

聚醚砜改性 C_f/BMI 复合材料的制备与性能

闫 丽 安学锋 董慧民 张晨乾

(北京航空材料研究院, 先进复合材料重点实验室, 北京 100095)

文 摘 基于“离位”增韧技术, 将“离位”增韧剂聚醚砜(PES)均匀地附载在碳纤维织物上, 采用 RTM 工艺制备了 C_f/BMI 复合材料(U3160/6421), 通过低速冲击、DMA、SEM 和基本力学性能测试分析, 研究了 PES 对 U3160/6421 复合材料性能的影响。结果表明, 采用 PES 附载的 ES-Fabric 织物制备的复合材料具有良好的增韧效果, 其 CAI 值提高了 85%。由于 PES 的加入, 在复合材料层间出现了 PES 和树脂 BMI6421 的相反转结构, 改善了复合材料的损伤阻抗, 提高了复合材料的损伤容限, 并且“离位”层间增韧对复合材料的力学性能影响不大。

关键词 聚醚砜, “离位”增韧, BMI 树脂基复合材料, 低速冲击损伤, 力学性能

中图分类号: TQ637.6

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.006

Preparation and Properties of C_f/BMI Composites Modified by Polyethersulphone

YAN Li AN Xuefeng DONG Huimin ZHANG Chenqian

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of
Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract The Ex-situ elasticizer polyethersulphone (PES) was adhered homogeneously on carbon fabric according to Ex-situ toughened technology. Carbon fiber reinforced BMI composites U3160/6421 was prepared by RTM process. The effect of PES on the properties of U3160/6421 composites was investigated through low-velocity, DMA, SEM and mechanical properties tests. The results showed that composites prepared by ES-Fabrics adhering PES had a good toughening effect. The CAI value of U3160/6421 composites toughened by PES increased by 85%. Because of the added PES, the phase version of PES and BMI6421 resin appeared in the interplay of composites. This structure improved the damage resistance and damage tolerance of composites, and Ex-situ interlaminar-toughening had a little impact on mechanical properties.

Key words Polyethersulphone, Ex-situ toughening, BMI resin matrix composites, Low-velocity impact damage, Mechanical property

0 引言

双马来酰亚胺(BMI)树脂具有良好的耐高温等优异性能, 克服了环氧树脂和聚酰亚胺树脂的缺点, 而得到了迅速发展和广泛的应用^[1]。但由于 BMI 树脂的韧性不足, 限制了其在飞机主承力结构上的应用^[2-4]。

益小苏提出和发展了“离位”(Ex-situ)复合新技术^[5-11], 核心是将基体树脂的主组分与增韧组分分离, 同时将增韧相定位在对复合材料韧性贡献最大的层间位置, 在不改变树脂主组分功能特征的同时, 大幅度提高复合材料的韧性。“离位”增韧技术可以有效地解决了 RTM 工艺过程中树脂低黏度与复合材料

收稿日期: 2013-10-10; 修回日期: 2014-05-07

作者简介: 闫丽, 1982 年出生, 博士, 工程师, 主要从事树脂基复合材料方面的研究。E-mail: yanli0827@163.com

高韧性之间的矛盾,大幅度提升 RTM 复合材料的层间性能。

Wilkinson 等^[12]采用 PES 增韧 BMI 树脂;孔杰等^[13]用二烯基双酚 A 和热塑性 PES 改性 BMI,研制出适用于 RFI 工艺的树脂体系;程雷等^[14]研究了 PES 改性低温固化 BMI 的固化反应动力学;刘小云等^[15]研究了 PES 改性 BMI 树脂体系的反应诱导相分离行为;张晨乾等^[16]研究了反应性 PES 对 RTM 用 6421BMI 树脂性能的影响,PES 能够显著提高 6421 树脂的冲击韧性。而目前采用 RTM 工艺,利用 PES “离位”层间增韧 BMI 树脂基复合材料的研究报道较少。

本文采用羟基封端的反应性聚醚砜为增韧剂,基于“离位”增韧技术,将“离位”增韧剂 PES 附载在碳纤维增强织物,采用 RTM 工艺,制备了 C_f/BMI 复合材料 U3160/6421,并研究了 PES 对 U3160/6421 复合材料性能的影响。

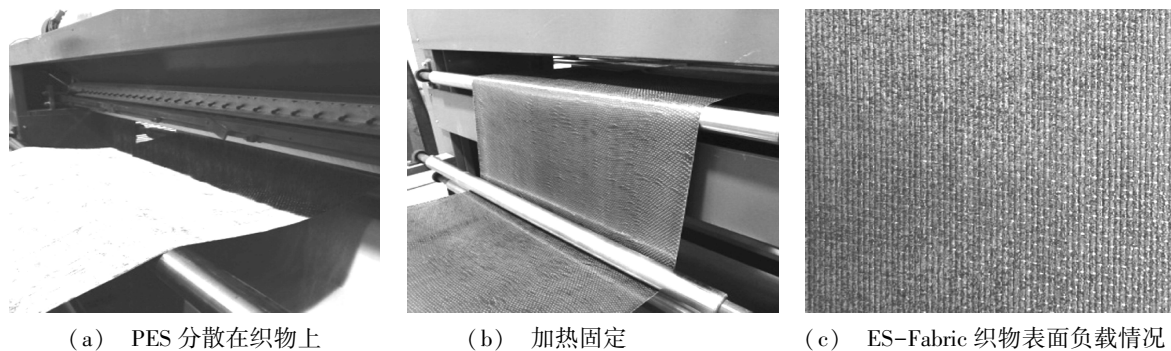


图1 ES-fabric 增强织物的制备过程

Fig.1 The preparation process of ES-fabric

采用 ES-Fabric 增强织物为增强体制备增韧复合材料,复合材料铺层方式为 $[+45^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}]_{4s}$ 的准各向同性铺层方式,采用 RTM 成型工艺制备复合材料层压板,碳纤维的含量为 $(55\pm 2)\text{vol}\%$,名义厚度为 5.34 mm。

1.4 性能测试

低速冲击、拉伸、纵横剪切、弯曲及层间剪切性能的测试分别按 ASTM D 7136、ASTM D 3039、ASTM D 3518、ASTM D 709 和 ASTM D 2344 进行。

2 结果与讨论

2.1 低速冲击测试分析

表 1 为 U3160/6421 层压板的低速冲击试验结果。

表 1 U3160/6421 层压板的低速冲击试验结果

Tab.1 Low-velocity impact testing results of U3160/6421 composites

层压板状态	CAI 值/MPa	凹坑深度/mm	损伤面积/mm ²
增韧前	147.1	0.38	4644.41
PES 增韧后	272.3	0.70	843.25

1 实验

1.1 原料

BMI 树脂:牌号 6421,自制;U3160 碳纤维,威海拓展纤维有限公司;羟基封端的反应性聚醚砜(PES):型号为 VW-10200RFP,美国苏威公司生产。

1.2 试验设备

织物黏结剂涂覆装置,自制;复合材料成型设备:RTM 平台,法国生产;低速冲击测试:INSTRON 9250HV 试验机;力学性能测试:MTS 311.3 试验机;动态机械分析(DMA):美国 TA 公司 Q800 DMA 的双悬臂夹具;扫描电镜(SEM):日本日立公司的 S4800N 型电子显微镜。

1.3 复合材料层压板的制备

首先采用织物黏结剂涂覆装置,控制涂覆工艺,使 PES 能够在 U3160 碳布上均匀地附载,制备 ES-Fabric 增强织物,具体如图 1 所示。

图 2 为冲击后试样 C 扫描图,冲击能量为 6.7 J/mm,CAI 值的每个数据均为 6 个试样的平均值,凹坑深度、超声 C 扫描图均为其中一个试样的典型值。由表 1 看出,采用 PES “离位”增韧 U3160/6421 的 CAI 值较增韧前提高了 85%。

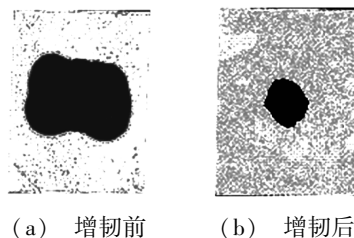


图 2 冲击后试样 C 扫描图

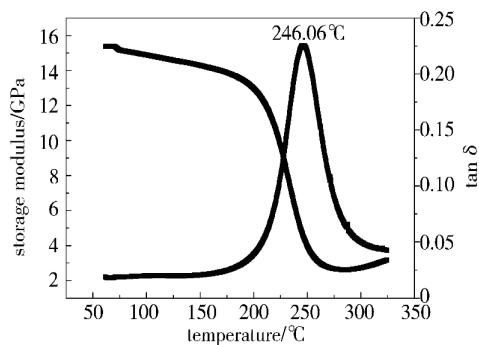
Fig.2 C-scanning photos of samples after impact

增韧前的 U3160/6421 复合材料冲击表面只是个小浅浅的小坑,而 PES “离位”增韧 U3160/6421 复合材料冲击表面有纤维断裂现象,在冲击过程中通过凹坑加深和纤维断裂吸收了一部分冲击能量,来提高 CAI 值,同时增韧后凹坑深度($>0.5\text{ mm}$)达到了 BVID 的检测标准,由此可见经过 PES 增韧的 U3160/

6421 复合材料对冲击造成表面显示效果更明显,在使用过程中更容易通过表面变化发现冲击事件的发生。

对比图 2 中增韧和增韧前层压板冲击后内部损伤超声 C 扫描图,增韧前的层压板的损伤面积很大,损伤投影形状也近似变为一个矩形,这是因为增韧前的层压板除冲击夹具支撑范围之外的区域几乎都发生损伤。而增韧的层压板受冲击后损伤范围很小,通过测量得到在相同的冲击能量下“离位”增韧层压板的损伤面积是增韧前层压板的损伤面积的 1/6,可见“离位”增韧能够抑制 U3160/6421 复合材料层压板的内部损伤的扩展。

图 3 是两种层压板冲击载荷—位移曲线,两条曲线开始都是呈近似线性关系,这时层压板以弹性变形为主,有少量的塑性变形及基体开裂损伤,第一次的载荷突变,即分层起始载荷,层压板开始出现分层损伤,载荷出现下降,载荷继续增加,层压板分层面积增大,层压板开始逐步出现纤维损伤并且载荷呈锯齿状变化,背部纤维开始劈裂,最终失去承载能力达到最大载荷(该值反映层压板抵抗外来事件力或者低速冲击的能力)。增韧后的层压板抵抗发生分层损伤比增韧前的层压板的载荷要高。



(a) 增韧前

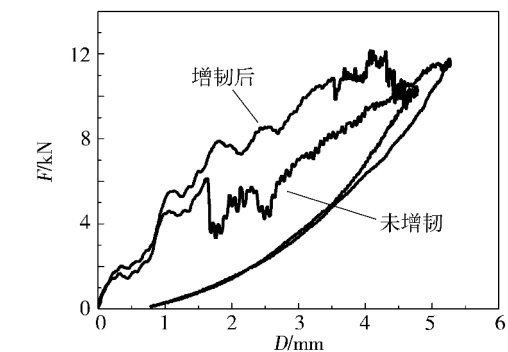


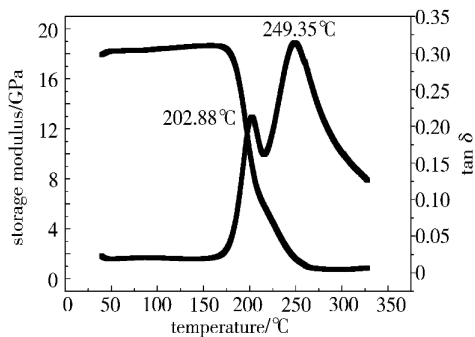
图 3 冲击过程中的载荷—位移曲线

Fig. 3 Force-deflection curves during impact

综上所述,充分说明 PES 增韧能有效地改善复合材料抗冲击的能力,为 PES 在“离位”增韧复合材料的工程应用打下了良好的基础。

2.2 DMA 测试分析

由图 4 可知,增韧前的 U3160/6421 复合材料层压板,在 246.06°C 处出现玻璃化转变;而经过 PES 增韧的 U3160/6421 复合材料层压板,在 249.35°C 出现玻璃化转变,而 202.88°C 处对应的应该是 PES 的玻璃化转变温度(纯 PES 的玻璃化转变温度大约是 220°C)。显然,经过“离位”增韧的 U3160/6421 层压板中发生了相分离。



(b) 增韧后

图 4 U3160/6421 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 4 DMA graphs of U3160/6421 composites

2.3 SEM 测试分析

图 5 进一步证明了“离位”增韧的典型相反转结构。可以看出,层间韧化的试样层间热塑性 PES 已经不存在了,剩下的是 BMI 球状颗粒,说明在层间出现了相反转结构,增韧剂是连续相而 BMI 是分散相,这种结构和典型“离位”增韧环氧体系^[5,17]的层压板层间出现的两相结构很好吻合,层间出现相反转结构就是冲击后压缩强度显著提高的原因。这正是“离位”增韧的本质:将高韧性热塑性树脂限制在复合材料最薄弱的层间位置。由于增韧剂具有良好的韧性和塑性变形能力,当遭受外来冲击时,会发生塑性变形将显著吸收能量,抑制分层扩展,所以在相同的能量冲击下,增韧后的层压板不仅损伤面积小,而且冲

击后压缩强度较增韧前的层压板有大幅提高。

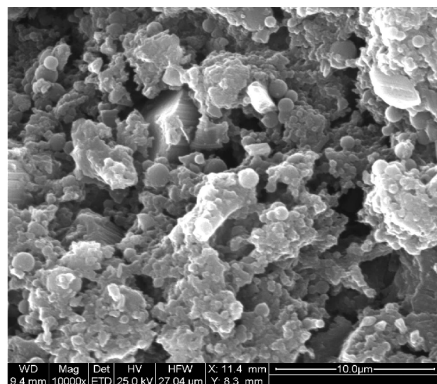


图 5 PES 增韧的 U3160/6421 复合材料层间形貌

Fig. 5 SEM morphology of U3160/6421 composites toughened by polyethersulphone

2.4 U3160/6421 复合材料的基本力学性能

从表2中可以看出,PES增韧后的U3160/6421复合材料的基本力学性能并未降低,部分原因可能是复合材料层压板的相对密度略有提高,尤其是碳纤维铺层内的纤维体积分数增大^[8],PES的密度为1.35

g/cm³,大于6421的为1.2 g/cm³,层间加入PES,引起复合材料的相对密度有所提高,保证复合材料层压板与增韧前厚度一致的情况下,铺层内的纤维体积分数亦有所增大。

表2 U3160/6421 复合材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of U3160/6421 composites

材料状态	0°拉伸强度、模量/GPa	90°拉伸强度、模量/GPa	纵横剪切强度、模量/GPa	弯曲强度、模量/GPa	层剪强度/MPa
增韧前	1.48、117	0.036、9.2	0.106、4.74	1.60、106	96
增韧后	1.57、124	0.043、8.84	0.108、4.51	1.72、96.9	103

3 结论

(1) PES均匀地附载在ES-Fabric织物上,采用ES-Fabric织物制备的复合材料具有良好的增韧效果。PES增韧U3160/6421复合材料的CAI值比增韧前提高了85%,有效地改善了复合材料抗冲击的能力。

(2) DMA和SEM测试分析得出,由于增韧剂PES的加入,在复合材料较薄弱的层间出现了PES和树脂BMI6421的相反转结构,这种结构不仅改善了复合材料的损伤阻抗,还提高了复合材料的损伤容限,是导致复合材料韧性(CAI)显著提高的主要原因。

(3) “离位”层间增韧对复合材料的基本力学性能影响不大。

[8] 益小苏,许亚洪,程群峰,等.层间韧化的复合材料层压板的力学性能[J].材料研究学报,2008,22(2):337-346

[9] Yi X S, An X F, Tang B M, et al. Ex-situ formation of periodic interlayer structure to improve significantly the impact damage resistance of carbon laminates[J]. Advanced Engineering Materials, 2003(5):729-732

[10] Long W, Xu Y H, Yi X S. Preliminary study on resin transfer molding of highly toughened graphite laminate by Ex-situ method[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39:2263-2266

[11] Yi X S, An X F. Effect of interleaf sequence oil impact damage and residual strength in a graphite/epoxy laminate[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39:3253-3255

[12] Wilkinson S P, Ward T C, McGrath J E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials[J]. Polymer, 1993, 34:870-844

[13] 孔杰,梁国正.适用于RFI工艺的改型双马来酰亚胺树脂的研究[J].纤维复合材料,2000,6(4):6-7

[14] 程雷,王汝敏,杨绍昌,等.PES改性低温固化双马树脂固化动力学研究[J].中国胶黏剂,2009,18(12):13-16

[15] Liu X Y, Yu Y F, Li S J. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin[J]. European Polymer Journal, 2006, 42:835-842

[16] 张晨乾,安学锋,董慧民,等.反应性聚醚砜对RTM用6421BMI树脂性能的影响[J].热固性树脂,2012,27(6):33-36

[17] Inoue T. Reaction-induced in phase decomposition in polymer blends[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20:119-153

参考文献

[1] 刘润山.双马来酰亚胺树脂增韧及用作先进复合材料基体的发展[J].复合材料学报,1990,7(4):79-84

[2] Dorey G. Impact damage in composites development consequences and prevention[C]. Proceeding of ICCM VJ EC-CM, 1987, 3:3.1-3.26

[3] 沈真.复合材料损伤与断裂研究进展[C].第六届全国复合材料学术会议论文集,1990,1:39-43

[4] Shaw M I, Paul Z. Instrumented impact and static indentation of composites[J]. Journal of Composites Materials, 1991, 25:204-222

[5] 益小苏,安学锋,唐邦铭,等.一种提高层状复合材料韧性的方法[P].申请号:01100981.0

[6] 益小苏,许亚洪,唐邦铭,等.“离位”树脂转移模塑成型加工方法[P].申请号:02101216.4

[7] 唐邦铭,益小苏,许亚洪,等.“离位”树脂渗透成型加工方法[P].申请号:03105536.2

(编辑 吴坚)