

# 碳纤维表面处理及其对碳纤维/聚芳基乙炔 复合材料力学性能的影响

刘 丽, 傅宏俊, 黄玉东, 杨 明

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 聚芳基乙炔(PAA)是一种新型的热防护材料,但 PAA 为非极性树脂,作为基体材料使用时存在着化学结构惰性,不易润湿增强体——碳纤维(CF)的缺点。为此,本工作对 CF 采用表面氧化处理后接枝丙烯酸的改性方案,研究与非极性基体相匹配的界面特性。结果表明,阳极氧化处理增加了纤维表面的极性官能团,提高了与丙烯酸的接枝反应能力,从而在碳纤维表面引入了与 PAA 相似的双键结构,有利于改善 CF/PAA 复合材料的界面结合,使碳纤维/PAA 复合材料的力学性能大幅度提高。

**关键词:** 聚芳基乙炔; 碳纤维; 阳极氧化; 表面接枝

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-5053(2005)02-0059-04

聚芳基乙炔及其共聚物是一种新型的热防护材料<sup>[1-4]</sup>,其最大优势在于它们是高交联度的聚合物,在惰性环境中高温下,仅有 10% 的挥发热解产物,是一种理想的热防护材料。但是从目前的报道来看,PAA 树脂尽管具有高成碳率、低孔隙率的优点,使其耐烧蚀性能远远优于目前采用的酚醛树脂,但是它属于非极性结构化合物,存在着与碳纤维浸润性差以及基体固化后呈现脆性的缺点,因而界面粘接状况难以达到预期的要求。为此增加碳纤维与 PAA 树脂之间的浸润性,从而改善 CF/PAA 复合材料的界面结合状况,是 PAA 树脂将来应用于耐烧蚀材料领域的关键之一。

国外对碳纤维改性技术的研究起步较早,目前针对碳纤维进行改性包括气相氧化法<sup>[5]</sup>、阳极氧化法<sup>[6]</sup>、涂层法<sup>[7]</sup>和等离子体改性技术<sup>[8]</sup>等,这些改性技术是针对环氧树脂、酚醛树脂等极性树脂体系开展的,并且在一定程度上都达到了增加基体树脂与碳纤维之间的界面粘接作用。但是针对非极性的 PAA 树脂,是否仍需要高活性的纤维表面与其匹配,还是需要与基体树脂结构相似的非极性表面,尚无明确的研究报道。为此,本工作从碳纤维表面改性的角度,选用丙烯酸作为表面涂层,通过碳纤维阳

极氧化后接枝涂层的改性方法,研究了碳纤维表面特性与 PAA 基体间界面粘接的关系,进而提高了复合材料的力学性能。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

实验采用吉林碳素厂生产的 3K PAN 基碳纤维,树脂体系为 703 所提供的聚芳基乙炔。阳极氧化处理所用的电解质采用碳酸氢氨溶液。

### 1.2 碳纤维表面处理

以 5% 的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液为电解质,在电压 10V、电流 2A 条件下对碳纤维进行阳极氧化处理 2min。处理后的碳纤维用蒸馏水反复冲洗,除去碳纤维表面吸附的电解质。将阳极氧化处理后的碳纤维分别放入 5%、10%、15% 的丙烯酸水溶液中进行接枝,反应时间分别控制在 2min、5min、10min、30min,然后清洗、烘干。

### 1.3 碳纤维表面分析

采用 GB312 型浸润仪,以水和乙二醇为测试液,对未处理及阳极氧化接枝处理的碳纤维表面张力进行测试。

### 1.4 纤维表面组成分析

将碳纤维及处理后的碳纤维烘干后截取一定长度。采用 ESCA-750 型多功能光电子能谱仪对待测碳纤维表面进行分析。X 射线源为  $\text{MgK}_\alpha$  射线,试验过程中分析室的真空度为  $10^{-7}$  Pa,高分辨扫描谱通过能为 50eV,扫描步长为 0.05eV。

收稿日期: 2004-05-23; 修订日期: 2004-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50333030)

作者简介: 刘丽(1973-),女,博士,副教授,主要从事树脂基复合材料界面改性方面的研究,(E-mail) liul@hit.edu.cn

## 1.5 纤维表面形貌测试

采用俄罗斯 NT-MDT 公司的 Solver P47 原子力显微镜对阳极氧化接枝处理前后的碳纤维样品进行测试。

## 1.6 CF/PAA 复合材料层间剪切强度测试

以处理前后的碳纤维为增强材料, PAA 为树脂基体, 采用模压方法制备碳纤维 /PAA 复合材料, 按 GB1461-88 在 WD-1 型万能实验机上进行层间剪切强度测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面接枝对 CF 表面化学组成的影响

采用 XPS 技术对接枝处理前后的 CF 表面进行光电子能谱分析, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 经过阳极氧化处理后的碳纤维, 与未处理碳纤维相比, 其表面组成发生明显变化, 碳元素含量降低了 21.74%, 氧元素含量升高了 194.79%, 而氮元素含量升高了 47.90%; 5% 的丙烯酸接枝后与未处理的碳纤维相比较, 碳元素含量下降了 16.82%, 氧元素含量上升了 148.24%, 与阳极氧化后的碳纤维相比有所降低。

表 1 碳纤维表面组成分析

Table 1 Analysis of element on the surface of carbon fiber

| Condition   | Content /% |       |      |
|---|------------|-------|------|
|   | C          | O     | N    |
| Untreated   | 88.86      | 8.83  | 2.31 |
| Anode oxidation treated                               | 69.52      | 26.03 | 4.44 |
| Oxidation treated and then grafted by 5% acrylic acid | 73.91      | 21.92 | 4.17 |

通常阳极氧化处理后在碳纤维的表面上会引入  $-C-O-$ ,  $-C-OH$ ,  $-NH_4$  等基团, 进而导致碳纤维表面氮元素及氧元素含量的升高。当阳极氧化处理后的碳纤维再与浓度为 5% 的丙烯酸反应 30min 后, 经阳极氧化处理的碳纤维表面所产生的基团  $-C-OH$ ,  $-C=O$  等官能团易与丙烯酸中的  $-COOH$  反应, 从而在碳纤维表面上引入  $-C=C-$  基团, 因而碳纤维表面碳元素的含量与阳极氧化处理的相比升高了, 而氧元素的含量则降低了。这部分  $-C=C-$  基团与 PAA 树脂的双键结构相一致, 理论上将参与 PAA 的固化反应, 从而在界面上形成共价键结合的界面层。

### 2.2 碳纤维表面氧化接枝处理对表面张力的影响

阳极氧化处理的碳纤维以及随后接枝丙烯酸的碳纤维表面张力测试结果如表 2 所示。

表 2 不同浓度丙烯酸处理的碳纤维表面张力

Table 2 Surface tension of carbon fiber under different concentration of acrylic acid

|                             | $\gamma^d$ | $\gamma^p$ | $\gamma$ |
|-----------------------------|------------|------------|----------|
| Untreated                   | 48.90      | 0.54       | 49.44    |
| Treated by 5% acrylic acid  | 28.25      | 3.17       | 31.42    |
| Treated by 10% acrylic acid | 31.62      | 2.39       | 34.01    |
| Treated by 15% acrylic acid | 34.32      | 1.72       | 36.04    |

从表 2 中可以看出, 随着丙烯酸浓度的增加, 碳纤维表面张力呈上升的趋势, 且都低于未处理的碳纤维, 在丙烯酸浓度为 5% 时, 表面张力的非极性分量最小, 与接枝前相比降低了 42.22%, 此时极性分量增加了 487.04%, 两方面因素共同作用的结果使碳纤维表面张力降低了 36.45%。

由前面的讨论可知, 碳纤维表面经过阳极氧化处理引入了大量的极性基团, 如:  $-C-O-$ ,  $-C=O$  等, 其中也有电解质溶液中的  $-NH_4^+$ 。因而导致碳纤维表面张力中的极性分量比未处理时升高, 非极性分量降低。在决定表面张力的两个因素中, 碳纤维表面张力中的非极性分量值远大于极性分量值, 而丙烯酸接枝反应后, 随着丙烯酸浓度的升高, 阳极氧化处理后的碳纤维表面的极性官能团与丙烯酸反应的程度增加, 反应后生成的  $-C=C-$  为非极性官能团, 因表面极性官能团数量减少, 进而导致接枝后碳纤维表面张力中极性分量随丙烯酸浓度的增加而降低, 非极性分量上升。此时非极性分量的变化对碳纤维表面张力的变化起主导作用。总的结果致使阳极氧化接枝丙烯酸后, 碳纤维的表面张力降低。

从碳纤维表面张力角度, 可以进一步证明碳纤维经阳极氧化处理后与丙烯酸分子中  $-COOH$  的发生接枝反应, 从而在其表面上生成非极性的双键。

### 2.3 表面接枝对碳纤维表面形貌的影响

采用 AFM 接枝处理前后碳纤维表面形貌分析结果如图 1。图 1a 为未处理去涂层纤维的表面形貌, 从图中可以清晰的看到, 整个区域内纤维相对光滑, 存在着少量的沟槽和小的突起。图 1b 为丙烯酸改性处理后的碳纤维表面形貌, 存在较大的突起。说明部分丙烯酸单体与碳纤维表面的极性官能团发生了反应, 在表面产生了接枝产物的小突起, 正是这些接枝产物在纤维表面引入大量非极性官能团, 这有利于碳纤维对芳基乙炔的浸润性的提高。同时, 碳纤维表面的这些突起增加了碳纤维的比表面积, 进而增加了碳纤维与芳基乙炔的接触面积, 有利于改善复合材料的界面性能。

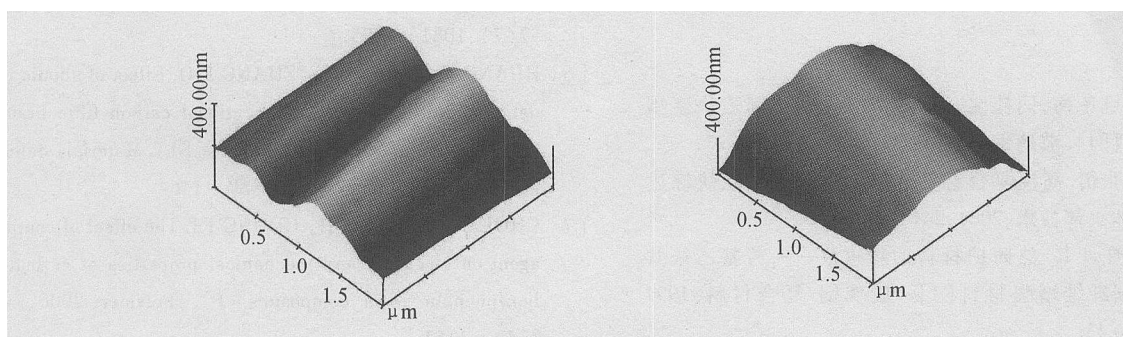


图 1 未处理及丙烯酸接枝改性后的碳纤维表面形貌

Fig 1 Surface of carbon fiber untreated and treated by acrylic acid

#### 2.4 碳纤维/聚芳基乙炔层间剪切性能与反应时间的关系

将浓度为 5% 的丙烯酸与阳极氧化处理后的碳纤维分别反应 2min, 5min, 10min, 30min 与聚芳基乙炔树脂制成复合材料后, 其层间剪切强度结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着接枝反应时间的增加, 经过处理的碳纤维力学性能不断提高, 最后 ILSS 达到最大值 39.40MPa, 比未处理时提高了 65.2%, 而后力学性能不再随时间的增加而提高。

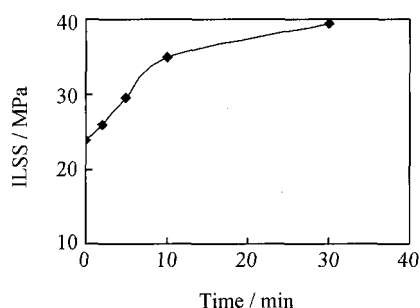


图 2 碳纤维/聚芳基乙炔复合材料界面剪切强度与反应时间的关系

Fig 2 The relationship between ILSS of CF/PAA composites and reaction time

从 CF/PAA 复合材料界面剪切强度的变化趋势表明, 虽然阳极氧化接枝丙烯酸后碳纤维的表面张力降低, 表面活性降低, 但是由于在 CF 表面上引入与基体树脂结构相似的基团, 有利于提高树脂与纤维的浸润性, 同时 CF 表面的双键结构又可参与到 PAA 的固化反应, 在界面上形成共价键。结果使得改性后界面性能得到提高。

#### 2.5 碳纤维/聚芳基乙炔层间剪切性能与接枝液浓度的关系

改变丙烯酸浓度, 阳极氧化处理后的碳纤维与丙烯酸接枝改性后复合材料的层间剪切强度如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着丙烯酸浓度的增加,

CF/PAA 复合材料的 ILSS 呈现出先增后降的变化趋势。当丙烯酸浓度为 5% 时, 改性结果达到最优, ILSS 值达到 39.40MPa。当改性剂浓度增加时, 碳纤维表面的官能团 ( $C=C$ ) 增加, 从而增加了碳纤维与聚芳基乙炔结合的程度。但是, 当丙烯酸浓度超过 5% 时, 其 ILSS 值开始降低, 这是因为丙烯酸浓度太高, 在碳纤维表面形成的涂层太厚, 而不利于复合材料界面的粘合。因此综合考虑丙烯酸浓度对复合材料力学性能的影响, 确定了丙烯酸浓度为 5% 的处理工艺参数。

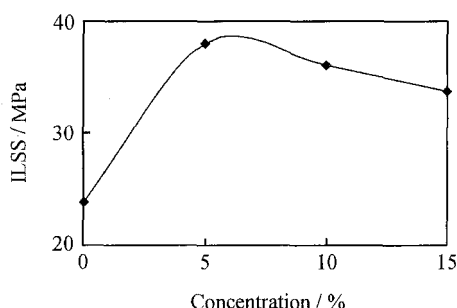


图 3 CF/PAA 复合材料 ILSS 与反应浓度间的关系

Fig 3 The relationship between ILSS of CF/PAA composites and reaction concentration

### 3 结 论

(1) 阳极氧化碳纤维, 可以在纤维表面引入可反应官能团, 促进随后与丙烯酸的接枝反应。

(2) 对于含有双键结构的 PAA 树脂来说, 在纤维表面生成非极性官能团  $-C=C-$ , 有利于 PAA 树脂向纤维表面的扩散, 促进树脂与纤维表面之间发生化学反应, 形成共价键结合的界面层。

(3) 经阳极氧化, 浓度 5% 丙烯酸接枝处理 30min 后的碳纤维制成的 CF/PAA 复合材料, 层间剪切强度可以达到 39.40MPa。与未处理碳纤维/PAA 复合材料, 提高幅度可达 65.2%。

## 参考文献:

- [1] 闫联生, 姚冬梅, 闫桂沈, 等. 碳布增强聚芳基乙炔新型放热材料 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 1999(5): 20-23.
- [2] 张德雄, 张衍. 高温复合材料基体树脂聚芳基乙炔综述 [J]. 固体火箭技术, 2001, 24(1): 53-59.
- [3] 焦扬声, 庄严其. 热防护材料的新进展——芳基乙炔共聚物的碳纤维增强材料 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 1997(1): 41-43.
- [4] 陈继荣, 张衍, 庄元其, 等. 高碳树脂——聚芳基乙炔 (PAA) [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 1998(1): 15-16.
- [5] FUKUNAGA A, UEDA S, NAGUMO M. Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers [J]. Carbon, 1999, 37(7): 1081-1085.
- [6] HUANG Y D, CAO H L, ZHANG Z Q. Effect of anodic oxidation treatment for three dimensional carbon fibre braided fabric on properties of its composites [J]. Materials Science and Technology, 2001, 17: 1459-1464.
- [7] CHO I M, JEON B H, CHUNG I J. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites [J]. Polymer, 2000, 41: 3243-3252.
- [8] LI R, YE L, MA Y W. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments [J]. Composites Part A, 1997, 28(1): 73-86.

## Surfacial Modification for Carbon Fiber and Its Effect on the Mechanical Property of CF/PAA

LU Li FU Hong-jun HUANG Yu-dong YANG Ming

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract** Polyarylacetylene (PAA) is a new kind of thermal protection material, however there are some disadvantages due to its non-polar characteristics when it is used as the matrix resin, such as inert structure make it hard to impregnate carbon fiber. So the grafting method after anodic oxidation was used to treat carbon fiber so as to investigate the suitable interface for the non-polar matrix. Results show that the polar functional groups on the surface of carbon fiber increase after anodic oxidation treating so as to enhance the reaction of carbon fiber with the acrylic acid and import double-bond which is similar to the structure of PAA. The double-bond imported on the surface of CF will be benefit to improve the interface adhesion of CF/PAA composites and increase the mechanical properties of CF/PAA composites.

**Key words** polyarylacetylene (PAA); carbon fiber; anodic oxidation; surficial grafting