

碳纤维/环氧树脂复合材料的改性及改性机理

陈立军^{1,2} 武凤琴³ 张欣宇^{1,2} 杨建¹ 李荣先^{1,2}

(1. 深圳清华大学研究院, 广东 深圳, 518057; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京, 100084;
3. 深圳永新公司, 广东 深圳, 518054)

摘要: 介绍了碳纤维/环氧树脂复合材料中碳纤维的增强机理。综述了纳米材料、聚合物对碳纤维/环氧树脂复合材料的改性进展,并总结了相应的改性机理。探索新型柔和的碳纤维表面处理技术以及对碳纤维表面接枝将是碳纤维/环氧树脂复合材料改性的发展方向。

关键词: 环氧树脂 碳纤维 复合材料 改性 改性机理

中图分类号: TQ 342.742 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1396(2008)01-0075-05

碳纤维(CF)/环氧树脂(EP)复合材料是CF复合材料中的一个重要分支。CF增强EP复合材料具有高的比强度、比模量、疲劳强度和耐高温等优异性能,它还具有密度小、热膨胀系数小、耐腐蚀和抗蠕变性能优异及整体性好、抗分层、抗冲击等特点。在加工成型过程中,CF增强EP复合材料具有易大面积整体成型等独特优点。目前,CF/EP复合材料已应用于航空航天、医疗、化工等领域^[1]。

1 CF/EP复合材料的增强机理

常规的CF表面平滑、活性官能团少、表面能低,呈现表面化学惰性,与EP基体浸润性较差,复合材料界面黏合力较弱,因此,需要对CF表面改性处理,提高其与基体树脂的黏结性,进而提高复合材料的性能。目前,CF表面改性方法很多,如气相氧化法、阳极氧化法、电聚合表面涂层法、液相氧化法及等离子氧化法等^[2-4]。采用扫描电子显微镜(SEM)分析经过处理的CF表面发现,其表面石墨层面边缘较大面积氧化,边缘活性点数量增加,致使凹凸不平的表面更有利于与EP基体的键合,使复合材料的剪切性能提高。同时,其表面能增加,显著改善了CF与基体间的润湿性,接触角减小,表面呈现亲液性。另外,经过处理后,其表面出现了大量的羟基、羧基、醌类等官能团,提高了CF表面的极性、增强体与EP基体之间的润湿性和它们的黏结程度。

2 CF/EP复合材料的改性

对CF表面适当处理,可不同程度地提高CF/

EP复合材料层间和界面的剪切强度。但CF会受到不同程度的损伤,造成复合材料抗冲击性能明显下降。而通用型的EP固化后质地脆硬,抗冲击性能和耐热性差。近年来,对CF/EP复合材料改性以进一步提高其综合性能深受重视,尤其是采用纳米填料和聚合物改性已经成为新的研究热点。

2.1 纳米材料改性CF/EP复合材料及改性机理

2.1.1 纳米材料改性CF/EP复合材料

碳纳米管是目前强度最高、直径最细的纤维材料,具有很高的长径比,是良好的纳米复合材料增强剂。近年来,将碳纳米管作为改性剂,用于复合材料的制备中^[5]。碳纳米管改性的CF/EP复合材料可明显延迟形成EP基体交联固化而在内部产生的微裂纹。研究表明,碳纳米管的分散导致了CF/EP复合材料断裂韧性提高和残余热应变的降低,这是导致基体裂纹延迟形成的原因。碳纳米管的分散导致了复合材料刚度和强度的增加。与未改性的CF/EP复合材料的断裂韧性相比,碳纳米管改性的CF/EP复合材料断裂韧性增加40%。此外,采用SEM分析断裂表面的结果显示,碳纳米管对CF/EP复合材料中的微裂纹有锚定效果。因此,碳纳米管改性的CF/EP复合材料可改善EP基体的耐裂纹性能和提高复合材料的断裂韧性^[6]。

收稿日期: 2007-08-29; 修回日期: 2007-10-26。

作者简介: 陈立军, 1975年生, 博士后, 2006年毕业于华南理工大学, 现主要从事高分子材料的制备及其应用的研究。联系电话: (0755)26551409; E-mail: chenlijun1975@sohu.com。

膨胀石墨经超声波粉碎可制备成纳米石墨薄片。它的厚度为纳米级,直径在微米级,具有很大的形状比。用纳米石墨薄片增强的基体树脂可增大 CF/EP 复合材料的层间剪切强度和抗压强度。研究表明,CF/EP 复合材料的层间剪切强度随纳米微粒浓度的增加而增大。层间剪切强度的提高将会提高复合材料的抗压强度,且可通过降低 CF 表面的混乱程度而提高复合材料的抗压强度^[7]。

纳米黏土具有独特的层状一维纳米结构特性和形态特性,层间具有可设计的反应性,超大的比表面积和很高的径厚比。CF/EP 复合材料性能改善的程度决定于纳米黏土在聚合物连续相中纳米级尺寸的剥离和分散状态,只有纳米黏土晶片在聚合物中充分剥离,均匀分散,才能获得高性能的复合材料^[8]。在低温条件下,常规 CF/EP 复合材料的结构和性能会发生显著改变,出现凹坑、分层剥离以及微裂纹等。用层状的纳米黏土改性 CF/EP 复合材料,可改进 CF/EP 复合材料的耐低温性。研究发现,当在 CF/EP 复合材料中加入适量的纳米黏土时,低温下复合材料的微裂纹密度比未改性的复合材料低,纳米黏土的添加量对 CF/EP 复合材料的耐低温性能影响明显。加入少量的纳米黏土,对复合材料的耐低温性提高并不明显;当纳米黏土的添加量较高时,只能起到常规填料的增强效果。对于复合材料相同的改性结果,纳米黏土的添加量要比常规填料少。用纳米黏土改性的 CF/EP 复合材料,其耐低温性能得到有效提高,可作为制备低温液体储藏的容器^[9]。

纳米 Al_2O_3 具有优良的使用性能,同时也是制备弥散强化材料的良好弥散相。在 CF/EP 复合材料中,纳米氧化物涂层会影响复合材料的界面性能和耐热性能。采用溶胶-凝胶法在 CF 的表面涂覆纳米 Al_2O_3 涂层,通过比较氧化物涂层前后 CF/EP 复合材料的力学性能发现,经纳米 Al_2O_3 改性后复合材料的层间剪切强度提高了 17.7%,拉伸强度和弯曲强度也得到有效提高。而且,在 CF 表面形成的 Al_2O_3 涂层在 350~700 °C 能有效地减缓 CF/EP 复合材料的氧化失重速率。复合材料试样断口的 SEM 分析表明,涂层处理后复合材料的界面结合状态良好^[10]。近年来,出现先对 Al_2O_3 化学改性,然后用含有化学官能团的纳米 Al_2O_3 改性 CF/EP 复合材料。将纳米 Al_2O_3 用适当的羧酸化学改性后,纳米 Al_2O_3 表面含有可与 EP 反应的化学基团,因此,可增强纳米 Al_2O_3 与 EP 之间的黏结。

研究表面化学官能化的纳米 Al_2O_3 对 CF/EP 复合材料的性能改性后发现:当纳米 Al_2O_3 的加入量低于 5% 时,可提高复合材料的拉伸强度和弯曲强度;随着纳米 Al_2O_3 加入量增加,虽然可获得均匀的复合材料,但复合材料的性能未有明显提高^[11]。

2.1.2 纳米材料的改性机理

纳米材料作为一种改性剂加入到 CF/EP 复合材料中,可提高复合材料的性能。目前大多数关于纳米材料的改性都集中在两相纳米复合材料体系(如碳纳米管改性的 EP),将纳米填料引入到 CF/EP 中,形成三相复合材料体系,如图 1 所示:

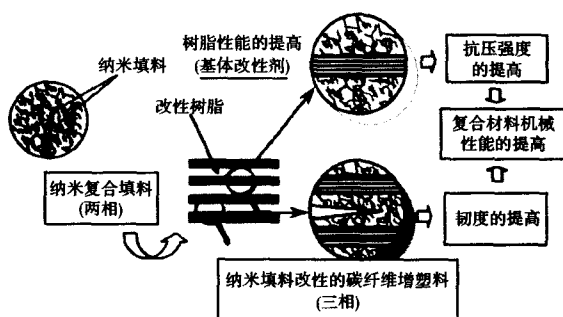


图 1 纳米填料改性 CF/EP 复合材料的示意

Fig. 1 Schematic diagram of modification of carbon fiber/epoxy resin composite

纳米材料对 CF/EP 的改性机制有:(1)裂纹桥联改性:裂纹桥联是一种裂纹尖端尾部效应。当扩展裂纹尖端后方遇到微细结构单元时,连接裂纹的 2 个表面可提供驱使裂纹面相互靠近的应力,导致应力强度因子随裂纹扩展而增加。桥联剂会发生穿晶破坏或裂纹绕过桥联剂沿晶界发展(裂纹偏转)^[12]。(2)拔出效应:指晶须在外界负载作用下从基质中拔出,因界面摩擦消耗外界负载的能量而达到改性的目的。实际上,增强相与基体间界面有物理结合或化学结合。可通过改变增强相的表面性能和形状,进而改进界面的特性,以增强纤维拔出的初化效应。增加纤维的长度则是加强初化效应的另一方法^[13]。(3)裂纹偏转改性:当裂纹尖端遇到增强相的纤维或颗粒等高弹性模量物质时,其扩展就会偏离原来前进方向,这种偏转意味着裂纹的前行路径更长,因而吸收更多能量,达到增韧目的^[14]。(4)裂纹钉入改性:当裂纹尖端前行通过增强相纤维时,裂纹尖端扎入纤维中^[15]。

以何种改性机制为主,主要取决于纳米材料在基体中的分散状态。如果纳米材料能够达到单分散的良好状态,那么改性机制将以拔出效应为

主;如果分散不是很理想,即纳米颗粒多数以小团聚颗粒的形式存在,则改性机制将以裂纹桥联增韧为主。因此,要想取得较好的改性效果,可采取以下方法:(1)使用结构缺陷少、性能好、长径比大的纳米材料;(2)使纳米材料在基体中尽可能均匀分散;(3)增强纳米微粒的界面结合力。

2.2 聚合物改性 CF/EP 复合材料及其改性机理

通过选择性地地在 CF/EP 复合材料中引入适当的高性能聚合物,可在 CF 表面形成柔性、刚性呈梯度变化的聚合物层,它不仅可以提高复合材料的界面黏结力、层间剪切强度和弯曲强度、冲击强度等性能,还可有效地改善复合材料界面的抗水性以及赋予复合材料新功能。

2.2.1 聚合物改性 CF/EP 复合材料

树脂基复合材料中黏弹性树脂基体能够提供良好的阻尼性能,而且由于界面的存在提高了复合材料的阻尼性能,使得它在阻尼材料领域开始得到重视。KISHI 等^[10]用聚合物(聚氨酯弹性体、聚乙烯基的离聚物和聚酰胺弹性体)改性 CF/EP 复合材料的阻尼性能。通过用机械阻抗的方法检测改性复合材料的阻尼性能。研究表明,加入的弹性体可有效提高复合材料的阻尼性能,阻尼效果不但与聚合物材料的黏弹性有关,而且还同 CF 增强材料有关,因为 CF 影响聚合物区域的刚度和中间层膜的应力变化。

WOO 等^[17]使用聚醚酰亚胺(PEI)作为初化层间微粒的促进剂改性 CF/EP 复合材料。经 PEI 改性后,复合材料的断裂韧性明显提高,并且随着 PEI 含量的增加而增加。这主要是当加入 PEI 后,在 EP 基体中,PEI 微粒的相分离造成 EP/PEI 复合材料中发生了应力从基体向纤维的有效转移。PARK 等^[18]使用 PEI 改性 CF/EP 复合材料,还采用电解沉积技术处理 CF。研究发现,电解沉积处理技术可有效提高界面剪切强度,且当 PEI 含量增加时,由于 CF 表面粗糙度增加和 PEI 的塑性形变而使界面剪切强度增加。在未采用电解沉积技术处理下,界面剪切强度随着 PEI 加入量的增加而增加,且 PEI 基体的界面剪切强度出现最大值。在用电解沉积处理技术的情况下,随着 PEI 含量的增加,界面剪切强度增加的速率较小。此外,随着 PEI 的加入,在未用电解沉积处理的情况下,EP/PEI 基体的断裂韧性增加。

GUDURI 等^[19]采用聚碳酸酯(PC)改性 CF/EP 复合材料。当 $w(\text{PC})$ 小于 10% 时,复合材料的玻

璃化转变温度、拉伸强度和层间剪切韧性先随着 $w(\text{PC})$ 的增加而增加,然后却随着 $w(\text{PC})$ 的增加而降低。改性后复合材料的机械性能有效提高。此外,使用 EP/PC 混合基体时,混合基体和 CF 之间的黏结很好。

YUN 等^[20]通过在固化前将聚砜膜插入到 CF/EP 预浸渍品中改性 CF/EP 复合材料。研究发现,当加入质量分数为 20% 的聚砜膜时,复合材料的断裂韧性提高了 2.7 倍。由于 CF 具有一定的导电性能,因此,CF/EP 复合材料也是一种良好的电磁屏蔽材料。但当 CF 的加入量较低时,CF/EP 复合材料不能满足电磁屏蔽材料的要求;而当 CF 含量较高时,虽然可获得良好的交流导电性和更好的介电性能,但常会引起被保护的电子设备表面短路。因此,为了避免出现上述情况,需要在聚合物基体中产生更多数目的电偶极子。其中,在 CF/EP 复合材料中加入聚苯胺或聚苯胺盐进行改性,可获得性能更加优良的导电复合材料。

PALIGOVA 等^[21]研究了经聚苯胺改性的 CF/EP 复合材料的电磁屏蔽性能。当用聚苯胺(质量分数为 20%)涂覆 CF 时,制备的复合材料具有在无线电频率范围内良好的交流导电性和低的直流导电性,它能够很好地屏蔽低频信号,而且不与电子设备表面直接接触的部分产生短路。TSOTRA 等^[22]采用聚苯胺盐改性 CF/EP 复合材料的导电性能。研究发现,随着复合材料中聚苯胺盐量的增加,复合材料的导电性能也增加,而复合材料的机械性能则与聚苯胺盐的加入量无关。

2.2.2 聚合物的改性机理

在 EP 中引入弹性体或带有柔性链段的反应活性基团,使它们与 EP 反应而嵌入交联结构中,形成“海岛”结构或柔性链段,贯穿于交联结构中形成互穿、半互穿网络结构等耗散应力;或采用柔性颗粒相诱发基体产生银纹和剪切而耗能,以及在 CF/EP 界面引入一个柔性层,当应力传递到界面时,通过柔性层传递和释放,从而达到改性的目的。

3 结语

CF/EP 复合材料的改性取得了很大的进展。纳米材料独特的性能以及聚合物与 EP 基体良好的相容性、易加工性,使它们对 CF/EP 复合材料的改性依然是今后研究的热点。CF/EP 复合材料改性的发展趋势:(1)积极探索新的 CF 表面处理技术,该技术应满足在尽量不损伤 CF 的前提下,极

大地提高 CF 表面的混乱程度以进一步促进 CF 与 EP 之间的黏结;(2)在 CF 表面接枝活性基团,活性基团再与其他活泼基团封端的聚合物接枝,将接枝聚合物作为改性材料^[23,24]。目前,对 CF/EP 复合材料的改性研究尚处于初级阶段,有关的改性理论还不成熟,如何更加充分地发挥 CF 和 EP 的优异性能,有效地制备性能更加优异的 CF/EP 复合材料,成为 CF/EP 复合材料发展的重要课题。如果能将 CF/EP 复合体系与新型改性剂或聚合物改性等工艺结合,以实现复合材料性能提高和固化工艺简化,将会极大地推动 CF/EP 复合材料的进一步发展。

4 参 考 文 献

- [1] 陈立军,武凤琴,张欣宇,等. 环氧树脂/碳纤维复合材料的成型工艺及其应用[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 77-80.
- [2] MONLES M M A, MARTINEZ A A, TASCÓN J M D. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibers/polycarbonate composites [J]. Carbon, 2001, 39 (7): 1057-1068.
- [3] Huang Yudong, Liu Li, Qiu Jinghui, et al. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(16): 2153-2159.
- [4] Fu Xuli, Lu Weiming. Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement nforcing cement[J]. Carbon, 1998, 36 (9): 1337-1345.
- [5] GOJNY F H, WICHMANN M H G, FIEDLER B, et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epaxmatrix composites—a comparative study[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15/16): 2300-2313.
- [6] YOKOZEKI T, IWAHORI Y, ISHIWATA S. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs)[J]. Composites: Part A, 2007, 38(3): 917-924.
- [7] CHO J, CHEN J Y, DANIEL I M. Mechanical enhancement of carbon fiber/epoxy composites by graphite nanoplatelet reinforcement[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(8): 685-688.
- [8] DIETSCHKE F, THOMANN Y, THOMANN R, et al. Translucent acrylic nanocomposites containing anisotropic laminated nanoparticles derived from intercalated layered silicates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(3): 396-405.
- [9] TIMMERMAN J F, HAYES B S, SEFERIS J C. Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of arbon fiber/epoxy composites[J]. Composites Science and echnology, 2002, 62(9): 1249-1258.
- [10] 汪信,陆路德,杨绪杰,等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中的应用[J]. 南京理工大学学报, 2003, 27(5): 636-641.
- [11] SHAHID N, VILLATE R G, BARRON A R. Chemically functiona lized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/ epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(14): 2250-2258.
- [12] KOLOUL M, VRBKA J. Crack bridging and trapping mechanisms used to toughen brittle matrix composite[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003, 40(1): 23-44.
- [13] LV N C, Cheng J, Cheng Y H. A dynamic model of bridging fiber pull-out of composite materials[J]. Mechanics Research Communications, 2005, 32(1): 1-14.
- [14] PARMIGIANA J P, THOULESS M D. The roles of toughness and cohesive strength on crack deflection at interfaces[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2006, 54(2): 266-287.
- [15] SOH A K, FANG D, DONG Z. Analysis of toughening mechanisms of ZrO₂/nano-SiC ceramic composites[J]. Journal of omposite Materials, 2004, 38(3): 227-241.
- [16] KISHI H, KUWATA M, Matsuda S, et al. Damping properties of thermoplastic-elastomer interleaved carbon fiber-reinforced epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(16): 2517-2523.
- [17] WOO E M, MMA K L. Evaluation of interlaminar-toughened poly(ether imide)-modified epoxy/carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 1996, 17(6): 799-805.
- [18] PARK J M, KIM D S, KONG J W, et al. Interfacial adhesion and microfailure modes of electrodeposited carbon fiber/epoxy-PEI composites by microdroplet and surface wettability tests [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249(1): 62-77.
- [19] GUDURI B R, LUYT A S. Mechanical and morphological properties of carbon fiber reinforced-modified epoxy composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(5): 3529-3536.
- [20] YUN N G, WON Y G, KIM S C. Toughening of carbon fiber/ epoxycomposite by inserting polysulfone filmt to form morphology spectrum[J]. Polymer, 2004, 45(20): 6953-6958.
- [21] PALIGOVA M, VILCAKOVA J, SAHA P, et al. Electromagnetic shielding of epoxy resin composites containing carbon fibers coated with polyaniline base[J]. Physica A, 2004, 335(3/4): 421-429.
- [22] TSOTRA P, FRIEDRICH K. Short carbon fiber reinforced epoxy resin/polyaniline blends:their electrical and mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64 (15): 2385-2391.
- [23] BARCIA F L, SOARES B G, GORELOVA M, et al. The effect of hydraxyl-terminated polybutadiene-grafted carbon fiber on the impact performance of carbon fiber-epoxy resin composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(6): 1424-1431.
- [24] 黄锦河,林志勇,钱浩. 碳纤维表面接枝聚合物及其对复合材料界面的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 41-44.

(编辑:刘 敏)

(下转第 83 页)

