复合材料学报 第23卷 第1期 2月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 1 February 2006

文章编号: 1000-3851(2006)01-0051-05

碳纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用

李 劲, 李 伟, 范 群, 陈振华*
(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 将连续碳纤维束用空气梳分散成单丝状的长带, 经60%硝酸进行表面氧化处理后用作酚醛树脂复合材料的增强材料。用红外光谱、扫描电镜等表征复合材料的微观结构, 通过力学性能测定发现, 与连续的碳纤维束增强相比, 单丝带增强复合材料的弯曲强度提高了1倍, 层间剪切强度(ILSS)提高了2倍, 但冲击强度有所降低。结果表明, 碳纤维经过表面氧化和丝束分散的处理后, 能有效地提高其与复合材料中树脂基体的结合性能。

关键词: 空气梳; 单丝带; 碳纤维/酚醛树脂; 复合材料
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Reinforcing effect of separated carbon fiber tape on mechanical properties of phenolic resin composites

LI Jin, LI Wei, FAN Qun, CHEN Zhenhua*
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The continuous carbon fiber bundle was separated to single fiber tapes by the air comb, used as the reinforced materials in the carbon fiber/phenolic resin composites after being treated by 60% nitric acid. The microstructure characteristics of the composites were investigated by scanning electron microscope, Raman spectroscopy, *etc.* The results of the mechanical test indicate that the composite reinforced by the continuous separated carbon fiber tape has doubled its flexural strength and tripled its interlaminar shear strength but losing some impact strength compared to the composites reinforced by the continuous carbon fiber bundle.

Keywords: air comb; separated carbon fiber tape; carbon fiber/phenolic resin; composites

碳纤维具有超高的强度、模量和耐腐蚀性等优良性能, 以它作为增强材料的树脂基复合材料已广泛用于航空、航天、体育器械等领域[1]。碳纤维增强的树脂基复合材料可分为短纤维增强、连续纤维增强和三维编织纤维增强。连续纤维增强复合材料比短切纤维增强具有更高的强度和韧性, 可应用于环境较为苛刻、承载能力要求较高的场合, 而且其生产工艺比编织纤维增强周期短、效率高, 可重复或二次成型。近年来, 连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的研究受到人们广泛的重视, 美国F/A-18战斗机外翼蒙皮、F117A尾翼均采用了GF/PEEK, CF/PEEK等连续纤维增强高性能热塑性复合材料[2,3]。

在纤维/基体复合材料中, 由于应力是通过界面在基体和纤维间传递的, 界面粘结性能的强弱将直接影响到复合材料的宏观力学行为, 纤维复合材料的性能主要取决于基体材料的性质和纤维与基体材料的粘结程度[4~6]。对纤维复合材料的界面进行优化设计如纤维的表面改性、选择适当的树脂, 或者引入界面调节剂, 能有效地改进纤维与树脂界面粘结、形成有利于应力松弛的界面层, 制备综合性能优异的复合材料[7~9]。

本文作者以碳纤维/酚醛复合材料为模板材料, 通过空气梳对连续的碳纤维丝束进行分丝处理, 改进了复合材料中碳纤维与基体的界面分布, 提高了复合材料的性能, 同时讨论了碳纤维与基体粘接界面的微观结构对材料宏观性能的影响, 为进一步研究和开发连续碳纤维增强热塑性复合材料工艺提出

收稿日期: 2005-02-25; **收修改稿日期**: 2005-06-01
基金项目: 湖南大学科学基金(53110301782)
通讯作者: 陈振华, 教授, 研究方向为材料科学与工程; 会员证号: EO15180346S E-mail: chenzhenhua45@hotmail.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

了新思路。

1　实　验

1.1　实验原料

碳纤维: 上海碳素厂 12 K 高强碳纤维; 低压钡酚醛树脂: 上海华东理工大学研制。

1.2　碳纤维丝束分散

图 1 为本文作者设计的空气梳, 它是通过高压空气的作用将碳纤维束自然分开, 最大限度地减少碳纤维丝束的机械损伤同时将碳纤维束分散成单丝带状。空气压力对分丝效果的影响很大, 实验以 5 kg/ cm^3 气压分丝的效果最好, 分丝后的丝带中单丝分布均匀、断丝少。分丝过程中碳纤维以恒定的速率通过空气梳, 以保证分丝效果的均一性。

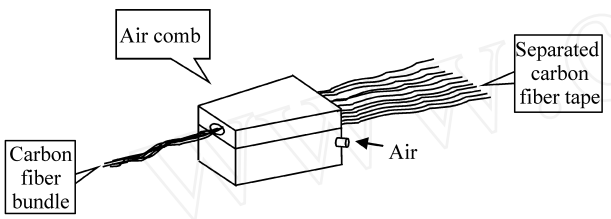


图 1　空气梳分散碳纤维丝束示意图

Fig. 1　Illustration of the mechanism of air comb

1.3　碳纤维预浸料的制备

将碳纤维用 1 ∶1 的丙酮溶液回流 15 h (体积比), 除去碳纤维表面的环氧树脂, 于 80 ℃烘干除去溶剂, 用 60 %浓硝酸浸泡 1 h, 进行表面氧化处理, 经蒸馏水洗涤干燥后, 通过图 1 中空气梳将丝束梳分散成宽度为 120 mm 左右的单丝带。将丝带按需要的长度切下在 5 % (mass/ volume) 的酚醛树脂乙醇溶液中浸渍3 min, 于 25 ℃自然凉干成碳纤维单丝带预浸料备用。

碳纤维束被分散成单丝带后容易被外界因素如气流、机械力等破坏, 需将单丝带浸渍涂层固定。如果浸渍树脂溶液浓度过高, 纤维表面涂层的树脂太厚, 会使纤维失去柔韧性, 在如图 2 所示的成型过程中容易发生断裂; 浸渍溶液浓度太低, 纤维表面涂层的树脂太薄会在纤维表面留下涂层缺陷, 分散的单丝不能固定成型不利于后面的工序。实验发现以 5 %的酚醛树脂溶液浸渍单丝带能使分散的单丝带固定成薄绢状, 保持足够的柔韧性以利于试样的制备。

1.4　碳纤维/ 酚醛复合材料试样的制备

试样的制备如图 2 所示, 将不同长度的单丝带浸渍料折叠成 100 mm 长, 相邻两层单丝带之间均匀地涂以用乙醇调成的酚醛树脂浆, 每种试样中单丝带和掺加的树脂重量之和是相同的。折叠后将树脂夹层的单丝带卷成 Φ8 mm ×100 mm 的圆柱形自然凉干, 由于单丝带经过树脂的浸渍处理后, 在涂层的过程中能自然地保持平直, 卷成园柱体时夹层的树脂干度要适中以保持丝带中单丝的形状不变。在 5 MPa、150 ℃条件下对预制件热压 10 min 成型, 制备成为 15 mm ×10 mm ×120 mm 的碳纤维单丝带增强复合材料样条。将不同长度的碳纤维束以每段 100 mm 折叠放入模具中加满树脂, 在 150 ℃、5 MPa 条件下热压 10 min 压成 15 mm ×10 mm × 120 mm 的连续碳纤维束增强的复合材料样条, 用作对比实验。

1.5　性能测试

红外光谱分析采用北京第二光学仪器厂 WQF-410 FT-IR 红外光谱仪。拉曼光谱分析采用法国 Labram-010 激光拉曼光谱仪。对复合材料试样的弯曲强度、剪切强度和冲击强度进行了测量, 弯曲实验在 DW-1 型电子万能材料实验机上进行, 弯曲强度测试参照 GB 1042 - 70 标准; 层间剪切强度测定参照ASTM D - 2344标准。冲击实验在 UT/ 10/ 40 简支梁摆式实验机上进行, 冲击强度测定参照 GB 1043 - 70 标准, 试样有缺口, 跨度为 50 mm。

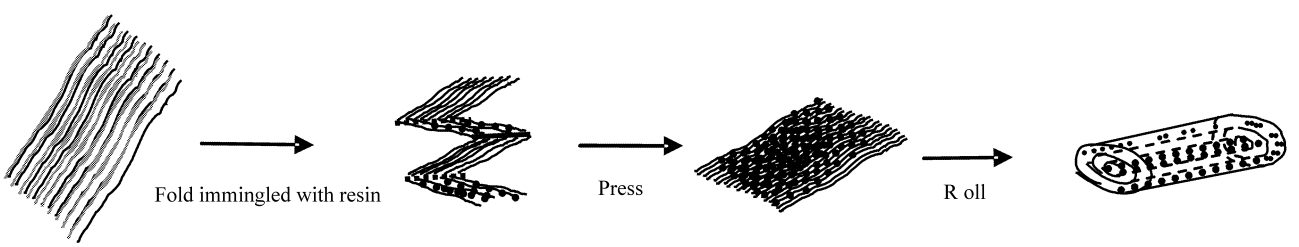


图 2　连续碳纤维单丝带增强酚醛树脂基复合材料预制件制备

Fig. 2　Preparation of the preform of the composites reinforced by continuous separated carbon fiber tape

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

每组实验均重复 5 次，取平均值。

2　结果与讨论

2.1　碳纤维表面处理

通过丙酮溶液的回流洗涤去除碳纤维表面的环氧树脂，以利于碳纤维丝束的分散和表面的氧化处理。用 60 %硝酸处理碳纤维能在纤维表面引起选择性氧化，从而使大的石墨层断裂，降低石墨微晶尺寸。碳纤维表面的微晶尺寸减小，则晶棱数增加，使碳纤维表面的粗糙度增加，能增加碳纤维和树脂的结合力。

碳纤维的拉曼光谱在 1355 cm^{-1} 处附近的 D 峰为无定形碳的晶格振动产生的，是多晶乱层石墨结构的特征峰；在 1575 cm^{-1} 处附近的 G 峰为石墨单晶的平面振动产生的。D 峰和 G 峰的强度比值 $R = I_{1355}/I_{1575}$ 与微晶尺寸呈线性关系，R 值越大晶体尺寸越小，则位错晶棱和空隙数量、以及与树脂粘结的晶棱将增加[10]。实验中发现没有经过硝酸处理的碳纤维的拉曼光谱的 R 为 2.01，而经过 60 % 的硝酸处理 60 min 的碳纤维的拉曼光谱的 R 增加到 2.15。

图 3 是碳纤维的红外光谱图，从中可以看到经过硝酸处理的碳纤维表面出现新的官能团吸收峰。由此可见硝酸对纤维表面进行表面氧化处理后，碳纤维表面的粗糙度、含氧官能团数量增加，有利于提高复合材料中界面粘结强度，增强材料的力学性能。

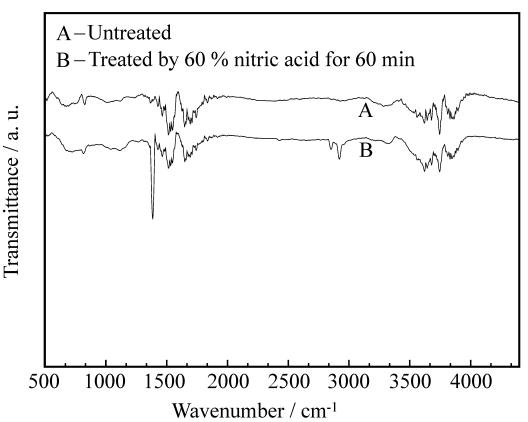


图 3　碳纤维的红外光谱

Fig. 3　FT-IR spectra of different carbon fiber

2.2　连续碳纤维对复合材料力学性能的增强

目前，连续碳纤维增强的复合材料的制备都是将碳纤维束直接与基体树脂进行复合[11,12]。这种工艺虽然能保证碳纤维的整体强度，但是由于增强纤维与基体树脂形成的界面有限，碳纤维束中相当多的纤维不能与基体直接接触，从而大大地限制了纤维的增强作用。将碳纤维束分散成单丝后能大幅度提高增强材料与基体材料间的接触面，充分发挥每根碳纤维单丝的增强作用，有利于提高增强纤维

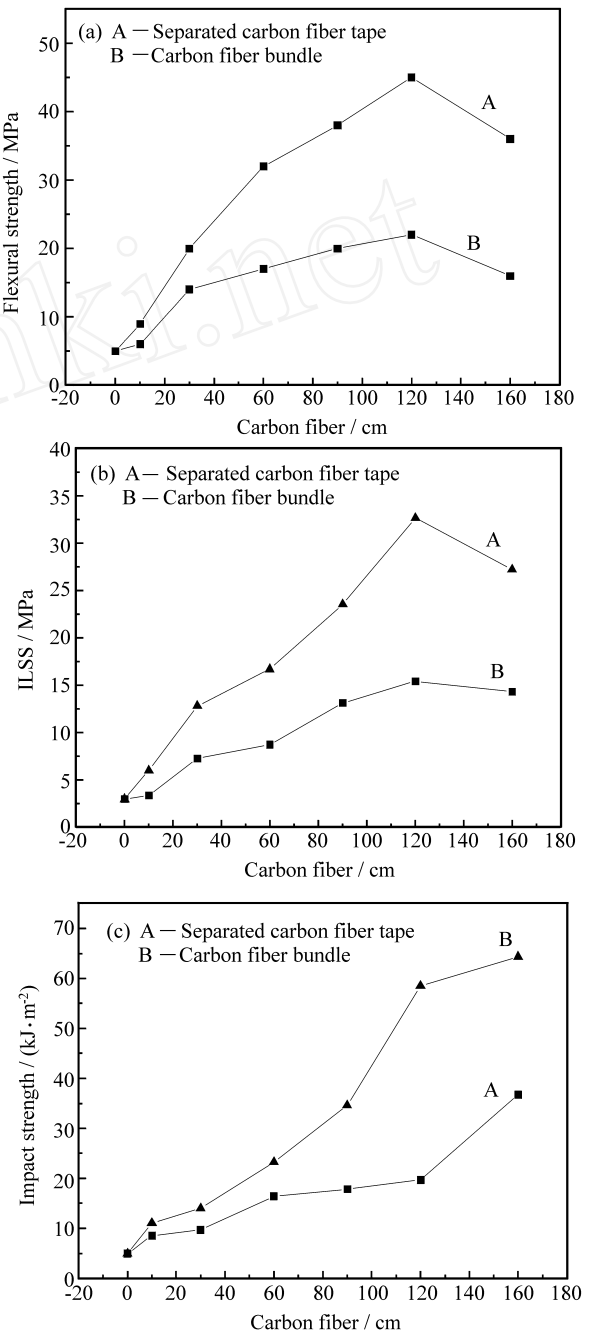


图 4　碳纤维/酚醛复合材料的力学性能与增强材料长度的关系

Fig. 4　The effect of the length of reinforced carbon fiber on the flexural strength, impact strength and interlaminar shear strength (ILSS) of the carbon fiber/phenolic resin composites

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

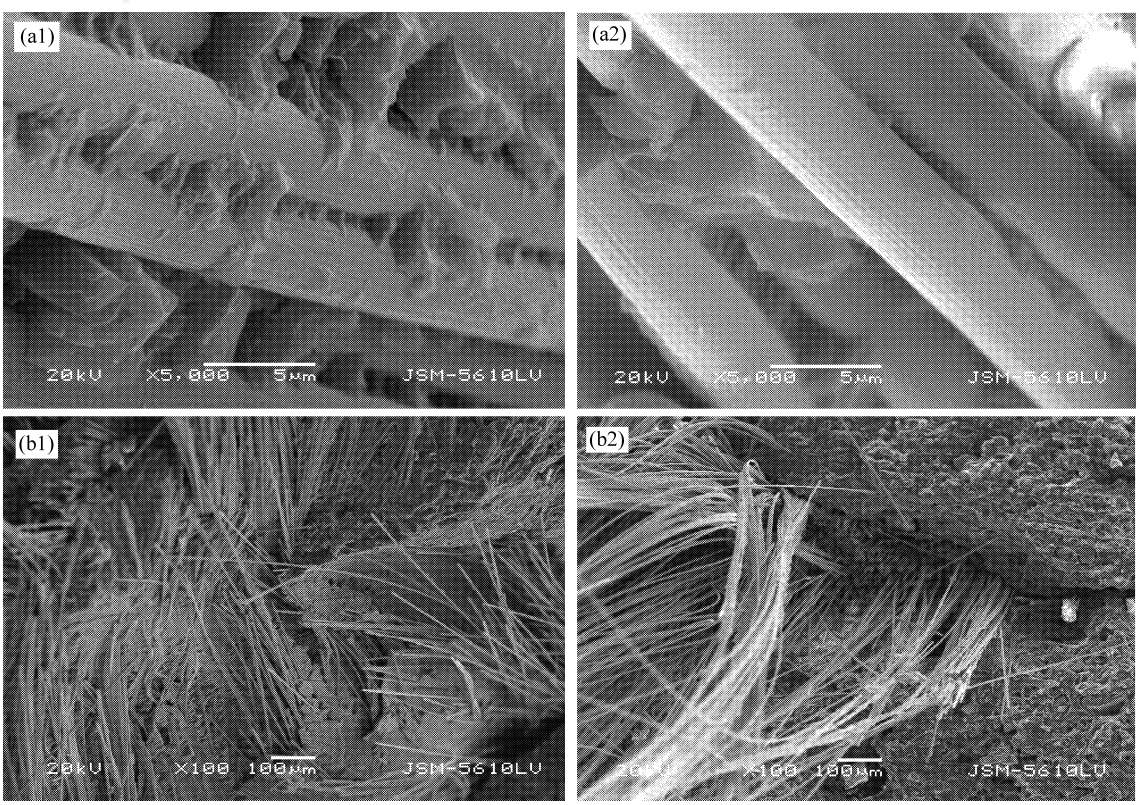
对复合材料增强的效率。碳纤维束宽度大约为 6 mm，分丝后单丝带的宽度为 1200 mm，可以近似地认为分丝之后碳纤维与树脂基体的接触面增加了近 200 倍；此外碳纤维束是包埋在树脂中起增强作用的，纤维在基体中分布不均；而单丝带通过折叠、卷绕与树脂的夹杂成型，纤维在树脂中的分布相对更为均匀、合理，因而能更好地发挥其增强作用。

实验表明，连续的碳纤维单丝带与碳纤维束相比较，对酚醛树脂基复合材料能产生更好的增强作用，复合材料的弯曲强度、层间剪切强度以及冲击强度都随着增强丝带长度的增加而增加。如图 4(a)所示，曲线 A 是增强材料连续碳纤维单丝带长度与复合材料弯曲强度的变化关系，曲线 B 是与曲线 A 中连续的碳纤维单丝带相当的碳纤维束增强材料的弯曲强度变化情况。从图 4(a)可以看到，连续碳纤维单丝带增强的材料的弯曲强度比连续碳纤维束增强的材料的弯曲强度高，当单丝带的长度为 120 cm 时复合材料的弯曲强度达到最大，大约为碳纤维束增强的 1.1 倍。材料的层间剪切强度与增强纤维的长度关系如图 4(b)所示，曲线 A 为碳纤维单丝带增强的材料，曲线 B 为碳纤维束增强的材料。从图 4(b)可以看到，当碳纤维单丝带 120 cm 长时，复合材料的层间剪切强度增大为碳纤维丝束增强的 2 倍。由此可见，通过对碳纤维束进行分丝处理能有效地提高复合材料的弯曲强度和层间剪切强度，但是材料的冲击强度有所降低，如图 4(c)所示。

增强纤维的长度超过 120 cm 时材料的弯曲强度和层间剪切强度会降低，这可能是与材料的成型条件有关，确切原因还要作进一步研究。

2.3　材料冲击断口形貌分析

对材料冲击断口进行扫描电镜观察，照片如图 5 所示。从图 5(a1)可以看到，以碳纤维单丝带为增强材料的复合材料的断口上纤维表面粘附有大量树脂。而以碳纤维束增强的材料断口上纤维表面光滑、粘附的树脂非常少，如图 5(a2)所示。可见碳纤维单丝带在复合材料中与基体间的界面结合比



(a) The carbon fiber on the surface of the fractured composites reinforced by (a1) separated carbon fiber tape, (a2) carbon fiber bundle; (b) The fractured surfaces of the composites reinforced by (b1) separated carbon fiber tape, (b2) carbon fiber bundle

图 5　碳纤维/酚醛复合材料冲击断裂断口 SEM 观察

Fig. 5　SEM photographs of the impact fracture of carbon fiber/phenolic resin composites

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

碳纤维束在复合材料中的界面结合要好。

从图 5(b1)可以看到, 碳纤维单丝带增强的材料中碳纤维在基体中分布均匀, 断口上拔出的纤维比较少而且短。而碳纤维束增强的材料, 碳纤维以束状包埋在基体中, 断口上拔出的纤维很长、很多而且断裂不均匀, 如图 5(b2)所示。因此推测, 碳纤维单丝带增强的材料在冲击断裂过程中纤维发生均一性的断裂; 而碳纤维束增强的材料在冲击断裂过程中纤维断裂不均一, 而且大量纤维束被拔出从而对冲击力起到有效的缓释作用, 所以碳纤维束增强的材料的冲击强度要高。但是碳纤维单丝带在基体树脂中界面结合性好, 所以其增强的复合材料的弯曲强度和层间剪切强度高。

3　结　论

(1) 本文作者设计的空气梳能将连续的碳纤维束分散成单丝状的丝带, 用作酚醛树脂复合材料的增强材料, 为连续碳纤维增强热塑性树脂基复合材料工艺的发展提供了新思路。

(2) 碳纤维单丝带作为增强材料在基体材料中能增大材料界面结合力, 其弯曲强度和层间剪切强度比碳纤维束增强材料有大幅度提高, 但冲击强度有所降低。

(3) 碳纤维的表面氧化处理能有效地改进纤维表面的微晶结构、改善纤维与基体树脂的结合性能。

参考文献:

[1] 贺　福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 1 - 21.

[2] 周效谅, 钱春香, 王继刚, 等. 连续纤维增强热塑性树脂基复合材料拉挤工艺研究与应用现状[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(1): 41 - 45.
Zhou X L, Qian C X, Wang J G, *et al*. The research and application of pultrusion for continuous fiber reinforced thermoplastic composites [J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2004, 29(1): 41 - 45.

[3] 孙　明, 陈　平, 刘　扬, 等. 连续纤维增强聚芳醚砜酮复合材料的性能[J]. 纤维复合材料, 2004, 21(1): 2 - 6.
Sun M, Chen P, Liu Y, *et al*. Properties of continuous fiber reinforced PPESK composites[J]. *Fiber Composites*, 2004, 21(1): 2 - 6.

[4] 贾　玲, 周丽绘, 薛志民, 等. 碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PAA 复合材料 ILSS 的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 45 - 49.
Jia L, Zhou L H, Xue Z M, *et al*. Surface of carbon fiber grafted by plasma technology and its influence on the C/PAA composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(4): 45 - 49.

[5] 薛宁娟, 李　飞, 赫志彪, 等. 表面处理对碳/酚醛材料层间性能影响的研究[J]. 纤维复合材料, 2003, 3(12): 12 - 14.
Xue N J, Li F, Hao Z B, *et al*. Effect of carbon cloth surface treatment on the properties of carbon/phenolic composites [J]. *Fiber Composites*, 2003, 3(12): 12 - 14.

[6] 张复盛, 胡卢广. 碳纤维表面的电聚合改性研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2): 12 - 16.
Zhang F S, Hu L G. Study of carbon fiber surface modification by electropolymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(2): 12 - 16.

[7] Choi M H, Jeon B H, Chung I J. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites [J]. *Polymer*, 2000, 41(9): 3243 - 3252.

[8] Yumitori S, Nakanishi Y. Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fiber on adhesion in epoxy matrix(Part 1): Comparison between H_2SO_4 and NaOH solutions [J]. *Composites Part A*, 1996, 27(11): 1051 - 1058.

[9] Thomason J L. The interface region in glass fibre-reinforced expoxy resin composites. Ⅲ: Characterization of fibre surface coatings and the interphase [J]. *Composites*, 1995, 26(7): 487 - 498.

[10] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 等. C/C 复合材料结构显微激光拉曼光谱研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 113 - 117.
Zhang F Q, Huang Q Z, Huang B Y, *et al*. Laser Raman microspectroscopy study on microstructure of C/C composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(3): 113 - 117.

[11] Hartness T, Husman G, Koenig J, *et al*. The characterization of low cost fiber reinforced thermoplastic composites produced by DRIFT™ process [J]. *Composites Part A*, 2001, 32(8): 1155 - 1160.

[12] Mayer C, Wang X, Neitzel M. Macro-and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites [J]. *Composites Part A*, 1998, 29(7): 783 - 793.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net