

耐湿热老化三元复合材料 OMMT/EP/CF 的制备研究

唐一壬, 刘丽, 王晓明, 刘青松

(哈尔滨工业大学 化工学院 高分子材料与工程系, 哈尔滨 150090, E-mail: liuli@hit.edu.cn)

摘要: 为提高碳纤维复合材料的耐湿热老化性能以及力学性能, 通过有机化蒙脱土 (OMMT) 改性环氧树脂 (EP) 制备了有机化蒙脱土/环氧树脂/碳纤维 (OMMT/CF/EP) 复合材料, 研究了 OMMT 的插层效果, OMMT 加入质量分数和类型对环氧树脂气体阻隔性及对制备的 OMMT/CF/EP 复合材料的剪切性能、耐湿热老化性能等的影响. 研究表明, 有机蒙脱土加入后, 环氧树脂/碳纤维复合材料的性能有较大幅度提升. 改性后的环氧树脂复合材料的氧气透过系数较纯环氧树脂最大可降低 29.72%, CF/EP 复合材料层间剪切强度、界面剪切强度最高可提高 12.2%, 43.2%.

关键词: 有机化蒙脱土; 环氧树脂; 碳纤维; 纳米复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-0299(2011)02-0070-05

Research on hygrothermal aging ternary composites (OMMT/EP/CF) preparation

TANG Yi-ren, LIU Li, WANG Xiao-ming, LIU Qing-song

(Dept. of Polymer Science and Engineering, School of Chemical, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: liuli@hit.edu.cn)

Abstract: To improve the properties of Carbon fiber composites, Carbon fiber/Epoxy/Montmorillonite (CF/EP/OMMT) nanocomposites was prepared by the melt blending method. The interlaminar shear strength (*ILSS*), hydrothermal aging, barrier resistant properties were studied in order to understand the effect of the type and content of OMMT on the composites. The results showed that the additional OMMT had greatly improved the mechanical and aging properties of the composites. The oxygen permeability of the modified EP/OMMT nanocomposites was decreased by 29.72% compared with none-modified epoxy composites. The *ILSS* and the *IFSS* were also increased by 12.2% and 43.2%, respectively.

Key words: OMMT; epoxy resin; carbon fiber; nanocomposites

碳纤维 (CF) 具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异性能, 被广泛应用于纤维增强树脂基复合材料 (CFRP)^[1-5]. 环氧树脂作为 CFRP 常用的基体, 它的粘接性好, 机械性能优异, 但是, 通用型的环氧树脂固化后, 质地脆硬, 抗冲击性能较差, 耐热性不好. 国内外通常采用改性的环氧树脂来增强碳纤维复合材料, 能够提高其力学性能和耐热性等.

目前, 国内外针对环氧树脂的改性主要是通

过共聚^[6]以及纳米改性这两种方法. 南昌大学纳米技术工程研究中心采用了碳纳米管对环氧树脂进行改性, 成功制备出碳纳米管改性环氧树脂/碳纤维复合材料. 这种新型复合材料不仅具有优异的力学性能, 而且还具有永恒抗静电的作用. 卢婷利^[7]等人采用多壁碳纳米管 (MWNTs) 为改性剂, 对环氧树脂/双酚 A 型氰酸酯树脂体系进行增韧改性, 并以该改性体系制备了碳纳米管改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料. MWNTs 的加入能明显地改善复合材料的耐热性和力学性能. 赵东林^[8]等用 T300 连续碳纤维和多壁碳纳米管为增强体, 环氧树脂为基体, 制备了单向碳纤维与碳纳米管

增强的树脂基复合材料,基体中碳纳米管质量分数为3%时,复合材料的力学性能最好.魏化震^[9]等研究了CNTs含量对PF/碳纤维(CF)复合材料力学性能的影响.但是,碳纳米管改性环氧树脂在工业上的应用存在着分散性不好以及碳纳米管价格较贵的缺点,这限制了它的产业化.

层状硅酸盐粘土包括有机累托石(OREC)以及蒙脱土(MMT),具有独特的、天然的纳米结构,片层尺度为纳米级,并且我国层状硅酸盐粘土含量丰富、价格便宜,工业上利用其改性环氧树脂在经济上较为有利.层状硅酸盐粘土在高温搅拌的条件下能够在树脂体系中进行插层形成纳米粒子层状结构,从而与环氧树脂制备成纳米复合材料,并且可提高复合材料的机械性能以及阻隔性能^[10].袁莉^[11]等采用有机累托石(OREC)改性不饱和聚酯(UP),以改性的UP为基体,以玻璃布为增强材料制备了有机累托石/不饱和聚酯/玻璃纤维三元复合材料(OREC/UP/FIBERS).当OREC添加量为树脂质量分数的2%时,综合力学性能较未添加OREC的复材要好.目前,在环氧树脂/粘土纳米复合材料的研究领域中,密歇根州立大学的T. J. Pinnavaia和瑞典Luled University的X. Kornmann^[12-14]领导的3个课题最为活跃,主要包括以下几个方面:即对用于制备环氧树脂/粘土纳米复合材料的层状硅酸盐粘土表面的有机化改性的研究;环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备方法的研究;环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的综合性能的研究等.

本文采用有机化蒙脱土(OMMT)改性环氧树脂(EP)用于制备碳纤维/环氧树脂/有机化蒙脱土(OMMT/CF/EP)复合材料,利用XRD研究了OMMT在环氧树脂基体中的插层效果,以及OMMT加入质量分数和类型对环氧树脂和OMMT/CF/EP复合材料力学性能、界面结合性能与耐湿热老化性能的影响.

1 实验

1.1 材料

环氧树脂E-51,工业品,无锡树脂厂.固化剂,H-256,改性胺类-液态芳香二胺,江阴惠峰公司.碳纤维,6k,线密度为0.395 g/m,密度为1.76 g/cm³,吉化集团.OMMT,型号分别为I.28E(改性剂为:CH₃(CH₂)₁₇N(CH₃)₃),I.30P(改性剂为:CH₃(CH₂)₁₇NH₃),I.44P(改性剂为:[CH₃(CH₂)₁₇]₂N(CH₃)₂),北京怡蔚特有限公司提供.

1.2 制备工艺

环氧E51和OMMT按照质量比为100:1,100:3,100:5,100:7进行插层后(定义OMMT加入量为1%,3%,5%,7%),加入质量比为100:32的H-256并搅拌均匀,将缠绕的纤维浸润完全后放入模具中,进行固化.固化工艺条件为:100℃/1.5h,加压(20MPa,120℃/2h;150℃/3h).

1.3 测试

1.3.1 层间剪切性能测试

采用WD-1型电子万能试验机,按标准GB-3357-82对制备好的单向复合材料进行层间剪切强度的测试.将制备好的复合材料截成规格为:长(25±1)mm,宽6.5mm,厚(2±0.1)mm试样,跨距比大于5:1,加载速度为2mm/min.层间剪切强度(ILSS)按下式计算.

$$ILSS = \frac{3P_b}{4bh}$$

式中: P_b 为破坏载荷(N); b 为试样宽度(mm); h 为试样厚度(mm).

1.3.2 微复合材料界面结合性能测试

采用日本东荣株式会社FA620复合材料界面性能评价装置.界面强度(IFSS)是通过测量大约30~40个数值求平均值得到的.

界面剪切强度(IFSS)的计算公式为

$$IFSS = \frac{F}{\pi dl}$$

式中: F 为树脂球与CF之间的最大脱粘力(N), d 为CF单丝直径(m); l 为树脂球包埋长度(m).

1.3.3 耐湿热老化性能测试

在三口烧瓶中加入复合材料的剪切试样,在100℃的水中加热回流48h,烘干后测试其剪切性能以及弯曲强度.

1.3.4 阻隔性能测试

用德国B rugger公司生产的GDP2C型透气仪,按照ASTM D1434-82标准进行测试.

1.3.5 XRD测试

采用荷兰帕纳科公司的X'Pert型衍射仪进行测试,使用CuK α 射线源($\lambda = 0.1541$ nm),管电压40kV,管电流100mA,扫描范围1~10°,扫描速度1°/min,步长0.02°.

2 结果分析

2.1 OMMT(I.28E)加入量对层间剪切性能的影响

采用了不同加入量的有机化蒙脱土(0、1%、3%、5%、7%)改性环氧树脂,用于制备OMMT/

EP/CF 复合材料,不同质量分数的 OMMT 对复合材料层间剪切强度 ($ILSS$) 的影响,结果如图 1 所示.

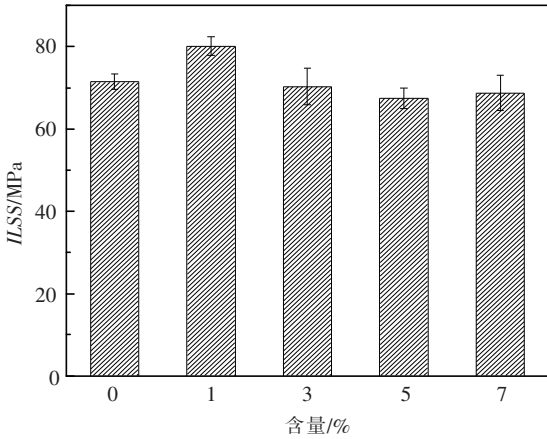


图 1 OMMT 加入量对复合材料的 $ILSS$ 的影响

加入 OMMT 可以对复合材料的层间剪切强度产生较大的影响,当加入 1% 的 OMMT 时,复合材料的层间剪切强度得到了很大的提升,达到了 80.2 MPa,相对于未加入 OMMT 改性制备的复合材料的层间剪切强度 71.4 MPa 增加了 12.2%,但是,随着 OMMT 在环氧体系中加入的量增加,复合材料的 $ILSS$ 明显下降. OMMT 加入量为 1% 时,复合材料的性能得到了较大的提高. 这一方面与 OMMT 在树脂中分散性有关,同时,较多量的 OMMT 加入,则会降低环氧树脂与碳纤维的界面结合强度,进而导致层间剪切强度降低.

2.2 OMMT (I. 28E) 加入量对弯曲强度的影响

图 2 是不同加入量的 OMMT 对复合材料弯曲强度的影响,可以看到,当加入 1% 的 OMMT 时,复合材料的弯曲强度得到了很大的提升,达到 2000 MPa,但随着 OMMT 加入量的增加,弯曲强度变差,这主要与树脂基体与碳纤维的界面结合强度相关. 较多的 OMMT 加入到了树脂基体中,则对与纤维浸润的程度产生较大的影响. 团聚的 OMMT 会在树脂与碳纤维界面产生大量的缺陷和应力集中点,降低了二者的结合程度.

2.3 OMMT (I. 28E) 加入量对界面结合性能的影响

复合材料的界面是指基体与增强物之间化学成分有显著变化,使二者彼此结合,并具有传递荷载作用的微小区域,它包含基体材料、基体材料表面层、相互反应扩散层、增强材料表面层和增强材料 5 层. 界面是复合材料特有且重要的组成部分,对材料的性能甚至起着决定性的作用^[15-17]. 单丝拔出测得的界面剪切强度是纤维与树脂之间界面结合力的直接体现. 为此,研究了 OMMT 加入含

量对微复合材料界面结合强度 $IFSS$ 的影响(图 3).

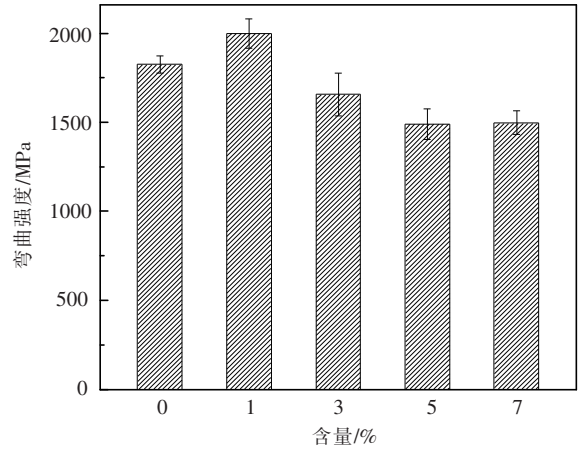


图 2 OMMT 加入量对复合材料的弯曲强度的影响

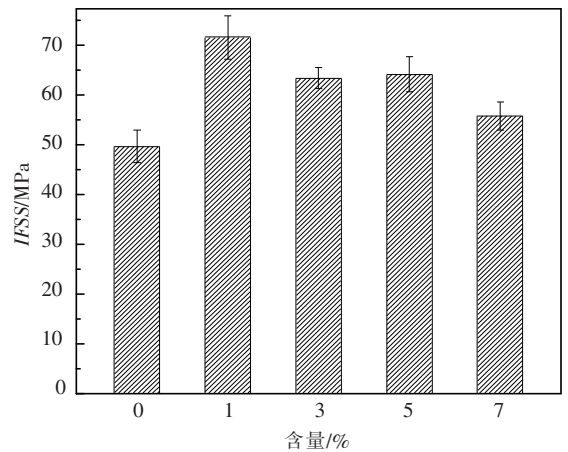


图 3 OMMT 加入量对单丝复合材料 $IFSS$ 的影响

从图 3 可以看出,OMMT 加入量对微复合材料的 $IFSS$ 有较大的影响,其中加入 OMMT 的质量分数为 1% 时, $IFSS$ 达到最大值为 71.56 MPa,相比于未添加 OMMT 改性的复合材料的 49.96 MPa,提高了 43.2%,但是,随着 OMMT 加入量的继续增加, $IFSS$ 呈下降趋势. 说明 OMMT 加入量不是越多越好,较多的 OMMT 加入则会降低纤维与树脂的界面结合强度,导致其 $IFSS$ 降低.

2.4 OMMT (I. 28E) 加入量对耐湿热老化性能的影响

纤维增强复合材料在制造和使用过程中其吸湿性会发生变化,吸收水分和其他液体后会产生变形、内应力,引起材料性能变化、制品表面损伤、开裂和破坏等诸多复杂的湿热效应. 因此,对于复合材料结构的设计,湿热环境是必须考虑的因素.

OMMT 加入量对复合材料的耐湿热老化性能有一定的影响,结果如图 4 所示. 耐湿热老化后复合材料的弯曲强度都有一定的程度的降低,但经

过 OMMT 改性制备的复合材料的弯曲强度比未加入 OMMT 的降低幅度较小,其中以 1% 类型的 OMMT 下降最为轻微,为 1.2%,而未添加 OMMT 改性时下降了 12.5%,耐湿热老化性能得到了大幅度的提升.随着 OMMT 的继续加入耐湿热老化性能又接着有所下降.OMMT 在较低的加入量时,在环氧树脂基体中可以形成均匀分散的剥落结构,并且在准备的复合材料上嵌入具有良好界面结合的和一定厚度的柔性界面相,在材料经受破坏时既能引发银纹,终止裂纹扩张,还可以在一定的形态结构条件下引发基体剪切屈服,从而耗散大量的冲击能.

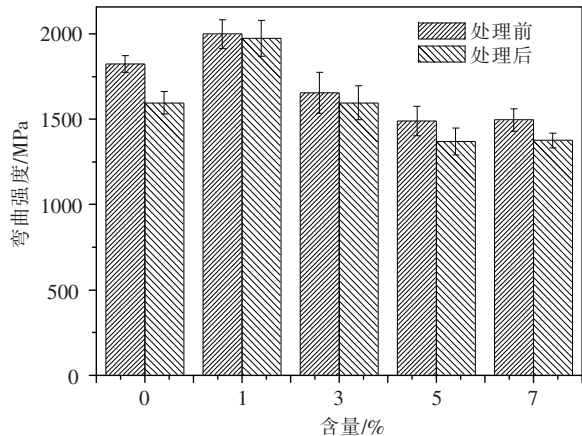


图4 OMMT 加入量对复合材料弯曲强度的耐湿热老化性的影响

不同加入量的 OMMT 对复合材料 *ILSS* 耐湿热老化性的影响见图 5,可以看到,耐湿热老化后,复合材料的 *ILSS* 都有一定的程度的降低,但是加入 OMMT 制备的复合材料的 *ILSS* 比未加入 OMMT 的降低幅度小,其中,以 1% 类型的 OMMT 下降最为轻微,为 4.9%,而未加入 OMMT 的复合材料则下降了 18.9%,抗老化性能得到了大幅度地提升.随着 OMMT 的继续加入耐湿热老化性能有所下降.

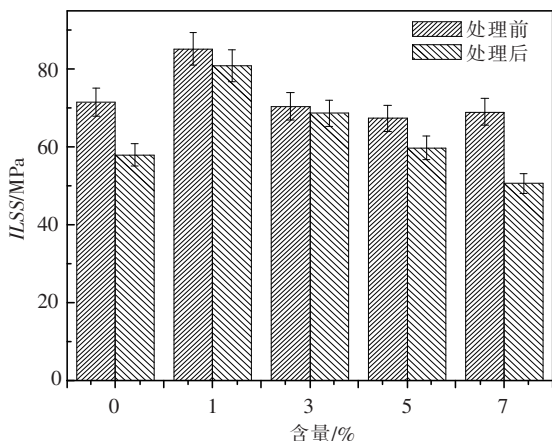


图5 OMMT 加入量对复合材料的 *ILSS* 耐湿热老化性的影响

2.5 OMMT 类型的影响

取 3 种不同类型的 OMMT,并在其加入量为 3% 的条件下测试了其耐湿热老化前后的 *ILSS*,结果如图 6 所示.由图 6 可以看到,OMMT 的类型为 I.28E 时复合材料的 *ILSS* 最高,OMMT 的类型为 I.30P 时复合材料的 *ILSS* 最低.OMMT 的类型为 I.28E 时复合材料老化后的 *ILSS* 最高,OMMT 的类型为 I.30P 时老化后复合材料的 *ILSS* 下降最少,为 3.1%.

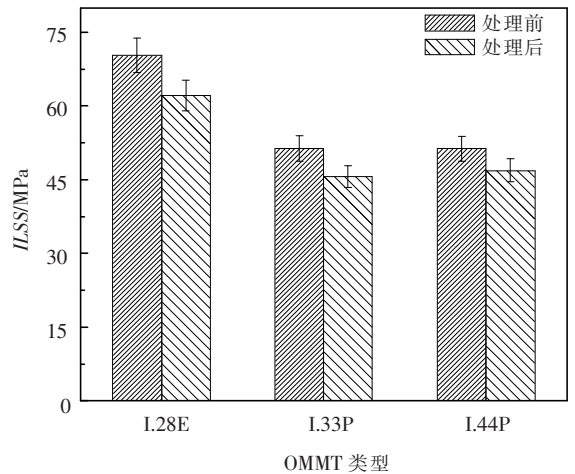


图6 不同类型 OMMT 对老化前后复合材料 *ILSS* 的影响

2.6 OMMT (I.28E) 在环氧树脂基体中分散性研究

有机化蒙脱土(OMMT)具有独特的层状—维纳米结构特性和形态特性,层间具有可设计的反应性,超大的比表面积和很高的径厚比. CF/EP 复合材料性能改善的程度决定于纳米黏土在聚合物连续相中纳米级尺寸的剥离和分散状态,只有纳米黏土晶片在聚合物中充分剥离,均匀分散,才能获得高性能的复合材料.采用 XRD 分析插层后 OMMT 在环氧树脂中的分散性,如图 7 所示.

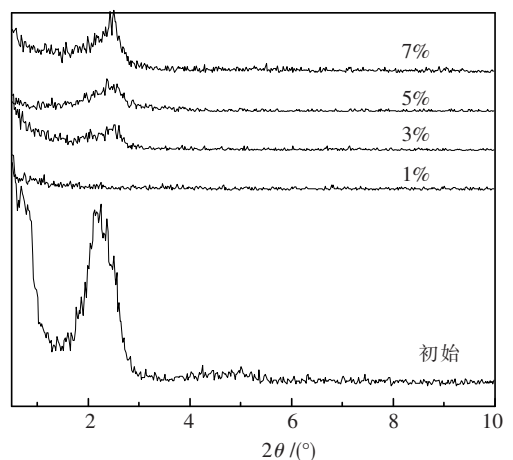


图7 不同加入量的 OMMT 在树脂基体中分散性 XRD 谱
由图 7 可得出,熔融插层后,蒙脱土(001)晶

面的特征衍射峰基本消失或者往小角度偏移,同时,峰强变弱,说明此时蒙脱土是以插层的状态存在于基体中.在蒙脱土加入量为 1% 时,XRD 谱图中没有出现蒙脱土(001)晶面的特征衍射峰,说明此时蒙脱土主要以剥离状态存在于环氧树脂基体中,但在蒙脱土加入量为 3%、5%、7% 时,蒙脱土(001)晶面的特征衍射峰向小角度偏移,同时,峰强变弱.此时,蒙脱土主要是以插层和剥落共存与环氧树脂基体中.

熔融插层时,利用热和剪切力,环氧树脂的分子能插入层状硅酸盐片层间,其中在 OMMT 加入量为 1% 时,OMMT 在环氧树脂中分散程度好,由测试的 XRD 结果可得,蒙脱土在环氧树脂体系中完全剥离,形成了图 8 中的 c 类.具有大的径厚比的蒙脱土片层均匀分散在聚合物基体中,由于蒙脱土的片层沿平面取向,利用蒙脱土片层与聚合物间的相互作用,提高聚合物的力学性能耐湿热老化性能;赋予复合材料优异的气液阻隔性.

而随着 OMMT 的继续加入,分散性也随着下降,甚至形成图 8a 中的情况,大量的 OMMT 在环氧树脂体系中不能较好的分散,部分在其出现了聚集现象,使制备的复合材料易形成大量的缺陷和应力集中,进而造成了环氧树脂体系与碳纤维的界面结合减弱,使材料的力学性能大幅度下降.

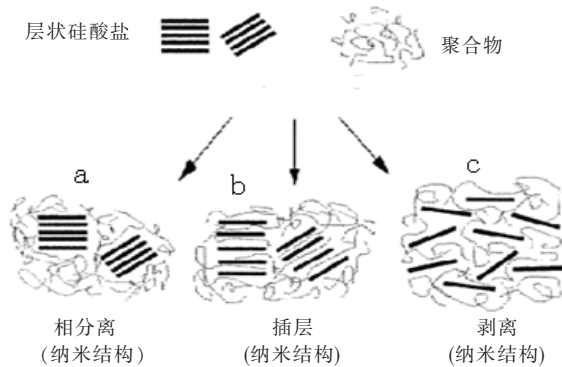


图 8 OMMT 在聚合物基体中分散示意图^[14]

2.7 OMMT 阻隔性测试

由于蒙脱土片层均匀无规则分散在环氧树脂基体中,导致气体分子、液体分子通过的路径变得更曲折、更长,使环氧树脂/蒙脱土/碳纤维纳米复合材料具有较好的气体、液体阻隔性能.为了进一步的阐述 OMMT 加入对制备的复合材料耐湿热老化性能的影响,测试 OMMT 加入量为 1% 时制备的环氧树脂的气体阻隔性,如表 1 所示.从测试环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料氧气透过系数,可以看出,蒙脱土的加入使环氧树脂的阻隔性能大幅增加,氧气透过系数均低于纯的环

氧树脂,比纯环氧树脂降低了 29.72%.

表 1 改性后环氧树脂的氧气透过系数测试结果

OMMT/EP	透过系数/[$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$]
0	0.286
1%	0.201

3 结 论

1) OMMT(I.28E)的加入量为 1% 时,其界面结合强度有所提高,1% 的 OMMT 改性 EP 制备的 EP/OMMT/CF 复合材料,层间剪切强度、界面剪切强度分别上升了 12.2%、43.2% 加入量在 3%、5%、7% 时,降低了其界面结合强度.

2) OMMT(I.28E)的加入量为 1% 时制备的 EP/OMMT/CF 复合材料耐湿热老化性能最好.其他的加入量则降低了复合材料的老化性能.

3) 不同类型的 OMMT(3%) 对复合材料性能的影响的测试结果显示, I.30P 的耐湿热老化性能最好, I.28E 的界面结合最好.

4) OMMT 加入量为 1% 时, XRD 谱图中没有出现蒙脱土(001)晶面的特征衍射峰,以剥离状态存在于环氧树脂基体中,3%、5%、7% 时, OMMT 主要是以插层和剥落共存与环氧树脂基体中.

5) OMMT 的加入使环氧树脂的阻隔性能大幅增加,氧气透过系数比环氧树脂的降低了 29.72%.

参考文献:

- [1] 贺 福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京:科学出版社,1995. 10-28.
- [2] LI J, FAN Q, CHEN Z H., HUANG K B, *et al.* Effect of electropolymer sizing of carbon fiber on mechanical properties of phenolic resin composites[J]. *Trans. Non-ferrous Met. SOC. China* 16(2006) s457-s461
- [3] DONNET J B, BANSAL R C. Carbon Fibers[M]. (2nd ed.). Dekker, 1990.
- [4] 立 早. 碳纤维增强复合材料[J]. *新型炭材料*, 1999, 14(4): 79.
- [5] 关蓉波,杨永岗,郑经堂,等. 碳纤维乳液上浆剂[J]. *新型炭材料*. 2002, 17(3): 49-51.
- [6] 姚海松,刘伟区,侯孟华,等. 含侧环氧基硅油复合改性环氧树脂的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2008, 16(2): 293-295.
- [7] 卢婷利,杨莉蓉,何少波. 碳纳米管改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(4): 15-18.

(下转第 79 页)