

# 界面层对碳/环氧复合材料 力学性能的影响\*

冼杏娟 李端义

(中国科学院力学研究所)

孙慕瑾 胡宝蓉

(中国科学院化学研究所, 北京)

## 摘 要

本工作研究了碳纤维表面经冷等离子体连续处理以及等离子体聚合形成的增韧层与防水层对碳/环氧复合材料界面性质及力学性能的影响。在宏观状态及在扫描电镜内小尺度进行了层间剪切和断裂的对比试验, 结果表明: 经等离子体处理和具有等离子体聚合形成的聚合层三种试件, 其层间剪切强度和断裂韧度比碳纤维未经处理的碳/环氧试件, 平均分别提高了30%和40%。以经等离子体聚合形成增韧层BS-1试件的增强效果最好, 其层剪强度由71MPa提高到103MPa, 增加了45%, 断裂韧度由 $985\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 提高到 $1548\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ , 增大了57%。同时在SEM动态观测破坏过程中, 分析了四种微观界面状态与力学性能的关系及其增强机理。

## 一、前 言

纤维、基体和界面层是复合材料三个主要组成部分, 已往对纤维、基体的研究较多, 但对界面层性质和微结构的研究工作较少。而界面层在复合材料中界面积占很大比例。(如碳纤维复合材料每 $100[\text{厘米}]^3$ 体积中, 界面积为 $3 \times 10^6[\text{厘米}]^2$ )。界面层是介于增强元件(纤维)和基体之间连接二者的桥梁, 是应力及其它讯息的传递者。

界面的性质直接影响复合材料的各项性能, 尤其是层间剪切性能和断裂性能。由于碳纤

本文1989年8月29收到, \*国家自然科学基金资助项目

维表面光滑且惰性大,和树脂基体粘结强度差,因而碳纤维增强复合材料层间剪切强度低,这一薄弱环节影响了高性能碳/环氧复合材料的广泛应用。因此通过改变界面状态,提高碳/环氧复合材料的性能是当前受到重视的课题。改善界面状态的有效方法是纤维表面处理,研究较多的是碳纤维表面经氧化处理<sup>[1][2]</sup>,它对纤维有损伤,影响其强度;还有表面涂层处理<sup>[3][4]</sup>,但成本高。等离子体处理效果较好<sup>[5][6]</sup>,由于等离子体中活性成份与碳纤维表面的物理、化学作用,改善了碳纤维的表面性质又不损伤纤维本体,而且工艺简单,成本低,效率高。

由于纤维和基体的力学性质相差悬殊,变形不一致,根据不同的使用要求,设计具有各种性能的界面层,在界面形成具有各种性能的聚合层,将能改善复合材料的韧性、抗冲击、抗湿热老化以及波的传播等性能。界面层的力学行为及其微损伤分析,是研究界面效应和增强机理的重要内容。

本工作研究了碳纤维经冷等离子体连续处理和冷等离子体聚合形成的增韧层与防水层对碳纤维增强环氧复合材料界面性质及力学性能的影响,并在宏观状态及在扫描电镜内小尺度进行了层间剪切及断裂试验,动态观测破坏过程,分析了四种界面微结构与力学性能的关系,评定了冷等离子体处理及冷等离子体聚合层改善界面的效果,并讨论了它的增强机理。

## 二、材料试件及测试方法

采用上海高强—I型碳纤维,经230瓦功率的冷等离子体连续处理其表面,与BS-1环氧基体复合<sup>[6]</sup>,热压成具有不同界面状态的0°铺层层板,第一种是未经处理碳/环氧SM-5类试件;第二种是碳纤维表面经230瓦的功率冷等离子体处理过的BS-6类试件;第三种是碳纤维表面经冷等离子体聚合形成增韧层的BS-1类试件;第四种是碳纤维表面经冷等离子体聚合形成防水层的BSM-2类试件。

将板材加工成名义尺寸为30×6×2(mm)较大的试件,在Instron 1195试验机上进行测试,以及20×4×2(mm)较小的试件在HITACHI S-570扫描电镜上进行测试,层间剪切试验是测定界面结合强度的方法,短梁剪切试验的跨厚比为5。在扫描电镜内进行断裂试验的夹具是自行设计加工的,符合要求,结果良好,进行加载时,同时观测损伤破坏情况。

四种试件分三组状况进行试验,第一组是常规短梁剪切试验;第二组是试件经水煮4小时后环境影响的短梁剪切试验;第三组是开缺口的断裂试验。大小试件的缺口长度分别为2.7和1.8mm;缺口是用电火花线切割加工的。三组试件均分别在材料试验机及扫描电镜内进行。

## 三、测试结果

试验结果见表1。

1. 经冷等离子体处理碳纤维表面的三种试件的层间剪切强度 $\tau_{ILSS}$ 比未经处理的碳/环氧试件明显提高(平均约为30%)。其中以冷等离子体处理加等离子聚合层的增强效果最好。 $\tau_{ILSS}$ 由71MPa提高到103MPa,增大了45%。界面有防水层的BSM-2试件提高少些。

表1 不同界面碳/环氧〔0〕试件的力学性能

试件号	试件类型	试验状况	常规 $\tau_R$ (MPa)	环境 $\tau_E$ (MPa)	断裂韧性K (MPa $\sqrt{m}$ )
SM-5	CF表面	宏观	71.0	73.7	985
	未处理	SEM	76.4	69.0	1629
BS-6	CF表面	宏观	98.9	97.4	1525
	P处理	SEM	101	97.9	2423
BS-1	CF表面P处理	宏观	103	92.4	1548
	+P聚合层(增韧)	SEM	97	92.5	2310
BSM-2	CF表面P处理	宏观	92.8	80	1146
	+P聚合层(防水)	SEM	78.4	89.7	1817

注：CF—碳纤维；P处理—等离子处理； $\tau$ —层间剪切强度；R—常规；E—环境水煮4小时；K—断裂韧性。

2. 经冷等离子体处理碳纤维表面的三种带缺口试件的断裂韧度K均高于未经处理的SM-5组试件，平均提高38.5%；其中以界面有增韧聚合层的BS-1类试件效果最好，K由985MPa $\sqrt{m}$ 增至1548MPa $\sqrt{m}$ ，提高了57%。BS-6组件的K也提高了55%。只有带防水聚合层的BSM-2试件提高少些（16%）。表明等离子体处理碳纤维表面的界面增韧的效果是很好的。碳/环氧〔0〕试件的K达到1548MPa $\sqrt{m}$ 的值，在国内、外已发表的结果也是高的。增韧聚合层缓和了固化应力，使界面的力学性能梯度变化。

3. 等离子体处理碳纤维表面的三种试件经水煮4小时后的环境剪切强度比未处理的SM-5组试件高，平均提高28.7%，但界面有防水层的BSM-2组试件效果不够理想，其 $\tau_{13}$ 只提高了20%，但在同类试件水煮处理前后进行比较，小尺度试验中BSM-2的抗湿效果较好（提高了14%），但稍大试件仍有下降，防水效果不稳定，而其它试件经水煮后，强度平均下降约为7%。

4. 在试验机与扫描电镜上进行试验的结果比较，大部分较接近，差异在0.1~18%。说明在扫描电镜内的夹具和加载记录显示系统是合理可靠的，小尺度试件的试验既能观察破坏的动态过程，也能取得可用的结果。

#### 四、界面微结构对力学性能的影响

1. 从试件横截面断面SEM形貌可见，碳纤维未经冷等离子体处理的界面结合状态(图1)，比已处理的三种(图2、3、4)的界面结合差，界面分离明显。高倍图象5展示未处理SM-5试件的碳纤维与环氧基体界面脱粘。而表面经处理的BS-6试件界面结合较好(图6)。经冷等离子体处理碳纤维表面的COOH/COOR基团增多，加强了界面化学键的作用〔7〕。因此反映界面结合的层间剪切强度也明显提高。

2. 经等离子体处理的BS-6碳纤维表面(图7)较未处理的粗糙，未处理的SM-5试件纤维表面光滑(图8)，这是等离子体的活性成份对纤维表面腐蚀的缘故，这就增大了纤维与基体的粘接界面，同时也增强了它们的机械结合力。从图9观察到未处理SM-5碳纤维表面光滑拔出，界面粘接弱；而经处理的BS-6(图10)，界面粘着树脂，粘着强度提高，因此使层间剪切强度从71MPa提高到99MPa，BS-6类试件比SM-5类试件提高了近40%。

3. 碳/环氧同类试件经水煮4小时后，界面受水浸蚀损伤，图11与图12是BS-2试件未

经浸蚀和经水煮浸蚀破坏后形貌对比，经热水浸蚀的界面呈刻蚀状，较大界面范围剥离。图13是经水煮的BS-2试件短梁剪切受拉面界面破坏断裂形貌，经湿热环境分离出碎粒。因此试件中经水煮的试件界面强度平均下降7%，但碳纤维经等离子体处理的三种试件的抗湿热性

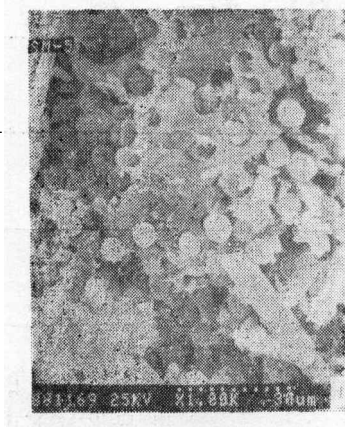


图1 未经处理碳/环氧SEM横截面

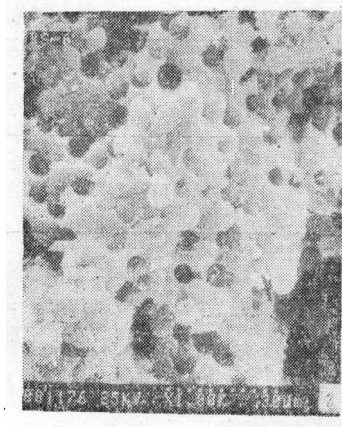


图2 经等离子体表面处理碳/环氧SEM横截面

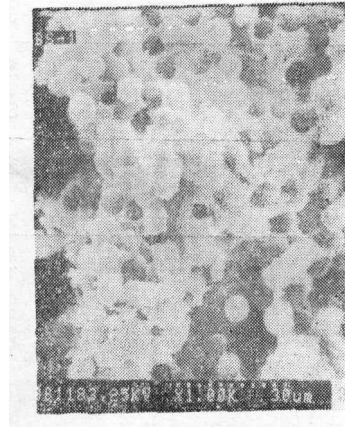


图3 经等离子体表面处理增加增韧聚合层碳/环氧SEM横截面

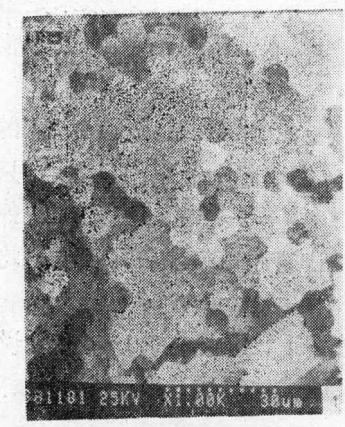


图4 经等离子体表面处理加硅油防水层的碳/环氧SEM横截面



图5 未处理SM-5界面分离

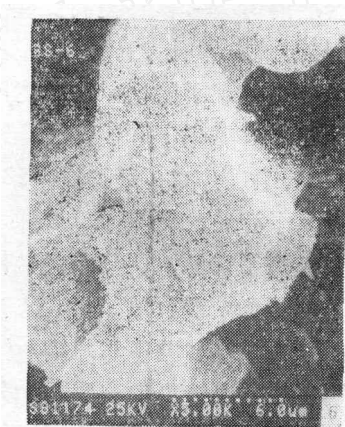


图6 经等离子体处理BS-6界面结合良好

比未经处理的好（约高30%）。经冷等离子体处理后，改善了水对碳纤维的腐蚀，聚合层阻断了水沿界面侵入，防止缺陷不断扩展。减缓了沸水使界面脱离的影响。

4. 从在扫描电镜中加载动态过程来看，未经冷等离子体处理的试件层间破坏明显，缺口顶端沿纤维方向纵向完全开裂（图14）而碳纤维表面经冷等离子体处理，并具有等离子体聚合增韧层的试件BS-1的断裂过程（图15a,b,c）是逐渐破坏的，试件原始状态看到材料较密致（图15a），破坏从缺口顶端开始（15b），层间强度较好，最终整体破坏（15c）。从BS-1试件的纵向断裂面（图16），也能看到增韧聚合层的作用。它缓和纤维和基体的热膨胀相差而引起的热应力和内应力。使界面层应力成梯度变化，缓解了由局部应力集中而引起的微裂纹扩展。界面增韧层的效果是明显的，BS-1类试件的断裂韧度比未处理的SM-5类试件提高了57%，BS-6类试件提高55%，BSM-2类试件因防水界面层含油质成份，影响了增强效果。

碳纤维作为复合材料的增强纤维,具有高刚度、高强度、低密度以及对高温与化学介质有高稳定性等许多优异性能。以碳纤维增强的高性能复合材料在航天、航空工业中占据显著的地位。但它具有惰性表面,与聚合物基体粘合性差,影响复合材料性能的提高。为了改善界面粘合性,增加粘合强度,许多研究者致力于用各种物理的、化学的方法对碳纤维进行表面改性。借助于电化学方法将带有适当活性基团的聚合物沉积到碳纤维的表面上,以增加其表面的化学活性,这已被证明是一种方便且有效的途径。用此法改性后的碳纤维增强环氧树脂,在机械性能和耐湿热腐蚀性方面都较用未处理碳纤维有明显提高<sup>[1]</sup>。为了掌握碳纤维与树脂基体界面相互作用的规律,需要从表面性质的研究入手。但增强纤维的表面表征经常遇到许多困难,碳纤维的表面研究难度就更大。本工作尝试用一种新的技术——反气相色谱法来研究碳纤维表面,通过它的表面吸附性能研究来了解聚合物沉积在碳纤维表面后,对它的表面能、表面活性等的影响,以期对表面改性效果有较简便和可靠的预测。

反气相色谱技术自七十年代以来在研究固体表面性质方面日益受到重视<sup>[2]</sup>。它所采用的气相色谱实验技术成熟、操作简便,设备简单,而且可得到的数据量大,成为研究固体物质表面物理化学性质的一种很有用的技术。它以被研究物质作为固定相(可以将被测物涂覆于惰性担体表面,也可以将它制成适当粒度,直接作为固定相),填充到色谱柱中,用已知性质的挥发性分子探针与之相互作用,由检测器测定惰性载气淋出探针的保留体积,从而得到固定相表面的特性。

保留体积表示将分子探针从一克质量的固定相中淋洗出所需要的惰性气体体积。它是由测量的保留时间和经过温度、压力校正的流动相流速求得的<sup>[3]</sup>。

$$V_N = (t_m - t_0) \cdot \bar{F}_c \quad (1)$$

$$\bar{F}_c = F_m \cdot T_c / T_0 \cdot j \cdot \frac{P - P_w^0}{P} \quad (2)$$

式中  $V_N$ ——净保留体积

$\bar{F}_c$ ——校正的平均流速

$F_m$ ——测量的流速

$t_m$ ——测量的保留时间

$t_0$ ——死时间

$T_c$ ——柱温

$T_0$ ——室温

$P$ ——柱出口气压

$P_w^0$ ——流量计中水的饱和蒸汽压

$j$ ——气体可压缩性因子

在气-固色谱分析中,探针分子在固体表面的保留性质反映了探针分子在气相和固相之间的分配。一般来说,保留体积既与表面吸附有关,也与本体的溶解有关:

$$V_N = K_s A + K_L V_L \quad (3)$$

式中  $K_s$  和  $K_L$  分别为表面和本体的分配系数,  $A$  是固定相的表面积,  $V_L$  是固定相的体积。只有当探针在固定相的溶解可以忽略时,才能由保留体积推导表面的吸附性质,这就要求探针在流动相浓度十分低,即无限稀的条件。此时探针分子在固定相表面成所谓“零复盖”,

$$V_N = K_s A_s \quad (4)$$

因此,只要测定探针在已知表面积的固定相中的保留体积  $V_N$ , 就可以得到表面分配系数  $K_s$ , 并推导出表面吸附的热力学函数。

等温吸附时,探针由于被吸附,自由能的变化为



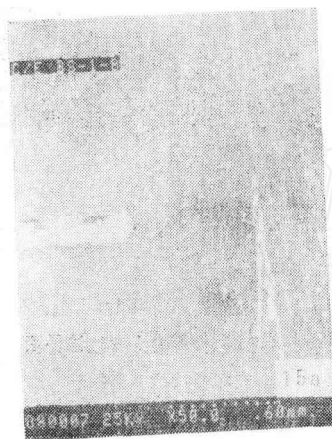
图13 BS-2试件经湿热环境受拉界面断裂形貌



图14 未经处理碳/环氧缺口试件层裂破坏



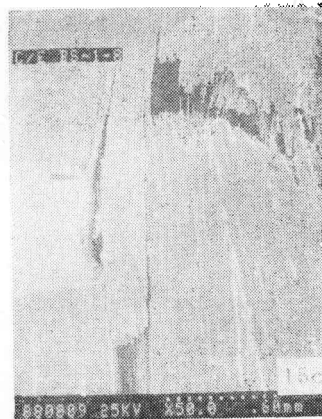
图16 等离子体处理并加增韧界面层的韧性效果



(a)



(b)



(c)

图15 经等离子体处理并加增韧界面层碳/环氧试件断裂逐次破坏过程

### 参 考 文 献

1. Fitzer, E., Geigl, K.H. & Manocha, L.M., the 14 Biannual Conf.on Carbon, Extended Abstracts and Program, 1979, P220
2. 孙慕瑾等, 合成纤维, 1988年, 第一期, 15页
3. European Patent Application O-100-934, 2/1984
4. Subramanian, R.V. AD-AO 72012
5. United States Patens 3, 776, 829 Dec. 4, 1973
6. Sun Mujin et al., Composites Science and Technology 34 (1989) 353-364
7. Do Youxian et al., Composites Science and Techology 30 (1987) 119-126

# EFFECT OF FIBER-MATRIX INTERFACE ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF CARBON/EPOXY COMPOSITE MATERIALS

Xian Xingjuan, Li Duanyi

Sun Mujin, Hu Baorong

*Institute of Mechanics*

*Institute of Chemistry*

*Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

## ABSTRACT

A study is concerned with the effects of three types of treated interfaces (carbon fibers were treated-BS-6 and toughening layer-BS-1, water prevention layer-BSM2 was polymerized by means of a cold plasma) on interfacial and mechanical behaviour of carbon/epoxy composites. Comparative tests of interlaminar shear and fracture were carried out under microscope and SEM. The results show that the interlaminar shear strength(ILSS) and fracture toughness(K) of the three kinds specimens with treated interfaces are 30% and 40% higher than those of untreated specimens (BS-6) respectively. The reinforcing effect of SB-1 type specimens is optimum, the ILSS is increased from 71MPa (SM-5) to 103 MPa(SB-1), and K is increased from 985 MPa  $\sqrt{m}$  to 1548 MPa $\sqrt{m}$ . Furthermore, four types of microscopic interfaces and dynamic failure are characterized by using SEM. The relationship of interfacial layer and mechanical properties as well as reinforcing mechanism are discussed.

## SURFACE NATURE OF CARBON FIBERS STUDIED BY USING GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

Cai Weizhen, Liang Enfang and Shi Xiangyu

*Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

## ABSTRACT

Gas-solid chromatography (invers gas chromatography) was used to study the surfaces of copolymer-electrodeposited and untreated carbon