

超声波-双氧水联合氧化处理 连续碳纤维表面的研究

董广雨 丁玉梅 杨卫民 谢鹏程*

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘 要: 使用超声波联合双氧水的方法对连续碳纤维(CCF)进行不同时间的表面氧化处理,再以聚酰胺(PA)为基体,热压制备连续碳纤维增强聚酰胺树脂复合材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)和X-射线衍射仪(XRD)对联合氧化后的连续碳纤维表面进行分析表征,利用万能实验机对复合材料进行力学性能测试,结果表明:不同时间的超声波-双氧水联合氧化处理都能增加连续碳纤维表面的粗糙程度和活性官能团数量,其中联合氧化20 min后表面刻蚀效果比较显著,羟基、羰基等含氧官能团质量分数比未处理时提高79%和82%;连续碳纤维增强聚酰胺树脂复合材料的层间剪切强度比未经表面联合氧化处理提高36.8%。综合各项表征结果,20 min联合氧化后的碳纤维综合性能最优。

关键词: 超声波; 双氧水; 连续碳纤维; 表面处理; 复合材料; 层间剪切强度

中图分类号: TQ342.31 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.007

引 言

复合材料具有强度和模量高、抗疲劳性好、抗腐蚀性强等特性,广泛应用于航空航天、体育器材、汽车制造等各个行业领域^[1-4]。连续碳纤维(CCF)比钢材强度更高,比铝材更轻,比短碳纤维增强效果更好,这一系列优异性能使其成为发展空间广阔的复合材料增强体^[5-6],连续碳纤维增强树脂基复合材料也成为各领域研究和应用的热点^[7-9]。但目前的研究表明,连续碳纤维表面光滑,与树脂基体浸渍粘接的效果不好,严重制约连续碳纤维复合材料的性能提升^[10-12]。通过氧化法、化学接枝、电化学聚合、表面涂层、等离子体法等方法对连续碳纤维表面进行物理或化学改性,可以提高复合材料的界面粘接强度和整体性能^[13-15],但是这些表面处理方法大多有污染环境、成本较高、效率低等弊端。双氧水处理相对环保但效率较低,而超声波空化作用能够促进双氧水的氧化处理。目前就使用超声波联合双氧水

的方法对连续碳纤维进行表面处理的研究尚处于空缺状态。因此本文提出综合两种处理方法的优点,使用超声波联合双氧水的方法对连续碳纤维进行不同时间的表面氧化处理,用SEM、XPS及XRD等表征手段对联合氧化前后的连续碳纤维表面进行分析,并且将不同时间处理前后的CCF与聚酰胺6(PA6)基体热压成型制备连续碳纤维增强聚酰胺树脂复合材料,研究联合氧化处理对复合材料层间剪切强度的影响。最终确定了联合氧化的较优参数,为今后的应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯腈(PAN)基连续碳纤维单向布,T300连续碳纤维编织,无浆料,实验室自制;聚酰胺树脂(PA6),密度 1.15 g/cm^3 ,熔点 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$,热变形温度 $182\sim 244\text{ }^{\circ}\text{C}$,东莞市迪源电子科技有限公司;30%双氧水,分析纯,北京化工厂。

1.2 设备

超声波细胞粉碎机,SCIENTZ-II D,额定电压/频率($220\text{ V}/50\text{ Hz}$),超声频率 $20\sim 25\text{ kHz}$,超声功率 950 W ,上海珂淮仪器有限公司;S-4700冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;X射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB 250Xi,美国Thermo Scientific公司;X-射线衍射仪(XRD),Ultima IV,日本理

收稿日期: 2017-04-19

基金项目: 北京市自然科学基金(2162034); 国家自然科学基金(51573017/21174015)

第一作者: 男,1992年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xiepc@mail.buct.edu.cn

学公司; XLB-D350 × 350 × 1 柱式硫化机, 青岛亚华机械有限公司; 电子万能材料试验机, INSTRON 5567, 美国英斯特朗公司。

1.3 连续碳纤维表面联合处理

用去离子水配制 5% (质量分数) 的双氧水溶液, 将连续碳纤维完全浸入到双氧水溶液中, 在超声波仪器中进行氧化处理, 处理时间分别为 10 min、20 min、30 min。用去离子水冲洗表面处理后的 CCF 至中性, 放入 120 °C 烘箱中烘 2 h。

1.4 CCF/PA6 复合材料热压成型

用连续碳纤维单向布和 PA6 薄片交替层叠铺在模具中, 用平板硫化机热压制备厚度为 2 mm 的层合板。热压成型过程中硫化机的升温预热温度 280 °C, 热压模具预热时间 30 min, 热压压力 3 MPa, 热压时间 20 min, 保压冷却降至室温, 以免影响最终制品的成型质量。

1.5 表征与测试

用扫描电子显微镜观察连续碳纤维表面形貌, 样品喷金处理; 用 X 射线光电子能谱仪表征连续碳纤维的表面成分, X 射线激发源为单色器 AlK α , 功率 150 W; 用 X 射线衍射仪分析连续碳纤维的相结

构, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 5° ~ 90°。

参照 JC/T773—2010 制备标准样, 用万能材料试验机测试复合材料的层间剪切强度, 标准试样尺寸为 20.0 mm × 10 mm × 2.0 mm, 加载速率 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 表面处理对碳纤维表面形貌的影响

连续碳纤维经过联合氧化处理前后的表面形貌如图 1 所示。

未经超声波-双氧水联合处理的连续碳纤维丝 (图 1(a)) 表面较为光滑, 可以看出有少许纵向细条纹; 经 10 min 联合氧化处理的连续碳纤维 (图 1(b)) 表面产生了一些纵向沟壑; 经 20 min 联合氧化处理的连续碳纤维 (图 1(c)) 表面的沟壑间距变密变窄; 经 30 min 联合氧化处理的连续碳纤维 (图 1(d)) 表面除了较深的沟壑还有很多丘陵状的凸起。以上结果表明, 10 min 联合氧化处理对连续碳纤维表面影响不是很大; 20 min 联合氧化处理对连续碳纤维表面的氧化刻蚀作用比较显著; 而 30 min 超声波和双氧水联合氧化刻蚀使连续碳纤维表面非常粗糙, 可能会引起纤维强度下降。

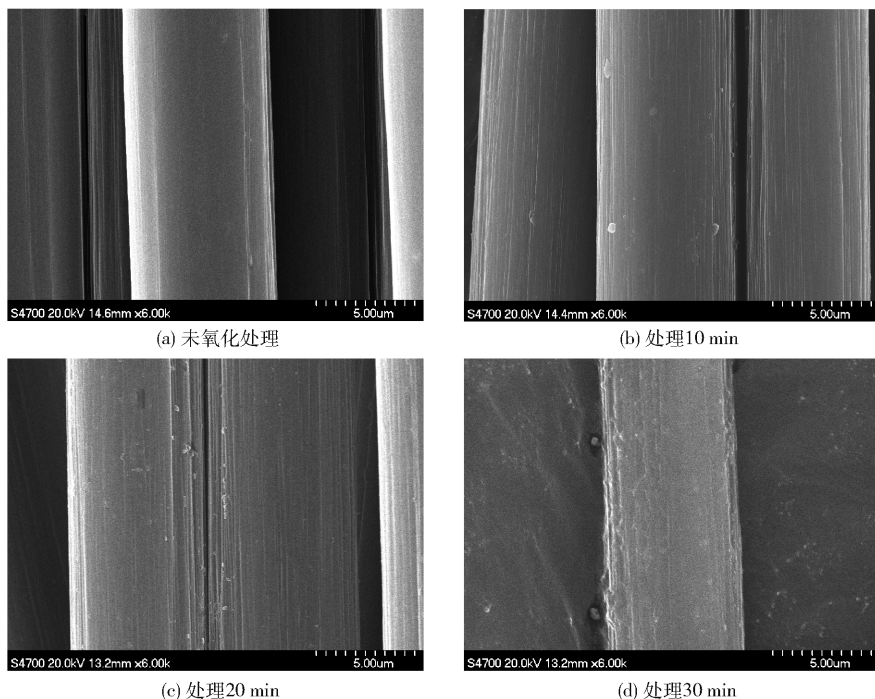


图 1 不同表面处理后连续碳纤维的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of CCF treated in different ways

2.2 表面处理对碳纤维表面化学成分的影响

通过 XPS 对双氧水联合氧化处理前后的碳纤

维表面进行元素分析, 结果见图 2 及表 1、2。由图 2 连续碳纤维的全谱扫描图可以看出, 联合氧化处理

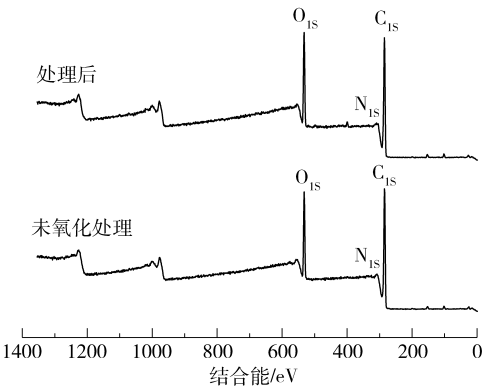


图 2 处理前后碳纤维的 XPS 全谱扫描图

Fig. 2 Full XPS spectra of the untreated and treated CCF

表 1 连续碳纤维表面元素含量

Table 1 Element mass percentage content on the CCF surface

样品	w/%		
	C	O	N
未氧化处理	78.46	20.83	0.71
处理 20 min	76.36	21.61	2.03

表 2 连续碳纤维表面含氧官能团的质量分数

Table 2 The mass percentage content of oxygen-containing functional groups on the CCF surface

样品	w/%			
	C—C	C—OH	C=O	COOH
未氧化处理	58.04	23.02	4.05	14.89
处理 10 min	49.65	36.59	4.51	9.25
处理 20 min	36.79	41.36	7.37	14.48
处理 30 min	55.42	26.11	4.17	14.30

后连续碳纤维表面的 C 峰强度降低,而 O 峰和 N 峰增强。由表 1 可以看出,经 20 min 联合氧化处理后碳纤维表面的碳元素质量分数比未处理时降低了 2.7% (相对比值),氧元素和氮元素质量分数分别提高了 3.8% (相对比值)和 1.86 倍。以上结果表明联合氧化提高了碳纤维表面的氧碳元素比和氮碳元素比,使得表面的活性元素含量增多。

由表 2 可以看出,未经联合氧化处理的连续碳纤维表面有一定量的含氧官能团,这是由于碳纤维生产保存运输环节中表面氧化的结果^[16-17]。随着联合氧化时间的延长,连续碳纤维氧化程度不断加深,表面活性官能团的质量分数变化不同。羟基与羰基含量先增大后减小,羧基含量先减小后增大再减小。在联合氧化处理 20 min 后,连续碳纤维表面的羟基、羰基等含氧官能团含量增大到最高,分别比未处理时提高 79% 和 82%,而此时 C—C 基团含量最低,羧基含量有所回升。在联合氧化处理 30 min

后,超声波结合双氧水改性处理时间过长,活性官能团含量反而降低。以上结果表明:适当时间的双氧水和超声波的联合氧化处理可促进连续碳纤维表面氧元素含量的提高、氧碳质量分数比较大程度的提高和活性官能基团的增多。

2.3 表面处理对碳纤维相结构的影响

联合处理前后连续碳纤维的 XRD 图谱如图 3 所示。从图中可以看出:处理前后的连续碳纤维在 25.3°处和 43.8°处左右都有两个晶面衍射峰。联合处理后的连续碳纤维在 25.3°处的衍射峰比处理前的强度显著变小变缓,在 43.8°处的衍射峰与处理前相比强度变化不明显。根据 Scherrer 公式,利用 XRD 图谱结果可计算出连续碳纤维石墨微晶堆叠厚度 L_c 和沿纤维轴方向的晶面宽度 L_a 。

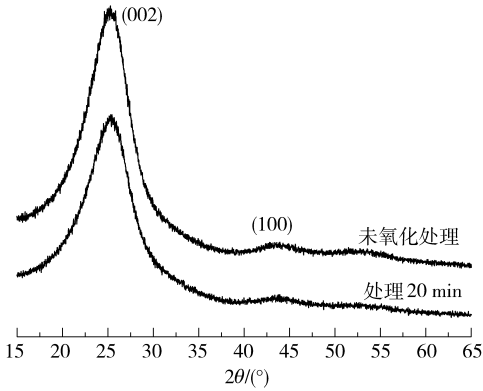


图 3 连续碳纤维的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of CCF

由表 3 可见,在超声波-双氧水联合处理后,连续碳纤维的 L_c 从处理前的 2.36 nm 减小为 2.16 nm, L_a 从处理前的 10.5 nm 减小为 9.0 nm,说明超声波-双氧水联合处理使石墨微晶堆叠厚度减小,微晶尺寸变小。连续碳纤维表层位置石墨晶体尺寸越小,其表面不饱和碳原子数量越多,增强纤维与聚酰胺等热塑性树脂的接合活性越高。因此,超声波-双氧水联合处理有利于连续碳纤维与聚酰胺树脂粘接强度的提高。

表 3 不同表面处理碳纤维的相结构参数

Table 3 Phase structure parameters of CCF treated in different ways

样品	2θ/(°)		β/rad		L_c^a / nm	L_a^b / nm
	晶面	晶面	晶面	晶面		
	(002)	(100)	(002)	(100)		
未氧化处理	25.4	43.8	0.063	0.029	2.36	10.5
处理 20 min	25.3	44.3	0.069	0.034	2.16	9.0

a—晶面(002); b—晶面(100)。

2.4 表面处理对复合材料层间剪切强度的影响

图4为经不同时间处理前后的连续碳纤维与聚酰胺6树脂热压成型复合材料试样的层间剪切强度(ILSS)。从图4中可以看出:未经表面联合氧化处理的试样的ILSS较小,只有77.8 MPa;随着联合氧化处理时间的增长,ILSS先显著增加再逐渐减小。这与连续碳纤维表面的粗糙程度和活性官能团含量变化趋势相对应。当处理时间为20 min时,试样的ILSS最大(106.4 MPa),比未经表面联合氧化处理提高36.8%。这是由于适当时间的超声波和双氧水联合处理有效增加了连续碳纤维的表面粗糙程度和活性官能团含量,提高了连续碳纤维与聚酰胺6的粘接性,进而显著改善了聚酰胺复合材料的层间剪切强度。当联合处理时间为30 min时,试样的ILSS下降,这是由于超声波-双氧水联合处理时间过长,连续碳纤维表面过度氧化刻蚀,形成羧基时消耗大量氧原子与碳原子键合,使石墨微晶六元环结构发生断裂,石墨微晶边缘部分受到严重破坏。此时碳纤维作为增强体,表面羧基与树脂有良好粘接,但是连接羧基的碳纤维碳层变脆,表面的碳层极其易碎,最终导致复合材料制品的ILSS降低。

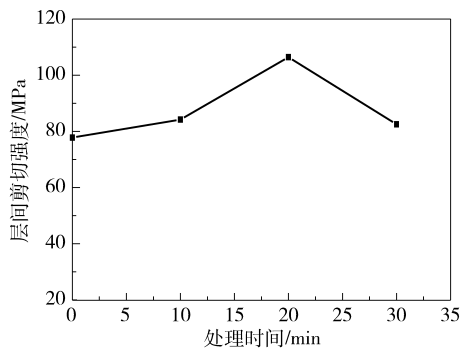


图4 不同表面处理时间对层间剪切强度的影响

Fig. 4 Influence of ILSS treated for different times

3 结 论

(1) 不同时间的超声波-双氧水联合氧化处理都能增加连续碳纤维的表面粗糙程度和活性官能团数量。随着时间的延长,氧化程度越来越深,联合氧化20 min后表面刻蚀效果比较显著,羟基、羧基等含氧官能团质量分数比未处理时提高79%和82%。

(2) 不同时间的超声波-双氧水联合氧化处理都可以促进连续碳纤维增强体与树脂基体界面间的接合,其中联合氧化处理20 min使连续碳纤维增强聚酰胺树脂复合材料的层间剪切强度比未经表面联

合氧化处理的提高36.8%,可最有效地提高复合材料的层间剪切强度。综合各项表征结果,20 min联合氧化后碳纤维的综合性能为最优。

参考文献:

- [1] 陈绍杰. 复合材料技术与大型飞机[J]. 航空学报, 2008, 29(3): 605-610.
Chen S J. Composite technology and large aircraft[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 605-610. (in Chinese)
- [2] 杨乃宾. 国外复合材料飞机结构应用现状分析[J]. 航空制造技术, 2002(9): 21-22.
Yang N B. Present status analysis of application of composite airframe structures abroad[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2002(9): 21-22. (in Chinese)
- [3] 马立敏, 张嘉振, 岳广全, 等. 复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 317-322.
Ma L M, Zhang J Z, Yue G Q, et al. Application of composites in new generation of large civil aircraft[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 317-322. (in Chinese)
- [4] Deng C, Jiang J J, Liu F, et al. Effects of electrophoretically deposited graphene oxide coatings on interfacial properties of carbon fiber composite[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(17): 5886-5892.
- [5] 李阳阳, 乔月月, 樊小华, 等. 微波诱导碳纤维表面氧化处理的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(8): 71-75.
Li Y Y, Qiao Y Y, Fan X H, et al. Study on microwave-induced oxidation of carbon fibers surface [J]. China Plastics Industry, 2016, 44(8): 71-75. (in Chinese)
- [6] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 150-168.
He F, Wang M Z. Carbon fiber and its composites [M]. Beijing: Science Press, 1995: 150-168. (in Chinese)
- [7] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 67-74.
Yi Z B, Feng L B, Hao X Z, et al. Effect of surface treatment on properties of carbon fiber and reinforced composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(1): 67-74. (in Chinese)
- [8] 郝建伟. 先进树脂基复合材料的技术现状及发展方向[J]. 航空制造技术, 2001(3): 22-25.
Hao J W. Technology situation and development trends of advanced resin matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2001(3): 22-25. (in Chinese)

- [9] 张晓虎, 孟宇, 张伟. 碳纤维增强复合材料技术发展现状及趋势[J]. 纤维复合材料, 2004(1): 50-53/58.
Zhang X H, Meng Y, Zhang W. The state of the art and trend of carbon fiber reinforced composites[J]. Fiber Composites, 2004(1): 50-53/58. (in Chinese)
- [10] 张舒. 基于上浆法的界面设计及其对 CFRP 界面性能影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Zhang S. Investigation on interphase design based on sizing process and its effect on interfacial properties of CFRP[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. (in Chinese)
- [11] Metallic materials—Instrumented indentation test for hardness and materials parameters—Part 1: Test method: ISO 14577-1: 2015[S/OL]. <https://www.iso.org/standard/56626.html>.
- [12] Metallic materials—Instrumented indentation test for hardness and materials parameters—Part 2: Verification and calibration of testing machines: ISO 14577-2: 2015[S/OL]. <https://www.iso.org/standard/56628.html>.
- [13] Kafi A, Huson M, Creighton C, et al. Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 94: 89-95.
- [14] 杨洪斌, 王靖, 吴惠敏, 等. 硅溶胶改性处理对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响[J]. 材料研究学报, 2013, 27(1): 108-112.
Yang H B, Wang J, Wu H M, et al. Effect of silica sol modification on the tensile property of carbon fiber/epoxy composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(1): 108-112. (in Chinese)
- [15] 吴庆, 陈惠芳, 潘鼎. 碳纤维的表面处理[J]. 化工新型材料, 1999, 28(3): 11-14.
Wu Q, Chen H F, Pan D. Surface treatment of carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 1999, 28(3): 11-14. (in Chinese)
- [16] 刘杰, 王平华. PAN 基 ACF 的结构表征(II)—氮元素与结合态变化的浅析[J]. 新型炭材料, 1999, 14(2): 26-31.
Liu J, Wang P H. Structural characterization of PAN-based ACF (II)—Change of content and binding state of nitrogen[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(2): 26-31. (in Chinese)
- [17] 刘杰, 王平华. PAN 基 ACF 的结构表征—XPS 与元素分析[J]. 新型炭材料, 1999, 14(1): 48-54.
Liu J, Wang P H. Structural characteristics of PAN based ACF—XPS and element analysis[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(1): 48-54. (in Chinese)

Combined ultrasonic-hydrogen peroxide oxidation treatment of continuous carbon fiber surfaces

DONG GuangYu DING YuMei YANG WeiMin XIE PengCheng*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The surface of continuous carbon fibers (CCF) has been oxidized combining ultrasonication and treatment with hydrogen peroxide for different times. Continuous carbon fiber-reinforced polyamide composite materials were then prepared using polyamide (PA) as a matrix. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectrum (XPS) and X-ray diffraction (XRD) were employed to examine the surface of the continuous carbon fibers. Mechanical tests were also performed on an electronic machine. The results showed that combined ultrasonic-hydrogen peroxide oxidation treatment for different times could increase the surface roughness and number of reactive functional groups in the continuous carbon fibers. After combined oxidation for only 20 min, the surface etching effect was significant. The quantitative content of hydroxyl, carbonyl and other oxygen-containing functional groups increased by 79% and 82% compared with samples without treatment. The interlaminar shear strength of continuous carbon fiber-reinforced polyamide resin composites improved by 36.8% compared with that without surface oxidation treatment. The results show that combined oxidation of carbon fibers for 20 min affords the best overall performance.

Key words: ultrasonic; hydrogen peroxide; continuous carbon fibers; surface treatment; composite; interlaminar shear strength (ILSS)

(责任编辑: 吴万玲)