

电化学氧化处理对碳纤维及 EP 复合材料性能的影响

何宏伟^{1,2} 李开喜¹ 孙国华^{1,2} 谷建宇^{1,2} 刘越^{1,2} 王健^{1,2}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 利用电化学氧化法对碳纤维(CF)进行表面改性处理,并将改性CF用于改性环氧树脂(EP),研究了CF处理前后纤维复丝拉伸强度和EP/CF复合材料的力学性能。结果表明,氧化处理改善了CF与基体的粘结性;经电化学氧化处理后CF的表面羟基含量提高39.96%,羧基/酯基含量提高141.06%,活性碳原子数增加34.28%;随着氧化电流密度的增加,CF复丝的拉伸强度和复合材料的层间剪切强度均呈现先增大后减小的变化趋势,当电流密度为0.2 A/m²时,复合材料的层间剪切强度提高31.70%。

关键词 碳纤维 环氧树脂 复合材料 电化学氧化 界面

碳纤维(CF)增强树脂基复合材料具有比强度、比模量高和耐烧蚀性能好等一系列优点而被广泛应用于航空航天等高科技领域^[1-3]。但是由于CF表面平滑(活性比表面积一般小于1 m²/g)、表面能小、呈惰性,因此与基体树脂浸润性差,界面粘结强度低,所形成的复合材料界面性能差^[4-5]。这影响了CF复合材料整体优异性能的发挥,限制了材料在航空航天领域的应用,为此对CF进行表面改性处理势在必行。

在诸多的CF表面处理方法中^[6-12],仅有电化学氧化法反应缓和,条件易于控制,处理效果显著,易于与CF工业生产线相连接。笔者采用电化学氧化法对CF进行改性,并将改性的CF用于改性环氧树脂(EP),考察了电化学氧化处理对CF及EP复合材料界面性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油 EP: AG-80, 上海合成树脂研究所;

二氨基二苯砜(DDS): 国药集团化学试剂有限公司;

丙酮: 天津市东丽区天大化学试剂厂;

聚丙烯腈(PAN)基CF: T300(3K), 自制;
NH₄HCO₃: 北京世纪红星化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

排线机: 自制;

万能材料试验机: AG-X10KNSTD型, 日本岛津公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: INCA-7582型, 英国VG公司;

冲击强度仪: 太原理工大学;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) CF表面处理

将CF先经清洗槽清洗,然后在电解液浓度1.3 mol/L、环境温度30℃、氧化速率1 m/min、电流密度0~0.8 A/m²条件下,以CF为阳极,于电解槽内进行电化学氧化处理;最后经清洗、干燥、表面上胶、干燥、收卷,得到表面改性的CF,实验装置如图1所示。

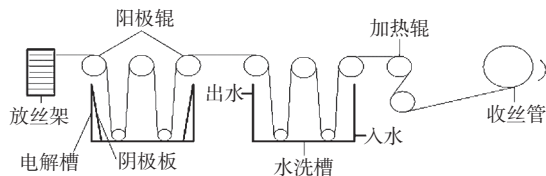


图1 连续CF电化学氧化处理装置示意图

(2) EP/CF复合材料的制备

先将EP、DDS和丙酮按一定质量比均匀混合成溶液,然后将经过电化学氧化处理的CF经过浸胶槽浸渍该溶液10 s,并利用排线机制成单向无纬布,然后置于室温下24 h将胶液中的丙酮完全挥发掉。将单向无纬布按60 mm×40 mm的尺寸进行裁剪,同向叠制11~13层,然后放入模具,并置于热压釜中,固化烧制成单向CF增强EP平板。脱模后按不同检测要求在切割机上进行切割制备试样。

1.4 性能测试与表征

CF复丝拉伸强度按GB/T 3362-2005测试;

CF表面化学成分采用XPS仪分析;

复合材料层间剪切强度按GB 3357-1982测试;

复合材料的冲击强度采用非标准试样,试样尺寸为 55 mm ×8 mm ×2 mm;

试样断面形貌用 SEM 观测并拍照。

2 结果与讨论

2.1 电化学氧化对 CF 的影响

(1) CF 电化学氧化前后的表面形貌

图 2 是 CF 电化学氧化(电流密度为 0.2 A/m²)前后的表面 SEM 照片。从图 2 可以看出,CF 在未经电化学氧化处理前,其表面呈现出许多浅而窄的沿纤维轴向平行排列的沟槽,这是 PAN 基 CF 生产过程中由其原丝自身遗留下来的^[13];而经电化学氧化处理后,CF 表面的轴向沟槽明显加宽加深且变得粗糙,这是电化学氧化刻蚀的结果,体现了电化学刻蚀的宏观效果。

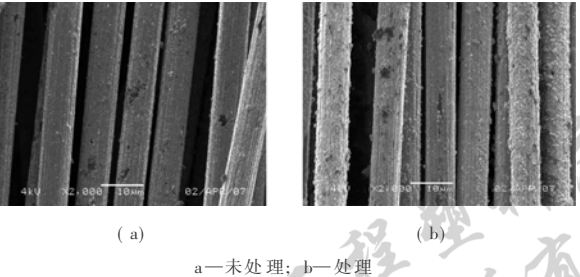


图 2 CF 电化学氧化前后的 SEM 照片

(2) CF 电化学氧化前后的表面官能团

利用 XPS 分析技术对电化学氧化处理(电流密度为 0.2 A/m²)前后 CF 表面的官能团种类、含量进行分析,结果如表 1 所示。从表 1 可知,CF 经处理后,羰基的含量略有降低,而羟基和羧基/酯基的含量则有大幅度提高,分别提高 39.96% 和 141.06%,活性碳原子数增加 34.28%。这说明 CF 经电化学氧化处理后,其表面含氧官能团的数量得到了大幅提高,增加了 CF 的活性。这就意味着经过电化学处理后,CF 表面的 C—C 键很有可能发生断裂,从而与氧反应形成含氧官能团。另一方面,这些活性官能团的增加也会使得 CF 与树脂界面处的氢键增多,提高二者的物理咬合力,从而使得界面结合牢固。

表 1 CF 表面官能团含量

材料	表面官能团含量/%				活性与非活性碳原子之比
	C—C	C—OH	C O	COOH/COOR	
未处理 CF	81.97	13.45	2.12	2.46	0.23
处理 CF	74.24	18.69	1.14	5.93	0.35

(3) CF 电化学氧化前后的复丝拉伸强度

为了研究电化学氧化处理对 CF 本体强度的损

伤情况,对氧化处理后的 CF 进行复丝拉伸强度测试,结果见表 2。由表 2 可以看出,复丝拉伸强度随电流密度的增加呈现先增大后减小的趋势。其原因是复丝的拉伸强度由纤维本体的拉伸强度和纤维与树脂复合情况两方面决定,其中纤维本体的拉伸强度起主要作用。在电化学氧化过程中,当电流密度增加到 0.2 A/m²时,CF 表面的氧化刻蚀现象比较弱,只能使 CF 表面产生微小沟槽和裂纹,而这些微小沟槽和裂纹的产生又会使 CF 与树脂的咬合作用加强;另外,电流强度适中,使 CF 表面裂纹尖端因氧化而发生钝化,降低了 CF 在外载荷作用下的应力集中程度。随着电流密度的进一步增大,CF 表面的氧化刻蚀越来越严重,表面的微小沟槽加深加宽,裂纹也进一步扩展,CF 本体的损伤起主导作用,从而使复丝拉伸强度降低。

表 2 不同电化学氧化处理条件下的复丝拉伸强度

项目	电流密度/A·m ⁻²			
	0	0.2	0.5	0.8
拉伸强度/GPa	3.22	3.48	3.22	3.04

2.2 电化学氧化对 EP/CF 复合材料的影响

(1) 对力学性能的影响

图 3 示出电流密度对 EP/CF 复合材料力学性能的影响。由图 3 可以看出,当电流密度为 0.2 A/m²时,层间剪切强度达到最大值 109.49 MPa,当电流密度大于 0.2 A/m²时,层间剪切强度随电流密度的增大而减小。产生这种现象的原因是当电流密度适中时,CF 表面极性官能团含量增加,同时由于 CF 表面受到刻蚀作用,比表面积增大,这两方面的共同作用增强了 CF 与 EP 间的化学作用和机械咬合作用,使复合材料的层间剪切强度值增大。电化学氧化处理对复合材料层间剪切强度的影响与对复丝拉伸强度的影响是一致的。

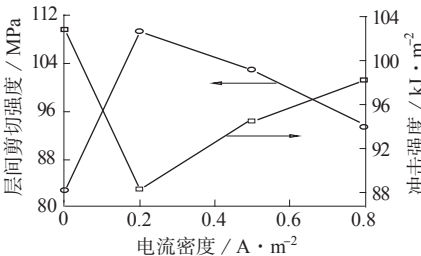


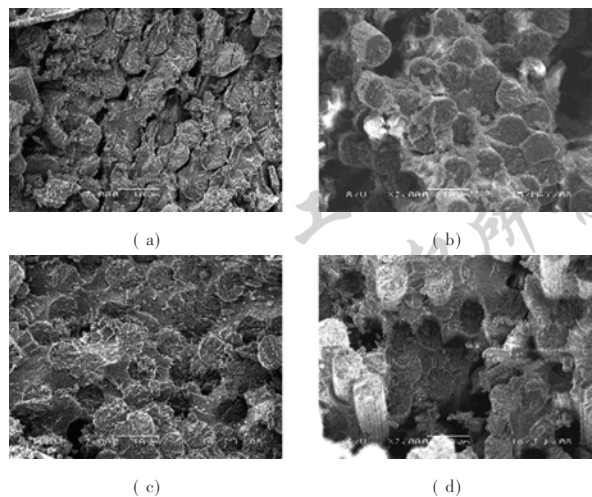
图 3 电流密度对 EP/CF 复合材料力学性能的影响

由图 3 还可以看出,复合材料冲击强度与层间剪切强度的变化趋势正好相反。这可能是由界面结合程度的差异造成的,界面结合太强,破坏时纤维不易拔出,造成脆性断裂,冲击功大大降低,类似的现

象在文献[14-15]中也出现过。另外,通过电化学处理,CF表面的薄层如污染物、缺陷和低取向等被去除,为EP分子提供了优良的吸附表面,这也是造成复合材料力学性能这种变化的原因之一。

(2) 对断面形貌的影响

图4是不同电流密度下复合材料断面的SEM照片。从图4a可以看出,CF和EP基体间存在明显的缝隙,说明表面未经改性处理的CF与EP基体间的粘结性较差。这是由于CF表面的惰性而导致其复合材料的界面强度低,不能有效传递载荷,因此在较低载荷下就可出现初始裂纹。图4b、4c则不同,CF与EP结合紧密,没有明显的间隙,表现出良好的粘结效果,需要在较高的剪切力下才能使其发生断裂。当氧化电流进一步增大到 0.8 A/m^2 时,复合材料断面的SEM照片中出现了局部的不连续相,有很多孔洞,表明CF与EP基体的粘结性变差。



a—0; b— 0.2 A/m^2 ; c— 0.5 A/m^2 ; d— 0.8 A/m^2

图4 不同电流密度下复合材料断面的SEM照片

3 结论

(1) 电化学氧化处理可使CF表面轴向沟槽进一步加深加宽,表面粗糙度和比表面积增加,利于CF与树脂基体间形成物理咬合,改善界面性能。

(2) 电化学氧化处理后,CF表面羟基含量增加39.96%,羧基/酯基含量增加141.06%,活性碳原子数增加34.28%,与树脂基体的粘结性得到改善。

(3) 随着氧化电流密度的增加,CF复丝的拉伸

强度和EP/CF复合材料的层间剪切强度均先增大后减小,当电流密度为 0.2 A/m^2 时,复合材料的层间剪切强度提高31.70%。

参考文献

- [1] J. 德尔蒙多. 碳纤维和石墨纤维复合材料技术[M]. 李乃元译. 北京: 科学出版社, 1987: 25-30.
- [2] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 19-85.
- [3] Fitzer E. PAN-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters[J]. Carbon, 1989, 27(5): 621-645.
- [4] Fitzer E, Wiss R. The interface in carbon fiber composites[J]. Carbon, 1987, 25(4): 45-49.
- [5] Pittman C U, Jiang Jr W, et al. Surface area pore size distribution of microporous carbon fibers prepared by electrochemical oxidation[J]. Carbon, 1999, 37(1): 85-96.
- [6] 杨永岗, 赵建国, 贺福. 气液双效表面处理方法的应用[J]. 新型炭材料, 1999, 14(4): 49-52.
- [7] Pittman C U, Jr Jiang W, Yue Z R, et al. Surface area and pore size distribution of microporous carbon fibers prepared by electrochemical oxidation[J]. Carbon, 1999, 37(1): 85-96.
- [8] Park S J, Kim M H, Lee J R, et al. Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 228(2): 287-291.
- [9] Park S J, Kim M H. Effect of acidic anode treatment on CF for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to ILSS of composites[J]. Journal Material Science, 2000, 35(8): 1901-1905.
- [10] 刘鸿鹏, 吕春祥, 李永红, 等. 电化学表面处理PAN基碳纤维的表面性能研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 39-44.
- [11] Gulyas J, Foldes E, Lazarc A, et al. Electrochemical oxidation of carbon fibers: Surface chemistry and adhesion[J]. Composites: Part A, 2000, 32: 353-360.
- [12] Szazdi L, Gulyasa J, Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: Adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion[J]. Composites: Part A, 2002, 33: 1361-1365.
- [13] 王延相, 王成国, 朱波, 等. 聚丙烯腈基碳纤维制备过程中的表面形态和结构研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 51-57.
- [14] 林志勇, 林金泉, 曾汉民. 表面处理对PA6/CF复合材料力学性能与破坏形态的影响[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 4-6.
- [15] 王玉果, 吴广顺. 空气氧化处理对三维编织炭复合材料性能的影响[J]. 新型炭材料, 2007, 22(1): 88-91.

EFFECT OF ANODIC OXIDATION TREATMENT ON PROPERTIES OF CARBON FIBERS AND EP COMPOSITES

He Hongwei^{1,2}, Li Kaixi¹, Sun Guohua^{1,2}, Gu Jianyu^{1,2}, Liu Yue^{1,2}, Wang Jian^{1,2}

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

ABSTRACT Anodic oxidation treatment method was used to modify the surface of carbon fibers (CF), and then epoxy resin (EP) was modified by using the modified CF. The tensile strength of filaments and mechanical properties of EP/CF composites were studied respectively. The results indicated that anodic oxidation treatment improved the interfacial property between CF and EP. XPS analysis indicated that hydroxyl group content, carboxyl - containing organic molecules and active carbon atom of the treated CF were higher than those of untreated CF, which were increased by 39.96%, 141.06% and 34.28%, respectively. With the increasing of anodic oxidation treatment current density, the tensile strength of filaments and the interlaminar shear strength (ILSS) of the composites showed a trend of first increasing and then decreasing. ILSS of EP/CF was increased by 31.70% when oxidative treatment current density was 0.2 A/m^2 .

KEYWORDS carbon fiber, epoxy resin, composite, anodic oxidation treatment, interface

赢创将于 2009 国际橡塑展上推介新型特种工程塑料

赢创工业集团日前宣布,将在今年 5 月于广州举行的 2009 国际橡塑展上推出一系列新型特种工程塑料产品,此外还将展出多种应用于塑料行业中的产品,包括应用于各类注射成型和挤出成型的标准及特种模塑料的产品组合。

1 尖端科技“魔塑”聚合物

(1) VESTAMID HTplus——可替代金属的高性能聚合物

VESTAMID HTplus 作为赢创 VESTAMID 系列产品的新成员,是特别开发用来替代传统金属应用的高性能塑料产品。VESTAMID HTplus 是基于聚邻苯二甲酰胺(PPA)的半结晶材料,即使在高温环境下仍有很高的稳定性,且性价比高。VESTAMID HTplus 将出色的高温稳定性、耐化学药品性和力学性能与加工工艺灵活性结合在一起,可以用于注射成型、挤出加工、塑料-橡胶复合物和单丝工艺。由 VESTAMID HTplus 制成的注塑件具有优异的尺寸稳定性和卓越的力学性能,是用于传统金属应用领域的理想材料,如作为工业泵和过滤系统外壳的基础材料。VESTAMID HTplus 还能减轻零部件质量,节省约 50% 的零部件成本。VESTAMID HTplus 还能提供广泛的设计空间。

(2) VESTAMID Terra——绿色环保型聚合物

随着 VESTAMID Terra 为聚酰胺的一组系列产品,是全部或是部分基于可再生单体的原材料。VESTAMID Terra 是一款半结晶材料,具有高抗机械阻力和高化学稳定性。由于其吸水率极低,从而保证了即使暴露在变化频繁的湿度环境下,也能表现出优异的力学性能和尺寸稳定性。VESTAMID Terra 复合物的极高熔点也造就了其高热变形温度的特性,成为一些应用领域的一大优势。

(3) VESTAKEEP——高性能聚合物中的多面手

赢创已在过去数年中已成为聚醚醚酮(PEEK)业务领域的合作专家。通过与电子、汽车、机械行业中的知名企业通力协作,赢创进一步开展了应用其高级别 VESTAKEEP 产品的开发项目,并进一步壮大了 PEEK 产品的营销队伍。除了 VESTAKEEP 粉末和颗粒形状产品外,公司还与拥有多年 PEEK 产品加工经验的合作伙伴共同生产销售基于 VESTAKEEP 加工成型的单丝、薄膜和型材。尤其是在型材加工领域,赢创与一些信誉良好的生产企业展开了一系列

的合作。

(4) TROGAMID myCX——微晶型透明尼龙

为推动光学行业的发展不断优化旗下 TROGAMID 系列产品,并于近日推出了 TROGAMID 系列产品在光学行业应用的最新规格——TROGAMID myCX。作为目前市场上新颖的微晶型透明尼龙产品,TROGAMID myCX 嵌入在独特的长链脂族聚酰胺中的微晶体,使其兼具半晶型和非晶型树脂的特点。利用该材料制成的太阳镜镜片具有超强耐用性、安全性及舒适性。除了树脂材料外,赢创同时还推出了基于 TROGAMID myCX 材料的薄膜产品。这类薄膜产品无色且晶莹透亮,光学性能优异,可用于光学部件的层压和装饰等要求严苛的应用领域。

2 更高效的产品和解决方案

(1) PLEXIGLAS、PLEXIMID、PLEXALLOY——尽显“晶莹剔透”塑料材料

PLEXIGLAS、PLEXIMID、PLEXALLOY 是基于甲基丙烯酸酯类的热塑性塑料。相比其它材料在抗紫外线和耐候性、透光率、表面光泽、着色性、表面硬度、耐刮擦等方面有着无与伦比的优势,可广泛应用于汽车、电子、通信、医药、建筑和照明等行业。

(2) TEGOMER AntiScratch 100——使塑料产品更抗刮擦

TEGOMER 不但可以提高塑料产品的抗刮擦性能而且可以降低其摩擦系数。这种二合一功能的助剂已经成功应用于许多塑料产品,如汽车仪表板、保险杠、车门把手等。

(3) HIBLACK、PRINTEX、SIPERNAT、ACEMATT

HIBLACK、PRINTEX 高性能色素炭黑可用于塑料着色,改善塑料的抗紫外性能,并可赋予塑料导电性;其高品质在基础建设领域如管材、电线及电缆行业得到了充分的肯定。SIPERNAT 功能性 SiO_2 可以应用于温室薄膜(农膜)。ACEMATT OP278 用于塑料中可以提供表面消光性能。

(4) Polytrend——颜色无极限

赢创用于塑料制品上的液体着色系统具备优异的配色灵活性。凭借着高效的硬件设备及精心打造的基础液体色浆使得室内配色变得简单、可行。赢创的展台将为所有来宾现场演示液体颜色体系在线进行快速的颜色切换。(工塑)