

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.025

原位聚合法对碳纤维的表面活化

罗苾聪¹, 刘铁民¹, 么伟², 林雅¹

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055; 2. 吉林联科特种石墨材料有限公司, 吉林省吉林 132200)

摘要: 研究越过碳纤维表面活化惰性势垒的束缚, 综合考虑物理和化学两方面的影响因素, 通过物理的超声振荡法打开晶片之间的空间, 再用偶氮二异丁腈引发甲基丙烯酸原位聚合, 在碳纤维表面的结晶缝隙中生长出具备化学活性的聚合物支链, 达到活化碳纤维表面的目的。表面能谱和拉曼光谱结果表明, 超声振荡在不破坏碳纤维原有晶体结构的基础上, 增加了其表面氧含量和晶片边缘的无序程度, 同时增大了晶片层间距; 傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜结果表明, 原位聚合法能够在碳纤维表面的结晶缝隙中生长出具备化学活性的聚合物“支链”。

关键词: 碳纤维; 表面活化; 超声振荡; 原位聚合

中图分类号: TQ342+.74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0110-05

Surface Activation of Carbon Fiber by In-situ Polymerization

Luo Congcong¹, Liu Tiemin¹, Yao Wei², Lin Ya¹

(1. College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Jilin Unitech Special Graphite Material Limited Company, Jilin 132200, China)

Abstract: In order to achieve the purpose of activated carbon fiber surface, firstly, the space between the wafers is opened through physical ultrasonic vibration method, and then in-situ polymerization of methacrylic acid was initiated by azobisisobutyronitrile, which would lead to the growth of polymer branched chain with chemical activity on the surface of carbon fiber, and the manacle of carbon fiber surface inert barrier was overcome. The results of energy dispersive spectrometer and Raman spectra shows that not damaging its original crystal structure, ultrasonic vibration increases oxygen content, the disorder, and the spacing on the surface of carbon fiber. Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy shows that polymer chains with active functional groups on the surface of carbon fiber are generated by in-situ polymerization.

Keywords: carbon fiber; surface activation; ultrasonic vibration; in-situ polymerization

碳纤维作为一种高性能的无机纤维材料, 具有密度低、比强度高、比模量高、耐高低温、耐疲劳性好、耐腐蚀、抗蠕变、线膨胀系数低、热和电性能优异等优点^[1-6], 因此, 常被用作先进复合材料的增强体, 其中以碳纤维增强的树脂基复合材料最为广泛^[7]。然而, 由于未处理的碳纤维表面很光滑, 缺乏可反应的活性官能团, 表面能低, 呈现极高的惰性, 使其与树脂基体的粘接力弱, 不能够充分发挥承载骨架的作用, 故需对其表面进行改性, 使其更广泛地应用于航空航天、军事器械、土木建筑、工农业、卫生医疗器械等领域^[8-11]。

至今, 国内外对碳纤维表面所开展的改性方法主要有: 电化学氧化、气液双效法、偶联剂涂层、表面电聚合、溶胶—凝胶法、化学接枝法及电子束辐射改性法等^[12-17]。这些方法各有特点, 但都存在一个比较明显的问题, 即都是单纯从物理或化学角度进行探索, 而很少进行综合考察^[18]。如化学接枝改性理论是从化学结构角度考虑, 碳纤维分子结构中存在羟基、羧基、羰基等极、活性官能团, 理论上应该很容易与化学活化剂进行接枝反应。但是, 这些官能团要服从自然界的普适规律, 即体系要自发地向能量降低的状态发展, 以达成稳定的存在形式。因此,

基金项目: 陕西省教育厅自然科学研究项目 (11JK0598), 国家博士后基金项目 (20090451371) 及西安建筑科技大学人才基金项目 (DB09039)

通讯作者: 刘铁民, 副教授, 研究方向为高分子材料的加工与改性、功能高分子材料及聚合物基复合材料研究 E-mail: luocccxj@163.com

收稿日期: 2017-11-17

引用格式: 罗苾聪, 刘铁民, 么伟, 等. 原位聚合法对碳纤维的表面活化 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1):110-114.

Luo Congcong, Liu Tiemin, Yao Wei, et al. Surface activation of carbon fiber by in-situ polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1):110-114.

在纺丝工艺过程中,这些官能团就会自发地向纤维内部翻转,以减小纤维的表面能;另一方面,碳纤维表面较高的结晶结构,也会将这些官能团束缚在各自的平衡位置附近做轻微的热振动,而无法自由地活动并与外来的活化剂分子发生碰撞和反应。这些因素为碳纤维表面活化制造了一个首先需要突破的“惰性势垒”^[19-20]。综上所述,碳纤维表面活化是一个需要兼顾物理和化学两方面影响因素的过程,不能够片面地仅从某一个方面进行探索和尝试。

笔者绕开碳纤维表面惰性势垒的束缚,首先利用物理方法(超声振荡)打开晶片之间的空间,然后使带有极、活性官能团的液态单体(溶有相应引发剂)渗入并保存在这些空间,最后在合适的反应条件下引发聚合反应,从而在碳纤维表面的结晶缝隙中生长出具备化学活性的聚合物“支链”。

1 实验部分

1.1 主要原材料

碳纤维: T300,市售;

丙酮: 分析纯,天津市外环化工有限公司;

甲基丙烯酸: 分析纯,江山市润奇化工有限公司;

偶氮二异丁腈: 分析纯,郑州兴昌化工产品有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: YP-5002 型,上海精密仪器仪表有限公司;

集热式恒温磁力搅拌器: DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司;

超声波发生器: QTD 型,成都启运通仪器有限公司;

激光拉曼仪: Lab Ram Aramis 型,法国 HORIBA 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: Empyrean 型,荷兰帕纳科公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6510 型,深圳市瑞盛分析仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR 27 型,德国 BRUKER 公司。

1.3 实验方法

(1) 碳纤维清洗。在使用前用索式抽提器对碳纤维表面进行清洗,溶剂为丙酮,时间 3 h。

(2) 超声振荡处理。用超声波发生器处理碳纤维,介质为水,时间 1 h,处理后迅速取出并放入清水

中使其速冷,烘干备用。

(3) 原位聚合。首先,将溶有 5% 偶氮二异丁腈的甲基丙烯酸单体和碳纤维放入三口烧瓶中,然后,将三口烧瓶放入超声波发生器中振荡 1 h,最后,将三口烧瓶转移至 80℃ 的集热式恒温磁力搅拌器中聚合 3~7 h 取出,用蒸馏水反复冲洗碳纤维表面,静置,烘干备用。

1.4 性能测试

采用激光拉曼仪测试碳纤维的表面晶体结构,激光器波长 532 nm,拉曼位移范围为 150~3 500 cm^{-1} ,每个样本在 5 个不同位置测试;

采用 XRD 分析碳纤维的微观晶体结构,铜靶, 2θ 为 12° ;

采用 SEM 观察碳纤维的表面形貌,将活化处理的碳纤维用导电胶固定在样品台上,喷金处理后观察拍照;

采用 FTIR 测试碳纤维样本的官能团,分析原位聚合法对碳纤维的活化,光谱范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 超声振荡对碳纤维表面活化的影响

首先要克服碳纤维表面的惰性势垒,因此,笔者利用超声振荡达到以下效果。首先,当超声振动的频率与碳纤维表面晶格振动的固有频率合拍时,晶格振动会出现“共振效应”,振动幅度加剧,晶格能对官能团的束缚作用减弱,使其活动自由度增加,甚至向外翻转,从而大大提高其与外来改性试剂上活性官能团碰撞反应的几率;其次,晶体振动幅度的增加,使得晶片、晶胞之间的间距增大,为聚合单体的渗入和存留提供了更大的余地;最后,利用超声振荡在碳纤维表面所产生的气泡空化作用,剥离薄弱层和结构缺陷,从而提高纤维的抗断裂性能,以及与树脂基体间的粘接作用。

(1) 化学组成分析(EDS)。

对超声振荡前后的碳纤维表面进行元素组成分析,结果如表 1 所示。

表 1 碳纤维元素组成分析

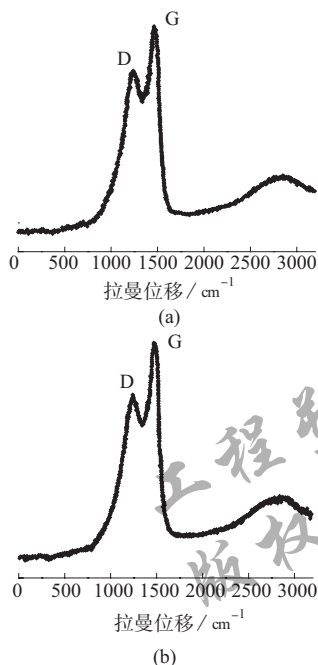
处理时间 / min	C / %	O / %	O / C
0	97.79	2.21	0.0226
20	97.24	2.76	0.0284
30	96.39	3.61	0.0375
40	95.53	4.47	0.0468
50	95.31	4.69	0.0492
60	94.46	5.54	0.0586

注: % 表示质量分数。

从表1可知,超声振荡处理后,碳纤维表面含有的碳、氧元素含量均发生了明显变化,随着处理时间的增加,碳纤维表面氧元素的相对含量增加。故超声振荡处理可以增加碳纤维表面极、活性官能团的含量,提高碳纤维的化学活性。这种效果源自两个方面:一是极、活性官能团向外翻转;二是超声振荡引起碳纤维表面的氧化作用。

(2) 拉曼光谱分析。

对碳纤维进行超声振荡处理后进行拉曼光谱分析,结果如图1所示。



a—未处理; b—超声振荡处理

图1 不同处理方法的碳纤维拉曼光谱

为了能更清楚地分析,将图1中的峰值列于表2中。

表2 碳纤维活化前后的拉曼参数

项目	未处理	超声振荡
D 拉曼位移 / cm^{-1}	1335	1342
G 拉曼位移 / cm^{-1}	1584	1599
D/G	3.50	3.69

从图1可以看出,超声振荡处理前后,碳纤维的拉曼光谱图形状并未发生明显变化,均含有D峰和G峰。D峰处于 1340 cm^{-1} 附近,该峰在理想的晶格结构中并不存在,而当晶界出现边缘无序排列和晶格缺陷时才会出现,并且该峰随晶体无序程度的增大而增大;而G峰处于 1590 cm^{-1} 周围,该峰为碳碳单键的伸缩振动吸收峰。通过D峰与G峰的强度比值大小(见表2),可以判断碳纤维结构的有序程度^[21]。通过计算,碳纤维活化处理后,该数值

增大,说明晶体中的缺陷增多,即纤维结晶结构的无序程度增加;这证明,超声振荡这种活化方法在不破坏碳纤维原有结构的条件下,增加了纤维的无序程度。

(3) XRD 分析。

对超声振荡处理前后的碳纤维进行XRD分析,结果如图2所示。

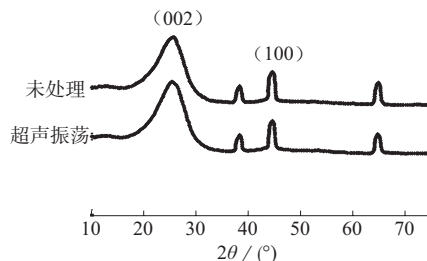


图2 不同处理方法的碳纤维 XRD 图谱

通过jade软件对结晶度(X)、微晶厚度(δ)、晶粒层间距(d)进行计算,不同处理方法的碳纤维晶体参数见表3。

表3 不同处理方法的碳纤维晶体参数

样本	$X/\%$		δ/nm		d/nm	
	(002)	(100)	(002)	(100)	(002)	(100)
未处理	47.18	44.34	1.88	12.67	0.350	0.204
超声振荡	46.29	44.28	1.80	12.35	0.354	0.206

由图2可看出,超声振荡前后在 2θ 为 26° 和 44° 附近都各有一个衍射峰,前者高而宽,后者尖而窄,分别对应于碳纤维晶格的(002)晶面衍射和(100)晶面衍射,且衍射峰强度并未发生明显变化,这说明超声振荡处理没有破坏碳纤维的基本结构及其优异性能的结构根源。同时,衍射峰强度稍有降低,说明碳纤维表面晶体结构的规整性有一定下降。结合表3相关晶体参数可知,这种规整性的下降来自于晶粒层间距增大,微晶厚度减小,且结晶度也有所降低。原因在于,超声波空化作用所释放的热量和压力能够破坏晶界边缘,使晶粒的厚度有所减小。这个结果是期望看到的,其给活性单体的渗入和存留提供了足够的空间。

2.2 原位聚合对碳纤维表面活化的影响

由于超声振荡已为原位聚合法活化碳纤维表面提供了空间,因此,笔者利用原位聚合达到以下效果:在碳纤维晶片间隙中“原位”生长出的聚甲基丙烯酸大分子,带有极、活性羧基官能团,有助于碳纤维与树脂基体之间的牢固键合;此外,聚甲基丙烯酸大分子在碳纤维表面的生长,会增加表面粗糙度和色散自由能,从而提高树脂基体对碳纤维表面的

浸润性和粘附性。

(1) 碳纤维结构分析。

笔者使用甲基丙烯酸单体在碳纤维表面聚合出聚甲基丙烯酸,对处理前后的碳纤维分别进行 FTIR 表征,不同处理方法的碳纤维 FTIR 谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出:①未处理时, 3672 cm^{-1} 波数对应于羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰,因为碳纤维的比表面积巨大,使其吸收峰较宽。而原位聚合反应后, —OH 的吸收峰移向 3455 cm^{-1} 处,且其强度明显增加,宽度明显变窄,这说明在碳纤维表面确实引入了含大量(羧)羟基官能团的聚甲基丙烯酸,并且因为聚甲基丙烯酸所含羧基而形成的共轭效应使得 —OH 的吸收峰偏移至低波数;② 2945 cm^{-1} 波数对应于甲基的伸缩振动峰,且 2651 cm^{-1} 波数对应于亚甲基的伸缩振动峰,聚合处理后,二者吸收峰的强度均有所增加,这是由于原位聚合反应的发生使得甲基、亚甲基的数量增加;③ 695 cm^{-1} 处是在原位聚合反应发生后新出现的吸收峰,为 —C=O 的伸缩振动峰,这证明确实发生了聚合反应,因为只有聚甲基丙烯酸的特征官能团 —COOH 中才含有羧基;④未处理时, 1648 cm^{-1} 波数对应于碳碳双键(—C=C—)的伸缩振动吸收峰,而聚合处理后,其由 1648 cm^{-1} 移至 1610 cm^{-1} ,这是因为聚合反应引入的 —C=O 与 —C=C— 形成了大 π 键,二者产生共轭作用从而降低了整个体系的能量。

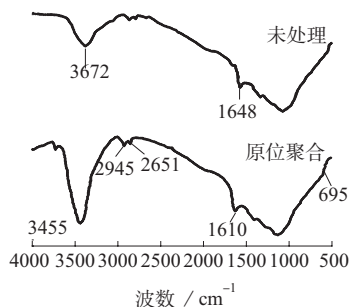
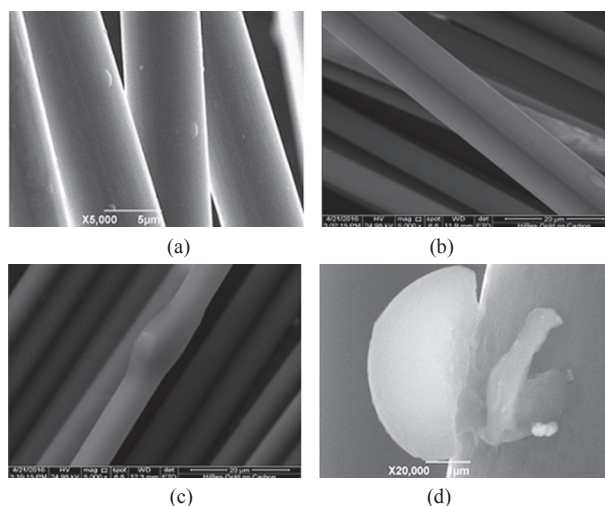


图3 不同处理方法的碳纤维 FTIR 谱图

(2) 碳纤维表面微观形貌分析。

处理前后碳纤维的微观形貌如图 4 所示。

由图 4 可知,未处理的碳纤维表面光滑平整;随聚合时间的增加,纤维表面有突出隆起的现象,一是由于单体与引发剂的进入,使晶片与晶片之间的尺寸增大而引起凸起,二是由于随着聚合度的增加,聚合物的强度和刚度也随之增加,从而将晶片之间的空间撑开,而显示为纤维表面突出隆起的现象。将这些凸起部位放大至 2 万倍进行观察(图 4 d 所示),发现有类似于蘑菇形状的白色物质存在,其为



a—未处理;b—聚合 3 h;c—聚合 7 h;d—表面凸起部位

图4 碳纤维不同处理方法的表面形貌照片

原位生长出的聚甲基丙烯酸,这是由于聚甲基丙烯酸即为白色结晶性固体物质。另一方面,从长出聚合物的形状来看,该物质呈树冠状态存在,有类似于植物根系的东西扎根在碳纤维晶片、晶胞缝隙里,表明聚合物并未粘附在碳纤维表面,而是与碳纤维产生了较强的作用力,这是因为经过反复冲洗之后,如果仅是粘附在碳纤维表面的聚合物或杂质,就会被冲洗掉。

3 结论

(1) 超声振荡不会显著破坏碳纤维表面原有的结晶结构,仅使晶体结构的规整性有一定下降,并且使其晶片边缘处的无序程度增加,晶粒层间距增大,微晶厚度减小,且结晶度也有所降低,同时也增加了碳纤维表面的含氧量。

(2) 原位聚合反应能够在碳纤维表面晶片缝隙内部生长出带极、活性官能团的聚合物支链,即聚甲基丙烯酸,该聚合物呈树冠状态存在,似植物根系般扎根在碳纤维晶片、晶胞缝隙里。

参考文献

- [1] Chukov D, Stepashkin A, Maksimkin A, et al. Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced uhmwpe-matrix composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 76: 79–88.
- [2] Chung D D, Chung D. Carbon fiber composites[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.
- [3] Feng Lichao, Xie Ning, Zhong Jing. Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications[J]. Materials, 2014, 7(5): 3 919–3 945.
- [4] Liu Yaodong, Kumar S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers[J]. Polymer Reviews, 2012, 52(3): 234–258.

- [5] 李丹,尚建丽. 碳纤维表面原位生长碳纳米管的研究[J]. 材料导报,2014,28(4):107-110.
Li Dan, Shang Jianli. Research on in situ growth of carbon nanotubes on carbon fibers[J]. Materials Review, 2014, 28(4):107-110.
- [6] 张爱玲,郭婷婷,王松. 丙烯酸在碳纤维表面的电聚合改性[J]. 沈阳工业大学学报,2016,38(5):491-496.
Zhang Ailing, Guo Tingting, Wang Song. Electropolymerization modification on surface of carbon fiber with acrylic acid[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2016, 38(5):491-496.
- [7] 王源升,朱珊珊,姚树人,等. 碳纤维表面改性及其对复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(2):16-20.
Wang Yuansheng, Zhu Shanshan, Yao Shuren, et al. Surface modification of carbon fiber and its impact on the performance of composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2):16-20.
- [8] Hensher D A. Fiber-reinforced-plastic (FRP) reinforcement for concrete structures: Properties and applications[M]. Amsterdam:Elsevier, 2016.
- [9] Zhang Lifeng, Aboagye A, Kelkar A, et al. A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(2):463-480.
- [10] 刘鑫,闫坤. 碳纤维表面改性专利技术研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(12):117.
Liu Xin, Yan Kun. The recent patent technology progress in the carbon fiber surface modification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(12):117.
- [11] 张蕊英,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.
- [12] Jiang Shuai, Li Qifeng, Zhao Yuhua, et al. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 110:87-94.
- [13] Liu Li, Jia Chuyuan, He Jinmei, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 121: 56-72.
- [14] Moaseri E, Maghrebi M, Baniadam M. Improvements in mechanical properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites: A microwave-assisted approach in functionalization of carbon fiber via diamines[J]. Materials & Design, 2014, 55:644-652.
- [15] Wu Meiyu, Wang Qiaoying, Liu Xingqing, et al. Biomimetic synthesis and characterization of carbon nanofiber/hydroxyapatite composite scaffolds[J]. Carbon, 2013, 51:335-345.
- [16] 刘丽,张翔,黄玉东,等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2):35-40.
Liu Li, Zhang Xiang, Huang Yudong, et al. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2):35-40.
- [17] 姚明,刘志雷,周建萍,等. 碳纤维表面改性最新研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13):74-78.
Yao Ming, Liu Zhilei, Zhou Jianping, et al. The latest research of carbon fibers surface modification[J]. Materials Review, 2012, 26(13):74-78.
- [18] Ma Chang, Song Yan, Shi Jingli, et al. Preparation and one-step activation of microporous carbon nanofibers for use as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2013, 51:290-300.
- [19] Sharma M, Gao Shanglin, Mäder E, et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases[J]. Composites Science and Technology, 2014, 102:35-50.
- [20] Yusof N, Ismail A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (pan)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 93:1-13.
- [21] 王聪,唐海通,高忠民,等. 用 Raman 光谱研究不同 PAN 基碳纤维的皮芯结构[J]. 吉林师范大学学报:自然科学版, 2014(3):44-47.
Wang Cong, Tang Haitong, Gao Zhongmin, et al. The core and skin microstructure of carbon fiber based on different PAN studied by raman spectroscopy[J]. Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition, 2014(3):44-47.

三菱化学与马自达合作开发生物基工程塑料

三菱化学有限公司和马自达公司共同开发了一种新型生物工程塑料 Durabio——生物基聚碳酸酯(PC),其具有高度可着色性,优良的冲击强度、耐候性和耐划伤性,目前该材料已成功应用于各种汽车内外饰件。

生物工程塑料 Durabio——生物基部分基于异山梨醇,而异山梨醇又是从山梨糖醇衍生而来,山梨糖醇是一种广泛使用的天然原料。其适用于大型汽车饰件的成型。马自达使用该材料用于其新款 CX-5 汽车紧凑型分频器的前格栅。此前,法国汽车制造商雷诺在 2016 年 6 月推出的新一代雷诺 Clio 汽车中,使用的速度计-转速计组合的外罩中

便应用了 Durabio 树脂。Durabio 树脂的性能与工程塑料类似,其拉伸弹性模量通常为 2 300~2 700 MPa,拉伸强度为 64~79 MPa,弯曲弹性模量为 2 100~2 700 MPa,弯曲强度为 94~116 MPa。该材料具有透明性,高度可着色性,颜料分散在有色化合物中,不需要涂漆。此外,其冲击强度和耐候性比 100% 石油衍生的工程塑料优越,而高表面硬度则赋予材料良好的耐划伤性。除上述两项应用外,该材料还成功应用于各种汽车内外饰件,包括支柱。

开发的此 Durabio 成分有所改进,以进一步改善其在冲击强度、耐候性和可加工性方面的性能平衡,从而使其能够成型大型部件。
(慧聪塑料网)