

国产 QZ5526 碳纤维表面活性与 截面形状之间的关联研究

张月义 丛宗杰 张大勇 刘艳艳 李松峰

(威海拓展纤维有限公司,威海 264200)

摘 要 以 QZ5526 碳纤维为研究对象,通过调整凝固浴参数制得腰形和圆形 2 种截面形状的 QZ5526 碳纤维,并对腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的截面形状对表面活性的影响进行分析。研究表明:截面形状对纤维表面活性影响较小,腰形和圆形 2 种截面形状的 QZ5526 碳纤维的表面形貌相似,表面粗糙度分别为 35.9nm 和 36.0nm;表面氧元素含量分别为 8.04% 和 8.14%,氮元素含量分别为 3.05% 和 2.80%,差别较小;表面自由能分别为 23.67Nm/m 和 23.25Nm/m,其中极性自由能分量分别为 6.13Nm/m 和 5.75Nm/m,表明腰形和圆形截面形状纤维与基体树脂的相容性相当。

关键词 碳纤维,截面形状,表面活性,表面形貌,表面粗糙度

Study on correlation between surface activity and cross section shape of domestic QZ5526 carbon fiber

Zhang Yueyi Cong Zongjie Zhang Dayong Li Yanyan Li Songfeng

(Weihai Tuozhan Fiber Limited Company, Weihai 264200)

Abstract The carbon fiber of domestic QZ5526 was studied. QZ5526 with cross section of waist and circular shape were prepared respectively by adjusting coagulation bath parameters, and the influence of waist and circular shape cross section of QZ5526 on the surface activity was analyzed. It was found that there were less affected between surface activity and cross section shape, and the surface topography of fiber with waist and circular shape were similar, the surface roughness were 35.9nm and 36.0nm, the content of oxygen on the surface was 8.04% and 8.14%, and the content of nitrogen was 3.05% and 2.80%, respectively. The surface free energy was 23.67Nm/m and 23.25Nm/m respectively, of which the polar free energy component was 6.13Nm/m and 5.75Nm/m respectively, indicating that the fibers with waist and circular cross-sectional shape were compatible with the matrix resin.

Key words carbon fiber, cross section shape, surface activity, surface morphology, surface roughness

碳纤维按力学性能可分为高强型、高强高模型、高模型和高强高模型四大类,其中, QZ5526 碳纤维是高强中模型的典型代表,国外已批量应用于飞机的主承力结构,如机身、水平尾翼和垂直尾翼等^[1-3],并在压力容器、赛车和海上石油平台等对性能要求较为苛刻的领域得到应用^[4-5]。

经过多年的发展,我国多家碳纤维研制企业具备了 QZ5526 碳纤维工程化制备能力,并处于其复合材料应用研究阶段,面临的主要问题是碳纤维与基体树脂之间的界面匹配性有待提高。界面性能主要受碳纤维表面活性、上浆剂结构和基体树脂结构

的影响^[6],而碳纤维表面活性受表面形貌、表面微晶结构以及表面化学结构的影响。国内外学者对如何提高纤维表面活性进行了大量研究,一般采用电化学表面处理的方式^[7-11],而对截面形状与纤维表面活性之间关联的研究鲜见报道。

本研究通过改变碳纤维制备过程中的凝固浴参数,制备了截面形状为圆形和腰形的 QZ5526 碳纤维,利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、动态接触角等分析表征,定量研究截面形状对纤维表面活性的影响,为 QZ5526 碳纤维复合材料的应用研究奠定基础。

基金项目:国家科技部 863 项目(2015AA03A202)

作者简介:张月义(1985-),男,工程师,主要从事高性能碳纤维工程技术开发研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯腈(PAN,原丝,湿法纺制),威海拓展纤维有限公司;丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA),国药集团化学试剂有限公司。

凝固槽(SC-NGC-001型)、氧化炉(SC-YHL-001~006型)、低温碳化炉(SC-DWL-001型)、高温碳化炉(SC-GWL-001型)、传动辊(SC-CDG-001~006型)、电解槽(SC-DJC-001型)、上浆槽(SC-SJC-001型),威海光威精密机械有限公司;扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 450型),荷兰 FEI 公司;原子力显微镜(AFM,D3000型),美国 VEECO 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,Therm VG ESCALAB 250型),英国 VG 公司;表面动态接触角测量仪(DCAT21型),德国 Dataphysics 公司。

1.2 样品的制备

采用湿法纺丝工艺,采用凝固槽(SC-NGC-001型,威海光威精密机械有限公司)在温度 30℃、浓度 60% 的凝固成型条件下,制得截面形状为腰形的 PAN 原丝;在温度 35℃、浓度 65% 的凝固成型条件下,制得截面形状为圆形的 PAN 原丝。采用 6 台氧化炉(SC-YHL-001~006型,威海光威精密机械有限公司)210~260℃,氮气气氛条件下对样品进行预氧化处理,采用低温碳化炉(SC-DWL-001型,威海光威精密机械有限公司)300~900℃对样品进行低温碳化,采用高温碳化炉(SC-GWL-001型,威海光威精密机械有限公司)1000~1600℃对样品进行高温碳化,在预氧化、低温碳化 and 高温碳化处理过程中,通过改变传动辊(SC-CDG-001~006型,威海光威精密机械有限公司)的速度来施加张力,采用电解槽(SC-DJC-001型,威海光威精密机械有限公司)对样品进行表面处理,然后采用上浆槽(SC-SJC-001型,威海光威精密机械有限公司)对样品进行上浆处理等,即制得截面形状为圆形和腰形的 QZ5526 碳纤维。QZ5526 碳纤维圆形和腰形截面的 SEM 图见图 1。

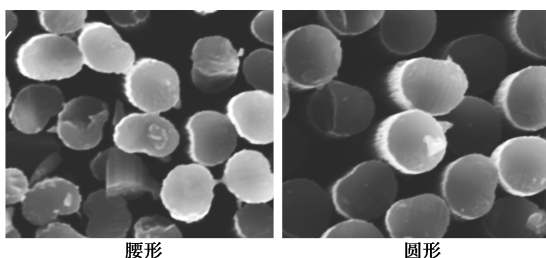


图1 腰形(a)和圆形(b)QZ5526 碳纤维截面的 SEM 图

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 450型,荷兰 FEI 公司)对样品的形貌进行观察^[12],用导电胶将碳纤维样品粘于样品台上,电压 5kV。采用原子力显微镜(AFM,D3000型,美国 VEECO 公司)对样品进行测试,将碳纤维单丝用双面胶紧贴在载玻片上,扫描范围 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$,扫描频率 1Hz,扫描步长 $0.903\mu\text{m}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,Therm VG ESCALAB 250型,英国 VG 公司)对样品进行测试,射线源 1253.6eV,功率 250W,12.5kV,20mA。采用表面动态接触角测量仪(DCAT21型,德国 Dataphysics 公司)分别测试纤维与水、甲酰胺、二碘甲烷的动态接触角,采用 OWRK 方法^[13]计算纤维表面能。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

圆形和腰形 QZ5526 碳纤维表面的 SEM 图见图 2。从图可以看出,腰形和圆形截面碳纤维的表面形貌相似,纤维表面存在大量深浅不一、沿轴向排列的沟槽,其有利于纤维与基体树脂之间的机械嵌合作用,有助于界面结合力的提高。

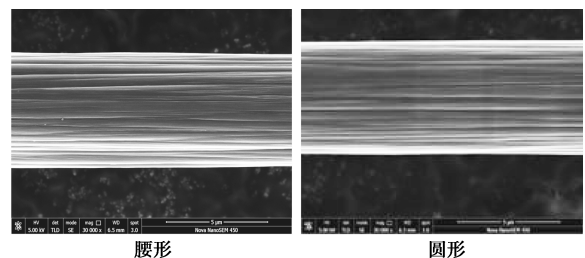


图2 腰形(a)和圆形(b)QZ5526 碳纤维表面的 SEM 图

为了定量分析腰形和圆形截面形状 QZ5526 碳纤维表面的沟槽结构,对样品进行了 AFM 表征,结果见图 3。从图可以看出,腰形和圆形截面形状 QZ5526 碳纤维表面的沟槽结构差别不大。

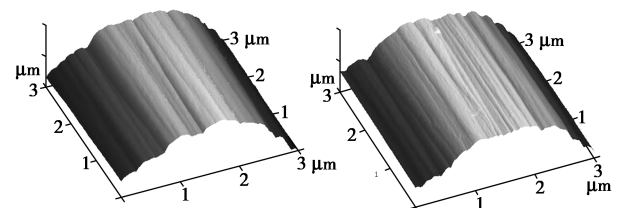


图3 腰形(a)和圆形(b)QZ5526 碳纤维的 AFM 图

结合 AFM 三维形貌图,通过 Nano Scope 分析软件可计算出纤维表面平均粗糙度(Ra)。腰形和圆形 QZ5526 碳纤维表面的粗糙度见表 1。从表 1 可

知,腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的表面粗糙度相当,分别为 35.9nm 和 36.0nm,表明腰形和圆形 QZ5526 碳纤维与基体树脂之间的机械嵌合作用相当。

表 1 腰形和圆形 QZ5526 碳纤维表面的粗糙度

粗糙度值	截面形状	
	腰形	圆形
粗糙度单个值/nm	42.4	37.2
	24.2	30.1
	23.2	42.7
	32.9	52.0
	37.8	22.5
	55.1	28.5
粗糙度平均值/nm	35.9	36.0

由于本研究的纤维截面形状是因在凝固成型过程中,温度不同引起初生纤维皮层和芯层变形性差异导致的^[14-16],温度变化较小,就会引起初生纤维截面变化明显,而对凝固过程中的双扩散系数影响较小,即对初生纤维的表面形貌影响较小,又由于后续预氧化碳化和表面处理过程对纤维表面形貌的影响较少,因此初生纤维的表面形貌遗传给碳纤维。

2.2 纤维表面化学特性分析

腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出,腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的表面均存在 O_{1s} 峰、 C_{1s} 峰和 N_{1s} 峰,表明纤维表面含有含氧、含氮活性官能团,利于纤维与基体树脂之间形成化学键力,亦有助于界面结合力的提高。

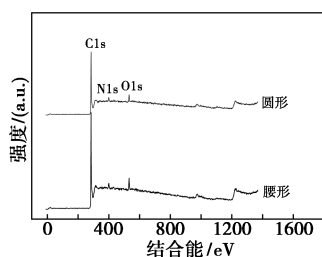


图 4 腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的 XPS 谱图

腰形和圆形 QZ5526 碳纤维表面元素含量见表 2。从表 2 可知,腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的表面 C、N、O 的含量差别较小,这是因为 2 种截面形貌 QZ5526 碳纤维的表面形貌和表面粗糙度差别较小,在相同表面处理条件下,纤维的表面发生氧化反应的活性点相当,从而生成的活性官能团的数量相当;同时腰形和圆形截面形状纤维的 O:C 含量比均为 0.09:1.00, N:C 的含量比均为 0.03:1.00,研究结果表明,2 种截面形状纤维的表面活性相当^[11],与

基体树脂结合形成的化学键力相当。

表 2 腰形和圆形 QZ5526 碳纤维的表面元素含量

截面形状	C 含量/%	N 含量/%	O 含量/%	O:C	N:C
腰形	88.71	3.05	8.04	0.09:1.00	0.03:1.00
圆形	88.77	2.80	8.14	0.09:1.00	0.03:1.00

2.3 纤维表面自由能分析

采用 OWRK 方法^[13] 计算纤维表面自由能 (γ_s^T),其中,表面自由能分为极性自由能 (γ_s^p) 和色散自由能 (γ_s^d),极性自由能表征极性分子间的作用力,色散自由能表征非极性分子间的黏附湿润能力。

QZ5526 碳纤维截面形状与接触角及表面自由能的关系见表 3。从表 3 可知,腰形和圆形 2 种截面形状的 QZ5526 碳纤维的表面自由能分别为 23.67mN/m 和 23.25mN/m,其中极性表面自由能分别为 6.13mN/m 和 5.75mN/m,差别较小,表明腰形和圆形截面形状 QZ5526 碳纤维与基体树脂的相容性相当。这是因为纤维表面元素含量差别较小,其与极性溶剂和非极性溶剂的接触角相当,对应的极性自由能分量和非极性自由能分量相当。

表 3 QZ5526 碳纤维截面形状与接触角及表面自由能的关系

截面形状	$2\theta/(^\circ)$			表面自由能/(mN·m ⁻¹)		
	水	甲酰胺	二碘甲烷	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^T
腰形	84.91	87.37	70.50	17.54	6.13	23.67
圆形	88.47	88.21	76.85	17.50	5.75	23.25

3 结论

(1)腰形和圆形 2 种截面形状的 QZ5526 碳纤维表面形貌相似,表面粗糙度分别为 35.9nm 和 36nm,差别较小,表明腰形和圆形截面的 QZ5526 碳纤维与基体树脂之间的机械嵌合作用相当。

(2)腰形和圆形 QZ5526 碳纤维表面氧元素含量分别为 8.04% 和 8.14%,氮元素含量分别为 3.05% 和 2.80%,差别较小,表明 2 种截面形状纤维的表面活性相当,与基体树脂结合形成的化学键力相当。

(3)腰形和圆形 QZ5526 碳纤维表面自由能分别为 23.67Nm/m 和 23.25Nm/m,其中极性自由能分量分别为 6.13Nm/m 和 5.75Nm/m,表明腰形和圆形截面形状纤维与基体树脂的相容性相当。

(下转第 153 页)