

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.025

接枝聚合物分子链氧化石墨合成及其改性碳纤维

崔海峰, 周晓东

(华东理工大学, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 为了克服碳纤维表面活性低, 极性差等缺点, 使用氧化石墨经过改性和接枝合成了接枝聚合物分子链氧化石墨, 使用电泳沉积的方法将碳纤维与接枝聚合物分子链氧化石墨通过范德华力进行连接。结果表明, 改性氧化石墨将碳纤维强度提高至 5.376 GPa, 性能提高 13.3%。不同浓度接枝聚合物分子链氧化石墨的分散液对碳纤维强度的影响不同, 最佳浓度为 1 mg/mL, 该浓度的碳纤维拉伸强度为 5.750 GPa, 性能提高 21.2%。高浓度处理会使碳纤维强度下降, 当浓度为 5 mg/mL 时为 4.594 GPa, 性能下降 3.2%。

关键词: 碳纤维; 氧化石墨; 表面改性; 拉伸强度

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0138-05

Synthesis of Grafted Polymer Molecular Chain Graphite Oxide and Its Modified Carbon Fiber

Cui Haifeng, Zhou Xiaodong

(Shanghai Key Laboratory of Chemical Engineering for Multiphase Structural Materials,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : In order to overcome the shortcomings of low surface activity and poor polarity of carbon fiber, the grafted polymer molecular chain graphite oxide was synthesized by modifying and grafting graphite oxide. The carbon fiber was connected with the grafted polymer molecular chain graphite oxide by van der Waals force by electrophoretic deposition. The results show that strength of carbon fiber is increased to 5.376 GPa and the properties are improved by 13.3%. The best concentration is 1 mg/mL. Under this concentration, the tensile strength of carbon fiber is 5.750 GPa, and the performance is improved by 21.2%. When the concentration of carbon fiber is 5 mg/mL, the tensile strength is 4.594 GPa, and the properties are decreased by 3.2%.

Keywords : carbon fiber ; graphite oxide ; surface modification ; tensile strength

近年来碳纤维开始发展成为最主要的工业材料之一, 与其它纤维相比碳纤维本身具有优异的性能, 例如高比强度和比模量、低密度、良好化学稳定性等^[1-3]。碳纤维越来越多地应用于各种有机、无机复合材料中, 表现出了良好的应用前景。在军事方面, 碳纤维主要应用于飞机、火箭等航空器的制造过程中; 在日常生活中应用也在不断地扩大, 比如: 医疗器械、健身器械、汽车等领域^[4-6]。碳纤维虽然性能优异, 但也存在一定的缺陷。在碳纤维的生产过程中, 由于高温碳化使碳纤维表面十分平滑, 与树脂间的浸润性极差, 进而影响了碳纤维增强树脂基复合材料的综合性能^[7-8]。

碳纤维的制造厂商会在其表面涂敷一层上浆剂, 能够使其与某一类型的树脂形成较强的界面粘结^[9], 但不能作用于不同性质的树脂基体。为了实现碳纤维与不同类型的树脂都能产生强界面粘结的目的, 会对碳纤维进行多次表面处理, 但多次加工会对碳纤维表面造成损伤, 形成新的表面缺陷, 导致碳纤维性能的下降^[10]。笔者提出利用表面接枝不同类型聚合物分子链的氧化石墨对碳纤维进行改性, 探究该方法对碳纤维拉伸强度的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

环己酮、无水甲醇: 永华化学股份有限公司;

通信作者: 周晓东, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物基复合材料制备与成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料研究

收稿日期: 2021-07-20

引用格式: 崔海峰, 周晓东. 接枝聚合物分子链氧化石墨合成及其改性碳纤维 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 138-142.

Cui Haifeng, Zhou Xiaodong. Synthesis of grafted polymer molecular chain graphite oxide and its modified carbon fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 138-142.

吡啶:上海泰坦科技股份有限公司;

乙酸酐、丙酮、盐酸:中国医药集团有限公司;

苯乙烯:上海阿拉丁生化科技有限公司;

丙烯酸羟丙酯、2-溴异丁酸乙酯:上海麦克林生化科技有限公司;

N, N, N', N', N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA):梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

溴化铜:北京华威锐科化工有限公司;

碳纤维:日本东丽株式会社。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):S3400N型,株式会社日立制作所;

纳米粒度分析仪:NS-90型,珠海欧美克仪器有限公司;

激光拉曼光谱仪:Renishaw inVia-Reflex型,英国雷尼绍公司;

单纤维强度试验机:YG004A型,常州第二纺织机械厂;

光学显微镜:XSP-10CA型,上海坤诚科学仪器有限公司;

超声发生器:JA-3600型,济宁奥超电子设备有限公司。

1.3 接枝聚合物分子链氧化石墨制备

(1) 氧化石墨制备及改性。

采用Hummers法制备氧化石墨^[11],样品记为GO。将GO分散于乙酸酐与吡啶的混合液中(体积比10:1),以环己酮作为溶剂加热反应5 h,反应结束后使用5%的HCl溶液搅拌洗涤,抽滤后真空干燥,样品记为GO-0。

(2) GO-PS合成。

将GO-0, CuBr₂及环己酮置于氮气氛围的三口烧瓶中,搅拌至CuBr₂全部溶解,再加入PMDETA, 2-溴异丁酰乙酯,苯乙烯,加热反应8 h,反应结束后加入无水甲醇沉淀后抽滤,经真空干燥后的样品为GO-PS。

(3) GO-PHPA合成。

将GO-0, CuBr₂, 环己酮置于氮气氛围的三口烧瓶中,搅拌至CuBr₂全部溶解,再加入PMDETA, 2-溴异丁酰乙酯,丙烯酸羟丙酯,加热反应8 h,反应结束后加入无水甲醇沉淀、抽滤,经真空干燥后的

样品为GO-PHPA。

1.4 试样制备

截取一定长的碳纤维,丙酮淋洗,干燥后记为CF0。通过超声分散,制备浓度为1 mg/mL的GO-0水分散液。将CF0浸入GO-0水分散液中,在25 V直流电下进行20 min电泳沉积,干燥后记为CF1。将GO-PS和GO-PHPA等质量混合后,通过超声分散,制备浓度分别为0.05, 0.5, 1, 2, 5 mg/mL的GO-PS-PHPA水分散液。将CF0分别浸入0.05, 0.5, 1, 2, 5 mg/mL的GO-PS-PHPA水分散液中,在25 V直流电下进行20 min电泳沉积,干燥后分别记为CF2, CF3, CF4, CF5, CF6。

1.5 测试与表征

使用FTIR仪测定GO, GO-0, GO-PS以及GO-PHPA粉末的官能团。

使用纳米粒度分析仪测试浓度为1 mg/mL的GO-0水分散液以及GO-PS-PHPA水分散液的粒径分布及电动(ZETA)电位。

使用SEM观察碳纤维的表面形貌特征。

通过激光拉曼光谱分析CF0, CF1以及CF4的表面结构。

使用光学显微镜测定单根纤维的直径 D 。

使用单纤维强度试验机以2 mm/min的速度进行单纤维拉伸测试^[12]。

2 结果与讨论

2.1 接枝聚合物分子链氧化石墨FTIR分析

GO, GO-0, GO-PHPA以及GO-PS的FTIR谱图如图1所示。GO样品在3420 cm⁻¹以及1390 cm⁻¹处存在—OH的伸缩振动峰,在1720 cm⁻¹处出现羧基的C=O伸缩振动峰,1070 cm⁻¹处为环氧基团的C—O—C结构的伸缩振动峰,其中羟基和羧基可以为后续分子链接枝提供活性位点。但GO片层内部以环氧官能团居多,因此需要对环氧官能团进行取代,增加接枝位点。经过改性后GO-0在1230 cm⁻¹处出现酚羟基的伸缩振动峰,结合GO片层具有类似于苯环的结构特征,说明取代反应创造了新的活性位点。GO-PHPA样品在1230 cm⁻¹处的峰强度减弱,证明该分子链主要接枝在酚羟基位点。GO-PS样品在1720 cm⁻¹处的峰强度减弱证明聚苯乙烯分子链主要接枝在羧基位点。GO-PHPA, GO-PS在2920 cm⁻¹以及2850 cm⁻¹处出现饱和烃基的伸缩振动峰,来源于PHPA以及PS分子链;613 cm⁻¹处存在—C—Br的

振动峰,表明在接枝的聚合物链段的尾端存在烷基溴,该反应按照 ATRP 原理进行^[13]。

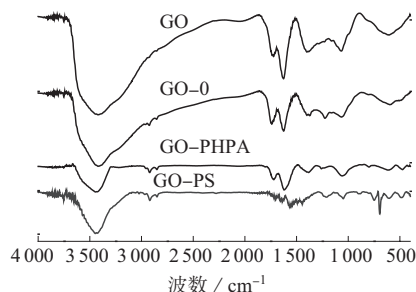


图1 接枝聚合物分子链氧化石墨 FTIR 谱图

2.2 分散液粒径分布及 ZETA 电位

为确定分散液的稳定性,对浓度为 1 mg/mL 的 GO-0 分散液以及 GO-PS-PHPA 分散液进行粒径分布以及 ZETA 电位分析。粒径分布的测试结果如图 2 所示。GO-0 粒径分布在 43.82 ~ 955.4 nm, 平均粒径为 221.5 nm。GO-PS-PHPA 粒径分布在 91.28 ~ 1281 nm, 平均粒径为 642.7 nm。GO-0 及 GO-PS-PHPA 水分散液的 ZETA 电位分别为 -36.2 mV 和 -28.4 mV, 表明两种分散液都能保持一定的稳定性。不同浓度的 GO-PS-PHPA 分散液在制备 1 h 后的状态如图 3 所示。从左至右浓度分别为 0.05, 0.5, 1, 2, 5 mg/mL, 分散液状态保持均匀, 表明其具有一定的稳定性。

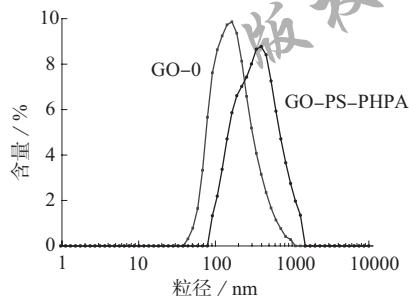
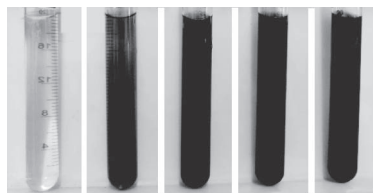


图2 分散液粒径分布图



(a) (b) (c) (d) (e)

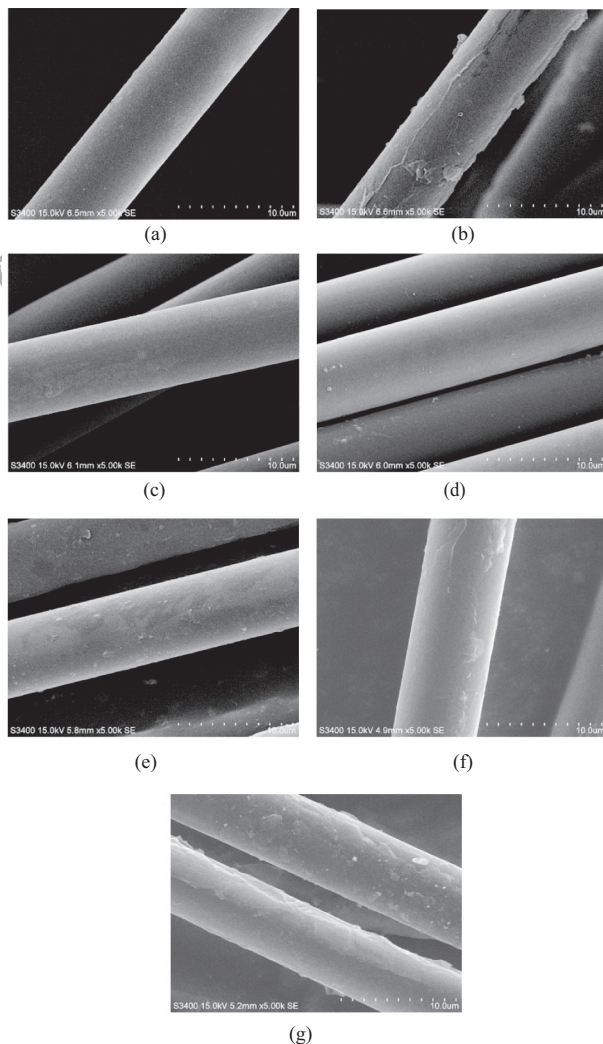
分散液浓度: a—0.05 mg/mL; b—0.5 mg/mL; c—1 mg/mL; d—2 mg/mL; e—5 mg/mL

图3 不同浓度分散液制备 1 h 后外观对比

2.3 氧化石墨在碳纤维表面的沉积

碳纤维表面形貌的 SEM 照片如图 4 所示。去除表面上浆剂的碳纤维 CF0 表面光滑, 经过 GO-0 沉积后的碳纤维 CF1 表面存在均匀的膜状结构,

部分区域由于沉积物过多导致表面存在重叠结构。CF2 ~ CF6 的表面随分散液浓度的增加而不断发生变化, 当分散液浓度过低时在碳纤维表面几乎看不到氧化石墨沉积痕迹。当分散液浓度为 1 mg/mL 时碳纤维表面氧化石墨沉积效果比较均匀, 少量位置存在聚集现象。当分散液的浓度过高时, 碳纤维表面氧化石墨聚集更加明显, 出现层状堆叠的现象, 使纤维的直径明显增大。通过 SEM 照片以及光学显微镜的测量结果可得到, CF0 ~ CF6 的碳纤维平均直径分别为 6.60, 6.65, 6.59, 6.63, 6.68, 6.82, 6.95 μm 。



a—CF0; b—CF1, c—CF2; d—CF3; e—CF4; f—CF5; g—CF6

图4 碳纤维处理前后 SEM 照片

不同处理方式的碳纤维拉曼光谱如图 5 所示。碳纤维有两个特征峰, 分别为 1360 cm^{-1} 处的 D 峰以及 1600 cm^{-1} 处的 G 峰。D 峰与 G 峰强度的比值 R 可以判断碳纤维表面的沉积情况。处理后 D 峰和 G 峰强度提高, 说明氧化石墨能够沉积到碳纤

维表面,并通过范德华力与碳纤维进行结合。经过浓度均为 1 mg/mL 的 GO-0 以及 GO-PS-PHPA 水分散液处理后,CF0, CF1 以及 CF4 的 R 值分别为 0.91, 0.93, 0.98, R 值的升高说明在沉积过程中氧化石墨改变了碳纤维的表面特征,使碳纤维表面活性增加。

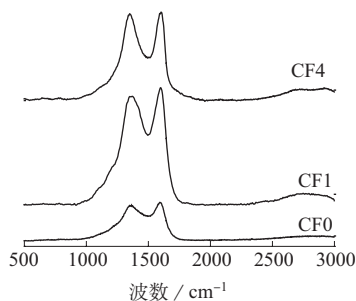
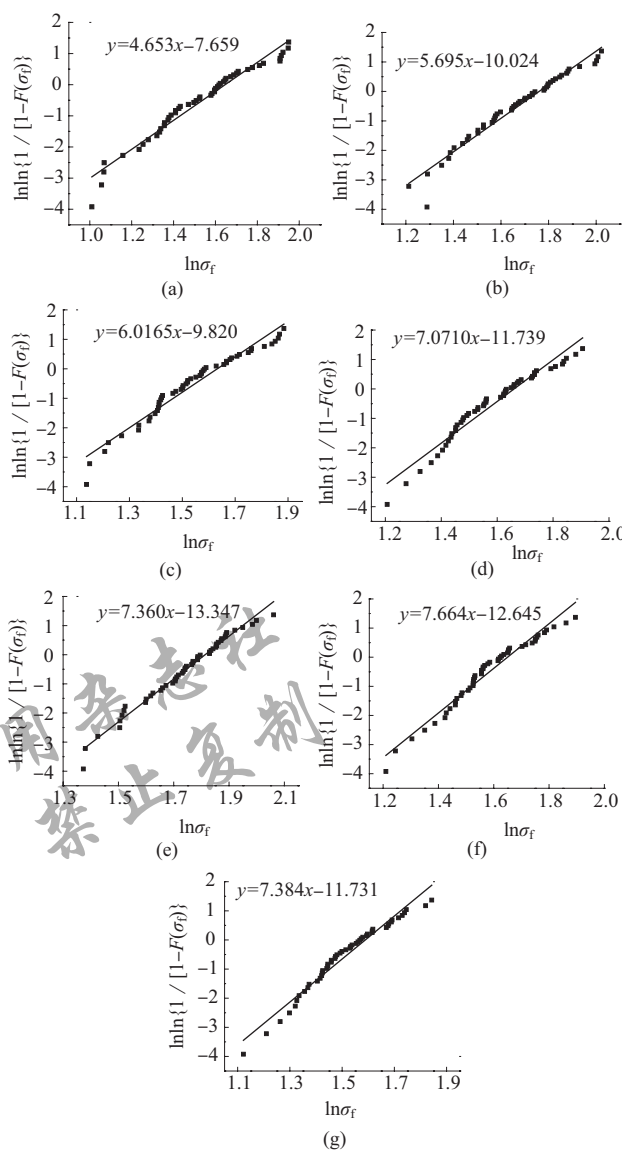


图5 碳纤维处理前后拉曼光谱图

2.4 表面处理对碳纤维强度的影响

不同处理方式的碳纤维每组测试 50 根单丝拉伸强度,使用二参数的 WEIBULL 分布法统计测试结果,令 $F(\sigma_f) = 1 - \exp[-(\sigma_f / \sigma_0)^\beta]$, 其中 $F(\sigma_f) = f / (N+1)$, $N=50$, $f=1, 2, 3, \dots, 50$, σ_0, β 为材料参数, σ_f 为对应测试拉伸强度。以 $\ln \sigma_f$ 为横坐标, $\ln \ln \{1 / [1 - F(\sigma_f)]\}$ 为纵坐标,对数据进行线性拟合,可得到 σ_0, β 数值,根据 $\sigma_A = \sigma_0 \Gamma(1 + 1/\beta)$, σ_A 为平均拉伸强度,其中 Γ 为 Gamma 函数。碳纤维处理前后单丝拉伸强度统计拟合结果如图 6 所示。CF1 和 CF4 的拉伸强度分别为 5.376 GPa 和 5.750 GPa, 相比 CF0 的强度 4.742 GPa 分别提高了 13.3% 和 21.2%。说明接枝聚合物分子链氧化石墨能够填补在制造过程中的表面缺陷,减小应力集中。并且电泳沉积过程中所形成的膜层厚度较小,可以忽略直径变化对拉伸强度的影响。

当分散液浓度过低时,其拉伸强度与 CF0 基本保持一致,CF2, CF3 的拉伸强度分别为 4.747, 4.925 GPa。在设置的实验组中当分散液的浓度为 1 mg/mL 时,碳纤维的拉伸强度达到最高 5.750 GPa。当浓度达到 2 mg/mL 时,碳纤维拉伸强度下降为 4.893 GPa,分散液的浓度过高导致接枝聚合物分子链氧化石墨的沉积量增加,表面的堆积程度变大,碳纤维的直径明显增加。当分散液浓度达到 5 mg/mL 时,碳纤维拉伸强度反而要低于 CF0 为 4.594 GPa,性能下降了 3.2%,此时碳纤维直径对拉伸强度的影响要远大于接枝聚合物分子链氧化石墨对碳纤维缺陷的补强作用。



a—CF0; b—CF1, c—CF2; d—CF3; e—CF4; f—CF5; g—CF6

图6 碳纤维处理前后单丝拉伸强度

3 结论

(1) 使用乙酸酐与吡啶的混合溶液对氧化石墨改性可以得到更多活性位点,分子链接枝过程按照 ATRP 原理进行。用电泳沉积法将氧化石墨沉积到碳纤维表面,两者能够以范德华力进行连接。

(2) 改性氧化石墨将碳纤维强度提高至 5.376 GPa,性能提高 13.3%,接枝聚合物分子链氧化石墨将强度提高至 5.750 GPa,性能提高 21.2%。

(3) 低浓度 GO-PS-PHPA 水分散液对碳纤维拉伸强度几乎没有影响,随浓度的增大拉伸强度不断变大,最佳浓度为 1 mg/mL,超过该浓度后拉伸强度开始下降,当浓度为 5 mg/mL 时拉伸强度为 4.594 GPa,性能下降了 3.2%。

参考文献

- [1] 皇甫慧君,任蕊,李芬芬,等.碳纤维的产业化发展简析[J].应用化工,2020,49(3):761-763,767.
Huangpu Huijun, Ren Rui, Li Fenfen, et al. Brief analysis on the industrialization development of carbon fiber[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(3):761-763, 767.
- [2] Alireza S, Halil C, Sunghwan K, et al. Development of carbon fiber-modified electrically conductive concrete for implementation in des moines international airport[J]. Case Studies in Construction Materials, 2018, 8:34-42.
- [3] 肖南,邱介山.煤沥青基功能碳材料的研究现状及前景[J].化工进展,2016,35(6):1 804-1 811.
Xiao Nan, Qiu Jieshan. Research status and prospect of coal tar pitch based functional carbon materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(6):1 804-1 811.
- [4] Tang Sufang, Hu Chenglong. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications:A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 2:117-130.
- [5] Ma Renli, Chang Xinlong, Zhang Xiaojun, et al. Effect of curing method on mechanical and morphological properties of carbon fiber epoxy composites for solid rocket motor[J]. Polymer Composites, 2015, 36(9):1 703-1 711.
- [6] 刘亚飞.体育器材用CFRPA6复合材料的制备及其性能[J].合成树脂及塑料,2020,37(1):54-58.
Liu Yafei. Preparation and properties of CFRPA6 composites for sports equipment[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020, 37(1):54-58.
- [7] 张策.碳纤维表面修饰对复合材料界面,力学及抗疲劳性能的影响[D].天津:天津工业大学,2018.
Zhang Ce. Effects of carbon fiber surface modification on interface, mechanics and fatigue resistance of composites[D]. Tianjin:Tiangong University, 2018.
- [8] Zhang Xiaoqing, Fan Xinyu, Yan Chun, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3):1 543-1 552.
- [9] 肇研,段跃新,肖何.上浆剂对碳纤维表面性能的影响[J].材料工程,2007(S1):121-126.
Zhao Yan, Duan Yuexin, Xiao He. Effect of sizing agent on surface properties of carbon fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(S1):121-126.
- [10] 王慧.可针对不同性质基体自适应构建强相互作用的碳纤维表面改性方法[D].上海:华东理工大学,2013.
Wang Hui. The surface modification method of carbon fiber with strong interaction can be constructed adaptively according to different matrix properties[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013.
- [11] Chen Ji, Li Yingru, Huang Liang, et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process[J]. Carbon, 2015, 81:826-834.
- [12] 叶英,刘媛,李敏,等.复配酰胺酸乳液改性玻璃纤维增强环氧树脂界面性能的研究[J].复合材料科学与工程,2018(7):57-63.
Ye Ying, Liu Yuan, Li Min, et al. Study on interfacial properties of glass fiber reinforced epoxy resin modified by mixed amide acid emulsion[J]. Composites Science and Engineering, 2018(7):57-63.
- [13] 张磊,王春风,陈奉娇,等.电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合 (ARGET ATRP) 的研究进展[J].化工新型材料, 2012, 40(7):27-30.
Zhang Lei, Wang Chunfeng, Chen Fengjiao, et al. Research progress of electron transfer activated regenerated catalyst atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP)[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(7):27-30.