第5卷 第1期 复合材料学报 Vol. 5 No. 1
1988年3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1988

用气相氧化法对碳纤维进行表面处理

贺福 王润娥

（中国科学院山西煤炭化学研究所，太原市）

摘 要

碳纤维的表面处理方法很多。我们选择了行之有效的气相氧化法。实验结果表明，碳纤维经气相氧化处理后，不仅可使复合材料的层间剪切强度提高36—56%，而且也可使碳纤维本身的抗拉强度提高11—31%。所以，本法效果显著，可与碳纤维生产线相配套。

一、前 言

碳纤维复合材料不仅是发展航天航空事业必不可少的结构材料、摩擦材料和耐烧蚀材料，而且也是民用工业更新换代的新型材料。因为它兼备高比强度、高比模量、抗疲劳、耐蠕变、拒腐蚀和热膨胀系数小等一系列优异性能。就综合性能而言，可以说是冠盖群伦了。但是，由于碳纤维的比表面积小(0.5～1.2米^2/克)和表面边缘活性碳原子数目更少（R值一般小于0.85），致使活性比表面更小(0.013—0.138米^2/克)，仅占总表面积的2.6～13.4%；同时，由于它的表面能低（0.13—16焦耳/米^2），与基体树脂的润湿性差，接触角大（65—70°），表面呈现出憎液性，彼此粘接不牢，导致层间剪切强度（ILSS）低。另一方面，在碳纤维增强塑料（CFRP）中，因碳纤维的直径细（6—7微米），含量高（50—60%），纤维与树脂的接触界面非常大。在我们具体实验条件下，在每一立方厘米CFRP中两相接触界面高达3700平方厘米。所以，界面大，粘接差，表面处理就显得格外重要。事实也正是如此，国外市场上销售的碳纤维都是经过表面处理的。

作为结构材料，要求ILSS在700kg/cm^{2}以上，最好在800kg/cm^{2}以上。未经表面处理的碳纤维，CFRP的ILSS在800kg/cm^{2}以下，达不到使用要求的下限值。因此，要对碳纤维进行表面处理，使其表面的憎液性变为亲液性，把ILSS提高到800kg/cm^{2}以上。同时，表面处理可大大改善纤维与树脂之间的界面粘接，从而可有效地传递载荷，充分发挥增强纤维的优异力学性能。例如，CF未经表面处理，在CFRP中的强度利用率仅为55—60%；CF经

本文1987年2月15日收到

表面处理后，强度的利用率可提高到80—90%。

碳纤维的表面处理方法很多[1]，我们采用了气相氧化法。此法的特点是设备简单，操作方便，效果显著，且可与碳纤维生产线相匹配。本文将报导这一实验结果。

二、实验部分

1. 材料

本实验所用碳纤维是由上海碳素厂提供未上保护胶的高强Ⅰ型工业品和我所研制的碳纤维。基体树脂采用环氧648，固化剂为潜性三氟化硼单乙胺（$BF_3 \cdot MEA$）。

2. 表面处理

本实验所用表面处理装置是连续化设备，即表面处理后直接浸渍胶液并绕成无纬布。所以，本实验装置具有小巧、灵活和适应性强的特点，可满足多种实验条件。同时，操作十分方便，整个实验可由一人进行，且一天可做数个条件实验。

3. 分析测试

(1) 碳纤维单丝力学性能的测试

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电子拉力机上进行测试。数据用微机处理，取20根单丝数据的平均值。

(2) 碳纤维表面含氧官能团浓度的测量

碳纤维在表面处理前后的表面含氧官能团浓度测量采用酸碱滴定法。在用酸反滴前，样品应在稀碱液中浸泡72小时，（在带有磨口的碘量瓶中）且不时的摇动，使碳纤维表面含氧官能团充分与碱作用。同时，取三个样品数据的平均值，以减小实验误差。

(3) 测量CFRP(UD)的ILSS

无纬布单向叠层于模具中，并热压成型为板材。热压条件用联合差热分析仪和介电分析仪来评选。成型后的板材用砂轮切割机切成标准的测试样品（20×6×2 mm），然后用三点短梁法（跨厚比为五比一）在万能材料试验机上测其ILSS（取十个样品的平均值）。

(4) 用扫描电子显微镜观察剪切断裂形貌

剪切试验后的样品，保留原来的剪断形貌，固定在特制样品台上，镀金，然后用SEM进行观察剪断面的特征（电镜型号为SEM-505和DXS-1）。

三、实验结果和讨论

1. 气相氧化对碳纤维力学性能的影响

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。碳纤维经气相氧化后，上述三项指标分别提高了11—31%、5—14%和4—11%（图1和图2）。

抗拉强度的提高归因于碳纤维表面裂纹的消除和裂纹尖端因氧化刻蚀而钝化。同时，碳

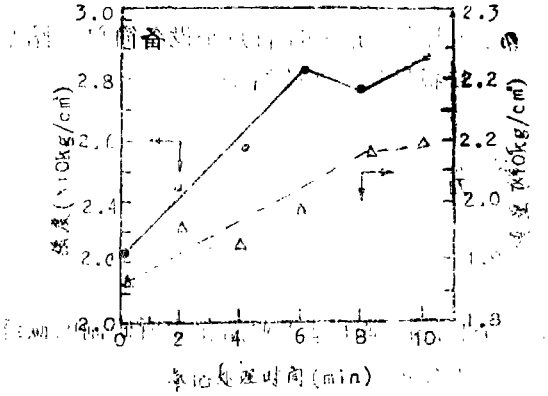


图1 气相氧化时间对碳纤维抗拉强度和杨氏模量的影响

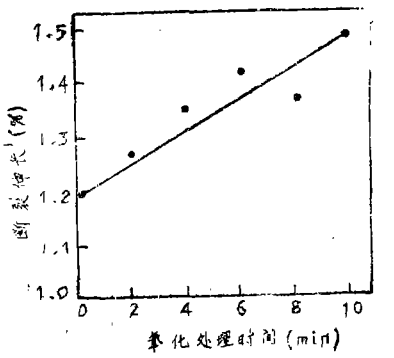


图2 氧化时间对碳纤维断裂伸长的影响

纤维的weibull模数m值由未处理时的3.4提高到6.3[2]。这表明碳纤维强度的分散性显著降低，信赖度大为提高。强度的提高必然导致断裂伸长的增大。这也是开发大伸长(2%)碳纤维的主要技术途径之一。换言之，碳纤维的断裂伸长随着抗拉强度的提高而增大。在氧化过程中，表面裂纹的消除和微晶的增大与完整化，有利于模量的提高。

表1列出了臭氧氧化处理前后碳纤维主要力学性能的变化。

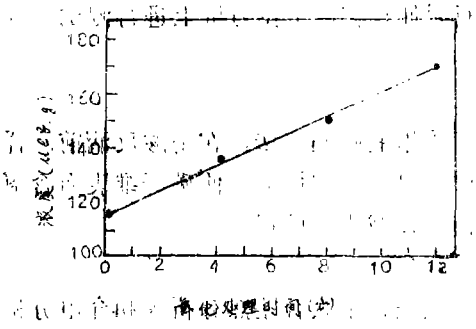


图3 氧化处理时间与碳纤维表面含氧官能团浓度的关系

表1 臭氧化对碳纤维力学性能的影响

实验编号		抗拉强度 (kg/mm²)	杨氏模量 (kg/mm²)	断裂伸长 (%)
0—8	未处理	311	20979	1.46
	处 理	336	20991	1.61
0—13	未处理	243	18553	1.30
	处 理	261	18504	1.40
0—28	未处理	247	19119	1.27
	处 理	300	20906	1.42

2. 表面含氧官能团的变化

在气相氧化过程中，碳纤维表面价键不饱合的碳原子首先被氧化成含氧官能团。用酸碱法测定结果指出，碳纤维经气相氧化后表面含氧官能团的浓度增加16—45%（图3）。其氧化机理可能是按式(1)进行。

根据复合过程的化学键理论，当碳纤维与基体树脂复合时，这些羧基、羟酚基、羰基等与基体树脂的活性基团之间发生化学键合，生成了强的化学键，因而使两相之间紧密粘接。如果基体树脂属于酚醛或环氧类，两相之间的化学键合反应可能按式(2)至式(5)进行。

3. 层间剪切强度

碳纤维经气相氧化后，CFRP(UD)的ILSS可由未处理的484kg/cm²提高到844kg/cm²，在最佳氧化条件下，可由679kg/cm²提高到1059kg/cm²（表2）。显然，表面处理效果是

显著的。

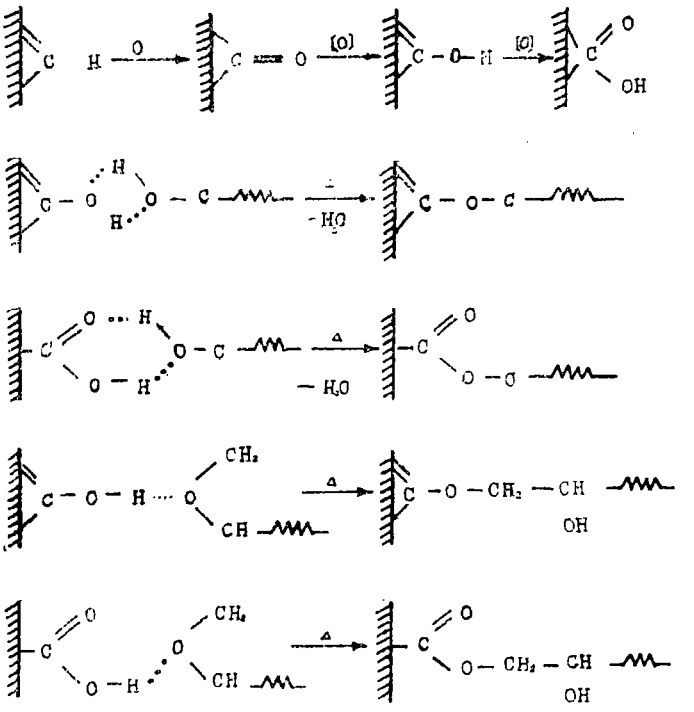


图3′

表2　表面处理对层间剪切强度的影响*

实验序号	碳纤维性能	表面处理条件	ILSS(kg/cm²)	CV(%)	提高(%)
79	上海碳素厂提供1K碳纤维，未上保护胶，抗拉强度277kg/cm²	氧气为气源　通过特制的臭氧发生器	1029	6.2	51.8
80			936	10.3	37.9
81			971	8.3	43.0
82			998	8.2	47.0
84			1059	7.9	56.0
85			999	0.4	47.1
86			678	5.3	空白实验
87	辽源特种纤维厂提供1K碳纤维，强度251kg/cm²	同　上	897	0.4	35.5
88			662	7.8	空白实验
93			892	6.2	37.9
94	上海碳素厂提供1K碳纤维抗拉强度283kg/cm²	空气为气源通过特制的臭氧发生器	898	8.2	38.8
95			863	7.4	33.4
96			879	7.1	35.9
97			865	5.1	33.7
107			647	6.0	空白实验

*(1)在岛津500型万能材料试验机上进行层间剪切实验
(2)层间剪切强度实验采用国家标准GB3357—82

当CFRP承受外力时，由于两相界面之间牢固地粘接，可有效地传递载荷，从而形成承受外力的整体，临界承载能力大大提高，剪切断裂的特征是抗剪。与此相反，两相粘接薄弱，界面不能有效地传递载荷，不能充分发挥增强纤维的增强作用，被外力“各个击破”，分层剪断。图4是表面处理和未处理样品在剪切实验后的宏观断裂形态。显然，处理样品属于抗剪（图4的左），未处理样品属于多剪（图4的右）。图5是剪切实验的实际记录图。表面处理后样品的承载能力比未处理的几乎大一倍，因而层间剪切强度提高76%。由图5还可看出，未处理样品属于多剪，处理后属于抗剪。这与图4完全一致。

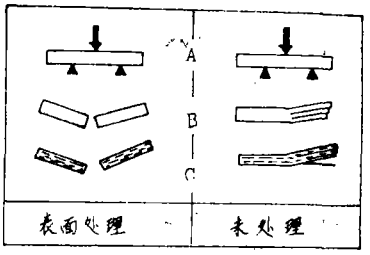


图4 剪切样品的宏观断裂形态

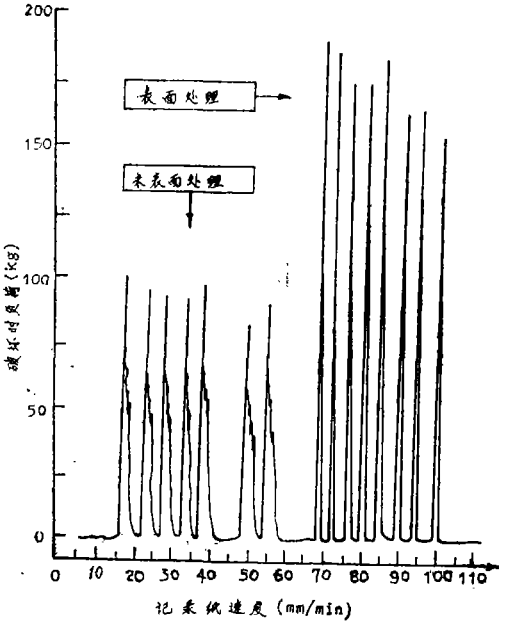


图5 表面处理与未处理CFRP的承载能力比较

4. 用扫描电子显微镜观察剪切断裂形貌

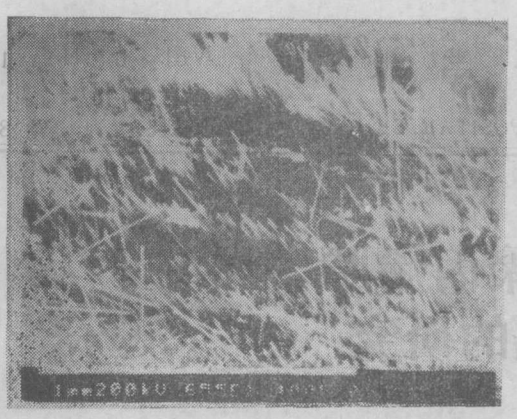
SEM照片1—6是表面处理和未处理CFRP的剪切断裂形貌。由照片1—3可以看出，未处理样品属于多剪（照片1），拔出的纤维长而多，且表面粘附的树脂少（照片2），纤维与基体的界面之间有裂纹，在基体里残留下拔走纤维后的空洞（照片3）。这些现象表明，未处理碳纤维与基体树脂之间粘接不牢。碳纤维经气相氧化处理后，两相粘接得到显著改善，剪切断面平滑（照片4），拔出的少而短，断面呈现出阶梯形（照片5），纤维表面粘有树脂(照片6)。用SEM研究CFRP的剪切断裂形态的详情，可参阅有关论文[3]。

四、结　　论

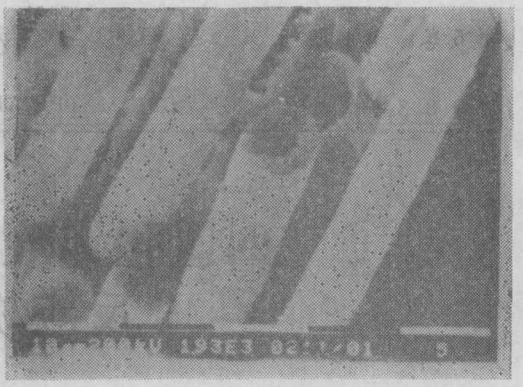
1. 用气相氧化法对碳纤维进行表面处理后，不仅可使CFRP的ILSS提高36—56%，而且可使碳纤维本身的力学性能也得到显著改善。

2. 碳纤维经气相氧化处理后，表面含氧官能团浓度可提高45%，从而改善了纤维与树脂之间的粘接，使剪切断裂形态由多剪转化为抗剪。

3. 气相氧化法设备简单，操作方便，处理时间短，效果显著，是行之有效的表面处理方法之一。它可与碳纤维生产线相匹配，能够用于工业生产。

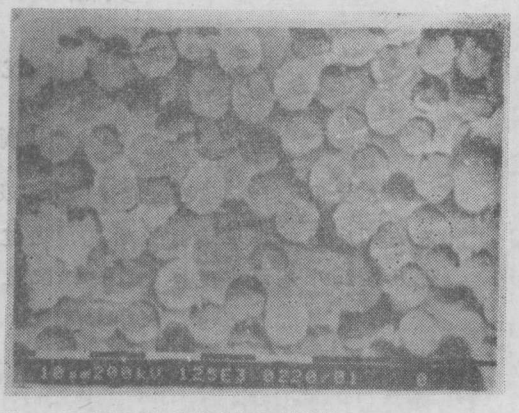


照片1　多剪　(不处理)



照片2　拔出的纤维长，表面为裸体(未处理)

照片3　纤维与树脂界面之间有裂纹，基体里有拔出纤维后残留下的遂洞(未处理)



照片4　剪断面平滑，为抗剪(表面处理)

照片5　拔出的纤维短，断面为阶梯形(表面处理)

照片6　拔出的纤维成簇，粘有树脂(表面处理)

参 考 文 献

〔1〕王茂章、贺福，《碳纤维的性质、制造和应用》，P.301，科学出版社(1984).

〔2〕贺福、王润娥，国际复合材料及结构学术会议(ISMCM)论文集，P.75(1986).

〔3〕贺福、王润娥，北京分析测试展览会(BCEIA)，No.62(1985).

SURFACE TREATMENT AND INTERFACE EFFECT OF CARBON FIBERS

He Fu and Wang Run'e

Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica
Taiyuan, Shanxi, China

(Received February 15, 1987)

ABSTRACT

In the present study we used gaseous oxidative procedure which carried out with simple equipment, easy operation and likable with manufacturing line of carbon fibres. By using gaseous oxidation of carbon fibres an interlaminar shear strength (ILSS) of the carbon fibre reinforced plastic(CFRP) can be increased by 36–56%. This is attributed to the increased concentration of chemical functional groups on the fibre surface. It was found that tensile strength of carbon fibre can be increased by 11–31% because of the removal of surface flaws.

STUDIES ON THE CYCLIZATION MACHANISM OF POLYACRYLONITRILE(PAN) CATALYZED BY TIN-TETRACHLORIDE

Jia Lei, Wang Danghan and Liu Shihong

Institute of Chemistry, Academia Sinica,
Beijing, China

(Received March 22, 1986)

ABSTRACT

The cyclization machanism of polyacrylonitrile(PAN) catalyzed by Tin-tetrachloride has been studied in the present paper. The experimental results show that the catalytic reaction is through the succesive complexation between tin atom in $SnCl_4$ and CN group in PAN. The suggested cyclization machanism is described in the following.

At the begining of cyclization, the unfilled *d* orbit of tin atom in $SnCl_4$ accepts a pair of electrons from nitrogen and the N→Sn dative bond