

高强中模型碳纤维拉伸性能影响因素研究

刘艳艳¹ 白江坡² 张月义¹ 王文义¹ 邱伟峰¹ 丛宗杰¹

(1.威海拓展纤维有限公司,威海 264200;

2.陆军航空兵军事代表局驻天津地区军事代表室,天津 300300)

摘 要 以国产聚丙烯腈(PAN)基高强中模型碳纤维为研究对象,采用万能材料试验机和扫描电子显微镜(SEM)等表征手段,考察了在其测试、制样过程中,树脂体系、树脂含量、浸渍张力和浸渍环境等因素与试样力学性能之间的关联。结果表明:树脂体系、树脂含量、浸渍张力和浸渍环境等因素均对高强中模型碳纤维的拉伸性能影响显著,在树脂体系韧性提高、树脂质量分数为 38.5%、浸渍张力为 7N、环境湿度 $\leq 50\%$ 的条件下制样,更加有利于其拉伸性能的有效表征。

关键词 高强中模型碳纤维,拉伸性能,树脂体系,浸渍张力,树脂含量,浸渍环境

Study on influence factor for the tensile property of carbon fiber with high strength and middle modulus

Liu Yanyan¹ Bai Jiangpo² Zhang Yueyi¹ Wang Wenyi¹ Qiu Weifeng¹ Cong Zongjie¹

(1.Weihai Tuo-zhan Fiber Co.,Ltd., Weihai 264200; 2.The Representative Office of the Army Aviation Military Representative Bureau in Tianjin, Tianjin 300300)

Abstract PAN-based carbon fiber with high strength and middle modulus was studied. The relationship between the resin system, resin content, impregnation tension, impregnation environment and its mechanical properties in the process of sample preparation and testing were investigated by universal testing machine and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the influence of resin system, resin content, impregnation tension and impregnation environment on the tensile properties of carbon fiber were significant. When the resin system toughness was improved, the resin content increased to 38.5%, the impregnation tension was 7N and the environment humidity was less than or equal to 50%, the tensile properties of carbon fiber can be effectively characterized.

Key words carbon fiber with high strength and middle modulus, tensile property, resin system, impregnation tension, resin content, impregnation environment

碳纤维是一种主要由碳元素组成,含碳量在 90%以上的高性能纤维材料。碳纤维具有低密度、耐腐蚀、耐高温、热导性高、膨胀系数低、X 光穿透性高、非磁体但有电磁屏蔽等特点。因此,在国际上被称为继石器和钢铁等材料之后的“第三代材料”,被广泛应用于航空航天等高科技领域^[1],碳纤维基增强树脂基复合材料是航空装备的关键材料,其用量也成为评价航空装备先进性的标志之一^[2]。

碳纤维通常不能直接使用,而是成型为与基体树脂组合而成的复合材料^[3]。作为结构材料应用时,复合材料的力学性能在很大程度上依赖于碳纤维的力学性能,因此,碳纤维的各项性能指标中,力学性能的高低及离散系数的大小是大家关注的焦

点,也是目前碳纤维生产厂家和应用单位最为常见的材料性能考核指标^[1]。准确表征碳纤维的拉伸性能是评价碳纤维力学性能的关键,也是改进碳纤维生产工艺和设计制备碳纤维复合材料的重要参数,对复合材料的设计与使用具有重要的参考价值^[1]。

目前,我国关于碳纤维力学性能的测试方法主要有 GB/T 3362—2005^[4]、ASTM D4018^[5] 和 GB/T 26749—2011^[6](与日本标准 JIS R7608^[7]等同)3 个标准,但是标准中选用的操作条件较为宽泛。如:使用的环氧树脂体系、胶液浓度、张力大小等都没有明确的规定,并且碳纤维力学性能的测试结果与制样水平和操作人员的熟练程度关系密切。

随着复合材料尤其是先进复合材料在国民经济

领域中应用范围的不断扩大,国产碳纤维由 T300 级(中等断裂伸长率)向高性能高断裂伸长率(2.0%)发展,由小丝束(3K)向大丝束(48K)发展,准确表征碳纤维的力学性能也越来越困难。伴随着碳纤维国产化进程的加快,提高碳纤维力学性能测试技术水平,准确表征高性能纤维的力学性能也显得越来越重要。

本研究在 T300 级碳纤维拉伸性能测试方法的基础上,主要研究了制样过程对国产 QZ5526 级碳纤维拉伸性能的影响,分别从树脂体系、浸渍张力、树脂含量和浸渍环境等方面进行了比较、分析,对 QZ5526 级碳纤维力学性能的准确表征提供了可靠的实验数据,从而更好地指导碳纤维产品的工业生产和技术研发工作。

1 实验部分

1.1 原料

QZ5526 级碳纤维(规格:12K,线密度:445 g/km,体密度:1.78g/cm³),威海拓展纤维有限公司;E51 环氧树脂(25kg/桶),南通星辰合成材料有限公司;E44 环氧树脂、固化剂 A,威海光威集团;丙酮(AR),烟台市双双化工有限公司;三乙烯四胺固化剂(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;牛皮纸条(40mm×410mm),市售。

1.2 样条制备

S₀ 采用 E44 树脂和三乙烯四胺固化剂配制浸渍胶液,采用无张力浸渍装置(图 1)制备纤维样条,具体方式如下:将配制好的碳纤维浸渍液倒入培养皿中,用手拿住碳纤维的一端,将纤维均匀地盘在培养皿内;5min 后将纤维取出,抖去多余的胶液,将其横向崩紧,缠绕在不锈钢框架上。其余样品制备方法参照 S₀。S₁ 采用 E44 树脂和固化剂 A 配制浸渍胶液,采用无张力浸渍装置制备纤维样条;S₂ 采用 E51 树脂和三乙烯四胺固化剂配制浸渍胶液,采用无张力浸渍装置制备纤维样条;S₃ 采用 E51 树脂和固化剂 A 配制浸渍胶液,采用无张力浸渍装置制备纤维样条。

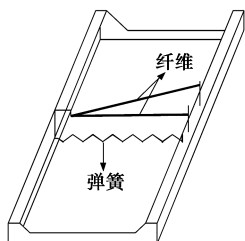


图 1 无张力浸渍装置图

S₄ 采用 E51 树脂和固化剂 A 配制浸渍胶液,采用有张力(7N)浸渍装置(图 2)制备纤维样条,具体方式如下:剪取表面光滑、无毛丝的碳纤维样品约 500mm 长,将其在施加一定张力的情况下,缠绕于制样架上,将缠有纤维的制样架一并发入配有胶液的不锈钢盘中,盖好盖子;3min 后取出制样架,沥净多余的胶液,直到纤维呈现平直、光滑,同时还应确保纤维质量含量在 35%~50%之间,自然晾干约 30min。S₅ 采用 E51+固化剂 A 树脂体系在有张力浸渍下,获得树脂含量不同的纤维样条。

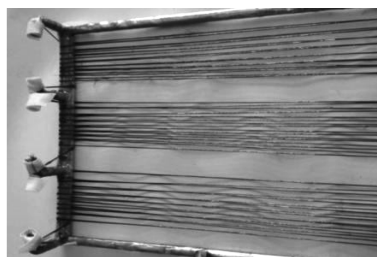


图 2 有张力浸渍装置图

1.3 测试

将浸渍树脂后的碳纤维放入电热鼓风干燥箱(101-1A 型,山东龙口先科仪器厂)120℃下对浸渍后的碳纤维样条进行固化,获得碳纤维复合材料样条;用 40mm×410mm 的牛皮纸样条进行加强,用于碳纤维的拉伸测试,加强片间试样间的有效距离为 150mm;采用万能材料试验机(INSTRON-5566 型)按照 GB/T 3362—2005《碳纤维复丝拉伸性能测试方法》对碳纤维进行强度测试;采用扫描电镜(SEM,Nano nova SEM450 型,美国 FEI 公司)测试样条的表面形貌,扫描电压 5kV,束斑大小 3.0;采用电子天平(AX224ZH/E 型,精度 0.0001g,奥豪斯仪器(常州)有限公司)测试纤维样条的树脂含量。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系对高强中模型碳纤维拉伸强度的影响

S₀、S₁、S₂ 和 S₃ 的拉伸性能测试结果见图 3。由图可知,对于同一轴纤维,采用不同的树脂体系浸渍碳纤维,拉伸强度测试值相差较大。S₂ 的拉伸强度平均值比 S₀ 高约 90MPa,S₃ 的拉伸强度平均值比 S₁ 高约 223MPa;而 S₃ 比 S₂ 的拉伸强度高约 229MPa。因此,采用 E51+固化剂 A 树脂体系测得的 QZ5526 级碳纤维强度最高。对于同一轴纤维,采用不同树脂浸渍制样,其他条件相同的情况下,碳纤维的拉伸强度相差较大。这可能是由于浸

渍用树脂体系固化后断裂伸长率不同引起的。理论上, E44 树脂的断裂伸长率为 2.3%, 与高强中模型碳纤维的断裂伸长率较为接近, 制样过程中的缺陷或气泡等都会导致在加载过程中, 树脂被提前破坏, 不能起到使纤维集中承受载荷的作用, 引起测试结果低于纤维的实际强度。按照 GB/T 2567—2008《树脂浇注体性能试验方法》测得(E51+固化剂 A)树脂体系的断裂伸长率约为 3.5%, 约为高强中模型碳纤维断裂伸长率的 2 倍, 这符合 GB/T 3362—2005 和 ASTM 4018—99 中的要求: 浸渍用树脂固化后的失效应变至少应为纤维失效应变的 2 倍。碳纤维的断裂伸长率由 T300 级的 1.5% 提高到 QZ5526 的 2.0% 左右, 纤维制样过程对浸渍用树脂的韧性要求也随之越来越高。因此, 高强中模型纤维的力学性能测试更加注重树脂体系的选型, 韧性树脂体系是高强中模型纤维强度充分表征的基础。

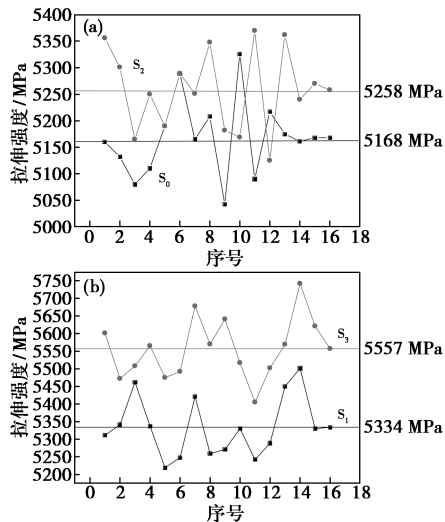


图3 S_0 、 S_1 、 S_2 和 S_3 的拉伸性能测试图
[(a) S_0 和 S_2 ; (b) S_1 和 S_3]

2.2 浸渍张力对高强中模型碳纤维拉伸强度和强度离散系数(CV)的影响

浸渍张力对 S_3 和 S_4 拉伸强度和强度 CV 的影响见图 4。由图可知, S_4 的拉伸强度平均值比 S_3 高约 202 MPa, 且强度 CV 值更小。这可能与树脂和纤维的结合程度有关。为了表征浸渍张力对纤维与树脂结合程度的影响, 对测试样条进行 SEM 分析, 结果见图 5。由图可知, S_3 中纤维与树脂结合较好, 而 S_4 中纤维与树脂之间有大量的空隙。这与纤维的测试结果相反, 可能是由于纤维在张力均匀状态下浸渍, 可以保证丝束中每根单丝平直且受力均匀, 而且无张力浸渍虽可保证纤维与树脂结合良好, 但

抖去碳纤维表面多余胶液的过程对碳纤维局部易造成断丝或二次拉伤而产生内部缺陷^[8]。由于碳纤维的拉伸强度服从于格拉菲斯微裂纹理论, 缺陷愈多, 强度愈低。缺陷数量可能是影响强度测试的主要因素。因此, 降低碳纤维的裂纹、孔洞以及杂质, 可以提高碳纤维的拉伸强度。

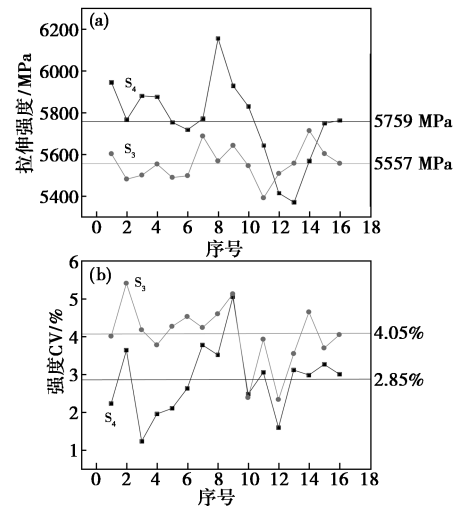


图4 浸渍张力对 S_3 和 S_4 拉伸强度(a)和强度 CV(b)的影响(7N)

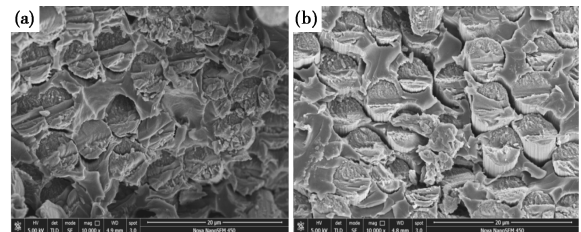


图5 S_3 (a) 和 S_4 (b) 的 SEM 图

2.3 树脂含量对高强中模型碳纤维拉伸强度的影响

采用同种浸渍胶液, 制备 4 种不同树脂含量的高强中模型碳纤维样条, 样条外观见表 1, 拉伸强度测试结果见图 6, SEM 图见图 7。由图 6 可知, 树脂含量为 38.5% 的样条拉伸强度最高。由图 7 可知, 树脂含量为 38.5% 的样条, 纤维和树脂结合严密, 且树脂含量适宜, 无明显缺陷和孔洞, 因此拉伸强度最高。而树脂含量为 56.7% 的样条, 由于浸渍胶液的树脂质量分数大, 胶液黏度大, 树脂不能很好地渗透到纤维内部, 导致纤维与树脂间存在较大的缺陷, 缺陷是导致拉伸强度下降的主要原因。树脂含量为 45.7% 的样条, 虽有足够的树脂浸透纤维, 但树脂在复合材料拉伸过程中起传递载荷和保护纤维的作用, 纤维含量低, 界面面积减少, 纤维增强效果就会减弱。树脂含量为 30.6% 的样条, 由于树脂含量较低, 纤维和树脂之间的粘结性和抱合力不好, 也会导

致纤维强度下降。因此,合理优化的胶液比例是碳纤维拉伸强度有效表征的前提。

表 1 不同树脂含量的纤维样条外观

	外观	树脂含量/%
树脂:固化剂:丙酮 (质量分数)	表面黑亮,伴有颗粒状胶珠	56.7
	表面黑亮,呈圆柱棒状	47.7
	表面黑亮,呈圆柱棒状	38.5
	表面无光泽	30.6

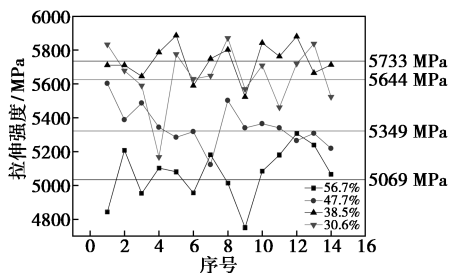


图 6 树脂含量对高强中模型碳纤维拉伸强度的影响

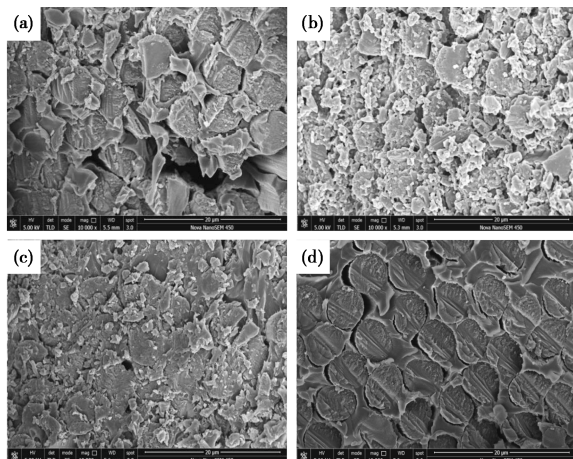


图 7 4 种不同树脂含量的高强中模型碳纤维样条的 SEM 图

[(a)树脂含量 56.7%;(b)树脂含量 45.7%;
(c)树脂含量 38.5%;(d)树脂含量 30.6%]

2.4 环境湿度对高强中模型碳纤维拉伸强度的影响

通过在温度为 $23 \pm 2^\circ\text{C}$,湿度分别为 $<40\%$ 、 50% 和 60% 的环境条件下,使用 E51 树脂和固化剂 A 配制的浸渍胶液,采用有张力浸渍的方式浸渍纤维,分别获得 3 种实验样条。测试结果见表 2。由表可知,湿度 $<40\%$ 或为 50% 的条件下,样品的拉伸强度测试结果相当,并且明显高于 60% 湿度条件下样条的拉伸强度。这可能是:一方面由于浸渍时环境湿度越高,稀释树脂的丙酮很难在树脂中凝胶^[9],固化前从试样中挥发完全,影响了树脂的韧性;另一方面,由于水分子通过树脂、固化剂组分和

界面向内传递,造成树脂发生溶胀,纤维和树脂界面产生内应力,降低界面结合强度,导致碳纤维的拉伸强度下降。

表 2 环境湿度对高强中模型碳纤维拉伸强度的影响

碳纤维编号	(MPa)		
	湿度 $<40\%$	湿度 50%	湿度 60%
1	5703	5680	5402
2	5729	5745	5427
3	5703	5699	5438
4	5928	5920	5659
5	5845	5860	5448
6	5732	5780	5452
7	5943	5912	5507
8	5828	5845	5406
9	5670	5722	5395
10	5694	5705	5475
11	5818	5815	5360
12	5718	5701	5450
13	5766	5730	5473
14	5774	5743	5527
15	5905	5864	5441
平均值	5784	5781	5457

3 结论

(1)在碳纤维测试表征过程中,树脂体系、树脂含量、浸渍张力和浸渍环境等因素均对高强中模型碳纤维的拉伸性能影响显著。

(2)树脂体系韧性的提高,有利于高强中模型碳纤维拉伸性能的充分表征。

(3)浸渍张力控制在 7N,有利于其拉伸强度的有效表征,且降低其强度离散系数。

(4)树脂含量控制在 38.5% 左右,纤维和树脂结合严密,且树脂含量适宜,无明显缺陷和孔洞,有利于拉伸强度的有效表征。

(5)在环境温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $\leq 50\%$ 的条件下,易于纤维和树脂之间的界面结合,从而有利于拉伸强度的有效表征。

参考文献

[1] 光辉.先进复合材料力学性能测试标准图解[M].北京:化学工业出版社,2015,1-20.