

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.002

碳纤维三维网络体增强环氧树脂复合材料的性能^{*}

罗云^{1,2}, 陈雷¹, 樊小华¹, 费又庆^{1,2}

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学汽车车身先进设计与制造国家重点实验室, 长沙 410082)

摘要:以酚醛树脂粘结短切碳纤维(SCF)并炭化制得碳纤维三维网络增强体(CFNR),再采用真空袋成型法浸入环氧树脂(EP)制得新型EP/CFNR复合材料。通过显微镜观察CFNR和复合材料的微观结构,采用万能试验机测试力学性能,以及用电阻仪测定导电性能等方法对复合材料进行了评价。结果表明,炭化后的酚醛树脂将SCF粘结成连续的三维网络结构,EP/CFNR复合材料中SCF间有明显可见的炭质粘结点;当SCF质量分数为7.3%时,EP/CFNR复合材料较纯EP, EP/SCF复合材料的弯曲强度分别提高33%,29%,压缩强度分别提高23%,10%,同时,其体积电阻率是EP/SCF复合材料的1/45。

关键词:碳纤维网络增强体;环氧树脂;力学性能;微观结构;导电性

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0008-05

Properties of Carbon Fiber 3D Network Reinforced Epoxy Resin Composites

Luo Yun^{1,2}, Chen Lei¹, Fan Xiaohua¹, Fei Youqing^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: 3D carbon fiber network reinforcement (CFNR) was fabricated based on short carbon fibers (SCF) bonded and carbonized with phenolic resin. The original epoxy resin (EP)/CFNR composites were prepared by vacuum bag molding. The microstructures of CFNR and EP/CFNR composites were examined by optical and electron microscopy. The mechanical properties and electrical properties of the composites were evaluated by universal testing machine and DC resistance tester, respectively. The results indicate that the SCF are bonded into continuous 3D network by carbonised phenolic resin, and there are obvious network nodes of carbon-based adhesive points between SCF in EP/CFNR composites. When the SCF mass fraction is 7.3%, the bending strength of EP/CFNR composite increase by 33% and 29% than EP/SCF composite and pure EP, the compression strength increase by 23% and 10%. Additionally, the volume electrical resistivity of EP/CFNR composite is 1/45 of the EP/SCF composite.

Keywords: carbon fiber network reinforcement; epoxy resin; mechanical property; microstructure; electrical conductivity

碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、质量轻、耐热、导电、导热和尺寸稳定等一系列优异性能,是一种优异的工程材料^[1]。环氧树脂(EP)具有优良的电绝缘性能、耐化学药品性和粘结性能等,是应用最普遍、最重要的一种复合材料基体和粘结材料^[2]。EP/CF复合材料可将二者的优异性能充分结合,且热膨胀系数小,成型工艺简单,因而在新型民用飞机、高速列车等尖端科学技术领域以及建筑、机械、化工等领域得到愈来愈广泛的应用^[3-5]。

目前,EP/CF复合材料的研究对象主要包括EP/长碳纤维(LCF)复合材料和EP/短切碳纤维(SCF)复合材料,由于EP/LCF复合材料具有各向异性,在纤维轴向具有很高的强度和模量,但在纤维径向会发生横向开裂和脱层问题,且成本较高^[6],而随机取向的EP/SCF复合材料不仅易于成型,且成

本较低,有很大的应用市场^[7]。此外,EP/SCF复合材料的大量应用对于提高CF的回收利用也有重要意义。

SCF可以粘结成多孔结构^[8-9],由于密度低、尺寸稳定、导电等一系列优点,已经开始作为吸附材料和保温材料^[10-11]。此前的文献研究表明,粘结SCF作为复合材料增强体的研究尚未见报道,笔者所在研究团队对此进行了初步的探讨,发现通过酚醛树脂(PF)粘结SCF增强EP能够提升材料的尺寸稳定性、模量和刚性^[12],具有很大的应用潜力。因此笔者在前期工作的基础上,以SCF为原料,PF作为

^{*} 湖南大学汽车车身先进设计与制造国家重点实验室课题

联系人: 费又庆, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为碳纤维及复合材料

收稿日期: 2016-04-27

粘结剂,采用简便适用的真空抽滤法,制得均匀、大尺寸的粘结 SCF 预制体,再经过炭化制得炭质粘结碳纤维网络增强体 (CFNR),采用真空袋成型法制成尺寸较大的 EP/CFNR 复合材料,并对其微观结构、力学性能和导电性能进行了进一步研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯腈基 SCF:长度为 0.5~2 mm,直径为 7 μm ,电阻率为 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃);

PF 粉末:PF-440WA,长春人造树脂厂股份有限公司;

EP (E-51)、甲基纳迪克酸酐、咪唑固化剂:滁州惠盛电子材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

真空气氛管式电炉:SK-G04143 型,天津市中环实验电路有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6700F 型,日本电子有限公司;

偏光显微镜 (POM):XP221 型,江南永新有限公司;

电子万能材料试验机:Instron3369 型,美国 Instron 公司;

直流低电阻测试仪:RK2511 型,美瑞克电子科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) CFNR 的制备。

将聚丙烯腈基 SCF (简称为 SCF) 与 PF 粉末以 1:1 的质量比先后加入水中,用磁力搅拌器搅拌 2 h 至均匀,滤除体系中的水分,得到 CFNR 的前驱体。将前驱体放置在真空干燥箱中于 50℃ 下恒温 24 h,升温至 180℃ 固化。然后在管式电炉中氮气保护下,升温至 800℃ 恒温 1 h 炭化,得到 CFNR。

(2) EP/CFNR 复合材料的制备。

将 EP、甲基纳迪克酸酐、咪唑固化剂以 1:0.95:0.015 的质量比充分混匀,在 50℃ 下抽真空排除体系内气泡,制得树脂原料。采用真空袋成型法将调制好的 88 g 树脂溶液充分浸渍到 6.9 g CFNR 中,在 80℃ 下固化 6 h,得到 EP/CFNR 复合材料,SCF 质量分数为 7.3%。

(3) EP/SCF 复合材料的制备。

将 SCF 与 EP 按照制备 EP/CFNR 复合材料相同的质量配比充分混匀,重复抽真空后,采用模压方法,将其在 80℃ 下固化 6 h,得到 EP/SCF 复合

材料,SCF 质量分数仍为 7.3%。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试,弯曲速率为 2 mm/min,试样尺寸为 50 mm×8 mm×6 mm,跨距为 40 mm,每种样品测试 7 个试样,取其平均值。

压缩性能按照 GB/T 1448-2005 测试,压缩速率为 2 mm/min,试样尺寸为 8 mm×8 mm×6 mm,每种样品测试 7 个试样,取其平均值。

(2) 材料微观结构观察。

利用 SEM 观察 CFNR 断面形貌。采用 SEM 和 POM 观察 EP/SCF 复合材料和 EP/CFNR 复合材料的表面形貌及弯曲断面形貌。

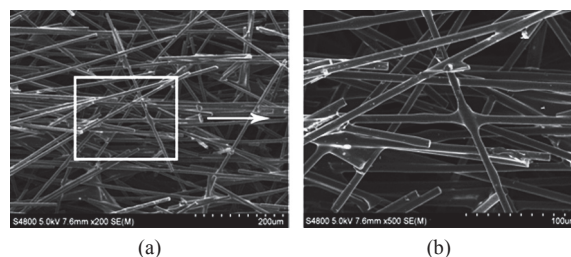
(3) 体积电阻率测试。

按照 GB/T 1410-2006,采用直流低电阻测试仪分别对 EP、EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料的体积电阻进行测试,计算体积电阻率,试样尺寸为 50 mm×8 mm×6 mm,每种样品测试 7 个试样,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 CFNR 微观结构

图 1 为炭化后 CFNR 的 SEM 照片。



a—放大 200 倍; b—a 图方框内放大 500 倍

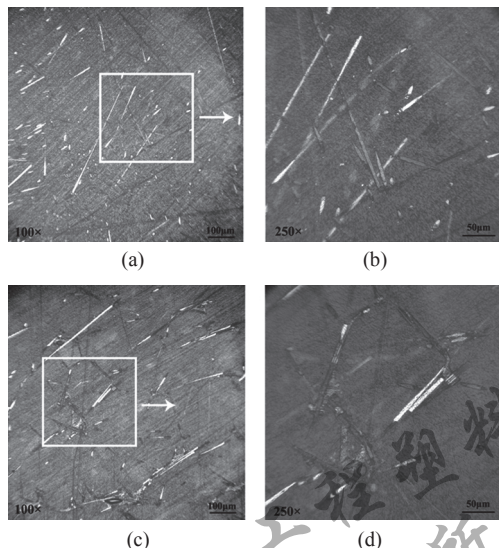
图 1 CFNR 的 SEM 照片

由图 1a 可看出,放大 200 倍后的 SCF 分散相当均匀,无团聚现象。另外,也可清楚观察到 SCF 间由经 PF 炭化而留下的炭质包覆粘结点,该粘结点在 SCF 间起到了“焊接”作用,将 SCF 粘结成连续的三维网状结构。由图 1b 显示,再对图 1a 方框内放大 500 倍后,可以看到 SCF 表面覆盖了一薄层炭质,有利于稳固三维 SCF 整体结构,使其成为具有一定刚性的骨架增强体。同时,需要指出的是,CFNR 极其“蓬松”,密度仅为 0.097 g/cm³,其中存在大量开放的孔隙,能够使复合材料树脂充分浸入。

2.2 复合材料微观结构

EP/SCF, EP/CFNR 复合材料的 POM 照片

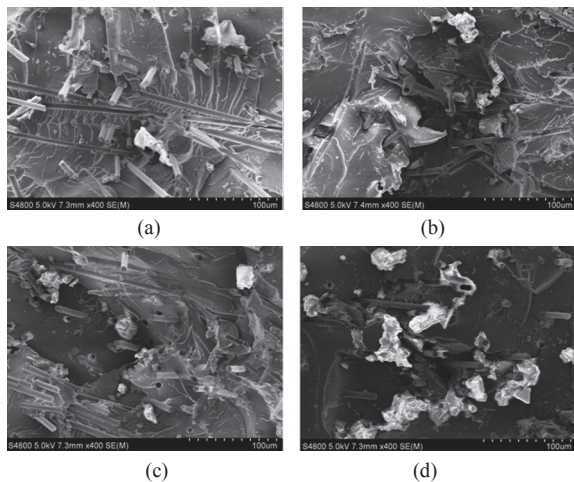
如图2所示。由图2可看出,由于SCF具有各向异性特点,因而在POM下能够清楚辨认,明亮部分为SCF,深灰色部分为PF炭化后的各向同性碳,浅灰色部分为EP基体。固化后的EP均匀未见气泡,SCF在树脂基体中亦均匀分散。EP/SCF复合材料中的单根SCF之间呈分散、无连接状态(见图2a、图2b)。EP/CFNR复合材料中SCF通过的炭质粘结点明显可见(见图2c、图2d),构成三维网络骨架的SCF贯穿于树脂基体中。



a—EP/SCF 复合材料放大 100 倍; b—a 图方框内放大 250 倍;
c—EP/CFNR 复合材料放大 100 倍; d—c 图方框内放大 250 倍

图2 EP/SCF, EP/CFNR 复合材料的 POM 照片

图3为EP/SCF, EP/CFNR 复合材料弯曲断面的 SEM 照片。



a—EP/SCF 复合材料弯曲压缩断面;
b—EP/CFNR 复合材料弯曲压缩断面;
c—EP/SCF 复合材料弯曲拉伸断面;
d—EP/CFNR 复合材料弯曲拉伸断面

图3 EP/SCF, EP/CFNR 复合材料弯曲断面的 SEM 照片(放大 400 倍)

由 EP/SCF 复合材料和 EP/CFNR 复合材料三点弯曲破坏后的压缩断面(见图3a、图3b)可以看出,该断面凹凸不平,SCF 附近可见许多裂痕,且存在 SCF 与树脂崩离的现象。在 EP/SCF 复合材料中,断面上出现大量 SCF 剥离后的横向沟槽,同时垂直于断面的 SCF 周围的树脂因压缩破坏而崩离,使得大量 SCF 直立暴露在外,因此 SCF 似乎是断裂的起始点,同时断面上有许多 SCF 剥离后的长条沟槽,表明在 EP/SCF 复合材料中 SCF 与树脂界面结合不够强。而在 EP/CFNR 复合材料中,裂痕主要出现在基体部位,断面上可见 SCF 之间的炭质粘结点,同时暴露在表面的 SCF 长度较短,SCF 剥离后留下的沟槽少且短,呈现 SCF 与基体整体断裂模式,表明 CFNR 与树脂基体结合更牢固。

由 EP/SCF 复合材料和 EP/CFNR 复合材料三点弯曲破坏后的拉伸断面(见图3c、图3d)可以看出,与其压缩断面相比,虽相对平整,但出现长短不一的 SCF 和 SCF 拔出基体后留下的孔洞。EP/SCF 复合材料的 SCF 单丝分散在基体中,大量的 SCF 被拔出后留下了孔洞,且被拔出的 SCF 较长,SCF 与树脂之间没有形成良好的结合。相反, EP/CFNR 复合材料的拉伸断面被拔出的 SCF 较短,并粘挂有少量树脂残余物(白亮部分),SCF 和树脂断裂似乎形成一整体,二者之间有良好的结合作用。

2.3 复合材料的力学性能

(1) 弯曲性能。

图4为纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料三点弯曲应力-应变曲线,表1为其弯曲性能。

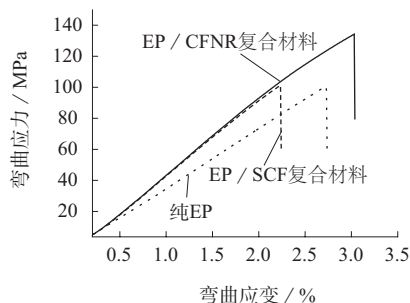


图4 纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料
三点弯曲应力-应变曲线

表1 纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料的弯曲性能

项目	纯 EP	EP/SCF 复合材料	EP/CFNR 复合材料
弯曲强度 / MPa	100.9	103.9	134.2
弯曲弹性模量 / GPa	38.5	50.2	50.9
断裂伸长量 / mm	0.153	0.127	0.182

由图4和表1可以看出,样品均表现为脆性断

裂破坏,而 EP/CFNR 复合材料的弯曲强度最大,比 EP/SCF 复合材料的弯曲强度提高 29%,比纯 EP 提高 33%。原因可能是在 EP/SCF 复合材料中,单根 SCF 相当分散,无法形成连续结构。在图 3a、图 3c 的 SEM 照片中,EP/SCF 复合材料在拉伸部分纤维直接从基体中拔出,在压缩部分纤维直接与树脂剥离,纤维并没有及时传递应力,因而弯曲强度和纯 EP 相比几乎没有得到提升;而在 EP/CFNR 复合材料中,SCF 由炭质粘结形成连续三维加强体,不仅与树脂基体紧密结合,受力时也有利于应力载荷的传递^[13],因此在图 3b、图 3d 的 SEM 照片的断面上被拔出的纤维不仅数量减少,而且长度也变短,材料的强度得到了提高。

EP/CFNR 复合材料和 EP/SCF 复合材料的弯曲弹性模量基本相同,但和纯 EP 相比均有明显提高。三种材料的断裂伸长量也有一定的差别,其中 EP/CFNR 复合材料的断裂伸长量最大。可见,无论在 EP/CFNR 复合材料还是在 EP/SCF 复合材料中,SCF 作为“骨架”材料,均能使复合材料的弯曲弹性模量明显提高,刚性增强^[14]。

(2) 压缩性能。

图 5 为纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料的压缩应力-应变曲线,表 2 为其压缩性能。

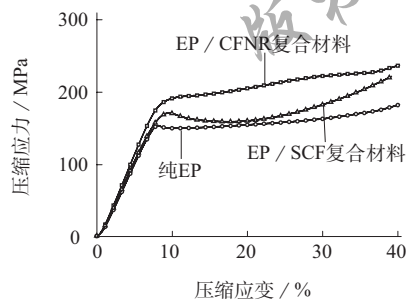


图 5 纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料压缩应力-应变曲线

表 2 纯 EP, EP/SCF 和 EP/CFNR 复合材料的压缩性能

项目	纯 EP	EP/SCF 复合材料	EP/CFNR 复合材料
压缩强度 / MPa	152.2	170.2	187.1
压缩弹性模量 / GPa	41.6	43.9	46.9

由图 5 和表 2 可以看出, EP/CFNR 复合材料的压缩性能最高,其压缩强度比纯 EP 提高 23%,比 EP/SCF 复合材料提高 10%。在 EP/SCF 复合材料中,SCF 随机分布,SCF 之间缺乏坚固刚性的连接,压缩断裂区的 SCF 与树脂基体容易剥离,因此对压缩强度的贡献相对较低。在 EP/CFNR 复合材料中,CFNR 为由炭质粘结的 SCF,形成长距离的

刚性结构,在压缩破坏区域,SCF 能保留在树脂基体内部并及时传递载荷,因而其压缩性能得到有效改善。

在图 5 中,加载初期,三种材料的压缩应力-应变都呈线性增加,随着压力超过屈服极限后,材料愈压愈“扁平”,因此表现出材料的抗压能力不断提高。EP/SCF 复合材料曲线达到最大应力后,曲线呈现缓慢下降再上升的趋势,有明显的上屈服点和下屈服点。其原因可能是在 EP/SCF 复合材料中,一部分 SCF 与基体的界面结合差,在压缩受力过程中界面作为缺陷变成开裂点,同时可以看到 SCF 拔出后留下的沟槽附近出现大量的裂纹(见图 3a),说明裂纹在 SCF 和基体界面间发生了多次的偏转,导致塑性变形所需的应力迅速下降,从而形成屈服现象^[15]。EP/CFNR 复合材料应力-应变曲线达到最高点后,继续保持较小的上升速度,没有明显的上屈服点和下屈服点,类似于脆性变形特征,可见断裂裂纹主要出现在基体部位(见图 3b),SCF 暴露在断面的长度短,呈现出纤维树脂基体整体的断裂模式,同时 EP/CFNR 复合材料具有三维刚性骨架结构,因此 CFNR 和树脂基体具有较好的界面结合,同时也提高了材料的压缩弹性模量^[16]。

2.4 复合材料的导电性能

表 3 为 EP/SCF 复合材料和 EP/CFNR 复合材料的体积电阻率。

表 3 EP/SCF 复合材料和 EP/CFNR 复合材料的体积电阻率

项目	EP/SCF 复合材料	EP/CFNR 复合材料
测定值 / ($\Omega \cdot m$)	38.59, 38.64, 38.21, 38.59, 38.98, 38.54, 39.36	0.84, 0.90, 0.84, 0.83, 0.83, 0.88, 0.87
平均值 / ($\Omega \cdot m$)	38.70	0.86
方差	0.34	0.02

由表 3 可以看出, EP/CFNR 复合材料具有优越的导电性能,其体积电阻率为 EP/SCF 复合材料的 1/45。而 EP 为典型的高分子绝缘材料,无导电性,尽管少量的 SCF 添加使得 EP/SCF 复合材料可以导电,但其体积电阻率依然较大。这可能是因为 SCF 在树脂中的密度较低,相对独立分散,而被绝缘基体隔开,导致该复合材料无法形成一个贯通的导电网络。而在 EP/CFNR 复合材料中,CFNR 在树脂基体中形成了连续导电网络,通过炭质粘结形成电通路^[17-18],从而提高了导电性能,因此体积电阻率较 EP/SCF 复合材料大幅度降低。

3 结论

成功制得较大尺寸的 EP/CFNR 复合材料,通

过 POM 和 SEM 可观察到三维网络结构 CFNR 的 SCF 间具有明显的炭质粘结点,同时 CFNR 与树脂基体之间有较好的界面结合。力学性能测试结果表明,EP/CFNR 复合材料的弯曲强度比纯 EP 提高 33%,比 EP/SCF 复合材料提高 29%;EP/CFNR 复合材料的压缩强度比纯 EP 提高 23%,比 EP/SCF 复合材料提高 10%,充分显示了 CFNR 较 SCF 在复合材料中具有优异的增强作用。此外,由于 CFNR 具有连续的三维网络结构,EP/CFNR 复合材料不仅具有优异的弯曲和压缩性能,而且导电性也得到极大的改善,其体积电阻率仅是 EP/SCF 复合材料的 1/45。

参考文献

- [1] Unterweger C, Duchoslav J, Stifter D, et al. Characterization of carbon fiber surfaces and their impact on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 108:41–47.
- [2] 刘琳,黄杰,林文庆,等.一种低温固化的环氧树脂/碳纤维的制备及其性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(2):13–16.
Liu Lin, Huang Jie, Lin Wenqing, et al. Study of preparation and properties on low temperature curing EP/CF composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(2):13–16.
- [3] Liu Pengfei, Chu Jiankun, Liu Yiliang, et al. A study on the failure mechanisms of carbon fiber / epoxy composite laminates using acoustic emission[J]. *Materials & Design*, 2012, 37:228–235.
- [4] Ma Lichun, Meng Linghui, Wu Guangshun, et al. Effects of bonding types of carbon fibers with branched polyethyleneimine on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber / epoxy resin composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 117:289–297.
- [5] 冉红孟,廖秋慧,陶振刚,等.PP/碳纤维复合材料力学性能的研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(2):47–50.
Ran Hongmeng, Liao Qiuhui, Tao Zhengang, et al. Research on mechanical properties of carbon fiber reinforced PP composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(2):47–50.
- [6] Luo Honglin, Xiong Guangyao, Ma Chunying, et al. Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core / shell structured pellets[J]. *Materials & Design*, 2014, 64:294–300.
- [7] Karsli N G, Aytac A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2013, 51:270–275.
- [8] Liu Chen, Han Jiecai, Zhang Xinghong, et al. Lightweight carbon-bonded carbon fiber composites prepared by pressure filtration technique[J]. *Carbon*, 2013, 59:551–554.
- [9] Helber B, Chazot O, Hubin A, et al. Microstructure and gas-surface interaction studies of a low-density carbon-bonded carbon fiber composite in atmospheric entry plasmas[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2015, 72:96–107.
- [10] Cheng Haiming, Hong Changqing, Zhang Xinghong, et al. Lightweight carbon-bonded carbon fiber composites with quasi-layered and network structure[J]. *Materials and Design*, 2015, 86:156–159.
- [11] Burchell T D, Judkins R R. A novel carbon fiber based material and separation technology[J]. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38:S99–S104.
- [12] 赵玉飞,袁剑民,费又庆.碳纤维网络增强环氧树脂基复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6):1 611–1 617.
Zhao Yufei, Yuan Jianmin, Fei Youqing. Fabrication and characterization of carbonfiber network reinforced epoxy matrix composites[J]. *Acta Materiane Compositae Sinica*, 2015, 32(6):1 611–1 617.
- [13] 于守泉,张伟刚.热处理温度对热解碳及碳/碳复合材料力学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2010, 3(25):315–320.
Yu Shouquan, Zhang Weigang. Effect of heat-treatment temperature on mechanical properties of pyrocarbon and carbon / carbon composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 3(25):315–320.
- [14] 何杰,刘苏芹,余进娟,等.高强度阻燃导电尼龙材料制备[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(2):34–37.
He Jie, Liu Suqin, She Jinjuan, et al. Preparation of high strength nylon material with high flame retardancy and conductive[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(2):34–37.
- [15] 杨王玥,强文江.材料力学行为[M].北京:化学工业出版社, 2009.
Yang Wangyue, Qiang Wenjiang. Mechanical behaviors of materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.
- [16] Feng Lei, Li Kezhi, Zhao Zhigang, et al. Three-dimensional carbon / carbon composites with vertically aligned carbon nanotubes:Providing direct and indirect reinforcements to the pyrocarbon matrix[J]. *Materials and Design*, 2016, 92:120–128.
- [17] 卢艳华,王钧,徐任信,等.碳纤维含量对导电复合材料电性能的影响[C] // 第七届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集(第7分册).长沙:[出版者不详], 2010:33–34.
Lu Yanhua, Wang Jun, Xu Renxin, et al. Effects of different carbon fiber content on conductive composites' electrical properties[C] // Proceedings of the 7th China functional materials and applications of academic archies (seventh). Changsha:[s. n.], 2010:33–34.
- [18] Su Danhua, Zhang Jiejin, Ling Jin, et al. Electrostatic layer-by-layer assembly of hierarchical structure of multi-walled carbon nanotubes with glass fiber cloth reinforced epoxy composites[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics*, 2014, 53:673–682.