第6卷 第1期 复合材料学报 Vol.6 No.1
1989年3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1989

碳纤维/环氧树脂复合材料界面化学反应研究

李建军 方光贵 汪昆华

(清华大学)

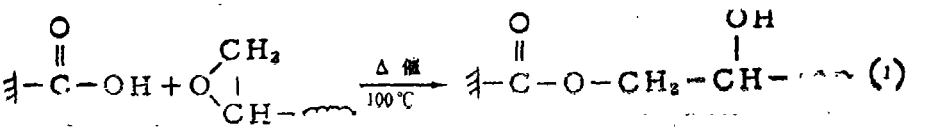
摘 要

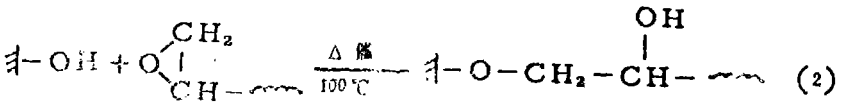
我们用裂解气相色谱法研究了复合材料界面化学反应，实验结果表明：碳纤维表面基团可与环氧树脂发生界面化学反应，温度升高对反应有加速作用且在高温下温度的加速作用更显著。硝酸煮沸氧化处理1小时碳纤维表面基团与β萘酚缩水甘油醚环氧反应，140℃、160℃、180℃反应5小时和250℃反应20分钟，碳纤维表面基团反应量分别可达0.009gmeq/g,0.014meq/g、0.033meq/g和0.043meq/g.

一、前 言

碳纤维/环氧树脂复合材料具有优良的综合性能，广泛应用于航天、航空、军事工业及体育用品制造业。但由于复合材料层间剪切强度（ILSS）低，致使材料抗剪能力差，材料强度不能得到充分发挥，这就在一定程度上限制了复合材料的应用。复合材料层间剪切强度低，一般认为是由于碳纤维表面光滑而惰性与树脂基体粘结差造成的，多年来人们致力于改善复合材料界面粘结状况，做了大量工作，取得了一定效果，与此同时发展了许多界面理论，这些理论中对复合材料界面研究影响较大的是官能团理论[1]，该理论认为复合材料界面粘结强度取决于碳纤维表面官能团与树脂间的相互作用。这些相互作用分为极性相互作用，氢键和共价键等。碳纤维表面基团可与树脂基体形成共价键粘结，很多人都已提出了这种看法，认为界面区域可出现如下化学键合而强化界面粘结[1][2]：

本文1987年12月1日收到





虽然理论界早已提出了复合材料界面可发生化学键合的看法，但由于界面化学反应检测困难，界面化学键合一直未得到实验证实。由于化学键合键能较氢键和其它极性相互作用大得多，界面只要发生较少量化学键合界面粘结就不成问题。研究复合材料界面能否发生化学键合具有重大理论意义和实用价值。

碳纤维表面基团若能与环氧发生界面化学反应，反应后环氧将以化学键的形式连于不溶不熔的固态纤维上。这样界面化学反应的分析有两个特点：一是分析样品为不熔不溶且吸光严重的固态碳纤维，二是由于碳纤维表面基团量极微反应量很小。鉴于以上特点我们选择的分析方法必须满足以下条件：(1) 可鉴别反应前后环氧，(2) 碳纤维对反应检测影响不大，(3) 检测灵敏度高。裂解气相色谱法满足以上要求：(1) 文献报道[3]环氧开环前后在裂解气相色谱上分别出不同的特征峰组，据此可鉴别反应前后环氧，(2) 碳纤维在惰性气氛中耐温性好，在惰性气体保护下高温短时间几乎不分解，对反应检测影响很小，(3) 裂解气相色谱灵敏度高。裂解气相色谱法满足实验要求，我们用裂解气相色谱法研究了碳纤维表面基团与环氧树脂的界面化学反应。

二、实验及结果

1. 实验试剂及仪器

〈1〉实验试剂

碳纤维　上海高强Ⅰ型，经65-68%HNO_3氧化处理1hr（羧基0.080meq/g、内酯基0.063meq/g、羟基0.073meq/g）

β萘酚缩水甘油醚环氧　自制（环氧值0.443）

〈2〉实验仪器

GC-7A裂解气相色谱仪　配PYR-2A管炉裂解，C-R3A色谱尾处理机

Finnigant Mat4510质谱仪　配PYR-2A管炉裂解

2. 实验方法

裂解气相色谱法通过将大分子在惰性气体保护下热裂解成低分子碎片，经气相色谱将低分子碎片分离，质谱鉴定低分子碎片以确认其裂解前大分子的结构。其基本原理是不同结构的大分子裂解后产生不同结构的特征碎片，在色谱上产生不同类型的特征峰组，根据特征峰组的组成及含量分别进行定性及定量分析。

裂解气相色谱法研究复合材料界面化学反应，是除去纤维表面未与纤维表面基团反应的环氧后，通过分析纤维表面开环的环氧量确定碳纤维表面基团反应量。因而此法要求未与纤维表面基团反应的环氧要尽可能干净地除去，为此我们选用单官能环氧不加固化剂与碳纤维

表面基团反应，这样可以保证体系中的环氧生成易溶解的线型结构，通过多次溶剂洗涤将未与纤维表面基团反应的环氧除去。但是无论经多少次洗涤都难以保证将未与纤维表面基团反应的环氧完全除去，因此粘在纤维表面的发生了自身固化反应的环氧必然影响界面化学反应的检测。为了减小自身固化环氧的影响，必须减少环氧自身固化反应。凝胶渗透色谱[4]研究碳纤维表面基团对环氧树脂的催化固化作用，结果表明碳纤维表面基团对环氧树脂有催化固化作用，因此本实验选用大量环氧煮少量碳纤维的方法，以减小碳纤维表面基团对环氧的催化固化作用，减少环氧的自身固化反应。

文献报道[3]环氧树脂固化前后在裂解气相色谱上分别出乙烯（A）、丙烯醛（C）峰组和乙醛（B），丙酮（D）峰组。我们用质谱鉴别了纯环氧的裂解色谱特征峰，其结果见图1。

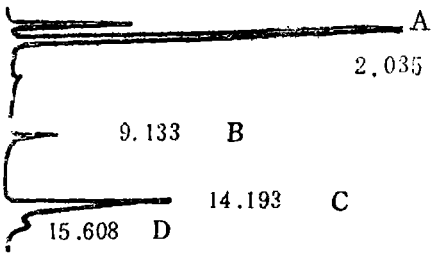


图1 β-萘酚缩水甘油醚环氧裂解色谱图

根据以上分析讨论和质谱鉴定，我们选定实验方法为：1g环氧＋35mg 1mm长的碳纤维混匀后烘箱加热反应，反应后DMF仔细洗涤、抽滤、烘干纤维，每次取样4mg做裂解色谱，同时做反应后液相环氧谱图对比，记录A、C和B、D两个特征峰组各峰的峰面积。

3. 实验结果

用上述方法测定碳纤维表面基团与环氧140℃、160℃、180℃反应5小时及250℃反应20分钟的反应情况。反应后液相环氧（EP）和洗后碳纤维（CF）的裂解色谱特征峰面积见表1。

表1 不同反应条件下的特征峰面积

AREA		A	B	C	D	TOTAL
140°C	EP	4162	8114	22469	1492	38514
5hr	CF	27325	31949	33510	5026	125806
160°C	EP	11155	12247	47539	5935	78618
5hr	CF	19421	30000	34122	7073	109292
180°C	EP	7587	8925	31703	4624	53898
5hr	CF	22358	52108	40081	3336	144019
250°C	EP	13586	31318	43261	15853	130439
5hr	CF	14025	75566	47642	9624	228916

讨　论

1. 数据处理

(1) 纯碳纤维的影响

碳纤维在高温下发生少量分解反应，在环氧特征峰区域出峰。我们做了纯碳纤维的6次裂解情况，其结果见表2。

表2　纯碳纤维的特征峰面积

AREA		A	B	C	D	TOTAL
Pure-CF	1	2610	10425	12890	0	28475
	2	3427	12977	12867	0	32560
	3	3127	11667	12795	1655	33433
	4	3350	11392	11897	1519	32153
	5	2784	12851	10630	1006	30842
	6	2792	12818	14957	0	33880
EVERAGE		3098	12022	12673	697	31891

由于纯碳纤维在环氧裂解色谱特征峰区域出峰，在今后的反应量计算中应扣除纯碳纤维的影响。

(2) 面积校正

根据色谱定量原理，色谱峰面积与物质量间有一固有关系。这一关系与物质种类和检测器类型有关。

本实验选用氢焰检测器，由《气相色谱实用手册》可查得使用氢焰检测器各物质的相对质量校正因子（Sw），其结果见表3、表4。

表3　相对质量校正因子

SAMPLE	A	D
Sw	0.91	0.44

表4　相对质量校正因子

SAMPLE	B	C	D
Sw	0.61	0.86	0.83

由表3、表4数据可求得以丙烯醛为基准物之相对摩尔校正因子（S_M），其结果见表5。

表5　以丙烯醛为基准物的相对摩尔校正因子

SAMPLE	A	B	C	D
S_M	1.00	0.56	1.00	1.00

据表五数据进行面积校正，并去除纯碳纤维的影响，方法如下：

EP：$A'=A$　$B'=B/0.56$　$C'=C$　$D'=D$ ……(3) (4) (5) (6)

CF：$A'=A-\bar{A}_{CF}=A-3098$ …… (7)

$B'=(B-\bar{B}_{CF})/0.56=(B-12022)/0.56$ …… (8)

$C'=C-\bar{C}_{CF}=C-12673$ …… (9)

$D'=D-\bar{D}_{CF}=D-697$ …… (10)

EP、CF：$TOTAL'=A'+B'+C'+D'$ …… (11)

由表1，据式3-11可算得校正峰面积值，其结果见表6。

表6　不同反应条件下的校正峰面积

AREA		A	B′	C′	D′	TOTAL′
140°C	EP	4162	14489	22469	1492	42612
5hr	CF	24227	35584	20837	4329	84977
160°C	EP	11155	21870	47539	5925	86499
5hr	CF	16323	32104	21449	6376	76252
180°C	EP	7587	15938	31703	4624	59852
5hr	CF	19260	71582	27408	2639	120889
250°C	EP	13586	55925	43261	15853	128625
0.33hr	CF	10927	113471	34969	8027	168294

(3) 反应量计算

校正峰面积表示物质的相对摩尔数，其绝对数值需经标定后方能求得。为计算反应量我们做了碳纤维上涂0.0216meq/EP/gCF样品（简称10%样）的裂解情况，其结果见表7。

表7　10%样的特征峰面积

AREA		A	B	C	D	TOTAL
10%	1	11932	15851	24299	3006	68997
	2	14837	18010	22673	3080	67938
	3	11488	15180	23035	4217	66072
	4	10578	17685	21191	3802	66121
	5	11138	15954	24058	2657	65404
EVERAGE		11995	16535	23051	3352	66906

由表7平均值数据根据式7-11求得10%样出峰校正总峰面积$\overline{TOTAL'}=29989$，此值相当于碳纤维表面基团反应0.0216meq/g时反应上去的环氧以n＝0计出峰校正总峰面积（TOTAL′反）。

碳纤维表面基团反应量（P）计算方法如下：

$$P=\frac{TOTAL'反}{29989}\times 0.0216meq/g \qquad (12)$$

根据碳纤维表面基团与环氧反应的特性，为简化计算，做如下假定：

〈1〉 体系中只n＝0的环氧与碳纤维表面基团反应。我们使用单官能环氧，n＞0的环氧实际上没有环氧基，当然不存在环氧基与碳纤维表面基团反应，体系中n＞0的环氧只占约7%且其醇羟基活性较小，忽略其反应误差不大。

〈2〉 物理吸附在碳纤维表面未被溶剂（DMF）洗掉的环氧与液相环氧有同样结构。反应后的液相环氧溶解性很好，可以认为洗掉的环氧与未洗掉物理吸附在纤维表面的环氧有同样结构。

根据假定（1）、（2）及式12，据表6数据可算得不同条件下碳纤维表面基团反应量，

其结果见表 8 。

表8　不同反应条件下碳纤维表面基团反应量

SAMPLE	140°C 5hr	160°C 5hr	180°C 5hr	250°C 0.33hr
FCmeq/g	0.009	0.014	0.033	0.043

2. 讨论

将表 8 数据换算成20分钟的反应量，做反应量随温度变化的关系图（图 2 ）。由图 2 中曲线1,2可以看出140℃碳纤维表面基团即可与环氧反应，且随温度升高反应加快。由图 2 中还可看出随温度升高曲线斜率逐渐增大，说明在较高温度下温度对反应的加速作用更显著。

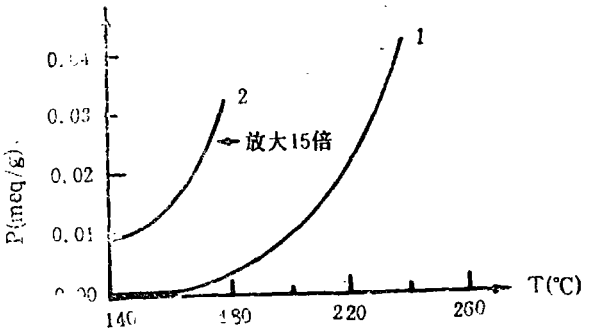


图 2　反应量与温度的关系图

我们的实验结果证实了界面化学反应的存在，为界面化学键合理论提供了强有力的实验证据。更为重要的是本实验为今后界面化学反应的研究提供了有效的分析手段，为今后界面化学反应研究奠定了基础。

目前ILSS极佳的体系一般为高温固化体系[4][5][6]，我们由实验结果推测在高温下发生适量界面化学反应，改善界面粘结状况是其重要原因之一。今后纤维生产厂家可在纤维上浆处理后，经高温短时间处理纤维，使纤维表面基团与上浆剂环氧发生适量化学反应，提高复合材料的层间剪切强度。同理也可通过在上浆剂中加入催化剂，催化界面化学反应，改善复合材料界面性能。

我们的工作只是为界面化学反应的研究提供了有效的分析手段和一些初步探讨工作，如何加速界面化学反应，如何利用界面化学反应，还有待于今后进一步研究。

结　论

1. 碳纤维表面基团可与环氧反应。
2. 升高温度可加速反应，且在高温下温度的加速作用更显著。

参 考 文 献

1. Kazuyuki Horce, Fibre Science and Technology, 9, 253(1976)
2. Riess G.et al, Paper 8, Int.Conf.on Carbon Fibre Their Place in Modern Technology London, 1974.
3. 盐野　悟，狩野　勇等，高分子论文集，40，35(1983).
4. 特开昭54-65797
5. 特开昭54-65798
6. 南迟毅，工业材料，31，18(1983)

the larger the rubbery particles in cast resins, the higher the tensile modulus of specimens is. The toughness of specimens with small rubbery particles is slightly higher than those with large rubbery particles.

THE STUDY OF CF/EP COMPOSITE INTERFACE CHEMICAL REACTIONS

Li Jian-jun, Fang Guang-gui, Wang Kun-hua

Department of Chemical Engineering, Tsing Hua University

(Received December 1, 1987)

ABSTRACT

We used PGC to study CF/EP composite interface chemical reactions. From our experimental results we have confirmed that chemical bonding exists in the interface of composites. The surface groups of carbon fibres can react with the epoxide resin (glycidyl ether of β-naphthol) at the temperature as low as 140℃. Temperature has an acceleration effect on the reactions, and the acceloration of temperature is more effective at higher temperature. We used the carbon fibres that had been oxidized in HNO_3 for 1 hr to react with the glycidyl ether of β-naphthol for 5 hours, the reaction content of the CF surface groups was 0.009meq/g, 0.014meq/g, 0.03 meq/g at 140℃, 160℃ and 180℃ respectively.

A STUDY OF SUITABLE REINFORCEMENT SYSTEMS FOR NON-ASBESTOS FRICTION MATERIALS IN CHINA

Huang Yi and Yuen-Ming Chang

East China University of Chemical Technology

(Received October 22, 1987)

ABSTRACT

In this paper, the authors first analysed the necessity of making a study of non-asbestos friction materials in China right now and the most important point is to select a suitable reinforcement system. After taking a