

氮等离子体处理对纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维拉伸性能的影响^{*}

张迎晨^{1) 2) 3)} 朱海燕²⁾ 吴红艳⁴⁾ 邱夷平^{1) 2)}

1) 上海交通大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

2) 东华大学纺织学院, 上海 201620)

3) 中原工学院河南省功能性纺织材料重点实验室, 郑州 450007)

4) 中原工学院纺织学院, 郑州 450007)

(2009 年 2 月 19 日收到, 2009 年 5 月 26 日收到修改稿)

氮等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维能构造出特定空间结构形态的纳米涂覆层. 扫描电子显微镜照片显示, 经氮等离子体处理后纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的纳米涂覆层在纤维表面分布均匀, 起到填补纤维表面微观缺陷的功能. X 射线光电子能谱及傅里叶变换红外光谱显示, 纤维表面被引入了活性官能团. 纳米二氧化硅涂覆层与碳纤维间有表面激活反应, 形成纳米界面结构的 T300 碳纤维表面与纳米二氧化硅涂覆层间的相互作用符合艾琳方程. 利用热激活体积可以对其相互作用进行定量分析. 拉伸试验表明, 屈服塑性变形导致纳米界面结构热激活, 纳米微粒阻碍碳纤维表面大分子链形貌变化的热激活体积是纳米界面结构性能的重要表征.

关键词: 激活体积, 溶胶涂覆, 氮等离子体, 纳米界面结构

PACC: 8120T, 5275R, 8140, 4660B

1. 引言

随着航空、航天、军事、汽车、机械、电子、石化等领域的发展, 复合材料对轻量化、耐高温等方面的要求愈来愈高. 碳纤维在航空、航天等结构材料领域中显示出越来越重要的作用^[1-3]. 纤维增强复合材料有机地结合了增强纤维与基体树脂的综合性能, 外界载荷通过基体与增强纤维界面的剪切作用传递给纤维, 纤维承担起主要的载荷, 使纤维复合材料整体呈现出高强度、高模量等特征. 当载荷通过界面进行应力传递时, 材质的破坏常常从界面开始, 纤维/基体树脂的界面成为复合材料的薄弱环节. 当前, 微观力学实验和有限元分析为主流的复合材料力学研究开始考虑第三相(界面相)存在, 但纳米级基础实验数据的获取、基础参数的确定与验证制约了研究的进一步拓展. 以准确把握纤维处理过程和复合材料加工工艺对界面结构的作用及三维的界面相与复合材料性能之间关系为目的的界面研究, 成为纤维增

强材料科学与工程领域极为活跃的前沿课题之一.

在早期的复合材料工程中, 对复合材料界面的认识仅局限于增强材料与基体材质的结合面. 从层压板内应力松弛和纤维/基体均匀应力传递要求提出的两个早期唯象界面理论(可形变层理论和约束层理论), 定性地指出了界面层存在的必然性. 其后关于硅烷偶联剂存在下玻璃纤维等矿物填料对固化反应影响的模拟研究, 表明了界面层的组成和结构决定着复合材料体系的性能. 在热塑性聚合物基复合材料中, 界面结构与形态更为复杂, 有关界面结构的研究已成为纤维增强复合材料领域中的又一新课题.

为了提高纤维增强复合材料的性能, 保证承力结构件整体性能的稳定性以满足不同领域的要求, 选用合适的纤维表面改性方法改善增强纤维与树脂界面强度成了当前亟待解决的问题^[4-6]. 随着对界面认识的不断深入, 发现纤维增强复合材料界面是在热学、化学及力学等环境下形成的复杂体系, 具有极为复杂的结构. 具体而言, 这种界面有与增强纤维不同的纤维表面过渡区、具有一定形貌及化学特性

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA03Z101)和教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: JRT0526)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ypqiu@dhu.edu.cn

的纤维表面层、纤维表面吸附层、纤维表面上浆剂或涂层、基体表面过渡区等众多层次的结构。

如何构造具有特定结构的纳米涂覆层是近年来改善纤维与基体界面性能的研究热点, 颗粒度小、表面积大和表面活性高的纳米颗粒具有填补纤维表面微观缺陷^[7]、贴伏纤维表面^[8]、改善纤维/基体之间界面黏附性能的潜力^[9-11], 但纳米颗粒团聚趋势阻碍了其推广应用^[12-16]。文献[17]以正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶旋转涂敷的方法制备出超低介电常数的多孔薄膜。文献[18]指出, 在酸性条件下提高温度可以提高锐钛矿生长速率, 而在碱性条件下增加高压热处理时间可以加快晶体生长速率。文献[19]发现, 正硅酸乙酯的酸解反应能使溶胶形成内部结构很复杂的颗粒悬浮体系。二氧化硅凝胶薄膜的耐磨性、附着力可利用氨和水蒸气混合气体热处理得以提高^[20]。文献[21]对纳米二氧化硅改性浆料提出了很好的见解, 但没有给出单纯的纳米二氧化硅对碳纤维有何种影响的分析。文献[7, 9]发现, 季铵盐表面活化剂和非离子型表面活化剂可使纳米粘土均匀分布, 而且杂化纳米涂覆层能大幅度改善纤维强度、耐腐蚀性以及界面性能。文献[22]用溶胶的方法, 将氧化铁纳米均匀涂覆于碳纤维表面并在真空下、300—550 ℃ 范围内进行退火处理, 成功构造了纳米界面。但是, 以上研究都没有涉及纤维表面层与纳米涂覆层间的关系。

目前, 通过等离子体处理纤维表面是又一种改善纤维与基体界面结合性能行之有效的方法^[23-25]。文献[26]指出, 在等离子体化学气相生长法制备薄膜时, 热处理硅衬底和减小衬底偏压处氮化硼乱层结构生长的时间, 能有效地抑制乱层结构的形成。文献[27—30]指出, 常温、常压等离子体处理纳米二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳纳米管和蒙脱土能获得较好的纳米粉体表面改性效果, 将处理过的纳米粉体添加到聚丙烯/聚乳酸高分子混合物中形成纳米与高分子材料大分子链间独特的界面结构, 得到功能性纳米复合纤维。经理论计算发现, 纤维拉伸屈服塑性变形时纳米颗粒会阻碍纳米复合纤维中大分子链段的移动, 不同加工工艺得到的纳米复合纤维与拉伸热激活体积间有紧密的相关性^[23-25]。对于合金材料, 文献[31]证实塑性变形诱导非晶合金晶化的主要动力是黏性流动和局部热效应的综合。在纳米管装饰或镀上与基体金属性质相近的原子层, 会极大地改善复合材料的界面结合强度, 提高复合材料

性能^[32]。

传统测量微薄涂层界面机械性能的技术有纳米刻痕和划痕两种, 但该类技术的测试区域有限、操作程序复杂。划痕技术附加摩擦力的影响限制了该项技术的应用, 同时这两种测量技术仅能用于对刻痕和划痕力产生裂缝的脆性材料^[33]。文献[34]利用涂层从基体脱粘前后的界面应力变化量, 创立了一种研究检测涂层结合强度理论的实验新方法。文献[35]指出, 分形维数可用于表征涂层结合强度。研究发现, 纳米多层膜的硬度与多层膜的变形机制对“软”相的微结构约束存在敏感性^[36]。文献[37]利用激光划痕测试法和弯曲应力理论, 建立了涂层结合界面应力的理论模型。文献[38—41]利用应变率系数计算热激活体积, 定量分析纳米界面结构中微观屈服变形造成的影响, 因这种方法能准确表征微薄纳米涂覆层的机械性能而再次得到关注。

本文通过研究氩等离子体处理对纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维拉伸性能的影响, 提出在纤维表面和纳米涂覆层间构造纳米界面结构的新概念。根据艾林方程, 研究拉伸屈服塑性变形导致的纳米界面结构变化的热激活体积, 定量分析介于 T300 碳纤维表面和二氧化硅纳米涂覆层间纳米界面结构的相互作用, 为进一步研究碳纤维复合材料的纳米界面结构提供基础。

2. 实 验

利用溶胶浸轧技术将纳米二氧化硅均匀涂覆到碳纤维长丝表面。纳米二氧化硅溶胶使用原始粒径为 14 nm 的二氧化硅颗粒分散到丙酮溶剂中制成。通过调整浸轧速度和次数实现对碳纤维表面涂覆层厚度的控制。本实验中, 二氧化硅溶胶的浓度为 0.5wt%, 浸轧速度为 0.13 mm/s。

碳纤维在浸轧涂覆后经烘干处理直接进入等离子体处理区进行纤维等离子体表面处理。实验使用美国 SurfX 公司生产的 Atomflo-R 型常温常压等离子体设备。等离子体载气为氦气, 气体流量为 20 L/min。等离子体喷头内部由 1.6 mm 间隙的同轴电极组成, 等离子体射频激发频率为 13.56 MHz, 功率为 40 W, 表观温度为 70 ℃。喷头与纤维间距离和纤维移动速度分别为 5 mm 和 10 mm/s。常温常压等离子体连续处理碳纤维长丝工艺流程如图 1 所示。

碳纤维涂覆纳米二氧化硅等离子体处理前后的

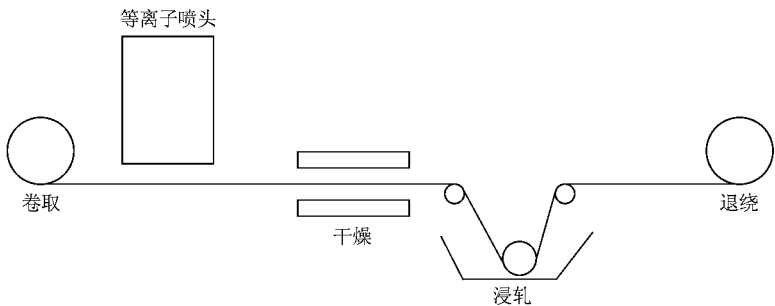


图1 常温常压等离子体连续处理碳纤维长丝工艺流程示意图

试样用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌变化.采用 JC2000A 型接触角测量仪测量碳纤维涂覆纳米二氧化硅等离子体处理前后样品的接触角,用于对比纤维表面能的变化^[42].纤维表面的成分变化和表面元素化学状态的变化采用 ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析,光子能量为 10—1000 eV,设备分辨率为 0.9 eV.碳纤维涂覆纳米二氧化硅等离子体处理前后纤维表面化学基团的变化情况采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 5700 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪测定.光谱范围为 700—4000 cm⁻¹.不同应变率下碳纤维束的力学性质用 WDW-20 万能材料试验机测试,碳纤维单丝的力学性质用 YG001A 型单纤强力仪测试.测试时应变率分别为 0.01667,0.20833 和 0.625 s⁻¹.每种样品测 50 根,用于计算碳纤维经纳米二氧化硅溶胶涂覆和等离子体处理前后的应变率敏感性和热激活体积.在本文中,T300 碳纤维原纤维称为试样 A,二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维称为试样 B,氩等离子体处理 T300 碳纤维称为试样 C,氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维称为试样 D.

3. 结果和讨论

碳纤维表面经不同的工艺处理可以植被特定空间结构与形貌的界面层,为纤维增强复合材料的界面提供基础.图 2 为 T300 碳纤维表面的 SEM 照片,由此可以观察到试样 A、试样 B、试样 C 和试样 D 的表面形貌.与 T300 碳纤维原纤维对比,试样 B 二氧化硅纳米颗粒明显植被在 T300 碳纤维表面,但有明显团聚,微薄的不连续二氧化硅纳米颗粒植被于碳纤维表面可以填补纤维表面微观缺陷、保护纤维、阻止裂纹过早产生并且增加了 T300 碳纤维的表面能.

由于氩等离子体处理的刻蚀作用,试样 C 平行于纤维纵向的表面凹槽变窄变浅了.由于氩等离子体处理的刻蚀作用,试样 D 平行于纤维纵向的表面凹槽变窄变浅的同时二氧化硅纳米涂覆层被刻蚀而变薄、均匀覆盖在 T300 碳纤维表面.由于刻蚀、涂覆两种因素产生的活性基团的交互作用,二氧化硅纳米涂覆层均匀分布于纤维表面,同时起到填补纤维表面微观缺陷的作用.

XPS 是材料界面和表面的一种重要分析手段,除了能够判定组成元素、得到元素化学价态的信息外,还可以利用 XPS 进行半定量的分析.虽然碳纤维涂覆纳米二氧化硅后的表面和界面的信息与真实界面有所不同,但对于我们进一步了解界面结合性质是有意义的.

图 3 给出了四种试样的 XPS.从图 3 可以看出,Si 2p, Si 2s, C 1s和O 1s 轨道电子的特征光电子峰分别位于 103—105,152,283—289 和 530—535 eV 处,峰窄而强.这些强谱线的旁边还有一些由于携出效应引起的伴线.试样 A 和试样 B 表面上只有 C 和 O 两种元素,试样 C 和试样 D 表面上有 C, Si 和 O 三种元素.表 1 列出了不同处理工艺前后试样表面 C1s 峰对应的各种官能团,在 280—294 eV 范围内峰值变化和峰位偏移均较明显,这说明碳纤维表面的纳米表面和界面活性基团经过不同的加工处理有明显变化.

由于在 100—104 eV 的范围内二氧化硅的标准谱峰处于 103.3 eV,从试样 B 和试样 D 的 XPS 可观察到Si 2p明显的特征峰,试样 B 的 XPS 峰在 104.21 eV 附近,试样 D 的 XPS 峰在 103.31 eV 附近.由此可以断定试样 B 和试样 D 的表面和界面主要由 SiO_x 组成.而对于不定形氧化硅而言,其结构是未知的,我们无法找到合适的模型计算其结合能,因此也无法从峰的位置估算 x 值.

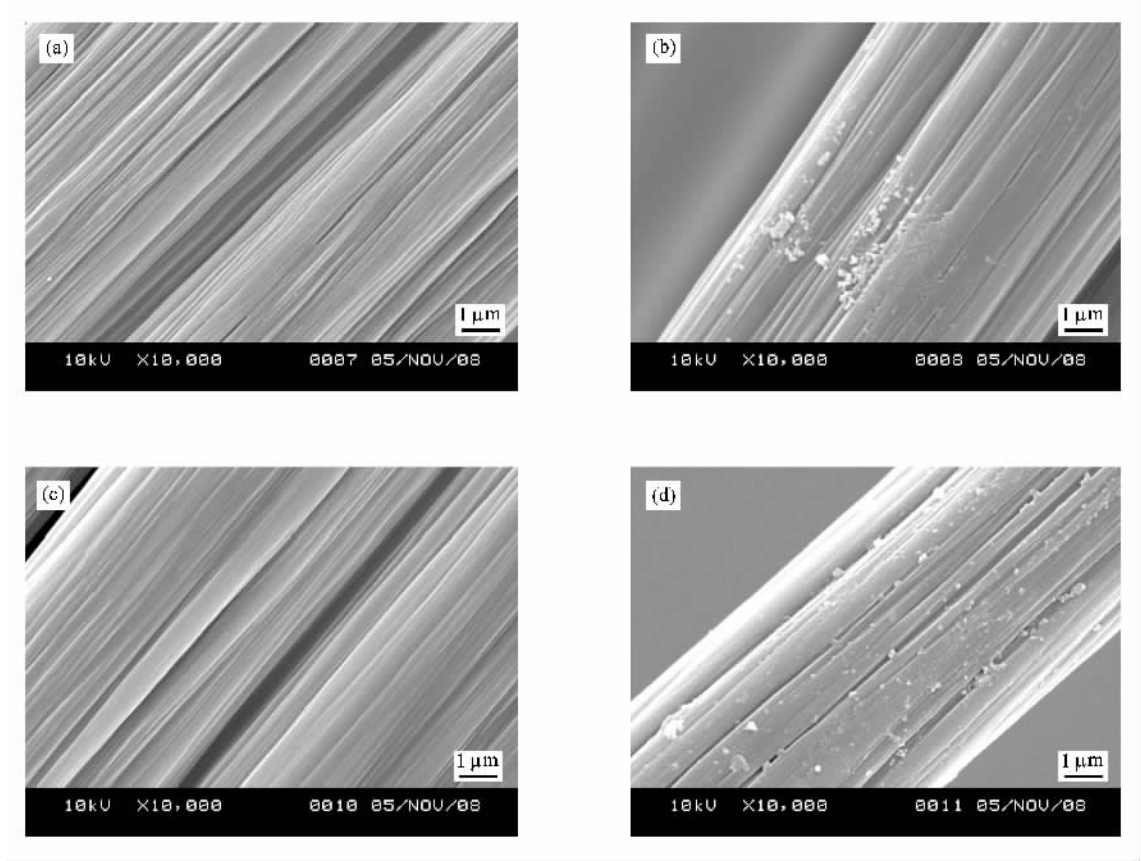


图 2 T300 碳纤维表面 SEM 照片 (a) 试样 A (b) 试样 B (c) 试样 C (d) 试样 D

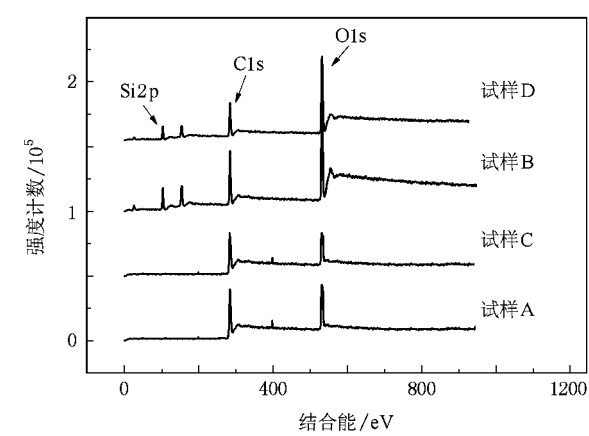


图 3 T300 碳纤维的 XPS

图 4 所示为四种试样的 FTIR 谱.从试样 C 与试样 A 的谱线对比可知,由于二氧化硅溶胶涂覆的作用,试样 B 表面 Si—H (2349 cm^{-1}) 和 Si—O—Si ($1133, 1097\text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动谱带对应的吸收峰显著增高.由于氮等离子体处理的作用,使得 C—O—C ($1280\text{—}1240\text{ cm}^{-1}, 1110\text{—}1096\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1750\text{—}1690\text{ cm}^{-1}$) 等官能团在试样 C 表面显著增多.由于等离子体与纳米涂覆的综合作用,使得

表 1 不同工艺处理前后 T300 碳纤维表面 XPS 的 C1s 峰位所对应的官能团

C1s 峰位/eV	官能团
283.85	$\equiv\text{C—H}$
284.5—284.7	C—C
285	—C—H
285.24	C—Si
285.6—285.95	—C—O—
286.32	$\equiv\text{C—O—O}$
286.36	—C=O—
287.07	—C=
287.11	—C=O
288	C=O
288.54	—C—O—O—
289.23	—C—O—O—
289.0—289.7	—COOH, —COOR

试样 D 表面 C=O (1800 cm^{-1}), C—O—C ($1265,$

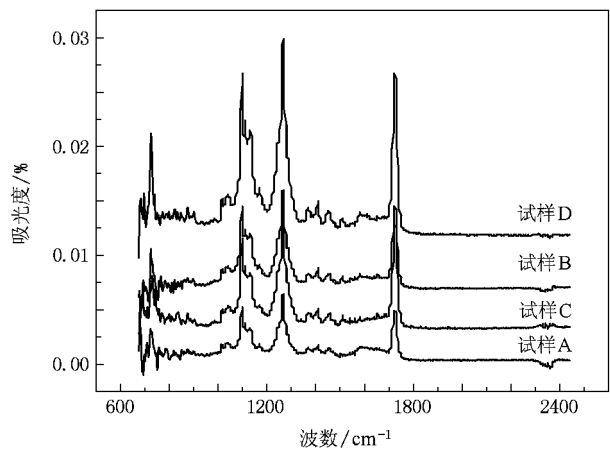


图 4 不同试样的 FTIR 谱

1097 cm^{-1}), Si—O—Si (1133 , 1097 cm^{-1}), C—Si (950 cm^{-1}) 和 Si—CH₃ (725 cm^{-1}) 的吸收峰升高明显. 以上结果表明, 经氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆的试样 D 表面官能团种类最多, 说明这种加工方法能引入较多种类的活性官能团.

图 5 为不同试样水接触角的测试结果. 从图 5 可以看出, T300 碳纤维原纤维试样 A 的平均接触角为 79.2°, 经二氧化硅溶胶涂覆之后的试样 B 的平均接触角为 77.7°, 氩等离子体处理之后的试样 C 的平均接触角为 78.6°, 经氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的试样 D 的平均接触角为 80.1°. 由此可知, 二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维使接触角降低, 氩等离子体处理 T300 碳纤维同样造成接触角降低, 但降低的幅度比前者小. 氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的接触角却升高, 这说明这种处理方法的作用是一种综合效应. 单独的纳米涂覆与单独的等离子体处理都能降低接触角, 但当纳米颗粒表面和碳纤维表面经等离子体处理后, 被刻蚀的纳米颗粒在等离子体的作用下再次与纤维表面发生反应, 在纤维表面形成更加均匀的分布、充塞缝隙、与纤维表面产生新的结合而形成特定结构的纳米界面, 因为特定结构纳米界面的原因, 造成氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的接触角升高.

图 6 为 T300 碳纤维在 0.01667 s^{-1} 应变率下的拉伸应力-应变变化曲线. 因为纳米二氧化硅对纤维表面大量空隙及非结晶区的填充及其对纤维表面涂覆的共同作用造成纤维屈服强度、断裂强度降低和断裂伸长增大, 这些变化直接与纤维的原始空间结构相关. 纤维的表面因等离子体刻蚀作用减少了弱

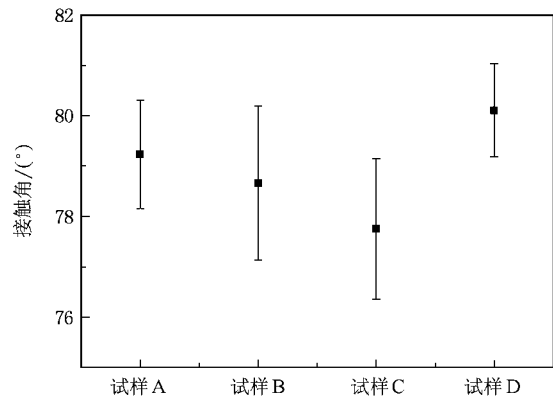


图 5 不同试样水接触角的测试结果

节的数量, 使得纤维屈服强度和断裂强度增大, 断裂伸长有所减小. 单纤维应力-应变特性基本符合以上分析. T300 碳纤维原纤维试样 A 和经氩等离子体处理 T300 碳纤维的试样 C 显示断裂应力较大, 经二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的试样 B 和经氩等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的试样 D 的断裂应力有所降低, 试样 A 和试样 C 断裂伸长较小, 试样 B 和试样 D 断裂伸长有所提高. 这些随机测试结果与图 7 的规律基本对应.

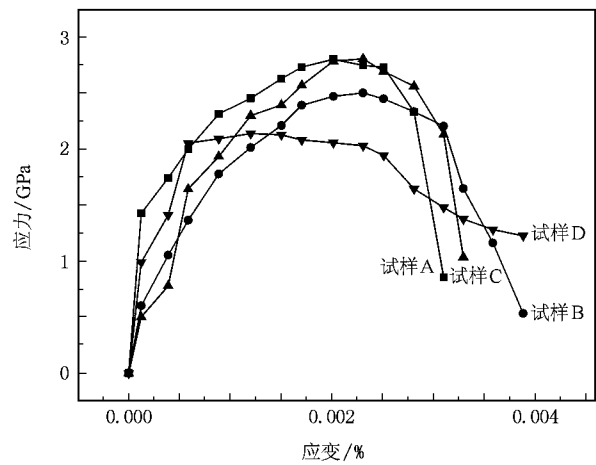


图 6 不同试样在 0.01667 s^{-1} 应变率下的拉伸应力-应变曲线

根据屈服强度 σ_y 、断裂强度 σ_b 和应变率 $\dot{\epsilon}$ 的关系, 用 T300 碳纤维在不同应变率下的拉伸应力-应变数据可以拟合出断裂强度和屈服强度与应变率的线性关系, 结果如图 7 所示.

屈服强度 σ_y 、断裂强度 σ_b 和应变率 $\dot{\epsilon}$ 的关系如下:

$$\sigma_b = \sigma_{b0} \left(1 + \lambda_1 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right), \tag{1}$$

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \left(1 + \lambda_2 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right), \quad (2)$$

式中 σ_{10} 、 σ_{y0} 、 $\dot{\epsilon}_0$ 及 λ_1 、 λ_2 分别是断裂强度、屈服强度、应变率参考值及断裂应变率系数、屈服应变率系数。氮等离子体处理 T300 碳纤维的断裂强度和屈服强度在不同应变率下的拟合直线几乎呈水平状态，说明氮等离子体处理 T300 碳纤维非应变率敏感。但经过二氧化硅溶胶涂覆后，拟合直线倾斜度发生了变化，说明二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维对应变率敏感。二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维随着断裂强度的降低呈现应变率敏感性。氮等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维在断裂强度增加的同时呈现应变率敏感性。试样 D 与试样 B 应变率敏感性趋势不同。

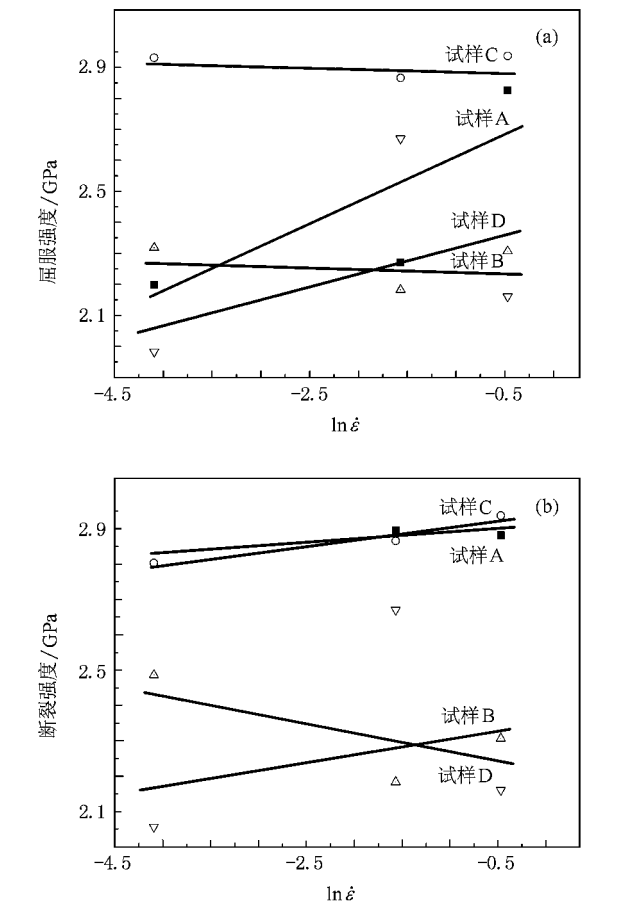


图7 T300碳纤维的屈服强度和断裂强度与应变率的关系 (a)屈服强度与应变率的关系 (b)断裂强度与应变率的关系

通过应变率系数 λ_2 可以得到计算碳纤维激活体积的艾琳方程如下：

$$V = \frac{RT}{\lambda_2}, \quad (3)$$

式中 V 是激活体积， R 是气体常数， T 是温度。由方程(3)计算得到的四种试样的激活体积参数和激活体积如表2所列。由表2可知，与试样A相比试样B、试样C、试样D的激活体积都有很大提高。经氮等离子体处理后的T300碳纤维的激活体积增加了4642.49%，经二氧化硅溶胶涂覆后的T300碳纤维的激活体积增加了1131.69%。经氮等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆的T300碳纤维的激活体积增加了68.60%。实验结果表明：纳米二氧化硅溶胶涂覆T300碳纤维表面后，纳米颗粒填充缝隙形成桥连，在纳米尺度范围内增加了纤维表面的结合，消除了部分弱节，当纤维受到拉伸作用时激活体积增加。氮等离子体处理T300碳纤维表面，减少了纤维表面的弱节，当纤维受到拉伸作用时由弱节产生的应力集中减少，激活体积增加。由于纳米二氧化硅溶胶涂覆增加了桥连作用，而等离子体处理是刻蚀作用，因而试样C的激活体积增加量没有试样B的激活体积增加量大。氮等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆T300碳纤维时既有等离子体刻蚀作用又有纳米二氧化硅的桥连作用，同时纳米颗粒被刻蚀后再次与纤维表面发生作用，由于被刻蚀的纳米颗粒对纤维缝隙的填充量增大以及纳米颗粒的阻挡降低了弱节被刻蚀的概率，当纤维受到拉伸作用时，被保留的弱节、纤维缝隙中的纳米颗粒引起新的应力集中及纤维表面涂覆的纳米层因等离子体的刻蚀而变薄等综合效应，使得试样D的激活体积有所增加，但增加量比试样B和试样C小。

由于等离子体处理和纳米二氧化硅溶胶涂覆会使纤维表面与纳米二氧化硅之间的界面结构发生改变，对应T300碳纤维表面不同的处理工艺，激活体积有相应数量上的变化。从另外的角度看，热激活体积可定量表征界面结构的变化。

表2 不同试样的激活体积参数与激活体积			
	λ_1	λ_2	V/nm^3
试样 A	0.00119	0.0069800	681.9628
试样 B	-0.00291	0.0005667	8399.6800
试样 C	0.00164	0.0001470	32342.0000
试样 D	0.00311	0.0041400	1149.7830

4. 结 论

由 SEM 照片、XPS 和 FTIR 谱图分析可知，氮等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳纤维的

纳米涂覆层均匀分布在纤维表面、填补纤维表面微观缺陷、引入新的活性官能团,促进碳纤维和二氧化硅纳米涂覆层间有效的表面激活反应.同时,平均接触角增大而对应的标准误差减小,说明碳纤维表面活性官能团增多,纤维表面润湿性数据的离散性减小.氦等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆 T300 碳

纤维具有增韧作用,三种经表面处理的 T300 碳纤维的激活体积比原纤维都有很大提高,说明经处理后 T300 碳纤维表面和二氧化硅纳米涂覆层与界面的结合得到增强.在 681.9628—32342 nm³ 的计算范围内,T300 碳纤维激活体积可以定量地表征纤维表面与纳米涂覆层间界面结构的变化.

[1] Wang Y Q , Zhou B L , Wang Z M 1995 *Carbon* **33** 427

[2] Hung K B , Li J , Fan Q , Chen Z H 2008 *Composites A* **39** 1133

[3] Zhang Z Z , Song H J , Men X H , Luo Z Z 2008 *Wear* **264** 599

[4] Gibson R F 1994 *Principles of Composite Materials Mechanics* (New York : Mc-Graw-Hill)

[5] Donnet J B , Brendle M , Dhami T L , Bahl O P 1986 *Carbon* **24** 757

[6] Boehm H P 1966 *Angew . Chem .* **12** 617

[7] Gao S L , Mader E , Plonka R 2007 *Acta Mater .* **55** 1043

[8] Che J F , Luan B Y , Yang X J , Lu L D , Wang X 2005 *Mater . Lett .* **59** 1603

[9] Gao S L , Mader E , Plonka R 2007 *Compos . Sci . Technol .* **67** 95

[10] Lewin M , Preston J 1985 *High Technology Fibers*(Part A) (New York : Marcel Dekker) p203

[11] Allred R E , Schimpf W C 1994 *J . Adhes . Sci . Technol .* **7** 383

[12] Chen Y H , Lin A , Fu X 2006 *Appl . Surf . Sci .* **252** 8635

[13] Zhang M L , Ding G L , Jing X Y , Hou X Q 2004 *Appl . Surf . Tech .* **31** 64

[14] Zhang Q L , Du L C , Weng Y X 2004 *J . Phys . Chem . B* **108** 15077

[15] Pomogailo A D 2006 *Poly . Sci . C* **48** 85

[16] Nsib F , Ayed N , Chevalier Y 2006 *Prog . Org . Coat .* **55** 303

[17] He Z W , Zhen C M , Lan W , Wang Y Y 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 3130 (in Chinese) [何志巍、甄聪棉、兰 伟、王印月 2003 物理学报 **52** 3130]

[18] Hu L H , Dai J , Liu W Q , Wang K J , Dai S Y 2009 *Acta Phys . Sin .* **58** 1115 (in Chinese) [胡林华、戴 俊、刘伟庆、王孔嘉、戴松元 2009 物理学报 **58** 1115]

[19] Xu Y , Wu D , Sun Y H , Li Z H , Dong B Z , Wu Z H 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 2814 (in Chinese) [徐 耀、吴 东、孙予罕、李志宏、董宝中、吴中华 2005 物理学报 **54** 2814]

[20] Wu G M , Lu H Y , Wang J , Shen J , Zhou B , Zhang Q Y , Deng Z S 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 104 (in Chinese) [吴广明、鲁鸿雁、王 珏、沈 军、周 斌、张勤远、邓忠生 2002 物理学报 **51** 104]

[21] Yang Y , Li C X , Wang X K , Su X L , He F , Li Y H 2007 *Acta Mater . Compos . Sin .* **24** 39 (in Chinese) [杨 禹、吕春祥、王心葵、苏小雷、贺 福、李永红 2007 复合材料学报 **24** 39]

[22] Xu J , Yang H B , Fu W Y , Sui Y M , Zhu H Y , Li M H , Zou G T 2006 *Mater . Sci . Eng . B* **132** 307

[23] Montes-Moran M A , Martinez-Alonso A , Tascon J M D , Paiva M C , Bernardo C A 2001 *Carbon* **39** 1057

[24] Kettlet A P , Jones F R , Alexander M R , Short R D , Stollenwerk M , Zabold J , Michaeli W , Wu W , Jacobs E , Verpoest I 1998 *Composites A* **29** 241

[25] Montes-Moran M A , Young R J 2002 *Carbon* **40** 857

[26] Yang H S , Xie Y J 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 5400 (in Chinese) [杨杭生、谢英俊 2007 物理学报 **56** 5400]

[27] Zou J , Zhang Y C , Wu H Y , Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 856

[28] Zhu H Y , Zhang Y C , Wu H Y , Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 616

[29] Huang J N , Zhang Y C , Wu H Y , Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 456

[30] Zhang Y C , Wu H Y , Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 216

[31] Yan Z J , Li J F , Zhou Y H , Wu Y Q 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 999 (in Chinese) [闫志杰、李金富、周尧和、仵彦卿 2007 物理学报 **56** 999]

[32] Liu G L , Guo Y F , Li R D 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 4075 (in Chinese) [刘贵立、郭玉福、李荣德 2007 物理学报 **56** 4075]

[33] Malzbender J , Toonder J M J , Balkenende A R , With G D 2002 *Mater . Sci . Eng . R* **36** 47

[34] Zhang Y K , Kong D J , Feng A X , Lu J Z , Ge T 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 6009 (in Chinese) [张永康、孔德军、冯爱新、鲁金忠、葛 涛 2006 物理学报 **55** 6009]

[35] Hua S C , Wang H G , Wang L Y , Zhang W , Liu G 2008 *Acta Phys . Sin .* **57** 1241 (in Chinese) [华绍春、王汉功、汪刘应、张武、刘 顾 2008 物理学报 **57** 1241]

[36] Liu M X , Huang P , Zhang J M , Xu K W 2008 *Acta Phys . Sin .* **57** 2363 (in Chinese) [刘明霞、黄 平、张建民、徐可为 2008 物理学报 **57** 2363]

[37] Zhang Y K , Kong D J , Feng A X , Lu J Z , Zhang L H , Ge T 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 2897 (in Chinese) [张永康、孔德军、冯爱新、鲁金忠、张雷洪、葛 涛 2006 物理学报 **55** 2897]

[38] Hard I M , Hadley D W 1993 (New York : Chichester Wiley) p237

[39] Eyring H 1936 *J . Chem . Phys .* **4** 283

[40] Asaro R J , Suresh S 2005 *Acta Mater .* **53** 3369

[41] Hayes R W , Witkin D , Zhou F , Lavernia E 2004 *Acta Mater .* **52** 4259

[42] Carroll B J 1976 *J . Coll . Interf . Sci .* **57** 488

Effects of helium plasma treatment on tensile behaviour of nano-SiO₂ sol-gel coating T300 carbon fiber^{*}

Zhang Ying-Chen^{1 2 3 4)} Zhu Hai-Yan²⁾ Wu Hong-Yan⁴⁾ Qiu Yi-Ping^{1 2)†}

1) *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China*

2) *College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China*

3) *Key Laboratory of Textile Materials of Henan Province, Zhongyuan University, Zhengzhou 450007, China*

4) *College of Textiles, Zhongyuan University, Zhengzhou 450007, China*

(Received 19 February 2009 ; revised manuscript received 26 May 2009)

Abstract

The purpose of the present work is to investigate the effects of helium plasma treatment on tensile deformation of nano-SiO₂ sol-gel coating T300 carbon fiber and provide a new concept for the nano-structural interphase between fiber surface and nano-coating. The tensile test results show that the activation volumes of T300 carbon fibers untreated and treated with helium plasma ranging from 681.9628 to 32342 nm³ by following Eyring's equation are important descriptors for the properties of the nano-structural interface between fiber surface and nano-coating, and the ductility of the nano-SiO₂ sol-gel coating T300 carbon fibers treated by helium plasma is enhanced. From the results of the scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, it is found that the uniform dispersion of the nano-SiO₂ coating of the T300 carbon fibers treated by helium plasma can not only fill the micro-flaws, but also cause the occurrence of effective activation surface interaction between carbon fibers and nano-SiO₂ coating, along with the introduced activated functional groups on the fiber surfaces.

Keywords : activation volume, sol-gel coating, helium plasma, nano-structural interface

PACC : 8120T, 5275R, 8140, 4660B

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z101) and the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University of Ministry of Education, China (Grant No. IRT0526).

[†] Corresponding author. E-mail : ypqiu@dhu.edu.cn