

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.023

# 硅烷偶联剂改性碳纳米管-碳纤维多尺度增强体表面

黄春旭,陈刚,王启芬,于倩倩,王志远

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

**摘要:**采用硅烷偶联剂 KH550 对电化学阳极氧化处理后的碳纳米管-碳纤维多尺度增强体 (CNTs-CF) 进行表面改性处理,制备了环氧树脂 (EP)/CNTs-CF 复合材料。对增强体表面形貌与元素、增强体表面自由能及纤维增强体/EP 基体接触角、增强体改性 EP 复合材料界面强度进行了测试,考察了硅烷偶联剂 KH550 对 CNTs-CF 纤维表面以及 EP/CNTs-CF 复合材料界面性能的影响。结果表明,偶联剂 KH550 成功接枝在 CNTs-CF 增强体的表面。由于偶联剂 KH550 对增强体表面的缺陷有修复作用,改性后的增强体的单丝拉伸强度有明显提升。硅烷偶联剂在增强体-树脂基体界面中形成了有效的化学键链接,增强了 EP 复合材料界面的力学性能。低浓度的 KH550 溶液可有效提升 EP 复合材料界面性能,而高浓度 KH550 溶液则会堆积在增强体表面,形成低强度界面层,反而降低 EP 复合材料的界面性能。经测试,使用 1% 浓度的偶联剂 KH550 溶液处理后, CNTs-CF 增强 EP 树脂复合材料的层间剪切强度达到 93.68 MPa,比未处理 CNTs-CF 增强 EP 复合材料提升 29.84%。

**关键词:** 碳纤维;碳纳米管;偶联剂 KH550;界面强度

**中图分类号:** TQ340.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0136-08

## Modifying Carbon Nanotubes-Carbon Fiber Multiscale Reinforcement Surface by Silane Coupling Agent

Huang Chunxu, Chen Gang, Wang Qifen, Yu Qianqian, Wang Zhiyuan

(Shandong Non-metallic Materials Research Institute, Jinan 250031, China)

**Abstract :** Coupling agent KH550 was utilized to improve the surface properties of carbon nanotubes grown carbon fiber (CNTs-CF) oxidized by electrochemical anode oxidization, epoxy resin(EP)/CNTs-CF composites were prepared. Surface morphology and element, fiber reinforcement surface free energy, fiber reinforcement/ EP matrix contact angle and fiber reinforcementmodified epoxy resin composites interfacial strength were tested to investigate the influence of coupling agent on fiber surface and composite interfacial properties. The results show that the coupling agent KH550 has been grafted on the fiber surface successfully. Due to the healing effect of the coupling agent KH550 to the reinforcement surface, single fiber tensile strength of treated carbon nanotubes grown carbon fiber has a remarkable improvement. The silane coupling agent form a strong chemical bond on the reinforcement-matrix interface, causing the increase of the mechanical properties of the composite interface. Low density of silane coupling agent solution could effectively enhance the composite interfacial property, while high density of silane coupling agent solution would stack on the surface of the reinforcement, forming a low strength interfacial layer that could decrease the composite interfacial properties. The interfacial shear strength of the carbon nanotube-carbon fiber-epoxy resin composite treated by 1% coupling agent KH550 solution has reached to 93.68 MPa, 29.84% higher than untreated CNTs-CF reinforced EP composites.

**Keywords :** carbon fiber ; carbon nanotube ; coupling agent KH550 ; interfacial strength

碳纤维 (CF) 是一类高强度、高模量、低密度的高性能纤维材料<sup>[1-2]</sup>,其作为复合材料的增强体,被广泛应用于航空航天、国防、新能源等高性能需求行业中<sup>[3-6]</sup>。作为传递载荷的重要部位,复合材料

界面强度是决定其整体性能优劣的关键因素<sup>[7]</sup>。然而由于 CF 自身结构与特性,其表面呈物理、化学惰性,不易与基体材料形成强的界面,因此在实际应用中常出现界面失效现象,不利于 CF 发挥其高性能。

**通信作者:** 陈刚,研究员,主要研究方向为碳纤维及其复合材料技术

**收稿日期:** 2022-04-07

**引用格式:** 黄春旭,陈刚,王启芬,等. 硅烷偶联剂改性碳纳米管-碳纤维多尺度增强体表面 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):136-143.

Huang Chunxu, Chen Gang, Wang Qifen, et al. Modifying carbon nanotubes-carbon fiber multiscale reinforcement surface by silane coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):136-143.

自从 1973 年 Baker 等<sup>[8]</sup>发现可通过催化剂颗粒在基体上使用化学气相沉积 (CVD) 法生长碳纳米管 (CNTs) 以来, CF 上生长 CNTs 便成为了改善纤维-基体界面性能的研究热点<sup>[9-18]</sup>。然而, CNTs 的结构是一层或多层高度结晶化的管状石墨烯,其化学性质稳定<sup>[19-20]</sup>,不易与基体材料产生反应形成有效的化学键链接,而 CNTs-CF 多尺度增强体的相关研究均集中在对 CNTs 的生长工艺的探索中,对生长完成后的碳纳米管-碳纤维 (CNTs-CF) 多尺度增强体的后处理研究仍较少。笔者使用氧化-偶联剂两步法对 CNTs-CF 多尺度增强体进行后处理,系统考察了处理后的纤维表面形貌、物理性质、力学性能以及 CNTs-CF 多尺度增强体纤维增强环氧树脂 (EP/CNTs-CF) 复合材料的界面性能,并重点研究了偶联剂浓度对上述增强体与 EP 复合材料性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

CNTs-CF 多尺度增强体 (CNTs 质量分数 $\leq 3\%$ ): CCF700-12K, 山东大学碳纤维工程研究中心;

磷酸二氢铵 ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ ): 分析纯, 天津大茂试剂厂;

乙二醇 (EG): 分析纯, 国药集团上海化学试剂厂;

$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH550, 工业级, 江西晨光新材料有限公司;

丙酮: 工业级, 中国石油化学股份有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 国药集团上海化学试剂厂;

EP 树脂: AG-80, 工业级, 上海华谊树脂有限公司;

4,4'-二氨基二苯砜 (DDS): 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司;

三氟化硼单乙胺 ( $\text{BF}_3\text{-MEA}$ ): 纯度 $\geq 99\%$ , 北京鑫奥迅驰化工有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

直流电源: DP3020 型, 深圳迈斯泰克电子有限公司;

烘箱: 101X-4 型, 上海树立仪器仪表有限公司;

单向排布机: 定制, 河北坤腾泵业有限公司;

平板硫化机: MZ-3012 型, 江苏明珠试验机械有限公司;

调速电机: 6RK250RGU-CF 型, 深圳普菲德电气有限公司;

电子秤: JZC-HAC 型, 福州科迪电子技术有限

公司;

分析天平: ME203E 型, 梅特勒托雷多仪器有限公司;

往复式收丝机: 定制, 青岛诺康环保科技有限公司;

纤维连续化处理装置: 自制;

X 射线光电子衍射 (XPS) 仪: ESCALAB Xi<sup>+</sup> 型, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司;

激光拉曼光谱仪: LabRAM-HR800 型, 法国 HORIBA-JobinYvon 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): GeminiSEM-300 型, 德国蔡司公司;

高强高模纤维强伸度仪: XQ-1C 型, 上海利浦实验厂;

视频接触角测量仪: LSA100 型, 德国 LAUDA Scientific 公司;

界面剪切测试仪: HM410 型, 日本东荣株式会社;

万能试验机: Instron 5966 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 3+ 型, 瑞士梅特勒托利多公司;

原子力显微镜 (AFM): Bioscope Resolve 型, 德国 Bruker 公司。

### 1.3 CNTs-CF 多尺度增强体的硅烷偶联剂处理

使用纤维连续化处理装置对 CNTs-CF 进行处理, 装置如图 1 所示。电解槽中放入 5% 质量分数的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$  水溶液, 槽底部放置石墨板阴极, 纤维阳极通过铜电刷与直流电源相连, 电化学处理强度控制在 50 C/g。经氧化后的纤维浸入清洗槽中使用去离子水洗去多余的电解液, 清洗后使用 200℃ 热风机烘干, 最后浸入 KH550- 无水乙醇的偶联剂溶液中, 偶联剂质量浓度控制为 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 处理后的纤维收入辊上备用。

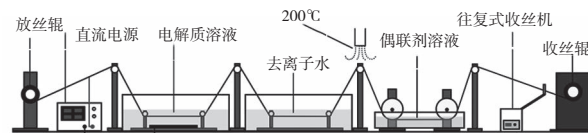


图 1 纤维处理装置示意图

### 1.4 EP 树脂/偶联剂改性 CNTs-CF 复合材料制备

选用 EP 树脂、固化剂 DDS、促进剂  $\text{BF}_3\text{-MEA}$  作为基体树脂体系, 其质量配比为 100 : 30 : 3, 以丙酮为溶剂, 配制成一定浓度的树脂溶液。

将 CNTs-CF 增强体浸入树脂溶液中, 使用

排布机缠绕成为单向纤维预浸料,通过控制树脂溶液的浓度,控制预浸料的树脂含量。预浸料晾晒 7 d,使树脂基体中的丙酮溶剂挥发,之后裁剪成 100 mm×100 mm 的片材,依据成型板材的厚度,计算所需的预浸料用量,手工铺叠进模具。铺叠完成后,合模放入平板硫化机中 150℃ 固化。固化后将制得的复合材料放入 200℃ 烘箱中后处理 120 min,确保固化完全。以预浸料的树脂含量为依据,通过控制压制过程中的挤胶量,可将复合材料板材树脂质量分数控制在 31%~35%。使用高压水切割机将复合材料板切割成 20 mm×10 mm×2 mm 的复合材料试样。

### 1.5 性能测试

使用 XPS 仪对复合增强体纤维表面进行测试,以分析纤维表面活性基团的种类与相对质量分数。

使用 SEM 对复合增强体纤维表面和 EP 树脂复合材料表面进行成像,以观察其表面形貌状态,加速电压 10 kV。

使用高强高模纤维强伸度仪对复合增强体进行单丝拉伸强度测试,以测试增强体纤维单丝力学性能,测试执行标准 ASTM D3822-2007。

使用视频接触角测量仪测量 EP 树脂与增强体纤维的接触角,以及纤维-液体动态接触角,用以表征纤维表面状态。

使用微珠拔出测试仪以及万能试验机分别测试纤维-树脂复合材料的界面剪切强度 (IFSS) 与层间剪切强度 (ILSS), ILSS 测试按 JC/T 773-2010 执行。

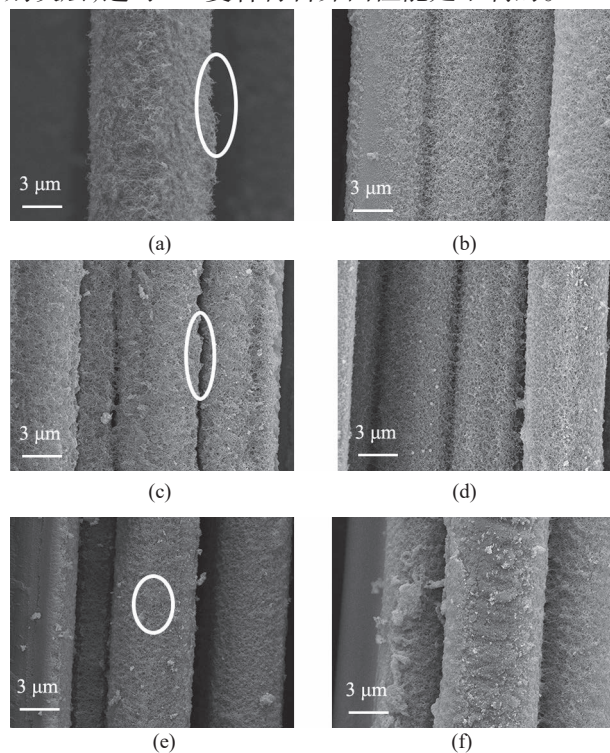
使用 AFM 纳米压痕模量测试功能对纤维复合材料断面力学性能进行微观分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷偶联剂浓度对 CNTs-CF 多尺度增强体表面形貌的影响

图 2 为添加 1%~5% 浓度 KH550 偶联剂以及未处理 CNTs-CF 对照组的 SEM 形貌图。由图 2 可知,未处理 CNTs-CF 对照组 (图 2a) 表面有浓密且均匀的一层 CNTs 层。添加 1% 浓度偶联剂的 CNTs-CF (图 2b) 相比于对照组无明显变化。而添加 2% 与 3% 偶联剂的 CNTs-CF (图 2c,图 2d) 样品的 CNTs 显得蓬松度略微降低,纤维边缘未见伸出单根毛糙的 CNT,而这在未添加样品中可观测到 (图 2a、图 2c 白圈处)。经电化学阳极氧化 (EAO) 后的 CNTs-CF 呈亲水性,其表面会吸附较多的偶联

剂溶液,由于液体的表面张力, CNTs 会倾向于聚集在一起。若溶液中无偶联剂或其浓度较低,随着溶液的挥发, CNTs 会恢复到干燥蓬松状态 (如对照组或 1% 浓度添加组);若偶联剂浓度较高,则表面 CNTs 会被偶联剂分子粘接在一起,使蓬松度降低。除 CNTs 层蓬松度以外,添加 2% 与 3% 浓度偶联剂样品组的纤维表面形貌与对照组无明显差异。当偶联剂浓度上升至 4% 时 (图 2e),纤维样品表面出现了部分 CNTs-偶联剂混合结块 (图 2e 白圈处),这些结块均匀分布在纤维表面,尺寸大约为 2~3 μm。结块封堵了 CNTs 层内部空隙,使得 EP 树脂被挡在 CNTs 外,难以进入内部,且结块自身不易溶解在 EP 树脂中,在复合材料制备过程中难以被清除,若再次使用丙酮等溶剂清洗,则会对已施加在表面上的偶联剂层造成破坏。此外,结块内部可能分布不均,甚至含有气泡等缺陷,这些缺陷一旦引入进复合材料,则会对其界面性能造成较严重影响。在偶联剂浓度为 5% 样品组的表面 (图 2f) 观测到了更多偶联剂结块,这些结块几乎完全覆盖纤维表面,结块横向尺寸在 4~5 μm,纵向尺寸则扩大到了 10 μm 以上。在凸起的大型结块表面已基本无法观测到 CNTs 的存在,表明该样品已在其表面形成了一层较厚偶联剂块层,这对 EP 复合材料界面性能是不利的。



a—未处理 CNTs-CF 对照组;

不同浓度 KH550 处理: b, c, d, e, f—1%, 2%, 3%, 4%, 5%

图 2 CNTs-CF 纤维增强体 SEM 图

## 2.2 硅烷偶联剂对 CNTs-CF 多尺度增强体表面元素的影响

对 CNTs-CF 对照组及偶联剂处理过的 CNTs-CF 样品进行 XPS 元素分析,对其 C1s 精细谱进行分峰拟合<sup>[21]</sup>,选择 Shirley 型基线,其示例如图 3 所示,分峰信息见表 1,分峰依据来自于 Hinterreiter 等<sup>[22]</sup>和冀克俭等<sup>[23]</sup>的研究。

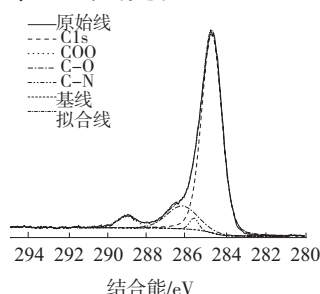


图3 CNTs-CF 纤维 XPS 精细谱分峰图

表1 C1s 分峰信息表

| KH550<br>浓度 /% | 相对峰面积 /% |         |         |         | 标准<br>残差 | O/C 比 | N/C 比 |
|----------------|----------|---------|---------|---------|----------|-------|-------|
|                | 285.8eV  | 286.4eV | 283.7eV | 289.3eV |          |       |       |
| 0              | 0        | 24.68   | 0       | 16.96   | 1.30     | 0.242 | 0     |
| 1              | 4.35     | 14.53   | 0       | 1.17    | 4.18     | 0.163 | 0.016 |
| 2              | 5.24     | 17.90   | 0       | 3.55    | 1.93     | 0.233 | 0.055 |
| 3              | 4.84     | 12.83   | 0       | 5.16    | 3.46     | 0.198 | 0.037 |
| 4              | 41.76    | 18.53   | 0       | 2.40    | 3.06     | 0.167 | 0.068 |
| 5              | 26.37    | 0       | 28.85   | 0       | 1.95     | 0.333 | 0.115 |
| 信号源            | C—N      | C—O     | C—S     | COO—    | N/A      | N/A   | N/A   |

从图 3 可知,每链接一个 C—O 键,碳原子结合能将提高约 1.5 eV ( $\pm 0.1$  eV),每链接一个 C—N 键,碳原子结合能将提高 1.0 eV ( $\pm 0.1$  eV)<sup>[24]</sup>。因此, CNTs-CF 对照组原样中出现的 286.4 eV 峰与 289.3 eV 峰分别为—C—O—峰与—COO—峰, O/C 比则为 0.242。对纤维进行氧化并添加质量浓度为 1%, 2%, 3%, 4% 的偶联剂 KH550 后,除已有三个信号以外,还有 C—N 峰信号 (285.8 eV) 出现,该信号来自于分子一端的胺基 C—N 键。且 C—N 峰信号随着添加量的增加逐渐增强,在 4% 添加量时,其积分面积占比达到了 41.76%,说明在纤维表面有较多的 KH550 分子聚集。由其分子式可知, C1s 峰谱中应还有 C—Si 键信号,但在 KH550 浓度为 1%, 2%, 3%, 4% 样品中未探测到,在其他文献报道中也出现过该情况<sup>[25]</sup>,可能是由于 C—Si 信号被其他峰掩盖所致,但在  $\sim 102$  eV 处则检测到了属于 KH550 分子核心部分 C—Si—O 原子团的单峰<sup>[26]</sup>,由此证明硅原子的存在。在添加 KH550 5% 浓度样品组中, C—O 与 COO 信号消失,取而代之的是峰位为  $\sim 283.7$  eV 的 C—Si 信号峰<sup>[27]</sup>,而 C—N 峰强度则大

幅上升。通过 O/C 比与 N/C 比值的换算可知,样品中 O 与 N 的比例约为 3 : 1。这与 KH550 分子内元素组成相同,结合 CNTs-CF 纤维 SEM 形貌分析可知,该束 XPS 检测电子打在了纤维表面聚集的偶联剂块上,块体厚度已经超过了 XPS 检测深度,引起纤维表面信号丢失。

从 XPS 图谱分析来看,硅烷偶联剂 KH550 处理 CNTs-CF 的合适溶液浓度在 1%~3% 之间。从浓度为 4% 开始,表面过多的偶联剂会开始导致纤维表面 XPS 信号失真,而 5% 浓度的偶联剂块体则会完全掩盖 CNTs-CF 纤维的信号。

## 2.3 硅烷偶联剂对 CNTs-CF 多尺度增强体表面性能的影响

为表征偶联剂处理后增强体纤维表面元素与形貌变化对其宏观表面状态影响,对增强体进行表面自由能以及纤维-树脂接触角测试。根据 Fowkes 自由能理论<sup>[28]</sup>,固体自由能  $\gamma$  为极性分量  $\gamma_d$  与色散分量  $\gamma_p$  的和。而固体自由能与固液之间自由能可通过 Owens-Wendt-Rabel and Koelble 公式进行计算<sup>[29]</sup>。采用极性液体去离子水 ( $\gamma_l=72.75$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{dl}=22.10$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{pl}=50.65$  mJ/m<sup>2</sup>) 以及半极性液体乙二醇 ( $\gamma_l=48.00$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{dl}=29.00$  mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{pl}=19.00$  mJ/m<sup>2</sup>) 作为标准液体,测量出 CNTs-CF 纤维增强体与液体间的动态接触角 ( $\alpha$ ),并通过上述公式计算固体表面自由能,结果见表 2。

表2 CNTs-CF 纤维与液体间  $\alpha$  及表面自由能

| 性能                                | KH550 浓度 /% |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   | 0           | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| $\alpha$ (水)/(°)                  | 40.17       | 39.62 | 41.36 | 42.75 | 48.83 | 59.66 |
| $\alpha$ (乙二醇)/(°)                | 28.31       | 27.94 | 27.42 | 28.86 | 31.15 | 40.26 |
| $\gamma_d$ /(mJ·m <sup>-2</sup> ) | 5.42        | 5.32  | 6.37  | 6.52  | 8.70  | 9.78  |
| $\gamma_p$ /(mJ·m <sup>-2</sup> ) | 55.90       | 56.60 | 53.00 | 51.51 | 41.85 | 34.19 |
| $\gamma$ /(mJ·m <sup>-2</sup> )   | 61.32       | 61.92 | 59.37 | 58.03 | 50.55 | 43.97 |

固体的自由能极性分量由固体表面亲水基团与液体分子的偶极与氢键作用产生,表征其亲水性;色散分量由固体与液体分子间偶极取向以及偶极相互作用力产生,表征其疏水性,二者的加和则为总表面自由能。由表 2 可知,未处理的 CNTs-CF 原样的表面自由能为 33.14 mJ/m<sup>2</sup>,处于较低能状态,而其中色散分量占大部分,说明其纤维表面为高度地疏水性。硅烷偶联剂 KH550 本身为亲水性偶联剂<sup>[30]</sup>,其一端的三个乙氧基会在水或醇中水解生成羟基,另一端则含有氨基,因此,经过处理的 CNTs-CF 纤维呈现亲水性,其与极性液体之间的接触角  $< 90^\circ$ 。纤维表面自由能随偶联剂的浓度增加而逐

渐降低,从表2可见,CNTs-CF纤维在KH550添加浓度为1%~3%时的自由能均在58 mJ/m<sup>2</sup>以上,而在溶液浓度为4%时,自由能下降至50.55 mJ/m<sup>2</sup>;溶液浓度为5%时则下降至43.98 mJ/m<sup>2</sup>,与未生长CNTs的CF-KH550表面自由能相近<sup>[31]</sup>。这是因为,高浓度的偶联剂在纤维表面的结块降低了CNTs层的毛细管效应,使得纤维表面自由能降低,过厚的结块层使得CNTs被完全掩盖,纤维表面退化至光滑状态,导致原本由表面CNTs层引起的毛细管效应消失,表面自由能降低。

纤维的表面能会直接反映到纤维与树脂之间的接触角测量结果上。良好的纤维-树脂亲和度有助于EP树脂在CNTs-CF纤维上的浸润,在复合材料固化成型时排除界面上的微气泡,减少缺陷密度,提升界面性能。当接触角大于90°时,则固液不浸润,液体倾向于从固体表面聚集成滴脱落,接触角小于90°时,液体倾向于在固体表面展开,且接触角越小,这种展开倾向越大,当接触角等于0时,液体在固体表面铺展成膜。但是,在纤维上的EP树脂珠体积会影响到接触角的测量结果(液体表面的分子处于高能态,体积越小,树脂珠在表面的分子所占总分子量比例越高,则表面能越高),因此,需要通过现有数据,外推出树脂珠体积为0时的接触角 $\alpha_0$ 。根据杨氏方程,表面张力与接触角余弦值成线性关系,因此,将接触角余弦值与树脂珠体积作图并拟合直线。直线Y轴截距即为体积为0时的接触角余弦值,示意图可见图4,计算结果见表3。

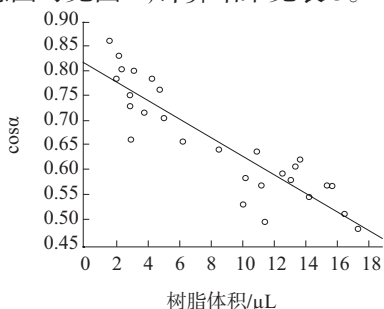


图4 EP树脂体积-cos $\alpha$ 关系示意图

表3 EP树脂与CNTs-CF接触角测量数据

| 性能                 | KH550 浓度 /% |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0           | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| $\alpha_0/(\circ)$ | 39.40       | 34.91 | 35.61 | 35.80 | 36.02 | 36.10 |
| 相关系数 $R^2$         | 0.84        | 0.80  | 0.55  | 0.68  | 0.74  | 0.73  |

由图5及表3可知,未处理CNTs-CF对照组以及添加浓度1%~5% KH550的纤维-树脂外推接触角 $\alpha_0$ 的余弦值分别为0.7727,0.820,0.813,0.811,0.809,0.808,对应的接触角分别为39.40°,

34.91°,35.61°,35.80°,36.02°,36.10°。经KH550处理后的接触角均低于对照组,说明处理工艺可有效改善树脂与纤维的润湿性。而五组处理样品中,接触角随KH550的浓度变大而逐渐上升,表明高浓度组CNTs的毛细管效应因结块的遮挡而减弱。此外,1%~5% KH550浓度样品组数据线性相关系数 $R^2$ 分别为0.80,0.55,0.68,0.74,0.73,均低于无添加对照样品组( $R^2=0.84$ ),这可能是由于偶联剂在纯乙醇溶液中水解不完全所导致的<sup>[30]</sup>。KH550分子的三个甲氧基端头为疏水基团,使得偶联剂分子在未水解时呈疏水性,当纤维表面溶剂挥发时,未水解的分子团聚,导致偶联剂分子在纤维表面分散不均匀。这种不均匀现象不仅出现在有结块的5%溶液浓度样品组中,也以小分子团的形式出现在低溶液浓度样品组中,接触角测试数据的离散度因此增大。可以通过改为特定比例的醇/水溶液,延长水解时间,或使用超声辅助偶联剂水解等方法解决该问题。

#### 2.4 硅烷偶联剂对CNTs-CF增强EP复合材料界面性能的影响

为研究KH550处理后EP/CNTs-CF复合材料的界面性能,对复合材料样品进行IFSS与ILSS测试,结果见表4。相比于对照组CNTs-CF纤维,低浓度偶联剂KH550(1%,2%组)处理复合材料组的IFSS和ILSS均有比较明显的升高,在KH550浓度为1%时,EP复合材料样品的ILSS为93.68 MPa,相比对照组提升了29.84%。偶联剂分子一端的乙氧基在水解后连接在纤维与CNTs表面的羰基与羧基上,另一端的氨基则会与树脂基体中的环氧基结合,由此,增强纤维表面就与树脂基体产生了化学键合,提升了界面强度。随着偶联剂KH550溶液浓度的升高,复合材料的ILSS逐渐降低,在5%浓度时ILSS急剧降低至59.35 MPa,这与Wen等的报道结果相反<sup>[31]</sup>。由于CNTs的占据,CNTs-CF纤维一定高度空间内的体积相比未生长CF有明显的下降,同浓度的偶联剂对于未生长CNTs的CF可能适合,但对CNTs-CF则会因空间体积不足而有大量偶联剂堆积在外面,产生SEM图中观测到的结块,这些含有大量缺陷,力学强度弱的结块造成了复合材料界面强度的降低。

表4 EP/CNTs-CF复合材料IFSS/ILSS值

| 性能       | KH550 浓度 /% |        |        |        |       |       |
|----------|-------------|--------|--------|--------|-------|-------|
|          | 0           | 1      | 2      | 3      | 4     | 5     |
| IFSS/MPa | 94.89       | 112.49 | 112.01 | 104.73 | 95.64 | 71.18 |
| ILSS/MPa | 72.15       | 93.68  | 91.48  | 85.48  | 76.18 | 59.35 |

使用 Weibull 分布对层间剪切强度进行深入分析<sup>[32]</sup>,双参数 Weibull 函数原式为:

$$f(x; \sigma_0, m) = \begin{cases} \frac{m}{\sigma_0} \left( \frac{x}{\sigma_0} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{x}{\sigma_0}\right)^m}, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $\sigma_0$  是比例参数,  $m$  是形状参数。对原式  $x \geq 0$  部分进行  $0-\sigma_f$  积分,可得:

$$F(\sigma_f) = 1 - e^{-L \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^{m_f}} \quad (2)$$

其中,  $L$  为测试纤维长度与单位纤维长度的换算比例参数,  $m_f$  是经过  $L$  比例换算后的  $m$  形状参数。样品失效概率  $F(\sigma_f)$  可由下式得:

$$F(\sigma_f) = n / (1 + N) \quad (3)$$

其中,  $N$  为测试总样品量,  $n$  为在测试应力  $\sigma_f$  及以下失效的样品数。将式 (2) 取对数并移项,可得:

$$\ln \ln \left[ \frac{1}{1 - F(\sigma_f)} \right] = m_f \ln(\sigma_f) - \ln(L) - m_f (\ln \sigma_0) \quad (4)$$

以左侧双对数项为  $Y$  轴,右侧  $\ln(\sigma_f)$  项为  $X$  轴,可得 Weibull 概率点图 (WPP 图),结果如图 5 所示。由图 5 可知,EP 复合材料失效分布的线性较好,因此为单峰分布,使用最小二乘法进行 Weibull 参数拟合<sup>[33]</sup>,结果见表 5。经过处理的 CNTs-CF 增强 EP 复合材料 ILSS 数据可大致分为三组:1%,2% 浓度组,二者的 ILSS 值与 Weibull 参数值都相近,说明在 1%~2% 区间内, KH550 浓度对样品 ILSS 无明显影响;3%,4% 浓度组,二者 ILSS 值相比 1%,2% 组有所降低,但高于 5% 组,二者  $\sigma_0$  相近,但  $m_f$  相差较大, ILSS 值降低主要是因其 Weibull 峰更宽,数值向低强度散布更广所导致的;5% 浓度组样品相比于其它样品参数值都明显下降,表明高浓度 KH550 会对复合材料界面强度有较严重负面影响。

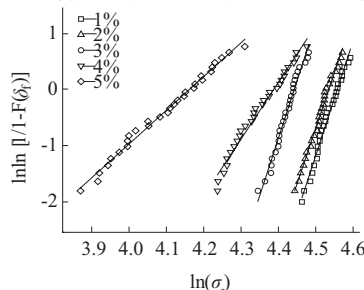
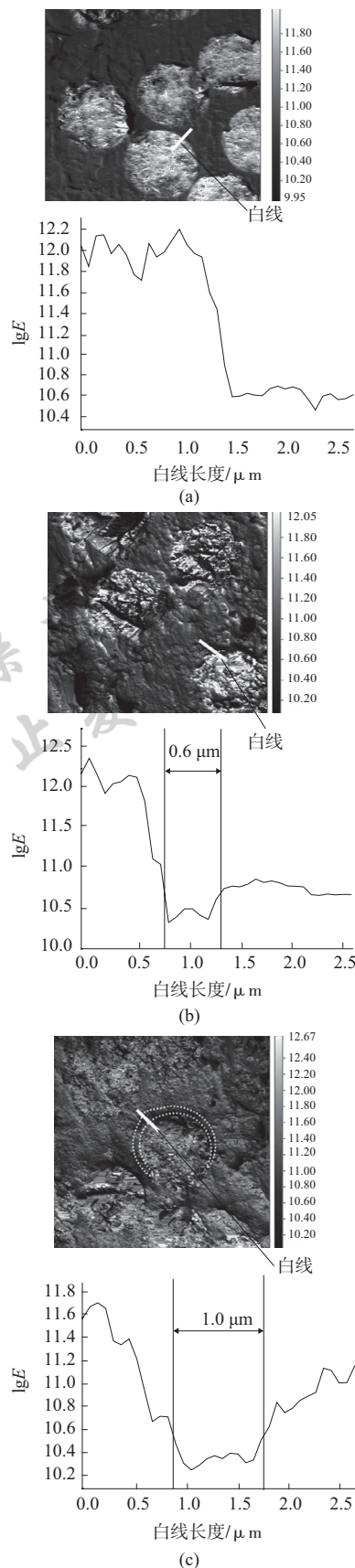


图 5 EP 复合材料 ILSS 双参数 WPP 图

表 5 EP 复合材料 ILSS 数据 Weibull 分布参数表

| 项目         | KH550 浓度 /% |       |       |       |      |
|------------|-------------|-------|-------|-------|------|
|            | 1           | 2     | 3     | 4     | 5    |
| $\sigma_0$ | 4.56        | 4.54  | 4.45  | 4.39  | 4.15 |
| $m_f$      | 20.72       | 19.70 | 20.36 | 10.04 | 5.98 |

采用 AFM 对 1%,3%,5% 浓度 KH550 处理复合材料界面力学强度进行分析,得到纳米压痕模量 ( $E$ ),如图 6 所示。



KH550 浓度: a—1%; b—3%; c—5%

图 6 KH550 处理后 EP/CNTs-CF 复合材料 AFM 纳米压痕模量测试

由图6可见,分析采用线扫描模式,路径为图中白线所示,扫描结果取对数值。1%浓度添加组样品(图6a)中, $E$ 直接从纤维的约200 GPa ( $\lg E=12$ )过渡至EP树脂的约49 GPa ( $\lg E=10.6$ ),无界面相出现;在3%浓度添加组样品(图6b)中,纤维与树脂之间出现了一层厚度约0.6  $\mu\text{m}$ 的低模量界面相,该界面相由堆积在纤维外部的KH550组成,其压痕模量约为33 GPa ( $\lg E=10.4$ );而在5%浓度添加组样品(图6c)中,界面相宽度扩展到了约1  $\mu\text{m}$ ,在图中可见围绕着纤维一圈的暗色区域(虚线区)。在复合材料承受载荷时,裂纹会优先在该界面相中形成、扩展,使得CNTs层的优势无法发挥,进而导致复合材料的界面强度降低。

### 3 结论

(1) 偶联剂KH550可有效接枝在EAO氧化后的CNTs-CF增强体纤维上,当KH550溶液浓度低时,偶联剂KH550对CNTs-CF纤维形貌仅有轻微影响,当KH550溶液浓度过高时,多余的偶联剂在纤维表面团聚成块体,覆盖掉原有的CNTs形貌。

(2) 少量的偶联剂KH550对CNTs-CF纤维表面状态无明显影响,高浓度的偶联剂施加量覆盖了表面的CNTs,削弱了毛细效应,使得纤维的表面能下降,与树脂的接触角 $\alpha$ 上升。

(3) 低浓度偶联剂KH550会显著提升复合材料的界面强度,KH550浓度为1%时,EP复合材料ILSS值为93.68 MPa,相比对照组提升29.84%;高浓度KH550溶液则会显著降低复合材料的界面强度,多余的偶联剂在纤维与树脂之间形成了一层低强度界面相,使得界面失效更容易发生。

### 参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
He Fu. Carbon fiber and its application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
He Fu. Carbon fiber and graphite fiber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] 刘冬, 谢佳. 碳纤维增强复合材料特性及其在体育器材中的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(4): 144-146.  
Liu Dong, Xie Jia. CFRP material and its application in sports equipment[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(4): 144-146.
- [4] 刘永强. 解析航空航天领域碳纤维复合材料的实践应用[J]. 粘接, 2019, 40(7): 69-71.  
Liu Yongqiang. Analysis of practical application of carbon fiber composites in aerospace field[J]. Adhesion, 2019, 40(7): 69-71.
- [5] 于海宁, 高长星, 王艳华. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用及展望[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(1): 55-59.  
Yu Haining, Gao Changxing, Wang Yanhua. Application and prospect of carbon fiber reinforced resin-based composites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(1): 55-59.
- [6] 余蕾蕾. 新型碳纤维在军事领域中的应用研究[J]. 天津纺织科技, 2019(6): 51-54.  
Yu Leilei. Application of new carbon fiber in military field[J]. Tianjin Textile Science & Technology, 2019(6): 51-54.
- [7] 杨序纲. 复合材料界面[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
Yang Xugang. Interface of composite materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [8] Baker R T K, Harris P S, Thomas R B, et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene[J]. Journal of Catalysis, 1973, 30(1): 86-95.
- [9] Lu R, Wang C, Wang Y, et al. A CVD method for preparing CNTs-grafted carbon fiber fabrics under quasi-vacuum at low temperature[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2018, 7(3): 49-53.
- [10] Yao Z, Wang C, Wang Y, et al. Tensile properties of CNTs-grown carbon fiber fabrics prepared using Fe-Co bimetallic catalysts at low temperature[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(18): 11 841-11 847.
- [11] Fan W, Wang Y, Wang C, et al. Communication—catalyst study on the large-scale preparation of carbon nanotube-grafted carbon fibers with high tensile strength[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2016, 6(5): 35-37.
- [12] Fan W, Wang Y, Chen J, et al. Controllable growth of uniform carbon nanotubes/carbon nanofibers on the surface of carbon fibers[J]. Rsc Advances, 2015, 92(5): 75 735-75 745.
- [13] Fan W, Wang Y, Wang C, et al. High efficient preparation of carbon nanotube-grafted carbon fibers with the improved tensile strength[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 539-551.
- [14] Zheng L, Wang Y, Qin J, et al. Scalable manufacturing of carbon nanotubes on continuous carbon fibers surface from chemical vapor deposition[J]. Vacuum, 2018, 152: 84-90.
- [15] Su S, Wang Y, Qin J, et al. Continuous method for grafting CNTs on the surface of carbon fibers based on cobalt catalyst assisted by thiourea[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(19): 12 498-12 508.
- [16] Yao Z, Wang C, Qin J, et al. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using one-step method for grafting carbon nanotubes on the fibers at ultra-low temperatures[J]. Carbon, 2020, 164: 133-142.
- [17] Yao Z, Wang C, Lu R, et al. Fracture investigation of functionalized carbon nanotubes-grown carbon fiber fabrics/epoxy

- composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 195. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108161.
- [18] Qin J, Wang C, Lu R, et al. Uniform growth of carbon nanotubes on carbon fiber cloth after surface oxidation treatment to enhance interfacial strength of composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 195. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108198.
- [19] Terrones M. Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications[J]. *International Materials Reviews*, 2004, 49(6):325–377.
- [20] Brown N M D, You H X. A scanning tunnelling microscopy study of PAN-based carbon fibre in air[J]. *Surface Science*, 1990, 237(1-3):273–279.
- [21] Fairley N, Fernandez V, Richard - Plouet M, et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2021(5). DOI:10.1016/j.apsadv.2021.100112.
- [22] Hinterreiter A P, Duchoslav J, Kehrner M, et al. Determination of the surface chemistry of ozone-treated carbon fibers by highly consistent evaluation of X-ray photoelectron spectra[J]. *Carbon*, 2019, 146:97–105.
- [23] 冀克俭, 张银生. 碳纤维表面的 XPS 表征 [J]. *合成纤维工业*, 1994(1):43–47.  
Ji Kejian, Zhang Yinsheng. XPS characterization of carbon fiber surface[J]. *Synthetic Fiber Industry*, 1994(1):43–47.
- [24] 冀克俭, 邓卫华, 陈刚, 等. 臭氧处理对碳纤维表面及其复合材料性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(5):34–36.  
Ji Kejian, Deng Weihua, Chen Gang, et al. Effect of ozone treatment on the surface and properties of carbon fiber composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(5):34–36.
- [25] 苏甜, 谢丽丽, 郑龙, 等. 偶联剂 KH550 改性氧化石墨烯/聚苯乙烯磺酸钠及其与丁苯橡胶的复合材料性能研究 [J]. *橡胶工业*, 2019, 66(12):908–916.  
Su Tian, Xie Lili, Zheng Long, et al. Coupling agent KH550 modified GO/PSS and properties of KH550-GO/PSS/SBR composites[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(12):908–916.
- [26] Huang J, Ding S, Xiao W, et al. 3-Aminopropyl-triethoxysilane functionalized graphene oxide: a highly efficient and recyclable catalyst for knoevenagel condensation[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(4):1 000–1 007.
- [27] Bashouti M Y, Paska Y, Puniredd S R, et al. Silicon nanowires terminated with methyl functionalities exhibit stronger Si–C bonds than equivalent 2D surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 20(11):3 845–3 848.
- [28] Smith R, Pitrola R. Influence of casting substrate on the surface free energy of various polyesters[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(5):997–1 008.
- [29] Gao Y, Guo R, Fan R, et al. Wettability of pear leaves from three regions characterized at different stages after flowering using the OWRK method[J]. *Pest Management Science*, 2018, 74(8):1 804–1 809.
- [30] 董金美, 李颖, 文静, 等. KH550 硅烷偶联剂的水解工艺研究 [J]. *盐湖研究*, 2020, 28(3):28–33.  
Dong Jinmei, Li Ying, Wen Jing, et al. Research on hydrolysis process of KH550 silane coupling agent[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2020, 28(3):28–33.
- [31] Wen Z, Xu C, Qian X, et al. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486:546–554.
- [32] Naito K, Yang J M, Inoue Y, et al. The effect of surface modification with carbon nanotubes upon the tensile strength and Weibull modulus of carbon fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(23):8 044–8 051.
- [33] 金良琼. 两参数 Weibull 分布的参数估计 [D]. 昆明: 云南大学, 2010.  
Jin Liangqiong. Two parameter estimation for Weibull distribution[D]. Kunming: Yunnan University, 2010.