

高模量碳纤维增强改性氰酸酯树脂基复合材料研究

任鹏刚¹ 梁国正²

(1 西安理工大学印刷包装工程学院包装工程系,西安 710048)

(2 西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

文 摘 采用折光指数控制法研究了改性氰酸酯树脂体系的预聚效果。结果表明:当折光指数在 1.574 5 ~ 1.578 5 时,改性氰酸酯树脂的软化点可控制在 25 ~ 30 ,室温铺覆性能良好。力学性能及耐环境性研究表明 M40/BADCy 复合材料的层间剪切强度可达到 67.8 MPa。高低温交替变化及紫外线老化对 M40/BADCy 复合材料的力学性能影响很小。M40/BADCy 复合材料水煮 100 h 后的吸水率小于 0.94%,其层间剪切强度仅下降 18%。

关键词 高模量碳纤维,氰酸酯树脂,复合材料,卫星结构材料

High Modulus Carbon Fiber Modified Cyanate Ester Composites

Ren Penggang¹ Liang Guozheng²

(1 Department of Packaging Engineering, Institute of Printing and Packaging Engineering,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

(2 Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The novel high modulus carbon fiber (M40) composites based on modified bisphenol-A dicyanate (BADCy) resin were investigated to improve the material properties of satellite structure. The lay property of pre-polymerized BADCy was studied by refractive index. It was found that when the refractive index of pre-polymerized BADCy was between 1.573 5 and 1.578 6, the soften point of modified BADCy resin could be controlled within 22 - 32 . The study on mechanical properties showed that the interlaminar shear strength (LSS) of M40/BADCy composites is 67.8 MPa. Environments resistance of M40/BADCy composites was also investigated, the results show that high-low temperature cycles and ultraviolet radiation slightly affect the mechanical properties of M40/BADCy composite. The LSS of M40/BADCy composites only descended by 18% after 100 h water boiling.

Key words High modulus carbon fiber, Cyanate ester, Composites, Satellite structure material

0 引言

高模量碳纤维具有比强度高、比模量大、耐腐蚀能力强、尺寸稳定性好、线胀系数低等优点,是一种理想的航空、航天结构用增强材料^[1~4],因此其树脂基复合材料在卫星本体、太阳能阵、反馈天线及精密的光学仪器及飞机结构件中得到了大量的应用^[5~11]。氰酸酯树脂固化物具有优异的力学性能、良好的介电特性、高的 T_g (240 ~ 290)、小的吸湿率 (< 1.5%) 等特点,被视为最理想的航天结构材料树脂基体之一^[12~17],国外已有氰酸酯树脂成功应用于卫星结构

材料中的报道^[18~20],我国对氰酸酯树脂的研究工作开展较晚,虽然目前已能自主合成高纯度的氰酸酯树脂,但质量稳定性较差,所制成的复合材料预浸料常会因氰酸酯树脂结晶而析出,影响了预浸料的质量及铺覆工艺性能^[17]。为此,本文以环氧 E51 树脂改性国产双酚 A 型二氰酸酯 (BADCy) 为基体,以 M40 碳纤维为增强体,研究了树脂预聚程度对复合材料预浸料铺覆性的影响规律,并进一步研究了 M40/BADCy 复合材料的力学性能及其耐环境性能。

1 实验

收稿日期:2007-05-28;修回日期:2007-08-24

作者简介:任鹏刚,1972 出生,副教授,主要从事高性能树脂基复合材料的研究。E-mail: renpg@126.com

1.1 原材料

BADCy, 济南航空特种结构研究所, 高纯品, 白色或淡黄色颗粒状晶体; E51 树脂, 环氧值为 0.52, 工业品, 淡黄色黏稠液体, 无锡树脂厂; 消泡剂, BYK-141, 德国 BYK Chemie 公司; M40-3K-40B, 日本东丽公司, 其部分性能见表 1。

表 1 M40 碳纤维的复丝性能¹⁾

Tab 1 Properties of M40 fiber

纤维直径 /μm	纤维密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长率 /%
6.5	1.83	2160	390	0.6

注: 1) 数据由厂家提供。

1.2 试样制备

单向 M40/BADCy 复合材料试样的制备: 将 E51 改性 BADCy 树脂体系预聚到一定程度后加入适量丙酮配成胶液, 和 M40 纤维通过环向缠绕制成单向预浸料, 将预浸料于室温下晾置至挥发分 < 5% (质量分数) 后, 于 65℃ 下烘 5~10 min, 按 0 方向铺于涂有脱模剂的模具中, 压制工艺为: 先进行 1 MPa 的冷压, 然后在接触压下以 2℃/min 的升温速率升至 140℃, 保温 15 min, 排气 3~4 次, 压力 0.7 MPa, 按 140℃/1 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 进行固化, 自然冷却至室温, 裁成要求的尺寸。

1.3 性能测试

预聚体软化点按 GB12007.6 用环球法进行测定。预聚体的折光指数采用 WAY 型阿贝折光仪进行测定。复合材料单向板的拉伸强度按 GB3354—1982 测试, 弯曲强度、层间剪切强度按 GB3356—1982 测试。复合材料树脂含量按 GB3855—1983 进行测试。复合材料断口扫描用 HITACHI 2570 电镜扫描仪进行, 扫描电压 20 kV。

采用 USA TA Instruments DMA Q800 热力学分析仪对试样进行悬臂梁动态力学分析, 标准尺寸为 35 mm × 10 mm × 2 mm, 操作频率 3 Hz, 升温速率 10℃/min, 测量温度范围为 20~300℃。

线胀系数是将试样放入石英玻璃套管内, 试样通过石英玻璃棒与千分表接触, 然后放入加热的油浴中进行的; 紫外线辐照实验采用辐照强度为 1.40 MJ/m²·h 的紫外灯对 M40/BADCy 复合材料试样照射 30 d 后进行力学性能测试。

高低温交替变化实验以 5℃/min 的升温速率将试样从室温升至 150℃, 保温 11 h 后自然冷却至 40℃, 再在 -30℃ 下保留 11 h 为一个交替循环, 30 个循环后进行力学性能测试。

吸水率的测定是将 60 cm × 60 cm 的试样于

100℃ 下烘至质量恒定后, 测量其质量 (w_0), 然后将试样放于沸水中, 过一定时间后取出, 用滤纸吸干表面的水分, 再测量其质量 (w_t), 吸水率 (a) 按下述公式计算:

$$a = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 成型工艺性

BADCy 是一种熔点为 79℃ 的晶体化合物, 必须经过预聚后才能制成复合材料预浸料。预聚程度过低, BADCy 会因为结晶而从预浸料中析出; 预聚程度过高, BADCy 的黏性较差, 这些都将影响预浸料的室温铺覆效果^[21]。

由聚合物结晶理论可知^[19], 欲使结晶过程自发进行, 须有:

$$G = G_{\text{晶}} - G_{\text{非晶}} < 0 \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

$$S = S_{\text{晶}} - S_{\text{非晶}} \quad (3)$$

结晶过程中, 熵是变小的, 故有 $S < 0$, 所以 $-TS > 0$, 如果 $S_{\text{非晶}}$ 值增大到一定程度, 则 $G > 0$, 可使高分子材料失去结晶性。破坏聚合物结构的对称性或使分子量分布变宽可增大 $S_{\text{非晶}}$, 使聚合物的结晶度下降。BADCy 树脂在预聚过程中, 会产生大量的三聚体和多聚体, 破坏了原有氰酸酯树脂的规整结构, 使体系的结晶性能大大下降。氰酸酯树脂由于固化后形成交联密度较大的三嗪环结构, 致使固化体系脆性较大, 一般需进行改性, 环氧树脂是氰酸酯最常用共聚改性体系。因此, 采用环氧 E51 对 BADCy 进行改性。表 2 为失去结晶性的 BADCy 及其环氧改性体系的软化点与折光指数关系。

表 2 BADCy 树脂及其改性体系软化点与折光指数的关系

Tab 2 Relationship between soften point and refractive index of pre-polymerized BADCy

折光指数	软化点 /							
	BADCy + 5% E51				BADCy			
	130	预聚	145	预聚	130	预聚	145	预聚
1.5660	8		9		8		10	
1.5675	12		12		11		13	
1.5695	15		16		16		16	
1.5715	18		18		19		19	
1.5735	22		21		22		22	
1.5753	26		25		25		26	
1.5765	29		28		28		27	
1.5786	33		32		32		31	
1.5800	36		35		35		35	

从表 2 可以看出,预聚体系的软化点与折光指数间存在准直线关系。预聚体的折光指数越大,其软化点也越高,且不同配比的树脂体系及不同预聚温度下所得的曲线都集中在同一区域,当体系的折光指数达到 1.573 5 ~ 1.578 6 时, BADCy 及其改性体系的软化点处于 22 ~ 32 ,此时所得的预浸料室温铺覆性能良好。该方法受预聚条件及环境的影响较小,且具有快速便捷的特点。

2.2 性能研究

2.2.1 力学性能

表 3 为采用上述方法制备的 M40 / (BADCy + 5% E51) (以下简称 M40 / BADCy) 复合材料单向板部分力学性能。从表 3 中可以看出, M40 增强氰酸酯树脂基复合材料的弯曲强度和拉伸强度可达 1 160 MPa 及 1 090 MPa, 与卫星结构材料现用的 M40 / 648 复合材料^[8]相当, 其层间剪切强度可达 67. 8 MPa, 比 M40 / 648 复合材料高 21%。表明 M40 / BADCy 复合材料具有更加优异的综合性能。

表 3 M40 / BADCy 复合材料的部分性能

Tab 3 Properties of M40 / BADCy composites

复合材料	V_f (弯)	E (弯)	T_s (拉)	E (拉)
类型	/%	/MPa	/GPa	/MPa
M40 / BADCy	59 ¹⁾	1160	189	1110
M40 / 648	58	1180	161	1090

注: 1) 纤维体积分数是通过实验所得的质量分数 ($V_m = 0.67$) 按树脂密度为 1.3 g/cm³ 计算出的。

2.2.2 吸水性能

图 1 为 M40 / BADCy 复合材料吸水率随水煮时间的变化曲线。可以看出, 在水煮初期吸水率增加较快, 20 h 后吸水率的变化趋势逐渐缓和, 但经 100 h 水煮后复合材料的吸水率依然不能达到饱和状态。这是因为水分首先进入到树脂基体及复合材料界面的孔洞、空隙中, 这一过程往往较快完成, 因此开始时复合材料的吸水率变化较大。当水分完全充满缺陷后, 会在高温下产生很大的蒸汽压, 复合材料的界面粘结强度会在这种蒸汽压的不断作用下逐渐减弱, 从而会吸收更多的水分, 这一过程是非常缓慢的, 因此水煮后期吸水率的变化较小, 且很难达到真正的平衡。从 100 h 水煮后的吸水率仅有 0.94% 可以看出, M40 / BADCy 复合材料具有较佳的耐湿性能。由图 1 还可以看出, 消泡剂能使 M40 / BADCy 复合材料的吸水率下降 20% 左右, 且下降主要发生在水煮初期, 对后期吸水速率的影响较小, 表明消泡剂的加入主要是

消除复合材料内部的界面缺陷, 对提高纤维与基体的粘接作用不大。但消泡剂的加入减少了复合材料内部的缺陷, 使材料在受力过程中产生应力集中的点变少, 因此, 对提高复合材料的力学性能, 特别是层间剪切强度有一定的作用。

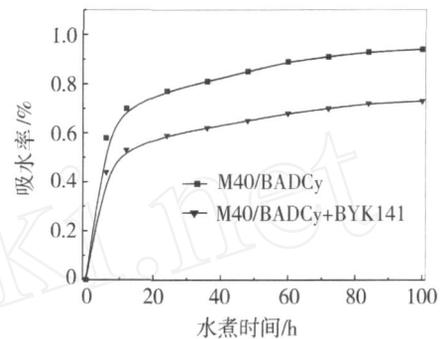
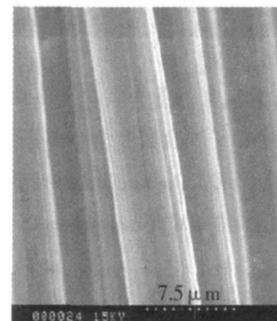


图 1 M40 / BADCy 复合材料水煮过程中的吸湿率变化

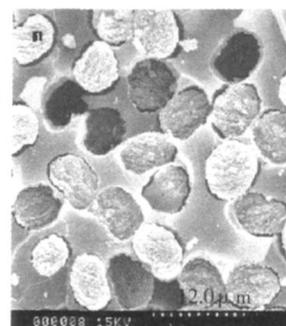
Fig 1 Water absorption of M40 / BADCy composites vs time

2.2.3 断口形貌

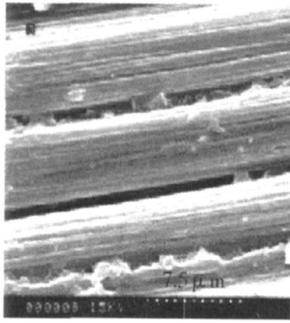
M40 纤维及其复合材料断口的 SEM 形貌如图 2 所示。可以看出, M40 纤维表面较为光滑平整, 难以与树脂基体形成较强的机械连接, 加之 M40 纤维表面的碳原子 (质量分数 > 98%) 不能与树脂基体形成牢固的化学键, 因此 M40 / BADCy 复合材料的界面粘接强度较低, 这可由图 2 (b) 和 2 (c) 证明。通过对比图 2 (b)、2 (c)、图 2 (d) 和 2 (e) 可以发现消泡剂确实能减少 M40 / BADCy 复合材料的界面缺陷。



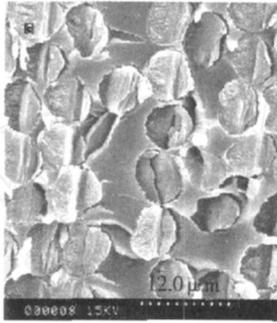
(a) 纤维表面



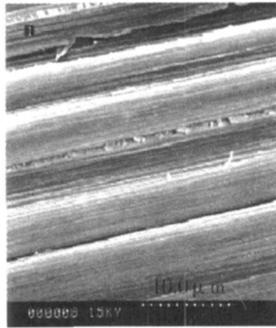
(b) 复合材料弯曲断面



(c) 复合材料层间剪切断面



(d) 有消泡剂的复合材料弯曲断面



(e) 有消泡剂的复合材料层间剪切断面

图 2 M40纤维及其复合材料断口形貌

Fig 2 SEM fracture photographs of M40 and its composites

2.2.4 热性能

M40/BADCy复合材料的动态力学分析见图 3。

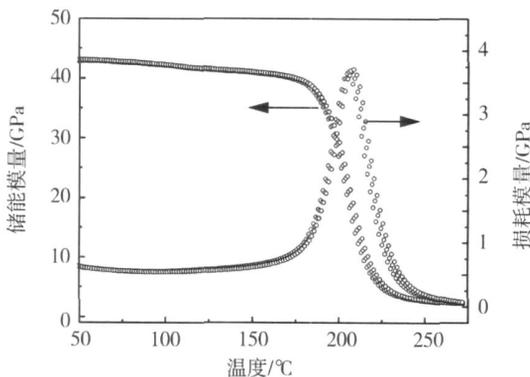


图 3 M40/BADCy复合材料的动态力学分析曲线

Fig 3 DMA curves of M40/BADCy composites

可以看出, M40/BADCy复合材料具有较高的耐热性,其 T_g 可达 215。图 4 为 0~160 下 M40/BADCy 单向复合材料纵向线胀系数的变化。可以看出,该复合材料沿纤维方向上具有负的线胀系数,其值大约为 $-0.45 \times 10^{-6}/K$,且在 0~160 间线胀系数几乎保持不变,表明 M40/BADCy 复合材料在太空环境的温度变化中具有良好的尺寸稳定性。

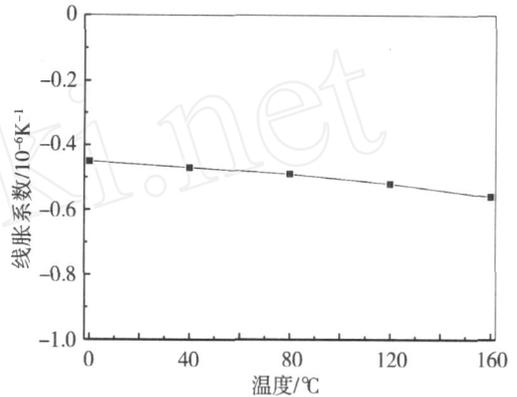


图 4 M40/BADCy 复合材料线胀系数随温度的变化

Fig 4 CTE of M40/BADCy at different temperature

2.3 空间环境对复合材料性能的影响

2.3.1 对力学性能的影响

表 4 为不同空间环境条件下对 M40/BADCy 复合材料力学性能的影响。

表 4 不同环境下 M40/BADCy 复合材料的性能

Tab 4 Properties of M40/BADCy composites under different environments

环境条件	弯 /MPa	$E_{弯}$ /GPa	$T_{拉}$ /MPa	$E_{拉}$ /GPa	$\sigma_{拉}$ /MPa
原样 ¹⁾	1160	189	1110	226	67.8
水煮 100 h 后	1110	180	1010	218	55.5
高-低温交变	1160	191	1090	224	64.9
总剂量为 $10^9 J/m^2$ 的紫外光辐射	1110	188	1010	220	62.7

注: 1) $V_f = 0.59$ 。

可以看出, -30/11 h ↔ 150/11 h 的高低温交替变化 30 次及总剂量为 $10^9 J/m^2$ 的紫外线老化几乎不影响 M40/BADCy 复合材料的拉伸和弯曲性能, 而层间剪切强度也仅有 4% 和 7.5% 的下降, 表明 M40/BADCy 复合材料具有良好的耐温变及紫外老化能力。100 h 水煮对 M40/BADCy 复合材料的层间剪切强度影响最为明显, 其下降率为 18%。

2.3.2 对线胀系数的影响

图 5 为不同环境条件对 M40/BADCy 复合材料 CTE 的影响。可以看出, 高低温交变对 M40/BADCy 复合材料的 CTE 几乎没有影响。紫外线照射会使复合材料的 CTE 略有增加。经总剂量为 $10^9 J/m^2$ 的紫

宇航材料工艺 2008 年 第 1 期

紫外线辐射后复合材料的 CTE 仅比原来提高了 2% 左右。100 h 水煮使 M40/BADCy 复合材料的 CTE 由原来的 $-0.45 \times 10^{-6} / \text{K}$ 变为 $-0.42 \times 10^{-6} / \text{K}$, 提高了 7%。由此可见, 吸湿率大小是影响复合材料尺寸稳定性的主要因素, 而 M40/BADCy 复合材料由于具有较小的吸湿率, 因此适用于对尺寸稳定性有严格要求的卫星结构材料中。

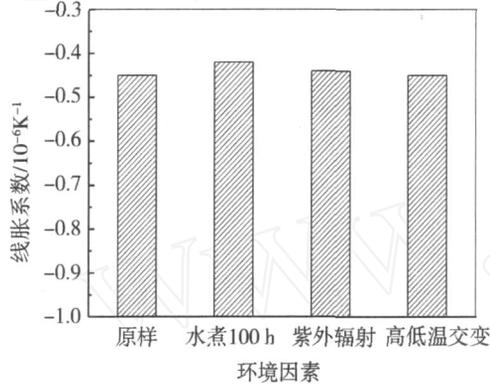


图 5 不同环境条件下 M40/BADCy 复合材料 CTE 的变化情况

Fig 5 Relationship between CTE of M40/BADCy composites and environments

3 结论

(1) 将 BADCy 预聚体的折光指数控制在 1.5735 ~ 1.5786, 预聚体的软化点为 22 ~ 32, 其 M40/BADCy 复合材料室温铺覆性能较佳。

(2) M40/BADCy 复合材料具有比 M40/648 复合材料更加优异的综合力学性能。

(3) 高低温交变及紫外线老化对 M40/BADCy 复合材料的弯曲及拉伸性能影响很小, 层间剪切强度仅下降了 4% 和 7.5%。100 h 水煮会使 M40/BADCy 复合材料的层间剪切强度下降 18% 左右。

M40/BADCy 复合材料具有良好的耐太空环境性能及尺寸稳定性, 适用于对尺寸稳定性有严格要求的卫星结构材料。

参考文献

- 1 Kem K T, Stancil P C, Harries W L. Simulated space environmental effects on a polyetherimide and its carbon fiber-reinforced composites SAMPE Journal, 1993; 29 (3): 29 ~ 44
- 2 Bansmir H, Haider O. Fibre composite structures for space applications—recent and future developments Cryogenics, 1998; 38 (1): 51 ~ 59
- 3 Zimcik D G, Maag C R. Results of apparent atomic oxygen reactions with spacecraft materials during shuttle flight STS-41G Journal of Spacecraft and Rocket, 1988; 25 (2): 62 ~ 168
- 4 Sykes G F, Bowles D E. Space radiation effects on the dimensional stability of a toughened epoxy graphite composite SAMPE Quarterly, 1986; 17 (4): 39 ~ 45

- 5 Jaworske D A, Gaier J R, Hung C C et al. Properties and potential applications of brominated P-100 carbon fibers SAMPE Quarterly, 1986; 18 (1): 9 ~ 14
- 6 Archer J S. High-performance parabolic antenna reflectors Journal of Spacecraft and Rocket, 1980; 17 (1): 20 ~ 26
- 7 Bowles D E, Tompkins S S, Sykes G F. Electron radiation effects on the thermal expansion of graphite resin composites Journal of Spacecraft and Rocket, 1986; 23 (6): 625 ~ 629
- 8 陈烈敏. 碳纤维复合材料在卫星太阳阵结构中的应用. 宇航材料工艺, 1992; 22 (1): 5 ~ 8
- 9 Mallon J J, Uht J C, Hemminger C S. Surface analyses of composites exposed to the space environment on the long duration exposure facility satellite Journal of Spacecraft and Rockets, 1993; (30): 495 ~ 501
- 10 Milkovich S M, Herakovich C T. Space radiation effects on the thermo-mechanical behavior of graphite-epoxy composites Journal of Composite Materials, 1986; 20: 579 ~ 593
- 11 Felbeck D K. Toughened graphite-epoxy composites exposed in near-earth orbit for 5.8 years Journal of Spacecraft and Rockets, 1995; 32: 317 ~ 323
- 12 赵渠森. 先进复合材料手册. 北京: 机械工业出版社, 2003
- 13 Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters Polymer International, 1998; 47 (4): 465 ~ 473
- 14 Srinivasan S A, McGrath J E. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks. 1. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughenability. Polymer, 1998; 30 (2): 2415 ~ 2421
- 15 Martin M D, O'maetxea M, Harismendy I et al. Cure chemo-rheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates European Polymer Journal, 1999; 35 (1): 57 ~ 63
- 16 Loustabl G, Lartigau M F, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems European Polymer Journal, 1995; 31 (11): 1139 ~ 1145
- 17 任鹏刚, 梁国正, 杨洁颖等. 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究. 宇航材料工艺, 2003; 33 (3): 26 ~ 30
- 18 Willis P B, Coulter D R. Durability and reliability of lightweight composite mirrors for space optical systems SPIE, 1993; 1993: 127 ~ 136
- 19 Chen P C, Romeo R. Fabrication and testing of very lightweight composite mirrors SPIE, 1998; 3356: 938 ~ 945
- 20 Robitaille S, Patz G, Saba M. RS-3 polycyanate ester resin—the satellite's community choice for high-performance composites S695/001/99, USA
- 21 高俊刚, 李源勋. 高分子材料. 北京: 化学工业出版社, 2002

(编辑 李洪泉)