

沸水对 PI/CF 复合材料界面作用机理的研究

周春华 刘 威

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要 研究了聚酰亚胺(PI) /碳纤维(CF) 复合材料界面在沸水中的稳定性。结果表明, 经沸水浸泡后的复合材料层间剪切强度和界面剪切强度均有所提高, 且随水煮时间的延长而增大; 试样断面观察表明, 水没有对复合材料界面产生破坏作用, 力学性能的变化与基体 / 纤维界面粘结的湿热稳定性有直接关系; 沸水对界面的作用机理是, 在 PI/CF 复合材料的界面区, 树脂的水解使氢键的数量增加, 形成了防水层, 阻碍了水沿界面的侵入, 同时水松弛了界面局部应力。

关键词 聚酰亚胺 碳纤维 复合材料 界面 剪切强度

树脂基复合材料在储存和使用过程中, 常常受到大气湿度和热的影响, 使复合材料的力学性能有所变化, 而其界面的粘结对环境湿热的稳定性起着至关重要的作用, 这引起人们的极大关注。蓝立文等^[1]研究了环氧树脂 / 碳纤维(CF) 的湿热稳定性与界面粘结的关系及水对界面所起的破坏作用, 发现水使层间剪切强度降低了 40%; W. F. McDonald 等^[2]研究了聚酰亚胺(PI) / 玻璃纤维复合材料界面在水中的稳定性, 当玻璃纤维涂有偶联剂时, 经水浸泡后界面有新形成的强氢键; 玻璃纤维增强热塑性树脂复合材料的湿热稳定性也有报道^[3~5]。

CF 是一种比强度高、比模量大、耐疲劳性好、化学惰性的增强材料; PI 的粘度低, 固化工艺简单, 分解温度大于 400℃, 是很好的耐高温树脂, 所以 PI/CF 复合材料在航空航天领域有着极大的发展前景, 它的吸湿行为和界面的抗湿热性对使用安全性有极大的影响。基于上述原因, 笔者研究了界面粘结强度不同的 PI/CF 复合材料的湿热行为, 对沸水浸泡后 PI/CF 复合材料界面粘结强度变化的机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 原材料

CF: 密度 1.76 g/cm³, 直径 7 μm, 无涂层高强聚丙烯(PAN) 基, 拉伸强度为 2 500 MPa, 吉林碳素厂;

PI: PMR-15, 分子量为 1 500, 固含量为 50% 的 PI 预聚体, 中科院化学所;

5-降冰片烯-2, 3-二酸酐(NA 酸酐): 化学纯, 天津合成材料研究所。

1.2 仪器与设备

高频等离子体发生器: LWF-B 型, 黑龙江省卫

生防疫站;

双速手动液压机: YSS-1 型, 哈尔滨风华机器厂;

微脱粘仪: HIT-1 型, 哈尔滨工业大学;

电子万能试验机: 1185 型, 英国 Instron 公司;

电子扫描显微镜(SEM): S-2500 型, 日本日立公司。

1.3 CF 表面改性及复合材料的制备

(1) CF 表面改性

将称重的 CF 置于冷等离子体发生器中, 按预定压力 0.01 Pa 和功率 220 W 处理 10 min, 取出备用; 将称重的 CF 浸于浓度为 2% 的 NA 酸酐溶液中, 处理 5 min 后, 取出烘干至恒重, 再放入冷等离子体发生器中, 按上述压力和功率处理 10 min 备用。

(2) 复合材料的制备

分别将未处理 CF、等离子体处理 CF 和 NA 酸酐接枝并等离子体处理 CF 浸胶后放入模具中, 使用液压机按如下固化工艺成型: 由室温升温至 220℃, 保温 30 min, 加压 2.5 MPa 并升温至 300~320℃, 在 2.5 MPa 下保压 60 min, 自然降至室温得到 3 类复合材料。

1.4 性能测试

将制作好的单向增强复合材料试样断面抛光, 在微脱粘仪上测定上述 3 类复合材料的界面剪切强度;

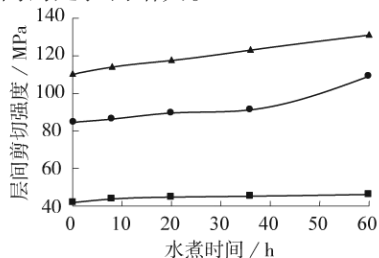
层间剪切强度在电子万能试验机上按照 GB/T 3357-1982 测试;

用 SEM 观察试样的断口形貌。

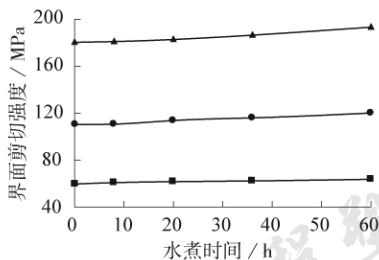
2 结果与讨论

2.1 沸水对 PI/CF 复合材料剪切强度的影响

图 1 为 PI/CF 复合材料的层间剪切强度和界面剪切强度与水煮时间的关系。由图 1 可以看出,无论是界面粘结弱还是强的复合材料,经沸水浸泡后,其层间剪切强度和界面剪切强度均有所提高,且随水煮时间的延长而增大。



(a)



(b)

■—CF 表面未处理; ●—CF 表面经冷等离子体处理;
▲—CF 表面接枝 NA 酸酐并冷等离子体处理
a—层间剪切强度; b—界面剪切强度

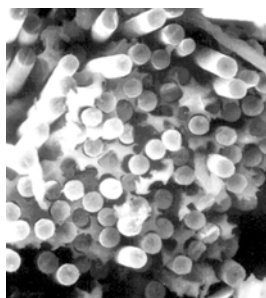
图 1 PI/CF 复合材料的剪切强度与水煮时间的关系

对于一个给定纤维排布和体积含量的单向板的层间剪切强度依赖于基体剪切强度和界面剪切强度,而界面剪切强度是对界面粘结力的综合反映,包括化学键合、界面内应力等,不受基体剪切强度的影响,由此可以断定 PI/CF 复合材料界面湿热稳定,水对界面没有起破坏作用,而是增强,这与其它的 CF 增强复合材料有所不同。

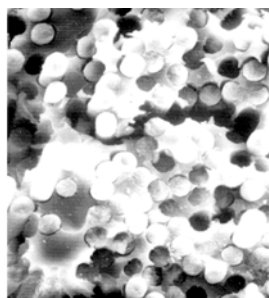
2.2 PI/CF 复合材料断口形貌的 SEM 观察

图 2、图 3 分别为 PI/未处理 CF 和 PI/CF 接枝 NA 酸酐并冷等离子体处理复合材料断口形貌的 SEM 照片。

从图 2a 可以看出,大量 CF 从基体中拔出,拔出的 CF 表面很光洁,不粘有树脂,并有大块基体脱落,断口呈现参差不齐的毛刷状剪切断口,说明界面结合很弱。图 2b 中的 CF 毛刷状不明显,很少有大块基体脱落现象,说明经沸水浸泡后界面传递载荷能力有所提高,这与宏观测得的层间剪切强度和界面剪切强度提高相符。



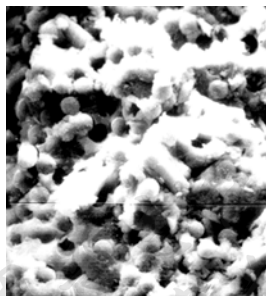
(a)



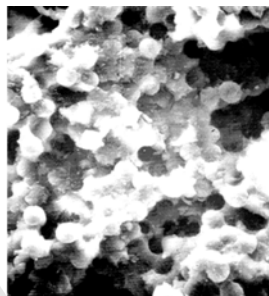
(b)

a—沸水浸泡前; b—沸水浸泡 60 h

图 2 PI/未处理 CF 复合材料断口形貌的 SEM 照片



(a)



(b)

a—沸水浸泡前; b—沸水浸泡 60 h

图 3 PI/CF 接枝 NA 酸酐并冷等离子体处理复合材料断口形貌的 SEM 照片

从图 3a 可以看出,CF 表面粘附大量树脂,断口呈台阶状,属于脆性破坏,表明 CF 经接枝 NA 酸酐并冷等离子体处理的复合材料界面粘结得到极大改善,开裂主要发生在树脂基体内。图 3b 几乎看不到 CF 从基体中拔出现象,呈现高的静态强度和脆性破坏,与图 3a 非常相似,说明经沸水浸泡后界面能充分传递载荷,界面粘结非常好。

SEM 断口形貌说明水没有对界面产生破坏作用。总之,PI/CF 复合材料经沸水浸泡后,由断口形貌发生的变化,说明界面的粘结力提高了。

2.3 沸水对 PI/CF 复合材料界面的作用机理分析

上述种种现象说明,在沸水浸泡的早期,CF 与 PI 形成的界面对湿热很稳定,水对界面不仅起不到破坏作用,反而增强了界面粘结力。

众所周知,界面粘结力是纤维与基体间的键合力(包括物理和化学作用)、界面内应力等的综合体现,因此,机理分析要从水对界面的键合力和内应力的作用两方面着手。

(1) 沸水对界面键合力的影响

CF 具有良好的化学稳定性,与水不发生作用^[6],低分子量的 PI 与 CF 浸润良好,升温固化后二者间能形成交联网状结构。在交联固化反应时,

树脂收缩产生内应力,破坏界面层氢键的形成,这样在 CF 表面的一OH 有一部分未参与界面区物理键的形成。

PI 在沸水中吸水发生水解,水分子进攻亚胺环,亚胺环开环后生成酰胺基和羧酸基。如前所述,水主要是通过界面进行扩散,因此界面区的 PI 接触水的机会多,水解后生成的酰胺基和羧酸基与 CF 表面的一OH 形成氢键,纤维与树脂间增加了强氢键,必然使复合材料的界面粘结力提高,它的宏观力学性能也随之提高。未处理 CF 表面一OH 数量极少,形成的氢键很少,故其界面粘结力弱;CF 经冷等离子体处理后,表面一OH 含量增加,形成的氢键数量多,故界面粘结力有较大幅度的提高;CF 表面接枝 NA 酸酐后,酸酐参与了树脂固化反应,形成化学键,CF 表面有一定数量的一OH 形成氢键,这对增大界面粘着力有一定的作用。

(2) 水对 PI/CF 复合材料界面内应力的影响

PI 基复合材料固化成型时,刚性树脂与 CF 形成的界面容易产生应力集中,这是由于树脂固化产生收缩,而且树脂与纤维的线胀系数相差较大,因此在固化过程中 PI/CF 复合材料界面上必然产生附加应力,使界面受到破坏,导致复合材料性能下降。

PI 固化形成网状结构,属刚性聚合物,界面区水解的聚合物刚性硬膜与 CF 粘结形成的界面是刚性的,在水的存在下,水解的树脂与形成的界面是刚性的。水解的树脂与 CF 表面形成的氢键水解后生成的游离水解树脂保留在界面上,最终能恢复原来键,这样水解树脂与 CF 表面间化学键的形成与破坏处于可逆动态平衡状态。这种刚性硬膜保持完好,在应力作用下,水解树脂与 CF 间的化学键破坏以后在相邻部位又重新形成,这种动平衡的效果,使树脂与 CF 之间的粘结保持完好。在上述变化过程

中又使应力松弛,从而减弱了界面上的应力集中。这种界面上化学键断裂与再生的动平衡,不仅阻止水的破坏作用,而且由于这种低分子的存在,起到了松弛界面局部应力的作用(相当于处理剂的作用机理)。

总之,无论 CF 表面处理与否,PI/CF 复合材料的界面区由于树脂水解增加了氢键的数量,形成了防水层,阻碍了水沿界面的侵入,防止了缺陷不断地扩展及界面脱粘。同时,水松弛了界面局部应力,因此,不同表面状态的 3 类 CF 复合材料均有较好的抗湿热性能,界面剪切强度在水的作用下都有所提高。

3 结论

(1) 经冷等离子体处理和接枝 NA 酸酐后再经等离子体处理的 CF 制备的 PI/CF 复合材料力学性能比未处理 CF 制备的复合材料有显著提高,其吸湿后的层间剪切强度也有所提高,说明 CF 表面处理有利于增强复合材料的抗湿热性能。

(2) 在沸水浸泡早期,PI/CF 复合材料的界面具有良好的抗湿性能,水对其力学性能没有不良影响。

参考文献

- 1 蓝立文,金永方,何少平,等. 纤维增强复合材料界面研究(五). 复合材料学报,1986,3(4):35
- 2 McDonald W F, Urban M W. Role of fiber surface-matrix combination in carbon fiber reinforced epoxy. Composites, 1991, 22(4): 307
- 3 Zhou J M, Lucas J P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. Composites Science and Technology, 1995, 53: 57
- 4 过梅丽,杨桦. 预浸料制备方法影响复合材料湿热稳定性的原因分析. 航空学报,2000(4):81
- 5 余剑英,周祖福,晏石林,等. GMT-PP 复合材料的界面状态与湿热稳定性关系. 武汉工业大学学报,2000(3):13
- 6 宋焕成,赵时熙. 聚合物基复合材料. 北京:国防工业出版社,1986.

STUDY ON MECHANISM OF BOILING WATER ACTING ON THE INTERFACE OF PI/CF COMPOSITE

Zhou Chunhua, Liu Wei

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

ABSTRACT The stability of the interface of polyimide (PI) /carbon fiber (CF) composite in boiling water is studied. The results show that the inter lamination shear strength and interfacial shear strength of composites improve after being dipped in boiling water, and they increase with boiling time going on. The section observation indicates that water has no destructive effect on the interface, and the mechanical properties are dependent on the moisture stability of interfacial adhesion. The mechanism of boiling water on the interface is discussed. The matrix hydrolysis of PI/CF composite interface leads to the number increasing of hydrogen bond, and water barrier is formed. Then water is prevented to break the interface. In addition, the interfacial local stress is relaxed by water.

KEYWORDS polyimide, carbon fiber, composite, interface, shear strength