

纤维表面处理对三维编织碳纤维增强尼龙性能的影响^{*}

雷 雨 万怡灶 张宗强 周福刚 王玉林

(天津大学材料学院,天津 300072)

摘要 分别考察了几种纤维表面处理方法对碳纤维表面和复合材料性能的影响。结果表明,纤维表面处理使碳纤维的表面更粗糙;经过处理后的碳纤维表面含氧量明显提高,改善了碳纤维与基体的浸润性;空气氧化处理方法的综合效果比较理想; γ 射线辐照处理除冲击强度稍低于空气氧化处理外,其弯曲强度、弯曲弹性模量尤其是剪切强度均高于空气氧化法;空气氧化与偶联剂复合处理的复合材料剪切强度最高。

关键词 表面处理 三维编织碳纤维 尼龙 复合材料

近年来,碳纤维编织整体预成型物作为增强相越来越多地被用于高性能树脂基复合材料的制造业中。增强材料的立体编织结构从根本上解决了以往材料的分层问题^[1~3],并可根据使用性能及受力状态要求设计编织性能。但由于制品使用性能的需要,纤维编织结构比较紧密,加之编织的多方向性,严重影响树脂在注入过程中充分浸入织物的每根纤维之间。所得制品常因结构内部的局部缺陷而产生灾难性的超前破坏,影响了制品的使用性能,限制了其应用范围。所以立体增强结构的最关键问题之一在于织物内部纤维与基体树脂的浸润性和界面粘结性^[4,5]。界面层在复合材料中所占比例很大,比如,每 100 cm^3 碳纤维增强塑料(CFRP)的界面占 $3\times 10^6\text{ cm}^2$,而且它是增强体与基体连接的纽带,其结构与性能将直接影响复合材料的性能。控制好碳纤维与基体的界面是获得理想界面剪切强度、层间剪切强度等的关键。对碳纤维进行表面处理是解决这些问题的手段之一。未经表面处理的碳纤维表面呈惰性,缺乏与基体间高的化学键和(或)物理结合因子^[6],因此碳纤维往往需要经过诸如表面氧化、表面涂层、表面沉积或者中子辐照、电聚合等多种工艺处理,主要作用原理就是增加碳纤维表面上能与基体间共价键合的活性官能团或者增加碳纤维表面(微孔)粗糙度^[7~10]。

1 实验部分

1.1 材料

碳纤维: T300,密度为 1.76 g/cm^3 ,拉伸强度为 3.43 GPa ,拉伸弹性模量为 230 GPa ,上海碳素厂;
己内酰胺:工业纯,天津市森工贸易有限公司;
催化剂:氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市森工贸易有限公司;
活化剂:甲苯二异氰酸酯(TDI),分析纯,天津

市华津英科技有限公司。

1.2 实验仪器、设备

简支梁摆锤式冲击试验机: UT/10-40,浙江意远机械设备厂;

拉力试验机: LJ-5000,广州实验仪器四厂;

真空喷镀仪: HUS-5GB,日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30ESEM,荷兰 Philips 公司;

X射线光电子能谱仪: PHI1600,美国 PHI 公司。

1.3 碳纤维表面处理方法

本试验对碳纤维处理的方法主要有下列3种:

(1) 空气氧化法 将碳纤维三维编织体置于台架上在热处理炉中氧化处理。

(2) γ 射线辐照处理 将碳纤维置于棕色瓶中,以 ^{60}Co 为放射源,在 O_2 气氛下辐照碳纤维。

(3) 空气氧化与钛酸酯偶联剂复合处理法 将钛酸酯偶联剂溶于丙酮中配成溶液,经充分搅拌混合均匀。再将经过空气氧化处理的碳纤维在上述溶液中浸泡,取出,待溶剂挥发完全后,烘干纤维。

1.4 试样制备

以己内酰胺为聚合单体,不同表面处理的碳纤维三维编织体(C_{30})为增强材料并加入催化剂、活化剂等进行浇铸成型,制得MC尼龙/ C_{30} 复合材料试样。

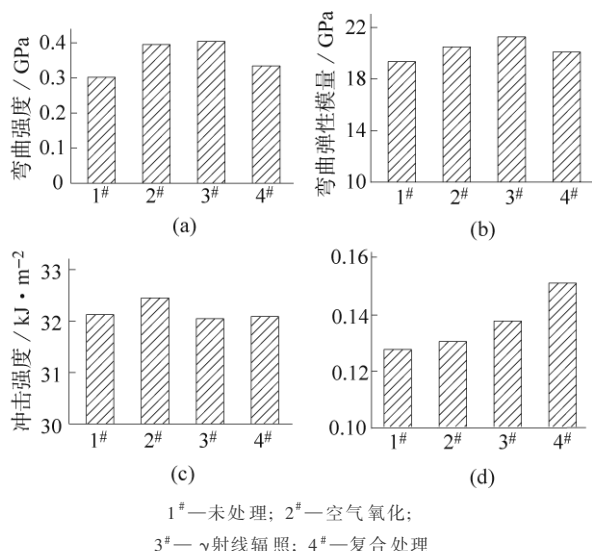
1.5 性能测试

弯曲性能参照 GB/T 9341-2000 测试;

冲击强度参照 GB/T 1043-1993 测试,试样为无缺口小试样,跨距 50 mm 。所有数据均为3~5次

^{*} 天津市科技重大攻关计划项目(013111711)

收稿日期:2003-05-20

图3 不同处理方法对MC尼龙/C₃₀复合材料力学性能的影响

纤维未处理的试样略有提高;碳纤维经氧化处理试样的冲击强度最高,经其它两种处理方法处理试样的冲击强度并未有明显改善;就剪切强度而言,以碳纤维复合处理的试样改善效果最为明显。

就几种纤维表面处理方法而言,空气氧化处理方法简单、操作方便,其综合效果也比较理想,是一种方便可行的碳纤维处理方法。 γ 射线辐照处理除冲击强度稍低于空气氧化处理外,其弯曲强度、弯曲弹性模量尤其是剪切强度均高于空气氧化法,在对冲击强度要求不严的使用场合,可考虑采用 γ 射线辐照处理。碳纤维经复合处理后与尼龙基体有较好的浸润性,这一点从其较低的冲击强度上可以得到证实,其复合材料的剪切强度最高,在主要承受剪切强度而对其它性能要求不高的情况下,采用这种复合处理方法能够取得不错的效果。

3 结论

(1) 未处理的碳纤维表面具有平行于纤维轴向的槽纹;经空气氧化处理的碳纤维表面粗糙度有所增加;经空气氧化与钛酸酯偶联剂复合处理的碳纤维表面变得更加粗糙;经 γ 射线辐照处理后的碳纤维同样有被刻蚀痕迹。这些沟槽和刻痕的出现改善了复合材料的界面粘结强度。

(2) 经过表面处理后,碳纤维表面的含氧量明

显增多,特别是空气氧化处理后,碳纤维表面的含氧量大幅度提高。随着含氧量的增加,碳纤维表面被活化,改善了碳纤维与基体的浸润性;特别是一COOH的大量增加,不仅提高了碳纤维表面的含氧官能团,而且还提高了碳纤维的比表面积,从而改善了复合材料的界面结合状况,提高了复合材料的剪切强度。

(3) 空气氧化处理方法简单、操作方便,其综合效果也比较理想,是一种方便可行的碳纤维处理方法; γ 射线辐照处理除冲击性能外,其复合材料的弯曲性能和剪切性能均优于空气氧化法;经空气氧化与钛酸酯偶联剂复合处理的碳纤维复合材料相对其它两种方法处理的碳纤维复合材料有较高的剪切强度。

参考文献

- 郑锡涛,郭稳学,盛国柱,等.三维编织复合材料力学性能试验研究.结构强度研究,2002(2):33
- 徐孝诚,黄小平,孙德海.三维编织复合材料力学性能分析与预估.强度与环境,2000(4):22
- 李全明,甘应进,陈东生.三维编织技术及管状三维编织物的编织.高科技纤维与应用,2000,25(2):37
- 秦伟,王世威,黄玉东,等.编织增强体液体成型复合材料及其界面的研究.纤维复合材料,2000,17(3):18
- 唐国翌,闫允杰.多向编织碳纤维复合材料的断裂及微观形貌.清华大学学报(自然科学版),1999,39(10):4
- 王军祥,葛世荣,李凌,等.表面处理碳纤维对增强尼龙复合材料性能影响.中国矿业大学学报,2002,31(2):158
- Beinborn K M, M dler M, H üttinger K J. The significance of the fibre coating in the production of carbon fibre-reinforced carbons from HT carbon fibres I. Poly (dimethylsiloxane) and poly(methylphenylsiloxane) coatings. Carbon, 1995,33(8):1029
- 黄玉东,曹海琳,邵路,等.碳纤维复合材料界面性能研究.宇航材料工艺,2002,32(1):19,29
- 张乾,谢发勤.碳纤维的表面改性研究进展.金属热处理,2001,26(8):1
- 易长海,周奇龙,许家瑞,等.硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理.荆州师范学院学报,2001,24(2):93
- Kettunen J, Makela E A, Miettinen H, et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer(LCP/CF) composite: An experimental study on rabbits. Biomaterials, 1998, 19:1219
- 吴庆,陈慧芳.碳纤维表面处理综述.碳素,2000(3):21

EFFECT OF THE FIBRE SURFACE TREAMENT ON 3-D BRAIDED CARBON FIBRE REINFORCED NYLON

Lei Yu, Wan Yizao, Zhang Zongqiang, Zhou Fugang, Wang Yulin

(Institute of Material, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT The effects of several fibre surface treatment ways on the fibre surface and the properties of composite are studied.

The results show that the fibre surface treatment make the surface coarser; the oxygen content on the fibre surface is improved obviously after the fibre is treated, which improves soakage of fibre and matrix. To treat fibre using air-oxidation has better all-round properties. Flexual strength and modulus of the composite with fibre treated by γ -ray are higher than those with fibre treated by air-oxidation except impact strength. Shear properties of the composite with fibre treated by both air-oxidation and coupling agent are best.

KEYWORDS surface treatment, 3-D braided carbon fibre, Nylon, composite

关于召开“2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

中国工程塑料工业协会加工应用专委会和塑料助剂专委会将于 2003 年 11 月 4 日~7 日在浙江余姚市联合召开“2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”。本次会议得到余姚市政府大力支持,会议内容与“第五届中国塑料博览会”相结合,将组织代表参加“塑博会”开幕式和科技交流活动。现将会议有关事项通知如下。

1 征集论文

大会征文范围为有关塑料助剂和工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。征集论文截至 2003 年 10 月 10 日为止。专委会将与“塑博会”组委会联合出版《论文集》。优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

2 征集科研成果

大会将在“塑博会”会场举办有较大范围企业家参加的科研成果发布交易会。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

3 征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。请各单位尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

4 会议日程

- 4 日全天 代表报到(晚上召开预备会议)。
- 5 日全天 开幕式,特邀报告,技术(学术)交流。
- 6 日上午 “第五届中国塑料博览会”开幕式并参观。
- 6 日下午 ①科研成果发布交易会并参观。②有关塑料

料市场发展的讲座

- 7 日全天 ①塑料材料和助剂技术讲座及专家解答技术难题。②塑料加工、模具及设备技术讲座及专家解答技术难题。③游览奉化溪口和余姚河姆渡遗址及天下玉苑。

8 日全天 代表疏散。

5 会议报到

- (1) 会议地点:余姚市四明湖旅游度假区。
- (2) 报到时间:11 月 4 日全天。
- (3) 接站:①11 月 4 日在余姚市火车站有接站(乘汽车的代表到火车站集合)。②11 月 4 日在杭州市萧山机场有接站。③特殊情况请联系以下人员,宾馆总台:0574-62883288 会务组:张振 0574-62883288-1009 专委会:孙安垣 13506407890
- (4) 会务费(含住宿费):会员单位每位代表 1200 元,非会员单位每位代表 1400 元。

6 会议要求

参会代表务必填好参会回执(附表),速发传真或寄回杂志社。因“塑博会”期间余姚市住宿非常紧张,床位数量有限,会议按参会回执接待。

请您及时与我们联系。

联系人:李桂珍

电话:0531-5816706-802 5930478-6057 5947355

传真:0531-5816706-808 5947355

E-mail: master@ engplastics. net

网址: www. engplastics. net

通讯地址:济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

中国工程塑料工业协会加工应用专委会

(本通知复印有效,阅后请转告有关人士)

附表 “2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”参会回执

单 位					联 系 人				
通讯地址					邮 编				
电 话					传 真				
代表姓名									
职务/职称									
到达情况	火车	月 日		次车		时	分到余姚		
	飞机	月 日		航班		时	分到杭州		
回程火车 飞机票	火车	月 日		次车到		硬(软)卧	张	座	张
	飞机	月 日		航空公司		航班到		张	

注:请将回执发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社