

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.029

碳纤维表面处理对树脂基复合材料力学性能影响研究进展^{*}

孙占英^{1,2}

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 石家庄 050018)

摘要: 综述了近期国内在树脂基复合材料用碳纤维表面处理方面的研究进展。其中碳纤维表面处理方法主要包括氧化处理、表面涂层处理、等离子体处理以及超临界流体处理等, 对采用这些处理方法后碳纤维增强树脂基复合材料的相关力学性能变化情况进行了总结归纳。

关键词: 碳纤维; 复合材料; 力学性能; 表面处理

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0145-04

Research Progress on Effects of Carbon Fiber Surface Treatment on Mechanical Properties of Resin Composites

Sun Zhanying^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Materials Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract : Research progresses on surface treatment methods of carbon fiber used for resin composites at home in recent years were reviewed. The surface treatment methods of carbon fiber mainly involve the oxidation treatment, surface coating treatment, plasma treatment and supercritical fluid treatment. The mechanical properties changes of the treated carbon fiber reinforced resin composites were summarized.

Keywords : carbon fiber ; composite ; mechanical property ; surface treatment

碳纤维复合材料由于具有优异的力学性能在航空航天、宇宙飞船、武器装备、汽车工业等重要领域获得广泛应用^[1]。由于其战略地位十分重要, 世界各国对其都投入了大量研究。碳纤维复合材料中较为重要的一大类为碳纤维增强树脂基复合材料, 其构成成分主要为碳纤维、树脂基体与两者之间的界面。碳纤维与树脂之间的界面对复合材料力学性能有十分重要的影响。碳纤维增强树脂基复合材料作为工程结构材料使用时, 要求其层间剪切强度至少在 80 MPa 以上, 最好在 90 MPa 以上。而未经表面处理的碳纤维增强树脂基复合材料的层间剪切强度一般为 50~60 MPa, 达不到使用要求的下限; 碳纤维经表面处理后, 相应的复合材料层间剪切强度可提高到 80~120 MPa, 能满足使用要求^[2]。因此, 为了提高碳纤维增强树脂基复合材料的力学性能, 对碳纤维表面处理至关重要, 国内很多学者都对此问题展开过深入研究。笔者从氧化处理、表面涂层处理、等离子体处理以及超临界流体处理等方面综述了近年来国内在树脂基复合材料用碳纤维表面处理方面的研究进展及其对复合材料力学性能的影响情况。

1 氧化处理

氧化处理是采用氧化介质对碳纤维表面进行处理, 使

碳纤维表面引入羟基、羧基、醚基等含氧官能团, 从而使得碳纤维表面由惰性材料改为高反应性的活性材料。目前较常见的氧化处理方法主要有电化学氧化、液相氧化法、气相氧化法、气液双效氧化法等。

李昭锐^[3]采用电化学氧化法处理聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维表面, 研究表明电化学氧化法改善了碳纤维表面惰性状态, 增强了其与环氧树脂基体的界面作用力, 其层间剪切强度可提高到 87 MPa 以上; 研究还表明, 碳纤维表面含氧量及含氧官能团、表面粗糙度不是影响层间剪切强度的最主要因素, 碳纤维表面自由能, 特别是极性自由能的发展变化是影响层间剪切强度关键因素。

郭云霞等^[4]采用电化学氧化法对 PAN 基碳纤维进行表面处理, 并研究了碳纤维表面状态与其增强环氧树脂基复合材料力学性能的关系。结果表明, 电化学氧化法改善了碳纤维表面的物理性质和化学性质, 提高了碳纤维与环氧树脂间的粘结性, 使复合材料的层间剪切强度提高 26%。

杜慧玲等^[5]对碳纤维进行了浓硝酸液相氧化表面处理,

^{*} 河北科技大学五大平台开放基金课题

联系人: 孙占英, 讲师, 主要从事纤维复合材料方面研究

收稿日期: 2015-03-20

并制备了碳纤维增强聚乳酸复合材料,测试了复合材料的力学性能。研究结果显示,碳纤维经硝酸处理 4 h 后复合材料弯曲强度提高了 1.9%,横向剪切强度提高了 38.8%。而对碳纤维处理 8 h 后弯曲强度提高了 12.9%,横向剪切强度提高了 63.4%;平面剪切强度提高了 15.6%。

冀克俭等^[6]研究了臭氧氧化处理对碳纤维表面及其对环氧树脂基复合材料性能的影响,发现臭氧氧化处理增加了碳纤维表面上的羟基或醚基官能团含量,并且明显改善了碳纤维与环氧树脂基体间的界面粘结,使其层间剪切强度提高了约 35%。

贺福等^[7]采用气液双效氧化法处理碳纤维的表面,发现经此方法处理后的碳纤维表面氧含量增加,其增强的环氧树脂复合材料层间剪切强度由 70.0 MPa 提高到 96.6 MPa。

2 表面涂层处理

表面涂层处理是在碳纤维表面涂覆一定厚度的介质,使其能够起到在碳纤维与树脂基体之间搭建“桥梁”的作用,从而对复合材料界面产生有益影响。目前较常见的表面涂层处理方法主要有聚合物表面涂层法、无机物表面涂层法、气相沉积法等。

张学忠等^[8]采用不同倍半硅氧烷对碳纤维表面进行涂层,有效提高了聚芳基乙炔/碳纤维复合材料的层间剪切强度。不同结构、不同浓度倍半硅氧烷涂层对界面的处理效果不同,含大有机官能团的笼型倍半硅氧烷的处理效果较好。

郝艳霞等^[9]利用溶胶凝胶法在碳纤维表面制备氧化铝涂层,并研究了涂层厚度和碳纤维增强环氧树脂基复合材料层间剪切强度的关系。结果显示,随着涂层厚度增加,材料的层间剪切强度表现为先增加后下降的趋势。仪器分析表明,采用溶胶凝胶法可在碳纤维表面能形成一层均匀的氧化铝薄膜。

刘媛等^[10]采用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)三元共聚物涂层处理法对碳纤维进行表面处理,然后与聚丙烯复合制备复合材料。发现碳纤维经聚合物涂层处理后,复合材料弯曲强度和弯曲弹性模量显著提高,冲击强度也有所增加。

曾金芳等^[11]采用活性涂层、刚性涂层、柔性涂层等方法分别对碳纤维进行表面处理,研究了不同涂层对碳纤维增强环氧树脂基复合材料剪切强度的影响。试验结果表明,活性涂层可显著改善复合材料的剪切性能。而且涂层浓度对性能的影响非常敏感,当浓度为 1%~2% 时,剪切强度可以提高 20% 左右。

刘占清等^[12]研究了不同潜伏性固化剂含量的聚合物涂层对碳纤维表面以及环氧树脂/碳纤维复合材料界面性能的影响。结果表明,聚合物涂层与纤维或树脂基体发生

了化学反应。聚合物涂层能够提高复合材料的界面性能。潜伏性固化剂的含量是影响复合材料的界面性能的关键因素。将潜伏性固化剂质量分数为 20% 的聚合物涂层涂覆到碳纤维表面后,复合材料的层间剪切强度显著提高,达到了 77.9 MPa,较未涂覆聚合物涂层的复合材料提高了 8.6%。

岑浩^[13]利用溶胶凝胶法,以硅烷偶联剂(KH550)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,固体酸对甲苯磺酸为催化剂,制备出一种固化后具有膜粒结构的表面处理剂。并利用该表面处理剂对碳纤维进行表面涂层处理,探讨了表面涂层处理对碳纤维外观形态及其增强环氧树脂基复合材料力学性能的影响。结果表明,经过表面涂层处理后,碳纤维增强环氧树脂基复合材料的界面性能有明显的改善,其中碳纤维经硝酸预处理后再用该表面处理剂进行处理,可使其增强的复合材料界面剪切强度由只经过丙酮处理的 13.52 MPa 提高到 26.74 MPa,增长幅度近一倍。

王超等^[14]采用酚醛树脂作为碳纤维表面处理剂,可以显著提高多种碳纤维和环氧树脂间界面强度,研究了不同浓度的酚醛树脂对碳纤维增强环氧树脂基复合材料性能的影响。结果表明酚醛树脂和碳纤维表面发生了化学反应,而且酚醛树脂处理剂浓度越高,和碳纤维表面发生反应的基团也越多,表面越光滑平整;酚醛树脂处理后的复合材料界面粘结性能得到很大的改善,且界面粘结性能受处理剂浓度的影响较大。

3 等离子体处理

等离子体处理是一种较为新颖的处理手段,其可分为两种:高温和低温等离子体处理。为了降低碳纤维处理后自身的损伤,一般多采用低温等离子体处理法。碳纤维表面经等离子体处理后其表面发生化学变化,从而可以引入不同的活性基团,进而改善碳纤维与树脂间的界面粘结性能。

欧阳洁^[15]研究了 Ar 等离子体处理及在此基础上的马来酸酐接枝对碳纤维表面形貌、润湿性以及环氧树脂的粘结性能的影响。结果显示,等离子体处理和在此基础上进行的接枝处理都能对碳纤维表面性能有所改善。相比之下,等离子体接枝能更好地活化纤维表面,提高与环氧树脂之间的结合能力。接枝后纤维与环氧树脂之间的界面剪切强度比单纯的等离子体处理要高 65%。

李伟等^[16]利用低温氧等离子体处理技术对碳纤维进行表面处理,采用 X 射线光电子能谱、原子力显微镜等手段对碳纤维的表面性质进行表征,考察了等离子体功率和处理时间对酚酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)/碳纤维复合材料的界面黏结性能和力学性能的影响。结果表明,等离子体处理能够增加碳纤维表面的活性含氧基团含量和粗糙度,复合材料的界面粘结性能得到明显改善。经等离子体处理后,PEK-C/

碳纤维复合材料的层间剪切强度和弯曲强度得到明显提高,其最大值和未处理时相比分别提高 18.15% 和 12.88%。

张德庆等^[17]采用冷离子体连续表面接枝技术对碳纤维进行表面处理,并分析了碳纤维表面处理对热固性聚酰亚胺树脂基复合材料层间剪切强度的影响。结果显示,冷离子体连续表面接枝可以改变碳纤维表面组成,且其组成变化与所采用的接枝单体相关。通过降冰片烯二酸酐或乙烯基-(β 甲氧基乙氧基)硅烷单体接枝处理碳纤维后,复合材料界面强度得到提高,层间剪切强度和拉伸强度提高,同时其界面韧性也有一定的提高。

贾玲等^[18]将碳纤维预浸芳基乙炔后进行空气等离子处理,使芳基乙炔接枝在碳纤维上,发现经等离子处理后的碳纤维增强聚芳基乙炔基复合材料的层间剪切强度最大可提高 12.4%,而碳布接枝了芳基乙炔单体以后,可使复合材料的层间剪切强度最大提高到 51.27%。

王存涛^[19]采用常压等离子体处理碳纤维,改善碳纤维表面性能,以提高纤维与聚酰亚胺树脂间的界面粘接强度,同时研究常压等离子体表面处理对聚酰亚胺/碳纤维复合材料力学性能的影响。结果表明,在不同处理时间下,He/ O_2 常压等离子体处理对碳纤维强度的负面影响不显著;经常压等离子体处理 16 s 和 32 s 后,碳纤维和聚酰亚胺基体间的界面剪切强度分别为 86.15 MPa 和 92.57 MPa,分别比未经处理的提高了 12.4% 和 20.7%。

4 超临界流体处理

超临界流体是一种特殊的流体状态,其具有高密度、低黏度、易扩散及易渗透性能。采用超临界流体对碳纤维进行处理具有绿色无污染,纤维本体强度损失小等优点,是一种更为新颖的表面处理方法,目前国内哈尔滨工业大学在该方面研究较多。

李东东^[20]分别利用超临界 H_2O/H_2O_2 体系对碳纤维表面进行氧化处理,同时利用超临界 $H_2O/TETA$ 体系对碳纤维表面进行涂覆处理。测试结果表明,对于 H_2O/H_2O_2 体系,碳纤维经丙酮抽提 24 h 后,使用 3 mL H_2O_2 ,加入 27 mL H_2O ,在 420℃超临界状态下,碳纤维增强环氧树脂基复合材料的界面剪切强度从 82.27 MPa 提高到 106.66 MPa,层间剪切强度从 62.10 MPa 提高到 70.75 MPa。而对于 $H_2O/TETA$ 体系,碳纤维经丙酮抽提 24 h 后,使用 0.4 mL TETA,溶液总体积 10 mL,400℃超临界状态下,复合材料的界面剪切强度从 131.69 MPa 提高到 161.88 MPa,层间剪切强度从 66.452 MPa 提高到 79.247 MPa。

范大鹏^[21]使用超临界二氧化碳作为反应介质,对碳纤维进行了表面处理,实验发现采用超临界二氧化碳处理工艺可使碳纤维增强环氧树脂基复合材料的界面剪切与层间剪

切性能均提高 20% 以上,纤维本体拉伸强度仅下降 3%。碳纤维经超临界二氧化碳表面处理采用丙烯酸接枝改性,复合材料的层间剪切性能又进一步提高,提高幅度达到 30% 以上。

范大鹏^[22]以超临界水、超临界丙酮和亚临界条件下 KOH 溶液作为介质,对碳纤维表面浆料进行清洗工作。实验结果显示,超临界水处理可以显著地去除掉碳纤维表面残余的环氧浆料。超临界水处理对碳纤维的本体和近表面结构没有显著的影响,碳纤维的单丝拉伸强度平均下降仅 2.2%。经超临界水清洗后,碳纤维增强环氧树脂基复合材料的界面剪切强度提高了约 17.6%。

哈盛章^[23]采用超临界氨水对抽提后的碳纤维进行表面处理,然后以丙烯酸为接枝单体,对碳纤维进行表面接枝改性。结果发现,碳纤维经超临界氨水处理 3 min 后,可使其增强的环氧树脂基复合材料层间剪切强度从 68.72 MPa 提高到 70.93 MPa,但处理时间过长反而会降低层间剪切强度。最佳的处理工艺是先用超临界氨水处理碳纤维 3 min,然后在 3% 的丙烯酸溶液中以 80℃ 的温度反应接枝 3 h。由此工艺处理后的复合材料层间剪切强度从 68.72 MPa 提高到 76.25 MPa,提高了 11%。

刘魁^[24]利用超临界二氧化碳对 PAN 基碳纤维表面进行处理,发现在 200℃下超临界二氧化碳处理过的碳纤维与环氧树脂的粘结性提高了 17.4%,经过超临界二氧化碳处理后环氧树脂/碳纤维复合材料的层间剪切强度明显提高。

5 结语

随着科学技术的深入发展,碳纤维增强树脂基复合材料的制备成本越来越低,其应用领域也日益广泛,但该类复合材料的高性能化仍是当前研究的热点问题。对碳纤维进行表面处理是复合材料高性能化的一项重要举措,今后仍应重点开展碳纤维表面处理技术研究,尤其是碳纤维表面处理新工艺的研究,使其能在不损伤碳纤维本体强度的基础上最大程度地提高复合材料的界面结合强度,从而为制备高性能化碳纤维增强树脂基复合材料提供重要技术保障。

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. Technology and applications of carbon fiber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 王云英, 等. 表面技术, 2007, 36(3): 53-57.
Wang Yunying, et al. Surface Technology, 2007, 36(3): 53-57.
- [3] 李昭锐. PAN 基碳纤维表面物理化学结构对其氧化行为的影响研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Li Zhaorui. Influence of surface physico-chemical structures of polyacrylonitrile based carbon fibers on its oxidation behaviours[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.

- [4] 郭云霞,等. 复合材料学报,2005,22(3):49-54.
Guo Yunxia, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3):49-54.
- [5] 杜慧玲,等. 材料保护,2003,36(2):16-18.
Du Huiling, et al. Materials Protection, 2003, 36(2):16-18.
- [6] 冀克俭,等. 工程塑料应用,2003,31(5):34-36.
Ji Kejian, et al. Engineering Plastics Application, 2003, 31(5):34-36.
- [7] 贺福,等. 高科技纤维与应用,2000,25(5):30-33.
He Fu, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2000, 25(5):30-33.
- [8] 张学忠,等. 复合材料学报,2006,23(1):105-111.
Zhang Xuezhong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1):105-111.
- [9] 郝艳霞,等. 南京理工大学学报:自然科学版,2004,28(6):653-657.
Hao Yanxia, et al. Journal of Nanjing University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2004, 28(6):653-657.
- [10] 刘媛,等. 碳纤维表面处理对增强聚丙烯热塑性复合材料性能的影响[C]//上海市化学化工学会2013年度学术年会论文集. 上海:上海市化学化工学会,2013:34-35.
Liu Yuan, et al. The effect of fiber treatment on the properties of carbon fiber reinforced polypropylene composites[C]//2013 annual meeting symposium of shanghai society of chemistry and chemical industry. Shanghai: Shanghai Society of Chemistry and Chemical Industry, 2013:34-35.
- [11] 曾金芳,等. 固体火箭技术,2002,25(4):45-49.
Zeng Jinfang, et al. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(4):45-49.
- [12] 刘占清,等. 复合材料学报,2012,29(2):10-15.
Liu Zhanqing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2):10-15.
- [13] 岑浩. 碳纤维/环氧树脂复合材料的制备及界面性能的研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2012.
Cen Hao. Fabrication and interfacial properties of carbon fiber / epoxy composite[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2012.
- [14] 王超,等. 复合材料学报,2008,25(1):59-63.
Wang Chao, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1):59-63.
- [15] 欧阳洁. 常压 DBD 等离子体处理及其接枝对碳纤维表面性能影响的研究[D]. 上海:东华大学,2012.
Ou Yangjie. The effects of atmospheric DBD plasma treatment and grafting on the surface properties of PAN based carbon fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [16] 李伟,等. 高校化学工程学报,2014,28(3):690-694.
Li Wei, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(3):690-694.
- [17] 张德庆,等. 复合材料学报,2001,18(1):50-54.
Zhang Deqing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(1):50-54.
- [18] 贾玲,等. 复合材料学报,2004,21(4):45-49.
Jia Ling, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4):45-49.
- [19] 王存涛. 等离子体改性 PAN 基碳纤维 / 聚酰亚胺界面强度的研究[D]. 上海:东华大学,2011.
Wang Cuntao. Study on interfacial strength of atmospheric pressure plasma modified PAN-based carbon fiber / polyimide[D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [20] 李东东. 超临界流体对碳纤维表面处理的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
Li Dongdong. The research of supercritical fluid for surface treatment of carbon fiber[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [21] 范大鹏. 超临界二氧化碳对碳纤维的表面处理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
Fan Dapeng. Study of carbon fiber treated by supercritical carbon dioxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [22] 范大鹏. 临界条件下碳纤维表面清洗及氧化的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
Fan Dapeng. The study of cleaning and oxidation of carbon fiber at critical conditions[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [23] 哈盛章. 碳纤维的超临界氨水处理与表征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
Ha Shengzhang. The treatment and characterization of carbon fiber treated by super critical ammonia[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [24] 刘魁. 超临界二氧化碳改性碳纤维表面的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
Liu Kui. The study on supercritical carbon dioxide modified of carbon fiber surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.

神宁煤化工产出高附加值 PP 新品

神宁煤化工烯烃公司聚合车间聚丙烯(PP)装置一次性产出高熔体流动速率新产品 2240S,产品售价较该公司目前市场主打产品每吨高出 1 000 ~ 1 500 元。

据了解,今年以来,随着国内烯烃项目的陆续上马投产,烯烃公司原来生产的低端 PP 产品市场及售价不断受到冲击,价格及利润持续下滑。为积极应对不利局面,烯烃公司

组织专人深入广州石化、茂名石化等石油化工公司进行市场调研,成立开发小组,研究确定新牌号产品各项技术指标和生产方案。新牌号 2240S PP 产品就是他们利用规模产量及人员、技术优势产出的高附加值新产品。2240S 是一种具有高流动性、抗冲击的高附加值共聚 PP 产品,可用于注塑圆柱形容器、桶、板条箱、洗衣机、汽车内外饰件等,具有市场需求量大、产品售价高的优势。(中化信网)