

碳纤维复合材料的界面改性技术

侯静强 张冠 解廷秀

[上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司,上海 201109]

摘要 针对碳纤维(CF)表面特有的物理、化学性质及不同树脂基体的特性,概述了国内外关于CF气相氧化、液相氧化、化学气相沉积、晶须生长、等离子处理、表面上浆及表面化学接枝等界面改性技术,并对CF复合材料的界面改性技术提出了一些思路。

关键词 碳纤维 界面 改性 化学接枝

碳纤维(CF)是一种高性能的增强材料,复合材料中CF和周围基体树脂间的界面性质与其结构直接相关。这种界面结构主要由CF表面的物理化学性质所决定,其中包括CF表面化学基团、微观形态、表面积和表面自由能等。由于生产过程中CF经过高温惰性气体中的炭化处理,随着非碳元素的逸走和碳的富集,其表面活性降低,表面张力下降,与树脂的浸润性变差。在纤维增强聚合物复合材料中,复合材料的性能严格依赖于纤维和基体树脂间界面的微观结构和性能。界面是纤维和基体树脂发生化学及物理作用的区域^[1-3],其在纤维和树脂基体之间起到了十分重要的作用,即承担及传递载荷的作用。因此,复合材料的最终性能将很大程度上由界面作用的好坏决定。良好的界面结合将赋予材料高的剪切强度、抗疲劳性和耐腐蚀性。但是,由于不同聚合物在成型过程中的差异及缺乏较好的界面控制,使得许多性能优异的聚合物和纤维在其复合材料中不能充分发挥其性能上的优势^[4-6]。为了改变这种复合后材料性能上的缺陷,研究者们进行了大量关于CF复合材料界面改性方面的研究,其中包括对CF表面干湿法(气相、液相)的氧化处理^[7-10]、等离子处理^[11]、电化学沉积^[12]、电聚合^[13]、纤维表面涂层^[14]及表面化学接枝等。目前,诸多表面改性主要集中在提高复合材料界面粘结、改善界面剪切强度等方面,但对于CF复合材料的韧性而言并没有得到很好的解决。即使一些学者通过在CF表面包覆一层橡胶状柔性聚合物的方法来提高复合材料的冲击强度,也必须以牺牲一定的强度和模量为代价。因此,开发高强度、高韧性的CF复合材料是研究者研究的工作重点。在前人大量科研工作的基础上,笔者就CF复合材料的界面改性技术作一概述,希望能够为提高CF复合材料的综合性能提供一些新的思路。

1 结构及化学组成

CF由二维乱层石墨微晶构成,微晶沿纤维轴向择优取向排列。CF表面存在大量裂纹、孔隙、孔洞及杂质。R. Perret^[15]用X射线衍射及透射电子显微镜研究了聚丙烯腈(PAN)基CF,并提出了条带模型理论。该理论认为PAN基CF的基本结构是相互键合的苯环沿纤维轴向排列并伸展形成树枝状纤维的网络,它们形成了 SP^2 杂化碳的条带模型^[16]。模型由平均宽度为6 nm、长度几百纳米的带状石墨

层组成。该理论认为,CF在生产过程中纤维内部碳元素受到的引力作用是平衡的,并且具有高的键能和低的反应性。相反,纤维表面的一些碳元素是不平衡的并具有较高的反应性。因此,CF表面的反应活性主要取决于不平衡碳元素的数量。CF的模量越高,表面微晶取向程度越大,非平衡碳元素越少,反应活性越低;反之CF模量越低,表面微晶取向程度越小,非平衡碳元素越多,反应活性越高^[17-18]。

2 表面处理技术

CF表面处理对纤维-基体之间的界面性质有着十分重要的影响,特别是在纤维与聚合物间形成有效的界面粘结方面。弱的化学键合将导致基体和纤维之间载荷传递变差。但是,过强的界面结合会导致复合材料的韧性下降。通常认为,有效的表面处理技术能够去除弱的界面层并且在表面增加一定数量的活性基团。CF的表面处理通常可分为表面氧化性处理和非氧化性处理。氧化处理又可分为气相氧化处理、液相氧化处理及氧化性等离子氧化,其中液相氧化包含化学氧化和电化学氧化。非氧化处理包括表面涂层沉积、晶须生长、非氧化性等离子刻蚀及表面化学接枝。

2.1 气相氧化处理

气相氧化是利用空气、氧气或含氧的气体(二氧化碳和臭氧)来进行的。通常,CF在空气中的氧化处理虽然比较方便^[19],但是对提高复合材料剪切强度而言并不是十分有效。空气氧化处理通常在较高的温度下进行,处理温度一般控制在350~600℃。如此高的温度会使得纤维结构破坏并使得纤维质量减少产生失重。氧化处理增加了纤维表面积、表面粗糙度和孔径,纤维表面粗糙度的增加导致树脂/纤维复合材料剪切强度的增加。但是,这种气相氧化十分剧烈,易对纤维本体产生较大损伤。如果能在缓和的氧化条件下得到较好的氧化效果,又能够减小对纤维的损伤,将会使气相氧化技术得到进一步的推广。1972年R. Sach等^[20]报道了关于CF添加少量氧化抑制剂后(如:卤素、 SO_2 及卤代碳氢化物等)在空气中的氧化。报道指出,该条件下氧化温和而缓慢,纤维本体损伤小,而纤维与基体的界面粘结效果得到显著提高。一些含氧化合物也能对CF表面进行处理并能得

到较好的处理效果。D. W. McKee 等^[21]发现微量的 Cu、Pb 等过渡金属氧化物能大大增加对石墨的氧化程度,金属氧化物的存在能在较低的温度下迅速对石墨表面进行刻蚀,避免了高温下对 CF 的本体性能的损坏。CF 在经过这种催化氧化后,制备的复合材料层剪切强度(ILSS)得到相当大的提高。H. Hugh 等^[22]对多种 CF 的氧化及稳定性进行了研究,发现硫酸钠溶液同样可以促进 CF 在空气中氧化。冀克俭等^[23]用 X 射线光电子能谱(XPS)仪研究了 CF 经臭氧氧化处理后表面元素组成及官能团的变化。结果发现,CF 经过臭氧处理后表面羟基和醚基的含量明显增加,处理后的环氧树脂(EP)/CF 复合材料的 ILSS 可提高 35%。

2.2 液相氧化处理

CF 的氧化也可以采用液相氧化的方法。液相氧化又分为化学氧化和电化学氧化。化学氧化主要是利用强氧化性酸或盐对纤维表面进行氧化,常用的氧化剂主要有浓硝酸、高锰酸钾、重铬酸钾、次氯酸钠和过氧化氢等。其中硝酸氧化是液相氧化中最为方便且有效的方法。杜慷慨等^[24]以浓硝酸为氧化剂,研究了 CF 表面含氧基团与硝酸氧化时间和氧化温度的关系。结果发现,在硝酸浓度一定时,随着氧化时间的延长和氧化温度的升高,CF 表面所含的各种含氧基团明显增多,有利于纤维与基体树脂形成较强的界面结合。许嘉敏等^[25]对浓硝酸和混酸处理 CF 进行了研究。结果表明,硝酸或混酸处理后,CF 表面粗糙程度的增加有利于提高锚固效应;表面含氧官能团的增多有利于提高纤维与树脂基体的反应性,并且使得 CF 在树脂中的浸润性得到提高。

电化学氧化技术是以 CF 作阳极在电解池中进行。所用的电解液通常为有腐蚀性的溶液,其中包括苛性钠、硝、硫、磷酸,以及钾的重铬酸盐和高锰酸盐溶液等。液相氧化与气相氧化相比氧化条件温和,通常不会使纤维产生深度破坏和降解,并且电化学液相氧化速度较快,氧化均易于实现工业化生产。在电化学氧化过程中,应根据原始纤维和所需纤维产品的特性来选择电流密度、电解液组成及相关处理过程。郭云霞等^[26]以碳酸氢铵为电解液,对 PAN 基 CF 进行了电化学氧化的研究。结果表明,CF 经电化学氧化后,表面粗糙度提高了 1.1 倍;表面含碳量降低了 9.7%,含氧量增加了 53.8%;羟基和羧基的含量也有不同程度的提高。与此同时,电化学氧化使得纤维本身的拉伸强度略有下降,但氧化可使纤维与树脂复合后的 ILSS 提高 26%。

2.3 等离子处理

等离子处理是近年来发展最为迅速的一种表面处理技术,广泛应用于金属、纤维和塑料等领域。等离子处理是一种气固间的反应,所需能量低于热化学反应,改性仅发生在被处理物体表面层,不影响物体本体的性能,作用时间短,效率高,因此被广泛用于 CF、芳纶纤维及超高分子量聚乙烯纤维的表面处理技术中。

等离子表面处理一方面可以改善 CF 表面粗糙度,增加纤维与树脂的接触面积;另一方面可以使纤维表面引入极性

基团,使得纤维表面可以与基体树脂产生强的相互作用,例如形成氢键或化学键。CF 对等离子体的反应活性主要取决于纤维表面的结构。不同基体生产的 CF 对同一种等离子体处理的效果可能不同;不同的等离子体处理同样可在 CF 表面引入不同的基团。在 CF 表面处理中,空气等离子体比氮气等离子体的反应性高。空气等离子体处理 PAN 基 CF 时,纤维表面可以形成羟基和羧基。而处理沥青基 CF 则只能在纤维表面产生羟基。氮等离子体处理可以在纤维表面引入 C—NH₂ 键和少量 C≡N 键,而氧等离子体处理可在纤维表面引入一定数量的羟基、羧基和内酯基,等离子处理后纤维表面基团的含量可通过 XPS 和化学滴定的方法进行测定。CF 经过等离子处理后,其表面的物理化学性质会有所改变,如纤维表面粗糙度增加,表面裂纹、凹坑数目增多及纤维表面浸润性提高。郑安纳等^[27]用氧和氩等离子体对 STC-300 CF 的表面处理进行了研究。结果发现,CF 经等离子处理后表面上形成了游离基,这些基团在 30 h 内转变成其它基团,最终转变为酚羟基后逐渐消失。并且等离子处理有产生游离基和消除游离基的双重作用,因此适当选择处理时间也是十分必要的。但有学者对此得出了不同的结论。S. J. Byung 等^[28]对 PAN 基 CF 的氧等离子体处理进行了研究,发现氧等离子体处理可以在纤维表面引入官能团,而且官能团的数量随着处理时间的延长而增加,当处理时间达 2 min 后,官能团的含量保持恒定,而且纤维表面自由能的变化趋势与官能团的变化趋势相同。因此,等离子体处理在不同的树脂与 CF 复合中可能产生不同的效果。L. Y. Yuan 等^[29]研究了聚苯硫醚(PPS)/CF 复合材料的等离子体处理过程。研究表明,纤维与树脂间界面结合强度的增加与纤维表面羟基、酯基和芳基等有关。而单纯用氩等离子体刻蚀纤维表面增加表面积和粗糙度不能提高纤维和 PPS 树脂间的界面结合强度。

2.4 晶须生长

晶须生长是一个成核过程,即在 CF 垂直于纤维轴向的表面生长非常细且强度高的化合物单晶的过程。生长的化合物通常包括碳化硅、二氧化钛及氮化硅等^[30]。晶须生长一般是从单根纤维上的缺陷开始的,这些缺陷包括杂质、斑点及组分或结构不均匀处。晶须生长法可以显著提高 CF 复合材料的 ILSS^[31]。对于 PAN 基和粘胶基 CF 来说,ILSS 可以提高 3~5 倍。为了使 ILSS 得到较大幅度的提高,控制晶须在纤维表面的数量、结构及均匀分布程度是十分重要的。晶须生长法对材料力学性能的改进主要归结于晶须与石墨间强的界面结合和界面面积的增加。虽然晶须生长法能够得到较好的增强效果,但是却不能进行工业化生产,其原因在于成本昂贵及难于精确操作。

2.5 涂层与上浆

一般来说,CF 表面涂层是为了防止纤维在编织或与基体复合时产生起毛和断裂现象^[14]。纤维表面涂层最好达到既能保护纤维不受损伤,又能增加纤维和基体间的界面粘结的双重目的,因此涂层材料中都含有浸润剂和其它防护成

分。对于不同的基体及不同的界面要求应选取不同的涂层材料和涂层技术。通常,增强金属或无机材料的CF常采用电镀、化学镀、化学气相沉积(CVD)及溶胶-凝胶等涂层技术在纤维表面获得金属、氧化物、碳化物及氟化物等涂层,从而使得CF达到导热、导电、抗氧化及耐高温等性能。夏镇海等^[32]采用CVD法在PAN基CF表面进行了SiO₂和SiC涂覆。结果发现,纤维涂层后抗氧化能力大大提高,与未涂层的纤维相比,其在空气中的耐热温度可由500℃提高到800℃。

CF的上浆技术与涂层技术类似,是指用浸渍或喷涂等方法将上浆液置于纤维表面,然后将纤维进行加热干燥,使得溶剂挥发而上浆剂覆盖于纤维表面形成保护层。CF表面常用的上浆剂大致可分为两种:一种是以有机溶剂为分散介质的溶液型上浆剂;另一种是以水为分散介质的乳液型上浆剂。有机溶剂型上浆剂是将聚乙烯醇、聚氨酯、EP、乙烯酯或丙烯酸等聚合物溶解在有机溶剂中而形成的^[33]。乳液型上浆剂是一种新型无污染的上浆剂,它是将乳化剂等放入上浆剂中,以保证上浆剂和水形成稳定的乳液^[34]。因此,乳化剂与上浆剂的比例是十分关键的。通常在形成稳定乳化体系的前提下应尽可能减少乳化剂的用量,因为乳化剂是一种弱的粘合剂,乳化剂的过多加入将会减弱上浆剂本身在纤维表面的结合强度,并且存留于纤维表面的过量乳化剂会影响复合材料的性能。B. Fernandez等^[35]以CF质量分数为0.7%的N,N',N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(TGDDM)及双酚A型EP(DGEBA)作为上浆剂对EP/CF复合材料进行界面改性。结果表明,涂有上浆剂的CF复合材料其剪切强度与未涂上浆剂的相比有较大幅度的提高,CF涂覆上浆剂前后接触角发生明显变化。M. Saito等^[36]报道了一种涂覆增强不饱和聚酯树脂或乙烯基树脂/CF的上浆剂,它是由不饱和醇和异氰酸酯反应而成的。由于这种上浆剂中含有双键,所以能和不饱和聚酯或乙烯基树脂发生交联反应形成化学键合,从而提高复合材料的界面结合强度。

2.6 化学接枝改性

表面化学接枝改性是近年来发展最快,也是最为有效的表面处理方法,因此被广泛应用到纤维、纳米粉体及纳米碳管的表面处理之中。与CF的表面上浆相比,CF表面化学接枝技术的优点在于界面层既可以和纤维产生化学键合又可以和基体树脂产生化学键合或分子链的缠结。CF的表面化学接枝是利用不同引发手段引发被接枝单体产生活性种,并与CF表面可反应原子或基团反应产生化学键合的过程。通常采用的引发手段包括自由基引发剂引发、等离子引发及电引发等。为了提高复合材料的界面改性效果,有时需要先对CF表面进行氧化处理引入一定量的可反应性基团,如羧基、羟基等。

由于CF表面活性碳原子少,表面能低呈化学惰性,不易与树脂反应。因此,必须对表面进行适当的处理,如引入可反应的官能团或极性基团从而进行化学接枝改性。通常,

用于引入可反应的官能团或极性基团的表面处理方法包括气相氧化、液相氧化及等离子处理。臭氧、硝酸氧化及氧等离子处理是目前最为简单而行之有效的方法。A. Tanaka等^[37]比较了不同氧化手段对CF表面接枝丙烯酸单体的影响。结果发现,硝酸氧化处理的CF比空气中氧化处理的CF更利于丙烯酸单体的接枝,其原因在于,硝酸氧化处理能产生较多的一COOH,而空气中氧化的CF表面主要生成一OH。研究还发现,在处理时间一定的情况下,浓度大的硝酸处理能产生更多的一COOH。而空气中氧化处理的CF其表面一COOH的浓度很低,且不随处理时间的延长而增加。A. Bismarck等^[38]将CF在氧等离子下处理10 min,然后与甲基丙烯酸单体和引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)混合进行本体聚合。接枝后CF表面接枝聚合物分子链的长短与引发剂的用量有关。

CF的表面化学接枝改性不仅局限在表面处理后一COOH、一OH的接枝反应,即用AIBN引发的自由基聚合。CF本身的芳环结构同样可作为反应的官能团。N. Tsubokawa等^[39]用乙烯基二茂铁和乙烯基单体的共聚物,在AlCl₃和Al粉存在的条件下,在CF表面通过配体交换与CF表面的芳环进行缩聚反应。反应后,CF表面聚合物的接枝率可达46.1%。在等离子体的引发作用下,同样可以在CF表面进行表面化学接枝。贾玲等^[40]用PAN基CF在聚芳基乙炔(PAA)中预浸渍,而后在空气中进行等离子处理,进而使得聚芳基乙炔接枝到CF表面。在对接枝CF进行表征后,发现接枝的PAA确实在CF表面产生了化学键合,并且接枝后PAA/纤维复合材料的ILSS提高了12.4%。

3 结语

目前,CF复合材料的界面改性技术主要是针对CF与含极性基团的EP、酚醛树脂等复合体系,通过在CF表面引入极性基团或接枝极性的丙烯酸分子链,改善极性树脂与纤维的浸润性,或在纤维与树脂间形成化学键结合,有效地改善了极性树脂与CF间的界面粘结。但对于非极性或缺乏可反应活性基团的聚合物基体而言,还缺乏有效的改性措施。并且在CF表面接枝改性中大部分仍采用非可控聚合的接枝手段,不能根据实际需要对接枝聚合物的分子种类或结构进行控制。国内外学者^[41-43]已采用原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移(RAFT)等活性聚合手段对纳米碳管的表面修饰进行了大量的研究,并取得了显著的改性效果。如果采用活性或可控聚合的方式在CF表面接枝一类结构可控的嵌段共聚物、接枝共聚物,则其一段可与纤维形成强的化学键合,另一段则可以和基体树脂形成化学键结合或产生较好的相容性,并且能够根据不同应用领域的需要,选择适当的可控聚合手段改变接枝嵌段共聚物的种类、分子量及嵌段长度,形成既能有效均匀传递载荷,又能松弛热应力、吸收冲击能量的高强度、高韧性的界面结构,那么这一界面改性技术必将大大提高CF复合材料的综合性能,拓宽CF复合材料的应用领域。

参考文献

[1] Subramanian R V , et al. Polymer Engineering and Science, 1978, 18(7) : 590 - 600.

[2] Zou L M , et al. Journal of Material Science, 1992, 27(12) : 3 155 - 3 166.

[3] Hoecker F , et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59 (1) : 139 - 153.

[4] Zou L M , et al. Journal of Material Science, 1992, 27(12) : 3 143 - 3 154.

[5] Curzio E L , et al. Journal of Material Science, 1994, 29(23) : 6 152 - 6 158.

[6] Kardos J L , et al. Polymer Engineering and Science, 1973, 13 (6) : 455 - 461.

[7] Adams L B , et al. Carbon, 1978, 16(1) : 75 - 76.

[8] Tumer N H , et al. Carbon, 1973, 11(3) : 256 - 258.

[9] Brooks C S , et al. Carbon, 1974, 12(6) : 609 - 617.

[10] Harvey J , et al. Journal of Material Science, 1987, 22(5) : 1 585 - 1 596.

[11] Bascom W D , et al. Journal of Adhesion, 1991, 34(3) : 79 - 88.

[12] Chiu H T , et al. Journal of Material Science, 1992, 27(2) : 319 - 327.

[13] 张夏盛,等.北京航空航天大学学报,1998,24(2) : 129 - 132.

[14] Cagliostro D E , et al. Polymer Engineering and Science, 1988, 28 (9) : 562 - 567.

[15] Perret R , et al. Journal Applied of Crystallography, 1970, 3(1) : 525 - 532.

[16] Barton S S , et al. Carbon, 1973, 11(6) : 649 - 654.

[17] Donnet J B , et al. Carbon, 1982, 20(4) : 267 - 282.

[18] Chun B W , et al. Carbon, 1992, 30(2) : 177 - 187.

[19] Tsai J S. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(16) : 1 313 - 1 316.

[20] Sach R , et al. Oxidative heat treatment of carbon fibers: US, 36425 13[P] . 1972 -02-15.

[21] McKee D W , et al. Carbon, 1970, 8(5) : 623 - 626.

[22] Hugh H , et al. Polymer Engineering and Science, 1979, 15(5) : 342 - 349.

[23] 冀克俭,等.工程塑料应用,2003,31(5) : 34 - 36.

[24] 杜慷慨,等.华侨大学学报,1999,20(2) : 136 - 141.

[25] 许嘉敏,等.高分子材料科学与工程,1990,6(1) : 66 - 72.

[26] 郭云霞,等.复合材料学报,2005,22(3) : 49 - 54.

[27] 郑安呐,等.华东理工大学学报,1994,20(4) : 472 - 477.

[28] Byung S J , et al. Polymer International, 1994, 34(2) : 181 - 185.

[29] Yuan L Y , et al. Journal Applied of Polymer Science, 1991, 42 (9) : 2 525 - 2 534.

[30] 唐纳特,等.碳纤维[M] .北京:科学出版社,1989:32 - 37.

[31] 王茂章,等.碳纤维的制造、性质及其应用[M] .北京:科学出版社,1984:12 - 15.

[32] 夏镇海,等.航空学报,1990,11(10) : 463 - 468.

[33] Blacketter D M , et al. Polymer composites, 1993, 14(5) : 430 - 436.

[34] Spain R , G , et al. Non-ionic epoxy resin emulsion finishes for carbon fibers: US, 4517245[P] . 1985 -05-14.

[35] Fernandez B , et al. Polymer Composites, 2004, 25(3) : 31 - 39.

[36] Saito M , et al. Sizing agent for carbon fibers: US, 4781947[P] . 1988-11-01.

[37] Tanaka A , et al. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980, 18(7) : 2 267 - 2 280.

[38] Bismarck A , et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71 (7) : 1 175 - 1 185.

[39] Tsubokawa N , et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(11) : 1 868 - 1 875.

[40] 贾玲,等.复合材料学报,2004,21(4) : 45 - 49.

[41] Baskaran D , et al. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 116(16) : 2 190 - 2 194.

[42] Jie Cui , et al. Polymer, 2004, 45(26) : 8 717 - 8 721 .

[43] Hwang G L , et al. Advanced Functional Materials, 2004, 14 (5) : 487 - 491.

THE INTERFACIAL MODIFICATION WAYS OF CARBON FIBER COMPOSITE

Hou Jingqiang, Zhang Guan, Xie Tingxiu

[Shanghai Genius Advanced Material (Group) Co.Ltd. , Shanghai 201109, China]

ABSTRACT According to the special physical and chemical properties of carbon fiber, the different surface treatments, such as air oxidation, liquid oxidation, chemical vapor deposition, whiskerization, plasma treatment, surface coating and surface chemical grafting were summarized in this passage. And some new chemical grafting ways of carbon fiber composites were also put forward.

KEYWORDS carbon fiber, interfacial, modification, chemical grafting

塑料市场将随全球经济全面复苏而强劲反弹

在美国佛罗里达州 Tampa 召开的 2010 美国《塑料新闻》管理者论坛上,来自美国弗吉尼亚州阿灵顿的 ManufacturersAlliance/MAPI 政策研究团体中一位经济学家表示在经历严重的萧条后,大规模扩张往往接踵而来。随后当需求复苏之时,扩张规模将成倍增长。塑料产量的回升将比制造业总产量的回升更强劲,预计在 2010 年将回弹 5% ~6%。

虽然政府数据显示,美国的塑料制品产量在 2009 年衰退了 14%,但 KrisBledowski 预测其产量在 2010 年增幅将达到 3%,到 2011 年将达到 6%。

全球方面,墨西哥和中国有望提升工业产量,而印度和巴西的增长步伐将略有放慢。在 2009 年经历 10% 的下滑后,墨西哥工业在 2010 年将增长 4%。已经显露强劲增势的中国经济的增速将从 11% 进一步增至 14%。(色母粒)