

碳纤维 / 改性氰酸酯复合材料的应用研究

林大庆 黎昱 董艺

(北京卫星制造厂,北京 100190)

文 摘 采用环氧树脂对 4,4 - 二氰酸酯基二苯基丙烷 (BADCy)进行共聚改性,通过 DSC分析,确定了固化工艺参数,并与碳纤维 (UHMCF)复合制成单向板,测试了不同后处理温度制得的单向板力学性能,并与现用 UHMCF 树脂基复合材料单向板的力学性能进行了比较,测试了 UHMCF 改性氰酸酯的空间环境性能;制备了 UHMCF 改性氰酸酯结构件,测试其性能,并与现用 UHMCF 树脂基复合材料同类结构件的性能进行了比较。结果表明:UHMCF 改性氰酸酯不论是单向板还是结构件的性能均优于现用 UHMCF 树脂基复合材料的性能,且满足空间环境对航天器结构材料性能的要求。

关键词 共聚改性,碳纤维,氰酸酯,后处理,单向层合板,结构件,力学性能,空间环境

Application of UHMCF/Modified Cyanate Composites

Lin Daqing Li Yu Dong Yi

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190)

Abstract In this paper the cure parameter of a certain BADCy co-polymerized with epoxy resin was confirmed by DSC. And the mechanical characteristics of UHMCF carbon fiber reinforced BADCy matrix unidirectional laminates manufactured in different post-cured temperatures were measured and compared with the UHMCF/resin unidirectional laminates which was used widely. Also the experimental results of the space environmental characteristics of UHMCF/modified cyanate was expressed. Structures of UHMCF/modified cyanate were produced and their properties were measured and the results were compared with the characteristics of the normal UHMCF/resin structure. The results show that the characteristics of both UHMCF/modified cyanate unidirectional laminates and structures are better than those of normal UHMCF/resin and the UHMCF/modified cyanate, as a new kind of spacecraft structure material, is adaptable to the requests of space environment.

Key words Copolymerization, Graphite fiber, Cyanate ester, Post-Cured, Unidirectional laminate, Structure performance, Mechanical properties, Space environment

1 前言

以碳纤维/环氧树脂为代表的纤维增强树脂基复合材料,以其高的比强度、比模量,低线胀系数、耐疲劳及成型工艺性良好等特点,在航天器结构制造中得到广泛应用。但环氧树脂的耐热性差、吸湿率高及较弱的耐空间环境能力,使其应用受到限制。目前世界航天器结构用复合材料树脂基体的发展方向正向高耐热、低吸湿及良好耐空间环境性的树脂发展^[1-2]。其中氰酸酯树脂以其高的力学性能、良好的耐湿热性和成型工艺性而倍受青睐,在航天器结构中大量应用已是一种趋势^[3-9]。

目前,国内航天器结构制造上使用的树脂基体与碳纤维 (UHMCF)存在着匹配性不好的问题,使得复合材料的性能偏低,本文主要研究了 UHMCF/氰酸酯复合材料的固化工艺、单向板的力学和空间环境性能,并与现有复合材料制备的单向板及同类结构件的性能进行了比较。

2 实验

2.1 材料

4,4 - 二氰酸酯基二苯基丙烷 (BADCy),白色或淡黄色固体,分子量 278,熔点 79,济南航空特种结构研究所生产。

收稿日期:2008-05-11;修回日期:2008-08-05

作者简介:林大庆,1959年出生,高级工程师,主要从事航天器复合材料结构研制工作

表 1 单向板性能测试方法

Tab 1 Testing methods for unidirectional composites

性能名称	测试标准	测试仪器
拉伸	GB3354—82	Instron 5567
压缩	GB3856—83	Instron 5567
弯曲	GB3356—82	Instron 5567
层间剪切	GB3357—82	Instron 5567

环氧树脂,白色或淡黄色黏稠状液体,环氧值 0.52,工业品,无锡树脂厂。

UHMCF,强度 >4 000 MPa,模量 >500 GPa,断裂伸长率 <0.8%。

2.2 BADCy与环氧树脂的共聚改性

将 BADCy和环氧树脂按一定的比例混合预聚,加入适量的丙酮制成胶液。

2.3 预浸料的制备

采用溶液法制备 UHMCF 改性氰酸酯预浸料,用丙酮做稀释剂,胶液密度控制在 0.91~0.93 g/cm³。当预浸料挥发分降低到小于 2%,加盖聚乙烯膜放置于阴凉干燥处备用。

2.4 DSC分析

运用美国 PE公司生产的 Pyris1型 DSC分析仪,在 N₂气氛中,以不同的升温速率分别测定预浸料的 DSC曲线。

2.5 单向板制备

裁剪预浸料经铺叠后,采用真空袋膜-热压罐工艺压制,成型压力大于 0.4 MPa。所得板材按标准规定加工成试片测试力学性能。

2.6 结构件制备

分别用现用 UHMCF树脂基和 UHMCF 改性氰酸酯制备结构件(图 1)。基本铺层为 +45/-45/0_x/-45/+45。另外,为使实验载荷能传递到结构件试验段,在其基本铺层的两端一定区域内加铺 [+45/-45/0_x/90/-45/+45],予以增强。

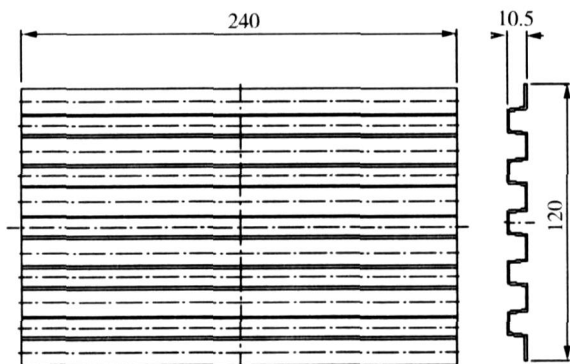


图 1 结构件示意图

Fig 1 Sketch of structure

裁剪预浸料经铺叠后,采用真空袋膜-热压罐工艺,施加大于 0.4 MPa的压力完成固化,所得结构件按规定尺寸加工,测试压缩性能。

2.7 性能测试

2.7.1 单向板的性能测试

UHMCF 改性氰酸酯单向板力学性能,按表 1 规定的方法完成测试。

空间环境性能测试,由于航天器对洁净度的要求很高,质损和污染成为空间效应的首要因素。在热真空环境下,聚合物的析气、质损带来成分的变化,有可能引起材料性能的改变。材料挥发出来的可凝物以随机方式沉积在冷的裸露表面上形成污染,可能引起敏感表面的性能改变。因此,用于航天器结构的树脂基复合材料必须满足空间环境下总质量损失 1%、可凝挥发物 0.1%。为此进行 UHMCF 改性氰酸酯空间环境性能测试,测试标准与 NASA、ESA 目前执行同类测试标准相一致,测试方法见表 2。

表 2 UHMCF 改性氰酸酯空间环境性能测试方法

Tab 2 Measurement of space environmental characteristics of UHMCF/modified cyanate composites

性能名称	测试标准	测试仪器
总质量损失	QJ1588—88	污染低温凝结效应设备
可凝挥发物	QJ1588—88	AD-6 电子微量天平
水蒸汽回吸量	QJ1588—88	

2.7.2 结构件的性能测试

在结构件的正面、背面贴应变片和应变花后,将结构件置于 WDW-100A 电子万能试验机平台上分级加载,进行压缩性能测试,测试分三次进行:第一、二次试验从 6 kN 开始加载,每 2 kN 为一级逐级加载至 20 kN,然后逐级卸载至 6 kN。加、卸载各级载荷均进行测量,第三次试验按前两次试验方式进行加载,至 20 kN 后继续逐级加载、逐级测量直至破坏。

3 结果与讨论

3.1 固化工艺的确定

对 UHMCF 改性氰酸酯预浸料,采用不同的升温速率()进行 DSC分析,结果见表 3。将不同下的峰始温度(T_i)、峰顶温度(T_p)、峰终温度(T_f),应用外推法求取为 0 时的 T_i 、 T_p 、 T_f ,结果见表 4。参考其结果,拟定 UHMCF 改性氰酸酯单向板的固化规范,即:

- (1) 130 /30 min + 160 /30 min + 180 /2 h;
- (2) 130 /30 min + 160 /30 min + 180 /2 h + 190 /1 h(后处理);
- (3) 130 /30 min + 160 /30 min + 180 /2 h +

200 /1 h(后处理)。

按拟定的三种固化规范分别制备出单向板,分析其制造质量,并取样进行力学性能测试。根据测试的数据,制定了结构件的固化规范,即:130 /30 min + 160 /30 min + 180 /2 h + 190 /1 h(后处理)。

表 3 不同 下 DSC分析结果
Tab 3 DSC data at different

γ / $^{\circ}$	T_i / $^{\circ}$ C	T_p / $^{\circ}$ C	T_f / $^{\circ}$ C
5	141.8	159.0	200.4
10	158.8	163.1	216.3
20	176.9	170.6	229.9

表 4 $\gamma = 0$ 时的峰值温度

Tab 4 Peak temperature at $\gamma = 0$

T_i / $^{\circ}$ C	T_p / $^{\circ}$ C	T_f / $^{\circ}$ C
124.1	152.7	185.9

3.2 单向板性能

按不同的固化规范,制成的 UHMCF/改性氰酸酯单向板性能见表 5,并与现用的 UHMCF 树脂基复合材料的单向板性能进行比较,结果列于表 6。从表 5 可以看出,经过后处理的复合材料由于固化度提高,交联密度增大各项性能均得到提高,尤其是经 190 后处理的复合材料性能最高,但随后处理温度由 190 增加到 200 后,各项性能下降。经分析认为,UHMCF 的表面非常光滑、缺陷很少,与树脂基体的结

表 6 不同 UHMCF 树脂基复合材料单向板性能

Tab 6 Characteristics of different UHMCF/resin unidirectional laminates

复合材料	σ_T / MPa	E_{1T} / GPa	σ_C / MPa	E_{1C} / GPa	σ_b / MPa	E_b / GPa	σ_{IC} / MPa
现用 UHMCF 树脂基	1235	315	522	252	1050	240	49
UHMCF 改性氰酸酯	1926	344	717	253	1189	269	56

3.3 空间环境性能

用改性氰酸酯树脂基体与 UHMCF 复合,加工成试片,进行空间环境性能测试。结果表明:UHMCF/改性氰酸酯的总质量损失为 0.76%、可凝挥发物为 0、水汽回吸量为 0.17%,满足空间环境对航天器结构材料性能的要求。

3.4 结构件性能

分别用现用树脂基体、改性氰酸酯树脂基体与 UHMCF 复合,制成结构件各 5 件,进行压缩性能测试。结果表明:UHMCF/改性氰酸酯结构件的压缩破坏载荷均值为 43.99 kN、相对位移均值为 0.121 mm,比现用 UHMCF 树脂基结构件的压缩破坏载荷均值 (35.98 kN)和相对位移均值 (0.264 mm),分别提高 22%、减少 54%。试样在压缩载荷作用下的破坏断口基本上沿 +45 或 -45 纤维方向,破坏形式符合典型的压缩

合能力较弱,再经 200 后处理,使树脂基体 - 增强纤维界面上的热应力增加,引发树脂基体 - UHMCF 的界面产生微裂纹,进一步降低了基体与纤维的界面结合力,直接影响基体与纤维之间的应力传递效果,从而影响复合材料的宏观力学性能,导致复合材料性能,特别是层间剪切强度下降。

表 5 UHMCF 改性氰酸酯单向板性能¹⁾

Tab 5 Characteristics of UHMCF/modified cyanate unidirectional laminates

固化规范	σ_T / MPa	E_{1T} / GPa	σ_C / MPa	E_{1C} / GPa	σ_b / MPa	E_b / GPa	σ_{IC} / MPa
(1)	1220	286	473	236	1012	239	53
(2)	1926	344	717	253	1189	269	56
(3)	1546	323	525	242	1072	251	50

注:1) σ_T 、 E_{1T} 、 σ_C 、 E_{1C} 为单向板纵向拉伸强度、拉伸模量、压缩强度、压缩模量; σ_b 、 E_b 、 σ_{IC} 为单向板弯曲强度、弯曲模量、层间剪切强度。

表 6 数据表明,UHMCF/改性氰酸酯的性能要优于现用的 UHMCF 树脂基复合材料的性能,其拉伸强度、拉伸模量分别提高 54% 和 9%;压缩强度提高 37%;尤其是弯曲强度提高了 13%,弯曲模量提高了 12%。由于试件在承受弯曲应力时,还有剪应力和局部压应力。因此,弯曲性能的提高,在一定程度上说明试件的综合性能提高。

破坏,见图 2。结果表明,用 UHMCF/改性氰酸酯制成的结构件在强度和刚度性能方面,优于现用 UHMCF/树脂基复合材料制成的同类结构件。

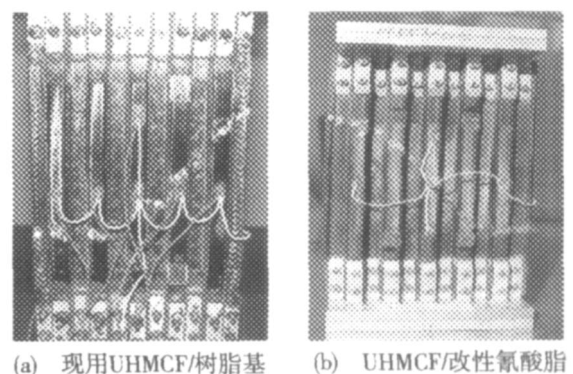


图 2 结构件压缩破坏断口

Fig 2 Maps of compression fractures

(下转第 50 页)

重率为 86% ,在空气气氛中残重率高达 54% ,马弗炉 800 热解 30 min 后残重率为 79% 。苯基聚硅乙炔有望用于耐高温胶黏剂和耐高温复合材料基体树脂。

参考文献

- 1 Itoh M, Mitsuzuka M, Iwata K. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene) -ethynylene-1,3-phenyleneethynylene]. *Macromolecules*, 1994; 27: 7 917
- 2 Itoh M, Inoue K, Iwata K. New high heat-resistant polymers containing silicon: poly (silyleneethynylene-phenylene-ethynylene) s *Macromolecules*, 1997; 30: 694
- 3 Kuwaki S, Kakigano T, Itoh M. Thermosetting mechanism study of poly[(phenylsilylene) ethynylene-1,3-phenylene-ethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry. *Macromolecules*, 1998; 31: 2 804
- 4 Ogasawara T, Ishikawa T, Itoh M. Thermal response and ablation characteristics of carbon fiber reinforced composite with novel silicon containing polymer MSP. *Journal of Composite Mate-*

rials, 2002; 36: 143

- 5 Itoh M, Inoue K. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer *Journal of Materials Science*, 2002; 37: 3 795
- 6 黄发荣,杜磊等. 含硅氧烷的芳炔树脂. 中国专利, 200510027518
- 7 黄发荣,杜磊等. 倍半硅氧烷多芳炔杂化树脂及其制备方法和用途. 中国专利, 200710045125
- 8 IjadiMaghsoodi S, Pang Y, Barton T. Efficient, one-pot synthesis of silylene-acetylene and disilylene-acetylene preceramic polymers from trichloroethylene *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1990; 28: 955
- 9 Corriu R, Gerbler P. Organosilicon polymers: pyrolysis chemistry of poly[(dimethylsilylene) diacetylene]. *Organometallics*, 1992; 11: 2 507

(编辑 李洪泉)

(上接第 46 页)

4 结论

(1)后处理温度是制备 UHMCF 改性氰酸酯的关键工艺参数。对于改性氰酸酯,过高的后处理温度,会因为界面上的热应力增加,引发树脂基体 - UHMCF 的界面产生微裂纹,降低复合材料的力学性能。

(2)UHMCF 改性氰酸酯单向板的力学性能比现用的 UHMCF 树脂基复合材料的拉伸强度、拉伸模量分别提高 54% 和 9% ;压缩强度提高 37% ;弯曲强度、弯曲模量分别提高 13% 和 12% 。

(3)UHMCF 改性氰酸酯结构件比现用的 UHMCF 树脂基复合材料同类结构件的压缩强度提高 22%、相对位移减少 54% 。

(4)UHMCF 改性氰酸酯满足航天器结构材料对空间环境性能的要求。

参考文献

- 1 邱惠中,吴志红. 国外航天材料的新进展. *宇航材料工艺*, 1997; 27(4): 5 ~ 13
- 2 Bames J A, Cogswell F N. Thermoplastics for space *SAMPE Quarterly*, 1989; 21: 22 ~ 27

3 Brand R A, Derby E A. Evaluation of high-modulus pitch/cyanate material systems for dimensionally stable structures *SPIE*, 1992; (1690): 309 ~ 322

4 Walters R N. Fire-Resistant cyanate ester-epoxy blends, DOT/FAA/AR - 02/53 USA, 2002

5 Willis P B, Coulter D R. Durability and reliability of lightweight composite mirrors for space optical systems *SPIE* 1993; (1993): 127 ~ 136

6 Bennett H E, Shaffer J J, Romeo R et al. Development of lightweight mirror elements for a very large astronomical adaptive optic primary mirror *SPIE*, 2003; (4840): 258 ~ 272

7 Chen P C, Romeo R. Fabrication and testing of very lightweight composite mirrors *SPIE*, 1998; (3356): 938 ~ 945

8 Robitaille S, Patz G, Saba M. RS - 3 polycyanate ester resin the satellite 's community choice for high-performance composites *S695/001/99*, USA

9 Blair C, Zakrzewski J. Moisture absorption and mechanical properties for high modulus pitch 75 graphite fiber/modified cyanate ester resin laminates *SPIE*, 1992; (1690): 300 ~ 308

(编辑 李洪泉)