

碳纳米管改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料研究^{*}

卢婷利 杨莉蓉 何少波

(西北工业大学生命科学院,西安 710072)

摘要 采用多壁碳纳米管(MWNTs)为改性剂,对环氧树脂/双酚A型氰酸酯树脂体系进行增韧改性。以该改性体系制备了碳纳米管改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料。研究了MWNTs加入量对复合材料力学性能的影响,利用动态力学分析仪和扫描电子显微镜分别对该复合材料的耐热性及微观形貌进行了分析。结果表明,MWNTs的加入能明显地改善复合材料的耐热性和力学性能,当MWNTs的含量为1份和1.5份时,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提高约31%和23%。

关键词 双酚A型氰酸酯树脂 碳纳米管 复合材料 力学性能 耐热性

氰酸酯树脂(CE)是一类分子中含有一OCN基团的化合物,其结构通式可用 $\text{NCO}-\text{R}-\text{OCN}$ 表示,它作为一种高性能树脂基体,具有优异的力学性能、耐热(湿热)性、尺寸稳定性及优良的加工性能^[1],在宇航、汽车、电子等领域有着广泛的应用前景^[2-3]。CE/碳纤维(CF)复合材料具有比强度和比模量高及尺寸稳定性好等特点,特别适合于用作航空航天用结构材料^[4-6]。但由于CE的较高脆性及CF表面的高惰性,导致复合材料的界面粘结性能较差,影响高模量CE/CF复合材料作为航空航天结构材料应用,因此需要对其进行层间增强。如果对CF布的表面进行处理,对其会造成一定的损伤,而且工艺复杂,难以实现工业化生产。

目前,碳纳米管增强复合材料的研究极为活跃^[7-10],碳纳米管以其独特的结构、奇异的性能,尤其是优异的力学性能而成为潜在的轻质高强度复合材料理想的添加剂^[11-12]。笔者针对航空、航天制造业对高性能聚合物基复合材料的发展需求,采用碳纳米管改性CE/CF复合材料,旨在提高复合材料的层间剪切性能。

1 实验部分

1.1 原材料

CF布:T300,日本东丽公司;

双酚A型CE:BADCy,白色粒状晶体,质量百分含量大于99.5%(HPLC法),浙江盛达生物化工有限公司;

多壁碳纳米管(MWNTs):黑色粉末,浙江大学材料物理和微观结构研究所;

双酚A型环氧树脂:DGEBA,环氧值0.48~0.52 mol/100 g,蓝星新材料无锡树脂厂;

丙酮:分析纯,西安化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

电子万能试验机:CMT7204型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHI-570型,日本日立公司;

动态力学分析(DMA)仪:2980型,美国TA公司。

1.3 试样制备

按比例称取100份CE和2份环氧树脂,于130℃左右搅拌一段时间后加入一定量的MWNTs,搅拌5h后倒出冷却即得改性CE体系。将改性CE体系溶于丙酮中配成1:1的溶液均匀涂刷到CF布上,在室温下晾置24h后放入80℃烘箱中烘10min,取出铺放在模具中,在140℃加压1MPa并排气,然后按160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h工艺固化,冷却至室温脱模,在230℃烘箱中后处理4h。缓慢冷却到室温后,在切割机上裁成标准试样。

1.4 性能测试

弯曲性能按GB/T 3356-1982测试,试样尺寸80mm×12.5mm×2mm,加载速度为2mm/min,测试结果为5根有效试样的平均值;

层间剪切强度按GB/T 3357-1982测试,试样尺寸20mm×6mm×2mm,加载速度为2mm/min,测试结果为10根有效试样的平均值;

DMA试样尺寸为35mm×10mm×2mm,采用双臂梁弯曲模式,测试频率为1Hz,以5℃/min的升温速度从室温扫描至350℃;

将复合材料试样层间剪切断面喷金处理用

^{*} 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050699034)、西北工业大学创新种子基金项目(Z200670)

SEM 观察微观形貌, 扫描加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 DMA 曲线

图 1 为不同 MWNTs 含量的复合材料的 DMA 曲线。由图 1 可以看出, MWNTs 对体系玻璃化转变温度(T_g)的影响很大。未加入 MWNTs 及 MWNTs 含量为 1、1.5、2 份的复合材料, 其 T_g 分别为 240.58、267.81、270.76、269.78℃, 可见 3 种添加 MWNTs 的复合材料的 T_g 很接近, 且都比未添加 MWNTs 时要高, 提高幅度均大于 27℃, 复合材料的耐热性也随之提高。自由体积理论认为在聚合物中存在一定的自由体积^[13], 加入的 MWNTs 进入聚合物的自由体积中, 阻碍了聚合物的链段运动, 使高分子链的刚性增强, 聚合物的 T_g 升高。随着 MWNTs 含量的增加, MWNTs 在树脂基体中的分散性变差, 因此复合材料的 T_g 变化不大。对于 CE 基复合材料来说, T_g 是其使用上限温度, 所以 T_g 提高得越多越有利于扩大复合材料的使用范围。

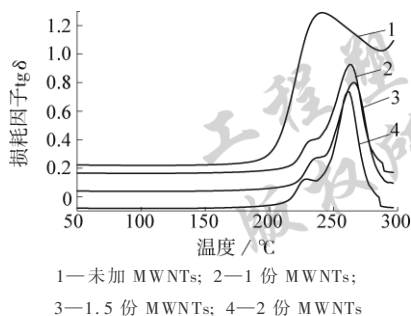


图 1 MWNTs 含量不同时复合材料的 DMA 曲线

2.2 复合材料的力学性能

图 2 为复合材料的力学性能随 MWNTs 含量的变化关系。

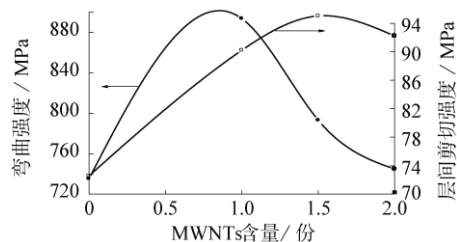


图 2 MWNTs 含量对复合材料力学性能的影响

从图 2 可以看出, 复合材料的力学性能均随 MWNTs 含量的增加先升高后降低。其中, 当 MWNTs 含量约为 1 份和 1.5 份时, 复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别达到最大值, 比未添加 MWNTs 时分别提高了约 31% 和 23%。复合材料的层间剪切强度之所以大幅度提高, 主要是因为

MWNTs 具有大的比表面积, 与树脂基体结合充分, 能最大限度地分散在树脂基体中而形成较为有效的界面, 对复合材料起到了较好的增强作用。随着 MWNTs 含量的进一步增加, MWNTs 在树脂基体中容易团聚而形成缺陷, 增强效果也很难以发挥, 导致复合材料的强度逐步下降。由此可知, 适量的 MWNTs 可以很好地改善复合材料的力学性能, 达到增强增韧的目的。

2.3 复合材料的微观形貌

图 3 为不同含量的 MWNTs 改性 CE/CF 复合材料层间剪切断口的 SEM 照片。

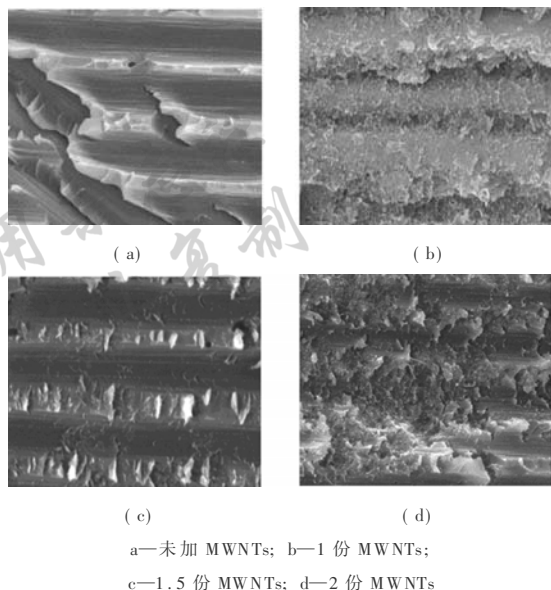


图 3 不同 MWNTs 含量的复合材料的层间剪切断口的 SEM 照片

从图 3a 可以看到, 未加 MWNTs 时, 复合材料存在界面裂纹及孔隙, CF 表面及树脂基体断口的形貌较为光滑, 表现为脆性断裂。从图 3b 看出, MWNTs 的加入量为 1 份时, MWNTs 比较均匀地分散在树脂基体中, CF 周围包覆了大量的树脂基体, 可见树脂基体与 CF 之间的界面结合紧密, 剪切破坏主要发生在树脂基体的内部。随着 MWNTs 含量的增加, MWNTs 团聚现象加剧, 如图 3c、图 3d 所示, 复合材料的界面存在空隙, 没有形成一个良好的粘结界面来传递应力, 而 MWNTs 团聚体成为应力集中点, 使材料的性能变差。这也与前面复合材料力学性能的分析结果相一致。

3 结论

(1) MWNTs 的加入极大地改善了 CE/CF 复合材料的耐热性, 但 MWNTs 的含量过大, 分散性变差, 耐热性的提高并不显著。

(2) 力学性能测试表明, MWNTs 对 CE/CF 复合材料起到了增强作用。当 MWNTs 含量为 1 份和 1.5 份时, 复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提高了约 31% 和 23%。对复合材料层间剪切断口的 SEM 分析可知, 当 MWNTs 的含量为 1 份时在基体中分散较好, 与树脂间界面结合紧密, 但随着 MWNTs 的含量增加, MWNTs 团聚现象加剧, MWNTs 团聚体成为应力集中点, 使材料的性能变差。

参考文献

[1] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
 [2] Mathew D, Reghunadhan N C P, Ninan K N. Effect of polymeric additives on properties of glass bisphenol A dicyanate laminate composites[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 75 - 88.
 [3] amerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins [M]. Glasgow: Chapman and Hall, 1994.
 [4] Kern K T, Stancil P C, Harries W L. Simulated space environmental effects on a polyetherimide and its carbon fiber-reinforced composites[J]. SAMPE Journal, 1993, 29(3): 29 - 44.
 [5] Bansemir H, Haider O. Fiber composite structures for space applications-recent and future developments[J]. Cryogenics, 1998, 38

(1): 51 - 59.
 [6] Sykes G F, Bowles D E. Space radiation effects on the dimensional stability of a toughed epoxy graphite composites[J]. SAMPE Quarterly, 1986, 17(4): 39 - 45.
 [7] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
 [8] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. Compos Sci Technol, 2001, 61: 1 899 - 1 912.
 [9] 贾志洁, 王正元, 梁吉, 等. 关于 PA6/碳纳米管复合材料的研究[J]. 新型碳材料, 1999, 14(2): 32 - 36.
 [10] 胡平, 范守善, 万建伟. CNTS/UHMWPE 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(1): 1 - 3.
 [11] Pan Zhengwei, Xie Sishen, Chang Baohe, et al. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(21): 3 152 - 3 154.
 [12] Yu M F, Files B S, Arepalli S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(24): 5 552 - 5 555.
 [13] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.

STUDY OF CYANATE ESTER/CARBON FIBER COMPOSITE MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

Lu Tingli, Yang Lirong, He Shaobo

(Faculty of life Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The epoxy resin/bisphenol A type cyanate ester system was modified by using multiwall nanotubes(MWNTs) as modifier, and a modified cyanate ester/carbon fiber composite was prepared by using the system. The effects of the mass fraction of MWNTs on the mechanical property of the composite were studied, and the thermostability and microcosmic morphology of the composite were analysed with DMA and SEM. The results showed that the addition of MWNTs improved thermal stability and mechanical properties of the composite remarkably. When the mass fraction of the MWNTs was 1 Phr and 5 Phr, the shear strength and the flexural strength increased by 31% and 23% respectively.

KEYWORDS cyanate ester, carbon nanotubes, composite, mechanical property, thermal stability

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031