第 15 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 4
1998 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1998

^{60}Coγ 射线辐照对碳纤维表面及其复合材料层间剪切强度的影响

田 军 王齐祖* 杨生荣 薛群基
(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州 730000)
(* 兰州大学材料系, 兰州 730000)

摘 要 对^{60}Coγ射线辐照处理的 PAN 基碳纤维的力学性能、表面形貌及表面结构的变化和其与环氧树脂复合后层间剪切强度进行了初步的研究。^{60}Coγ射线在 1×10^2～1×10^3Gy 辐照剂量时, 使 PAN 基中强碳纤维本身的力学性能显著提高; 使碳纤维表面的含氧官能团浓度和石墨化程度得以提高; 由此制备的碳纤维环氧复合材料的层间剪切强度 τ_{LSS}提高了 31% 左右。而在辐照剂量≥1×10^4Gy 时, 由于辐照损伤及热效应, 使碳纤维的力学性能下降, 增加了表面的炭化及其撕裂程度, 从而减小了碳纤维环氧复合材料的层间剪切强度 τ_{LSS}。

关键词 碳纤维, 表面处理, ^{60}Coγ辐照, 层间剪切强度
中图分类号 V 258. 3

现代科学技术的迅速发展, 特别是航天航空技术的发展, 对材料提出了日益增高的性能要求。为了克服单一材料性能上的局限性, 人们越来越多地借助于复合材料[1]。纤维、基体和界面层是复合材料的三个主要组成部分。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。碳纤维由于具有高的强度及弹性模量, 良好的润滑及耐磨性, 密度小, 成本低等优点, 而成为目前最受重视的增强纤维。但碳纤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的层间剪切强度低, 这一薄弱环节影响了高性能碳/树脂复合材料的广泛应用。通过改变界面状态, 提高碳/树脂复合材料的性能是当前受到重视的课题[2～3]。改善界面状态的有效方法是纤维的表面处理。对碳纤维表面进行适当的处理以增强碳纤维与基体间的界面粘结强度, 成为许多研究工作者致力研究的课题[4～9]。本工作借助电子拉力机、扫描电镜、喇曼光谱、X 射线衍射、ESCA 分析等手段, 对^{60}Coγ射线辐照处理的 PAN 基碳纤维的力学性能、表面形貌及表面结构的变化以及其与环氧树脂复合后层间剪切强度进行了初步的研究, 探讨了 γ射线辐照处理对碳纤维表面改性的可行性。

1 实 验

1.1 原 料

兰州炭素厂提供未上保护胶的中强性聚丙烯腈基碳纤维, 纤维直径为 6～7μm, 碳含量不小于 90%。6101 环氧树脂, 无锡树脂厂生产。固化剂二氰二胺。溶剂为无水乙醇、丙酮(分析纯)。

收修改稿、初稿日期: 1997-06-27, 1997-03-23

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

1.2 碳纤维处理

将碳纤维用自来水反复冲洗, 再用丙酮浸泡于密闭容器中 8h 后取出, 用去离子水反复冲洗, 滤干后放入真空干燥箱内在 100℃烘干 2h。在兰州辐照中心的^{60}Co 源上, 空气中辐照处理。辐照剂量为 30Gy、100Gy、1000Gy、10000Gy 和 40000Gy。处理完后, 再按上述过程清洗样品。

1.3 碳纤维的力学性能及表面分析

碳纤维在表面处理前后的抗拉强度、杨氏模量和断裂伸长, 在 YG003A 电子拉力机上进行测试, 取 20 根单丝数据的平均值。使用 PHI550 型 X 光电子能谱仪(以 Mg K_α 线作激发源), JEM-1200 型分析电子显微镜, SPEX-1403 型喇曼光谱仪, D/Max-rB 型 X 射线衍射仪详细分析观察处理前后碳纤维样品的表面结构和形貌。

1.4 复合材料的制备及层间剪切强度测试

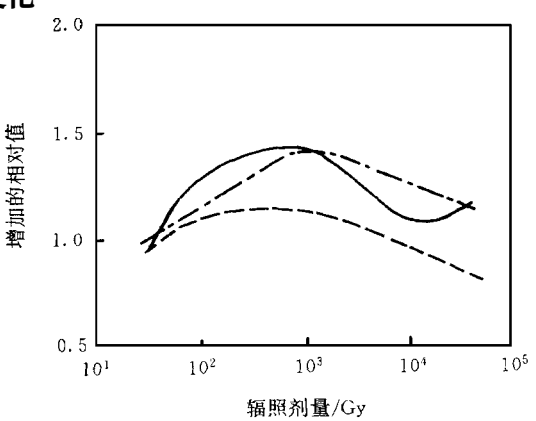
将碳纤维切至 8mm, 按碳纤维体积含量 20% 分别称取环氧树脂、固化剂(以环氧树脂重量 3% 称取) 置于装有无水乙醇、丙酮的溶液中, 在恒温 70℃下混合搅拌 20min, 取出烘干。将上胶纤维装填在模具内, 加压恒温 180℃连续保持 5h 左右。将板材加工成名义尺寸为 20mm×6mm×2mm 的试件, 然后用三点跨梁法在 DY-35 万能材料试验机上进行测试, 速度 0.83mm/s。层间剪切强度 $\sigma = 3P/(4S)$, 其中 P 为所加载荷, S 为断面面积。

所有以上数据采用相比值, 即处理样品的性能与未处理样品性能的比值衡量其处理的效果。

2 结果讨论

2.1 碳纤维经 γ 射线改性处理后力学性能的变化

碳纤维的抗拉强度、杨氏模量和断裂伸长是表征其力学性能的三项主要指标。在 1×10^2 ~ 1×10^3Gy 剂量时, 三项指标分别提高了 27%~41%、10%~13%、16%~40% (图 1)。碳纤维经^{60}Co γ 射线辐照后, 抗拉强度和断裂伸长增加; 而杨氏模量却在高剂量≥10^4Gy 下, 其值减小。^{60}Co γ 射线辐照使碳纤维进一步交联, 从而提高了碳纤维的力学性能; 而更高剂量的辐照, 则引起材料辐照损伤, 使碳纤维的模量下降。



— tensile strength - - modulus - · - fracture strain

图 1 辐照剂量对碳纤维力学性能的影响

Fig. 1 The mechanical properties of carbon fiber with γ ray irradiation

2.2 碳纤维经 γ 射线辐照后表面性能的变化

从 SEM 照片中可以看出, 辐照处理能增加碳纤维表面的粗糙程度, 表面粗糙可以增加纤维和树脂间的钉铆作用。在辐照剂量为 4×10^4Gy 时, 碳纤维表面出现一些凹坑和碎片等缺陷(图 2)。高剂量辐照使碳纤维受到损伤, 力学性能下降。图 3 为碳纤维的 X 射线衍射图, 经处理的碳纤维其 X 射线衍射谱图基本上没有变化, 辐照未改变碳纤维的内部结构。它们的(002)晶面 d_{002}= 3.55Å 远离理想石墨晶体的 d_{002}= 3.35Å。

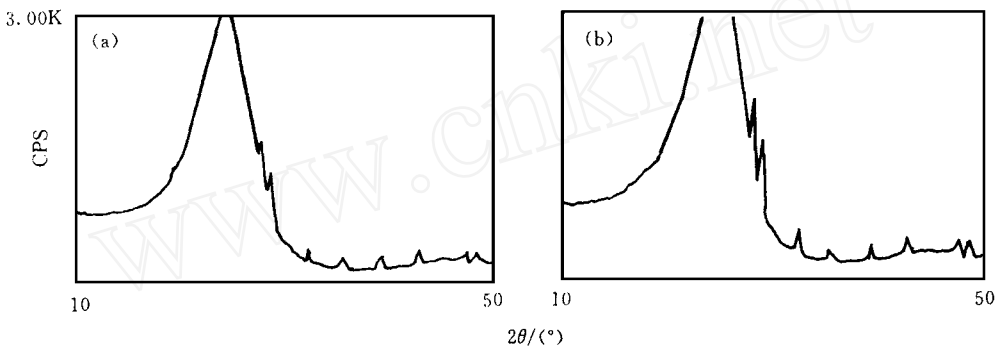
喇曼光谱已被广泛用来研究炭素材料和其表面结构, 通过喇曼光谱的分析可以研究碳纤维表面碳结构的石墨化或有序化的程度。用无定形碳在 1355cm^{-1}附近的峰与石墨单晶在 1575cm^{-1}处峰的强度比值 $R = I_{1355}/I_{1575}$表明试样的石墨化程度。图 4 为我们测定的未处理碳

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

(a) no irradiation　　(b) 4×10^4Gy irradiation

图 2　辐照碳纤维的 SEM 像

Fig. 2　SEM photograph of carbon fiber with γ ray irradiation



(a) no irradiation　　(b) 4×10^4Gy irradiation

图 3　辐照碳纤维的 X 射线衍射图

Fig. 3　X-ray diffraction spectra of carbon fiber with γ ray irradiation

纤维及^{60}Co γ射线辐照处理碳纤维样品的喇曼光谱图。由图可见, 经 1×10^3 Gy γ射线辐照处理样品后, 在1586cm^{-1}处有一个较强的峰, 两峰强度比值增大。这反映了经 γ射线处理的碳纤维表面石墨化程度增加。从碳纤维处理前后的 XPS 分析中看出, 纤维表面^{60}Co γ射线处理时与空气中氧作用在碳纤维表面产生了氧化; 尤其在1×10^2Gy 左右时, 氧含量显著增加(表1)。而在高剂量辐照时, 由于辐照产生的热效应使碳纤维表面碳化, 造成了碳纤维表面氧含量的下降(表1)。可见, 在空气中较低辐照剂量使碳纤维表面氧化和石墨化; 而高剂量时则以炭化和辐照损伤为主。

表1　碳纤维的^{60}Co γ射线处理后表面原子浓度

Table 1　The atomic concentration of carbon fiber with γ ray irradiation

辐照强度/Gy	C/%	O/%
未处理	95.0	5.0
1×10^2	75.4	24.6
4×10^4	88.0	12.0

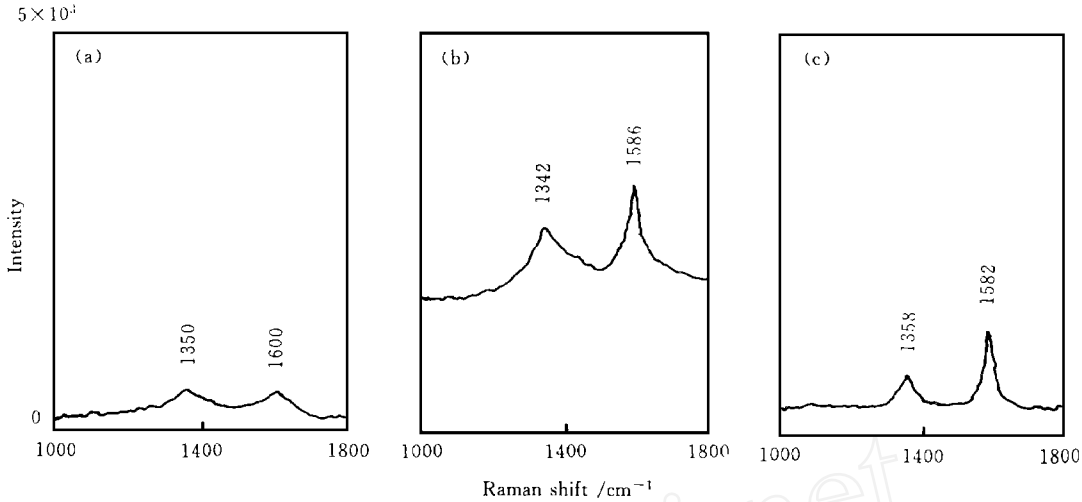
表2　处理碳纤维环氧复合材料层间剪切强度 τ_{LSS}的增加值

Table 2　The ILSS increase on epoxy/treatment carbon fiber composite

辐照强度/Gy	增加值
1×10^3	1.31
4×10^4	0.86

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

2 3 层间剪切强度



(a) no irradiation (b) 1×10^3Gy irradiation (c) graphite fiber

图4 辐照碳纤维的Raman 谱图

Fig. 4 Raman spectra of irradiation carbon fiber

碳纤维经^{60}Co γ射线1×10^3Gy 剂量辐照后, 它与环氧树脂复合的 τ_{LSS}比未处理的碳纤维环氧树脂复合的 τ_{LSS}提高了31%。而大剂量的处理, 却使其复合材料的 τ_{LSS}下降了14% (表2), 这是因为高剂量辐照损伤引起纤维本身力学性能的降低和其表面撕裂及炭化造成的界面粘结力减小所致。合适的处理参数会使碳纤维表面产生活性的含氧基团和部分的石墨化, 也正是这些含氧官能团的存在对复合材料的层间剪切强度作出了重要的贡献, 而与树脂基体形成化学键结合力; 同时, 表面粗糙锚固作用也提高了复合材料的层间剪切强度。

3 结 论

(1) ^{60}Co γ射线在1×10^2～1×10^3Gy 辐照剂量时, 使 PAN 基中强碳纤维本身的力学性能显著提高, 由此制备的碳纤维环氧复合材料的层间剪切强度 τ_{LSS}提高了31% 左右。

(2) 合适的 γ射线辐照剂量在空气中对碳纤维的处理, 使碳纤维表面的含氧官能团浓度和石墨化程度得以提高; 增加了碳纤维的表面粗糙, 改善了纤维与树脂间的反应活性和锚固作用。

(3) 在辐照剂量≥1×10^4Gy 时, 由于辐照损伤及热效应, 使碳纤维的力学性能下降, 碳纤维表面的炭化及其撕裂程度增加, 从而减小了碳纤维环氧复合材料的层间剪切强度 τ_{LSS}。

参 考 文 献

1 Hitchen S A, Ogin S L, Smith P A. Effect of fibre length on fatigue of short carbon fibre/epoxy composites. Composition, 1995, 26: 303～308

2 Wu G M, Schultz J M, *et al*. Effects of treatment on the surface composition and energy of carbon fibers. Polymer Composites, 1995, 16(4): 284～287

3 Lu Y, Xue G, Wu F, *et al*. Pretreatment of carbon fibre and its effect on adhesion in reinforced epoxy composites. J Adhesion Sci Technol, 1996, 10(1): 47～60

4 Baillie C A, Watts J F, Castle J E, *et al*. The influence of chemistry on the adhesion at the interface of carbon/epoxy composites. Composite Science and Technology, 1993, 48: 97～102

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

5 Nakayama Y, Soeda F, Ishitani A. XPS study of the carbon fiber matrix interface. Carbon, 1990, 28(1): 21～26
6 许嘉敏, 李军. 碳纤维表面化学改性及其表征的研究. 高分子材料科学与工程, 1990(1): 66～72
7 满华元, 王鉴, 余宗森. 阳极氧化表面处理对碳纤维性能的影响. 复合材料学报, 1993, 10(4): 97～102
8 贺福, 王润娥. 用气相氧化法对碳纤维进行表面处理. 复合材料学报, 1988, 5(1): 56～61
9 杨永岗, 贺福, 王茂章, 等. 碳纤维表面处理及其评价. 材料研究学报, 1996, 10(5): 460～466

EFFECT OF CARBON FIBER SURFACE AND INTERLAMINAR SHEAR STRENGTH OF CARBON FIBER/EPOXY COMPOSITE BY ^{60}Co γ-RAY IRRADIATION TREATMENT

Tian Jun　Wang Qizu*　Yang Shengrong　Xue Qunji
(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)
(*Department of Materials Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract　The traditional methods of surface treatment include gaseous, acid, solution, plasma, and electrolytic oxidation. ^{60}Co γ-ray irradation was newly used to increase the surface concentration of oxygen functionalities. The effect of such treatment upon fiber surface mechanical properties, chemistry, reactivity and roughness has been studied. X-ray photoelectron spectroscope, electron microscope, Raman shift, and X-ray diffraction were used to determine elemental compositional changes in fiber surface caused by irradiation. It was found that irradiation treatment improved the tensile strength, modulus, and fracture strain of carbon fiber, and surface oxygen is found in the distribution during irradiation dose 1×10^2～1×10^3Gy; irradiation process could change surface chemical constituents, leading to the promotion of surface activities. Maximum interlaminar shear strength of carbon fiber (dose 1×10^3Gy)/epoxy corresponds to an increase of 31%.

Key words　^{60}Co γ-ray irradiation, carbon fiber, surface treatment

表1　日本按用途分类的 FRP 产量　(单位: 千吨)

年	建材	浴室	净化槽	船艇	汽车	容器	工业器材	杂品	其他	合计
1996	45.1	123.0	107.0	24.1	22.3	42.4	60.1	42.4	13.0	479.5
(前年比)	(109)	(114)	(96)	(99)	(103)	(99)	(104)	(109)	(105)	(105)
[占有率]	[9.4]	[25.7]	[22.3]	[5.0]	[4.7]	[8.9]	[12.5]	[8.8]	[2.7]	[100.0]
1997	48.2	123.1	94.8	23.0	23.5	41.4	51.5	44.3	11.2	461.0
(前年比)	(107)	(100)	(89)	(96)	(105)	(98)	(86)	(105)	(86)	(96)
[占有率]	[10.4]	[26.7]	[20.6]	[5.0]	[5.1]	[9.0]	[11.2]	[9.6]	[2.4]	[100.0]

(1) 内含 GF(玻纤)、UP(不饱和聚酯)树脂及填料　(2) 1994年起该统计含进口树脂部分
(3) 1997年1月起统计由8类改为9类, 以往的住宅器材改为浴室和净化槽二类

表2　日本按成型方法分类的 FRP 统计　(%)

年	手铺法	喷射法	模压复合物法	其他压制成型法	FW 法	连续成型法	其他	合计
1996	18	21	43	4	5	3	6	100
1997	18	19	44	4	6	4	5	100

申 摘自日本 FRP 协会市场动向报告

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