

不同制备工艺 T800 级碳纤维性能比较

顾红星^{1,2} 张淑斌¹ 张 明^{1*} 齐晶瑶² 田 磊¹ 崔峙¹

(1.江苏恒神股份有限公司,丹阳 212314;2.哈尔滨工业大学环境学院,哈尔滨 150001)

摘 要 对两种国产 T800 级碳纤维即湿法纺丝工艺 HF40A 和干喷湿纺工艺 HF40S 进行了测试比较分析, HF40A 碳纤维拉伸强度 5637MPa,拉伸模量 295GPa,断裂伸长率 1.9%,HF40S 碳纤维拉伸强度 6060MPa,拉伸模量 292GPa,断裂伸长率 2.0%,两种碳纤维的力学性能均达到了国外同类产品水平。湿法纺丝工艺 HF40A 碳纤维表面带有大量沟槽,与水和乙二醇的接触角分别为 70.2°和 60.9°,而干喷湿纺工艺 HF40S 碳纤维表面光滑,与水和乙二醇的接触角分别为 74.4°和 66.5°,HF40A 碳纤维表面自由能为 37.5mJ/m²,而 HF40S 碳纤维表面自由能为 34.3mJ/m²。HF40A、HF40S 碳纤维与 EM301 树脂接触角分别为 31.8°和 34.5°,HF40A 碳纤维与该树脂缠绕工艺制备的复合材料层间剪切强度为 103MPa,同样条件下 HF40S 碳纤维的层间剪切强度仅 91MPa。

关键词 T800 级碳纤维,干喷湿纺,湿纺,性能

中图分类号 TQ342.74

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0171-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.039

Comparison on property of T800 grade carbon fiber prepared by different process

Gu Hongxing^{1,2} Zhang Shubin¹ Zhang Ming¹ Qi Jingyao² Tian Lei¹ Cui Zhi¹

(1.Jiangsu Hengshen Co.,Ltd.,Danyang 212314;

2.School of Environment,Harbin Institute of Technology,Harbin 150001)

Abstract In order to study the properties of domestic T800 carbon fiber (CF),two kinds of T800 grade CF, HF40A CF prepared by wet spinning process and HF40S CF prepared by dry-jet wet spinning process were tested and analyzed.The tensile strength of HF40A was 5637MPa,the tensile modulus was 295GPa and the elongation was 1.9%, and the tensile strength of HF40S was 6060MPa,the tensile modulus was 292GPa and the elongation was 2.0%.The mechanical properties of two CF were reached the level of similar foreign products.A large number of grooves were distributed on the surface of the HF40A,which caused by the wet spinning process,the contact angles with water and glycol were 70.2° and 60.9° respectively.But the surface of HF40S was smooth,which was different from HF40A,the contact angle with water and glycol were 74.4° and 66.5°.The calculated surface free energy of HF40A and HF40S were 37.5MJ/m² and 34.3MJ/m² respectively.The contact angle of HF40A and HF40S with EM301 epoxy resin system were 31.8° and 34.5° respectively.The inter laminar shear strength of HF40A and HF40S made by winding process was 103MPa and 91MPa respectively.

Key words T800 grade carbon fiber,dry-jet wet spinning,wet spinning,property

碳纤维因具有高比强度、高比模量等优异性能,已广泛应用于航空、航天等国防军工领域和压力容器、风电叶片、轨道交通等民用高科技领域^[1-3]。各领域对碳纤维增强复合材料性能的要求越来越高,碳纤维已由 T300、T700 等级逐步发展到 T800、

T1000 甚至更高性能等级产品^[4-5]。具体到 T800 级高强中模碳纤维产品,经过近几年的发展,我国已实现了产业化规模生产。T800 级高强中模碳纤维从原丝成型工艺角度主要由两种工艺制备,分别是干喷湿纺工艺和湿法纺丝工艺,其代表产品分别

收稿日期:2020-02-20;修回日期:2021-02-23

作者简介:顾红星(1986-),男,博士,工程师,主要从事碳纤维及其复合材料方面的研究,E-mail:guhongxing07@163.com。

通讯作者:张明(1978-),男,博士,主要从事碳纤维及其复合材料方面的研究,E-mail:332034849@qq.com。

是东丽公司 T800S 和 T800H。两种成型工艺制备的 T800 级碳纤维产品拉伸模量一致,拉伸强度方面 T800S 则高于 T800H^[4]。目前,对国外 T800 级碳纤维的表征分析及其各种复合材料性能验证方面的研究已有较多^[2-10],但是对国产 T800 级碳纤维产品的研究报道还比较少^[11-13],而直接对国产干喷湿纺和湿纺工艺制备的 T800 级碳纤维产品进行系统对比分析更少。

本研究对江苏恒神股份有限公司干喷湿纺工艺生产的 T800S 级碳纤维 HF40S 和湿法纺丝工艺生产的 T800H 级碳纤维 HF40A 进行了系统地对比分析,主要包括碳纤维复丝力学性能、表面形貌、表面自由能、上浆剂、与树脂基体浸润性以及复合材料层间剪切强度等方面。

1 实验部分

1.1 材料

HF40A(湿喷湿纺工艺制备的 T800 级碳纤维)、HF40S(干喷湿纺工艺制备的 T800 级碳纤维)、3 号上浆剂(碳纤维上浆剂),江苏恒神股份有限公司;碳纤维拉伸性测试用树脂为环氧树脂(WSR6101 型,E44),南通星辰合成材料有限公司;碳纤维层间剪切强度测试用树脂为 EM301,江苏恒神股份有限公司。

1.2 测试表征

碳纤维力学性能按照 GB/T 3362 进行测试,使用万能材料试验机(AXG-10 型,日本岛津公司);通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EVO MA10 型)进行微观形貌分析;采用傅里叶变换红外分光光度仪(FT-IR, Is10 型)进行结构分析。

采用动态接触角测试仪(DCAT21 型)进行接触角测试,其与水和乙二醇的接触角选取碳纤维单丝测试,具体测试步骤如下:将碳纤维剪成约 50mm 长小段,任意抽取 4 根单丝粘接在夹具上,单丝的间距设计为 10mm,互相平行且垂直于夹具,以保证每根单丝均可垂直进入液面。单丝切至同一长度约 6mm,设定单丝插入液面深度为 3mm,前进和后退的浸润速度设置为 0.01mm/s。测试时每根碳纤维同时接触液面而不发生弯曲,且每根单丝互不干扰,使误差降至最低。

碳纤维与 EM301 树脂接触角测试,因树脂黏度较大,无法进行单丝测试,由碳纤维复丝测试:将碳纤维剪成约 50mm 长的小段,粘接在夹具上,露

出夹具长度约为 10mm,垂直进入液面,设定碳纤维插入液面深度为 5mm,前进和后退浸润速度均为 0.20mm/s。

层间剪切测试制样直接在缠绕设备(EPS12 型,德国)上进行,树脂为 EM301 树脂体系,缠绕张力 15N,速度 10m/min,固化前真空脱泡处理,100℃/2h+120℃/6h 固化。按 ASTM D2344 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复丝的力学性能分析

表 1 列出了 HF40A 和 HF40S 的主要力学性能。由表 1 可见,湿纺工艺 HF40A 碳纤维产品拉伸强度 5637MPa,拉伸模量 295GPa,断裂伸长率 1.9%,性能指标达到了东丽 T800H 碳纤维水平^[4]。干喷湿纺工艺 HF40S 碳纤维产品拉伸强度 6060MPa,拉伸模量 292GPa,断裂伸长率 2.0%,性能指标达到了东丽 T800S 碳纤维水平^[4]。两种碳纤维力学性能的 Cv 值均较低,表明其均具有良好的质量稳定性,HF40S 的拉伸强度明显高于 HF40A。

表 1 HF40A 和 HF40S 的主要力学性能

碳纤维	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ GPa	断裂伸长率/ %
HF40A	5637	295	1.9
离散系数(Cv)/%	2.9	1.3	2.7
HF40S	6060	292	2.0
Cv/%	3.0	0.8	3.0

2.2 SEM 分析

图 1 为 HF40S 和 HF40A 的表面 SEM 图。

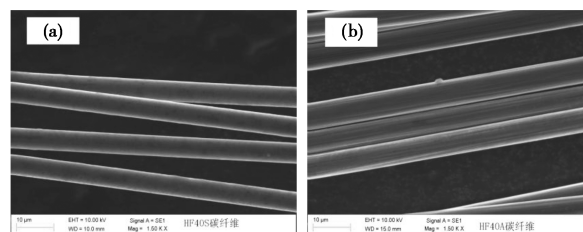


图 1 HF40S(a)和 HF40A(b)的表面 SEM 图

由图可见, HF40S 碳纤维表面比较光滑,而 HF40A 碳纤维表面分布有大量深浅不一的沟槽。HF40S 原丝生产工艺为干喷湿纺,由喷丝孔吐出的纺丝原液先经过干段空气层后再进入凝固浴进行凝

固相分离,最后形成凝胶丝条,干段空间层中溶剂含量为零,在浓差作用下纺丝原液细流中高浓度溶剂向空间挥发,使表面相对于中心区域由于溶剂的挥发而生成浓溶液,该浓溶液区为均相溶液,只在表皮层形成一薄而致密的柔软疏水层,同时在单轴向作用应力下,逐步被拉伸细旦化,进入凝固浴之前膨胀体基本消失,进入凝固浴后再进行双扩散和相分离,形成凝胶丝条,这是干喷湿纺纤维表面光滑无褶皱沟槽的主要原因。HF40A 原丝为湿纺工艺,不存在干段空气层,纺丝原液直接进入凝固浴,此时凝固丝条表面形成的有弹性的凝胶外表在轴向拉力作用下,会沿轴向伸长和沿径向收缩,使凝固丝条细旦化,横截面积不断减小,从而会在表面形成折叠皱褶。同时,凝固丝条内部的溶剂逐步被凝固剂即水置换,导致塌陷又加大了形成褶皱的驱动力,纤维表面沟槽在凝固成纤过程中形成,在单轴向牵伸力作用下沿纤维轴向排列,并最终遗留至碳纤维表面。碳纤维表面深浅不一沟槽的存在会增加碳纤维表面的缺陷,会在一定程度上降低其本身的拉伸强度,这也是湿纺工艺碳纤维产品拉伸强度低于干喷湿纺工艺碳纤维的原因之一。

2.3 碳纤维表面能分析

采用动态接触角测量法测试不同种类碳纤维与液体的接触角,主要依据 Wilhelmy 公式^[1],见式(1)。

$$F = L\gamma\cos\theta \quad (1)$$

式中, F 为碳纤维与液体接触时,通过动态接触角仪器测得的相应力值, mN; L 指液体对碳纤维的润湿周长, mm; γ 为液体的表面张力, mN/m; θ 为碳纤维与液体的接触角, ($^{\circ}$)。

本实验选用水和乙二醇作为浸润液,通过测定这两种液体与碳纤维的接触角,计算出碳纤维的表面能。

根据 Owens 理论^[1],见式(2—3)。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d\gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p\gamma_L^p)^{1/2} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

式中, θ 为液体与碳纤维表面的接触角, ($^{\circ}$); γ_L 为液体表面能, mJ/m²; γ_s^d 和 γ_s^p 分别为碳纤维表面能色散分量和极性分量, mJ/m²; γ_L^d 和 γ_L^p 分别为液体表面能的色散分量和极性分量, mJ/m²。

多次测量取平均值,得到两种浸润液体与碳纤维的接触角。把数值代入式(2—3)中求解,可得出不同种类碳纤维的表面能,测试结果见表 2。

表 2 HF40A 和 HF40S 的表面能测试结果

碳纤维	接触角/($^{\circ}$)		$\gamma_s^d/$	$\gamma_s^p/$	表面能/
	水	乙二醇	(mJ·m ⁻²)	(mJ·m ⁻²)	(mJ·m ⁻²)
HF40A	70.2	60.9	33.8	3.7	37.5
HF40S	74.4	66.5	31.4	2.9	34.3

由表 2 可见, HF40A 与水、乙二醇的接触角分别为 70.2 $^{\circ}$ 和 60.9 $^{\circ}$,均低于 HF40S 与水、乙二醇接触角的 74.4 $^{\circ}$ 和 66.5 $^{\circ}$ 。通过公式计算出 HF40A 碳纤维的表面能为 37.5mJ/m²,高于 HF40S 碳纤维表面能的 34.3mJ/m²。说明湿法工艺制备的 HF40A 碳纤维产品较之干喷湿纺工艺制备的 HF40S 碳纤维与水 and 乙二醇的浸润性更好,具有更高的表面活性。

2.4 与树脂浸润性分析

为进一步对比验证两种 T800 级碳纤维与基体树脂的浸润性能,用动态接触角测量仪分别测试了 HF40A 和 HF40S 与 EM301 树脂的接触角,结果见图 2。

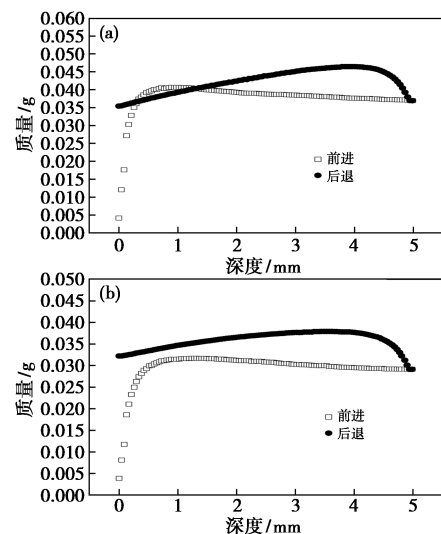


图 2 HF40A(a)和 HF40S(b)与 EM301 树脂的接触角测试结果图

采用动态接触角测量仪直接测出 EM301 树脂体系的表面张力为 42.6mN/m,根据式(1)计算出 HF40A 和 HF40S 与 EM301 树脂的接触角分别为 31.8 $^{\circ}$ 和 34.5 $^{\circ}$, HF40A 与 EM301 树脂的接触角小于 HF40S 与 EM301 树脂的接触角。也可以看到整个测试过程中,曲线显示无论前进还是后退 HF40A 的测试力值均高于 HF40S,证明带有沟槽的湿纺工艺制备的 HF40A 比干喷湿纺工艺制备的 HF40S 与树脂的浸润性更好。

2.5 上浆剂和基体树脂的 FT-IR 分析

图 3 为碳纤维表面上浆剂的 FT-IR 谱图。

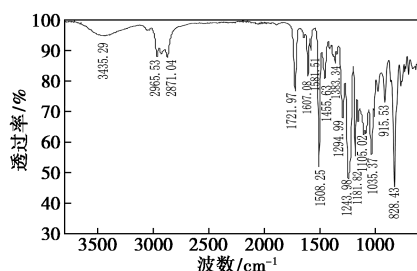


图 3 碳纤维表面上浆剂的 FT-IR 谱图

由图可见, 3435.29cm^{-1} 附近的宽吸收峰为分子间 O—H 键的伸缩振动峰, 2965.53cm^{-1} 、 2871.04cm^{-1} 为 C—H 键的伸缩振动峰, 1383.34cm^{-1} 为甲基的弯曲振动峰, 1721.97cm^{-1} 为酯基中 C=O 键的伸缩振动峰, 同时 1243.98cm^{-1} 处有酯基中 C—O 键的伸缩振动峰, 说明样品中有酯类物质; 1607.08cm^{-1} 、 1581.51cm^{-1} 、 1508.25cm^{-1} 、 1455.63cm^{-1} 处为苯环的特征泛峰, 指纹区 828.43cm^{-1} 也可见 C—H 面外弯曲振动峰, 可知样品中苯环的存在; 1181.82cm^{-1} 以及 915.53cm^{-1} 处有明显的环氧基团特征峰, 上浆剂的主要成分中包含双酚型环氧树脂和酯类物质。

EM301 树脂的 FT-IR 谱图见图 4, EM301 树脂是针对湿法缠绕成型工艺调配的一种树脂, 其主要成分为环氧树脂, 树脂、固化剂和稀释剂复配后直接进行 FT-IR 测试。由图可见, 2966.27cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动峰, 1607.25cm^{-1} 、 1509.30cm^{-1} 、 1455.31cm^{-1} 处为苯环的特征泛峰, 828.92cm^{-1} 处为 C—H 面外弯曲振动峰, 可知样品中苯环的存在; 1183.83cm^{-1} 以及 923.11cm^{-1} 附近有明显的环氧基团特征峰, 该树脂为典型的环氧树脂体系。

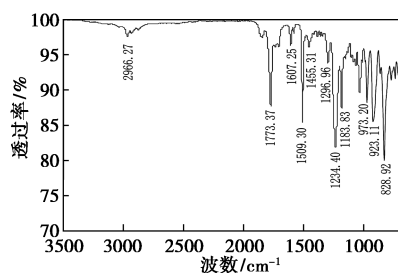


图 4 EM301 树脂的 FT-IR 谱图

碳纤维所用上浆剂含有环氧树脂成分, 基体树脂体系为环氧类树脂体系, 所以碳纤维和树脂具有很好的浸润性, 接触角测试数据也已证明。碳纤维上浆剂和基体树脂在后续复合材料制备中能够一体

交联固化, 也有利于复合材料性能的发挥。

2.6 层间剪切强度分析

图 5 为 HF40A 和 HF40S 以 EM301 树脂为基体, 利用缠绕设备制备的复合材料层间剪切强度柱状图。由图可见, HF40A 所制复合材料的层间剪切强度为 103MPa , 高于 HF40S 碳纤维的 91MPa , 虽然干喷湿纺工艺的碳纤维产品复丝拉伸强度远高于湿纺工艺碳纤维产品, 但其界面结合效果不如湿纺工艺碳纤维产品。湿纺工艺碳纤维因表面沟槽的存在能够有效地增加碳纤维的比表面积、表面能, 同样的 EM301 树脂体系, HF40A 与其复合的浸润性优于 HF40S, 有利于碳纤维和基体树脂的互相渗透, 从而增强了其机械啮合效果和化学键合作用, 当碳纤维与基体树脂复合时, 基体树脂是流动相会流入碳纤维表面的这些沟槽中, 固化形成固态界面相, 从而使树脂基体和碳纤维更加紧密地结合在一起, 形成承载外力的一个整体, 所以湿纺工艺碳纤维比干喷湿纺工艺碳纤维表现出了更好的层间剪切强度。

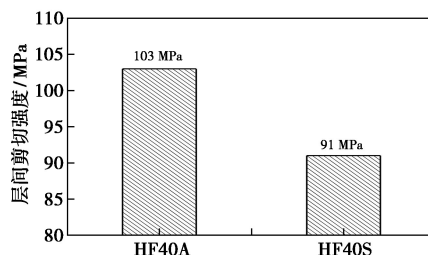


图 5 HF40A 和 HF40S 所制复合材料的层间剪切强度柱状图

3 结论

(1) 国产 T800 级碳纤维产品即湿纺工艺 HF40A 和干喷湿纺工艺 HF40S 碳纤维, 力学性能均达到了国外同类产品水平。

(2) 湿纺工艺 HF40A 碳纤维产品表面有沟槽, 干喷湿纺工艺 HF40S 碳纤维表面光滑, 碳纤维上浆剂均为环氧/聚酯类。

(3) HF40A 碳纤维与 HF40S 碳纤维相比, 表面能较高, 与树脂接触角较小, 具有更好的浸润性。

(4) 湿法工艺 HF40A 碳纤维复合材料的层间剪切强度高于干喷湿纺工艺 HF40S 碳纤维。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010, 16, 285.

(下转第 179 页)