

臭氧处理对碳纤维表面及其复合材料性能的影响^{*}

冀克俭^{1,2} 邓卫华² 陈 刚² 邵鸿飞² 张以河² 刘元俊² 毛如增² 汪 信¹ 陆路德¹ 杨绪杰¹
(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了碳纤维经臭氧(O₃)氧化处理后表面元素组成及表面官能团的变化, 结果发现, O₃ 表面处理主要增加了碳纤维表面上的羟基或醚基官能团; 研究了表面 O₃ 氧化处理对复合材料力学性能的影响, 结果表明, 碳纤维经 O₃ 氧化处理后明显改善了碳纤维与环氧树脂间的界面粘结, 其复合材料的层间剪切强度明显提高。

关键词 碳纤维 X 射线光电子能谱 表面处理 臭氧氧化 复合材料

碳纤维具有高的比强度、比模量, 优良的导电和导热性、耐腐蚀性, 以及在惰性气氛中良好的耐高温性能等特点, 已被广泛地用作高性能复合材料的增强材料。由于未经处理的碳纤维表面呈惰性, 它与树脂基体的粘结力很小, 由此制备的复合材料的层间剪切强度及弯曲强度都较低, 因此, 通过对碳纤维表面进行处理, 改善碳纤维与树脂基体间的粘结性能是复合材料界面设计中的一个重要步骤。对碳纤维进行表面处理的目的是, 清除表面杂质, 提高纤维表面的粗糙度, 增加表面积, 并在碳纤维表面引入极性或反应性官能团, 从而改善碳纤维与树脂基体间的界面粘结性能。

目前, 有关碳纤维的表面处理方法很多, 主要有酸氧化^[1]、等离子体处理^[2]、电化学氧化^[3]以及 O₃ 氧化^[4]等, 其中 O₃ 氧化法具有氧化时间短、设备和工艺简单、氧化缓和、易于控制等特点, 并可与碳纤维生产线匹配, 因此是具有实用价值的方法之一。

X 射线光电子能谱(XPS)作为一种非破坏性的表面分析技术, 可以给出纤维表面的化学组成与结构变化信息, 因此, 已在碳纤维的表面表征中得到广泛应用^[5, 6]。

笔者利用 XPS 研究了碳纤维经 O₃ 氧化处理后表面的元素组成及表面官能团的变化; 研究了表面 O₃ 氧化处理对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要材料

碳纤维: 12K, 山东天泰碳纤维有限责任公司;
环氧树脂: JF43, 无锡树脂厂;
固化剂: 甲酚甲醛树脂, 自制。

1.2 设备与仪器

X 射线光电子能谱仪(XPS): PHI 5300 ESCA SYSTEM, 美国 Perkin-Elmer 公司;

电子拉力试验机: SINTECH 2/DL, 美国 MTS 公司;
动态材料试验机: 8032 型, 英国 INSTRON 公司;
中频臭氧发生器: XFZ-5BI 型, 清华大学臭氧技术研究室。

1.3 碳纤维表面处理

采用中频臭氧发生器, 纯氧气源, O₃ 产生浓度为 10~36 mg/L。

碳纤维表面处理设备见图 1。采用恒电流和恒气压方式, 通过改变氧气流量来调整 O₃ 发生浓度。表 1 列出对碳纤维进行气相 O₃ 氧化处理的试验参数。碳纤维的 O₃ 处理时间为 3.3 min。经 O₃ 处理后的碳纤维用 XPS 测试。

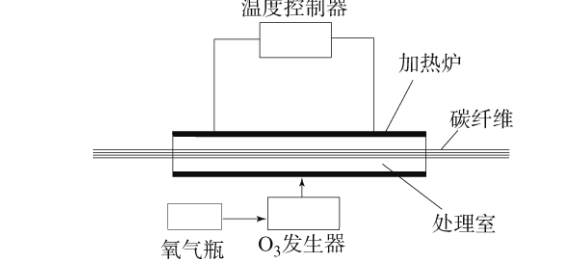


图1 碳纤维表面处理设备

表1 气相 O₃ 氧化处理试验参数

项目	参数
处理室炉长/m	2
处理室温度/℃	150
纤维牵引速度/m·min ⁻¹	0.6
O ₃ 发生器电流/mA	220
O ₃ 发生器电压/V	220
氧气压力/MPa	0.05
氧气流量/m ³ ·h ⁻¹	0.25, 0.20, 0.15, 0.10

^{*} 山东省自然科学基金资助项目(Q99F02)
收稿日期: 2003-02-09

1.4 XPS 测试条件

用 XPS 进行测试。其测试条件为, X 射线源: Mg 靶, 1253.6 eV; 功率: 12.5 kV ×20 mA; 全扫描通能: 89.45 eV; 窄扫描通能: 35.75 eV; 真空度优于 6.67 ×10⁻⁶ Pa。

1.5 环氧树脂复合材料的制备

对 O₃ 处理前后的碳纤维进行表面上浆后, 再进行定向排布, 并按一定上胶量进行涂胶; 然后经裁剪、铺叠后放入压机, 在 165 ~175℃下固化 1 h。

1.6 性能测试

单向纤维增强塑料剪切强度按 JC/T 773 -1982 (1996) 测试; 单向纤维增强塑料拉伸性能按 GB/T 3354 -1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 O₃ 处理对碳纤维表面元素组成的影响

表 2 为碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的表面化学组成。从表 2 可知, O₃ 处理对表面上 N 元素的影响较小; 未经 O₃ 表面处理的碳纤维, 其表面含氧量最低; 随着氧气流量的减小, 处理室中的 O₃ 浓度逐渐增加, 纤维表面受氧化的程度逐渐提高, O/C 原子浓度比率也增加; 在相同处理条件下, 碳纤维表面的 O、C 元素及 N、Si 元素的含量在不同起飞角下基本相同, 这可能是由于碳纤维表面层多孔, O₃ 能够进入其中, 使得在 XPS 的探测深度里, 碳纤维受到氧化的程度基本相同所造成的; 随着氧气流量的减小, 处理室中的 O₃ 浓度逐渐增加, 碳纤维表面上 Si 元素的含量略有增加, 其原因有待进一步研究。

表 2 碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的表面化学组成

氧气流量 / m ³ · h ⁻¹	起飞 角 / (°)	N / %	O / %	C / %	Si / %	O / C	N / C	Si / C
未处理	45 70	1.07 1.24	10.26 10.06	86.15 86.24	2.52 2.45	0.119 0.116	0.012	0.029
0.25	45 70	1.01 1.02	10.98 10.99	85.55 85.57	2.46 2.42	0.128 0.128	0.012	0.029
0.20	45 70	1.17 1.36	11.11 11.92	85.13 83.98	2.59 2.74	0.131 0.142	0.014	0.030
0.15	45 70	1.12 1.22	15.00 15.33	79.86 79.81	4.01 3.63	0.188 0.192	0.014	0.050
0.10	45 70	1.23 1.25	17.14 16.97	76.97 76.98	4.66 4.80	0.223 0.220	0.016	0.061

2.2 O₃ 处理对碳纤维表面元素结合状态的影响及纤维表面官能团分析

图 2 ~图 5 分别为碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的 N1s、Si2p 以及 O1s、C1s 谱。

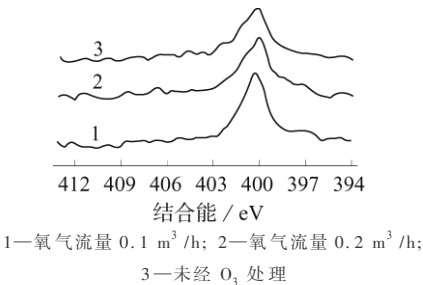


图 2 碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的 N1s 谱

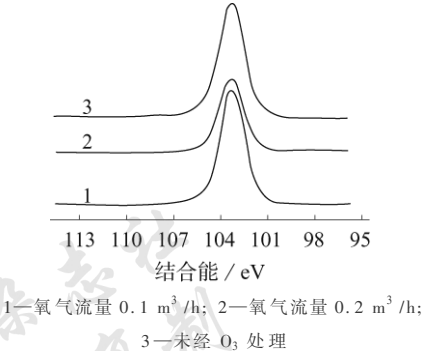


图 3 碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的 Si2p 谱

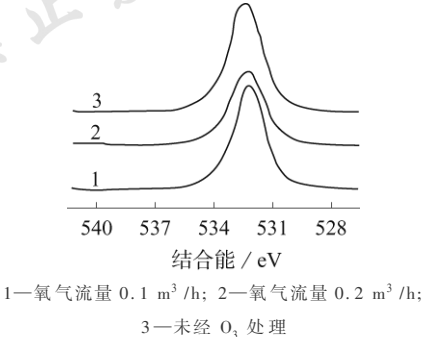


图 4 碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的 O1s 谱

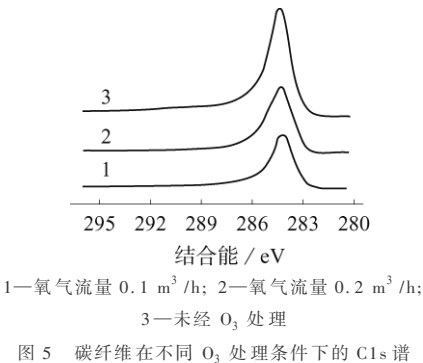


图 5 碳纤维在不同 O₃ 处理条件下的 C1s 谱

从图 2 ~图 4 看出, 碳纤维在 O₃ 处理前后, 其表面上 N1s、Si2p、O1s 峰位基本不变, 说明 O₃ 氧化作用对这些元素的结合状态影响不明显; 从图 5 可看出, C1s 峰形呈现不对称, 在高结合能端存在明显的拖尾现象, 碳纤维经 O₃ 处理后, 随着氧气流量的减小, O₃ 浓度增加, C1s 主峰强度明显降低, C1s 峰宽则明显增大。以上结果表明, 碳纤维的 O₃ 表面处

理主要是使纤维表面的 C 元素受到氧化, 并形成了含氧官能团, 从而导致在 C1s 谱的高结合能端出现拖尾现象。碳纤维的表面氧化反应机理如下:



根据前人的研究结果^[7], 碳原子上每连接一个氧原子, 碳原子的结合能就向高结合能方向位移1.5 eV, 因此, 距 C—C 主峰 1.5 eV 处的峰应为与羟基或醚基相连碳的 C1s 峰, 距 C—C 主峰 3.0 eV 处的峰则为与羰基相连碳的 C1s 峰, 距 C—C 主峰约4.5 eV 处的峰则为与酯基或羧基相连碳的 C1s 峰, 离主峰6 ~7 eV 处的 C1s 峰为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的振激峰。据此, 对不同 O₃ 处理条件下的 C1s 曲线进行了分峰处理, 结果见表 3。从表 3 看出, 随着氧气流量的减小, O₃ 浓度增加, 纤维表面上 C—C 基团含量逐渐降低, C—O 基团含量增加, 而 C O 基团、O C O 基团以及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的振激峰含量变化不明显, 说明 O₃ 处理主要增加了碳纤维表面上的羟基或醚基官能团。

表 3 不同 O₃ 处理条件下的 C1s 曲线拟合结果

氧气流量 / m ³ · h ⁻¹	起飞 角 / (°)	C—C / %	C—O / %	C O / %	O C O / %	$\pi \rightarrow \pi^*$ / %
未处理	45	69.83	14.07	6.75	5.02	4.34
0.25	45	69.12	15.51	6.54	4.43	4.39
0.20	45	68.39	16.74	6.98	4.11	3.79
0.15	45	66.59	17.74	6.54	4.51	4.62
0.10	45	63.74	19.02	6.99	5.29	4.97

2.3 经 O₃ 表面处理的碳纤维对其复合材料力学性能的影响

表4 为经 O₃ 表面处理的碳纤维对其增强的环氧树脂复合材料力学性能的影响。由表4看出, 用

表面经 O₃ 氧化处理的碳纤维制备的复合材料, 其拉伸强度虽略有下降, 但其层间剪切强度大约提高了 35%, 显然, 碳纤维经 O₃ 表面处理后所引入的反应性基团明显改善了碳纤维与基体树脂间的界面粘结。

表 4 经 O₃ 表面处理的碳纤维对其增强的环氧树脂复合材料力学性能的影响

氧气流量 / m ³ · h ⁻¹	拉伸强度 / GPa	层间剪切强度 / MPa
未处理	1.21	49.8
0.10	1.13	67.2

3 结论

- (1) 采用在线表面 O₃ 氧化处理方法对碳纤维进行了表面处理, 增加了碳纤维表面上的羟基或醚基官能团含量。
- (2) 碳纤维经 O₃ 表面处理后明显改善了碳纤维与环氧树脂基体间的界面粘结, 使其层间剪切强度大约提高了 35%。

参考文献

1 赵东宇, 李滨耀, 余赋生. 碳纤维表面的液相氧化处理改性. 应用化学, 1997, 14(4): 114

2 孙文训, 张志谦, 黄玉东. 碳纤维表面处理对 CF/PI 复合材料界面性能的影响. 材料研究学报, 1998, 12(2): 163

3 房宽峻, 蔡玉青, 戴瑾瑾, 等. 不同电化学条件下氧化后碳纤维表面基团的 XPS 分析. 青岛大学学报, 1998, 11(4): 45

4 贺福, 杨永岗. 碳纤维的表面处理与复合材料的层间剪切强度. 航空材料学报, 1994, 14(4): 55

5 莫克俭, 张银生. 碳纤维表面的 XPS 表征. 合成纤维工业, 1994, 17(1): 43

6 梁晓峰, 吕春祥, 宋进仁, 等. XPS 在碳纤维表面研究中的应用. 炭素技术, 1998(1): 19

7 Briggs D, Seah M P. Practical Surface Analysis. New York: John Willy & Sons Ltd, 1983. 363

INFLUENCE OF O₃ SURFACE TREATMENT UPON THE CARBON FIBER SURFACE AND ITS COMPOSITE PROPERTY

Ji Kejian^{1,2}, Deng Weihua², Chen Gang², Shao Hongfei², Zhang Yihe², Liu Yuanjun²,
Mao Ruzeng², Wang Xin¹, Lu Lude¹, Yang Xujie¹

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The technology of on-line O₃ surface treatment of carbon fiber has been studied. The composition and the chemical state of elements of the fiber surface were analyzed and the contents of oxygen-containing functional groups on the carbon fiber surface were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). O₃ surface treatment mainly led to the increase of C—O functional groups of the fiber surface. The influence of ozonization surface treatment on the mechanical properties of the composites was studied. The results indicated the technology of on-line O₃ surface treatment was effective in strengthening the interfacial adhesion between fibers and epoxy resin and increasing the interlaminar shear strength of the composite.

KEYWORDS carbon fiber, X-ray photoelectron spectroscopy, surface treatment, ozonization, composite