

上浆剂对碳纤维增强双马树脂基复合材料力学性能的影响

Study on Mechanical Behavior of CF/BMI Composites
Affected by Different Sizing of Carbon Fiber

丁 东, 肇 研, 罗云烽, 段跃新, 孙永春

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

DING Dong, ZHAO Yan, LUO Yun-feng, DUAN Yue-xin, SUN Yong-chun

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

摘要: 通过对包覆不同上浆剂的碳纤维增强双马树脂基复合材料在不同温度下的层间剪切强度、弯曲性能和三点弯曲试样破坏模式进行研究, 探讨了上浆剂对碳纤维增强双马树脂基复合材料力学性能的影响。研究表明不同的国产上浆剂对 CCF300/QY8911 复合材料在高温环境时的层间剪切强度和弯曲强度有影响; 室温下不同上浆剂的 CCF300/QY8911 复合材料的力学性能与 T300/QY8911 复合材料的相当, 而高温下其力学性能的保持率低于 T300/QY8911 复合材料的。

关键词: 复合材料; 力学性能; 上浆剂; 碳纤维; 双马树脂

文献标识码: A **文章编号:** 1001-4381(2009) Suppl2-0200-04

Abstract: ILSS, the bending property of BMI composites with different sizing on carbon fiber under different temperature and the failure mode of the sample in the bending property test are analyzed. The effect by the sizing on the mechanical behavior of CF/BMI composites is also analyzed. From these studies, it can be found that the ILSS and the bending strength of CCF300/QY8911 composites under high temperature are effected by the sizing; The mechanical behavior of CCF300/QY8911 composites is similar to T300/QY8911 composites under room temperature. The conservation rate of mechanical property of CCF300/QY8911 composites is lower than the T300/QY8911 composites' under high temperature.

Key words: composite; mechanical behavior; sizing; carbon fiber; BMI

碳纤维(CF)增强树脂基复合材料具有比强度、比模量高等一系列优点而被广泛应用于航空航天等高科技领域^[1-3]。在碳纤维生产流程中, 为了保护纤维表面, 通常会对碳纤维进行上浆处理。上浆剂在预浸料/复合材料成型过程中, 能够改善碳纤维对树脂的的浸润性能^[4-7], 提高工艺性及产品质量。有文献提到碳纤维表面上浆剂有以下作用^[8-14]: 具有集束功能, 便于加工; 起到润滑剂的作用, 即保护碳纤维, 减少碳纤维之间的摩擦, 使其所受的损伤尽可能小; 相当于润湿剂, 改善碳纤维的浸润性能, 便于树脂浸渍, 减少复合材料的制备时间, 提高产品质量; 类似偶联剂, 改善碳纤维和树脂之间化学结合, 提高复合材料的界面性能。

但也有文献指出, 上浆剂并不一定都能达到偶联剂的效果, 其中就有上浆剂使碳纤维增强复合材料的层间剪切强度(ILSS)下降的报道^[15, 16]。

本工作通过对包覆不同上浆剂的国产碳纤维制备的双马树脂基复合材料的层间剪切强度、弯曲模量、弯曲强度和弯曲性能试样破坏模式进行了深入细致地研究, 探讨了上浆剂对复合材料力学性能的影响规律。

1 实验

碳纤维选用威海拓展公司的 CCF300 纤维和日本东丽公司的 T300。国产碳纤维表面所用上浆剂的编号为 16-101, 16-102, 16-103, 16-104, 16-105, 分别为威海拓展公司和上海复旦大学提供。

带有不同上浆剂的 CCF300 制备的复合材料分别表示为 16-101 (或 16-102, 16-103, 16-104, 16-105)/CCF300/QY8911 复合材料。用东丽公司 T300 纤维制备的复合材料表示为 T300/QY8911。复合材料所

用双马树脂为北京航空制造工程研究所的 QY8911。碳纤维/QY8911 复合材料的制备工艺为:采用预浸料热压罐成型工艺,在 185℃下固化 2h, 200℃下加热 3h 后处理得到碳纤维体积分数为 60%的复合材料板。

测定试样在不同温度下复合材料试样的层间剪切性能和弯曲性能(层间剪切性能的测定按 GB/T 1450.1—2005 标准进行测试,弯曲性能按照 GB/T 1449—2005 标准进行测试),测试仪器采用 INSTRON1811 的万能材料实验机;观察三点弯曲试样的破坏模式。

2 结果和讨论

2.1 复合材料在不同测试温度下的层间剪切强度

将 16-101(或 16-102, 16-103, 16-104, 16-105)/CCF300/QY8911 复合材料和 T300/QY8911 复合材料试样在不同温度下分别测试其层间剪切强度,得到的结果如图 1 所示。从图 1 可以发现:CCF300/QY8911 和 T300/QY8911 复合材料在室温下的层间剪切强度差不多;温度对复合材料试样的层间剪切性能有影响,温度越高,层间剪切强度越低,这可能是因为 CCF300 和 T300 两种纤维与 QY8911 树脂形成的界面情况不同造成的;CCF300/QY8911 复合材料在高温下的层间剪切强度保持率低于 T300/QY8911 复合材料在高温下的层间剪切强度保持率(T300/QY8911 复合材料在高温下的保持率约为 70%~80%);16-101(或 16-102, 16-103)/CCF300/QY8911 这三种复合材料层间剪切强度的保持率在 130℃环境下为 60%,在 150℃环境下为 50%。相比之下 16-104(16-105)/CCF300/QY8911 复合材料的层间剪切强度的保持率较以上三种复合材料的要高,尤其是 16-104/CCF300/QY8911 复合材料在 130℃时其层间剪切强度的保持率为 80%,与 T300/QY8911 复合材料的相当,在 150℃时其层间剪切强度的保持率为 60%略低于 T300/QY8911 复合材料。

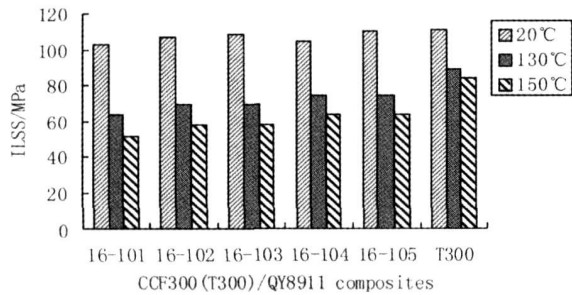


图 1 不同温度下 CCF300(T300)/QY8911 复合材料的 ILSS

Fig. 1 The ILSS of CCF300(T300)/QY8911

的相当,在 150℃时其层间剪切强度的保持率为 60%略低于 T300/QY8911 复合材料。

2.2 复合材料在不同温度下的弯曲性能

将试样在不同温度下分别测试其弯曲性能,得到的结果如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以发现,这几种碳纤维增强 QY8911 树脂基复合材料弯曲弹性模量都在 120GPa 左右,温度对这几种碳纤维增强 QY8911 树脂基复合材料的弯曲弹性模量影响不大,高温下弹性模量保持率接近 100%。

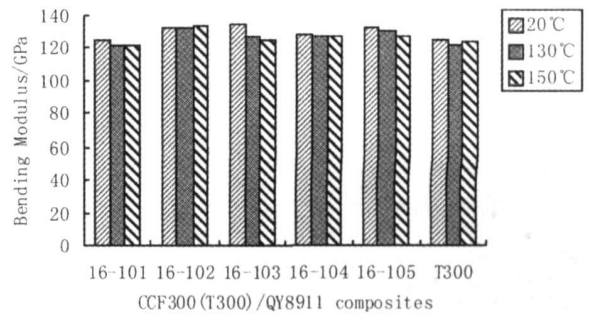


图 2 不同温度下 CCF300(T300)/QY8911

复合材料的弯曲模量

Fig. 2 The bending modulus of CCF300(T300)/QY8911 composites under different temperature

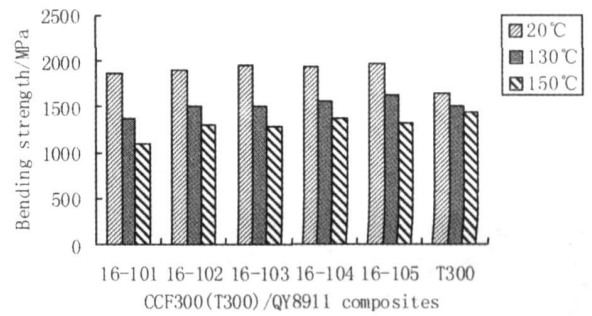


图 3 不同温度下 CCF300(T300)/QY8911 复合材料的弯曲强度

Fig. 3 The bending strength of CCF300(T300)/QY8911 composites under different temperature

由图 3 可以得出:在室温下,CCF300/QY8911 复合材料的弯曲强度高于 T300/QY8911 复合材料的弯曲强度;不同上浆剂的 CCF300/QY8911 复合材料的弯曲强度都随温度升高而降低,这可能是因为 CCF300 和 T300 两种纤维与 QY8911 界面情况的不同造成的。T300/QY8911 复合材料的弯曲强度在高温下的保持率约为 90%,CCF300/QY8911 复合材料的弯曲强度在高温下的保持率均低于 T300/QY8911 复合材料;16-101(或 16-102, 16-103)/CCF300/QY8911 复合材料弯曲强度在高温下的保持率偏低,尤其是 16-101/QY8911 复合材料弯曲强度在高温下的保持率最低,相比之下 16-104(或 16-105)/CCF300/

QY8911 复合材料弯曲强度在高温下的保持率略高于前三种复合材料的弯曲强度在高温下的保持率, 但与 T300/QY8911 复合材料相比, 其弯曲强度在高温下的保持率较低。

2.3 复合材料弯曲破坏模式

复合材料三点弯曲试验中试样断裂起始时可能的破坏模式有六种见图 4^[17]: (a) 纤维张力破坏; (b) 外表面张力破坏; (c) 外表面压力破坏; (d) 内部剪切破坏; (e) 内部剪切压力破坏; (f) 内部剪切。

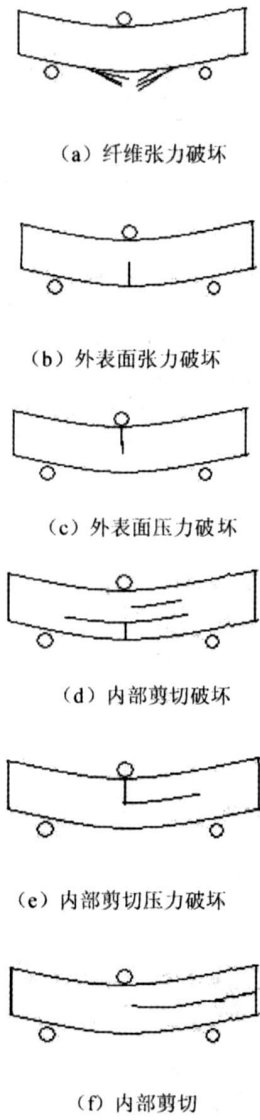


图 4 复合材料三点弯曲试验可能的破坏模式
Fig 4 The possible failure mode of three point bending test of composites

图 5 为 T 300/ QY8911 在不同测试温度下的弯曲破坏模式及试样断面。由于篇幅所限, 仅在图 6 中给出 16-102/CCF300/QY8911 的在不同测试温度下的

弯曲破坏模式, 其他四种也与其相类似。由于 CCF300/ QY8911 复合材料弯曲性能试样未完全断裂, 因此无法给出如 T 300/ QY8911 试样的断面图。

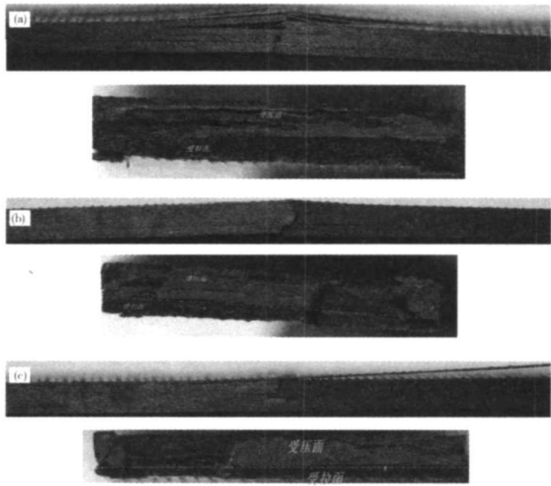


图 5 T300/QY8911 在不同温度下测试的弯曲破坏模式
(a) 20℃测试温度下的破坏模式;
(b) 130℃测试温度下的破坏模式;(c)150℃测试温度下的破坏模式
Fig. 5 The failure mode of T300/QY8911 under different temperature
(a) The failure mode of T300/QY8911 at 20℃;
(b) The failure mode of T300/QY8911 at 130℃;
(c)The failure mode of T300/QY8911 at 150℃

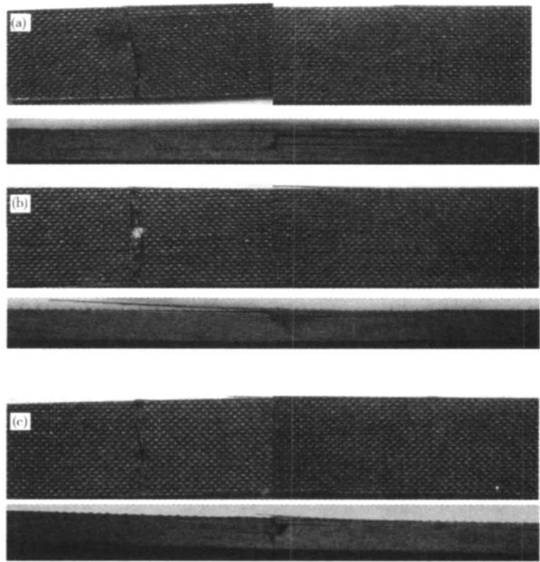


图 6 16-102/CCF300/QY8911 在不同温度下测试的弯曲破坏模式
(a) 20℃测试温度下的破坏模式;(b)130℃测试温度下的破坏模式;(c)150℃测试温度下的破坏模式
Fig. 6 The failure mode of 16-102/CCF300/QY8911 at different temperature
(a) the failure mode of CF/QY8911 at 20℃;
(b) the failure mode of CF/QY8911 at 130℃;
(c) the failure mode of CF/QY8911 at 150℃

从图 5 和图 6 可以得出: 复合材料弯曲试样起始破坏模式为外表面压力破坏和内部剪切压力破坏, 对于 T300/QY8911 复合材料试样来说, 由于其界面结合较好, 弯曲测试时沿层间破坏的趋势不大, 压头下方的裂纹垂直于试样扩展贯穿整个厚度方向, 使 T300/QY8911 复合材料发生断裂, 其起始破坏模式偏向于外表面压力破坏; 对于 CCF300/QY8911 复合材料试样来说, 由于其界面结合不如 T300/QY8911 复合材料, 弯曲测试时沿层间破坏较明显, 其起始破坏模式偏向于内部剪切压力破坏。在弯曲测试中 T300/QY8911 复合材料试样发生断裂, 而 CCF300/QY8911 复合材料试样未发生断裂, 这可能是由于 CCF300 碳纤维的强度高于 T300, 弯曲失效时, 破坏载荷还未达到试样下表面复合材料的拉伸强度极限。从图 5 的断面图可以看出, T300/QY8911 复合材料弯曲试样随温度的升高受压面积越来越大; 随温度的升高, CCF300 (T300)/QY8911 复合材料的层间破坏减少, 这可能是因为温度升高树脂的“韧性”增加, 使得其不容易发生分层破坏。

3 结论

(1) CCF300/QY8911 复合材料与 T300/QY8911 复合材料在室温下的力学性能相当, 在高温下其力学性能的保持率比 T300/QY8911 复合材料的力学性能保持率低。

(2) 不同国产碳纤维上浆剂对 CCF300/QY8911 复合材料在高温环境下的层间剪切强度和弯曲强度有影响。

(3) 环境温度对 CF/QY8911 复合材料的破坏模式有影响, 复合材料在高温下进行三点弯曲测试时, 分层更不容易发生。

参考文献

[1] 何宏伟, 李开喜, 孙国华, 等. 电化学氧化处理对碳纤维及 EP 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(5): 17-19.

(上接第 199 页)

[4] J. Chem. Educ, 1952, 28: 539
[5] T. Imae, K. Muto, S. Ikeda. Colloid Polym. Sci, 1991, 269: 43.
[6] 冯已己, 王新龙, 文威. 精细石油化工进展, 2002, 3(1): 16-18.
[7] Michal R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong choi, and Detlef W. Bahnemann, California, Chem. Rev. 1995, 95: 69-96.
[8] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 催化学报, 2001, 22(2): 185-188.

[2] 立早. 碳纤维增强复合材料[J]. 新型炭材料, 1999, 14(4): 78-79.
[3] 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.
[4] 邱求元, 刑素丽, 肖加余, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料界面优化研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 436-439.
[5] 杨禹, 吕春祥, 王心葵, 等. 纳米 SiO₂ 改性碳纤维乳液上浆剂的性能评价[J]. 复合材料学报, 2007, 2(2): 38-43.
[6] 李阳, 温月芳, 杨永岗, 等. 环氧树脂上浆剂对 PNA 基碳纤维性能的影响[J]. 合成纤维与工业, 2009, 32(2): 1-3.
[7] 孙丽莉, 贾玉玺, 孙胜, 等. 界面强度对纤维复合材料破坏及力学性能的影响[J]. 山东大学学报, 2009, 39(2): 101-103.
[8] Industry Overview: "Critical Fiber Sizing" [Z]. 2005.
[9] KAREN FISHER MASON. Sizing and surface treatment [R]. The Keys to Carbon Fibers Future, 2004.
[10] YAO Jiang-wei, YU Wei-dong. Study on tensile strength and its variation of carbon fibers[J]. Materials Review, 2005, 19(7): 108-110.
[11] NAKAOKA Y, MAKINO O. Method of sizing carbon fibers[P]. USA Patent: 5,688,554, 1997.
[12] MINAMI H. Sizing agents for carbon yarns[P]. US Patent: US 4,751,258, 1988.
[13] MASANOBU KOBAYASHI, MOTOHITO, YOJI MATUHASHI, et al. Carbon fibers and process for preparing same[P]. USA Patent: 5,587,240, 1996.
[14] FINEGAN I C, TIBBETTS G G. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites[J]. J Mater Sci, 2003, 38: 3485.
[15] LI HZ, JIA YX, LUAN SF, et al. Influence of interfacial properties on crack propagation in fiber reinforced polymer matrix composites [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(3): 194-205.
[16] KAREN FISHER MASON. Sizing and surface treatment [R]. The Keys to Carbon Fibers Future, 2004.
[17] J. M. 霍奇金森. 先进纤维增强复合材料性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

作者简介: 丁东(1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事先进复合材料研究, 联系地址: 海淀区学院路 37 号北京航空航天大学 9 号楼 517 室 (100191), E-mail: a702dd@sina.com

[9] Iler R K. US 2 885 366, 1959.
[10] 崔爱莉, 王亭杰, 何红, 等. 过程工程学报(Guocheng Gongcheng Xuebao), 2001, 1(1): 99.

作者简介: 刘波(1984-), 男, 硕士研究生, 从事聚合物基纳米复合材料方面研究工作, 联系地址: 山西省太原市太原理工大学材料科学与工程学院纳米复合材料研究室(030024), E-mail: hongye992@163.com