

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.013

后处理温度对 EP/CF 复合材料拉伸性能影响^{*}

答建成¹,周细应¹,朱玉坤¹,戚文²

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海中国弹簧制造有限公司技术中心, 上海 201901)

摘要:采用模压成型工艺和拉挤工艺制备了加捻碳纤维增强环氧树脂 (EP/CF) 复合材料, 利用微机控制电液伺服万能试验机和扫描电子显微镜研究了不同后处理温度对 EP/CF 复合材料的拉伸性能和断面微观形貌的影响。研究表明, 相对于高温后处理下的 EP/CF 复合材料, 室温后处理下的 EP/CF 复合材料的拉伸强度较优, 其拉伸强度接近 890 MPa; 而随着后处理温度的升高, EP/CF 复合材料的截面和表面显微硬度值呈先上升后下降趋势, 当后处理温度为 150℃ 时, 其硬度值最优。随着后处理温度的上升, 样品的断面形态由撕拉状态变为剪切状态, 整个断面转变为脆性断面, EP 与 CF 之间的界面变差。较优后处理工艺为低温后处理; 同时, 常温固化剂下的 EP 和 CF 体系选择后处理工艺优化时, 后固化温度应接近固化体系温度进行优化处理。

关键词:后处理温度; 加捻; 碳纤维; 环氧树脂; 复合材料; 拉伸性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2016)10-0062-05

Effects of Post-Treatment Temperature on Tensile Properties of EP/CF Composite

Da Jiancheng¹, Zhou Xiying¹, Zhu Yukun¹, Qi Wen²

(1. College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Tech Center, China Spring Corporation Limited, Shanghai 201901, China)

Abstract: Twisting carbon fiber reinforced epoxy resin (EP/CF) composite was produced by compression molding and pull extrusion processes. The effect of post treatment temperature on tensile property and fracture surface morphology of the composite were studied using universal testing machine and scanning electron microscope. The results show that compared with the EP/CF composites under high temperature post treatment, the tensile strength of the EP/CF composites under room temperature post treatment is better and the tensile strength is near to 890 MPa. With the post treatment temperature increasing, the micro hardness of the surface and cross section of the composite material increase first and then decrease. The hardness of the EP/CF composite is the best when the post-treatment temperature is 150℃. The fracture form of the composite is changed into a shear state. The fracture state becomes brittle, and the interface between the resin and carbon fiber is poor. The better post treatment process is obtained after low temperature treatment, and the composite are prepared under normal temperature curing agent curing EP/CF system, and the post curing temperature should be close to the curing system temperature to optimize the performance of the composite.

Keywords: post-treatment temperature; twisting; carbon fiber; epoxy resin; composite; tensile property

碳纤维 (CF) 复合材料具有比强度和比刚度高、质量轻、耐高温、耐腐蚀以及热力学性能优良等优点^[1-3], 被广泛地应用于汽车、航空航天和交通运输等领域。伴随着 CF 复合材料的出现, 研究者不断地致力于优化工艺来提高 CF 复合材料的力学性能。而各种工艺参数如固化温度、固化速度、加工方式以及后固化工艺等因素对 CF 复合材料最终产品的力学性能有重要的影响。

CF 增强环氧树脂 (EP/CF) 复合材料在固化成型后产生残余应力, 通过一定的热 (后) 固化处理可以减小固化过程中形成的残余应力并使固化度进一步提高, 从而使复合材料的综合力学性能得到

改善^[4]。目前研究后固化工艺对 CF 复合材料的弯曲性能的影响较多, 而研究后处理温度对 CF 复合材料拉伸性能的影响较少。国外的 G. A. George 等^[5-6]研究了后处理工艺对树脂基复合材料的特征转变温度的影响, 说明后处理的研究对复合材料性能影响的重要性。国内王志远等^[7-10]研究了后处理工艺对环氧树脂 (或聚三唑)/碳 (或苈麻、亚麻) 纤

^{*} 上海市宝山区科学技术委员会产学研合作项目 (BKW2014110)

联系人: 周细应, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料制备和性能

收稿日期: 2016-07-17

维复合材料的力学性能的影响,并得到该工艺下较优的工艺参数。因此,对CF复合材料的后处理工艺进行研究,得到较优的工艺参数对提高CF复合材料拉伸性能极其重要。

为此,笔者主要以拉伸性能和断面形貌作为评价工艺参数的指标,制定了实验的后处理工艺过程。在此基础上,探讨了不同后处理温度对CF复合材料的拉伸性能和显微硬度的影响,并借助扫描电子显微镜(SEM)对断面形貌以及CF与EP的界面进行了观察和分析,得到较为优化的工艺参数。

1 实验方法

1.1 主要原材料

EP: AG-80, 上海华谊树脂有限公司;

CF: T700 SC (12000-50 C), 日本东丽公司;

固化剂: 二乙烯三胺 (DETA), 国药集团化学试剂有限公司;

脱模剂: 55-NC, 江阴凯曼科技发展有限公司;

助剂: 自制。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: FA 2104 型, 舜宇恒平仪器公司;

超声波: SK-1200H 型, 上海科导超声波仪器有限公司;

数显水浴加热器: HH-2 型, 上海梅香仪器有限公司;

烘箱: 101-2 型, 上海市恒三仪器有限公司;

微机控制电液伺服万能试验机: WAW-600 型, 上海三思纵横机械制造有限公司;

显微硬度计: MH-VK 型, 上海泰明光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N 型, 日本日立公司;

管式双层模具: 自制。

1.3 EP/CF 复合材料的制备

利用 RTM 模压成型工艺和拉挤工艺制备了 EP/CF 复合材料的棒材, 制备的工艺流程图如图 1 所示。

1.4 后处理工艺

将制备好的试样在室温固化 6 h 后, 从模具中取出, 参照相关资料^[1] 设定了 EP/CF 复合材料后处理工艺。将试样分为 6 组, 每组 3 个, 每组试样分别放入烘箱中进行后处理。后处理温度分别在室温、50、70、90、130、150℃ 和 180℃ 下, 后处理时间为 2 h, 后处理时间到达后, 关掉烘箱, 使试样随炉子冷却到

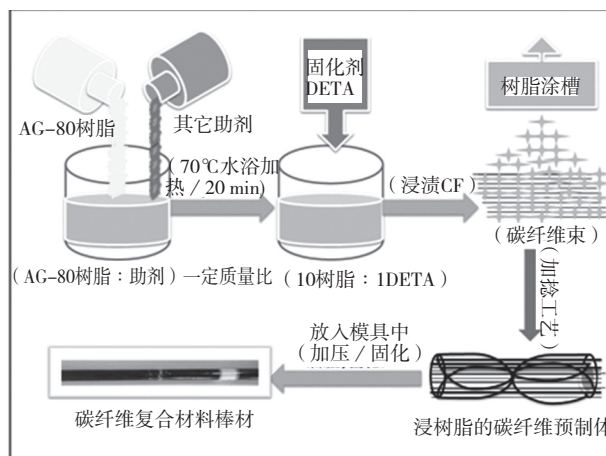


图1 EP/CF 复合材料的制备工艺流程图

室温后取出试样。

1.5 性能测试与表征

拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试, 每个温度下测试 3 个试样, 测试后取其平均值。

硬度测试: 用显微硬度计对不同后处理温度的复合材料样品的截面和表面测试显微硬度值, 选用载荷 1000 N, 持续 15 s 的显微硬度计。对同一温度下的样品进行多个显微硬度值的测试, 取其平均值。

拉伸断面形貌的 SEM 测试: 将 EP/CF 复合材料样品的断面在丙酮中超声波清洗后, 在扫描前对样品喷金处理, 通过 SEM 对其断面的全貌、部分形貌以及碳纤维和树脂界面形貌进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 后处理温度对复合材料力学性能的影响

(1) 拉伸性能。

不同后处理温度下的 EP/CF 复合材料拉伸强度如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着后处理温度的升高, 拉伸强度下降的趋势越来越明显; 在室温下, EP/CF 复合材料试样的拉伸强度接近 890 MPa, 当后处理温度为 90℃ 时, 拉伸强度接近 495 MPa, 而后处理温度为 150℃ 时, 拉伸强度约为 245 MPa, 后处理温度为 150℃ 后, 拉伸强度基本上保持平稳状态; 进一步说明低温下 EP/CF 复合材料拉伸强度大于高温下的拉伸强度。

造成上述的原因是: (1) 与选用的常温固化剂 (DETA) 和 EP 有关, 温度上升使 EP/CF 复合材料棒材中未充分固化的 EP 汇聚到一起, 进一步使 CF 和 EP 的界面处出现分层现象, EP 树脂和 CF 间咬合形式变化, 从而影响 EP/CF 的拉伸强度值; (2)

EP/CF 复合材料中的 EP 链和环在加热过程中发生断裂现象造成。

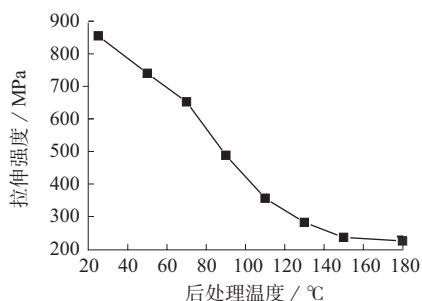


图2 不同后处理温度对 EP/CF 复合材料的拉伸强度的影响

(2) 显微硬度。

测试在不同后处理温度下的 EP/CF 复合材料表面和截面的显微硬度值其曲线如图 3 所示。

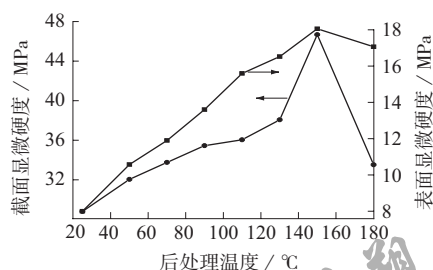


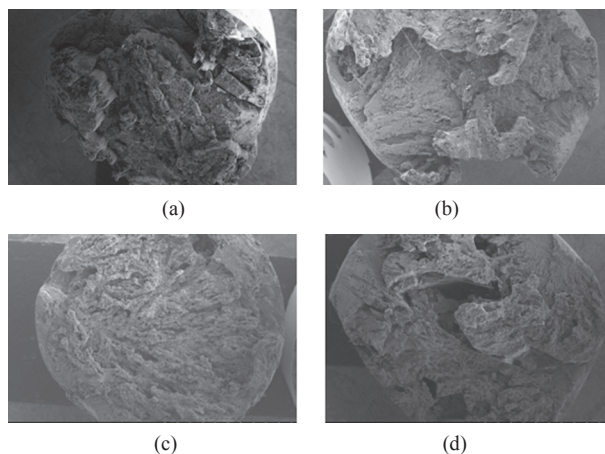
图3 不同后处理温度对 EP/CF 复合材料的显微硬度的影响

从图 3 可以看出,随着后处理温度的升高,EP/CF 复合材料的截面和表面显微硬度逐渐上升,但当后处理温度到 150℃以后,EP/CF 复合材料的截面和表面显微硬度下降。主要原因是 EP 和 CF 的热膨胀系数不同,固化结束后冷却过程中在复合材料内部不可避免地产生应力集中,此外树脂在固化过程中的体积收缩也会形成收缩应力。残余应力同时存在于基体、纤维和界面上,基体中的应力会使基体的性质发生变化,使基体的力学性能下降,甚至会引起基体的破坏^[12]。由此可知,合适的后处理温度可以提升 CF/EP 复合材料的刚性,即硬度值来反映刚性。另外,对 EP/CF 复合材料后处理结束后,通过声音敲击法和加工过程来判断,明显感觉 EP/CF 复合材料的刚性增强。总之,选用合适的后处理温度能够优化 EP/CF 复合材料的刚度。

2.2 EP/CF 复合材料断面形貌

(1) 不同后处理温度下 EP/CF 复合材料的拉伸断面的形貌。

图 4 为 EP/CF 复合材料样品分别在后处理温度为室温、90、130、180℃下的拉伸断面的 SEM 照片。



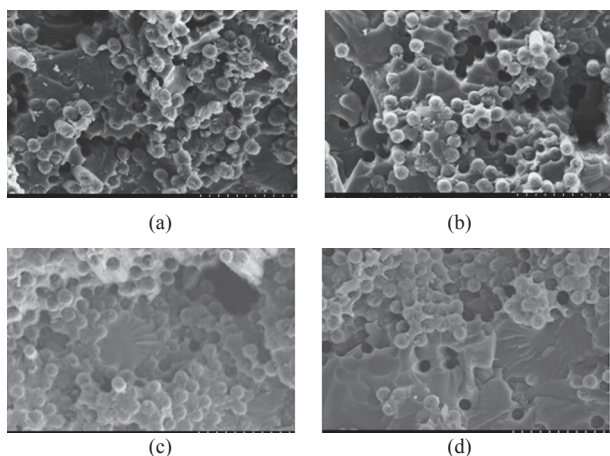
后处理温度: a—室温; b—90℃; c—130℃; d—180℃

图4 EP/CF 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

从图 4a 可以看出,EP/CF 复合材料的拉伸断面高低起伏不平、表面特别粗糙;并可以看出在拉伸过程中,EP/CF 复合材料中的微碳纤维丝被拉拔和撕扯出来;同时在拉伸过程中伴随有碳纤维丝的断裂声响以及断裂时的巨响;这些现象阻碍了拉伸过程中复合材料的裂纹扩展,有效地提高复合材料的拉伸强度。同样,从图 4b 可以看出,材料的形貌转变为稍微平整状态,但仍存在高低起伏的形态,表面粗糙,断面形貌开始发生转变;同样,也有持续较长的声响。当温度继续升高时,从图 4c 可以看出材料的断面形貌基本呈平整状态;断面形貌变为脆断状态;相对于图 4b 的拉伸过程中的声响已变化的更加小。当后处理温度增加到 180℃时,可以看出整个形貌出现反转,出现大量的高低起伏及大块的深坑状态;材料的断面已发生大量脆断;拉伸过程只有一声断裂的巨响。由文献 [13-14] 可知,EP/CF 复合材料的形貌和断裂声音决定其性能。总体上,随着温度的升高,断面形貌由高低起伏不平、表面粗糙状态转变为脆性断裂状态;主要原因是常温下进行固化时,由于树脂和增强纤维的热膨胀系数不同,固化结束后在复合材料内部不可避免地产生内应力,此外树脂在固化过程中的体积收缩也会形成收缩应力。通过后处理工艺使得单一树脂和 CF 制备 CF 复合材料中的残余应力同时存在于基体、纤维和界面上,基体中的应力会使基体的性质发生变化,从而使得基体材料性能下降,应力集中更加明显,从而引起复合材料的破坏状态发生变化。进一步说明 EP/CF 复合材料选用室温固化剂固化后,为了消除固化过程中产生的残余应力,选用的后处理温度不宜过高。

(2) EP与CF界面处的断面形貌。

图5为EP/CF复合材料样品分别在后处理温度为室温、90、130、180℃的EP和CF界面处的SEM照片。



后处理温度: a—室温; b—90℃; c—130℃; d—180℃

图5 EP/CF复合材料树脂与纤维界面的SEM照片

从图5a可以看出,EP/CF复合材料中纤维束和EP的分布比例较均匀,CF束(丝)贯穿于树脂基体中,EP和CF的界面结合吻合较好,可以看到高低起伏表面形貌;而从图5b可以看出,样品中CF束(丝)和EP的分布出现分散状态,CF丝(束)集中在一起,树脂基体聚集在一起,同样,也有部分CF在拉伸时被撕出,CF和树脂基的界面结合较少;但从图5c可看出,CF和EP界面处出现切断的形态,在拉伸中有大块CF被整体拉断现象;从图5d可看出,树脂基体有明显的脆性状态,CF和EP界面处结合为简单堆积态。对比了文献[15-17]后,笔者也利用SEM来观察后处理温度对拉断后的CF与树脂界面形貌。所以,随着温度的升高,树脂基体状态发生变化,树脂基体变得更脆,出现大量的树脂基体聚集现象;CF断裂方法发生变化,由撕扯断裂转变为剪切断裂;CF和EP基体界面处结合由咬合变为堆积状态。

3 结论

(1) 相对于高温处理下的EP/CF复合材料,室温处理下的EP/CF复合材料的拉伸强度较优,其拉伸强度接近890 MPa;而随着后处理温度的升高,EP/CF复合材料的截面和表面显微硬度值呈先上升后下降趋势,当后处理温度为150℃时,其硬度值最优,说明EP/CF复合材料的刚性变强。

(2) 通过SEM对EP/CF复合材料样品的拉伸断面形貌和EP与CF界面处结合状况分析可知,随

着后处理温度的上升,样品的断面形态由撕拉态变为剪切状态,断面形貌由大的高低起伏状变为相对平整的状态,树脂基体转变为聚集的大块脆性状态,整个断面转变为脆性断面。

(3) 总体上,随着后处理温度的上升,EP/CF复合材料拉伸强度呈下降趋势;而EP/CF复合材料的截面和表面显微硬度值呈先上升后下降趋势;拉伸断面形貌转变为脆性断面,EP/CF复合材料的界面上树脂状态发生明显转变;因此,较优后处理工艺为低温后处理。另外,常温固化剂下的EP和CF体系选择后处理工艺优化时,后固化温度应接近固化体系温度进行优化处理。

参考文献

- [1] 张晓虎,孟宇,张炜.碳纤维增强复合材料技术发展现状及趋势[J].纤维复合材料,2004,21(1):50-53.
Zhang Xiaohu, Meng Yu, Zhang Wei. The state of art and trend of carbon fiber reinforced composites[J]. Fiber Composites, 2004, 21(1):50-53.
- [2] Rahman M, Ramakrishna S, Prakash J R S, et al. Machinability study of carbon fiber reinforced composite[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, s 89-90(99):292-297.
- [3] Jin Ping, Wang De, Tan Xiaoming. Review of hygrothermal effects on carbon fiber-reinforced composite materials[J]. Advanced Materials Research, 2012, 490(495):3 611-3 615.
- [4] 赵若飞,周晓东,戴干策.纤维增强聚合物复合材料界面残余热应力研究进展[J].纤维复合材料,2000,17(2):20-24.
Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. Research development of interfacial residual thermal stress of fiber reinforced polymer composites[J]. Fiber Composites, 2000, 17(2):20-24.
- [5] 王志远,陈刚,郑志才,等.固化温度和后处理温度对EP碳/布复合材料弯曲性能的影响[J].工程塑料应用,2011,39(4):22-25.
Wang Zhiyuan, Chen Gang, Zheng Zhicai, et al. Effects of curing temperature and post-treatment temperature on flexural properties of epoxy resin / carbon-cloth composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):22-25.
- [6] George G A, Cole-Clarke P, John N S, et al. Real-time monitoring of the cure reaction of a TGDDM / DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(3):643-657.
- [7] 刘燕峰,包建文,李艳亮,等.固化温度对苧麻纤维增强复合材料性能的影响[J].航空材料学报,2012,32(2):49-53.
Liu Yanfeng, Bao Jianwen, Li Yanliang, et al. Effect of cure temperature on mechanical properties of composite reinforced by ramie fiber[J]. Journal of Aeronautical Material, 2012, 32(2):49-53.
- [8] 马豪,李岩,王迪,等.固化温度对亚麻纤维及其增强复合材料力学性能的影响[J].材料工程,2015,43(10):14-19.

- Ma Hao, Li Yan, Wang Di, et al. Effect of curing temperature on mechanical properties of flax fiber and their reinforced composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(10):14-19.
- [9] Defoirdt N, Biswas S, Vriese L D, et al. Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2010, 41(5):588-595.
- [10] 沈镇, 曾金芳, 王秀云. 后固化工艺对 T700 / PTA2 复合材料耐热性能影响 [J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(5):55-59.
- Shen Zhen, Zeng Jinfang, Wang Xiuyun. The effect of post-treatment condition on the heat resistance of polytriazole resin[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2015, 40(5):55-59.
- [11] 王松, 陈朝辉, 索相波, 等. T300 碳纤维热处理对 CF / SiC 复合材料性能的影响 [J]. 材料工程, 2004(12):40-42.
- Wang Song, Chen Zhaohui, Suo Xiangbo, et al. Effect of heat treatment of T300 carbon fiber on properties of CF / SiC composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2004(12):40-42.
- [12] 杨景锋, 王齐华, 杨丽君, 等. 纤维增强聚合物基复合材料的界面性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3):6-10.
- Yang Jingfeng, Wang Qihua, Yang Lijun, et al. Interfacial properties of fiberreinforced polymer composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(3):6-10.
- [13] Liu Jianye, Ge Heyi, Chen Juan, et al. Effect of sizing agent on the surface of carbon fiber and interfacial adhesion of carbon fiber / vinyl ester resin composite[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239-242:2958-2961.
- [14] Li Min, Gu Yizhuo, Liu Yanan, et al. Interfacial improvement of carbon fiber / epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers[J]. Carbon, 2013, 52(2):109-121.
- [15] 高艺航, 石玉红, 王鲲鹏, 等. 碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料 MT300 / KH420 高温力学性能 (I)——拉伸和层间剪切性能 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(6):1206-1213.
- Gao Yihang, Shi Yuhong, Wang Kunpeng, et al. High-temperature mechanical properties of carbon fiber reinforced polyimide resin matrix composites MT300 / KH420(I)-Tensile and interlaminar shear properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6):1206-1213.
- [16] Naves L Z, Santana F R, Castro C G, et al. Surface treatment of glass fiber and carbon fiber posts: SEM characterization[J]. Microscopy Research & Technique, 2011, 74(12):1088-1092.
- [17] 张敏, 朱波, 王成国, 等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断面形貌 [J]. 功能材料, 2010, 41(10):1731-1733.
- Zhang Min, Zhu Bo, Wang Chengguo, et al. Surface and fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(10):1731-1733.

欧文斯科宁再携新产品亮相中国国际复合材料展

2016年8月31日至9月2日,世界玻璃纤维增强材料和复合材料系统工程材料生产商欧文斯科宁在2016年第22届中国国际复合材料工业技术展览会上展示了新产品以及各种特色复合材料解决方案。

欧文斯科宁公司重点展示了该公司积极应对不同市场的多元化需求、保持产品领先的能力以及与各领域客户通力协作的实力。欧文斯科宁复合材料解决方案的优势在于增强耐用性、设计更自由、耐腐蚀性强,使材料轻量化以减轻燃油消耗及二氧化碳排放。

欧文斯科宁大中华区总经理姚方迪先生介绍了欧文斯科宁在全球复合材料领域中的发展情况以及后继发展情况,包括风电行业、建筑行业、汽车行业。

欧文斯科宁还展出了玻纤增强材料为基础的解决方案,包括车辆轻量化的汽车零部件、能源行业电线杆以及聚氨酯玻纤拉挤工艺产品。同时还展示了长玻璃纤维连续增强热塑性塑料(LFT)复合材料生产用直接纱。

PipeStrand™ 两个产品组成的玻纤方案延长了管道、水槽、容器的使用寿命。WindStrand 产品降低了风电产品的成本。在汽车领域,提供了连续性纤维增强热塑性树脂方案,产品提高了复合材料生产线的速度,并且通过提高玻纤含量实现了许多新的应用领域的突破。

这些多元化的产品特性在一定程度上反映出了现在有些行业在安全、使用年限、轻量化、易安装、易维护、设计自由

度、可持续性以及性价比等方面的需求是最为迫切的。

(工程塑料应用)

EVOLVA 与美国海军合作开发 白藜芦醇基复合材料

瑞士生物技术公司 EVOLVA 正与美国海军合作,致力于开发一类新的结构树脂基复合材料——采用 EVOLVA 公司独特配方的白藜芦醇基复合材料。EVOLVA 已生产并交付这种特定的配方设计,并将继续与海军合作,推进这一新型复合材料的应用和发展。

目前市面上的碳纤维结构复合材料往往不适合高耗能、高失火危险的应用,如油箱、发动机部件、高层建筑、电梯、火箭、火车和锂电池外壳。

这种通过测试的聚合物树脂基体是 EVOLVA 依据白藜芦醇特殊配方而成,可在工业规模上使用先进的生物技术和发酵技术经济地和可持续生产,继而转化为热固性单体,然后进行聚合,采用标准制造技术成型。

该公司负责人表示,其白藜芦醇制作的原型材料初步试验均表现良好。

据报道,白藜芦醇聚合物复合材料比铝轻,不含卤族元素,能够长时间暴露于高温和火焰中而不燃烧或结构降解。白藜芦醇聚合物复合材料还需要进行更多的测试,如果结果保持一致,复合材料届将迎来一类新的结构复合材料。

(中国聚合物网)