

国产 T700 级碳纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料界面性能

Interfacial Properties of Domestic T700 Carbon Fiber/Bismaleimide Composites

王迎芬¹, 刘 刚¹, 彭公秋¹, 李韶亮², 谢富原¹

(1 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300;

2 空军驻北京地区军事代表室, 北京 101300)

WANG Ying-fen¹, LIU Gang¹, PENG Gong-qiu¹,

LI Shao-liang², XIE Fu-yuan¹

(1 AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China;

2 Air Force Military Representative Office in Beijing

Region, Beijing 101300, China)

摘要: 分别以日本东丽 T700S 和国产 T700 级碳纤维作为增强体, 采用热压罐成型工艺制备了双马来酰亚胺树脂基复合材料。对比研究了两种碳纤维表面物理、化学状态以及复合材料的微观界面性能、层间剪切性能。结果表明, 国产 T700 级碳纤维表面沟槽结构分布较多, 表面粗糙度较高, 有利于与树脂基体形成更好的物理结合作用。虽然两种碳纤维的含氧官能团相当, 但国产 T700 级碳纤维表面元素氧碳比较高, 有利于与基体树脂形成更好的化学结合作用, 其界面剪切强度较 T700S 碳纤维复合材料高约 14%, 复合材料的层间剪切强度高约 19%。

关键词: T700 级碳纤维; 双马来酰亚胺树脂; 复合材料; 界面

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000749

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)04-0140-06

Abstract: Toray T700S and domestic T700 carbon fibers were used as reinforcements to prepare bismaleimide composites by autoclave moulding. Surface physical and chemical states of the carbon fibers, as well as interfacial of the composites and interlaminar shear strength were studied. The results show that the domestic T700 carbon fibers can form better physical adhesion with the resin matrix, which have more grooves on the surface and higher surface roughness than T700S carbon fibers. Although the two kinds of oxygen functional groups of carbon fiber are equivalent, the domestic T700 carbon fibers can form better chemical adhesion with the resin matrix, as they have more oxygenic functional groups than T700S carbon fibers. Hence, the interfacial shear strength of domestic T700 carbon fibers is higher than that of T700S carbon fibers by about 14%, and the interlaminar shear strength is higher by about 19%.

Key words: T700 carbon fiber; bismaleimide; composites; interface

碳纤维具有比强度、比模量高, 耐辐射, 抗化学腐蚀等一系列优异性能^[1], 已成为先进复合材料最重要的增强体。碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)的应用已成为航空武器装备先进性的标志之一^[2-5]。为了赶超国际先进水平, 实现先进复合材料的自主保障, 我国也致力于研发高性能碳纤维及其匹配树脂基体, 并逐渐认识到纤维/基体界面对复合材料力学性能的重要影响。界面, 是指纤维与基体之间化学成分有显著变化且使二者彼此结合、并具有传递载荷作用的微小

区域^[6-8]。良好的界面结合可以提高复合材料的结构整体性, 使载荷有效地从基体传递到纤维, 对复合材料力学性能甚至起着决定性的作用^[9-10]; 特别是在潮湿环境及温度等湿热老化的协同作用下, 界面往往最先被腐蚀从而导致复合材料力学性能明显下降, 因此, 对复合材料纤维/基体界面匹配机理和影响因素展开深入研究非常必要。彭公秋等^[11]研究了 T700S/QY8911 双马树脂复合材料的界面匹配性能, 证明了 T700S/QY8911 双马树脂复合材料具有良好的界面

匹配性。张代军等^[12]研究了 T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料自然老化性能,得出了自然老化过程对复合材料力学性能的影响趋势。周春华等^[13]研究了 CF/PMR-15 复合材料界面的湿热稳定性,表明复合材料的力学性能与树脂纤维界面的稳定性有关。罗云烽等^[14]发现了国产 T800 碳纤维去浆后表面粗糙度增大,其与树脂基体的界面结合强度增加。Yao 等^[15]分析了上浆剂对 T700 级碳纤维/BMI 复合材料和 T700 级碳纤维/环氧树脂复合材料界面的影响。Luo 等^[16]对比分析了去浆前后不同上浆剂对 CCF300 碳纤维表面及其吸湿性能的影响。Luo 等^[17]以 IM7/5250-4 高温双马树脂基复合材料为研究对象,分别在 195, 245℃ 大气条件下进行等温老化实验,而后采用霍普金森杆研究其动态压缩性能,结果表明热氧化作用会严重降低复合材料的刚度和强度。

本工作针对国产 T700 级碳纤维与东丽 T700S 碳纤维的表、界面状态及物理化学特性,通过纤维微观形貌及复合材料界面力学性能研究,对比分析了两种纤维与树脂复合后的性能表现,对了解国产 T700 级碳纤维微观性能对复合材料宏观力学性能的影响具有一定意义。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

碳纤维:日本东丽 T700S 碳纤维,12K;国产 T700 级碳纤维,3K。树脂:双马来酰亚胺树脂,中航复合材料有限责任公司。

1.2 复合材料制备

采用热压罐法制备 T700S/BMI、国产 T700/BMI 复合材料,复合材料层合板铺层序列为 $[0^{\circ}]_{24}$,碳纤维体积分数为 60%,固化工艺制度为:室温抽真空,真空度 0.005MPa,加压至 0.6MPa,升温至 185~200℃,保温 6h(升温速率均 $\leq 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$),自然冷却至 60℃ 以下出罐。

1.3 测试方法

采用 Apollo300 扫描电子显微镜,观察碳纤维的表面形貌。采用 Solver P47 型原子力显微镜,观察碳纤维表面形貌、分析表面粗糙度,扫描范围为 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 。采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪,分析碳纤维表面成分。采用 DCAT21 型动态接触角分析仪,测试碳纤维表面能,动态接触角测试碳纤维插入浸润介质液面的深度为 3mm,表面浸润速率为 0.1mg/s,前进和后退的速率为 $8\mu\text{m}/\text{s}$,浸润介质分别为去离子水、乙二醇和二碘甲烷,其表面能数据如表 1 所示。采用 FA-640 型微脱粘试验机,测试两种纤维与树脂基体

之间的界面剪切强度。采用万能材料试验机,测试复合材料层间剪切强度,测试标准为 ASTM D2344。

表 1 浸润液体的表面自由能参数
Table 1 Surface free energy characteristics of wetting liquids

Liquid	$\gamma^p /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\gamma^d /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\gamma^T /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
Deionized water	19.9	52.2	72.1
Ethylene glycol	29.0	19.0	48.0
Diiodomethane	47.4	2.6	50.0

Note: γ^T -surface energy; γ^p -polar parts of surface energy; γ^d -dispersive parts of surface energy

2 结果与分析

2.1 碳纤维的表面物理特性

界面是复合材料极为重要的微结构,是增强纤维与基体联系的桥梁和纽带,良好的界面结合能保证载荷有效地通过基体传递到纤维上,从而最大限度地发挥纤维的承载作用。通常认为,界面相互作用主要由物理作用和化学作用构成。物理作用即机械啮合作用,机械啮合的关键是被黏结物体的表面应具有大量沟槽、空穴以及褶皱,当黏合剂经过流动、挤压、浸渗而填入到这些沟槽中,固化后就与沟槽紧密地结合起来,从而表现较高的黏合强度。化学作用即基体树脂与增强纤维表面的活性官能团形成的化学键合,或通过分子间作用力、氢键等形式结合的过程^[16,18-19]。

国产 T700 级碳纤维和 T700S 碳纤维表面微观形貌的扫描电镜(SEM)结果如图 1 所示,可以看出国产 T700 级碳纤维较 T700S 碳纤维表面存在更多沟槽结构,且这些沟槽结构均沿平行于纤维轴向的方向贯穿于纤维,这种结构为湿法纺丝工艺特点的典型纤维形貌。在湿纺纤维凝固过程中,由于液-液两相间的双扩散运动,在扩散传质的作用下形成一种散乱沟槽的表面结构;同时初生纤维表层在拉伸作用下发生取向,产生类似原丝的结构;随着纺丝过程中拉伸作用的增强,高分子的聚集态急剧变化,原丝结构进一步发展,其超分子结构在纤维表面的形态表现为沟槽,并将这种结构遗传下去。

原子力显微镜(AFM)结果进一步显现出了国产 T700 级碳纤维和 T700S 碳纤维表面形貌的差异(图 2),相对于 T700S 碳纤维光滑的表面,国产 T700 级碳纤维的表面粗糙,沿纤维轴向分布着密集的沟槽微结构,且沟槽的深度也较深,这种形貌特征有利于提高国产 T700 级碳纤维与基体树脂的机械啮合作用,从而

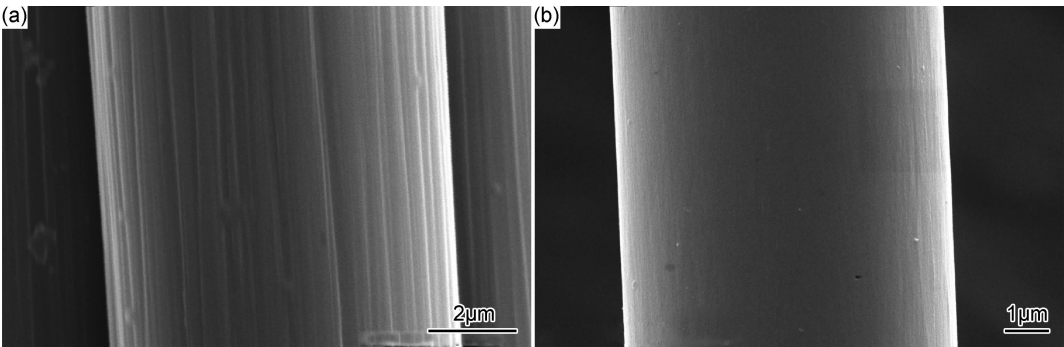


图 1 两种碳纤维的 SEM 图像 (a)国产 T700 级碳纤维;(b)T700S 碳纤维

Fig. 1 SEM images of two kinds of carbon fibers (a)domestic T700 carbon fiber;(b)T700S carbon fiber

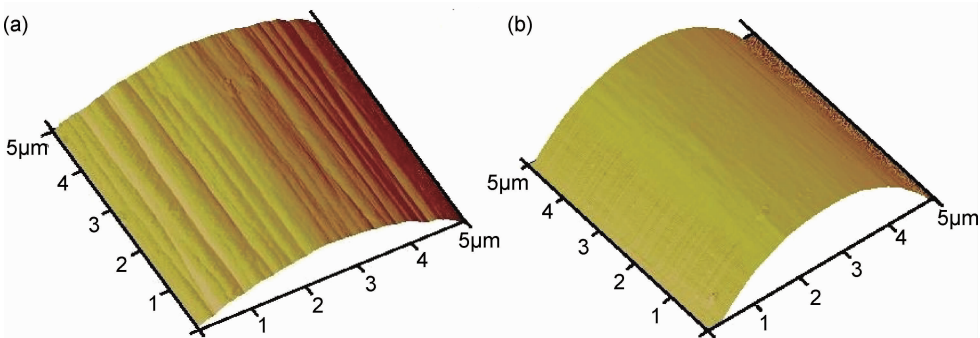


图 2 两种碳纤维的 AFM 图像 (a)国产 T700 级碳纤维;(b)T700S 碳纤维

Fig. 2 AFM images of two kinds of carbon fibers (a)domestic T700 carbon fiber;(b)T700S carbon fiber

有助于提高复合材料的界面性能。国产 T700 级碳纤维和 T700S 的平均表面粗糙度 (R_a) 分别约为 $0.021\mu\text{m}$ 和 $0.012\mu\text{m}$,而更高的表面粗糙度意味着国产 T700 级碳纤维较 T700S 碳纤维而言,可以与树脂基体产生更强的界面相互作用。

2.2 碳纤维的表面化学特性

采用 XPS 分别对国产 T700 级碳纤维和 T700S

碳纤维的表面成分、表面官能团种类和相对含量进行半定量的分析表征^[20-21]。

表 2 为两种碳纤维表面元素成分及含量,碳纤维表面元素主要由碳、氮、硅、氧等元素组成,碳纤维表面活性可以用氧碳比(O/C)来表示,O/C 比值越高,其表面活性越大,化学键合力越强。从表 2 可以发现,国产 T700 碳纤维表面的 O/C 比高于 T700S。

表 2 碳纤维表面元素组成

Table 2 Surface element compositions of carbon fibers

Sample	C1s		O1s		N1s		Si2p		O/C
	Binding	Atom	Binding	Atom	Binding	Atom	Binding	Atom	
	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	
Domestic T700	285.0	76.97	532.4	19.06	400.1	0.73	102.6	3.23	0.25
T700S	285.0	78.17	532.8	16.57	400.4	1.74	102.4	3.52	0.21

图 3 为碳纤维表面 C1s 元素的 XPS 拟合峰。碳纤维的 C1s 拟合分峰所包含的官能团(C—OH 或 C—OR;C=O)及其含量如表 3 所示。根据 XPS 谱图中各个峰所对应的结合能和原子相对浓度可以获知碳纤维表面元素种类和相对含量。

由表 3 可知两种碳纤维表面均含有 C—OH 或 C—OR 和 C=O 活性官能团,国产碳纤维表面还含有

羧基(COOH),C1s 谱峰中均以 C—C 或 C—H 键为主要结合能键。国产 T700 级碳纤维和 T700S 的活性碳原子分数分别为 39.96%和 40.32%,其数值基本相同,表明活性碳原子含量基本相同,推测出国产 T700 级碳纤维的表面化学活性与 T700S 相近。碳纤维与树脂之间通过化学键合或分子间作用力与基体树脂形成相互作用,从而提高复合材料的界面性能,由此认为

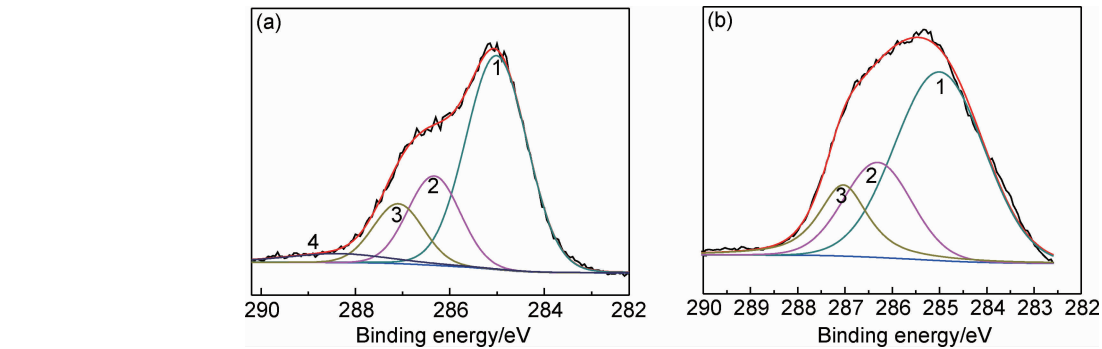


图 3 两种碳纤维 XPS 谱图 C1s 峰拟合曲线 (a)国产 T700 级碳纤维;(b)T700S 碳纤维
Fig. 3 XPS C1s peak fitting curves of two kinds of carbon fiber (a)domestic T700 carbon fiber;(b)T700S carbon fiber

表 3 碳纤维 C1s 谱峰拟合结果

Table 3 XPS C1s curve fitting results of carbon fibers

Sample	C—C or C—H(Peak 1)		C—OH or C—OR(Peak 2)		C=O(Peak 3)		COOH(Peak 4)		Activated carbon/%
	Binding	Atom	Binding	Atom	Binding	Atom	Binding	Atom	
	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	energy/eV	fraction/%	
Domestic T700	285.0	60.04	286.3	22.66	287.2	12.95	288.7	4.35	39.96
T700S	285.0	59.68	286.3	23.57	287.1	16.75			40.32

国产 T700 级碳纤维和 T700S 碳纤维与树脂基体之间均具有良好的界面性能。

2.3 碳纤维表面能及与双马树脂浸润性

采用动态接触角分析仪多次测量碳纤维与不同液体之间的接触角,两种碳纤维与不同液体之间的接触角及碳纤维表面能如表 4。国产 T700 级碳纤维

极性表面能和总表面能分别为 16.42,45.12mJ/m², T700S 碳纤维极性表面能和总表面能分别为 18.67, 46.10mJ/m²,表明国产 T700 级碳纤维极性表面能和总表面能略低于 T700S 碳纤维,即从表面能理论可以看出,国产 T700 级碳纤维与树脂的匹配性能略低于 T700S。

表 4 碳纤维的表面能和在不同液体中的接触角

Table 4 Carbon fiber surface energies and contact angles in different liquids

Sample	Contact angle/(°)			$\gamma^d/$ (mJ·m ⁻²)	$\gamma^p/$ (mJ·m ⁻²)	$\gamma^T/$ (mJ·m ⁻²)
	Deionized water	Ethylene glycol	Diiodomethane			
Domestic T700	58.4	43.6	27.1	28.70	16.42	45.12
T700S	55.2	44.6	26.0	27.43	18.67	46.10

本工作所采用的国产碳纤维 T700 与 BMI 树脂的接触角为 77.60°,T700S 碳纤维与 BMI 树脂的接触角为 75.46°,纤维与树脂的接触角均小于 90°,且 T700S 与双马树脂的接触角略小于国产 T700 级碳纤维,表明 T700S 纤维与双马树脂的浸润性和国产 T700 级碳纤维与双马树脂的浸润性基本相当,同时双马树脂与两种纤维之间均具有良好的浸润性,间接表明两种碳纤维与双马树脂具有良好的界面匹配性。

2.4 复合材料的界面性能

从前文可知,两种碳纤维浸润性差异较小,但是国产 T700 级碳纤维表面沟槽较 T700S 碳纤维多,有利于提高国产 T700 级碳纤维与基体树脂的机械啮合作

用,因此国产碳纤维复合材料的界面性能优于 T700S 碳纤维复合材料。然而,针对纤维的表征仅能从侧面间接反映复合材料的界面性能,并不能量化复合材料的界面性能。因此,还可以采用微脱粘实验测定复合材料界面剪切强度(IFSS),进而定量地表征复合材料的界面性能。原理如图 4 所示,通过多次测量求平均值得到界面剪切强度,其具体计算如式(1):

$$IFSS = \frac{F}{\pi dl}$$

(1)

式中: F 为脱粘力; d 为纤维单丝直径; l 为树脂球包埋长度。

采用单丝拔出法测试得复合材料界面剪切强度,

两种复合材料的 IFSS 分别为 67.56MPa 和 61.64MPa, 国产 T700/BMI 的 IFSS 相比 T700S/BMI 高 14%, 进一步印证了碳纤维 SEM, AFM 及 XPS 的测试结果, 说明国产级碳纤维比 T700S 与树脂能形成更好的界面黏结。表明国产 T700 级碳纤维与 BMI 树脂之间更好的黏结性能。

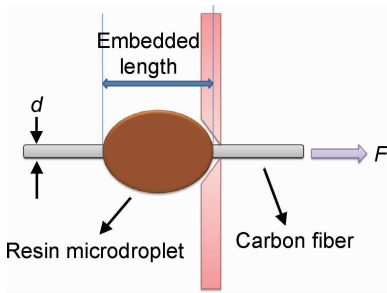


图 4 单丝拔出法测试示意图

Fig. 4 Schematic diagram of single fiber pull-out test

2.5 复合材料的层间力学性能

复合材料的层间力学性能如表 5 所示, 可以看出, 国产 T700/BMI 复合材料在各种环境下的层间剪切强度均高于 T700S/BMI 复合材料, 室温干态时国产 T700/BMI 复合材料层间剪切强度 (118MPa) 较 T700S/BMI 复合材料层间剪切强度 (98.9MPa) 高 19%。在相同的环境下, 随着温度的升高, 国产 T700/BMI 复合材料的层间剪切强度均高于 T700S/BMI 复合材料; 在相同的温度下, 两种碳纤维/BMI 复合材料在湿态环境下的层间剪切强度较干态均有所下降, 且 T700S/BMI 复合材料较国产 T700/BMI 复合材料下降更多, 这与复合材料的界面性能密切相关。在国产 T700 级碳纤维与 T700S 碳纤维的极性官能团和接触角基本相当的条件下, 国产 T700 级碳纤维表面沟槽增强了其与树脂基体的机械啮合作用, 提升了复合材料界面性能。

表 5 两种复合材料的层间剪切强度

Table 5 Interlaminar shear strength of two kinds of composites

Sample	Interlaminar shear strength(dry)/MPa			Interlaminar shear strength(wet)/MPa		
	25℃	130℃	150℃	25℃	130℃	150℃
Domestic T700/BMI	118.0	74.9	70.5	94.6	59.5	52.1
T700S/BMI	98.9	58.2	54.7	60.8	48.9	44.0

3 结论

- (1) 国产 T700 级碳纤维表面沟槽结构分布较多, 表面粗糙度较高, 有利于与树脂基体形成更好的物理啮合作用。
- (2) 虽然两种碳纤维的含氧官能团相当, 但国产 T700 级碳纤维表面元素氧碳比较高, 有利于与基体树脂形成更好的化学结合作用。
- (3) 国产 T700 级碳纤维表面能略低于 T700S 碳纤维, 但复合材料界面性能结果表明, 国产 T700 级/BMI 复合材料界面剪切强度较 T700S/BMI 复合材料高约 14%, 其层间剪切强度高约 19%。

参考文献

[1] LIU L S, WU F, YAO H W, et al. Investigation of surface properties of pristine and γ -irradiated PAN-based carbon fibers: effects of fiber instinct structure and radiation medium[J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 241-248.

[2] CHEN J C, HARRISON I R. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF)[J]. Carbon, 2002, 40: 25-45.

[3] REZAEI F, YUNUS R, IBRAHIM N A. Effect of fiber length

on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Materials & Design, 2009, 30: 260-263.

[4] KARNIK S R, GAITONDE V N, CAMPOS R J, et al. Delamination analysis in high speed drilling of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using artificial neural network model[J]. Materials & Design, 2008, 29: 1768-1776.

[5] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12.

[6] BIRESAW G, CARRIERE C J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polymer blends[J]. Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39: 920-930.

[7] 程俊梅, 于广水, 赵树高, 等. 动态热力学分析法评估短纤维/橡胶复合材料界面粘合效果[J]. 橡胶工业, 2006, 53(3): 139-142.

CHENG J M, YU G S, ZHAO S G, et al. Evaluation of adhesive effect on short fiber/rubber interface by DTMA[J]. China Rubber Industry, 2006, 53(3): 139-142.

[8] 隋刚, 杨小平, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 72-77.

SUI G, YANG X P, LIANG J, et al. Preparation and properties of carbon nanotubes/natural rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 72-77.

- [9] HUANG Y D, ZHANG Z Q, TONG Z, et al. Interfacial monitoring during the processing of carbon fiber/PMR15 polyimide composites[J]. *Journal of Materials Process Technology*, 1993, 37: 559-570.
- [10] LIN T K, WU S J, LAI J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60: 1873-1878.
- [11] 彭公秋, 杨进军, 曹正华, 等. T700S/QY8911 双马树脂复合材料的界面匹配性能[J]. *航空材料学报*, 2011, 31(2): 43-47.
PENG G Q, YANG J J, CAO Z H, et al. Study on interface compatibility of T700S/QY8911 composite[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2011, 31(2): 43-47.
- [12] 张代军, 刘刚, 包建文, 等. T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料自然老化性能与机制[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(7): 1390-1399.
ZHANG D J, LIU G, BAO J W, et al. Environmental aging performance and mechanism of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1390-1399.
- [13] 周春华, 刘威, 张志谦, 等. CF/PMR-15 复合材料界面的湿热稳定性研究[J]. *复合材料学报*, 1997, 14(4): 133-138.
ZHOU C H, LIU W, ZHANG Z Q, et al. Study of moisture stability of CF/PMR-15 matrix interface [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(4): 133-138.
- [14] 罗云烽, 李阳, 肇研, 等. 国产 T800 级碳纤维表面特性及其复合材料微观界面性能[J]. *材料工程*, 2014(9): 83-88.
LUO Y F, LI Y, ZHAO Y, et al. Surface characteristics of domestic T800-grade carbon fiber and microscopic interphase properties of composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014 (9): 83-88.
- [15] YAO L R, LI M, WU Q, et al. Composite of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber/BMI and fiber/epoxy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263: 326-333.
- [16] LUO Y F, ZHAO Y, DUAN Y X, et al. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(2): 941-946.
- [17] LUO H Y, ROY S, LU H B. Dynamic compressive behavior of u-nidirectional IM7-5250-4 laminate after thermal oxidation[J]. *Composite Science and Technology*, 2012, 72: 159-166.
- [18] ZHANG R L, HUANG Y D, SU D, et al. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 649-654.
- [19] NURSEL D, WIGHTMAN J P. Surface analysis of desized and sized carbon fibers[J]. *Carbon*, 1999, 37(7): 1105-1114.
- [20] KIM T H, VIJAYALAKSHMI S, SON S J, et al. A combined study of preparation and characterization of carbon molecular sieves for carbon adsorption from coals of different origin[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2003, 9: 481-487.
- [21] 王迎芬, 彭公秋, 谢富原, 等. 国产 T700 级碳纤维表面特性对 BMI 复合材料湿热性能的影响[J]. *航空制造技术*, 2014(3): 90-94.
WANG Y F, PENG G Q, XIE F Y, et al. Effect of surface properties of domestic T700 grade carbon fiber on hygrothermal performance of BMI composites[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(3): 90-94.

收稿日期:2016-06-17;修订日期:2017-12-21

通讯作者:刘刚(1979—),男,研究员,博士,主要从事树脂基复合材料相关研究,联系地址:北京市顺义区时俊南街中航复材 1 号科研楼(101300),E-mail:liugang@iccas.ac.cn

(本文责编:解 宏)