

碳纤维表面特征对碳/环氧复合材料界面性能的影响

李兆彤¹ 李 龙¹ 王在铎² 杨云华¹

(1 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2 海装驻北京地区第一军事代表室, 北京 100076)

文 摘 为了研究碳纤维表面特征与碳/环氧复合材料界面剪切强度的定量关系。采用扫描电子显微镜、比表面积分析仪、X射线光电子能谱仪对T800级碳纤维表面形貌、比表面积和表面化学特征进行了测试表征,并使用微珠脱粘法测试了复合材料的界面剪切强度(IFSS)。基于碳纤维比表面积测试结果,引入真实界面面积的概念,重点分析了界面面积和化学特征对IFSS的影响机理和规律。结果表明,不同表面状态的T800级碳纤维比表面积存在明显差异,两种除浆工艺处理的碳纤维比表面积相差25.4%。消除界面面积影响的真实界面剪切强度(IFSS')与碳纤维表面氧碳比呈现出较好的线性相关性, R^2 达到了0.94。反映出提高碳纤维比表面积和表面氧碳比是改善复合材料界面性能的有效手段;同时,也为定量研究碳纤维表面物理和化学特征对复合材料界面性能的影响提供了一种新的分析思路。

关键词 碳纤维,比表面积,界面剪切强度

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.02.007

Effect of Carbon Fiber Surface Characteristics on Interfacial Properties of Carbon/Epoxy Composite

LI Zhaotong¹ LI Long¹ WANG Zaiduo² YANG Yunhua¹

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory,

Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing First Military Representative Bureau of Navy Equipment Department, Beijing 100076)

Abstract In order to study the quantitative relationship between the surface characteristics of carbon fiber and the interfacial shear strength of carbon/epoxy composite. The surface morphology, specific surface area and surface chemical characteristics of T800-grade carbon fibers were characterized by scanning electron microscopy, specific surface area analyzer and X-ray photoelectron spectroscopy. The interfacial shear strength (IFSS) of the composites was characterized by the micro-debond test. Based on the test results of specific surface area of carbon fibers, the real interface area was calculated and taken into account, while the influence of interfacial area and chemical characteristics on the IFSS was analyzed. The results show that there are obvious differences in the specific surface area of T800-grade carbon fibers with different surface conditions, and the difference in specific surface area of the carbon fibers treated by the two desizing processes is 25.4%. It shows a good linear correlation between the real interfacial shear strength (IFSS'), calculated based on the real interfacial area, and the surface oxygen-carbon ratio of carbon fiber, and the coefficient of determination reached 0.94. It is demonstrated that increasing the specific surface area and the surface oxygen-carbon ratio of carbon fiber are effective methods to improve the interfacial shear properties of composites. Moreover, it also provides a new way to quantitatively study the influence of physical and chemical characteristics of the carbon fiber's surface on the interfacial properties of the composites.

Key words Carbon fiber, Specific surface area, Interfacial shear strength

0 引言

碳纤维具有优异的比强度和比模量以及良好的

耐热性、导热性和导电性,被广泛用作复合材料增强体^[1-2]。碳纤维作为树脂基结构复合材料增强体时,

收稿日期:2020-12-15

第一作者简介:李兆彤,1995年出生,硕士研究生,主要从事碳纤维增强树脂基复合材料界面性能研究。E-mail:2567023537@qq.com

通信作者:杨云华,研究员,研究方向为树脂基复合材料。E-mail:nanofibre@sina.com

与树脂之间的界面结合强度是影响复合材料力学性能的关键因素之一。因此,界面设计及改性是碳纤维复合材料领域的一个重要研究方向。大量研究表明,碳纤维表面沟槽、表面官能团种类与含量以及树脂对碳纤维的浸润性,是影响碳纤维与环氧树脂间的界面结合强度的主要因素^[3-6]。然而,这些影响因素对复合材料界面性能影响权重的研究鲜有报道,主要原因是碳纤维与环氧树脂的结合强度是多种物理、化学因素共同影响的结果,且获得单一特征变量的碳纤维进行界面性能研究也较为困难^[7-9]。其次,碳纤维在与树脂复合时,上浆剂的存在使得碳纤维与树脂基体的实际界面更加复杂^[10]。另一方面,界面剪切强度(IFSS)常用来评价碳纤维与树脂的结合强度,而研究人员在测试计算IFSS时,通常会使用碳纤维的名义周长来计算碳纤维与树脂间的界面面积^[11]。这种计算方法得到的界面面积与实际情况存在一定差异,尤其对于表面沟槽较深的碳纤维,将影响测得的界面剪切强度及相关对比分析。

本文表征了4种碳纤维的表面物理特征和化学特征,并采用微珠脱粘法评价碳纤维与环氧树脂基体间的界面结合强度。引入真实界面面积的概念,重点分析了界面面积和化学特征对IFSS的影响机理和规律。旨在为定量分析碳纤维/树脂界面结合强度影响因素奠定方法基础,同时为碳纤维表面改性以及复合材料界面设计提供研究思路。

1 实验

1.1 材料

TG800碳纤维,12K,线密度为600 mg/m,山西钢科碳材料有限公司提供;环氧树脂603,自制。分别使用丙酮索氏提取法和惰性气体保护下的高温除浆法对TG800碳纤维进行除浆处理;另外,选取两种未经上浆处理的TG800碳纤维。4种碳纤维样品处理工艺如表1所示。

表1 碳纤维处理工艺

Tab.1 Treatment process of CFs

样品编号	工艺
TG800-I	丙酮索氏提取除浆
TG800-II	氩气保护高温除浆
TG800-III	电化学处理后未经上浆
TG800-IV	高温碳化后未经电化学处理和上浆

1.2 测试表征

1.2.1 表面物理特征

采用英国Camscan公司的Apollo 300扫描电子

显微镜(SEM)对碳纤维的表面和横截面形貌进行观察,仪器分辨率为1.5 nm。

采用美国Quantachrome公司的QUADRASORB evo全自动比表面积和孔径分析仪对碳纤维进行氮气吸附测试,根据BET法计算得到碳纤维的比表面积 $S^{[12]}$ 。测试前,将6 g碳纤维样品在200℃下真空脱气3 h,以减少碳纤维中水分或其他挥发物对测试结果的影响。

根据碳纤维比表面积可以计算得到碳纤维单丝的平均周长,如式(1)式(2)所示:

$$S = \frac{S_{\text{总}}}{m} = \frac{nCl + S'}{\rho l} \quad (1)$$

$$C = \frac{S\rho}{n} \quad (2)$$

式中, n 为一束碳纤维中单丝的数量; C 为碳纤维单丝的平均周长; l 为碳纤维丝束的总长度; ρ 为碳纤维的线密度; S' 为碳纤维截面积。因为碳纤维长径比很大,所以碳纤维截面积可以忽略不计。

1.2.2 表面化学特征

采用日本ULVAC PHI公司的Quantera II型X射线光电子能谱仪(XPS)评价碳纤维表面化学特征,测试时X射线光斑直径为200 μm 。对碳纤维进行全谱扫描,分析得出碳纤维表面元素种类及相对含量。对C 1s精细扫描并使用软件进行分峰拟合处理,得到不同化学状态碳原子的相对含量^[13]。

1.2.3 碳纤维/环氧树脂界面剪切强度

采用微珠脱粘法评价碳纤维与603环氧树脂的IFSS^[14]。先将单根碳纤维固定在模具上,用针尖蘸取少量未固化的树脂涂覆在碳纤维上,待形成胶滴后置于烘箱中固化。固化工艺为130℃保温1 h,180℃保温4 h,之后自然冷却至室温。IFSS测试过程中,记录胶珠包埋长度以及纤维脱粘过程中的剪切力峰值,根据公式(3)计算碳纤维和树脂之间的界面剪切强度:

$$\text{IFSS} = \frac{F}{\pi dL} \quad (3)$$

式中, F 为纤维脱粘过程中的剪切力峰值; d 为碳纤维名义直径; L 为树脂珠的包埋长度。

2 结果和讨论

2.1 碳纤维表面物理特征

图1为4种TG800碳纤维的扫描电镜照片。可以看出TG800是使用湿法纺丝工艺制备的碳纤维,4种状态的碳纤维表面形貌相近,有明显的纵向沟槽,沟槽较浅且分布均匀,横截面近似圆形。对比两种不同除浆方法处理的碳纤维,可以明显看出,TG800-II表面存在一些颗粒物,应为上浆剂高温分解后的

残碳。

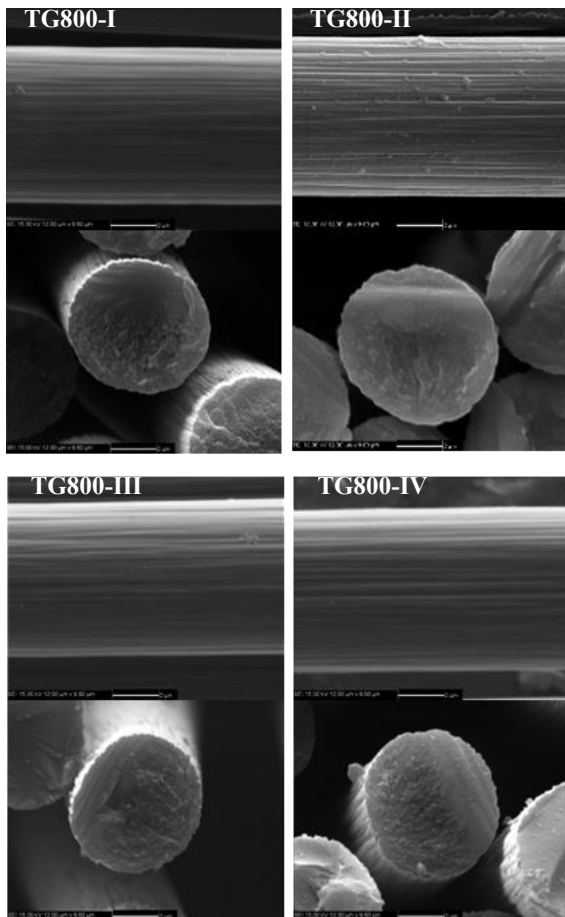


图1 TG800碳纤维表面及横截面扫描电镜图像
Fig. 1 SEM images of surface and cross section of TG800 carbon fibers

使用氮气吸附对4种碳纤维的比表面积 S 进行表征,结果如表2所示。

表2 碳纤维比表面积
Tab. 2 Specific surface area of CFs

样品编号	S $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$C_v/\%$	$C_0 = \pi d$ $/\mu\text{m}$	$C = Sp \cdot n^{-1}$ $/\mu\text{m}$
TG800-I	0.471	0.87	18.5	23.6
TG800-II	0.631	1.50	18.5	31.6
TG800-III	0.648	0.62	18.5	32.4
TG800-IV	0.614	1.85	18.5	30.7

可以看出,TG800-I碳纤维的比表面积明显低于另外三种碳纤维,比TG800-II碳纤维低25.4%,这可能与碳纤维表面上浆剂有关。对比TG800-III和TG800-IV的比表面积,TG800-IV经过电化学处理工艺后,比表面积并未发生明显变化。根据公式(2)计算得出碳纤维单丝的平均周长 C ,并根据碳纤维名义直径计算得出名义周长 C_0 ,结果如表2所示。可以发现, C 与 C_0 差异较大, C 反映了碳纤维表面面积的真

实情况。这说明计算界面剪切强度时,若使用 C_0 计算界面面积,会与真实界面面积产生较大误差。

2.2 碳纤维表面化学特征

对4种碳纤维进行XPS全谱扫描,分析得出碳纤维表面元素种类及相对含量,结果如表3所示。碳纤维表面主要有碳、氧、氮、硅4种元素,采用氧元素与氮元素相对含量的总和与碳元素相对含量的比值(简称氧碳比)来评价碳纤维表面的化学活性,比值越高,碳纤维表面可以与树脂基体形成的化学键越多。结果表明,TG800-I的氧碳比最高,表面化学活性较强;而表面未经过电化学处理的TG800-IV的氧碳比只有5.4%,表面呈惰性。

表3 碳纤维表面元素组成
Tab. 3 Surface element composition of CFs

样品编号	C/%	O/%	N/%	Si/%	氧碳比/%
TG800-I	79.5	14.9	3.0	2.6	22.5
TG800-II	84.4	10.1	0.8	4.7	12.9
TG800-III	83.2	10.1	2.9	3.8	15.6
TG800-IV	94.0	3.6	1.5	0.9	5.4

进一步对C 1s窄谱进行分峰拟合处理,根据峰位和峰面积得出不同化学状态的碳原子在全部所测碳原子中的相对含量,结果如表4所示。Peak 1主要为C—C和C—H,Peak 2主要为C—N,Peak 3主要为C—O,Peak 4主要为C=O,Peak 5主要为COOH和COOR。Peak 2~Peak 5的碳原子具有较高的电子结合能,化学反应能力较强,通常被定义为活性碳原子。不难看出,4种碳纤维活性碳原子占比与它们的氧碳比呈现出相同的规律。同样是TG800-I活性碳原子最高,TG800-IV最低。不同化学状态的活性碳原子占比存在一些差异,TG800-I碳纤维的活性碳原子在较高结合能处(Peak 3)占比较大,拥有更多的羟基和环氧基,这会在一定程度上提高碳纤维与环氧树脂基体的结合能力。

对比不同处理工艺对TG800碳纤维表面特征的影响,可以看到,TG800-I与TG800-III相比,经过上

表4 碳纤维表面官能团的相对含量
Tab. 4 Relative contents of functional groups on the surface of CFs

样品编号	Peak 1 /%	Peak 2 /%	Peak 3 /%	Peak 4 /%	Peak 5 /%	活性碳 原子/%
TG800-I	59.1	13.9	23.5	1.9	1.6	40.9
TG800-II	73.8	17.7	4.2	1.6	2.7	26.2
TG800-III	69.1	18.6	6.7	3.3	2.3	30.9
TG800-IV	80.3	13.4	6.3	-	-	19.7

浆后再索氏提取除浆,表面特征并未完全恢复, TG800-I碳纤维的表面化学活性更高。结合这两种碳纤维的比表面积数据, TG800-I碳纤维的比表面积明显降低。应为部分上浆剂与碳纤维之间形成了较强的作用力,丙酮索氏提取处理无法将上浆剂完全去除干净。残留的上浆剂提高了碳纤维表面化学活性,同时也填充了部分碳纤维表面沟槽,使碳纤维比表面积降低。TG800-II与TG800-III相比,高温处理使碳纤维表面的活性官能团发生一定的分解,导致TG800-II表面化学活性低于TG800-III。TG800-III与TG800-IV相比,经过电化学处理,碳纤维表面被氧化,表面化学活性得到大幅提高^[15]。

2.3 碳纤维表面特征对界面剪切强度的影响

目前,如公式(3)所示,常用的IFSS计算方法以名义直径计算界面面积,忽视了碳纤维表面沟槽对真实界面面积的影响。碳纤维表面沟槽越多,深度越深,碳纤维与树脂基体间可形成的界面面积越大,界面可承受的载荷就越大。为获得较为准确的界面结合强度,根据氦气吸附测得的碳纤维比表面积,将真实的界面面积代入IFSS公式,计算得到碳纤维和树脂之间的真实界面剪切强度(IFSS'),如下:

$$IFSS' = \frac{F}{CL} = \frac{nF}{SpL} \quad (4)$$

采用微珠脱粘法表征4种碳纤维与603环氧树脂的界面剪切强度IFSS和IFSS',结果如图2所示。可以看出,同种纤维两种计算方法得到的界面结合强度存在较大的差异,不同碳纤维界面结合强度的相对大小关系也有明显变化。考虑IFSS时, TG800-

I、TG800-II和TG800-III三种碳纤维的界面结合强度差别较小,在2.7%以内。而在引入真实的界面面积计算界面结合强度后, TG800-I的IFSS'明显高于另两者,差别达到了24.8%。

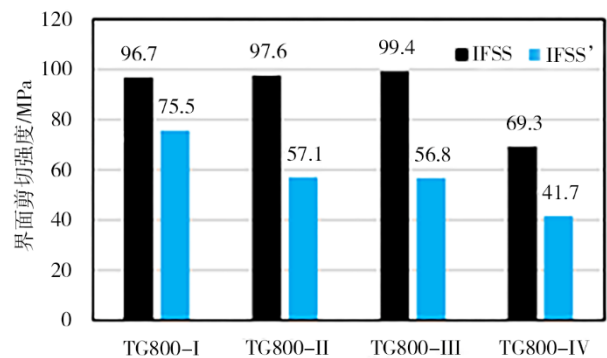


图2 TG800/603树脂的界面剪切强度

Fig. 2 Interfacial shear strength of TG800/603

进一步对比IFSS和IFSS'与碳纤维表面氧碳比的关系(图3)。在引入真实的界面面积后,得到的IFSS'与碳纤维表面氧碳比呈现出明显的线性相关关系,拟合直线的 R^2 从0.45提高到了0.94,说明碳纤维表面氧碳比对IFSS'产生直接线性影响。拟合直线斜率约为1.9,代表了碳纤维表面氧碳比每增加1%, IFSS'增加约1.9 MPa;拟合截距约为30.8,代表了碳纤维表面为理论完全惰性时的IFSS',此时的IFSS'主要由机械锚定效应和范德华力决定。采用IFSS'作为评价手段后,能很好地获得不同碳纤维界面结合强度与表面氧碳比的对应关系,将有利于后续研究中定量分析碳纤维表面特征对界面结合强度的影响规律。

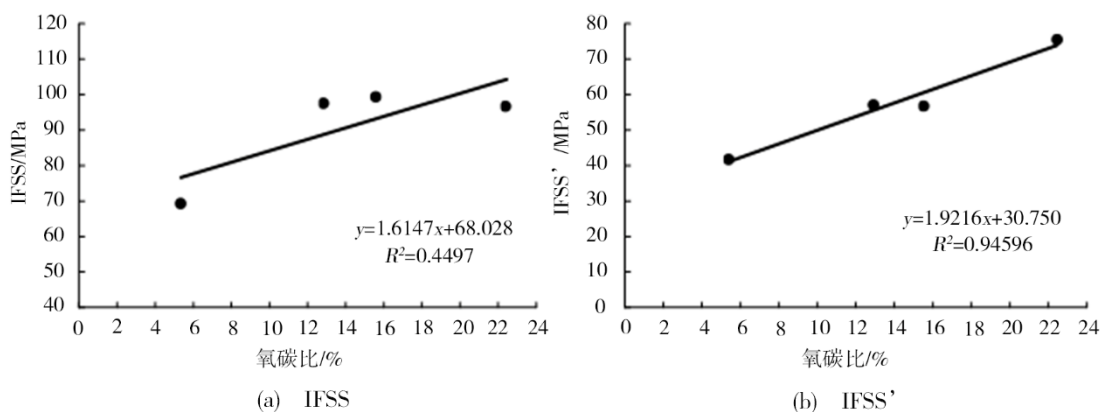


图3 两种界面剪切强度与碳纤维表面氧碳比的线性相关拟合关系

Fig. 3 Linear fitting correlation between the two of interfacial shear strengths and the surface oxygen-carbon ratio of carbon fiber

3 结论

(1) 使用氦气吸附测得了TG800碳纤维的比表面积,4种不同状态碳纤维的比表面积存在明显差异,最大0.648 m²/g,最小0.471 m²/g。采用比表面积测量方法实现了对碳纤维表面物理特征的定量表征

与评价,并为定量分析碳纤维表面特征对界面性能影响提供了一种新的研究思路。

(2) 碳纤维两种除浆方法的除浆效果存在明显差异:索氏提取除浆后,碳纤维比表面积比上浆前低26.8%,表面化学活性高44.2%;氦气保护高温除浆

处理后,碳纤维比表面积与上浆前相近,表面化学活性比上浆前低 17.3%。

(3) 引用碳纤维比表面积结果修正 IFSS 公式,可以消除界面面积对界面结合强度的影响。消除界面面积影响后的 IFSS' 与碳纤维表面氧碳比呈现出较好的线性相关性, R^2 从 0.45 提高到 0.94,反映出提高碳纤维比表面积和表面氧碳比是改善复合材料界面结合强度的直接、有效手段。

参考文献

- [1] 王茂章. 碳纤维及其复合材料[J]. 新型炭材料, 1989(04):5-11.
- WANG Maozhang. Carbon fibre and its composites [J]. New Carbon Materials, 1989(04):5-11.
- [2] CHAND S J. Review carbon fibres for composites [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(6):1303-1313.
- [3] SONG W, GU A, LIANG G, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibres reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9):4069-4074.
- [4] KOUTROUMANIS N, MANIKAS A C, PAPPAS P N, et al. A novel mild method for surface treatment of carbon fibres in epoxy-matrix composites [J]. Composites Science & Technology, 2018, 157:178-184.
- [5] XU P, YU Y, GUO Z, et al. Evaluation of composite interfacial properties based on carbon fibre surface chemistry and topography: nanometer-scale wetting analysis using molecular dynamics simulation [J]. Composites Science and Technology, 2018, 171:252-260.
- [6] FITZER E, WEISS R. Effect of surface treatment and sizing of C-fibres on the mechanical properties of CF reinforced thermosetting and thermoplastic polymers[J]. Carbon, 1987, 25(4):455-467.
- [7] YUAN X, ZHU B, CAI X, et al. Nanoscale toughening of carbon fibre-reinforced epoxy composites through different surface treatments: Interface toughening of carbon fibre reinforced polymer composites [J]. Polymer Engineering and Science, 2018, 59(3):625-632.
- [8] JIANG J, YAO X, XU C, et al. Influence of electrochemical oxidation of carbon fibre on the mechanical properties of carbon fibre/graphene oxide/epoxy composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95:248-256.
- [9] MA L, ZHU Y, WANG M, et al. Enhancing interfacial strength of epoxy resin composites via evolving hyperbranched amino-terminated POSS on carbon fibre surface [J]. Composites Science and Technology, 2019, 170:148-156.
- [10] 徐丽薇, 黄玉东, 刘丽, 等. 树脂在碳纤维表面扩散现象的研究[J]. 化学与黏合, 2011(06):12-13, 25.
- XU Liwei, HUANG Yudong, LIU Li, et al. The study on resin diffusion behavior on carbon fibre surface [J]. Chemistry and Adhesion, 2011(06):12-13;25.
- [11] MILLER B, GAUR U, HIRT D E. Measurement and mechanical aspects of the microbond pull-out technique for obtaining fibre/resin interfacial shear strength [J]. Composites Science & Technology, 1991, 42(1-3):207-219.
- [12] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60:309-319.
- [13] LINDSAY B, ABEL M L, WATTS J F. A study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS[J]. Carbon, 2007, 45(12):2433-2444.
- [14] MILLER B, MURI P, REBENFELD L. A microbond method for determination of the shear strength of a fibre/resin interface[J]. Composites Science & Technology, 1987, 28(1):17-32.
- [15] 刘杰, 白艳霞, 田宇黎, 等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(02):16-25.
- LIU Jie, BAI Yanxia, TIAN Yuli, et al. Effect of the process of electrochemical modification on the surface structure and properties of PAN-based carbon fibres [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(02):16-25.