

CE/EP/CF 复合材料的湿热性能研究

惠雪梅 王晓洁 尤丽虹

(西安航天复合材料研究所 西安 710025)

摘要 采用溶液预浸渍法分别制备了两种碳纤维(CF)增强环氧树脂(EP)改性氰酸酯树脂(CE)(CE/EP/CF)复合材料,研究了该复合材料的吸湿行为及湿热环境对其力学性能和微观结构的影响。结果表明,CE/EP基体具有比EP更小的吸湿能力;湿热环境对CE/EP/CF复合材料的纵向拉伸强度影响不大,但对其层间剪切强度的影响较为显著。

关键词 氰酸酯树脂 环氧树脂 碳纤维 复合材料 吸湿 层间剪切强度

纤维增强复合材料在制造和使用过程中其吸湿性会发生变化,吸收水分和其它液体后会产生变形、内应力,引起材料性能变化、制件表面损伤、开裂和破坏等诸多复杂的湿热效应^[1]。因此,对于复合材料结构的设计,湿热环境是必须考虑的因素。

为了保证复合材料结构的完整性和使用安全,世界各国对复合材料湿热环境下的力学、物理行为都给予了高度重视,并将复合材料湿热环境下的力学性能作为衡量其耐久性和损伤容限的参量予以考虑和研究^[2],而要研究复合材料在湿热环境中的性能变化,首先必须了解其在环境条件下的吸湿特点。复合材料的吸湿是一个缓慢的湿度弥散过程^[3],实际上是复合材料经受吸湿、温度和应力联合作用而产生的退化过程,其退化机制作用于纤维、基体及两者界面并引起物理-化学变化^[4,5]。吸湿率的大小受环境温度、相对湿度、材料体系、层压板厚度和基体的含湿量等因素的影响。

笔者研究了两种不同碳纤维(CF)增强环氧树脂(EP)改性氰酸酯树脂(CE)(CE/EP/CF)复合材料的吸湿行为,探讨了湿热环境对该复合材料力学性能的影响规律,简单分析了CE/EP/CF复合材料的湿热机理,以期为开发和设计结构复合材料提供一些数据支持。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A CE: HF-1,纯度98.7%,熔点80.2℃,上海雅本化学公司;

双酚A EP: E-51,工业品,无锡树脂厂;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):化学纯,天津试剂厂;

CF: Grafil XA-S、HM-S,美国Hysol Grafil公司;

丙酮:分析纯,西安试剂厂。

1.2 仪器与设备

电子天平: AEL-200型,湘西天平厂;

电子万能材料试验机: INSTRON-4505型,英国Instron公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV型,日本JEOL公司;

强力环(NOL环)缠绕机:自制。

1.3 试样制备

(1) 树脂胶液的配制

按一定配比将CE、EP和DBTDL混合,在加热板上加热至80℃,待CE完全溶解后继续升温至120℃,并在该温度下预聚20 min,冷却后备用。

(2) 复合材料NOL环的制备与固化

①采用湿法缠绕工艺按GB/T 2578-1989制备,即将配好的EP胶液倒入胶槽中,调整好缠绕张力后进行缠绕,并按70℃/2 h→90℃/2 h→115℃/2 h→150℃/4 h进行固化,自然冷却至室温后脱模,制得EP/XA-S(CF)复合材料NOL环。

②采用溶剂预浸渍工艺按GB/T 2578-1989制备,即将配好的CE/EP胶液用丙酮稀释后倒入胶槽中,将炉温恒温至130℃,待含胶量稳定在30%~35%时进行缠绕,并按130℃/2 h→150℃/2 h→180℃/5 h进行固化,冷却至室温后脱模,制得CE/EP/XA-S(CF)和CE/EP/HM-S(CF)复合材料NOL环。

1.4 性能测试

(1) 吸湿率的测定

将EP/XA-S、CE/EP/XA-S和CE/EP/HM-S复合材料NOL环分别在烘箱中干燥至恒重(W_i),然后完全浸泡于100℃蒸馏水中水煮120 h,间隔

24 h 取出试样, 用滤纸迅速擦去表面残留水分并称重(W_i), 按下式计算吸湿率:

$$(W_i - W_0) / W_0 \times 100\%$$

(2) 复合材料 NOL 环的力学性能测试

拉伸性能按 GB 1458 - 1988 测试, 试样尺寸为 150.0 mm × 6.0 mm × 1.5 mm; 层间剪切强度按 GB 1461 - 1988 测试, 试样尺寸为 20 mm × 6 mm × 3 mm;

(3) SEM 微观结构分析

对复合材料断面进行表面喷金处理后, 采用 SEM 观察其微观形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的吸湿行为

图 1 是 3 种 CF 增强复合材料在 100℃ 蒸馏水中水煮 120 h 的吸湿曲线。

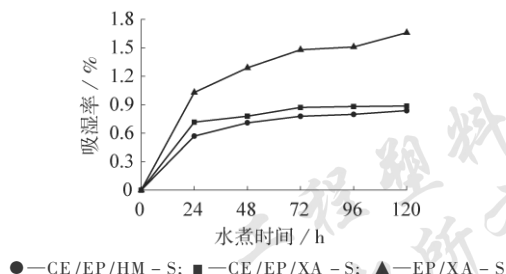


图 1 3 种复合材料的吸湿曲线

由图 1 可见, 3 种复合材料的吸湿率都是随着水煮时间的延长而增大。在吸湿初始阶段复合材料的吸湿率迅速增大, 水煮 72 h 后 CE/EP/XA-S 和 CE/EP/HM-S 复合材料的吸湿率变化逐渐趋于缓慢, 而 EP/XA-S 复合材料的吸湿率则随着水煮时间的延长而不断增大, 即使水煮 120 h 也未达到吸湿平衡状态。在相同的湿热时间下, 3 种复合材料的吸湿率大小顺序为: EP/XA-S > CE/EP/XA-S > CE/EP/HM-S, 并且在整个湿热过程中 CE/EP/XA-S 和 CE/EP/HM-S 复合材料很快达到吸湿平衡状态, 吸湿率不超过 0.9%。这是由于 CF 一般不吸湿, 造成吸湿率的差异主要是树脂基体的吸湿能力不同所致。聚合物的耐湿性取决于其化学结构。EP 本身的分子结构中含有大量的羟基、氨基等极性亲水基团, 且在固化过程中还会生成大量亲水的羟基, 因此 EP 的吸湿性较强, 而 CE 中不含有易水解的基团如酯基、酰胺基等, 因而耐湿热性较好, 经 EP 改性后, CE 分子结构中含有的羟基比 EP 少得多, 因此所制复合材料的耐湿热性能较好。

与 CE/EP/XA-S 复合材料相比, CE/EP/HM

-S 复合材料的吸湿率略低些。这可能是成型工艺造成的内部缺陷不同所致。因为 XA-S CF 的带宽 (10 mm) 比模具尺寸 (6 mm) 大得多, 缠绕过程中很可能会出现 CF 排布不均匀的情况, 所以造成复合材料内部缺陷 (如微孔、缝隙等) 增多。复合材料内部缺陷的存在会使 CF 与树脂界面软化, 水分子容易在其中扩散并聚集, 因此增大了材料的吸湿率。

2.2 湿热环境对复合材料力学性能的影响

一般而言, 环境中的水分是通过 CF 与基体间的界面 (毛细作用)、树脂基体 (扩散) 及复合材料中的裂纹和孔洞进入复合材料内部的^[6]。在 CF 增强复合材料中 CF 的吸湿能力很小, 而树脂基体具有相对较强的吸湿能力。因此湿热环境对这类复合材料力学性能特别是由基体控制的力学性能 (如复合材料的横向性能、压缩性能和剪切性能等) 的影响较为显著。

图 2 和图 3 分别示出水煮前后两种复合材料 NOL 环的拉伸强度及层间剪切强度的对比。由图 2 可以看出, 经 100℃ 水煮 120 h 后 CE/EP/XA-S 复合材料 NOL 环的拉伸强度略有增加, 而 CE/EP/HM-S 复合材料 NOL 环的拉伸强度略有降低。这说明湿热环境对由 CF 控制的复合材料纵向拉伸性能的影响并不大。图 3 表明, 两种复合材料 NOL 环经受湿热环境后其层间剪切强度均有不同程度的降低, 强度保持率分别为 35.4% 和 46.8%。这说明湿热环境对两种复合材料层间剪切强度的影响是相当

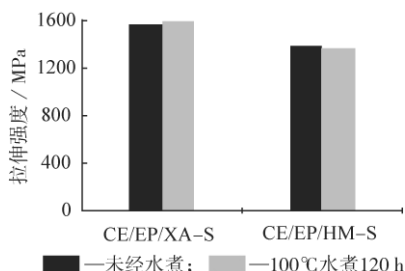


图 2 复合材料 NOL 环的拉伸强度比较

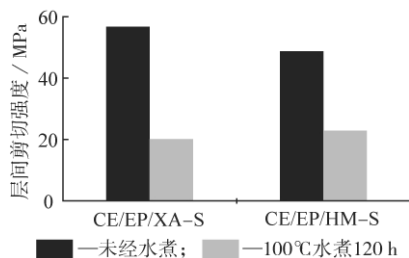


图 3 复合材料 NOL 环的层间剪切强度比较

显著的。当复合材料处于湿热环境下树脂基体以扩散的方式吸收湿气, 水分不仅引起树脂基体的溶胀

和增塑,导致玻璃化转变温度的降低,而且造成树脂基体被软化,削弱了基体对 CF 的支撑,减少了传递剪切载荷的能力,最终导致复合材料层间剪切强度的显著降低。

2.3 湿热环境对复合材料破坏模式的影响

湿热环境不仅影响复合材料的物理、力学性能,而且影响复合材料的破坏模式^[4]。图 4 和图 5 分别为 CE/EP/XA-S 和 CE/EP/HM-S 复合材料剪切试样水煮前后的 SEM 照片。

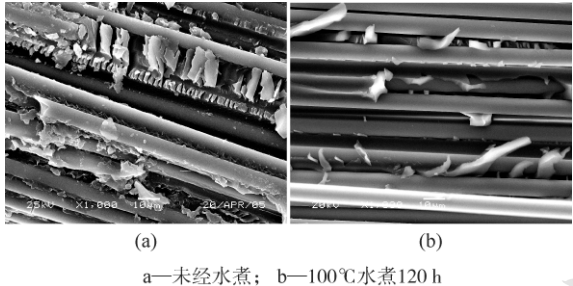


图 4 CE/EP/XA-S 复合材料剪切试样水煮前后的 SEM 照片

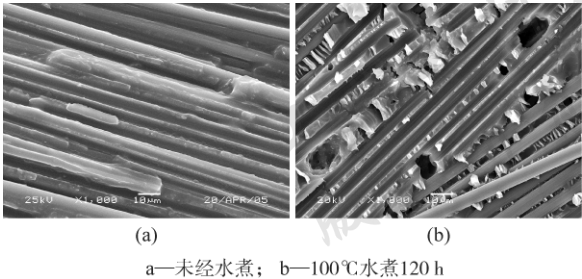


图 5 CE/EP/HM-S 复合材料剪切试样水煮前后的 SEM 照片

由图 4、图 5 可清楚地看出湿热环境对试样断面微观形貌有较大的影响。水煮前 CF 排列得比较规整,周围被树脂基体包裹着,CF 与基体之间的界面粘结良好,无 CF 被拔出现象;水煮 120 h 后 CF 与基体之间出现界面裂缝,有 CF 与基体界面的脱粘

和 CF 被拔出现象发生,并在基体中留下 CF 被拔出后的凹槽,且凹槽表面较光滑,说明被拔出的 CF 表面也较光滑,几乎没有基体的粘附。此外,树脂基体上还有被撕裂的痕迹和孔洞。这些微裂纹和孔洞的存在不仅会诱发 CF 与基体界面的破坏,削弱界面的粘结强度,而且为水分侵入复合材料内部提供了便利的通道。CF 与基体间的界面粘结因吸水而遭到破坏,进入的水分使树脂基体发生溶胀,降低了基体强度,并对 CF 施加一剪应力,最终导致复合材料层间剪切强度的降低。

3 结论

(1) CE/EP/CF 复合材料具有比 EP/CF 复合材料更小的吸湿能力,100℃水煮 120 h 后所制两种复合材料的吸湿率都不超过 0.9%,因而具有良好的耐湿热性能,可作为航空航天结构复合材料使用。

(2) 湿热环境对 CE/EP/CF 复合材料纵向拉伸强度的影响不大,但对其层间剪切强度的影响较为显著。

参考文献

1 王震鸣.复合材料力学和复合材料结构力学.北京:机械工业出版社,1990.126
2 于志成,沙金伟,赵梁,等.树脂基复合材料的吸湿特性.第十一届全国复合材料会议(NCCM-11)论文集.合肥:中国力学学会,2000.127
3 张骏华,盛祖铭,孙继桐.导弹和运载火箭复合材料结构设计指南.北京:宇航出版社,1999.198
4 沈真.复合材料结构设计手册.北京:航空工业出版社,2001.481
5 [荷]欧洲航天局.空间结构用复合材料设计手册.航空航天部飞机强度研究所,航空航天部第四研究院译.北京:1992.75
6 Almeida J R M D. Effects of distilled water and saline solution on the inter-laminar shear strength of an aramid/epoxy composite. Composite, 1991, 22(6): 449

STUDY ON HYGROTHERMAL PROPERTIES OF CE/EP/CF COMPOSITES

Hui Xuemei, Wang Xiaojie, You Lihong

(Xi' an Aerospace Composites Research Institute, Xi' an 710025, China)

ABSTRACT Two types of carbon fiber reinforced epoxy resin(CE/EP/CF) modified cyanate ester resin composites were prepared by solvent-preimpregnation process. Moisture absorption behaviours of composites and how hygrothermal environment influenced mechanical properties and microstructures were studied. The results showed that epoxy resin modified cyanate ester resin had lower moisture absorption ability than epoxy resin. Hygrothermal environment had no effect on longitudinal tensile strength of composite, but it affected inter-laminar shear strength remarkably.

KEYWORDS cyanate ester resin, epoxy resin, carbon fiber, composite, moisture absorption, inter-laminar shear strength

废弃 PS 可转化为生物降解塑料

爱尔兰国立大学和德国汉堡大学的研究人员最近开发出一种新工艺,可将废弃聚苯乙烯(PS)转化为生物降解塑

料。该技术先将 PS 热解为苯乙烯油,然后再用细菌使油转化为聚羟基脂肪酸酯(PHA)可生物降解聚合物,这种 PHA 可用作塑料涂层和压敏胶粘剂,也可用于医疗领域。(辛)