

碳纤维复合材料界面性能研究

黄玉东 曹海琳 邵路 刘玉文 马恒怡

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

文 摘 针对碳纤维复合材料中普遍存在的界面问题,首先研究了碳纤维表面改性对其复合材料界面性能的影响。采用电化学方法和 射线辐照技术对碳纤维进行表面改性处理,通过处理前后纤维性质及其复合材料界面性能的分析,阐明了纤维表面改性对复合材料界面性能影响规律。同时,研究了电子束固化技术中存在的弱界面问题,通过对电子束固化机理的研究发现增强体表面化学成分对固化过程影响较大,合理的偶联剂选择可以使电子束固化复合材料界面粘合性能得到提高。此外,研究了碳纤维超声连续处理,通过对树脂基体和碳纤维表面性质的分析,说明超声处理可有效地改善复合材料界面性能。

关键词 碳纤维,复合材料,界面,电化学,射线辐照,电子束,超声处理

Study on Interface Properties of Carbon Fibers Reinforced Composites

Huang Yudong Cao Hailin Shao Lu Liu Yuwen Ma Henry

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract Corresponding to interface phenomenon existing in composites, effects of surface treatment of carbon fibers on interface properties of composites were investigated. Electrochemical treatment and γ -ray radiation treatment were used for modifying surface of carbon fibers. Characteristics of carbon fibers and the interface properties of composites before and after the treatment were analyzed in order to find the rules that the fiber surface treatment affects the interface properties of composites. Meanwhile, poor interface properties of composites using electron beam curing technique were studied. By analyzing curing mechanisms of the electron beam technique, it was found that chemical component on fiber surface was very important to curing process, and the interface properties of composites could be improved by using certain kinds of coupling agents. At last, ultrasonic continuous treatment of carbon fibers was investigated. Characteristics of resin matrix and carbon fiber surface were analyzed, and results show that the interface properties of composites were improved by ultrasonic treatment.

Key words Carbon fiber, Composites, Interface, Electrochemistry, γ -ray radiation, Electron beam, Ultrasonic treatment

1 引言

碳纤维复合材料是一种高性能的复合材料,它具有高比强度、高比模量等一系列优异性能,在国民

经济各个领域得到广泛应用。但是由于碳纤维表面平滑,呈现化学惰性,与树脂基体浸润性差,这使复合材料界面粘合性能差,从而严重的影响了复合材

收稿日期:2001-08-26

黄玉东,1965年出生,教授,主要从事树脂基复合材料界面控制、复合材料质量在线检测及高性能纤维制备的研究工作

料整体优异性能的发挥^[1]。在碳纤维复合材料的复合成型过程中,为了降低成本,采用了如树脂传递模塑成型、电子束固化成型等低成本工艺。新工艺的采用虽然降低了成本,但是却在复合材料中又引入了弱界面粘合的问题。

本文主要针对复合材料中普遍存在的界面问题,从增强体(碳纤维)表面改性和复合材料成型工艺两方面进行研究。首先采用电化学改性处理技术和射线辐照技术对碳纤维进行了处理,通过纤维表面性能的分析 and 复合材料界面性能的研究,阐述了两种表面改性技术对复合材料界面性能的影响。对于电子束固化复合材料中存在的弱界面,采用涂覆适宜涂层的方法力图改善界面性能,克服电子束固化造成的缺陷。此外,对超声连续改性技术进行了研究,分析了超声处理对纤维表面性能的影响和对树脂体系性能的影响。

2 实验部分

2.1 碳纤维电化学改性处理

采用吉林碳素厂生产的 PAN 基碳纤维为处理对象。先将碳纤维在丙酮溶剂中浸泡 48 h,而后进行烘干达到去除纤维表面涂层的目的。对除去涂层的碳纤维进行电化学氧化处理。用碳酸氢铵为电解质,按电流密度 1.2 A/g、处理时间 2 min、电解质浓度为 5%(质量分数)的工艺参数进行氧化处理。

2.2 碳纤维 射线辐照改性处理

先将碳纤维置于环氧丙酮溶液中浸润 24 h,后对充分浸润的碳纤维在 1.17 MeV ~ 1.33 MeV 的剂量范围内进行不同剂量 射线辐照处理。对处理后的碳纤维烘干后进行性能测试和复合材料制备。

2.3 电子束固化复合材料的制备

试验中用碳纤维为美国 Hercules 公司生产的 AS4 碳纤维,在其生产过程表面可能在碳酸氢铵电解液中进行电化学处理,阳极氧化电流密度为 0.25 A/g,阳极氧化处理时间为 1 min。将偶联剂—缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷(KH560)配制成 1%的乙醇溶液,采用浸涂展开法涂在碳纤维表面上。

2.4 碳纤维/树脂体系超声连续改性处理

采用环氧 618 为树脂基体,以酸酐为固化剂、N,N-2-甲基苯基胺为促进剂按 100:70:1 的比例组成树脂体系,进行超声连续改性处理。

2.5 性能测试

采用日本道津 750 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、英国 DI 公司生产的 A 型原子力显微镜、日本理学 D/max — 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)、北京科恩公司生产的 SB-312 型浸润仪、高分子材料动态力学谱仪(GDP-3 型)对处理前后的碳纤维进行表面化学成分、表面形貌、本体结构、浸润性和动态力学性能进行分析。对固化后的复合材料按照国标测试其层间界面剪切强度。

3 结果与讨论

3.1 电化学改性处理对碳纤维表面性能的影响

碳纤维表面改性方法主要有气相氧化法^[2,3]、液相氧化法^[4-6]、电化学处理法^[7,8]、等离子体处理法^[9,10]等,其中电化学处理方法具有处理工艺简单、易于操作、处理条件缓和、处理效果显著等优点,是最具有实用价值的表面改性方法之一。

3.1.1 电化学处理对纤维表面化学成分的影响

对未处理和经过电化学氧化处理的碳纤维进行表面 XPS 分析,测试结果见表 1。

表 1 碳纤维表面官能团分析

Tab. 1 Analysis of relative contents of content of functional groups on CF surface

条件	C _{1s} 官能团含量/ %			
	C—OH	C=O	O=C—OH	C—NH ₂ 或 O=C—NH ₂
未处理	13.4	7.7	3.6	1.6
处理	14.4	7.8	3.7	5.7

由表 1 可见,经阳极氧化处理后,碳纤维表面的含氧量和含氮量均明显增加,这说明经过阳极氧化处理碳纤维表面确实受到氧化。同时,经阳极氧化处理后碳纤维表面的羟基、羰基、羧基和碳氮键含量均有所增加,其中羧基和碳氮键含量明显增加,这是因为在阳极氧化过程中,一方面碳纤维表面已有的活性碳原子被氧化生成羟基、羰基、羧基,另一方面碳纤维表面新产生的活性碳原子被氧化生成羟基、羰基、羧基。碳纤维表面的碳碳双键在处理过程中受到亲核氮原子的进攻生成碳氮共价键,在纤维表面上引入含氮基团;另外纤维表面活泼的含氧官能团可与溶液中的铵离子反应生成胺基和酰胺基团。

3.1.2 碳纤维表面形貌分析

对碳纤维处理前后进行 AFM 测试,测试结果见图 1。



图1 碳纤维表面的 AFM 图像
Fig.1 AFM micrographs of CF surface

由图 1 可见未经处理的碳纤维表面光滑,无沟槽,而经过电化学处理的碳纤维表面变得粗糙,并且有沟槽出现,这说明在电化学氧化过程中碳纤维表面受到刻蚀作用,表面粗糙度增加,比表面积增大。

3.1.3 碳纤维本体结构分析

对碳纤维进行 XRD 测试,测试结果见图 2。由图 2 可见碳纤维处理前后其 X 射线衍射图线形状没有差异,其(002)晶面的衍射角和晶面间距几乎相同,这说明碳纤维在处理前后其本体的结构没有发生变化,仍保持其石墨微晶结构。

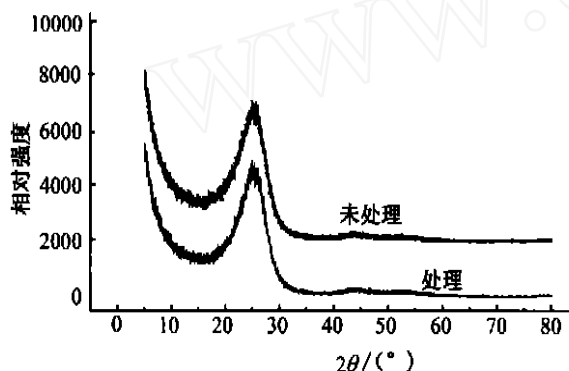


图2 碳纤维 X 射线衍射图
Fig.2 XRD Curves of the CF

3.1.4 碳纤维表面能及浸润性分析

对碳纤维表面能及其浸润性进行测试,测试结果见表 2。由表 2 可见,未经处理的碳纤维表面能低,表面极性小,与水的浸润角较大。经电化学处理后碳纤维表面能提高,特别是其中的极性部分提高幅度较大,且与水的浸润角减小。

由此可说明未经处理的碳纤维表面能较低,特别是其中的极性成分较小,因此纤维与树脂之间浸

润性差,复合材料界面强度低。而经过电化学处理的碳纤维因表面极性官能团含量增加,表面粗糙度增加使石墨微晶的边缘活性碳原子数增加,所以纤维表面能增大尤其是极性成分增加的比较显著,因此纤维与树脂之间的浸润性得到改善,有利于复合材料成型工艺中纤维与树脂的浸渍,从而提高复合材料的界面性能。

表 2 电化学处理对碳纤维表面能的影响*

Tab.2 Effects of electrochemical treatment on surface properties of CF

条件	$s^d / 10^{-3} \text{N m}^{-1}$	$s^p / 10^{-3} \text{N m}^{-1}$	$s / 10^{-3} \text{N m}^{-1}$	$\theta / (^\circ)$
未处理	30.89	2.20	33.09	88.97
处理	32.78	7.19	39.97	71.12

* s 为表面能; s^d 为表面的非极性部分; s^p 为表面的极性部分; θ 为纤维浸润角。

3.2 射线辐照改性处理电化学改性处理对碳纤维性能和其复合材料性能的影响

3.2.1 辐射接枝对碳纤维/环氧复合材料层间剪切强度(ILSS)的影响

由图 3 可见,在空气介质中 ILSS 随着其吸收剂量的增大不断增加;而溶液中辐射接枝,从 10 kGy 开始,层间剪切强度就达到最高,再增加吸收剂量,层间剪切强度不再提高。分析其原因是因为辐射接枝是自由基反应,吸收剂量的增大有利于自由基的形成,因而自由基产生的浓度随吸收剂量的增大而增加,接枝率也随之增加。在溶液介质中自由基粒子的反应活性大于空气介质,因此溶液中的自由基反应要比空气中剧烈得多,于是较小的吸收剂量下层间剪切强度即可达到最高值。

从图 4 可见,在空气中低剂量率时随吸收剂量率增大,层间剪切强度有增大趋势,当达到 1.2 kGy/h 以上时,这种影响就不再存在。而在溶液中,层间剪切强度基本未随剂量率而变化,这是因为过低的剂量率会使物质不能有效地吸收足够的能量产生自由基,因而影响着接枝率。在溶液中,由于分子的活动性较大,使自由基产生所需的能量减少,自由基反应机会也多,因而低剂量率辐射产生与高剂量率辐射同样的接枝率。

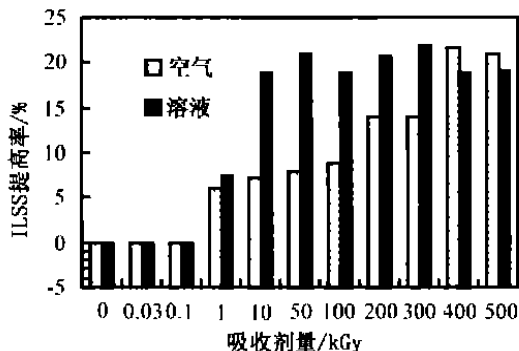


图 3 吸收剂量对 LSS 提高率的影响

Fig. 3 Effects of absorbed dose on increase rate of LSS

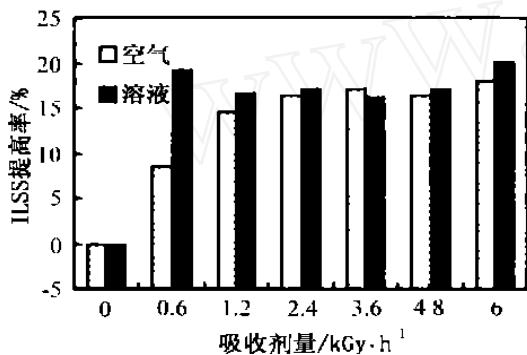


图 4 吸收剂量率对 LSS 提高率的影响

Fig. 4 Effects of absorbed dose rate on increase rate of LSS

3.2.2 动态力学谱图分析

图 5 所示的扭辫分析动态力学谱图反映的是材料的力学损耗与温度的关系。内耗曲线上出现的最高峰为玻璃化转变峰,峰顶所对应的温度即为试样的玻璃化温度 T_g ,材料的 T_g 与材料界面的性能成正比。原因是纤维与树脂形成了结合更好的界面,导致较大地束缚了环氧体系主链段的运动,增大了玻璃化转变所需要的温度。从图 5 可见,辐射接枝的碳纤维辫使环氧咪唑体系的 T_g 均上升,并且上升

值随吸收剂量的增大而增大。

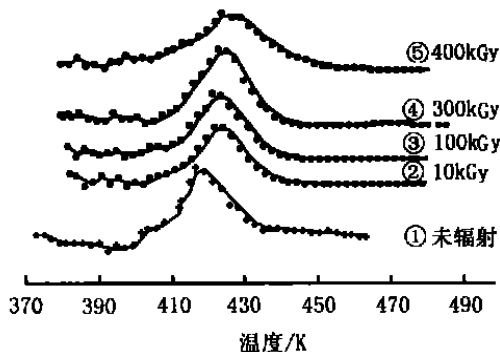


图 5 碳纤维辫/环氧树脂扭辫分析谱图

Fig. 5 TBA analysis curves of C/E composite

3.3 电子束固化对复合材料界面性能的影响

在复合材料成型工艺的研究中,低成本成型技术已成为现阶段研究的热点,其中电子束固化工艺因其固化速度快(最短可达几秒),大大地提高了生产效率,降低了生产成本^[11,12]。但是由于固化过程的缩短,树脂对纤维的浸润时间缩短,同时由于电子束固化机理与热固化不同,电子束固化的复合材料界面性能差的问题。

图 6 是电子束固化碳纤维复合材料的界面性能测试结果。从图中可以看出碳纤维表面未经预氧化处理时偶联剂涂层使电子束固化复合材料界面粘性能略有提高,碳纤维表面经过预氧化处理后制成的复合材料层间剪切强度不但没有提高反而略有下降,但是,碳纤维表面经过预氧化处理之后利用偶联剂改性,其电子束固化复合材料界面性能提高显著,解释这一现象需对碳纤维表面化学成分进行分析。对碳纤维表面化学成分分析结果见表 3。

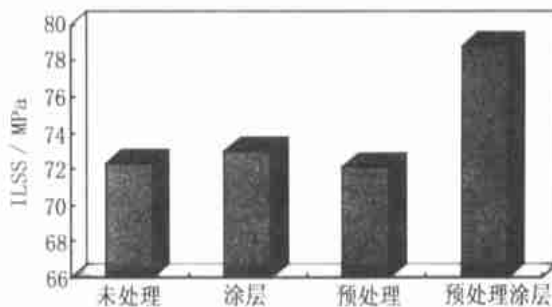


图 6 偶联剂涂层对电子束固化碳纤维复合材料界面性能的影响

Fig. 6 Effects of coupling agents on ILSS of the composites cured by EB

表 3 碳纤维表面官能团相对含量

Tab.3 Relative contents of functional groups on the CF surface

%

条件*	C—C (284.3 eV)	C—H (285.1 eV)	C=N (285.7 eV)	C—O (286.35 eV)	C=O (288.25 eV)	COOH,COOR (289.7 eV)
未处理(曲线)	66.90	3.17	7.23	11.65	6.15	4.90
氧化预处理(曲线)	63.05	1.78	8.09	13.13	7.02	6.98
偶联剂涂层处理(曲线)	54.19	6.82	2.21	28.21	3.26	5.31

*曲线 、 、 为图 5 中曲线。

碳纤维表面经预氧化处理后,含氧官能团和含氮官能团都有所增加。碳纤维表面含氮官能团主要是胺类,从 Lewis 观点讲,胺类物质是碱,碱性物质是较强的质子捕捉剂,严重影响电子束固化过程中阳离子引发剂电解产生的质子酸的催化聚合效果。因此,碳纤维表面在预氧化处理过程中虽然表面含氧官能团增加,但是含氮官能团的影响导致电子束固化复合材料界面粘合强度没有提高。预氧化碳纤维表面经偶联剂处理之后的电子束固化复合材料 IFSS 明显提高,这是由于偶联剂与碳纤维表面含氧官能团和含氮官能团进行化学作用而且对碳纤维表面的胺类物质起到屏蔽的作用。

3.4 超声处理对复合材料界面性能的影响

超声处理技术是一种新型的处理技术,它具有对增强体碳纤维进行表面改性和改善浸胶工艺的双重作用,因此超声处理技术既是一种纤维表面改性技术又是一种新型的复合材料浸胶工艺。

3.4.1 超声处理对树脂表面张力的影响

用超声波处理环氧树脂体系。超声波处理对树脂表面张力的影响,如图 7 所示。

图 7 表明,随超声处理时间的增加树脂表面张力也相应减小。这是由于超声在树脂体系中发生空化效应时产生的瞬时高温的作用结果。树脂表面张力下降有利于纤维与树脂间的浸润,界面相互作用将增强。

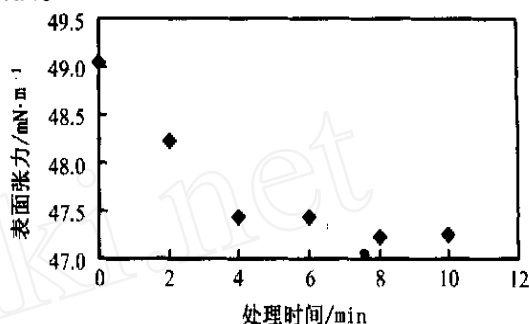


图 7 超声处理时间对树脂表面张力的影响

Fig.7 Effect of ultrasonic treating time on surface tension of resin

3.4.2 超声处理碳纤维/环氧树脂体系对界面剪切强度(IFSS)的影响

超声不同功率作用于未去涂层的碳纤维/环氧树脂体系前后的界面剪切强度变化结果见图 8。

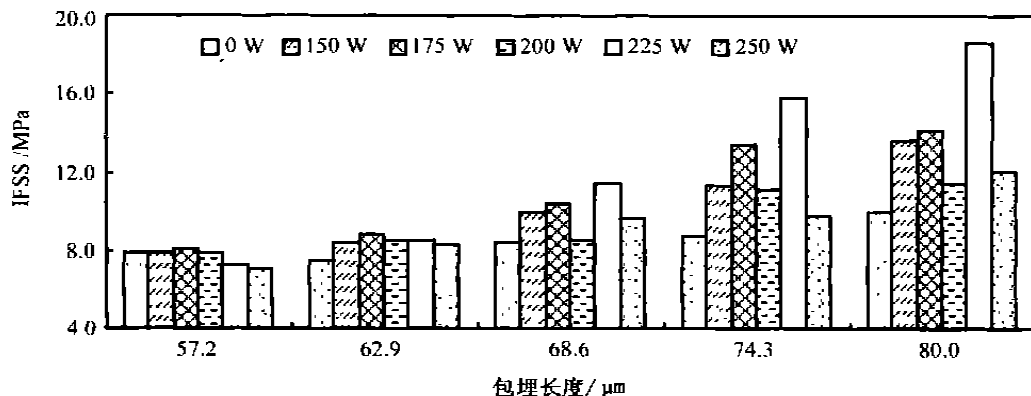
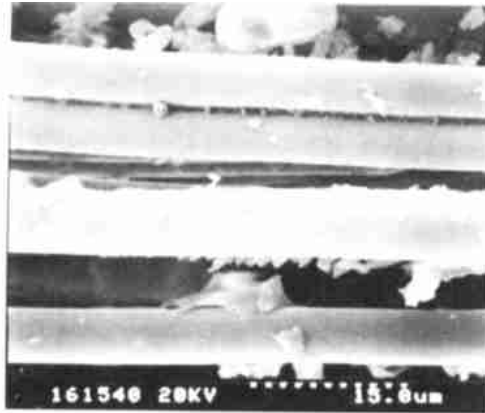


图 8 超声作用于碳纤维/环氧体系对界面剪切强度的影响

Fig.8 Effect of ultrasonic treatment on the IFSS of C/E composite

由图 8 可以看出,用超声处理后的比未处理碳纤维/环氧树脂复合材料的 IFSS 有所提高,并随超声输出功率的增大 IFSS 有增大的趋势。当超声输出功率为 225 W 时,最大提高幅度可达 86.2%,而到 250 W 时 IFSS 又相应减小。这是因为:(1)超声处理可对纤维表面进行清洁工作,减少了界面区的薄弱点;(2)空化作用产生的高压高温,把树脂打入纤维表面的孔隙中,改变了纤维表面性能,在纤维表

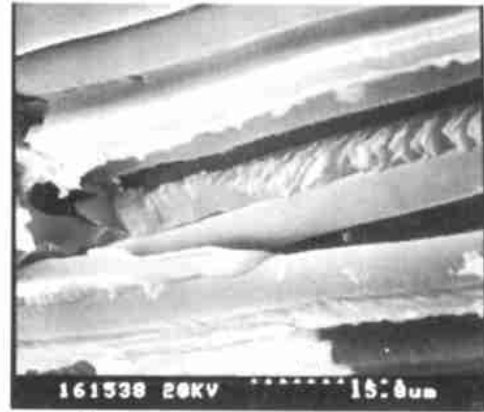


(a) 超声处理前

面引入极性官能团,增加了纤维与树脂之间的化学键合;(3)空化、声流及激波的共同作用,刻蚀了纤维表面,使表面凸凹不平,粗糙度增加,增大了纤维与树脂之间界面的机械结合力。

3.4.3 超声处理前后的复合材料剪切断面处碳纤维的形貌

超声处理前后的复合材料剪切断面处,碳纤维的形貌如下图 9 所示。



(b) 超声处理后

图 9 纤维在复合材料断口中的形貌

Fig.9 Fractographs of fibers in the composites

由图 9 可见复合材料在未超声处理时纤维表面较光滑,表面粘附的树脂少,表现为界面的脱粘。超声处理后,表面粘附的树脂增多,纤维与树脂之间的界面性能得到改善,界面粘合加强。由此可见,超声的作用使界面物理化学状态改变,界面微观性能提高。

4 结论

(1)电化学改性处理不仅可以改变纤维表面的化学成分,而且可对纤维表面进行刻蚀,使表面粗糙,但是纤维本体结构未被改变;此外,纤维表面自由能增加,尤其是极性部分自由能增加显著;因此其浸润性得到改善,这有利于提高复合材料的界面性能。

(2)采用 射线辐射方法对碳纤维进行表面接枝,在空气和溶液介质中处理均可使复合材料界面强度提高。但是通过不同介质的比较发现介质的性质对辐射介质反应有不同的影响,符合自由基接枝反应的规律。

(3)电子束固化复合材料具有弱界面的主要原因是碳纤维表面处理后其化学成分,特别是胺类物

质与电子束固化树脂基体不匹配。电子束固化复合材料中增强体表面经过含氧官能团的导入特别是羟基的增加使碳纤维表面与偶联剂进行共价键合点增加,利用偶联剂与环氧树脂基体之间的化学桥作用使电子束固化复合材料界面粘合性能得到提高。

(4)超声作用对树脂体系和碳纤维表面都有影响。由于超声的空化、声流等作用,使树脂体系表面张力下降,使碳纤维表面变粗糙并在纤维表面引入极性官能团,其综合作用的结果使碳纤维/环氧树脂间的界面性能得到改善,界面剪切强度增加。

参考文献

- 1 Herra P J, Drza L T. Comparison of methods for the measurement of fiber/matrix adhesion in composites. *Composites*, 1992; 3 (2): 1~12
- 2 贺福,赵建国.世纪之交展望我国的碳纤维工业. *化工新型材料*, 2000; 28: 3~7
- 3 Ahearn C, Rand B. The surface treatments of carbon fibers. *Carbon*, 1996; 34: 239~245
- 4 Wu Z H, Pittman Jr C U, Gardner S D. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in

(下转第 29 页)

宇航材料工艺 2002 年 第 1 期

或具有活性羟基的 APPFBOZ 中间体后,树脂体系可以在保持较低粘度的情况下明显提高固化产物的交联密度,成碳率提高到 60% 以上。

(3) PBOZ 中间体的耐烧蚀性能较好,能够作为烧蚀树脂,其烧蚀复合材料的线烧蚀率为 0.184 mm/s,达到烧蚀材料的指标;SRBOZ 中间体中引入 MDABOZ 中间体后复合材料的耐烧蚀性能明显提高。

参考文献

- 1 张开. 粘合与密封材料. 北京:化学工业出版社, 1996 :262 ~ 271
- 2 牛国良. 固体火箭技术, 1998 ;24(4) :64
- 3 魏化震,高永忠,李乃春等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究. 工程塑料应用, 2000 ;28(5) :4
- 4 顾宜,谢美丽,刘新华等. 开环聚合酚醛树脂基玻璃布层压板的性能. 工程塑料应用, 1998 ;26(12) :1
- 5 顾宜,谢美丽,刘新华等. 开环聚合酚醛树脂研究进展. 化工进展, 1998 ;17(2) :43

6 凌鸿,顾宜,谢美丽等. 开环聚合酚醛树脂复合材料的研究 - ALPF3 - EGF 层压板的研制. 热固性树脂, 1999 ;14 (1) :20

7 纪凤龙,顾宜,谢美丽等. 一种新型苯并恶嗪中间体的合成及其固化性能的研究. 塑料工业, 2001 ; (2) : 28

8 Xing N ,Hatsuo I. Phenolic materials via ring-opening polymerization :synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. J Polym Sci. Polym Phys Ed. , 1994 ; 32(5) :921

9 Hyun Jin K ,Zdenka B ,Hatsuo I. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers. Polym. , 1999 ;40(23) :6 565

10 Hyun Jin K ,Zdenka B ,Hatsuo I. Molecular characterization of the polymerization of acetylene -functional benzoxazine resins. Polym. , 1999 ;40(7) :1 815

11 Zdenka B ,Hatsuo I. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazine. J. Appl. Polym. Sci. , 1999 ; 73 :2 937

(编辑 任涛)

(上接第 24 页)

refluxing aqueous NaOH. Carbon , 1995 ;33(5) : 597 ~ 605

5 Wang G Y ,Quirk P R. Surface modification of carbon fibers for advanced composite materials. Polym. Mater. Sci. Eng. , 1993 ;10 :427 ~ 428

6 Desimoni E ,Salvi A M ,Casella I G ,Damiano D. Surface and interface analysis , 1990 ;15 :627 ~ 635

7 Shuji Yvmitori ,Yoichiro Nakanishit. Effect of anodic oxidation of coal tar pitch-based carbon fiber on adhesion in epoxy matrix : part I comparative study of three alkaline solution. Composites Part A , 1996 ;27A :1 059 ~ 1 066

8 Bismarck A ,Kumru M E ,Springer J ,Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. Applied Surface Science , 1999 ;143 : 45 ~ 55

9 Fukunaga A ,Komami T ,Ueda S ,Nagumo M. Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. Carbon , 1999 ;37 : 1 087 ~ 1 091

10 Xie M ,Adams D F. Study of three and four point shear testing of unidirectional composite materials. Composite , 1995 ; 26 (5) : 635 ~ 659

11 Singh A ,Saunders C B ,Barnard J W et al. Electron processing of fiber-reinforced advanced composites[J]. Radiat. Phys. Chem. ,1996 ;48(2) :153 ~ 170

12 Margaret E R , Foster M , Christopher J J et al. Affordable composite structures via electron beam (E-beam) curing [A]. In: 43rd International SAMPE Symposium [C]. [s. l.] : [s. n.] , 1998 :1 660 ~ 1 669

(编辑 任涛)