树脂及预浸料具有良好的工艺加工性, 用其制备的复合材料试验件具有良好的力学性能和阻燃性能, 垂直燃烧/水平燃烧、热释放速率、烟密度、烟毒性各项性能均可满足 CCAR 等适航标准的要求。

关键词: 环氧树脂; 复合材料; 阻燃; 适航

中图分类号: V25

文献标识码: A

OSID:



0 引言

为满足飞机机体减重的需求, 同时提高飞机内饰材料的工艺性能, 复合材料在现代民用飞机中的使用量大幅增加。而普通复合材料在飞机上舱内装饰的大量使用往往会增加飞机的火灾风险性, 当飞机因碰撞或其他情况产生火情时, 这些复合材料将迅速燃烧, 产生的大量热量及烟气、毒气等有害物质, 对机上人员造成极大的伤害。

内饰阻燃复合材料是现代民用飞机的关键材料之一, 根据安全及环保方面的需求, 目前正朝着高效阻燃、低烟低毒、低成本和高工艺性能的方向快速发展。目前, 民机内饰材料使用的主流阻燃产品仍为酚醛预浸料, 但酚醛预浸料存在着力学性能差、工艺性差、环境污染大等问题。而环氧树脂是一种应用广泛的热固性树脂, 随着社会经济和科技的发展已广泛地应用到航空航天、交通运输等多个领域, 具有优异的黏接、耐热、力学及电绝缘性能。然而普通环氧树脂的阻燃性能较差, 易燃已成为制约其进一步推广应用的障碍, 因此对环氧树脂进行阻燃改性一

直是近年来研究的热点^[1-7]。

本文采用环氧树脂为主体树脂, 添加适量阻燃剂研制出一种可使用热熔法制备预浸料的无卤阻燃环氧树脂体系, 并对树脂的反应特性、流变性能以及复合材料的力学性能和阻燃性能进行了研究分析。

1 实验

1.1 原材料

环氧树脂: 自制, 牌号 ACTECH@1212FR

增强材料: 四川玻纤集团有限公司提供的 2221 玻璃纤维织物。

1.2 热熔法预浸料制备

采用两步法热熔工艺制备阻燃环氧玻璃纤维织物预浸料。首先, 在胶膜机上将配制好的 ACTECH@1212FR 树脂涂膜, 收卷待用, 涂膜温度为 65℃。然后, 将树脂膜与 2221 玻璃纤维织物进行复合制备预浸料。

1.3 层压板制备

采用热压罐成型工艺进行复合材料层压板的制备, 固化工艺如图 1 所示。

* 通信作者. E-mail: duyuy_avic@163.com

引用格式: 杜宇, 张宝艳, 王婷婷, 李嘉. 民机内饰用阻燃环氧树脂及复合材料性能研究[J]. 民用飞机设计与研究, 2019(4): 56-60. DU Y, ZHANG B Y, WANG T T, LI J. Study on properties of flame retardant epoxy resin and composites for civil aircraft interior decoration[J]. Civil Aircraft Design and Research, 2019(4): 56-60 (in Chinese).

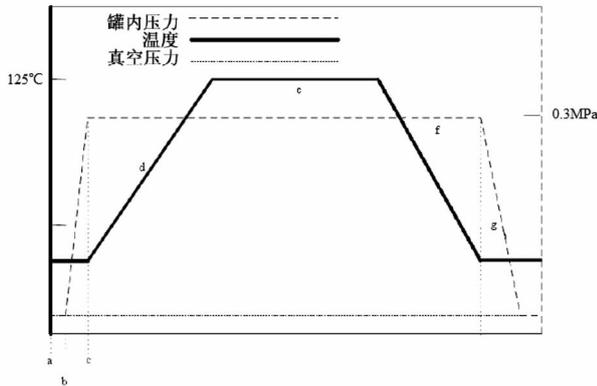


图1 ACTECH® 1212 树脂体系固化工序曲线

- a) 在漏气检查完成后,对真空袋抽真空至少 75 kPa (560 mmHg)。
- b) 热压罐加压至 0.3 MPa。
- c) 当热压罐压力完全达到 0.3 MPa 时,开始加热。
- d) 升温速率控制在 0.5 °C/min ~ 3 °C/min。
- e) 保持固化温度为 125 °C ± 5 °C, 固化时间为 90 min。
- f) 降温速率不超过 2 °C/min。
- g) 降温至试件温度达到 60 °C 或者更低时,可卸罐压开启热压罐。

1.4 性能测试

1.4.1 树脂性能测试

树脂的热力学性能:采用 DSC 分析方法,使用德国 NETZSCH 公司的 200F3 差示扫描量热仪,在氮气保护下进行测试。

树脂的流变性能:采用美国 TA 公司的 AR2000 型流变仪进行测试。

1.4.2 复合材料性能测试

力学性能:使用美国 Instron 5982 万能试验机进行测试。拉伸性能按 ASTM D 3039 进行测试;压缩性能按 ASTM D 6641 进行测试;弯曲性能按 ASTM D 7264 进行测试;层间剪切强度按 ASTM D 2344 进行测试。

阻燃性能:使用 FTT 热释放速率仪、SD-1-C-X 型烟密度箱、HVFAA 燃烧箱等对材料进行相应试验项目的测试。15 s 水平燃烧按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 I 部分(b)(5)进行测试;60 s 垂直燃烧按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 I 部分(b)(4)进行测试;热释放速率按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 IV 部分进行测试;烟密度按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 V 部分进行测试^[8]。

2 结果与讨论

2.1 树脂反应特性

实验过程中采用非等温 DSC 法研究树脂的反应特性,图 2 是 ACTECH® 1212FR 阻燃环氧树脂在不同升温速率下的 DSC 曲线,表 1 为树脂不同升温速率下 DSC 曲线的特征温度。由图 2 及表 1 可看出,随着升温速率的提高,树脂反应峰逐渐变宽,放热峰值逐渐变高。

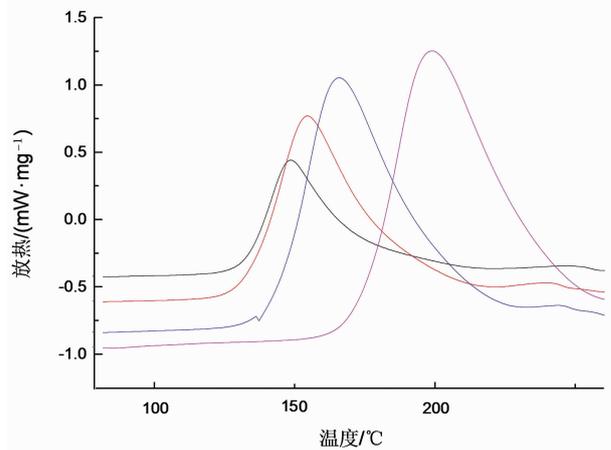


图2 ACTECH® 1212 树脂体系 DSC 曲线

表1 预浸料的物理性能

升温速率 /(°C·min ⁻¹)	起始温度 /°C	峰值温度 /°C	终止温度 /°C
5	133.2	148.1	169.2
10	145.3	164.9	191.6
15	151.7	173.7	208.1
20	156.2	180.4	218.8

由于非等温 DSC 法表征的特征温度(T)与升温速率(β)呈线性关系,故采用 T - β 外推法来表征树脂的反应特性^[9]:

$$T = A + B\beta \quad (1)$$

利用表 2 中的特征温度对 T - β 外推拟合,如图 3 所示,将拟合直线外推至 $\beta = 0$,可得树脂固化温度为 137 °C。若直接升温至固化温度进行固化,反应活性太大,影响最终成型产品质量。因此,经进一步优化后,ACTECH® 1212FR 树脂及复合材料固化温度设定为 125 °C。

2.2 树脂流变性能

树脂体系的流变性能反应了树脂黏度与温度的

关系,当树脂黏度较低时树脂有着较好的流动性和加工性。在热压罐成型工艺中,加压的时机对于复合材料制品的质量起着重要作用,既要保证树脂在纤维中有一定的流动性,使预浸料坯中的气泡可以排出,又不能使树脂黏度过低而导致复合材料产生缺胶现象^[10-12]。ACTECH[®] 1212 树脂体系的流变曲线如图 3 所示,升温速率为 2 °C/min。

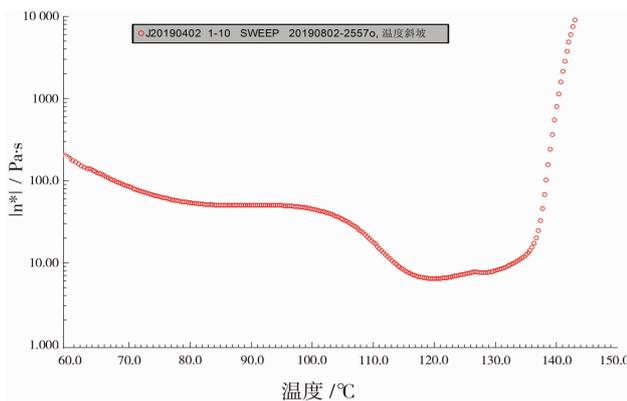


图 3 ACTECH[®] 1212 树脂体系黏度-温度曲线

从黏度-温度曲线中可以看出:拐点温度为 120 °C,树脂在中低温区间黏度适中,加工温度区间较广。在拐点后随着温度的升高,树脂的黏度逐渐增大。为保证在固化过程中树脂有一定的流动度,又不会造成贫胶现象,选择在初始时开始加压,让树脂在预浸料内均匀流动,降低孔隙率,保证层合板制品质量。

2.3 复合材料力学性能

制备三批次 ACTECH[®] 1212FR 复合材料试验件进行力学性能测试,其结果如表 2 所示。可看出该复合材料具有较好的力学性能。

表 2 ACTECH[®] 1212FR 复合材料力学性能

项目	试验方法	实测值	标准差/%
经向拉伸强度/MPa	ASTM D 3039	386	11.05
经向拉伸模量/GPa		22.5	22.55
纬向拉伸强度/MPa	ASTM D 3039	393	5.53
纬向拉伸模量/GPa		21.9	0.47
经向压缩强度/MPa	ASTM D 6641	402	6.92
经向压缩模量/GPa		23.4	0.44
纬向压缩强度/MPa	ASTM D 6641	542	30.14
纬向压缩模量/GPa		24.7	0.50
弯曲强度/MPa	ASTM D 7264	680	35
弯曲模量/GPa		20.6	0.4
层间剪切强度/MPa	ASTM D2344	60.8	1.8

2.4 复合材料阻燃性能

根据适航要求,按照民航规章 CCAR-25-R4 附录 F 对 ACTECH[®] 1212FR 复合材料进行了全面的阻燃性能测试,测试项目包括垂直燃烧/水平燃烧、热释放速率、烟毒性和烟密度。

2.4.1 垂直燃烧/水平燃烧

水平燃烧和垂直燃烧是评价材料燃烧性能的最为常用的方法之一,反映材料着火时火焰增长和传播的参数。试验时用夹具水平或垂直地夹住试样一端,对试样自由端施加规定的气体火焰,通过测量线性燃烧速度(水平燃烧)以及有焰及无焰燃烧时间(垂直燃烧)来评价试样的燃烧性能^[13]。本材料按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 I 部分(b)(5)进行测试,结果均符合适航要求。

表 3 ACTECH[®] 1212FR 复合材料燃烧性能

试验项目	试验方法	测试结果	适航要求
15s 水平燃烧	CCAR-25-R4 附录 F 第 I 部分(b)(5)	燃烧速率:0	燃烧速率≤64
60s 垂直燃烧	CCAR-25-R4 附录 F 第 I 部分(b)(4)	续燃时间/s:0 燃烧长度/mm:2 滴落物燃烧时间/s:0	续燃时间/s:≤15 燃烧长度/mm:≤152 滴落物燃烧时间/s:≤3

2.4.2 热释放

表 4 ACTECH[®] 1212FR 复合材料热释放性能

试验项目	试验方法	测试结果	适航要求
热释放	CCAR-25-R4 附录 F 第 IV 部分	表面熔融:否	表面熔融:否
		凹陷:否	凹陷:否
		分层:否	分层:否
		最大热释放速率/(kW·m ⁻²):46.04	最大热释放速率/(kW·m ⁻²):≤65
		2 min 总热释放量/(kW·min·m ⁻²):42.2	2 min 总热释放量/(kW·min·m ⁻²):≤65

热释放包括热释放速率和总释放热。热释放速率是指单位面积样品释放热量的速率,单位为 kW/m²。热释放速率是材料最重要的火行为之一,热释放速率越大,发生火情时释放到材料表面的热量越多,材料热裂解速度越快,从而加剧了材料在火灾中的危险性^[7]。总释放热是单位面积材料从开始

燃烧到结束燃烧所释放的热量,单位为 $\text{kW} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。总释放热越大,说明聚合物燃烧时所释放热量越大。普通环氧材料热释放通常较高。本材料按照 CCAR-25-R4 附录 F 第 IV 部分进行测试,结果可满足民机内饰适航要求。

2.4.3 烟毒性

材料燃烧时释放的毒性气体会对人员生命健康造成巨大威胁。在飞机机舱、列车车厢等人员密集型封闭空间里,一旦发生火情,材料燃烧产生的有毒烟气在短时间内迅速聚集于机舱或车厢内,极易造成人员伤亡。据统计,火灾中 70% 的死亡率来自毒性气体。因此,对内饰材料的烟毒性进行评价,对降低火灾中烟气的危害,有至关重要的作用^[7]。本材料烟毒性测试结果均符合适航要求。

表 5 ACTECH@1212FR 复合材料烟毒性

试验项目	测试结果	适航要求
烟毒性	CO:527	CO: $\leq 3\ 500$
	HCN:39	HCN: ≤ 150
	HF:5	HF: ≤ 200
	HCL:198	HCL: ≤ 500
	SO ₂ :3	SO ₂ : ≤ 100
	NO _x :28	NO _x : ≤ 100

2.4.4 烟密度

烟密度是指材料在规定的试验条件下发烟量的量度,材料燃烧时的生烟性是二次火效应,也是威胁人体安全的重要因素,通过透过烟的光强度衰减量来进行描述^[7]。材料的烟密度越大,发生火情时对人的疏散和火源的控制越为不利。本材料按照适航规章 CCAR-25-R4 附录 F 第 V 部分进行测试,结果符合适航要求。

表 6 ACTECH@1212FR 复合材料烟密度

试验项目	试验方法	测试结果	适航要求
烟密度	CCAR-25-R4 附录 F 第 V 部分	烟密度值 /Dm:123	烟密度值 /Dm: ≤ 200

3 结论

ACTECH@1212FR 中温阻燃环氧为基体树脂,以 2221 玻璃布为增强材料,采用热熔法制备的阻燃环氧/玻璃纤维织物预浸料,并对树脂基体的反应特性,流变性能及复合材料的力学性能与阻燃性能进行研

究,得出结论如下:

1) ACTECH@1212FR 树脂体系固化工艺温度为 125℃,树脂黏度适中,具有良好的加工工艺性;

2) ACTECH@1212FR 经过阻燃改性后复合材料具有良好的力学性能,可满足民机内饰材料的适航要求;

3) 初步测试结果表明,ACTECH@1212FR 玻璃纤维复合材料具有良好的阻燃性能,其水平燃烧/垂直燃烧、热释放、烟毒性、烟密度等项目可满足相应的适航要求。

参考文献:

- [1] 陈平,刘胜平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:88-153.
- [2] 陈精明. 航空/轨道车辆内饰用阻燃低烟低毒酚醛预浸料[J]. 热固性树脂,2018,33(5):35-37.
- [3] 杨雪梅. 酚醛阻燃复合材料在民用飞机上的应用[J]. 工程与试验,2015,55(3):30-34,103.
- [4] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报,2007,24(1):1-12.
- [5] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展,2009,28(6):2-12.
- [6] 程雷,凌辉,孙宏杰. 610 阻燃环氧树脂及复合材料性能研究[J]. 宇航材料工艺,2012(4):47-50.
- [7] 邢丽英. 结构功能一体化复合材料技术[M]. 北京:航空工业出版社,2017:160-162.
- [8] 杨五一. 民用飞机客舱储藏设施的设计和适航验证方法[J]. 民用飞机设计与研究,2018(2):64-68.
- [9] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry,1957,29(11):1702-1706.
- [10] 包建文,蒋诗才,张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报,2018,36(19):52-63.
- [11] 陈吉平,高龙飞,苏佳智,等. 一种高温环氧树脂的工艺及力学性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(4):74-77,82.
- [12] 乌云其格. 一种自黏性预浸料用高温固化环氧树脂研究[J]. 高科技纤维与应用,2017,42(1):37-40,57.
- [13] CHEN G H, YANG B, WANG Y Z. A novel flame retardant of spirocyclic pentaerythritol bisphosphonate for epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(5):4978-4982.

作者简介

杜宇 男, 硕士, 工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: duyuvavic@163.com
张宝艳 男, 博士, 研究员。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: zhangbaoyan0916@126.com

王婷婷 女, 硕士, 助理工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: buaawtt@126.com
李嘉 男, 硕士, 高级工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料。E-mail: lijiaxcf@126.com

Study on properties of flame retardant epoxy resin and composites for civil aircraft interior decoration

DU Yu^{1,2*} ZHANG Baoyan^{1,2} WANG Tingting^{1,2} LI Jia²

(1. AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Technology Center, Beijing 101300, China;
2. AVIC Composite Corporation LTD, Beijing, 101300, China)

Abstract: A halogen-free flame retardant epoxy resin was synthesized, and glass fiber fabric reinforced epoxy resin prepreg was prepared by hot melt process. The properties of resin were characterized and analyzed by means of DSC and rheometer. The prepreg was prepared by epoxy resin and glass fiber fabric; composite material was prepared by autoclave forming process and the mechanical properties and flame retardant properties of the composite were analyzed. The results show that the flame retardant epoxy resin and prepreg have good processability; the composite have good mechanical properties and flame retardant properties; and all the properties of vertical/horizontal combustion, heat release rate, smoke density and smoke toxicity could meet the requirements of CCAR and other airworthiness standards.

Keywords: epoxy resin; composite materials; flame retardant; airworthiness

* Corresponding author. E-mail: duyuvavic@163.com