

# 浅析影响高模量碳纤维/树脂基复合材料力学性能的因素

宫 瑛 严利娟 董 艺 肖少伯 张 明

(北京卫星制造厂,北京 100190)

**文 摘** 为提高高模量碳纤维复合材料的力学性能,研究改性氰酸酯、5228、4211 与碳纤维结合面结合性能。用 SEM、AFM、微脱粘仪、万能力学试验机等仪器设备,观察了碳纤维表面微观形貌、树脂基体与碳纤维结合面微观粘接情况,并对复合材料的宏观力学性能进行分析研究。结果表明,高模量碳纤维随着模量的提高,表层的缺陷与沟槽减少、表面活性降低,与树脂的结合面粘接强度减弱;改性氰酸酯与纤维的结合面粘接性能较好、5228 次之、4211 较差;树脂与纤维结合面粘接强度大的,其复合材料的力学性能好。

**关键词** 高模量碳纤维,表面状态,树脂基体,匹配,结合面,粘接力

## Factors Affecting Mechanical Properties of High Modulus Carbon Fiber With Resin Matrix

Gong Xu Yan lijuan Dong Yi Xiao Shaobo Zhang Ming

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190)

**Abstract** To improve the mechanical properties of high modulus carbon fibers, the interface bonding abilities of cyanate ester, epoxy 5228 and epoxy 4211 with carbon fibers were studied. In this paper, SEM, AFM, micro-dissociater and all-purpose mechanical tester were used to investigate surface micro configuration of carbon fibers, and the micro-bonding of resin matrix and carbon fiber surface. The macro mechanical properties of composites were also studied. It is found that with the increase of carbon fiber modulus, defects and channels on the surface decrease, surface activity drops and the bonding strength with resins is weakened. The bonding properties decrease with the order of modified cyanate ester, epoxy 5228 and epoxy 4211. The higher the bonding strength of resin with fiber, the better the mechanical capabilities of composites.

**Key words** High modulus carbon fiber, Surface properties, Resin matrix, Compatibility, Binding surface, Bonding strength

### 0 引言

针对卫星的特殊使用环境,要求卫星结构具有质量轻、比强度比模量高等特点<sup>[1-3]</sup>。随着国内航天事业的快速发展,卫星结构约 70% 采用高模量碳纤维/环氧复合材料制造,其力学性能偏低,在使用超高模量碳纤维时,虽然纤维的性能更高,但复合成复合材料的性能提高不明显。为寻找产生问题的原因,对纤维的表面状态及其与不同树脂基体的结合情况进行了揭示,发现碳纤维与不同树脂基体的界面粘接性能有明显差异。

本文选用 4211、5228 及改性氰酸酯<sup>[4-6]</sup>等树脂

基体,分别与高模量碳纤维复合制成复合材料,采用试验与测试技术对树脂和高模量碳纤维结合面粘接性能进行分析研究。

### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

实验选用高模量碳纤维 HM-1、HM-2、HM-3,为了显示差异性还选用高强碳纤维 HT-1、HT-2 作对比,性能如表 1 所示;用 4211、5228 环氧树脂和改性氰酸酯(氰酸酯树脂与环氧树脂按一定比例配制成,定名为 BS-4<sup>[7]</sup>)做基体材料。

收稿日期:2010-12-03

作者简介:宫瑛,1973 年出生,高级工程师,主要从事航天器复合材料结构成型的研究。E-mail: victor\_gx@yahoo.cn

表 1 碳纤维力学性能

Tab.1 Mechanical properties of carbon fiber

碳纤维复丝	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
HM-1	≥2.42	≥330	0.7
HM-2	≥4.00	≥500	0.8
HM-3	≥3.50	≥550	0.6
HT-1	≥3.50	≥200	1.5
HT-2	≥4.50	≥200	2.0

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜 (JSM-5800); 原子力显微镜 (Nano Scope Dimension 3100 Tapping mode); X 射线光电子能谱仪 (ESCA-750), 微脱粘仪 (哈尔滨工业大学自制); 万能试验机 (Instron 6025)。

1.3 实验方法

1.3.1 碳纤维表征

(1) 用 SEM 描述碳纤维表面的物理形貌, 另外对碳纤维与树脂基体结合面上的微观形貌进行表征。

(2) 用 AFM 描述碳纤维表面的物理形貌。

(3) 用 XPS 描述碳纤维表面处理剂的官能团的分析以及比较碳纤维表面活性的分析。

1.3.2 复合材料结合面剪切强度测试与原理

在显微镜下利用金刚石探针针对复合材料中选定的单根纤维端部施加轴向载荷, 使得这根纤维端部在一定深度内与周围基体脱粘 (脱粘部分的纤维周边呈黑色), 记录发生脱粘时的压力。

2 结果与讨论

2.1 高模量碳纤维复合材料单向层合板性能

HM-1、HM-2 分别与 4211、5228 和 BS-4 复合成单向层合板的性能对比情况见表 2。

表 2 单向层合板力学性能

Tab.2 Mechanical properties of unidirectional laminates

复合材料	0°拉伸强度 /MPa	0°拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
HM-1/4211	1086	229	956	158
HM-1/5228	997	256	1050	186
HM-1/BS-4	1100	258	1051	163
HM-2/4211	1235	285	922	232
HM-2/5228	1716	331	1154	275
HM-2/BS-4	1926	344	1189	269

从以上测试数据可以看出, 同种高模量纤维与不同树脂基体复合而成的层合板的力学性能存在差异。以 HM-1、HM-2 分别与 4211 和 BS-4 复合成单向层合板的 0°拉伸模量为例, HM-1/BS-4 单向层合板比 HM-1/4211 提高 12.7%; HM-2/BS-4 单向层合板比 HM-2/4211 提高 20.7%。

2.2 碳纤维表面物理形貌

HT-1、HM-1、HM-2、HM-3 碳纤维表面物理形貌见图 1~图 2。可以看出, 高强碳纤维表面存在明显的沟槽, 高模量碳纤维表面几乎没有缺陷。几种碳纤维的表面状态随着模量的降低逐渐粗糙。

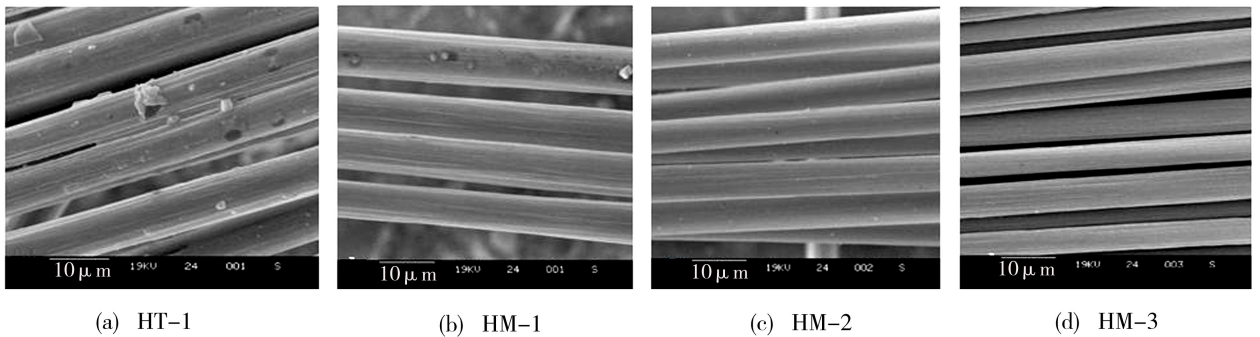


图 1 碳纤维表面形貌 SEM 照片 (深色斑点为缺陷)

Fig.1 SEM micrography of carbon fiber surface (dark spots are defects)

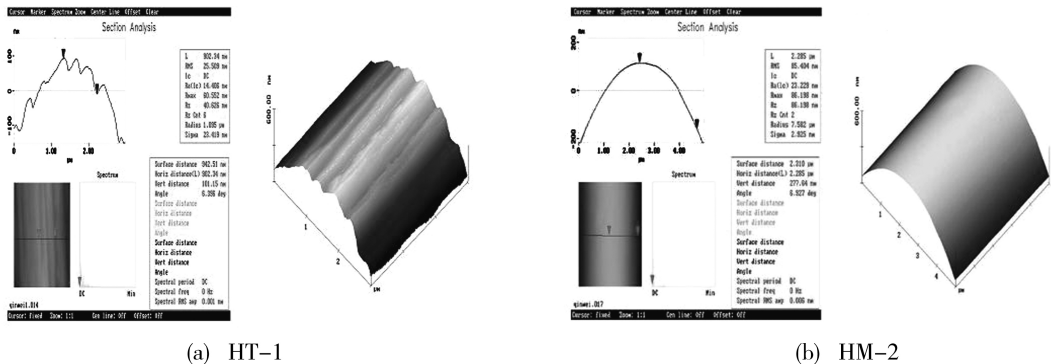


图 2 碳纤维表面形貌 AFM 照片

Fig.2 AFM pictures of carbon fiber surface

## 2.3 碳纤维表面的化学状态

HM-1、HM-2、HM-3 碳纤维表面 XPS 扫描结果如图 3 所示。

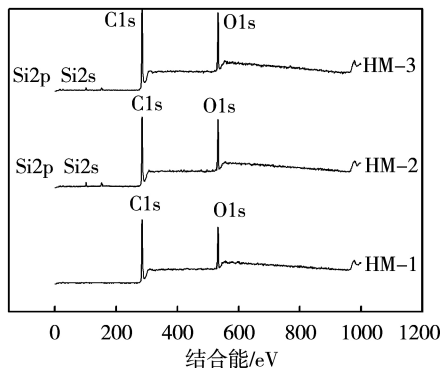


图 3 高模量碳纤维的 XPS 全谱图

Fig. 3 XPS full spectrum of high modulus carbon fiber

C 元素官能团的分析结果如表 3 所示。可以看出,三种高模量碳纤维中官能团种类基本相同, HM-1 表面活性最高。

表 3 C 元素官能团分析<sup>1)</sup>

Tab. 3 Functional group analysis of carbon atoms

HM-1	峰顶位置/eV	面积	比例/%	官能团	活性比
峰 1	284.7	8646.0	65.7	C—C	
峰 2	286.1	3352.4	25.5	C—O—C, C—OH	0.522
峰 3	288.6	1153.5	8.8	C=O	
HM-2	峰顶位置/eV	面积	比例/%	官能团	活性比
峰 1	284.3	2238.4	14.8	C—C	
峰 2	284.9	9311.6	61.5	C—C, C—H	0.311
峰 3	286.5	2608.0	17.2	C—O—C, C—OH	
峰 4	288.8	990.4	6.5	C=O	
HM-3	峰顶位置/eV	面积	比例/%	官能团	活性比
峰 1	284.0	4582.6	21.1	C—C	
峰 2	285.0	11131.7	51.3	C—H	0.381
峰 3	286.4	4812.2	22.2	C—O—C, C—OH	
峰 4	288.6	1182.2	5.4	C=O	

注:1)活性比,即碳纤维表面活性碳原子数( $C1s \leq 285$  eV)和非活性碳原子数( $C1s > 285$  eV)之比,即活性基团与非活性基团的相对浓度比值。

## 2.4 高模量碳纤维/树脂结合面特性

### 2.4.1 结合面粘接性能

4211、5228 和 BS-4 分别与 HM-1、HM-2 制成试件的微脱粘力测试结果见表 4 及图 4。

表 4 复合材料结合面粘接性能

Tab. 4 Surface bonding ability of composites

复合材料	脱粘力/ $10^{-2}$ N	复合材料	脱粘力/ $10^{-2}$ N
HM-1/4211	3.7	HM-2/4211	3.5
HM-1/5228	4.8	HM-2/5228	4.5
HM-1/BS-4	5.9	HM-2/BS-4	5.0

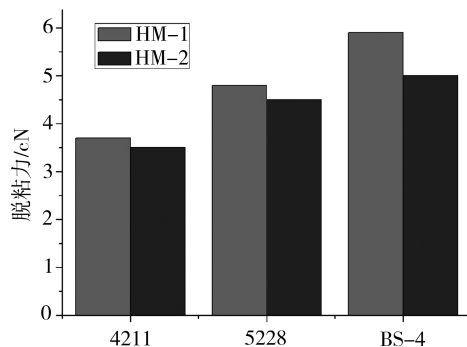


图 4 不同高模量碳纤维与树脂粘接性能比较

Fig. 4 Binding abilities of various high modulus carbon fibers with resin

由表 4 数据看出,对于同种树脂基体, HM-1 结合面粘接性能比 HM-2 好;对于同种高模量碳纤维, BS-4 的粘接性能较好、5228 次之、4211 较差。

### 2.4.2 0°拉伸试件断口形貌

复合材料单向层合板的 0°拉伸破坏试样断口的电子显微镜观察结果见图 5。

由图 5 显示, HT-1/4211、HT-2/4211 拉伸试件断口几乎没有纤维从树脂中拔出现象, HM-1/4211 拉伸试件断口有少量纤维从树脂中拔出而留下空洞, HM-2/4211、HM-3/4211 拉伸试件断口树脂空洞的数量明显增多。这主要是 HT-1、HT-2 表面存在较多的沟槽、缺陷和较大的表面积,因而在浸渍树脂时,树脂可浸渗入缺陷内,经固化形成“锚固”效应。三种高模量碳纤维间, HM-1 较 HM-2、HM-3 表面存在较多的缺陷和沟槽,与树脂基体间也有一定的“锚固”效应,另外 HM-1 的表面活性也高于 HM-2、HM-3,因此 HM-1/4211 比 HM-2/4211、HM-3/4211 在 0°拉伸试件断口处纤维从树脂基体中拔出要少。

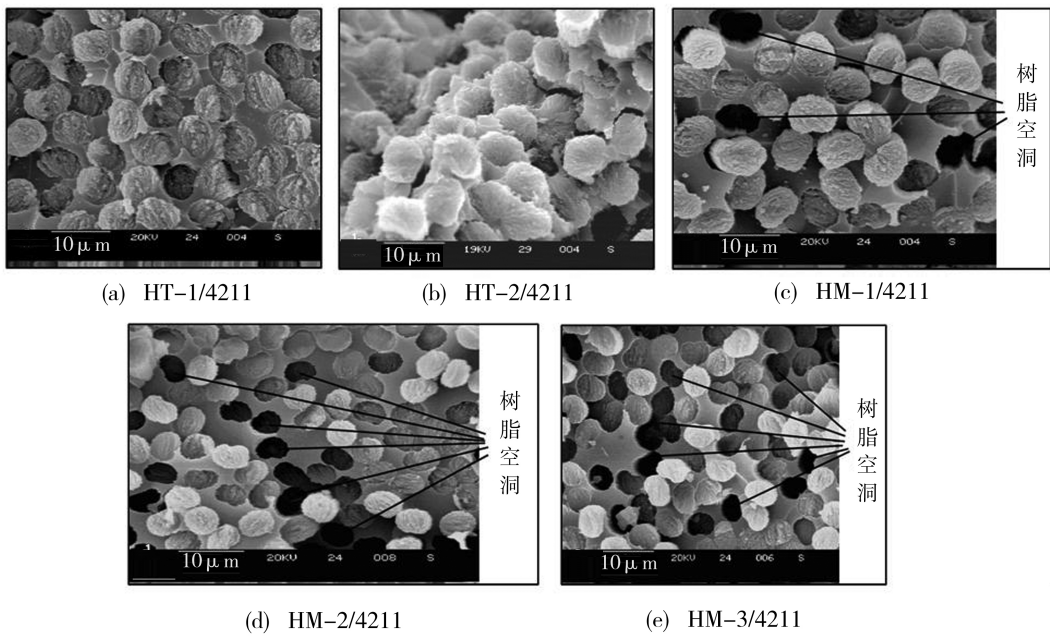


图5 层合板0°拉伸破坏的断口 SEM 照片

Fig.5 SEM micrography of laminate 0° tensile damages

### 2.4.3 层间剪切强度

HM-1、HM-2 分别与 4211、5228 和 BS-4 复合成层合板的层间剪切强度见表 5。从表 4 数据可以看出 HM-1 与树脂的结合能力比 HM-2 强;另外随着模量升高,同种高模量碳纤维分别与 4211、5228 和 BS-4 制成的复合材料,其力学性能以 BS-4 较好、5228 次之、4211 较差。

表 5 层合板的层间剪切强度

Tab.5 Inter-layer shear strength

复合材料	ILSS/MPa	复合材料	ILSS/MPa
HM-1/4211	59	HM-2/4211	49
HM-1/BS-4	66	HM-2/BS-4	59
HM-1/5228	67	HM-2/5228	54

### 3 结论

(1) 不同碳纤维的表面形貌有差异,高强比高模量碳纤维表层存在的缺陷与沟槽明显,与树脂的结合面粘接性能好。

(2) HM-1 表层的缺陷与沟槽多于 HM-2、HM-3,且表面活性大,与树脂的结合面粘接强度大。

(3) 同种高模量碳纤维与不同树脂基体复合的结合面粘接性以 BS-4 较好、5228 次之、4211 较差。

(4) 树脂与高模量碳纤维结合面粘接强度大的,

其复合材料的力学性能好。

### 参考文献

[1] Mallon J J, Uht J C, Hemminger C S. Surface analyses of composites exposed to the space of spacecraft on the long duration exposure facility satellite [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1993(30):495

[2] Felbeck D K. Toughened graphite-exposites exposed in near-earth orbit for 5.8 Years [J]. J of Spacecraft and Rockets, 1995(32):317

[3] 赵渠森. 先进复合材料手册 [M]. 北京:机械工业出版社, 2003

[4] Lakshmi M S, Reddy B S R. Synthesis and characterization of new epoxy and cyanate ester resins [J]. Eur. Polym. J., 2002, 38(4):795-801

[5] Kim B S. Effect of cyanate ester on the cure behavior and thermal stability of epoxy resin [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65(1):85-90

[6] 陈平,等. 环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的研究 [J]. 高分子学报, 2001(2):238-240

[7] 宫頊,董艺,肖少伯,等. 改性氰酸酯树脂的应用研究 [C]//第 16 届全国复合材料学术会议, 2010

(编辑 李洪泉)