

HS40 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料的湿热行为

刘 婷¹ 吴嘉栋¹ 肖 军² 何腾锋¹ 连爱珍¹

(1 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

(2 南京航空航天大学, 南京 210016)

文 摘 通过对低温固化 HS40 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料进行不同湿热环境处理以及 3 次循环吸湿-脱湿处理, 研究其湿热行为。结果表明: 复合材料在 70℃ 水浸以及 70℃/95% RH 两种环境吸湿 31 d 饱和吸湿率分别为 0.71% 和 0.11%, 说明该低温固化氰酸酯树脂基复合材料有很好的耐湿热性; 研究复合材料的循环吸湿-脱湿行为, 发现复合材料在 70℃ 水浴锅中第 1 次水浸 10 d 的吸湿率为 0.69%, 尚未达到饱和, 而第 2、3 次水浸 10 d 后的吸湿率分别提高到 0.72% 和 0.74%; 复合材料的层间剪切强度随着循环次数的增加, 降低更为明显, 经过 3 次循环吸湿-脱湿之后试样的层间剪切强度较干态试样降低了 50.77%, 连续吸水 60 d 的试样层间剪切强度较干态试样降低了 58.98%。

关键词 氰酸酯树脂, 碳纤维复合材料, 吸湿率, 层间剪切强度

中图分类号: V258, TB332

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2018.05.004

Hydrothermal Behavior of HS40 Carbon Fiber/Cyanate Ester Resin Composites

LIU Ting¹ WU Jiadong¹ XIAO Jun² HE Tengfeng¹ LIAN Aizhen¹

(1 Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd, Shanghai 200245)

2 Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract The hydrothermal behavior of low curing temperature HS40 carbon fiber/ cyanate ester resin composites under different hydrothermal environments as well as under three cycles of moisture absorption and desorption processes and continuous moisture for 60 d were investigated. The results show that the saturated moisture absorption of composites exposed to the environment of 70℃ water bath and 70℃/95% RH for 31d are 0.71% and 0.11%, respectively, which shows a good humidity resistance. The moisture absorption of composites at 70℃ water bath for the first 10d is 0.69%, and the moisture absorption of the second and the third immersion are 0.72% and 0.74%, respectively. Additionally, after three cycles of moisture absorption and desorption, the interlaminar shear strength of all the specimens reduces and the extent of decrease is more obvious as the increase of cyclic times. For the specimens after three cycles of moisture absorption and desorption, the interlaminar shear strength decreases by 50.77% compared with the dry specimens. For the specimens with continuous water absorption for 60d, the interlaminar shear strength decreases by 58.98% compared with the dry specimens.

Key words Cyanate ester resin, Carbon fiber reinforced composites, Water absorption, Interlaminar shear strength.

0 引言

空间光学相机、大口径望远镜作为高精度的光学

仪器, 需要保证镜面具有高分辨率、轻量化和大视场等特点^[1-2], 对镜面材料提出了很苛刻的要求, 即能

收稿日期: 2017-11-02

第一作者简介: 刘婷, 1991 年出生, 硕士, 主要从事先进复合材料工艺研究。E-mail: 1512405924@qq.com

通讯作者: 肖军, 教授, 博士生导师。E-mail: j. xiao@nuaa. edu. cn

在复杂多变的空间环境中保持良好的尺寸稳定性、优异的物理性能与热性能等,碳纤维增强复合材料(CFRC)凭借其高比强度、高比刚度、热稳定性好及可设计性好等优点,成为制备空间光学镜面最合适的材料之一^[3-6]。国外很多单位开展了采用 CFRP 制备光学镜面的研究,成果多样化、系统化,并成功地实现了工程应用,如美国亚利桑那州的 CMA 公司(Composite mirror application inc.)制造出了口径为 1 m 的 M46J 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料反射镜,面型精度可达 1/4 波长^[7]。美国复合材料光学制造公司(Composite Optics, Inc., COI)早在 20 世纪 90 年代就用碳纤维/环氧复合材料制备出了最高精度可达 1 μm RMS 的平面型、球面型的镜面^[8],最近几年又生产出了口径可达 2.3 m×2.5 m、整体型面精度为 25 μm 的全 CFRC 格栅结构反射器^[9-10]。目前国内对空间光学系统用碳纤维复合材料的研究也取得了一定的成果,上海技术物理研究所制造出了口径大小为 260 mm×190 mm 的碳纤维/环氧复合材料反射镜,面型精度可达 1/4 波长,达到中红外应用要求^[11]。

航天器在太空中运行会面临非常复杂的服役环境,包括空间高真空、高低温交替、太空辐射等,这种复杂多变的环境会导致碳纤维复合材料产生吸湿、胶层出现真空放气等行^[12],严重影响镜面的尺寸稳定性。其中,吸湿对复合材料性能的影响显著,复合材料的吸湿主要来源于三个方面:(1)通过树脂基体吸湿;(2)通过纤维与树脂基体的界面吸湿;(3)通过复合材料在固化过程中产生的孔隙或者裂纹吸湿^[13]。所以复合材料用树脂基体需要选取耐吸湿性好的材料,氰酸酯树脂是一种新型的高性能的热固性树脂,其分子结构中含有两个及两个以上的氰酸酯基官能团(O—C≡N),在热与催化剂的作用下发生三嗪化反应,生成含三嗪环的体型结构大分子,由于三嗪环结构高度对称及空间位阻极高,使其具有很好的耐吸湿性,吸湿率远远低于环氧树脂(5.8%)与双马来酰亚胺树脂(4.0%),因而可以保证固化树脂具有很好的尺寸稳定性,从而提高光学结构的尺寸精度。

国内相关单位对于氰酸酯树脂基碳纤维复合材料的研究仅局限于工艺性能方面,尚未形成其尺寸稳定性成熟的测试方法。由于吸湿对复合材料的尺寸稳定性影响很大,本文通过设定不同吸湿环境测试复合材料的吸湿率,从而对其在湿热环境下的性能进行预测;同时,为了模拟空间复杂多变的环境,对复合材料进行多循环吸湿-脱湿处理,研究其湿热行为。

1 实验

1.1 原材料

自制低温固化氰酸酯树脂体系,南京航空航天大

学研制;HS40 碳纤维,日本三菱公司,性能参数见表 1。

表 1 HS40 碳纤维基本性能

Tab. 1 Material properties of HS40 carbon fiber

纤维 牌号	丝束 /k	线密度 /g·km ⁻¹	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa
HS40	12	426	4610	455

1.2 试样的制备

层合板制备:本实验采用热熔法制备高模量 HS40/氰酸酯树脂预浸料,基本物理性能为:含胶量为 44%~46%,挥发分含量<0.01%,单层厚度 0.10 mm。根据湿热性能以及层间剪切强度的测试标准,将预浸料按照一定的铺层顺序与铺层厚度进行铺叠,用平板硫化机进行固化,结束后自动冷却至室温,层合板的固化工艺为:80℃/1 h→100℃/2 h→150℃/1 h,加压 0.8 MPa。

1.3 性能表征

吸湿率测试:按照 HB 7401—96《树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿试验方法》,设定两种吸湿条件:(1)(70±3)℃蒸馏水中浸泡;(2)(70±3)℃、(95±5)%RH 环境中吸湿。试样尺寸为 50 mm×50 mm×2 mm。吸湿率参照 ASTM D5229—92 计算,见式(1)。

$$M_1 = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_1 为吸湿率; W_1 为时刻吸湿试样质量; W_0 为试样初始质量。

循环吸湿-脱湿性能测试:将试样放置在(70±1)℃蒸馏水中浸泡 10 d,再放入 70℃烘箱烘干至质量恒定不变,此为 1 次循环吸湿-脱湿处理,用 10_{di}表示一循环。以此类推,3 次循环吸湿-脱湿处理示意图如图 1 所示。在 3 次吸湿-脱湿过程中,每隔一段时间测试试样质量,精确到 0.1 mg,最终吸湿率为 5 个试样的平均值。

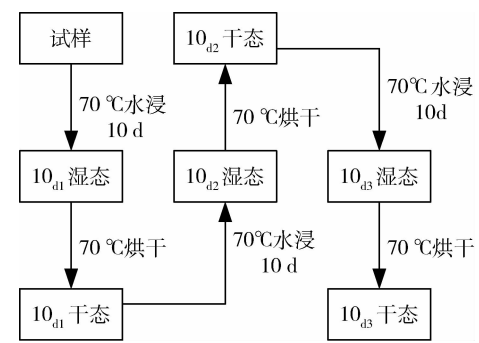


图 1 吸湿-脱湿循环处理过程示意图
Fig. 1 Hygroscopic-dehumidifying cycles

层间剪切性能测试:按照 GB 3357—1982 实施,采用 CMT5105 型万能试验机,加载速率为 0.5 mm/min,试样尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm,最终层间剪

切强度为 10 个试样的平均值。

纤维/树脂基体界面微观形貌分析:试样进行层间剪切强度测试之后,对其内部平行于纤维方向与垂直于纤维方向取样,进行喷金处理,采用型号为 ZEISS EVO18 的扫描电子显微镜观察微观形貌,分析纤维与树脂基体的界面结合状态。

2 结果与讨论

2.1 两种湿热环境下层合板的耐湿热性能

为了更加全面地研究低温固化 HS40 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料的耐湿热性能,本实验研究并对比了两种不同吸湿方式对复合材料耐湿热性能的影响。图 2 是复合材料在 70℃ 水浸以及 70℃/95% RH 环境吸湿 31 d 的吸湿率变化曲线,可以看出,层合板在两种不同的吸湿条件下表现出不同的吸湿行为,且吸湿条件越苛刻,吸湿速率越快,最终平衡吸湿率越大。其中水浸环境下层合板的吸湿率更大,这是因为在水浸环境下水蒸汽气压更大,所以水分子向复合材料内部的扩散能力也更大,从而加速了水分子的渗透,表现为吸湿率的增加。水浸环境的饱和吸湿率为 0.71%,而 70℃/95% RH 环境吸湿的饱和吸湿率只有 0.11%,仅为水浸环境饱和吸湿率的 1/7,说明用该低温固化氰酸酯树脂体系制备的复合材料有很好的耐湿热性能。

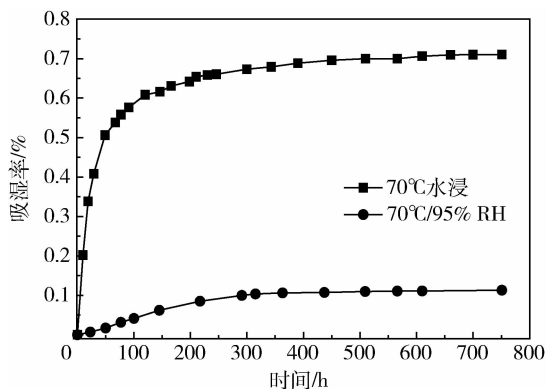


图 2 层合板 70℃ 水浸、70℃/95% RH 环境吸湿 31 d 吸湿率变化曲线

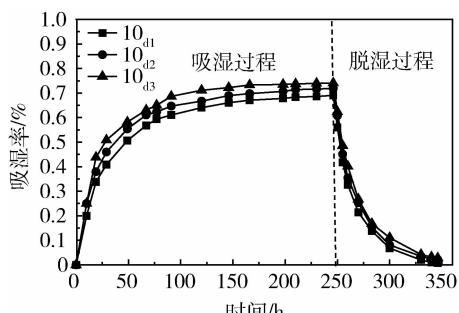
Fig. 2 Moisture curves of laminate exposed to the environment of 70°C water bath or 70°C/95% RH

2.2 循环吸湿-脱湿行为研究

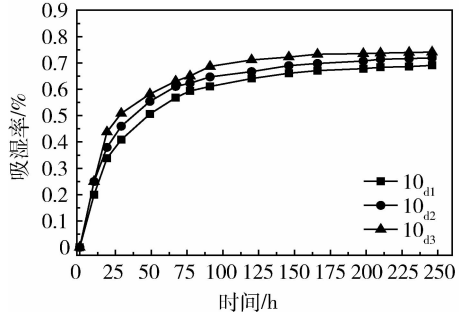
图 3 是复合材料经过 3 次循环吸湿-脱湿的吸湿率变化曲线,由图 3(b)可以发现,复合材料在 70℃ 水浴锅中第 1 次水浸 10 d 的吸湿率为 0.69%,尚未达到饱和;第 2、3 次水浸 10 d 后吸湿率分别提高至 0.72% 和 0.74%,说明随着吸湿次数的增加,复合材料内部缺陷也逐渐增加,导致吸湿率增加。从图 4 可以看到 HS40 碳纤维表面非常光滑,加之碳纤维表面宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 5 期

活性低,树脂不易浸透纤维,影响树脂与纤维的界面结合,见图 5,从而影响复合材料的耐吸湿性。复合材料经吸湿后,树脂发生大量脱落,复合材料内部产生了裂纹缺陷,裂纹沿着纤维与树脂界面扩展,由于水分在裂纹处集中,使裂纹附近的界面相溶胀加剧,引起应力增加,同时裂纹扩展导致缺陷增加,所以裂纹成为了水分进入复合材料内部的通道,增加了储水体积。当吸湿的复合材料在经过烘干处理之后,水分虽然已经基本去除,但内部产生的缺陷依然存在,所以第 2、3 次再吸湿时吸湿速率相比之前有所增加,饱和吸湿率继续增加,具体数据见表 2。

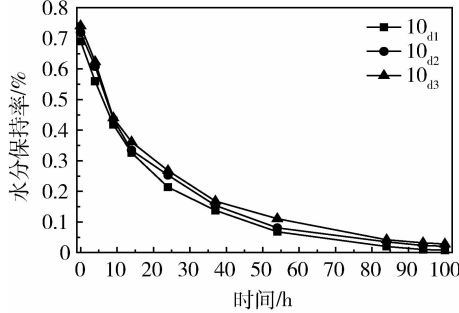
同理,第 2、3 次脱湿过程初始阶段的脱湿速率大于第 1 次,从图 3(c)脱湿曲线可以看出,经脱湿后复合材料内部存留一小部分水分,尤其是第 3 次脱湿存留水分最多,由此可以直观地反映出复合材料在经历 3 次吸湿-脱湿循环后界面结合受到了破坏。



(a) 3次循环吸湿-脱湿过程



(b) 循环吸湿过程



(c) 循环脱湿过程

图 3 层合板循环吸湿-脱湿吸水率变化曲线
Fig. 3 Moisture curves of laminate exposed to the environment of hygroscopic-dehumidifying cycles

表 2 吸湿-脱湿过程直线段斜率及最大吸湿率

Tab.2 Slopes and moisture of hygroscopic-dehumidifying cycles

循环次数	吸湿段斜率 / $10^{-4}h^{-1}$	脱湿段斜率 / $10^{-4}h^{-1}$	最大吸湿率 /%
1	1.78	-3.03	0.69
2	2.00	-3.15	0.72
3	2.30	-3.34	0.74

通过观察微观形貌(图 5 图 6),可以发现同一循环次数的湿态与脱湿试样的纤维与树脂基体的界面结合状态很接近,破坏程度相似,且吸湿次数越多,树脂的脱落越明显,纤维与树脂之间产生的间隙也越多,通过脱湿处理,这些间隙与裂纹依然存在,说明试样因吸湿产生的溶胀效果在纤维与树脂基体的界面产生了不可逆的裂纹破坏,导致脱湿之后复合材料内部仍残留少量的水分。

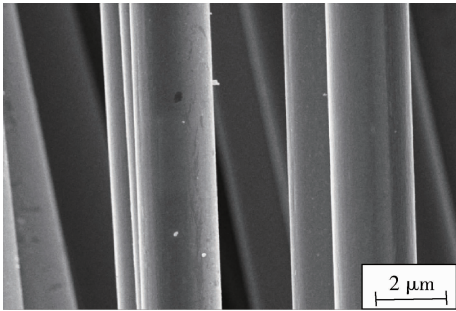
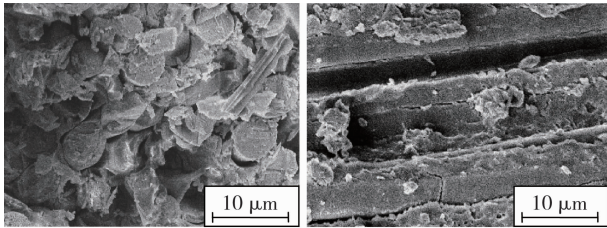
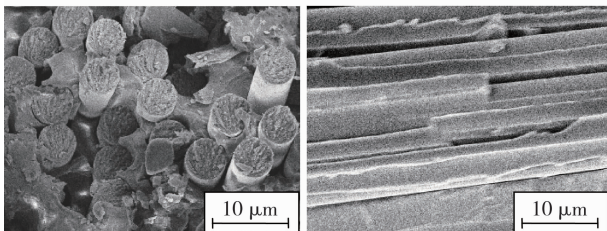


图 4 HS40 碳纤维表面形貌 SEM 图

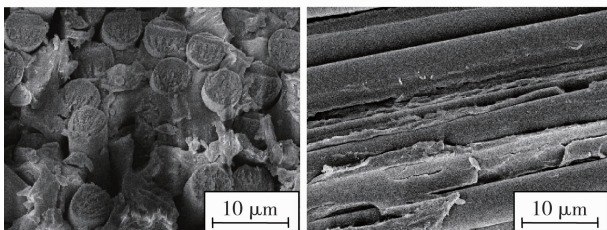
Fig. 4 Surface topography of HS40 carbon fiber



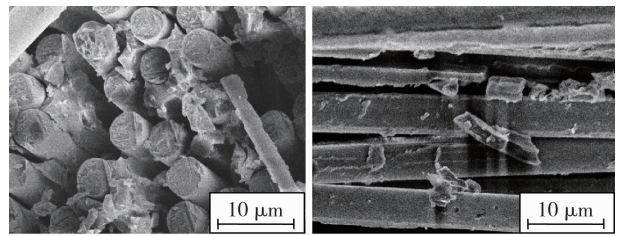
(a) 自然干态



(b) 10_{d1} 湿态



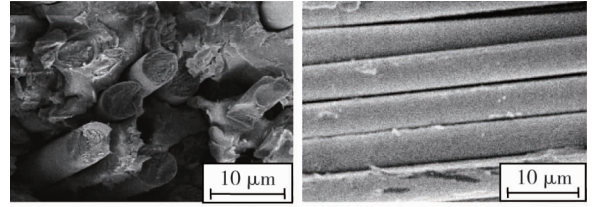
(c) 10_{d2} 湿态



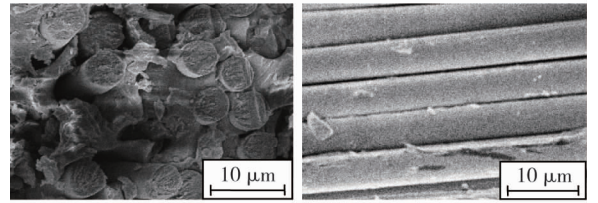
(d) 10_{d3} 湿态

图 5 自然干态与经湿热循环湿态复合材料的微观形貌

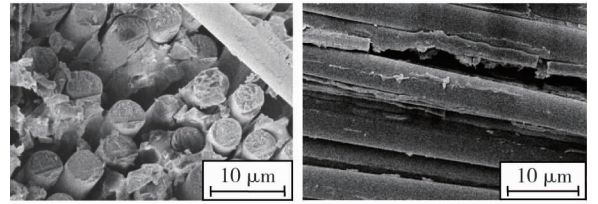
Fig.5 Microstructure of dry and hygroscopic samples



(a) 10_{d1} 干态



(b) 10_{d2} 干态



(c) 10_{d3} 干态

图 6 经湿热循环脱湿后复合材料的微观形貌

Fig.6 Microstructure of dehumidifying samples

2.3 循环吸湿-脱湿对层间剪切强度的影响

试验通过对复合材料层合板进行长期吸湿(60 d)、3次循环吸湿-脱湿处理,研究不同湿热状态对层合板的层间剪切强度的影响,并与干态试样的层间剪切强度进行比较。

图 7 为自然干态、不同循环吸湿-脱湿状态以及连续吸水 60 d 的层合板的层间剪切强度。可知,干态试样的层间剪切强度为 61.00 MPa,与干态试样相比,经过吸湿的试样层间剪切强度均有所降低,并且随着循环次数的增加,层间剪切强度降低更为明显,经过三次循环吸湿-脱湿之后,试样的层间剪切强度较干态试样降低了 50.77%,尤其是连续吸水 60 d 的试样层间剪切强度仅有 25.02 MPa,较干态试样降低了 58.98%,说明试样经过长期吸水产生了严重破坏,从 SEM 图 8 可以看到,纤维上的树脂已经大量脱落,产生了很多间隙,且纤维拔出较长,说明树脂基体传递载荷的作用没有表现得很充分,当界面相因为吸

水溶胀产生的剪应力大于纤维/基体界面的黏结力时,引起界面脱黏破坏,导致界面开裂。

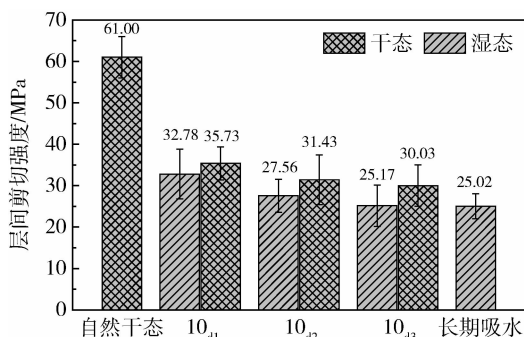


图7 不同湿热状态层合板的层间剪切强度

Fig.7 Interlaminar shear strength of laminate

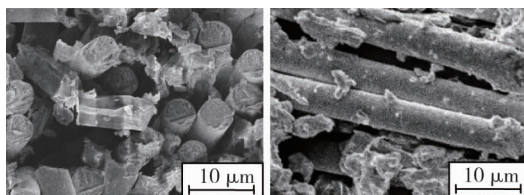


图8 长期吸湿层合板的微观形貌图

Fig.8 Microstructure of specimens with continuous water absorption

试样经过脱湿处理后,层间剪切强度相比于同循环湿态试样的层间剪切强度有所增加,3次循环经脱湿处理的试样层间剪切强度较同一循环湿态试样分别增加了8.93%、14.04%和19.31%,主要是因为通过脱湿大部分水分都已挥发,可逆破坏得到了恢复,所以层间剪切强度稍微增加,从同一循环湿态与脱湿试样的SEM图可以看出,脱湿试样较湿态试样的裂纹和间隙有相应的减少。但是脱湿试样与自然干态试样相比,层间剪切强度相差仍然很大,3次循环脱湿试样的层间剪切强度保持率分别是58.57%、51.52%和49.23%。这是因为试样虽然经过脱湿处理,但由于之前的吸湿过程,水分已经严重破坏了界面,在界面上出现微孔或裂纹等缺陷,增加了水分的扩散通道,导致试样吸湿率增加,试样经吸湿又加速了裂纹扩展,缺陷进一步增多,最终表现为复合材料层间结合性的减弱。图9为层间剪切试样正常与非正常破坏状态的图片,非正常破坏的试样的层间脱黏现象很明显,说明测试过程中裂纹扩展很快,导致了层间剪切强度的降低。

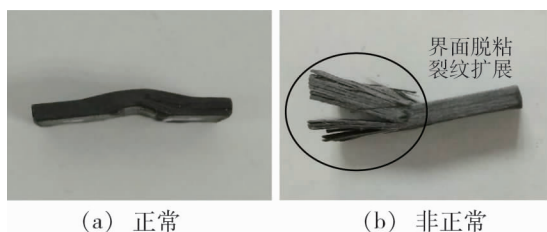


图9 层间剪切试样正常与非正常破坏状态

Fig.9 Normal and abnormal interlaminar shear samples

3 结论

(1)低温固化 HS40 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料在70℃水浸环境下吸湿31 d的饱和吸湿率为0.71%,而在70℃/95% RH环境下的饱和吸湿率只有0.11%,仅为水浸环境饱和吸湿率的1/7。

(2)对层合板进行三次循环吸湿-脱湿处理,发现其在70℃水浴锅中第一次水浸10 d的吸湿率为0.69%,尚未达到饱和,而第二、三次水浸10 d后的吸湿率分别提高至0.72%和0.74%,说明纤维与树脂基体的界面已经发生破坏。

(3)复合材料随着循环吸湿次数的增加,树脂脱落现象越为明显,纤维与树脂基体之间的结合力减弱,层合板发生脱黏现象。

(4)复合材料的层间剪切强度随着循环吸湿次数的增加而逐渐降低,尤其是长期吸湿60 d的试样层间剪切强度更低,而烘干之后试样的层间剪切强度仍低于自然干态水平。

参考文献

- [1] 国绍文,王武义,张广玉,等.空间光学系统反射镜轻量化技术综述[J].光学仪器,2005,27(4):78-82.
- [2] 刘磊,高明辉.空间大口径望远镜可展开式反射镜单元镜支撑技术[J].光学精密工程,2005,13(3):127-134.
- [3] 林再文,刘永琪,梁岩,等.碳纤维增强复合材料在空间光学结构中的应用[J].光学精密工程,2007,15(8):1181-1185.
- [4] 李威,刘宏伟.空间光学传感器中碳纤维复合材料精密支撑构件的结构稳定性[J].光学精密工程,2008,16(11):2173-2179.
- [5] 丁亚林,田海英,刘立国,等.一种提高碳纤维复合材料框架结构应用性能的结构技术[J].光学精密工程,2003,11(3):287-290.
- [6] 田海英,关志军,丁亚林,等.碳纤维复合材料应用于航天光学传感器遮光镜筒[J].光学技术,2003,29(6):704-706.
- [7] ROMEO R C, MARTIN R N. Unique space telescope concepts using CFRP composite thin-shelled mirrors and structures[J]. Proc Spie, 2007: 66870U-66870U-8.
- [8] ROMEO R C, CHEN P C. CFRP composite thin-shelled mirrors for future space telescopes[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering,2002:86-93.
- [9] CHEN P C, SAHA T T, SMITH A M, et al. Progress in very lightweight optics using graphite fiber composite materials[J]. Optical Engineering, 1998,37(2):666-676.
- [10] 盛磊.用碳纤维复合材料制造轻型空间光学镜面[J].航天返回与遥感,2003,24(1):52-56.
- [11] 杨智勇,张博明,解永杰,等.碳纤维复合材料空间反射镜制造技术研究进展[J].复合材料学报,2017,34(1):1-11.
- [12] 盛磊,陈萍.碳纤维复合材料在光学传感器中的应用探讨[J].航天返回与遥感,2008,9(3):33-37.
- [13] 谢可勇,李晖,孙岩,等.纤维增强树脂基复合材料吸湿特性试验方法[J].合成材料老化与应用,2013,42(4):30-33.