# 复合材料面板阻燃抗菌防霉性能

孙建波　刘　千　孙宝岗　耿东兵　张　毅
（航天材料及工艺研究所，北京　100076）

**文　摘**　采用热熔法制备抗菌防霉预浸料，并对其力学性能、燃烧产物、阻燃性能以及抗菌防霉性能进行了系统的评价。结果表明：复合材料面板的燃烧产物中CO、HF、HCl、$NO_x$、$SO_2$、HCN等6种毒性气体含量均远远低于标准；阻燃性能优异，无火焰穿透，无熔融物滴落，且平均自熄时间大都为0 s；防霉性能均为0级；抗菌性能随着抗菌防霉剂含量的增大而增强，其中当抗菌防霉剂含量≥2%时，能够满足抗菌性能要求。由于力学性能随着抗菌防霉剂的添加呈下降趋势，为了兼顾力学性能与抗菌性能，创新设计不同抗菌防霉剂分布而保持平均含量不变的复合材料面板，对比抗菌性能结果发现将抗菌防霉剂含量高的预浸料分布在表面时得到的复合材料面板拥有最优异的抗菌性能，成功实现结构生物安全一体化。

**关键词**　抗菌防霉，阻燃，燃烧产物，力学性能
中图分类号：V45　　DOI：10. 12044/j. issn. 1007-2330. 2019. 01. 018

# Flame Retardant，Antibacterial Properties and Mildew Proof of Composite Faceplates

SUN Jianbo　LIU Qian　SUN Baogang　GENG Dongbing　ZHANG Yi
（Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology，Beijing　100076）

**Abstract**　Antibacterial and mildew-proof prepregs were prepared by hot melt impregnation. Their mechanical properties，production of combustion，flame retardment，antibacterial and mildew-proof properties were systematicly studied. The results show that the concentration of composite faceplates' production of combustion（CO，HF，HCl，$NO_x$，$SO_2$，HCN）is far below the standard value.  It has the outstanding flame retardment property without flame penetration and drippage of melt，since their self-extinguishment time are all 0 s. The mildew-proof level of all the samples is 0 level. Along with the concentration of additives increasing，antibacterial property became stronger while mechanical properties were weaker. When the concentration was higher than 2%，it can meet the standard requirement. To solve the contradiction between mechanical and antibacterial property，faceplates with the same average content of additives while different distributions are designed. Those whose additives distributed on the surface exbihit the best anti-bacterial property. The structural biosafety integration of materials has been successfully achieved.

**Key words**　Antibacterial properties and mildew proof，Flame retardant，Production of combustion，Mechanical properties

## 0　引言

复合材料的功能性修饰能够增加材料的适用性与多样性，实现结构功能一体化，该研究方向正是目前复合材料研究中的热点，包括结构-阻尼[1]、结构-透波[2]、结构-吸声[3]、结构-隔热[4]等。

近年来，由于复合材料本身具有一定的可燃性，在空间站等内饰系统中需要对室内复合材料的阻燃特性、燃烧产物等指标进行控制[5]。为了防治有害微生物的滋生，控制病菌传播，保护材料本体不发生微生物腐蚀，对复合材料抗菌防霉性能的研究也一直受到研究人员的普遍关注[6]。目前研究主要集中在抗菌防霉涂层方向[7]，与复合材料本体为相对独立的两个研究方向，两者之间仅通过涂层的粘附性实现复合材料的功能化。在一些特定的工况，例如高速冲刷的气流或一些极限工况（高低温或高低压）下[8]，容易出现涂层的剥落而导致抗菌防霉性能的丧失。为了避免这一情况的发生，可以通过直接修饰复合材料本体来获得其抗菌防霉性能。但目前直接通过修饰复合材料本体来获得其抗菌防霉性能的研究较少。本文通过添加抗菌防霉剂的方法来增加复合材

收稿日期：2018-09-25
第一作者简介：孙建波，1988年出生，博士，主要从事抗菌防霉复合材料研究工作。E-mail：faintshui@126. com

料的耐霉菌性能，采用热熔法制备抗菌防霉预浸料，采用铺层-热压罐工艺制备了T700/环氧树脂复合材料，系统地探索抗菌防霉剂对于复合材料力学性能的影响以及抗菌防霉剂的分布对于其性能的影响。

## 1 实验设计

### 1.1 原材料与仪器设备

T700S-12K碳纤维，日本Toray公司；环氧树脂602，自制；抗菌防霉剂，北京崇高纳米科技有限公司；PMR脱模剂；钢质平板模具；MTS65/G电子万能材料实验机，MTS公司；SDB型NBS烟密度测试箱，南京江宁分析仪器厂；航空材料多功能燃烧测试仪，北京理工大学阻燃材料检测中心。

### 1.2 材料制备及测试

（1）力学性能试样：裁剪440 mm×240 mm T700/602预浸料，每块板材铺32层，层合板名义厚度2 mm，铺层角度为$[0°/90°/\pm45°]_{4s}$；将制备的复合材料板材按相关标准加工成试样，并分别按照GB/T1447—2005、QJ1403A—2004、GB/T3356—1999、Dq281—1996进行拉伸、压缩、弯曲和剪切性能测试。依据上述步骤，分别制备抗菌防霉剂含量为0%、1.0%及2.0%的不同试样。

（2）阻燃防霉性能试样：裁剪440 mm×240 mm T700/602预浸料，每块板材铺8层，层合板名义厚度0.5 mm，铺层角度为$[0°/90°/\pm45°]_s$；按照HB5469—1991测试T700/602复合材料面板在水平、垂直及45°下的燃烧情况；按照HB7066—1994测试T700/602复合材料面板的燃烧产物；按照QB/T 2591—2003测试T700/602复合材料面板抗菌性能；按照GJB150.10A—2009测试T700/602复合材料面板防霉性能。依据上述步骤，分别制备抗菌防霉剂含量为0%、1.0%及2.0%的不同试样，如表1所示。

表1 设计试样表

Tab. 1 The sample list

| 项目 | 抗菌防霉剂含量/% | 铺层顺序 | 名义厚度/mm |
|---|---|---|---|
| 力学性能 | 0.0<br>1.0<br>2.0 | $[0°/90°/\pm45°]_{4s}$ | 2.0 |
| 阻燃防霉性能 | 0.0<br>1.0<br>2.0 | $[0°/90°/\pm45°]_s$ | 0.5 |

（3）结构设计试样：为了比较抗菌防霉剂不同分布对于抗菌防霉性能的影响，设计五种不同分布结构设计试样，整体抗菌防霉剂平均含量均为1.5%：(a)全部由含抗菌防霉剂1.5%的预浸料制备；(b)表面4层由含3.0%抗菌防霉剂预浸料构成，中心4层由不含抗菌防霉剂预浸料组成；(c)表面4层由不含抗菌防霉剂预浸料构成，中心4层由含3.0%抗菌防霉剂预浸料组成；(d)表面6层由含2.0%抗菌防霉剂预浸料构成，中心2层由不含抗菌防霉剂预浸料组成；(e)表面2层由不含抗菌防霉剂预浸料构成，中心6层由含3.0%抗菌防霉剂预浸料组成。具体如表2所示，其分布示意图如图1所示。依据上述设计，裁剪相应含量的440 mm×240 mm T700/602预浸料，每块板材铺8层，层合板名义厚度0.5 mm，铺层角度为$[0°/90°/\pm45°]_s$；按照QB/T 2591—2003测试T700/602复合材料面板抗菌性能；按照GJB150.10A—2009测试T700/602复合材料面板防霉性能。

表2 结构设计试样表

Tab. 2 The sample list for structural design

| 试样名称 | 铺层顺序 | |
|---|---|---|
| 1.5-A | $[0°/90°/\pm45°]_s$ | 斜体部分为含3.0%抗菌防霉剂预浸料 |
| 1.5-B | $[0°/90°/\pm45°]_s$ | 斜体部分为含3.0%抗菌防霉剂预浸料 |
| 1.5-C | $[0°/90°/+45°/-45°]_s$ | 斜体下划线为含2.0%抗菌防霉剂预浸料 |
| 1.5-D | $[0°/90°/+45°/-45°]_s$ | 斜体下划线为含2.0%抗菌防霉剂预浸料 |

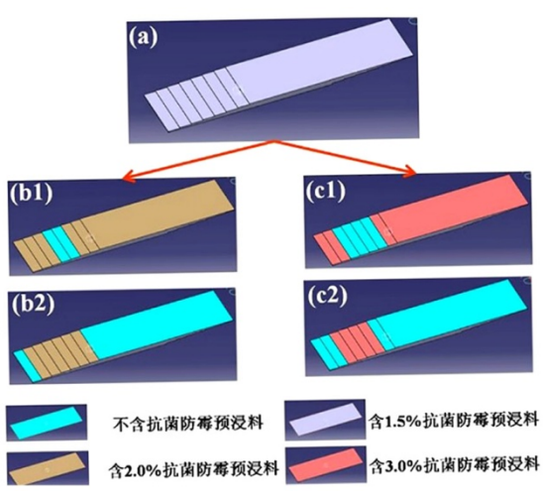



图1 结构设计试样示意图

Fig. 1 Schematics of structural designed samples

## 2 结果与讨论

### 2.1 面板力学性能

T700/602复合材料力学性能测试结果见表3。可发现随着抗菌防霉剂的添加，力学性能呈现下降的趋势。失效后SEM观察纤维树脂界面结果见图2。可发现纤维表面黏附着分布均匀的抗菌防霉剂，由于抗菌防霉剂中含有大量的$Ag^+$，故在SEM照片中显现亮色。结合力学性能下降来看，抗菌防霉剂中活性基团与树脂、纤维之间并没有特殊的结合力。

表3　不同抗菌防霉剂复合材料力学性能

Tab. 3　Mechnical tests for composites with different percentages of antibacterial additives

| 抗菌防霉剂含量/% | $\sigma_{t纵}$ /MPa | $E_{t纵}$ /GPa | $\sigma_{t横}$ /MPa | $E_{t横}$ /GPa | $\sigma_{c纵}$ /MPa | $E_{c纵}$ /GPa | $\sigma_{c横}$ /MPa | $E_{c横}$ /GPa | $\sigma_{f纵}$ /MPa | $E_{f纵}$ /GPa | $\sigma_{f横}$ /MPa | $E_{f横}$ /GPa | $\tau_{纵}$ /MPa | $\tau_{横}$ /MPa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 793 | 49.5 | 798 | 51.1 | 635 | 63.3 | 644 | 69.4 | 906 | 44.5 | 901 | 42.8 | 59.0 | 56.0 |
| 1.0 | 750 | 44.0 | 754 | 44.9 | 523 | 47.4 | 492 | 46.8 | 887 | 42.2 | 797 | 39.4 | 64.1 | 54.5 |
| 2.0 | 679 | 40.8 | 727 | 40.9 | 533 | 48.2 | 470 | 47.1 | 781 | 39.0 | 752 | 37.5 | 47.1 | 58.4 |

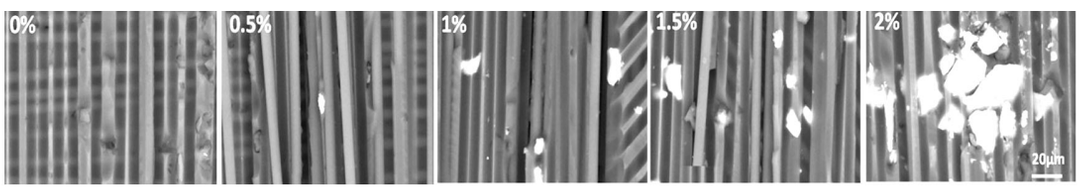



图2　T700/602不同抗菌防霉剂复合材料面板微观界面

Fig. 2　The interface between carbon fibre with the epoxy resin

## 2.2　燃烧产物

试样燃烧后所产生的CO、HF、HCl、$NO_x$、$SO_2$、HCN等6种毒性气体含量测定结果如表4所示，抗菌防霉剂的引入，仅导致产生的CO、HCl的增加，其他无影响。这说明抗菌防霉剂中含有C与Cl元素，这一结果和所使用的抗菌防霉剂的组成是相符的。上述结果表明，满足相应合格标准。

表4　T700/602燃烧产物结果[1)]

Tab. 4　Results for production of combustion

| 抗菌防霉剂/% | CO/ $10^{-6}$ | HF/ $10^{-6}$ | HCl/ $10^{-6}$ | $NO_x$/ $10^{-6}$ | $SO_2$/ $10^{-6}$ | HCN/ $10^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 277±15 | – | 3±1.7 | 9±1.7 | 0.3±0.6 | 2.3±0.6 |
| 1.0 | 403±15 | – | 4.3±2.5 | 12±1 | 0.7±0.6 | 3.7±0.6 |
| 2.0 | 420±30 | – | 6±3 | 12.3±2.1 | 0.3±0.6 | 3.7±1.5 |

注：1）标准规定CO≤3500；HF≤100；HCl≤150；$NO_x$≤100；$SO_2$≤100；HCN≤150。

## 2.3　阻燃性能

表5~表7是T700/602复合材料面板在水平、垂直及45°下的燃烧情况。

表5　T700/602水平方向阻燃性能

Tab. 5　Horizontal flame retardant results for T700/602 composite

| 测试方向 | 抗菌防霉剂/% | 燃烧时间/s | 火焰蔓延距离/mm | 平均火焰蔓延速率 | 试验现象 |
|---|---|---|---|---|---|
| 水平 | 0 | 0 | 0 | 0 | 无熔融滴落 |
| | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 无熔融滴落 |
| | 2.0 | 0 | 0 | 0 | 无熔融滴落 |

可看出水平燃烧中不同比例的复合材料面板均无熔融滴落，燃烧时间、火焰蔓延距离及平均火焰蔓延速率均为0，表明抗菌防霉剂的引入并没有使材料体系更可燃；垂直燃烧试验结果也得到相同的结论。虽然45°下燃烧平均自熄时间随着抗菌防霉剂含量的增大而增加，但是均远远低于相应标准，都呈现出优异的阻燃性能。

表6　T700/602垂直方向阻燃性能

Tab. 6　Vertical flame retardant results for T700/602 composite

| 测试方向 | 抗菌防霉剂/% | 平均自熄时间/s | 平均烧焦长度/mm | 滴落物平均续燃时间/s |
|---|---|---|---|---|
| 垂直 | 0 | 0 | 80 | – |
| | 1.0 | 0 | 70 | – |
| | 2.0 | 0 | 87 | – |

表7　T700/602 45°方向阻燃性能

Tab. 7　45° Flame retardant results for T700/602 composite

| 测试方向 | 抗菌防霉剂/% | 平均自熄时间/s | 平均阴燃时间/s | 火焰穿透情况 |
|---|---|---|---|---|
| 45° | 0 | 0 | 0 | 未穿透 |
| | 1.0 | 0.6 | 0 | 未穿透 |
| | 2.0 | 2.6 | 0 | 未穿透 |

## 2.4　抗菌防霉性能

依据GJB150.10A—2009进行防霉性能评价，不同抗菌防霉剂含量的测试样品防霉等级均为0级，即无霉菌生长；按照QB/T2591—2003附录A规定的方法进行材料抗菌性能试验。结果表明：只有当抗菌防霉剂含量≥2.0%时，对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌杀伤率达99%，白色念珠菌杀伤率达85%，才能够满足内饰系统对于抗菌防霉材料的使用要求。

为了进一步验证抗菌防霉剂含量与抗菌性能结果之间的联系，制备抗菌防霉剂含量为3%的样品。结果如表8所示，随着抗菌防霉剂含量的增加，抗菌性能也逐渐增强，尤其是对白色念珠菌的杀伤。白色念珠菌的杀伤率较其他两种革兰氏阳性与阴性菌较低的原因是：白色念珠菌为一种真菌，它的细胞壁结构与前两者不同，而抗菌防霉剂主要通过破坏细胞壁进行抗菌，由于其细胞壁基本不带电荷，故导致抗菌防霉剂与其细胞壁的结合能力较弱，故需较大

量的抗菌防霉剂来实现抗菌性能。

表8　T700/602抗菌防霉性能测试结果

Tab. 8　Antibacterial test results for T700/602 composite

| 抗菌防霉剂含量/% | 金黄色葡萄球菌杀伤率/% | 大肠杆菌/% | 白色念珠菌/% | 防霉等级[1)] |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 7.5 | 50 | 0 | 0 |
| 1.0 | 99 | 99 | 18 | 0 |
| 2.0 | 99 | 99 | 85 | 0 |
| 3.0 | 99 | 99 | 87 | 0 |

注：1）0级-无生长，材料无霉菌生长。

## 2.5　兼顾抗菌防霉性能与力学性能结构设计

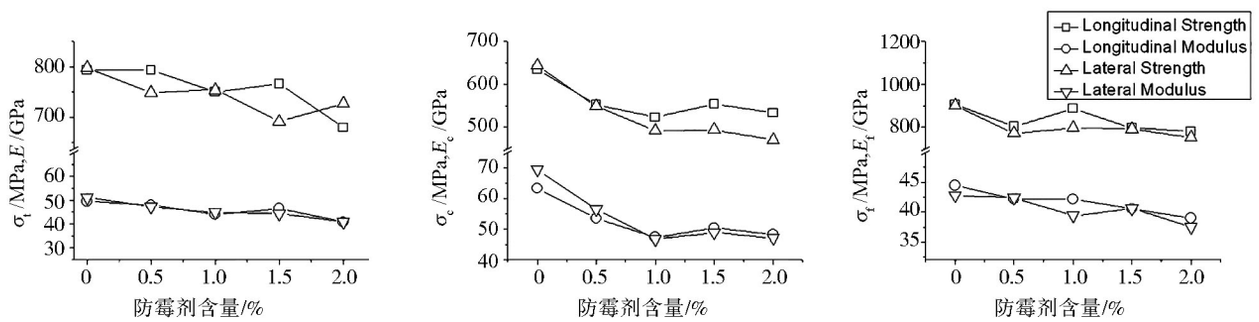
由于随着复合材料面板中抗菌防霉剂含量的添加，复合材料面板力学性能大都呈现下降趋势（表2及图3），为了解决这一难题，设计了几种不同结构铺层的试样，分别命名为1.5-A、1.5-B、1.5-C、1.5-D（表2）。试样平均抗菌防霉剂含量均为1.5%，但不同的是：（1）1.5-A、1.5-C中含有更高抗菌防霉剂的预浸料分布在表层，而其他则分布在面板内部；（2）1.5-A、1.5-B预浸料中更高抗菌防霉剂含量为3%，而1.5-C、1.5-D为2%。对比这些结构设计试样与全为1.5%铺层得到的试样的抗菌防霉结果，可以发现：更高抗菌防霉剂含量分布在表面的试样（1.5-A、1.5-C）拥有更加优异的抗菌性能，甚至优于全为1.5%铺层得到的试样（表9）。为此可以通过此结构设计来兼顾抗菌防霉性能与力学性能，实现结构生物安全一体化。

表9　结构设计试样抗菌防霉性能

Tab. 9　Antibacterial test results for structural designed samples

| 抗菌防霉剂含量/% | 金黄色葡萄球菌杀伤率/% | 大肠杆菌/% | 白色念珠菌/% | 防霉等级[1)] |
|---|---|---|---|---|
| 1.5 | 99 | 99 | 49 | 0 |
| 1.5-A | 99 | 99 | 75 | 0 |
| 1.5-B | 34 | 28 | 11 | 0 |
| 1.5-C | 99 | 99 | 82 | 0 |
| 1.5-D | 3 | 39 | 12 | 0 |

注：1）0级-无生长，材料无霉菌生长。




(a) 拉伸　(b) 压缩　(c) 弯曲

图3　力学性能测试结果

Fig. 3　Mechnical results for composites with different percentages of antibacterial additives

## 3　结论

（1）复合材料面板燃烧产物中HF、HCl、$NO_x$、$SO_2$、HCN等6种毒性气体含量均远远低于标准；阻燃性能优异，无火焰穿透，无熔融物滴落，且平均自熄时间大都为0 s。

（2）不同含量复合材料面板防霉性能均为0级，抗菌性能则随着抗菌防霉剂含量的增多而增强，其中当抗菌防霉剂含量≥2%时，能够满足抗菌性能要求。通过直接对复合材料预浸料的修饰实现了抗菌防霉性能。

（3）由于力学性能会随着抗菌防霉含量的增大而呈现下降趋势，通过设计将更高含量抗菌防霉剂分布在试样表面，平均含量保持不变。结果表明，这一设计试样会比均一含量的复合材料面板拥有更优异的抗菌防霉性能，能够实现抗菌性能与力学性能的兼顾，实现材料的结构生物安全一体化。

## 参考文献


[1] 倪楠楠，温月芳，贺德龙，等. 结构-阻尼复合材料研究进展[J]. 材料工程，2015，43(6)：90-101.

[2] JIANG Y G，ZHANG C. R.，CAO F，et al. Ablation and radar-wave transmission performances of the nitride ceramic matrix composites[J]. Composites. Science in China，Series E：Technological Sciences，2008，51(1)：40-45.

[3] 贺尔铭，盛美萍，刘元镛，等. 微穿孔复合材料夹层板吸声性能测试研究[J]. 机械科学与技术，2001，20(3)：424-425.

[4] BAXTER R I，RAWLINGS R D，IWASHITA N，et al. Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation [J]. Carbon，2000，38(3)：441-449.

[5] 张强，杨荣杰，李定华，等. 纺织品阻燃性能测试方法分析探讨[J]. 中国纤检，2015(12)：79-81.

[6] 郑皓，徐少俊，杨晓霞，等. 抗菌防霉剂的研究进展及其在纺织品中的应用[J]. 纺织学报，2011，32(11)：153-162.

[7] 贺天姝. 纳米$TiO_2$抗菌材料及抗菌涂料的研究[D]. 沈阳：沈阳建筑大学，2011.

[8] 张小锋，周克崧，董淑娟，等. 镀铝对7YSZ热障涂层冲刷性能的影响[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2015，25(8)：2587-2593.