第10卷 第1期 复合材料学报 Vol.10 No.1
1993年 3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1993

CF/PMR-15复合材料界面的直观分析与材料性能的研究

郭子海 程浩川 张志谦 魏月贞

(哈尔滨工业大学高分子材料研究，150006)

摘 要 本文采用透射电镜(TEM)对碳纤维/聚酰亚胺复合材料（简称CF/PMR-15）界面形态、界面结构进行了TEM分析，结果表明：CF/PMR-15的界面形态、界面结构与CF的表面性质有关，且对CF/PMR-15的宏观性能有一定的影响。

关键词 复合材料，界面

1 前 言

随着航空航天工业的发展，要求进一步提高树脂基复合材料耐高温性能及在高温条件下的力学性能。目前以CF/PMR-15的耐高温性能最好，而且力学性能保持率也很高。国内外在这方面进行了大量的研究工作，而对CF/PMR-15界面表征、界面特性与宏观力学性能关系的研究，多采用ESCA，AES、FTIR、SEM等方法进行化学特性和断口形貌表征，间接地对CFRP进行界面分析，而不能直接观察到CFRP的界面形态[1-3]。

本文采用TEM对CF/PMR-15界面状态进行表征，并对界面形态与CF/PMR-15的力学性能的关系进行了讨论。为了使TEM的黑白照片更清晰，还采用了计算机图象处理技术，对TEM照片进行伪彩色图象处理。

2 实 验

2.1 主要原材料及设备

2.1.1 主要原材料

聚酰亚胺树脂（PMR-15） 中科院化学所；碳纤维（PAN基无涂层） 吉林碳素厂；NA酸酐（化学纯） 上海南翔化学试剂厂。

2.1.2 主要设备

高频等离子体发生器（LWF-B型） 黑龙江省卫生防疫站；透射电子显微镜（H-600型） 日本日立公司；图象分析仪(VDP型) 美国VICOM公司；电子万能试验机（WD-1

本文1991年5月11日收到

型） 长春第二材料试验机厂。

2.2 实验

2.2.1 碳纤维表面处理

将涂有NA酸酐的碳纤维，放入等离子体发生器内进行等离子体表面接枝，得到接枝NA酸酐的碳纤维；将没有涂层的碳纤维直接进行空气等离子体处理，得到空气等离子体处理的碳纤维。

2.2.2 CF/PMR-15的制备

将经表面处理的碳纤维分别放入PMR-15胶槽内，充分浸润，然后单向排列在模具中，在压机上加热固化。

2.2.3 透射电镜样品的制备

从CF/PMR-15上取一小块，在环氧树脂包埋剂中进行包埋、固化、修块，最后在切片机上采用金刚石刀进行超薄切片，切片厚度控制在500 Å左右，即可将切片样品在透射电镜下观察。

2.2.4 图象处理

TEM照片为黑白照片，仅有灰度变化，层次不清。我们采用了计算机图象处理技术，将黑白照片的不同灰度等级转变为不同颜色加以区别，处理过程如图1所示。

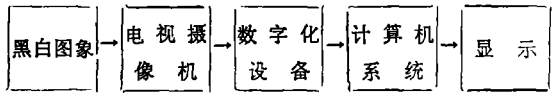


图1 图象转换系统

2.2.5 力学性能测试

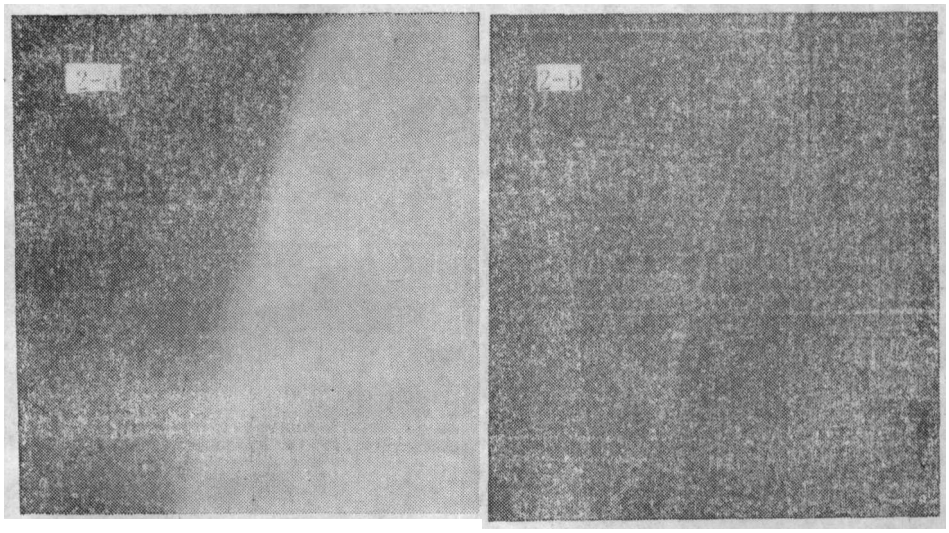
将CF/PMR-15加工成22×6.4×2mm的试件，采用三点弯曲法测其层间剪切强度(ILSS)。

3 结果与讨论

3.1 CF/PMR-15的界面形态

3.1.1 未处理的碳纤维的CF/PMR-15界面形态，如图2所示。

从图2照片可以看出，本处理的碳纤维，其CF/PMR-15的界面层较薄，边界平滑，分布较均匀。这可能是：未经处理的碳纤维表面自由能低，化学活性小，纤维表面对基体分子的吸附能力小，基体分子在碳纤维表面排列较松散，形成较均匀的“松散层”，其界面结构可描述为：碳纤维/松散层/基体。

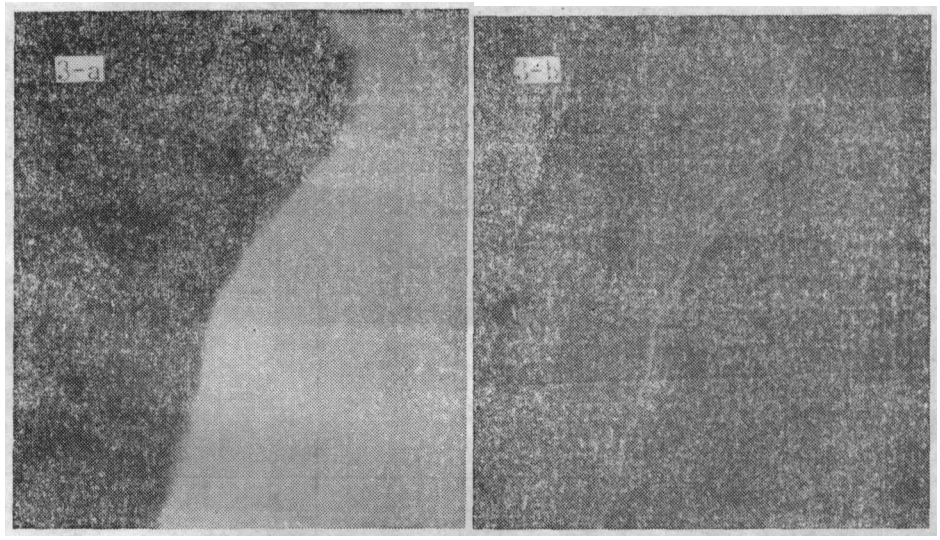


(a) 黑白图片　　(b) 彩色图片

图 2　未处理的碳纤维的CF/PMR-15界面图象

说明：图2.3.4中的(b) 在比制成黑白版，原彩色图片中黄色为碳纤维（左）、绿色为基体（右），蓝色为界面（中）；黑白照片为15万倍

3.1.2　经过等离子体处理的碳纤维的CF/PMR-15界面形态，如图 3 所示。



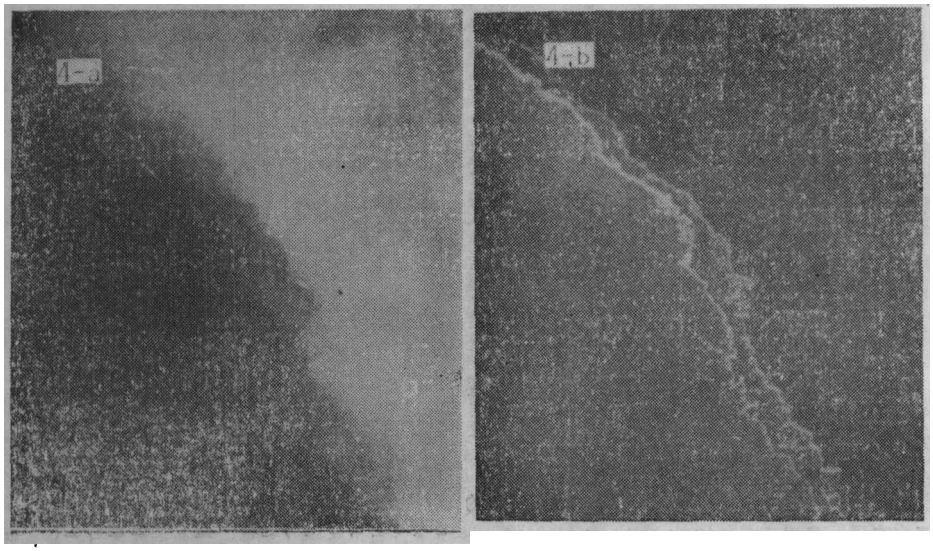
(a) 黑白图片　　(b) 彩色图片

图 3　等离子体处理的碳纤维的CF/PMR-15界面图象

从图 3 照片可以看出，经空气等离子体处理的碳纤维表面受到刻蚀作用，清除了碳纤维表面不均匀的薄弱层，形成了边缘起伏较大的轮廓，而且由于等离子体的作用，使得碳纤维表面形成一些极性基团（如$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$、—OH等），因此碳纤维表面的极性基团与基体分子形成化学键，增加了碳纤维表面与基体之间的界面结合力。能够形成化学结合的部位，

界面区较厚，且致密。其界面结构可描述为：碳纤维/致密层/基体。

.1.3 接枝NA酸酐的碳纤维的CF/PMR-15界面形态，如图 4 所示。
3



(a) 黑白图片 (b) 彩色图片

图 4 接枝NA酸酐的碳纤维的CF/PMR-15界面图象

从图 4 照片可以看出，碳纤维表面经接枝后，其CF/PMR-15界面层厚度增加，分布宽，边缘轮廓起伏大，呈波浪状。这可能是：碳纤维表面经接枝后，在碳纤维表面上增加了一层接枝物，且这层接枝物增加了与基体反应的活性，因此在接枝物与基体之间同样会存在着“致密层”，其界面结构可描述为：碳纤维/接枝层/致密层/基体。

由于接枝层的厚度分布不均，造成界面层的厚度分布不均，形态变化复杂，起伏大，所以界面层厚度增加。

3.2 CF/PMR-15界面形态与ILSS的关系，如表 1 所示。

表1 界面形态与CF/PMR-15的ILSS关系

碳纤维表面处理条件	ILSS (MPa)
未 处 理	41.4～42.7
空气等离子体处理	91.0～94.2
接枝NA酸酐	100.5～101.7

从表 1 可以看出，碳纤维的表面处理条件，CF/PMR-15界面形态对CF/PMR-15的ILSS值有较大影响。

(1) 碳纤维表面处理条件不同，碳纤维表面性质不同，与基体的界面结合力不同，CF/PMR-15的ILSS值不同。未经处理的碳纤维表面显化学惰性、表面能低，基体对碳纤维表面润湿性差，界面结合力小，ILSS值低；经空气等离子体处理的碳纤维表面活性增大，易

生成含氧的极性基团，使界面结合力增大，其ILSS值较未处理的CF/PMR-15提高了90～93.2%；在碳纤维表面上接枝NA酸酐后，其CF/PMR-15的ILSS值最高，因为NA酸酐是PMR-15树脂基体中的组分之一，NA酸酐接枝在碳纤维表面上，使得碳纤维表面和PMR-15树脂有相近的化学、物理性质，所以提高了碳纤维表面的润湿性和界面的结合力，其ILSS值不但比未处理的提高了99.5～100.7%，而且还比空气等离子体处理又提高了8～10.4%。

(2) 碳纤维表面处理条件不同、界面形态和厚度也不同。碳纤维表面几何形态越复杂、边缘起伏越大、比表面积越大，界面层越厚，界面结合力越高。

总之，碳纤维表面的物理性质和化学性质对CF/PMR-15的界面形态和结合力的影响是相互依存的共同作用的结果。

4 结　论

1. 用TEM对CF/PMR-15界面进行表征是可行的；
2. TEM照片经计算机伪彩色图象处理后，界面层次更清晰、更直观，便于分析；
3. 在相同的碳纤维表面处理条件下，CF/PMR-15的界面层越厚，边界轮廓越复杂，其CF/PMR-15的ILSS值越高；
4. 碳纤维表面处理条件不同，其CF/PMR-15的界面形态不同，对应的ILSS值不同。

参 考 文 献

1 Ishida H, Koening J L.Proc of Comp Interface. 1985, 202

2 Savannah G.Journal of Adhesion .1987, 21: 129

3 王洪冰，李善君，平郑华，傅立叶转换红外漫反射和内反射在复合材料界面反应中的应用. 高分子材料科学与工程.1988, 4: 87

4 王积分，张新荣. 计算机图象识别. 中国铁道出版社，1988.

5 周新伦，柳健等. 数字图象处理. 国防工业出版社，1986.6

A DIRECT ANALYSIS OF THE INTERPHASE IN CF/PMR-15 COMPOSITE AND THE STUDIES ON THE PROPERTIES OF THESE COMPOSITE

Guo Zihai　　Cheng Haochuan

Zhang Zhiqian　　Wei Yuezhen

(Department of Applied Chemisty, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract In this paper, interfacial shape and structure of the carbon fiber/palyimide (CF/PMR-15) composite (CFRP) has been directly observed by TEM. The results show that interfacial shape and structure of CFRP are related to the surfaces of carbon fiber, and influence the mechanical properties of CFRP.

Key words composite, interface