

碳纳米管对酚醛树脂/碳纤维复合材料力学性能的影响

魏化震¹ 李莹¹ 高传民² 安振河¹ 王树伦³

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 福建永安机械厂, 永安 366032; 3. 南京军代局驻济南军代室, 济南 250031)

摘要 利用碳纳米管(CNTs)对酚醛树脂(PF)进行改性,研究了CNTs含量对PF/碳纤维(CF)复合材料力学性能的影响。研究表明,CNTs能够明显提高PF/CF复合材料的力学性能,当CNTs的含量为0.5%时,复合材料的弯曲强度达到最大值(891.8 MPa),与未加入CNTs时相比提高了168.4 MPa,而弯曲弹性模量降低了9.5 GPa;当CNTs的含量为1.5%时,复合材料的压缩强度、层间剪切强度、冲击强度均达到最大值,与未加入CNTs时相比,分别提高了10.4%、79.2%、71.9%。

关键词 碳纳米管 复合材料 酚醛树脂 力学性能

现代武器的发展不仅要求火箭弹或导弹具有高的打击精度,而且还要具有高的飞行速度和远程打击能力。利用高能发射药以提高火箭弹或导弹的飞行速度和飞行距离必然使得固体火箭发动机的内壁面临长时间燃气烧蚀和高密度高速粒子流的冲刷及由此产生的高压和高过载。因此固体火箭发动机的内衬、喷管等部件用酚醛树脂(PF)基复合材料不仅要具有优良的耐烧蚀性能,而且还要具有优良的力学性能^[1]。为了提高PF基复合材料的烧蚀性能和力学性能,国内许多科研工作者对PF基体进行了改性研究^[2~8],不同程度地提高了PF的性能。碳纳米管(CNTs)具有优良的力学性能,而且是单质碳,与PF具有较强的互补性,能够进一步强化PF的功能特性。笔者利用CNTs对PF进行改性,在前期研究CNTs对PF热性能的影响^[9]基础上,进一步研究CNTs对PF/碳纤维(CF)复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PF: 蚌埠市耐高温树脂厂;
表面活性剂 A: 化学纯, 市售;
碳布: T300, 日本东丽公司;
CNTs: 清华大学。

1.2 仪器、设备

多维摆动式球磨机: ABQ-045-1 型, 昆明星汉科技有限公司;
真空硫化机: THP/V/100/PCD 型, 中国台湾省东毓油压工业股份有限公司;
万能试验机: WE-10B 型, 长春试验机厂;
冲击试验机: JB6 型, 吴忠材料试验机厂;
电子拉力试验机: SWTECH 2/DL 型, 美国 MTS

公司。

1.3 试样制备

分别将 0、0.5、1.0、1.5、2.0 份 CNTs 与 100 份 PF、100 份酒精加入球磨罐中, 利用多维摆动式球磨机球磨 3 h, 分别制得胶液, 按照胶液与碳布的质量比为 2:1 的比例制备预浸料, 晾干后在 120℃ 烘 2 h, 以完全除去溶剂, 利用真空硫化机制备复合材料, 并制得标准试样。

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试;
压缩性能按 GB/T 1448-2005 测试;
层间剪切强度按 GB/T 1450.1-2005 测试;
冲击性能按 GB/T 1451-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 预固化时间对材料弯曲性能的影响

设定预固化温度为 170℃, 成型压力为 20 MPa 时, 考查预固化时间对不含 CNTs 的 PF/CF 复合材料弯曲性能的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 预固化时间对材料弯曲性能的影响(原始数据)

预固化时间/min	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa
30	649.510、629.607、688	53.2、53.2、53.3、52.4、52.3
45	584.761、616.622、605.645、657	62.5、65.0、63.7、62.6、62.4、65.6
60	709.581、747.701、763	57.0、52.2、57.3、52.6、53.9
75	632.732、698.746、719.642、722	59.7、67.2、61.9、67.7、66.5、60.8、66.2
90	615.608、593.586、593.642、584	48.4、49.7、50.3、49.4、50.8、49.4、49.2

由于试样是在同一块板子上选取的, 要求复合

材料的弯曲强度高于某一值, 置信度为 0.95, 按照 GB 3360-1982 对表 1 中的数据进行处理, 处理后的数据列于表 2。

表 2 预固化时间对材料弯曲性能的影响(处理后数据)				
预固化时间/min	弯曲强度置信区间/MPa	平均值/MPa	弯曲弹性模量置信区间/GPa	平均值/GPa
30	≥553.1	643.3	(52.32, 53.44)	53.03
45	≥598.5	651.0	(62.16, 64.74)	63.14
60	≥632.1	730.0	(51.82, 57.38)	54.60
75	≥665.9	723.4	(60.42, 68.16)	65.05
90	≥587.9	610.2	(48.88, 50.32)	49.56

由表 2 可知, 预固化时间对 PF/CF 复合材料的弯曲性能产生影响, 当预固化时间为 75 min 时, PF/CF 复合材料的弯曲性能较优。若预固化时间太短,

PF 的反应程度较小, 粘度较低, 对 CF 的浸润性越好, 有利于提高 PF 与 CF 的界面性能。但同时由于 PF 粘度较低, 成型加压过程中容易流胶, 从而使得所制备的复合材料贫胶, 力学性能变差; 若预固化时间过长, PF 反应程度过大, 高粘度的 PF 对 CF 的浸润性变差, PF 与 CF 之间的界面缺陷增多, 从而导致复合材料内部容易产生应力集中, 材料容易发生破坏。

2.2 CNTs 含量对 PF/CF 复合材料力学性能的影响

表 3 列出 CNTs 含量对 PF/CF 复合材料力学性能的影响。从表 3 可以看出, 当 CNTs 含量为 0.5% 时, PF/CF 复合材料的弯曲强度达到最大值, 与未

表 3 CNTs 含量对 PF/CF 复合材料力学性能的影响										
CNTs 含量/%	弯曲强度/MPa		弯曲弹性模量/GPa		压缩强度/MPa		层间剪切强度/MPa		冲击强度/kJ·m ⁻²	
	置信区间	平均值	置信区间	平均值	置信区间	平均值	置信区间	平均值	置信区间	平均值
0	≥665.9	723.4	(60.42, 68.16)	65.05	≥318.8	337.3	≥29.6	37.5	≥104.6	127.2
0.5	≥739.2	891.8	(53.60, 56.48)	55.55	≥326.7	347.6	≥35.5	39.9	≥130.1	143.1
1.0	≥540.7	577.2	(48.33, 55.43)	52.88	≥315.8	349.4	≥38.9	44.7	≥129.8	146.4
1.5	≥517.2	656.5	(50.30, 55.62)	53.65	≥330.5	372.5	≥45.4	67.2	≥162.1	218.8
2.0	≥577.0	659.2	(53.13, 59.54)	56.13	≥312.0	340.3	≥42.3	53.8	≥142.7	180.2

加入 CNTs 时相比, 增加了 168.4MPa, 但其弯曲弹性模量降低了 9.5 GPa, 因此适量的 CNTs 能够明显提高 PF/CF 复合材料的弯曲强度, 但不利于弯曲弹性模量的提高。当 CNTs 含量为 1.5% 时, 复合材料的压缩强度、层间剪切强度、冲击强度均达到最大值, 与未加入 CNTs 时相比分别提高了 10.4%、79.2%、71.9%。因此, CNTs 能够明显提高复合材料的力学性能。这是因为要提高复合材料的力学性能, 必须使应力通过树脂-纤维界面在纤维间有效传递^[10], 而复合材料中的空隙严重影响 PF 与 CF 之间的界面强度。PF 的固化过程是一个缩聚的过程, 在反应的过程中会有大量低分子物放出, 造成复合材料内部空隙的大量增加。CNTs 具有尺寸小、比表面积大、比表面能高和力学性能优异等优点, 能起到增强的作用, 而且可以减少复合材料内部的空隙, 改善 PF-CNTs 界面、CNTs-CF 界面和 PF-CF 界面的强度, 从而提高 CF 之间的力学传递作用, 提高复合材料的力学性能。而表面活性剂的加入可以进一步改善复合材料内部的界面性能。

3 结论

(1) 预固化时间对 PF/CF 的弯曲性能有影响, 当预固化时间为 75 min 时, 复合材料的弯曲性能较优。

(2) CNTs 的加入有利于提高 PF/CF 的弯曲强度, 当 CNTs 含量为 0.5% 时, 弯曲强度达到最大值 (891.8 MPa), 与不加入 CNTs 时相比提高了 168.4 MPa, 而弯曲弹性模量降低了 9.5 GPa。

(3) 当 CNTs 含量为 1.5% 时, PF/CF 的压缩强度、层间剪切强度、冲击强度均达到最大值, 与未加入 CNTs 时相比分别提高了 10.4%、79.2%、71.9%。

参考文献

1 Kaizman H A, Mallon J J, Barry W T. Poly-arylacetylene matrix composites for solid rocket motor components. Journal of Advanced Materials, 1995 (4) : 21

2 胡良全, 程建国, 滕惠萍. 纳米炭粉对炭/酚醛材料性能的影响. 固体火箭技术, 2000, 23(3) : 58

3 杨学军, 丘哲明, 胡良全, 等. 纳米炭黑对酚醛树脂烧蚀防热性能的影响. 固体火箭技术, 2004, 27(2) : 141

4 杨学军, 丘哲明, 胡良全. 纳米碳黑对酚醛树脂力学性能的影响. 宇航材料工艺, 2003 (4) : 34

5 程建国, 胡良全, 滕惠萍. 纳米炭粉改进炭/酚醛材料层间性能研究. 玻璃钢/复合材料, 2003(4) : 31

6 赵会明, 郑怀礼. 磷钼酚醛树脂的热分析研究. 工程塑料应用, 2001, 29(5) : 28

7 刘晓洪, 荀筱辉, 王远亮. 钼酚醛树脂的合成与性能研究. 武汉纺织工学院学报, 1997, 10(3) : 30

8 王超, 黄玉东, 姜丽华, 等. 四马来酰亚胺改性有机硅酚醛树脂性能的研究. 复合材料学报, 2004, 21(4) : 50

9 安振河,魏化震,李莹,等.碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响.工程塑料应用,2006,34(1):19

10 普罗德曼 E.P. 聚合物基体复合材料中的界面.上海化工学院玻璃钢教研室译.北京:中国建筑工业出版社,1980.

EFFECTS OF CARBON NANOTUBES ON MECHANICAL PROPERTIES OF PHENOLIC RESIN/CARBON FIBER COMPOSITE

Wei Huazhen¹, Li Ying¹, Gao Chuanmin², An Zhenhe¹, Wang Shulun³

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Fujian Yongan Machinery Plant, Yongan 366032, China;

3. Jinan Military Representative office, Nanjing General Equipment Department of the PLA, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Phenolic resin (PF) is modified by carbon nanotubes (CNTs), and the effects of CNTs content on the mechanical properties of PF/carbon fiber composite are studied. The results indicated that the mechanical properties of composite could be obviously improved by adding CNTs. The flexural strength reaches the maximum 891.8 MPa, which is 168.4 MPa larger than that of composite without CNTs, while the flexural modulus decreases by 9.5 GPa when CNTs content is 0.5%. The compressive strength, interlaminar shear strength and impact strength of composite with 1.5% content of CNTs all reach the maximum, which are 110.4%, 179.2% and 171.9% larger than those of composite without CNTs.

KEYWORDS carbon nanotubes, composite, phenolic resin, mechanical property

我国塑料机械业将连续 15 年增长

近年来,我国塑料机械已成为传统机械制造业中发展最为迅猛的行业之一,年需求额达 85 亿元。未来 15 年,我国塑料机械行业仍将持续增长。

我国塑料机械行业的高速发展缘于下列因素:一是国内塑料加工业的高速发展,对塑料机械的需求旺盛;二是对高技术含量装备的需求所带来的设备更新及陈旧设备的淘汰。从历史数据的统计中可以看出,塑料制品产量的增长引发了塑料机械销售额的增长。如从 1991 年到 1999 年,塑料制品产量年均增长 26.61%,同期塑料机械销售额增长了 17.38%。根据我国塑料工业的长远规划,2015 年我国塑料制品的产量将达到 5000 万 t。塑料加工业良好的发展前景,仍将是我国塑机业高速发展的主要动力。

加入世界贸易组织后,给我国塑料机械行业的发展至少带来了两个有利条件:一是有利于出口;二是有利于引进技术,包括外商来华合资和独资办企业所带来的先进制造技术。我国是世界塑料机械生产大国,但多年来出口额一直只占全部销售额的 5% 至 10%,这与塑料机械先进的国家如意大利出口额占其总产值 50% 左右相比,是十分不相称的。根据我国目前塑料机械的生产能力及出口潜力,增加出口应当是我们进一步发展的基本出路之一。我们必须充分利用“入世”所带来的机遇,努力创造条件,增加出口,以拓展我国塑料机械行业发展的空间。

为使我国塑料机械行业能够得以健康地发展,我们应根据“塑料工程”的概念定位塑料机械。“塑料工程”狭义上说包括原料配方、塑料加工工艺、塑料机械和模具。广义上说还应包括制品应用领域对其的基本要求。对塑料机械行业来说要瞻前顾后,根据原料配方、加工工艺和制品应用开发新产品、新技术和新市场。近年来,我们注意到了制品加工工艺对机械制造的重要性,成套供应能力和工艺水平的提高就是一个证明,但对制品应用领域研究却不足。最近热门

的用于灌装啤酒的塑料容器、适用于饮料热灌装、无菌灌装的塑料瓶的生产,暴露出我们在这方面的严重不足。据报道,BOPP 瓶已问世,具有 PET 瓶的性能,但成本降低了 20%,这对于面广量大的啤酒饮料来说具有重要意义。我国在“九五”期间引进了 30 多条 PVC 低发泡板材生产线,据说三分之一闲置,三分之一半停工,还有三分之一在满负荷生产甚至需要增加生产能力。国外专家在谈到吹塑设备和生产农用塑料制品的关系时说,设计一台好的吹塑机,80% 取决于对制品加工工艺的了解,生产一个合格的塑料瓶,80% 取决于机器的制造水平;要使自己的设备有市场,你就应该是一个一流的塑料制品专家,清楚制品形成的全过程,使你的设备能够满足生产这种塑料制品的需要,你的设备自然就有市场了。

(鞋业新闻)

青岛科大与兵工集团共建聚氨酯研发中心

青岛科技大学与中国兵器工业集团联合建立的聚氨酯产品研究开发中心日前正式成立。校企合建的青岛聚氨酯产品研究开发中心成立后,主要研究开发聚氨酯及其原料异氰酸酯的新产品、新工艺及工业化技术,如节能、节水等绿色及可持续发展化工的研究;企业信息管理的开发特别是化工企业资源管理系统、供应链管理系统的开发及聚氨酯制造新技术的开发等。

(沈镇平)

罗地亚在韩国新建聚酰胺聚合工厂

2006 年 4 月 19 日,罗地亚宣布将在韩国蔚山的一体化生产基地新建聚酰胺聚合工厂。新工厂年产能达 48 kt,将从 2007 年底开始聚酰胺生产。该投资近四千万欧元,旨在进一步加强罗地亚在亚洲的市场地位。罗地亚是世界第二大聚酰胺生产商,也是亚洲聚酰胺 66 市场的顶尖供应商。

新工厂是罗地亚在亚洲的第一个聚合工厂,将生产聚酰胺盐和聚酰胺 66 切片。这些材料被广泛应用于汽车、电子电气及消费品领域。该公司在上海的新工程塑料工厂已在二月竣工并投入生产。

(工程塑料网)