

## 等离子体科学技术应用专题系列介绍

### 第九讲 低温等离子体技术在复合材料工业中的应用

孙慕瑾

(中国科学院化学研究所)

复合材料是一种新型材料,它是由两种或两种以上不同物性的基材组合而成的材料,具有单一材料不具备的优异性能。复合材料种类繁多,应用极为广泛,如汽车采用复合材料制造,车重可减轻 $1/2-1/3$ ,加大了时速,降低了油耗。建筑工业上一些构件采用复合材料,其重量也大大地减轻,如美国纽约的130层世界贸易中心大厦,其重量只相当于20层的混凝土建筑物,减轻了 $4/5$ 。钛酸锆铝是一种很好的压电晶体,如果把它制成一定的晶形与树脂复合,其压电功率有数量级的增长。传输信息的光导纤维光缆,需要复合材料制成缆芯和护套。存储信息的磁盘本身就是一种由磁粉、树脂和片基组合而成的复合材料。

各类复合材料中,目前发展得最快的并深为人们重视的是纤维增强聚合物基体的复合材料,这类复合材料其增强剂主要是三种纤维即玻璃纤维、碳纤维和Kevlar纤维。当两种基材复合成复合材料,二者界面粘结性能是复合材料性能优劣的关键所在,而通常这些增强纤维的表面惰性较强又很光滑,所以与聚合物基体树脂作用很弱,界面间粘结性很差,为了克服这个致命的弱点,提高复合材料的层间剪切强度(ILSS),不论是那种纤维在进行复合之前都必须进行表面处理,使原来惰性的表面变得活性较强,有利于界面粘结,提高复合材料的ILSS。玻璃纤维的表面处理在五十年代经美国海军部门充分研究之后,已找到合适的表面处理剂——硅烷偶联剂,玻璃纤维表面经过它处理之后,复合材料界面得到了良好的粘结,大幅度地提高

了复合材料的ILSS,这方面的技术目前已发展得比较成熟,并已公诸于世。但碳纤维和Kevlar纤维表面处理技术目前尚不很成熟,有关碳纤维表面处理技术,公开报道的有氧化法<sup>[1-3]</sup>和深层法等,虽然这些方法都有一定的效果,能使复合材料的ILSS从 $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右提高到 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右,但在工业生产上应用的前景不大,因为有的工艺复杂,难以实现,有的处理过程产生三废物污染环境,难以治理,有的被处理的纤维强度损失较大,得不偿失。因此,近年来出现一种新的处理技术,即低温等离子体技术,颇为人们所关注。因为此技术处理过程一步完成,没有洗涤、干燥等繁杂的工序,操作大为简化,易于被工业界采用。其二是等离子体作用范围仅在纤维表面的浅层,所以对被处理的纤维强度影响不大。其三是因为它是一种气体和固体反应作用过程,不使用液体化学试剂,故无需治理三废物污染环境的问题。近年来国内外有几个单位从事这方面的研究工作,取得一些有意义的结果,本文将其情况作一综述。

#### 一、碳纤维表面处理

处理方法有低压辉光放电法(低温等离子体)和高压电晕放电法,而处理工艺过程则有静态间歇法和动态连续法之分。

##### 1. 低压辉光放电等离子体处理法

###### (1) 静态间歇法

此方法是将碳纤维安装在一个框架上,放入等离子体反应腔内,一批一批间歇地进行处

理。如法国固体表面物理化学研究中心的 J. B. Donnet 等人将2—3根碳纤维单丝,用丙烯酸粘结剂固定在 Pyrex 玻璃夹持上,然后将此夹持放入  $\phi 2.5\text{cm}$  的 Pyrex 玻璃反应管中,反应管维持 0.1 Torr 真空度,并让少量的空气进入,反应管外绕以高频感应圈,将碳纤维在辉光

放电中处理。我们实验室将上海碳纤维用频率  $\sim 20\text{MHz}$ 、功率为 0—300W、真空度为 0.1 Torr 的氧、氮等离子体静态间歇处理不同时间,然后测定其表面浸润性和表面组分变化(用 X 光电子能谱),结果如图 1 和表 1 所示;复合材料的 ILSS 从未处理时的  $600\text{kg}/\text{cm}^2$  提高到处理后

表 1 氧等离子体处理上海碳纤维时处理时间与表面组成的关系\*

含量 (%)	表面基团	表面基团				
		$-\text{C}=\text{O}$   O-	$-\text{C}$   O   OH	$\diagup$ C=O $\diagdown$	$-\text{C}-\text{OH}$ 	$-\text{C}-$ 
处理时间 (min)						
0			3.40	6.40	16.5	73.7
3			10.4	18.6	25.1	45.7
6			14.7	20.1	27.3	37.9
9		8.00	10.5	17.9	21.8	40.8
12		8.30	11.3	16.6	22.4	41.4
15		8.50	11.9	17.2	22.1	40.2

\* X 光电子能谱测定的数据。

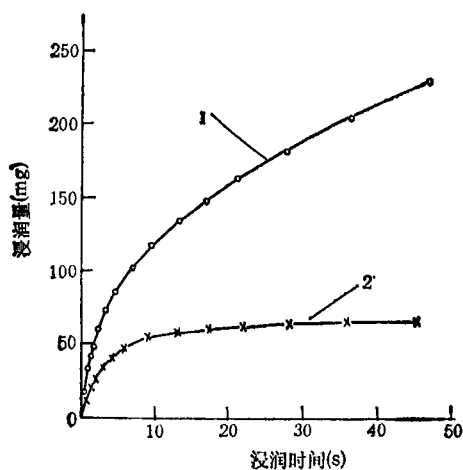


图 1 氧等离子体处理上海碳纤维时处理时间与浸润量关系(处理温度为  $40^\circ\text{C}$ , 浸润液为去离子水)  
1——等离子氧处理的碳纤维; 2——未处理的碳纤维

的  $800\text{kg}/\text{cm}^2$  (甚至  $900\text{kg}/\text{cm}^2$ )。

### (2) 动态连续法

由上述结果可知,等离子体改善碳纤维表面性能是很有效的,但静态间歇法没有工业实际应用的前景,因此必须实现动态连续化处理。

我们实验室已经实现了多束(1000根/束)碳纤维的动态连续化处理,并测定了处理前后纤维的物理化学性能的变化,以及对复合材料 ILSS 的影响。我们发现用此技术处理碳纤维对纤维的抗拉强度影响很小,只损失 1.6%。由电镜分析结果可知,处理后的碳纤维表面沟槽加深,粗糙度提高,扩大了粘结界面和机械联接效应。X 光电子能谱结果表明表面含氧基团增加,情况和静态法相似,但形成一定量的含氧基团,所需的处理时间比静态法少得多,这说明动态连续法处理效果比静态法高。等离子体动态连续处理碳纤维表面对浸润性的影响如表 2 所示。复合材料的 ILSS 可增加一倍左右,结果如表 3 所示;另外材料破坏断口的电镜分析表明,纤维经处理过的复合材料破坏的断口是断层状,没有发现纤维从树脂基体中脱粘拔出现象,而纤维紧紧包埋在树脂基体之中。纤维未经处理的复合材料,破坏断口为扫帚状,发现大量的纤维从树脂基体中脱粘拔出。这些现象说明前者界面粘结得很好,后者界面粘结得不好,因此前

表2 表面处理与纤维表面能及浸润性的关系\*

纤维	性能	$\theta_w^*$ (度)	$\theta_w^b$ (度)	$\theta_w^c$ (度)	表面能 (erg/cm <sup>2</sup> )		
					$r_d^*$	$r_p^*$	$r_t$
未处理的碳纤维		77	75	52	28.77	8.04	36.81
处理过的碳纤维		65	61	47	29.40	15.60	45.00

\*  $\theta_w^*$  是由动态毛吸法测定碳纤维对水的接触角;  
 $\theta_w^b$  是由接触角测定仪插入法测定碳纤维对水的接触角;  
 $\theta_w^c$  是由接触角测定仪插入法测定碳纤维对二碘甲烷的接触角;  
 $r_p^*$  为表面能的极性部分;  
 $r_d^*$  为表面能的色散部分(非极性部分).

表3 碳纤维表面处理与复合材料 ILSS 关系

ILSS (kg/cm <sup>2</sup> )	测试单位	某研究所	北京航空学院	清华大学	中国科学院化学研究所
碳纤维未经处理的复合材料		604	543	481	528
碳纤维经处理的复合材料		1047	902	920	1005

者 ILSS 远远大于后者。

## 2. 高压电晕放电等离子体处理法

捷克 M. Černák 等人<sup>[4]</sup>将  $\phi 7\mu\text{m}$  的碳纤维作为正电晕放电的阴极,在大气条件下改变电压处理碳纤维表面,用浮沉法测定不同处理时间的碳纤维表面能,结果如图2所示,并用电镜观察,发现表面被刻蚀而变粗糙。

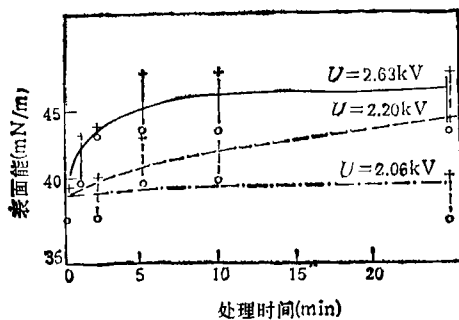


图2 不同电压电晕放电处理时间与表面能的关系

## 二、Kevlar 纤维表面处理

Kevlar 纤维是一种比强度和比模量高的有机纤维,目前在国防工业上应用较广,但它与聚合物基体粘结性差,因此制得的复合材料的 ILSS 不高,影响使用效果,故需对它的表面进行改性。国外是采用深层改性,但此技术保密无法得知,国内哈尔滨工业大学采用低压辉光放电等离子体处理,他们研究了功率、处理时间和气体流量对复合材料的 ILSS 的影响。图3是不同气氛下低温等离子体功率对 ILSS 的关系。

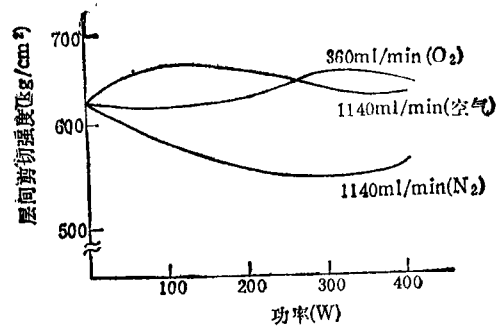


图3 ILSS 与低温等离子体功率关系

## 三、讨论

由上述结果可知,低温等离子体处理碳纤维表面,不论工艺过程采用静态法或动态法,都有很好的效果。但动态法效果更高一些,这可能是由于进行动态处理时纤维表面能与等离子体充分接触,不存在处理不到的死角;同时由于它是动态连续地通过反应器,克服了反应器内等离子体场不均一的弊病,所以处理得比较均匀,效果好,时间短。等离子体处理碳纤维等表面效果良好,可能有如下几方面的原因。

### 1. 表面能与浸润性的提高

J. B. Donnet 和我们的实验结果都证明了这一点。这是由于等离子体处理碳纤维会使表面形成含氧基团,显著地增加了表面能中的极性成分 ( $r_p^*$ ),故除了提高表面能之外,同时也明显地改善了表面对极性液体的浸润性。此

(下转第 590 页)