

T700/氰酸酯/环氧树脂复合材料的“离位”增韧

王浩¹ 郑亚萍² 张娇霞² 许亚洪³ 戴峰³

(1 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(2 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

(3 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

文 摘 针对氰酸酯采用环氧树脂进行改性研究, 对该体系的流变性能与 DMA 进行分析, 并对浇注体的力学性能进行了研究。以聚砜作为增韧剂, 采用“离位”增韧技术, 制备复合材料层压板, 测试了复合材料的力学性能与冲击后压缩强度(CAI), 对微观增韧机理进行了研究。结果表明, 在 40℃ 时, 氰酸酯/环氧树脂体系有较长的工艺适用期, 很好的工艺操作性。 T_g 为 200℃ 时, 浇注体的力学性能优良。采用热塑性树脂作为“离位”增韧层, 体系出现了相反转结构, 具有较好的增韧效果, 复合材料的 CAI 值从 180 MPa 增加到 260 MPa, 对复合材料的力学性能没有影响。

关键词 氰酸酯, “离位”增韧改性, 冲击后压缩强度

Ex-Situ Toughening of T700/Cyanate Ester/Epoxy Resin Composites

Wang Hao¹ Zheng Yaping² Zhang Jiaoxia² Xu Yahong³ Dai Feng³

(1 School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(2 Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(3 Aerospace Research Institute of Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract Cyanate ester/epoxy matrices were studied through rheological, DMA and mechanical properties tests. Composites were prepared with polysulfone through ex-situ toughening technique. Compression strength after impact (CAI) and mechanical properties were studied. Microstructural toughening mechanism was studied through scanning electron microscope (SEM). As a result, when thermoplastic resin was used as ex-situ toughening layer, phase inversion structure appeared. CAI can be significantly improved from 180 MPa to 260 MPa by using ex-situ toughening while mechanical properties are uninfluenced.

Key words Cyanate ester, Ex-situ toughening, Compression strength after impact

1 前言

氰酸酯树脂是新型高性能介电功能树脂基体^[1~2], 其极低的介电损耗角正切值(0.002 ~ 0.005)、耐热/湿热性能($T_g = 260^\circ\text{C}$)、良好的综合力学性能以及成型工艺性使之作为介电功能复合材料树脂基体在航空、航天和电子工业领域的应用备受瞩目^[3~5]。但由于氰酸酯单体聚合后的交联密度大, 加上分子中三嗪环结构高度对称, 造成氰酸酯固化物

较脆, 不能满足广泛应用的要求; 另外, 氰酸酯树脂的价格较高也限制了其广泛应用。为了提高氰酸酯复合材料的韧性, 一方面研究人员采取各种方法对氰酸酯基体进行改性。另一方面, 从制备复合材料的角度入手, 对复合材料进行增韧改性, 使其满足实际使用要求^[6~8]。北京航空材料研究院^[9]率先提出“离位”的增韧思想, 对树脂体系 5288 进行固化结构的设计, 起到层间增韧的效果, 使 T700/5288 的冲击后压缩强

收稿日期: 2009-02-23

作者简介: 王浩, 1962 年出生, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事聚合物基复合材料的研究

度(CAI)值超过 348 MPa。

本文采用环氧树脂对氰酸酯进行改性,对氰酸酯/环氧树脂的流变性能、DMA 和力学性能进行了研究,以氰酸酯/环氧树脂体系作为基体,碳纤维(T700SC-12K)作为增强材料,采用热塑性树脂聚砜制成胶膜作为“离位”增韧层,制备复合材料层压板。测试了该层压板的力学性能和 CAI 值,对其“离位”增韧机理进行了探讨,以期制备出一种韧性满足实际使用要求的复合材料制品。

2 实验

2.1 原材料

环氧树脂 618,无锡树脂厂;氰酸酯 S,西安大禾化工材料有限公司;聚砜(PES),自制;碳纤维(T700SC-12K),日本东丽公司。

2.2 浇注体制备

取 30 份环氧 618,氰酸酯 S 取 70 份,在 130℃ 下搅拌混合 45 min,抽真空 30 min,倒入模具中固化。固化制度:130℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h。

2.3 复合材料的制备

将氰酸酯/环氧树脂按比例称量,在 130℃ 下预聚一定程度后,冷却至室温,加适量丙酮配成胶液,制成单向 T700/氰酸酯/环氧树脂预浸料,室温晾置一定时间,待挥发份小于 5% (质量分数)后,于 65℃ 下烘 5~10 min,裁成一定的尺寸,按 0° 方向铺于模具中,同时称量氰酸酯与环氧树脂总质量的 15% (质量分数)的聚砜,制成胶膜,铺于层板之间。压制工艺为以 2℃/min 的升温速率从室温升至 120℃,保温 15 min,加/卸压 3~4 次进行放气,然后加 $p = 1$ MPa 压力,按 130℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 进行固化,然后裁成所需尺寸。

2.4 分析测试

低速冲击实验在落锤冲击试验台上进行,冲击后压缩强度在材料试验机 INSTRON 8802 上完成。按 BSS-7260 CAI 测试规范,试样尺寸:150 mm × 100 mm。流变性能采用美国 TA 仪器公司 AR-G2 流变仪,按旋转法进行测试。

DMA 在 DDV III EA (日本 Toyo Baldwin Co. Ltd.) 分析仪上测试,试样尺寸为 10 mm × 20 mm × 3 mm,温度范围 0~200℃,升温速率 2 K/min,频率 11 Hz。

电镜分析用德国 ZEISS 公司 SUPRA™55 测试,观察样品的横断面微观形貌。观察前喷金处理。

树脂浇注体抗拉性能按 GB2568—81 测试,弯曲性能按 GB2570—81 测试,冲击性能按 GB2571—81 进行测试。

宇航材料工艺 2009 年 第 4 期

复合材料拉伸性能按 GB3354—82 测试,弯曲性能按 GB3356—82 测试,层间剪切性能按 GB3357—82 测试,压缩性能按 HB7626—98 测试,CAI 值按 BSS—7260 测试,纤维体积分数按 GB3365—82 测试。

3 结果与讨论

3.1 化学流变特性研究

树脂在加工成型过程中会发生流变和固化交联反应,这些内在的变化主要反映在树脂黏度的变化。为了研究氰酸酯/环氧树脂体系的工艺性,在升温速率 2℃/min 的条件下测试体系的黏度—温度关系曲线(图 1)。由图 1 可见,该体系在 45~60℃,黏度迅速降低,80℃ 以后黏度变化不大,基本趋于稳定。选取 40℃ 对氰酸酯/环氧树脂体系的黏度进行测试,结果如图 2 所示。树脂在 40℃ 下,在 8 h 以内,随着反应时间的延长,树脂黏度始终保持在 0.5 Pa·s 左右,几乎没有变化,说明在 40℃ 时,氰酸酯/环氧树脂体系有较长的工艺适用期。

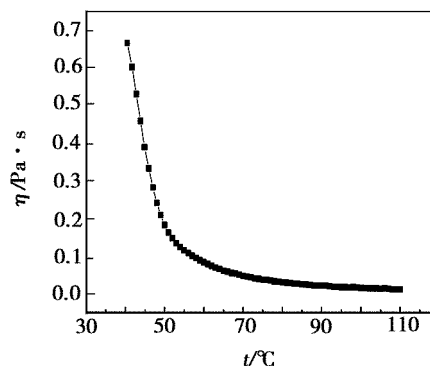


图 1 氰酸酯/环氧树脂体系黏度—温度曲线

Fig.1 Viscosity vs temperature curves of cyanate/epoxy

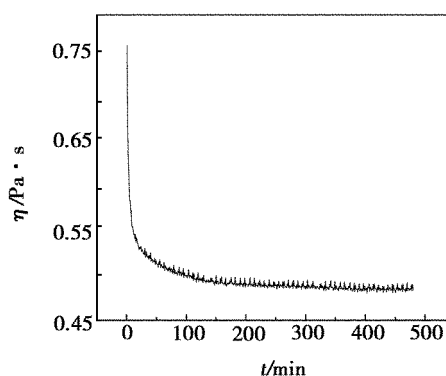


图 2 40℃ 时氰酸酯/环氧树脂体系的黏度—时间曲线

Fig.2 Viscosity vs time of cyanate/epoxy at 40℃

3.2 氰酸酯/环氧树脂体系力学性能

氰酸酯/环氧树脂体系力学性能见表 1,由表可见,氰酸酯/环氧树脂体系浇注体具有较高的拉伸和弯曲性能,冲击韧性高达 22.5 kJ/m²,具有优异的综

合力学性能。

表 1 氰酸酯/环氧树脂体系浇注体性能

抗拉强度 /MPa	抗拉模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	冲击韧性 /kJ·m ⁻²
78.8	3.4	122	3.46	22.5

3.3 体系热机械动力分析

图 3 是氰酸酯/环氧树脂体系的 DMA 曲线。其中储存模量曲线的转变对应于共混物的主转变，即玻璃化转变。从图 3 可以看出，低温区对应了聚合物的玻璃态，此时材料的模量很高，阻尼值很小，这是因为大分子链段运动被冻结，变形主要是高分子链中化学键角的弯曲所产生，此时对应的性能最优。从 180℃ 开始，随着温度的升高能够自由运动的链段开始运动，其多余的能量就损耗成热，到 200℃，这一转变达到最大，阻尼和损耗模量呈峰形，模量迅速下降，这一温度范围就是玻璃化转变区。在转变区内，力学性能有大幅降低。当温度在玻璃化转变区以上时，由于分子链段能够自由运动，材料主要表现为弹性，材料变形时储存能量，而以热的形式损耗的能量很少，因此模量不高， $\text{tg}\delta$ 值也较小。温度谱图中 $\text{tg}\delta$ 值出

现最大值的温度较损耗模量出现最大值的温度高。

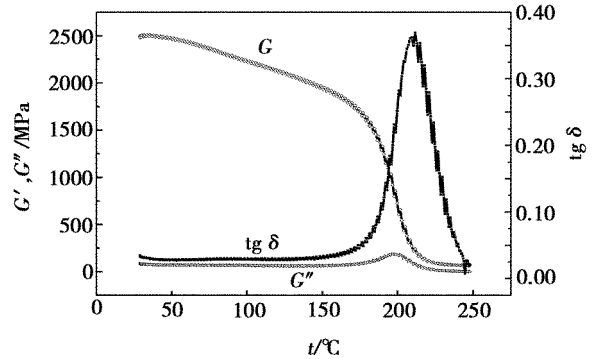


图 3 氰酸酯/环氧树脂的 DMA 曲线

Fig.3 DMA curves of cyanate/epoxy

3.4 复合材料性能分析

表 2 列出了复合材料的力学性能。可以看出，T700/聚砜/氰酸酯/环氧树脂复合材料的抗拉和层间剪切强度较高，说明 CF 与树脂基体的浸润性好。“离位”增韧后，复合材料的各项性能都有不同程度的提高。可见应用“层间增韧”技术，对复合材料韧性的提高有很好的效果，CAI 从未增韧的 180 MPa 提高到增韧后的 260 MPa。

表 2 复合材料力学性能

Tab.2 Mechanical properties of composites

材料	纤维体积分数/%	聚砜质量分数%	抗拉强度 /GPa	抗拉模量 /GPa	压缩强度 (0°)/GPa	压缩模量 (0°)/GPa	压缩强度 (90°)/MPa	压缩模量 (90°)/MPa	弯曲强度 /GPa	弯曲模量 /GPa	层间剪切强度/MPa	CAI /MPa
T700/氰酸酯/环氧树脂	60	0	1.71	134	1.17	111	175	8.09	1.56	121	82	180
T700/聚砜/氰酸酯/环氧树脂	60	15	1.84	135	1.21	114	179	9.05	1.63	125	86	260

图 4 是两种复合材料冲击后层间分层的情况。

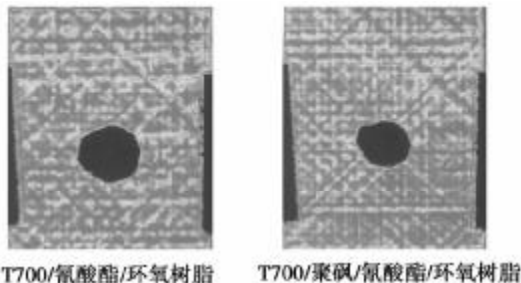


图 4 复合材料冲击后 C 扫描谱图

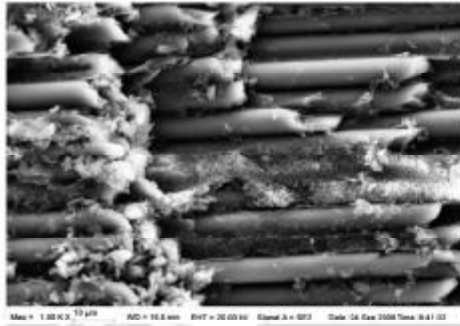
Fig.4 Scanning photo of composites after impact

可见 CAI 值提高是由于热塑聚合物的引入，在受到同样能量的冲击下，复合材料抗层间分层的能

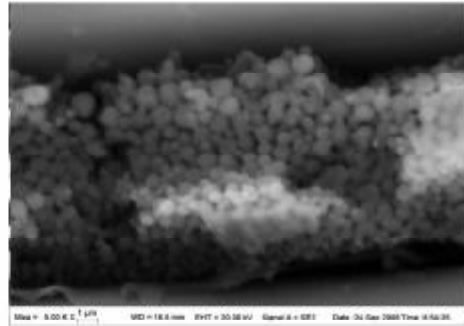
力得到了显著提高，分层破坏的等效直径由未增韧前的 31 mm 降至 23 mm。

CAI 测试表明，经过增韧的材料，其韧性有了很大提高。将测试后的试样切开，在二氯乙烷中刻蚀 24 h，并超声 2 h，通过 SEM 观察其横截面（图 5）。位于层间的环氧树脂呈相互连接的球状，颗粒直径为 0.5 μm 左右，表明在层间环氧是分散相，连续基体则是已被刻蚀掉的热塑性树脂相。研究结果表明，这种以热塑性成分为连续相，包裹热固性分散相颗粒的相反转结构，对提高树脂体系韧性是很有效的。文献 [10~14] 采用其他的热塑性树脂增韧氰酸酯树脂也得到同样的结论。在这种结构中，热塑连续相位于层间，环氧连续相位于铺层内部，可以提高复合材料的

抗冲击性能,另一方面保持材料的常规性能和工艺性。



(a) 复合材料断口



(b) 断口中间的树脂层

图5 复合材料断口扫描电镜照片

Fig.5 SEM of composites

4 结论

在40℃时,氰酸酯/环氧树脂体系有较长的工艺适用期。浇注体的 T_g 为200℃,冲击韧度为22.5 kJ/m²,弯曲强度为122 MPa,具有良好的力学性能与工艺性。采用聚砜作为“离位”增韧层,热固性树脂/热塑性树脂复相体系出现相反转结构,CAI值从180 MPa提高到260 MPa,增韧效果显著。

参考文献

- 1 杨洁颖,梁国正,任鹏刚等. 改性氰酸酯树脂基复合材料的研究. 功能材料,2004;35(5): 582~584
- 2 李文峰,梁国正,陈淳. 酚醛氰酸酯/环氧共固化树脂的结构与性能. 材料研究学报,2006;20(6): 637~640
- 3 秦华宇,吕玲,梁国正. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究. 机械科学与技术,2000;19(1): 137~139
- 4 杨洁颖,梁国正,唐玉生等. 硼酸铝晶须增强氰酸酯树脂/玻璃布复合材料的研究. 航空学报,2006;27(2): 331~335
- 5 郭宝春,傅伟文,贾德民等. 湿热老化对氰酸酯树脂酚醛环氧树脂共混物结构与性能的影响. 复合材料学报,2002;19(3): 6~9
- 6 王琛. 环氧/氰酸酯体系及其玻璃布复合材料性能的研究. 北京:北京化工大学出版社,2007
- 7 刘意,张学军. 环氧树脂/氰酸酯树脂的改性研究. 塑

料科技,2007;35(3): 42~46

8 纪丽,阎红强,戚国荣. 氰酸酯与改性环氧树脂的共固化反应及固化物的性能研究. 浙江大学学报(理学版),2003;30(6): 657~662

9 益小苏,许亚洪,程群峰等. 航空树脂基复合材料的高韧性研究进展. 科技导报,2008;26(6): 84~92

10 Suman J N, Kathi J, Tammishetti S. Thermoplastic modification of monomeric and partially polymerized Bisphenol A dicyanate ester. European Polymer Journal, 2005;41: 2 963~2 972

11 Tao Qingsheng, Gan Wenjun, Yu Yingfeng et al. Viscoelastic effects on the phase separation in thermoplastics modified cyanate ester resin. Polymer, 2004;45: 3 505~3 510

12 Ren Penggang, Liang Guozheng, Zhang Zengping. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites. Polymer Composites,2006

13 Jayakumari L S, Thulasiraman V, Sarojadevi M. Synthesis and characterization of cyanate epoxy composites. High Performance Polymers, 2007;19(1): 33~47

14 Guo Baochun, Jia Demin. Effects of epoxy content on dynamic mechanical behaviour of PEI-toughened dicyanate-novolac epoxy blends. Polymer International, 2004;53(9): 1 378~1 381

(编辑 任涛)