

改性碳纤维/有机硅复合材料的制备及力学性能研究

王莉¹ 黄应军^{2*} 周柏青¹ 黄荣华¹ 张燕³

(1.武汉大学动力与机械学院,武汉 430072;2.武汉大学先进技术研究院,武汉 430072;

3.西安近现代化工研究所,西安 710000)

摘要 碳纤维是制备高性能树脂基复合材料最有前途的增强材料之一。为提高碳纤维与复合材料的界面性能,使用乙烯基三叔丁基过氧硅烷(VTPS)对碳纤维表面进行改性,并通过扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪研究了改性方法对碳纤维表面结构的影响,考察了碳纤维添加量对复合材料力学性能的影响。结果表明,改性后的碳纤维表面引入了乙烯基、羟基和羧基等活性基团,同时保持了纤维的形貌。引入的乙烯基能够参与交联反应,促进硫化过程。此外,改性后的碳纤维能有效增强复合材料的力学性能,随着碳纤维添加量的提高,复合材料的力学性能得到显著增强。

关键词 碳纤维,乙烯基三叔丁基过氧硅烷,改性,力学性能

Preparation and mechanical property of modified CFs-VTPS composite

Wang Li¹ Huang Yingjun² Zhou Baiqing¹ Huang Ronghua¹ Zhang Yan³

(1.School of Power & Mechanical Engineering,Wuhan University,Wuhan 430072;

2.Institute of Advanced Technology,Wuhan University,Wuhan 430072;

3.Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710000)

Abstract Carbon fibers are the most promising reinforcement for high performance composites.To improve the interfacial properties of carbon fibers (CFs) reinforced composites,an innovative and simple functionalized strategy was proposed by using vinyl-tri-(peracetic-ter-butyl)-silane(VTPS) coated carbon fiber surface.The surface topography of modified carbon fibers by VTPS was detected by scanning electron microscopy (SEM).The compositions of the CFs surface were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).The effects of carbon fiber addition on the mechanical properties of composites were investigated.The mechanical properties of the silicone rubber were tested by tensile testing machine.FT-IR of CFs confirmed that the surface of carbon nanofibers were introduced the Si—CH=CH₂ groups which can participate in the crosslinking process,carboxyl and the hydroxyl groups.After modification,the surface of CFs-VTPS had no obvious damage by SEM.Moreover the mechanical property of the composites was enhanced greatly.At the same time,with the increase of carbon fiber,the mechanical properties of composites were improved as well.

Key words carbon fiber,VTPS,modification,mechanical property

碳纤维(CFs)是一种新型的无机纤维材料,具有高比模量、高比强度、耐腐蚀、耐高温等优异性能,是制备高性能树脂基复合材料最常用的增强材料之一^[1-3]。碳纤维增强树脂基复合材料已在航空航天、汽车、船舶、石油、化工等行业得到了广泛的应用,然而CFs表面惰性大、活性官能团少,导致其与基体的界面粘结性差,很大程度上影响了复合材料的力

学性能,从而限制了其应用范围^[4-5]。因此改善CFs的表面性能从而提高其与基体间的结合性能,一直是复合材料领域研究的重点课题之一。

有机硅聚硅氧烷主链Si—O键的键能(422.5kJ/mol)远大于普通有机高分子C—C键的键能(344.4kJ/mol),因此有机硅橡胶具有更高的稳定性,主链的分子结构不易被破坏,具有出色的耐

作者简介:王莉(1988-),女,博士研究生,从事碳材料改性及其应用研究工作。

联系人:黄应军(1961-),男,副研究员,从事有机硅新材料研发工作。

温性、耐老化性,广泛应用于航天和军工领域^[6-7]。但是由于聚硅氧烷通常以螺旋结构而不是线性结构排列,其 Si—O 极性键被非极性的—CH₃ 基团覆盖,分子之间的作用力较弱,因此与普通有机高分子相比,聚硅氧烷的机械性能较差。CFs 与有机硅材料各具特色,二者复合可制备性能更加优异的材料。将具有导电性能的 CFs 添加到硅橡胶中,可制备用于光电领域的弹性压电材料、电磁屏蔽材料等^[8-9]。CFs 与有机硅材料均为惰性很强的材料,制备复合材料时,2 种成分分散性差、结合力弱的问题将更加突出。

对 CFs 表面进行处理,是改善 CFs 与基体之间相互作用,提高 CFs 在有机聚合物中分散性的有效方法。传统的处理方法分为氧化法和非氧化法,包括电化学沉积法^[10]、液相氧化法^[11]、气相氧化法^[12]、等离子法^[13]以及辐射接枝法^[14]等。用上述方法处理后主要在 CFs 表面形成微孔和刻蚀沟槽,或者在其表面引入羟基、羧基等简单的极性官能团,这些基于高能量辐射或化学氧化的方法也降低了 CFs 的强度,导致复合材料性能下降^[15]。

本研究采用新型过氧化物偶联剂——乙烯基三叔丁基过氧硅烷(VTPS)对 CFs 表面进行改性,以改善 CFs 的表面惰性,同时在 CFs 表面引入了乙烯基。乙烯基可以参与有机硅材料聚二甲基硅氧烷(PDMS)硫化时的交联反应,促进硫化过程。该方法简单易行,后续处理方便,降低了现有方法对 CFs 本体强度的影响。此外,该方法能提高 CFs 与有机硅材料的结构相似度和相互作用,提高复合材料的综合性能,拓宽碳材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CFs,山东玉皇新能源科技有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸,分析纯,武汉旺森化学试剂公司;浓硫酸,分析纯,武汉旺森化学试剂公司;乙烯基三甲氧基硅烷,工业级,湖北武大有机硅新材料股份有限公司;VTPS,工业级,湖北武大有机硅新材料股份有限公司;去离子水,自制。

电子天平(JH202 型),上海精科天美贸易有限公司;电热鼓风干燥箱(101-0AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),河南金博仪器制造有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-III 型),郑州长城科工贸有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 670 型),美国 Nicolet Instrument Corporation;超声波清洗机(JP010T 型),深圳市洁盟清洗设备有限公司;拉伸试验机(CMT6503 型),深圳市新三思材料检测有限公司。

1.2 实验过程

将 100g CFs 浸泡在无水乙醇溶液中,超声清洗 30min,去除 CFs 表面胶质,干燥待用,样品记作 1-CFs。

改性 CFs 的制备:将 1-CFs 样品分别浸泡在质量分数不同的 VTPS 溶液中(VTPS 质量分数分别为 20%、50%、100%),超声分散一定时间,取出样品放入一定温度的烘箱中反应一定时间,将干燥后的样品放入无水乙醇溶液超声清洗,去除表面残余的 VTPS,得到改性 CFs 样品。根据 VTPS 的质量分数,样品分别记作 20% VTPS-CFs、50% VTPS-CFs、100% VTPS-CFs。

CFs/PDMS 复合材料的制备:将一定量 PDMS 与改性 CFs 按一定质量比(1%、2%、3%、4%、5%)在烧瓶中混合均匀,然后按配方比例分别加入铂催化剂、交联剂(含氢硅油,为 PDMS 质量的 4%),再经过 1h 的捏合,然后倒入洁净的 2mm 厚模具中,高温硫化,完全固化后得到 CFs/PDMS 复合材料。将复合材料样品在冲片机上冲成哑铃状,进行力学性能测试。

1.3 测试与表征

将改性前后 CFs 样品用 KBr 压片,采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品的微观结构,扫描范围 400~4000cm⁻¹。

对改性前后 CFs 样品进行喷金处理,采用扫描电子显微镜分析其表面形貌,测试电压 30kV。

采用拉伸试验机,按照 GB/T 528—1998 测试样品力学性能。测试条件:温度 25℃、相对湿度 60%、拉伸速率 100mm/min,每个样品至少测 3 次。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为改性前后 CFs 样品的 SEM 图。从图 1(a)可以看出,未经处理的 CFs 表面有一些锯齿状沟槽,主要是 CFs 制备过程存在的缺陷造成的。图 1(b)~图 1(d)为用质量分数不同的 VTPS 处理的改性 CFs 样品的 SEM 图。从图可以看出,用质量分数不同的 VTPS 处理之后,CFs 表面没有明显的变化,说明此种改性方法温和,CFs 形貌没有受到明

显的损伤。

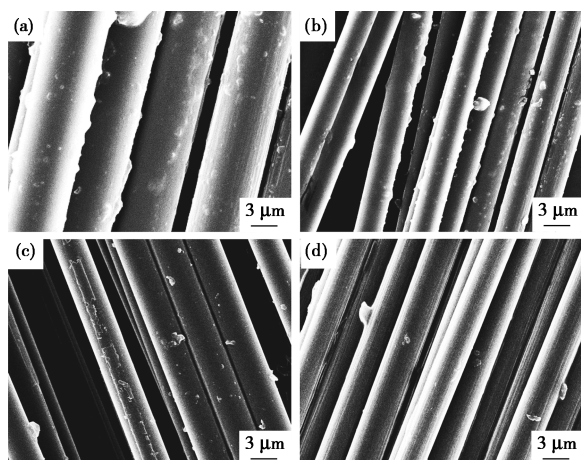


图 1 改性前后 CFs 样品的 SEM 图
[(a)1-CFs;(b)20% VTPS-CFs;(c)50% VTPS-CFs;
(d)100% VTPS-CFs]

2.2 FT-IR 分析

图 2 为改性前后 CFs 样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出,用无水乙醇清洗之后 CFs 表面并没有出现明显的吸收峰,说明 CFs 表面惰性大。用质量分数不同的 VTPS 改性后,改性 CFs 样品表面均出现了明显的特征吸收峰:1701 cm^{-1} 、1635 cm^{-1} 处出现的吸收峰为羧酸中 C=O 的伸缩振动;3422 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动吸收峰;1067 cm^{-1} 为 Si—O 的伸缩振动特征吸收峰;929 cm^{-1} 处为 Si—O—C 的伸缩振动特征吸收峰。表明 VTPS 能对 CFs 进行有效改性,同时随着 VTPS 质量分数的增加,CFs 吸收峰增强。

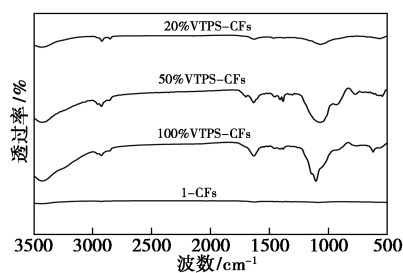


图 2 改性前后 CFs 样品的 FT-IR 谱图

2.3 复合材料力学性能对比

CFs 添加量为 3% (wt, 质量分数, 下同) 时复合材料力学性能对比见图 3。由图可以看出,用 20% VTPS-CFs 与 PDMS 制备的 CFs/PDMS 复合材料的力学性能显著提高,拉伸强度从 0.45MPa 增大到 0.83MPa,撕裂强度由 0.73kN/m 提高到 2.15kN/m。原因主要是改性后 CFs 表面的乙烯基参与交联反应,促进了硫化过程。此外,CFs 表面的羟基、羧基

等活性基团有效改善了其惰性,使得 CFs 与 PDMS 之间结合力增强,从而使得改性 CFs 能有效地增强复合材料的力学性能。

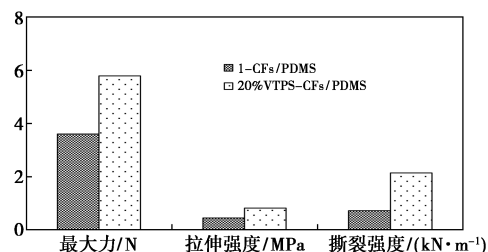


图 3 CFs 添加量为 3% 时复合材料力学性能对比

2.4 CFs 添加量对复合材料力学性能的影响

图 4 为 CFs 添加量对 CFs/PDMS 复合材料力学性能的影响。由图可以看出:随着 CFs 添加量的增加,CFs/PDMS 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均明显提高;CFs 添加量为 4% 时,CFs/PDMS 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均达到最大,分别为 1.13MPa 和 2.89kN/m;CFs 添加量达 5% 时,CFs/PDMS 复合材料的拉伸强度和撕裂强度开始下降。这表明 CFs 对 PDMS 有明显的补强效果,尤其是改性后 CFs 表面负载的乙烯基可以提高基底与 CFs 的相容性,同时 CFs 与基底之间强烈的相互作用和交联网络,使得 CFs 能够固定在聚合物结构从而达到补强作用。但是随着 CFs 添加量的增加,复合材料中 CFs 与基体界面的粘结强度变差,导致复合材料拉伸强度和撕裂强度下降。这主要是因为加入过多 CFs 后,CFs 不能与 PDMS 形成有效的基体-填料网络;另一方面,加入过多的 CFs 使得其在基底中团聚,产生了稀释作用。

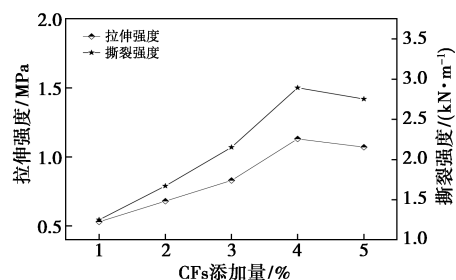


图 4 CFs 添加量对 CFs/PDMS 复合材料力学性能的影响

2.5 CFs 添加量对 CFs/PDMS 复合材料拉伸断面形貌的影响

图 5 为 CFs 添加量不同的 CFs/PDMS 复合材料拉伸断面的 SEM 图。从图可以看出,当 CFs 添加量过少时,CFs 未能在 PDMS 基体中形成连续相,图中显示的主要是 PDMS,CFs 未能交织分布,

因此复合材料的拉伸强度和撕裂强度未得到明显提高。当 CFs 添加量达到 4% 时,CFs 在基体中分布较为均匀,此时复合材料的拉伸强度和撕裂强度达到最大。当 CFs 添加量达到 5% 时,复合材料拉伸断口处出现较多完整的 CFs,说明此时 CFs 与 PDMS 基体界面的粘结性差,有脱粒的现象发生,使得其不能与 PDMS 形成有效的基体-填料网络,所以复合材料拉伸强度和撕裂强度开始下降。因此,CFs 添加量为 4% 时,CFs/PDMS 复合材料的性能最优。

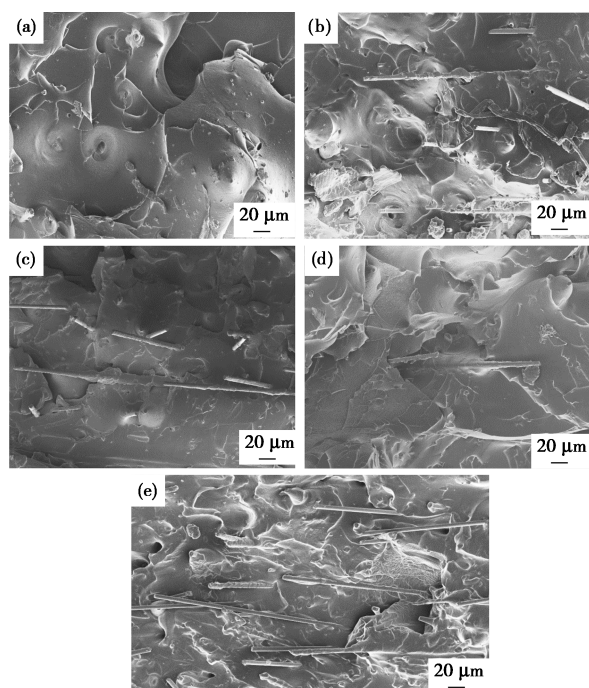


图 5 CFs 添加量不同的 CFs/PDMS 复合材料拉伸断面的 SEM 图

[(a)CFs 添加量为 1%;(b)CFs 添加量为 2%;(c)CFs 添加量为 3%;(d)CFs 添加量为 4%;(e)CFs 添加量为 5%]

3 结论

(1)利用 VTPS 对 CFs 表面进行改性,解决了现有方法对 CFs 表面改性的同时降低 CFs 强度的问题。

(2)SEM 分析表明,用 VTPS 处理之后,CFs 表面没有明显的变化,纤维形貌保持良好。FT-IR 表征证明,VTPS 能对 CFs 进行有效改性,改性后的 CFs 能够有效增强复合材料的力学性能。

(3)CFs 添加量对 CFs/PDMS 复合材料的力学性能和表面形貌均有影响。CFs 添加量为 4% 时,CFs/PDMS 复合材料的拉伸强度和撕裂强度最大,分别为 1.13MPa 和 2.89kN/m,CFs/PDMS 复合材料的性能最优。

(4)通过 SEM 观察到 CFs 添加量达到 4% 时,CFs 在基体中分布较为均匀,该结论与 CFs 添加量为 4% 时,CFs/PDMS 复合材料的拉伸强度和撕裂强度最大相吻合。

参考文献

- [1] 王茂章.碳纤维及其复合材料[J].新型炭材料,1989(4):5-11.
- [2] 李威,郭权峰.碳纤维复合材料在航天领域的应用[J].中国光学,2011,4(3):201-212.
- [3] Brantigan J W,Steffee A D.A carbon fiber implant to aid interbody lumbar fusion:two-year clinical results in the first 26 patients[J].Spine,1993,18(14):2106-2107.
- [4] Elazari R,Salitra G,Garsuch A,et al.Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries[J].Advanced Materials,2011,23(47):5641.
- [5] Zielke U,Hüttinger K J,Hoffman W P.Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry[J].Carbon,1996,34(8):983-998.
- [6] Liu Y,Kumar S.Recent progress in fabrication,structure,and properties of carbon fibers[J].Polymer Reviews,2012,52(34):234-58.
- [7] Hartmut R F,Christopher Semprinoschnig,Cathal Mooney,et al.Degradation mechanism of silicone glues under UV irradiation and options for designing materials with increased stability[J].Polymer Degradation and Stability,2013,98(3):720-726.
- [8] Wang Luheng,Cheng Lihua.Piezoresistive effect of a carbon nanotube silicone-matrix composite[J].Carbon,2014,71:319-331.
- [9] Verdejoa R,Carretero-Gonzalez J,Barroso-Bujans F,et al.Physical properties of silicone foams filled with carbon nanotubes and functionalized graphene sheets[J].European Polymer Journal,2008,44(9):2790-2797.
- [10] 郭云霞,刘杰,梁节英.电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J].无机材料学报,2009,24(4):853-858.
- [11] Dai Z,Zhang B,Shi F,et al.Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing[J].Applied Polymer,2012,124(3):2127-2132.
- [12] Lee W H, Lee J G, Reucroft P J. XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of $O_2/(O_2 + N_2)$ [J]. Applied Surface Science, 2001, 171(1): 136-142.
- [13] Kaczorowski W, Szymanski W, Batory D, et al. Effect of plasma treatment on the surface properties of polydimethylsiloxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(11): 409-413.
- [14] Xu Z, Huang Y, Zhang C, et al. Effect of γ -ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15): 3261-3270.
- [15] Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future[J]. European Polymer, 2005, 41(4): 645-662.

收稿日期:2018-05-30

修稿日期:2019-08-19