

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.027

两种碳纤维上浆剂的比较

赵德明¹, 迟军科¹, 王丹¹, 刘艳艳², 丛佳玥¹, 曹进喜¹

(1. 威海市计量所, 山东威海 264200; 2. 威海拓展纤维有限公司, 山东威海 264200)

摘要: 测试并比较了某国产上浆剂和进口上浆剂的黏度、表面张力、粒径等性能, 研究了两种碳纤维上浆剂对聚丙烯腈基碳纤维表面形貌、耐磨性、水接触角、表面能、拉伸强度等性能的影响。结果表明, 国产上浆剂固含量高、黏度高、粒径小, 进口上浆剂黏度低、表面张力小、粒径分布窄。采用国产上浆剂上浆后的碳纤维, 接触角为 56.701° , 毛丝量为 0.15 mg/m , 表面能为 41.32 mJ/m^2 , 耐磨次数为 447 次, 拉伸强度为 2.86 GPa ; 采用进口上浆剂上浆后的碳纤维表面光滑, 接触角为 51.063° , 毛丝量为 0.08 mg/m , 表面能为 47.26 mJ/m^2 , 耐磨次数为 461 次, 拉伸强度为 2.95 GPa 。

关键词: 碳纤维; 上浆剂; 性能

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0145-05

Comparison on Two Kinds of Carbon Fiber Sizing Agents

Zhao Deming¹, Chi Junke¹, Wang Dan¹, Liu Yanyan², Cong Jiayue¹, Cao Jinxi¹

(1. Weihai Institute of Metrology, Weihai 264200, China; 2. Weihai Tuozhan Carbon Fiber Co. Ltd., Weihai 264200, China)

Abstract: The properties of domestic sizing agent and imported sizing agent such as viscosity, surface tension, particle size and so on were tested and compared. The influences of both sizing agents on properties of polyacrylonitrile based carbon fibers such as the surface morphology, wear resistance, water contact angle, surface energy, tensile strength and so on were studied. The results show that the domestic sizing agent has high solid content, high viscosity and small particle size, while the imported sizing agent has low viscosity, small surface tension and narrow particle size distribution. The contact angle of the carbon fiber with domestic sizing agent is 56.701° , the fuzz amount is 0.15 mg/m , the surface energy is 41.32 mJ/m^2 , the wear resistance times are 447, and the tensile strength is 2.86 GPa . The surface of the carbon fiber with imported sizing agent is smooth, the contact angle is 51.063° , the fuzz amount is 0.08 mg/m , the surface energy is 47.26 mJ/m^2 , the wear resistance times are 461, and the tensile strength is 2.95 GPa .

Keywords: carbon fiber; sizing agent; property

碳纤维是一种含碳量在 95% 以上的无机高分子纤维, 密度不到钢的 $1/4$, 强度却是钢的 $5 \sim 7$ 倍, 被誉为“黑色黄金”、“新材料之王”, 因其具备高强度、高模量、耐高低温、耐腐蚀、热膨胀系数小、导电导热性能好等优异特性^[1-2], 被广泛用于航空航天、汽车制造、体育休闲、风电叶片、压力容器等领域。

在碳纤维制备工艺流程中, 上浆是不可缺少的环节, 其目的是在碳纤维表面形成功能性有机高分子层, 保护碳纤维的活性表面^[3]。一方面, 形成的有机高分子层可以提高碳纤维的耐磨性、集束性、抗静

电性, 降低碳纤维的摩擦系数, 减少磨损及防止产生毛丝, 满足后续复合材料加工成型过程中缠绕、编织等工序对碳纤维的性能要求, 改善工艺性能, 便于加工^[4-6]。另一方面, 上浆后碳纤维被树脂的浸润能力明显提高, 极大地缩短复合材料的制备时间, 显著提高产品的性能^[7]。此外, 形成的高分子层还能够起到类似偶联剂的作用, 使原本惰性的碳纤维能够与基体发生有效的化学结合, 提高复合材料的界面剪切强度^[8-9]。

根据制备过程中分散主浆料的介质不同, 上浆

通信作者: 赵德明, 硕士, 主要从事化学计量和分析测试工作 E-mail: 80958128@qq.com

收稿日期: 2020-12-09

引用格式: 赵德明, 迟军科, 王丹, 等. 两种碳纤维上浆剂的比较 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 145-149.

Zhao Deming, Chi Junke, Wang Dan, et al. Comparison on two kinds of carbon fiber sizing agents[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 145-149.

剂可以分为溶液型和乳液型^[10-11]。溶液型上浆剂是通过将功能性树脂(如环氧树脂、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚氨酯等)溶于四氢呋喃、苯、甲苯、丙酮等有机溶剂,形成均一的有机溶液体系,通过碳纤维的上浆及干燥等工艺,在碳纤维表面形成树脂层。溶液型上浆剂的主要溶剂为低沸点、低闪点、挥发性大的有机溶剂,溶剂挥发不仅易造成树脂残留在导辊上,还易导致上浆树脂的浓度不稳定,使碳纤维上浆量的离散系数 CV 值偏高,生产成本低、安全隐患大且对环境污染严重,目前已较少使用。乳液型上浆剂是由主体树脂、乳化剂、助剂等组成,由于乳化剂的存在,上浆剂具有较小的表面张力,大大提高了碳纤维表面的浸润性,且乳液型上浆剂黏度较低,无溶剂污染,不易在导辊上产生树脂残留,是目前碳纤维上浆剂发展的主要方向^[12-16]。

笔者以上浆剂 A(国产)和上浆剂 B(进口,产地日本)为研究对象,测试表征了这两种上浆剂的结构和性能,比较了这两种上浆剂对碳纤维表面形貌、表面能、耐磨性、拉伸强度等指标的影响,为进一步提高国产碳纤维上浆剂质量提供参考。

1 实验部分

1.1 碳纤维

聚丙烯腈基碳纤维:威海拓展纤维有限公司。

1.2 主要仪器及设备

上浆装置:自制;

质量比较仪:XPR2004SC型,瑞士梅特勒-托利多公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9144BS-Ⅲ型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

旋转黏度计:DV2T型,美国博勒飞公司;

酸度计:PB-10型,德国赛多利斯公司;

表面张力仪:DCAT25型,德国 Dataphysics 公司;

纳米粒度及 Zeta 电位分析仪:90PlusZeta,美国布鲁克海文公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR Affinity-1s型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHIS-2500型,日本日立公司;

电子纱线耐磨仪:LFY-109B型,山东省纺织科学研究院;

单纤维强力仪:XQ-2型,东华利浦仪器研究中心。

1.3 碳纤维的上浆工艺

将适宜浓度的上浆剂加入到上浆槽中。碳纤维通过导辊引入上浆槽,浸润一定时间后,经过压胶辊除去多余的上浆剂,缠绕到不锈钢架上。在恒温干燥箱中于 80℃ 下干燥 10 min 后置于干燥器中。上浆工艺如图 1 所示。

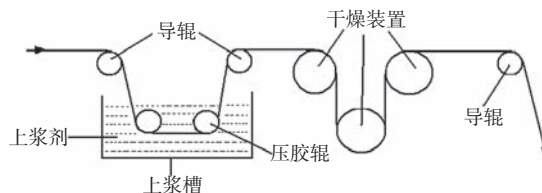


图1 上浆工艺流程图

1.4 上浆剂性能测试和结构表征

(1) 固含量测试。

采用质量比较仪准确称取 1 g 上浆剂样品于表面皿中铺平,于 125℃ 下电热鼓风干燥箱中干燥 60 min,恒重。

固含量按式(1)计算。

$$X = [(m_2 - m_0) / m_1] \quad (1)$$

式中: X——固含量, %;

m_0 ——空皿的质量, g;

m_1 ——上浆剂的质量, g;

m_2 ——干燥后皿和剩余上浆剂的质量, g。

(2) 黏度测试。

采用旋转黏度计测试 (25 ± 0.5)℃ 下上浆剂的黏度值。

(3) pH 值测试。

采用酸度计测试 (25 ± 1)℃ 下上浆剂的 pH 值。

(4) 表面张力测试。

采用表面张力仪测试 (25 ± 0.5)℃ 下上浆剂的表面张力。

(5) 粒径分布测试。

根据固含量计算,将上浆剂样品稀释为 0.001% 的水溶液,超声 10 min,采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定 25℃ 下上浆剂样品的粒径大小及其分布。

(6) 结构表征。

采用 FTIR 仪对烘干后的上浆剂样品进行表征。

1.5 碳纤维形貌表征和性能测试

(1) 表面形貌表征。

采用 SEM 观察上浆前后碳纤维表面微观形貌,碳纤维经喷金处理,仪器扫描电压 5 kV,束斑大小 3.0。

(2) 毛丝量测试。

将碳纤维以 0.5 m/min 的速度匀速通过两块聚氨酯软泡 (40 mm × 10 mm, 200 g), 10 min 后称量, 测试前后聚氨酯软泡的质量差除以碳纤维的长度即为碳纤维的毛丝量。

(3) 耐磨性测试。

采用电子纱线耐磨仪对碳纤维进行耐磨性测试。碳纤维束一端固定于仪器上, 另一端悬挂砝码。摩擦轴上包裹 240 目的砂纸, 启动仪器至纤维束断裂, 记录摩擦次数作为碳纤维的耐磨次数。调节砝码质量, 控制纤维最大耐磨次数在 3 000 次以内。

(4) 表面能和接触角测试。

采用表面张力仪测试碳纤维与水的接触角。将 6 根碳纤维单丝均匀地粘在圆形夹具上, 丝之间平行并垂直于夹具底边, 保证 6 根纤维同时接触液面。输入接触角值, 仪器自带的软件利用 OWRK 法计算其表面能。

(5) 拉伸强度测试。

依据 GB/T 3362-2005 采用单纤维强力仪测试碳纤维束丝的拉伸强度, 测试速度为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 上浆剂性能分析

分别对两种上浆剂进行固含量、黏度、pH 值、表面张力测试, 测试结果见表 1。

表 1 两种上浆剂的性能分析

项 目	上浆剂 A	上浆剂 B
状态	乳白色液体	乳白色液体
固含量 / %	41.3	24.8
黏度 / (mPa · s)	102.8	15.71
pH 值	6.91	6.86
表面张力 / (mN · m ⁻¹)	46.47	32.74

从表 1 可知, 两种上浆剂 pH 值接近, 上浆剂 A 固含量较高, 乳液黏度值则高很多, 这有助于在碳纤维表面形成一定厚度的功能性有机高分子层, 但上浆剂 A 表面张力明显偏大, 与碳纤维表面的浸润性较差。

2.2 上浆剂 FTIR 分析

图 2 为两种上浆剂的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, 上浆剂 A 与上浆剂 B 的 FTIR 谱图基本一致, 所含官能团大致相同, 761, 914 cm⁻¹ 和 1247 cm⁻¹ 处为环氧化合物的特征吸收带, 即所谓的 8μ 峰、11μ 峰、12μ 峰, 761, 914 cm⁻¹ 处为环氧基团的吸收峰, 1247 cm⁻¹ 处为芳香醚的吸收峰; 828, 1509 cm⁻¹ 和 1607 cm⁻¹ 处为对位取代苯环的吸收峰; 1035 cm⁻¹

处是伯醇的吸收峰; 1104 cm⁻¹ 处由脂肪醚的伸缩振动产生; 2964 cm⁻¹ 和 2872 cm⁻¹ 处为烷烃—CH₃ 的伸缩振动峰, 2931 cm⁻¹ 处为烷烃—CH₂—的伸缩振动峰。另外, 上浆剂 B 的 FTIR 谱图中存在 1735 cm⁻¹ 处的酯基峰和 3436 cm⁻¹ 处的羟基峰, 推测该上浆剂组分中可能含有亲水性的环氧树脂或其改性物。

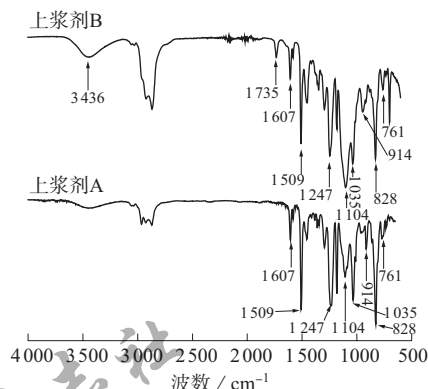


图 2 两种上浆剂的 FTIR 谱图

将两种上浆剂分别烘干, 发现其烘干后为均一透明的粘性物质, 将粘性物质置于水中, 搅拌后迅速溶解。

综上所述, 可以推断两种上浆剂为水性或自乳化环氧树脂乳液, 上浆剂 B 组分中可能含有特殊的亲水性基团。

2.3 上浆剂的粒径分析

在 25℃ 下, 对两种上浆剂进行粒径分析, 结果如图 3 所示。由图 3 得出, 上浆剂 A 的平均粒径为 127.77 nm, 上浆剂 B 的平均粒径为 169.20 nm, 上浆剂 A 的粒径更小, 但是粒径分布较宽, 上浆剂 B 的粒径稍大, 但是粒径分布较窄。

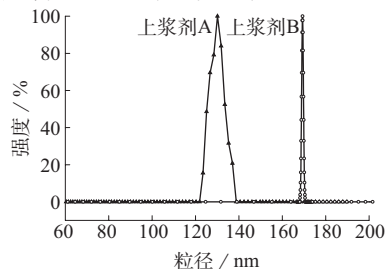
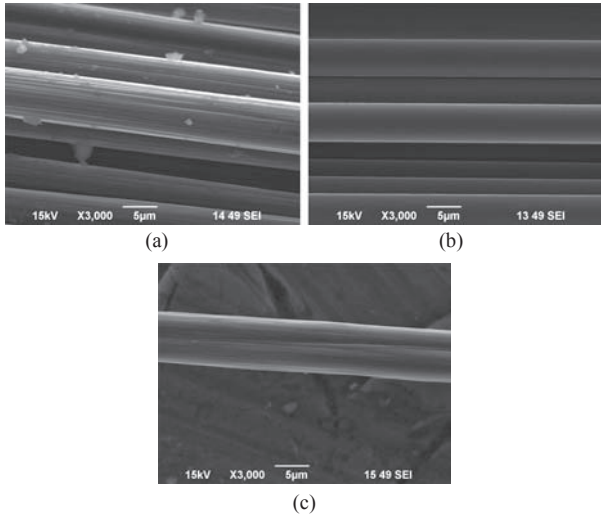


图 3 两种上浆剂的粒径分布

2.4 碳纤维表面形貌分析

图 4 分别为裸纤维和两种上浆剂上浆后碳纤维表面的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 未上浆的碳纤维 (图 4c) 表面存在一些纵向沟槽, 采用两种上浆剂进行上浆后纤维表面均得到一定改善。其中, 上浆剂 A 上浆后的碳纤维 (图 4a) 表面沟槽变浅,

表面附着较大的颗粒,上浆层比较粗糙、均匀性较差;上浆剂 B 上浆后的碳纤维(图 4b)表面较为光滑,沟槽基本消失,仅有一些小颗粒附着,分布均匀,上浆效果较好。



a—上浆剂 A 上浆; b—上浆剂 B 上浆; c—未上浆

图 4 不同上浆剂上浆前后碳纤维表面形貌 SEM 照片

2.5 碳纤维接触角和表面能分析

不同上浆剂上浆前后碳纤维的接触角和表面能见表 2。从表 2 可知,未上浆的碳纤维表面具有较大的疏水性,与水的接触角为 78.545° ,表面能为 34.27 mJ/m^2 ,采用两种上浆剂上浆后碳纤维的接触角分别降至 56.701° 和 51.063° ,表面能分别提高至 41.32 mJ/m^2 和 47.26 mJ/m^2 。上浆后的碳纤维接触角明显减小,表面能明显增加,表明上浆后的碳纤维亲水性得到提高,即极性树脂对碳纤维的浸润性得到改善。其中上浆剂 A 上浆后的碳纤维较上浆前表面能提高 20.6%,色散分量和极性分量分别提高了 25.3% 和 15.7%,上浆剂 B 上浆后的碳纤维较上浆前表面能提高 37.9%,色散分量和极性分量分别提高了 55.8% 和 19.7%。上浆剂 B 上浆后的碳纤维亲水性更高,表明极性树脂对上浆剂 B 上浆的碳纤维浸润性更好。

表 2 不同上浆剂上浆前后碳纤维的接触角和表面能

上浆状态	接触角/ $^\circ$	表面能/ $(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$		
		总量	色散分量	极性分量
未上浆	78.545	34.27	17.29	16.98
上浆剂 A 上浆	56.701	41.32	21.67	19.65
上浆剂 B 上浆	51.063	47.26	26.93	20.33

2.6 碳纤维单丝拉伸强度分析

表 3 为不同上浆剂上浆前后碳纤维的拉伸强度。如表 3 所示,上浆后的碳纤维拉伸强度增大,Weibull 参数增大,强度的分散性减小。未上浆的碳

纤维拉伸强度为 2.76 GPa, Weibull 参数为 5.63,采用上浆剂 A 上浆后拉伸强度为 2.86 GPa, Weibull 参数为 6.41,采用上浆剂 B 上浆后拉伸强度为 2.95 GPa, Weibull 参数为 7.23。由于上浆后的碳纤维表面形成了高分子层,填补了纤维本身存在的孔隙、沟槽等缺陷,当碳纤维受到外力作用时,上浆层能够起到一定的分散外应力、抑制内应力集中的作用,因此上浆后的碳纤维拉伸强度有一定的提高。

表 3 不同上浆剂上浆前后碳纤维的拉伸强度

上浆状态	拉伸强度/GPa	Weibull 参数
未上浆	2.76	5.63
上浆剂 A 上浆	2.86	6.41
上浆剂 B 上浆	2.95	7.23

2.7 碳纤维毛丝量和耐磨性分析

表 4 为不同上浆剂上浆前后碳纤维毛丝量和耐磨次数的变化。由表 4 可知,未上浆碳纤维的毛丝量为 12.23 mg/m ,耐磨次数为 106 次,采用上浆剂 A 和上浆剂 B 分别对碳纤维上浆后,碳纤维毛丝量分别为 0.15 mg/m 和 0.08 mg/m ,耐磨次数分别为 447 次和 461 次。上浆后碳纤维毛丝量大幅减少,耐磨次数明显提高,主要原因是上浆剂在纤维表面形成的高分子层使纤维在加工过程中不易磨损、断裂,上浆提高了碳纤维的集束性,提高耐磨性的同时减少了毛丝量。其中采用上浆剂 B 上浆后的碳纤维产生毛丝量更少,耐磨次数更多,表明上浆剂 B 抑制毛丝产生的效果较好,耐磨性更好。可能是由于上浆剂 B 中含有一些集束剂、抗氧化剂等助剂使纤维具有更好的集束性、浸润性。

表 4 不同上浆剂上浆前后碳纤维的毛丝量和耐磨次数

上浆状态	毛丝量/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-1})$	耐磨次数/次
未上浆	12.23	106
上浆剂 A 上浆	0.15	447
上浆剂 B 上浆	0.08	461

3 结论

(1) 两种上浆剂 pH 值接近,上浆剂 B 固含量较低,乳液黏度值低很多,但粒径分布较窄,在碳纤维表面成膜性更好,表面张力明显偏小,与碳纤维表面的浸润性较好。

(2) 两种上浆剂 FTIR 谱图基本一致,均为环氧树脂上浆剂,上浆剂 B 的 FTIR 谱图中存在酯基峰和羟基峰,表明含有亲水性的环氧树脂或其改性物。

(3) 上浆后的碳纤维接触角明显减小,表面能明显增加,碳纤维亲水性以及极性树脂对碳纤维的浸润性均得到改善。上浆剂 B 上浆后的碳纤维表面能、色散分量和极性分量提高较大,产生毛丝量更少,耐

磨次数更多,可能是由于上浆剂 B 中含有一些集束剂、抗氧化剂等助剂,因此应关注上浆剂中集束剂、抗氧化剂等助剂的研究。

(4) 上浆后的碳纤维拉伸强度增大, Weibull 参数增大,强度的分散性减小。上浆剂 B 上浆后碳纤维的拉伸强度和 Weibull 参数提高更为明显。结合 SEM 照片,上浆剂 B 上浆后的碳纤维表面更为光滑,沟槽基本消失,附着的少量小颗粒分布均匀,表明高分子层填补了纤维本身存在的孔隙等缺陷,能够起到一定的分散外应力、抑制内应力集中的作用。

(5) 目前我国碳纤维及其复合材料产业发展水平与世界一流水平还存在一定差距,除了生产设备、生产工艺等因素,上浆剂也是制约国产高性能碳纤维产业发展和应用的重要因素,开发研制匹配性好、综合性能好的上浆剂产品,对于提高国产碳纤维及其复合材料性能具有重要意义。

参考文献

- [1] 叶海骏,常丽,刘瑞超,等.高性能碳纤维上浆剂应用进展[J].轻纺工业与技术,2012(3):62-65.
Ye Haijun, Chang Li, Liu Ruichao, et al. Application progress of high performance carbon fiber sizing agent[J]. Light and Textile Industry and Technology, 2012(3):62-65.
- [2] 马刚峰,徐泽夕,常青,等.碳纤维上浆剂的开发和研究进展[J].现代纺织技术,2012(5):61-64.
Ma Gangfeng, Xu Zexi, Chang Qing, et al. Development and research progress of carbon fiber sizing agent[J]. Advanced Textile Technology, 2012(5):61-64.
- [3] 赵康,朱谱新,荆蓉,等.碳纤维上浆剂的功能和进展[J].纺织科技进展,2015(5):4-8.
Zhao Kang, Zhu Puxin, Jing Rong, et al. Development and effect of carbon fiber sizing agent[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2015(5):4-8.
- [4] Zhang R L, Huang Y D, Liu L, et al. Effect of molecular weight of sizing agent on the surface of carbon fibers and interface of its composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257:1 840-1 844.
- [5] 王俊峰,李志鹏,蒋元力.国产碳纤维上浆剂的比较[J].合成纤维,2017,46(2):36-38.
Wang Junfeng, Li Zhipeng, Jiang Yuanli. Comparison of domestic carbon fiber sizing agents[J]. Synthetic Fiber in China, 2017, 46(2):36-38.
- [6] Luo Y F, Zhao Y, Duan Y X, et al. Surface and wettability properties analysis of CCF300 carbon fiber with different sizing or without sizing[J]. Materials Design, 2011, 32(2):941-946.
- [7] 马祥林,任婷,王俊峰,等.耐热型碳纤维上浆剂工艺研究及效果评价[J].纺织导报,2017(3):44,46-47.
Ma Xianglin, Ren Ting, Wang Junfeng, et al. A heat-resistant sizing agent for carbon fibers: Application and effect in production process [J]. China Textile Leader, 2017(3):44, 46-47.
- [8] Jiang G, Pickering S J, Lester E H, et al. Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre / epoxy resin composites using supercritical n-propanol[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(2):192-198.
- [9] 于广,魏化震,李大勇,等.碳纤维上浆剂及其对复合材料界面性能的影响研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(2):143-147.
Yu Guang, Wei Huazhen, Li Dayong, et al. Research progress of carbon fiber sizing agent and its effects on interfacial properties of composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):143-147.
- [10] 欧阳新峰,刘芳,黄兴,等.上浆剂种类及含量对碳纤维表面性能的影响[J].玻璃钢/复合材料,2016,267(5):68-73.
Ouyang Xinfeng, Liu Fang, Huang Xing, et al. Influence of the type and content of sizing agent on the carbon fiber surface properties[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2016, 267(5):68-73.
- [11] 刘化虎,吴相升,宋会青.碳纤维用上浆剂研究进展[J].安徽化工,2016,42(2):11-13.
Liu Huahu, Wu Xiangsheng, Song Huiqing. The research progress of carbon fiber sizing agent[J]. Anhui Chemical Industry, 2016, 42(2):11-13.
- [12] 李顺.碳纤维环氧上浆剂的制备与性能研究[D].济南:济南大学,2014.
Li Shun. Preparation and properties of epoxy sizing agent for carbon fiber[D]. Jinan: University of Jinan, 2014.
- [13] 朱明明,李敏,武清,等.温度条件对碳纤维上浆剂与双马树脂反应及其复合材料界面粘结的影响[J].航空学报,2014, 35(9):2 624-2 631.
Zhu Mingming, Li Min, Wu Qing, et al. Effect of temperature on reactions of carbon fiber sizing agent with bismaleimide and their composite interfacial adhesion[J]. Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica, 2014, 35(9):2 624-2 631.
- [14] 朱佳文.碳纤维上浆剂的制备及应用性能研究[D].天津:天津工业大学,2018.
Zhu Jiawen. Preparation and application properties of carbon fiber sizing agent [D]. Tianjin: Tiangong University, 2018.
- [15] Ranmanian S, Suraya A R, Zahari R, et al. Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber[J]. Appl Surf Sci, 2013, 271:424-428.
- [16] 李娜,王志平,刘刚,等.含碳纳米管上浆剂的制备及对碳纤维/环氧树脂复合材料界面的影响[J].高分子材料科学与工程, 2015, 31(3):147-152.
Li Na, Wang Zhiping, Liu Gang, et al. Fabrication of sizing agent containing multi-walled carbon nanotubes and effect on carbon fiber / epoxy resin composite interface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3):147-152.