

# 碳纤维复合材料界面反应动力学分析

张如良<sup>1,2</sup>, 刘 赟<sup>2</sup>, 黄玉东<sup>1</sup>, 刘 丽<sup>1</sup>, 郎咸忠<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨; 2. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 266590 山东 青岛)

**摘要:** 为研究碳纤维表面涂层在制备复合材料过程中是否发生界面反应, 采用测量反应焓的方法分析不同升温速率下树脂和固化剂、树脂和上浆剂、上浆剂和固化剂等体系的反应情况. 实验结果显示, Kissinger 方法、Flynn-Wall-Ozawa 方法和 Crane 方法求得的上浆剂和固化剂的系统活化能为 47.25 kJ/mol, 而树脂和固化剂的系统的活化能为 49.64 kJ/mol. 由此表明, 碳纤维的表面涂层与固化剂是反应的, 且碳纤维表面的涂层优先与固化剂发生反应.

**关键词:** 上浆剂; 碳纤维; 动力学; 界面; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)10-0069-06

## Interfacial reaction kinetics of carbon fiber composite

ZHANG Ruliang<sup>1,2</sup>, LIU Yun<sup>2</sup>, HUANG Yudong<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, LANG Xianzhong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, 266590 Qingdao, Shandong, China)

**Abstract:** In order to study the interfacial reaction of carbon fiber surface coating in the process of preparing composite materials, an experimental method based on dynamics was adopted. Different DSC curve will be obtained from the reaction enthalpy measurement of resin and curing agent, resin and sizing agent, sizing agent and curing agent and so on with different heating rate. The pre-exponential factor  $A$ , reaction order  $n$  and apparent activation energy  $E$  and dynamics equations were calculated by the Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Crane methods. The activation energy of the sizing agent and curing agent is 47.25 kJ/mol, while the activation energy of the resin and curing agent system is 49.64 kJ/mol. It can be concluded that the carbon fiber surface coating reacts with curing agent first than the resin.

**Key words:** sizing agent; carbon fiber; dynamics; interface; composite

碳纤维作为一种高性能纤维, 具有高比强度、高比模量、耐高温、耐疲劳、抗化学腐蚀、抗蠕变等一系列优异性能<sup>[1-2]</sup>. 但碳纤维也是一种脆性材料, 经机械摩擦容易产生毛丝及单丝断裂等现象<sup>[3]</sup>, 需进行上浆处理. 上浆会使碳纤维表面形成一层保护膜, 并能改善碳纤维和树脂之间的界面结合性能<sup>[1-2, 4-6]</sup>. 并且上浆剂的引入, 使得制备的复合材料性能与界面之间关系更加密切. 但界面性质和状态会直接影响复合材料性能, 良好

的界面结合可以使载荷有效地通过基体传递到纤维上, 从而使纤维真正起到承载作用<sup>[7-9]</sup>. 复合材料界面的重要性已得到广泛的认同<sup>[10-12]</sup>.

在制备复合材料的过程中, 碳纤维表面涂层是否会与树脂基体发生反应, 对界面的形成机制是否有影响, 是制备高性能复合材料关键因素之一. 因此, 基于 TG-DSC 分析法, 在高纯氩气氛中、不同升温速率下对各个体系(树脂与固化剂、树脂与上浆剂、上浆剂与固化剂)的反应过程进行了研究. 通过考察树脂、上浆剂、固化剂、树脂与固化剂、树脂与上浆剂、上浆剂与固化剂等各个体系是否发生反应, 进而利用 Kissinger 方法<sup>[13-15]</sup>、Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 方法<sup>[16-17]</sup>和 Crane 方法<sup>[17-18]</sup>去计算各体系的反应动力学参数, 从而获得各体系的反应活化能, 这些是用于构建反应性

收稿日期: 2012-11-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073047); 山东省矿山灾害预防控制国家重点实验室开放基金资助项目(MDPC2012FK08).

作者简介: 张如良(1982—), 男, 博士研究生;

黄玉东(1965—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

通信作者: 黄玉东, huangyd@hit.edu.cn.

模型必要的输入参数,有助于了解复合材料制备过程中界面的形成机制。

## 1 实验

### 1.1 材料与方法

碳纤维上浆剂由实验室制备<sup>[1-2,19]</sup>;环氧树脂 E-51,环氧值 0.51,由蓝星新材料无锡树脂厂生产;固化剂 H-256,主要成份为 3,3-二乙基 4,4-二氨基二苯基甲烷,由江苏江阴惠峰合成材料有限公司生产;环氧树脂与固化剂的质量比为 100:32。

采用德国耐驰公司的 STA-449C 型同步热分析仪,首先测试上浆剂、固化剂、环氧树脂的耐热性。测试温度为 30~600 °C,升温速率为 10 °C/min。上浆剂的反应性测试表征,测试温度为 30~600 °C,升温速率分别为 2、5、10、15、20 °C/min。

### 1.2 动力学反应理论

采用 DSC 曲线进行动力学分析,首先要遵循以下几点假设<sup>[20-22]</sup>。

**假设 1** 放热曲线的总面积与固化反应总放热量成正比。

**假设 2** 反应过程的反应速率与热流速率成正比,即

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H} \quad (1)$$

式中: $H$  为整个反应的放热量; $dH/dt$  为热流速率; $da/dt$  为固化反应速率。

**假设 3** 反应速率满足方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中: $\alpha$  为反应度(或转化率); $t$  为时间; $n$  为反应级数; $k$  为反应速率常数,由 Arrhenius 公式决定。

Arrhenius 公式为

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: $E$  为活化能, J/mol;  $A$  为频率因子;  $R$  气体常数, J/(K·mol);  $T$  为温度, K。

将式(3)代入式(2),则

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (4)$$

升温速率  $\beta = dT/dt$ , K/min, 将  $dt = dT/\beta$  代入式(4)得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (5)$$

依据上述公式,通过采用测试的 DSC 曲线进行计算,以求取动力学参数、反应活化能、反应级数等<sup>[23-24]</sup>。目前, Kissinger 方法、Flynn-Wall-

Ozawa(FWO)方法和 Crane 方法是求取反应活化能及动力学参数最常用的 3 种方法<sup>[25-27]</sup>。

Kissinger 法是一种微分处理方法,通过在不同升温速度下作 DTG 曲线即可求得表观活化能。化学反应的表观活化能( $E$ )、反应放热峰顶的温度  $T_p$  和升温速率  $\beta$  之间的关系为

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (6)$$

由 Kissinger 公式可知,化学反应的表面活化能可以由直线的斜率  $-E/RT_p$  求得,同时指前因子  $A$  可以由直线截距得到。

Flynn-Wall-Ozawa 法是常用的一种积分方法,不需要知道热分解机理,也不需要引入热失重微分数据,即可求解热分解动力学参数。FWO 公式为

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{g(X)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (7)$$

由式(7)可知,在不同的升温速率下,  $\lg \beta - 1/T$  是一条直线,化学反应活化能可以根据斜率  $-0.4567E/R$  求得。但是采用 Flynn-Wall-Ozawa 法也需要不少于 4 条不同升温速率下的热失重曲线。

Crane 方程常常被用于计算反应级数,此方法比较方便,容易计算,不需要计算大量的偏微分和积分。Crane 方程为

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{NR} - 2T_p \quad (8)$$

通过  $\ln \beta - 1/T_p$  作图得到的斜率可以求得反应级数  $n$ 。通过比较采用 Kissinger 方法,FWO 方法得到的表面活化能是否相近,并计算其平均值,以此减少误差。

## 2 结果与分析

### 2.1 上浆剂、环氧树脂、固化剂的耐热性

首先采用同步热分析仪分别测试了固化剂、上浆剂以及环氧树脂的反应性和耐热性,得到 TG-DSC 的曲线,如图 1~3 所示。

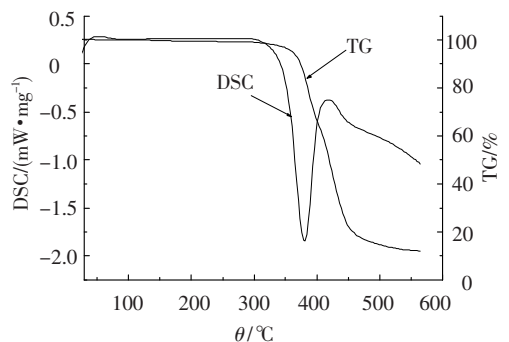


图 1 环氧树脂的 DSC 测试结果

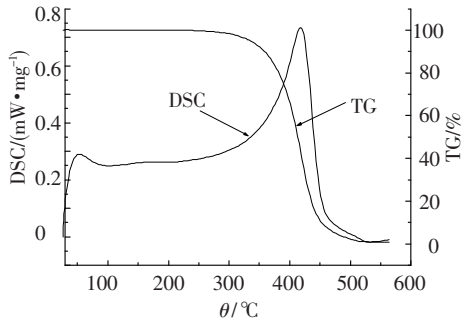


图 2 固化剂的 DSC 测试结果

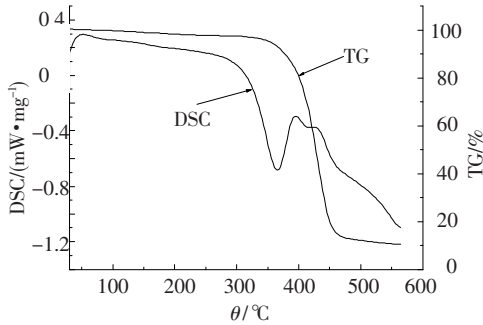


图 3 上浆剂的 DSC 测试结果

从图中可以看出,环氧树脂、固化剂、上浆剂在 30 ~ 300 °C 之间没有峰出现. 结合 TG 和 DSC 曲线,可以认为环氧树脂在 350 ~ 400 °C 出现的峰为其分解峰,如图 1 所示. 固化剂在 300 ~ 500 °C 之间出现分解峰,如图 2 所示. 上浆剂在 300 ~

400 °C 出现了分解峰,如图 3 所示. 因此,可以认为,若固化剂、上浆剂、环氧树脂等之间发生反应,其反应峰应出现在 300 °C 之前.

## 2.2 上浆剂与固化剂的反应性

图 4 是上浆剂与固化剂在不同升温速率(2、5、10、15、20 °C/min)下与温度的关系曲线. 从 DSC 曲线发现,随着温度的升高,其反应的峰值温度逐渐向高温方向移动.

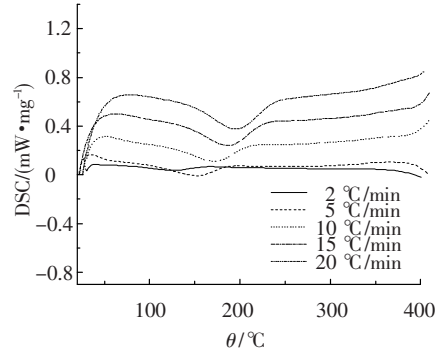


图 4 上浆剂与固化剂在不同升温速率下的 DSC 曲线

由在不同升温速率得到的 DSC 曲线可以得到  $\beta$ 、 $T_p$ , 通过计算相关数据得到如表 1 所示的参数. 发现不同速率下,所对应的峰值温度不同,随着升温速率增加,峰值温度逐渐增大,升温速率从 2 °C/min 到 20 °C/min,峰值温度增加了近 70 °C.

表 1 上浆剂与固化剂的反应计算结果

$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_p^{-1} / 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\ln(\beta \cdot T_p^{-2})$ (Kissinger)	$\ln \beta$	
				FWO 方法	Crane 方法
2	399.5	2.503 13	-11.287 3	0.301 03	0.693 15
5	426.1	2.346 87	-10.499 9	0.698 97	1.609 44
10	444.3	2.250 73	-9.890 41	1	2.302 59
15	459.4	2.176 75	-9.551 79	1.176 09	2.708 05
20	468.6	2.134 02	-9.303 77	1.301 03	2.995 73

根据表 1 中 Kissinger 方法所得到的数据,对  $\ln(\beta/T_p^2) - T_p^{-1}$  作图,然后进行线性拟合,如图 5 所示,通过斜率  $-0.4567E/R$ ,可求得活化能. 根据表 1 采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法处理得到的数据,作  $\lg \beta - T_p^{-1}$  图形并使用最小二乘法进行拟合,计算直线斜率得到反应活化能,如图 6 所示. 最后采用 Crane 法计算反应级数,根据表 1 作  $\ln \beta - T_p^{-1}$  图形并且使用最小二乘法进行拟合,由直线斜率求得反应级数,如图 7 所示. 3 种计算方法得到活化能等参数如表 2 所示. 由 Kissinger 方法和 Flynn-Wall-Ozawa 方法得到的  $E$  的平均值为 47.25 kJ/mol.

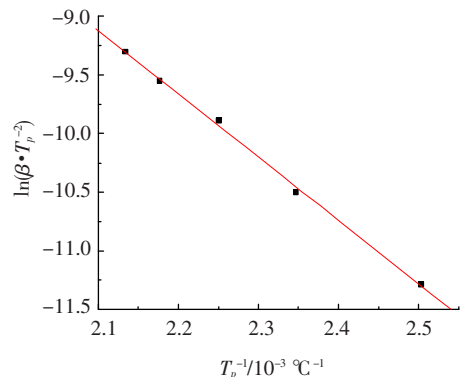


图 5 kissinger 法计算活化能

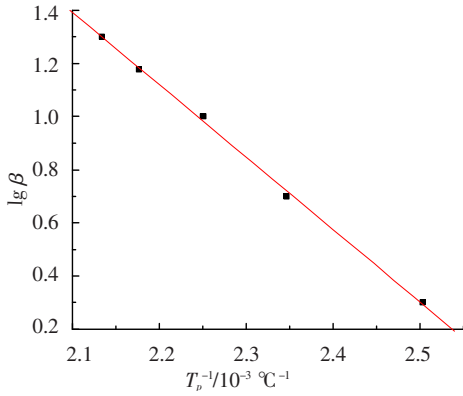


图 6 Flynn-Wall-Ozawa 法计算活化能

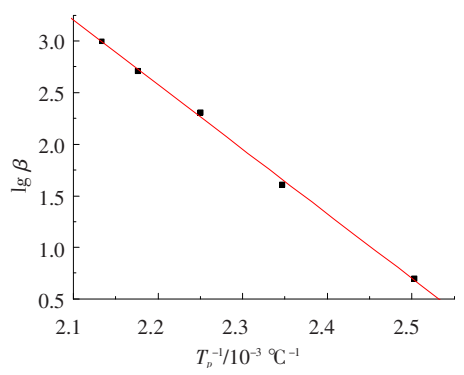


图 7 Crane 法计算反应级数

表 2 环氧树脂与固化剂体系的反应计算结果

方法	拟合方程	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A$	$n$	$R$
Kissinger	$y = -5.41x + 2.23$	44.98	50.31	—	0.999
FWO	$y = -2.72x + 7.11$	49.52	—	—	0.999
Crane	$y = -6.27x + 16.37$	—	—	0.91	0.999

将  $A$ 、 $E$ 、 $n$  代入式(5), 得到

$$d\alpha/dt = 50.31 \times [\exp(- (47.25 \times 10^3/RT))] (1 - \alpha)^{0.91}.$$

### 2.3 环氧树脂与固化剂的反应性

不同的升温速率下环氧树脂和固化剂体系 DSC 测试如图 8 所示. 环氧树脂与固化剂体系的反应特征温度与升温速率有密切的关系, 随着升温速率的提高, 环氧树脂与固化剂体系的固化起始温度和峰值温度均向高温方向移动, 这是由于随着升温速率的增加, 单位时间产生的热效应增大, 热惯性就大, 产生的温度差就大, 反应放热峰会相应地向高温方向移动. 同时, 对于树脂体系的固化反应, 活化能越低, 反应越容易进行; 活化能越高, 反应越难进行. 因此, 根据放热峰峰值温度随升温速率的变化进而计算表观活化能.

由不同升温速率下的 DSC 图可以得到  $\beta$ 、 $T_p$  等数据, 并且计算得到相关的数据如表 3 所示. 从

表中可以看出, 升温速率从 2 °C/min 到 20 °C/min, 环氧树脂与固化剂体系的固化反应温度增加了 72.6 °C, 由于峰值的反应程度与升温速率无关, 因此将不同升温速率下的峰值温度代入 Kissinger、FWO、Crane 公式进行相应的计算. 对各方面方法所得到的数值作图, 如图 9 所示.

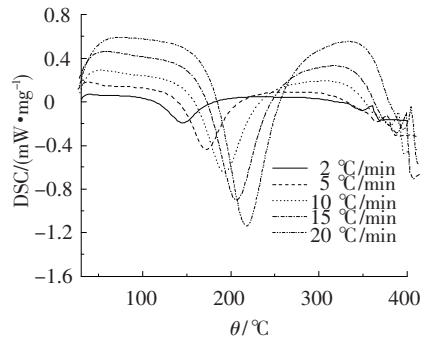


图 8 不同升温速率下的树脂体系 DSC 谱图

表 3 环氧树脂与固化剂体系的反应计算结果

$\beta / (\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_p / \text{°C}$	$T_p^{-1} / 10^{-3} \text{°C}^{-1}$	$\ln(\beta \cdot T_p^{-2})$ (Kissinger)	$\ln \beta$	
				FWO 方法	Crane 方法
2	418.3	2.390 63	-11.379 30	0.301 03	0.693 15
5	445.3	2.245 68	-10.588 10	0.698 97	1.609 44
10	465.9	2.146 38	-9.985 36	1	2.302 59
15	479.4	2.085 94	-9.637 02	1.176 09	2.708 05
20	490.9	2.037 07	-9.396 75	1.301 03	2.995 73

由拟合直线得到如表 4 所示数据, 从表中可以看到采用 Kissinger 公式和 FWO 公式计算得到的活化能相差较小, 分别为 47.2、52.06 kJ/mol. 由两种方法得到的  $E$  的平均值为 49.64 kJ/mol,

将  $A$ 、 $E$ 、 $n$  代入式(5), 得

$$d\alpha/dt = A [\exp(- E/RT)] (1 - \alpha)^n d\alpha/dt = 50.25 \times [\exp(- 49.64 \times 10^3/RT)] (1 - \alpha)^{0.91}.$$

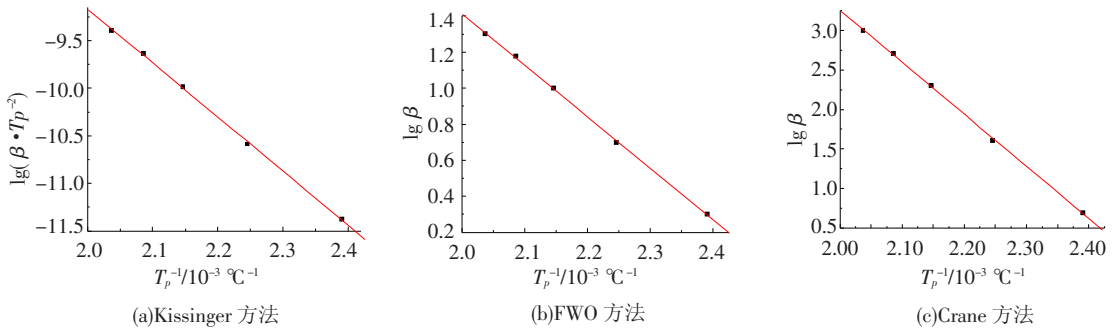


图 9 树脂体系的反应计算拟合曲线图

表 4 环氧树脂与固化剂体系的反应计算结果

方法	拟合方程	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A$	$n$	$R$
Kissinger	$y = -5.68x + 2.18$	47.22	50.25	—	0.999
FWO	$y = -2.86x + 7.13$	52.06	—	—	0.999
Crane	$y = -6.58x + 16.41$	—	—	0.91	0.999

## 2.4 上浆剂与环氧树脂的反应性

进一步测试树脂与上浆剂的反应性,如图 10 所示.从图中可以看出,在谱图上没有上浆剂与树脂反应峰出现,因此,可以认为上浆剂与树脂不发生反应.同时,根据图 1 和图 3 的测试数据,可以认为在 300 °C 以后出现的峰为树脂与上浆剂的分解反应峰.

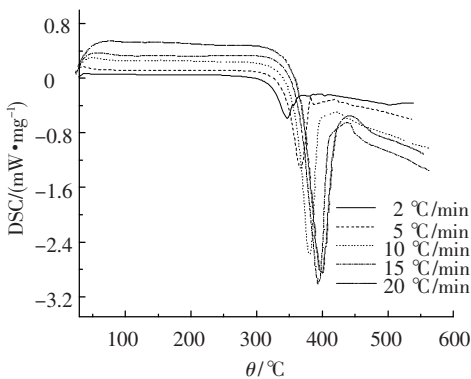


图 10 不同升温速率下的上浆剂与环氧树脂的 DSC 谱图

## 3 结论

1) 对不同升温速率下树脂和固化剂、树脂和上浆剂、上浆剂和固化剂等体系的反应焓进行测量,并基于动力学方法对上浆剂与树脂、固化剂等体系的反应性进行研究.建立了上浆剂的反应动力学模型,探讨体系的反应动力学机制.

2) 上浆剂与固化剂反应活化能为 47.25 kJ/mol,表明在制备复合材料的过程中,碳纤维表面的涂层与固化剂是发生反应的,间接证实了在复合材料中有可能存在着上浆剂的反应层.

3) 环氧树脂与固化剂体系的反应活化能为 49.64 kJ/mol.表观活化能的大小直接决定了固

化反应的难易程度,上浆剂与固化剂的反应活化能低于树脂体系,碳纤维表面涂层在制备复合材料中,会与固化剂优先发生反应.

## 参考文献

- [1] ZHANG R L, HUANG Y D, LIU L. Effect of the concentration of the sizing agent on the carbon fibers surface and interface properties of its composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125:425 - 432.
- [2] ZHANG R L, HUANG Y D, SU D. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites [J]. Materials & Design, 2012, 34:649 - 654.
- [3] SUGIURA N, TAGUCHI M, SAITO T. Sizing agent for carbon fiber, aqueous dispersion thereof, carbon fiber treated by sizing sheet-form object comprising the carbon fiber, and carbon fiber-reinforced composite material: US,7094468 [P]. 2006 - 08 - 22.
- [4] YUMITORI S, WANG D, JONES F R. The role of sizing resins in carbon fibre-reinforced polyethersulfone (PES) [J]. Composites, 1994, 25:698 - 705.
- [5] MÄDER E, GAO S L, PLONKA R. Static and dynamic properties of single and multi-fibre/epoxy composites modified by sizings [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67:1105 - 1115.
- [6] CHENG T H, ZHANG J, YUMITORI S, et al. Sizing resin structure and interphase formation in carbon fibre composites [J]. Composites, 1994, 25:661 - 670.
- [7] HUANG S Y, WU G P, CHEN C M, et al. Electrophoretic deposition and thermal annealing of a graphene oxide thin film on carbon fiber surfaces [J]. Carbon, 2013, 52:613 - 616.

- [8] ZHANG X Q, FAN X Y, YAN C, *et al.* Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide [J]. *Applied Materials Interfaces*, 2012, 4(3):1543-1552.
- [9] ZHAO F, HUANG Y D. Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane and carbon nanotube grafted carbon fiber hierarchical reinforcing structure [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9):2867-2870.
- [10] TIWARI S, BIJWE J, PANIER S. Gamma radiation treatment of carbon fabric to improve the fiber-matrix adhesion and tribo-performance of composites [J]. *Wear*, 2011, 271(9/10):2184-2192.
- [11] PARK S J, CHANG Y H, KIM Y C, *et al.* Anodization of carbon fibers on interfacial mechanical properties of epoxy matrix composites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(1):117-121.
- [12] SEO M K, PARK S J. Surface characteristics of carbon fibres modified by direct oxyfluorination [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 330:237-242.
- [13] 陈少锋, 谢建良, 邓龙江. DSC 法研究聚异氰酸酯/环氧树脂胶粘剂的固化反应动力学及固化工艺 [J]. *四川化工*, 2006, 9(2):1-4.
- [14] 董萌, 王汝敏, 姚梅, 等. F-51/DDS/PES 三元树脂体系的固化反应动力学研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2006, 15(11):1-5.
- [15] 徐芳, 宋宁, 陈麒, 等. 二甲基-二(3-乙炔基苯胺)硅烷的固化反应及其动力学 [J]. *功能高分子学报*, 2010, 23(1):88-92.
- [16] 刘晶如, 罗运军. 非等温 DSC 研究 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学 [J]. *含能材料*, 2009, 17(1):83-86.
- [17] 张宏, 王世兵. 基于 DSC 的柔性 UPR 树脂固化反应动力学分析 [J]. *天中学刊*, 2010, 25(5):9-11.
- [18] 刘春林, 张兰芬, 龚方红, 等. 不饱和聚酯/复合引发体系非等温固化动力学研究 [J]. *热固性树脂*, 2009, 24(3):10-16.
- [19] 黄玉东, 张如良, 刘丽, 等. 一种碳纤维用水性环氧树脂上浆剂的制备方法: 中国, 201010300131.3 [P]. 2010-06-16.
- [20] 杨青海. 改性液态 DDM 耐热环氧中温固化体系的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [21] 陈艳雄. 环氧树脂柔性固化剂的合成及其固化反应动力学研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [22] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGDDM/DDS 体系固化反应动力学 [J]. *高分子学报*, 2006(4):564-568.
- [23] CATHERINE K B, KRISHNAN K, NINAN K N. A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59(1/2):93-100.
- [24] KORAH BINA C, KANNAN K G, NINAN K N. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3):753-760.
- [25] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [26] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11):1881-1886.
- [27] LI J, LI S J. Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin [J]. *Journal of Wood Science*, 2006, 52(4):331-336.

(编辑 魏希柱)