

文章编号: 1000-3851(2003) 05-0049-04

# PET 缝编碳纤维织物冷等离子体处理 对 RTM 成型浸润性的影响

秦 伟<sup>1</sup>, 张志谦<sup>2</sup>, 王福平<sup>2</sup>, 吴晓宏<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** RTM 工艺成型过程中树脂对纤维增强体的浸润是重要的一环, 浸润不好将导致 RTM 成型复合材料中产生缺陷, 这将降低复合材料的界面性能。本文作者采用冷等离子体技术对 PET 缝编碳纤维织物进行表面处理, 并采用 AFM 对处理前后的碳纤维表面形貌进行了分析。实验结果表明: 冷等离子体处理可以使碳纤维表面活性提高, 从而改善 RTM 工艺成型过程树脂对 PET 缝编碳纤维织物的浸润性, 进而改善 RTM 成型复合材料的界面性能。

**关键词:** 冷等离子体技术; RTM; PET 缝编碳纤维织物; 表面处理

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## EFFECT OF THE COLD PLASMA TREATMENT ON THE RTM IMPREGNATION OF CARBON FIBERS BRAIDED BY PET

QIN Wei<sup>1</sup>, ZHANG Zhiqian<sup>2</sup>, WANG Fuping<sup>2</sup>, WU Xiaohong<sup>2</sup>

(1. Space Materials and Environment Engineering Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The weak impregnation will result in the formation of traps in the composites because the impregnation of the resin to fiber reinforcement is one of the major factors during the filling process of RTM. It will degrade interfacial performance of the composites. In this paper, cold plasma technology is used to treat the surface of carbon fibers braided by PET and the surface microstructure of the carbon fiber is analyzed by AFM. The result shows that cold plasma treatment improves the surface polarity of the carbon fiber, which enhances the impregnation of the carbon fiber braided by PET during the resin flowing process and improves the interfacial properties of RTM composites.

**Key words:** cold plasma technology; RTM; carbon fiber braided by PET; surface treatment

RTM 工艺以其环境污染小, 生产效率高, 设备简单及模具投资少, 大型复杂结构制品可一次成型等特点, 在国内外得到越来越广泛的应用<sup>[1]</sup>。RTM 工艺是将树脂体系在一定的压力下, 注入预先铺放好纤维增强体的闭合模腔内, 树脂在模腔内浸润纤维增强材料后固化成型。RTM 工艺成型过程中树脂对纤维增强体的浸润是重要的一环。由于在成型过程中空气不易排尽, 因而易使 RTM 成型复合材

料中产生缺陷, 特别是在纤维复合材料中(缝编增强体, 编织增强体)尤为明显, 这将大大降低复合材料的性能<sup>[1]</sup>。因而提高成型过程中树脂对纤维增强体的浸润性非常重要。

为了提高 RTM 成型过程中树脂对纤维增强体的浸润性, 学者们做了大量的工作<sup>[2]</sup>。对纤维表面进行处理, 可以改善 RTM 成型过程中树脂对纤维增强体的浸润效果。纤维表面处理方法有化学方法和物理方法。为适应节约能源、减少环境污染的要求,

收稿日期: 2002-05-15; 收修改稿日期: 2003-03-23

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(59833110)

作者介绍: 秦 伟(1972-), 男, 博士后, 研究方向: 先进复合材料成型、改性及其在空间环境中的评价和防护研究。

通讯作者: 秦 伟, E-mail: wxhqw@ 263.net

可用放射线、紫外线、低温等离子体的方法使其惰性表面活化<sup>[3~6]</sup>。与放射线辐照或紫外线辐射相比,冷等离子体处理方法可使纤维表面活化,同时纤维本体强度降低较小,因而本文作者利用冷等离子体技术对 PET 缝编碳纤维织物进行表面处理。重点研究了冷等离子体处理对 RTM 成型过程中树脂对纤维增强体浸润性以及复合材料界面性能的影响。

1 试验部分

1.1 原料

以 PET 缝编 T-300 碳纤维织物为增强体, 711<sup>#</sup> 环氧、2-乙基 4-甲基咪唑为树脂体系。

1.2 复合材料的制备和性能测试

PET 缝编 T-300 碳纤维织物冷等离子体处理功率为 300 W, 处理时间为 0 min ~ 7 min。以乙二醇(分析纯)和二次蒸馏水为浸润剂, 使用 SB-312 型浸润测定仪测定冷等离子体处理前后碳纤维浸润性的变化。采用原子力显微镜(AFM)对冷等离子体处理前后的碳纤维表面形貌进行了分析。模具的上模是透明的, 采用 CCD 对充模过程进行实时采集, 来研究冷等离子体处理对 RTM 成型过程中树脂对纤维浸润性的影响。将材料加工成 22.0 mm × 6.5 mm × 2.0 mm 规格的试样, 在 WD-1 型电子万能试验机上按照 GB-3357-82 标准对冷等离子体处理前后试样进行层间剪切强度(ILSS)测试。

2 结果与讨论

2.1 冷等离子体处理对碳纤维表面浸润性的影响

由于本试验采用的 PET 缝编碳纤维织物是以碳纤维为主体, 因而我们以碳纤维为研究对象。通过用乙二醇和二次蒸馏水对碳纤维的接触角来衡量碳纤维表面润湿程度, 并计算出处理前后碳纤维的表面活化能。用蒸馏水为浸润剂考察冷等离子体处理对碳纤维表面的润湿程度, 结果见图 1。从图 1 可以看出: 随着冷等离子体处理时间延长, 蒸馏水对碳纤维的接触角一直下降。在 300 W 的处理条件下, 5 min 前, 下降较快, 5 min 后仍持续下降, 但趋势平缓。这表明冷等离子体在 300 W 的处理条件下, 短时间处理即可显著改善碳纤维的表面润湿性。并通过计算得到冷等离子体处理前后碳纤维的表面能, 如表 1 所示。由表 1 可见, 未经处理的碳纤维表面能低, 表面极性小; 处理后, 碳纤维的表面能增大, 尤其是表面极性部分, 由 2.23mN/m 提高到 9.49mN/m, 提高了 3 倍。这说明, 经过冷等离子体处理后碳纤维的表面极性显著增加, 提高了碳纤维与树脂的浸润性。这是由于冷等离子处理碳纤维表面产生的自由基可与空气中的氧作用, 生成过氧自由基, 进而转化成羰基、羧基等活性基团。

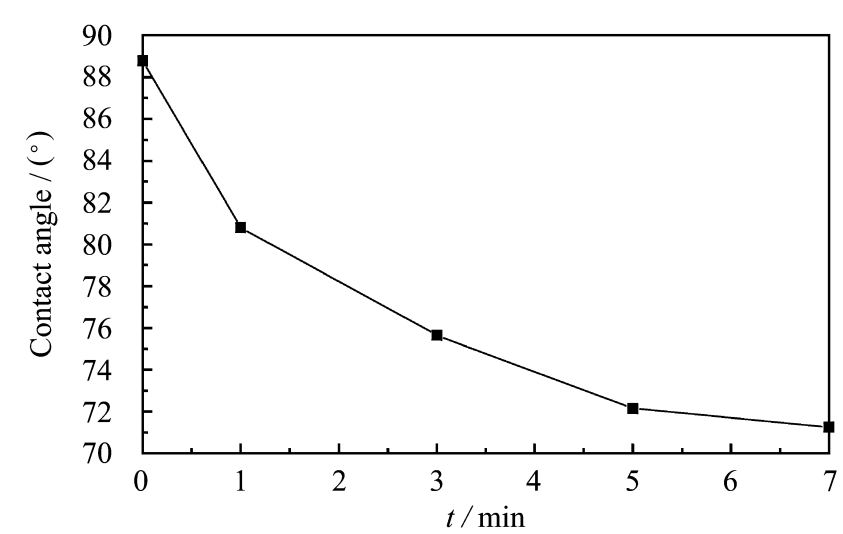


图 1 冷等离子处理对碳纤维浸润性的影响  
Fig. 1 Effect of cold plasma on the impregnation of carbon fiber

表 1 冷等离子处理前后纤维表面能的变化

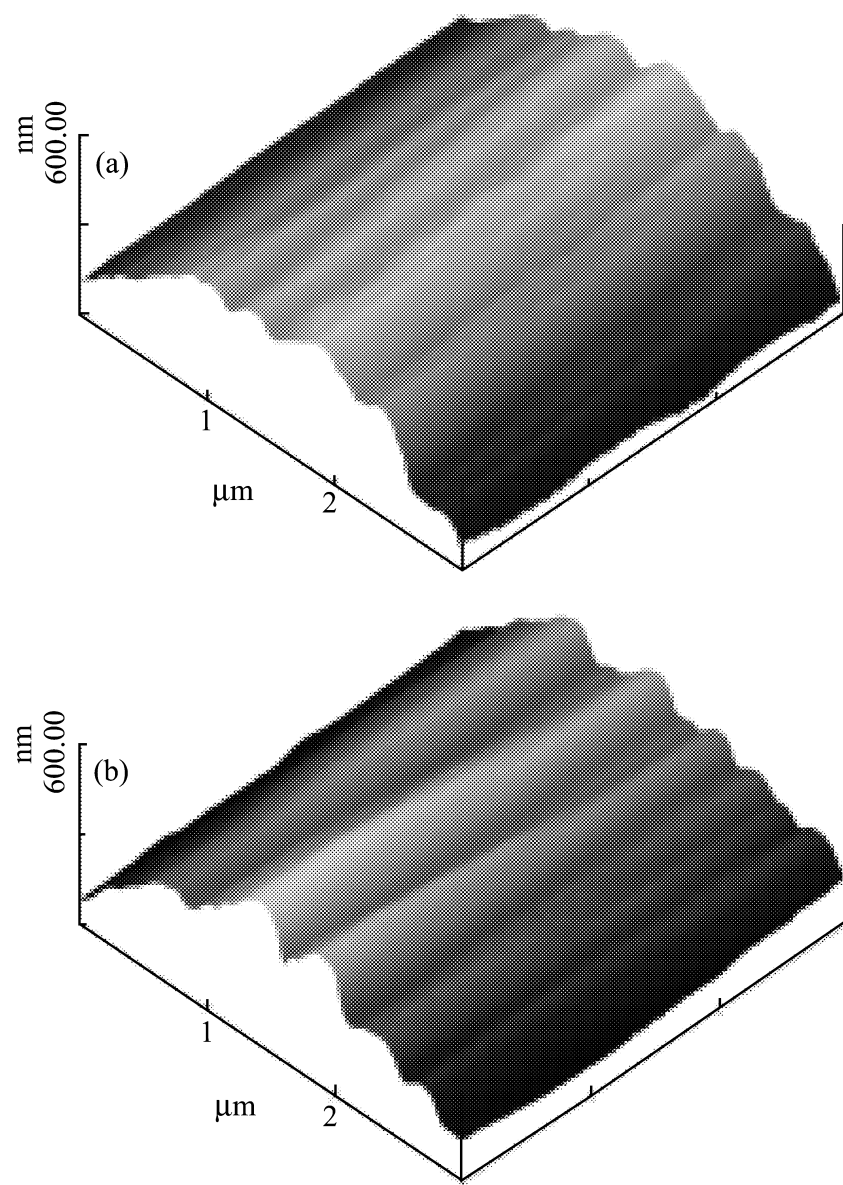
Table 1 Effect of cold plasma on the fiber surface energy

	$r_p^d/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$r_s^d/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$r_s/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
未处理	2.23	34.87	37.10
处理 7min	9.49	30.96	40.45

注:  $r_p^d$ ——表面的极性部分;  $r_s^d$ ——表面的非极性部分;  $r_s$ ——表面能

2.2 冷等离子体处理对碳纤维表面形貌的影响

图 2 为冷等离子体处理前后碳纤维表面形貌图。图 2(a) 中可以清晰看出: 未处理的碳纤维表面



(a) 未处理; (b) 经冷等离子体处理

图 2 碳纤维表面 AFM 图

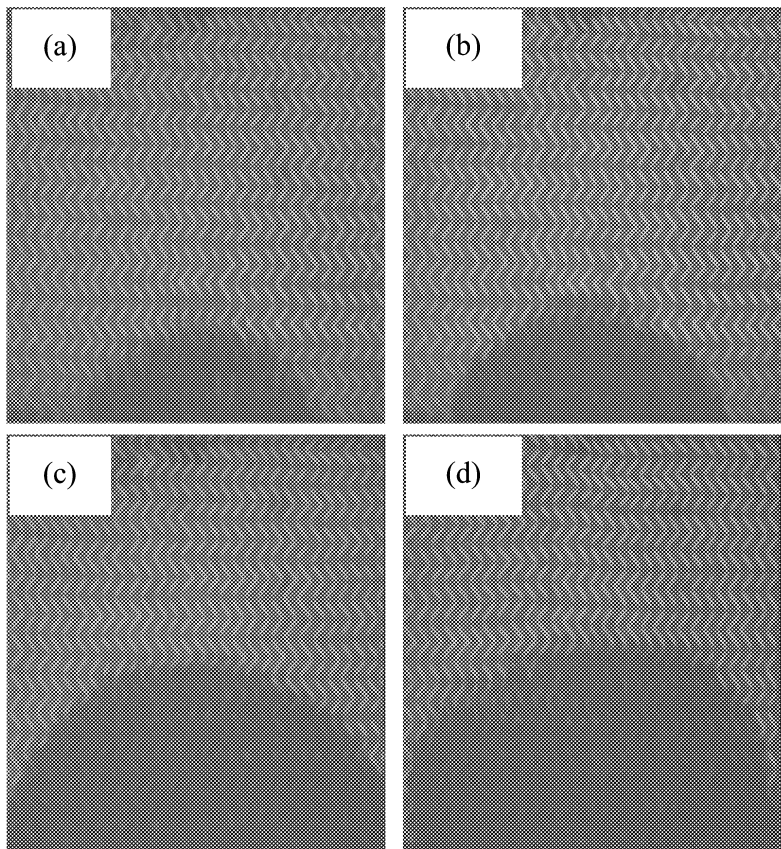
(a) Untreated; (b) Treated by cold plasma

Fig. 2 AFM surface spectra of carbon fiber

相对比较光滑,存在着少量的沟槽和突起。从图 2 (b)可以看出:经冷等离子体处理后的碳纤维表面粗糙度增加,出现了较深的沟槽。表面沟槽的出现意味着碳纤维比表面积增加,纤维与树脂基体的机械绞合点增加。

### 2.3 冷等离子处理对 RTM 成型浸润性的影响

本实验的模具上模是透明的,采用 CCD 对充模过程进行实时采集,来研究冷等离子体处理对浸润性的影响。图 3 为充模时间为 20 s 时,冷等离子体处理前后 RTM 充模过程中树脂的实际流动图形,其中阴影部分为树脂。图 3 可以看出:经冷等离子体处理 5 min 之前树脂充模面积增加较快;冷等离子体处理 5 min 比未处理的,浸润面积提高 1.6 倍;当冷等离子体处理 5 min 以后,充模面积增加较缓,这说明冷等离子体处理提高了 RTM 成型过程中树脂对纤维增强体的浸润性。由于在 RTM 成型工艺中,树脂浸润纤维的过程是固-气界面被固-液界面所取代的过程,这个过程的难易程度取决于碳纤维表面性质即树脂对碳纤维的浸润性。由于冷等离子体处理使碳纤维表面活性增加,因而在 RTM 工艺中,使树脂对纤维增强体的浸润性能改善。当 5 min 以前碳纤维表面活性增加较快,因而浸润性改善显著;而当时间进一步增加,由于碳纤维表面活性增加缓慢,因而浸润性改善也变得缓慢。



(a) Untreated; (b) 1min; (c) 5min; (d) 7min

图 3 冷等离子体处理时间对树脂充模的影响

Fig. 3 Effect of cold plasma treatment on the resin filling mould

### 2.4 冷等离子处理对复合材料 ILSS 的影响

图 4 为冷等离子体处理对复合材料层间剪切强度的影响。由图 4 可见,当处理时间小于 5 min 时,随处理时间的延长,复合材料的 ILSS 不断增大;在 5 min 时,ILSS 达到 59 MPa,比未处理时提高了 18 %;当处理时间继续延长,复合材料的 ILSS 反而降低。产生这一现象的主要原因是:当处理时间小于 5 min 时,随着处理时间的延长,碳纤维表面不断受到刻蚀作用,一方面使碳纤维表面石墨微晶边缘活性碳原子数增加,碳纤维表面活性提高,表面极性增大,使碳纤维与树脂基体的浸润性提高;另一方面使碳纤维表面沟槽增多,比表面增大,增加了碳纤维与树脂基体的机械绞合点。因而使碳纤维与基体树脂间的浸润性和粘接性提高,使复合材料的界面强度提高。当处理时间进一步延长时,浸润性改善不明显,而表层纤维表面受到过度的冷等离子体刻蚀,纤维表面活性劣化,因而使复合材料界面强度下降。

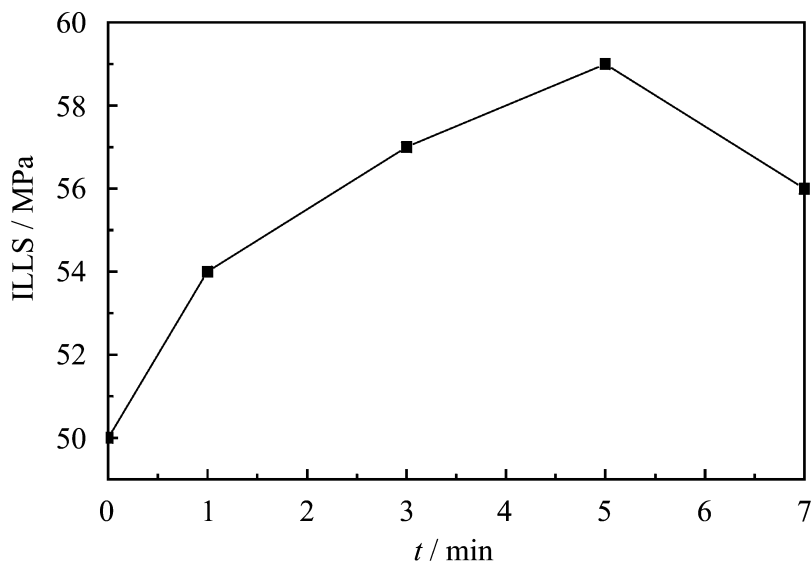


图 4 冷等离子处理时间对复合材料 ILSS 的影响

Fig. 4 Effect of cold plasma treatment time on composite ILSS

## 3 结 论

(1) 冷等离子体处理使碳纤维的表面活性增加,尤其是表面极性部分,由 2.23 mN/m 提高到 9.49 mN/m,提高了 3 倍,因而使 RTM 成型的浸润性提高。

(2) 冷等离子体处理前后碳纤维表面 AFM 分析可以看出:碳纤维表面粗糙度增加,比表面积增加。

(3) 冷等离子体处理使 RTM 成型过程中,树脂对纤维增强体的浸润性明显改善,在 5 min 时浸润面积提高 1.6 倍。

(4) 冷等离子体处理改善了 RTM 成型复合材料的界面性能,在处理功率为 300 W,处理时间为 5 min 时,层间剪切强度最大,为 59 MPa,比未处理提高 18%。

参考文献:

[1] 江顺亮. 树脂传递成型加工注射口位置的快速优化法 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(4): 18- 24.

[2] 陆惠玲,戴干策. 纤维增强复合材料浸渍过程中气泡的形成与排出 [J]. 纤维复合材料, 2000, 9(3): 7- 10.

[3] Ghiorè S R. Effect of void content on the mechanical proper-

ties of carbon/epoxy laminates [J]. SAMPE Q, 1993, 24(2): 54- 59.

[4] 秦伟,张志谦. 冷等离子体处理对碳纤维缝编织物/环氧复合材料界面性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2001, 21(4): 38- 41.

[5] Plawky U, Londschien M, Michaeli W. Surface modification of an aramid fiber treated in low-temperature microwave plasma [J]. J Material Science, 1996, 31(22): 6043- 6053.

[6] 秦伟,张志谦,黄玉东. 冷等离子体处理对 PET 纤维/环氧复合材料界面改性的研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(4): 25- 28.