

碳纤维增强复合材料高韧化技术及应用研究

李涛 诸静 郝旭峰 沈峰 田杰

(上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

文 摘 为满足复合材料在弯曲大变形工况下的使用,本文通过聚砜化学改性环氧树脂,制备高韧性碳纤维增强复合材料,文章中利用各种表征方法表征了复合材料力学性能、热性能和微观形貌。结果表明,增韧后弯曲强度达到 1 206.3 MPa;层间剪切强度 111.5 MPa; I 型层间断裂韧性(G_{IC}) 1 108.9 J/m²;该材料长期使用温度不低为 130℃。并制备样件应变能杆实现了曲率半径小于 20 cm 的卷曲试验,验证了材料具有优良层间韧性。

关键词 聚砜,环氧树脂, I 型层间断裂韧性,应变能杆

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.008

Application Study on Toughing of Epoxy Matrix Composites

LI Tao ZHU Jing HAO Xufeng SHEN Feng TIAN Jie

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

Abstract In this report, details on the toughening of epoxy matrix composites by the polysulfone was described to be adapted to great-distortion conditions. The mechanics capabilities thermal performance and micro-morphology were investigated by kinds of analysis method. The results showed the composite material offered good compatibilities, such as flexural strength of 1 206.3 MPa, interlayer shear strength of 111.5 MPa, interlaminar fracture toughness of 1 108.9 J/m², as well as, the material worked well at 130℃. The curling test is successful with the curvature radius less than 20 cm, proving the great performance.

Key words Polysulfone, Epoxy resin, I interlaminar fracture toughness(G_{IC}), Lenticular collapsible tube

0 引言

由于热固性树脂基复合材料自身存在韧性差、抗冲击损伤性能差等不足之处,不能直接满足产品发生大变形、低损伤性能指标,结构大变形过程中的复杂工况可能影响复合材料有效应用并可能引发复合材料层合板分层^[1]。提高其损伤抵抗和损伤容限的主要方法是进行增韧,方法^[2-5]主要包括物理方法、化学方法和物理-化学方法,其增韧材料包括橡胶、热塑性树脂、液晶聚合物、互穿网络聚合物、超支化聚合物、无机刚性粒子等。其中热塑性树脂聚砜(PSF)的结构与双酚 A 环氧树脂的结构相类似,溶解度参数相近,与环氧树脂的相容性较好,且为刚性分子链,玻璃化温度也较高,在保持热固性树脂高模量、高玻璃化转变温度的同时,又可以实现热塑性树脂的高韧性,因此采用 PSF^[6-7]作为增韧剂开展增韧研究。

1 实验

1.1 主要原料

四氢呋喃、丙酮,上海凌峰化学试剂有限公司;聚砜(Udel P1700),美国 Amoco 公司;环氧树脂(DGE-BA)及缩水甘油酯型和缩水甘油胺醚型降黏剂,均为上海合成树脂研究所。

1.2 实验设备

电子万能试验机 Instron-1121,美国;SEM(HITACHI S-4700),日本;热分析仪(Rheometric DMTA-V),美国。

1.3 树脂制备

将环氧树脂采用预先配置好的溶剂进行调配,并加入 20% 降黏剂和 2% 固化剂放入机械搅拌容器中,先加热到一定温度再加入 20% 的 PSF,升温至合适的温度后,保温一定的时间,以保证聚砜和环氧树脂

收稿日期:2014-12-16

作者简介:李涛,1982 年出生,工程师,主要从事航天先进树脂基复合材料及工艺研究。E-mail:hljiancom@163.com

接枝反应程度。

1.4 复合材料制备

按要求进行预浸料裁布,手工铺层,当无纬布含胶量超过 45% 时,铺一层 W20 玻璃布,后每增加 5%,增加一层 W20 玻璃布。按照图 1 制作真空袋,将制备好的真空袋放入热压罐中按照 130℃/2 h+180℃/2 h+200℃/1 h 的固化制度固化,待其冷却后脱模,按照标准将其机加工成测试试样。

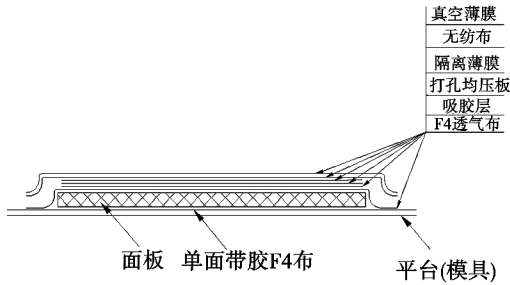


图 1 真空袋制作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum bag

1.5 样件制备

采用热压罐真空袋法成型:先制作瓣膜,然后胶接成应变能杆。具体制备工艺流程(图 2)为:在模具上铺覆裁剪成型的预浸料,铺覆完毕后,铺覆一层四氟脱模布,在四氟脱模布上面铺放一层透气毡,检查前面的操作无误后,制作真空袋;放入热压罐中,抽真空并升温固化(图 2),在整个加热过程中,保持抽真空状态;固化完毕后得到应变能瓣膜;最后,通过胶接制备成应变能杆(图 3)。

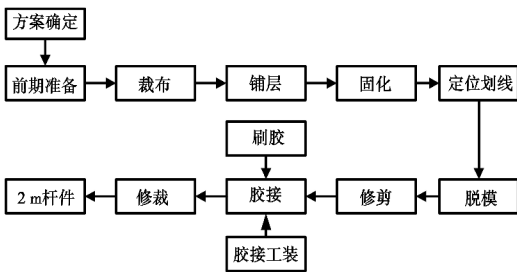


图 2 应变能杆制备工艺流程

Fig. 2 Flowchart of the lenticular collapsible tube molding



图 3 应变能杆

Fig. 3 Lenticular collapsible tube

2 结果与讨论

在进行材料性能测试前,对上述所建立的树脂体系固化工艺制度对增韧复合材料的适用性采用 DSC 进行了验证:采用该制度制备小样件,再用 DSC 测试该样件中的树脂在不同温度下的变化情况(图 4)。

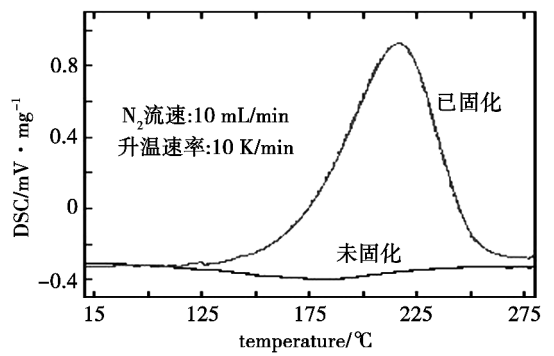


图 4 树脂固化前后对比图

Fig. 4 DSC curve of the toughening composite in the states of non-curing and curing

从图 4 可以看出,在 120 ~ 250℃,树脂基体固化已没有反应峰出现,说明树脂已经完全固化。

2.1 弯曲强度

表 1 为复合材料单向板弯曲性能测试结果。由表 1 可知,增韧后弯曲强度提高了近 5.8%,这是增韧后,提高了树脂的断裂延伸率和层间性能,使纤维的性能较增韧前进一步发挥。

表 1 弯曲性能的测试结果

增韧前		增韧后	
强度	模量	强度	模量
1.206	133.1	1.140	117.6

2.2 层剪性能

对增韧前、后的复合材料的层剪强度进行了测试,结果表明:增韧后复合材料的层剪强度达到 111.5 MPa,较增韧前 100.2 MPa 提高了 11.2%。

PSF 增韧后复合材料的层剪强度较改性前有所改善,这与热塑性树脂 PSF 的添加有关,随着 PSF 含量增加,造成环氧树脂富集相的融合并且随着富集网络相的排挤生成了层状结构,层间网络相的生成阻碍了层间裂纹的扩散,很好地改善了层间性能。

2.3 I 型层间断裂韧性 (G_{IC})

复合材料层间断裂韧性 G_{IC} 的测试结果为:增韧后 G_{IC} 为 1 108.9 J/m²,较增韧前提高了 273%。

以上测试结果表明热塑性树脂 PSF 改性后,固化反应形成了一定的相反转结构,该连续相的生成导致基体在发生受力破坏时先发生塑性变形,同时热塑性树脂 PSF 相的延性撕裂也提高了材料的层间断裂韧性。

2.4 动态热机械性能

增韧后复合材料进行了 DMTA 测试(图 5),条件为:50 ~ 250℃,升温速率 5℃/min,频率固定为 1 Hz。

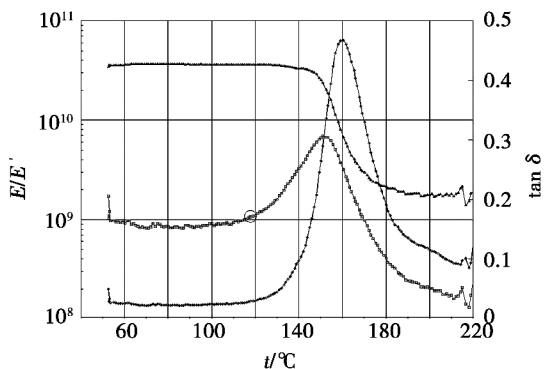


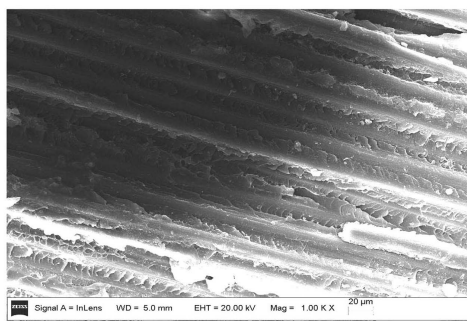
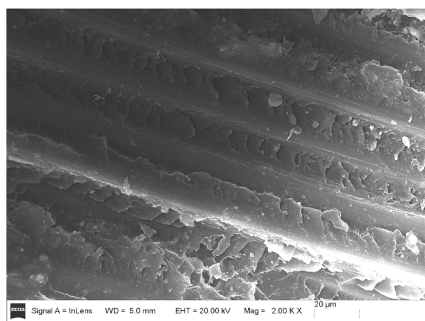
图5 复合材料的DMTA曲线

Fig. 5 DMTA curve of the toughening composites

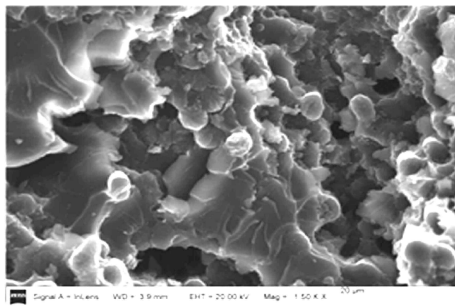
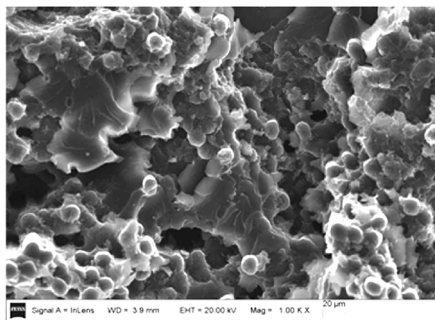
由图5可见, $\tan \delta$ 对应的 T_g 为 160°C , 而且只有一个转变点, 表明增韧剂与环氧树脂的相容性很好。另外储能模量开始降低的温度在 140°C , 这对应了复合材料的长期使用温度, 可在 130°C 下长期使用。

2.5 增韧环氧树脂的微观形貌

采用 SEM 对复合材料的横向断裂面和纵向断裂面形貌进行了表征(图6)。由图6(a)可以看出, 碳纤维表面包覆了一层树脂, 表明树脂与纤维的界面结合很好, 也证明了树脂对纤维的浸润性良好。从图6(b)可以看出, 复合材料获得了明显的“相反转”结构, 表明热塑性塑料的增韧效果优良。



(a) 纤维表面



(b) 微观结构

图6 复合材料横向断裂面的SEM照片

Fig. 6 SEM image of fractured surface of toughening composites

2.6 样件的收拢展开分析

进行了应变能杆卷曲(收拢)运动分析, 建立的有限元模型见图7。



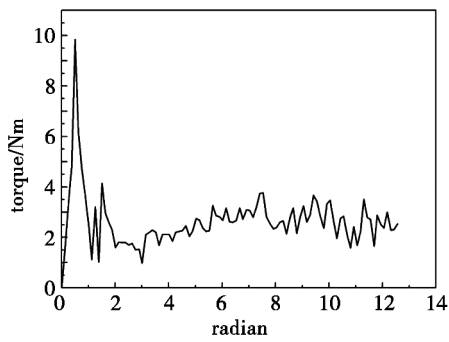
图7 应变能杆卷曲运动分析模型

Fig. 7 Model of lenticular collapsible tube curl

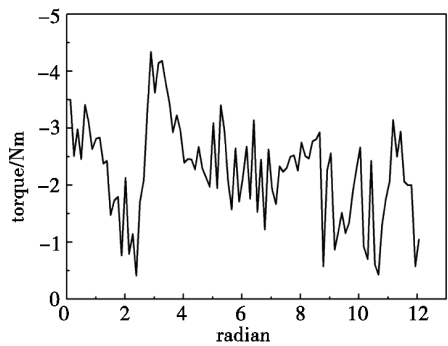
通过上面的分析, 可知应变能杆拉扁过程、卷曲过程和展开过程均可顺利进行。卷曲过程的扭矩变

化如图8(a)所示, 卷曲角度很小的初始阶段, 扭矩随着卷曲角度呈线性增加变化趋势, 当卷曲角度达到一个临界值时, 卷曲扭矩达到峰值 $10 \text{ N}\cdot\text{m}$ 左右(满足卷曲力矩小于 $15 \text{ N}\cdot\text{m}$ 的要求)。之后, 卷曲扭矩大幅度下降, 卷曲扭矩随卷曲转角变化很小, 卷曲扭矩稳定在 2 Nm 左右; 展开过程的扭矩变化如图8(b)所示, 由于杆件应变能的释放, 展开扭矩幅值较卷曲扭矩小。

对应变能杆进行了卷曲试验(图9)。试验结果表明: 应变能杆经 24 次卷曲, 不会发生应力损伤, 整体性能良好, 卷曲力矩约为 $2.25 \text{ N}\cdot\text{m}$, 与模拟的结果一致, 验证了采用 PSF 增韧改性碳纤维增强复合材料具有优良的层间断裂韧性, 满足应变能杆的结构性能要求。



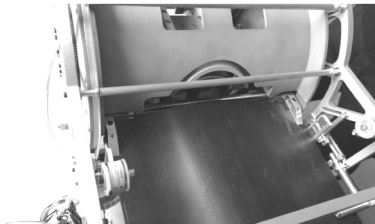
(a) 卷曲过程力矩变化



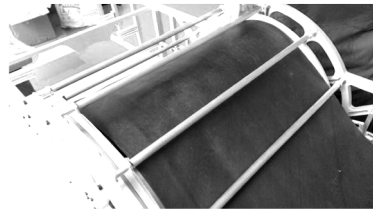
(b) 展开过程力矩变化

图8 卷曲和展开过程扭矩变化

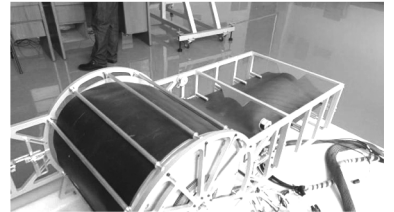
Fig. 8 Torsion during curling and deploying procedure



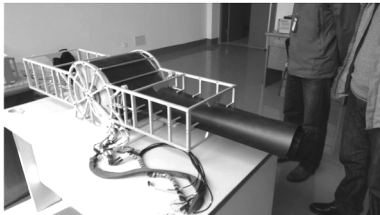
(a) 截面拉扁



(b) 缠绕



(c) 完全收拢



(d) 展开过程



(e) 完全展开

图9 应变能杆收展试验

Fig. 9 Experiment of lenticular collapsible tube curling-deploying

3 结论

采用热塑性树脂 PSF 改性增韧环氧树脂取得了良好效果,并制得了高韧性复合材料:

(1)增韧后弯曲性能提高了 5.8%,达到 1 206.3 MPa;层间性能提高了 11.2%,达到了 111.5 MPa; I 型层间断裂韧性(G_{IC})提高了 273%,达到了 1 108.9 J/m²;

(2)增韧后,复合材料可以在 130℃ 环境下使用,且微观结构分析结果表明热塑性树脂和环氧树脂界面结合效果良好,通过了应变能构件在发生大变形而不发生层间分层或开裂的试验验证。

参考文献

[1] Sun S L, Zhang M Y, Zhang H X, et al. Poly lactide toughening with epoxy-functionalized grafted acrylonitrile-butadiene-styrene particles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 2992-2999

[2] Yu H S, Yamashita T, Horie K. Influence of a photo-acid generator on the photoreactivity of a photosensitive polyimide containing epoxy groups[J]. Polymer Journal, 1996, 28(8): 703-707

[3] Papham W P, Seferis J C, Calleja F J B, et al. Micro-hardness of carbon-fiber-reinforced epoxy and thermoplastic polyimide composites [J]. Polymer Composites, 1995, 16(5): 424-428

[4] Liu H Y, Wang G T, Mai Y W, et al. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy [J]. Composites Part B-Engineering, 2011; 42(8): 2170-2175

[5] Hsieh T H, Kinloch A J, Taylor A C, et al. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(23): 7525-7535

[6] Chookajorn T, Costanzo M S, Hartl D L, et al. Malaria: A peek at the var variorum [J]. Trends Parasitol, 2007, 23(12): 563-567

[7] 杨明, 祖大水, 马连勇, 等. 聚砜增韧环氧树脂基碳纤维复合材料的研究 [M]. 陈祥宝. NCCM-13 复合材料—成本、环境与产业化. 北京: 航空工业出版社, 2004: 458-462

(编辑 吴坚)