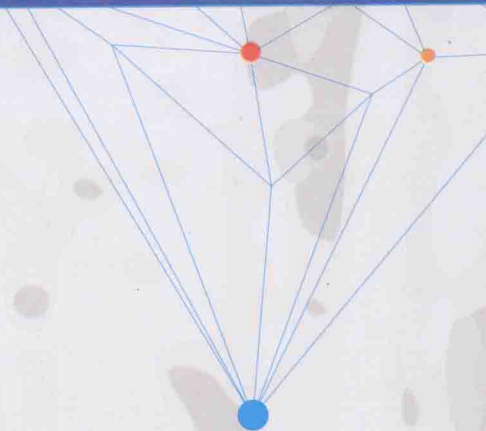


# 碳纤维/环氧树脂 复合材料改性处理

TANXIANWEI HUANYANG SHUZHIFUHE CAILIAO GAIXING CHULI

■ 何宏伟 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

# 碳纤维/环氧树脂复合 材料改性处理

何宏伟 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

碳纤维/环氧树脂复合材料改性处理/何宏伟著. —北京:国防工业出版社,2014. 11

ISBN 978-7-118-09725-2

I. ①碳... II. ①何... III. ①环氧树脂—碳纤维增强复合材料—改性—研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 288200 号

※

国防工业出版社

出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号

邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 880 × 1230 1/32 印张 5% 字数 148 千字

2014 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

# 前 言

环氧树脂是航空、航天及国防领域最常用的热固性树脂,该类树脂具有优异的热稳定性、电绝缘性和物理、力学性能,可作为浸渍料、胶黏剂和先进复合材料的基体,但高的交联密度导致其固化体系在常温下存在抗裂性差、质脆、不耐冲击等缺陷,因此应用受到很大限制。复合材料(Composite Material)是由两种或两种以上不同性质的材料,通过物理或化学的方法,在宏观上组成具有新性能的材料。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求,是一种新型材料。高性能树脂基复合材料具有比强度高、比模量大、耐高温、耐腐蚀、质轻等诸多优点,在土木工程、环保、能源、电子、体育器械等众多领域已得到广泛应用。另外,作为一种重要的国防战略物资,高性能树脂基复合材料在航空航天、武器装备等众多的国防领域都有举足轻重的作用。近一二十年来,该材料得到迅速发展,不断涌现性能更优异、功能更多的新材料、新基体、新纤维,新的工艺方法更是不断诞生,旧品种材料的性能也在不断提高,科研生产的技术水平、工艺水平更是发生了巨大的变化。

环氧树脂自1947年问世以来已经经历了半个多世纪的发展历程,它的产量和应用仍在热固性塑料领域中占有重要的地位。从消耗量的增长幅度来看,虽然无惊人之处,但一直在稳步上升,可见目前仍然没有一种材料能撼动它的地位,并且可以预计这一趋势将持续很长时间。环氧树脂具有以下特点:①在化学结构方面具有活性环氧基、羟基和醚键等,具有较强的粘接力,可把增强材料,如纤维、晶须、颗粒等牢固地粘结在一起,使其承载外力的能力大大增强;②在固化过程中生成三维网络状结构;交联密度高,固化收缩率小(一般小于2%);

③具有较高的强度、模量和较大的伸长率,有利于提高复合材料的力学性能;④耐热抗寒性能好,可在 $-50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的范围内使用,且热膨胀较小;⑤成型工艺好,适应性强,且成型工艺比较成熟;⑥耐化学药品性好,抗腐蚀能力强。所以,环氧树脂是碳纤维复合材料的重要基体材料之一,它是由反应性低分子量预聚体或带有活性基团的高分子量聚合物组成的。成型过程中,在固化剂和热作用下,活性环氧基团进行交联、缩聚,形成既不溶化也不溶解的交联体型结构。

但是,环氧树脂的不足之处是耐候性较差,特别是对环境的温湿度非常敏感;韧性较差,抗冲击能力差,极大地限制了其在航空航天、高速环境下的应用。因此,对环氧树脂进行改性处理,改善其体系的交联程度和与碳纤维界面的结合程度,进而提高环氧树脂复合材料的力学性能,尤其是其冲击性能,是其应用基础研究中的一个重要课题。

近年来,作者所在团队围绕环氧树脂及其在碳纤维复合材料的设计、制备、应用开发等已进行和正在进行的课题进行了比较系统的探索。本书的主要内容从环氧树脂的结构和特点出发,基于碳纤维/环氧树脂复合材料的制备、改性、性能和应用,总结作者攻读博士学位以来,作者和所在团队在环氧树脂及碳纤维/环氧树脂复合材料等领域的研究成果和展望,详细介绍了环氧树脂的聚合物改性和纳米粒子改性,对所得复合材料的力学性能和改性机理进行了详尽的阐述,并预测了其应用前景。此外,本书对碳纤维和表面结构及表面处理对复合材料力学性能的影响也进行了初步探讨。同时,本书也介绍了国内外在此方面的相关研究,每章均列出了参考文献,在此向原著及出版机构表示衷心的感谢!

在书稿即将付梓之际,心情久久不能平静,这本书凝结了许多人的心血,这里面汇聚了可敬的师长、亲爱的同学、真诚的朋友和可爱的学生的无私付出,他们对科学的执著和无私的奉献,深深地影响和激励着我,没有他们就没有现在的我,对于他们的鼎力支持,作者表示衷心的感谢!

感谢中国科学院山西煤炭化学研究所、太原理工大学材料科学与工程学院、太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室、

科技处老师和同仁的大力相助！感谢所有为材料科学与工程文明传承而不计荣誉的国内外文献资料的作者，正是他们的辛勤付出才使我们的科学知识得以延续。

由于作者水平有限，且碳纤维/环氧树脂复合材料的研究日新月异，书中难免有疏漏之处，恳请专家和读者批评指正。

作者 曹 雷

2014年6月

1	.....	1.1
2	.....	2.1
3	.....	3.1
4	.....	4.1
5	.....	5.1
6	.....	6.1
7	.....	7.1
8	.....	8.1
9	.....	9.1
10	.....	10.1
11	.....	11.1
12	.....	12.1
13	.....	13.1
14	.....	14.1
15	.....	15.1
16	.....	16.1
17	.....	17.1
18	.....	18.1
19	.....	19.1
20	.....	20.1
21	.....	21.1
22	.....	22.1
23	.....	23.1
24	.....	24.1
25	.....	25.1
26	.....	26.1
27	.....	27.1
28	.....	28.1
29	.....	29.1
30	.....	30.1
31	.....	31.1
32	.....	32.1
33	.....	33.1
34	.....	34.1
35	.....	35.1
36	.....	36.1
37	.....	37.1
38	.....	38.1
39	.....	39.1
40	.....	40.1
41	.....	41.1
42	.....	42.1
43	.....	43.1
44	.....	44.1
45	.....	45.1
46	.....	46.1
47	.....	47.1
48	.....	48.1
49	.....	49.1
50	.....	50.1
51	.....	51.1
52	.....	52.1
53	.....	53.1
54	.....	54.1
55	.....	55.1
56	.....	56.1
57	.....	57.1
58	.....	58.1
59	.....	59.1
60	.....	60.1
61	.....	61.1
62	.....	62.1
63	.....	63.1
64	.....	64.1
65	.....	65.1
66	.....	66.1
67	.....	67.1
68	.....	68.1
69	.....	69.1
70	.....	70.1
71	.....	71.1
72	.....	72.1
73	.....	73.1
74	.....	74.1
75	.....	75.1
76	.....	76.1
77	.....	77.1
78	.....	78.1
79	.....	79.1
80	.....	80.1
81	.....	81.1
82	.....	82.1
83	.....	83.1
84	.....	84.1
85	.....	85.1
86	.....	86.1
87	.....	87.1
88	.....	88.1
89	.....	89.1
90	.....	90.1
91	.....	91.1
92	.....	92.1
93	.....	93.1
94	.....	94.1
95	.....	95.1
96	.....	96.1
97	.....	97.1
98	.....	98.1
99	.....	99.1
100	.....	100.1

# 目 录

第1章 绪论 .....	1
1.1 环氧树脂的种类及增韧改性的研究进展 .....	3
1.1.1 环氧树脂简介 .....	3
1.1.2 环氧树脂的增韧改性 .....	6
1.1.3 环氧树脂的固化 .....	18
1.1.4 环氧树脂固化剂 .....	21
1.2 聚合物基复合材料的界面 .....	50
1.3 碳纤维的研究进展及发展趋势 .....	53
1.4 碳纤维/树脂基复合材料研究进展 .....	60
1.5 选题的研究意义及研究内容 .....	64
1.5.1 选题的背景 .....	64
1.5.2 本书的主要内容 .....	65
参考文献 .....	66
第2章 实验方法及分析表征 .....	74
2.1 原料及化学试剂 .....	74
2.2 基体改性处理实验 .....	75
2.2.1 复配树脂基体的制备 .....	75
2.2.2 热塑性树脂改性环氧树脂基体的制备 .....	76
2.2.3 纳米粒子改性树脂基体的制备 .....	76
2.3 碳纤维(CF)的表面处理 .....	76

2.4	预浸料的制备 .....	77
2.5	碳纤维/环氧树脂复合材料的制备 .....	77
2.6	分析表征 .....	78
	参考文献 .....	83
<b>第3章</b>	<b>环氧树脂作为基体材料的确定 .....</b>	<b>84</b>
3.1	引言 .....	84
3.2	单一环氧树脂基体下复合材料的性能研究 .....	85
3.2.1	单一环氧树脂基体下复合材料的制备 .....	85
3.2.2	结果与讨论 .....	85
3.3	复配树脂基体性能及其碳纤维复合材料 性能的研究 .....	87
3.3.1	复配树脂基体的制备 .....	87
3.3.2	结果与讨论 .....	88
3.4	碳纤维表面处理及其复配树脂对复合材料 性能的影响研究 .....	92
3.4.1	碳纤维的表面处理 .....	93
3.4.2	碳纤维/复配环氧复合材料的制备 .....	93
3.4.3	结果与讨论 .....	93
3.5	其他工艺参数对 CF/环氧树脂复合材料力学 性能的影响 .....	99
3.5.1	CF/环氧树脂复合材料的制备 .....	99
3.5.2	结果与讨论 .....	99
	参考文献 .....	103
<b>第4章</b>	<b>热塑性酚醛树脂对 CF/环氧树脂复合材料 性能的改善 .....</b>	<b>107</b>
4.1	引言 .....	107
4.2	环氧树脂/NR 固化反应体系的研究 .....	108



4.2.1	环氧树脂/NR 树脂胶液体系的制备	108
4.2.2	结果与讨论	108
4.3	环氧树脂/NR/CF 复合材料的力学性能	110
4.3.1	环氧树脂/NR/CF 复合材料的制备	110
4.3.2	结果与讨论	111
4.4	热性能分析	123
4.4.1	样品的制备	123
4.4.2	结果与讨论	123
	参考文献	126

## 第 5 章 改性酚醛树脂对 CF/环氧树脂复合材料

	性能的研究	130
5.1	引言	130
5.2	稀释剂及改性酚醛树脂对复合材料力学性能的影响	132
5.2.1	环氧树脂/MNR/MD101 胶液和环氧树脂/MNR/CF/MD101 复合材料的制备	132
5.2.2	结果与讨论	132
	参考文献	140

## 第 6 章 纳米粒子和改性酚醛树脂的复配使用对环氧树脂

	及其CF/环氧树脂复合材料性能的影响	142
6.1	引言	142
6.2	纳米粒子的表面修饰及对树脂浇铸体性能的影响	144
6.2.1	纳米粒子的表面改性处理	144
6.2.2	nano - CaCO <sub>3</sub> /树脂浇铸体的制备	145
6.2.3	结果与讨论	145
6.3	纳米粒子对碳纤维复合材料性能的影响	156

6.3.1 碳纤维复合材料的制备.....	156
6.3.2 结果与讨论.....	156
参考文献.....	163
第7章 总结与展望 .....	167

# 第 1 章 绪 论

材料是人类赖以生产和生活所必需的物质基础,也是社会进步的重要里程碑和文明程度的标志,在国民经济建设和国防建设中起着决定性作用。新材料是高新技术的基础和先导,又是当代高新技术的重要组成部分。可以毫不夸张地说,每一种新材料的出现和制造技术的进步,都不同程度地促进了社会生产力的发展和人类文明的进步。

随着航空工业材料轻量化的发展要求,碳纤维增强聚合物基复合材料(Carbon Fiber Reinforced Polymer, CFRP)被越来越多地用作飞机、宇宙飞船等航天器的主结构及二次结构材料。在以 CFRP 为代表的先进复合材料发展和完善的 40 多年中,随着 T300 碳纤维关键技术的基本攻克和产业化的实现,以及 T700、T800 甚至 T1000 碳纤维的进一步发展,碳纤维复合材料的主要基体材料——环氧树脂也经历了由脆性树脂基体到韧性树脂基体的发展过程,如国外 20 世纪 70 年代研制的 T300/5208 脆性环氧树脂制造的复合材料部件已经装备在 L101、DC10、B727、B737、F14、F16、F18 和 AVSB 等机型上,而在 90 年代研制的以 T800/3900-2 韧性环氧树脂制造的复合材料部件广泛应用于 B767、B777、B-2、F117、A380、B787 等机型的主结构材料<sup>[1]</sup>。我国的 L-15“猎鹰”的机头罩、方向舵等数个大部件也已采用了国产高性能碳纤维复合材料,如图 1.1 所示。

2010 年 10 月 1 日 18 时 59 分 57 秒,“嫦娥二号”成功升空,历经重重险阻,顺利进入预定轨道。由于使用了高性能的碳复合材料,“嫦娥二号”的“体重”瘦下去 300g,为奔月奠定了更好的条件。可以说,这其中凝结了许多复合材料专家学者的智慧和汗水,也展示了我国复合材料工业在航空领域的不断进步。据报道,“嫦娥二号”定向



图 1.1 L-15“猎鹰”机头罩、方向舵等数个大部分件的国产高性能复合材料  
(新华网图片,

[http://news.ifeng.com/mil/2/detail\\_2010\\_10/25/2887795\\_0.shtml](http://news.ifeng.com/mil/2/detail_2010_10/25/2887795_0.shtml))

天线的重要支撑部分——定向天线展开臂,便是由哈尔滨玻璃钢研究院研发的,由碳纤维复合材料制成,总重量仅 500 余克,比使用铝合金材质减轻近 300g(航天飞行器的重量每减少 1kg,就可使运载火箭减轻 500kg),但其承重能力毫不逊色于铝合金材料构件。因此发展高性能的碳纤维/环氧树脂复合材料是目前复合材料领域的重大研究方向。

环氧树脂(Epoxy Resin, EP 或者 ER)是泛指分子中含有两个或两个以上的环氧基团,以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架,并能通过环氧基团反应形成坚固的热固性产物的高分子环氧低聚物,即与固化剂反应便可形成三维网络状的热固性塑料<sup>[2]</sup>。因其具有优异的力学性能、耐热性能、化学稳定性等特性,所以作为基体被广泛应用于先进复合材料中。但是由于环氧树脂固化后的交联密度较高,存在内应力大、质脆、耐冲击性差等缺点,难以满足先进复合材料在高端领域的要求,其应用受到一定的限制,因此对环氧树脂的增韧改性一直是广大科研工作者的研究热点。另外,以环氧树脂为基体,碳纤维为增强材料,制备连续碳纤维增强环氧树脂复合材料对于发展我国自有知识产权的高性能热固性树脂基复合材料品牌,推

动我国航天航空等高技术产业的发展和相关产品升级换代也具有重要意义。

本书针对环氧树脂可溶于特定有机溶剂的特性,采用溶液浸渍法制备长纤维复合材料预浸料,充分利用树脂溶液黏度低、易浸渍纤维的优势,选用价格较低的 T300 - 3K 碳纤维作为增强材料,系统研究了基体树脂的结构及性能、纤维表面的结构和性能、改性剂种类及含量、界面作用和制备工艺等因素对复合材料性能的影响。采用化学改性及共混改性的方法改善了树脂基体的熔融流动性及韧性,提高复合材料成型阶段纤维浸润质量和成型质量,改善纤维与树脂基体的界面作用,使复合材料的受力破坏模式发生转变,有效地提高了复合材料的力学性能,从而制备出具有优异综合性能和高性价比的连续纤维增强热固性树脂基复合材料。

## 1.1 环氧树脂的种类及增韧改性的研究进展

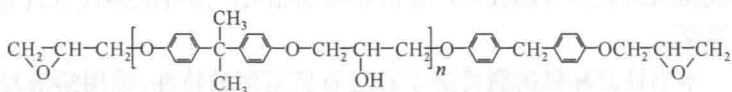
### 1.1.1 环氧树脂简介

如前所述,环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上环氧基的化合物,是以脂肪族、脂环族或芳香链段为主链的高分子预聚物,是一类重要的热固性树脂。其中以双酚 A 型环氧树脂的产量最大,约占世界环氧树脂总产量的 75% ~80%,用途最广,被称为通用型环氧树脂。

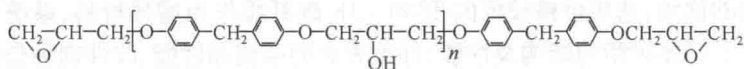
环氧树脂的种类很多,且在不断发展,因此,系统且明确地进行分类是很困难的。通常,按化学结构分类在类推固化树脂的化学及力学性能研究等方面是非常便利的,按照化学结构,环氧树脂可以分为以下几类:

#### 1. 缩水甘油醚类

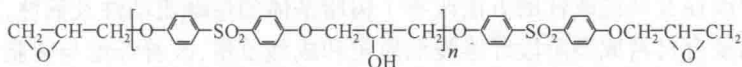
其中的双酚 A 缩水甘油醚树脂简称为双酚 A 型环氧树脂,是应用最广泛的环氧树脂,其化学结构通式为



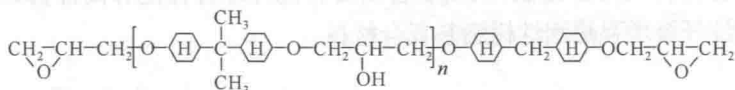
双酚 F 型环氧树脂:



双酚 S 型环氧树脂:

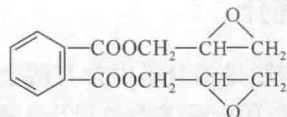


氢化双酚 A 型环氧树脂:



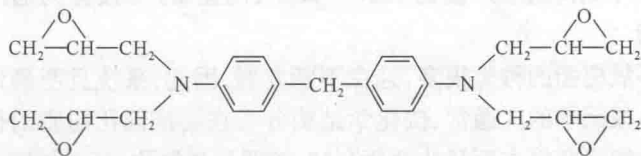
## 2. 缩水甘油酯类

典型的有邻苯二甲酸二缩水甘油酯等。

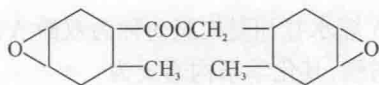


## 3. 缩水甘油胺类

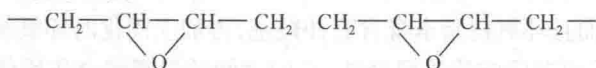
典型的有四缩水甘油二氨基二苯甲烷, 商品名为 AG80。



## 4. 脂环族环氧树脂

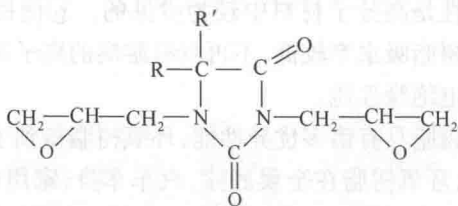


## 5. 环氧烯烃类



## 6. 新型环氧树脂

近年来还出现了一些新型环氧树脂,如海因环氧树脂:



还有含无机元素等的其他环氧树脂,如有机硅环氧树脂以及有机钛环氧树脂等。另外,在实际使用中,按室温条件下所呈现的状态来分类也是很重要的,这样的环氧树脂可分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。属于液态环氧树脂的仅仅是一部分低分子量树脂,如通用型 DGEBA,  $n$  值为 0.7 以下,在室温下呈现为黏稠的液体,而固态环氧树脂一般为聚合度比较高的大分子量树脂。

环氧树脂本身受热并不固化,但由于其分子结构中含有活泼的环氧基和羟基,所以可以在多种固化剂或催化剂的作用下发生交联反应,生成体型结构的固化产物。环氧树脂的固化反应大体上可分为两种类型,一类是环氧树脂自身的交联聚合反应,固化剂的作用主要是促进树脂分子中的环氧基开环加聚,固化剂仅起到催化作用。另一类是环氧树脂和固化剂的交联反应,其固化物的特点主要有:

- ①机械强度高。固化后的环氧树脂具有很强的内聚力,分子结构致密,所以有较高的机械强度。
- ②粘结强度高。环氧树脂中的羟基、醚键、环氧基使环氧分子和相邻界面产生电磁吸附或化学键,尤其是环氧基又能在固化剂作用下发生交联反应,生成三维网状结构的分子,分子本身又有一定的内聚力,因此粘结强度高。
- ③稳定性好。只要不含酸、碱、盐等杂质,环氧树脂是极难变质的。此外,环氧树脂固化后生成的三维交联结构致密又封闭,因此有良好的稳定性能。
- ④收

缩率低。由于在固化过程中,环氧树脂本身不分解,产生的小分子物质较少,而且环氧树脂本身含有仲羟基,再加上固化时环氧基与氨基反应生成的未反应的残留羟基,它们之间的氢键缔合作用使分子排列紧密,因此环氧树脂的收缩率一般只有 1% ~ 2%。⑤良好的加工性能。根据使用条件的不同,环氧树脂配方组分灵活,加工工艺和制品性能的多样性是高分子材料中较为少见的。⑥优良的电绝缘性。固化后的环氧树脂吸水率较低,不再具有游离的离子和活性基团,因而具有良好的电绝缘性能。

由于环氧树脂具有诸多优异性能,环氧树脂得到了广泛应用,比如在涂料工业,环氧树脂在金属底漆、汽车车身、家用电器、变压器、管道等设备上有广泛应用;用作浇铸料,如钣金模具、模型、电器、电容器等;用作纤维增强塑料,如航天器、飞机尾翼、电子设备、体育器材、建筑材料等;用作粘结剂,如文物修复、塑料粘结、玻璃粘接、刀具粘接等;用作模压料,如集成电路封装、电动机铁芯绝缘等;用作泡沫材料,如介电元件、绝缘件等。

环氧树脂最初在专利中提到是在 20 世纪 20 年代末,1946 年瑞士 CIBA - GEICY 公司开始生产并将之应用于胶粘剂和电器工业中的浇铸树脂,这才使环氧树脂成为一种引人注目的商品。同时美国也开始了对环氧树脂的研究,DEVOF 和 RAYNOLDS 公司与 SHELL 化学公司合作开发了可用于表面涂层的环氧树脂,随后 SHELL 化学公司研制出多种环氧固化剂、单官能的环氧稀释剂以及环氧树脂的改性剂,并于 1947 年开始了大规模的工业化生产,其产品牌号为 Epon 和 Epikote。

20 世纪 50 年代到 70 年代,环氧树脂的品种层出不穷,相继合成了酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、含卤素的阻燃型环氧树脂、聚烯烃型环氧树脂、脂环族环氧树脂等。但到目前为止,世界上广泛使用的仍是双酚 A 型环氧树脂。

### 1.1.2 环氧树脂的增韧改性

目前,环氧树脂的增韧改性研究已取得了显著成果,其韧性的改



善途径主要有以下几种:①在环氧基体中加入橡胶弹性体、液晶聚合物等分散相来增韧;②热塑性树脂增韧环氧树脂;③用热固性树脂连续贯穿于环氧树脂网络中形成互穿、半互穿网络结构来增韧;④用含有“柔性链段”的固化剂固化环氧或直接在环氧树脂结构中引入“柔性链段”,提高交联网络链分子的柔顺性,达到增韧的目的;⑤核壳结构聚合物增韧环氧树脂;⑥纳米颗粒增韧环氧树脂。

### 1. 橡胶增韧环氧树脂

橡胶是环氧树脂一种优良的低应力改性剂,从20世纪60年代开始,国外开展了用反应性液态聚合物增韧环氧树脂技术的研究,这一类中最常用的是液体橡胶增韧环氧树脂。橡胶是环氧树脂的一种优良的低应力改性剂,但它与环氧树脂的溶解度参数相差很大,分散性较差。为了克服这一缺点,橡胶增韧一般通过其活性端基,如氨基、异氰酸酯基、羧基、羟基等与环氧树脂中的活性基团(如环氧基、仲羟基等)反应形成嵌段共聚物,从而达到增韧的目的<sup>[3]</sup>。树脂固化过程中,这些分相一般从基体中分离出来,物理上形成两相结构,颗粒尺寸为1~5 $\mu\text{m}$ ,体积分数为5%~20%<sup>[4]</sup>。研究表明,橡胶的加入可使环氧树脂的韧性成倍提高,主要作用在于诱发基体的耗能过程,提高基体的屈服变形能力。用带活性端基的液体橡胶增韧环氧树脂早在20世纪70年代就有报道<sup>[5-7]</sup>。

可用于环氧树脂增韧改性的反应性橡胶的品种主要有:液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)<sup>[8,9]</sup>、端羧基聚丁二烯(HTPB)、端环氧基丁腈橡胶(ETBN)<sup>[10,11]</sup>、端羟基丁腈橡胶(HTBN)<sup>[12]</sup>等。其中关于CTBN的研究在理论和实际应用中都比较成熟,但由于液体CTBN的价格较高,因此许多科研工作者转向研究用价格较低的HTBN来增韧环氧树脂。

橡胶弹性体增韧环氧树脂在胶粘剂应用领域中已经取得了很大的成功,但橡胶弹性体增韧环氧树脂用作复合材料基体时还存在以下问题:

(1) 两相结构对于纯树脂固化物韧性的提高是有利的,但是在树脂作为复合材料基体使用时,树脂的“海岛”结构不利于纤维增强