

PF/玄武岩纤维/CNTs 复合材料的研究

张俊华 李锦文 魏化震 李传校 齐风杰 张清辉 李增翼 马开宝

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用碳纳米管(CNTs)对酚醛树脂(PF)/玄武岩纤维(CBF)复合材料进行改性。研究了CNTs含量对PF/CBF复合材料力学性能和烧蚀性能的影响。研究表明,CNTs的加入能明显提高复合材料的力学性能,当CNTs质量分数为1.5%时,复合材料的弯曲强度最大,较未加入CNTs的复合材料提高约39.5%;当CNTs质量分数为0.5%时,复合材料的压缩强度最大,较未加入CNTs的复合材料提高约23.4%。

关键词 碳纳米管 复合材料 烧蚀性能 力学性能

玄武岩纤维(CBF)是以天然玄武岩为原料,破碎后加入熔窑中,在1400~1500℃熔融后,通过拉伸而成的纤维。因CBF是采用单组分矿物原料熔体制备而成,所以不仅在稳定性、耐化学腐蚀性、导热性、绝缘性、耐摩擦性等方面优于玻璃纤维,而且还具有很大的使用温度范围(-260~650℃),是优良的耐高温增强材料以及绝缘、绝热、隔音材料^[1-4]。但是,与其它高性能纤维类似,CBF表面亦呈化学惰性,与基体树脂间的界面结合性能很不理想,极大地影响了CBF增强塑料的复合材料优异性能的发挥。因此,引入碳纳米管(CNTs)以改善复合材料的界面性能。

鉴于CNTs改性酚醛树脂(PF)/CBF^[5]复合材料具有良好的力学性能和冲击性能,该复合材料制件已经应用于某导弹结构部件,并参加了该导弹的考核试验,试验结果良好,满足了总体的设计指标要求和使用要求。

目前,有关CNTs对PF/CBF复合材料界面改性的研究鲜有报道。笔者利用CNTs对PF进行改性,研究了CNTs含量对PF/CBF复合材料力学性能和烧蚀性能的影响,同时采用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构,对该复合材料的增强机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 主要原材料

连续CBF无捻粗纱:7 μm,横店集团上海俄金玄武岩纤维有限公司;

PF:S-157树脂,棕色液体,自制;

CNTs:纯度(质量分数)≥95%,深圳市纳米港有限公司;

助剂1、助剂2、分散剂A:自制;

无水乙醇:市售。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:101A-3型,黄骅市卸甲综合电器厂;

塑料制品液压机:YTD71-45A型,天津市锻压机床厂;

电子拉力试验机:Sintech 2/DL型,美国MTS公司;

OA氧-乙炔烧蚀实验机:YS-IV型,中国航天科技集团44所;

超声波清洗机:KT-350W型,济宁科特超声电子有限责任公司;

综合热分析仪:STA449C型,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

(1)PF/CNTs的混合

取不同量的CNTs,使其分散在一定量的酒精中,利用超声充分振荡,使CNTs能均匀地悬浮在溶液中。在剧烈搅拌下,将PF、助剂1、助剂2及分散剂A按照实验要求的配比慢慢倒入CNTs酒精溶液中,利用超声波清洗机在烧杯中进行混合,持续搅拌,超声振荡,直至均匀为止。

(2)PF/CNTs/CBF复合材料的制备

将CBF无捻粗纱裁剪成30~50 mm的短切纱,并以分散好的PF/CNTs为树脂基体,与CBF无捻粗纱短切纱均匀混合,制得PF/CNTs/CBF复合材料预浸料,晾置于通风干燥处。

将晾置好的预浸料预烘,采用模压成型工艺制备试样,固化温度为(160±5)℃,固化时间为1.5 min/mm,成型压力为45 MPa。

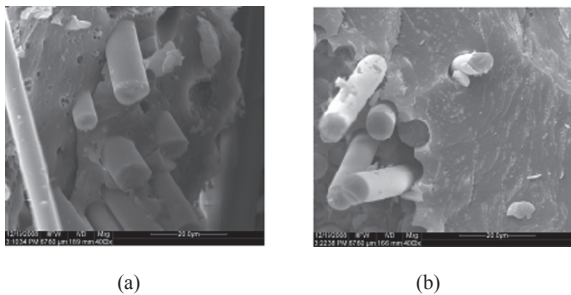
1.4 性能测试

弯曲性能按 GB 1449-2005 测试;
压缩性能按 GB 1448-2005 测试;
烧蚀性能按 GJB 323A-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 对 PF/CBF 复合材料增强机理的初步探讨

图 1 为未使用 CNTs 和质量分数为 1.5% 的 CNTs 的 PF/CBF/CNTs 复合材料的 SEM 照片(放大 4000 倍)。由图 1 可知, CNTs 的存在明显减少了 PF 基体的孔隙率,树脂基体致密度增加。另外,未加 CNTs 的纤维与树脂界面粘结性较差,断口可清晰地看到已与基体树脂脱离的光滑纤维。加入 CNTs 后, CBF 与树脂界面粘结增强,树脂基体被明显牵伸,暴露出来的 CBF 表面仍粘有大量被牵伸的基体树脂。这是因为具有大比表面、高活化性的 CNTs 均匀分散在树脂基体中时,其表面可吸附基体分子链,在基体中形成物理交联点。CNTs 粒径很小,在 PF 中添加较少的量就能产生大量的物理交联点,有效地增强了 PF 内部的结合力。在树脂和纤维的界面,这些物理交联点起到“抛锚”作用,从而增加了基体和 CBF 的界面粘结强度,使得纤维和基体之间产生更强的结合,当纤维从基体中“拔脱”时需要消耗更多的能量,从而提高了复合材料的弯曲强度。



a—未使用 CNTs ; b—CNTs 质量分数为 1.5%

图 1 未使用 CNTs 和 CNTs 的质量分数为 1.5% 的 PF/CBF/CNTs 复合材料的 SEM 照片

2.2 CNTs 对 PF/CBF/CNTs 复合材料耐热性的影响

CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料残炭率的影响见图 2。由图 2 可以看出,随着 CNTs 含量的增加, PF/CBF/CNTs 复合材料的残炭率有所降低。这是由于 CNTs 的导热性好,加速了热量传递,使 PF 的热分解反应更易进行,对 PF/CBF/CNTs 复合材料起到催化热分解的作用。但当 CNTs 质量分数为 4% 时,复合材料的残炭率又有所回升。

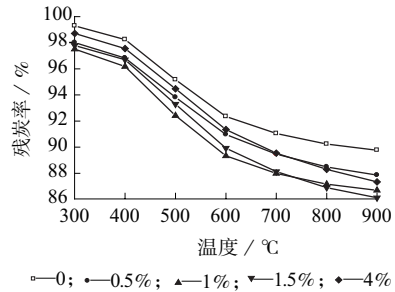


图 2 CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料残炭率的影响

2.3 CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料弯曲性能的影响

CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料弯曲性能的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 CNTs 含量的增加, PF/CBF/CNTs 复合材料的弯曲强度有先增加而后减小的趋势,当 CNTs 质量分数为 1.5% 时, PF/CBF/CNTs 复合材料的弯曲强度达到最大值,与未加入 CNTs 时相比,增幅达 39.5%。随着 CNTs 含量的增加,起增强作用的 CNTs 数目增加, CNTs 的增强作用显著提高,因而出现上升趋势;但当 CNTs 质量分数大于 1.5% 时,随着 CNTs 含量的增加, CNTs 在树脂中分散的难度增加,树脂体系中 CNTs 的团聚体含量更多,粒径更大,大粒径的团聚体将不能和树脂形成均一相,而形成新的应力集中点,破坏了树脂与纤维间的界面结构,从而导致了 PF/CBF/CNTs 复合材料的弯曲强度开始下降。另外,从表 1 还可以看出,随着 CNTs 含量的增加,复合材料的弯曲弹性模量呈降低趋势。

表 1 CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料弯曲性能的影响

CNTs 质量分数/%	弯曲强度 /MPa	标准差 (S) /MPa	离散系数/%	弯曲弹性模量/GPa	S/GPa	离散系数/%
0	172	12.8	7.4	22.7	1.67	7.4
0.5	198	13.6	6.9	21.6	2.25	10.4
1	216	15.4	7.1	21.2	2.02	9.5
1.5	240	10.6	4.4	20.7	1.59	7.7
2	210	10.3	4.9	18.8	1.68	8.9
4	168	11.6	6.9	16.9	1.46	8.6

2.4 CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料压缩性能的影响

CNTs 含量对 PF/CBF/CNTs 复合材料压缩性能的影响如表 2 示。由表 2 可以看出,复合材料的压缩强度和压缩弹性模量都随着 CNTs 含量的增加呈先升高后降低的趋势。当 CNTs 质量分数为 0.5% 时,复合材料的压缩强度达到最大值,与未加入 CNTs 时相比增加了 40 MPa,提高了 23.4%。PF 在承受负载的时候,可以向 CNTs 传递负载,当负载超出弹性形变以后, CNTs 可以发生形变来消除应

力, CNTs 的内外层对复合材料的压缩起到增强作用。但若 CNTs 含量较高,容易使 CNTs 发生团聚,直接影响 CNTs 与 PF 基体的结合,从而使 CNTs 的增强作用变弱。

表 2 CNTs 含量对 PF /CBF 复合材料压缩性能的影响

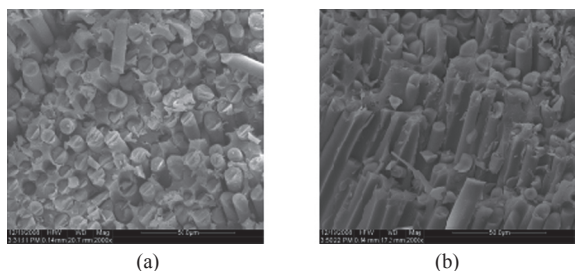
CNTs 质量 分数 /%	压缩强 度 /MPa	S / MPa	离散系 数 /%	压缩弹性 模量 /GPa	S / GPa	离散系 数 /%
0	171	11.4	6.7	23.3	1.78	7.6
0.5	211	10.6	5.0	24.2	2.01	8.3
1	199	11.9	6.0	24.9	2.35	9.4
1.5	186	9.8	5.3	23.6	1.59	6.7
20	171	12.6	7.4	22.7	2.34	10.3
4.0	188	13.8	7.3	21.6	2.13	9.9

表 3 CNTs 含量对 PF /CBF 复合材料烧蚀性能的影响

CNTs 质量分数 /%	线烧蚀率 /mm · s ⁻¹	S /mm · s ⁻¹	离散系数 /%	质量烧蚀率 /g · s ⁻¹	S /g · s ⁻¹	离散系数 /%
0	0.1290	0.0058	4.5	0.0806	0.0035	4.3
0.5	0.1355	0.0075	5.5	0.0868	0.0056	6.4
1	0.1399	0.0065	4.6	0.0832	0.0036	4.3
1.5	0.1426	0.0070	4.9	0.0886	0.0041	4.6
2	0.1503	0.0063	4.2	0.0920	0.0056	6.1
4	0.1586	0.0072	4.5	0.0965	0.0065	6.7

2.6 复合材料弯曲断口的 SEM 分析

图 3 为 PF /CBF 复合材料和 PF /CBF /CNTs 复合材料弯曲断口的 SEM 照片(放大 2000 倍)。由图 3 可以看出,未使用 CNTs 的 PF /CBF 复合材料弯曲断口表面较平整,而使用 CNTs 的 PF /CBF /CNTs 复合材料弯曲断口表面粗糙、凹凸不平。这是由于 CNTs 均匀地分散于基体中与未加入 CNTs 的相比,在基体受到冲击时, CNTs 与基体之间产生微裂纹,形成更多的新表面。



a—未添加 CNTs ; b—CNTs 质量分数为 1.5%

图 3 PF /CBF 复合材料和 PF /CBF /CNTs 复合材料弯曲断口的 SEM 照片

3 结论

(1)加入 CNTs 明显改变了树脂基体的形貌特征,使树脂基体的致密度增加,纤维与树脂的界面粘结增强; PF /CBF 复合材料断口表面粗糙,凸凹不

2.5 CNTs 含量对 PF /CBF /CNTs 复合材料烧蚀性能的影响

CNTs 用量对 PF /CBF /CNTs 复合材料烧蚀性能的影响如表 3 示。由表 3 可以看出,随着 CNTs 加入量的增加, PF /CBF /CNTs 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率逐渐增加, CNTs 的加入没有提高 PF /CBF /CNTs 复合材料的烧蚀性能,反而有所降低,主要是因为导热性良好的 CNTs 加速了热量传递,使 PF 的热分解反应更易进行,从而加速了 PF /CBF /CNTs 复合材料的烧蚀。

平,形成的新表面多,吸收的能量多,复合材料塑性断面增多,从而提高了 PF /CBF 复合材料的强度。

(2)CNTs 质量分数为 0.5 % 时, PF /CNTs /CBF 的压缩强度最大,较 PF /CBF 提高约 23.4 % ; CNTs 质量分数为 1.5 % 时, PF /CBF /CNTs 的弯曲强度最大,较 PF /CBF 提高约 39.5 % 。

(3)CNTs 的加入没有提高复合材料的烧蚀性能,主要是因为导热性良好的 CNTs 加速了热量传递,使 PF 的热分解反应更易进行,从而加速了 PF /CBF /CNTs 复合材料的烧蚀。

参考文献

- [1] Haque A, Ramasetty A. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites [J]. Composite Structures, 2005, 71 (71) : 68-77 .
- [2] Lau K T, Shi S. Failure mechanisms of carbon nanotube / epoxy composites pretreated in different temperature environments [J]. Carbon, 2002, 40 (40) : 2 965-2 968 .
- [3] Erik T T, Li Chunyu, Chou Tsu-wei. Nanocomposites in context [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65, 65 (3-4) : 491-516 .
- [4] 胡显奇, 申屠年. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30 (6) : 7-14.
- [5] 魏化震, 高永忠, 李乃春, 等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28 (5) : 4-7.

RESEARCH ON PHENOLIC RESIN / CONTINUOUS BASALT FIBER / CNTs COMPOSITES

Zhang Junhua, Li Jinwen, Wei Huazhen, Li Chuanxiao, Qi Fengjie, Zhang Qinghui, Li Zengyi, Ma Kaibao

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Phenolic resin(PF)/continuous basalt fiber(CBF) composites were modified by carbon nanotubes (CNTs), and the effects of CNTs content on the mechanical properties and ablation properties of PF/CBF composites were studied. The results showed that the mechanical properties of the composites were obviously improved by adding CNTs. When the mass fraction of CNTs was 1.5%, the flexural strength of PF / CBF / CNTs composites reached the maximum, which was 139.5% larger than that of composite without CNTs. When the mass fraction of CNTs was 0.5%, compressive strength of the composites reached the maximum, which was 123.4% larger than that of composite without CNTs.

KEY WORDS carbon nanotubes, composite, ablation properties, mechanical properties

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期,全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355 85878057

电话: (0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78 (两本)
2002	12	6	72	84 (两本)
2003	12	6.5	78	90 (两本)
2004	12	7	84	96 (两本)
2005	12	7.5	90	102 (两本)
2006	12	8	104	116 (两本)
2007	12	9	108	120 (两本)
2008	12	10	120	132 (两本)
2009	12	12	144	156 (两本)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	237		1200 (优惠)	1300 (优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)