

聚醚酰亚胺对 T700/环氧复合材料的增韧技术

陈志成^{1,2} 田杰^{1,2} 郭金海^{1,2} 刘启抱^{1,2} 贾娜^{1,2}

(1 上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

(2 上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心,上海 201112)

文 摘 采用聚醚酰亚胺(PEI)对 T700/环氧复合材料进行增韧改性。实验结果表明,PEI 改性后环氧树脂复合材料的韧性得到显著提高,力学性能和 T_g 都稍有下降;在强度满足要求的前提下,PEI 含量在 20wt% 时,所得复合材料的韧性最好, G_{IC} 达到 593.6 J/m^2 。

关键词 环氧树脂,复合材料,聚醚酰亚胺,增韧

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.009

Effect of Polyetherimide on Toughening T700/Epoxy Composite Materials

CHEN Zhicheng^{1,2} TIAN Jie^{1,2} GUO Jinhai^{1,2} LIU Qibao^{1,2} JIA Na^{1,2}

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

(2 Shanghai Engineering Technology & Research Center of Aerospace Resin Based Composites, Shanghai 201112)

Abstract In this paper, the toughening of the T700/epoxy composite was studied by using the polyetherimide (PEI) as additive. Test results show that the toughness of epoxy resin composite was significantly improved, but the mechanical properties and glass transition temperature were slightly decreased. Under the premise of satisfying the strength, the toughness of the composite was the best when the content of PEI was 20wt%, which was reaching 593.6 J/m^2 .

Key words Epoxy, Composite, Polyetherimide, Toughening

0 引言

目前用于航空航天的热固性环氧树脂复合材料存在层间断裂韧性低的问题,为了提高其韧性,最常用的增韧方法是加入增韧体来提高其韧性,包括橡胶弹性体、热塑性树脂和液晶聚合物等^[1-2];但是,目前国内研究主要是对树脂基体进行增韧研究,且主要集中于对相对分离固化动力学^[3-4]和体系相结构的演化及其影响因素^[5-8]进行研究,多采用模型化^[9-10]的体系和固化条件,其研究结果对于复合材料的适用性而言存在一定的差异,因此需要对纤维增强热塑性改性树脂性能进行研究。

本文制备了 5 种不同 PEI 含量的 T700/环氧复合材料层合板,对其力学性能、动态机械性能以及 I 型层间断裂韧性进行研究。

1 实验

1.1 原料

(1) 基体:4,4-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺 (AG80),上海合成树脂研究所生产,环氧值 0.80,黏度约 $40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)。

(2) 固化剂:4,4-二氨基二苯砜 (DDS),上海三爱思试剂有限公司。

(3) 增韧剂:聚醚酰亚胺 (PEI),Sabric 公司生产,牌号:Ultem 1000。

(4) 增强体:碳纤维 (T700S-12K),日本东丽公司。

(5) 溶剂:化学级丙酮,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 复合材料的制备

将环氧树脂与 DDS 用丙酮溶解配制成溶液 1,用二氯甲烷溶解 PEI 配制成溶液 2,将溶液 2 缓慢加入到溶液 1 中配制成溶液 3,作为排布用胶液,用排布机制成 T700S/改性环氧树脂预浸料,室温晾置一定

收稿日期:2016-03-09

基金项目:国家科技部 863 项目(2015AA03A201);上海市经信委产学研项目(沪 CXY-2013-8)

作者简介:陈志成,1989 年出生,硕士,工程师,主要从事树脂基复合材料模压成型研究工作。E-mail:chenzcfucai@126.com

时间,待挥发份小于2%后,裁成一定的尺寸,手工铺覆成层压板,固化后机加工至所需尺寸。

1.3 分析测试

I型层间断裂韧性 G_{IC} 的测试按照中国航空工业标准 (HB7402—1996),采用标准的双悬臂梁试样 (DCB),测试样条沿碳纤维方向切割复合材料板材,制备试样尺寸为 180 mm (0°方向) × 25 mm × 3 mm,其中测试仪器为 Instron-5569 型万能试验机,测试速率为 2 mm/min。

DMA 在 NETZSCH、DMA 242C 上进行测试,尺寸为 2 mm × 5 mm × 60 mm,测试动态力为 4 N,频率 1 Hz,振幅为 60 μm,升温速率为 5°C/min,测试温度范围:室温~320°C。

电镜分析用日立 S-2360N 测试,观察样品的横断面微观形貌,观察前喷金处理。

复合材料弯曲性能按 GB/T3356—1999 测试。

层间剪切性能按照 JC773—1982 采用短梁法测试。

2 结果与讨论

2.1 弯曲性能

不同含量 PEI 树脂增韧复合材料的弯曲强度和模量如图 1 所示。

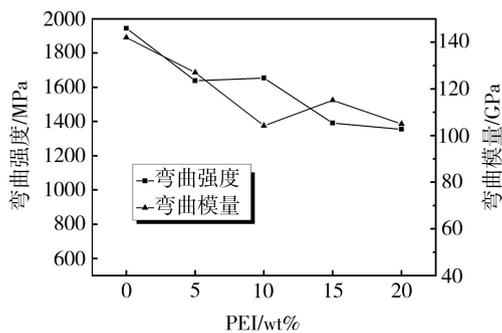


图 1 复合材料弯曲性能

Fig.1 Bending properties of composite

可以看出,加入 PEI 改性后使得复合材料的弯曲强度和模量都较未改性之前有所降低,未增韧复合材料的弯曲强度为 1 944 MPa,弯曲模量为 142 GPa,20wt%PEI 改性复合材料的弯曲强度和模量分别为 1 354.7 MPa 和 112.2 GPa,保持率分别为 69.7% 和 79%。复合材料性能下降的主要原因可能是加入 PEI 之后基体与增强体的界面结合性能下降,基体与纤维之间承受载荷的能力下降。

2.2 剪切强度

不同含量 PEI 树脂增韧复合材料的层剪强度如图 2 所示,可以看出,复合材料层剪强度随 PEI 含量的增加而下降,未增韧复合材料的层剪强度为 102.5 MPa,20wt%PEI 树脂增韧复合材料的层剪强度为 88.8 MPa,和未增韧复合材料相比,层剪强度保持率

为 86.6%。

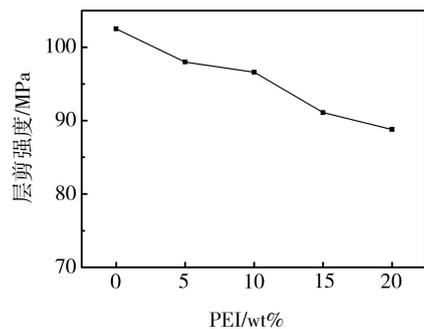


图 2 复合材料层剪强度

Fig.2 Interlaminar shear strength of composite

2.3 热机械动力分析

未增韧 T700/AG80 复合材料和 10wt%、20wt% PEI 增韧复合材料阻尼损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化趋势如图 3 所示。

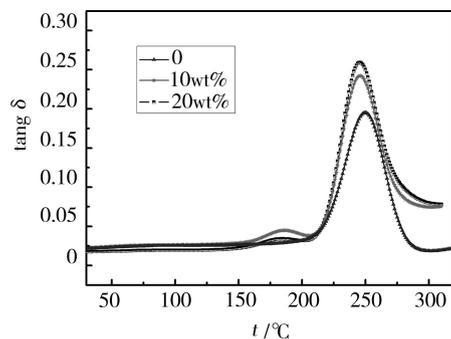


图 3 复合材料 DMA 曲线

Fig.3 DMA curves of composite

可见未增韧复合材料仅在 249.9°C 出现一个单峰,归结于环氧树脂固化后交联网络的玻璃化转变;采用 10wt%、20wt%PEI 增韧复合材料都出现了两个玻璃化转变,可以说明树脂发生相分离。第一个转变与 PEI 富集相有关,PEI 含量分别为 10wt% 和 20wt% 时,增韧体系的峰值分别为 186.1 和 184.6°C,这两组值都比纯 PEI 的 T_g 低,可能是由于 PEI 与环氧两相结合,或者是 PEI 相被低分子的环氧-胺加成物所塑化^[10]造成的;第二个峰是固化后交联网络的玻璃化转变,采用 10wt%、20wt%PEI 复合材料增韧体系的峰值分别为 245.8 和 245.6°C,这两组值都比未改性复合材料的 T_g 低,是由于环氧基体中融入低 T_g 的 PEI 所致。

2.4 G_{IC} 性能分析

如图 4 所示,未改性复合材料裂纹尖端最大扩展阻力 p 为 56.12 N,分别加入 10wt% 和 20wt% 热塑性树脂 PEI 后,裂纹扩展阻力 p 提高为 69.75 和 119.2 N,分别提高 24.3% 和 112.4%,其临界抗分层力明显提高;未改性复合材料的 I 型层间断裂韧性 G_{IC} 为 296.5 J/m²,分别加入 10wt% 和 20wt% 热塑性树脂

PEI后, G_{IC} 提高为 484.2 和 593.6 J/m², 分别提高 63.3%和 100.2%, 复合材料的韧性得到了明显的改善。

对复合材料 G_{IC} 测试试样断面做扫描电镜, 如图 5 所示。未改性复合材料从纤维与基体的界面断开, 纤维光滑而不带有树脂, 明显属于脆断; 经过 PEI 改性之后, 基体的韧性得到提高, 断裂时裂纹除了从纤维与树脂的界面开裂, 还从基体中穿过, 引发基体的开裂, 裂纹的扩展路径发生偏转, 从而使得断裂过程中吸收更多的能量, 尤其是经 20wt% PEI 改性的复合材料, 其断面几乎看不到裸露的纤维, 断口树脂与纤维紧密的结合, 在断裂过程中几乎都是穿过基体引发

基体的开裂与变形, 韧性由此得到大幅的提高。

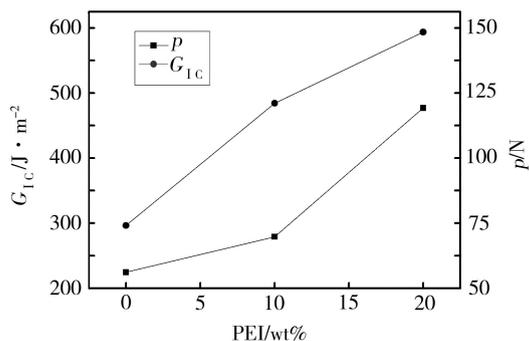
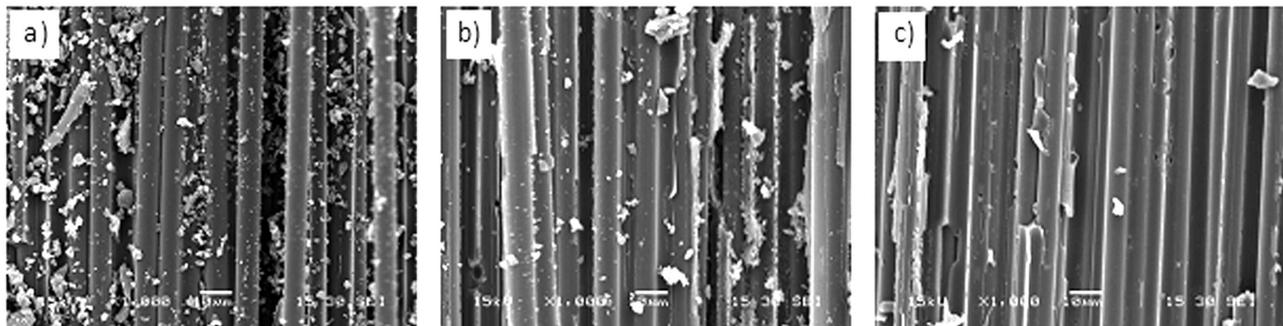


图 4 不同 PEI 含量复合材料 G_{IC} 和 p

Fig.4 G_{IC} and p of composites with different PEI content



(a) 未增韧复合材料

(b) 10wt% PEI 增韧复合材料

(c) 20wt% PEI 增韧复合材料

图 5 复合材料截面扫描电镜图

Fig.5 SEM of composites section

3 结论

(1) 复合材料弯曲强度和模量、层剪强度随 PEI 含量增加都稍有下降, 20wt% PEI 改性复合材料弯曲强度、模量和层剪强度分别为 1354.7 MPa、112.2 GPa、102.5 MPa, 保持率分别为 69.7%、79% 和 86.6%;

(2) 采用 10wt%、20wt% PEI 增韧的复合材料都出现了两个玻璃化转变, 树脂发生相分离, 高温峰值分别为 245.8 和 245.6°C, 比未改性复合材料的 T_g 分别低 4.1°C 和 4.3°C;

(3) 未改性复合材料的 I 型层间断裂韧性 G_{IC} 为 296.5 J/m², 分别加入 10wt% 和 20wt% 热塑性树脂 PEI 后, G_{IC} 提高为 484.2 和 593.6 J/m², 分别提高 63.3%和 100.2%, 复合材料的韧性得到了明显的改善。

参考文献

[1] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(11):442-445.
 [2] 王晓洁, 张炜, 谢群炜. 热塑性树脂改性环氧基体配方研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(2):21-30.
 [3] 丁江平, 廖栋, 范欣愉. 非等温 DSC 法研究复合材料用环氧树脂的固化反应[J]. 材料导报, 2011, 25(14):139-143.
 [4] 张竞, 李全步, 蒋英, 等. 非等温 DSC 法研究高韧

性低收缩环氧体系固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(6):99-102.

[5] INOUE T. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1): 119-153.

[6] MAO Peng, LI Dasong, CHEN Ying, et al. Effect of an organoclay on the reaction-induced phase-separation kinetics and morphology of a poly(ether imide)/epoxy mixture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2):1205-1214.

[7] GAN Wenjun, YU Yingfeng, LIU Xiaoyun, et al. Kinetics of phase separation at the early stage of spinodal decomposition in epoxy resin modified with PEI blends[J]. Colloid and Polymer Science, 2009, 287(1):23-28.

[8] ALFARRAJ A A, Nauman B E. Spinodal decomposition in ternary systems with significantly different component diffusivities[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2007, 16(6): 627-631.

[9] VYAZOVKIN S, NICOLAS S. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(18):1515-1532.

[10] GIANNOTTI M I, SOLSONA M S, GALANTE M J, et al. Morphology control in polysulfone-modified epoxy resins by demixing behavior [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(2): 405-412.