复合材料学报 第22卷 第6期 12月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 6 December 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 06-0085-06

碳纤维/聚芳基乙炔复合材料界面特性的原子力显微镜研究

傅宏俊, 黄玉东*, 刘 丽
(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为深入研究复合材料界面特性, 分析复合材料界面改性机理, 采用原子力显微镜以力调制模式研究了单向碳纤维/聚芳基乙炔(CF/PAA)复合材料横截面的表面形貌和硬度, 得到了材料中各相的形态、分布和相对硬度等信息。通过对硬度图像进行统计学分析得到材料表面硬度分布直方图, 对不同方法改性后的复合材料界面相特性进行了分析和比较。研究表明, CF未经表面改性处理时, 复合材料中无明显的界面相出现, 氧化处理后界面上出现硬度变化区域, 界面相结构变得复杂, 氧化结合高碳酚醛涂层处理后可以获得更为完善的界面相, 在纤维与基体间形成一个模量适中的过渡区域, 使材料的界面力学性能显著提高。

关键词: 原子力显微镜; 碳纤维; PAA; 界面相; 改性
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

ATOM FORCE MICROSCOPE STUDY ON INTERPHASE CHARACTER OF CARBON FIBER/POLYARYLACETYLENE COMPOSITES

FU Hongjun, HUANG Yudong*, LIU Li
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: An atom force microscopy in force modulation mode was adopted to study the cross-section surface of unidirectional carbon fiber/polyarylacetylene (CF/PAA) composites, and the shape, distribution and relative stiffness of various phases were obtained. The probability histogram of surface relative stiffness, obtained by the statistical analysis of the relative stiffness image, was used to compare and study the interphase characters of the composites modified by different methods. The results show that obvious interphase can not be seen in untreated composites, and the structure of the interphase area becomes more complex after oxidation treatment due to the change of stiffness. More perfect interphase can be obtained and a transitional area with moderate modulus can be established between fiber and matrix after the treatment of CF by a combined method of oxidation and coating, so that the mechanical properties of the interface are improved obviously.

Keywords: atom force microscope; carbon fiber; polyarylacetylene; interphase; modification

聚芳基乙炔(Polyarylacetylene, PAA)树脂具有优异的耐高温及耐烧蚀性能, 是优良的耐高温复合材料基体树脂。尤其碳纤维(CF)增强聚芳基乙炔复合材料, 由于具有一系列的优点近年来受到越来越多的关注, 有望在未来的航空航天材料领域发挥重要的作用[1~3]。然而, PAA的非极性结构使该树脂与碳纤维间浸润性较差, 界面粘接状况难以达到预期的要求, 以至其优异的耐烧蚀性能不能得到充分发挥[4,5]。为了改善CF/PAA复合材料的界面性能, 对纤维进行表面改性处理是最直接而有效的方法之一。本课题组近年来针对PAA在结构、性能和工艺上的特点, 采用多种方法对CF进行了改性处理, 使CF/PAA复合材料的界面力学性能显著提高, 并通过各种纤维表面测试手段(如SEM、XPS能谱、红外光谱、Raman光谱等)对改性处理后CF在表面组成和结构上的变化进行了表征[6,7]。

在复合材料表面界面改性的研究中, 界面相形

收稿日期: 2005-01-12; **收修改稿日期**: 2005-04-11
基金项目: 国家自然科学基金(No. 50333030); 黑龙江省杰出青年基金(No. JC04-12)
通讯作者: 黄玉东, 教授, 从事高分子表面界面等领域的研究 E-mail: huangyd@hit.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

态及特性的表征的研究是重要内容，而目前这方面的研究尚不深入。本文中用原子力显微镜(Atom Force Microscope，AFM)对 CF/ PAA 复合材料的界面进行观察和研究，对不同方法改性后的复合材料界面相的硬度进行比较和分析。

1　实验部分

1.1　CF 改性处理及 CF/ PAA 复合材料界面力学性能测试

采用吉林炭素集团生产的 PAN 基碳纤维(3 K)，在氮气保护下经高温处理(380 ℃，1 h)去除表面浆料涂层后，对其进行表面臭氧氧化处理和高碳酚醛涂层处理，详细处理工艺及参数参见文献[6]。

用模压法制备单向 CF 增强 PAA 复合材料，纤维质量分数控制在 65 %，PAA 树脂由北京航天材料及工艺研究所提供。得到的复合材料试样按照标准 ASTM D - 2344 采用短梁弯曲法在 WD-1 型万能拉力试验机(长春第二材料机厂制造)上进行层间剪切强度(ILSS)测试。

1.2　AFM 测试

从制备好的 CF/ PAA 复合材料上截取不超过 4 mm 长的试样，对其横截面进行打磨和抛光处理，对抛光面进行清洗后得到 AFM 试样。在原子力显微镜下进行试样的扫描与观察，所用仪器为 Solver P47 型扫描探针显微镜(俄罗斯 NT-MDT 公司)。

本实验中采用力调制模式(Force modulation mode)的测试方法，该模式是原子力显微技术中的重要组成部分，可以同时得到材料的表面形貌图和相对硬度图，用以观察和研究材料表面不同硬度和弹性区域的分布状况[8]。图 1 为该方法的基本测试原理，测试中采用接触模式(Contact mode)扫描样品，并通过外加信号使样品产生振动。由于扫描过程中样品表面的不同硬度区域对悬臂(Cantilever)共振的阻碍程度不同，悬臂的弯曲程度(在该仪器中被称为振动量 Magnitude)也就相应地发生变化。通过检测并记录悬臂弯曲程度的变化就可以反映出样品表面相对硬度的分布情况[8~11]。

由于复合材料中纤维相、基体相及界面相的硬度是不同的，对复合材料表面一定范围内的相对硬度进行测试和表征就可以得到材料中不同相的形态、分布、相对硬度等信息，为分析界面改性机理提供依据。

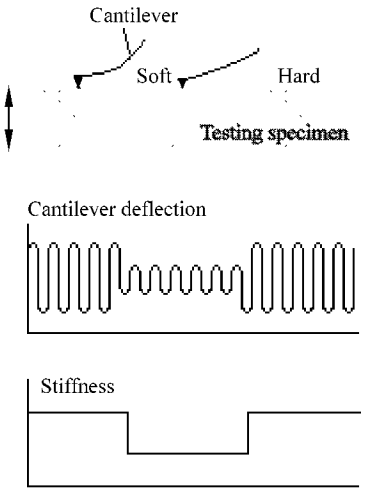

图 1　“力调制”模式 AFM 原理图

Fig. 1　Schematic diagram of atom force microscopy in force modulation mode

2　结果与讨论

2.1　各种纤维改性方法对材料 ILSS 的影响

CF 表面处理对单向 CF/ PAA 复合材料界面力学性能的改性效果如图 2 所示。可以看出，改性后材料的 ILSS 得到了显著提高。前期的研究表明，通过氧化处理可以去除纤维表面的残余浆料涂层和其他弱表面层，并在其表面刻蚀出更多的浅沟槽，同时在纤维表面引入含氧基团，提高纤维的表面化学活性，最终使复合材料的界面性能得到改善。在表面氧化的基础上进行高碳酚醛涂层处理进一步提高了材料的界面力学性能，ILSS 值达到 50 MPa 以上，这应该与树脂涂层在纤维与基体间形成的过渡界面层有关系。为证实以上分析，需要对材料界面特性进行进一步研究。

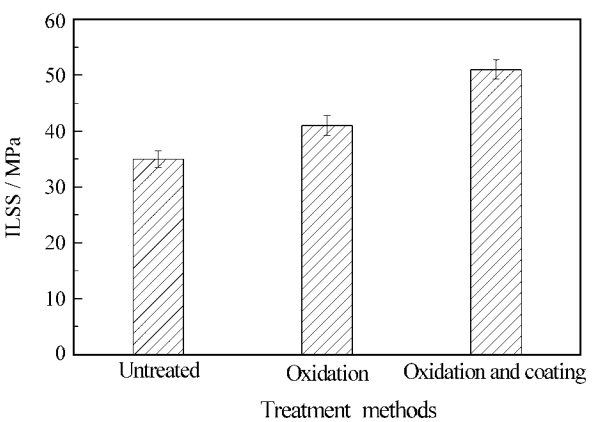

图 2　不同方法处理纤维表面后 CF/ PAA 复合材料的 ILSS 值

Fig. 2　ILSS of CF/ PAA composite treated by different methods

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

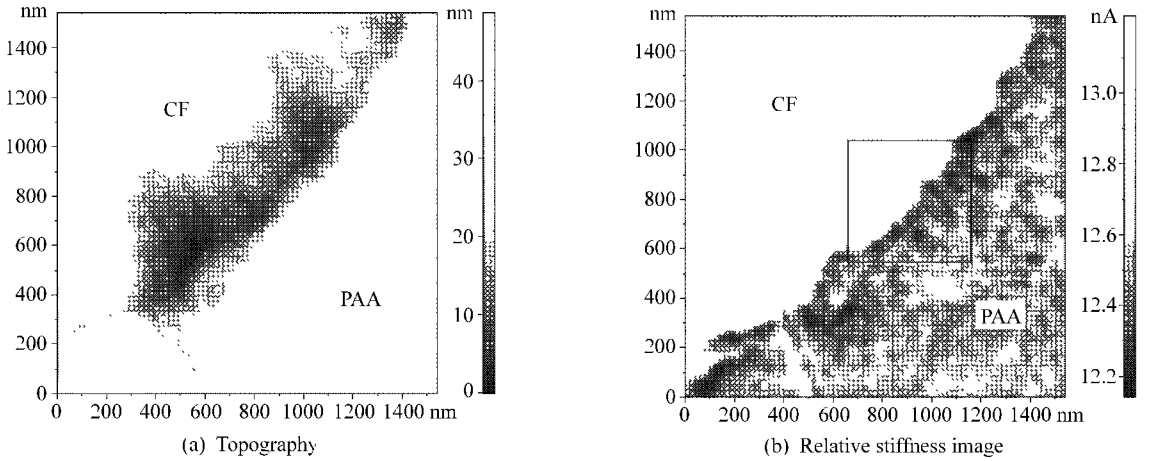

图 3 力调制模式下未改性 CF/PAA 复合材料的 AFM 扫描图

Fig. 3 Force modulation mode microscopy images of untreated CF/PAA composite surface

2.2 未改性处理材料表面形貌和硬度分布分析

图 3 为力调制模式测试得到的未经改性处理的 CF/PAA 复合材料断面形貌图和硬度图。从形貌图(图 3(a))中可以较清晰地观察到纤维和基体, 其中 CF 部分比 PAA 树脂部分略高些, 这是打磨和抛光过程中由于材料硬度不同造成的。硬度图(图 3(b))中纤维与树脂的区别更加明显, 这是因为在力调制模式下测试的是材料表面的硬度分布, 而 CF 与 PAA 间的硬度差异比形貌差异更加显著, 用硬度图观察两相间的分布也就更加清晰。

用 AFM 提供的软件对材料硬度图进行统计分析, 可以得到如图 4 所示的材料表面硬度分布直方图, 图中横坐标代表相对硬度值(实际上该相对硬度是用检测到的微悬臂弯曲量的电流值间接表示的, 单位为 nA), 纵坐标代表相应硬度值所对应的统计点数。图 4(a)是在整个扫描范围内进行统计得到的结果。可以看出, 硬度分布曲线清晰地表现为两个峰, 说明材料表面明显存在两个硬度相, 分别代表了 CF 和 PAA 树脂, CF 的硬度高于 PAA。由于复合材料中界面部分厚度一般为纳米级别, 在如图 3(b)所示的整个范围内, 界面相如果存在的话, 其所占的比例也相对较小, 在直方图中容易被掩盖, 为此我们在材料界面附近不同位置选取较小的范围(例如图 3(b)中方框所示)进行多次统计分析, 得到的硬度直方图均如图 4(b)所示, 与图 4(a)中的分布规律一致, 即仅存在两个明显的硬度峰, 两峰之间无明显过渡。因此可以认为, 在未经表面改性处理的复合材料中无明显的界面相出现。

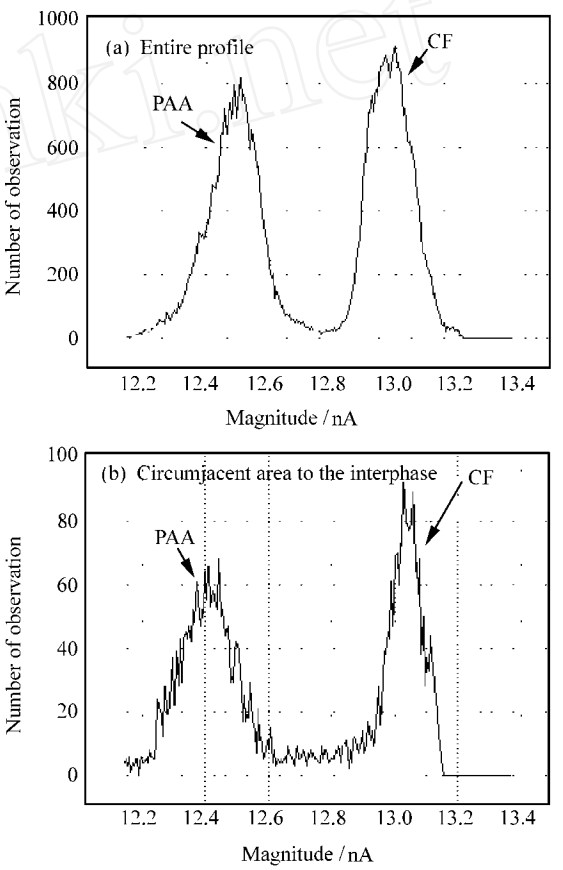

图 4 未经改性处理的 CF/PAA 材料表面硬度分布直方图

Fig. 4 Probability histograms of relative stiffness for untreated CF/PAA composite surface

2.3 氧化改性处理后材料的界面分析

氧化改性处理后 CF/PAA 复合材料表面扫描图形及硬度分布分析如图 5 和图 6 所示。从硬度图(图 5(b))中可以发现, 材料的界面部分变得复杂起来, CF周围似有新的硬度相出现。当在界面附近选取适

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

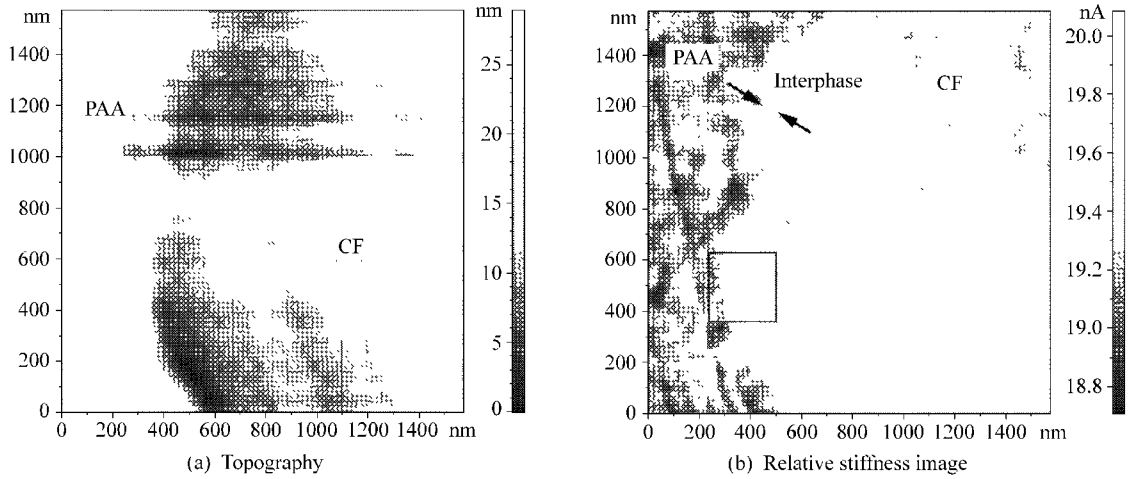

图 5　氧化改性处理后 CF/ PAA 材料表面形貌图和硬度图

Fig. 5　Topography and relative stiffness images of oxidation treated CF/ PAA composite surface

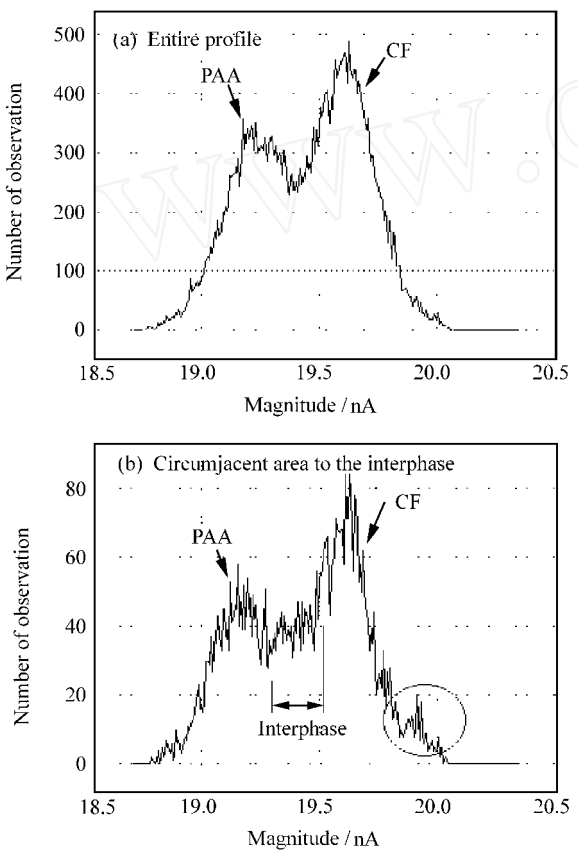

图 6　氧化改性处理后 CF/ PAA 材料表面硬度分布直方图

Fig. 6　Probability histograms of relative stiffness for oxidation treated CF/ PAA composite surface

当的统计分析范围时(如图 5(b)中方框所示)，得到如图 6(b)所示的硬度分布直方图，从中可以看出 CF 与 PAA 之间的过渡不再如图 4 中那样清晰和剧烈，说明纤维表面改性后复合材料界面上会发生一定的变化，界面附近会由于增强相和基体相在复合时复杂的物理和化学原因而具有既不同于基体相又不同于增强相组分本体的复杂结构和性能。

在图 6(b)中还能发现一个硬度略高于 CF 的区域(圆圈中的部分)，此现象可解释为表面氧化处理使 CF 表面组成和结构发生变化的结果。氧化处理中，氧化刻蚀作用会去除纤维表面的薄弱外层及残余浆料树脂层，同时使 CF 表面类石墨结构被部分破坏，石墨微晶尺寸减小，石墨化程度降低，从而使纤维表面硬度得到了提高。弱表面层的去除，加之氧化后 CF 表面引入了更多的含氧基团，纤维和树脂间的浸润性得到改善，使复合材料的界面强度得到提高。

2.4　氧化及高碳酚醛涂层改性处理后材料的界面分析

图 7 和图 8 为 CF 经表面氧化后进行高碳酚醛涂层改性处理得到的 CF/ PAA 复合材料表面扫描图像和硬度分布直方图。在图 7(b)中，界面部分的颜色介于纤维和树脂之间，图 8(b)所示的硬度分布直方图中出现了介于纤维和树脂之间的硬度峰，说明材料中已经形成了明显的界面相，其硬度介于增强纤维与基体之间。因此可以判断高碳酚醛涂层在 CF 与 PAA 之间形成了一个过渡界面层。

高碳酚醛树脂的极性比 PAA 树脂高，更易于浸润氧化改性后的 CF 表面，同时其在结构上与 PAA 树脂比较相近，因此氧化结合高碳酚醛涂层处理可以更有效地改善CF/ PAA复合材料的界面

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

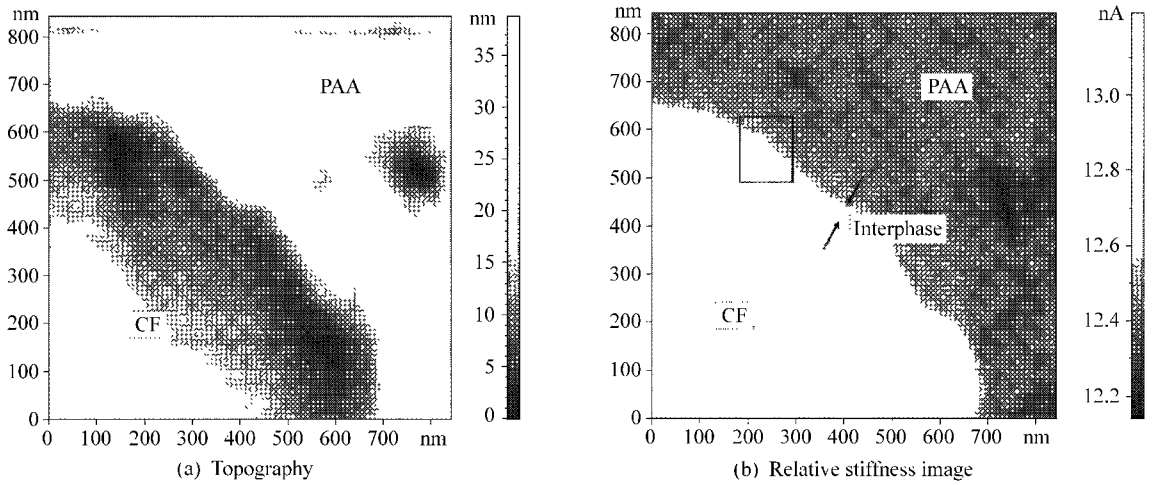

图 7 氧化及高碳酚醛涂层改性后 CF/PAA 材料表面形貌图和硬度图

Fig. 7 Topography and relative stiffness images of oxidation and coating treated CF/PAA composite surface

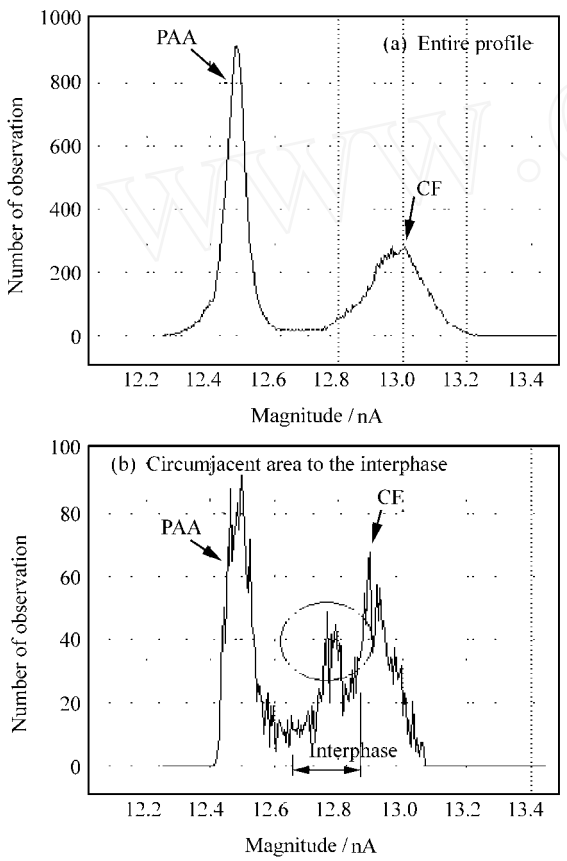

图 8 氧化及高碳酚醛涂层改性后 CF/PAA 材料表面硬度分布直方图

Fig. 8 Probability histogram of relative stiffness for oxidation and coating treated CF/PAA composite surface

性能。与单纯纤维表面氧化处理相比，它可以获得更为完善的界面相，在纤维与基体间形成一个模量适中的过渡区域，使材料可以更好地传递载荷，吸收冲击能量，最终使材料的界面力学性能得到显著提高。

3 结 论

(1) 用力调制模式可以同时得到复合材料表面形貌图和硬度分布图，后者更能清晰地反映材料中各相的形态、分布和硬度变化。

(2) 对硬度分布图进行统计分析得到硬度分布直方图，可以定量地表征复合材料中纤维相、基体相和界面相的相对硬度大小。为了在直方图中观察到界面相，需在界面附近对统计区域进行合理的选择，纤维相和基体相选取面积应比较小，这样才能在直方图中观察到界面硬度相。

(3) CF 未经表面改性处理时，材料中无明显的界面相出现；氧化处理后界面上出现硬度变化区域，界面相结构变得复杂；氧化结合高碳酚醛涂层处理后可以获得更为完善的界面相，在纤维与基体间形成一个模量适中的过渡区域，使材料的界面力学性能得到显著提高。

参考文献：

[1] Katzman H A. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor components [J]. *J Advanced Materials*, 1995 (4): 21 - 27.

[2] 闫联生，姚冬梅，闫桂沈，等. 碳布增强聚芳基乙炔新型防热材料 [J]. 玻璃钢/复合材料，1999(5): 20 - 23.
Yan Liansheng, Yao Dongmei, Yan Guishen, *et al*. A new ablative material ——Carbon cloth reinforced polyarylacetylene [J]. *Fiber Reinforced Plastic/Composites*, 1999 (5): 20 - 23.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[3] 张德雄，张　衍. 高温复合材料基体树脂聚芳基乙炔综述[J]. 固体火箭技术，2001，24(1)：53 - 59.
Zhang Dexiong，Zhang Yan. An overview of polyarylacetylene as the resin matrix for high temperature composites [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*，2001，24(1)：53 - 59.

[4] 焦扬声，庄元其. 防热材料的新进展-芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料[J]. 玻璃钢/复合材料，1997(1)：41 - 43.
Jiao Yangsheng，Zhuang Yuanqi. New advance of heating resistance materials [J]. *Fiber Reinforced Plastic/Composites*，1997(1)：41 - 43.

[5] 闫联生. 酚醛改性聚芳基乙炔复合材料探索[J]. 玻璃钢/复合材料，2001(2)：22 - 24.
Yan Liansheng. Property improvement of polyarylacetylene matrix composites by phenolic resins [J]. *Fiber Reinforced Plastic/Composites*，2001(2)：22 - 24.

[6] Fu H J，Huang Y D，Liu L. Influence of fibre surface oxidation treatment on mechanical interfacial properties of carbon fiber/polyarylacetylene composites [J]. *Material Science and Technology*，2002，20(11)：1654 - 1660.

[7] 刘　丽，傅宏俊，黄玉东. 碳纤维表面处理及其对碳纤维/聚芳基乙炔复合材料力学性能的影响[J]. 航空材料学报，2005，25(2)：59 - 62.
Liu Li，Fu Hongjun，Huang Yudong. Surficial modification for carbon fiber and its effect on the mechanical property of CF/PAA [J]. *Journal of Aeronautical Materials*，2005，25(2)：59 - 62.

[8] 白春礼，田　芳，罗　克. 扫描力显微术[M]. 北京：科学出版社，2000.
Bai Chunli，Tian Fang，Luo Ke. Scanning force microscopy [M]. Beijing：Science Press，2000.

[9] Munza M，Sturma H，Schulza E，*et al*. The scanning force microscope as a tool for the detection of local mechanical properties within the interphase of fibre reinforced polymers [J]. *Composites Part A*，1998：1251 - 1259.

[10] Radmacher Tillmann R W，*et al*. Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope [J]. *Biophysical Journal*，1993，64：735 - 742.

[11] VanLandingham M R，Dagastine R R，Eduljee R F，*et al*. Characterization of nanoscale property variations in polymer composite system. Ⅰ：Experimental results [J]. *Composites Part A*，1999，30：75 - 83.

第八届国际加工技术进展会议(8th ICPMT)
征文通知

由北京航空航天大学和日本精密工学会主办的第八届国际加工技术进展会议（International Conference on Progress of Machining Technology）将于2006年11月7-12日在日本松江召开，欢迎从事加工技术的各位专家、同行参加会议并发表您的最新研究成果。经过十多年来与会同仁的共同努力，本会议在国内外同行的影响逐渐扩大。会议论文曾被ISTP、MSCI、CCP、STAR、AIAA、JICST、JST、中国机械工程文献光盘库等选录，其中ISTP已收录本会议连续四届的全部论文摘要，2004年的第七届会议论文摘要已被EI收录。

征文内容：

1 新材料、难加工材料的加工
2 新型刀具材料和磨具
3 切削液
4 精密加工、微/纳米级加工
5 高速加工、磨削加工
6 非传统加工方法
7 新型机床及新型刀具
8 加工过程监测
9 表面完整性及加工质量
10 加工机理及计算机模拟
11 数字化设计制造
12 绿色制造

注意事项：

1. 为保证会议质量和效果，投稿者须承诺参加会议并宣读论文；
2. 请于2005年12月20日前采用邮寄或Email提交200单词的中英文摘要、作者姓名及单位、对应的中文译文，以及作者的联系方式（包括通信地址、电话、传真、E-mail等）。
3. 接到摘要录用后，请于2006年4月30日前按规定格式和要求准备中英文各一份全文，通过电子邮件或挂号寄秘书组。会务组将在2006年6月10日前通知全文的录取情况；
4. 论文录用后，请于2006年7月31日前将全文的PDF文件及打印件发往秘书组；

会议秘书组联系地址：

邮政编码100083　北京市海淀区学院路37号　北京航空航天大学705信箱　樊锐　教授
电话/传真：010-82317754　E-mail：icpmt@vip.sohu.com　Web：http://www.icpmt.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net