

# 国外纤维增强复合材料

(第六辑)

42  
58

上海科学技术情报研究所

**国外纤维增强复合材料**

(第六辑)

\*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092 1/16 印张: 7.25 字数: 184,000

1977年8月第1版 1977年8月第1次印刷

印数: 1—3,300

代号: 151634·353 定价: 0.90元

(限国内发行)

# 说 明

本辑介绍碳素纤维的处理和测试,碳素纤维复合材料的制造工艺、性能应用和测试。参加这辑工作的有《科技情报通讯》编辑部。上海新江机器厂、第三机械工业部 621 所、上海碳素厂、上海材料研究所、上海合成纤维研究所和上海有色金属研究所等单位。

由于我们水平有限,在编辑出版工作中可能有错误和不妥之处,请读者指出。

# 目 录

碳纤维的塑化.....	(1)
碳纤维的表面处理.....	(5)
碳纤维的高分辨力的显微镜技术.....	(25)
碳纤维增强热塑性树脂.....	(33)
碳纤维复合材料拉制工艺的进展.....	(39)
热解碳/碳复合材料 .....	(48)
用于鼻端的三向结构.....	(60)
编织间隙对于三维正交碳/碳复合物各项性能的影响 .....	(64)
碳/碳复合材料的超高温烧蚀性能 .....	(73)
在碳/碳复合材料中纤维与基体的相互作用 .....	(80)
烧蚀测量设备对碳/碳头锥性能的影响 .....	(92)
纤维间距对金属基复合材料疲劳特性的影响 .....	(103)
展望全复合材料战斗机设计 .....	(110)
碳纤维刹车片 .....	(112)
轨道飞行器用碳纤维复合材料结构 .....	(113)

# 碳纤维的塑化

## 摘要

能够使高模量碳纤维进行普通纺织操作而无机械损伤的一种高模量碳纤维的暂时塑化法是，使碳纤维暴露在一些诸如溴或一氯化碘的适当试剂中。这些试剂具有能使纤维塑化的效能，可能会使纤维模量值暂时下降。纱在塑态下可以做成各种形状，包括剧烈的弯曲。把增塑剂去除之后，纱就保留了加给它的部分形状。经过溴化和脱溴的纱，其抗拉性能和由它制成的复合物的挠曲性能与未经处理的样品相比没有变化。

## 一、前言

高模量碳纤维在加工过程中需要格外小心，因为纱的个别纤维丝容易折断。纤维丝的部分折断会产生一种含有大量的、以不同角度偏离纱的主要方向的散乱纤维丝的纱。这种含有散乱纤维丝的纱不具有光滑粘附束的外表，而是磨损的毛状外表。当含有这种散乱纤维丝的纱在进一步加工时，有的散杂质料就会断碎，形成一种极短碳纤维的“空气溶液(aerosol)”，有时称之为“飞毛”，不希望它在加工区域内出现。

为了防止纤维丝折断，并使“飞毛”的产生减到最小限度，对待石墨纱的处理就得比普通纺织纤维要小心得多。在典型的情况下，它在大滚筒上行进得较为缓慢，并且在转到卷轴或卷筒时其横向移动不发生突然变化。这种小心谨慎的方法影响了生产的经济效率。其次，高模量碳纤维的纱或纤维束不能通过剧烈的弯头，也不能轻而易举地把它

们压制成象织布那样需要紧装的外形。碳纤维的脆性使它的应用被限制在线带上，和不受机械损伤就能得到良好准直的宽幅织物上。

本文将报告使高模量碳纤维暂时塑化的方法，用这种方法可以对它们进行普通的纺织操作而无机械损伤。

这种方法就是使碳纤维接触一种象溴或一氯化碘这样的适当试剂。这些试剂具有使纤维塑化的效能，可能会使纤维的模量值有所降低。塑态纤维纱的柔性比非塑态的纤维纱大的多，并且塑态纱可以做成那种使非塑态纱足以发生破碎的形状。

然后，从纤维中去除溴塑化剂，去除的方法是把纤维加热到合适的温度，例如，在 $125^{\circ}\text{C}$ 的范围内加热。已经可以确认，当在添加处理后在真空条件下进行加热，即在某些方面类似热塑发泡处理时，块状石墨晶体将出现剥落现象，并在尺寸上增大到 $10\sim 100$ 倍。但是到目前为止所试验的高模量碳纤维就没有发生过剥落，而是在去除添加解质后恢复了原来的尺寸。然而，在去除解质之后纤维保留了处于塑态时的部分形状。据此，便可以使高模量碳纤维做成为具有永久波状的外形。

迄今为止，所作的研究都是用溴和一氯化碘作为添加剂进行的，两者的结果相同。添加剂的反应在液态和气态时都获得了成功，但在液体中对于取得有用结果来说所需要的接触时间要少的多(5分钟或更少)。用溴的处理可以在室内温度下进行，而在用一氯化碘处理时则为了在差不多的时间内取得类似结果，需要在添加期间适度加热。

已经试验了几种纤维，表明塑化的程度

不同。对于脱塑后形状保留的程度,以及塑化和脱塑对于纱和用纱制成的复合材料机械性能的影响,曾取得了详细数据。由于许多商品供应的纤维具有单面漆,它本身就能与增塑剂发生反应,因此,先用氢氟酸把所有纤维进行洗涤,以去除其面漆,然后再行干燥。因此,试样和对照物之间的唯一区别就在于塑化过程中出现的机械操作上。

## 二、实验程序

### 1. 洗 涤

所有纤维均在室内温度下用浓氟化氢处理 30 分钟,然后用冷自来水冲洗 10 分钟,倒去清水并在 48°C 温度下干燥 25 小时,经过这样处理后便不再嗅觉出有氟化氢的气味。

### 2. 溴 化

初步试验表明,有些塑化是通过与液态溴接触 5 分钟而完成的。为了保证完全饱和,表内所列的各项试样被放在液态溴内浸渍 24 小时或在 21°C 温度的溴蒸汽中暴露 4 天。

### 3. 脱 溴

大部分的溴可以通过在短时间内加热到 125~160°C 或在石英碘灯下暴露几分钟的

方法加以去除。由于所有试样都会顽固地保留一些溴,因此,表内列载的试样曾在 100°C 和一个大气压的烘箱内放置了 48 小时,使残余的溴减少到最低限度。

## 4. 纤维说明

所研究的商品供应的纤维均列在表 1 内,该表引用了制造者所提供的的数据。

## 5. 抗拉性能

用环氧水泥把干燥纤维束加在调整片上,留出 5.0 厘米的测量长度。环氧在 60°C 温度下固化 2 小时。纤维-环氧组合体的柔量用下述方法确定:柔量和测量长度的乘积与测量长度的关系线图,然后外推到零测量长度。由于柔量的零测量长度值与观测值相比小到可忽略的程度,因此,直接得出了模量和强度值(采用 0.02 吋/分的应变率)。纤维束的截面面积用线性密度和容积密度以及对纤维束端部的显微照相用测面仪测量来确定。用这两种方法测出的截面面积非常一致。

## 6. 复 合 材 料

用具有 Epon D 熟化剂的壳牌 828 环氧在模子内在标称压力下制成单向复合纤维,并在 100°C 经过 4 小时熟化。把 6×0.25×0.06 吋的棒干切成 0.75 吋长,将末端去

表 1 纤维性能

取样纤维	制造者	抗拉强度 (磅/吋 <sup>2</sup> )	平均强度	抗拉模量 (磅/吋 <sup>2</sup> )	密度 (克/厘米 <sup>3</sup> )
摩达麻 I	摩达麻	360×10 <sup>3</sup>	5 厘米	58×10 <sup>6</sup>	1.86
摩达麻 II	摩根尼特	360×10 <sup>3</sup>	5 厘米	42×10 <sup>6</sup>	1.71
索纳尔 390	联合碳化物公司	—	10 吋	50.5×10 <sup>6</sup>	1.77
VYB 105 1/5	联合碳化物公司	120×10 <sup>3</sup>	10 吋	6.0×10 <sup>6</sup>	1.53
赫尔克里士 HT	赫尔克里士	449×10 <sup>3</sup>	1 吋	35.5×10 <sup>6</sup>	1.80
西利翁-70	塞兰尼公司	250×10 <sup>3</sup>	1 吋	77×10 <sup>6</sup>	1.96

掉不要。为保证纤维被环氧适当浸润, 模子、纤维和树脂都预先加热到  $100^{\circ}\text{C}$  (经历 5 分钟)。挠曲强度和层间剪切强度(表 5)是用 Daniels 介绍的方法确定的, 取跨度/深度 ( $L/d$ ) 比为 6。试验应用了三点弯曲法, 应变率是 0.01 吋/分。

表 2 制造者介绍的摩达麻 I 复合材料的性能

基 体	层间剪切强度	挠曲强度	挠曲模量
60% 体积 壳牌 82 <sup>2</sup>	$L/D=4$ 9300	$L/D=25$ $176 \times 10^3$ 磅/吋 <sup>2</sup>	$L/D=25$ $28 \times 10^6$ 磅/吋 <sup>2</sup>

## 7. 卷曲指数

卷曲指数的定义是: 靠本身重量垂吊的螺旋形纤维的缩短长度除以原来长度。零卷曲指数则表示在人工把纤维缠绕在 0.5 吋直径的玻璃心轴并在进行溴化、脱溴以及把它从心轴上松开并进行试验时, 没有永久应变。

## 8. 传 导 率

另一种得到模量的方法是通过将取样纤维与对照纤维的电导率对标准的关系曲线进行比较而求得。电导率是通过测量一个特定长度纤维束的电流和电压降来确定的。在样品上加上一些引线, 并涂银。为保证测试不受接触效应支配, 确定了电阻率随测量长度的变化。在所有情况下, 电流都保持在  $10^{-2}$  安培左右, 使纤维的加热降到最低限度。

## 三、结果和讨论

关于溴对碳纤维的塑化作用示于图 1 和图 2 内。图 1 为未经处理的索纳尔 390 纤维与经过溴化处理的在 0.5 吋直径的玻璃管上缠绕过的索纳尔 390 纤维的比较。图 2 为在聚四氟乙烯心轴上缠绕过的经过处理的索纳

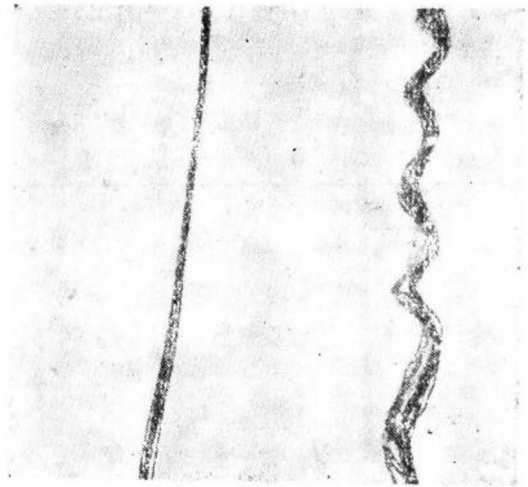


图 1 左: 未经处理的索纳尔 390 纤维  
右: 溴化处理的索纳尔 390 纤维

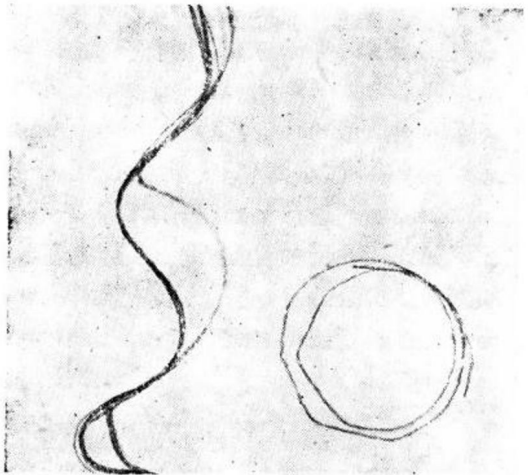


图 2 在聚四氟乙烯心轴上缠绕过的溴化处理的索纳尔 390 纤维。注意急剧弯曲之处

尔 390 纤维, 它表明可以很容易地得到适当的弯角。在没有遇到大的变形应力之前, 这种形状一直被保留了下来。卷曲指数(表 3)表明, 有的纤维保持塑性变形比别的纤维容易一些, 并且处理的方式对卷曲指数有影响。表 3 还列出了四天之后吸收的溴蒸汽量以及剩余的溴含量。碳纤维的卷曲指数是所取得的塑化程度、脱塑量和所要求的几何形状的函数。如果纤维在塑化之前不进行洗涤, 溴就不但能和纤维本身而且可能与纤维的面漆

发生相互作用。在有些情况下,如果溴化前不去除面漆和表面脏污,也确实能观测到卷曲指数和复合物层间剪切强度有所提高。

表3 溴化处理性能

纤维取样*	卷曲指数		塑化程度	残余溴
	汽化处理	液化处理		
CL 70	0.15	0.35	吸收重量百分比 5.2	重量百分比 0.12
Th 390	0.51	0.35	14	0.78
Mod I	0.24	0.05	1.8	0.03
Mod II	—	0.05		
VYB	0.23	0.10		
Hrk. H. T.	—	0.34		

\* CL=Celion; Th=Thornel; Mod=Modmor; Hrk=Hercules.

溴化作用对洗涤过的纱的机械性能(表4)或对其复合物的性能(表5)无显著影响。洗涤后的索纳尔 390,其表面面积在进行溴化处理时从 0.55 减小到 0.50 米<sup>2</sup>/克。电子扫描显微图表明,进行溴处理时表面形态没有变化。如同表 3 所示,在进行低温热处理后,纤维保留了少量的溴。关于由这些原料制成的复合物在长期使用上是否会受残余溴的影响,尚不明确。

表4 纱的性能

纤维	抗拉强度 (试验/对照物)*	抗拉模量 (试验/对照物)	电导率 (试验/对照物)
	(磅/吋 <sup>2</sup> )	(磅/吋 <sup>2</sup> )	(欧姆·厘米) <sup>-1</sup>
CL	145/152 × 10 <sup>3</sup>	47.3/47.1 × 10 <sup>6</sup>	1560/1580
Th 390	106/109 × 10 <sup>3</sup>	34.5/36.9 × 10 <sup>6</sup>	1230/1200

\* 试验=经过溴处理后的纤维;对照物=原来的纤维。

表5 复合物的性能

纤维	破坏的方式*	抗裂强度 (试验/对照物)	层间抗剪强度 (试验/对照物)
	(试验/对照物)	(磅/吋 <sup>2</sup> )	(磅/吋 <sup>2</sup> )
Th 390	混合的/混合的	94/95 × 10 <sup>3</sup>	8.34/8.29 × 10 <sup>3</sup>
Mod I	剪/剪	(不适)	9.23/9.38 × 10 <sup>3</sup>

\* 试验=经过溴处理后的纤维;对照物=原来的纤维。

Marieg 和 Mering 讨论了理想石墨用溴作为添加剂的问题,溴的吸收程度是对石墨化程度的衡量。把溴加入理想的石墨晶体将形成化学式近似为 C<sub>8</sub>Br 的物质,它具有不连续的 X-射线衍射图。通过添加处理, C<sub>8</sub>Br 的石墨晶体层面被分开为从常态的 3.35~7.05 Å。在大部分溴被去除后得到一个“剩余化合物”,它在加热后会使晶体剥落。剥落结果将使样品尺寸增大很多倍。

此处所研究的溴对纤维的作用称为塑化而不是添加,因为纤维所吸收的溴从形成 C<sub>8</sub>Br 的需要来看,比率很小。从 X-射线衍射图看不出层间平面间隔的扩大,并且纤维在浸入液态溴以后进行 24 小时的 200°C 加热或用溴-硝基甲烷溶液进行溴化,不会造成剥落。

本文所介绍的塑化机理,看来与聚氯乙烯用二辛酸盐塑化时更相似,而不是与石墨纤维暴露于钾时的添加化合物的形成更相似。在后一种情况下,相当多的钾被吸收,并且观察到对应于 C<sub>8</sub>K 和 C<sub>16</sub>K 化合物的 X-射线图。钾除了形成添加化合物和添加玻璃碳与结晶碳之外,还把氮气和氦气所不能进入的气孔填满。可以假定,纤维内只有不通气的气孔充填有液态溴,然而这种假设解释不了塑化物模量低的现象,因而必然是出现某种膨胀形式。Herinokx 等在室温下测试了添加钾的纤维抗拉模量(如同含有大浓度的钾的添加纤维),并发现与未经处理的纤维比较变化不大。但发现强度的减小相当大。他们得出结论,碳结构决定在纤维方向上的机械性能。溴化处理过的纤维能够形成并保持剧弯,说明在塑化状态下横向模量是可能受到影响的。在样品被强制为变形状态而去除增塑剂之后,碳纤维结构便松弛为低能状态,与原来状态不同。

参考文献 11 篇(略)

译自 «Carbon Fibers, Their Place in Modern Technology» 1974, p. 16~19.



# 碳纤维的表面处理

## 摘 要

研究了碳纤维表面处理的三种方法。发现氧化处理一般来说是缓慢的，但在有些情况下是非常有效的。比较起来还是液相氧化好一些。气相法一般对纤维抗拉强度是有害的。氧化处理使在纤维上产生碳状表面。溶液还原法是最有效的，能使复合材料剪切强度提高到 12000 磅/吋<sup>2</sup>\*，这在目前高模纤维 ( $5 \times 10^7$  磅/吋<sup>2</sup> 以上) 已报道的剪切强度中是最高的。这种方法是快速的，需要的处理时间不到一分钟。如果与通常所用的氧化处理所需几小时相比，这种方法就具有很大的工业价值。

纤维表面的特性与纤维到底是石墨状表面的高模纤维有关呢还是碳状表面的低模纤维有关。表面碳的特性能在很大范围决定表面对基体树脂活性的大小以及对最终复合材料剪切强度的大小。碳状表面对于发展高剪切强度的复合材料是重要的。还有其它几个因素，例如表面积，官能度以及浸润性，对于提高复合材料剪切强度是次要的。

## 一、引 言

碳纤维是近年来最有希望的新材料之一。在把它们用于增强塑料复合材料的技术研究中，高模量和高强度的纤维受到了很大的重视。以碳纤维复合材料的比模量和比抗拉强度与其它工程材料相比，就可以显出此种材料令人瞩目的优点(图 1)。目前碳纤维还比较贵(每磅一百到几百美元)，这限制了它的应用，主要用在节约重量非常可贵的地

方。但是，当碳纤维大量生产时，估计价格将降到每磅五美元。降价后，碳纤维就能比较普遍地应用，例如：运动器械、电缆、民用建筑物、桥梁以及汽车等。

碳纤维的其它一些特殊重要性能有：热稳定性和化学稳定性，电导性，摩擦系数和热膨胀系数小，经周期拉伸疲劳后强度保存率高，以及耐湿性好等。碳纤维还有另一个特殊的优点是，生产的碳纤维有各种机械强度，可供挑选其特定性能来作特殊应用。纤维的拉伸强度为 200,000~450,000 磅/吋<sup>2</sup>，模量为  $25 \sim 80 \times 10^6$  磅/吋<sup>2</sup>。在实验室已制成抗拉强度为 550,000 磅/吋<sup>2</sup>，模量为  $110 \times 10^6$  磅/吋<sup>2</sup> 的碳纤维。根据石墨晶须的早期工作，在理论上能达到的合理目标将是一种具有抗拉强度为  $1 \times 10^6$  磅/吋<sup>2</sup> 和模量为  $100 \times 10^6$  磅/吋<sup>2</sup> 的纤维。

高模量、高强度纤维都是用相当便宜的商业供应的聚合物纤维进行热解制成的。最常用的两种原纤维是粘胶纤维和聚丙烯腈。市场上出售的粘胶纤维制成的碳纤维是由 1440 根直径约为 7 微米的纤维组成的连续丝纱。聚丙烯腈制成的碳纤维一般是由 10,000 根丝组成的纤维束(纤维束是不加捻的一大股单丝)。最近，聚丙烯腈制成的纤维生产两种，一种是 40,000 根单丝的大束和一种是 5,000 根单丝的小束。由其它原料，例如沥青，聚苯并咪唑，聚乙烯醇以及酚醛纤维等制造碳纤维是有希望的，但是尚未成为商品。

尽管碳纤维是令人感兴趣的，有希望的，并且在复合材料的应用方面技术已经相当成熟，但是仍存在着一些问题。其中最重要的问题是界面积以及提高纤维和树脂间的结合

\* 1 磅/吋<sup>2</sup> = 0.07031 公斤/厘米<sup>2</sup>——译者注。

力。基体树脂和碳纤维之间形成的弱结合力曾是很多人致力研究的课题,但是,至今许多相互作用的因素所起的作用还没有完全弄清,并引起许多争论。典型的是衡量纤维-树脂结合力的层间剪切强度,在未处理碳纤维-环氧树脂复合材料中为3,500磅/吋<sup>2</sup>左右,而其它增强纤维(玻璃纤维和硼纤维)复合材料的层间剪切强度大于15,000磅/吋<sup>2</sup>。一般通过纤维的表面处理来解决碳纤维剪切强度问题。

至今,表面处理方法中用得最广泛的是通过各种方法氧化纤维表面。这种处理方法能得到人们预期的结果,但也生产了不希望有的结果。大部分氧化处理需长时间曝露在氧化环境中,虽然提高了复合材料的剪切强度,但有时也会使纤维的抗拉强度降低。

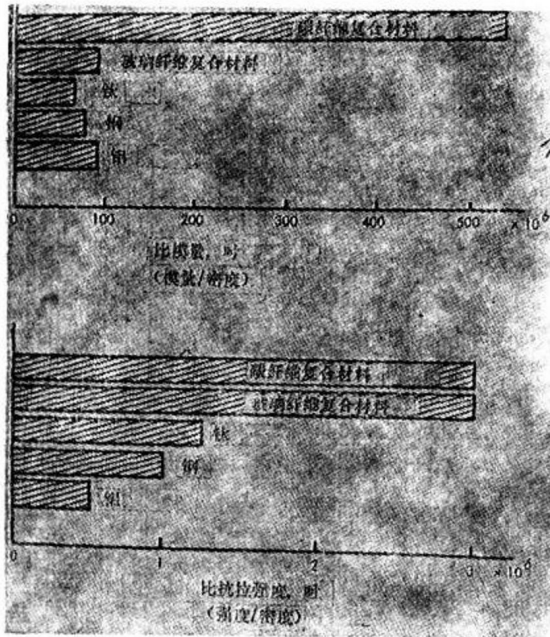


图1 碳纤维复合材料与其它工程材料的性能比较

本研究的目的是进一步了解高模量、高强度纤维的结构和表面,并在此基础上研究碳纤维表面处理的新方法。评定处理效果的标准是:1)增加复合材料的层间剪切强度(赶上或超过制造厂);2)纤维的拉伸强度降低得少或不降低;3)得到满意的结果所需的处理

时间短。纤维的结构用扫描电子显微镜和透射电子显微镜以及光学显微镜(偏振和感光色)来分析。这个工作在NOLTR 71-166中已有报道。纤维的表面用喇曼光谱,气相色谱,X射线色谱,以及纤维的浸润性、表面能和表面积的测定来进行分析。纤维用氧化、蒸汽沉积以及溶液还原等技术进行表面处理。纤维处理的效果用喇曼光谱以及表面能和表面积的测定来鉴定。本研究的目的是通过更好地了解剪切强度问题,以及解决这个问题的特殊方法来改进碳纤维复合材料的全面性能。

## 二、背景

### 1. 纤维表面和表面化学

有关纤维表面,表面化学以及表面处理的工作是由于碳纤维复合材料层间剪切强度低而引起的。这个工作现在已分成许多学科和部门。

有关纤维表面的早期工作是测量纤维的表面积。用BET氮吸附法测未处理纤维的面积为0.25~1.0米<sup>2</sup>/克。各种处理法使表面积增加到2~10倍。这种表面积的增加常常伴随着复合材料剪切强度的增加。有些纤维在升温时有排气性,这也能使测得的表面积增加,但是,由这些排气纤维制成的复合材料的剪切强度并不增加。这就能得出这样的结论,而且已为一些研究工作者所证实,纤维的表面积不能作为影响复合材料剪切强度的唯一因素。表面积和剪切强度之间的关系可能是不适用的,一个原因是测得的所增加的表面积是由直径为6~20Å的细孔所造成的。这样的细孔小到连树脂分子都进不去,因此,有效的表面积比测得的面积小得多。

纤维表面的扫描显微镜照相表明,纤维表面按微细度量是十分粗糙的。在某些情况下,通过处理虽然表面积增加了,但纤维表面

变光滑了些。这种表面积的增加也是很小的细孔引起的。在高倍显微照相中,纤维表面显得更粗糙些。

从化学上来说,纤维表面含有一种或多种含氧官能团。在未处理纤维表面上有低浓度的羧基和羟基。碳纤维表面还有其它官能团,包括巯基和内酯类基团。经过表面处理,复合材料剪切强度的增加是由于纤维官能度增加了。可是,当研究者在处理了纤维,证明随着官能度的增加剪切强度有了增加之后,又再破坏官能度的时候,复合材料依然保持着提高了的剪切强度。

为了表征纤维表面,近年来采用了一种新技术,这种方法就是用喇曼光谱。从纤维的喇曼光谱可以确定碳在纤维表面是以碳的形式还是以石墨的形式出现。晶体的外观尺寸以及相对边棱差错量,孔隙和晶棱可以计算而得。得出了这些数据和未处理纤维复合材料剪切强度之间的关系。

有关纤维表面的最后一个问题是树脂基体对纤维表面的浸润性,以及基体树脂与纤维表面之间的反应性。至今这些因素还未完全研究清楚,或者说还不能定量地描述。用气相色谱仪研究纤维表面反应性表明,纤维对各种吸附气体有一种增加的亲和力。有些处理增大了吸附系数,而另一些处理则减小了吸附系数。这些吸附系数与纤维或复合材料的性能无关。

因为测量技术的缘故,碳纤维浸润性是个困难的课题。早期工作是间接用石墨试片来代替纤维本身。用石墨试片来模仿纤维表面是不可靠的。试过直接测量接触角的方法,但是,这些结果都还没有结论。曾经报道过一个值是46达因/厘米。这个值很接近于一般环氧树脂表面张力的值(44达因/厘米)。另一个新方法是,根据吸液速率的测定来计算接触角,这种方法有些希望。要可靠地测量出碳纤维的临界表面张力是困难的,这是因为纤维的直径小,表面不规则以及方法本

身具有局限性。

## 2. 表面处理

纤维表面处理的目的是通过改变纤维表面来提高复合材料剪切强度。在过去,许多处理方法是保密的。最经常使用的方法可以分为两种类型——液体的和气体的氧化处理。液体氧化能使复合材料的剪切强度增加一倍,而纤维的拉伸强度则略有下降(4~6%)。剪切强度增加一倍,例如,从未处理高模量纤维的4000磅/吋<sup>2</sup>左右增加到8000磅/吋<sup>2</sup>。一般的液体氧化处理有:硝酸煮沸,氢氧化钠电解氧化以及用次亚氯酸钠的英国处理法气体氧化对纤维的影响不一,在某些情况下,纤维的拉伸强度下降很大(12~25%),而复合材料剪切强度并不是总增加的。典型的气体氧化处理有空气和臭氧氧化。

制造商用氧化处理法虽然取得了相当满意的结果,但处理时间往往是很长的(从几小时到几天)。图2所示的是在次亚氯酸钠氧化的情况下,剪切强度与处理时间关系的图解。其它的氧化处理,也得到了类似的结果。

还研究过纤维表面处理的其它方法。其中许多方法的原理是把一种材料加到纤维表面上。类似用于玻璃纤维的偶合剂是无效

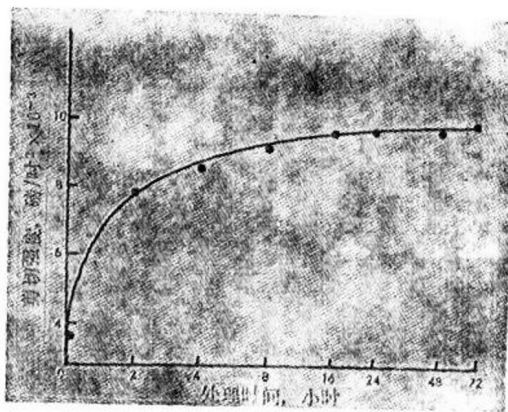


图2 在次亚氯酸钠氧化处理情况下,剪切强度与处理时间的关系

的。用聚合物涂层和金属涂层也试过,结果都不理想。一种有效的方法是,在纤维上生长碳化硅晶须。用这种方法,可以使复合材料剪切强度和横向拉伸强度都增加。

### 三、实验部分

#### 1. 引言

表1所列的是本研究所用的纤维以及它们的机械强度。不是所有的纤维都用于每一个研究阶段。

纤维内部晶体的尺寸和取向度在很大程度上决定着纤维的机械性能。更重要的是,表面的晶体取向度以及细孔,孔隙,位错等决定了与树脂相粘结的表面的状况。因为,改善剪切强度的很多办法是通过改变纤维表面来增加与树脂的粘结力,所以尽可能弄清纤维表面情况是很重要的。如果对纤维表面有了较好的了解,那么更有效地处理纤维表面

的方法显然就容易找到。我们的实验方法就是以这个论点为基础的。

#### 2. 表面处理

(1)引言 研究了三种基本的表面处理 方法:氧化法,蒸汽沉积法以及溶液还原法。氧化处理一般是成批的,需要的处理时间长。其它的处理方法尽可能是连续的,以使纤维处理成为连续制造过程的一部分,并尽量缩短时间。处理所用的纤维是从厂方买来的未处理纤维。

(2)氧化法 氧化处理可以分为液体处理和气体处理。研究的三种液体处理法是:硝酸煮沸,次亚氯酸钠以及电解 NaOH。前两种方法操作过程基本相同。把纤维绕在玻璃管上,并在较高温度的氧化溶液中浸一定的时间。在硝酸煮沸法中,纤维在60%的硝酸溶液中,120°C回流温度下浸3~60小时。然后,将纤维上所有残存的酸洗去。由于前期

表1 碳纤维及其机械性能(厂方公布的数值)

纤维	处理状态	拉伸模量, $\times 10^{-6}$ 磅/时 <sup>2</sup>	拉伸最大强度, $\times 10^{-3}$ 磅/时 <sup>2</sup>	复合材料剪切强度, 磅/时 <sup>2</sup>	
HMG 50 (粘胶丝)	已处理*	45~53	200~275	7000	
	未处理	45~53	230~330	4000	
Thornel 50 (粘胶丝)	已处理*	45~55	175~220	7500	
	未处理	45~55	230~285	3500	
Courtalds (聚丙烯腈)	HMS*	50~60	250~350	8500	
	HM	50~60	250~350	3000	
	HTS*	32~40	300~400	14000	
	HT	32~40	300~400	6500	
Modmor I (聚丙烯腈) I	已处理*	55~65	200~300	8000	
	未处理	55~65	200~300	3000	
	II	已处理*	35~45	350~450	15000
	II	未处理	35~45	350~450	7000
Fortafil 6T (聚丙烯腈)	已处理*	60	400	8000	
Thornel 755 (粘胶丝)	已处理*	75	400~425	6000	
VYB	未处理	6	170	13000	

\* 此处所示已处理是指所买到的纤维由厂方已进行了专门的处理。

工作都用的是这种方法处理过的纤维只用来分析氧化对纤维表面的影响。在次亚氯酸钠处理法中，别的作者研究过 5.5~10% (pH 5.5) 的溶液。在 45°C 下要浸泡 72 小时才能得到满意的表面氧化。加入醋酸生成次亚氯酸能缩短时间。因为这种方法在工业上得到应用，所以用厂方处理过的纤维来研究处理对纤维的影响。

电解 NaOH 处理法与其他两种液体氧化法不同，它是一个连续的方法。用 5% 的 NaOH 电解溶液，处理时间 3 分钟。为了得到足够的电流密度，电流要升到 1.0 安培。一些作者曾研究一种最好的电流密度。电解氧化装置的略图如图 3 所示。牵引速度是每分钟 10.5 呎，在 150°F 干燥管中通过的时间是 25 秒。评价了电解氧化法对纤维表面和纤维机械强度的影响。

曾研究过用空气，臭氧以及 RF Plasma 的气体氧化。一般这些处理都不如其它方法满意，因为它导致纤维拉伸强度的降低。所以，本方案中没有考虑这些方法，处是，最近有报道，潮湿空气氧化能有效地提高剪切强度，而不降低纤维拉伸强度。

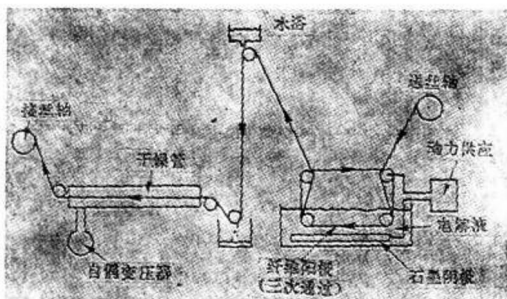


图 3 碳纤维表面电解氧化装置简图

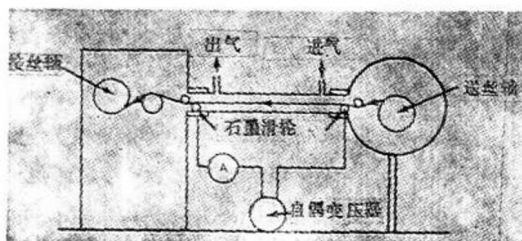


图 4 纤维电阻处理装置简图

(3) 蒸汽沉积法 研究了三种蒸汽沉积处理。前两种 (SiC 和 FeC) 是用气体发生器来进行的，而第三种 (CH<sub>4</sub>) 是直接气相。所用的气体发生器只是一个装有一部分溶液的烧瓶，用载气，氮气或氩气，充入溶液产生气泡。用于 SiC 处理的溶液为氢化硅，用于 FeC 处理的为五羰铁。从烧瓶中出来的气体被引入电阻处理器 (图 4)。纤维连续通过处理器，电流通过石墨滚把纤维加热到所需的温度 (400~1600°C)。对于一根纤维纱要 1.5~3.0 安培，而对于纤维束要 15~20 安培。用光学测温计来测量纤维温度。通过处理器的牵引速度为每分钟 10.5~5.25 呎，使处理时间分别为 6 秒和 12 秒。还研究了不同的处理温度和气体流动速度。对于甲烷处理、甲烷气体直接引入载体气体气流，甲烷与热纤维 (1200°C) 一接触便分解。蒸汽沉积法处理的纤维，测量了纤维的拉伸强度和复合材料的剪切强度。

(4) 溶液还原法 溶液还原处理一般为两步法。第一步，纤维通过溶液并且干燥。第二步，加热纤维使沉积在其表面的物质热分解，生成能与碳纤维起反应的分解产物。完成这两步的设备是图 5 所示处理部分和图 4 所示的反应部分。在处理部分，纤维先通过溶液，然后通过加热干燥管，除去溶剂。热空气吹入管道的方向与纤维移动方向相反。(详细的处理参数见附录 E)。在反应部分，除了用惰性气体作载体外，方法与蒸汽沉积法一样。为了清除系统中的氧化，处理前要通入气体

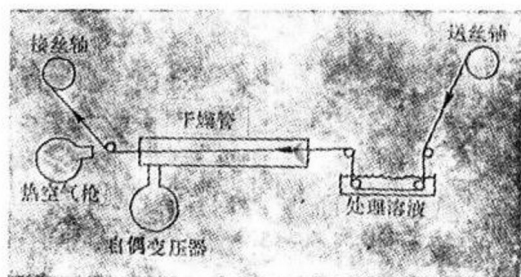


图 5 溶液处理装置简图

10 分钟, 每分钟应通气 3 升。成功的处理溶液是三氯化铁 (1~5% 的苯溶液和水溶液), 二茂铁 (1~3% 的甲苯溶液) 和苯代聚对二氯萘 (0.1% 的氯仿溶液), 其它不这么成功的处理溶液有亚铁氰酸铵, 草酸铁, 柠檬酸铁, 硫酸亚铁铵, 以及乙酰丙酮铬。对于成功的处理法对纤维和复合材料的影响进行了评价。

### 3. 处理过和未处理纤维的特性

(1) 引言 用各种方法来表征纤维的物理性能, 化学性能和表面性能以及所用的处理方法, 目的是为了广泛地了解纤维表面以及表面处理所能测量出的影响。

(2) 表面积 表面积由氮的吸附等温线来测量。用于这种测量的标准仪器放在华盛顿海军研究实验室。表面积用 Brunauer, Emmett, 和 Teller (BET) 公式计算此方法的详细说明见附录 A。对已处理和未处理纤维的表面积进行了比较。

(3) 表面浸润性 为了增加树脂基体和碳纤维的粘结, 主要要使液体树脂充分地浸润纤维, 使直接接触的界面积增大。当纤维的表面能大于液体树脂的表面能时, 这种条件便自然产生。液体树脂表面张力的测定是一个已经成熟的方法。可用 Cenco-du Nouy 张力计法。测量纤维的临界表面张力则试用了几种不同的标准方法。因为碳纤维的直径小 (7~10 微米), 所以标准接触角方法使用有困难用此法得到的测量值从  $12^\circ$  变动到  $72^\circ$ 。由此估计临界表面张力为 40 达因/厘米到 25 达因/厘米之间。漂浮法也可以作为纤维临界表面张力的测量方法。这种方法是纤维密度与漂浮液体密度的差值小, 不规则的纤维表面以及纤维面积与体积的比值大。

研究了一种测量碳纤维临界表面张力的新方法。这种方法类似于测量液体表面张力的环法, 在此使用的白金环完全被液体湿润, 为了测量纤维的临界表面张力, 把一股纤维

按在金属丝固定架上, 使形成一个三角形 (图 6)。然后这个纤维环再用已以标准扭力秤环法测得表面张力的液体来校正。用具有足以浸润纤维的表面张力的液体来测定校正常数 (此法的详细讨论见附录 B)。然后用纤维环来测量其它液体和基体树脂的表面张力, 用测量值对已知值作图。当液体不完全浸润纤维时, 画出的是条直线, 在该点上斜率变化。这种方法还有几点困难: 在每次测量后纤维必须洗干净并且干燥, 因为纤维表面的水份和溶剂对测量的影响很大; 往金属丝固定架上挂纤维有点麻烦; 以及要使纤维三角形形成的平面平行于测量液体表面是困难的。然而, 这些困难不是不能克服的。已发现, 在液体不浸润纤维范围内所作的湿润性直线斜率决定于被测纤维的类型。比较了已处理和未处理纤维的浸润性。

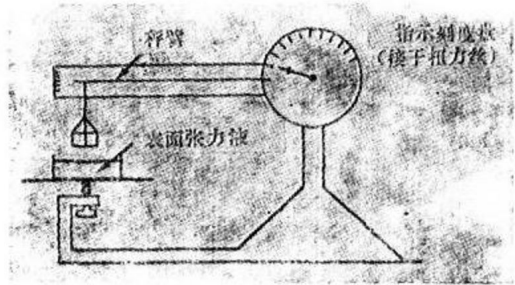


图 6a 装有纤维环的扭力天平简图

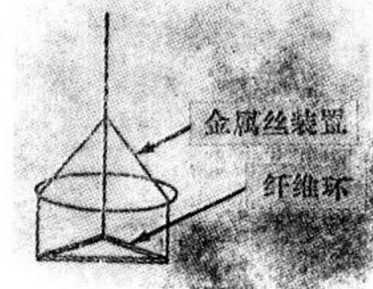


图 6b 挂纤维的铁丝固定架详图

(4) 表面形态 已处理和未处理纤维的表面形态用扫描的和透射的电子显微镜来测定。因为以前许多工作是做未处理纤维的, 所以现在工作大部分努力集中在处理后的纤维表面。扫描电子显微镜 (SEM) 观察用的纤

维是这样制备的, 把它装在有导电银涂料的支钮上, 用蒸汽蒸发法在纤维上先沉积上一薄层碳, 然后再沉积上一薄层(200Å)金使之导电。因为纤维表面不规则以及直径小, 所以碳层是必需的, 碳转移到不会有金的部分。然后用标准的方法把纤维放在 Ultrascan SM-2 扫描电子显微镜下观察通过复制的方法制备用于透射电子显微镜(TEM)观察的纤维表面层, 把醋酸纤维素覆盖在纤维表面上, 把醋酸纤维素剥下, 以及用铬造影, 然后涂上碳反转层。被涂的塑料放在显微镜的栅板, 用丙酮溶去塑料, 留下供观察用的薄复制层。

(5) 气体色谱反应性 测量纤维表面反应性的一种方法是把纤维作为气体色层柱的填料。让各种蒸气通过此柱, 填充纤维对于吸附蒸气的亲和力可以通过用波峰底宽来表示的脉冲保持时间来测量(详见附录 C)。从峰宽计算出的吸附因子  $K$ , 是量度纤维对以给定速度流动的蒸气吸附随后解吸附保持体积或保持时间。玻璃柱子长 6 呎, 直径为 8 毫米, 填充 7 克纤维。连续长纤维用真空吸入法从柱子的一端装入。反应性的测量是用 F&M 720 双柱气相色谱仪来做的。不含氧基团的化合物: 正己烷, 以及含各种氧基团的化合物: 甲醇, 乙醚, 乙酸, 乙二醇和水等组成六种吸附蒸汽, 每次取一微升注入柱中。计算和比较了已处理和未处理纤维在室温, 120°C 和 220°C 下的吸附因子。

(6) X 射线色谱 波长分散不一的 X 射线曾用作分析纤维结构的一种标准方法。X 射线色谱是一种类似材料分析的方法。这种方法分析特征 X 射线的各种能量而不是波长。X 射线色谱分析与扫描电子显微镜联用, 显微镜的电子束作为 X 射线激发源。检查了含有能检出元素(Na 以下的元素检不出来)的已处理纤维的表面, 特别是含 Fe 和 Si 的已处理纤维的表面。从核双极 EDAX 504-A X 射线分析仪输出的信号反馈到电子显微镜, 在阴极射线管上显示。以测定纤维

表面有关元素的分布。

(7) 喇曼光谱 喇曼光谱对于鉴定不同形式的碳是有用的。激光发展作为强光源使碳和石墨的喇曼光谱分析成为可能。完全石墨化的材料和天然石墨单晶在  $1575\text{ cm}^{-1}$  上有一个喇曼峰。其它形式的石墨和碳在  $1355\text{ cm}^{-1}$  上有第二个峰, 这个峰的强度与样品中的非石墨化的碳量成正比, 又是石墨晶体尺寸的反比例函数。从两个峰的相对强度可以计算样品表面晶体平均表观尺寸。(更详细地讨论见附录 D)。由于石墨的高消光系数, 激光不能深透入试样, 所以只有薄表面层提供信号。对于碳纤维, 两个峰的强度比与表面晶体尺寸以及晶界数量, 位错晶棱和孔隙的数量有关。处理过和未处理的纤维放在专门的试样夹持器上, 使纤维稳定在激光中。纤维是这样放的, 使光, 试样和光谱仪在一个平面上。纤维与入射光成一小角度( $20^\circ$ ), 见图 7。光源是 1000 mW 的可干涉

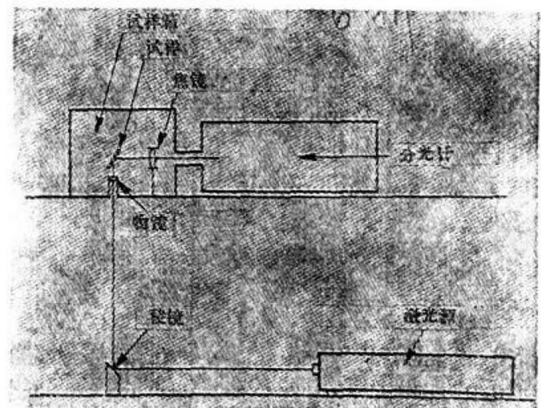


图 7a 列示样品位置的激光喇曼光谱仪的简图

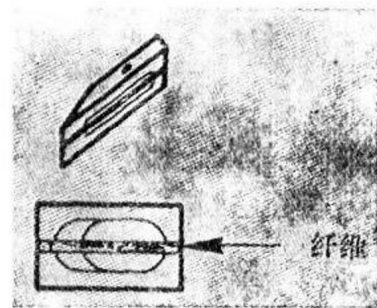


图 7b 纤维样品夹持器的详图

的散射氩离子激光，有一个 Spex 1401 双单色器光谱仪，监控从试样来的散射光。用一大束纤维(1000~2000 根丝)，并且调整激光源不使纤维燃起来。消除 4880 Å 光(激光的波长)的滤波器放在光谱仪的狭缝入口处，以便在有关的区域排除“阴影”背景。重要的是使纤维的表面要落在物镜的焦点上，并使信号聚焦在光谱仪的狭缝上。做了几种不同类型的已处理和未处理纤维的光谱。

#### 4. 试 验

(1) 抗拉强度 纤维抗拉强度按标准纤维试验方法测定。把纤维单丝或纤维束浸入树脂浴，取出并晾干，以及在拉伸下固化(树脂成型和固化条件见附录 F)。固化好的纤维切成一段段 8 吋长的试样。将卡片胶在纤维上，制成所需的测量长度(2 吋)，以便测试设备能较好地夹持纱。

每个样品取 7~10 根试样，在 Instron 试验机上试验。纤维的抗拉强度由纤维的横截面(由纤维的密度和单位长度的重量测得)和断裂载荷计算得到。

(2) 剪切强度 复合材料层间剪切强度用短梁法测定，试样从 NOL 环上切取。宽 0.25 吋的试样加工成标距长 0.5 吋，以及厚 0.125 吋。这就使长/厚比为 4:1，而不是通常的 5:1。这个比值对于防止试样中产生弯曲破损和保证真实的层间破坏是必须的。剪切强度超过 11,000 磅/吋<sup>2</sup>的复合材料，弯曲破损无论如何总是要出现的。在这种情况下，真实的剪切强度高于计算值。试样(取 5 根)按三点剪切加载在 Baldwin 试验机上试验。剪切强度由破坏载荷和纤维的横截面计算(剪切强度=3/4 载荷/面积)。首先评价了表面处理对复合材料剪切强度的影响。

(3) 破坏形态 研究了复合材料的剪切破坏是发生在基体树脂内，还是发生在纤维-树脂界面或在纤维的外表层内。破坏试

样放在扫描电子显微镜下检查，以确定有否象玻璃纤维复合材料剪切破坏时经常看到的那样，有树脂依然与纤维相粘结的形迹。试样也可以这样制备，使在拉伸载荷下纤维束产生剪切或者使纤维脱离周围的树脂而被拉出。然后树脂的剪切表面用喇曼光谱来检查，确定是否有依然与树脂相粘结的碳或石墨的薄层，从而知道破坏是否发生在纤维本身。

### 四、结果和讨论

#### 1. 表面处理

(1) 氧化法 氧化处理是早期研究者力图解决复合材料剪切强度问题的第一条途径。本文主要研究各氧化处理对纤维表面的影响。这些处理方法对机械性能的影响结果列于表 2。液相氧化使剪切强度增加一倍，而纤维抗拉强度仅稍有降低。气相氧化法则相反，复合材料剪切强度只有少许增加，而纤维抗拉强度则大为下降。对于这两种氧化法产生的不同影响，一种解释是纤维被液体和气体侵蚀情况不同。液相氧化一般限于表面层附近，而气相氧化对纤维渗透较深，特别是在

表 2 氧化处理结果

氧化方法	平均抗拉强度影响	平均剪切强度影响
液相		
HNO <sub>3</sub> 煮沸	-6%	+100%
电解 NaOH	-4%	+120%
次亚氯酸钠*	—	+100%
气相		
空气**	-23%	+0.6%
RF Plasma	-12%	+10%

\* 纤维制造厂处理

\*\* 另一些研究者用空气氧化得到了较好的结果

注：上述结果是用 HMG-50 和 Thornel 50 纤维得到的，未处理的纤维性能如下：

抗拉强度 265,000~285,000 磅/吋<sup>2</sup>  
 复合材料剪切强度 3,800~4,200 磅/吋<sup>2</sup>



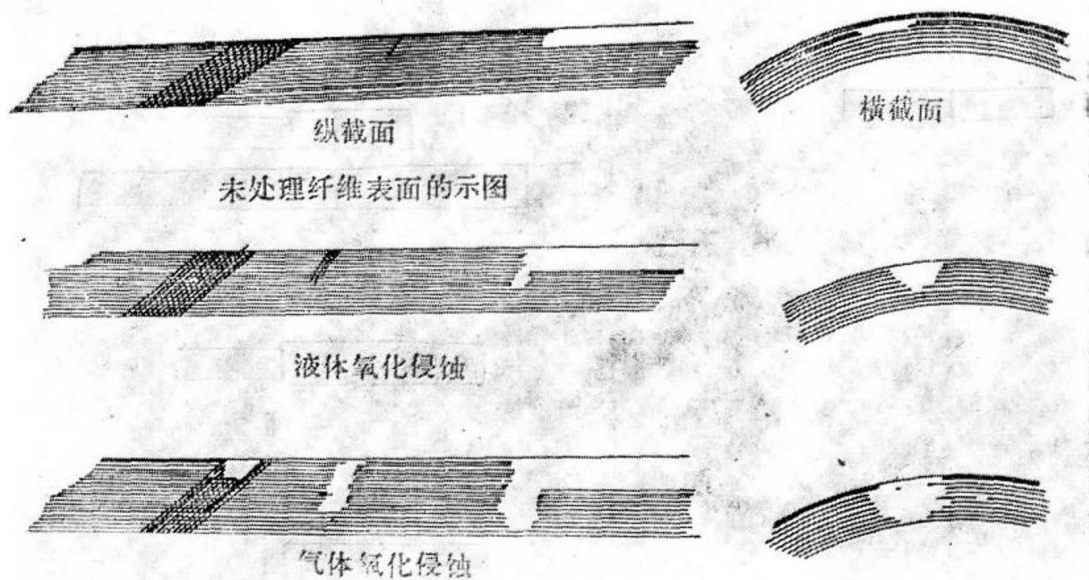


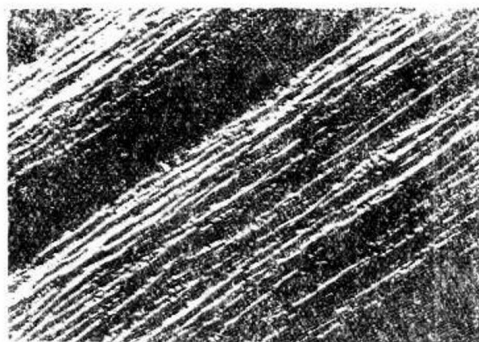
图8 纤维表面的氧化

纤维表面微裂纹或缺陷处(图8)。这种渗透很可能是使纤维抗拉强度降低的原因,因为它使微裂纹尺寸增加,使纤维横截面积局部减小。纤维强度的降低也与各种氧化法的处理温度提高有关。在高温下(高于 $1200^{\circ}\text{C}$ )甚至在惰性气氛中,纤维也要降解。这可能是由于在应力下石墨化的纤维有些退火效应,但迄今仍未肯定。

氧化处理对纤维表面形态大有影响。纤维表面从宏观看似乎光滑,可是从微观看却有凹坑。图9中,中等模量的由聚丙烯腈制成的碳纤维氧化表面可以看到这些表面凹坑。但Thornel纤维并不如此明显。纤维表面的凹坑表明,在纤维基本平面的表面结构有明显棱面、错落不齐、孔隙或其它破坏点的地方引起选择性氧化。这种凹坑有效地使露于表面的棱面增加,由于大的石墨层受断裂而使微晶尺寸降低。人们认为,只是表露的棱面能引起活化致使树脂有效粘结。氧化使纤维表面含氧基团增加。这些基团可以对树脂起反应点的作用,与树脂的环氧基,氨基或其它化学基团反应生成高强度化学键。



a. 生产厂处理的中等模量的由聚丙烯腈制成的碳纤维氧化表面



b. 生产厂处理的Thornel纤维表面

图9 纤维表面氧化的显微照片(28000倍)