

F-12 纤维/氰酸酯树脂基复合材料力学性能研究

惠雪梅 尤丽虹 廖英强

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 采用预浸法缠绕工艺制备了 F-12 纤维/氰酸酯树脂基复合材料 NOL 环、层合板和 $\Phi 150$ mm 压力容器,研究了 F-12 纤维/氰酸酯复合材料的力学性能以及断口微观形貌。研究表明,F-12 纤维/氰酸酯复合材料的层间剪切强度 ≤ 35 MPa, $\Phi 150$ mm 压力容器特性系数 PV/W_c 值达到 34.22 km,纤维强度转化率达到 70.22%,断口破坏形式以 F-12 芳纶纤维撕裂和微纤化为主。

关键词 F-12 纤维,氰酸酯树脂,层间剪切强度(ILSS),容器特性系数,纤维强度转化率

Study on Mechanical Properties of F-12 Fiber/Cyanate Resin Matrixed Composites

Hui Xuemei You Lihong Liao Yingqiang

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

Abstract The NOL rings, laminates and $\Phi 150$ mm standard pressure vessels of F-12 aramid fiber/cyanate resin matrix composites were manufactured by pre-impregnated wind process. The mechanical properties and fracture morphology of F-12 aramid fiber/cyanate composites were also studied. The results show that the interlaminar shear strength(ILSS) was less than 35 MPa, and vessel performance factor (PV/W_c) of $\Phi 150$ mm standard pressure vessels were 34.22 km. The strength transfer rate of F-12 fiber in $\Phi 150$ mm pressure vessels was 70.22%. The form of fracture surface mainly reveals tearing and fibrillation of F-12 fiber.

Key words F-12 aramid fiber, Cyanate resin, Interlaminar shear strength(ILSS), Vessel performance factor, Fiber strength transfer rate

0 引言

芳纶增强复合材料(AFRP)自1970年代初在美国核潜艇“三叉戟C4”潜地导弹固体发动机上应用以来,以其高比强度、高比模量、耐疲劳等优异性能在战术导弹、战略导弹、航天顶级发动机以及卫星变轨固体发动机上得到广泛应用^[1-2]。F-12芳纶纤维的化学结构与Kevlar-49不同,不仅含有Kevlar的全芳香族聚酰胺结构,而且含有一定比例的非晶态氮杂环聚酰胺,是一种兼具非晶态及晶态的混合过渡结构,是目前世界上已工业化生产中力学性能最好的芳纶纤维^[3]。俄罗斯已将F-12芳纶纤维用于战略导弹上,如SS-24、SS-25以及SS-27铁路和公路机动洲际导弹的各级发动机复合材料壳体,性能接近美国先进碳纤维复合材料壳体水平^[4]。

氰酸酯树脂(CE)是20世纪60年代研制开发的

新型树脂,具有良好的力学性能、低的介电常数(2.8~3.2)和极小的介电损耗角正切(0.002~0.008)、高的耐热性(T_g 为240~280℃)、低的吸湿率(<1.5%)和线胀系数,以及优良的力学性能和粘接性能等优点,且与增强纤维(如GF、CF、Kevlar等)有良好的浸润性、粘接性和涂覆性,成为极有发展潜力的航空航天结构材料用树脂基体^[5-7]。

本文采用耐高温氰酸酯树脂为基体,以预浸法缠绕工艺制备F-12芳纶纤维/氰酸酯树脂基复合材料,研究了复合材料NOL环、层合板及其 $\Phi 150$ mm压力容器性能,分析了F-12纤维/氰酸酯树脂基复合材料断口形貌,旨在探索和开发一种新型高性能复合材料。

1 实验

1.1 材料

收稿日期:2012-08-23

作者简介:惠雪梅,1975年出生,高级工程师,主要研究方向为树脂基复合材料应用。E-mail:HXM-xian@tom.com

耐高温氰酸酯树脂体系、F-12 纤维/氰酸酯复合材料预浸料均自制。耐高温氰酸酯树脂体系:双酚 A 型氰酸酯树脂、环氧树脂、催化剂预聚制得, T_g 为 226.33℃ (DMA 法)。F-12 芳纶纤维:拉伸强度 4.3 GPa, 拉伸模量 130 GPa, 延伸率 3.5%, 密度 1.45 g/cm³。

1.2 仪器和设备

BH-146 多功能浸胶机, 北京航空航天大学。强力环缠绕机, 自制。SKCL-500 型四维缠绕机, 德国西门子公司。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。水压试验装置, 自制。

1.3 试样制备

1.3.1 复合材料 NOL 环制备

参照 GB/T1458—2008 采用单环预浸缠绕法在强力环缠绕机上制作, 经固化、脱模即得标准试样, 其中烘干炉炉温 130 ~ 150℃, 树脂含量控制在 30% ~ 35%, 最高热固化温度 180℃。

1.3.2 复合材料层合板和 $\Phi 150$ mm 容器制备

先在 BH-146 多功能浸胶机制备 F-12 纤维/氰酸酯复合材料预浸胶带, 浸胶温度 130 ~ 150℃, 树脂含量控制在 30% ~ 35%, 然后在四维缠绕机上按照预先设计的铺层形式进行单向复合材料层合板及 $\Phi 150$ mm 压力容器缠绕, 室温放置 1 ~ 3 d 后经热固化(最高固化温度 180℃)、脱模等工序即得待测试样。

1.4 性能测试

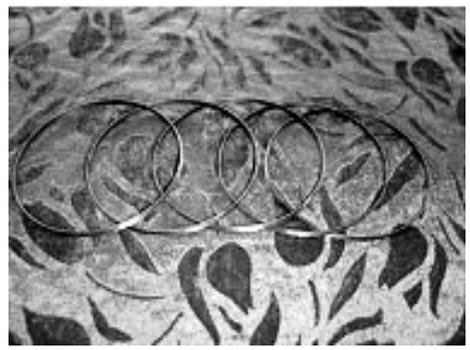
复合材料 NOL 环力学性能按 GB/T1458—2008 测试。层合板拉伸性能按 GB/T3354—1999 测试, 弯曲性能按 GB/T3356—1999 测试, 压缩性能按 GB/T3856—2005 测试, 层间剪切强度按 GB3357—1982 测试。 $\Phi 150$ mm 压力容器按 GB/T6058—2005 测试。复合材料断面喷金处理后观察断口形貌。

2 结果与讨论

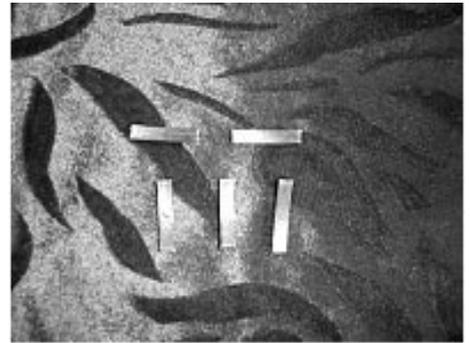
2.1 F-12/氰酸酯复合材料 NOL 环性能

采用环形试件测试复合材料性能与纤维缠绕技术密切相关, 是由美国海军军械实验室 (Naval Ordnance Laboratory) 首先使用, 称之为 NOL 环^[8-9]。通过 NOL 环的缠绕试验和性能测试, 可判定纤维与树脂基体的界面浸润性和粘结性以及 在受力状态下传递应力的能力, 可为缠绕压力容器提供最基础的工艺参数和设计参数^[9]。

采用预浸法缠绕工艺制备 F-12 芳纶纤维/氰酸酯复合材料 NOL 环力学性能如表 1 所示, 实物照片如图 1 所示。



(a) 拉伸



(b) 剪切

图 1 F-12/氰酸酯复合材料 NOL 环实物照片

Fig. 1 Photos of NOL rings of F-12/cyanate composites

由表 1 可知, F-12/氰酸酯复合材料 NOL 环拉伸性能较好, 拉伸强度 1 880 MPa, 拉伸模量 97.2 GPa。这与拉伸试样结构形式有关。NOL 环拉伸试样是一个封闭圆环, F-12 纤维是连续的, 受外载荷作用时能较好的传递应力, 因此拉伸强度较高。由表 1 还可见, NOL 环水平剪切强度较低 (30.5 MPa)。除与 F-12 纤维分子特性有关外, 还与芳纶纤维-氰酸酯树脂间的界面粘接性能有关。

表 1 F-12 /氰酸酯复合材料 NOL 环力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of NOL rings of F-12/cyanate composites

试样	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
1	2170	107	32.9
2	1870	97.1	24.8
3	1770	82.9	34.7
4	1660	93.0	28.4
5	1910	106	31.6
均值	1880	97.2	30.5
S	190.8	9.95	3.92
$C_v/\%$	10.1	10.2	12.9

复合材料的宏观剪切强度能间接反映纤维-树脂界面粘接强度的大小。剪切强度越高, 界面结合强度越好; 反之, 剪切强度越低, 界面结合强度越差。表 2 给出了不同树脂含量 F-12/氰酸酯复合材料 NOL

环的层间剪切强度。由表 2 可知,当树脂含量为 33% ~ 34% 时,复合材料层间剪切强度最高;树脂含量过高($\geq 35\%$)或过低($\leq 30\%$)均不同程度地降低了复合材料的层间剪切强度。这说明树脂含量对复合材料界面结合强度有一定的影响。

图 2 是 F-12/氰酸酯复合材料 NOL 环拉伸试样破坏后的断口照片。由图 2 可知,断口处残留的树脂较少,纤维断裂参差不齐,表现出明显的纤维撕裂和“皮-芯”抽离,分离开的微丝彼此绞缠在一起。由于 F-12 纤维是由沿纤维轴线取向伸展的大分子链组成,大分子链在轴线上有很强的共价键作用力,而分子间只有弱的分子间力,这种缺少化学键的弱的分子间力使纤维在变形过程中,分子链容易相互滑移,无序区先发生初始的分子滑移,随后慢慢传递到整个纤维。因此,F-12 纤维的损伤机理主要是由外力克服分子间的次价作用力,表现为纤维撕裂和纤维微纤化,而不是沿纤维轴向上的键的断裂和重取向。

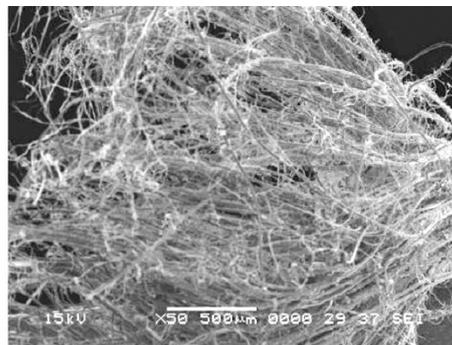
表 2 树脂含量对 F-12/氰酸酯复合材料 NOL 环层间剪切强度的影响

Tab. 2 Effect of resin content on ILSS of rings of F-12/cyanate composites

树脂含量/%	层间剪切强度/MPa
33	33.4
34.4	35.3
29.6	27.0
29.7	28.6
37	30.5



(a) 拉伸试样残样



(b) 拉伸试样断口微观形貌

图 2 F-12/氰酸酯复合材料拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM pattern of tensile specimens of F-12/cyanate composites

2.2 F-12/氰酸酯复合材料层合板力学性能

复合材料层合板力学性能是由纤维、树脂基体及纤维-树脂间的界面性能等因素决定的,是复合材料结构设计的重要工程参数,也是评价材料性能优劣的常用参数。表 3 是采用预浸法缠绕工艺制备 F-12/氰酸酯复合材料 0°层合板的力学性能。由表 3 可知,层合板 0°压缩强度和水平剪切强度较低。除界面粘接性能有关外,与 F-12 纤维的分子结构有关。F-12 分子对称性高,定向程度和结晶度高,横向分子间作用力变弱,加之分子结构存在大量芳香环,不易移动,故分子间氢键很弱,横向强度低使其在压缩及剪切力作用下容易产生断裂,宏观表现出压缩性能和剪切性能较低。

表 3 F-12/氰酸酯复合材料 0°层合板力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of F-12/cyanate composite laminates

试样	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	压缩强度 /MPa	层间剪切强度/MPa
1	1000	83.5	638	80.4	288	29.6
2	1460	89.6	619	76.7	253	31.6
3	1330	85.1	615	77.7	263	33.8
4	1020	92.1	608	64.3	258	30.5
5	1240	91.9	632	76.8	229	34.0
均值	1210	88.44	622.4	75.2	258	31.9

通常层合板 0° 拉伸强度的破坏形式有三种典型断口:(1)散丝断口;(2)不规则断口;(3)平断口。图3是F-12/氰酸酯复合材料拉伸性能测试前后的实物照片。由图3可知,F-12/氰酸酯复合材料 0° 拉伸强度试样破坏断口仍以纤维撕裂和纤维微纤化为主,是典型的散丝断口破坏形式。这说明F-12纤维与氰酸酯树脂间的界面结合强度较弱,宏观上表现出 0° 拉伸强度较低。

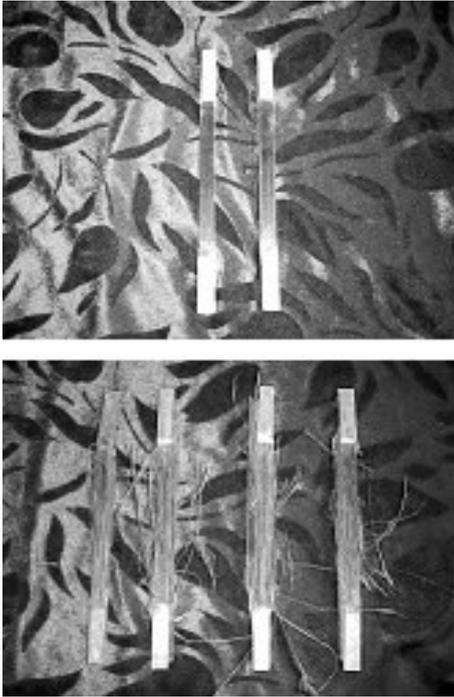


图3 F-12/氰酸酯复合材料拉伸试样破坏照片
Fig. 3 Failure images of tensile specimens of F-12/cyanate composites

2.3 F-12/氰酸酯复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能

$\Phi 150$ mm 容器是标准试验容器,主要有两种性能指标参数,即采用纤维强度转化率(k)和容器特性系数(PV/W_c)衡量缠绕容器性能的高低。 PV/W_c 是复合材料压力容器的综合性能指标,其中 P 为爆破压强, V 为容器体积, W_c 为复合材料容器质量。 PV/W_c 对提高航天发动机质量比起着举足轻重的作用。

表4是采用预浸法缠绕工艺制备的F-12/氰酸酯复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能(设计爆破压强25 MPa),图4是 $\Phi 150$ mm 容器水压爆破前后的实物照片。由表4可知, $\Phi 150$ mm 容器平均爆破压强25.3 MPa, PV/W_c 为34.22 km,F-12纤维强度转化率70.22%。与F-12/环氧相比,F-12/氰酸酯 $\Phi 150$ mm 容器的爆破压强和纤维强度转化率相当,但 PV/W_c 值相对较低(F-12/环氧的 PV/W_c 值为39~42 km)。由于F-12纤维表面张力小,在受到外界载荷作用时容易出现纤维微纤化破坏,加之F-12纤维-

氰酸酯树脂界面结合强度较弱,无法及时传递载荷,最终导致 PV/W_c 偏低。这一点可由图4得以验证。

表4 F-12/氰酸酯复合材料 $\Phi 150$ mm 容器性能
Tab. 4 $\Phi 150$ mm vessel Propertis of F-12/cyanate composites

试样	爆破压强/MPa	$\frac{PV}{W_c}$ /km	纤维强度转化率/%
1#	25.5	33.3	70.5
2#	26	35.3	71.9
3#	25.5	34.0	70.5
4#	23.5	32.1	66.3
5#	26	36.4	71.9
均值	25.3	34.22	70.22
破坏部位	封头肩部	纤维松散,呈灯笼状	

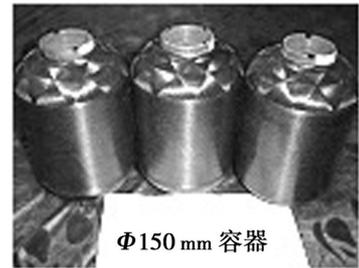


图4 水压爆破前后 $\Phi 150$ mm 容器实物照片
Fig. 4 Photos of $\Phi 150$ mm vessel before and after water pressure test

3 结论

(1)F-12纤维与氰酸酯树脂间的界面结合强度较弱,宏观上表现出复合材料层间剪切强度偏低,破坏形式以纤维撕裂和纤维微纤化为主。

(2)F-12纤维/氰酸酯复合材料 $\Phi 150$ mm 容器爆破压强25.3 MPa, PV/W_c 为34.22 km,纤维强度转化率为70.22%,破坏部位在容器封头肩部。

(3)只有对F-12纤维进行表面处理,提高纤维-树脂间的界面结合强度,优化缠绕工艺参数,才能有效提高F-12/氰酸酯复合材料的力学性能和纤维强度转化率。

(下转第51页)