

碳纤维增强不饱和聚酯自修复复合材料的制备及性能

童晓梅,冯浩,闫子英*,郝芹芹,王李娜

(陕西科技大学化学与化工学院,陕西西安710021)

摘要:采用原位聚合法制备了以三聚氰胺-脲甲醛为壁材,环氧E-51为芯材的微胶囊(MUF),并将其应用到碳纤维(CF)增强不饱和聚酯(UP)复合材料中,详细探讨了CF质量分数和MUF质量分数对碳纤维/不饱和聚酯(CF/UP)复合材料和微胶囊/碳纤维/不饱和聚酯(MUF/CF/UP)复合材料热稳定性、力学性能和自修复性能的影响。通过OM和SEM观察MUF的表面形貌,FTIR对MUF/CF/UP复合材料和MUF/CF/UP复合材料的化学结构进行表征,TGA、悬臂梁冲击仪和万能拉力试验机对复合材料的热稳定性、冲击性能、拉伸性能和自修复性能进行测试。结果表明,CF和MUF质量分数均为1%时,MUF/CF/UP复合材料的热稳定性较佳,力学性能及自修复性能较优;其拉伸强度为3.99 MPa,弹性模量为229.58 MPa,断裂伸长率为2.12%,冲击强度为86.75 kJ/m²,自修复效率为62.02%。

关键词:碳纤维;自修复;不饱和聚酯;复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0120-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.028

Preparation and properties of carbon fiber reinforced unsaturated polyester self-healing composites

TONG Xiao-mei, FENG Hao, YAN Zi-ying, HAO Qin-qin, WANG Li-na

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The microcapsules (MUF) are prepared by in-situ polymerization method with epoxy resin (E-51) as core material, melamine urea-formaldehyde resin as wall material, and then are applied to the carbon fiber (CF) reinforced unsaturated polyester (UP) composites. The effects of CF content and MUF content on thermal stabilities, mechanical properties and self-healing performances of CF/UP composites and MUF/CF/UP composites are discussed in detail. The surface morphology of MUF is observed by means of OM and SEM. The chemical structure of MUF, CF/UP composites and MUF/CF/UP composites are characterized by FT-IR. The thermal stabilities, impact performances, tensile properties and self-healing performances of the composites are tested by TGA, izod impact device and universal tensile testing machine. The results show that when the mass fraction of both CF and MUF are 1%, the thermal stability, mechanical property and self-healing performance of MUF/CF/UP composites are better, its tensile strength is 3.99 MPa, elastic modulus being 229.58 MPa, breaking elongation rate 2.12%, impact strength 86.75 kJ/m² and self-healing efficiency 62.02%.

Key words: carbon fiber; self-healing; unsaturated polyester; composites

不饱和聚酯(UP)复合材料因其优异的力学性能、良好的耐热性和抗疲劳性等特点,广泛应用于航天航空、电子和建筑等领域,但其在长期使用过程中会产生微裂纹,若微裂纹没有及时修复,将导致材料的力学性能和尺寸稳定性等的改变而影响材料的使用性能^[1]。三聚氰胺-脲甲醛微胶囊(MUF)不仅可以提高复合材料的韧性,还可以实现对损伤自动响应和自修复的功能,使其成为新材料领域研究的热点^[2]。碳纤维(CF)具有密度低,模量高,强度高,耐高温,耐化学腐蚀等优异性能^[3-4]。用CF增强复合材料可以提高材料的弹性模量,在材料损伤过程中,控制裂缝的宽度^[5-6]。在MUF/CF/UP复合材料中,CF和MUF的用量对复合材料的性能影响较大,

因此,笔者采用原位聚合法制备了以三聚氰胺-脲甲醛为壁材,环氧树脂为芯材的微胶囊(MUF),并将其应用到CF/UP复合材料中,详细探讨了CF和MUF质量分数对UP复合材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

尿素、甲醛溶液(37%)、三聚氰胺、三乙醇胺(TEA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、二乙烯三胺(DETA),均为分析纯;环氧E-51、短切碳纤维、不饱和聚酯191(UP)、环烷酸钴、过氧化甲乙酮,均为工业级。德国Bruker公司生产的VECTOR-22型FTIR;重庆奥特光学仪器有限公司生产的BK-POL

收稿日期:2016-12-15

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1110),2016年陕西科技大学大学生创新创业训练计划(004)

作者简介:童晓梅(1979-),女,博士,讲师,研究方向为环境友好型高分子材料,tongxiaomei@sust.edu.cn;闫子英(1991-),女,硕士研究生,研究方向为环境友好型高分子材料,通讯联系人,529544791@qq.com。

型光学显微镜(OM);日立公司生产的S-4800型SEM;美国TA公司生产的Q500型TGA;承德市金建检测仪器有限公司生产的XWW-20B型万能拉力试验机;承德市金建检测仪器有限公司生产的XJU-22型悬臂梁冲击仪。

1.2 MUF微胶囊的制备

将尿素、甲醛、三聚氰胺按物质的量比为3:9:1加入三口烧瓶中,用TEA调节pH为8~9,于70℃下反应1h得透明黏稠预聚体;取一定量的环氧E-51,加入去离子水,用SDS作乳化剂,以一定的速度搅拌,形成O/W型芯材乳液。将预聚体与芯材乳液混合搅拌2h,在此期间用HCl调节pH为2~3反应1.5h,再用NaOH调节pH为5~6,完成固化。冷却,过滤,干燥,得到三聚氰胺-脲甲醛包覆环氧树脂微胶囊(MUF)产品。

1.3 MUF/CF/UP样品的制备

将UP、环烷酸钴和过氧化甲乙酮按质量比100:5:5混合,然后加入一定比例的MUF、CF和DETA搅拌5min,超声脱泡10min,迅速倒入模具中,室温固化24h,以待测试。

2 结果与讨论

2.1 MUF微胶囊的形貌

MUF微胶囊的OM图如图1所示。

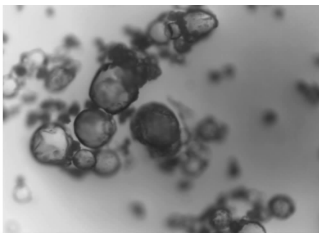


图1 MUF的OM图($\times 160$)

从图1中可以看出,合成的MUF为规则球形,粒径分布均匀,其平均粒径为100 μm 。

MUF微胶囊的SEM图如图2所示。

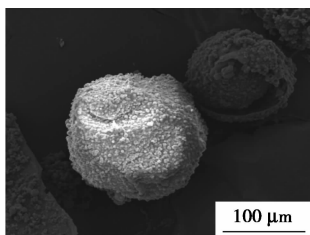


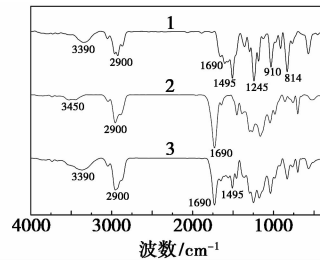
图2 MUF的SEM图

从图2可以看出,MUF表面比较粗糙,主要是MUF纳米粒子沉积到芯材环氧树脂的表面。这种粗糙的表面能增加MUF的比表面积,将其应用到复合材料

中可增加其与复合材料的接触面,提高结合能力。

2.2 MUF、CF/UP、MUF/CF/UP复合材料的化学结构

MUF、CF/UP、MUF/CF/UP的FTIR图如图3所示。由图3中谱线1可以看出,3390 cm^{-1} 附近为环氧树脂的羟基吸收峰,2900 cm^{-1} 附近为不饱和氢的伸缩振动吸收峰,1690 cm^{-1} 附近为羰基的吸收峰,1495 cm^{-1} 附近为苯环的特征吸收,1245 cm^{-1} 附近为碳氧碳的特征吸收,910 cm^{-1} 附近为环氧基团的吸收峰,814 cm^{-1} 附近为三聚氰胺中三嗪环的特征吸收,说明成功合成微胶囊。由图3中谱线2可以看出,3450 cm^{-1} 附近有较小的羰基伸缩振动峰,在2900 cm^{-1} 附近有较大的不饱和氢的伸缩振动峰,1690 cm^{-1} 附近为不饱和和聚酯中的羰基吸收峰。由图3中谱线3可以看出,主要是MUF和CF/UP特征吸收峰的重叠,可以看出,MUF、CF与UP物理作用居多。

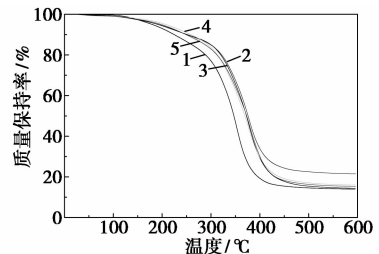


1—MUF;2—CF/UP;3—MUF/CF/UP

图3 MUF、CF/UP、MUF/CF/UP复合材料的FTIR图

2.3 CF质量分数对CF/UP复合材料热稳定性和力学性能的影响

不同CF质量分数的CF/UP复合材料的热重曲线如图4所示,其对应的热重数据如表1所示。由表1可以看出,随CF质量分数的增加,CF/UP复合材料的初始分解温度($T_{5\%}$)升高,这是因为CF本体



1—CF质量分数为0%;2—CF质量分数为0.6%;
3—CF质量分数为0.8%;4—CF质量分数为1.0%;
5—CF质量分数为1.2%

图4 不同CF质量分数的CF/UP复合材料的TGA曲线

表 1 不同 CF 质量分数的 CF/UP 复合材料的 TGA 数据

CF 质量分数/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
0	179.63	224.61	346.83
0.6	191.00	250.58	375.80
0.8	192.01	251.39	372.54
1.0	206.98	258.94	369.30
1.2	197.69	248.87	372.98

注： $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 分别代表复合材料失重 5%、10% 及 50% 时所对应的温度。

的热稳定性较好,当 CF 质量分数增加时,其复合材料的耐热性更加优异。当碳纤维质量分数为 1.2% 时出现反常,这是碳纤维分布不均引起的。

不同 CF 质量分数的 CF/UP 复合材料的拉伸性能如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着 CF 质量分数的增加,CF/UP 复合材料的拉伸强度先增加后降低,CF 质量分数为 1% 时,达到最大值。这是因为当复合材料承受外力作用时,CF 起到转移载荷,承受负载的作用,故其拉伸强度增大。当 CF 的质量分数逐渐增大时,复合材料的拉伸强度有所下降,这是因为过多的 CF 与基体不能够形成良好的浸润,容易团聚,形成应力集中点。当复合材料在拉伸过程中时,应力集中点先遭到破坏,从而使复合材料的拉伸强度降低。随着 CF 质量分数的增加,CF/UP 复合材料的弹性模量呈递增趋势,断裂伸长率呈递减趋势,这是因为 CF 本体强度较大,当 CF 质量分数增加时,CF/UP 复合材料的强度和脆性增大。综合比较可得,CF 质量分数为 1% 时,复合材料的力学性能较优。

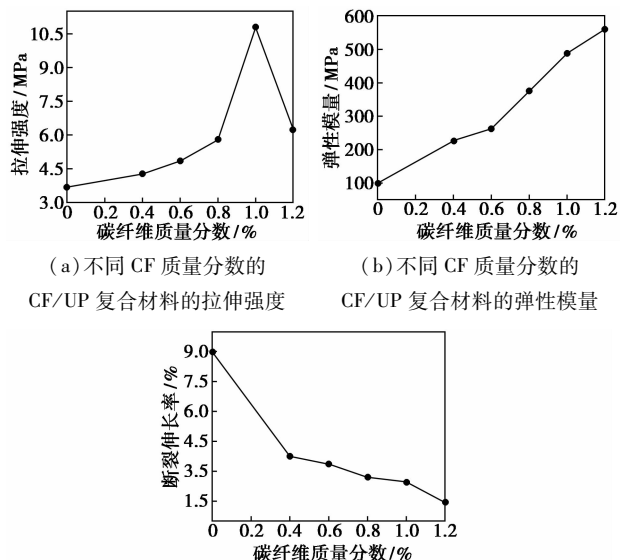
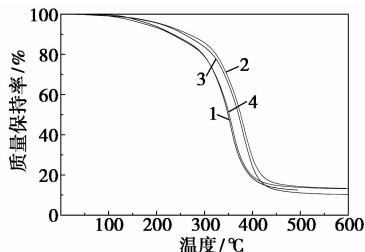


图 5 不同 CF 质量分数的 CF/UP 复合材料的拉伸性能

2.4 MUF 质量分数对 MUF/CF/UP 复合材料热稳定性和力学性能的影响

不同 MUF 质量分数的 MUF/CF/UP 复合材料的 TGA 曲线如图 6 所示,其对应的 TGA 数据如表 2 所示。



1—MUF 质量分数为 0%;2—MUF 质量分数为 1%;
3—MUF 质量分数为 2%;4—MUF 质量分数为 3%

图 6 不同 MUF 质量分数的 CF/UP 复合材料的 TGA 曲线

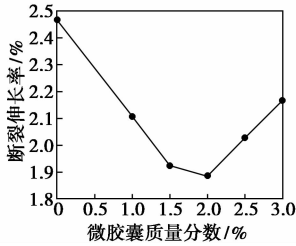
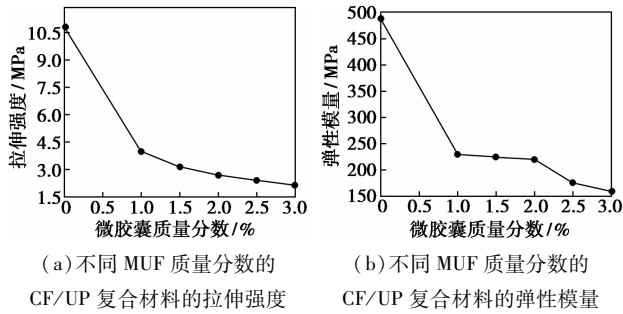
表 2 不同 MUF 质量分数的 CF/UP 复合材料的 TGA 数据

MUF 质量分数/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
0	206.98	258.94	369.30
1	211.94	267.43	375.55
2	209.17	257.36	370.96
3	176.79	231.44	351.68

由图 6 及表 2 可以看出,随着 MUF 质量分数的增加,复合材料耐热性呈先增加后降低趋势,MUF 质量分数为 1% 时,其耐热性较好,这是因为 MUF 的耐热性较 UP 好,但随着 MUF 质量分数的增加,分散不均匀,复合材料缺陷增多,导致复合材料热稳定性下降。

不同 MUF 质量分数的 MUF/CF/UP 复合材料的拉伸性能如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着 MUF 质量分数的加入,MUF/CF/UP 复合材料的拉伸强度下降,其主要原因是当添加一定的 MUF 时,MUF 在复合材料中的分散性变差,MUF 的存在占据了基体位置。在受力情况下,复合材料易在埋埋 MUF 的位置出现应力集中,因 MUF 的强度远不如基体的强度,降低了复合材料承受的应力,所以埋埋 MUF 使基体的拉伸强度降低。复合材料的弹性模量随 MUF 质量分数的增加呈下降趋势,这是因为随着 MUF 质量分数的增加,MUF 产生团聚现象,分散性变差,导致复合材料弹性模量有所降低。其断裂伸长率先降低后升高,MUF 引入基体中存在一定的缺陷效应,导致断裂伸长率下降;但随着 MUF 质量分数的增加,MUF 对基体的增韧作用明显,断裂伸长率逐渐增大,提高了复合材料的断裂韧性。综合比较可得,MUF 质量分数为 1% 时,复合材料的力学

性能较优。

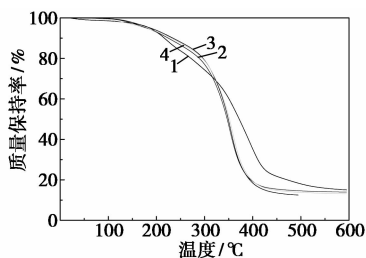


(c) 不同 MUF 质量分数的 CF/UP 复合材料的断裂伸长率

图 7 不同 MUF 质量分数的 MUF/CF/UP 复合材料的拉伸性能

2.5 最佳工艺制备的 MUF/CF/UP 复合材料的热稳定性和力学性能

MUF、UP 及最佳工艺制备的 CF/UP 复合材料和 MUF/CF/UP 复合材料的热重曲线如图 8 所示, 其对应的热重数据如表 3 所示。由图 8 及表 3 可以看出, 添加 CF 之后, CF/UP 复合材料的热稳定性有所提升, 原因是 CF 的热稳定性较好, 热分解温度较高; 添加 MUF 后, MUF/CF/UP 复合材料的热分解温度升高, 这是因为 MUF 和 CF 的热分解温度均较 UP 的高。



1—MUF; 2—UP; 3—CF/UP; 4—MUF/CF/UP

图 8 MUF、UP、CF/UP、MUF/CF/UP 复合材料的 TGA 曲线

表 3 MUF、UP、CF/UP、MUF/CF/UP 复合材料的 TGA 数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
MUF	186.06	226.37	371.90
UP	179.63	224.61	346.83
CF/UP	206.98	258.94	369.30
MUF/CF/UP	211.94	267.43	375.55

UP、CF/UP 复合材料、MUF/CF/UP 复合材料的力学性能如表 4 所示。

表 4 UP、CF/UP、MUF/CF/UP 复合材料的力学性能

试样	拉伸强度/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长率/ %	冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
UP	3.68	90.38	8.97	107.50
CF/UP	10.79	488.19	2.47	78.50
MUF/CF/UP	3.99	229.58	2.12	86.75

由表 4 可知, 加入 CF 后, CF/UP 复合材料的拉伸强度和弹性模量增加, 因为 CF 起到转移载荷、承受负载的作用, 且本体强度较大; 断裂伸长率和冲击强度降低, 这是因为 CF 增加了材料的脆性; 加入 MUF 后, MUF/CF/UP 复合材料的弹性模量、断裂伸长率和拉伸强度均有所降低, 这是因为 MUF 的机械强度较低, 且在 CF/UP 复合材料中分布不均造成的; 其冲击强度上升了 9.5%, 因为 MUF 的加入对基体有增韧的作用。

2.6 MUF/CF/UP 复合材料的自修复性能

不同 MUF 质量分数的 MUF/CF/UP 复合材料的修复效率如表 5 所示。从表 5 中可以看出, 随着 MUF 质量分数的增加, 复合材料的修复效率先增后减, 当 MUF 质量分数为 1% 时, 修复效率达到 62.02%, 这是因为随着 MUF 质量分数的增加, 复合材料发生破坏时胶囊破裂释放修复剂, 使得复合材料的修复效果增强; 随着 MUF 质量分数的增加, MUF 在复合材料中发生团聚, 影响基体材料的力学性能, 因此修复效率下降。

表 5 不同 MUF 质量分数的 MUF/CF/UP 复合材料的修复效率

MUF 质量分数/%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
自修复效率/%	60.15	62.02	53.52	48.24	48.01

3 结论

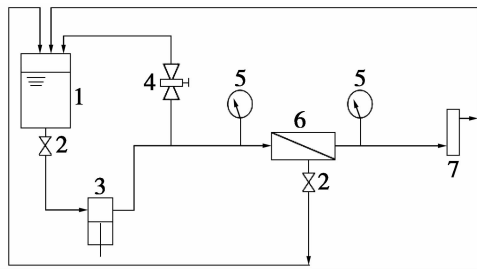
(1) 成功制备的 MUF 微胶囊呈球形, 表面粗糙, 平均粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 。

(2) 随着 CF 质量分数的增加, CF/UP 复合材料的拉伸强度先升高后降低, 弹性模量升高, 断裂伸长率降低, 其最佳质量分数为 1%。

(3) 随 MUF 质量分数的增加, MUF/CF/UP 复合材料的拉伸强度降低, 弹性模量先升高后降低, 断裂伸长率先降低后升高, 其最佳质量分数为 1%。

(下转第 125 页)

罐,渗透液经取样后及时返回原料槽,保证原始溶液稳定。



1—原料罐;2—球阀;3—柱塞泵;4—压力阀;5—压力表;
6—膜组件;7—流量计

图1 纳滤流程示意图

1.3.2 实验方法

实验流程如图1所示,渗透液和浓缩液均回流至原料罐,确保原料液质量浓度基本不变,实验在室温下操作(25℃)。实验中,可以调节压力阀和电机转速分别调节跨膜压差和膜面流速,进液的pH通过添加盐酸和氢氧化钠来调节和控制。

膜渗透通量的计算式为:

$$J = \Delta V / (A \cdot \Delta t) \quad (1)$$

其中: J 为膜的渗透通量, $L/(m^2 \cdot h)$; ΔV 为渗透液体积, L ; A 为膜的有效面积, m^2 ; Δt 为渗透时间, h 。

利用分光光度计测得染料溶液最大波长处的吸光度值,并通过标准曲线可得到染料质量浓度。染料截留率计算式为:

$$R_{\text{dye}} = (1 - C_{p1} / C_{o1}) \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_{p1} 为渗透液染料质量浓度; C_{o1} 为原液染料质量浓度。

染料在水中解离度不高,染料对盐电导的贡献忽略不计。用电导率仪测得溶液电导率,通过标准曲线得到盐质量浓度。盐截留率计算式为:

$$R_{\text{salt}} = (1 - C_{p2} / C_{o2}) \times 100\% \quad (3)$$

其中: C_{p2} 为渗透液盐质量浓度; C_{o2} 为原液盐质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 纳滤处理效果

在跨膜压差为0.6 MPa,膜面流速为1.6 m/s,染料质量浓度为100 mg/L,pH为7的条件下稳定运行60 min,染料废水的纳滤处理效果如表1所示。

由表1可以看出,纳滤膜对3种染料的截留效果不同,甲基橙的截留率为71.5%,中性红截留率较高,能达到91.5%,碱性品红截留率较差,只有31.9%。甲基橙和中性红通量在30 $L/(m^2 \cdot h)$ 左右,而碱性品红通量较高,达到65 $L/(m^2 \cdot h)$ 。

表1 纳滤处理染料废水的效果

染料种类	分子质量/Da	截留率/%	通量/ $(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
甲基橙	327	71.5	29.87
中性红	289	91.5	31.53
碱性品红	338	31.9	65.26

3种染料的分子质量都低于纳滤膜截留分子质量,不能用机械筛分理论解释,截留效果的差异则和染料分子结构、染料性质以及染料和膜相互作用有关^[4,8-9]。甲基橙分子具有直线型双键长链,可通过— SO_3^- 基团之间氢键相互缔合,在水溶液中以胶体形态存在,截留率较大。中性红分子结构呈环状,截留率较高。碱性品红属于阳离子染料,水溶性好,故截留率较低。此外,荷电性也对染料有较大影响^[10],测得100 mg/L染料废水中 ZrO_2 的粉体电势如表2所示,陶瓷膜吸附染料使得荷电性发生改变,陶瓷膜荷电性为负时排斥— SO_3^- 基团,增加了甲基橙截留率;而负电性则让阳离子染料碱性品红顺利透过膜,降低了碱性品红截留率。

(上接第123页)

(4)最佳工艺所制备的MUF/CF/UP复合材料的拉伸强度和弹性模量分别为3.99 MPa和229.58 MPa,断裂伸长率为2.12%,冲击强度为86.75 kJ/m^2 ;材料的热稳定性有所提高。其自修复效率呈先升高后降低的趋势,修复效率达到62.02%。

参考文献

- [1] White S R, Moore J S, Sottos N R, et al. Restoration of large damage volumes in polymers[J]. Science, 2014, 344: 620-623.
- [2] 倪卓, 杜学晓, 王帅, 等. 微胶囊对微胶囊/环氧树脂复合材料增

韧作用[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 63-69.

- [3] 彭金涛, 任天斌. 碳纤维增强树脂基复合材料的最新应用现状[J]. 中国胶黏剂, 2014, 23(8): 48-52.
- [4] 何柏灵, 葛东云, 莫与明, 等. T800碳纤维增强复合材料双剪单钉连接的拉伸试验及强度估算[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1540-1552.
- [5] 李微微. “球-棒”状短碳纤维复合增强体设计及其环氧树脂基复合材料性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [6] Khun N W, Zhang H, Sun D W, et al. Tribological behaviors of binary and ternary epoxy composites functionalized with different microcapsules and reinforced by short carbon fibers[J]. Wear, 2015, 350: 89-98. ■