

碳纤维复合材料界面性能评价方法研究进展

姚婷婷^{1,2} 吴刚平^{1*} 刘玉婷¹ 宋红艳¹

(1.中国科学院山西煤炭化学研究所 碳纤维制备技术国家工程实验室,太原 030001;

2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 碳纤维增强树脂复合材料的界面性能对其力学性能起着决定性的作用,因而对复合材料的界面粘结性的研究非常重要。综述了用于评价碳纤维增强树脂复合材料界面性能的几种微观表征方法:单丝拉伸断裂法、纤维拔出法和纤维脱粘法。最后指出影响单丝拉伸断裂法测试结果的因素。

关键词 碳纤维,界面性能,单丝拉伸断裂法

Research progress in the interfacial performance evaluation of carbon fiber reinforced resin composite

Yao Tingting^{1,2} Wu Gangping¹ Liu Yuting¹ Song Hongyan¹

(1.National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Preparation, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Interfacial performance of carbon fiber reinforced resin composites plays an important role because its mechanical properties, therefore it is imperative to research the interfacial adhesion. Several kinds of microscopic characterization methods used to evaluate the interface performance, such as single filament tensile fragmentation, the fiber pull-out method and debonding were reviewed. Finally, the influencing factors on monofilament tensile fracture method was pointed out.

Key words carbon fiber, interfacial performance, single filament tensile fragmentation

1 碳纤维的特点及表面处理方法

碳纤维是一种碳含量在 90% 以上的高性能纤维,具有高比强度、高比模量、轻量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、易加工等优异性能,可广泛应用于航天航空、电子器件、体育器材、医疗器械等领域,在材料领域占有越来越重要的地位^[1]。但碳纤维一般不单独使用,而是作为树脂的增强材料来使用。未处理的碳纤维表面较光滑,加之碳纤维表层是乱层石墨结构^[2],因此碳纤维表面呈化学惰性,未处理的碳纤维与树脂基体结合力特别弱,可通过对碳纤维进行处理来增强界面相。一般碳纤维的表面处理方法有氧化法^[3]、涂层法^[4]、接枝法^[5]、高能辐射法^[6]等。复合材料的界面相对其力学性能起着决

定性的作用,界面相可传递应力,吸收冲击能,阻止裂纹扩展,因此界面相的厚度、结合方式以及结合力的大小都会影响复合材料的力学性能^[7]。因此如何评价碳纤维增强复合材料界面相的强弱在实际生产和科学研究中显得尤为重要。

2 碳纤维增强树脂复合材料界面性能微观表征方法

界面相的强弱一般可从宏观和微观两个角度进行评价,宏观上可以用复合材料的层间剪切强度、抗拉强度、抗冲击强度等方法来衡量其力学性能;微观上可以用界面剪切强度(IFSS)来衡量复合材料的界面粘结性。IFSS 的测试方法有单纤维断裂测试、纤维拔出实验、微压痕法等^[8]。与宏观评价方法相

基金项目:国家自然科学基金委-中石油联合基金项目(U1362107)

作者简介:姚婷婷(1991-),女,硕士,主要从事碳纤维研究。

联系人:吴刚平(1977-),男,博士,研究员,主要从事碳纤维及其复合材料研究。

比,微观法现已可定量或半定量测定 IFSS。

2.1 单纤维拔出法

单纤维拔出法是一种有效的 IFSS 测试方法,其基本原理是将单纤维包埋在基体树脂液滴中,待固化后将单纤维从微液滴中拔出,通过拔出时所需要的力,即可得到 IFSS。但通过这个方法测试的 IFSS 受拔出速度的影响而带来误差。李健芳等^[9]通过单纤维拔出法对几种不同的碳纤维与环氧树脂复合材料的界面性能进行对比研究。

2.2 纤维脱粘法

纤维脱粘法是另一种测试 IFSS 的有效方法。实验过程中要保证树脂基体的截面与碳纤维轴向方向垂直,测试时在纤维的末端用非常尖的金钢石锥将碳纤维从树脂中压出脱粘,通过脱粘时的界面剪切应力可求出 IFSS。王松等^[10]通过此方法对比研究了进口碳纤维和国产碳纤维在 C/SiC 复合材料中形成的界面状态,经测试得出在 C/SiC 复合材料中,进口碳纤维与 SiC 基体紧密结合,与基体的界面微脱粘载荷是国产碳纤维的 2 倍。

2.3 单丝拉伸断裂法

2.3.1 单丝拉伸断裂法的优点

单丝拉伸断裂法就是将单根碳纤维包埋在基体树脂中,制成狗骨型试样进行拉伸,其测试 IFSS 的基本原理^[11]为:当基体受到拉力时,力会通过界面传递给碳纤维;当这个力达到纤维的断裂应力时,纤维开始出现第一个断点,随着力的增大,断点数越来越多;当力增大到碳纤维足够短而不能进一步断裂时,这时达到断裂饱和,此时的状态可得到碳纤维与树脂的 IFSS,断点数越多,说明应力传递更及时,界面粘结性越好。此外,还可在偏光显微镜下观察纤维断裂处的发展及表面应力和杂质综合产生的双折射现象。单丝拉伸断裂法有其独特的优点:(1)这种方法与实际复合材料的应力转移特征类似;(2)进行单个样品处理,测试结果具有统计性;(3)断裂过程方便观察;(4)临界纤维长度对纤维-基体间粘合力是敏感的,可量化界面粘合性;(5)样品制备和操作简单等。此外,单丝拉伸断裂测试消除了纤维与纤维之间的影响,对界面相的一些性质是可以控制的。

2.3.2 单丝拉伸断裂法测试结果的影响因素

单丝拉伸断裂法测量复合材料 IFSS 时,测量结果可能会受到一些因素的影响。Awal 等^[12]用此法测天然纤维与聚丙烯(PP)的界面性,实验中用热压法制备样品,研究不同的拉伸速度、不同测试长度对测量结果的影响。拉伸速度选用了 0.1, 0.2,

0.3, 0.5, 2.0mm/min, 测试长度选用 15.5, 30, 70mm,最后的拉伸应变达 16%。结果发现随着测试长度的增加,纤维断裂数也按相同比例增加,可见测试长度对 IFSS 没有影响。但拉伸速度对 IFSS 影响较大,拉伸速度为 2.0mm/min 时,IFSS 最小;而在拉伸速度为 0.2mm/min 时,IFSS 最大,在其他拉伸速度下,IFSS 相差不大。

Deng 等^[13]用单丝拉伸断裂法测试碳纤维与环氧树脂的界面性,他们对单丝拉伸复合材料体系中纤维断裂现象提出综合性的解释,纤维拉伸强度和界面粘合力与测试结果计算有关。纤维在基体中的断裂是一个复杂的过程,与许多相互影响的因素有关,但这种方法可以消除这些影响。但是对于微观力学测试方法,许多结论是不确定的,如对单丝拉伸断裂结果的解释,不同研究者是有争议的。这不仅存在于不同的测试方法中,而且对同种材料采用同种的方法,结论也是不同的。单丝拉伸断裂测试简单直接,基于某些假定值和测试值很多研究者提出不同的数据分析方法。

Schadler 等^[14]用单丝拉伸断裂法测试石墨纤维与聚碳酸酯(PC)的界面性,由于 PC 透明,软化温度相对低,已被广泛研究,所以很适合用于拉伸试验。PC 在使用前要干燥,并对碳纤维进行等离子体氧化处理,以增强表面极性、化学反应性、表面粗糙度和微机械啮合作用。测试中拉伸速度为 0.02mm/min,拉伸应变为 1.4%,分析处理前后 IFSS 的变化及不同应变下 IFSS 的大小。从双折射图像可以看出纤维中的折射光线长,界面粘结性好;在纤维断裂末端处的折射光线短,界面性弱。对于石墨纤维与 PC 来说,如果纤维极性大,可以被树脂充分润湿,那么纤维与树脂间微机械啮合作用对 IFSS 的影响要比物理偶联、化学偶联及化学键合等作用强。Ramirez 等^[15]提出了一种改性的 IFSS 测试方法,主要考虑纤维断裂发展,忽略断裂能量,建立了一种从脱粘发展角度观察的测试方法和一种简单的断裂力学模型用于分析单纤维断裂测试结果,这种模型涵盖了摩擦对脱粘区域的影响。

综上所述,影响单丝拉伸断裂测试结果的因素包括测试拉伸速度、测试长度,适度的拉伸速度和测试长度可得到最好的结果。除此之外,测试结果还与测试计算方法有关,不同的数据分析方法得到的结果可能存在差异,而且对双折射图像的处理和纤维断裂发展模式的不同也会对结果有一定的影响。

3 结语

碳纤维增强树脂复合材料的界面性能可以从宏观和微观两个角度进行评价。单丝拉伸断裂法具有样品制备和操作简单、观察断裂过程方便等特点,消除了纤维与纤维之间的影响,界面的粘结性能可以得到比较精确的评价。通过总结相关研究成果,得到了影响单丝拉伸断裂法测试结果的因素,通过比较发现适宜的拉伸速度和测试长度可得到最好的测试结果,不同的数据分析方法对结果也有一定的影响。

参考文献

- [1] Li D F, Wang H J, He F, et al. Structure and properties of T300 and T700 carbon fibers[J]. Carbon, 2007, 45(6): 1379.
- [2] Wu G P, Li D H, Yang Y, et al. Carbon layer structures and thermal conductivity of graphitized carbon fibers[J]. Journal of Materials Science, 2011, 47(6): 2882-2890.
- [3] Zielke U. Surface-oxidized carbon fibers: surface structure and chemistry[J]. Carbon, 1996, 34(8): 983-998.
- [4] 曹霞, 温月芳, 张寿春, 等. 耐温型炭纤维乳液上浆剂[J]. 新型炭材料, 2006, 21(4): 338-341.
- [5] Jiang D, Xing L, Liu L, et al. Interfacially reinforced unsaturated polyester composites by chemically grafting different functional POSS onto carbon fibers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(43): 18293-18303.
- [6] Zheng W, Hu J, Han Z, et al. Synthesis of porous carbon fibers with strong anion exchange functional groups[J]. Chemical Communications, 2015, 51(48): 9853-9856.
- [7] Chand S. Carbon fibers for composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 1303-1313.
- [8] 秦文贞, 于俊荣, 贺建强, 等. 纤维增强复合材料 IFSS 及界面微结构的表征[J]. 高分子通报, 2013, 2: 14-22.
- [9] 李健芳, 张娅婷, 孙宏杰. 国产高性能碳纤维复合材料界面性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013, 5: 28-31.
- [10] 王松, 陈朝辉, 李伟. 不同碳纤维表面状态及其复合材料界面对比[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 608-610.
- [11] Ruhul A J P, Khan A, Jones I A, et al. Interfacial properties of phosphate glass fiber/poly(caprolactone) system measured using the single fiber fragmentation test[J]. Composite Interfaces, 2011, 18: 77-90.
- [12] Awal A, Cescutt G, Ghosh S B, et al. Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT)[J]. Composites Part A, 2011, 42: 50-56.
- [13] Deng S D, Ye L, Mai Y W, et al. Evaluation of fibre tensile strength and fibre/matrix adhesion using single fibre fragmentation tests[J]. Composites Part A, 1998, 29: 423-434.
- [14] Schadler S, Laird C. Interphase behaviour in graphite-thermoplastic mono filament composites[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 4024-4034.
- [15] Ramirez F A, Carlsson L A, Acha B A. A method to measure fracture toughness of the fiber/matrix interface using the single-fiber fragmentation test[J]. Composites Part A, 2009, 40: 679-686.
- [8] Lotsch B V, Döblinger M, Sehnert J, et al. Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations-structural characterization of a carbon nitride polymer[J]. Chem-Eur J, 2007, 13(17): 4969-4980.
- [9] 程福星. 石墨相氮化碳的剥离及其在光催化中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- [10] Wang W, Yu J C, Xia D, et al. Graphene and g-C₃N₄ nanosheets cowrapped elemental α -sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(15): 8724-8732.
- [11] 高山. 无机二维超薄材料的可控制备与催化性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [12] Zhang X, Xie X, Wang H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging[J]. J Am Chem Soc, 2012, 135(1): 18-21.
- [13] She X, Xu H, Xu Y, et al. Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu²⁺ [J]. J Mater Chem A, 2014(8): 2563-2570.
- [14] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. Adv Mater, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [15] Lin Q, Li L, Liang S, et al. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. Appl Catal (B), 2015, 163: 135-142.
- [16] Xu J, Zhang L, Shi R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. J Mater Chem A, 2013(46): 14766-14772.
- [17] Tong J, Zhang L, Li F, et al. Rapid and high-yield production of g-C₃N₄ nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H₂ evolution[J]. RSC Advances, 2015 (107): 88149-88153.
- [18] Cheng F, Wang H, Dong X. The amphoteric properties of g-C₃N₄ nanosheets and fabrication of their relevant heterostructure photocatalysts by an electrostatic re-assembly route[J]. Chem Commun, 2015, 51(33): 7176-7179.
- [19] Zhang Y, Thomas A, Antonietti M, et al. Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments[J]. J Am Chem Soc, 2008, 131(1): 50-51.
- [20] Chen Y, Huang W, He D, et al. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 14405-14414.
- [21] Lu X, Xu K, Chen P, et al. Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity[J]. J Mater Chem A, 2014 (44): 18924-18928.

收稿日期: 2017-03-02

修稿日期: 2018-03-02

(上接第 11 页)

收稿日期: 2017-03-29

修稿日期: 2018-03-30