

碳纤维表面结构对复合材料吸湿性能的影响

钱 鑫, 支建海, 王雪飞, 张永刚, 杨建行

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 碳纤维制备技术国家工程实验室, 宁波 315201)

摘 要: 通过改变阳极氧化处理程度得到了具有不同表面结构的碳纤维, 然后将其与环氧树脂加工成碳纤维/树脂基复合材料, 研究了碳纤维的化学结构与湿热环境下复合材料吸湿之间的关系。结果显示: 阳极氧化处理后碳纤维表面的活性显著提高, 碳纤维表面含氧官能团的含量大幅增加, 尤其是—OH 由处理前 18.62% 提高 to 处理后的 34.84%。随着湿热处理条件的改变, 复合材料的吸湿机理也有所差异, 且温度是影响复合材料吸湿的重要因素。碳纤维表面活性越高, 复合材料达到吸湿平衡时的平衡吸湿量越大, 而平衡吸湿量的增加又会导致复合材料层间剪切强度(ILSS)下降幅度增大。

关 键 词: 碳纤维; 复合材料; 表面结构; 湿热性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effect of Fiber Surface Structure on Absorption Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites

QIAN Xin, ZHI Jian-Hai, WANG Xue-Fei, ZHANG Yong-Gang, YANG Jian-Xing

(National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Preparation Technology, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Carbon fibers with different surface structures were obtained through changing the treatment intensities in the process of electrochemical oxidation, and then oxidized carbon fibers were used as reinforcements to manufacture carbon fiber/epoxy composites. The relationship between fiber surface structure and the moisture absorption of carbon fiber/epoxy composites after hygrothermal aging treatment was studied. Results show that a significant increase happen to the surface activity of carbon fiber after electrochemical oxidation, and there is also a large extent of elevation in the relative content of oxygen-containing functional groups especially —OH group which increases from 18.62% to 34.84%. The moisture absorption mechanism of carbon fiber/epoxy composites varies with the change of hygrothermal aging conditions. Temperature is considered to be a leading factor in the moisture absorption process. Results also indicate that the higher the surface activity of carbon fiber, the greater composite materials get the equilibrium moisture content. There is an obvious decline in the ILSS values of carbon fiber/epoxy composites with the increase of moisture uptake content.

Key words: carbon fiber; composites; surface structure; hygrothermal performance

收稿日期: 2012-03-22; 收到修改稿日期: 2012-04-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605602); 浙江省重点科技创新团队项目(2011R50013)
National Key Basic Research and Development Program (2011CB605602); Zhejiang Province Key Science and Technology Innovation Program (2011R50013)

作者简介: 钱 鑫(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: qx3023@nimte.ac.cn

碳纤维增强树脂基复合材料具有质量轻、高强度、耐腐蚀及可控的各向异性等优点^[1-2],符合航空航天、汽车工业及体育用品等零部件轻质化的发展趋势,因此在上述领域得到了广泛应用^[3]。然而,复合材料对水分比较敏感,在湿热环境下容易吸湿,吸湿后水分会对复合材料产生不可逆转的破坏,如树脂基体的化学降解、纤维/基体间界面层的脱黏及开裂等^[4]。单向复合材料中,吸湿对长度方向的力学性能影响不大,但却严重影响压缩强度、层间剪切强度等性能^[5]。因此,碳纤维/树脂基复合材料的湿热性能一直是国内外研究的热点。

由于碳纤维不吸湿^[6],湿热环境中碳纤维/树脂基复合材料的吸湿主要由基体及纤维/基体间界面层决定,其中树脂基体具有较高的极性如环氧树脂含有很多-OH 基团,因此湿热环境中基体吸湿能力较强^[7-11]。目前国内外关于树脂基体对复合材料吸湿影响的研究已经相当广泛,而界面层对复合材料吸湿的影响在国外也有部分研究,Bao 等^[8]研究发现湿热处理周期较短时,碳纤维/双马树脂基体间界面层对水分扩散影响较小,但随着处理周期的延长及处理温度的提高,复合材料内纤维与基体间的界面层开裂。Tsenoglou 等^[12]指出当纤维与基体间的界面层存在缺陷时会形成微型网络结构,有助于水分沿其向内部扩散。Cauch-Cupul 等^[13]研究了吸湿对单根碳纤维增强树脂基复合材料界面层的影响,结果显示吸湿可以影响界面层的应力分布。

碳纤维表面作为复合材料界面层的组成部分,其形态结构会对复合材料性能产生一定影响。目前国内外关于碳纤维表面结构对其复合材料吸湿性能影响的研究尚未见有报道,Olmos 等^[9]在研究玻璃纤维表面对其增强树脂基复合材料吸湿性能时指出,玻璃纤维/树脂间界面层的吸湿量与纤维表面结构密切相关。因此,本工作通过改变阳极氧化处理程度得到了具有不同表面结构的碳纤维,然后将其与环氧树脂基体加工成复合材料,研究了碳纤维表面结构与湿热环境下复合材料吸湿之间的关系,为制备耐湿热性的碳纤维/树脂基复合材料提供理论基础。

1 实验

1.1 实验材料及复合材料试样的制备

PAN 基碳纤维规格为 6K,实验室自制;WSR6101(E-44)型环氧树脂,蓝星新材料无锡树脂厂生产;固化剂三乙烯四胺,分析纯,由国药集团

化学试剂有限公司提供。碳纤维样品包括未处理样(电流密度 0 A/m²)、阳极氧化处理样(电流密度分别为 5、12 及 20 A/m²)。环氧树脂与固化剂以 10 : 1 质量比混合后,均匀涂覆在碳纤维表面并将其置于金属模具内加工成型,然后在 120℃ 条件下烘干 2 h,样品取出后使用砂纸对边缘进行打磨,湿热处理前将尺寸为 100 mm×6 mm×2 mm 的试样在 70℃ 烘箱烘至工程干态。

1.2 湿热处理方式

本实验采用加速老化的方法,老化条件分为两种,一是恒温恒湿处理(C.T.指 Constant Temperature),二是变温恒湿处理(V.T.指 Variable Temperature)。恒温恒湿处理时使用恒温水浴锅将测试样浸泡在 80℃ 去离子水中进行湿热处理;变温恒湿处理时将试样放在恒温恒湿箱中,相对湿度设定为 90%,温度变化区间为 30~80℃,具体处理过程如图 1 所示,一个循环处理周期为 24 h。

在湿热处理过程中,试样每隔一段时间取出,擦干表面水分后迅速称取试样的质量(精确至 0.1 mg),复合材料在时间 t 内吸湿量(M_t)按下述公式计算:

$$M_t = \frac{W_t - W_d}{W_d} \times 100\%$$

式中: W_t 为 t 时刻试样的质量(g); W_d 为工程干态试样重量(g)。

1.3 碳纤维表面结构的表征

使用美国 FEI 公司 Quanta FEG250 型场发射扫描电镜(SEM)对碳纤维表面形貌进行观察;使用日本岛津公司 AXIS UTLTRADLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)对碳纤维表面化学元素进行定量分析。

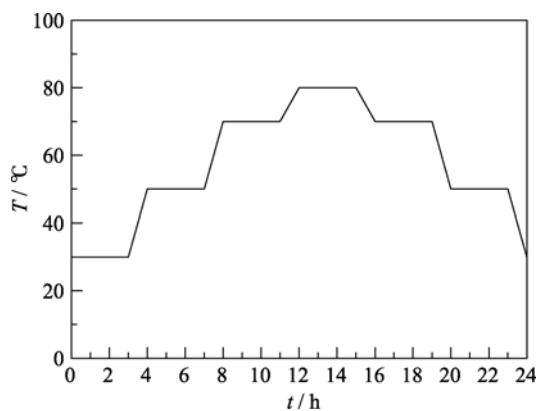


图 1 碳纤维/树脂基复合材料的变温恒湿处理过程

Fig. 1 Hygrothermal aging process of carbon fiber/epoxy composites under a condition of variable temperature and constant humidity

1.4 复合材料 ILSS 的测量及纤维/基体间结合状态的表征

按照 ASTM D2344 试验标准,使用 Instron-3366 型万能材料试验机测试复合材料的 ILSS,样品尺寸 $20\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,每个测试值为 10 个试样平均值;使用扫描电镜对剪切破坏后复合材料内碳纤维/基体间结合状态进行观察。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化对碳纤维表面物理化学结构的影响

阳极氧化处理前后碳纤维表面的形貌结构如图 2 所示。从图中可以看出,未处理的碳纤维表面分布有较多的凸出物(图 2(a)),这可能是因为氧化工艺中碳纤维表面吸附了一定的杂质^[14]。如图 2(b)~(d)所示,阳极氧化处理后碳纤维表面变得光洁,说明氧化刻蚀作用可以有效去除碳纤维表面杂质。从图 2 中也可以观察到,与未处理纤维相比,氧化处理后碳纤维的表面沟槽并未出现明显的加深加宽。

阳极氧化处理前后碳纤维表面化学元素组成的变化如表 1 所示。未处理碳纤维的表面碳元素含量高达 94.977%,而活性元素如氧、氮等相对较低,表明处理前碳纤维表面呈现较高的惰性。随着电流密度的提高,碳元素含量逐渐降低,氧、氮活性元素含量增加明显^[15],当电流密度为 20 A/m^2 时,与未处理纤维相比,氧、氮元素分别提高了 322%、432%。表 1 中列举了元素比值,其中 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 比越大,说明碳纤维的表面活性越

高,其与树脂基体发生的化学反应越好。

图 3 为不同氧化条件下碳纤维表面 XPS C1s 峰谱的分峰结果。未处理碳纤维的表面主要包含四种官能团,分别为 C-C 键形式存在的石墨碳(峰 I)和以 -OH 或 C=N(峰 II)、-C=O(峰 III)及 -COO(峰 IV)形式存在的活性官能团^[16]。随着电流密度的增加,阳极氧化后碳纤维表面 C-C 含量逐渐降低,-OH、COOH 等含氧官能团含量增加明显,电流密度为 20 A/m^2 时,氧化后碳纤维表面 -OH 含量高达 34.84%,说明阳极氧化处理可以有效提高碳纤维表面的活性。从图 3 还可看出,氧化处理后纤维的表面未检测到 C=O,说明其可能氧化成了 -COOH,因此,电流密度为 5 A/m^2 时碳纤维表面 -COOH 含量大幅提高。

2.2 纤维表面结构对碳纤维/树脂基复合材料吸湿行为的影响

碳纤维/树脂基复合材料在恒温恒湿及变温恒湿处理过程中吸湿量 M 随时间变化的曲线如图 4 所示。恒温恒湿处理时复合材料吸湿曲线由两部分组成:线性增加部分和居于平稳状部分(图 4(a))。Bao 等^[17]指出几乎所有的树脂和复合材料均会出现类似的两段吸湿,且两阶段吸湿过程分别受扩散及松弛控制。从图 4(a)中可以看出,恒温恒湿处理初始阶段复合材料吸湿量并未随着电流密度增加而出现明显差异,当电流密度为 12 和 20 A/m^2 时复合材料吸湿量差别很小,说明此时复合材料吸湿以基体吸湿为主。随着湿热处理时间延长(100 h 后),吸湿曲线开始出现较大的差异,说明界面层对复合材料吸湿过程产生了影响。当复合材料达到吸湿平衡时,可以发现随着电流密度增大、碳纤维表面活性越高

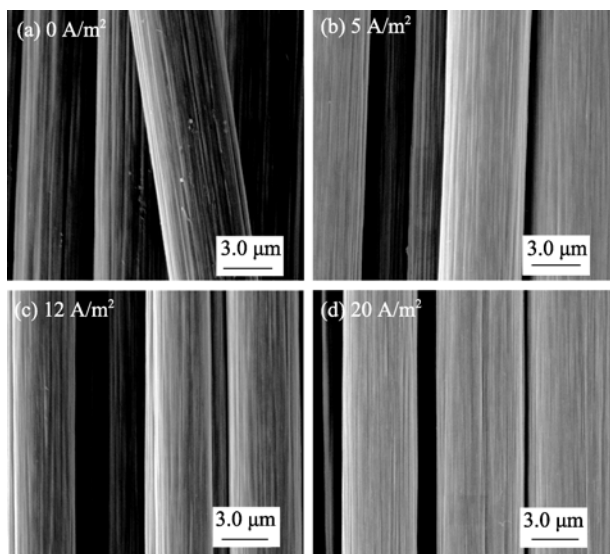


图 2 阳极氧化处理前后碳纤维表面的物理形貌变化
Fig. 2 Surface morphological changes of carbon fibers before and after electrochemical oxidation

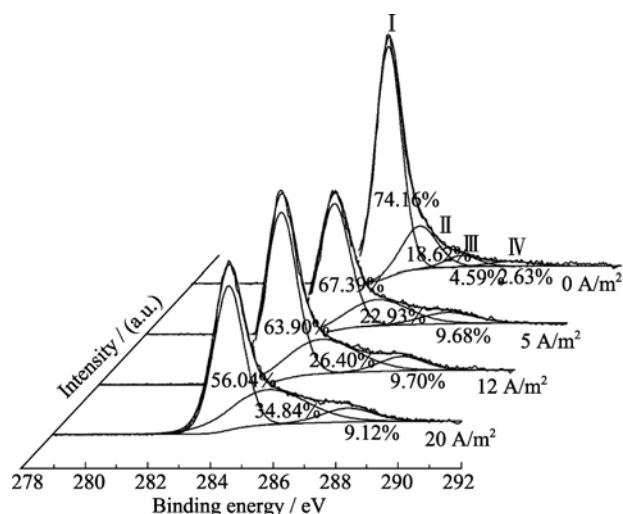


图 3 不同氧化条件下碳纤维表面的 XPS C1s 图谱
Fig. 3 XPS C1s spectra of oxidized carbon fibers vs different current density

表 1 阳极氧化处理前后碳纤维表面的元素组成

Current density/ (A·m ⁻²)	Relative content of surface chemical elements/%					Atomic ratio	
	C1s	N1s	O1s	Si2p	Na1s	N/C	O/C
0	94.977	1.121	3.096	0.643	0.163	0.0118	0.0326
5	82.058	3.307	11.197	1.654	0.851	0.0403	0.1365
12	81.925	4.578	12.940	0.487	0.070	0.0559	0.1579
20	78.456	5.960	13.071	0.650	0.181	0.0760	0.1666

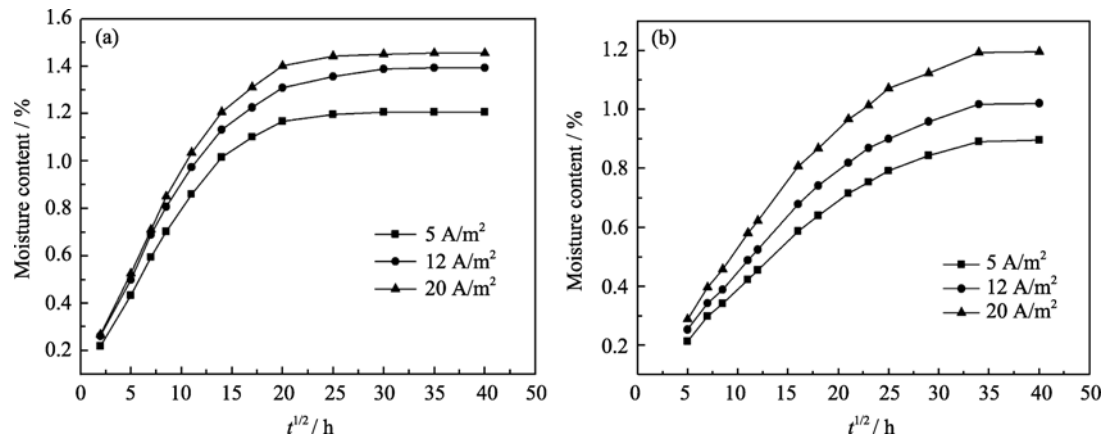


图 4 恒温恒湿处理(a)及变温恒湿处理(b)时碳纤维/树脂基复合材料的吸湿曲线

Fig. 4 Moisture absorption curves of carbon fiber/epoxy composites with the treating conditions of (a) constant temperature and humidity (b) variable temperature and constant temperature

(-OH 含量越高), 复合材料的吸湿量越大。图 4(b) 为变温恒湿处理时复合材料的吸湿曲线, 从图中可以看出该吸湿曲线较好地符合菲克定律, 复合材料的吸湿量随着时间延长而线性递增, 说明变温恒湿处理时复合材料的吸湿主要由扩散机理决定^[6], 同时也可以观察到随着电流密度增加复合材料的平衡吸湿量逐渐增大。通过对比图 4(a)与 4(b)可以发现湿热处理条件不同, 复合材料吸湿机理有所差异, 而且碳纤维表面活性越高, 纤维/树脂间界面层吸湿作用增强, 复合材料达到吸湿平衡时的平衡吸湿量越大。

水分在碳纤维复合材料中的扩散系数可按照以下公式计算^[18]:

$$D = \pi \left(\frac{h^2}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2$$

其中, h 为样品厚度, M_m 为复合材料平衡吸湿量, $\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}$ 为吸湿曲线起始线性区域的斜率。表 2 为

恒温恒湿及变温恒湿处理方法下复合材料的平衡吸湿量与扩散系数, 从表中可以看出, 在两种湿热处理条件下, 随着电流密度的增大, 平衡吸湿量均会随之线性增加。鉴于树脂基体在相同条件下吸湿量

表 2 不同湿热处理方式下碳纤维/树脂基复合材料的平衡吸湿量及扩散系数

Table 2 Saturated moisture uptake and diffusion coefficient of carbon fiber/epoxy composites with the change of hygrothermal aging modes

Current density (A·m ⁻²)	Saturated moisture uptake/%		Diffusion coefficient (×10 ⁻⁵ , mm ² ·s ⁻¹)	
	C.T.	V.T.	C.T.	V.T.
5	1.205	0.890	2.12	1.20
12	1.392	1.017	1.94	1.21
20	1.454	1.192	2.52	1.23

差异不大, 因此复合材料平衡吸湿量存在的差异来源于碳纤维/树脂基体间界面层对复合材料吸湿的贡献大小。从表 2 中也可以看出, 恒温恒湿处理后复合材料的平衡吸湿量明显高于变温恒湿处理的平衡吸湿量, 说明温度是影响复合材料吸湿的关键性因素, 而变温恒湿处理时水分的扩散系数远低于恒温恒湿处理时数值, 证明温度对水分在复合材料内的扩散有一定的影响。

2.3 湿热处理前后碳纤维/树脂基复合材料 ILSS 的变化

湿热处理前后碳纤维/树脂基复合材料的 ILSS

与电流密度间的关系如图5所示。经过恒温恒湿及变温恒湿处理后复合材料 ILSS 值均有所降低,且在恒温恒湿处理时 ILSS 下降幅度要明显高于变温恒湿处理的 ILSS 值。结合表2中的数据,可以看出随着复合材料吸湿量的增加,ILSS 下降幅度增大。Khan 等^[6]指出复合材料吸湿导致 ILSS 下降原因可能有两个:树脂基体的塑化及微裂纹的产生。复合材料在吸湿过程中,树脂基体易吸湿产生膨胀变形,而碳纤维由于不吸湿则几乎不发生膨胀,两者在膨胀程度上的差异会导致碳纤维/基体间界面层发生变形并造成其微观结构的损伤,当损伤超过临界水平后将会导致界面层上微裂纹的产生^[19]。因此,吸

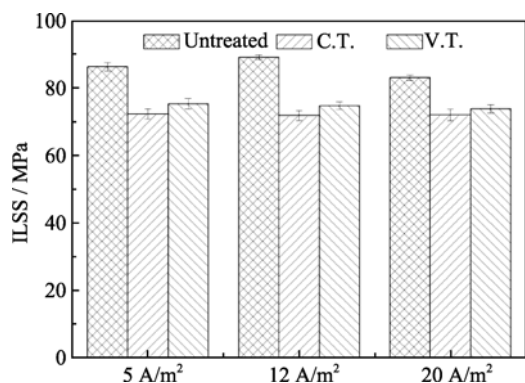


图5 湿热处理前后碳纤维/树脂基复合材料的 ILSS 强度变化
Fig. 5 Changes in ILSS values of carbon fiber/epoxy composites before and after hygrothermal aging treatment

湿会减弱碳纤维/树脂基体界面强度,并使得碳纤维与树脂基体发生脱粘破坏^[20],降低界面层传递载荷的效用,致使复合材料的 ILSS 值降低。湿热处理前,阳极氧化复合材料 ILSS 值最大为 89.1 MPa (电流密度 12 A/m² 时),但经过恒温恒湿及变温恒湿处理后,ILSS 分别下降了 19.42%、16.16%,远高于电流密度较低时阳极氧化的复合材料,因此为了得到耐湿热性较好的复合材料,对碳纤维表面进行阳极氧化改性时电流密度不宜过高。

2.4 复合材料内碳纤维/树脂基体间界面状态的表征

剪切破坏后复合材料内部碳纤维/基体间的界面结合状态如图6所示。从图6(a)与图6(d)可以看出,使用未处理碳纤维制备的复合材料内部碳纤维/树脂基体间的界面结合状态较差,复合材料发生剪切破坏时碳纤维周围的基体粉碎严重(图6(a)),而且碳纤维与树脂基体间发生了完全脱粘(图6(d))。阳极氧化处理后由于碳纤维表面活性提高,碳纤维与树脂基体间结合强度大幅提高,即使受到外力破坏后树脂基体仍能紧密包覆在碳纤维周围(图6(b)),而且在复合材料纵向上碳纤维与碳纤维间由树脂紧密连接(图6(e))。经过恒温恒湿处理后,碳纤维/树脂基体间界面层遭到破坏并发生脱粘(图6(c)),而且脱粘产生裂纹在复合材料内部逐渐沿着纤维方向

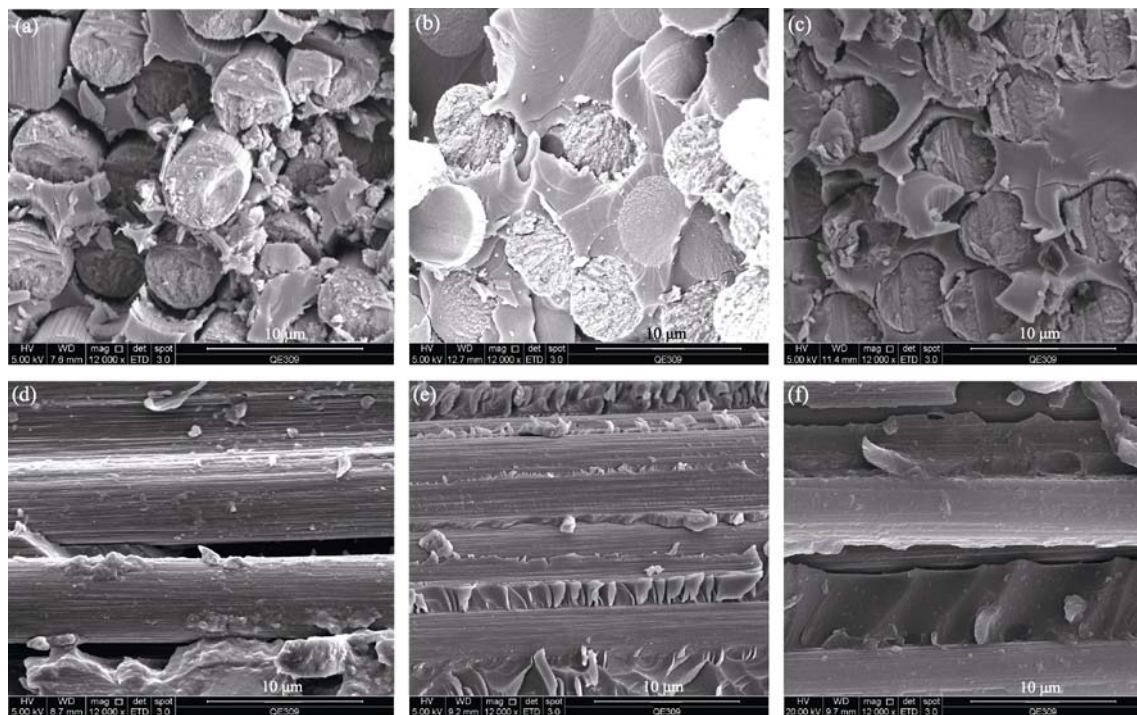


图6 剪切破坏后((a)、(d))未经氧化处理碳纤维增强复合材料的截面及剖面形貌((b)、(e))氧化处理碳纤维增强复合材料的截面及剖面形貌((c)、(f))恒温恒湿处理复合材料的截面及剖面形貌

Fig. 6 Cross-section and vertical-section images of composites after interlaminar shear damage((a),(d))untreated carbon fiber reinforced composites((b),(e))oxidized carbon fiber reinforced composites((c),(f)) after hygrothermal aging treated composites

扩展(图 6(f))。

3 结论

1) 阳极氧化处理后碳纤维表面活性显著提高, 氧、氮元素含量分别提高了 322%、432%; 氧化处理后含氧官能团大幅增加, 尤其是 -OH 由处理前 18.62% 提高到处处理后的 34.84%。

2) 湿热处理的条件不同, 复合材料吸湿机理也有所差异, 且温度对复合材料吸湿有重要的影响; 碳纤维表面活性越高, 纤维/树脂间界面层吸湿作用增强, 复合材料达到吸湿平衡时的平衡吸湿量越大。

3) 随着吸湿量的增加, 复合材料的 ILSS 下降幅度增大, 因此对碳纤维表面进行阳极氧化改性时应该合理控制电流密度。

参考文献:

- [1] Pillay S, Vaidya U K, Janowski G M. Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates. *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(6): 839–846.
- [2] Ray B C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **98**(1): 111–117.
- [3] Zai B A, Park M K, Choi H S, *et al.* Effect of moisture absorption on damping and dynamic stiffness of carbon fiber/epoxy composites. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2009, **23**(11): 2998–3004.
- [4] Pavlidou S, Papaspyrides C D. The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength. *Composites: Part A*, 2003, **34**(11): 1117–1124.
- [5] Choi H S, Ahn K J, Nam J D, *et al.* Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. *Composites: Part A*, 2001, **32**(5): 709–720.
- [6] Khan L A, Nesbitt A, Day R J. Hygrothermal degradation of 977-2A carbon/epoxy composite laminates cured in autoclave and quickstep. *Composites: Part A*, 2010, **41**(8): 942–953.
- [7] Bao L R, Yee A F. Effect of temperature on moisture absorption in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites. *Polymer*, 2002, **43**(14): 3987–3997.
- [8] Bao L R, Yee A F. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I: uni-weave composites. *Composites Science and Technology*, 2002, **62**(16): 2099–2110.
- [9] Olmos D, Lopez-Moron R, Gonzalez-Benito J. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. *Composites Science and Technology*, 2006, **66**(15): 2758–2768.
- [10] Vaddadi P, Nakamura T, Singh R P. Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites. *Acta Materialia*, 2003, **51**(1): 177–193.
- [11] Hough J A, Karad S K, Jones F R. The effect of thermal spiking on moisture absorption, mechanical and viscoelastic properties of carbon fibre reinforced epoxy laminates. *Composites Science and Technology*, 2005, **65**(7/8): 1299–1305.
- [12] Tsenoglou C J, Pavlidou S, Papaspyrides C D. Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber-polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2006, **66**(15): 2855–2864.
- [13] Cauch-Cupul J I, Perez-Pacheco E, Valadez-Gonzalez A, *et al.* Effect of moisture absorption on the micromechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites. *Journal of Material Science*, 2011, **46**(20): 6664–6672.
- [14] Paiva M C, Bernardo C A, Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibers. *Carbon*, 2000, **38**(9): 1323–1337.
- [15] Guo Y X, Liu J, Liang J Y. Modification mechanism of the surface-treated PAN-based carbon fiber by electrochemical oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 853–858.
- [16] Yue Z R, Jiang W, Wang L, *et al.* Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 1999, **37**(11): 1785–1796.
- [17] Bao L R, Yee A F, Lee Charles Y C. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin. *Polymer*, 2001, **42**(17): 7327–7333.
- [18] ASTM D5229/D5229M-92, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials.
- [19] Bryan Harris. *Engineering Composite Materials*, 2nd Edition. London: The Institute of Materials, 1999: 99.
- [20] Chevali V S, Dean D R, Janowski G M. Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fiber-reinforced thermoplastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(12): 2628–2640.