

Effect of Silica Sol Modification on the Tensile Property of Carbon Fiber/Epoxy Composites

YANG Hongbin WANG Jing WU Huimin FU Yaqin*

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Manuscript received August 6, 2012; in revised form December 22, 2012.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0571)86843151, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn

ABSTRACT Silica sol was prepared by sol-gel method to modify the surface of carbon fiber; the process of spreading for epoxy droplet on parallel carbon fiber sheet was observed; the unidirectional carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites were prepared, and the effect of silica sol modification of carbon fiber on the tensile property of the composites was investigated. The results showed that the wettability of epoxy to the silica sol modified carbon fiber has been improved greatly due to the introduction of polar functional groups such as $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ and $-\text{NH}_2$. The coating of silica sol improved the adhesion between carbon fiber and epoxy, resulting in an increasement of 62.74% of the lateral tensile strength, comparing with that of the unmodified carbon fiber reinforced composites, but little change of the longitudinal tensile strength. Likewise, the lateral tensile strength of composites from carbon fiber pretreated by nitric acid and subsequently modified by silica sol was increased by 35.27%, comparing with composites from pure nitric acid treated carbon fiber.

KEY WORDS composites, silica sol, surface modification, carbon fiber, tensile property

碳纤维具有质轻、高强、耐高温、耐腐蚀等优良性能,成为聚合物基复合材料常用的增强材料^[1-3]。但是碳纤维的表面能低,呈化学惰性,与树脂基体的浸润性较差,导致界面粘合性差,从而影响了复合材料的整体力学性能。因此,在制备复合材料前需要对碳纤维进行表面处理以提高其表面活性。目前对碳纤维表面改性的方法,有氧化处理^[4,5]、涂覆处理^[6,7]、

等离子体处理等^[8]。其中表面涂覆处理不仅可改变复合材料界面层的结构与性能,减小制备过程中纤维与树脂基体间的热残余应力^[9],还可改变碳纤维的表面性能,提高树脂对纤维的浸润性。

在改善复合材料界面粘结性能方面,偶联剂得到了广泛应用^[10,11]。但是碳纤维尤其是高模量碳纤维表面的官能团数量及种类较少,因此只用偶联剂处理效果不太理想,且偶联剂含量过大易产生界面滑移。硝酸处理是比较常用的碳纤维表面处理方

2012年8月6日收到初稿;2012年12月22日收到修改稿。

本文联系人:傅雅琴,教授

法,但对纤维的力学性能损伤比较大。具有高表面活性的纳米粒子可作为界面相的应力集中体和粘桥,改善复合材料的界面粘结性,因此可用 SiO_2 纳米粒子改性碳纤维从而提高界面结合性能^[12,13]。本文以环氧树脂为基体制备碳纤维增强的环氧树脂复合材料,研究硅溶胶表面改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响。

1 实验方法

1.1 表面改性剂的制备

在室温下,将无水乙醇、对甲苯磺酸(PTSA,分析纯,0.005 g/mL)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,0.5 g/mL)混合倒入烧杯中,用磁力搅拌器快速搅拌,将其混合均匀制得溶液A,同时将一定量的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,TEOS/KH550的浓度比为5:1)与无水乙醇混合均匀后制得溶液B,将其转移到滴定管中并缓慢滴加到A溶液中,得到澄清透明的溶胶。将此溶胶放入广口容器中并用带微孔的保鲜膜封口,在20℃环境中放置8 h后得到淡蓝色溶胶C。

1.2 碳纤维的表面处理

将聚丙烯腈基碳纤维T-300C(直径约为7.3 μm)置于丙酮(分析纯)溶剂中浸泡24 h以除去纤维表面的杂质和上浆剂,再用无水乙醇清洗,在80℃干燥后置于恒温恒湿室平衡1 d,将得到的产物命名为a-CF,作为参照样。

将碳纤维浸泡在浓 HNO_3 (分析纯,65%—68%)中,在115℃油浴冷凝回流4 h,然后用去离子水和无水乙醇反复清洗至 $\text{pH}>6$,在80℃干燥后置于恒温恒湿室平衡1 d,将得到的产物命名为n-CF。

将a-CF和n-CF分别浸入溶胶C中放置5—10 min,然后用提拉法以5 cm/min的速率提拉,浸渍后的碳纤维用保鲜膜密封12 h,在保鲜膜上打孔后室温下放置24 h,然后将纤维以0.25℃/min的速率升温至70℃,干燥完全后取出冷却至室温。将在a-CF基础上涂覆表面改性剂的碳纤维命名为t-a-CF,在n-CF涂覆表面改性剂的碳纤维命名为t-n-CF。

1.3 碳纤维/环氧树脂复合材料的制备

分别将用4种不同方法处理的碳纤维束以横向排列和纵向排列的形式固定在聚四氟乙烯模具中,然后将E51型双酚A环氧树脂(EP)、低分子650聚酰胺树脂固化剂与660A环氧丙烷丁基醚活性稀释剂以10:8:2的质量比混合搅拌均匀,在真空烘箱中脱泡后浇注到模具中,在70℃固化4 h后冷却至室温

脱模,得到复合材料,将其分别命名为a-CF/EP, n-CF/EP, t-a-CF/EP, t-n-CF/EP。

1.4 性能表征

用ATR法在VECTOR-22FTIR型红外光谱仪上分别测试陈化8 h的硅溶胶和凝胶化后的固体粉末;用Dataphysics OCA20接触角测量仪测量环氧树脂在单向碳纤维集束上的浸润性能,并测量其在特定时间点的接触角;用Instron3367万能材料试验机测定复合材料的纵向拉伸和横向拉伸性能,样品规格为70 mm×20 mm×2.5 mm,夹头间距30 mm,测试速率为10 mm/min,测试环境温度20℃,相对湿度65%。每组有效样本容量为7个;用ZEISS ULTRA 55型场发射电子显微镜(FE-SEM)观察碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸断面。

2 结果与讨论

2.1 表面改性剂官能团的影响

对样品进行FTIR测试,其结果如图1所示。从图1可以看出,在3328 cm^{-1} 处,未经陈化的表面改性剂有未缩合的 Si-OH 的伸缩吸收峰,在1045 cm^{-1} 处为 $-\text{Si-O-Si}-$ 的伸缩振动峰,在799 cm^{-1} 处为 N-H 的变形振动峰,在1379 cm^{-1} 处属于对甲苯磺酸的 S=O 不对称伸缩振动峰,而在经过陈化的表面改性剂的红外谱图中只有 $-\text{Si-O-Si}-$ 的伸缩振动峰和 N-H 的变形振动峰。这些结果说明,在表面改性剂凝胶化过程中硅醇的硅羟基之间形成了氢键,继而互相脱水形成了 $-\text{Si-O-Si}-$ 键。在这一过程中,对甲苯磺酸的催化作用破坏了 S=O 键。表面改性剂凝胶固化后的 SiO_2 颗粒表面还有一 NH_2 ,使涂覆表面改性剂的碳纤维对环氧树脂—固化剂体系有更强的吸引,从而提高了界面相的交联程度。

2.2 环氧树脂在单向碳纤维集束上的浸润能

用表面改性剂涂覆碳纤维,在表面引入的 Si-O-Si 、 $-\text{NH}_2$ 等官能团使纤维的极性表面能增大,

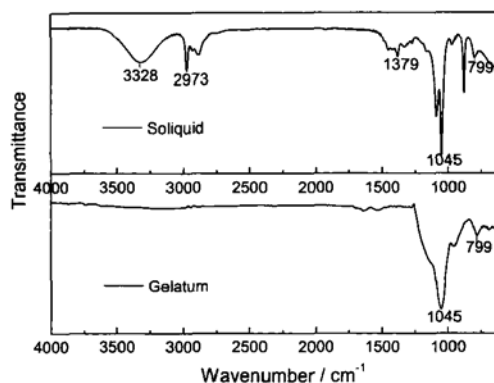


图1 表面改性剂的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of surface modifier

改善了树脂对纤维的润湿性,有利于树脂在纤维表面的铺展,试验中环氧树脂液滴在碳纤维集束表面沿着纤维排列方向铺展迅速。4种样品在3个不同时间点的树脂接触角列于表1。从表1可以看出,液滴形状在很短的时间内就趋于平坦。经过表面改性剂涂覆的碳纤维润湿性能得到了较大提升,与未经硅溶胶改性的碳纤维相比接触角都有 10° 以上的减小。

2.3 复合材料的拉伸断面形貌

图2和图3分别给出了不同表面处理的碳纤维增强环氧树脂复合材料的纵向和横向拉伸断面形貌。图2a与c分别是经过丙酮清洗和硝酸预处理的碳纤维复合材料拉伸断面图,可以看出,复合材料发生断裂时,随着基体的断裂纤维呈现出明显的拔出

现象,且纤维与树脂基体之间出现细小的缝隙,显示出较差的界面结合性能。图2b与d分别是经过丙酮清洗和硝酸预处理后再用表面改性剂处理的复合材料拉伸断面图,可见纤维四周被树脂包裹较好,特别是图2d中纤维与基体几乎在同一平面上发生断裂,显示出较好的界面性能。从图3可以看出,只经过硝酸或丙酮预处理的碳纤维复合材料在发生断裂时,部分纤维被整根拔出,出现较多凹槽,且纤维被拔出的凹槽内部较为光滑。这说明,碳纤维与环氧树脂基体之间的结合相对较差,较多表现为界面破坏。而经过表面改性剂处理后,如图3c与d所示,复合材料的断裂面更加粗糙,纤维与树脂基体的包覆性较好,在复合材料断裂时被拔出的纤维表面还粘有许多树脂,内聚破坏明显。

2.4 碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸性能

图4和图5分别给出了4种不同处理方法的碳纤维/环氧树脂复合材料的纵向和横向拉伸强度图。从图4可见,n-CF/EP的纵向拉伸强度比a-CF/EP有所下降。其原因是,碳纤维被硝酸氧化后表面出现刻蚀和损伤,增加了纤维表面的危险缺陷,使碳纤维本身的力学性能有所下降,导致复合材料的拉伸强度有所下降。碳纤维经过硅溶胶表面改性剂处理后,制备出的复合材料的纵向拉伸强度都有所提高,但是增长幅度不大。但是图5表明,使用经过硅

表1 环氧树脂液滴在碳纤维集束上的接触角
Table 1 Contact angle of epoxy resin droplet on parallel carbon fiber sheet

Sample	Contact angle / ($^{\circ}$)		
	160 ms	400 ms	900 ms
a-CF	129.5	99.7	77.6
n-CF	111.2	85.0	72.1
t-a- CF	113.3	76.9	64.2
t-n- CF	106.8	68.5	58.9

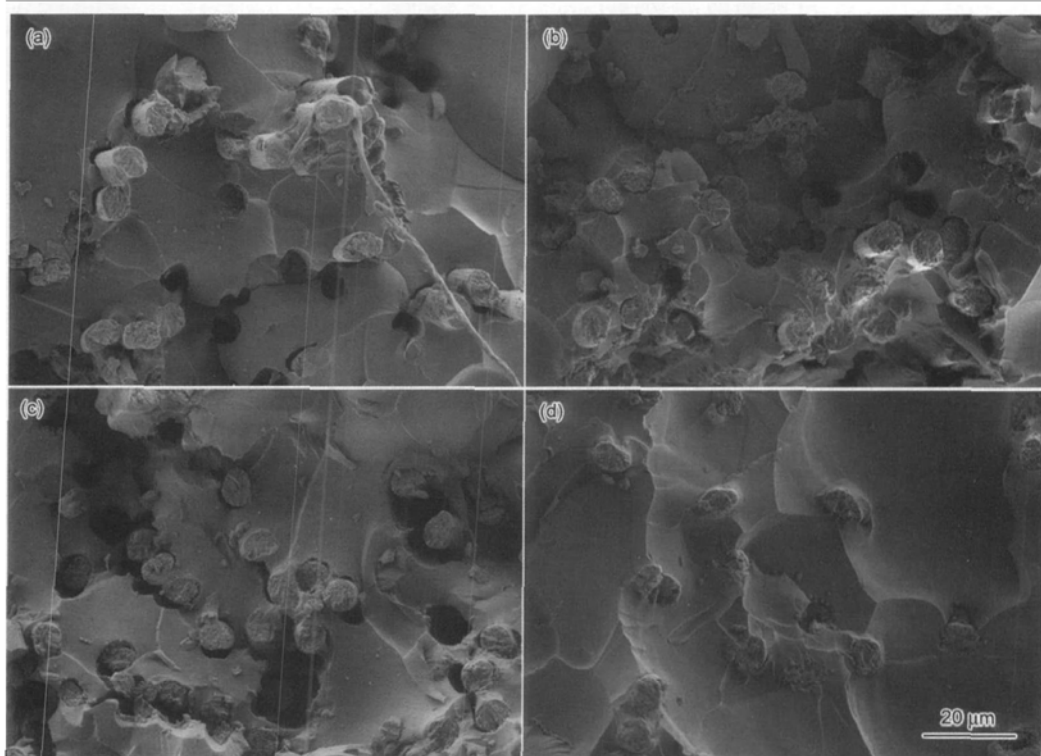


图2 碳纤维/环氧树脂复合材料的纵向拉伸时的断面形貌图
Fig.2 The longitudinal section morphologies of the carbon fiber/epoxy composites
(a) a-CF/EP, (b) t-a-CF/EP, (c) n-CF/EP, (d) t-n- CF/EP

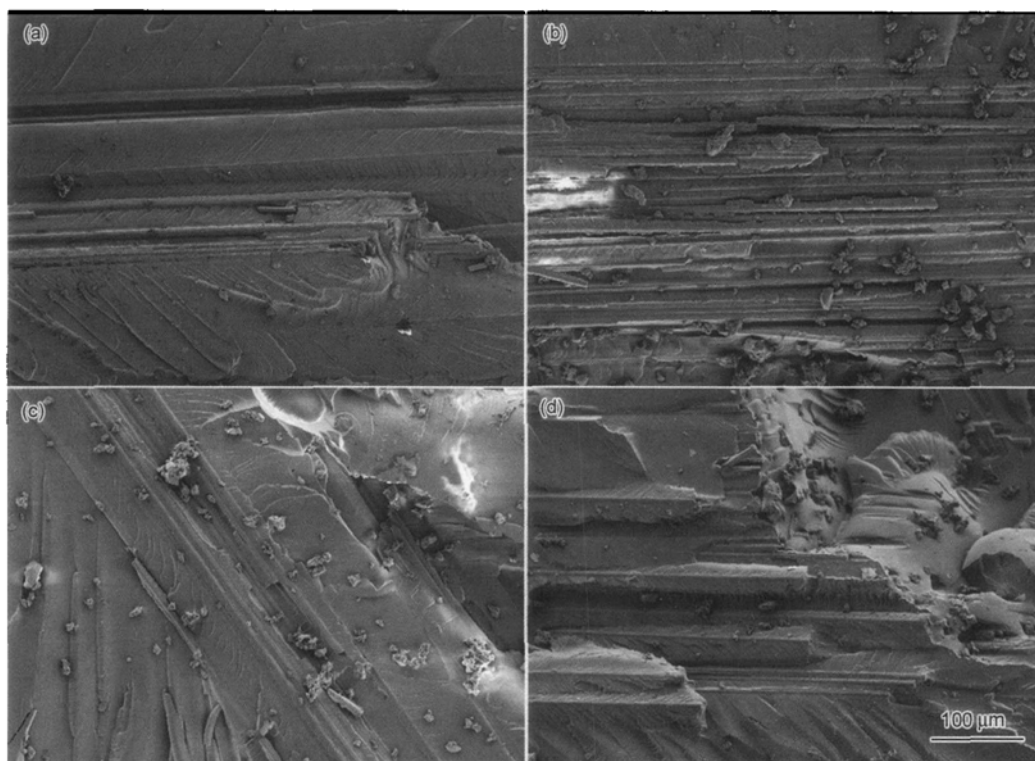


图3 碳纤维/环氧树脂复合材料的横向拉伸时的断面形貌图

Fig.3 The transversal section morphologies of the carbon fiber/epoxy composites

(a) a-CF/EP, (b) t-a-CF/EP, (c) n-CF/EP, (d) t-n-CF/EP

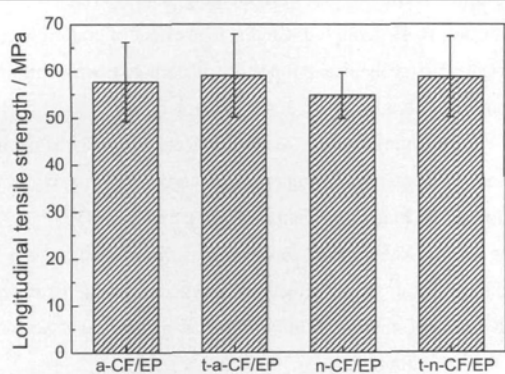


图4 复合材料纵向拉伸强度

Fig.4 The longitudinal tensile strength of the composites

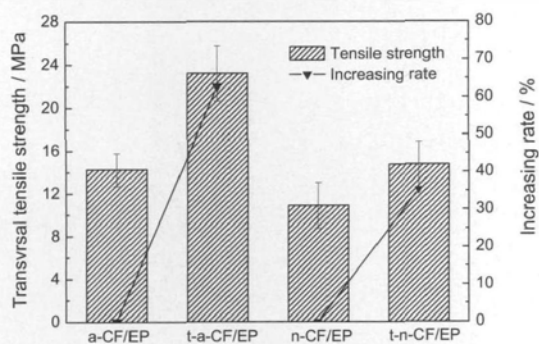


图5 复合材料横向拉伸强度

Fig.5 The Transversal tensile strength of the composites

溶胶改性处理的碳纤维制备的复合材料,其横向拉伸强度明显提高。t-a-CF/EP比a-CF/EP强度提高了62.74%;t-n-CF/EP比n-CF/EP强度也有35.27%的提

高。这表明,在横向拉伸时复合材料的界面对强度的提高起了重要作用。经过硅溶胶表面改性后碳纤维表面负载了纳米 SiO_2 ,增大了碳纤维表面的粗糙度,提高了碳纤维表面对树脂基体的浸润性;同时,纳米 SiO_2 表面存在许多不饱和残键和不同键合状态的羟基,表面因缺氧而偏离了稳态的硅氧结构,具有很高的活性;同时,在制备表面处理剂的过程中加入的硅烷偶联剂使碳纤维在改性处理时引入了一 NH_2 ,在复合材料成型过程中参与了环氧树脂的固化过程,使其与环氧树脂有了很好的化学结合。因此经过表面改性处理的复合材料界面结合强度较高,在横向拉伸时对试样的拉伸强度贡献较大。从图5还可以看出,n-CF/EP的强度相比于a-CF/EP有所下降,其原因是,横向排列的碳纤维复合材料的断裂失效并不是瞬时发生的。在断裂过程中脱粘的纤维部分对复合材料有拉扯作用,这一部分纤维承受了作用力。而对于经过硝酸处理的碳纤维,由于酸的强氧化作用强度有所下降,在拉扯时纤维容易断裂,使其不再发生脱粘,在该处提前失效而使复合材料的强度有所下降。同时,t-n-CF/EP的强度也低于t-a-CF/EP。其原因是,一方面,经过硝酸氧化后碳纤维的强度下降;另一方面,经硝酸改性的碳纤维表面含有一 OH 、一 COOH 等官能团。这些官能团与表面改性剂中未缩合的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生氢键和化学键的作用,表面改性剂在界面体系中较好的桥梁作用进一

步增强了碳纤维与环氧树脂的结合,使t-n-CF/EP界面相的交联程度更高。因界面较脆,复合材料发生断裂时脱粘处界面的破坏引起裂纹沿垂直于纤维方向扩展,诱发相邻纤维相继断裂。如图3d所示,复合材料的断裂面出现小的剖面。而t-a-CF/EP界面的结合强度较低,裂纹可沿着界面扩展,遇到纤维缺陷或薄弱环节时再次跨越纤维继续沿界面扩展。这需要较大的断裂功,因而t-a-CF/EP的强度比t-n-CF/EP明显提高。

3 结 论

对于碳纤维/环氧树脂复合材料,表面改性剂在凝胶化过程中硅醇的硅羟基之间互相脱水形成了一Si—O—Si—键,表面改性剂凝胶固化后的SiO₂颗粒表面还有一NH₂的存在;硅溶胶改性剂改性碳纤维可以增加碳纤维表面的Si—O—Si, —NH₂等极性官能团,从而提高环氧树脂对其的润湿性能,有效改善碳纤维与环氧树脂基体的界面性能;硅溶胶表面改性后,碳纤维与环氧树脂界面界面性能的改善提高了碳纤维/环氧树脂复合材料的横向拉伸强度。

参 考 文 献

- 1 Bing Xu, Xiaoshu Wang, Yun Lu, Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide, *Applied Surface Science*, **253**(5), 2695(2006)
- 2 Zhi Xu, Li Chen, Yudong Huang, Jialu Li, Xiaoqing Wu, Xueming Li, Yanan Jiao, Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy, *European Polymer Journal*, **44**(2), 494(2008)
- 3 H. Gao, Y.D. Huang, L.H. Meng, L. Liu, D.P. Fan, D.X. Liu, Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water, *Materials Letters*, **63**(17), 1531(2009)
- 4 Febo Severini, Leonardo Formarob, Mario Pegoraro, Luca Posca, Chemical modification of carbon fiber surfaces, *Carbon*, **40**(5), 735(2002)
- 5 J. Li, F. F. Sun, The effect of nitric acid oxidization treatment on the interface of carbon fiber-reinforced thermoplastic polystyrene composite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **48**(7), 711(2009)
- 6 Huang Suping, Huang Baiyun, Zhou Kechao, Li Zhiyou, Effects of coatings on the mechanical properties of carbon fiber reinforced HAP composites, *Materials Letters*, **58**(27-28), 3582(2004)
- 7 Guo Hui, Huang Yudong, Liu Li, Xiaohua Shi, Effect of epoxy coating on carbon fibers during manufacture of carbon fiber reinforced resin matrix composites, *Materials and Design*, **31**(3), 1186(2010)
- 8 J. P. Boudou, J. I. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, *Carbon*, **41**(1), 41(2003)
- 9 LIU Zhanqing, ZHANG Xuejun, KANG Sumei, TIAN Yanhong, Effects of polymer coating on the properties of high modulus carbon fiber, *Acta Materiae Compositae Sinica*, **29**(2), 11(2012)
(刘占清, 张学军, 康素梅, 田艳红, 聚合物涂层对高模量碳纤维表面性能的影响, *复合材料学报*, **29**(2), 11(2012))
- 10 J. Li, Effect of silane coupling agent on the tensile properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49**(4), 337(2010)
- 11 M. H. Choi, B. H. Jeon, I. J. Chung, The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites, *Polymer*, **41**(9), 3243(2000)
- 12 Yang Yu, Lu Chunxiang, Su Xiaolei, Effects of emulsion sizing with nano-SiO₂ on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites, *Journal of Materials Science*, **42**(15), 6347(2007)
- 13 Zhongwei Gu, Yafang Han, Fusheng Pan, Xitao Wang, Duan Weng, Shaoxiong Zhou, Nano effects of oxygen-plasma treatment nano-SiO₂ sol-gel coating T-300 carbon fiber, *Materials Science Forum*, **610-613**, 706(2009)