

# 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

秦伟<sup>1</sup>, 张志谦<sup>1</sup>, 黄玉东<sup>1</sup>, 叶杨<sup>1</sup>, 刘爱学<sup>1</sup>, 李海晨<sup>2</sup>, 王彪<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 采用冷等离子体对碳纤维缝编织物进行表面处理, 并采用 XRD 对处理前后的碳纤维表面结构进行了分析, 研究了冷等离子体处理对浸润性以及碳纤维缝编织物/环氧复合材料的层间剪切强度的影响。实验结果表明, 冷等离子体处理提高了碳纤维表面活性、浸润性, 从而改善了碳纤维缝编织物/环氧复合材料的界面粘接力, 进而改善了复合材料的界面性能。

关键词: 冷等离子体技术; 碳纤维缝编织物; 环氧复合材料; 表面处理

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2001)04-0038-04

碳纤维缝编织物具有整体性和力学结构的合理性两大特点, 是一种理想的结构功能材料。以碳纤维缝编织物为增强体采用 RTM 工艺成型复合材料在航天、航空等领域愈来愈受到重视。它不同于传统的复合材料, 克服了传统材料易分层破坏的弱点, 使材料的整体性能得到提高。在 RTM 工艺成型过程中, 树脂对碳纤维缝编织物的浸润是重要的一环, 由于碳纤维非活性表面不易与树脂浸润、与树脂的粘接力较差<sup>[1~3]</sup>, 在成型过程中空气不易排尽, 使 RTM 成型复合材料中产生缺陷, 这大大降低了复合材料的性能, 因而, 有必要对碳纤维缝编织物表面进行处理, 以提高 RTM 成型过程中树脂对纤维的浸润性、纤维与树脂的粘接力, 进而提高 RTM 成型复合材料的界面性能。

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>[4~7]</sup>, 与放射线辐照或紫外线辐射相比, 冷等离子体处理方法使纤维表面活化同时纤维本体强度降低较小, 因而本文利用冷等离子体技术对碳纤维缝编织物进行表面处理。重点研究了冷等离子体处理对复合材料界面粘接力以及复合材料界面性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 原料

以 T-300 碳纤维缝编织物为增强体, 711<sup>#</sup> 环氧、2-4 二甲基 4 己基咪唑为树脂体系。

### 1.2 复合材料的制备和性能测试

采用 RTM 成型工艺制备复合材料。T-300 碳纤维缝编织物冷等离子体处理功率为 300W, 处理时间为 0~7min。使用 SB-312 型浸润测定仪测定冷等离子体处理前后碳纤维对树脂吸附量的变化。采用日本理光 D/max-rB 自动 X 射线衍射仪观察冷等离子体处理前后碳纤维表面结构的变化。将材料加工成 22.0mm × 6.5mm × 2.0mm 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测试(每点取 20 个试样); 将材料加工成 40.0mm × 10mm × 2.0mm 规格的试样, 跨距与宽度比为 16:1, 加载速度为 2mm/min, 在 WD-1 型电子万能试验机上对冷等离子体处理前后试样进行弯曲强度测试(每点取 20 个试样)。采用美国 Amray-1000B 型扫描电子显微镜对层间剪切破坏的试样断口进行分析。

## 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

由于本试验采用的碳纤维缝编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

收稿日期: 2001-09-10; 修订日期: 2001-09-24

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(59833110)

作者简介: 秦伟(1974), 男, 博士研究生。

碳纤维对树脂的吸附量来衡量碳纤维表面润湿程度, 结果示于图 1。从图 1 可以看出, 在 5min 之前, 随着冷等离子体处理时间延长, 碳纤维对树脂的吸附量不断增加, 吸附速率加快。进一步增加处理时间, 吸附量和吸附速率变化缓慢。这表明冷等离子体在 300W 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。这是由于冷等离子体处理使碳纤维表面产生自由基可以与空气中的氧作用, 生成过氧自由基, 进而转化成羰基、羧基等活性基团。因而经过冷等离子体处理后碳纤维的表面极性增加, 提高了纤维与树脂的浸润性。

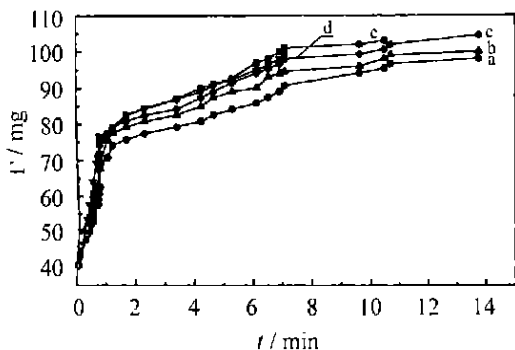


图 1 等离子体处理时间对树脂吸附量的影响  
(a) 未处理; (b) 1min; (c) 3min; (d) 5min;  
(e) 7min

Fig. 1 The effect of cold plasma treatment time on the resin absorptivity  
(a) no treatment; (b) 1 min; (c) 3 min;  
(d) 5 min; (e) 7 min

### 2.2 冷等离子体处理对碳纤维表面结构的影响

图 2 是冷等离子体处理前后碳纤维的 XRD 谱图, 其中图 2a 为未处理的碳纤维, 图 2b 为等离子体处理的碳纤维。从图 2 中可以看出, 等离子体处理后的衍射峰强度降低, 这说明晶格的规整性降低。表 1 是由射角  $2\theta$  计算出的碳纤维晶格参数  $d_{002}$  (石墨层片间距离)。从表 1 中可以看出, 等离子处理后碳纤维晶格参数  $d_{002}$  略微变大, 从 3.5255 Å 增大到 3.5310 Å。这说明碳纤维石墨化程度降低。这是由于碳纤维受到等离子体处理时, 使某些连续结构产生局部空位, 造成点阵缺陷, 使晶格缺陷增多, 缺陷的产生使晶格的规整性降低。另一方面, 等离子体使石墨片层之间易于分离, 于是晶格参数  $d_{002}$  变大。

### 2.3 冷等离子体处理对复合材料 ILSS 的影响

图 3 为冷等离子体处理对复合材料层间剪切

表 1 冷等离子体处理对碳纤维晶格参数的影响  
Table 1 The effect of cold plasma treatment on the lattice parameter of carbon fiber

	$2\theta/^\circ$	$d_{002}/\text{Å}$
No treatment	25.240	3.5255
Plasma treatment	25.200	3.5310

Note: The treatment time is 5 min.

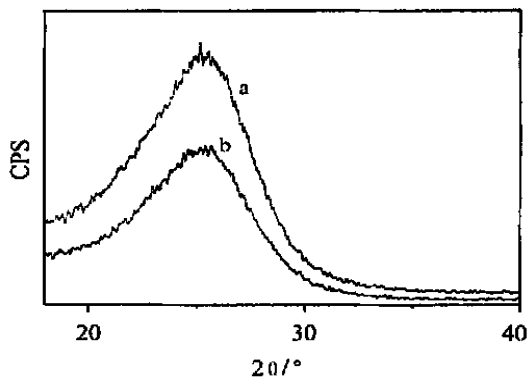


图 2 碳纤维的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of carbon fiber

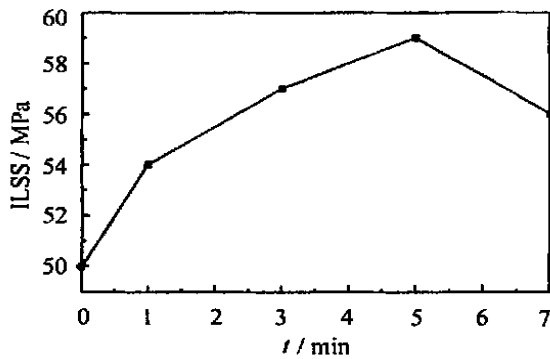


图 3 冷等离子处理时间对复合材料 ILSS 的影响  
Fig. 3 The effect of cold plasma treatment time on composite ILSS

强度的影响。由图 3 可见, 当处理时间小于 5min 时, 随处理时间的延长, 复合材料的 ILSS 不断增大; 在 5min 时, ILSS 达到 59MPa, 比未处理时提高了 14%; 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 5min 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, 碳纤维表面活性增加, 表面极性增大, 使纤维与树脂基体的浸润性提高。另一方面使碳纤维石墨化程度降低,

规整性降低,使碳纤维比表面积增大,增加了碳纤维与树脂基体的机械绞合点。因而使碳纤维与树脂基体的浸润性和粘结性能提高,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,而纤维表面受到过度的冷等离子体刻蚀,碳纤维表面活性劣化,因而使复合材料界面强度下降。

#### 2.4 冷等离子体处理对复合材料弯曲强度的影响

未处理复合材料的弯曲强度为 1009MPa,冷等离子体处理 5min 后,弯曲强度为 1101MPa。由此可见,经冷等离子体处理以后复合材料的弯曲强度可以提高 9%。这是因为复合材料的弯曲强度主要取决于基体树脂、增强材料和复合材料界面的弯曲强度,当前两者不变的情况下,复合材料的弯曲强度主要受界面强度的影响。由于冷等离子体处理使复合材料界面强度提高,因而使复合材料的弯曲强度提高。

#### 2.5 复合材料剪切破坏断口的 SEM 分析

纤维复合材料的界面起传递载荷的作用,界

面粘结强度的高低直接影响载荷传递的效率,进而影响复合材料的宏观力学性能。为了解冷等离子体处理对碳纤维缝编织物/环氧复合材料界面粘结强度的影响机理,对复合材料层间剪切破坏的断口中间层形貌进行了观察,结果如图 4 所示。图 4 中 (a), (b) 分别为未经冷等离子体处理和冷等离子体处理的复合材料断口形貌。从图 4a 可以看出,未处理试样的断口表现为一半纤维从基体中拔脱以及纤维表面基本不粘有树脂,这表明未处理试样的纤维与树脂的粘结性能较差,在剪切破坏时,主要发生在强度较低的界面上。而冷等离子体处理的复合材料的断口呈脆性断裂,断面较为平整,纤维上附着的树脂多,说明冷等离子体处理使复合材料界面粘结性能提高,破坏主要发生在树脂和纤维上。这是由于未处理的碳纤维大部分表面呈惰性,与树脂的浸润性较差,进而与树脂粘结性能较差。而冷等离子体处理增加了树脂浸润纤维表面积,提高了浸润性,增加了纤维表面与环氧树脂强作用点,使复合材料界面粘结性能提高,进而提高了复合材料界面性能。

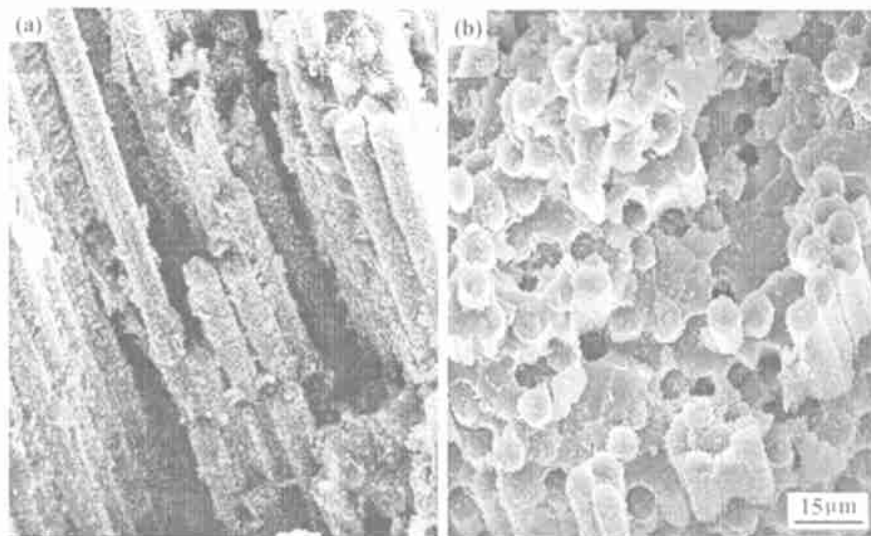


图 4 复合材料的剪切断口 SEM 图

(a) 未处理; (b) 冷等离子体处理

Fig. 4 SEM photographs of composites after shear fracture

(a) no treatment; (b) treatment

### 3 结 论

(1) 冷等离子体处理提高了碳纤维对树脂的吸附速率和吸附量。

(2) 冷等离子体处理前后碳纤维表面 XRD 分析显示,碳纤维表面石墨化程度和规整性降低,粗

糙度增加,从而使比表面积增加。

(3) 冷等离子体处理提高了树脂基体对碳纤维的浸润性,改善了 RTM 成型复合材料的界面性能,在时间为 5min 时,层间剪切强度和弯曲强度最大,分别比未处理提高 14% 和 9%。

(4) 从层间剪切破坏断口的 SEM 分析可知,

冷等离子处理后的复合材料界面粘结性能提高,进而证明冷等离子体处理可以提高碳纤维缝编织物/环氧复合材料的界面性能。

### 参考文献

- [1] 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): 7-10.
- [2] HAYWARD J S, HARRIS B. The effect of vacuum assistance in resin transfer molding[J]. Composite Manufacturing, 1990, 1: 161-167.
- [3] WU S R, SHEN G S, SHYU S S. Kevlar fiber-epoxy adhesion and its effect on composite mechanical and fracture properties by plasma and chemical treatment[J]. J Applied Polymer Science, 1996, 62: 1347-1360s.
- [4] NIKOS G. Vibration assisted resin transfer moulding (VIARTM) [A]. 13th International Conference on Composite Materials[C]. 2001. 241.
- [5] PLAWIY U, LONDSCHIEN M, MICHAELI W. Surface modification of an aramid fiber treated in low-temperature microwave plasma[J]. J Material Science, 1996, 31: 6043-6053.
- [6] BENTRASHID R, TESORO G C. Effects of surface-limited reaction on the properties of Kevlar fibers[J]. Textile Research J, 1990, 62: 1347-1360.
- [7] 秦伟, 张志谦. 冷等离子体处理对涤纶纤维表面性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2001(9): 23-25.

## Effect of cold plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber braid/ epoxy composites

QIN Wei<sup>1</sup>, ZHANG Zh-qian<sup>1</sup>, HUANG Y-tong<sup>1</sup>, YE Yang<sup>1</sup>,  
LIU A-xue<sup>1</sup>, LI Hai-chen<sup>2</sup>, Wang Biao<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The cold plasma technology is used to treat the surface of carbon fiber braid/ epoxy. Based on the analysis of the surface composition of carbon fiber by XRD, the effects of cold plasma treatment on the properties of carbon fiber braid/epoxy composite are examined in terms of interlaminar shear strength and impregnation. Results show that cold plasma treatment improves the surface polarity and impregnation of carbon fiber, which increases the bonding property of carbon fiber braid/ epoxy composites, and therefore improves interfacial properties of composites.

**Key words:** cold plasma technology; carbon fiber braid; epoxy composite; surface treatment