

文章编号: 1000-3851(2006)04-0029-07

高性能 T800 碳纤维复合材料树脂基体

陈伟明, 王成忠*, 周同悦, 扬小平

(北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘要: 在分析 T800 碳纤维表面上胶剂的基础上, 系统研究了适用于制备高性能 T800 碳纤维复合材料的树脂基体, 测试了树脂浇注体及其复合材料的力学性能和热机械性能, 研究了树脂基体对 T800 碳纤维复合材料界面性能的影响。结果表明, T800 碳纤维表面上胶剂中酯基含量较高, 与缩水甘油酯类环氧树脂有良好的界面相容性, 经复配和优化的树脂体系其 T800 碳纤维复合材料的层间剪切强度达到 138 MPa, NOL 环拉伸强度达到 2530 MPa, 玻璃化温度(T_g)达到 213℃, 具有优异的界面性能和耐热性能。

关键词: T800 碳纤维; 环氧树脂; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

High-performance resin matrix for T800 carbon fiber composites

CHEN Weiming, WANG Chengzhong*, ZHOU Tongyue, YANG Xiaoping

(Institute of Carbon Fiber and Composite, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High-performance carbon fiber has been widely used in commercial and military fields because of its high strength, light weight and high stiffness. However, the application of higher performance carbon fiber (*e. g.* T800) would cause worse mechanical performances because of the extreme inertness of its surface caused by the alignment of graphitic crystallites. In order to produce the high-performance resin matrix, which can bond T800 carbon fiber (CF) well, the sizing of T800 CF was analyzed. The effect of resin matrix's structure and property on T800 CF composite was studied based on the analysis. Meanwhile, the mechanical property and thermal mechanical property of the resin and its carbon fiber composite were analyzed. The results show that T800 sizing possesses high content of ester, which can possess excellent interfacial properties with glyceride epoxy. With the help of the optimized resin system, the T800 CF composite possesses excellent interfacial properties and heat-resistance properties. The inter-laminar shear strength (ILSS) of the composite is 138 MPa, the tensile strength of NOL rings is 2530 MPa, and the glass transition temperature (T_g) is 213 °C.

Keywords: T800 carbon fiber; epoxy resin; composites

碳纤维具有高强、质轻、耐疲劳等优异性能, 以其为增强材料制备的高性能树脂基复合材料广泛应用于体育器材、航空航天等领域。T300、T700 等通用级碳纤维复合材料已有较多的研究与应用, 而对高性能 T800 碳纤维复合材料的研究较少, 主要集中在对 T800 碳纤维的表面状态的分析^[1-4]和复合材料成型工艺上^[5]。T800 较 T300 及 T700 碳纤维的单丝直径小, 纤维表面性能差别较大, 而且 T800 表面结晶结构较完整, 导致其表面惰性高^[6,7]。所以, 现有的常规树脂基体不适用于 T800 碳纤维的成型工艺, 不能发挥 T800 碳纤维应有的

强度, T800 碳纤维复合材料的强度甚至低于 T300、T700 碳纤维复合材料的强度^[8,9]。

商品碳纤维在出厂时表面涂有一层上胶剂, 这层上胶剂在碳纤维成型过程中起到保护碳纤维的作用, 同时又能增强碳纤维与树脂基体的粘接强度^[10,11]。不同牌号的碳纤维, 其上胶剂可能不同, 因此, 必须根据 T800 碳纤维的表面特性, 研究适用于 T800 碳纤维的树脂基体。

本文作者分析了 T800 碳纤维的表面特性, 系统研究了适用于 T800 碳纤维高性能复合材料的树脂体系, 使 T800 碳纤维复合材料具有优异的界面

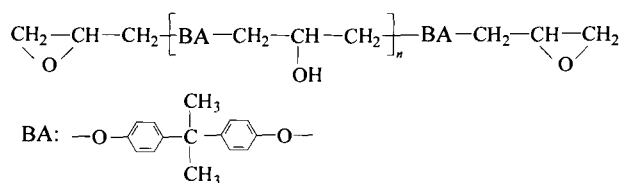
性能和耐热性能,有效地发挥了 T800 碳纤维高性能的特点。

1 实验部分

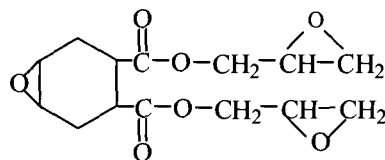
1.1 实验原料

树脂基体采用三种有代表性的不同类型的环氧树脂:

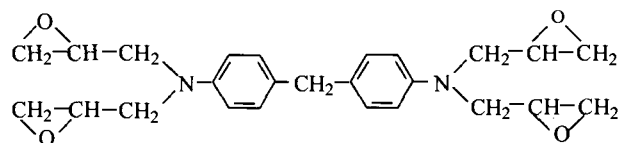
(1) 双酚 A 二缩水甘油醚(CYD-128), 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂, 环氧值 0.51, 粘度约为 2.0 Pa·s(25℃)。化学结构式为



(2) 1,2-环氧环己烷 4,5-二甲酸二缩水甘油酯 (TDE-85), 天津津东化工厂生产, 环氧值 0.85, 粘度约 2.0 Pa·s(25℃)。结构式为



(3) 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(AG-80), 上海合成树脂研究所生产, 环氧值 0.80, 粘度约 40 Pa·s(25℃)。结构式为



固化剂: 甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA), 二氨基二苯甲烷(DDM), 北京化学试剂公司; 自制改性芳香胺固化剂; 活性稀释剂: 自制低粘度环氧化合物; 碳纤维, 如表 1 所示, 日本东丽公司生产。

1.2 试样的制备

1.2.1 碳纤维表面上胶剂的提取

将碳纤维浸泡于丙酮中, 在回流装置中沸腾回流丙酮 24 h, 过滤后蒸馏去除丙酮, 得到碳纤维表面上胶剂进行红外分析。

1.2.2 试样的制备

将树脂与固化剂按配比混合均匀, 真空脱泡后浇注到标准浇注体拉伸模具中, 在烘箱中按照 80℃/2h+120℃/2h+150℃/5h 的条件固化并随炉冷却至室温, 制备浇注体拉伸试样; 将碳纤维丝束涂胶并给予一定的张力, 在层压模具中按照同样条件加压固化并随炉冷却至室温, 制备单向碳纤维复合材料, 其中碳纤维体积分数 60%。

NOL 环的制备: 将配好的胶液倒入恒温浸胶槽(35℃), 恒定张力 25 N, 在六维数控缠绕机(Mikrosam 公司的 MAW20-LS1-6 型)上进行 NOL 环缠绕成型, 固化工序则与相应的树脂浇注体相同。

1.3 分析测试

采用 LICOKT-210 型红外光谱仪分析碳纤维表面上胶剂结构; 采用 NDJ-8S 型旋转粘度计测试树脂粘度; 在 INSTRON-1185 万能材料试验机上分别按照 GB2568-1995 测试树脂浇注体的拉伸性能, 按照 JC/T773-1996 测试平板单向复合材料的层间剪切强度, 按照 GB/T1458-1988 测试复合材料 NOL 环的拉伸性能; 用动态热机械分析仪(Rheometric Scientific 公司的 DMTA V 型)测定复合材料的热机械性能, 频率 1 Hz, 升温速度 10℃/min; 在扫描电镜(Stereoscan 250MK3 型, 英国剑桥)下观察材料表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 T800 碳纤维表面化学状态分析

商品碳纤维的表面均含有上胶剂, 一般为双酚

表 1 碳纤维的基本参数

Table 1 Properties of three different CFs

Carbon fiber	Diameter of single fiber/ μm	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation/%
T300B-3000-40B	7	3.5	230	1.70
T700SC-12000-50C	7	4.9	230	2.10
T800HB-12000-40B	5	5.5	294	1.90

A 环氧树脂及其改性物, 不同牌号的碳纤维的表面上胶剂可能不同, 上胶剂对复合材料的界面性能影响很大。T800 碳纤维的单丝直径较细, 树脂对纤维的渗透浸润过程相对困难, 如果树脂基体与碳纤维上胶剂又不能很好匹配, 复合材料的界面性能将会很差。因此, 对 T800 碳纤维表面上胶剂的分析是制备高性能复合材料的首要步骤。

对用丙酮回流的方法取得的 T800 碳纤维的表面上胶剂进行 FT-IR 分析, 并与典型的双酚 A 环氧树脂(DGEBA)进行对比(图 1)。T800 碳纤维上胶剂的谱图与双酚 A 环氧树脂的谱图有所差别, T800 碳纤维上胶剂的谱图包含了部分 DGEBA 的特征峰, 含有环氧基和苯环。另外, T800 碳纤维上胶剂谱图中有在 1725 cm^{-1} 处较强的酯基峰和 3300 cm^{-1} 处的羟基峰, 该上胶剂很可能含有缩水甘油酯类环氧树脂或其改性物。

在制备碳纤维复合材料时, 应针对上胶剂的结构特性, 选择合适的树脂基体, 使复合材料形成良好的界面层, 才能充分发挥增强纤维的强度。

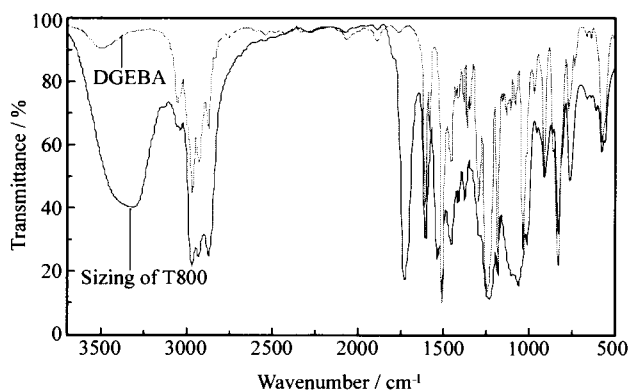


图 1 T800 碳纤维表面上胶剂及双酚 A 环氧树脂的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR of the sizing of T800 carbon fiber and DGEBA

2.2 T800 碳纤维复合材料树脂基体配方设计

2.2.1 树脂基体及固化体系的选用

选用了三种有代表性的不同结构类型树脂, 分别采用酸酐固化剂和芳香胺固化剂, 考察了树脂浇注体的拉伸性能和 T800 碳纤维单向复合材料的层间剪切强度, 并对比了 T300 碳纤维和 T700 碳纤维复合材料的层间剪切强度(表 2)。芳香胺固化剂采用二氨基二苯甲烷(DDM)和自制的改性芳香胺。

由表 2 看出, 采用酸酐固化剂时树脂浇注体的拉伸强度普遍低于采用芳香胺固化体系, 芳香胺固化的 TDE-85 缩水甘油酯环氧树脂的浇注体拉伸强

度最高, 超过 100 MPa, 其他树脂体系的拉伸强度相差不大, 约在 70 MPa。三官能度的 TDE-85 树脂固化后交联密度较大, 但分子结构中的大量酯键提供了较好的韧性, 其浇注体有良好的拉伸强度; 四官能度的 AG-80 树脂主链刚性较大, 固化后交联密度更大, 表现出较大的脆性, 使浇注体拉伸强度降低。

关于碳纤维复合材料的性能, T800 碳纤维复合材料的层间剪切强度以 TDE-85/改性胺体系最高, 达到 113 MPa, 明显高于 T300 和 T700 碳纤维复合材料; 其次是 AG-80 环氧树脂, 采用酸酐和芳香胺固化剂其层间剪切强度均超过了 100 MPa; 而对于 CYD-128 树脂来说, 无论采用何种固化剂, T800 碳纤维复合材料的层间剪切强度均非常低, 都在 60~70 MPa 之间, 甚至低于 T300 和 T700 碳纤维复合材料的层间剪切强度。

T800 碳纤维复合材料的界面性能主要取决于树脂基体的结构与性能, 由于 T800 碳纤维表面上胶剂的酯基含量较高, 极性较大, 当采用含有极性较高的酯键缩水甘油酯类环氧树脂或含有叔氨基的缩水甘油胺环氧树脂为基体时, 其复合材料的层间剪切强度明显提高。不同树脂基体对 T300 和 T700 碳纤维复合材料的层间剪切强度影响较小, 而对 T800 碳纤维复合材料的层间剪切强度影响较大, 所以, 制备高性能 T800 碳纤维复合材料的关键在于树脂基体的研究。

从表 2 可同时看出, AG-80 环氧树脂浇注体的拉伸强度并不高, 但 T800 碳纤维复合材料的层间剪切强度却很高, 接近于 TDE-85/改性胺体系复合材料的层间剪切强度。可以考虑以 TDE-85 树脂和 AG-80 树脂复配使用时是否可以提高 T800 碳纤维复合材料的力学性能, 表 3 是两种树脂在不同质量配比时的树脂浇注体性能和 T800 碳纤维单向复合材料的层间剪切强度以及缠绕成型的 NOL 环复合材料拉伸强度, 固化剂采用改性胺。

由表 3 可知, 在加入少量 AG-80 环氧树脂的情况下, 树脂浇注体的拉伸强度提高, 达到 110 MPa, T800 碳纤维单向复合材料的层间剪切强度也有显著提高, 具有良好的协同作用。但是 NOL 环缠绕复合材料的拉伸强度却明显降低, 完全发挥不出 T800 碳纤维应有的强度, 这是因为加入 AG-80 树脂后体系的粘度增大, 采用缠绕成型等快速成型工艺时, 树脂难以快速浸润到每根纤维

之间,使复合材料的界面性能下降,材料受力后迅速从界面产生破坏。因此,T800碳纤维适用的树脂基体除了要与碳纤维有良好的匹配性外,还要研究其粘度对浸润性的影响。

2.2.2 稀释剂对 T800 碳纤维复合材料性能的影响

T800 碳纤维单丝直径小,纤维表面积大,要

求树脂基体的粘度较低,以便在复合材料加工成型时树脂能快速浸润。降低树脂基体粘度一般采用添加活性稀释剂的方法,表 4 是活性稀释剂对树脂浇注体及其复合材料的性能影响,树脂基体采用 TDE-85/AG-80/改性胺体系。

随着活性稀释剂的加入,树脂体系的粘度迅速降低,由于稀释剂的主链结构为柔性的脂肪链,在

表 2 各种环氧树脂及其复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of epoxy resins and CF composites

Resin	Curing agent	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Tensile modulus/MPa	ILSS/MPa		
					T300	T700	T800
CYD-128	MeTHPA	59	2.3	1970	78	75	67
	DDM	74	3.1	2100	71	72	68
	Modified Amine	73	2.3	3152	80	68	65
TDE-85	MeTHPA	60	2.7	2810	82	77	77
	DDM	98	3.5	3900	81	80	91
	Modified Amine	102	4.3	3456	88	83	113
AG-80	MeTHPA	65	2.8	2370			108
	DDM	71	2.9	2700			101
	Modified Amine	68	3.1	2838			105

表 3 复配树脂浇注体及其复合材料力学性能

Table 3 Properties of mixed resins and their T800 composites

TDE-85/AG-80 (mass ratio)	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa	ILSS/MPa	NOL tensile strength/MPa
100/0	102	4.3	3456	113	2230
90/10	110	3.8	2894	126	2020
80/20	108	3.7	2918	124	1950
60/40	91	3.5	2600	120	1890

表 4 稀释剂对树脂及复合材料性能的影响

Table 4 Influence of diluter on properties of resin and T800 composites

Diluter/phr	Viscosity 25°C/(Pa·s)	Tensile strength of resin/MPa	Elongation of resin/%	Flexure strength of resin/MPa	ILSS/MPa	NOL tensile strength/MPa
0	1.40	110	3.8	156	126	2020
10	0.68	98	4.3	154	132	2320
20	0.57	90	3.4	130	135	2440
25	0.51	88	3.2	128	138	2530
30	0.44	81	3.1	124	133	2470

2.4 动态热机械分析

图4是界面性能良好的TDE-85/AG-80复合树脂体系添加稀释剂前后的浇注体热机械性能。未添加稀释剂的树脂浇注体其玻璃化转变温度 T_g 为226.40℃,有良好的耐热性能,添加25份稀释剂之后,树脂浇注体的 T_g 仅下降了10℃,为216.14℃,这说明适量稀释剂的加入对树脂基体的耐热性影响不大。

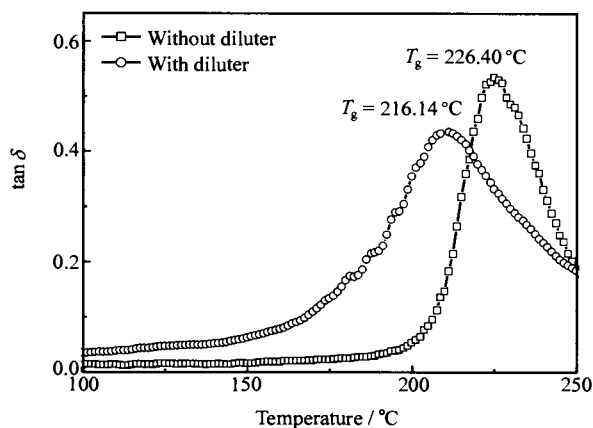


图4 树脂浇注体的动态力学性能($\tan \delta$)

Fig. 4 $\tan \delta$ thermographs of the two resin systems

图5为四种树脂基体与T800碳纤维制备了单向复合材料进行DMTA测试的 $\tan \delta$ 谱图。以TDE-85树脂为基体的复合材料界面性能和耐热性均明显优于以CYD-128树脂为基体的复合材料;树脂体系中加入AG-80环氧树脂后,复合材料的界面性能和耐热性能有大幅度提高;而在复合树脂中加入稀释剂之后,稀释剂对复合材料的耐热性同样影

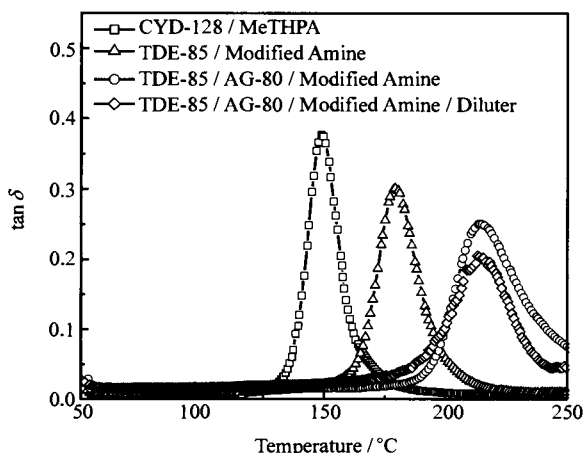


图5 T800碳纤维复合材料的动态力学性能($\tan \delta$)

Fig. 5 $\tan \delta$ thermographs of T800 carbon fiber composites

响不大,但复合材料的 $\tan \delta$ 峰值进一步下降,界面性能优于未加稀释剂的复合树脂,这与前面力学性能的分析结果一致。

3 结论

树脂基体对T800碳纤维复合材料的界面性能影响较大,T800碳纤维表面上胶剂中含有较多的酯基,与TDE-85缩水甘油酯类环氧树脂有较好的相容性,TDE-85树脂经芳香胺固化后与T800碳纤维有良好的界面性能;加入适量的AG-80环氧树脂后,树脂体系具有协同效应,使T800碳纤维复合材料的层间剪切强度进一步提高,达到138 MPa;活性稀释剂能有效提高T800复合材料的界面性能,且对复合材料的耐热性影响不大,使复合材料 T_g 达到213℃;采用该树脂体系制备的NOL环复合材料拉伸强度达到2530 MPa,具有良好的应用价值。

参考文献:

- [1] 曾金芳, 乔生儒, 丘哲明, 等. 纤维表面处理对碳纤维复合材料剪切性能影响[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(4): 45-49.
Zeng Jinfang, Qiao Shengru, Qiu Zheming, et al. Effect of fiber surface treatment on shear properties of carbon composites [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(4): 45-49.
- [2] Fjeldly A, Olsen T, Rysjedal J H, et al. Influence of the fiber surface treatment and hot wet environment on the mechanical behavior of carbon/epoxy composites [J]. Composites Part A, 2001, 32(3): 373-378.
- [3] 郭慧玲, 仲伟虹, 张佐光, 等. 几种碳纤维的表面状态表征与分析[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 38-43.
Guo Huiling, Zhong Weihong, Zhang Zuoguang, et al. Characterization and analysis on several carbon fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 38-43.
- [4] 王斌, 金志浩, 丘哲明, 等. 几种高性能纤维的表面性能及其对界面粘接的影响[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 224-228.
Wang Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, et al. Surface performance and effects on interfacial adhesion of several high performance fibers [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(3): 224-228.
- [5] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46-54.
Chen Xiangbao. Development of advanced polymer composites [J]. Journal of Aeronautical Material, 2000, 20(1): 46-54.
- [6] Bogoeva-Gaceva G, Mäder E, Häussler L, et al. Characterization of the surface and interphase of plasma-treated HM

- carbon fibers [J]. *Composite Part A*, 1997, 28(5): 445—452.
- [7] Hughess J D H. The carbon fiber/epoxy interface: A review [J]. *Composite Science and Technology*, 1991, 41(2): 147—159.
- [8] 包建文, 唐邦铭, 沈宝华. 5228/T800 复合材料力学性能研究 [J]. *纤维复合材料*, 1997(4): 28—31.
Bao Jianwen, Tang Bangming, Shen Baohua. Study on the mechanical property of 5228/T800 carbon fiber composites [J]. *Fiber Composites*, 1997(4): 28—31.
- [9] Lee J, Soutis C. Thickness effect on the compressive strength of T800/924C carbon fibre-epoxy laminates [J]. *Composites Part A*, 2005, 36(2): 213—227.
- [10] Ivens J, Albertsen H, Wevers M, et al. Interlaminar fracture toughness of CFRP influenced by fiber surface treatment II: Modeling of the interface effect [J]. *Composite Science and Technology*, 1995, 54(2): 147—159.
- [11] Marieta C, Schulz E, Irusta L, et al. Evaluation of fiber surface treatment and toughening of thermoset matrix on the interfacial behaviour of carbon fiber-reinforced cyanate matrix composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(14): 2189—2197.
- [12] 陈平, 蹇锡高, 陈辉, 等. 碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体的研究 [J]. *复合材料学报*, 2002, 19(2): 24—27.
Chen Ping, Jian Xigao, Chen Hui, et al. Study of toughened epoxy resins matrix for carbon fiber composite motor case [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(2): 24—27.
- [13] Cedeño A J, Vázquez-Torres H. Kinetic study of the effect of poly(phenyl sulfone) on the curing of an epoxy/amine resin by conventional and by temperature modulated differential scanning calorimetry [J]. *Polymer International*, 2005, 54(8): 1141—1152.
- [14] Ramosa J A, Paganib N, Riccardib C C, et al. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems [J]. *Polymer*, 2005, 46(10): 3323—3328.