

环氧涂层处理高模量碳纤维/氰酸酯复合材料

任鹏刚 靳彦岭 谢利 陈真真 吕夏燕

(1 西安理工大学,西安 710048)

文 摘 采用表面预涂环氧 E51 树脂的方法制备了具有层间柔性缓冲层的 M40 增强双酚 A 型二氰酸酯 (BADCy) 复合材料单向板。FT-IR、SEM 及力学性能分析表明,高温下 (>180℃) 环氧 E51 与 BADCy 反应形成柔性好且线胀系数 (CTE) 较低的五元噁唑烷酮环能有效地松弛复合材料界面间的层间应力。当 E51 处理液的浓度为 10% 时, M40/BADCy 复合材料的层间剪切和弯曲强度分别由原来的 69.8 和 1 080 MPa 增加到 78.1 和 1 110 MPa, 提高了约 12% 和 3%。

关键词 M40 纤维, BADCy, 环氧 E51, 涂层处理, 复合材料

High Modulus Carbon Fiber Coating With Epoxy Resin Reinforced Cyanate Composites

Ren Penggang Jin Yanling Xie Li Chen Zhenzhen Lü Xiayan

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

Abstract The M40 fiber reinforced bisphenol A dicyanate ester (BADCy) composites with soft buffer layer of oxazoline ring were prepared by coating epoxy E51 on the surface of M40 fiber. FT-IR, SEM and mechanical investigation shows that epoxy E51 reacts with cyclotrimerization and forms oxazoline ring, which has high impact strength and flexural strength. The buffer oxazoline ring between the M40 fiber and BADCy matrix can relax the interface stress emerging from difference of CTE between M40 fiber and BADCy matrix, thus resulting in the improvement of interlaminar properties of M40/BADCy composites. When the concentration of the treating solution is 5wt %, the interlaminar shearing strength (ILSS) and flexural strength of M40/BADCy composite rise from 68.9 MPa and 1080 MPa to 78.1 MPa and 1 110 MPa, respectively.

Key words M40 carbon fiber, Bisphenol a dicyanate ester, Epoxy resin, Coating treatment, Composites

0 引言

氰酸酯树脂固化后能形成交联密度较大的三嗪环,因而具有优异的耐热性、尺寸稳定性及好的吸湿性能,作为理想的航天结构材料用树脂基体,对氰酸酯树脂的研究受到了国内外广泛关注^[1-7],国外已成功地将氰酸酯树脂应用于卫星结构材料中^[8-10]。近年来,我国在氰酸酯树脂合成及应用也进行了大量的研究,有望替代传统的环氧树脂而在航天结构材料中得到广泛应用。高模量碳纤维因具有高的比模量、比强度、线胀系数 (CTE) 低及尺寸稳定性好等特点,一直是航天结构复合材料中最主要的增强体^[11-13]。但

高模量碳纤维由于表面光滑,化学惰性强,与树脂基体的界面粘结强度低,加之碳纤维在纵向的 CTE 为负值(受热时收缩),而树脂体系的 CTE 为正值,因此在复合材料固化及使用过程中存在大量的界面应力,导致复合材料的层间剪切强度较低^[14-15]。

本文以国产的双酚 A 型二氰酸酯 (BADCy) 为基体,以高模量 M40 碳纤维为增强体,在环氧 E51 改性 BADCy 树脂体系性能研究的基础上,提出了通过纤维表面预涂环氧树脂来提高碳纤维/氰酸酯树脂基复合材料层间剪切强度的方法。

1 实验

收稿日期:2010-06-17

基金项目:西安理工大学科学研究计划项目(104-210906)

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

1.1 原材料

4'4-二氰酸酯基二苯基丙烷 (BADCy), 白色或淡黄色固体, 相对分子质量 278, 熔点 79℃, 纯度 99.5%, 济南航空特种结构研究所; 双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂 (E51), 白色或淡黄色粘稠状液体, 环氧值 0.52, 工业品, 无锡树脂厂。

碳纤维 M40-3k-40B, 日本东丽公司, 性能见表 1。

表 1 M40 碳纤维性能

Tab. 1 Properties of M40 carbon fiber

单丝直径 / μm	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	断裂伸长率 / $\%$
6.5	1.81	700	392	0.6

1.2 试样制备

1.2.1 浇注体制备

将树脂混合物于 100℃ 下加热熔融, 搅拌均匀后, 注入 120℃ 恒温且涂有脱模剂的模具中, 于 90-100℃ 下抽真空 20 min, 按 150℃/1 h+180℃/2 h+200℃/2 h-RT 进行固化, 然后进行 220℃/2 h 的后处理。

1.2.2 碳纤维的涂层处理

利用图 1 所示的装置, 将配成不同比例的环氧树脂-丙酮溶液涂于碳纤维表面, 烘干收卷后待用。

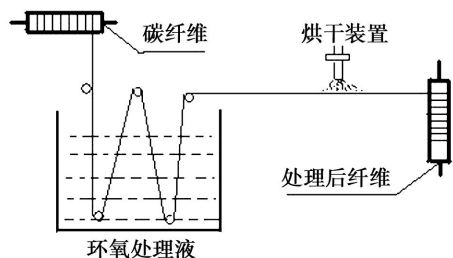


Fig. 1 Process of carbon fiber coated with epoxy resin solution

1.2.3 单向复合材料试样的制备

将 BADCy 树脂体系在 130℃ 下预聚数分钟后, 冷却至 60℃ 以下, 加入适量的丙酮配成胶液, 通过排布机制成单向 M40J/BADCy 预浸料, 室温晾置至挥发份小于 5wt% 后, 于 65℃ 下烘 5-10 min, 裁切并按 0° 方向铺于涂有脱模剂的模具中进行模压成型。压制工艺为以 2℃/min 的升温速率从室温升至 140℃, 保温 15 min, 加/卸压 3-4 次进行放气, 然后在 0.7 MPa 的压力下, 按 140℃/1 h+160℃/1 h+180℃/2 h+200℃/2 h 进行固化, 并在 200℃ 下后处理 2 h。

1.3 性能测试及分析

FT-IR, 将树脂体系涂于 KBr 试片上, 在要求的温度下固化一定时间后, 用 WQF-300 傅里叶红外光谱仪进行测试。碳纤维的 FT-IR 试样采用碳纤维与 KBr 一起研磨成粉末制成 KBr 片。

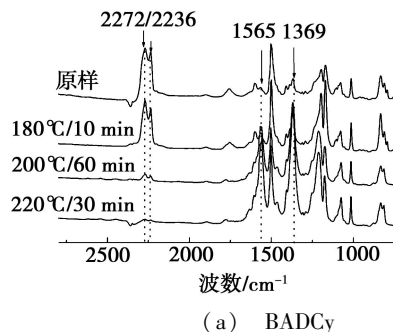
SEM, 断口微观形貌采用 HITACHI S2570 型扫描电子显微镜进行表征, 材料断面经喷金处理, 扫描加速电压 20 kV。

物理及力学性能测试, 树脂弯曲强度按 GB2570-1981 进行测试, 冲击强度按 GB2571-1981 进行测试。线性 CTE 按 GB1036-1970 进行测定。复合材料单向板的层间剪切强度按 GB3356-1982, 弯曲强度按 GB3357-1982 进行测试。

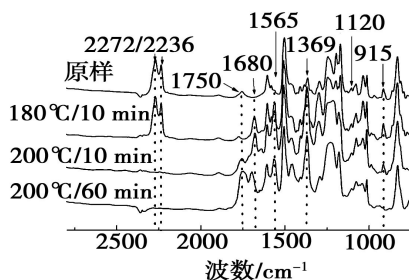
2 结果与讨论

2.1 BADCy 及其改性体系的反应性

氰酸酯树脂及其环氧 E51 改性体系在不同温度下的 FT-IR 吸收谱如图 2 所示, 表 2 列出了各基团的振动峰位置。



(a) BADCy



(b) E51/BADCy (20wt%)

图 2 氰酸酯及其环氧树脂改性体系的红外吸收谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum curves of BADCy and its modified system with epoxy resin


从图 2 可见, BADCy 树脂中 2 272 和 2 236 cm^{-1} 处的氰酸酯基在反应过程中逐渐下降, 并在 1 565 和 1 369 cm^{-1} 处产生明显的三嗪环吸收峰, 由此表明, 纯 BADCy 的固化如图 3(a) 所示。当环氧 E51 加入后, 混合体系在 180℃ 前除发生上述反应外, 在 1 680 cm^{-1} 处还可以观察到明显的吸收峰, 这是噁唑啞酮的特征峰, 表明还存在图 3(b) 的反应。当反应温度达

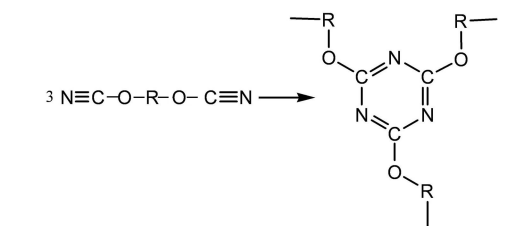
到 200℃ 以上时, 1 680 cm^{-1} 处的吸收峰有所下降, 而 (c) 的反应。

1 750 cm^{-1} 处的噁唑烷酮峰明显增强, 表明存在图 3

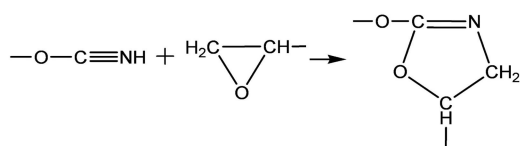
表 2 环氧树脂改性氰酸酯体系官能团的红外吸收波数

Tab. 2 FT-IR bands of chemical groups in BADCy/epoxy system

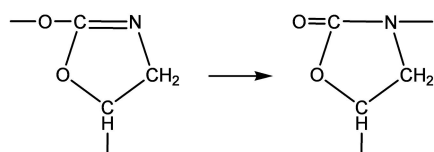
$-\text{OCN}$	$>\text{N}-\text{C}=\text{O}$	$\text{N}=\text{C}-\text{O}$	三嗪环	$-\text{O}-$	$-\text{CH}$  CH_2
2272, 2236	1750	1680	1565, 1369	1120	915



(a) BADCy



(b) E51/BADCy, $t < 180^\circ\text{C}$



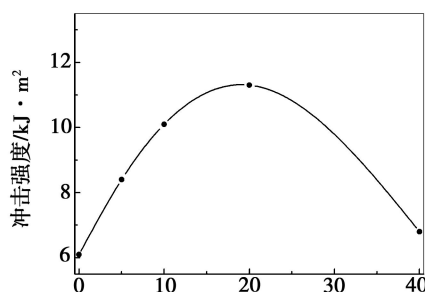
(c) E51/BADCy, $t > 180^\circ\text{C}$

图 3 BADCy 及其环氧 E51 改性体系中存在的化学反应

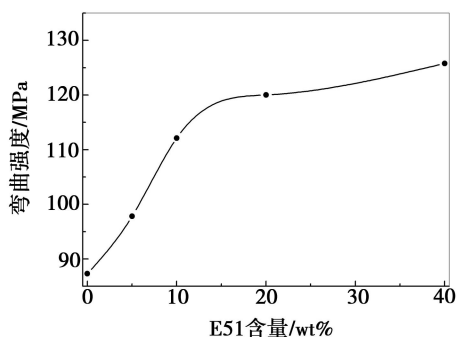
Fig. 3 Reactions for copolymerization of BADCy/epoxy system

2.2 环氧 E51 改性 BADCy 树脂性能

图 4 为环氧 E51 含量与 BADCy 固化树脂体系的冲击强度和弯曲强度的关系。环氧 E51 的含量达到 20wt% 时, 其冲击强度达到 11.3 kJ/m^2 , 比纯 BADCy 提高了近一倍; 弯曲强度由原来的 87.3 MPa 提高到 120 MPa, 表明环氧 E51 改性 BADCy 具有更加柔韧的性能。图 5 显示的 E51/BADCy 试样断口形貌中存大量的韧窝也证明了改性树脂体系韧性提高。

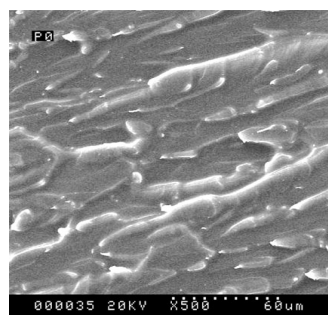


(a) 冲击强度

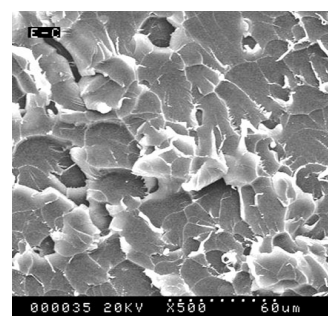


(b) 弯曲强度

图 4 环氧 E51 改性 BADCy 体系的力学性能
Fig. 4 Mechanical properties of modified BADCy with different epoxy resin concentration



(a) BADCy



(b) E51/BADCy (20wt%)

图 5 BADCy 及环氧 E51 改性体系的冲击断口形貌

Fig. 5 SEM photograph of impact section of BADCy and BADCy/epoxy system

图 6 为环氧 E51 改性 BADCy 体系的 CTE 变化曲线。可以看出, 改性 BADCy 树脂体系的 CTE 在环氧 E51 含量为 20wt% 时达到最低, 线胀系数由原来的 $4.3 \times 10^{-5}/\text{K}$ 减少到 $4.0 \times 10^{-5}/\text{K}$ 。

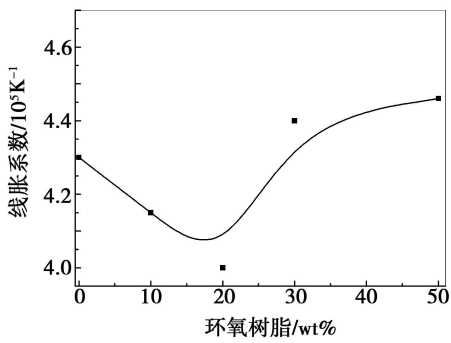


图6 环氧 E51 改性 BADCy 体系的 CET 曲线

Fig. 6 CTE curves of modified BADCy with different epoxy concentration

2.3 复合材料性能

图 7 为环氧 E51/丙酮液涂覆 M40 纤维表面后的 FT-IR。可以看出, M40 纤维中活性基团含量较少, 经环氧树脂涂层处理后的纤维表面含有大量的环氧等有机基团。

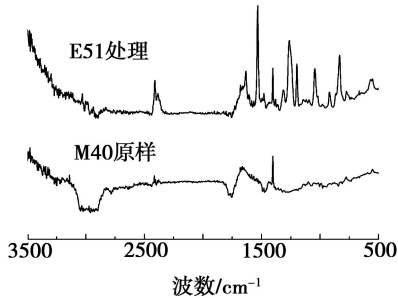


图 7 M40 纤维表面涂覆 E51 前后的红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectrum curves of coated and uncoated M40 fiber

图 8 为不同浓度 E51/丙酮液处理与 M40/BADCy 复合材料力学性能关系。可以看出, 当 E51/丙酮液的浓度小于 10wt% 时, 复合材料层间剪切和弯曲强度会随处理液浓度的增加而提高。E51/丙酮液的浓度为 10wt% 时, M40/BADCy 复合材料的层间剪切强度由原来的 69.8 MPa 增加到了 78.1 MPa, 提高了 12%。弯曲强度也从 1 080 MPa 增加到了 1 110 MPa, 约提高了 3%。复合材料层间剪切和弯曲强度提高是由于纤维/树脂基体界面处的内应力下降引起的, 涂覆于 M40 纤维表面的环氧 E51 树脂在固化过程中会与基体树脂 BADCy 相互渗透, 在纤维/基体的界面上形成具有一定浓度梯度差的环氧 E51 改性 BADCy 体系, 越靠近纤维, 环氧树脂浓度越大, 在低环氧树脂浓度含量下, 改性 BADCy 固化体系的柔性及韧性随环氧树脂浓度的增加而增大, 因而在纤维至基体的界面方向上形成了柔性逐渐递减的噁唑烷酮缓冲层, 加之环氧改性 BADCy 树脂体系具有更低的 CTE, 因此, 经环氧树脂表面涂覆后, M40/BADCy 复

合材料的界面层应力能得到一定的松弛, 使层间性能得以提高。当处理液浓度超过 10wt% 后, 复合材料的层间剪切和弯曲强度有所下降。造成这种现象的原因有二, 其一是过高的处理浓度致使 M40 表面的树脂体系中环氧 E51 含量过高, 致使涂覆层的韧性下降(图 4), 线胀系数上升(图 6); 其二是存在于 M40 纤维表面的较厚环氧 E51 涂层在固化过程中难以与 BADCy 完全、均匀地相互渗透, 使纤维周围的部分 E51 不能完全固化, 容易形成界面缺陷, 造成复合材料层间剪切和弯曲强度下降。

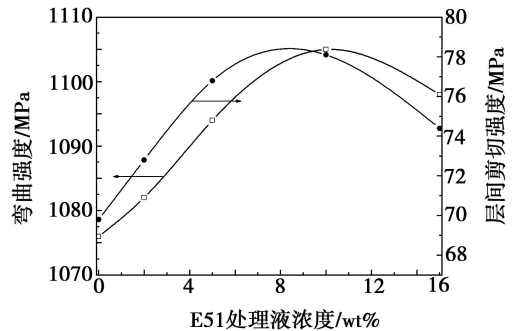
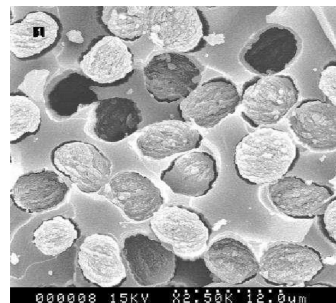


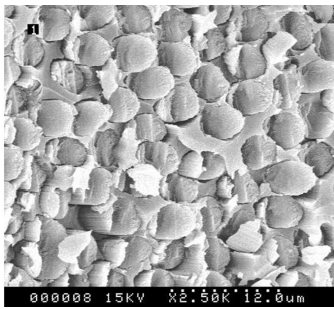
图 8 表面涂覆液浓度与复合材料力学性能的关系

Fig. 8 Mechanical properties of M40/BADCy composites with different coating concentration

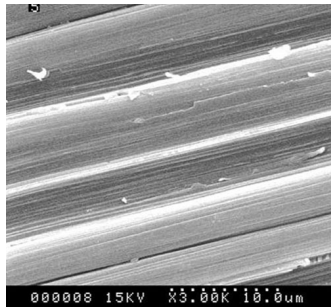
图 9 为环氧 E51/丙酮液对 M40 纤维处理前后的复合材料弯曲及层间剪切断口形貌, 从弯曲断面形貌可以看出, M40 纤维与 BADCy 基体间的界面上存在大量的孔隙[图 9(a)]。经环氧 E51 表面处理, M40/BADCy 复合材料界面处的孔隙明显下降[图 9(b)]。对比图 9(c) 和(d)可以发现, 未经表面处理的 M40/BADCy 复合材料层间失效主要发生在界面层, M40 纤维表面黏附的树脂基体较少, 经环氧 E51 处理后, M40 纤维的表面有大量的树脂基体黏附, 且层间失效同时发生于界面及树脂基体内部。表明涂层处理后在界面上形成的柔性五元噁唑烷酮缓冲层可有效松弛界面应力, 从而使复合材料的层间性能得以提高。



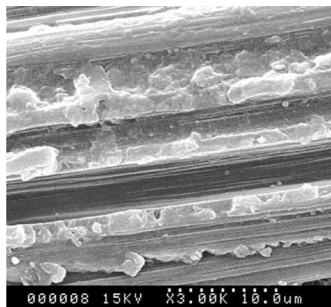
(a) 纤维未处理的弯曲断面



(b) E51 处理后的弯曲断口



(c) 纤维未处理的层间剪切断口



(d) E51 处理后的层间剪切断口

图9 M40/BADCy 复合材料断口形貌

Fig.9 SEM image comparisons of M40/BADCy composites

3 结论

(1) 环氧 E51 在高温下能与三嗪环发生反应, 形成柔性较好的五元噁唑烷酮环。当环氧 E51 含量为 20wt% 时, 改性 BADCy 树脂体系的冲击强度和弯曲强度分别由原来的 6.1 kJ/m^2 和 87.3 MPa 提高到 11.3 kJ/m^2 和 120 MPa , CTE 由原来的 $4.3 \times 10^{-5}/\text{K}$ 减少到 $4.0 \times 10^{-5}/\text{K}$ 。

(2) 经环氧 E51/丙酮液涂层处理后的 M40 纤维由于在 M40-BADCy 界面上形成具有一定柔性梯度的五元噁唑烷酮环, 能有效地松弛 M40/BADCy 复合材料界面间的应力集中。当处理液浓度为 10% 时, 复合材料的层间剪切和弯曲强度分别由原来的 69.8 和 1080 MPa 增加到 78.1 和 1110 MPa , 提高了约 12% 和 3%。

参考文献

- [1] Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters [J]. Polymer International, 1998, 47 (4):465-473
- [2] Srinivasan S A, McGrath J E. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks: effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughen ability [J]. Polymer, 1998, 30(2):2415-2421
- [3] Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy, et al. Cure chemo-rheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates [J]. European Polymer Journal, 1999, 35(1):57-63
- [4] 任鹏刚, 梁国正, 张增平. 双酚 A 型二氰酸酯及其环氧改性体系的反应性研究 [J]. 材料工程, 2008(4):27-32
- [5] Di Blasi C, Branca C, Galgano A, et al. Oxidation of a carbon/glass reinforced cyanate ester composite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(11):1962-1971
- [6] Wang JH, Liang G Z, Yan H X, et al. Mechanical and thermal properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composite [J]. Polymer Engineering And Science, 2009, 49(4):680-684
- [7] Shivakumar K N, Chen H C, Holloway G. Effect of thermal fatigue on tensile and flexural properties of carbon/cyanate ester pultruded cComposite [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2009, 28(6):675-689
- [8] Willis P B, Coulter D R. Durability and reliability of lightweight composite mirrors for space optical systems [R]. SP IE, 1993:127-136
- [9] Chen P C, Romeo R. Fabrication and testing of very lightweight composite mirrors [C]. SP IE, 1998, 3356:938-945
- [10] Robitaille S, Patz G, Saba M. RS23 polycyanate ester resin—the satellite's community choice for high-performance composites [C]. S695 /001 /99, USA
- [11] 赵渠森. 先进复合材料手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003:925-954
- [12] 吴人洁. 复合材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000:385-426
- [13] Jaworske D A, Gaier J R, Hung C C, et al. Properties and potential applications of brominated P2100 carbon fibers [J]. SAMPE Quarterly, 1986(10):9-14
- [14] Zheng L X, Sun G Z, Zhan Z Y. Tuning array morphology for high-strength carbon-nanotube fibers. SMALL, 2010, 6(1):132-137
- [15] Yun J H, Kim B H, Yang K S, et al. Process optimization for preparing high performance PAN-based carbon fibers [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009, 30(10):2253-2258

(编辑 任涛)