



石墨纤维氧化表面处理对环氧树脂界面粘合影响的研究*

陈雨萍 王学贵 张中良 吴人洁

(中国科学院化学研究所)

由于石墨纤维表面能较低,因此石墨纤维/树脂复合材料的界面粘合情况极为重要。为了阐明界面的粘合机理,需要对石墨纤维的表面特性如表面活化能、浸润性、表面积、表面化学基团等方面进行研究^[1-4]。为了提高复合材料的层间剪切强度,常常用各种方法对石墨纤维的表面进行处理,以期改变纤维表面的物理和化学结构来增加纤维和环氧树脂的界面粘合。目前一些文献报道用硝酸氧化法处理石墨纤维表面,收到较好的效果,提高了复合材料的剪切强度。但对改善粘合的机理,尚有争论。初步归纳起来认为提高剪切性能的原因有:(1)由于氧化使石墨纤维表面形成某些化学官能团,可与环氧树脂分子进行化学反应而连结^[5]。(2)由于氧化使石墨纤维表面蚀刻而增加了表面积,从而提高了石墨纤维表面的物理吸附作用^[6]。也可能由于环氧树脂渗透到纤维表面上的坑孔沟槽时产生机械的“抛锚”效应。

界面粘合的改善究竟是表面反应性为主,还是与比表面即粗糙度有关,如何估价二者在界面粘合中何者起主导作用,还很难断定。为此,我们用实验来观察石墨纤维经硝酸氧化处理后对其复合材料剪切性能的影响,从而讨论其粘合机理。

实 验 部 分

1. 硝酸氧化处理

将 M-40**石墨纤维固定在框架上,放入盛有 60% 硝酸的反应瓶中在迴流的情况下进行氧化处理,分别处理 24、48、72 小时,然后在煮沸的蒸馏水中洗涤到中性。

2. 纤维表面积的测定

用氮气吸附的色谱法测定,使用的仪器为 ST-03 比表面、孔径测定仪。

3. 纤维表面化学基团的测定

用流动式微量量热计测定^[7,8]。

4. 层间剪切强度的测定

将处理后的石墨纤维与 648 酚醛环氧树脂-BF₃乙胺制成单向复合材料并用三点短樑弯剪法进行测定。

结 果 与 讨 论

用硝酸氧化处理的石墨纤维,结果列于表 1。可见: M-40 石墨纤维随着硝酸氧化处

* 1981 年 11 月 3 日收到。

** 日本东丽公司产品牌号。

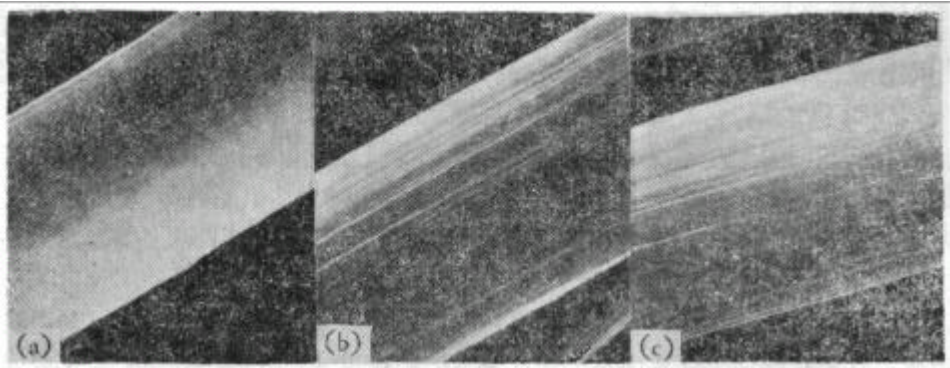


图 1 硝酸氧化处理石墨纤维的表面形貌 (扫描电镜放大 10000 倍)
(a) 未处理; (b) 处理 48 小时; (c) 处理 72 小时。

表 1 石墨纤维硝酸氧化处理时间与复合材料剪切强度的关系

处理时间 (h)	石 墨 纤 维		复合材料剪切强度* (kg/cm ²)
	比表面积 (m ² /g)	拉伸强度 (kg/cm ²)	
0	0.31	•	540
24	1.67	1.10 × 10 ⁴	550
48	2.76	1.05 × 10 ⁴	637
72	3.33	0.98 × 10 ⁴	694

* 剪切强度为短梁剪切, 跨厚比为 5:1。

表 2 石墨纤维表面化学基团的浓度与氧化处理时间的关系

氧化时间 (h)	比 表 面 积 (m ² /g)		酸 性 基 团 浓 度 × 10 ⁴ (mol/g)		复合材料剪切强度 (kg/cm ²)	
	氧化处理	氢气还原	氧化处理	氢气还原	氧化处理	氢气还原
0*	0.31	0.35	0.512	0.398	540	488
24	1.67	1.90	0.964	0.499	550	502
48	2.76	2.76	1.151	0.504	637	501
72	3.33	3.25	1.468	0.616	694	515

* 该样品 M-40 在出厂时已经表面处理。

理时间的延长, 其表面积增加, 经 72 小时后纤维表面积提高了十倍以上, 而纤维强度下降很少。这说明纤维表面石墨晶区较大, 而且结构完整, 能经受苛刻的硝酸氧化处理^[7]。

从扫描电子显微镜的照片也清晰地表明了纤维经过 48、72 小时的氧化处理后, 纤维表面呈现出许多平行于轴间的沟纹, 与处理前纤维光滑的表面相比较; 显然纤维表面积大大地增加了。

另外, 从表 1 也看到了: 石墨纤维随着硝酸氧化处理时间的增加, 其复合材料剪切强度也随着提高, 经过 72 小时处理过的石墨纤维, 大大地增加了纤维与环氧树脂的粘合力, 其复合材料的剪切强度提高近 30%。

为了分清提高界面粘合力的原因, 我们测定纤维经硝酸氧化后的表面引进的化学基团, 如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 >C=O 等, 其中 $-\text{COOH}$ 基团增加粘接的效果最大。我们

采用了流动式微量量热计测量某些碱性试剂与纤维表面酸性基团所生成的化学吸附热来计算酸性基团的浓度。结果列于表 2。

表 2 表明了增加氧化时间, 在石墨纤维表面的化学基团浓度也随着增加, 经 72 小时氧化后的表面基团的浓度将提高近三倍左右。为了证实化学基团的作用, 我们把氧化处理过的石墨纤维在 600—800°C 的氢气流下进行还原处理 2 小时后, 则发现纤维表面上的化学基团浓度显著下降。值得注意的是复合材料的剪切强度也下降到处理前的水平, 结果见表 2。

从上述结果表明, 硝酸氧化过的石墨纤维, 在其表面上产生的化学基团可与树脂进行化学反应, 这种化学作用在界面粘合中起着重要的作用, 而纤维表面积的变化对界面粘合, 效果不明显。

参 考 文 献

- [1] McKee, D. W. and Mimeault, V. J., *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by E walker, P. L. Jr.) Vol. 8, p. 151—245, Marcel Dekk, New York, 1973.
- [2] Brook, C. S., Golden, G. S. and Scola, D. A., *Carbon*, 12, 609(1974).
- [3] Drzal, L. T., Mescher, J. A. and Hall, D. L., *Carbon*, 17, 375(1979).
- [4] Rand, B. and Robinson, R., *Carbon*, 15, 257(1977).
- [5] Herrick, J. W., 23rd Ann. Tech. Conf. SPI, Reinforced Plastics/Composites Division, 16-A (Feb. 1968).
- [6] Scola, D. A. and Brooks, C. S., 25th Soc. Plastics Ind. Meet., Washington, D. C., (Feb. 1970).
- [7] Rand, B. and Robinson, R., *Carbon*, 15, 311(1977).
- [8] 陈雨萍等, 未发表工作。
- [9] Donnet, J. B., Papirer, E. and Dauksch, H., International Conference on Carbon Fibers, Their Place in Modern Technology, London, Paper No. 9, 1974.

THE INFLUENCES OF THE INTERFACE BONDING BETWEEN EPOXY AND GRAPHITE FIBER AFTER SURFACE TREATMENT

Chen Yuping, Wang Xuegui, Zhang Zhongliang and Wu Renjie

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The interface bonding of graphite fiber/epoxy resin has been investigated. The acidic groups on the graphite fiber surface were determined by flow microcalorimetry after oxidation treatment with nitric acid. There is a good correlation between the concentration of the acidic groups and the interlaminar shear strength of the composites, which decreases as the acidic groups are reduced by heating in a hydrogen stream.

From these experimental results, it was justified that the chemical reaction occurred between the epoxy resin and the acidic groups of the surface of the graphite fiber is responsible for the interface bonding.