

碳纤维表面改性与结构重建技术的研究进展

任明伟^{1,2} 刘莲英³ 范广宏¹ 陈蕴博¹ 高克玮² 周永松⁴

(1.机械科学研究总院先进制造技术研究中心,北京 100083;

2.北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083;

3.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029;4.机械科学研究总院江苏分院,常州 213164)

摘要 未处理的碳纤维表面光滑,具有较强的化学惰性和非极性,与树脂基体间的界面粘结性较差,碳纤维表面的微观形貌结构及化学组成决定了复合材料的性能。对碳纤维表面进行改性,改变碳纤维表面活性及形貌,提高与树脂材料的浸润性,提高界面结合作用,方可将载荷有效地传递给碳纤维,充分发挥碳纤维高强度、高模量等优异性能。介绍了近年国内外碳纤维表面化学组成(引入官能团、接枝分子链等)、微观形貌结构重建改性的研究状况,特别是碳纤维表面构建有机、无机、有机-无机复合微纳米颗粒改性研究的进展,并分析了碳纤维表面改性与结构重建技术研究和应用中存在的一些问题。

关键词 碳纤维,表面改性,微纳米颗粒,表面结构重建

Recent research of surface modification and reconstruction of carbon fiber

Ren Mingwei^{1,2} Liu Lianying³ Fan Guanghong¹ Chen Yunbo¹ Gao Kewei² Zhou Yongsong⁴

(1.Advanced Manufacture Technology Center,China Academy of Machinery Science & Technology,Beijing 100083;2.Institute of Materials Science and Engineering,Beijing University of Science and Technology,Beijing 100083;3.Institute of Materials Science and Engineering,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029;4.Jiangsu Institute,China Academy of Machinery Science & Technology,Changzhou 213164)

Abstract As the smooth,high chemical inertness and non-polar character of untreated carbon fiber,the interface bonding between resin and carbon fiber was poor,affected mechanical performance of carbon fiber-reinforced composite material.In order to give full play of the high strength,high modulus properties of carbon fiber,surface activity and morphology should be modified for improving the interface bonding and wettability.Carbon fiber surface modification both at home and abroad were discussed,including the research status of surface composition (the introduction of functional groups,graft chain,etc.) and morphology modification.The research progress of carbon fiber surface modified construction of organic,inorganic,organic and inorganic composite nanoparticles was especially introduced,and some problems existing in the carbon fiber surface modification and application were analyzed.

Key words carbon fiber,surface modification,micro/nano particle,surface reconstruction

碳纤维因其优异的比强度、比模量、耐腐蚀、吸能等特点,在航空航天、国防军工、轨道交通、汽车等领域得到广泛应用^[1-2]。碳纤维增强树脂复合材料的力学性能与碳纤维本体强度密切相关,也与碳表面形貌结构及化学组成直接相关^[3-4]。

通常,高温碳化后碳纤维表面光滑平整,具有较强的惰性和较低的表面自由能,与几乎所有树脂材料的浸润性都不佳,界面粘合作用较差,影响复合材料的性能。Wang等^[5]研究了国产碳纤维和东丽碳

纤维表面性质对碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响,结果显示,与国产碳纤维相比,东丽碳纤维具有较高的表面活性和粗糙度,所得复合材料拥有较高的层间剪切强度。因此,提高碳纤维/树脂界面粘合作用,方可将复合材料所承受载荷有效地传递给碳纤维,充分发挥碳纤维高强度、高模量等优点。碳纤维表面改性方法主要有气相沉积法、涂层层法、等离子体法、气相氧化法等,主要关注的均是改性前后宏观性能的变化。

基金项目:国家 863 计划(2015AA033802);国家重点研发计划(2016YFD0700603);江苏省重点研发计划(BE2015007)

作者简介:任明伟(1982-),男,硕士,高级工程师,主要从事纤维增强树脂基复合材料先进成形技术研究。

近几年来,随着微纳米观测技术和测试方法的不断进步,对碳纤维表面微纳米结构重建及化学组成的研究取得了新的进展,这也对深入研究碳纤维复合材料界面载荷传递机理有了新的启示。对碳纤维表面进行改性:(1)改变表面组成,向表面引入官能基团或分子链,可提高表面活性和表面自由能;(2)改变表面形貌,适度增加表面粗糙度,增加比表面积,可提高与树脂浸润的接触面积,同时可在碳纤维/树脂间形成机械锁链作用^[6];(3)将微纳米颗粒吸附或生长在碳纤维表面,对表面进行重建,得到全新的碳纤维表面三维结构,可提高碳纤维/树脂界面粘合性,同时避免对碳纤维本体的损伤。由此,可获得高性能复合材料。

笔者主要介绍近年国内外在碳纤维表面组成、粗糙度及微纳米三维结构重建改性方面的研究进展。

1 碳纤维表面化学改性

1.1 碳纤维表面引入官能基团

碳纤维含碳量超过 95%,表面呈现化学惰性,不利于与树脂基体的化学键连接。对碳纤维表面进行含氧、氮等基团改性,可提高碳纤维表面活性、提升碳纤维复合材料层间剪切强度等力学性能^[7]。Dai 等^[8]研究了复合材料加热固化过程中,碳纤维表面活性基团的变化及其对碳纤维表面接触角和复合材料界面剪切强度的影响。研究显示,碳纤维与环氧树脂间的接触角随加热温度升高而变大,说明加热处理后活性基团减少,纤维与树脂相容性变差。微滴实验显示,复合材料界面剪切强度比加热处理前低,这也与碳纤维表面活性基团(如氢、环氧等)含量的降低有关。

Vautard 等^[9]采用连续气相热化学法处理碳纤维,X 射线电子能谱(XPS)分析显示,碳纤维表面羟基和羧基含量发生变化,氧含量达 14%~24%,而电化学表面处理法所得氧含量仅为 8%。碳纤维表面初始氧基团含量与碳纤维微观晶粒大小相关,而结晶与原丝等级和表面微观结构有关,通过热化学处理法可更好地调控碳纤维表面氧含量,从而使碳纤维表面化学组成具有可设计性。

Vautard 等^[10]研究了加热温度从室温变化到 1000℃时碳纤维表面基团的热稳定性,发现,室温到 400℃,碳纤维表面基团(羧基、含氮基团,如胺类、酰胺、腈类)分解,释放出大量水。温度达到 1000℃时,碳纤维表面碳原子含量从 25℃时的 79%提高到 96%,而活性氧、氮等含量明显降低。

上浆对碳纤维表面基团也有明显影响^[11]。对比上浆和脱浆条件下纤维/环氧复合材料层间粘结性能发现,脱浆后碳纤维表面活性碳原子含量较少,特别是与羟基及环氧基团连接的碳原子较少。反相色谱分析显示,与上浆碳纤维相比,脱浆碳纤维的分散表面能更大、极性更小。与表面活性基团减少趋势相反的是,脱浆后碳纤维/环氧树脂界面剪切强度提高,这主要是由于脱浆后碳纤维表面粗糙度提高,与树脂基材料产生机械锁链且界面面积大幅提高,从而抵消了活性基团减少的不利影响,改善了碳纤维与树脂基体的界面连接性。

1.2 碳纤维表面接枝分子链

在碳纤维表面基团改性基础上,通过接枝等化学反应可将设定结构分子链引入碳纤维表面,改善碳纤维与树脂基体间的界面粘结性,从而提高复合材料的性能^[12-13]。

Zhang 等^[14]将碳纤维表面经电化学氧化处理,使表面带上羟基和羧基,然后经异氰酸酯(MDI)接枝反应,将与基团树脂相容性好的分子链引入碳纤维表面。使用 30%(wt,质量分数,下同)的改性碳纤维增强热塑性聚氨酯,拉伸强度提高了 99.3%,摩擦损耗降低了 49.1%。扫描电子显微镜(SEM)观察接枝后碳纤维表面形貌发生明显变化,说明表面分子链接枝改性的同时提高了碳纤维表面粗糙度。

Hua 等^[15]将碳纤维表面首先经硫酸、磷酸钾处理而获得活性基团,然后将硅烷偶联剂 APS 接枝到表面,再用改性碳纤维增强酚醛树脂。结果显示,氧化和接枝改性提高了碳纤维表面化学活性和表面积,由此提高了界面附着力。

Zhang 等^[16]研究了 T700 碳纤维表面接枝双马来酰亚胺(BMI)分子,反应主要有 3 步:(1)硝酸氧化;(2)表面氨基化;(3)双马来酰亚胺接枝反应。酰胺基团与环氧树脂中的呋喃基团形成热可逆键,使材料具有裂纹自修复能力。改性后,最大自修复效率较改性前提高了 82%;循环 4 次,T700-BMI 复合材料界面修复效率仍达 58%。

2 碳纤维表面形貌改变

改变碳纤维表面粗糙度及微观结构,使表面形成凹凸、孔洞等结构,与树脂基体产生机械锁链,从而改善界面粘合作用,提高碳纤维复合材料力学性能^[17-18]。Song 等^[19]将碳纤维放入 25%的氨水中,随处理时间延长,碳纤维表面形貌发生变化,与环氧树脂复合材料的界面剪切强度(IFSS)提高,但拉伸

强度降低。原因在于,碳纤维表面粗糙度提高,可改善界面结合力,提高碳纤维与树脂基体间的界面剪切强度,但是改性过程不可避免地损伤到碳纤维本体,使复合材料拉伸强度下降。

Vautard 等^[20]采用连续气相热化学法处理碳纤维,发现处理后纤维表面出现 10nm 以下的凹凸结构,这些结构可与基体树脂形成机械锁链,而采用传统电化学方法则不能在纤维表面形成类似的凹凸结构。

Wu 等^[21]研究发现,无明显微孔或表面凹凸结构的碳纤维,自身有较高的拉伸强度,但与基体间界面粘合作用小,导致复合材料性能不理想。碳纤维表面存在 10nm 左右的凹凸时,碳纤维与树脂基体间的界面连接作用提高。碳纤维表面含有半开微孔时,这些微孔可与边缘槽形成机械锁链,同化学键一样有利于纤维与基体的连接,形成相容性较好的界面,获得较高层间剪切强度。碳纤维表面存在闭合微孔时,这些微孔很难打开并与基体连接,对复合材料性能不利。

Meysam 等^[22]研究了氧等离子体处理对碳纤维/环氧树脂界面性能的影响。使用等离子体处理碳纤维所得复合材料具有较高的层间剪切强度(ILSS)。等离子体处理后碳纤维表面形貌发生明显变化:未处理的碳纤维表面光滑,与环氧树脂界面结合较差,界面出现脱粘间隙;处理后的碳纤维表面粗糙,与环氧树脂界面结合较好,界面无缝隙,可有效传递载荷。

Montes-Mora'n 等^[23]选用未处理的碳纤维、等离子体处理的碳纤维(CFP1,75W/3min)、工业级碳纤维(CFO)分别与无定形聚碳酸酯(PC)树脂和半结晶聚酰胺 6(PA6)树脂复合。结果显示,处理后的碳纤维表面呈现细小密集的凹凸结构,表面粗糙度较高,与不同树脂组成的复合材料均具有较高的界面结合力。

3 碳纤维表面微纳米颗粒 3D 结构重建与改性

采用化学生长或键合吸附等方式在碳纤维表面构建有机、无机、有机-无机复合微纳米颗粒、线等结构,在不改变碳纤维本体性质的同时,可有效提高碳纤维的活性和比表面积,提高纤维与树脂的相容性,即实现碳纤维无损表面改性。

3.1 碳纤维表面构建有机颗粒

Yamamoto 等^[24]首先采用无皂乳液聚合制备

了表面带正电荷的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球,然后将碳纤维浸渍在 PMMA 微球悬浮液中,采用电泳方法,将直径为 160nm 的 PMMA 微球吸附在碳纤维表面,吸附时间仅为 30s。调节电压,可在短时间内改变微球吸附量。在碳纤维表面构建不同的 3D 结构,可实现碳纤维表面的可控改性,以此调控纤维与基体树脂间的界面剪切强度。

3.2 碳纤维表面构建无机颗粒

Wang 等^[25]采用两步法(首先将碳纤维浸入锌化物溶液中采用浸渍涂覆法形成种子层,并加热提高附着力;接着再浸入锌化物溶液中采用水热法进行 ZnO 生长)在碳纤维表面生长 ZnO 纳米线,调节纳米线生长条件,可改变碳纤维比表面积。提高纳米线覆盖率,碳纤维表面由亲水变为疏水,阻碍树脂渗透、润湿纤维,液态树脂在碳纤维增强体中流动速度提高。

氧化石墨烯具有高比表面积,也可用来改性碳纤维^[26-27],对碳纤维进行表面三维结构重建。Ning 等^[27]将氧化石墨烯均匀分散于环氧树脂中,然后插入碳纤维增强热塑性复合材料(CFRP)片材中进行改性。改性前后复合材料界面发生明显变化,改性后树脂对碳纤维的包覆相容性提高,断裂韧性和抗断能力显著提高。双悬臂梁实验结果显示,与初始样品相比,加入 2g/m² 氧化石墨烯,断裂韧性和抗断能力分别提高了 170.8% 和 108%。

Seung 等^[28]采用溶胶法在碳纤维表面附着 Al₂O₃ 颗粒,然后用于增强等规立构聚丙烯。研究表明,碳纤维表面存在 Al₂O₃ 颗粒时,聚丙烯晶粒变细,复合材料层间剪切强度提高了 106.8%。

此外,根据树脂基体及复合材料的不同应用要求,其他无机颗粒,如碳纳米管^[29]、SiO₂ 粒子^[30]等也可用于碳纤维表面结构重建,实现表面改性的目的。

3.3 碳纤维表面构建有机-无机复合颗粒

碳纤维表面形成金属-有机骨架结构是一种有效的表面结构重建改性方法。Yang 等^[31]在硝酸氧化处理碳纤维表面原位生长出纳米多孔金属-有机骨架结构,形成了一种新的纤维与树脂基体界面,可巧妙缓冲内/外作用力,使复合材料层间剪切强度及拉伸强度同时增加,该结构的表面能和拉伸强度达到 83.79mN/m 和 5.09GPa,分别提高了 102% 和 11.6%。

4 结语

碳纤维与树脂基团间具有较高的界面结合力,

可使复合材料承受的载荷有效地传递给碳纤维,从而充分发挥碳纤维高强度、高模量等优点。通过对碳纤维表面组成、粗糙度及微纳米三维结构重建改性方面的研究进展分析,可以更好地理解碳纤维表面性质与形貌影响复合材料两相间结合性及复合材料力学性能的规律。在碳纤维表面构建新的微纳米颗粒或线结构层,重新设计和构建表面形貌、组分和性能,可调控碳纤维与树脂间界面粘合作用。

目前,碳纤维表面改性技术已获越来越多关注,各种新的改性方法逐步应用到工程实践中。特别是针对热塑性复合材料,碳纤维表面改性技术获得了长足发展。但是,碳纤维表面改性与应用仍存在一些问题,如改性碳纤维表面吸附能力提升的机理和模型研究还不够深入;工业条件下,碳纤维表面 3D 结构重建受制于纤维本体稳定性不高、改性条件复杂等因素,距离实现连续化、批量化纤维表面可控重建与改性尚有不小差距。这些都需进一步研究和探索。

参考文献

- [1] Liu Y, Kumar S. Recent progress in fabrication structure, and properties of carbon fibers[J]. *Polym Rev*, 2012, 52(3/4): 234-258.
- [2] Karsli N G, Aytac A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites Part B*, 2013, 51(51): 270-275.
- [3] Li J. The research on the interfacial compatibility of polypropylene composite filled with surface treated carbon fiber[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(20): 8682-8684.
- [4] Brandl W, Marginean G, Chiril V, et al. Production and characterization of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites[J]. *Carbon*, 2004, 42(1): 5-9.
- [5] Wang L L, Li P, Li L C, et al. Effect of surface properties of T800 carbon fibers on epoxy/fiber interface adhesion[J]. *Polym Polym Compos*, 2013, 21(9): 607-612.
- [6] Liu L, Jia C Y, He J M. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2015, 121(1): 56-72.
- [7] Liu Z, Tang C, Chen P, et al. Modification of carbon fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(51): 26881-26887.
- [8] Dai Z S, Zhang B Y, Shi F H, et al. Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(15): 8457-8461.
- [9] Vautard F, Ozcan S, Paulauskas F, et al. Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 261(8): 473-480.
- [10] Vautard F, Grappe H, Ozcan S. Stability of carbon fiber surface functionality at elevated temperatures and its influence on interfacial adhesion[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 268(3): 61-72.
- [11] Dai Z S, Shi F H, Zhang B Y, et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(15): 6980-6985.
- [12] Fang C Q, Wu J X, Wang J L, et al. Modification of carbon fiber surfaces via grafting with Meldrum's acid[J]. *Appl Surf Sci*, 2015(1), 356: 9-17.
- [13] Zhang R L, Gao B, Zhang J, et al. Propagation of PAMAM dendrimers on the carbon fiber surface by in situ polymerization: a novel methodology for fiber/matrix composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 359: 812-818.
- [14] Zhang Y Y, Zhang Y Z, Liu Y, et al. A novel surface modification of carbon fiber for high-performance thermoplastic polyurethane composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 382: 144-154.
- [15] Hua Y N, Wang C G, Zhang S, et al. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 259(41): 288-293.
- [16] Zhang W, Duchet J, Gérard J F. Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels-Alder reactions in carbon fiber reinforced composites[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 430: 61-68.
- [17] Zhang R L, Huang Y D, Liu L, et al. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(8): 3519-3523.
- [18] Lee H, Ohsawa I, Takahashi J. Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 328: 241-246.
- [19] Song W, Gu A J, Liang G Z, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(9): 4069-4074.
- [20] Vautard F, Ozcan S, Meyer H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites[J]. *Composites: Part A*, 2012, 43(7): 1120-1133.
- [21] Wu S, Liu Y Q, Ge Y C, et al. Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites[J]. *Composites: Part A*, 2016, 90: 480-488.
- [22] Meysam B B, Ahmad M S, Aminoddin H, et al. Optimization of plasma treatment variables for the improvement of carbon fibres/epoxy composite performance by response surface methodology[J]. *Compos Sci Technol*, 2016, 128: 215-221.