

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.05.011

等离子处理及固化方式对碳纤维复合材料动态力学性能的影响

朱乃姝, 马世宁, 孙晓峰, 陈 茜

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用低温氨气等离子法对碳纤维进行表面处理, 分别在室温和微波固化条件下将碳纤维与环氧树脂复合成型, 制备出碳纤维复合材料。X 射线光电子能谱和原子力显微图像分析表明, 对碳纤维进行表面处理后, 碳纤维表面羧基、氨基官能团含量和表面粗糙度增大, 对复合材料界面粘结效果影响明显。动态热机械分析法测试结果显示, 微波固化 15 min 与室温固化 1 天成型复合材料相比, 阻尼因子 $\tan\delta$ 低, 玻璃化转变温度 T_g 高, 界面粘结效果更优, 常温玻璃态储能模量 E' 由室温固化的 6.5 GPa 提高到微波固化的 10.9 GPa。微波固化成型技术可在短时间内获得界面粘结效果良好的复合材料。

关键词: 碳纤维; 表面处理; 粘结; 固化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)05-0059-05

Effect of Plasma Treatment and Curing Condition on Dynamic Mechanical Properties of Carbon Fiber Composite

ZHU Nai-shu, MA Shi-ning, SUN Xiao-feng, CHEN Xi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The surface of carbon fiber treated by low temperature ammonia plasma method and carbon fiber composites prepared using the fiber and epoxy resin in ambient air and microwave condition have been undertaken. The contents of carboxy group, amino group and surface roughness of treated carbon fiber observed by X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy analysis were enhanced which played a role in variation of composites' interface adhesion. The $\tan\delta$ was lower and the T_g was higher of composite cured using microwave within 15 minutes, compared with composite cured in ambient air in a day obtained by dynamic mechanical thermal analysis testing. The E' of composites at glassy state were enhanced from 6.5 GPa in ambient air to 10.9 GPa using microwave cured. Composites had good interfacial adhesion within short time using microwave curing.

Key words: carbon fiber; surface treatments; interface; adhesion; cure

0 引 言

当前, 研究复合材料修复技术已成为战时装备损伤修复的重要发展方向。碳纤维增强环氧树脂基复合材料 (CFRP) 作为新型连接件, 可直接粘结修复结构损伤部位。

碳纤维表面呈化学惰性, 与环氧树脂基体直接结合效果差, 需对其进行表面处理, 已有大量研究通过引入 N_2 , O_2 , NH_3 或电解液等介质对纤维进行气相、液相氧化等方式的处理, 以增加其表面含氧

和氨基官能团以提高其与环氧树脂的黏合性。目前阳极氧化处理技术已实现碳纤维表面的连续在线工业化处理^[1,2]。等离子增强气相沉积 (PECVD) 技术多用于聚合物的表面处理、碳纳米管制备等, 该技术可在较低温度下实施, 高效、低成本, 且环境污染小^[3]。然其在碳纤维表面处理的应用鲜有报道, 且与表面处理设备也有关联。Volkma H 等人^[4]用 AP Plasmas 设备实现了对薄膜等材料连续在线的 PECVD 沉积, 但如何扩大处理对象和增强处理条件, 仍需对设备进行改进。文中采用低温氨气等离子法, 对碳纤维表面处理, 引入了大量氨基官能团,

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-06-27

作者简介: 朱乃姝(1982—), 女(汉), 浙江杭州人, 博士研究生。

改善了碳纤维表面的化学粘结性。同时为了适应在战场抢修条件下材料的快速成型要求,文中还研究了不同固化成型方式对碳纤维复合材料的修复。

动态热机械分析法(DMA)可以在一定的温度、频率、应力或应变水平下测定碳纤维复合材料的刚度与阻尼,是研究界面特性的重要方法。只需一根小试样就能在较短时间(如0.5~1 h)获得材料模量与阻尼在宽的温度范围内的连续变化,得到动态力学性能温度谱,其阻尼值可反映界面粘结状况。而用静态力学测试,如通过层间剪切强度值反映界面粘结状况,则需要大量试样在分立的若干温度下测定^[5-8]。文中采用PECVD对碳纤维表面进行处理,引入含硅活性屏以调节碳纤维表面官能团种类及含量,并比较了微波固化成型、室温固化成型复合材料的动态力学性能。

1 试验

1.1 原料

碳纤维双向平纹布,威海光威复合材料有限公司生产 T300 (3k)纤维丝:拉伸刚度(N/mm),径向 ≥ 80 ,纬向 ≥ 80 ,未经上浆处理;纳米Fe改性,橡胶增韧环氧胶,改性胺类固化剂,混合比例为5:1;1.8~2.1% Si焊丝活性屏支架。

1.2 碳纤维的低温等离子法表面处理

将碳纤维布夹持在活性屏支架中,置于氨气氛围的PECVD设备内,功率为700~800 W,处理工艺参数见表1。

表1 碳纤维低温等离子处理工艺参数

Table 1 Process parameters of carbon fiber treated by low temperature plasma

试样	温度/℃	氨气气压/Mpa	时间/min
1#	150	85	60
2#	125	85	80
3#	125	95	60
4#	175	85	40

注:0#为未经表面处理的碳纤维

1.3 测试与表征

纤维增强复合材料的动态力学性能在美国TA公司的动态力学谱仪进行测试分析。采用手工刮涂法将自制胶粘剂涂覆于碳纤维布上,涂覆两层,然后将其在室温(1天)和微波辐射条件(微波功率300 W/15 min)下固化成型。室温固化成型得到

0#-RC、1#-RC、2#-RC、3#-RC、4#-RC复合材料薄片试样,微波固化成型得到0#-MC、1#-MC、2#-MC、3#-MC、4#-MC复合材料薄片试样。测试在TA2980型DMA分析仪上进行,采用单悬臂模式。测试频率为1Hz,以5℃/min的升温速率从室温扫描。采用ES-300型X射线光电子能谱仪对碳纤维表面官能团进行XPS分析,激发源MgK α (1253.6 eV),扫描区间274.00~294.00 eV。采用原子力显微镜AFM(CP-II scanning probe microscope)观察碳纤维表面,通过CP-II原子力官方数据分析软件Image Process对表面形貌进行面的二次曲线校正,并计算出碳纤维表面粗糙度数据。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维复合材料储能模量

储能模量是复合材料刚度的度量。将碳纤维在不同的低温等离子法处理工艺下进行表面处理后,分别采用室温固化和微波固化成型方式,与环氧胶复合制备碳纤维复合材料,储能模量 E' 随温度的变化。如图1。

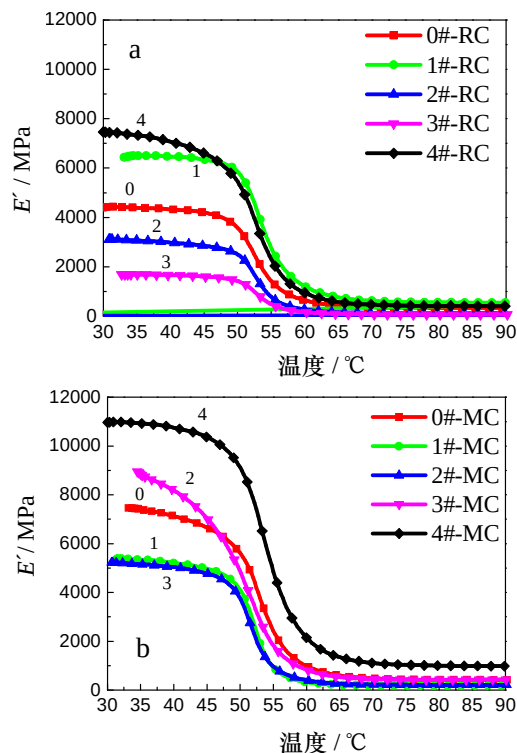


图1 复合材料储能模量 E' 随温度的变化 (a) 室温固化成型 (b) 微波固化成型

Fig.1 Storage modulus vs temperature plot for composites (a) room temperature curing (b) microwave curing

当温度较低时，基体树脂处于玻璃态，分子链段的运动被冻结， E' 较高；随着温度升高，处理到小分子和大分子链段开始运动， E' 降低；温度继续升高，基体树脂分子链段本身开始运动，进入高弹区， E' 急剧下降，且很快到达一个相对平稳的值。

如图1(a)，将室温固化成型复合材料在玻璃态时的储能模量进行比较， $4\#-RC > 1\#-RC > 0\#-RC > 2\#-RC > 3\#-RC$ ；将复合材料在玻璃化转变区的储能模量进行比较， $1\#-RC > 4\#-RC > 0\#-RC > 2\#-RC > 3\#-RC$ 。 $4\#-RC$ 储能模量变化陡峭，不利于复合材料作为刚性结构材料使用时保持形状的稳定性的^[6]。 $1\#-RC$ 的储能模量与 $0\#-RC$ 相比得到提高，在常温30~35℃时可达到6.5 GPa。如图1(b)，将微波固化成型复合材料在玻璃态时的储能模量进行比较， $4\#-MC > 3\#-MC > 0\#-MC > 1\#-MC > 2\#-MC$ ；将复合材料在玻璃化转变区的储能模量进行比较，

$4\#-MC > 0\#-MC > 3\#-MC > 1\#-MC > 2\#-MC$ ， $3\#-MC$ 储能模量变化陡峭。 $4\#-MC$ 的储能模量与 $0\#-MC$ 相比得到提高，在常温30~35℃时可达到10.9 GPa。将图1(a)和1(b)比较， $4\#-MC > 4\#-RC$ ， $3\#-MC > 3\#-RC$ ， $2\#-MC > 2\#-RC$ ， $0\#-MC > 0\#-RC$ 。只有 $1\#-MC < 1\#-RC$ 。微波固化复合材料的储能模量较高，纤维与有机大分子链段间作用力增强，阻碍大分子链段的运动，在交变应力作用下，高分子链段保持基本不变或变化特别小，抗形变能力增强。

与室温固化成型相比，碳纤维与树脂在微波下固化成型得到的复合材料储能模量更高。一方面是由于微波固化成型可使复合材料界面反应更完全，另一方面碳纤维经PECVD处理后，不但引入了活性官能团，其表面粗糙度也发生变化。采用XPS测定并用Origin 7.5拟合碳纤维表面官能团含量，见表2。采用AFM计算其碳纤维表面粗糙度数据见表 3。

表 2 碳纤维处理前后表面官能团含量 (%)
Table 2 Content of functional groups of untreated and treated carbon fiber

表面官能团	C	O	N	Si	C—C	C—OH	C=O	COOH	—N=	—NH ₂ (—NH)	Oxidized N
结合能/eV	284~290	529~535	398~402	101~104	284.8	286.5	288	289	398.5	400	401.5
0#	70.31	18.57	1.05	10.08	50.25	16.04	0.53	1.50			
1#	70.89	16.68	6.23	3.63	50.76	14.84	3.28	2.0	1.47	4.56	0.21
2#	70.2	16.05	7.29	5.28	48.04	14.52	5.24	2.41	1.67	4.73	0.89
3#	76.25	15.66	4.81	2.93	51.41	20.74	2.68	1.43	0.82	3.72	0.27
4#	74.47	11.94	9.71	2.33	54.67	13.69	4.56	1.55	1.55	7.56	0.06

表 3 碳纤维表面处理前后表面粗糙度
Table 3 Surface roughness of untreated and treated carbon fiber

碳纤维	0#	1#	2#	3#	4#
表面粗糙/nm	47.07	68.68	111.1	104.2	106.3

由表 2 可知，碳纤维经 PECVD 表面处理后，其表面 COOH 含量、—NH₂(—NH)均有所提高。从 C1s 谱中无法分解出位于 283.2 eV 的 C—Si 峰键，则可说明材料中不含 C—Si 键，C 原子仅仅取代了 Si 的位置，导致 Si 原子和 C 原子之间没有直接成键，而是分别与 N 原子键合^[9]，所以 Si 含量降低。此外，碳纤维表面粗糙度变大，见表 3。在室温固化成型条件下，胶体的流动性较差，碳纤维表面粗糙度较高时，如 2#、3#、4#，不利于胶与碳纤维的浸渍，只有 1#-RC 的储能模量高于 0#-RC。此外，4#-RC 储能模量变化陡峭，从微观分子运动的角度

来看，是由于纤维与胶体间界面相的链段长度分布窄^[6]。微波固化成型碳纤维复合材料时，胶体的流动性增强，渗透到纤维中的凹坑及微裂纹，4#碳纤维表面粗糙度经处理后提高到 104.2 nm，有利于增大胶与纤维的有效粘结面积，纤维表面—NH₂(—NH)含量达到 7.56%，其复合材料储能模量得到提高。

无论采用微波固化成型技术还是室温固化成型技术，碳纤维表面 COOH 含量、—NH₂(—NH)的提高，对提高复合材料性能来讲都是必要的。室温固化成型时表面粗糙度高不利于胶与碳纤维的浸渍，而微波固化成型时表面粗糙度适当提高效果更好。

2.2 碳纤维复合材料损耗模量和阻尼因子

损耗模量和阻尼因子是复合材料粘弹性特征的代表参量。碳纤维复合材料损耗模量 E'' 随温度的变化如图 2。根据 ISO 标准，根据损耗模量峰值位置得到复合材料的 T_g 。损耗模量峰值的偏移表征

了材料的玻璃化转变温度 T_g 的变化趋势。

如图 2(a), 与 0#-RC 相比, 1#-RC 的损耗峰向右偏移, 其曲线高度提高且变宽。图 2(b), 与 0#-MC 相比, 1#-MC 的损耗峰向右偏移, 其曲线高度提高且变宽。损耗峰向右偏移说明 T_g 提高, 复合材料交联程度提高。损耗峰峰值的提高可能因为①复合

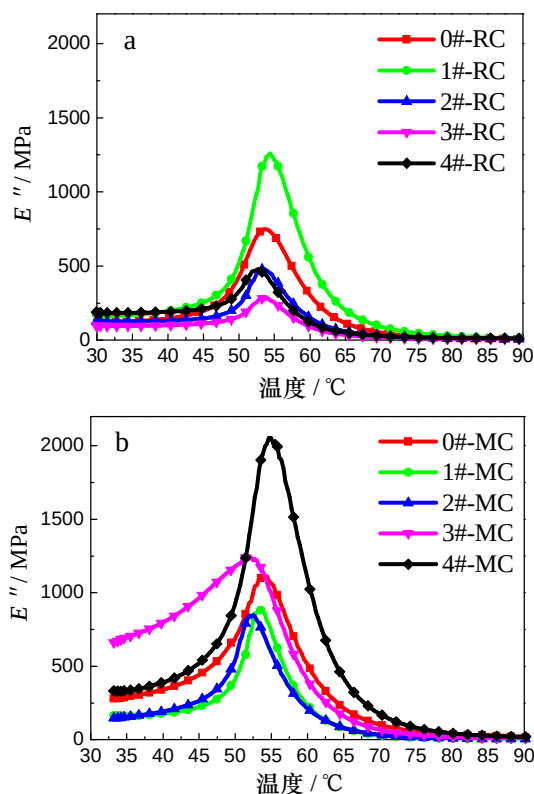


图 2 复合材料损耗模量 E'' 随温度变化图 (a) 室温固化成型 (b) 微波固化成型

Fig.2 Loss modulus vs temperature plot for composites (a) room temperature curing (b) microwave curing

材料树脂基体中橡胶粒子成为分散相而从连续相环氧基体中分离出来, 橡胶颗粒与环氧树脂间有着良好的化学键合, 链段运动时需要克服更大的摩擦力; ② 界面反应更完全, 使纳米 Fe 粒子对界相分子链段的运动束缚更牢固, 分子运动的内摩擦增大, 消耗能量增大。

阻尼因子 $\tan\delta^{[10-13]}$ (损耗角正切值) 为损耗模量与储能模量之比, 可描述复合材料的界面粘结状况。阻尼因子越低, T_g 越高, 复合材料界面结合更牢固, 界面粘结效果好^[6]。图 3 为复合材料的阻尼因子随温度的变化曲线。如图 3(a), 与 0#-RC 相比, 1#-RC 的 $\tan\delta$ 峰降低。图 3(b), 与 0#-MC 相比, 4#-MC 的 $\tan\delta$ 峰降低。

将室温固化成型、微波固化成型得到的各试样 T_g 、 $\tan\delta$ 列表比较, 如表 4。

室温固化成型条件下, 1#碳纤维经表面处理后, 其复合材料 T_g 最高, $\tan\delta$ 最低, 界面相分子交联密度增加, 主要与碳纤维表面 COOH 含量、 $-\text{NH}_2(-\text{NH})$ 含量增大有关。纤维经过表面处理后表面活性增强, 界面反应性提高, 界面相形成互穿网络结构, 当分子链段运动时, 增加了体系的内摩擦力, 对链段的束缚越强, 密集交联限制了构象变化中的网链松弛, 链段运动需要更大的能量。

微波固化成型条件下, 4#碳纤维经表面处理后, 其复合材料 T_g 最高, $\tan\delta$ 最低。4#碳纤维表面 $-\text{NH}_2(-\text{NH})$ 含量达 7.56%, 表面粗糙度适当提高, 处理后碳纤维表面结构发生变化, 界面层在微波辐射过程中较复合贴片的树脂基体吸收的热能更为充分, 易于流动, 有利于促进树脂浸润到碳纤维表面形成机械嵌合, 纤维周围胶体固化反应完全, 体系相容性好。此外, 微波固化成型技术具有加热均匀、加热速度快等优点, 可改善胶接区在热成型过

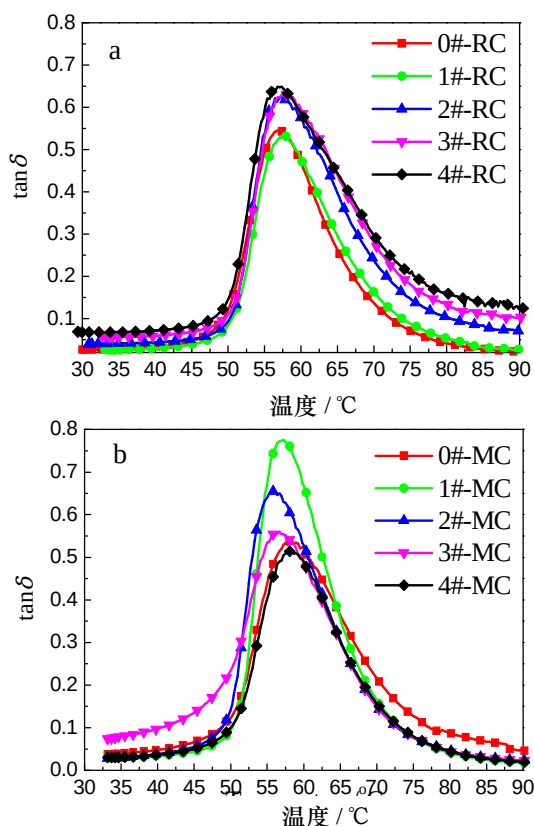


图 3 复合材料阻尼因子 $\tan\delta$ 随温度变化图 (a) 室温固化成型 (b) 微波固化成型

Fig.3 $\tan\delta$ vs temperature plot for composites (a) room temperature curing (b) microwave curing

程中产生的热应力集中现象^[14]，有利于降低 $\tan\delta$ 。而其它试样 T_g 降低，可能是由于树脂与碳纤维纳米粒子产生了复杂的相互作用，受微波损耗程度也不同，导致微波固化时界面相各组分反应程度不一。其原因需要从材料的电磁特性角度进一步研究。当界面处聚集的橡胶量多，与环氧基反应过甚，会呈现出相不确定的情况，不利于其与固化剂充分固化，橡胶在复合材料局部过分聚集，致使热弹性损耗增大， $\tan\delta$ 增大，复合材料界面粘结变差。

由表 4 可知，微波固化成型复合材料 4#-MC 与室温固化成型复合材料 1#-RC 相比， T_g 更高、 $\tan\delta$ 更低、界面粘结效果好。

表 4 碳纤维复合材料 T_g 、 $\tan\delta$ 比较
Table 4 Comparison of composites's T_g 、 $\tan\delta$

复合 材料	室温固化成型		复合 材料	微波固化成型	
	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta$		$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta$
0#-RC	53.8	0.5448	0#-MC	53.9	0.5321
1#-RC	54.5	0.5238	1#-MC	52.8	0.7750
2#-RC	53.69	0.6177	2#-MC	52.67	0.6470
3#-RC	53.92	0.6263	3#-MC	51.8	0.5527
4#-RC	53.05	0.6432	4#-MC	54.94	0.5135

3 结 论

(1) 与室温固化成型相比，采用微波固化成型制备的碳纤维复合材料动态力学性能好、成型时间短，界面粘结效果好。微波固化成型复合材料 4#-MC 与室温固化成型复合材料 1#-RC 相比，常温玻璃态储能模量由室温固化的 6.5 GPa 提高到微波固化的 10.9 GPa， T_g 高且 $\tan\delta$ 低。

(2) 采用 PECVD 法处理碳纤维后，碳纤维表面羧基、氨基官能团含量和表面粗糙度提高，影响了碳纤维复合材料的动态力学性能和界面粘结效果。

参考文献：

[1] 刘 杰, 郭云霞, 梁节英. 碳纤维电化学氧化表面处理效果的力学热分析研究 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 40-44.

[2] 夏丽刚, 李爱菊, 阴 强, 等. 碳纤维表面处理及其对碳纤维/树脂界面影响的研究 [J]. 材料导报, 2006, 20(4): 254-257.

[3] Wen H C, Yang K, Ou K L, etc. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of

carbon fibers [J]. Surface & Coatings Technology. 2006, 200: 3166-3169.

[4] Volkma H, David W S. Atmospheric-Pressure PECVD coating and plasma chemical etching for continuous processing [J]. IEEE Transactions on Plasma Science. 2007, 35(2): 204-214.

[5] 王成忠, 于运花, 杨小平, 等. 碳纤维/乙烯基酯树脂拉挤复合材料界面性能研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 68-72.

[6] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2002: 1-231.

[7] Gowthaman S, Kunigal N S. Experimental investigation and development of guidelines for DMA testing of polymeric composites [C]//American Institute of Aeronautics and Astronautics, ASME, ASCE, AHS, ASC, April 7-10, 2008. Schaumburg: AIAA, 2008- 2036.

[8] 邓友娥, 章文贡. 动态机械热分析技术在高聚物性能研究中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2002, 21 (1) : 38-39.

[9] 牛晓斌, 廖 源, 常 超, 等. 热丝 CVD 生长 SiCN 薄膜的研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 397-401.

[10] Suddha J, Kumar S, Srinivasan P, et al. Fatigue behavior of carbon fibre reinforced plastic under spectrum loading [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 501: 44-51.

[11] Hameed N, Sreekumar P A, Francis B, et al. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fiber composites [J]. Composites A, 2007, 38: 2422-2432.

[12] Chandra R, Singh S P, Gupta K. A study of damping in fiber-reinforced composites [J]. Journal of Sound and Vibration, 2003, 262: 475-496.

[13] 侯永振. 纤维增强复合材料的阻尼研究 [J]. 橡塑资源利用, 2007, 6: 21-30. 译自 Composite Structures, 1999, 46: 41-51.

[14] Thostenson E T, Chou T W. Microwave processing: fundamentals and applications [J]. Composites A, 1999, 30: 1055-1071.

作者地址：北京丰台区杜家坎21号 100072
装甲兵工程学院表面工程研究所
Tel: (010) 6671 8873
E-mail: zns2000@163.com