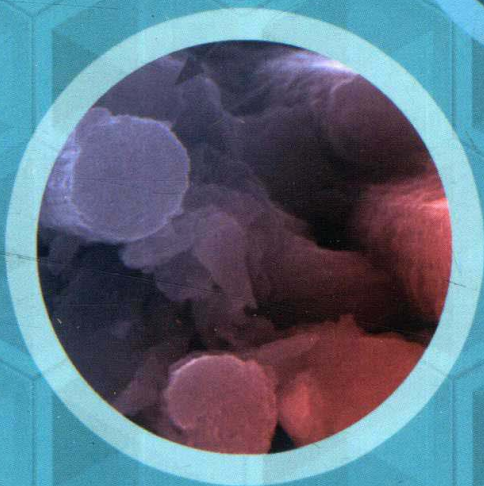
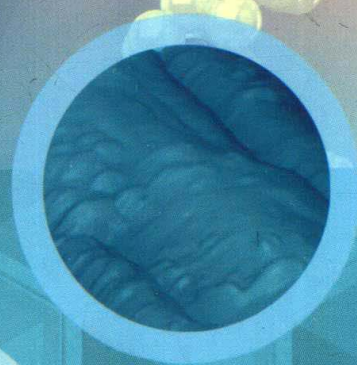
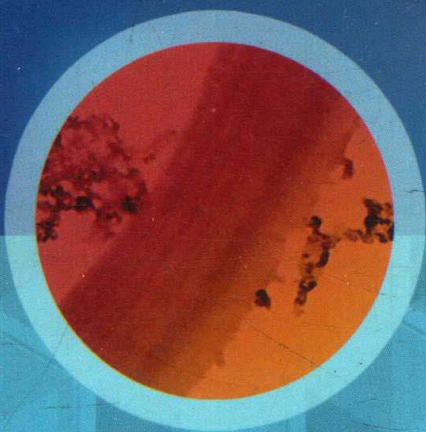
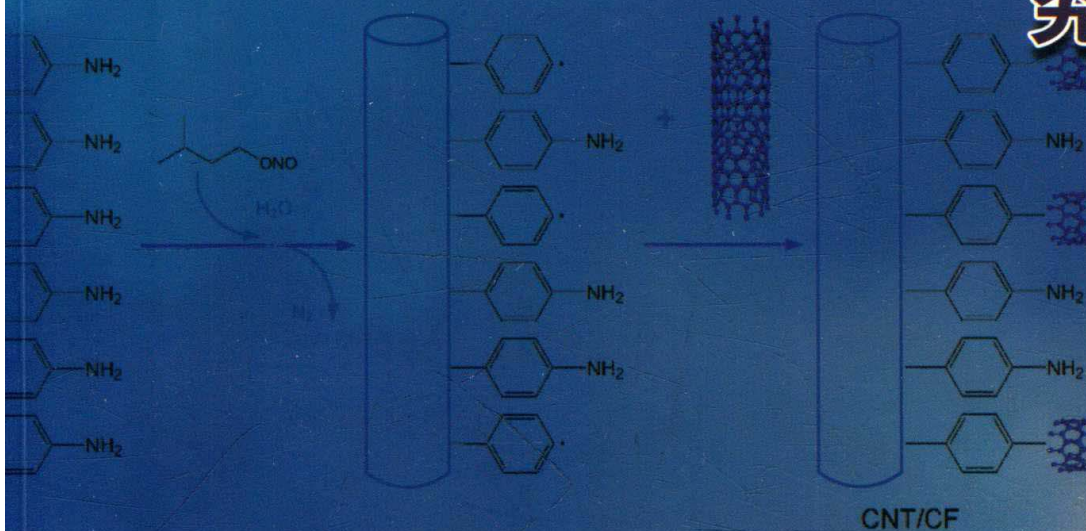


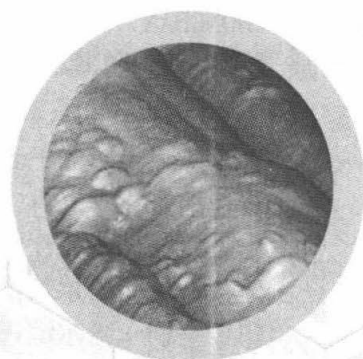
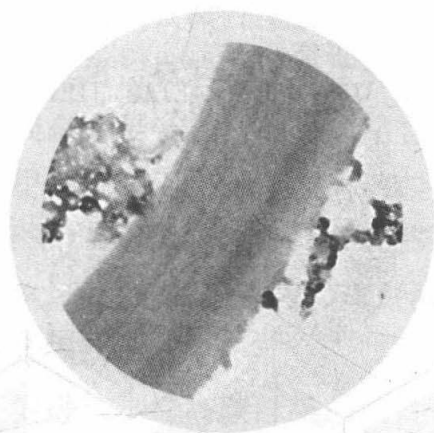
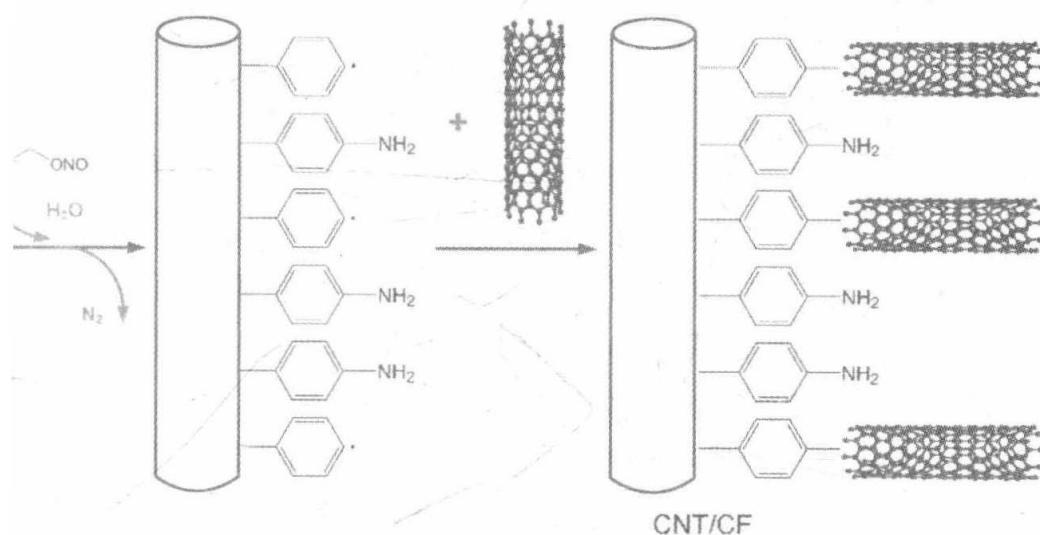
重氮反应修饰碳纤维表面 及其复合材料界面 性能研究

王宇威 著



重氮反应修饰碳纤维表面 及其复合材料界面 性能研究

王宇威 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

哈尔滨

图书在版编目 (CIP) 数据

重氮反应修饰碳纤维表面及其复合材料界面性能研究 /
王宇威著. — 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2019.1

ISBN 978-7-5686-0245-7

I. ①重… II. ①王… III. ①碳纤维增强复合材料
IV. ①TB334

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 132599 号

重氮反应修饰碳纤维表面及其复合材料界面性能研究

CHONGDAN FANYING XIUSHI TANXIANWEI BIAOMIAN JI QI FUHE CAILIAO JIEMIAN
XINGNENG YANJIU

王宇威 著

责任编辑 李 卉

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 7.75

字 数 161 千

版 次 2019 年 1 月第 1 版

印 次 2019 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5686-0245-7

定 价 24.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

碳纤维(CF)增强聚合物基复合材料因其具有高比强度和高比刚度而被广泛应用于航空航天、汽车、风力发电、燃料电池、深海钻井平台等多个行业。复合材料的界面会影响应力和裂纹的传播方式以及整个复合材料的破坏模式,是复合材料力学性能的主要决定因素,也是复合材料中至关重要的一部分。但碳纤维光滑、惰性的表面使其很难与树脂形成较大的界面结合强度。因此,碳纤维的前期表面处理过程是必不可少的环节,可通过提高纤维表面粗糙度、表面能和加强化学键合等物理与化学方式提高复合材料的界面结合强度。但是,很多改性方法在提高界面性能的同时,却存在牺牲碳纤维本体强度、污染环境、步骤烦琐等问题。本书将从碳纤维、环氧树脂的自身特性及其复合材料界面微结构角度出发,在不损伤碳纤维本体强度和减少环境污染的前提下,以提高碳纤维复合材料界面结合强度为目标,借助重氮反应的灵活性,设计制备出苯胺接枝碳纤维、苯甲酸接枝碳纤维和碳纳米管(CNT)/碳纤维多尺度增强体,并对其微观、宏观性能以及增强、增韧机制进行表征和分析。

以熔融尿素作为反应介质,利用重氮接枝方法快速将单一种类的含氧官能团——苯甲酸基团引入碳纤维表面。苯甲酸基团的引入提高了碳纤维表面粗糙度和表面能,并且羧基可与树脂基体发生界面化学反应,在界面区域起到了化学键合作用,较大程度地提高了复合材料的界面结合能力。碳纤维复合材料的界面性能经过熔融重氮接枝苯甲酸基团后得到了显著的改善,与未处理的碳纤维复合材料相比,其界面剪切强度(IFSS)和层间剪切强度(ILSS)分别提高了66.5%和46.7%,抗冲击强度提高了30.2%。此外,苯甲酸接枝碳纤维的单丝拉伸强度仍保持着理想的本体强度,几乎没有受到损伤。

为进一步提高碳纤维的改性效果,利用重氮接枝技术在水相中对碳纤维进行改性处理,在碳纤维/环氧树脂复合材料界面中引入苯胺基团,系统研究了反应配比对碳纤维表面微结构、化学组成和复合材料界面性能的影响。苯胺基团的引入改善了纤维表面极性、粗糙度及浸润性,提高了纤维与树脂间的接触面积和力学锁合效应,从而提高了碳纤维/环氧树脂复合材料的界面粘接性能。当碳纤维、对苯二胺、亚硝酸异戊酯的物质的量比为1:4:2,反应时间为12 h时,纤维表面化学组成、形貌以及复合材料界面性能达到最佳状态。苯胺接枝碳纤维复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度由未处理的碳纤维复合材料的46.8 MPa和41.5 MPa,分别提高至81.1 MPa和62.5 MPa,分别提高了73.3%和50.6%,抗冲击强度也提高了34.9%,与此同时,苯胺接枝碳纤维的单丝拉伸强度降幅控制在3%以内。

以改性效果较好的苯胺接枝碳纤维表面的氨基作为第二次重氮反应的活性中心,

利用重氮接枝反应的高适配性,通过二次重氮反应将未处理的多壁碳纳米管以化学键合的形式接枝到碳纤维表面,得到了一种碳纳米管/碳纤维(CNT/CF)多尺度增强体复合材料。表征结果显示,碳纳米管以不同角度均匀分布在碳纤维表面,同时未出现团聚现象。与未处理的碳纤维/环氧树脂复合材料相比,CNT/CF多尺度增强体复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度分别提高了104.7%和79.0%,抗冲击强度也提高了49.7%。碳纳米管独特的高长径比结构和二次重氮反应后碳纤维表面残留的大量氨基基团改善了纤维表面极性、粗糙度、浸润性,同时碳纳米管通过化学键合作用和力学锁合效应牢固地连接着纤维与树脂基体,从而大幅度提高了复合材料的整体界面粘接性能。与此同时,本书采用的温和的制备工艺以及碳纳米管对碳纤维表面缺陷的修复使碳纤维的单丝拉伸强度提高了8.7%。

本书是由国家自然科学基金(21174034)、(51502148)项目以及黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135309347)、(135309349)资助。

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 研究背景及研究的目的和意义	1
1.2 碳纤维表面改性研究进展	2
1.3 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的研究进展	10
1.4 重氮接枝技术	13
1.5 本书的主要研究内容	17
第2章 材料及实验方法	18
2.1 实验材料及设备	18
2.2 碳纤维表面改性方法	20
2.3 碳纤维本体及其复合材料性能的表征	22
第3章 碳纤维接枝苯甲酸基团结构与性能研究	28
3.1 引言	28
3.2 苯甲酸接枝碳纤维表面化学组成分析	29
3.3 苯甲酸接枝碳纤维表面形貌分析	35
3.4 苯甲酸接枝碳纤维单丝拉伸强度分析	36
3.5 苯甲酸接枝碳纤维/环氧树脂复合材料性能分析	37
3.6 苯甲酸接枝碳纤维/环氧树脂复合材料界面增强机制分析	40
3.7 本章小结	48
第4章 碳纤维接枝苯胺基团结构与性能研究	50
4.1 引言	50
4.2 苯胺接枝碳纤维表面化学组成分析	51
4.3 苯胺接枝碳纤维表面形貌分析	57
4.4 苯胺接枝碳纤维单丝拉伸强度分析	58
4.5 苯胺接枝碳纤维/环氧树脂复合材料性能分析	58
4.6 苯胺接枝碳纤维/环氧树脂复合材料界面增强机制分析	61
4.7 本章小结	66
第5章 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的制备与性能研究	68
5.1 引言	68
5.2 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体表面化学组成分析	69
5.3 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体表面形貌分析	74
5.4 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体单丝拉伸强度分析	75

5.5	碳纳米管/碳纤维多尺度增强体/环氧树脂复合材料性能分析	76
5.6	碳纳米管/碳纤维多尺度增强体/环氧树脂复合材料界面增强机制分析 ...	80
5.7	三种界面相的增强效果比较分析	87
5.8	本章小结	88
结 论		90
参考文献		92
附 录		102

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景及研究的目的和意义

纵观人类发展历史,材料始终是社会进步的物质先导,从人类使用材料的历史来看,每种重要材料的发现与利用,都将人类社会的生产力和实际生活水平提至一个新的水准。当今世界以新能源、新材料、电子信息和生命科学四大学科为基础的新科技革命风起云涌,推动着人类文明不断前行。传统的单一材料在许多方面已不能满足工业生产的实际需求,研制出性能优异的多相组成的复合材料迫在眉睫。

聚合物基复合材料由于其具有比强度高、比刚度高、质轻、抗疲劳及工艺性好等优异的特性,成为复合材料中发展最快、应用最广、规模最大的一类复合材料。聚合物基复合材料在航空航天、电子电器、汽车轮船等诸多领域中,具有广泛的用途和广阔的市场前景,比如当今的国际航空制造业竞争的焦点已经集中在材料方面,特别是复合材料在民用大型飞机上的应用体现了一个国家的技术水平、工业水平乃至综合国力。因此,开展聚合物基复合材料的研究具有良好的社会效益和经济效益。20 世纪 60 年代起,碳纤维开始作为聚合物基复合材料的增强体而被广泛生产。碳纤维因具有低密度、高比强度、高比刚度、高热稳定性、高导电性、良好的自润滑性,以及优异的耐腐蚀性,被广泛应用在力学工程、航空航天、汽车、体育用品等各种领域。采用碳纤维作为增强材料最为明显的效果是可以利用其高比强度使设备或车辆减重。碳纤维增强聚合物基复合材料还可以用于风力发电、燃料电池、近/深海钻井平台、涡轮机、压缩气体的储存和运输以及电磁屏蔽材料等领域。近年来,随着大型飞机进入商业飞行及风力发电、汽车工业等领域需求量日益扩大,中国在碳纤维领域的投入也在不断增大,中国碳纤维产量占世界份额不断提高,但目前我国高端碳纤维材料仍大量依赖进口,日本、欧美企业仍是全球碳纤维制造的主导者。因此,研制高性能的碳纤维材料十分必要。

碳纤维的聚丙烯腈原丝在制备过程中经历了高温碳化、石墨化的处理过程,导致碳纤维表面光滑且缺少活性官能团,与树脂基体形成的界面层较弱,使其复合材料的一些主要力学性能(韧性、纵向及切向强度)受到极大的限制,因此碳纤维与基体之间的界面性能很大程度上决定了碳纤维树脂基复合材料的力学性能。复合材料是由增强体和基体结合在一起构成的整体,基体和增强体之间必然存在着界面。因此,作为增强体与基体之间的“纽带”与“桥梁”的界面相是复合材料的重要组成部分,其结构、性能以及结合强度等因素会直接关系到复合材料的整体性能。

目前,已有大量的科研人员致力于碳纤维表面改性方法的研究,这些方法主要是采用各种相应的物理、化学手段来改变碳纤维表面微观结构,但无论是哪种方法都是



以纤维、树脂的自身结构特点为基础,以提高纤维和树脂之间的结合性能为目标的。然而,如今的碳纤维表面处理过程,普遍存在着一些亟待解决的问题:(1)大部分传统碳纤维酸化改性方法虽然可以提高碳纤维/树脂的界面强度,但多以牺牲碳纤维单丝强度为代价,因为这些氧化方法会在碳纤维表面产生瑕疵或裂纹,这些瑕疵和裂纹会成为应力集中点而导致纤维断裂。(2)一些碳纤维进行表面处理时采用毒性强、污染重的有机试剂作为反应介质和原料,这会造成较为严重的环境污染,无法符合我国可持续发展战略。(3)碳纤维的表面处理主要是在固/固界面或固/液界面之间进行的,需要对碳纤维本体实施扩散、渗透、铺展等环节,使反应进行得相对比较困难,很难在短时间内完成,难以提高生产效率。因此,如何解决碳纤维表面处理工艺中存在的上述问题,使我国不再依赖对高性能碳纤维增强复合材料的进口,从而满足国内市场对高性能碳纤维复合材料大量、持续的需求,已成为我国碳纤维研究领域长期存在的且需要尽快解决的科学问题。

1.2 碳纤维表面改性研究进展

1.2.1 碳纤维表面结构特点

碳纤维通常是由聚丙烯腈原丝经过高温碳化和石墨化处理后而得到的一种含碳量 95% 以上的高强度、高模量的微晶石墨纤维材料。碳纤维“外柔内刚”,虽然密度比铝还要低,强度却优于钢铁,而且耐腐蚀、模量高,同时兼备纺织纤维的可加工性,因此高性能碳纤维已成为制造先进复合材料最重要的增强材料。但是,目前碳纤维的实际最高拉伸模量(690 GPa)和拉伸强度(7.02 GPa)还远远无法达到碳纤维的理想拉伸模量(1020 GPa)和拉伸强度(180 GPa),这主要是由于碳纤维自身结构并非理想的石墨点阵结构,石墨片层之间存在错位和扭曲,因此表现为二维相对有序、三维无序的“乱层石墨结构”特点。同时,由于纺丝过程中的双扩散等效应,聚丙烯腈原丝呈现出“皮-芯”结构,这种结构会进一步保留到碳纤维结构中,导致碳纤维也具有了“皮-芯”结构。图 1-1 为碳纤维结构示意图,芯部区域微晶尺寸较小,空隙率较高,存在大量的褶皱和错乱现象,而表层的微晶尺寸较大,石墨条带排列较为整齐有序,表面结构致密。这种结构特点导致碳纤维表面光滑且反应惰性,同时亲水性和吸附性也较差,从而导致碳纤维与树脂基体形成的界面性能较弱。因此如果要想碳纤维/基体界面进行有效的应力传递,就必须对碳纤维表面进行一定的改性处理。

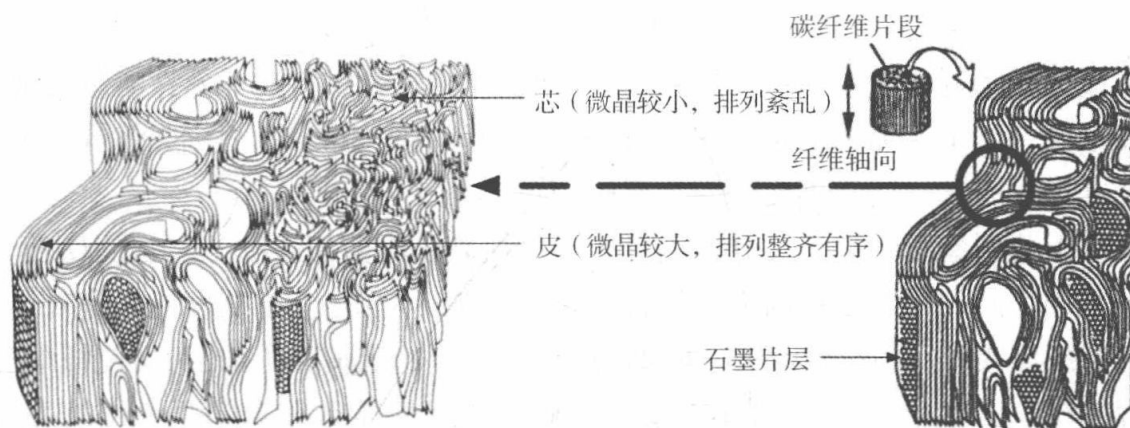


图 1-1 碳纤维结构示意图

目前,主要的碳纤维改性技术可分为两大类:湿法改性技术和干法改性技术,如图 1-2 所示。湿法改性主要包括聚合物上浆剂、酸化改性和电化学处理等方法,干法改性主要包括等离子体处理、高能辐射和热处理等方法。上述这些方法可以使碳纤维表面官能化以提高碳纤维表面能,或是通过对碳纤维表面接枝活性官能团或表面刻蚀以提高碳纤维表面粗糙度,从而提高碳纤维与树脂之间的力学锁合效应,这是因为碳纤维与树脂间的界面强度主要依赖于表面上的物理吸附和化学作用的协同配合。

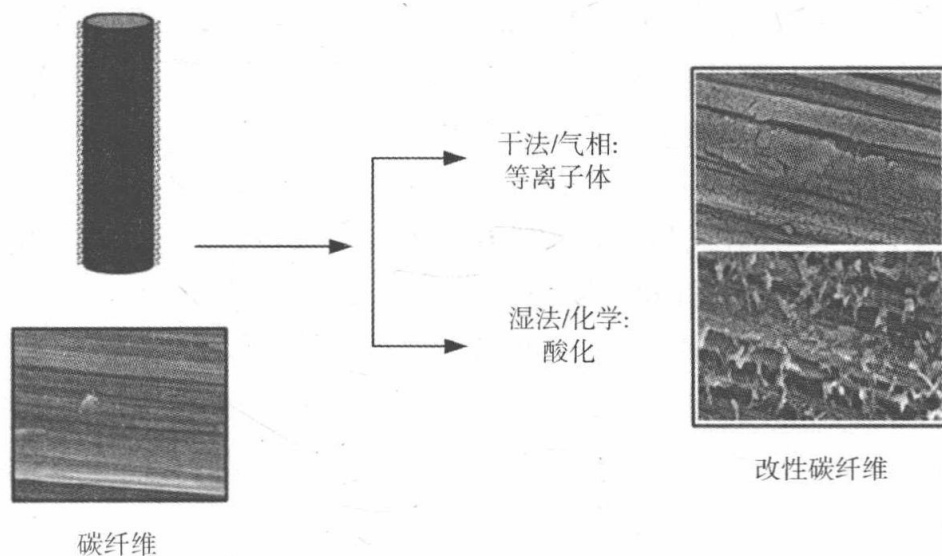


图 1-2 碳纤维表面改性技术分类示意图

1.2.2 湿法/化学改性技术

1.2.2.1 上浆涂覆法

上浆涂覆法可以在生产过程中保护碳纤维,使纤维本体不受损伤,该方法还可在纤维生产和作为复合材料使用时起到防止纤维起毛以及保护纤维的作用。因为纤维生产过程中容易形成表面缺陷和裂纹,进一步转变为应力集中点,从而导致纤维被破坏,甚至使整个复合材料发生断裂,而这些上浆剂(通常用量在 0.5% ~ 1.5%)却可以



使这种脆性的纤维得以保护,保证丝束的完整性,同时还能提高纤维/上浆剂/树脂之间的粘接性能和复合材料的加工性能,这对于碳纤维复合材料的界面性能达到预期效果至关重要。如果在加入上浆剂的同时加入含有环氧官能团的偶联剂,就可以进一步促进纤维与树脂基体间发生交联固化反应。

但将上浆剂涂覆到碳纤维表面也可能不会提高界面剪切强度,这主要取决于碳纤维与上浆剂之间的相容性。因为在复合材料的制备过程中,上浆剂官能团有时会首先吸附到碳纤维表面,而这会阻碍上浆剂在树脂基体中的溶解和扩散,从而使纤维/树脂界面强度降低。除此之外,在纤维上浆剂的开发过程中还有很多问题亟待解决,如大部分商用上浆剂都只适用于环氧树脂基体,而并不适用于如聚酰亚胺树脂的其他树脂基体。虽然有些上浆剂可以提高碳纤维的抗摩擦系数和弯曲强度,但可能也会降低碳纤维与聚合物基体间的相容性。此外,将碳纤维上浆剂作为偶联剂使用,涂覆在纤维表面也可以提高复合材料界面强度,其中使用环氧上浆剂来提高碳纤维表面能及其与树脂基体间润湿性的研究已经取得了明显的进展。此外,上浆剂的相对分子质量也是影响碳纤维表面能和碳纤维/环氧树脂复合材料界面强度的重要因素。Dai 等人发现碳纤维的脱浆也可以提高复合材料的界面强度,但是却会损失碳纤维的单丝拉伸强度。因为虽然脱浆碳纤维/环氧树脂复合材料中活性碳原子含量减少,表面能色散分量较高,但界面强度的提高主要是因为脱浆降低了碳纤维表面上的酸度。

上浆剂对碳纤维或玻璃纤维增强环氧树脂复合材料界面性能的影响可以利用动态润湿技术进行评价。测试结果表明:如果将硅烷偶联剂和聚氨酯或环氧树脂成膜剂涂覆在玻璃纤维上,就可以明显提高复合材料的微观界面粘接强度和宏观耐疲劳性能,这是因为上浆剂限制了环氧树脂分子运动,从而提高了界面性能和抗疲劳性能。如果将碳纤维上浆剂与硅烷偶联剂同时使用,不仅可以提高碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸、弯曲和抗压强度,还可以使碳纤维的单丝拉伸强度提高约 15%,而碳纤维的加入还会影响复合材料的断裂强度和层间剪切强度。

碳纤维与上浆剂之间的相互作用是控制复合材料层间粘接强度的一个重要影响因素,而这种相互作用主要取决于碳纤维本身的石墨结构以及其自身性能(强度和模量)。碳纤维表面处理的相容性会对复合材料界面性能产生影响,如氧化处理可以使碳纤维/环氧树脂复合材料的界面强度提高一倍,但却只有溴化环氧上浆剂处理效果的 25%。溴化环氧上浆剂对碳纤维/聚醚砜的界面剪切强度的提高程度还要优于碳纤维/环氧树脂的效果,这是因为与热塑性的聚醚砜树脂相比,环氧上浆剂很难溶解到热固性的环氧树脂基体中,所以碳纤维表面上的溴化环氧涂层更容易与热塑性的聚醚砜树脂相容,形成良好的上浆剂涂层,从而减轻碳纤维/树脂界面间所传递的应力。此外,上浆剂的相对分子质量也会对界面性能产生一定影响,如低相对分子质量的上浆剂会形成比较软的界面区域,而高相对分子质量的上浆剂却因与基体之间的相容性较差,容易出现界面开裂现象。聚合物的相对分子质量还会影响碳纤维/树脂界面的粘接性能,聚合物的低相对分子质量有利于界面粘接。Clarke 和 Eitman 等人通过对聚

乙烯醇上浆剂中加入阻氧剂(石英、碳化硼、碳化硅)进行改性,控制其在高温氧化环境中可能发生的氧化腐蚀现象。其他的研究者将活性氮烯引入有机氮杂环丙烷上作为碳纤维表面的上浆剂,这种方法既不会使纤维表面产生缺陷,同时也不会影响纤维的拉伸强度。

通常的表面处理方法是在碳纤维表面引入含氧官能团,但经过高温热处理(1000~1400℃)后,含氧官能团会产生脱附现象。前者化学键合的形成保证了界面的相互作用,后者高温热处理会消除纤维表面大部分的官能团,这些官能团主要来自于复合材料制备过程中残留在树脂基体中的官能团,所以很难定义所形成界面的成键类型。在碳纤维增强复合材料的制备和使用中,纤维上浆剂和聚合物基体之间的相互扩散会形成界面相,起到保护纤维丝束、预防损伤、防止裂纹扩散的作用。

1.2.2.2 酸化改性法

酸化改性法是一种常用的湿法改性碳纤维的方法,此方法通过腐蚀纤维表面或形成孔洞来提高纤维/基体之间的力学锁合效应,但由此引入的凸起、裂缝、孔洞以及瑕疵都会导致碳纤维单丝强度下降。研究人员用各种酸对碳纤维表面改性后的物理、化学性能进行表征,他们利用表面增强拉曼光谱、X射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱以及其他一些测试手段,分别分析了硝酸、马来酸酐等对碳纤维表面改性的情况。马来酸酐改性碳纤维的拉曼光谱主要包含两个特征峰——石墨峰(1350 cm^{-1})和无定形峰(1590 cm^{-1}),这些峰主要来自于碳纤维表面 —C=C— 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 C—O 的振动模式。如果碳纤维经过 HNO_3 氧化后再经过 NaOH 溶液回流,纤维表面被氧化松散的石墨片层就会剥离下来,从而导致碳纤维产生较大程度的失重。丙烯酸可以通过氧化还原反应接枝到碳纤维表面,引入的羧基官能团可以显著提高碳纤维表面的吸附性,从而提高与环氧树脂间的界面剪切强度。另外,将硝酸氧化的碳纤维与戊二醛制成酚醛复合材料,其介电强度和弯曲强度都可得到明显的提高。

Marieta等人研究了 HNO_3 和等离子体氧化的碳纤维异氰酸酯基复合材料的性能,发现经过表面改性后的碳纤维无论与热塑性树脂(聚醚酮),还是与热固性树脂(异氰酸酯)复合后,其界面剪切强度和层间剪切强度均有明显提高。表面改性使碳纤维表面变得参差不齐,增加了碳纤维表面的粗糙度,经过表面改性后碳纤维表面形成了一些深浅不一的纳米级褶皱,而未经处理的碳纤维表面也会发现纤维前驱体在纺丝过程中产生的一些细小颗粒。

HNO_3 氧化碳纤维/马来酸酐接枝聚苯乙烯复合材料的单丝拔出测试结果表明,该材料的界面强度完全可以达到热塑性树脂基体的屈服强度。马来酸酐、四氰乙烯和液氨改性的碳纤维/环氧树脂复合材料经过单丝拔出测试后发现,此种表面处理方法也可以提高碳纤维/基体间的界面粘接强度。同样,碳纤维经过优化处理后与聚醚酰亚胺(PEI)和聚酰亚胺(PI)的复合材料力学性能以及摩擦性能(摩擦系数下降,耐磨性提高)也均有所提高。酸化处理碳纤维表面通常会使其表面形成沟槽和一些孔洞,它们可以提高纤维与基体之间的力学锁合效应以及整体界面强度。如果将具有高剪切

强度和强韧性的涂层沉积在材料表面,也可以明显提高复合材料的耐磨性能,比如将经过 HNO_3 和甲苯-2,4-二异氰酸酯处理过的碳纤维贴附在聚氨酯膜上,也可以明显提高碳纤维/聚氨酯复合材料的耐磨性能。用2,4-二异氰酸甲苯对碳纤维改性同样也可以提高碳纤维/聚氨酯复合材料的耐磨性能。

另外,如何保持碳纤维的力学强度也是所有表面改性方法需要解决的问题。对碳纤维表面进行氟化就是一种尝试,通过此方法可以提高碳纤维/基体的粘接性能,同时不会降低碳纤维的单丝拉伸强度。碳纤维氟化使纤维表面极性增大,从而改善了与环氧树脂之间的界面粘接性能及低黏度抗冲击性能。XPS 元素分析同样也表明,引入的极性官能团($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{F}$)可以提高碳纤维表面的亲水性能,进而提高复合材料的力学性能。碳纤维氟化还可以提高碳纤维/环氧树脂复合材料以及碳纤维/聚偏二氟乙烯复合材料的抗冲击性能,这是因为改性后的碳纤维与树脂的界面上形成了有效的氢键键合效应。

1.2.2.3 电化学改性法

电化学改性法是通过转移表面电子来改变碳纤维表面氧化态的一种方法。目前电化学氧化处理经常作为碳纤维表面功能化的起始处理工序,功能化后可以提高碳纤维表面能和粗糙度,进而使碳纤维与树脂基体间的粘接性能也得到改善。其中电化学处理采用的电解液的类型和浓度、处理时间和处理条件均是非常重要的影响因素。目前有多种电解液可以用来进行电化学氧化,以获得某种特定的官能团或在碳纤维表面形成一些较深的沟槽,如氢氧化钠、碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸以及硝酸都可以作为电解液来对碳纤维进行电化学处理。电化学氧化技术可以有效地提高碳纤维/复合材料的界面性能,因此已被广泛地应用在碳纤维表面处理领域,这主要是因为电化学氧化处理可以从纤维表面清除一些较弱的边界片层,从而改善与酸性、碱性物质间的反应活性。同时,碳纤维吸附电解液后还会形成一些超微孔,扩大了纤维表面积,或者在新生的微孔表面引入了一些极性含氧基团,同样也可提高碳纤维表面活性。经研究发现,电化学处理比臭氧处理可以更好地提高碳纤维/聚酰胺复合材料以及碳纤维/环氧树脂复合材料的界面粘接性能。电化学表面处理还可以使碳纤维/酚醛树脂复合材料的压缩性能提高38%。电化学改性虽然可以有效地提高界面性能,但如果处理时间过长或电解液浓度过大也同样会使碳纤维单丝强度降低。因此,电化学处理过程的精确控制和优化至关重要。

1.2.2.4 电化学-聚合物涂层法

由于电化学处理方法存在降低纤维强度的可能性,因此人们研发了一些利用原位化学接枝反应、界面缩聚、等离子体聚合的方式将聚合物涂层沉积到碳纤维表面的制备方法。其中,电化学-聚合物涂层法具有明显的优势,它更易于控制表面涂层厚度,并且可以在较长的尺度范围内保持涂层的均一性。Hung 等人研究发现,利用电化学-聚合物涂层法可以提高碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能,在碳纤维表面引入 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等活性官能团,从而改善纤维表面的形貌和自由能,提高

纤维强度及其复合材料的界面性能。

1.2.3 干法/表面改性技术

1.2.3.1 等离子体表面改性法

等离子体表面改性法是在碳纤维表面引入高温功能化合物(金属、陶瓷、合金、薄膜)的一种非常有效的方法,可以赋予碳纤维良好的粘接强度和耐腐蚀性能,其中冷等离子体技术就是一项非常重要且具有巨大发展潜力的技术。对于各种纤维增强体,等离子体表面改性法可以有效地提高碳纤维/树脂基体的界面性能和复合材料的力学性能。等离子体表面改性通过在碳纤维表面引入活性基团,获得较好的碳纤维/基体粘接强度的同时并不会影响整体力学性能。等离子体处理通过对碳纤维表面的官能化,可以有效控制碳纤维表面酸性,优化碳纤维/基体粘接性能,同时还可以提高碳纤维表面活性。此外,用于改善碳纤维/树脂粘接性能的等离子体改性技术也一直在不断发展中。与传统等离子体处理方法相比,远距离冷等离子体处理技术是一种破坏程度更小的新技术,该技术更容易抑制那些不必要的副反应。例如,将三种不同的热塑性基体和使用远距离冷氮氧等离子体处理的碳纤维制成复合材料,层间剪切强度和其他力学性能均提高了,这种方法也可以在碳纤维表面引入多种官能团,如羟基、醚键、羰基,这些官能团已经得到了 XPS 和 ATR-FTIR 表征结果的证实,这些活性官能团的引入可以提高碳纤维的表面活性和粘接能力,促进分子间的物理作用,改善与亲水型树脂的表面相容性,从而提高整体界面粘接强度。

Fitzer 和 Weiss 研究了物理化学法改性碳纤维/基体界面强度的机理,他们认为引入的官能团(羟基、醚键、芳香基团)以及增加的表面粗糙度都可以使复合材料的强度得到提高,但其中表面结构的变化对界面性能的影响作用较为有限。扫描隧道显微镜观察结果表明,处理后的碳纤维表面形貌产生了较为细微的紊乱,同时表面含氧官能团的浓度也存在一定差异。利用等离子硅氧烷处理技术还可以在碳纤维表面接枝含硅、氧的官能团,XPS 测试已经表明碳纤维经等离子体处理后的氧原子浓度有所升高。另外,纳米粒子的接枝同样也可以提高碳纤维表面粗糙度和碳纤维/树脂间的界面剪切强度。

Hughes 和 Dilsiz 总结了碳纤维等离子体改性技术提高碳纤维/基体界面性能的方法,特别是环氧树脂界面粘接性能的原理。他们分别运用电动力学和接触角测试方法对高强度等离子体处理碳纤维的表面酸度和表面张力进行了测试,测试结果表明,表面张力会随处理时间的延长而增大,其中表面张力的极性部分增量要明显高于色散部分,这与碳纤维处理情况的基本特点相吻合。Gao 等人还探索了碳纤维/环氧树脂界面的纳米特性及其对提高复合材料力学性能的意义,阐述了纳米/原子尺度涂层对碳纤维表面的作用原理,并通过微力学测试说明了能量-几何与界面断裂强度之间的关系。

纤维表面处理技术同样可以有效地去除超高模量碳纤维表面的杂质,如在相同的应变条件下,碳纤维/环氧树脂复合材料界面应力的有效性可以通过应变沿纤维直径



方向的分布情况而进行评价,做破碎测试的同时还可采集拉曼频移。实验结果表明,在基体应变相似的情况下,等离子体处理的碳纤维/环氧树脂复合材料的应力传递情况与未处理碳纤维/环氧树脂复合材料的应力传递情况基本相似,这说明此时的传递机制主要是摩擦机理。对于碳纤维/环氧树脂复合材料来说,碳纤维经过等离子体氧化处理后,界面剪切强度可以从 6 MPa 升高到 42 MPa,同时碳纤维有序结构指数也有所升高,这都有助于提高碳纤维/基体的粘接性能和复合材料的强度。有文献报道对两种不同改性方法(等离子体氧化处理、酸处理)处理的碳纤维与聚苯并恶唑树脂的复合材料进行测试,结果发现酸处理方法在提高界面强度性能方面更加有效。Ma 等人还研究了表面固化剂非动态吸附过程对碳纤维的影响和等离子体氧化处理方法对树脂的影响,结果表明,与未处理的碳纤维相比,环氧树脂会首先吸附在改性碳纤维表面的含氧官能团上,这会对界面上树脂的固化以及碳纤维/树脂界面粘接产生无法避免的影响。

Lew 等人利用氨/乙烯等离子体处理碳纤维,同时将硅纳米粒子分散在环氧树脂中,从而提高了碳纤维/环氧树脂复合材料的粘接性能。研究者们对乙炔等离子体处理碳纤维/环氧树脂复合材料的负载能力(扭动疲劳极限、抗冲击强度和剪切强度)进行了测试,结果表明疲劳损伤速度下降,界面强度有明显提高。抗裂纹分层测试表明,纯粘接破坏一般容易产生不均匀的裂纹,而等离子体对碳纤维的改性却可以抑制裂纹在界面上的形成,通过形成的强键合能力有效地限制了裂纹在基体中的进一步发展。等离子体处理还可以影响碳纤维/热塑性树脂复合材料的一些性能,单丝断裂测试表明,与碳纤维/尼龙 6 复合材料相比,等离子体技术也可以有效提高碳纤维/聚碳酸酯复合材料的界面剪切强度,而对于一些热塑性基体复合材料,使用诱导耦合等离子体处理的碳纤维也可以明显提高其与聚醚砜酮复合材料的性能。

单丝拔出测试可以用来评价等离子体氧化对超高模量(沥青基)和高强度(聚丙烯腈基)碳纤维与聚碳酸酯复合材料的界面强度的影响,测试结果表明,其界面性能的升高与反气相色谱的结果相吻合,进一步解释了被处理碳纤维表面的物理化学变化。纤维非轴对称因素对等离子体处理的沥青基和聚丙烯腈基碳纤维/聚碳酸酯复合材料界面性能的影响可以通过断裂测试进行分析,单丝断裂测试结果表明,如果减小碳纤维的临界长度,可以增加碳纤维/基体粘接强度,但沥青基复合材料的增加幅度要高于聚丙烯腈基复合材料。此外,增加碳纤维表面官能团的数量同样也是改善碳纤维/热塑性复合材料界面的方法。图 1-3 是碳纤维经过等离子体处理前后与聚醚砜酮复合的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片。由图可见,经过等离子体处理后,碳纤维表面凸起几乎是未处理时的 3 倍。

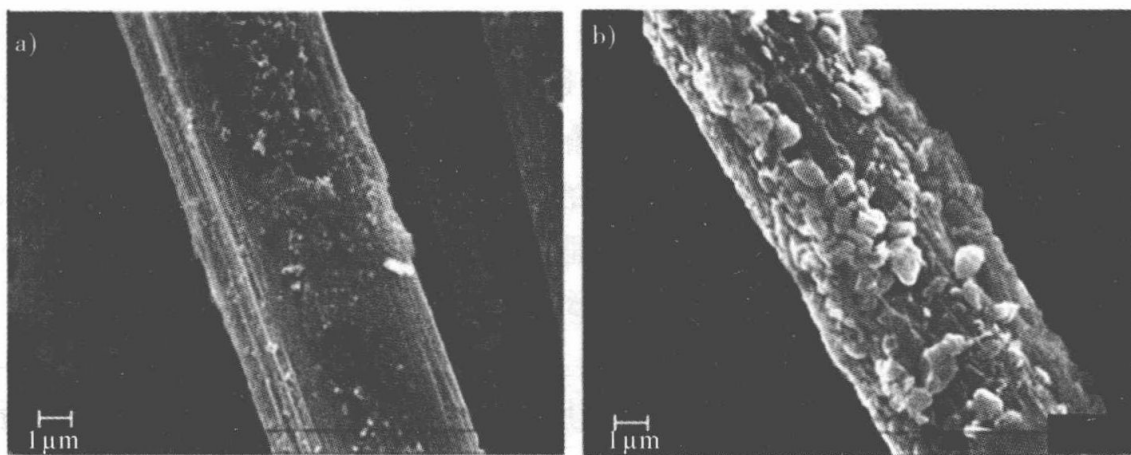


图 1-3 等离子体处理前后碳纤维浸渍聚酰酮的 FESEM 照片

a) 处理前, b) 处理后

利用远距离冷氮氧等离子体改性的碳纤维布与热塑性聚合物(聚醚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺)复合材料的力学性能和摩擦性能的研究已有文献报道,高分辨率场发射扫描电子显微镜观察结果表明,处理后碳纤维表面的空隙率和粗糙度提高,因此碳纤维/基体粘接性能和复合材料层间剪切强度也被提高。等离子体改性还可以提高热变形温度、层间性能、拉伸性能和弯曲性能。等离子体处理碳纤维与特种热塑性基体复合材料的粘接性能、耐磨性能、微振磨损性能和耐腐蚀磨损性能均有显著提高,使其可以用于制作承受较大负载、较高温度的航空轴承器件。

1.2.3.2 高能辐照改性法

碳纤维表面高能辐照改性法是一种高效、环保的先进表面处理技术,它可以在不过度损伤碳纤维本体强度的情况下,提高碳纤维/基体的粘接性能。辐照方法无须使用催化剂,就可使碳纤维表面发生诱导反应从而改变晶格。辐照方法还可以通过替代原子以产生活性中心,与基体官能团成键,改变碳纤维表面粗糙度。红外光谱测试发现,高能辐照 Ar^+ 处理的碳纤维产生了两个新特征峰: 1710 cm^{-1} 处的羰基峰和 3300 cm^{-1} 处的宽羟基峰,这说明碳纤维表面极性有所增加,同时形成了氢键,而碳纤维表面的酸性官能团还可以有效地增强其与环氧树脂间的界面反应。

1.2.3.3 镍表面涂层法

为了提高复合材料的粘接强度,碳纤维和基体间应保持可供分子间动态平衡的间距。当界面成键以物理吸附为主时,则需要较大面积的碳纤维/基体界面,如果碳纤维表面能高于聚合物表面能,表面能将起决定性作用,此时碳纤维能否在基体树脂中均匀地分散将十分重要。碳纤维在生产过程中需要经过高温碳化、石墨化处理过程,其表面具有高度疏水性(表面张力 $40\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$),然而大部分树脂(如酚醛树脂)的表面张力在 $35 \sim 45\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间,因此需要采用不同的方法来改变碳纤维的疏水特性。碳纤维表面电镀金属镍可以提高碳纤维/酚醛树脂的界面粘接性能,这是因为镀镍可以引入含氧官能团来提高碳纤维表面极性,从而提高整个复合材料的断裂强度。



1.2.3.4 热改性法

冷冻处理可以将碳纤维表面的热解沉积物清除,这些无定形碳被清除后,纤维单丝强度将会升高,因为这些碳纤维表面的热解产物在负载的时候可能会成为应力集中点,但清除这些产物却有可能影响最终复合材料的粘接强度。热处理碳纤维还可以增加其表面活性点的反应活性,从而使热处理碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度提高。同样,热处理还会在碳纤维表面形成氧化沉积,提升其拉伸强度。

1.2.3.5 其他干法处理

利用其他干法技术处理碳纤维以提高其复合材料界面粘接性能的方法也有报道,如臭氧处理可以将羧基引入碳纤维/尼龙6复合材料中,超临界水中过氧化氢处理的碳纤维/环氧树脂复合材料可以引入 $C=O$ 或 $-COOH$ 等基团,液氮处理碳纤维/环氧树脂复合材料会产生羰基、醌酮。

目前仍有很多科研工作者致力于增强碳纤维/树脂间的界面性能的相关研究,已有多种方法被用于碳纤维表面处理以提高复合材料的力学性能,尤其是提高特殊聚合物复合材料的界面强度。Kim 等人运用三种方法(等离子体、硝酸、液氮)处理碳纤维,提高其与尼龙6和橡胶复合材料的界面强度、抗冲击强度和拉伸强度,改性后的碳纤维/橡胶复合材料的界面强度明显提高,此外拉伸强度和抗冲击强度也提高了41%和106%。

1.3 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的研究进展

1991年,日本科学家 Sumio Iijima 通过高分辨透射显微镜首次发现碳纳米管。碳纳米管与石墨、金刚石及 C_{60} 等碳材料不同,它是一种具有径向尺寸为纳米级、轴向尺寸为微米级的特殊结构的一维碳材料,组成碳纳米管的 $C-C$ 键是自然界中最稳定的化学键,管壁上的碳原子以 sp^2 或 sp^3 杂化的形式与邻近三个碳原子完全键合而构成六边形碳环网络结构。因此,碳纳米管具有优异的机械、电、光、热性能及生物相容特性。碳纳米管独特的结构和卓越的性能,使其在材料科学领域中受到了广泛的关注。

碳纳米管因其具有优异的物理性能、力学性能、热性能、电性能、光电性能和场发射性能,而成为纳米改性碳纤维复合材料的首选。碳纳米管作为填料加入聚合物复合材料已被证明是一种很好的处理技术。Qian 等人综述了添加碳纳米管以及碳纳米管增强表面的分层复合材料以提升界面性能的相关研究。碳纳米管分散在纤维表面可以明显增加纤维的表面积,提高力学锁合效应,加固纤维/基体界面。从生产的角度来看,增强材料的表面改性具有一定优势,在实验室已成功实现了涂层/上浆剂改性技术,使扩大生产比较容易实现。

1.3.1 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法应用在碳纤维表面沉积碳纳米管的研究已有大量的文献报道,是目前最常用的碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的制备方法之一。CVD法通常是将一种或几种含碳气体分子在高温下通入反应室,在催化剂的作用下,以气相形态