

碳纤维增强环氧改性氰酸酯树脂复合材料性能研究

惠雪梅¹ 宋义斌² 王晓洁¹ 尤丽虹¹

(1. 西安航天复合材料研究所, 西安 710025; 2. 海军驻航天四院军事代表室, 西安 710025)

摘要 分别采用热重分析(TGA)法、动态力学分析(DMA)法研究了碳纤维增强环氧改性氰酸酯树脂(CE/EP/CF)复合材料的热稳定性、耐热性及动态热力学性能,研究了此种复合材料强力环(NOL环)的力学性能。结果表明,CE/EP/CF复合材料具有优良的耐热性和热稳定性,玻璃化转变温度为226.33℃,NOL环层间剪切强度为48.7MPa。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,CF与CE/EP树脂间的界面粘接良好。

关键词 碳纤维 氰酸酯树脂 环氧树脂 复合材料 玻璃化转变温度 界面粘接强度

氰酸酯树脂(CE)是20世纪60年代研制开发的新型树脂,具有优良的力学性能、低的介电常数(2.8~3.2)和极小的介电损耗角正切(0.002~0.008),耐热性好,吸水率低,粘接性能优良,且对增强纤维如玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、芳纶纤维(Kevlar)等有良好的浸润性、粘接性和涂覆性,现已成为极有发展潜力的航空航天结构材料用树脂基体^[1-3]。但是由于CE单体聚合后的交联密度大,其分子中的三环结构高度对称、结晶度高,造成CE树脂固化后脆性较大、韧性不足^[1-6],加之其工艺性较差,因此有必要对CE进行改性。目前多采用热固性树脂、热塑性树脂、橡胶弹性体、含不饱和双键的化合物以及与不同结构的CE单体共聚或共混等途径增韧CE并已取得较大进展^[7-9]。

碳纤维(CF)具有高的比强度和比模量、低的热膨胀系数、尺寸稳定性好以及可设计性等优点,作为一种理想的航空航天结构用增强材料,在固体发动机壳体、卫星本体、太阳能阵、天线、精密光学仪器及飞机结构件中得到广泛的应用^[10-12]。此外,CF的轴向热膨胀系数为负值,横向为正值,通过合适的铺层可制成热膨胀系数近于零的复合材料构件,特别适合用作对尺寸有严格要求的空间结构复合材料。

笔者采用环氧改性氰酸酯树脂(CE/EP)为基体、CF为增强材料,制备了CF增强环氧改性氰酸酯树脂(CE/EP/CF)复合材料,并对CE/EP/CF复合材料的热稳定性、动态热力学性能、力学性能以及断面形貌进行了研究,同时对高模量CF(M40J)的表面形貌进行了微观分析。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A型CE:HF-1,熔点80.2℃,上海雅本化学公司;

双酚A型EP:E-51,无锡树脂厂;
二月桂酸二丁基锡(DBTL):天津试剂厂。

表1列出CE改性前后浇注体的性能。

表1 CE改性前后浇注体的性能

树脂	拉伸强度/ MPa	拉伸弹性模 量/GPa	断裂伸长 率/%	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模 量/GPa
纯CE				69.3	3.06
CE/EP				60.6	3.11
CE/EP/DBTL	83	3.79	302	102.5	3.22

CF:M40J-12K,拉伸强度为4410MPa,拉伸弹性模量为377GPa,断裂伸长率为1.2%,密度为1.77g/m³,日本东丽公司。

1.2 实验仪器、设备

电子万能试验机:Instron-4505型,英国Instron公司;

热失重分析(TGA)仪:TG7系列,美国PE公司;

动态力学分析(DMA)仪:DMA2980型,美国TM仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM6460LV型,日本JEOL公司。

1.3 试样制备

(1)树脂胶液配制

将CE、EP及DBTL按一定比例混合,在加热板上边搅拌边加热至80℃,待CE完全溶解后继续升温至120℃,并在该温度下预聚20min,冷却后备用。

(2)复合材料NOL环的制备与固化

采用溶剂预浸渍工艺按GB/T2578-1989制备,即将配制好的树脂胶液用丙酮稀释后倒入胶槽

中,并将炉温恒温至 130℃,待含胶量稳定至 30% ~ 35% 时用强力环(NOL 环)缠绕机进行缠绕。复合材料固化工艺为 130℃/2 h→150℃/2 h→180℃/5 h。制得的试样依次记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。

1.4 性能测试与表征

(1) 浇注体的拉伸性能按 GB/T 2568 - 1995 测试;弯曲性能按 GB 2570 - 1981 测试;压缩性能按 GB 2569 - 1981 测试;复合材料 NOL 环的拉伸性能按 GB 1458 - 1978 测试;层间剪切强度按 GB 1461 - 1978 测试。

(2) TGA 的条件为:升温速率 5℃/min,温度范围 30 ~700℃, N₂氛围保护。

(3) DMA 用试样尺寸为 35 mm ×12 mm ×2 mm,测试频率为 1 Hz,升温速率为 5℃/min,温度由 30℃升至 300℃。

(4) 将复合材料断口试样喷金处理后,用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 CE/EP/CF 复合材料的热稳定性

TGA 常用来表征材料的热降解和比较热稳定性,特别是采用等速升温的动态 TG 分析,能在较短时间内获得材料较全面的热分解信息,是研究聚合物热分解动力学的重要手段^[13]。图 1 是 CE/EP/CF 复合材料在 N₂气氛下的 TG 曲线。其 TG 特征数据列于表 2。

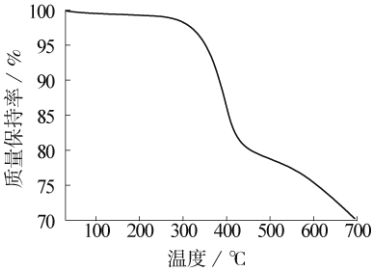


图1 CE/EP/CF 复合材料 TG 曲线

表 2 CE/EP/CF 复合材料 TG 特征数据

项 目	失重率/%				
	5	10	15	20	30
热分解温度/℃	350	380	405	445	695
起始分解温度/℃	325				
最大失重速率温度/℃	397				
耐热指数 ¹⁾ /℃	273				

注:1) 耐热指数的计算式为 0.49[T₅ + 0.6(T₃₀ - T₅)], T₅、T₃₀ 分别为失重 5%、30% 对应的分解温度。

从图 1、表 2 可以看出,在起始分解温度(325℃) 以前,CE/EP/CF 复合材料的热失重变化缓慢,350℃时的热失重率仅为 5%。随着温度的继续

升高,复合材料热失重的变化加剧,在 397℃热分解速度达到最大,失重率不足 15%。当加热温度超过 400℃时,复合材料的质量损失发生突变,随后热失重率迅速下降,在 695℃时复合材料的热失重率为 30%。由表 2 可见,CE/EP/CF 复合材料的耐热指数为 273℃,这说明复合材料具有良好的热稳定性。

2.2 CE/EP/CF 复合材料的动态力学性能

由于材料的玻璃化转变、结晶、取向、交联、相分离等结构变化都与分子运动状态的变化密切相关,而分子运动的变化又能在动态力学性能上灵敏地反映^[14]。因此 DMA 是研究高分子结构变化、分子运动、性能的一种有效手段,能够反映材料在强迫振动下储能模量 E'和损耗因子 tan δ随温度的变化情况,可用于测试材料的玻璃化转变温度(T_g) 及高温力学性能。

T_g是表征材料耐热性能的一个重要指标,通常以损耗因子 tan δ的峰顶温度来定义。图 2 是 CE/EP/CF 复合材料的 DMA 谱图。

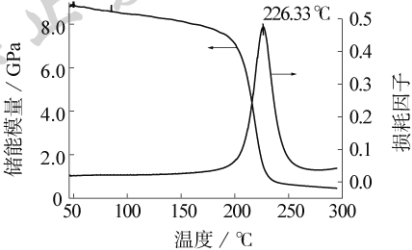


图 2 CE/EP/CF 复合材料的 DMA 谱图

由图 2 可知,CE/EP/CF 复合材料损耗因子 tan δ的峰顶温度(即 T_g) 为 226.33℃,说明此种复合材料具有优良的耐热性。从图 2 还可看出,该复合材料的初始储能模量较高(8.8 GPa),这与 CF 自身的模量高有关。随着温度的升高,该复合材料的储能模量开始下降,但在 200℃之前储能模量变化比较缓慢,因此这种复合材料可在 200℃下长期使用。在 200 ~225℃范围内其储能模量急剧下降,从 7.5 GPa 迅速降至 1 GPa,当温度超过 250℃时,复合材料的储能模量基本稳定在 0.5 GPa。

复合材料储能模量的降低与树脂基体的松弛转变、分子运动单元是相对应的。当受热温度较低时,改性 CE 处于玻璃态,其分子链段的运动被冻结,CF 与树脂分子束缚在一起,从而表现出较高的储能模量;当温度升高至 220℃(改性 CE 的 T_g 为 226.33℃) 时,基体树脂的分子链段开始自由运动,表现出储能模量急剧下降,且很快达到一个相对平稳的储能模量,进入树脂的高弹区。

2.3 CE/EP/CF 复合材料 NOL 环的力学性能

NOL 环是一种单向纤维缠绕成型的复合材料环形试件。通过 NOL 环的缠绕试验和性能测试, 可用来判定纤维与树脂基体的界面浸润性和粘结性, 以及在受力状态下传递应力的能力, 可为缠绕压力容器提供最基础的工艺参数和设计参数^[15-16]。

CE/EP/CF 复合材料 NOL 环的力学性能如表 3 所示。由表 3 可知, CE/EP/CF 复合材料的拉伸性能和层间剪切强度较高, 说明 CF 与树脂基体的浸润性好, 界面结合牢固, 粘接强度较高。

表 3 CE/EP/CF 复合材料 NOL 环的力学性能

项 目	试 样				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
拉伸强度 /MPa	1570	1610	1270	1400	1120
拉伸弹性模量 /GPa	204	211	172	203	215
层间剪切强度 /MPa	49.5	48.3	49.7	47.8	48.4

2.4 CE/EP/CF 复合材料微观结构分析

复合材料的界面是复合材料在热、化学、力学环境下形成的微结构, 它不仅是增强纤维与基体的连接桥梁, 而且也是外加载荷从基体向增强材料传递的纽带, 因此界面的结构、性能及结合方式将直接影响复合材料的物理、化学、力学性能及其破坏行为^[17-19]。纤维增强复合材料的破坏有多种形式, 包括纤维断裂、纤维与基体脱粘、纤维拔出、层间破坏、基体开裂等^[20-22], 究竟以哪种形式或以哪种方式为主的混合形式破坏是由许多因素决定的。例如, 纤维与基体的材料性质, 纤维与基体的模量比和体积比, 纤维与基体界面的结合情况, 纤维的表面处理、制造工艺, 以及制备复合材料时纤维的铺层方式等都都对最终破坏形式有影响。

CF 增强复合材料的层间剪切强度直接与基体 /CF 界面结合程度有关。为了了解改性 CE 与 CF 间的界面结合程度, 采用 SEM 观察了 CF(M40J) 表面的物理状态及复合材料破坏断口形貌。图 3 是 CF 表面形貌的 SEM 照片。图 4 是 CE/EP/CF 复合材料 NOL 环断口形貌的 SEM 照片。

从图 3 可清楚地看到, CF 表面有许多沿纤维轴

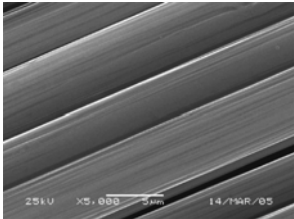


图 3 CF(M40J) 表面形貌的 SEM 照片

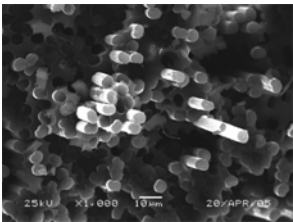


图 4 CE/EP/CF 复合材料 NOL 环断口形貌的 SEM 照片

向的沟槽, 且沟槽的深度和宽度不均。沟槽的存在使得表面能增大, 增加了 CF 与基体界面间的机械楔合作用力, 进而提高了复合材料的层间剪切强度。由图 4 可见, CE/EP/CF 复合材料的破坏断口不平整, 断面出现粘接较好的 CF 簇团。这种粘接紧密而又不平滑的断面在断裂后出现的新生表面积要比平整断面大得多, 因而在断裂过程中吸收能量多, 提高了复合材料的层间剪切强度。此外, 断面上有拔出的表面粘附着树脂的 CF, 以及 CF 被拔出后在基体中残留下的孔洞。这说明 CF 与改性 CE 间的界面属于中等界面粘接, 纤维与树脂之间的界面结合良好, 因此复合材料的层间剪切强度较高。

3 结论

(1) CE/EP/CF 复合材料具有优异的热稳定性和耐热性, 其 T_g 为 226.33℃。

(2) CE/EP/CF 复合材料 NOL 环的力学性能较好, 其拉伸强度为 1 394 MPa, 拉伸弹性模量为 201 GPa, 层间剪切强度为 48.7 MPa。

参 考 文 献

[1] Hamerton I, Barton M J, Chaplin A, et al. The development of novel functionalised aryl cyanate esters: Part 2. Mechanical properties of the polymers and composites[J]. Polymer, 2001, 42: 2 307 - 2 319.

[2] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46 - 54.

[3] 唐玉生, 曾志安, 陈立新, 等. 氰酸酯树脂改性及应用[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(10): 67 - 69.

[4] Fang T, Shimp D A. Polycyanate ester resins[J]. Prog Polym Sci: Science and Applitions, 1995(20): 61 - 68.

[5] Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate esters[M]. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994.

[6] 王志强, 王婧婧, 刘艳明, 等. 氰酸酯树脂改性及其复合材料的性能[C] // NCCM - 13 会议论文集. 成都: 中国航空学会, 2004: 477 - 482.

[7] Takao Iijima, Takanori Maeda, Masao Tomol. Toughening of cyanate ester resin by N-phenylmastyrene Copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(12): 2 931 - 2 939.

[8] Hwang J W, Park S D, Cho K, et al. Toughening of cyanate ester resins with cyanated polysulfones[J]. Polymer, 1997, 38(8): 1 835

- 1843.
- [9] Borrajo J. Rubber-modified cyanate ester: The modynamic analysis of phase separation[J]. Polymer, 1995, 36(18): 3451-3457.
- [10] 张晓虎, 孟宇, 张伟. 碳纤维增强复合材料技术发展现状及趋势[J]. 纤维复合材料, 2004(1): 50-55.
- [11] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 363-379.
- [12] 陈平, 于祺, 路春. 纤维增强聚合物基复合材料的界面研究进展[J]. 纤维复合材料, 2005(1): 53-59.
- [13] 郭宝春, 付伟文, 贾德民, 等. 氰酸酯/环氧树脂共混物热分解动力学[J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 1-5.
- [14] 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994: 93-94.
- [15] 王震鸣. 复合材料力学和复合材料结构力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990: 235.
- [16] 沃丁柱. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [17] 蔡长庚, 朱立新, 贾德民. 动态力学分析在复合材料界面中的应用[J]. 纤维复合材料, 2004(1): 46-49.
- [18] 杨景锋, 王齐华, 杨丽君, 等. 纤维增强聚合物基复合材料的界面性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005(3): 6-10.
- [19] 郭旭, 黄玉东, 曹广林. 玻璃纤维/甲基硅树脂复合材料高温及耐湿热性能的研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(4): 45-48.
- [20] 乔生儒. 复合材料细观力学性能[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1997: 63.
- [21] 杨永岗, 贺福, 王茂章, 等. 用 SEM 研究表面处理对碳纤维增强复合材料剪切断裂的影响[J]. 新型炭材料, 1999, 14(1): 35-39.
- [22] 邹祖伟, 吴人洁. 复合材料的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 44.

STUDY ON THE PROPERTY OF CARBON FIBER REINFORCING CYANATE RESIN/EPOXY COMPOSITES

Hui Xuemei¹, Song Yibin², Wang Xiaojie¹, You Lihong¹

(1. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China;

2. The Military Representative Department of the Navy Stationed in the 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT Heat stability, heat resistance and dynamic mechanical properties of carbon fiber reinforced cyanate resin modified by epoxy resin (CE/EP/CF) composite were researched by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA), and mechanical properties of composite NOL rings were studied. The result showed that CE/EP/CF composite had excellent heat stability and heat resistance. Its glass transition temperature was 226.33°C and interlaminar shear strength was 48.7 MPa. Scanning electron microscope (SEM) result showed that the interface between carbon fiber and modified cyanate resin had excellent interface bonding.

KEYWORDS carbon fiber, cyanate, epoxy resin, composite, glass transition temperature, interfacial bonding strength

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

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

网上订购 <http://www.epa1973.com>