

C_f/E-TiO₂ 复合材料的制备与性能

惠雪梅^{1,2} 尤丽虹^{1,2} 程 勇^{1,2}

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 采用复合分散工艺将纳米 TiO₂ 均匀分散于环氧树脂中,制备了环氧-纳米 TiO₂ 树脂浇铸体,并采用湿法缠绕工艺制备了 T700 碳纤维增强环氧复合材料(C_f/E)以及 T700 碳纤维增强环氧-纳米 TiO₂(C_f/E-TiO₂)复合材料 NOL 环与 Φ150 mm 容器,研究了纳米 TiO₂ 对环氧树脂浇铸体、复合材料 NOL 环和 Φ150 mm 容器性能的影响。结果表明,纳米 TiO₂ 的加入对环氧基体和 C_f/E 复合材料均有不同程度的增强、增韧效果,其中环氧基体的拉伸强度提高了 9.2%,弯曲强度提高了 9.8%,冲击强度提高了 52.9%;C_f/E-TiO₂ 复合材料 NOL 环层剪强度达到 87.7 MPa,提高了 22.3%;Φ150 mm 容器特性系数达到 43.4 km,纤维强度发挥率达到 94.3%,分别提高了 9.9% 和 3.3%。

关键词 纳米 TiO₂, 环氧树脂, 湿法缠绕

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.009

Properties of Nano-TiO₂ Reinforced T700 C_f/E Composites

HUI Xuemei^{1,2} YOU Lihong^{1,2} CHENG Yong^{1,2}

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract Nano-TiO₂ was dispersed uniformly in epoxy resin by the mixed process and epoxy/nano-TiO₂ resin were manufactured by casting process. The NOL rings and Φ150 mm standard pressure vessels of T700 carbon fiber/epoxy and T700 carbon fiber/epoxy/nano-TiO₂ composites were manufactured by wet-winding. The nano-TiO₂ effect on the properties of epoxy casting resins and T700 carbon fiber/epoxy composites were also studied. The results show that the addition of nano-TiO₂ is reinforced differently on epoxy resins and T700 carbon fiber/epoxy composites. Comparing with the epoxy without nano-TiO₂, its tension strength and flexural strength of epoxy/nano-TiO₂ system are increased respectively 9.2% and 9.8%. The interlaminar shear strength of T700 carbon fiber/epoxy/nano-TiO₂ NOL rings reached 87.7 MPa, increasing 22.3%. The vessel performance factor of Φ150 mm pressure vessels are 43.4 km, and the strength transfer rate of T700 carbon fiber is 94.3%. Comparing with the composites without nano-TiO₂, its vessel performance factor and strength transfer rate of T700 carbon fiber are increased respectively 9.9% and 3.3%.

Key words Nano-TiO₂, Epoxy, Wet-winding

0 引言

环氧树脂是聚合物基复合材料应用最广泛的热固性树脂之一^[1-2],在复合材料、胶黏剂和涂料等领域获得广泛应用。由于环氧树脂固化物存在脆性大、冲击强度低、易开裂等缺点,限制了环氧树脂在某些特殊领域的应用。为了提高环氧树脂强度和韧性,需

要对环氧树脂进行改性研究^[3-6],改性剂通常有热固性树脂、热塑性树脂、弹性体、液晶聚合物、纳米粒子等等。大量文献资料表明,纳米粒子改性环氧树脂是一种行之有效的增强增韧方法^[7-10]。本文采用纳米 TiO₂ 作为 T700C_f/E 复合材料的增强剂,研究纳米 TiO₂ 对树脂浇铸体、T700C_f/E 复合材料 NOL 环和

$\Phi 150$ mm 容器性能的影响,旨在摸索和评价纳米 TiO_2 对 T700C_r/E 复合材料的增强效果。

1 实验

1.1 材料

T700-12K 碳纤维,日本东丽公司;未改性环氧树脂和纳米 TiO_2 改性环氧树脂(E- TiO_2),自制。

1.2 仪器与设备

INSTRON 4505 型电子万能材料试验机,英国 INSTRON 公司;JSM-6460LV 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;复合材料 NOL 环缠绕机,自制;SKCL-500 型四维缠绕机,德国西门子公司;水压试验装置,自制。

1.3 试样制备与测试

1.3.1 树脂浇铸体制备与测试

将 2wt% 纳米 TiO_2 加入环氧树脂中,采用复合分散工艺使其均匀分散,真空脱泡后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模具中,按一定程序升温固化,冷却脱模后得到 E- TiO_2 树脂浇铸体。树脂浇铸体性能试验方法参照 GB/T2567—2008 进行,玻璃化温度参照 GJB/J5229—2003 进行。

1.3.2 复合材料制备与测试

分别配制 E 和 E- TiO_2 两种配方的树脂胶液,倒入胶槽中,将 T700 碳纤维依次经过张力器、胶槽和导纱辊,分别进行复合材料 NOL 环和 $\Phi 150$ mm 容器的制备。复合材料 NOL 环力学性能试验参照 GB/T1458—2008 进行, $\Phi 150$ mm 容器水压试验参照 QJ1392A—2005 进行。

1.3.3 断口形貌分析

将经过力学性能测试后的复合材料 NOL 环试样,对其断面进行喷金处理,利用扫描电镜进行断面形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 对环氧树脂浇铸体性能的影响

表 1 为 E 和 E- TiO_2 两种浇铸体的力学性能。

表 1 两种树脂力学性能比较

Tab.1 Comparison of mechanical properties of two resins

配方	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	延伸率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	冲击强度 /J·cm ⁻²
Epoxy	90.8	4.38	2.8	157.8	3.82	2.4
E- TiO_2	100	4.45	5.1	175	4.09	3.67
增强效果	+9.2%	+1.6%	+82.1%	+9.8%	+6.6%	+52.9%

由表 1 可见,纳米 TiO_2 可使环氧树脂基体的拉伸、弯曲和冲击强度分别提高 9.2%、9.8% 和 52.9%。这说明纳米 TiO_2 对环氧树脂具有一定的增强、增韧效果,尤以增韧效果最为显著。加入纳米 TiO_2 后,纳米 TiO_2 的活性表面和活性原子中心会

高分子链的作用力形成“丝状连接”结构。当受到外力作用时,纳米 TiO_2 进入材料裂纹内部,使产生的裂纹转化为银纹,需消耗更多的外界能量或应力才能使材料断裂,从而提高了树脂基体的弯曲和冲击强度。

2.2 纳米 TiO_2 对 C_r/E 复合材料层剪性能的影响

为了考核纳米 TiO_2 的添加对复合材料性能的影响,分别采用湿法缠绕工艺制备了 700C_r/E 和纳米 TiO_2 增强 T700C_r/E (C_r/E- TiO_2) 复合材料 NOL 环。经比较,C_r/E- TiO_2 复合材料 NOL 环的层剪强度达到 87.7 MPa,比 C_r/E 复合材料层剪强度(71.7 MPa)提高了 22.3%。这说明纳米 TiO_2 的加入有助于提高环氧树脂-碳纤维间的界面粘接强度,宏观上表现为复合材料层间剪切强度的提高。

为了进一步考察环氧树脂-碳纤维的界面粘接情况,对 C_r/E- TiO_2 复合材料 NOL 环剪切破坏断面进行了微观结构分析(图 1)。可见,T700 碳纤维排列整齐、紧凑,表面均匀地包裹着树脂层,少有纤维拔出现象;其次,剪切断面不规整,断面出现粘接较好的碳纤维簇团。这种粘接紧密又不光滑的断面,断裂后出现的新生表面积要比平整断面大得多,在断裂过程中吸收能量多,从而提高了复合材料的剪切强度。

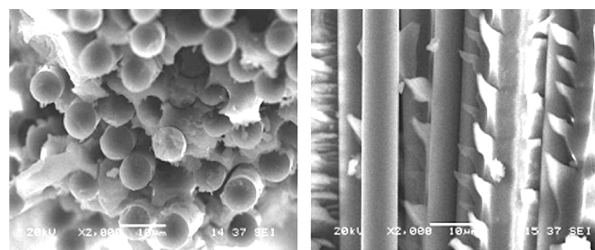


图 1 C_r/E- TiO_2 复合材料 NOL 环剪切破坏断面形貌

Fig.1 Shear fracture micrograph of NOL rings of C_r/E- TiO_2 composites

2.3 纳米 TiO_2 对 T700C_r/E 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能的影响

$\Phi 150$ mm 容器主要有两种性能指标参数,即纤维强度发挥率 K 和容器特性系数 N ($N = PV/W_c$)^[11-12]。 N 综合了材料性能、工艺和设计水平三方面, N 值越大,说明材料性能和设计水平越高。

表 2 是 C_r/E 和 C_r/E- TiO_2 $\Phi 150$ mm 容器性能。

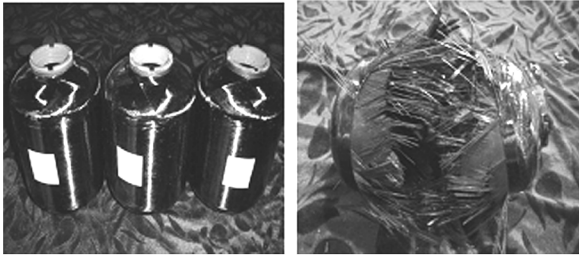
表 2 两种复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能比较

Tab.2 Comparison of properties of $\Phi 150$ mm vessel of two composites

材料体系	爆破压力设计值/MPa	实际爆破压力/MPa	$\frac{PV}{W_c}$ /km	环向纤维强度发挥率/%	破坏部位
C _r /E	34	37.2	39.5	91.3	筒身破坏
C _r /E- TiO_2	34	38.3	43.4	94.3	筒身破坏
增强效果		+2.95%	+9.9%	+3.3%	

由表2可知, $C_f/E-TiO_2$ 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器爆破压强平均值 38.3 MPa, N 平均值为 43.4 km, K 平均值为 94.3%, 分别比 C_f/E 复合材料提高了 2.95%、9.9% 和 3.3%。这说明纳米 TiO_2 的加入对 C_f/E 复合材料容器性能有一定的增强作用。

图2是 $C_f/E-TiO_2$ 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器水压爆破前后照片。由图2(a)可见, $\Phi 150$ mm 容器表面光滑, 无胶瘤现象, 这说明纳米 TiO_2 的加入没有明显的增黏现象, 对 $\Phi 150$ mm 复合材料容器的树脂含量没有影响。由图2(b)可知, 水压爆破试验后, $\Phi 150$ mm 容器破坏位置在筒身段, 纵向、环向纤维同时断裂破坏, 说明 T700 碳纤维在成型过程中纤维磨损较小, 纤维强度得到较好发挥。这进一步表明 $E-TiO_2$ 树脂体系对 T700 碳纤维的浸润性较好, 碳纤维-环氧树脂界面粘接性能更佳, 且对 $\Phi 150$ mm 容器性能有一定的增强作用, 宏观上表现出 $\Phi 150$ mm 容器综合性能较好。



(a) 水压爆破前 (b) 水压爆破后

图2 $C_f/E-TiO_2$ 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器爆破前后对比
Fig.2 Photos of $\Phi 150$ mm vessels of $C_f/E-TiO_2$ composites

3 结论

(1) 纳米 TiO_2 对环氧树脂具有一定的增强、增韧效果, 使环氧树脂的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高了 9.2%、9.8% 和 52.9% ;

(2) 纳米 TiO_2 对 C_f/E 复合材料 NOL 环剪切性能和界面粘接性有显著增强效果, 可使 C_f/E 复合材

料 NOL 环层间剪切强度提高 22.3% ;

(3) 纳米 TiO_2 对 C_f/E 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能具有一定的增强效果, 使 $C_f/E-TiO_2$ 复合材料 $\Phi 150$ mm 容器爆破压强平均值达到 38.3 MPa, 容器特性系数平均值达到 43.4 km, 纤维强度发挥率平均值达到 94.3%, 较 C_f/E 复合材料分别提高了 2.95%、9.9% 和 3.3%。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [2] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011
- [3] 闫超, 王汝敏, 刘新林, 等. 环氧树脂增韧改性的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(4): 61-4
- [4] 杨永锋, 唐耿平, 程海峰, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 85-89
- [5] 杨卫朋, 郝壮, 明璐, 等. 环氧树脂及其胶粘剂的增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(10): 58-62
- [6] 马莉娜, 齐暑毕, 程博, 等. 国内外环氧树脂增韧改性的研究进展[J]. 粘接, 2012(10): 74-80
- [7] 惠雪梅, 张炜, 王晓洁. 环氧树脂纳米复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(6): 62-65
- [8] 丁弋, 林文庆, 奥野敦史, 等. 无机纳米粒子改性环氧树脂的最新研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(z2): 5-7
- [9] 唐亮, 王秀峰, 伍媛婷, 等. 无机纳米粒子改性环氧树脂复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(4): 4-7
- [10] 查尚文, 李福志, 翟良芳. 纳米材料改性环氧树脂的研究进展[J]. 粘接, 2012(12): 72-76
- [11] 王克秀. 固体火箭发动机复合材料基础[M]. 北京: 宇航出版社, 1994
- [12] 王斌, 金志浩, 丘哲明, 等. PBO 纤维缠绕复合材料的初步应用研究[J]. 航空材料学报, 2003, 24(4): 35-39

(编辑 吴坚)