

# 碳纤维/氰酸酯复合材料尺寸稳定性能

诸 静 郝旭峰 叶周军

(上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

**文 摘** 对碳纤维/氰酸酯复合材料的吸湿、空间放气、吸湿变形性能进行了研究,并与传统碳纤维/环氧复合材料的性能进行对比。研究表明:氰酸酯基复合材料的吸湿性能优于碳纤维/环氧树脂复合材料,且其各项空间环境性能均与环氧树脂基复合材料相当。

**关键词** 氰酸酯,吸水率,真空放气

## Stability of Carbon Fiber Reinforced Cyanate Ester Composite

Zhu Jing Hao Xufeng Ye Zhoujun

(Shanghai Composites Science & Technology Co., Ltd, Shanghai 201112)

**Abstract** In this paper, moisture absorption, outgas capacity in vacuum and deformation after moisture absorption of carbon fiber reinforced cyanate ester composite were studied, and were compared with corresponding capacity of epoxy resin composites. Result show that the moisture absorption of cyanate ester composite is lower than epoxy resin composites, and capacity in simulated space environment is compatible with epoxy resin composites.

**Key words** Cyanate ester, Moisture absorption, Outgas in vacuum

### 0 引言

碳纤维增强环氧树脂基复合材料由于其比强度高、比模量大、线胀系数小、可设计性强等优点已广泛应用于航空航天领域<sup>[1]</sup>。随着航天器长寿命、高稳定的发展要求,对复合材料构件的吸湿性能提出了更高的要求。由于树脂基体具有一定程度的吸湿性,其复合材料也会表现出一定的吸湿特性,在一定湿度环境中,复合材料吸湿导致形变,会影响结构的尺寸精度。研究表明轨道真空环境对复合材料构件的干燥效应容易引起光学构件变形、相机散焦或者天线信号失真<sup>[2]</sup>。

氰酸酯是含有两个或者两个以上-OCN基团的高性能树脂基体,通过环化反应形成高度交联的三嗪环网络结构,结构高度对称,再加上高度位阻,使少量的极性基团只能在很小的范围内旋转,使得氰酸酯树脂吸水率极低,湿稳定性好。国外已有卫星使用氰酸酯树脂基复合材料构件的经验,如法国SPOT系列相机中SPOT1-4均使用环氧934树脂基体,发射3个月后散焦值达6 μm,到12个月后散焦值升至9.5 μm,开始进入稳定阶段;SPOT5相机桁架结构用RS3M树脂代替了环氧树脂,在发射3个月后聚焦基

本稳定,最大散焦值为3.14 μm,这个结果比使用环氧934理想得多<sup>[3]</sup>。日本在其太阳观测卫星SOLAR-B卫星望远镜桁架结构中采用了石墨/氰酸酯树脂复合材料,使得该结构具有高精度、高稳定性和长寿命。其桁架中的复合材料管件线胀系数(CTE)小于 $\pm 5 \times 10^{-8}/K$ ,湿稳定性很高[其0°方向的湿膨胀系数(CME)为 $8.6 \times 10^{-4}$ ,在室温环境及相对湿度为53%的条件下饱和吸水率仅0.12%]<sup>[4]</sup>。

国内开展氰酸酯基复合材料研究起步较晚,现已商品化的树脂基体材料主要应用于印刷电路板和航空领域,由于复合材料吸湿理论尚不完善,国内对复合材料构件湿膨胀的测试方法还没有相应的标准,因此国内现阶段对氰酸酯基复合材料的研究主要集中在工艺方面,针对其尺寸稳定性的研究还不成熟<sup>[5]</sup>。

本文对碳纤维/氰酸酯复合材料的吸湿、空间放气、吸湿变形等性能进行了研究,并与传统碳纤维/环氧复合材料的性能进行对比。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

氰酸酯树脂,Q-1、Q-9,自制;环氧树脂,AG-80,上海合成树脂所;碳纤维,T700、M55J,日本东丽

收稿日期:2013-06-05

作者简介:诸静,1981年出生,硕士,主要从事航天复合材料构件技术研究。E-mail: moonlight007@163.com

公司。

## 1.2 试样制备

无纬布:将树脂基体加入适量丙酮配制胶液,制成单向布预浸料,室温放置 72 h,测无纬布含胶量和挥发份含量,含胶量为(40±5)%,挥发份含量≤3%后裁布使用。

单向板:根据试样测试标准尺寸和数量,将无纬布裁成一定尺寸的单向布,沿 0°方向铺放在已预处理的模具中,做真空袋,在热压罐里加压成型。脱模后加工成标准尺寸试样。

复合材料杆件:0°层在芯模上手工铺放,±45°/90°缠绕机缠绕,敞晾后装模热压罐固化,固化后加工杆件长度至 1 m。

复合材料单向板与杆件成型后纤维体积分数为 63%。

## 1.3 性能测试

复合材料单向板的 0°弯曲强度、模量按照 GB/T3356—2005 测试;层间剪切强度按照 JC/T773—1996 测试;吸水率按照 GB/T1462—2005 测试。

按照 QJ1558—88《真空材料挥发性能测试方法》,采用电子微量天平测试复合材料的真空放气率及可凝挥发份含量。

复合材料杆件在真空下的尺寸变化测试方法如下:杆件成型后放置于恒温恒湿的条件下 72 h,置于真空罐中,维持真空罐中真空度≤1 mPa,每隔 2 个月将杆件取出后在 12 h 内测试其长度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料力学性能

3 种复合材料用热压罐固化成型后的力学性能如表 1 所示。

表 1 复合材料力学性能

Tab.1 Composite mechanical performance

复合材料	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层间强度/MPa
T700/Q-9	1896.3	126.3	73.4
T700/Q-1	1776.1	118.9	74.8
T700/AG-80	1809.6	130.0	75.1

可以看出,两种氰酸酯树脂基复合材料的力学性能与环氧树脂基复合材料的力学性能基本相当。

### 2.2 复合材料吸湿性能

碳纤维增强树脂基复合材料吸湿的过程主要受两个因素控制:一是树脂基体的吸湿性能,主要是树脂基体与水分子的吸引力;另一方面是复合材料界面微孔,水分通过聚合物表面向复合材料内部与水分子尺寸相当的微孔进行扩散。其中,水分向树脂基体的扩散会产生渗透压,使基体内部产生裂纹、微小裂缝  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

从而加剧了材料的吸湿;同时,由于树脂基体与纤维增强体吸湿性能的不匹配,导致复合材料中局部应力和应变区的形成,也会加剧复合材料的吸湿,甚至导致分子链断裂,基体破裂,图 1 是复合材料在水煮条件下的吸水率。

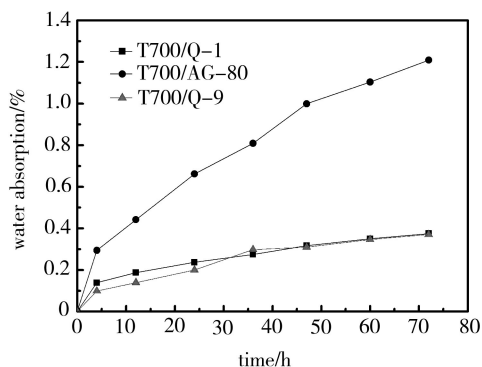


图 1 复合材料吸水率(水煮)

Fig.1 Moisture absorption of composite(in boiling water)

可以看出,以氰酸酯树脂为基体的复合材料吸水率显著低于环氧 AG-80 基复合材料,这主要是由于氰酸酯树脂通过环化反应形成高度交联的三嗪环网络结构,结构高度对称,再加上高度位阻,使少量的极性基团只能在很小的范围内旋转,使得氰酸酯树脂吸水率极低,湿稳定性好。两种氰酸酯树脂复合材料中,Q-9 树脂基复合材料的吸水率最低。而环氧树脂一方面由于其分子结构中的极性基团与水分子的相互作用使得其初始阶段就有较大的吸水率,同时,由于环氧树脂的吸水率远高于碳纤维,吸湿引起的变形不匹配,形成的应变区使得复合材料吸湿性能在长时间的测试过程中一直没有达到平衡状态。

由于材料在制造存放时的环境为某一相对湿度的环境,图 2 是 3 种材料经干燥后在相对湿度 65% 的条件下吸水率的测试结果。

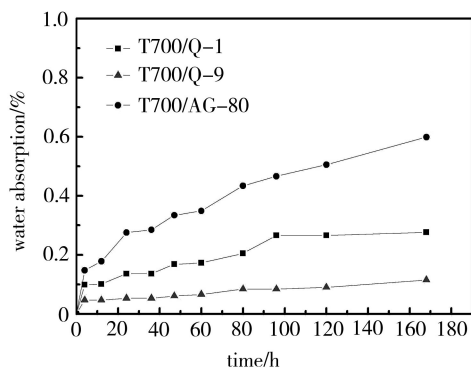


图 2 复合材料在相对湿度 65% 的吸水率

Fig.2 Moisture absorption of composite(RH=65%)

可以看出,吸水率的总趋势与水煮条件下一致,在相对 65% 的湿度条件下,Q-1 与 Q-9 两种基体材料的复合材料吸水率较水煮条件更为接近。复合材料吸湿变形测试方面国内还没有相关的标准或文献

报道,由于复合材料吸湿后变形量小,对仪器的测试精度提出了很高的要求,根据复合材料构件的存放环境条件,研制了碳纤维复合材料湿热膨胀测试仪,对复合材料试样在相对湿度 90% 环境条件下的吸湿变形进行了测试,结果见表 2。

表 2 复合材料的吸水率与湿胀系数

Tab. 2 Moisture absorption and coefficient of moisture expansion (CME)

材料	铺层	形变量 / $\mu\text{m}$	吸水率 / $\%$	湿胀系数 / $10^{-1}$
T700/AG-80	0°单向板	9.8	0.0323	1.01
T700/AG-80	90°单向板	25.6	0.035	2.44
T700/Q-9	0°单向板	-10.3	0.020	-1.72
T700/Q-9	90°单向板	12.8	0.038	1.12
T700/Q-1	0°单向板	-17.8	0.018	-3.30
T700/Q-1	90°单向板	15.4	0.039	1.32

可以看出,氰酸酯基复合材料沿 0° 方向湿胀系数为负值,这与材料本身的性能有关,但具体机理将在后续工作中展开。

### 2.3 复合材料空间环境稳定性

表 3 为 3 种材料的空间放气性能,在空间热真空环境下,材料会通过蒸发、升华、降解、出气等物理化学过程造成质量损失。从表 3 可以看出,Q-9 和 Q-1 两种氰酸酯基复合材料真空放气率较环氧树脂基复合材料低,说明氰酸酯基复合材料中孔隙率低,逸出气体少,挥发性物质含量低;其次,树脂基体材料在高真空环境下稳定性较好,物质分解少。

表 3 3 种复合材料的空间放气性能

Tab. 3 Outgas capacity of three composites

材料名称	TML/ $\%$	CVCM/ $\%$
T700/AG-80	0.64	0.06
T700/Q-9	0.30	0.02
T700/Q-1	0.20	0.09

表 4 以 M55J 碳纤维为增强材料,分别以环氧树脂和两种氰酸酯为基体材料制备的碳纤维圆杆在真空环境中的尺寸变化测试结果。可以看出,氰酸酯树脂基复合材料从环境温度变化至真空环境后,长度变化量明显小于环氧树脂基复合材料,这表明氰酸酯树脂基复合材料在空间环境下的尺寸稳定性优于环氧

树脂基复合材料。Q-9 复合材料杆件在真空环境下尺寸变化最小,这也与其较低的吸水率和真空放气性能一致。

表 4 3 种复合材料杆件在真空条件下的尺寸变化<sup>1)</sup>

Tab. 4 Deformation of composites pole in simulated space environment

材料名称	杆件初始 长度/ $\text{mm}$	变化量(2 个月) / $\text{mm}$	变化量(4 个月) / $\text{mm}$
M55J/Q-1	999.4812	-0.0011	-0.0051
M55J/Q-9	1000.0010	-0.0008	-0.0018
M55J/AG-80	999.6461	0.0069	0.0105

注:1) 复合材料杆件长度为 1 m;测试真空度 $<1.0 \text{ mPa}$ 。

### 3 结论

(1) 氰酸酯树脂基复合材料的各项力学性能与环氧树脂基复合材料相当;

(2) 氰酸酯树脂基复合材料的吸水率和空间放气率低于环氧树脂基复合材料,以氰酸酯 Q-9 为基体的复合材料真空放气率 0.3%,可挥发份含量 0.02%;

(3) 氰酸酯树脂基复合材料杆件在真空环境下的尺寸稳定性明显优于环氧树脂基复合材料,1 m 长 M55J/Q-9 杆件在真空环境下 4 个月变形量仅 -1.8  $\mu\text{m}$ ;

(4) 由于国内对复合材料在湿度及真空环境中微变形的研究理论和试验方法尚不成熟,该方面的研究还需进一步深入。

### 参考文献

- [1] 王晓杰,等. 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料真空逸气性能研究[J]. 宇航学报,2008,29(1):543-546
- [2] 李静,等. 纤维增强树脂基复合材料的吸湿性和湿变形[J]. 航天返回与遥感,2010,31(4):69-74
- [3] Karad S K, et al. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices, part I. effect of spiking parameters[J]. Polymer, 2002,43:5209-5218
- [4] Gueguen F, Bettés A, Toulemont Y, et al. SPOT series camera improvement for HRG, very high resolution instrument of SPOT 5[C]//EUROPTO Conference on Design and Engineering of Optical System. Berlin, Germany, 1999

(编辑 李洪泉)