

# 高刚度环氧树脂与高模碳纤维的界面相容和性能匹配

许鹏, 李刚, 于运花, 杨小平\*

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 自行开发了一种高刚度环氧树脂(5182 树脂), 研究了 5182 树脂的增刚机制、耐热性能和力学性能。结果表明, 原位生成的酰亚胺刚性链段及增加的多交联位点提高了 5182 树脂交联网络的刚性, 其玻璃化转变温度达 228℃, 拉伸模量达到 4 375 MPa。采用高刚度 5182 树脂制备了国产 BHM3 和东丽 M40J 高模碳纤维增强高刚度环氧树脂复合材料, 考察了高模碳纤维/高刚度环氧树脂单丝复合材料的界面黏结性能和断面微观形貌, 并评价了高模碳纤维/高刚度环氧树脂单向复合材料的宏观力学性能。结果表明, 由于树脂模量的提高及界面破坏区域由碳纤维表面转移到环氧树脂区, 高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料的界面剪切强度最高达 106.8 MPa, 宏观力学性能优异, 尤其弯曲性能和层间剪切强度大幅提高。

**关键词:** 高模碳纤维; 环氧树脂; 模量匹配; 力学性能; 界面性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)09-2076-10

## Interface compatibility and performance matching between high-rigidity epoxy resin and high-modulus carbon fiber

XU Peng, LI Gang, YU Yunhua, YANG Xiaoping\*

(State Key Laboratory of Organic and Inorganic Composite Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A kind of high-rigidity epoxy resin (5182 resin) was designed and its stiffness enhancement mechanisms in crosslinking network, the heat resistance properties and mechanical properties of epoxy resin were investigated. The results show that the stiffness of crosslinking network of 5182 resin is improved through stiff imide structure and more cross-linked points, the glass transition temperature is 228℃, and tensile modulus reaches 4 375 MPa. High-modulus carbon fiber (Domestic BHM3 and Toray M40J) reinforced high-rigidity 5182 resin composites were prepared, the interface properties, microstructure and the mechanical properties of high-modulus carbon fiber/high-rigidity epoxy resin composites were evaluated. Due to increasing modulus of resin and transferring of interface damage from carbon fiber surface to the resin area, high modulus carbon fiber/high-rigidity epoxy composites shows the highest interfacial shear strength (106.8 MPa) and excellent mechanical performance, especially flexible properties and interlaminar shear strength.

**Keywords:** high-modulus carbon fiber; epoxy resin; modulus matching; mechanical properties; interfacial properties

高模碳纤维具有轻质高强、拉伸模量高、热膨胀系数小、尺寸稳定性好等独特优势, 被广泛应用于卫星结构件、精密光学仪器、太阳翼基板及天线

等领域, 已经成为制造航天结构件不可或缺的关键原材料<sup>[1-3]</sup>。近年来, 国产高模碳纤维技术发展迅速, 国内相关科研生产单位先后突破了国产 M40、

收稿日期: 2018-09-20; 录用日期: 2018-11-02; 网络出版时间: 2018-11-26 14:21

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181121.003>

基金项目: 国家自然科学基金(U1362205); 中央高校基本科研业务费专项资金(XK1802-2)

通讯作者: 杨小平, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能纤维增强树脂基复合材料 E-mail: yangxp@mail.buct.edu.cn

引用格式: 许鹏, 李刚, 于运花, 等. 高刚度环氧树脂与高模碳纤维的界面相容和性能匹配[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2076-2085.

XU Peng, LI Gang, YU Yunhua, et al. Interface compatibility and performance matching between high-rigidity epoxy resin and high-modulus carbon fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(9): 2076-2085 (in Chinese).

M40J 和 M55J 等高模碳纤维批量制备技术,但设计与之匹配的树脂基体仍是亟待解决的技术难题<sup>[4-6]</sup>。国内高模碳纤维用树脂基体主要有 5228 体系(热塑性树脂增韧环氧体系)<sup>[7-9]</sup>、4211 改性环氧树脂(648 酚醛环氧和三氯化硼单乙胺体系)<sup>[10-12]</sup>及 BS-4 氰酸酯体系(氰酸酯和环氧树脂共混体系)<sup>[13-15]</sup>,但这些树脂模量偏低,与高模碳纤维界面作用不足。高模碳纤维和树脂基体之间良好的界面相容和性能匹配是获得高性能碳纤维增强树脂复合材料的充分条件<sup>[3, 16]</sup>。由于高模碳纤维石墨化程度高,表面相对惰性,同时树脂基体与高模碳纤维的模量相差大,界面处承受应力过于集中,导致复合材料界面过早脱黏而失效,限制了高模碳纤维刚度的发挥<sup>[17]</sup>。为了提高高模碳纤维增强树脂复合材料的界面性能和力学性能,需要通过提高树脂基体的模量来提升与纤维的刚度匹配及界面结合强度<sup>[18-20]</sup>。提高树脂模量的方法通常有反增塑增刚、纳米材料增刚和有机刚性分子增刚等方法<sup>[21]</sup>,其中有机刚性链段增刚的方法,既保持了良好的加工工艺性,又能在交联网络中原位生成刚性网络结构来提高树脂模量。

本研究通过酰胺酸原位改性交联网络的方法设计了一种高刚度环氧树脂,探讨树脂的增刚机制,考察树脂的耐热性能和力学性能。用国产 BHM3 和东丽 M40J 高模碳纤维制备高模碳纤维增强高刚度环氧树脂复合材料,讨论树脂基体模量对复合材料的界面黏结性能和界面失效模式及对复合材料的力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

高模碳纤维: BHM3 碳纤维,北京化工大学生产; M40J 碳纤维,日本东丽公司生产。

表 1 高模碳纤维的力学性能

Table 1 Mechanical properties of high-modulus carbon fibers

| Fiber type | Tensile strength/MPa | Tensile modulus/GPa | Elongation/% |
|------------|----------------------|---------------------|--------------|
| BHM3       | 3 200                | 400                 | 0.8          |
| M40J       | 4 410                | 377                 | 1.2          |

4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(TGDDM),环氧值为 0.76~0.8,上海合成树脂研究所生产; 4,4'-二氨基二苯砒(DDS),胺类固化剂,活泼氢当量为 62,苏州寅生化工有限公司生产; 5182 树脂,

北京化工大学先进复合材料中心自行研制。

1.2 树脂的制备

本文空白环氧树脂(Control 树脂)是 TGDDM 与 DDS 以质量比为 100:30 的比例混合制备;改性树脂(5182 树脂)是酰胺酸改性的 DDS/TGDDM 树脂。两种树脂固化工艺为 150℃/1 h+180℃/3 h。

1.3 复合材料的制备

高模碳纤维单丝增强环氧树脂复合材料的制备<sup>[22]</sup>:将环氧树脂胶液浸渍在高模碳纤维单丝上,在一定张力下经 150℃/1 h+180℃/3 h 固化,剪取适当长度的高模碳纤维单丝增强环氧树脂基复合材料固定在凹型纸卡的两端,以测试环氧树脂与碳纤维之间的界面剪切强度。

单向碳纤维增强环氧树脂复合材料的制备:采用热熔法制备环氧树脂胶膜,将高模碳纤维与环氧树脂胶膜复合得到单向预浸料,裁剪铺放加压后,经 150℃/1 h+180℃/3 h 固化,得到厚度为 2 mm 的单向碳纤维增强环氧树脂复合材料板材,复合材料中纤维体积含量为 60%±3%。成品切割成标准的拉伸、弯曲及层间剪切试样。

1.4 测试与表征

采用 DSC-204F1 型 DSC 对树脂固化反应进行非等温测试,采用 20 mL/min 的气体流速,温度范围为室温~300℃,分别以 10℃·min<sup>-1</sup> 升温速率进行测试;采用 Nicolet Nexus 870 型实时红外光谱仪监测树脂的改性反应,升温速度为 10℃·min<sup>-1</sup>,每个测试温度点停留 5 min,波数扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>;采用 Philips APD-10 X 常规正电子湮没谱仪测试树脂固化物的自由体积<sup>[23]</sup>,固化物尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm;采用 DMA Q800 型 DMA 对环氧树脂和高模碳纤维增强环氧树脂复合材料进行测试,扫描频率为 1 Hz,升温速率为 10℃/min。

采用 INSTRON-1121 型万能材料试验机,按 GB/T 2567—2008<sup>[24]</sup>测定树脂浇注体的力学性能;复合材料的拉伸性能按 GB/T 3354—2014<sup>[25]</sup>测试,样条尺寸为 250 mm×12.5 mm×2 mm,测试速率为 2 mm/min;复合材料的弯曲性能按 GB/T 1446—2005<sup>[26]</sup>测试,样条尺寸为 80 mm×15 mm×2 mm,测试速率为 2 mm/min;复合材料的层间剪切强度按 JC/T 773—2010<sup>[27]</sup>进行测定,样条尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm,测试速率为 2 mm/min;

采用 TY4020 型简支梁冲击试验机按 GB/T 2571—1995<sup>[28]</sup> 测试树脂浇注体冲击性能。

采用 HM410 型界面强度评价测试仪评价高模碳纤维单丝增强环氧树脂复合材料的界面剪切强度 (IFSS)<sup>[17, 20]</sup>，测试速率为 0.1 mm/min。

采用 S-3400N 型 SEM 对环氧树脂断面、高模碳纤维单丝增强环氧树脂复合材料样品断面和单向碳纤维增强环氧树脂复合材料断面进行微观形貌测试，样品提前在乙醇溶液中超声处理，干燥后进行表面喷金。

2 结果与讨论

2.1 高刚度环氧树脂基体的增刚机制

图 1 为 Control 树脂和 5182 树脂的 DSC 固化曲线。可以看出，与 Control 树脂相比，5182 树脂固化峰值温度和起始温度基本不变，可采用相同的固化工艺。同时，5182 树脂以单一的放热峰为主，说明酰胺酸改性环氧树脂的所有反应同步进行。

图 2 为 5182 树脂改性实时红外光谱。可知，3 200~3 400  $\text{cm}^{-1}$  处是 O—H 键的伸缩振动峰，1 860  $\text{cm}^{-1}$  处是羧基中 C=O 的伸缩振动峰，1 780  $\text{cm}^{-1}$  和 1 530  $\text{cm}^{-1}$  处分别是酰胺中 C=O 和 C—N 的伸缩振动峰，1 708  $\text{cm}^{-1}$  和 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处分别是酰亚胺中 C=O 和 C—N 的伸缩振动峰，2 995  $\text{cm}^{-1}$ 、840  $\text{cm}^{-1}$  和 780  $\text{cm}^{-1}$  处归属于双键上 C—H 吸收峰，而 910  $\text{cm}^{-1}$  处是环氧基团的特征峰。因为酰胺酸合成过程中生成部分酰亚胺结构，所以在 90℃ 下同时存在酰胺酸和酰亚胺的特征峰。随着温度升高到 150℃ 以上，1 860、1 780、1 530、910  $\text{cm}^{-1}$  处峰面积明显减小直至消失，1 708  $\text{cm}^{-1}$  和 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处峰面积有所增加，3 200~3 400  $\text{cm}^{-1}$  附

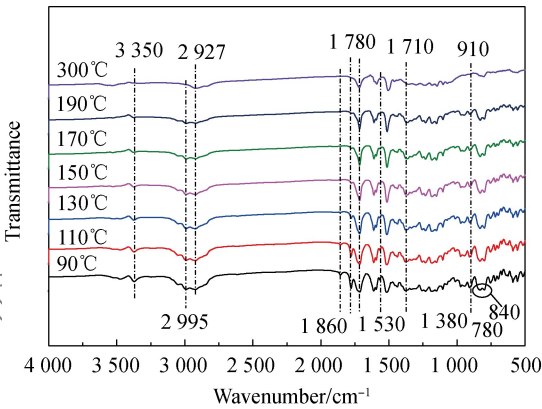


图 2 5182 树脂改性实时红外光谱

Fig. 2 In-situ IR spectra of 5182 resin

近特征峰逐渐变宽，2 995  $\text{cm}^{-1}$ 、840  $\text{cm}^{-1}$  和 780  $\text{cm}^{-1}$  处的峰在 190℃ 之前基本不变，300℃ 高温下消失。综上，180℃ 固化温度下，酰胺酸和环氧基团随着反应进行逐渐减少，酰亚胺结构增加，而双键不参加反应。图 3 为 5182 树脂反应机制。可知，在高温固化过程中，部分酰胺酸原位转变成酰亚胺环结构，同时和环氧基团反应得到更多的反应位点。

表 2 为 Control 树脂和 5182 树脂正电子湮没测试获得的三个寿命 ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ) 和对应的正电子强度 ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ) 及根据树脂固化物的第三寿命  $\tau_3$  和第三寿命的正电子强度  $I_3$  计算得到的自由体积尺寸  $V_f$  和自由体积浓度  $\phi_f$ <sup>[21, 23]</sup>。可知，当自由体积尺寸增大时， $\tau_3$  增大；自由体积浓度增大时，对应的  $I_3$  随之增强。5182 树脂的自由体积减小，说明 5182 树脂内部交联网络更紧密，单位体积内主链堆砌密度增加，分子间距减小。5182 树脂通过酰胺酸结构提高了交联网络的密实度，使自由体积减小。

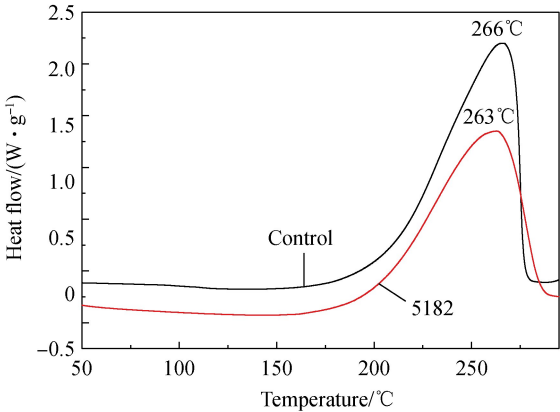


图 1 Control 树脂和 5182 树脂的 DSC 固化曲线

Fig. 1 DSC curing curves of Control resin and 5182 resin

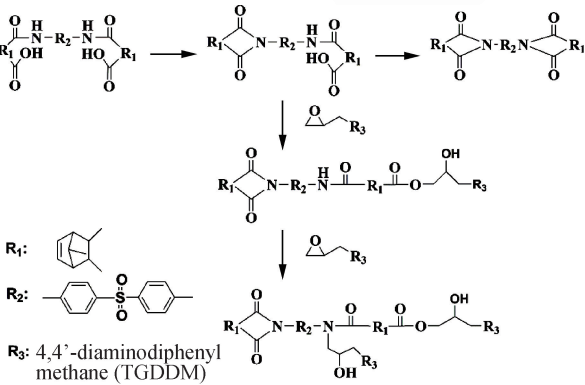


图 3 5182 树脂改性反应机制

Fig. 3 Reaction mechanism of 5182 resin

表 2 Control 树脂和 5182 树脂的正电子湮没测试 results 和自由体积尺寸  $V_f$  和自由体积分数  $F_v$  of

Table 2 Positron annihilation test results and free volume size  $V_f$  and free volume fraction  $F_v$  of

Control resin and 5182 resin

| Sample  | $\tau_1$ /ns | $I_1$ /% | $\tau_2$ /ns | $I_2$ /% | $\tau_3$ /ns | $I_3$ /% | $V_f$ /nm <sup>3</sup> | $F_v$ /vol% |
|---------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|------------------------|-------------|
| Control | 0.1982       | 44.00    | 0.484        | 39.14    | 1.635        | 20.76    | 0.065                  | 0.1342      |
| 5182    | 0.1685       | 40.90    | 0.465        | 37.08    | 1.591        | 18.90    | 0.060                  | 0.1203      |

Notes:  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ —Positron annihilation lifetime;  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ —Relative strength.

因此, 结合固化反应机制提出了 5182 树脂的增刚机制如图 4 所示, 可知, 由于刚性酰亚胺结构的引入, 提高了环氧树脂主链的刚性, 同时多反应位点降低了交联点之间的分子量, 提高交联密度, 使交联网络的自由体积减小。交联网络中主链的刚性提高和堆砌密度增加, 在宏观上反映为材料抗变形能力增强, 起到增刚的效果。

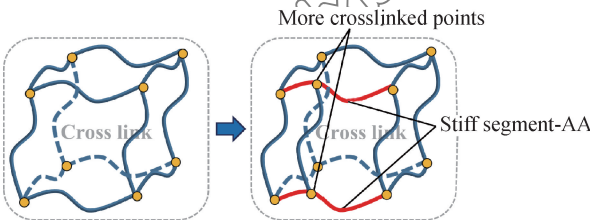
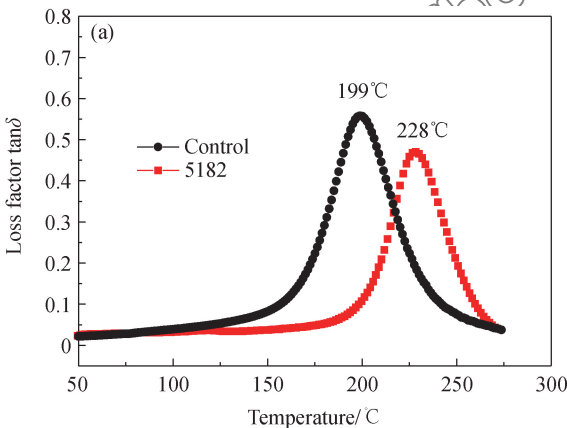


图 4 5182 树脂的增刚机制

Fig. 4 Stiffness enhancement mechanisms of 5182 resin



2.2 高刚度 5182 树脂的力学性能

图 5 为 Control 树脂和 5182 树脂的损耗因子和储能模量曲线。可以发现, 5182 树脂的玻璃化转变温度为 228℃, 储能模量也高于 Control 树脂。玻璃化转变温度和储能模量是热固性树脂的固有特性, 反应分子链段的运动能力, 主要由环氧树脂交联网络和主链结构决定<sup>[21]</sup>。依据橡胶弹性理论, 树脂的交联密度可以通过玻璃化温度以上的橡胶态储能模量来计算。结合 Flory 理论和储能模量, 得到 5182 树脂的交联密度为 9.699 mol/dm<sup>3</sup>, 远高于 Control 树脂 (4.385 mol/dm<sup>3</sup>) 及氰酸酯体系 (3~6 mol/dm<sup>3</sup>)<sup>[18]</sup> 的交联密度, 进一步佐证上述 5182 环氧树脂的增刚机制。

表 3 为 Control 树脂和 5182 树脂浇注体的力学性能与文献中<sup>[7, 11, 13]</sup>常用高模碳纤维/环氧树脂

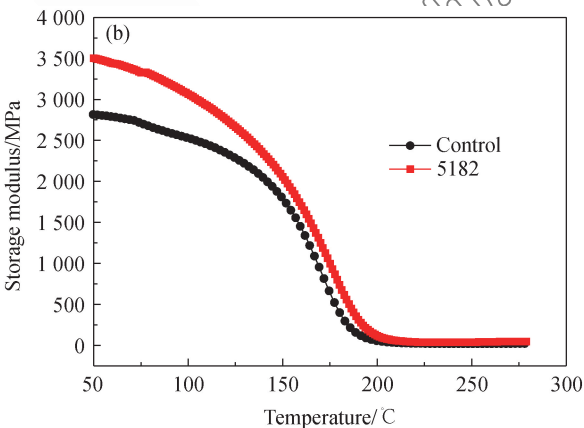


图 5 Control 树脂和 5182 树脂的损耗因子和储能模量

Fig. 5 Dynamic mechanical loss factor and storage modulus of Control matrix and 5182 matrix

表 3 不同树脂的力学性能

Table 3 Mechanical properties of different resin casts

| Resin system         | Tensile modulus/MPa | Tensile strength/MPa | Elongation/% | Flexural modulus/MPa | Flexural strength/MPa | Impact strength/(10 <sup>2</sup> J·m <sup>-2</sup> ) |
|----------------------|---------------------|----------------------|--------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|
| Control              | 3 449±56            | 57.6±11.35           | 2.58±0.6     | 3 764±162            | 102±18                | 12.08±3.1                                            |
| 5182                 | 4 375±67            | 70.1±7.67            | 2.08±0.2     | 4 248±270            | 124±20                | 20.23±2.5                                            |
| 5228 <sup>[7]</sup>  | 3 500               | 86.0                 | —            | —                    | —                     | —                                                    |
| 4211 <sup>[11]</sup> | 3 040               | 34.3                 | —            | 3 600                | 61.5                  | —                                                    |
| BS-4 <sup>[13]</sup> | 3 340               | 70.0                 | 2.02         | 3 440                | 111                   | —                                                    |

复合材料基体的对比结果。可知，5182 树脂的拉伸模量和弯曲模量分别达到了 4 375 MPa 和 4 248 MPa，远高于 Control 树脂及目前常用的 5228 树脂、4211 树脂和 BS-4 树脂的拉伸模量和弯曲模量，这主要归因于改性后 5182 树脂交联网络刚性增加，自由体积减小。同时在这些树脂中，

5182 树脂的拉伸强度和弯曲强度也处于较高水平，且冲击强度相比于 Control 树脂，也有一定的提高。图 6 为 Control 树脂和 5182 树脂的断面的 SEM 图像。可知，Control 树脂断面光滑，而 5182 树脂断面粗糙，韧窝丰富，能够吸收较多的能量。因此，5182 树脂是高模韧性的环氧树脂基体。

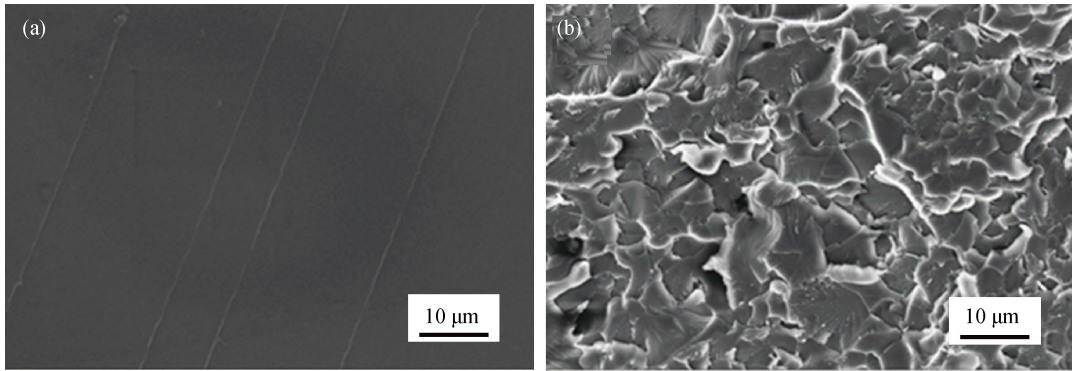


图 6 Control 树脂(a)和 5182 树脂(b)的断面 SEM 图像  
Fig. 6 Fractured surfaces SEM images of Control resin (a) and 5182 resin (b)

2.3 高模碳纤维/高刚度环氧树脂单丝复合材料的界面黏结性能

图 7 为 BHM3 碳纤维/Control 树脂、BHM3 碳纤维/5182 树脂、M40J 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料的界面剪切强度 (IFSS)。可知，BHM3 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/Control 树脂复合材料的 IFSS 分别为 70.5 MPa 和 78.6 MPa，而 BHM3 碳纤维/5182 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料的 IFSS

分别为 95.6 MPa 和 106.8 MPa。与空白体系相比可知，BHM3 碳纤维/5182 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料 IFSS 的提高与 5182 树脂高性能化密不可分。而 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料比 BHM3 碳纤维/5182 树脂复合材料的 IFSS 高，主要与 M40J 碳纤维拥有较高的表面活性和反应性相关<sup>[3]</sup>。

图 8 和图 9 为 BHM3 碳纤维/Control 树脂、BHM3 碳纤维/5182 树脂、M40J 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料界面破坏的 SEM 图像。可以发现，BHM3 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/Control 树脂复合材料中，碳纤维表面沟槽裸露，尤其是 BHM3 碳纤维/Control 树脂复合材料，表明界面破坏发生在碳纤维表面。在高倍镜下，清晰地看到 BHM3 碳纤维/5182 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料在拉脱后碳纤维表面残留着大量树脂，这是由于其界面破坏发生在中间界面相或附近树脂区(树脂富集区)，界面破坏模式发生了改变，提高了界面黏结能力<sup>[17]</sup>。该结果和文献值<sup>[5]</sup>相比，5182 树脂与高模碳纤维之间的界面剪切强度属于较高水平，这与 5182 树脂具有较高的模量有关<sup>[18-20]</sup>。由于界面相是由上浆剂和树脂基体固化反应形成，高模量的树脂基体和上浆剂形成较高模量的界面层，起到了“抑制层”的作用<sup>[29]</sup>，有利于界面相应力集中点的转移和应力传

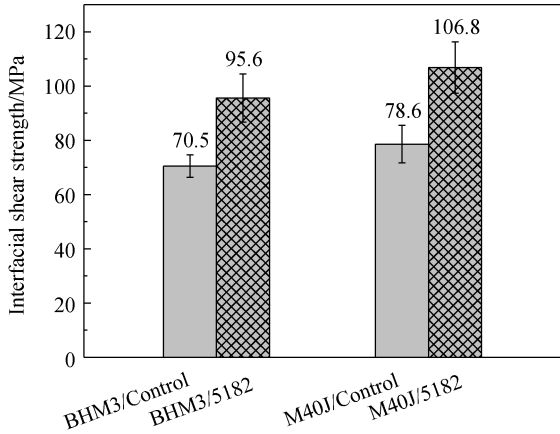


图 7 BHM3 碳纤维/Control 树脂、BHM3 碳纤维/5182 树脂、M40J 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料的界面剪切强度  
Fig. 7 Interfacial shear strength of BHM3 carbon fiber/Control resin, BHM3 carbon fiber/5182 resin, M40J carbon fiber/Control resin and M40J carbon fiber/5182 resin composites

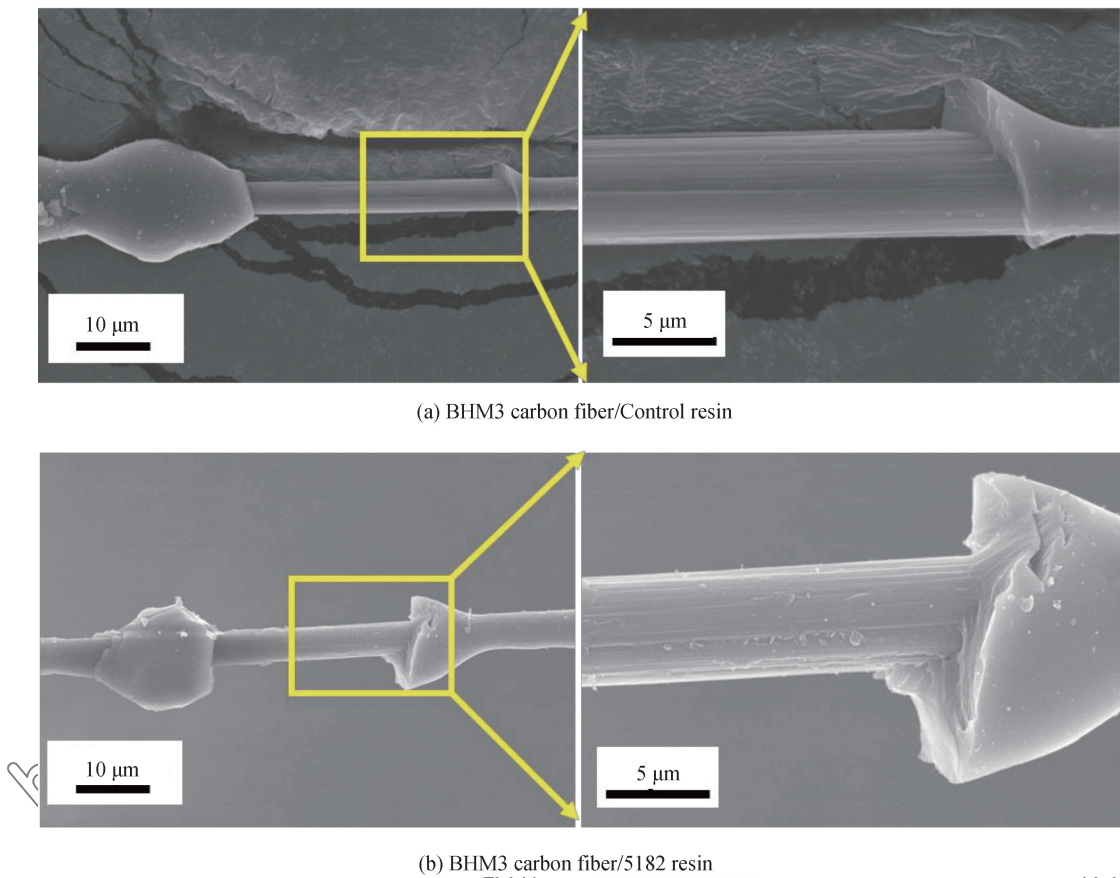


图 8 BHM3 碳纤维/Control 树脂和 BHM3 碳纤维/5182 树脂复合材料界面破坏的 SEM 图像

Fig. 8 Interface failure SEM images of BHM3 carbon fiber/Control resin and BHM3 carbon fiber/5182 resin composites

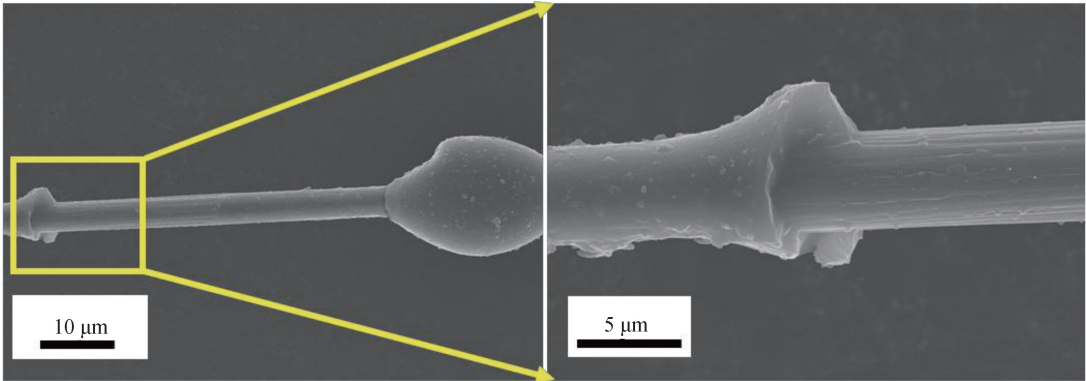
递能力的增强,从而提高了高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料的界面剪切强度。

2.4 高模碳纤维/高刚度环氧树脂单向复合材料的力学性能

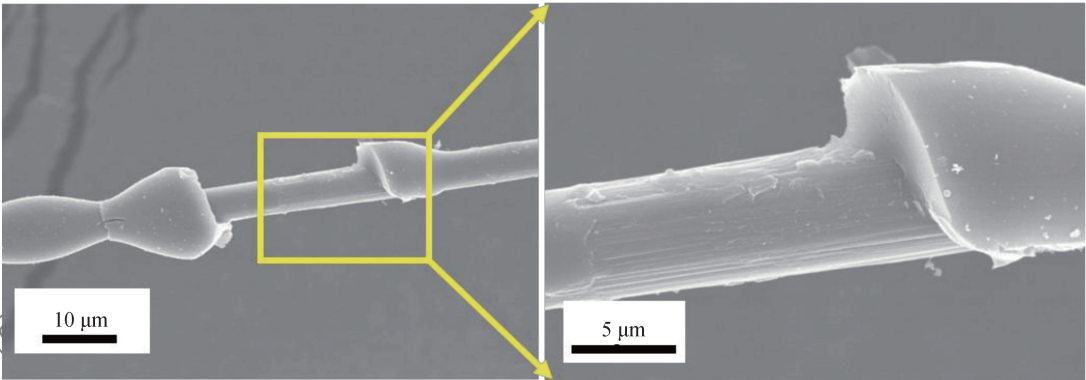
从 2.3 节可知,高刚度环氧树脂与高模碳纤维界面结合较好,进一步研究单向高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料的宏观性能。表 4 为不同高模碳纤维增强 Control 树脂和 5182 树脂单向复合材料力学性能与目前常用的高模碳纤维增强环氧树脂复合材料体系<sup>[7-15]</sup>性能对比结果。可知,与 BHM3 碳纤维/Control 树脂复合材料相比,BHM3 碳纤维/5182 树脂复合材料的层间剪切强度提高了 40% 左右,弯曲强度提高了 33%,其他各项性能均有所提高。与 M40 碳纤维/4211 树脂和 M40 碳纤维/5228 树脂复合材料相比,BHM3 碳纤维/5182 树脂复合材料拉伸强度分别提高了 18% 和 34%,弯曲强度分别提高了 49% 和 43%,层间剪切强度比 M40 碳纤维/4211 树脂复合材料提高了 124%。与 M40J 碳纤维/5228 树脂和 M40J 碳纤维/BS-4 树脂

复合材料相比,M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料弯曲强度分别提高了 67% 和 68%,层间剪切强度分别提高了 17% 和 24%,拉伸模量和弯曲模量也有所提高。可见,在碳纤维体积分数相同的前提下,BHM3 碳纤维/5182 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料的综合性能优异,其中弯曲强度和层间剪切强度的优势尤为明显。复合材料的弯曲性能、压缩性能和剪切性能主要受树脂基体性能决定<sup>[19-21]</sup>。树脂基体的模量越高,基体抵抗变形能力越强,可以有效地支撑纤维,提高传递载荷的效率,与碳纤维的界面结合能力强,使单向高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料的弯曲性能和层间剪切强度均有大幅提升。

图 10 为 BHM3 碳纤维/Control 树脂、BHM3 碳纤维/5182 树脂、M40J 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂单向复合材料断面的 SEM 图像。可知,BHM3 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/Control 树脂复合材料中,纤维与树脂之间结合松散,存在很多裂纹,劈裂面纤维裸露较多,



(a) M40J carbon fiber/Control resin



(b) M40J carbon fiber/5182 resin

图 9 M40J 碳纤维/Control 树脂和 M40J 碳纤维/5182 树脂复合材料界面破坏的 SEM 图像

Fig. 9 Interface failure SEM images of M40J carbon fiber/Control resin and M40J carbon fiber/5182 resin composites

表 4 不同高模碳纤维增强环氧树脂单向复合材料的力学性能

Table 4 Mechanical properties of different unidirectional high-modulus carbon fiber reinforced epoxy resin composites

| Composite system          | Tensile modulus/GPa | Tensile strength/MPa | Flexural modulus/GPa | Flexural strength/MPa | ILSS/MPa  |
|---------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------|
| BHM3/Control              | 186±9.6             | 1 386±121            | 165±10.7             | 1 134±41              | 54.0±3.00 |
| M40J/Control              | 194±7.8             | 1 680±106            | 176±6.4              | 1 401±76              | 70.4±3.79 |
| BHM3/5182                 | 201±5.4             | 1 540±140            | 183±3.5              | 1 510±30              | 75.3±3.52 |
| M40J/5182                 | 228±14              | 1 974±114            | 208±3.1              | 1 939±41              | 81.4±4.15 |
| M40/4211 <sup>[11]</sup>  | 206                 | 1 144                | 226                  | 1 016                 | 33.5      |
| M40/5228 <sup>[8]</sup>   | 225                 | 1 300                | 269                  | 1 060                 | 76.8      |
| M40J/5228 <sup>[9]</sup>  | 201                 | 1 860                | 183                  | 1 160                 | 69.8      |
| M40J/BS-4 <sup>[14]</sup> | 214                 | 2 475                | 171                  | 1 153                 | 65.5      |

Note: ILSS—Interlaminar shear strength.

而 5182 树脂与 BHM3 和 M40J 高模碳纤维都有很好的黏结，复合材料破坏后，碳纤维表面被树脂黏附，碳纤维与树脂的结合较为紧密。同时粗糙的树脂断面也能表明基体具有一定韧性，可以吸收断裂的破坏能，层间剪切强度和宏观力学强度较高。提高高刚度环氧树脂基体与高模碳纤维的刚度匹配，有利于实现高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料中的界面增强和宏观力学性能的提高。

3 结 论

从分子结构设计制备了一种高刚度 5182 环氧树脂基体，评价了其作为高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料基体的适用性。

(1) 通过刚性酰亚胺链段实现环氧树脂固化过程中的原位分子增刚，减小了固化物的自由体积，提高了 5182 树脂基体的交联密度和模量。

(2) 高刚度 5182 树脂基体提高了高模碳纤维/

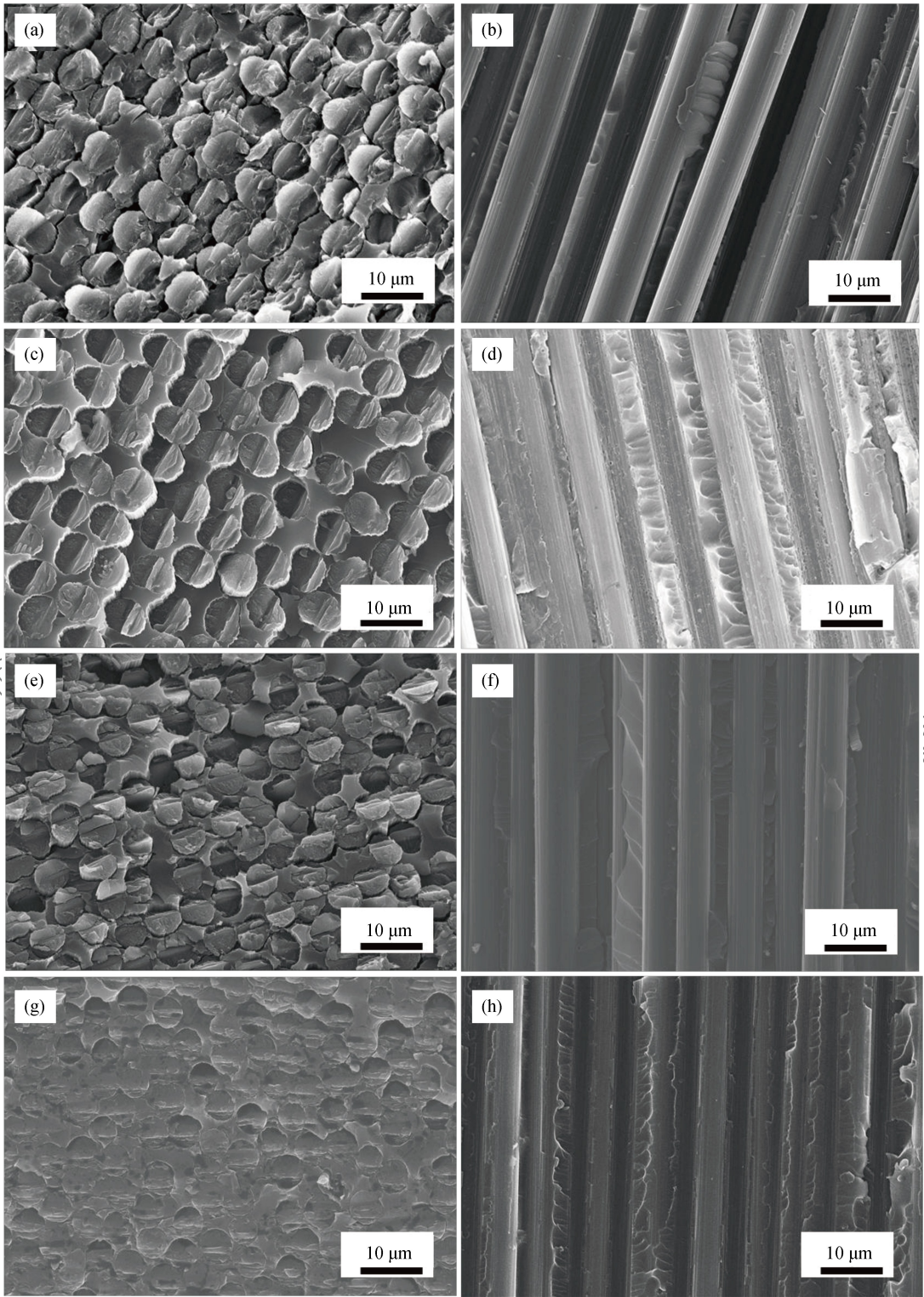


图 10 单向碳纤维增强环氧树脂复合材料断面的 SEM 图像

Fig. 10 Fractured surface SEM images of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy resin composites  
( (a), (b) BHM3 carbon fiber/Control resin; (c), (d) BHM3 carbon fiber/5182 resin;  
(e), (f) M40J carbon fiber/Control resin; (g), (h) M40J carbon fiber/5182 resin)

高刚度环氧树脂复合材料界面性能，改善了单丝高模碳纤维/高刚度环氧树脂复合材料界面破坏模式，

实现了复合材料的界面相容。  
(3) 高刚度 5182 树脂基体有效提高了单向高

模纤维增强环氧树脂复合材料的宏观力学性能,断面形貌粗糙,纤维结合紧密,实现了环氧树脂基体与高模碳纤维性能匹配。

## 参考文献:

- [1] 沈曾民,迟伟东,张学军,等.高模碳纤维的现状与发展(1)[J].高科技纤维与应用,2010,35(3):5-7.  
SHEN Z M, CHI W D, ZHANG X J, et al. The current status and development trend of high modulus carbon fibers carbon fibers(1)[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(3): 5-7 (in Chinese).
- [2] 钟云娇,边文凤.高模碳纤维细观力学分析[J].复合材料学报,2017,34(3):668-674.  
ZHONG Y J, BIAN W F. Micromechanics analysis of high modulus carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 668-674 (in Chinese).
- [3] 乔伟静,田艳红,张学军.国产聚丙烯腈基高强高模碳纤维电化学氧化表面处理工艺[J].复合材料学报,2018,35(9):2449-2457.  
QIAO W J, TIAN Y H, ZHANG X J. Electrochemical oxidation surface treatment of domestic polyacrylonitrile-based high strength and high modulus carbon fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2449-2457 (in Chinese).
- [4] 李松.国产高模碳纤维相匹配氰酸酯树脂研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.  
LI S. Study on cyanate ester resin suitable for the homemade high modulus carbon fiber[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010 (in Chinese).
- [5] 徐永新,顾轶卓,马全胜,等.几种国产高模碳纤维特性实验分析[J].复合材料学报,2016,33(9):1905-1914.  
XU Y X, GU Y Z, MA Q S, et al. Experimental analysis of properties of several domestic high-modulus carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1905-1914 (in Chinese).
- [6] REN P, LIANG G, ZHANG Z. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites[J]. Polymer Composites, 2010, 27(4): 402-409.
- [7] WU Q, ZHAO R, MA Q, et al. Effects of degree of chemical interaction between carbon fibers and surface sizing on interfacial properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 163: 34-40.
- [8] 李志君,李学成,包建文,等.M40/5228复合材料力学性能研究[J].材料工程,1999,11(3):10-13.  
LI Z J, LI X C, BAO J W, et al. Study on mechanical properties of the M40/5228 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1999, 11(3): 10-13 (in Chinese).
- [9] 包建文,徐松华,李晔,等.电子束固化M40J/EB99-复合材料性能研究[J].材料工程,2003,5(3):19-22.  
BAO J W, XU S H, LI Y, et al. Properties of M40J/EB99-1 composites cured by electron beam[J]. Journal of Materials Engineering, 2003, 5(3): 19-22 (in Chinese).
- [10] 沃西源.制备M40/环氧648预浸无纬布工艺过程中影响质量的主要因素[J].宇航材料工艺,1999,30(4):41-45.  
WO X Y. Processing influence of several key factors on quality of M40/648 prepreg[J]. Aerospace Materials and Technology, 1999, 30(4): 41-45 (in Chinese).
- [11] 陈平,盛磊.纳米材料对环氧648树脂空间环境性能影响的试验研究[J].航天返回与遥感,2003,24(3):51-57.  
CHEN P, SHENG L. Experimental research on nano-material affecting space environment property of epoxide 648 resin[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2003, 24(3): 51-57 (in Chinese).
- [12] 沃西源,夏英伟,房海军.单向M40/环氧648复合材料层板的破坏模式分析[J].航天返回与遥感,2003,24(1):57-60.  
WO X Y, XIA Y W, FANG H J. The breakage mode analysis of single direction M40/648 composites lamination[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2003, 24(1): 57-60 (in Chinese).
- [13] 秦滢杰,韩建平,陈书华.一种氰酸酯-环氧树脂作为卫星结构件复合材料基体的评价[J].复合材料学报,2018,35(3):528-536.  
QIN Y J, HAN J P, CHEN S H. Evaluation of a cyanate ester-epoxy resin as the matrix of composites used for structural components of satellites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 528-536 (in Chinese).
- [14] 赵臻璐,陈维强,张玉生,等.BHM3碳纤维及其氰酸酯基复合材料耐原子氧侵蚀性能[J].宇航学报,2016,37(5):625-630.  
ZHAO Z L, CHEN W Q, ZHANG Y S, et al. Atomic oxygen erosion of BHM3 carbon fiber and carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Journal of Astronautics, 2016, 37(5): 625-630 (in Chinese).
- [15] 韩建平,秦滢杰,高伟,等.卫星构件用M40J/BA204复合材料性能[J].宇航材料工艺,2014,44(5):46-49.  
HAN J P, QIN Y J, GAO W, et al. Properties of M40J/BA204 epoxy matrix composite applied to satellite components[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(5): 46-49 (in Chinese).
- [16] 李伟东,张金栋,刘刚,等.国产T800碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的界面及力学性能[J].复合材料学报,2016,33(7):1484-1491.  
LI W D, ZHANG J D, LIU G, et al. Interfacial and mechanical properties of domestic T800 carbon fiber/bismaleimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1484-1491 (in Chinese).
- [17] 成来飞,殷小玮,张立同.复合材料原理[M].西安:西北工业大学出版社,2016.  
CHENG L F, YIN X W, ZHANG L T. Principle of compos-

- ite material[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2016 (in Chinese).
- [18] XU P, YU Y, LIU D, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of high-modulus carbon fiber composites: Establishing modulus intermediate layer between fiber and matrix based on tailored-modulus epoxy[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 163: 26-33.
- [19] MIWA M, YOKOI T, TAKENO A. Relation between shear yield strength at the fiber matrix interphase and Young's modulus of epoxy resin[J]. *Composites Interface*, 2001, 7(5-6): 487-495.
- [20] ZHANG Q, LIANG S, SUI G, et al. Influence of matrix modulus on the mechanical and interfacial properties of carbon fiber filament wound composites[J]. *RSC Advanced*, 2015, 5(32): 25208-25214.
- [21] 郑亚萍. 高模量树脂基体及刚抗压复合材料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.  
ZHENG Y P. Research on high modulus polymer matrix and high resistance to compression composites [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001 (in Chinese).
- [22] DAI Z, SHI F, ZHANG B, et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 6980-6985.
- [23] FILIPECKI J, GOLIS E, REBENA M, et al. Positron life time spectroscopy as a method to study of the defect degree materials with disordered structure[J]. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2013, 7(11): 1029-1031.
- [24] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 定向纤维增强聚合物基复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of orientation fiber reinforced polymer matrix composite materials: GB/T 3354—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2015 (in Chinese).
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料性能试验方法总则: GB/T 1446—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastics composites: The generals for determination of properties: GB/T 1446—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).
- [27] 中华人民共和国工业和信息化部. 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度: JC/T 773—2010[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2011.  
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastics composites: Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method: JC/T 773—2010 [S]. Beijing: China Building Materials Press, 2011 (in Chinese).
- [28] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体冲击试验方法: GB/T 2571—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for impact resistance of resin casting body: GB/T 2571—1995 [S]. Beijing: China Standards Press, 1996 (in Chinese).
- [29] TAMRAKAR S, AN Q, THOSTENSON E T, et al. Tailoring interfacial properties by controlling carbon nanotube coating thickness on glass fibers using electrophoretic deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1501-1510.