

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.001

耐高温 PPBES 溶液型碳纤维上浆剂的制备及性能

潘晓彤^{1,2}, 郭玉洁^{3,4}, 潘雨曦^{1,2}, 曾文广^{3,4}, 王程浩^{1,2}, 李芳^{3,4}, 陈博^{1,2}, 蹇锡高^{1,2,5,6}

(1.大连理工大学化工学院高分子材料系,辽宁大连 116024; 2.精细化工国家重点实验室,辽宁大连 116024; 3.中国石油化工集团公司碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室,乌鲁木齐 830011; 4.中国石油化工股份有限公司西北油田分公司,乌鲁木齐 830011; 5.中国教育部先进高分子及复合材料工程研究中心,辽宁大连 116024; 6.辽宁省高性能树脂工程技术研究中心,辽宁大连 116024)

摘要:碳纤维增强高性能树脂基复合材料具有质轻、耐腐蚀性、力学强度高特点,提升树脂与纤维界面强度可以优化复合材料综合性能。利用杂萘联苯聚芳醚树脂所具有的优异溶解性,选择氯仿:N-甲基吡咯烷酮=2:8混合溶液作为溶剂,制备耐高温溶液型上浆剂。通过对碳纤维进行上浆操作,在碳纤维表面包覆杂萘联苯聚芳醚树脂基团,纤维表面活性增加,当溶液上浆剂质量浓度为1.0%~1.5%时,树脂在碳纤维表面分散性较好,通过对比使用不同上浆剂的碳纤维增强树脂基复合材料的界面性能,使用浓度为1.5%的溶液上浆剂处理后的碳纤维相较于脱浆碳纤维,玻璃化转变温度从未处理的214℃提升至223℃,损耗因子从未处理的0.38下降到0.33,所制备的复合材料弯曲强度提升了12.0%,层间剪切强度提升了11.1%,证明溶液型上浆剂的使用提升了纤维与树脂间的界面性能。综上,溶液型上浆剂的使用能够提升碳纤维的表面活性,进而提升复合材料的弯曲强度、界面剪切强度,且提升效果优于市售常见环氧上浆剂,加工方便,有着广阔的市场应用前景。

关键词:界面改性;杂萘联苯聚芳醚;上浆剂;碳纤维;溶液浸渍

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0001-07

Preparation and Performance of High Temperature Resistant PPBES Solution Type Carbon Fiber Sizing Agent

Pan Xiaotong^{1,2}, Guo Yujie^{3,4}, Pan Yuxi^{1,2}, Zeng Wenguang^{3,4}, Wang Chenghao^{1,2}, Li Fang^{3,4}, Chen Bo^{1,2}, Jian Xigao^{1,2,5,6}

(1. Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian 116024, China; 3. Key Laboratory of Enhanced Recovery from Carbonate Slit Hole Type Reservoirs, China Petroleum & Chemical Corporation, Urumqi 830011, China; 4. Northwest Oilfield Branch, China Petroleum & Chemical Corporation, Urumqi 830011, China; 5. Advanced Polymer and Composite Materials Engineering Research Center, Ministry of Education of China, Dalian 116024, China; 6. Liaoning Engineering Research Center for High Performance Resins, Dalian 116024, China)

Abstract: Carbon fiber reinforced high-performance resin matrix composites are characterized by light weight, corrosion resistance and high mechanical strength, and improving the strength of resin-fiber interface can optimize the comprehensive performance of composites. By taking advantage of the excellent solubility of poly(aryl ether) resin, chloroform:NMP=2:8 mixed solution was selected as the solvent to prepare high-temperature-resistant solution-type sizing agent. Through the sizing operation on the carbon fiber, the poly(aryl ether sulfone) resin groups were covered on the surface of the carbon fiber, and the surface activity of the fiber was increased, and the resin dispersion on the surface of the carbon fiber was better when the concentration of the solution sizing agent was 1.0%-1.5%, and the interfacial properties of the carbon fiber reinforced resin composites with different sizing agents were compared. By comparing the interfacial properties of carbon fiber reinforced resin matrix composites with different sizing agents, the glass transition temperature of the treated carbon fibers was increased from 214℃ to 223℃, the loss factor was decreased from 0.38 to 0.33, the flexural strength of the prepared composites was increased by 12.0% and the interlaminar shear strength was increased by 11.1% compared with that of the desized carbon fibers, which proves that the use of solution sizing agent improves the interfacial properties between the fibers and the resins. In conclusion, the use of solution-type sizing agent can enhance the surface activity of carbon fibers, and then enhance the bending strength and interfacial shear strength of the composites, its enhance effect is better than the commercially available common epoxy sizing agent, easy to process, and has a broad market application prospects.

Keywords: interfacial modification; poly(aryl ether); solution sizing agent; carbon fiber; solution impregnation

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(DUT20LAB305), 国家重点研发计划项目(2020YFB0311600)

通信作者: 蹇锡高, 教授, 主要研究方向为高性能工程塑料研发及应用

收稿日期: 2023-06-26

引用格式: 潘晓彤, 郭玉洁, 潘雨曦, 等. 耐高温 PPBES 溶液型碳纤维上浆剂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 1-7, 26.

Pan Xiaotong, Guo Yujie, Pan Yuxi, et al. Preparation and performance of high temperature resistant PPBES solution type carbon fiber sizing agent[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 1-7, 26.

现如今,我国部分油田面临特深、高温高腐蚀等工况条件,金属管材在使用的过程中常常发生腐蚀穿孔的问题,对常用金属管材在井下长时间服役提出了巨大的挑战^[1]。为了解决井下高腐蚀环境的问题,常规采用高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯作为内衬式油管,虽然有很好的耐腐蚀性能,但受到其耐热性能的影响,不能很好满足在180℃以上的工作环境。研究表明,复合材料的耐热性能是由基体树脂决定的^[2],笔者所在课题组研发的新型含杂萘联苯聚芳醚树脂具有独特的扭曲非共平面结构,具有优异耐热性、高温条件下力学性能保持率远高于聚醚醚酮等性能^[3]。针对特深井下高温高腐蚀的情况有着较好的适应性。

碳纤维增强高性能树脂基复合材料相较于金属材料,有着适用范围广、轻量化、可应对环境种类更多等优势^[4],是在井下服役的最佳候选材料。碳纤维具有高比模量、质轻、高比强度等优异特性,兼具纺织纤维的柔软可加工性,在汽车、航天、能源、体育等领域有着极广泛的应用,现已成为纤维增强树脂基复合材料主要增强纤维之一^[5-8]。由于树脂与碳纤维间界面作用及结合强度,对碳纤维增强复合材料力学性能的影响较大,特别是井下高温高腐蚀环境下,所需碳纤维与基体树脂的界面性能更要优异,所以改进纤维与树脂间的界面作用成为现阶段的研究热点。国内外主要的碳纤维表面改性研究主要分为表面氧化法、涂层法、电化学聚合法等^[9-15]。上浆法作为涂层法中的一种,其原理为在碳纤维表面包覆一层物质,从而提升碳纤维表面活性基团。优点在于操作简单,上浆后在提高纤维表面活性的同时将对纤维损伤降到最低。从而成为当前工业生产中最常见的表面改性方法^[16-17]。Eyckens尝试使用离子液体作为环氧基质,离子液体扩散到聚合物相并伴随自团聚会产生增塑的中间相,从而产生高剪切耐受性的材料^[18]。Gargano论证了纤维上浆剂对碳纤维层压板吸水性能有着降低作用,提高在海水中的耐久性^[19]。Downey研究了将紫外线臭氧纤维表面处理与芳香族和脂肪族环氧纤维上浆相结合的方式对复合材料进行增韧,起到了良好的效果^[20]。由于杂萘联苯聚芳醚系列树脂具有其他高性能热塑性树脂所不具有的溶解性。让使用杂萘联苯聚芳醚树脂制备溶液上浆剂成为了可能^[21-24]。

笔者从生产实际出发,以提升杂萘联苯聚芳醚(PPBES)/碳纤维复合材料力学性能和降低成本为目的,选择溶液上浆剂对碳纤维表面进行改性。研究不同溶剂条件下PPBES的溶解性,对比了不同浓度溶剂上浆剂对碳纤维表面改性及碳纤维增强树脂基复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验主要原料

PPBES:数均分子量20 000 g/mol,玻璃化转变温度(T_g)=250℃,辽宁高性能树脂工程技术研究中心;

碳纤维:T700 SC-12K, $\rho=1.8$ g/cm³,单丝平均直径6.97 μ m,日本东丽公司;

丙酮、氯仿:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;

二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器及设备

电子万能试验机:5567 A型,英国英斯特朗公司;

电子万能试验机:WD-1型,长春市智能仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8220型,日本日立株式会社;

动态机械热分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB XI+型,美国Thermo Fisher公司;

动态接触角分析仪:DCAT-21型,德国Data physics公司。

1.3 试样制备

(1)溶液上浆剂溶剂的确定与去除。

研究PPBES在实验室常用溶剂中的溶解性,数据见表1。从表1可以看出,PPBES在室温下在NMP和氯仿中溶解度较高,随着温度的升高,在DMAc中的溶解度有着明显的升高,但溶解的效率仍不如NMP和氯仿。在实际生产中,提高上浆温度需要提高成本,所以优先选择常温时也有良好溶解

表1 PPBES的溶解性测试结果

温度	氯仿	DMAc	DMSO	NMP	丙酮
室温	可溶	微溶	微溶	可溶	不溶
加热	可溶	可溶	微溶	可溶	不溶

性的NMP和氯仿。

连续纤维在进行上浆操作的过程中,往往处于非密闭的环境中。而氯仿自身沸点较低,具有良好的挥发性,会导致在上浆操作中由于氯仿自身的挥发导致溶液上浆剂的浓度发生改变,影响纤维上浆的效果,同时挥发出的氯仿对人体有较大的毒害作用,应尽力避免。NMP有较高的沸点,上浆结束后存在不易脱除的问题。综合以上因素,溶剂选择氯仿/NMP混合溶剂。

为进一步探究氯仿/NMP混合溶剂中各组分的比例,通过配置不同组分比例的溶液,并将PPBES放置其中探究其溶解性,实验结果详见表2。从表2可以看出,当氯仿/NMP质量比为2:8时,PPBES的溶解性较高。此时,由于氯仿的含量较少,溶剂挥发对上浆剂溶液浓度影响较小。所以混合溶液所采用的比例为氯仿:NMP=2:8。

表2 PPBES在氯仿/NMP混合溶剂中的溶解效果

8:2	6:4	4:6	2:8
不溶	不溶	不溶	可溶

上浆操作结束后对溶剂的去除也是重要一环,所选用的上浆剂溶剂中NMP组分沸点较高,容易残留于纤维上,在之后的加工环节中,极易在制备的复合材料中产生气泡,使材料出现缺陷,对性能产生一定的负面影响。采用阶梯升温法去除溶剂,避免由于溶剂脱除产生气泡引起的缺陷。初始温度设置为60℃,保温2h,随后以升温40℃保温2h为一段进行阶梯式升温,最终在240℃保温4h将剩余的NMP进行去除。

(2) 碳纤维溶液上浆工艺。

取适量PPBES树脂,加入到配置好的混合溶剂中搅拌溶解,随后使用磁力搅拌机进行搅拌,最终获得透明均匀的溶液即为溶液上浆剂。

将碳纤维沿同一方向在铁框上进行缠绕,制得分布均匀,无缝隙的碳纤维板。使用丙酮溶剂对碳纤维板进行脱浆处理,随后将碳纤维板放置于80℃鼓风烘箱中将丙酮脱去。将制得的溶液上浆剂放于上浆槽中,对脱浆后的碳纤维进行重新上浆,使用阶梯升温法对溶剂进行脱除,最终获得PPBES溶液上浆碳纤维。

(3) 连续纤维增强树脂基复合材料制备。

制备复合材料的方法为溶液浸渍法,将PPBES树脂在120℃条件下溶解于DMAc溶剂中,胶液浓

度为13%,将胶液倒入胶槽中,并用前期获得的碳纤维板浸渍在其中,待纤维被充分浸润后,将碳纤维板放入鼓风烘箱中,使用梯度升温法确保溶剂去除干净。碳纤维板经过裁剪后在模具中进行铺层,使用模压法压制PPBES/碳纤维复合材料单向板,其中碳纤维质量分数为70%,用于后续测试。

1.4 测试与表征

(1) 复合材料弯曲强度测试。

参考ASTM D790-2010标准,测试模式为三点弯曲,使用样条的尺寸为80 mm×12.5 mm×2 mm,试样的跨距为64 mm,压头的移动速率为2 mm/min,测试温度设置为25℃,五个样条为一组,取平均值。

(2) 复合材料层间剪切强度(ILSS)测试。

参考ISO14130-1997标准,使用三点短臂梁弯曲法进行测试,样条尺寸为20 mm×6.5 mm×2 mm,跨距为5倍,载荷的加载速率为1 mm/min,测试温度为25℃,5个样条为一组,取平均值。计算时使用公式(1)计算复合材料的ILSS。

$$\text{层间剪切强度} = \frac{3F}{4bh} \quad (1)$$

式中:ILSS为复合材料样品的层间剪切强度,Pa; F 为测试过程中施加在样品上的最大载荷,N; b 为测试样品的平均宽度,mm; h 为测试样品的平均厚度,mm。

(3) 复合材料断面SEM观察。

采用SEM对复合材料断面进行观察,测试前需对所有样品进行喷金处理,增加导电性。

(4) 复合材料DMA分析。

采用DMA仪,测试模式为单悬臂模式,样条尺寸为35 mm×6 mm×2 mm,测试条件为空气气氛,测试频率为1 Hz,温度范围为20~300℃,升温速率3℃/min。

(5) 碳纤维表面XPS分析。

对碳纤维表面元素种类及含量进行分析,使用Casa XPS软件对谱图进行分峰拟合,得到最终图谱。

(6) 碳纤维动态接触角测试。

测试方法为选用强极性的水与弱极性的二碘甲烷作为测试液体,碳纤维单丝垂直于液体表面并以0.05 mm/s的速度匀速进入测试液体中,有效长度为4 mm,得到碳纤维在不同测试液体中的动态接触角。

2 结果与讨论

2.1 溶液上浆剂的性能研究

(1) 溶液上浆剂对纤维表面元素组成的影响。

为确定使用PPBES溶液上浆剂后纤维表面元素组成与含量的变化,分别对脱浆处理的碳纤维和经过溶液上浆碳纤维进行XPS分析,测试结果见图1与表3。根据图表中的信息可知,脱浆处理的碳纤维峰型有比较明显的C1s和O1s峰,N元素的含量仅有1.49%。经过PPBES溶液上浆的碳纤维中,N1s峰信号强度有明显的提升,S2p峰开始出现,这说明纤维上的O,N,S元素质量含量增加,其中,O元素的含量提升明显,由9.76%提升到14.52%,N元素含量由1.49%提升到2.73%,S元素含量少量出现,为0.97%,证明PPBES溶液上浆剂已经存在于碳纤维的表面。

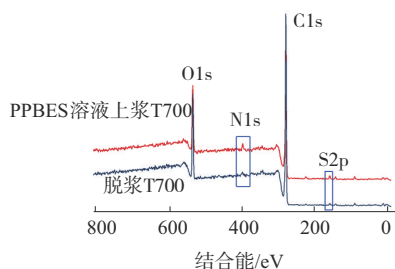
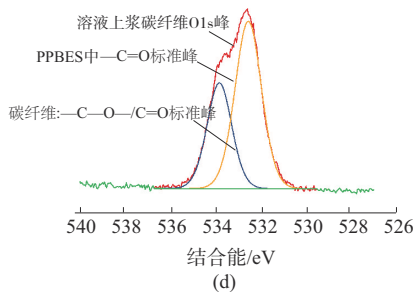
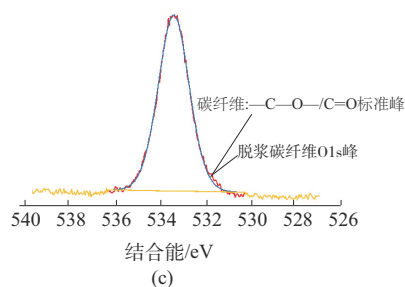
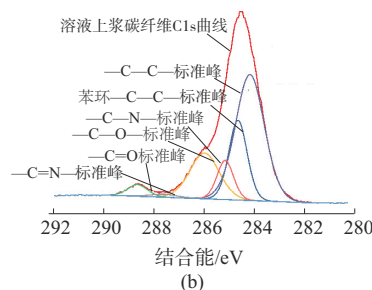
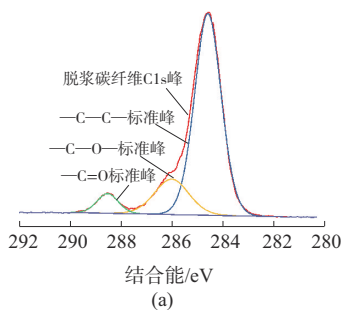


图1 碳纤维XPS分析谱图

表3 不同碳纤维表面元素含量 %

碳纤维试样	C1s	N1s	O1s	S2p
脱浆碳纤维	88.75	1.49	9.76	—
PPBES溶液上浆剂上浆碳纤维	81.78	2.73	14.52	0.97

为进一步分析碳纤维表面经过溶液上浆后官能团的变化,对谱图中C1s和O1s进行分峰拟合,结果如图2所示。图2a与图2b分别为脱浆碳纤维与PPBES溶液上浆碳纤维C1s分峰拟合,从图中可以看出,上浆前碳纤维表面C元素表面主要为碳碳单键(284.4 eV),碳氧单键(285.8 eV)和碳氧双键(288.4 eV),经过上浆后出现了苯环连接碳碳单键(283.9 eV),碳氮单键(285.0 eV),碳氮双键(287.0 eV)。图2c与图2d为脱浆碳纤维与PPBES溶液上浆碳纤维O1s分峰拟合,从图中可以看出,经过上浆后PPBES结构中碳氧双键(531.6 eV)峰出现在谱图中,且峰面积明显大于上浆前碳纤维表面O元素官能团。通过XPS分析后,进一步证明了经过PPBES溶液上浆后,碳纤维表面上N,O,S元素含量增加,在碳纤维表面引入了一系列活性官能团,提升了碳纤维表面活性。



a—脱浆后碳纤维C1s;b—溶液上浆后碳纤维C1s;
c—脱浆后碳纤维O1s;d—溶液上浆后碳纤维O1s

图2 谱图分峰拟合曲线图

(2) 溶液上浆剂对纤维与基体树脂浸润性影响。

碳纤维的表面自由能作为基体树脂与纤维浸润性的重要影响因素,随着表面自由能提升,浸润性越好,对浸润性研究可以进一步证明上浆剂的作用。笔者使用测试纤维在水与二碘甲烷中动态接触角的方法,通过公式(2)与(3)计算出上浆前后碳纤维的表面能,表4为水和二碘甲烷的属性值。测试结果见表5。

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_1^p \gamma_f^p)^{1/2} + 2(\gamma_1^d \gamma_f^d)^{1/2} \quad (2)$$

$$\gamma_f = \gamma_f^p + \gamma_f^d \quad (3)$$

式中: γ_l 为测试液体的表面自由能, mJ/m^2 ; γ_l^p 为测试液体的表面自由能的极性分量, mJ/m^2 ; γ_l^d 为测试液体的表面自由能的色散分量, mJ/m^2 ; γ_f 为碳纤维的表面自由能, mJ/m^2 ; γ_f^p 为碳纤维的表面自由能的极性分量, mJ/m^2 ; γ_f^d 为碳纤维的表面自由能的色散分量, mJ/m^2 ; θ 为碳纤维在测试液体中的动态接触角, $(^\circ)$ 。

表4 水和二碘甲烷表面能数据

测试液体种类	$\gamma_l^p/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_l^d/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_l/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
水	51.0	21.8	72.8
二碘甲烷	2.3	48.5	50.8

表5 PPBES溶液上浆前后接触角与表面能

碳纤维 处理方式	接触角/ $(^\circ)$		表面能/ $(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$		
	水	二碘甲烷	γ_p	γ_d	γ
脱浆碳纤维	70.63	52.78	11.92	26.03	37.95
PPBES溶液 上浆碳纤维	2.3	46.78	20.83	26.53	47.36

从表4数据可知,上浆前碳纤维表面能为 $37.95 \text{ mJ}/\text{m}^2$,上浆后为 $47.36 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。经过上浆操作,碳纤维在水中的动态接触角由 70.63° 降到 56.21° ,在二碘甲烷中动态接触角由 52.78° 下降到 46.78° 。说明PPBES溶液上浆使碳纤维与基体树脂浸润性提升,结合碳纤维表面元素组成可判断,表面自由能提升原因为PPBES中强极性基团引入碳纤维表面,导致极性增强。

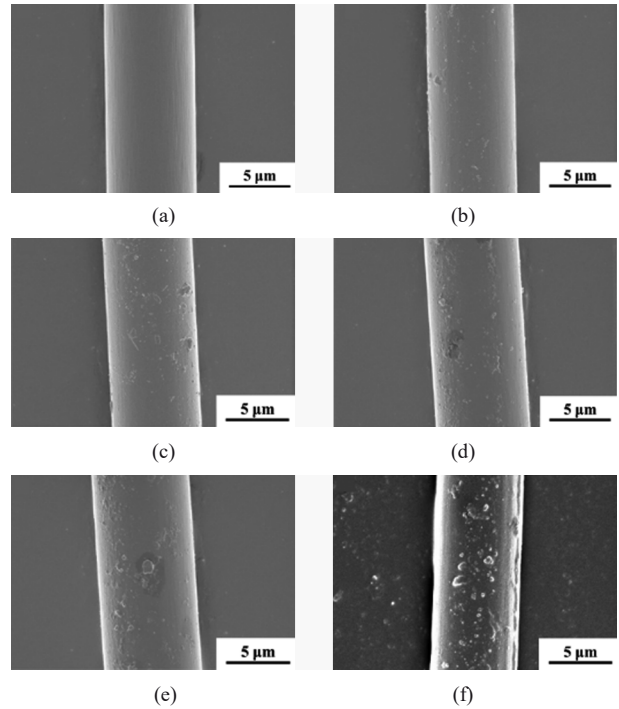
(3) 溶液上浆剂对纤维表面形貌的影响。

为进一步观察不同浓度PPBES溶液在碳纤维表面上浆的效果,通过SEM对不同处理方式的碳纤维进行观察,结果如图3所示。从图3可以看出,未上浆前的碳纤维表面较为光滑,经过上浆后碳纤维表面树脂较为明显。当上浆剂浓度为0.1%时,树脂颗粒出现在碳纤维表面,分散较不均匀。当上浆剂浓度为0.5%时,树脂在碳纤维表面明显增多;当上浆剂浓度为1.0%时,树脂在碳纤维上分布较好,基本形成包覆状态;当上浆剂浓度为1.5%时,树脂颗粒在纤维表面开始出现团聚的现象;当上浆剂浓度达到2.0%时,树脂颗粒附着分散性较差,团聚现象明显增多,对上浆效果起到了负面的影响。综上,上浆剂浓度在1.0%~1.5%时,树脂在纤维表面的分散性能较好,在上浆操作中选择此浓度范围。

2.2 PPBES/溶液上浆碳纤维复合材料的性能研究

(1) PPBES/溶液上浆碳纤维复合材料的弯曲强度。

PPBES/碳纤维复合材料界面黏结强度是检验



a—脱浆碳纤维;b—上浆剂浓度0.1%;c—上浆剂浓度0.5%;
d—上浆剂浓度1.0%;e—上浆剂浓度1.5%;f—上浆剂浓度2.0%

图3 不同碳纤维SEM图

溶液上浆剂效果的重要评判,通过将脱浆后碳纤维、自带上浆剂碳纤维、不同浓度PPBES溶液上浆的碳纤维与PPBES树脂制成复合材料,并对其弯曲强度进行表征,结果见表6。

表6 不同碳纤维处理方式时复合材料的弯曲强度

项目	脱浆	未处理	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
弯曲强度/ MPa	1 614	1 729	1 656	1 718	1 775	1 808	1 777

从表6可以得到,使用脱浆后碳纤维的复合材料弯曲强度最低,为 $1\,614 \text{ MPa}$,未处理的碳纤维制成的复合材料弯曲强度达到了 $1\,729 \text{ MPa}$ 。使用PPBES溶液上浆的复合材料随着上浆剂浓度变化呈现先增加后减小的趋势,当上浆剂浓度为1.5%时,弯曲强度达到最高,为 $1\,808 \text{ MPa}$,与脱浆后碳纤维相比提升了12.0%。同时,当溶液上浆剂的浓度在1.0%~2.0%范围内时,复合材料的弯曲强度均高于未处理碳纤维制得的复合材料弯曲强度,这说明PPBES溶液上浆剂能够起到改善纤维与树脂界面黏结的作用,且起到的作用要优于市售碳纤维在复合材料体系中的作用。

(2) PPBES/溶液上浆碳纤维复合材料的ILSS。

为进一步研究经过溶液上浆后的碳纤维增强PPBES复合材料的界面性能,选用复合材料的ILSS

这一评价指标进行测试,实验结果见表7。从表7可以看出,复合材料ILSS的变化趋势与材料弯曲强度变化趋势相仿,经过脱浆的碳纤维制成的复合材料ILSS值为73.3 MPa,未处理的碳纤维的ILSS为75.9 MPa。使用PPBES溶液上浆剂的碳纤维ILSS值同样有随浓度变化先增加后降低的趋势,当溶液浓度为1.5%时,ILSS值达到81.4 MPa,与脱浆碳纤维相比ILSS提升11.1%,与未处理碳纤维相比增强了7.2%。PPBES溶液上浆剂与树脂基体聚合物分子相似,能够有良好的交叉缠结作用,使不同层间的黏结强度提升。通过整合复合材料的弯曲强度与ILSS判断,PPBES溶液上浆剂对复合材料性能提升最大的最佳浓度为1.5%。

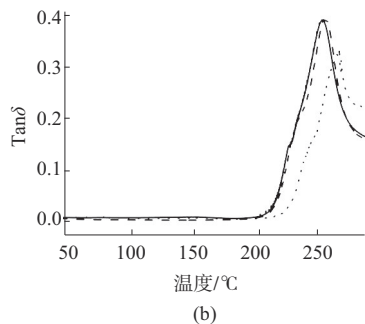
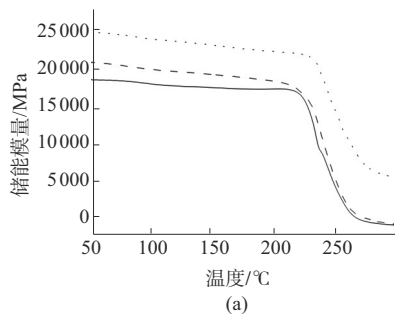
表7 不同碳纤维处理方式复合材料层间剪切强度

项目	脱浆	未处理	0.1%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
ILSS/MPa	73.3	75.9	73.0	74.7	78.8	81.4	80.6

(3) PPBES/溶液上浆碳纤维复合材料界面强度。

当纤维与树脂之间的界面强度较大时,二者之间会形成较强的相互作用,靠近碳纤维的聚合物分子链会受到限制,链段运动变得困难,进而聚合物的玻璃化转变温度(T_g)有所提高。通过DMA分析可以反映复合材料 T_g 变化及模量的变化,对脱浆碳纤维与经溶液上浆的复合材料进行DMA分析,结果如图4所示。

从图4可以看出,含未上浆碳纤维复合材料的



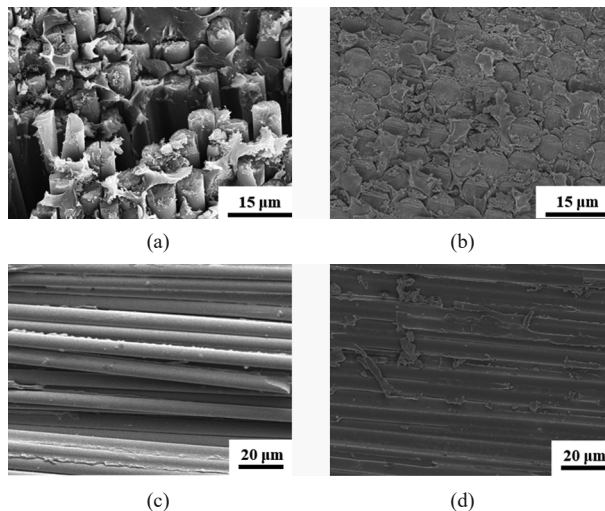
a—储能模量;b—损耗因子

图4 复合材料的DMA测试结果

T_g 为214 °C,含未处理碳纤维的复合材料的 T_g 为217 °C,使用PPBES溶液上浆剂上浆后的碳纤维增强复合材料的 T_g 为223 °C。而在室温下的储能模量也有明显变化,从脱浆后碳纤维的18.4 GPa提升至经过溶液上浆碳纤维的24.5 GPa,升高了33.2%。通过分析材料的损耗因子($\text{Tan}\delta$)曲线,发现使用溶液上浆的复合材料的 $\text{Tan}\delta$ 明显低于脱浆碳纤维与未处理碳纤维的复合材料,从0.38下降到0.33。这是因为温度在接近复合材料树脂基体的 T_g 时,界面作用越强对纤维附近树脂分子链的限制作用越强,更体现维持为刚性,进而损耗因子会减小。综上可以证明PPBES溶液上浆剂的使用增强了复合材料中碳纤维与树脂基体间的界面强度。

(4) PPBES/溶液上浆碳纤维复合材料断面形貌。

将经过弯曲强度测试与层间剪切后的断面用SEM观察,分别观察垂直与平行碳纤维的断面,如图5所示。从弯曲强度测试后断面形貌图中可以看出,未处理的碳纤维与树脂基体间存在间隙,在层间也出现了断裂,而经过溶液上浆后的碳纤维与树脂基体之间联系较为致密。



a—未处理碳纤维($\times 6k$);b—PPBESK溶液上浆碳纤维($\times 6k$);
c—未处理碳纤维($\times 5k$);d—PPBESK溶液上浆碳纤维($\times 5k$)

图5 复合材料弯曲强度及ILSS测试后断面形貌

进一步通过经过剪切强度测试的断面进行分析,碳纤维表面上黏附的树脂较少,溶液上浆后的碳纤维表面黏附树脂较多,说明碳纤维与树脂界面作用较好。综上,PPBES溶液上浆剂对碳纤维与树脂之间的界面强度起到增强的作用。

3 结论

通过确定合适溶剂配制PPBES溶液上浆剂,并

使用溶液上浆剂对碳纤维进行上浆操作,进而制成PPBES/碳纤维复合材料。通过对碳纤维表面进行XPS分析,碳纤维表面的N、O、S元素含量增加,说明PPBES溶液上浆剂在碳纤维表面引入了一系列活性官能团,提升了碳纤维表面活性,起到了改进界面性能的作用。上浆剂对纤维表面的浸润性也有明显的提升,碳纤维在水中的动态接触角由 70.63° 降到 56.21° ,在二碘甲烷中的动态接触角由 52.78° 下降到 46.78° 。通过对上浆后的纤维使用SEM进行观察,当上浆剂溶液最佳浓度在1.0%~1.5%之间时,碳纤维表面能够形成较均匀的树脂膜,当浓度较低时,附着的树脂颗粒较少,分布较不均匀;当溶液浓度较高时,树脂颗粒在表面出现团聚现象,对上浆剂上浆效果会产生一定的影响。

分别测试了使用不同上浆剂条件下复合材料的弯曲强度、ILSS与界面强度,同时对经过测试后的断面形貌进行SEM观察。使用1.5%浓度的PPBES溶液上浆剂对复合材料相对脱浆碳纤维制成的复合材料性能的提升最大,弯曲强度和ILSS分别提升了12.0%与11.1%。当溶液上浆剂浓度为1.0%~2.0%时,复合材料的弯曲强度与ILSS均高于使用市售上浆剂的复合材料。使用DMA测试, T_g 从未上浆复合材料的 214°C 提升至使用溶液上浆剂复合材料的 223°C 。使用溶液上浆剂的复合材料损耗因子明显低于脱浆碳纤维与未处理碳纤维的复合材料,从0.38下降到0.33。

参考文献

- [1] 李鹤林,韩礼红,张文利.高性能油井管的需求与发展[J].钢管,2009,38(1):1-9.
Li Helin, Han Lihong, Zhang Wenli. Demand for and development of Hi-performance OCTG[J]. Steel Pipe, 2009, 38(1):1-9.
- [2] 何伟,廖功雄,蹇锡高,等. PPESK/PES共混物热性能及动态机械性能研究[J]. 高分子学报,2006(1):108-112.
He Wei, Liao Gongxiong, Jian Xigao., et al. Thermal and dynamic mechanical properties of PPESK/PES blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(1):108-112.
- [3] 董奇. 杂萘联苯聚芳醚的共混及短纤增强改性研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.
Dong Qi. Study on the blends and short fiber reinforced composites of novel poly(aryl ether)s containing phthalazone moieties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [4] 吕志涛. 国内外油井管产品现状及未来发展趋势分析[J]. 中国市场,2017(36):224,248.
- [5] 于海宁,高长星,王艳华. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用及展望[J]. 合成纤维工业,2020,43(1):55-59.
Yu Haining, Gao Changxing, Wang Yanhua. Application and prospect of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(1):55-59.
- [6] 张菡英,刘明. 碳纤维复合材料的发展及应用[J]. 工程塑料应用,2015,43(11):132-135.
Zhang Hanying, Liu Ming. Development and applications of carbon fiber reinforced polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11):132-135.
- [7] Nakamura K, Sato Y, Takase T. Surface oxidation and/or corrosion behavior of vapor-grown carbon fibers (VGCFs) in nitric acid, hydrogen peroxide, and sulfuric acid solutions[J]. Diamond and Related Materials, 2017(76):108-114.
- [8] Lyu Yongqiang, Peng Chunzheng. Improved interfacial properties of PI composites through graphene oxide and carbon nanotubes on carbon fiber surface[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(6): 634-639.
- [9] 张顶顶,张福华,杨吉祥,等. 碳纤维表面改性及其在尼龙复合材料中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(7):141-146.
Zhang Dingding, Zhang Fuhua, Yang Jixiang, et al. Research progress on surface modification of carbon fiber and its application in Polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):141-146.
- [10] 战奕凯,赵潜,李莉萍,等. 碳纤维表面改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(10):135-139.
Zhan Yikai, Zhao Qian, Li Liping, et al. Research progress of carbon fiber surface modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):135-139.
- [11] 李娜,李晓屿,刘丽,等. 电泳沉积氧化石墨烯的碳纤维表面改性及其增强环氧树脂复合材料界面性能[J]. 复合材料学报,2020,37(7):1571-1580.
Li Na, Li Xiaoyu, Liu Li, et al. Surface modification of carbon fiber(CF) deposited graphene oxide(GO) by electrophoretic deposition and interfacial properties of GO-CF/epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(7):1571-1580.
- [12] 李娜,李晓屿,黄玉东,等. 基于电泳沉积法碳纤维表面改性的研究进展及应用[J]. 高分子通报,2021(2):29-37.
Li Na, Li Xiaoyu, Huang Yudong, et al. Research progress and application of carbon fiber surface modification based on electrophoretic deposition[J]. Polymer Bulletin, 2021(2):29-37.
- [13] 黄春旭,陈刚,王启芬,等. 碳纤维表面改性技术研究进展[J]. 工程塑料应用,2022,50(1):170-174.
Huang Chunxu, Chen Gang, Wang Qifen, et al. Research progress of carbon fiber surface modification technology[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):170-174.