

文章编号: 1000-3851(2012)06-0032-05

硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂 复合材料界面性能影响

岑 浩, 杨洪斌, 傅雅琴*

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以硅烷偶联剂和正硅酸乙酯(TEOS)为前躯体, 以固体酸-对甲苯磺酸为催化剂制备硅溶胶, 利用硅溶胶对碳纤维进行表面改性后, 以环氧树脂为基体, 制备碳纤维增强环氧树脂复合材料。利用 SEM、TEM、万能试验机、偏光显微镜等对表面改性前后的碳纤维形态、力学性能及碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能进行表征, 研究了硅溶胶改性碳纤维对其复合材料界面性能影响。结果表明, 硅溶胶处理碳纤维后, 在碳纤维表面原位生成具有膜-粒结构的表面层, 改性后碳纤维的强度由 2.41 GPa 提高到 3.00 GPa, 界面性能也得到了明显改善, 界面剪切强度(IFSS)提高了 51.41%。

关键词: 碳纤维; 表面改性; 溶胶-凝胶法; 复合材料; 界面剪切强度

中图分类号: TB332; TQ327.3

文献标志码: A

Effect of surface modification by silica sol on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composite

CEN Hao, YANG Hongbin, FU Yaqin*

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

Abstract: As the surface modifier of carbon fiber, silica sol were prepared using silane coupling agent, tetraethoxysilane(TEOS) as the precursor and *p*-toluenesulfonic acid(PTSA) as the catalyst. The single fiber/epoxy composite were prepared using the treated carbon fiber as the reinforcement. The carbon fibers were characterized by examination of the morphology and mechanical properties using SEM, TEM and tensile testing. Interfacial shear strength (IFSS) of the composite was measured by single-fiber fragmentation testing. The results show that a layer of the membrane-grain structure on the surface of the carbon fiber is formed in situ after being treated by the silica sol. The tensile strength of a single fiber increases from 2.41 GPa to 3.00 GPa. The interfacial properties of the composite is greatly improved and the interfacial shear strength increases by 51.41%.

Keywords: carbon fiber; surface modification; sol-gel; composites; interfacial shear strength

碳纤维增强树脂基复合材料作为一种先进的、具有高强度、抗蠕变、低膨胀系数等优点的复合材料, 被广泛应用于航空航天、体育器材、汽车等领域^[1-2]。但是高强度的碳纤维与高强度的基体结合并不意味着能成为一种更高强度的复合材料, 这主要是由于复合材料的性能除了取决于基体和增强纤维外, 还取决于两者之间的界面结合情况^[3]。这也可以认为界面性能的发展决定着复合材料的发展。

虽然碳纤维的力学性能优异, 但碳纤维表面惰性大, 与基体很难形成良好的界面结合, 因此众多

学者在碳纤维表面改性处理方法上进行了研究, 主要分为氧化法^[4-5]和非氧化法^[6-7], 目的在于增加纤维表面的含氧官能团, 提高表面活性, 从而提高纤维与基体之间的界面性能。在前人的众多研究中, 对纤维的表面处理一般都需要高温、强氧化等条件, 这往往会对纤维本身的力学性能造成损伤。

为此, 本课题组提出了以硅烷偶联剂和正硅酸乙酯(TEOS)为前躯体, 以固体酸为催化剂, 对碳纤维进行表面处理, 在碳纤维表面原位生成具有膜粒结构的表面层, 并对处理后的碳纤维与树脂的界

收到初稿日期: 2011-10-21; 收到修改稿日期: 2012-01-16; 网络出版时间: 2012-08-28 19:47:27

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120828.1947.005.html

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y4100213)

通讯作者: 傅雅琴, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纺织复合材料及复合技术的研究 E-mail: fyq01@zist.edu.cn

面性能等进行了研究。这种新的方法克服了传统上浆处理方法中存在的上浆剂内部分子之间缺乏结合性能^[8]等不足之处,一方面偶联剂提供了表面活性基团,有效改善了纤维表面的惰性,另一方面,不仅解决了偶联剂分子之间的滑移问题,而且纤维表面形成的膜粒结构大大提高了粗糙度和比表面积,为提高碳纤维与基体的结合性能创造了条件。利用硝酸对碳纤维表面进行氧化,以改善碳纤维与基体的界面结合性能,是碳纤维表面改性中常用的方法之一,但往往存在对碳纤维表面的损伤和界面结合强度有待进一步提高等问题。本文将表面改性剂应用于硝酸处理后的碳纤维表面,以观察该表面改性剂对碳纤维表面缺陷的修复作用,在此基础上,将其与环氧树脂复合,研究硅溶胶改性碳纤维对其复合材料界面性能影响,为改善碳纤维增强复合材料的界面性能提供新的途径。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯晴基碳纤维(T300,直径 $6.5\text{ }\mu\text{m}$),日本,实验中使用的碳纤维预先采用丙酮清洗,去除表面原有的上浆剂;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯;无水乙醇(EtOH),分析纯;硅烷偶联剂(KH550),分析纯;对甲苯磺酸(PTSA),分析纯;环氧树脂E-51,低分子650聚酰胺树脂、660A环氧树脂活性稀释剂等均为市售。

1.2 碳纤维的表面改性

将碳纤维置于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的硝酸溶液中冷凝回流处理4 h后,用去离子水反复清洗至中性,记为H-CF。

以TEOS、KH550为前躯体,乙醇为溶剂,固体酸对甲苯磺酸为催化剂,TEOS:KH550:EtOH:PTSA=5.3:1:47.7:0.064(质量比)。在室温下,首先将一半乙醇、PTSA、TEOS以一定的比例混合倒入烧杯中,用磁力搅拌器快速搅拌,将其混合均匀制得溶液A,同时将计量好的KH550跟另一半乙醇混合均匀后转移到滴定管中制得溶液B,缓慢地将B溶液滴加到A溶液中。磁力搅拌2 h后,在室温下静置一段时间。

将处理后的碳纤维H-CF浸入制备的溶胶中15~20 min后,采用提拉法以 5 cm/min 的速度提拉,放入容器中,并用保鲜膜密封后用 0.3 mm 的针头在保鲜膜上打孔,目的是为了降低溶剂的挥发

速度,一方面溶胶体系可以通过小孔吸收空气中的水分,使水解缩聚有效进行,另一方面防止生成的薄膜因为干燥速度过快而开裂。在恒温恒湿的条件下放置数天后,再将纤维放入干燥箱中,在程序控温的条件下,以 $0.25\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,取出后冷却至室温,记为M-CF。

1.3 单纤维复合材料的制备

预先将碳纤维单丝(1根)固定在模具中,环氧树脂、聚酰胺固化剂、活性稀释剂按照10:7:1的质量比搅拌均匀后真空脱泡30 min,缓慢浇注到模具中,且在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化3 h后冷却至室温后脱模,制备厚度为 0.5 mm 的单纤维复合材料。

1.4 性能表征

采用德国ZEISS、ULTRA 55型场发射电子显微镜(FE-SEM)对改性前后的碳纤维表面形貌进行表征;将成膜后的表面改性剂碾磨后分散到乙醇溶液中,利用JSM-2100型透射电镜(TEM)对表面改性剂的粒子形貌进行观察;参照ISO 11566-1996标准,利用KES-G1(日本)万能试验机对碳纤维的单丝强度进行测试,测试标距为 25 mm ,样本容量50根;结合Leica DMLP型偏光显微镜在白光透射模式下,采用单丝断裂饱和度法测试表征界面剪切强度(IFSS);采用JSM-5610LV扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的断面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维表面形貌及表面改性剂形貌

碳纤维原样表面比较平整,同时也存在着明显的凹槽。图1(a)~1(c)分别是碳纤维经过不同处理方法处理之后的电镜图。可以看出,图1(b)中纤维表面被一定程度的刻蚀,与图1(a)相比,凹槽变得明显;对比图1(c)与图1(b)可以看出,纤维表面原位形成了一层致密的颗粒状膜结构,这不仅使纤维表面变得粗糙,而且粒子的存在使比表面积也有所提高。图1(d)是表面改性剂成膜以后,将其碾磨后,分散到乙醇溶剂中制成样品的TEM图。可以看到粒子被一层膜包覆,尺寸在 $10\sim 20\text{ nm}$ 之间,两者之间结合紧密,且有非常好的分散性,形成这种交联网络的结构主要是基于:(1)硅烷偶联剂易与TEOS之间产生缩合,使其有机成分进入到无机的纳米 SiO_2 网络结构中,从而形成有机-无机的交联网络;(2)纳米 SiO_2 粒子形成时被硅烷偶联剂的有机部分迅速包覆,由于偶联剂的有机基团易

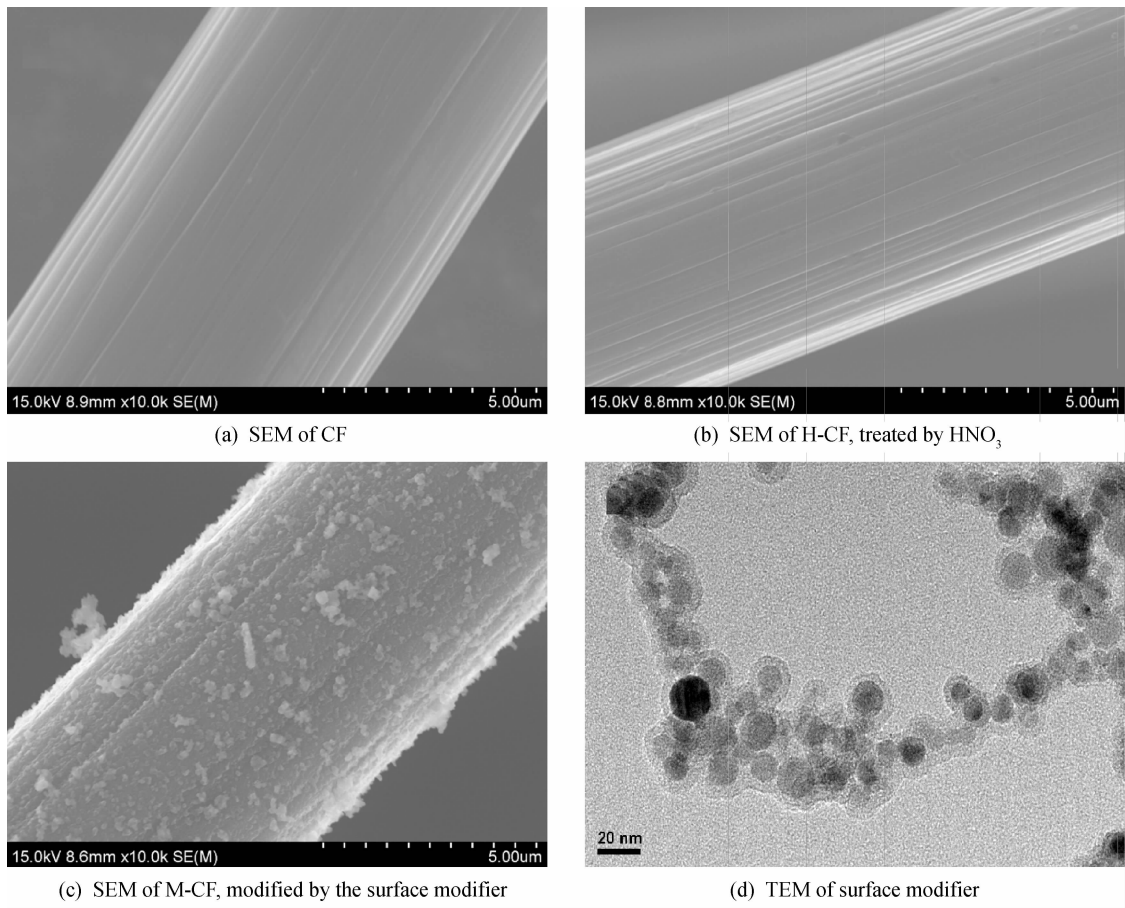


图 1 不同方法处理的碳纤维表面形貌及表面改性剂的粒子形貌
Fig. 1 Micrographs of carbon fibers and surface modifier

与基体反应，从而形成膜-粒结构^[9]。

2.2 碳纤维单丝强度

碳纤维以优异的力学性能被广泛应用于复合材料中作为增强体。在使用一般的氧化法对碳纤维进行表面处理的时候，会对纤维表面产生刻蚀，这会使纤维在受力时造成应力集中，从而影响碳纤维的强度。

表 1 是经过丙酮清洗后的碳纤维原样(CF)、经过丙酮清洗后再硝酸处理后的碳纤维(H-CF)和经过丙酮清洗后先经硝酸处理再经硅溶胶表面处理后的碳纤维(M-CF)单丝的拉伸强度。从表中可以看出，碳纤维原样 CF 的拉伸强度为 2.87 GPa，经过硝酸处理后 H-CF 的强度下降为 2.41 GPa，主要是由于硝酸对纤维刻蚀造成的损伤致使纤维强度降低^[10]，而经过硅溶胶改性后的碳纤维的强度由 2.41 GPa 提高到了 3.00 GPa，提高了近 24.5%，表明硅溶胶表面改性处理对纤维表面的裂纹与缺陷有修复作用，从而使力学强度得以提高。

表 1 碳纤维的单丝强度

Table 1 Tensile strength of single carbon fiber

Samples	σ_t /GPa	CV/ %
CF	2.87	10.58
H-CF	2.41	9.68
M-CF	3.00	7.94

σ_t —Tensile strength; CV—Coefficient of variation.

研究^[11]表明纤维表面分布的纳米 SiO₂ 粒子能够阻碍基体受力时传递给纤维的过多应力，能够有效地改变裂缝传递的路径，在纤维与基体之间能够起到很好的支撑作用，对提高复合材料界面性能具有很好的应用价值。

2.3 碳纤维复合材料的界面性能

改性前后的碳纤维复合材料的界面强度 IFSS 可以通过测试单丝断裂饱和度得出。试样在受力拉伸过程中伴随着纤维的断裂，直到纤维不再进一步断裂成更短的纤维时实验结束。通过 Kelly Tyson

等式^[12]，可以求出界面剪切强度：

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2l_c}$$

式中： τ 为界面剪切强度； σ_f 为纤维在临界长度下的强度值； d 为纤维直径； l_c 为纤维的临界长度。其中纤维临界长度也可由下式表示：

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l}$$

式中： $\bar{l}$ 为各纤维的平均断裂长度。

图 2 为三种碳纤维单丝复合材料试样在偏光显微镜下的断裂形貌图。可以看出，在拉伸过程中纤维与基体发生脱粘等形式的界面破坏，纤维的临界断裂长度 $CF/Epoxy > H-CF/Epoxy > M-CF/Epoxy$ 。

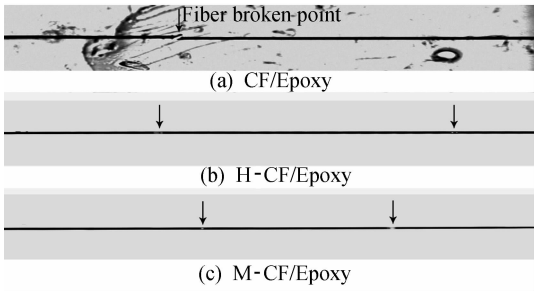


图 2 碳纤维在基体中断裂的偏光显微镜图
Fig. 2 Polarizing microscope images of fiber broken in epoxy matrix

图 3 为纤维的临界断裂长度分布图。可以看出，经过表面改性的 M-CF 纤维，不仅断裂长度小于其他两者，而且在较短的断裂长度下的累积概率明显大于其他两者。

表 2 为通过 Kelly Tyson 等式^[12]计算得出的三种试样中纤维的平均断裂长度及对应的 IFSS。可以发现，经过表面改性的 M-CF 的 IFSS 值从 13.52 MPa 提高到了 20.47 MPa，提高了 51.41%。与硝酸处理后的碳纤维制备的复合材料相比，界面剪切强度提高了 44.97%。

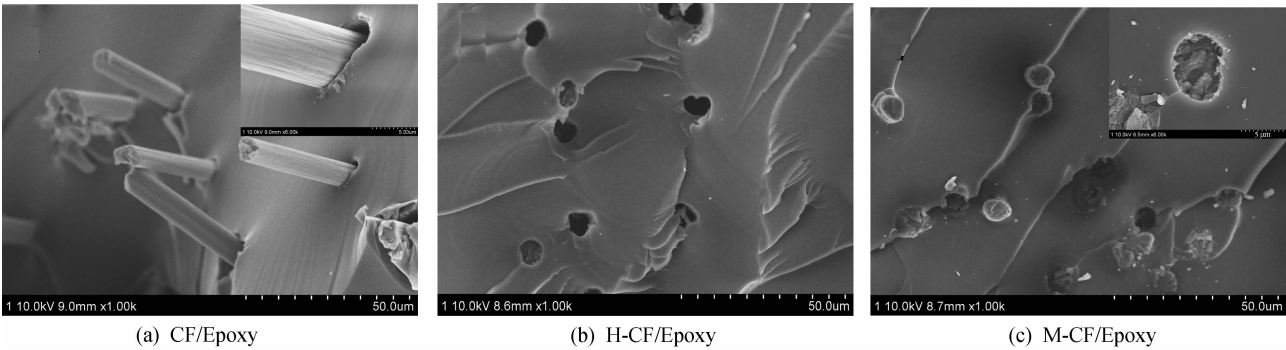


图 4 碳纤维/环氧树脂复合材料断裂面
Fig. 4 Cross-section of carbon fiber/epoxy composites

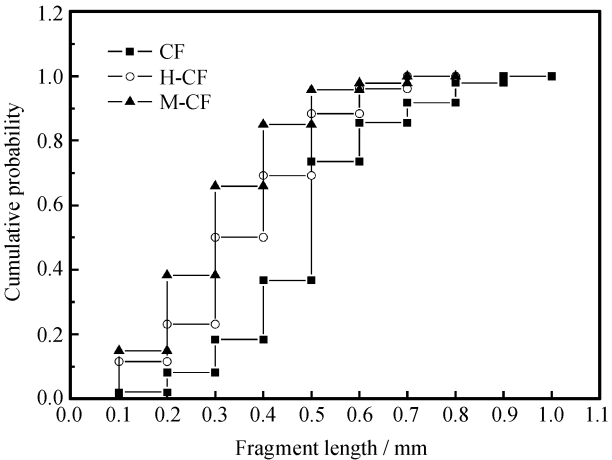


图 3 碳纤维在基体中的断裂长度分布累积图
Fig. 3 Cumulative fragment length distribution of carbon fiber in epoxy matrix

表 2 不同 CF/Epoxy 复合材料中碳纤维
平均断裂长度及其 IFSS 值

Table 2 Average fragment length $\bar{l}$ and the IFSS of different CF/Epoxy samples			
Samples	$\bar{l} / \mu\text{m}$	CV/ %	IFSS/MPa
CF/Epoxy	516.68	28.75	13.52
H-CF/Epoxy	416.07	34.60	14.12
M-CF/Epoxy	357.57	32.46	20.47

$\bar{l}$ —Average fragment length; CV—Coefficient of variation; IFSS—Interfacial shear strength.

图 4 为 CF/Epoxy 复合材料断裂面的 SEM 照片。图 4(a)中随着基体的断裂，CF 与基体产生明显的脱粘的现象，纤维被拔出基体，纤维四周与基体包覆不理想，说明纤维与基体之间的界面结合不理想^[13]；从图 4(b)中可以看到基体上呈现出纤维被拔出的孔洞，也能看到部分纤维断在基体之中，总体来说，界面结合较差；而从图 4(c)中可以看到纤维没有明显的被拔出，纤维与基体几乎在同一

平面上发生断裂,纤维四周被树脂包裹较好,界面结合性能明显改善,这很好地说明了纤维与基体之间有着较好的界面性能,碳纤维经过硅溶胶改性后,其与环氧树脂的界面性能得到了明显改善。

3 结 论

(1) 以硅烷偶联剂和 TEOS 联用制备得到的硅溶胶对碳纤维进行表面改性后,可在碳纤维表面原位生成具有膜-粒结构的表面层。

(2) 以硅烷偶联剂和 TEOS 联用进行的表面处理过程对纤维没有损伤,能够很好地修复纤维表面存在的缺陷,使修复后纤维的强度由原来的 2.41 GPa 提高到 3.00 GPa,提高了 24.48%。

(3) 硅溶胶改性后的碳纤维与环氧树脂的界面粘结性能得到了明显的改善,与未处理的碳纤维/环氧树脂复合材料相比,界面的剪切强度提高了 51.41%,与硝酸处理后的碳纤维/环氧树脂复合材料相比,界面剪切强度提高了 44.97%。

参考文献:

- [1] Ho K K C, Beamson G, Shia G, et al. Surface and bulk properties of severely fluorinated carbon fibers [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128: 1359-1368.
- [2] Guo H, Huang Y D, Meng L H, et al. Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water [J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 1531-1534.
- [3] Xu Z W, Huang Y D, Zhang C H, et al. Influence of rare earth treatment on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 444(1/2): 170-177.
- [4] Boudou J P, Paredes J I, Cuesta A, et al. Oxygen plasma modification of pitch - based isotropic carbon fibres [J]. *Carbon*, 2003, 41: 41-56.
- [5] Severini F, Formaro L, Pegoraro M, et al. Chemical modification of carbon fiber surfaces [J]. *Carbon*, 2002, 40: 735-741.
- [6] Lin Y R, Gregory E, Henry A. Increased interface strength in carbon fiber composites through a ZnO nanowire interphase [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 2654-2660.
- [7] Dilsiz N, Wightman J P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers [J]. *Carbon*, 2009, 37: 1105-1114.
- [8] Dilsiz N, Wightman J P. Effect of acid - base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion [J]. *Colloids Surface A*, 2000, 164: 325-336.
- [9] 毋伟,贾梦秋,陈建峰,等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(2): 70-75.
Wu Wei, Jia Mengqiu, Chen Jianfeng, et al. Effect of silane coupling agent on the preparation and application of nano silicon dioxide composite material by sol-gel method [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(2): 70-75.
- [10] Li J, Zhang Y F. The tensile properties of HNO_3 -treated carbon fiber reinforced ABS/PA6 composites [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2009, 41: 610-614.
- [11] Yang Y, Lu C X, Su X L, et al. Effect of nano-SiO₂ modified emulsion sizing on the interfacial adhesion of carbon fibers reinforced composites [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 3601-3604.
- [12] Zhao F M, Tomonaga O, Takeda N. The estimation of statial fiber strength by fragmentation tests of single - fiber composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60: 1965-74.
- [13] Hung K B, Li J, Fan Q, et al. The enhancement of carbon fiber modified with electropolymer coating to the mechanical properties of epoxy resin composites [J]. *Composites: Part A*, 2008, 39: 1133-1140.