第7卷 第1期 复合材料学报 Vol. 7 No. 1
1990年3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1990

碳纤维的表面性质

气-固色谱法研究

蔡维真 梁恩芳 石香玉*

(中国科学院化学研究所，北京)

摘 要

用气—固色谱法（反气相色谱法）研究了表面处理对碳纤维表面性质的影响。通过观察被测碳纤维表面与正烷烃及极性有机液体探针的相互作用，测定在“零复盖”条件下淋洗过程的保留体积，计算了吸附热力学函数。结果表明，经苯乙烯—马来酸酐共聚物电沉积处理的碳纤维表面与未处理碳纤维相比，表面能的色散分量差别不大。烷烃蒸汽在处理过的碳纤维表面上吸附时有较大的熵变，这表明烷烃分子在这种表面上吸附后构象变化更大，即探针分子活动性降低的程度比未处理表面来得大。极性探针与两种碳纤维表面的相互作用有很明显的差别，处理后的碳纤维表面与电子给体探针有强的相互作用，表明共聚物电沉积使碳纤维表面增加了电子受体基团，因而能有效地改善碳纤维表面与复合材料基体树脂的粘合性能。

引 言

复合材料中界面的重要性已为人们所认识。高分子复合材料设计的一个关键是根据材料性能的要求，正确地设计界面，并据此选择对增强材料的表面改性和复合的工艺。因此，了解增强材料的表面性能，诸如表面能，表面官能团的种类和浓度、表面的反应性等就显得十分重要。根据这些信息和数据，可以评价材料表面改性的效果，预测增强材料与其体间界面的相互作用。

*北京师范大学化学系一九八九届毕业生，本文1989年2月25日收到

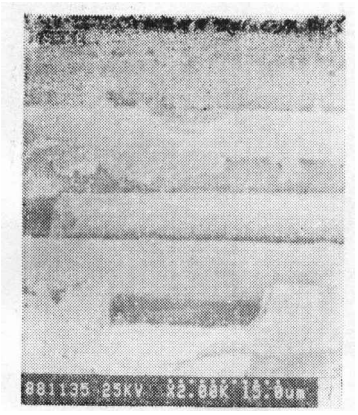


图 7　经等离子体处理碳纤维表面稍粗糙

图 8　未处理碳纤维表面光滑

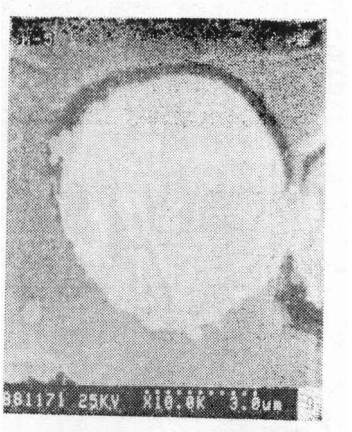


图 9　未处理碳纤维光滑拔出

图10　经等离子体处理纤维粘着树脂

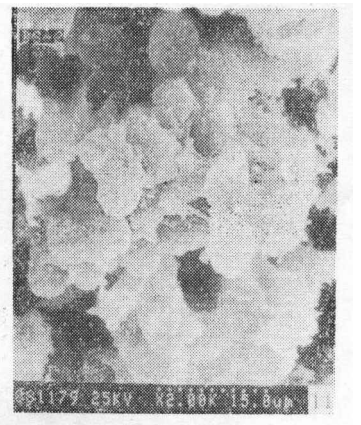


图11　未经水煮的BS-2试件

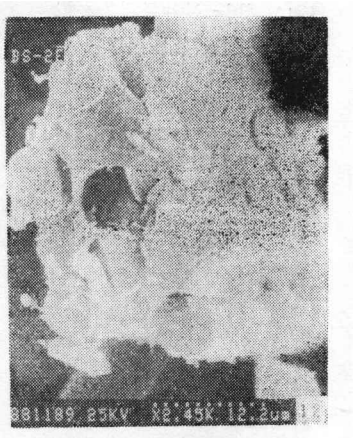


图12　BS-2试件经水煮浸蚀界面破坏情况

五、结　　语

碳纤维表面经冷等离子体处理，碳/环氧复合材料界面强度明显增强，从而大大提高了碳/环氧层板的层间剪切强度τ_{ILSS}，最大增量为45%。而在常规环境的τ_{ILSS}和断裂性能K平均分别提高30%和40%。增强效应在于：碳纤维表面含氧基团（如羟基）增多，增加了界面化学键的数量；其次改善了基体对纤维表面的浸润性；其三碳纤维处理后表面被刻蚀，增加了粗糙度，因而增大了纤维与基体的粘结界面，从力学角度提高了它的结合力。

界面具有增韧聚合层，能有效地提高了碳/环氧层板的断裂性能，这一过渡层能缓和纤维和基体因热膨胀系数不同引起的热应力和高温固化收缩的内应力，改善界面结合，起到增韧的作用。界面层的设计是提高复合材料性能的新途径。在本工作中增韧与增强效果得到较好的匹配。

界面具有防水层的效果不明显，由于它的憎水性，使剪切性能和断裂性能都比其它两种经冷等离子体处理的试件稍有下降，有待进一步研究改善。

$$\Delta G_A^0 = -RT\ln(K_s \cdot P_{s.g}/\pi_s) \tag{5}$$

式中$P_{s.g}$——探针在标准状态下的蒸汽压　　π_s——表面的二维铺张压

R——气体常数　　T——柱温，绝对温度表示

采用de Boer定义的标准表面压，它的意义是当被吸附态的分子间距等于它们处于标准气态的距离时，所表现出的铺张压力，π_s=0.338mN/m标准参比态，在一个大气压时$P_{s.g}$=101KN/m²。

测定保留体积及其随温度的变化，可以求得吸附焓ΔH_A^0。

$$\frac{d(\ln K_s)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_A^0}{R} \tag{6}$$

以及吸附熵

$$\Delta S_A^0 = \frac{\Delta H_A^0 - \Delta G_A^0}{T} \tag{7}$$

我们采用无限稀条件下的淋洗技术，用一系列正构烷烃以及其他极性有机液体作为分子探针，研究了经聚合物电沉积处理的碳纤维与未经处理的碳纤维的保留性质，计算了吸附过程的热力学函数，比较了两种纤维表面对分子探针的不同相互作用。

实　　验

试样：采用以聚丙烯腈纤维为原料制备的碳纤维，上海碳素厂生产。未经表面涂胶的碳纤维作为参照试样，平均直径为7μm，束丝密度601mg/m（一束丝含1000根纤维），强度227Kg/mm²。碳纤维的表面处理是将苯乙烯—马来酸酐共聚物用电化学方法沉积在纤维表面上。所用的电沉积纤维密度617mg/m，强度232Kg/mm²。

两种碳纤维试样被切成平均长度0.25—0.30mm的短纤维，平均长径比为40:1，以便使试样在色谱柱中的装填尽可能均匀。

反气相色谱实验用的有机液体探针均为市售分析纯试剂，未经进一步纯化。

仪器：气相层析分析仪—103型（上海分析仪器厂生产），以热导池为插测器。载气为氢气，由超纯氢气发生器（DCH-Ⅲ型，中国科学院华盛分析仪器厂生产）提供。以皂膜流量计测定流动相流速。

试样装填于不锈钢色谱柱中，柱内径4 mm，长500mm。未处理碳纤维试样在测试柱中装填量为0.3501g（在参比柱中0.3364g），电沉积处理碳纤维装填量0.5276g（在参比柱中0.5701g）。柱子在测试前，于大的载气流下，110-140℃老化至少八小时。

测试时载气平均流速为7 ml/min.，经色谱柱的压力降ΔP平均为18mmHg。汽化室与检测器的温度分别为170℃和160℃，柱温在20—45℃范围变化。为了维持恒温箱于接近室温的温度，采用螺旋冷却水管，以自来水冷却。探针由微量注射器注入汽化室，注入探针量为0.01—0.05μl，空气用来测定"死时间"。

结果与讨论

用正烷烃（戊烷至壬烷）和几种极性探针测定它们在两种碳纤维表面上的保留性质。在所用探针注入量的范围内，对同一探针，以不同的注入量可以得到一组淋洗峰图。我们观察到两类不同的保留现象。第一类淋洗峰基本呈对称形状，峰的极大值位置不随探针浓度而改变，如图1(a) 所示的正烷烃探针的保留图。这种情况的保留时间很容易由峰的极大值对应的时间确定。第二类淋洗峰是不对称的，有“拖尾”现象，并且峰极大的位置随探针浓度而改变，如图1(b)所示。为了确定这种情况下的保留时间，我们采用了外推至“零复盖”的方法，如图中虚线所示，外推至Z点对应的时间为“零复盖”下的保留时间。显然这种外推法得到的保留时间值有一定的不确定性。在实验中采用尽可能小的探针浓度，结果表明，外推的任意性影响很小，尤其是对于比较同一种材料（碳纤维），不同的表面状况等，用比外推的保留时间值是合理的。

将测定温度下的保留体积V_N换算成标准状态（0 ℃）下的比保留体积V_g^0来进行比较是方便的，

$$V_g^0=\frac{273}{M\cdot T_C}V_N \tag{8}$$

有时则采用比保留体积$V_g=V_N/M$来讨论。上面式中M为固定相的重量，T_C为柱温（绝对温度）。

在无限稀（“零复盖”）条件下的保留体积反映出探针分子与试样表面的相互作用特征。

一、正烷烃探针与表面的相互作用

正烃烷探针在两种碳纤维表面的保留性质相类似：将保留体积对探针分子中含碳原子数作图得到很好的线性关系。图 2 给出几个不同温度下的比保留体积V_g和探针含碳原子数的关系。只有碳原子数最小的探针往往出现明显偏离，考虑到此探针的V_g非常小，即保留体积几乎等于用空气测定的“死体积”，因此相对误差较大。在许多研究中对不同的固定相都观察到烷烃探针保留体积的这种线性关系[4,5]。

用气体吸附法测定未处理碳纤维和电沉积处理碳纤维比表面积分别为0.6和1.0m^2/g（冶全部钢铁研究总院测定）。根据式（4）可由比保留体积V_g和比表面积A求得碳纤维的表面分配系数K_S。图 3 给出两种不同表面的碳纤维试样K_S随温度变化的情况。根据式(5)至（7）可由 K_S和 $d\ln K_S/d(1/T)$ 求得正烷烃在不同的碳纤维表面吸附过程的热力学函数。这些函数和烷烃分子中碳原子数之间的线性关系可以从图 4 看到。这样我们可以用烷烃同系物中每增加一个—CH_2—对吸附过程热力学函数的贡献，即吸附自由能、热焓、熵变化的增量（分别以$(\Delta G_A)_{CH_2}$，$(\Delta H_A)_{CH_2}$和$(\Delta S_A)_{CH_2}$表示）作为特征参数来描述吸附过程的性质，换言之，它们可以用来表征这一同系物探针分子与固定相表面的相互作用。

表 1 列出了两种不同表面的碳纤维吸附过程热力学函数的增量。对比这两组数据，我们发现，电沉积处理碳纤维吸附热焓增量 $(\Delta H_A)_{CH_2}$比未处理碳纤维大50%以上，表明烷烃分子在电沉积碳纤维表面上有较强的吸附作用。由于烷烃分子无永久偶极，它与固体表面的相

互作用属色散力作用。可以推测正烷烃分子在电沉积碳纤维表面上比起在未处理碳纤维表面，取更为“平卧”的取向，因为这样可有较大程度的接触，因而每增加一个—CH_2—，吸附热焓有较大的增长。

表1 零复盖条件下，正烷烃在碳纤维表面吸附的热力学数据（25℃）

试　样	$(-\Delta H_A)_{CH_2}$ KJ/mol	$(-\Delta G_A)_{CH_2}$ KJ/mol	$(-T\Delta S_A)_{CH_2}$ KJ/mol	γ_s^d (dynes/cm)	$(\Delta G_A)^*_{CH_2}$ KJ/mol
未处理纤维	3.6±0.2	2.9±0.1	0.7	44	2.9
电沉积处理碳纤维	5.8±0.1	2.8±0.1	3.0	41	2.8

* 由$\lg V_g \sim n_c$关系直线斜率求得。

由表1中第3列吸附熵项增量数值的差别可以反映得更清楚。探针分子由气态到吸附于固体表面的吸附态，因为平移自由度的丧失，以及振动、转动自由度由于受限制而降低，因此熵减少。对电沉积处理过的碳纤维表面，烷烃分子每增加一个—CH_2单元，吸附造成熵减少的量比未处理碳纤维大得多（约为后者的四倍），这说明探针分子被表面吸附的作用较强，因而分子活动性变化更大。

Gray[4]根据研究结果，提出一个计算London色散力对表面自由能贡献的简便方法。根据他的建议，保留体积与烷烃探针中碳原子数作图所得直线的斜率即表示吸附自由能增量$(\Delta G_A)_{CH_2}$，它可方便地用来计算固体表面能的色散分量γ_s^d式中N为Avogadro常数，a_{CH_2}是

$$\frac{(\Delta G_A)_{CH_2}}{N \cdot a_{CH_2}} 2(\gamma_{CH_2}\gamma_a^d)^{1/2} \tag{9}$$

被吸附的—CH_2基团所占的表面积，即—CH_2的截面积（$a_{CH_2}=0.06\times10^{-18}m^2$），$\gamma_{CH_2}$表示只有—$CH_2$基团组成的表面的表面张力，可采用长链聚乙烯的表面张力γ_{PE}。由文献值线性聚乙烯，按分子量外推法，并换算为25℃时的值得$\gamma_{CH_2}^{25°}=36.5mN/m$。

由式（9）计算的γ_s^d值及由斜率求得的自由能增量$(\Delta G)_{CH_2}$均列于表1中。可以看出两种碳纤维表面能的色散分量相差不大，就是说表面处理可使碳纤维表面的基团、表面活性增加（这将在下面讨论），但对它的分子相互作用的London色散力部分影响不大。我们在其他体系的研究中也观察到相似的结果。

二、极性探针与表面的相互作用

将正烷烃探针与极性探针的比保留体积对它们在该温度下的饱和蒸汽压作图，得图(5)，(6)。烷烃探针的V_g与饱和蒸汽压具有很好的线性关系，而且实验结果表明，不同温度下，烷烃的V_g与对应温度下的饱和蒸汽压$P^°$的关系都在同一条直线上。极性探针的V_g则不同程度地偏离这一直线，说明这些探针在固定相表面的保留性质不仅与探针的挥发性有关，还取决于探针与固定相的某种特殊的相互作用。这样，选定探针，固定相与探针相互作用的大小就反映出固定相的性质。Rohrschneider[6]曾建议用五种探针的保留指数来表征一固定相表面的性质。他选用的五种探针是苯（电子给体），乙醇（质子给体），甲乙酮（偶极取向）、吡啶（质子受体）和硝基甲烷（电子受体）。这种表征方法对以分离为目的的色谱固定相是有效的，而对涉及聚合物与液体（或蒸汽）相互作用的问题，Fowkes[7]理论更为适用。按照他的观点，粘合功有两部分的贡献：

$$W_{12}=W_{12}^d+W_{12}^{ab} \tag{10}$$

第一项是色散力的相互作用，第二项则是两相间的酸碱相互作用。常说的“极性相互作用”实质是酸—碱的相互作用（当然这里是指广泛酸、碱，即电子受体/给体相互作用），氢键作用也包括在内，而偶极—偶极的相互作用比起来要小得多。Fowkes理论被普遍应用于研究聚合物与其他材料的界面问题。

图(5)与(6)中，正烷烃探针保留体积与蒸汽压的线性关系反映了表面与烷烃分子的色散力相互作用，因此我们用“极性探针”保留体积与“对应”烷烃保留体积之差来表示固定相表面与探针之间酸碱相互作用的大小。所谓“对应”的烷烃可有不同的考虑，我们采取与“极性探针”具有相同蒸汽压的烷烃探针作为比较的标准，这时“烷烃”C_nH_{2n+2}中的n可以是整数，也可以是非整数，就是说它可能是实际的烷烃，也可能是假设的烷烃。这样

$$\Delta=\lg V_g-V_g^*=\lg V_g/V_g^* \tag{11}$$

作为衡量酸碱相互作用的特征参数。V_g^*是按上述定义的“对应烷烃探针”的保留体积。

两种不同表面的碳纤维与各种探针相互作用的情况可由表2的数据来比较。可以看出表面未经处理的碳纤维与所选用的探针（有“酸”探针，也有“碱”探针）都没有很明显的特殊相互作用，它们的保留行为大致随探针的蒸汽压而改变，Δ很小；而电沉积处理的碳纤维表面与含苯环的探针（苯、甲苯、二甲苯）及四氯化碳的相互作用亦很小，而与乙醇、乙醚、丙酮有较强的相互作用，与酯类和吡啶的作用也较强。这表明处理后的碳纤维表面具有较多的活性位置，它与含O、N的碱性探针有较强的相互作用。因为电沉积采用苯乙烯—马来酸酐共聚物，因此表面上酸性位置浓度较大，故与亲质子的碱性探针有较强相互作用。图(5)中，丙酮、乙醇，乙醚和乙酸乙酯等探针在未处理碳纤维表面的保留体积比对应的烷烃小，Δ＜0，部分原因可能是一些探针自身的氢键相互作用，妨碍了它们在表面的吸附。在PTFE

表2　极性探针与碳纤维的相互作用因子$\Delta=\lg V_g/V_g^*$

探　针	$\Delta=\lg V_g/V_g^*$的值	
	起沉积碳纤维	未处理碳纤维
苯	0.05	0.11
甲苯	0.09	0.05
二甲苯	0	−0.02
四氯化碳	0.05	0.09
乙醚	0.37	−0.53
乙醇	0.48	−0.38
丙酮	0.64	−0.45
乙酸乙酯	0.51	−0.65
二氧六圈	0.44	0.06
吡啶	0.35	

等实验中亦有相似的现象[5]。由于一些探针在表面的强相互作用，造成了淋洗峰的拖尾，并且Δ值较大。而对拖尾峰保留时间的测定有一定的不确定性，因此Δ的数值不可能很精确，但对于比较同种碳纤维经不同表面处理后的表面活性，是有足够说服力的。

电沉积处理使碳纤维表面活性增加，与含氧探针有强的相互作用，这有利于环氧树脂在纤维表面上浸润，复合材料界面粘合性改善，这也是复合材料性能提高的原因之一。

结　论

1．反气相色谱法用于研究增强材料表面改性的效果是十分简便而有效的，它可以表征表面的活性，从而预测增强材料与基体树脂可能的相互作用。

2．电沉积处理的碳纤维与未处理碳纤维相比，表面能的色散分量无大差别，但对烷烃探针有较强的吸附，这可能与探针分子在表面的取向有关。

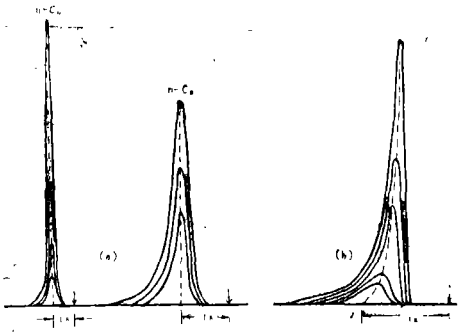
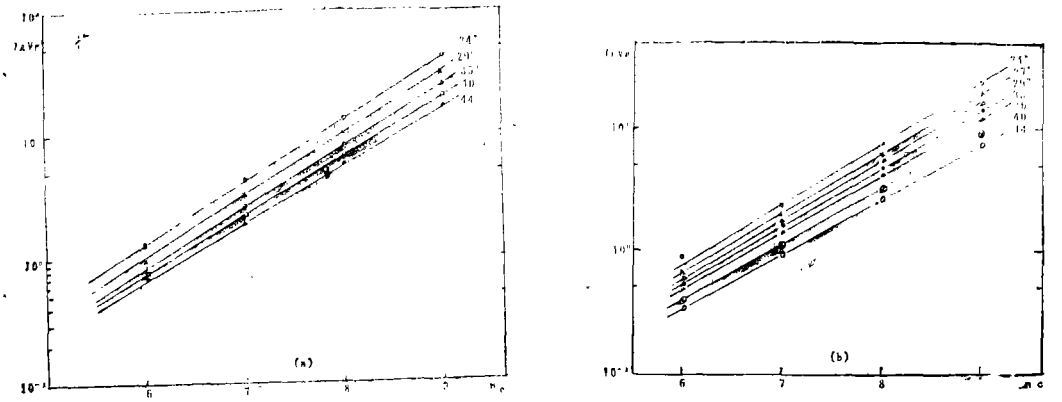


图1　电沉积碳纤维柱，注入不同量探针的淋洗图。
(a) 正烷烃，(b) 二氧六圈

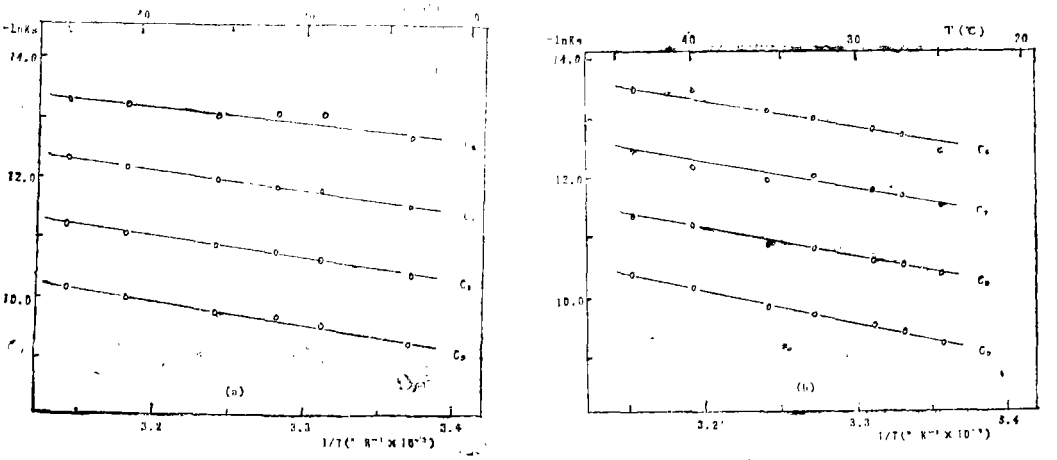
3．电沉积碳纤维表面与含氧的多种探针（丙酮、乙醚等）和含氮的探针（如吡啶）有明显的强相互作用，表明该表面酸性位置的浓度较高，这将有利于环氧树脂的浸润，因而有利于提高界面的粘合强度。

致谢：作者感谢何嘉松同志为本工作提供所需的碳纤维试样。



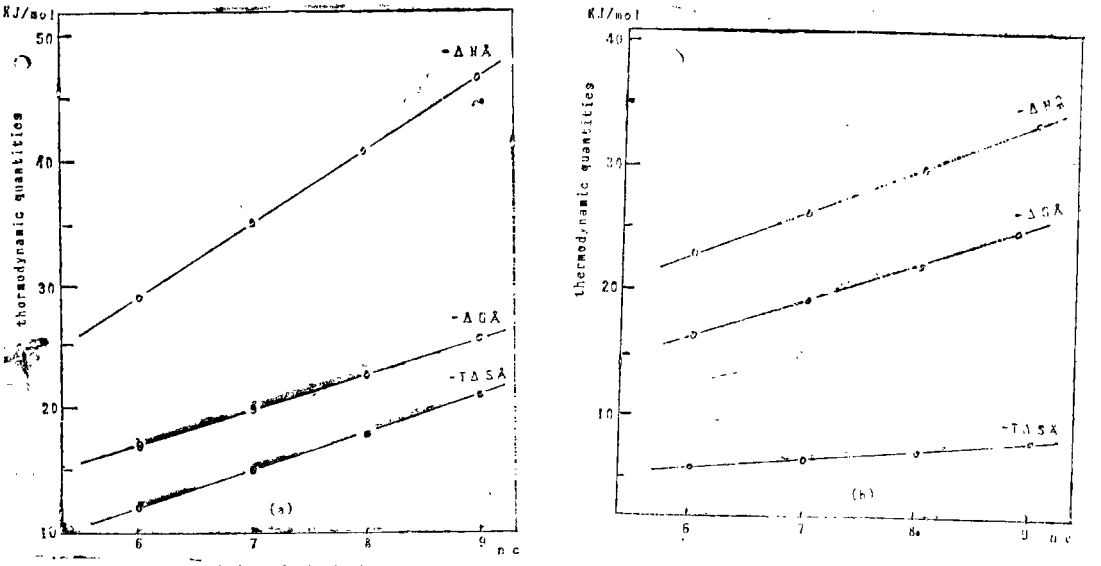
(a) 电沉积处理碳纤维　　(b) 未处理碳纤维

图2　不同温度下比保留体积与正烷烃探针中碳原子数的关系。



(a) 电沉积表面　　(b) 未处理表面

图3　碳纤维表面分配系数与温度的关系



(a) 电沉积处理　　(b) 未处理

图 4　正烷烃在两种碳纤维表面吸附的热力学函数与探针中碳原子数的关系，温度25°C

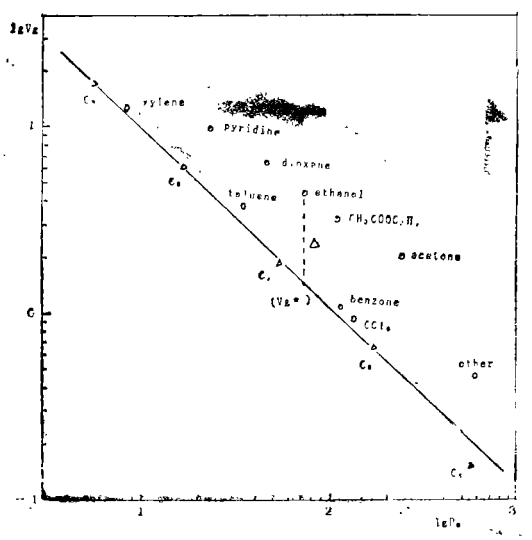


图 5　各种探针在电沉积碳纤维固定相中的比保留体积与探针饱和蒸汽压的关系。(25°C)

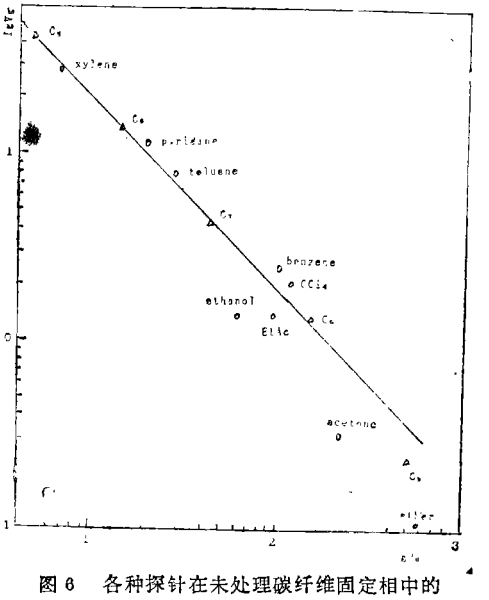


图 6　各种探针在未处理碳纤维固定相中的比保留体积与探针饱和蒸汽压的关系。(25°C)

参 考 文 献

〔1〕何嘉松，王学贵，吴人洁，航空学报，5，75 (1984)

〔2〕J.R.Conder and C.L.Young, "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography" Wiley, New York, 1979

〔3〕同上，Chapt.2.

〔4〕J.Anhang and D.G.Gray, in "Physicochemical Aspects of Polymer Surface" Vol.2. P. 659, Ed.by K.L.Mittal, Plenum Press, New York, 1983

〔5〕C.S.Flour and E.Papirer, J.Colloid Interf. Sci., 91 69 (1983)

〔6〕A.Hantkopt, J.Chromatogr.Sci.12 113 (1974)

〔7〕F.M.Fowkes, J.Phys.Chem. 66 382 (1962)

EFFECT OF FIBER-MATRIX INTERFACE ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF CARBON/EPOXY COMPOSITE MATERIALS

Xian Xingjuan, Li Duanyi — *Institute of Mechanics*

Sun Mujin, Hu Baorong — *Institute of Chemistry*

Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

ABSTRACT

A study is concerned with the effects of three types of treated interfaces (carbon fibers were treated-BS-6 and toughening layer-BS-1 , water prevention layer-BSM2 was polymerized by means of a cold plasma) on interfacial and mechanical beheviour of carbon/epoxy composites. Comparative tests of interlaminar shear and fracture were carried out under microscope and SEM. The results show that the interlaminar shear strength(ILSS) and fracture toughness(K)of the three kinds specimens with treated interfaces are 30% and 40% higher than those of untreated specimens (BS-6) respectively. The reinforcing effect of SB-1 type specimens is optimum, the ILSS tis increased from 71MPa (SM-5)to 103 MPa(SB-1), and K is increased from 985 MPa $\sqrt{m}$ to 1548 MPa$\sqrt{m}$. Furthmore, four types of microscopic interfaces and dynamic failure are characterized by using SEM. The relationship of interfacial layer and mechanical properties as well as reinforcing mechanism are discussed.

SURFACE NATURE OF CARBON FIBERS STUDIED BY USING GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

Cai Weizhen, Liang Enfang and Shi Xiangyu

Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

ABSTRACT

Gas-solid chromatography (invers gas chromatography) was used to study the surfaces of copolymer-electrodeposited and untreated carbon

fibers. By adopting a series of n-alkanes and "polar" liquids as molecular probes, the retention volumes on the surfaces of carbon fiber samples were measured under the case of "zero coverage". From the dependence of elution retention on the temperature as well as the vapor pressure of the adsorbates the difference of the surface characteristic between deposition treated and untreated carbon fibers was revealed. It is shown that the enthalpy and entropy increment resulted by adsorpting per-CH_2-segment of n-alkanes on the copolymer-deposited surface is much higher than on the untreated one. Besides, the treated carbon fiber displays strong interaction with electron-donor probes, on the contrary, the untreated surface has no affinity for all of the used probds.

WATER ABSORPTION OF CHOPPED-GLASSFIBER REINFORCED THERMOPLASTICS

Wang Zelin and Wang Maozhen

Shanghai Research Institute of Glass Fiber Reinforced Plastics

ABSTRACT

Water absorption of the cuboidal specimens of chopped-glassfiber reinforced polysulfone (FR-PSu) and polycarbonate (FR-PC) in distilled water has been studied. Water absorption equation of the materials is similar to heat conduction equation. It is expressed by a equation which is consisted of three water absorption equations of one dimension specimen. At initial stage of water absorption it is coincident with Chi-hung Shen's equation. Therefore, the diffusivity and equilibrium water content can be deduced from the data.