

基于微波等离子体方法生长的纳米碳对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响

张策, 徐志伟*, 郭兴峰

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高复合材料的界面性能, 采用微波等离子体(MPECVD)方法, 通过控制工艺参数, 在碳纤维(CF)表面生长结构形貌各异的纳米碳, 将其引入CF/环氧树脂(EP)复合材料界面微区。采用 FESEM 研究了不同 MPECVD 工艺参数对沉积纳米碳结构形貌的影响, 采用单纤维破碎实验研究了纳米碳形貌对 CF/EP 复合材料的界面性能影响, 探讨了纳米碳-CF/EP 复合材料界面微观结构与其界面性能之间的关系。结果表明: 随着 MPECVD 沉积功率的变化, 沉积的纳米碳结构形貌变化较大。当沉积功率为 700 W 时, 制备得到的多尺度纳米碳-CF/EP 复合材料界面性能最高, 界面剪切强度(IFSS)达到 112.38 MPa, 提高了 118.85%。

关键词: 复合材料; 界面性能; 碳纳米管; 无序碳; 微观结构; 微波气相等离子体

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-2994-07

Effect of nanocarbon on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites based on microwave plasma enhanced chemical vapor deposition

ZHANG Ce, XU Zhiwei, GUO Xingfeng

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract: In order to improve the interface properties of composites, nanocarbons with different morphologies were deposited onto the surface of carbon fiber (CF) by controlling the process parameters using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) method. And then the multi-scale reinforcement was introduced into the interface layer of the CF/epoxy (EP) composites. Effects of different MPECVD technological parameters on the structural morphology of nanocarbon were researched by FESEM. The morphologies of nanocarbon on the interfacial shear strength (IFSS) were also studied by single fiber fragmentation test. And then, the relationship between interfacial properties and the micro-structure of interface region of nanocarbon-CF/EP was discussed. The results show that the morphologies of nanocarbon are changed significantly with the increase in deposition power. When the deposited power reaches 700 W, IFSS of nanocarbon-CF/EP composite increases by 118.85%, reaching 112.38 MPa.

Keywords: composites; interfacial properties; carbon nanotubes; disordered carbon; microstructure; microwave plasma enhanced chemical vapor deposition

碳纤维增强环氧树脂(CF/EP)复合材料常被用作轻型结构中的主承载结构, 特别是在航天工业、汽车工业和国防军工等领域^[1-4]。同时, 界面是连接增强体与基体之间的桥梁, 使应力有效地从基体传到增强体, 因此 CF/EP 复合材料的性能在很

大程度上由界面性能决定。CF 由于表面光滑、化学惰性强等原因不利于与树脂浸润, 因此在使用过程中经常由于界面脱黏导致复合材料提前破坏, 影响复合材料整体性能的发挥^[5], 而良好的界面性能可以减少应力集中, 阻止内部裂纹的扩展, 从而提

收稿日期: 2017-12-30; 录用日期: 2018-02-12; 网络出版时间: 2018-04-10 08:46

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180409.003>

基金项目: 国家自然科学基金(11575126)

通讯作者: 徐志伟, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料结构设计 E-mail: xuzhiwei@tjpu.edu.cn

引用格式: 张策, 徐志伟, 郭兴峰. 基于微波等离子体方法生长的纳米碳对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 2994-3000.

ZHANG Ce, XU Zhiwei, GUO Xingfeng. Effect of nanocarbon on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites based on microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2994-3000 (in Chinese).

高复合材料的整体性能, 因此, 提高 CF/EP 复合材料的界面性能就显得尤为重要。

纳米碳具有优异的比表面积和力学传递性能^[6], 被越来越多的研究者引入到界面微区, 用来改善 CF 与 EP 之间的界面性能^[7-8]。目前将纳米碳引入到界面层的方法主要包含以下三类: 化学接枝法^[9]、物理吸附法^[10-11]、表面生长法^[12-13]。各种处理方法都能有效提高 CF/EP 的界面性能, 化学接枝法是以化学键合的方式将功能化的 CF 和纳米碳以化学键的方式结合而提高界面强度; 物理吸附法是通过电泳沉积、浸渍、上浆等方式以物理方法将纳米碳吸附到 CF 表面; 表面生长法是指通过气相沉积(CVD)法, 使含有碳源的物质裂解, 在催化剂的作用下, 在 CF 表面气相生长纳米碳。采用 CVD 法可以在 CF 表面原位沉积纳米碳, 能有效改善 CF 表面结构, 增加与树脂的浸润性, 显著增加复合材料的界面强度, 进而提高复合材料的整体性能。但传统的 CVD 法对生长条件比较苛刻, 生长温度过高, 对 CF 自身的力学性能影响较大。而微波等离子体气相沉积(MPECVD)法能有效降低生长温度, 减少沉积时间, 保证 CF 自身的性能下降较少。现阶段有关在 CF 表面沉积多尺度纳米碳, 研究其结构形貌对界面性能的影响, 进而研究界面性能与微观结构之间关系的公开文献报道较少, 本文通过 MPECVD 方法在 CF 表面沉积无序碳和碳纳米管(CNTs), 制备多尺度增强体并与 EP 复合, 通过 FESEM、单纤维破碎实验、Raman、透射、万能强力机等测试分析, 系统的研究了纳米碳的结构形貌对界面性能的影响规律, 研究纳米碳-CF/EP 复合材料界面性能与微观结构之间的关系。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯腈基碳纤维(CF), 型号 T700SC, 日本东丽公司生产; H₂(纯度为 99.999%)、CH₄(纯度为 99.995%), 均购买于天津市六方工业气体经销有限公司; 无水乙醇(CH₃CH₂OH), 分析纯,

天津市富宇精细化工有限公司生产; 丙酮(CH₃COCH₃), 天津风船化学试剂科技有限公司; 六水硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O), 天津风船化学试剂科技有限公司; 去离子水, 天津蓝水晶优先公司; 无水乙醇(CH₃CH₂OH), 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司; 环氧树脂(EP), JC-02A 型, 常熟佳发化学有限责任公司; 促进剂 JH-0511 改性 2,2-乙基-4-甲基咪唑, 常熟佳发化学有限责任公司; 固化剂四氢邻苯二甲酸酐, 温州清明化工有限公司。

1.2 催化剂的制备及纳米碳的生长

为了消除商业浆料对 CF 集束的影响, 采用丙酮抽提的方法对 CF 进行清洗。水浴温度为 70℃, 时间为 48 h。然后浸渍 0.2 mol/L 的硝酸镍溶液, 真空烘干。

MPECVD 设备型号为 YZ-2010, 购买于合肥宇正等离子体设备有限公司。影响纳米碳形貌的因素有很多, 主要包括压强、功率、气体比例和催化剂等。首先将浸渍催化剂的 CF 束放进等离子体装置的腔体内, 然后用真空泵将腔内压强抽至真空, 再通入还原性气体 H₂ (30 cm³/min)并使炉内压强升至 500 Pa, 功率为 300 W, 催化剂还原 10 min。最后通入 CH₄ (13 cm³/min), 炉内功率分别设置为 500 W、600 W、700 W 进行纳米碳沉积。之后关闭 CH₄, 在 H₂ 氛围内冷却至室温。经过微波等离子体处理之后的精品如表 1 所示。

1.3 表征方法

为了观察生长碳纳材料前后 CF 表面形貌的变化, 采用高分辨率 FESEM 对 CF 表面 CNTs 和复合材料断面进行表征。采用拉曼光谱对生长的纳米碳进行结构表征。采用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜对生长的 CNTs 微观结构进行观察。单纤维破碎实验不同于复合材料的层间剪切强度(ILSS)测试方法, 属于微观测试方法, 能精细的观察界面现象。为了比较 CF 生长纳米碳前后界面性能的变化, 采用单纤维破碎实验^[14-17]研究纤维与树脂之间的界面剪切强度(IFSS)。

表 1 微波等离子体气相沉积(MPECVD)处理的碳纤维(CF)

Table 1 Carbon fibers (CF) after treated by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD)				
Deposition power/W	CH ₄ /(cm ³ ·min ⁻¹)	H ₂ /(cm ³ ·min ⁻¹)	Samples	Nanocarbon
500	13	30	MPECVD-500	Disordered carbon
600	13	30	MPECVD-600	Disordered carbon(Granular)
700	13	30	MPECVD-700	Carbon nanotubes

2 结果与讨论

2.1 CF 表面形貌

CF 退浆之前表面非常光滑，且有部分浆料，CF 在生产过程中易断裂，使 CF 在包装、运输和后续使用过程中减小损伤。图 1(a)为退浆后的 CF 表面。可以看到，CF 表面有与纤维方向平行的小沟槽，表明 CF 表面的浆料已经去掉。图1(b)~1(d)分别为沉积功率 500 W (MPECVD-500)、600 W

(MPECVD-600)和 700 W(MPECVD-700)的 CF 表面。可以看出，当功率为 500 W 时，CF 表面沉积了薄薄的一层碳材料，且相对均匀。当处理功率为 600 W 时，在 CF 表面沉积了均匀的颗粒状纳米碳材料。当炉内功率为 700 W 时，在 CF 表面生长的纳米碳为 CNTs。由此可见，MPECVD 的沉积功率对纳米碳的生长形貌有很大影响，并且随着沉积功率的增大，沉积碳材料的质量有提高的趋势。

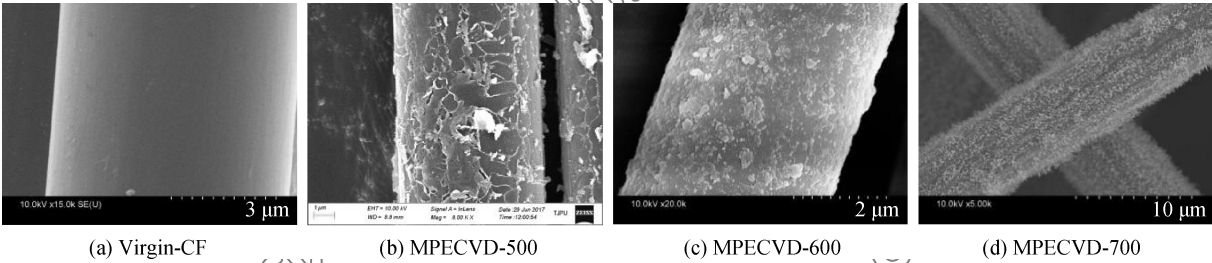


图 1 CF 表面结构形貌
Fig. 1 Surface morphologies of CF

2.2 CNTs 微观结构

当 MPECVD 沉积功率为 700 W 时，生长的纳米碳的微观结构如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以看出，表面生长了大量的 CNTs 及少量的无定形碳，CNTs 呈卷曲状，同时在 CF 表面分布均匀，直径分布较窄，平均直径在 20~30 nm，直径较小，长度比较大。进而能更好地与 EP 结合，提高材料的界面性能与力学性能。

图 3(a)和 3(b)分别为原样 CF 和 MPECVD-700 的拉曼光谱。可以看出，在 250~300 cm⁻¹ 处的径向呼吸模式 (RMB) 是单壁 CNTs 的特征峰^[18-19]。进一步证明生长的 CNTs 为单壁 CNTs。

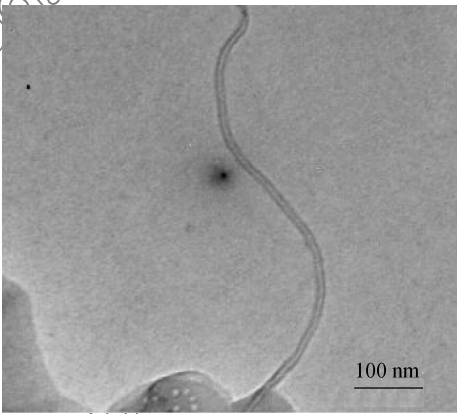


图 2 MPECVD-700 的碳纳米管(CNTs)TEM 图像
Fig. 2 TEM image of carbon nanotubes (CNTs) for MPECVD-700

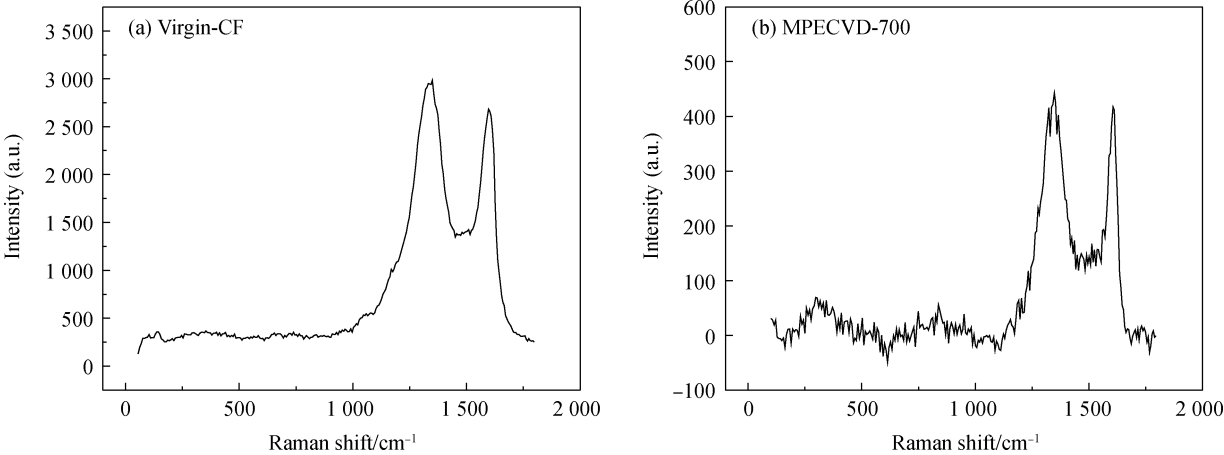


图 3 原样 CF 和 MPECVD-700 拉曼散射光谱
Fig. 3 Typical Raman scattering spectra of virgin-CF and MPECVD-700

2.3 纳米碳-CF/EP 复合材料界面性能

经过 MPECVD 处理的 CF/EP 复合材料的 IFSS 如图 4 所示。可以看到, 原样 CF 的 IFSS 最小, 为 51.35 MPa, 而经过 MPECVD 沉积之后的无序碳-CF/EP 复合材料的 IFSS 分别为 70.23 MPa (500 W)、90.27 MPa(600 W)和 112.38 MPa(700 W), 分别提高了 36.77%、75.79%和 118.85%, 原因是退浆后 CF 表面光滑, 且化学惰性较强, 与树脂的浸润性较差, 导致纤维与基体的黏结性能较弱, 限制了 CF/EP 复合材料界面性能的提高, 且将应力传递到基体中的能力较差, 因此 IFSS 较小, 而对于在 CF 表面沉积纳米碳的样品, 由于纳米碳在 CF 表面是原位生长, 与 CF 的结合力较强, 因此在与树脂固化成型过程中不会脱落, 增强了 CF 与树脂的机械铆合作用。另一方面, 在 CF 与树脂复合过程中, 纳米碳会优先接触树脂, 进而树脂再与 CF 复合, 由于表面纳米材料的存在, 较程度的提高了与树脂的接触面积, 最终使 IFSS 大幅度提升。

随着沉积功率的增大, 纳米碳的结构形貌有较大的变化, 当功率为 500 W 时, 纤维表面沉积了一层无序碳, 无序碳的沉积能极大地增强纤维与树脂的浸润性, 当复合材料成型之后, 无序碳起到过渡层的作用, 使应力更好地从纤维传递到树脂中, 因此界面性能有较大提高。当沉积功率为 600 W 时, 在 CF 表面沉积的纳米碳为颗粒状, 使 CF 表面凹凸不平, 在增加与树脂接触面积的同时, 也增强了纤维与树脂的铆合作用^[20], 增加了纤维与树脂的摩擦力, 进一步提高了 CF/EP 复合材料的界面剪切性能。当沉积功率增大到 700 W 时, 沉积的纳米

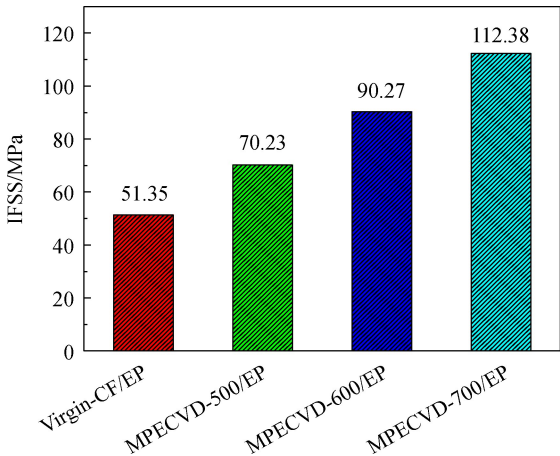


图 4 CF/环氧树脂(EP)复合材料界面剪切强度(IFSS)

Fig. 4 Interfacial shear strength (IFSS) of CF/epoxy (EP) composites

碳结构形貌变化较大, 为单壁 CNTs, 由于单壁 CNTs 为管状物质, 因此比表面积较大, 且在固化成型过程中, CNTs 伸到树脂内部(如图 5 所示), 极大的增加了纤维与树脂的接触面积和机械铆合作用, 使界面剪切性能显著提高。充分证明 MPECVD 法提高了 CF/EP 复合材料的界面性能, 同时表明 MPECVD 法在 CF 界面处理方面有很大优势。

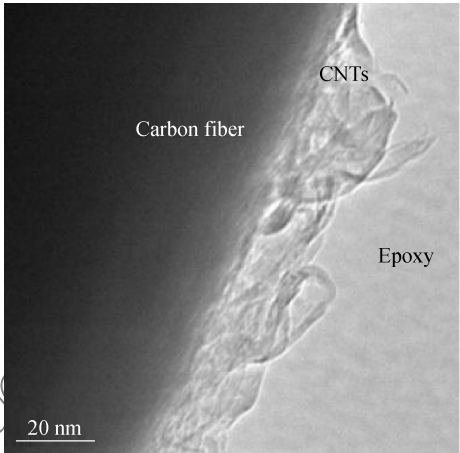


图 5 MPECVD-700/EP 复合材料微观结构

Fig. 5 Micro-structure of MPECVD-700/EP composite

2.4 纳米碳-CF/EP 界面微观结构

2.4.1 CF 破碎试样断点处的双折射现象

CF/EP 复合材料断点处的双折射现象结果如图 6 所示, 纤维的断点数越多, 表明复合材料的 IFSS 越大。可以看出, 原样 CF 的断点数量最少, 且随着沉积功率的增加, 单位纤维长度内纤维的断点数量增加, 这是因为 CF 在经过 MPECVD 处理之前表面光滑, 且 CF 本身化学惰性较强, 所以与树脂的界面结合力较弱, 界面发生脱黏, 因此断点数较少。但经过沉积之后, CF 表面生长的纳米碳被引入到界面微区, 增大了 CF 与树脂的接触面积, 增强了界面结合力, 当单纤维/环氧复合材料界面发生破坏时, 能良好的把力从纤维传到树脂基体, 不会在表面发生脱黏作用, 因此断点相对增多。虽然界面是纤维增强树脂复合材料薄弱部分, 但纤维和基体之间应力传递的效率、断裂纤维上应力恢复和分布是由界面性能决定的, 因此在很大程度上界面性质决定复合材料宏观力学性能^[21]。通过引入 CNTs 提高复合材料的界面性能和力学性能是一个重要手段^[22-23]。

2.4.2 单纤维破碎断面微观结构

图 7 为单纤维破碎实验的截面 SEM 图像。由

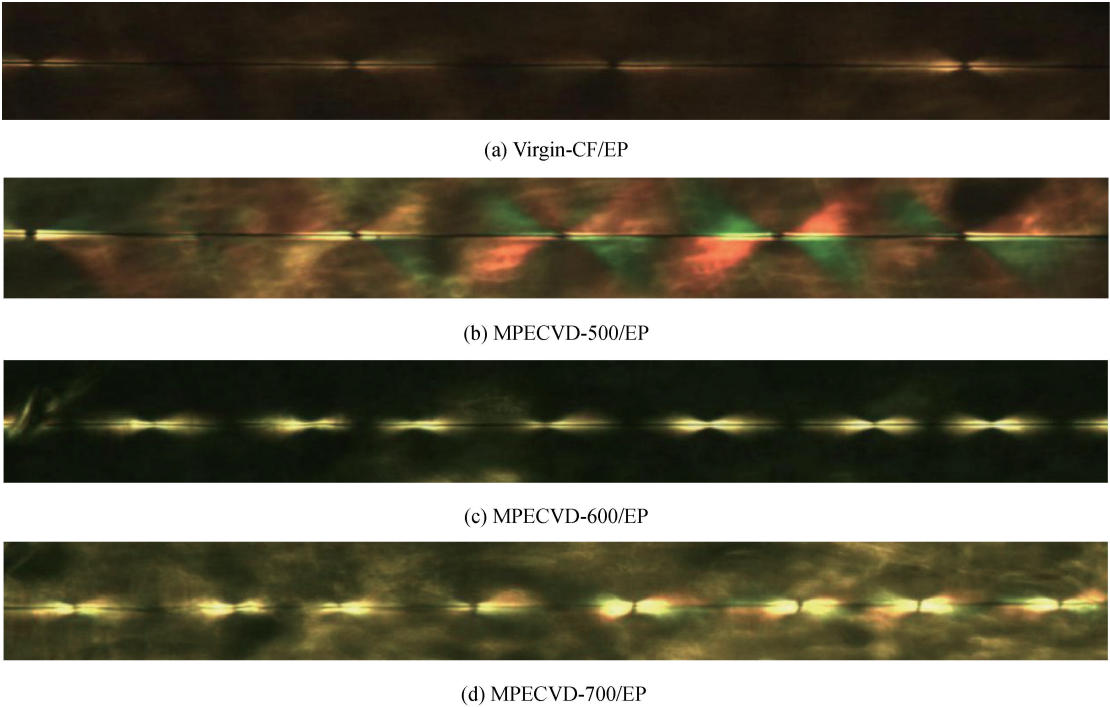


图 6 CF/EP 复合材料断点处的双折射现象
Fig. 6 Birefringence images of CF/EP composite

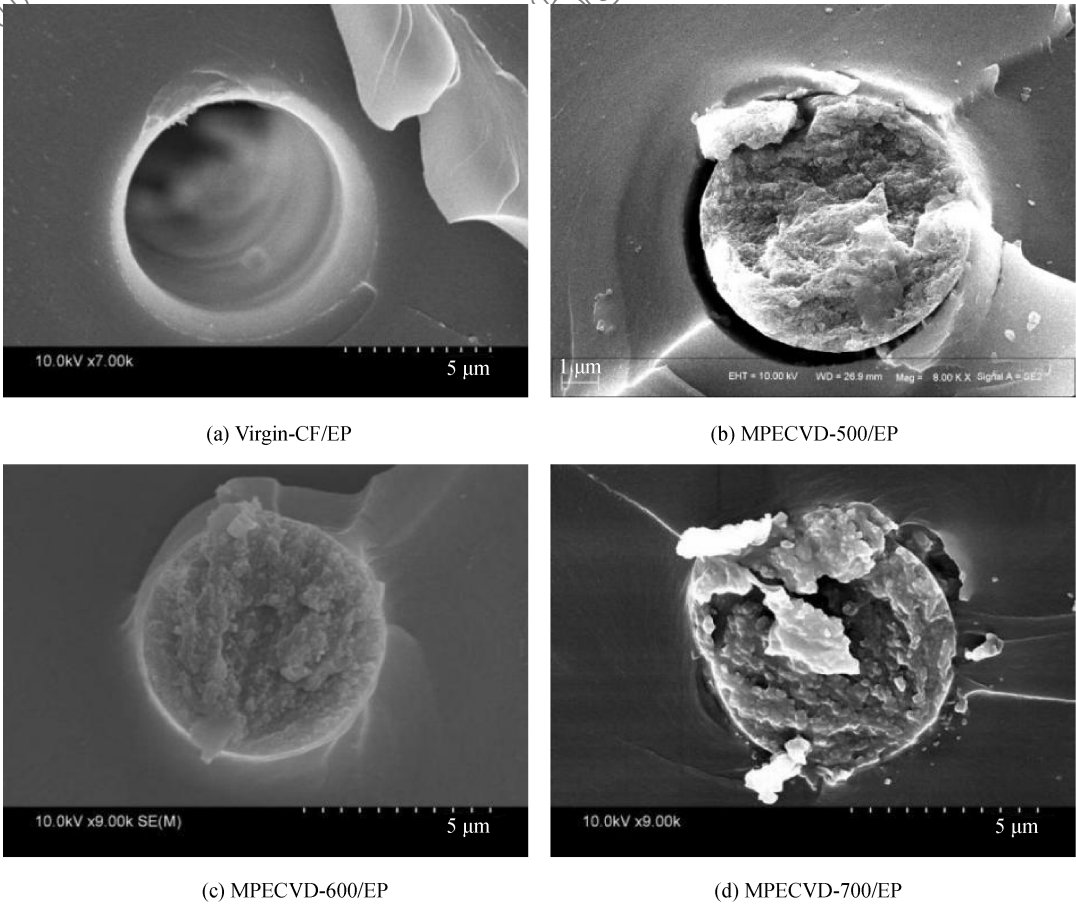


图 7 CF/EP 复合材料断面 SEM 图像
Fig. 7 SEM images for cross-sections of CF/EP composites

图 7(a) 可以看到,退浆后的 CF/EP 复合材料界面比较弱,CF 从树脂基体中抽拔出来,且与树脂的接触面非常光滑。由图 7(b) 可见,经过 500 W 处理的样品,由于表面沉积的无序碳起到了界面过渡层的作用,增强了 CF/EP 复合材料的界面强度,界面没有出现脱黏现象。由图 7(c) 可见,经过 600 W 的 MPECVD 处理之后样品虽然断裂,但由于表面颗粒的存在加大了纤维与树脂的机械铆合作用,纤维与树脂基体之间并没有出现脱黏现象。而经过 700 W 处理的样品,可以明显看到纤维与树脂的结合较为牢固,并没有出现界面脱黏和纤维抽拔现象,反映了界面强度的提升。在试验过程中造成了树脂断裂,而界面性能大幅提升的原因主要是由于 CNTs 与树脂之间形成了机械互锁作用,此外,CF 表面的 CNTs 比表面积较大,提高了与树脂的接触面积。纤维断面的结果与通过单纤维破碎的实验结果一致。

3 结 论

基于机械铆合理论,采用微波等离子体气相沉积(MPECVD)技术,在碳纤维(CF)表面生长出结构形貌各异的纳米碳,进而将其引入到 CF/环氧树脂(EP)复合材料界面微区,提高其界面性能。

(1) 利用 MPECVD 方法,以硝酸镍为催化剂,成功在 CF 表面生长出形貌各异的纳米碳,并与 EP 复合制成纳米碳-CF/EP 复合材料。

(2) 通过测试纳米碳-CF/EP 复合材料的界面剪切强度(IFSS)发现,随着沉积功率增大,剪切强度(IFSS)有增大的趋势,且当功率为 700 W 时,IFSS 高达 112.38 MPa,提高了 118.85%。

(3) 通过研究界面强度与界面微观结构发现,CF/EP 复合材料的界面强度与微观结构中纤维的脱黏有很大关系,当 MPECVD 的功率为 700 W 时,界面结合最为牢固。

参考文献:

[1] SU F, ZHANG Z, WANG K, et al. Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2005, 36(12): 1601-1607.

[2] RONG H, DAHMEN K H, GARMESTANI H, et al. Comparison of chemical vapor deposition and chemical grafting for improving the mechanical properties of carbon fiber/epoxy

composites with multi-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(14): 4834-4842.

[3] HE Y, TIAN G, PAN M, et al. Impact evaluation in carbon fiber reinforced plastic (CFRP) laminates using eddy current pulsed thermography[J]. *Composite Structures*, 2014, 109: 1-7.

[4] LIU P F, CHU J K, LIU Y L, et al. A study on the failure mechanisms of carbon fiber/epoxy composite laminates using acoustic emission[J]. *Materials & Design*, 2012, 37: 228-235.

[5] DVIR H, JOPP J, GOTTLIEB M. Estimation of polymer-surface interfacial interaction strength by a contact AFM technique[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(1): 58-66.

[6] COLEMAN J N, KHAN U, BLAU W J, et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1624-1652.

[7] LI W, BICHIARA A, BAI J. Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 74: 221-227.

[8] ACHABY M E, QAIS A. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes[J]. *Materials & Design*, 2013, 44: 81-89.

[9] ISLAM M S, DENG Y, TONG L, et al. Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage applications[J]. *Carbon*, 2016, 96: 701-710.

[10] WU G, WANG X, LI D, et al. Direct electrochemical attachment of carbon nanotubes to carbon fiber surfaces[J]. *Carbon*, 2011, 49(6): 2152-2155.

[11] SU X, SHI J, YAO H, et al. Interfacial and fatigue-resistant synergetic enhancement of carbon fiber/epoxy hierarchical composites via an electrophoresis deposited carbon nanotube-toughened transition layer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 92: 133-134.

[12] LEE J, LEE T, PARK S, et al. Low-temperature synthesis of thin graphite sheets using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition system[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(7): 1127-1130.

[13] PENG L, FENG Y, ZHANG P, et al. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers[J]. *Carbon*, 2011, 49(14): 4665-4673.

[14] QIAN H, BISMARCK A, GREENHALGH E S, et al. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and

- fibrefragmentation[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2010, 41(9): 1107-1114.
- [15] SAGER R J, KLEIN P, LAGOUDAS D C, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix[J]. *Composites Science & Technology*, 2009, 69(7): 898-904.
- [16] LI M, GU Y, LIU Y, et al. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers[J]. *Carbon*, 2013, 52(2): 109-121.
- [17] 孟松鹤, 阚晋, 许承海, 等. 微结构对碳/碳复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(1): 129-132.
- MENG S H, KAN J, XU C H, et al. Relations between microstructure and mechanical properties of fiber-matrix interfaces in C/C composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(1): 129-132 (in Chinese).
- [18] HATAKEYAMA R, KANEKO T, KATO T, et al. Plasma-synthesized single-walled carbon nanotubes and their applications[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(17): 225-236.
- [19] DRESSELHAUS M, DRESSELHAUS M G, JORIO A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(48): 17887-17893.
- [20] HUSSAIN S, AMADE R, BERTRAN E, et al. Growth and plasma functionalization of carbon nanotubes[J]. *Journal of Cluster Science*, 2015, 26(2): 315-336.
- [21] ZHAO F, TAKEA N. Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites part I: Experiment results[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2000, 31(11): 1203-1214.
- [22] 胡小雨, 蒋秋冉, 魏毅, 等. 碳纤维-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1691-1699.
- HU X Y, JIANG Q R, WEI Y, et al. Preparation and characterization of carbon fiber-graphene oxide/epoxy composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1691-1699 (in Chinese).
- [23] 李长青, 董怀斌. 电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2387-2396.
- LI C Q, DONG H B. Effect of aligned MWCNTs induced by electric field on properties of MWCNTs/epoxy resin composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2387-2396 (in Chinese).