

在酚醛/乙醇溶液中利用 γ 射线共辐照改性 碳纤维表面性能的研究

李峻青 黄玉东 王卓

(哈尔滨工业大学理学院应用化学系 哈尔滨 150001)

摘要 辐射加工技术以其高效、节能和环保等特点,在改性材料界面上已经得到广泛应用。本文利用 γ 射线共辐照接枝技术,在酚醛/乙醇溶液中对碳纤维表面进行处理。对辐照处理前后的碳纤维,分别利用 X 射线光电子能谱定性和定量分析表面化学元素及官能团组成;原子力显微镜观察碳纤维单丝表面形貌的变化;用扫描电子显微镜观察碳纤维表面复合材料层间剪切断面;通过层间剪切强度表征碳纤维增强环氧树脂复合材料的界面性能,并在 30 kGy 吸收剂量下(剂量率 4.8 kGy/h),比较了不同浓度的接枝液对层间剪切强度的影响。结果表明, γ 射线引发酚醛能够在碳纤维表面发生接枝反应,处理后碳纤维表面形貌有明显变化,能够有效地增加碳纤维表面 O/C 值和含氧官能团数量,提高其复合材料的界面强度。

关键词 γ 射线, 辐照接枝, 碳纤维, 复合材料, 界面

中图分类号 TB332

碳纤维具有高比强度、高比模量等一系列优异性能,是复合材料中的优良增强体。但是,碳纤维表面平滑,呈现化学惰性,与树脂基体浸润性差,而使复合材料界面粘合性能差,严重地影响了复合材料整体优异性能的发挥^[1,2]。对于碳纤维表面惰性的此类缺点,近年来采用了多种方法对碳纤维进行表面处理,如化学湿法或电化学氧化^[3-9],等离子体处理^[10-13],化学干法或气相氧化^[14,15]等等。

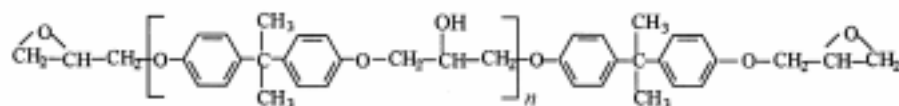
辐射技术是近几十年来发展起来的处理材料的高新技术,在国内外越来越受到重视,应用在工业、农业、国防、医疗卫生、食品和环境保护等许多领域^[16]。一种好的改性方法应该高效、节能、环保,辐射处理技术不仅能够满足这些要求,而且可在室温、无催化剂的情况下引发化学反应,无需考虑待处理材料所处的物理状态,因此广泛应用在聚合物

和复合材料领域中^[17-20]。本文从自由基接枝反应机理出发,利用 ^{60}Co γ 射线共辐照接枝技术对碳纤维表面进行处理,分析了在不同浓度的接枝液中,辐照对碳纤维表面以及碳纤维增强复合材料(CFRC)界面性能的影响。

1 试验方法

1.1 试验材料

实验中所采用的聚丙烯腈基(PAN)碳纤维由吉林炭素厂生产的,有涂层,3000孔,单丝平均直径 $7\mu\text{m}$,线密度 $0.161\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ 。制备复合材料所用树脂是无锡生产的环氧树脂(E-51),分子量在 350—400 之间,其结构式如下



制备复合材料的胶液中各项成分的配比:

环氧树脂:四氢邻苯二甲酸酐: N,N -二甲基苄基胺=100:70:1。其中四氢邻苯二甲酸酐和 N,N -二甲基苄基胺为分析纯,沈阳市新西试剂厂生

产。

接枝液为酚醛树脂/乙醇溶液,酚醛树脂分子量为 250—500 左右,乙醇为天津化学试剂六厂生产的分析级纯度。辐照源是黑龙江省技术物理研究所瑞普

国家自然科学基金重点项目(50333030)资助

第一作者:李峻青,男,1974年5月出生,哈尔滨工业大学在读博士研究生,从事高能射线辐照改性碳纤维表面及机理研究
收稿日期:初稿 2004-07-21,修回 2004-08-31

辐照新技术公司提供的 ^{60}Co 柱状源, 实验时强度为 $1.1 \times 10^{15} \text{ Bq}$ 。

1.2 碳纤维界面性能表征

表征测试前, 所有样品均在丙酮中抽提 48 h, 以去除纤维表面附着的杂质。利用日本岛津公司 ESCA750 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析碳纤维表面各元素含量和官能团组成; 利用俄罗斯 Solver P47 型原子力显微镜 (AFM) 观察辐照前后碳纤维表面形貌的变化; 日本日立公司 S-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察碳纤维增强环氧树脂复合材料层间剪切端口形貌。

1.3 碳纤维力学性能测试

碳纤维层间剪切强度 (ILSS) 的测试按 GB-3357-82 标准进行。

1.4 辐照方法

本实验采用共辐照接枝方法。先将缠绕好的碳纤维浸在放有接枝液 (酚醛/乙醇溶液) 的辐照瓶中; 辐照瓶有两个通口, 其一用于抽真空, 另一用于充氮气。反复数次抽空与充氮后, 密封辐照瓶, 放在 ^{60}Co 源辐照室中辐照, 吸收剂量 30 kGy, 剂量率 4.8 kGy/h。

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

利用 X 射线光电子能谱对辐照处理前后的碳纤维表面元素种类和官能团作定性、定量分析。经过

全谱扫描后, 可以看出碳纤维表面主要存在 C、O 元素 (见图 1)。通过计算峰面积得到碳纤维表面元素的相对含量以及 O/C 的比值, 结果于表 1 中列出。从表 1 可见, 辐照后 O/C 值提高幅度较大。

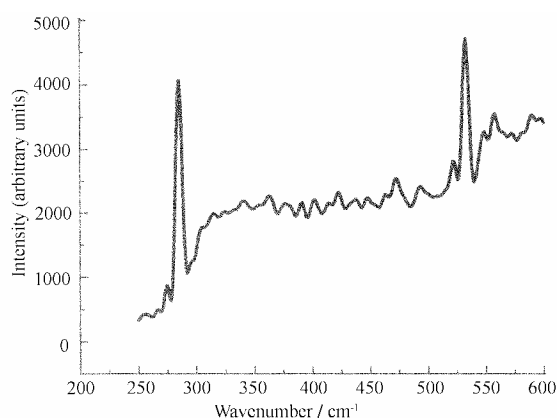


Fig.1 Typical XPS spectra of the grafted carbon fiber surface

Table 1 Carbon and oxygen contents in surface of the carbon fibers before and after irradiation

Carbon fiber	Element content / %		O / C
	C	O	
The control	84.46	15.54	0.184
The irradiated	79.04	20.96	0.270

碳纤维表面碳原子除了 C-C 键以外, 还存在图 2 中几种与氧原子的结合方式。

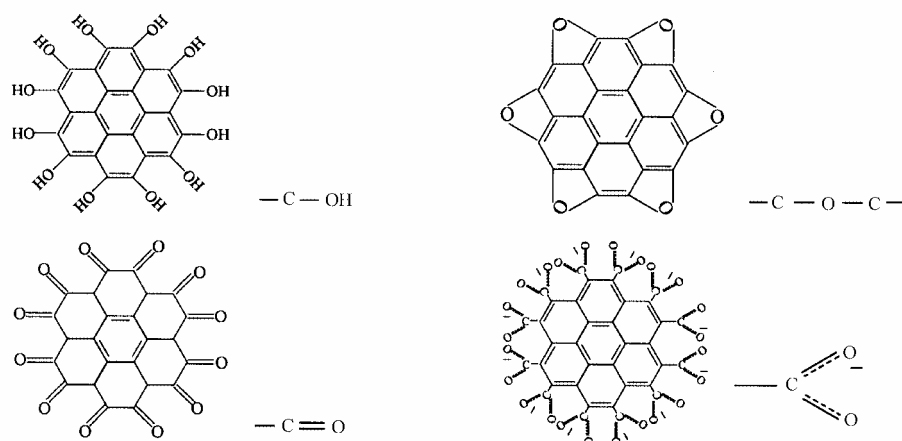


Fig.2 Configurations of the C and O atoms on surface of the grafted carbon fibers

通常的 C-C 结合能是 285 eV，采用 Gaussian-Lorentzian 结合函数将 C1s 谱经过拟合分峰处理，得到 C 原子各价态含氧基团含量的信息，从而可以分析碳纤维表面的官能团变化，处理前后 C1s 分峰结果如图 3 所示。

表 2 中列出了各个峰位所对应的官能团的种类和含量。C-C 和 C-OH 含量降低，C-O-C、C=O 和 COOH, COOR 含量明显增加，证明了经过共辐照接枝处理，在碳纤维表面引入了更多的含氧官能团。

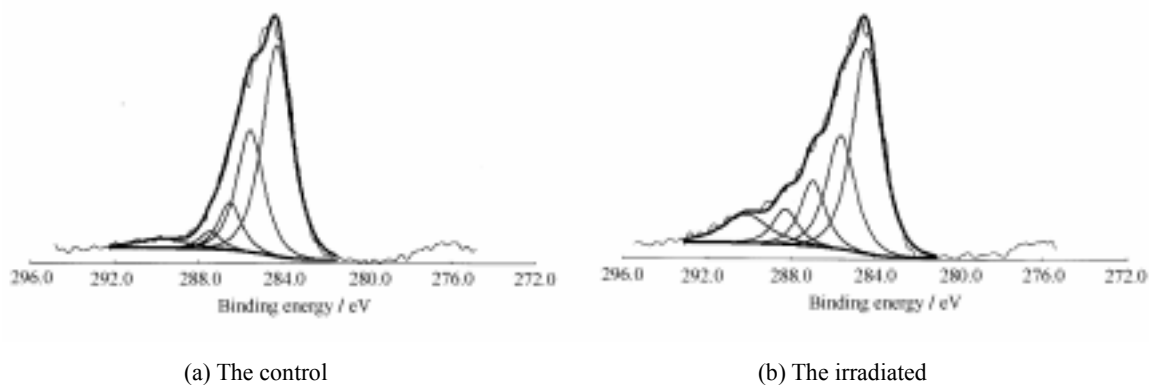


Fig.3 Deconvolution of the C1s peak in the XPS spectra of the carbon fibers before and after irradiation

Table 2 Surface functional components obtained from the deconvolution of C1s of the grafted carbon fibers and the control

Carbon fibers	C-C		C-OH		C-O-C		C=O		COOH, COOR	
	Eb/	P.C	Eb/	P.C	Eb/	P.C.	Eb/	P.C	Eb/	PC
	eV	/ %	eV	/ %	eV	/ %	eV	/ %	eV	/ %
The control	284.3	54.0	285.5	29.0	286.5	9.7	287.5	3.3	289.8	4.0
The grafted	284.3	46.0	285.2	24.8	286.3	12.4	287.5	6.8	288.7	10.0

γ 射线会在碳纤维表面和酚醛分子中产生活性点，相邻的两个自由基成键，发生了表面接枝反应，氧含量的增加，使得碳纤维表面极性提高，有利于改善与环氧树脂的亲性和，增加化学键和。

2.2 AFM 分析

图 4 为辐照处理前后碳纤维表面的 AFM 照片。

从图 4 可见，未处理的碳纤维表面比较光滑，有平行于碳纤维轴向分布的较规则的沟槽，沟槽较浅；而辐照处理后的碳纤维表面与未处理的明显不同，平行于纤维轴方向沟槽变深，并且有颗粒状突起。通过 AFM 表面粗糙度的分析得知，经过辐照处理后，碳纤维的表面粗糙度从 13.5 nm 增加到 27.2 nm。

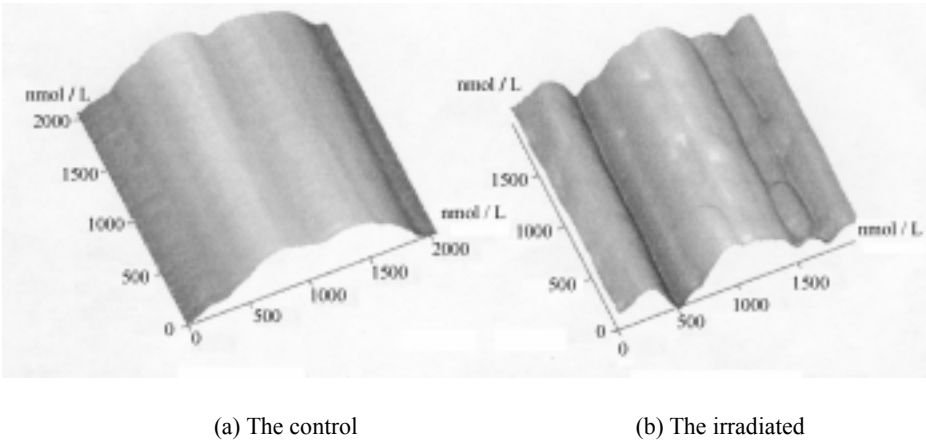


Fig.4 AFM images of carbon fiber surface before and after irradiation

碳纤维试样已经过抽提处理,碳纤维表面不可能存在杂质或酚醛均聚物,辐照接枝确实使碳纤维表面发生了较大的变化。表面的突起,增加了纤维与树脂之间的锚固效应,也相对增加了纤维与树脂之间的接触面积。并且,较深的沟槽和凹凸不平的表面有利于液体的润湿,使纤维与树脂的物理粘接作用也得到加强。

2.3 扫描电镜(SEM)分析

图5为处理前后碳纤维/环氧树脂复合材料的

层间剪切断口。从图5可以清楚地看到,未经过辐照处理的碳纤维,其复合材料断口处有明显的碳纤维拔出现象,这是因为未处理的碳纤维表面比较光滑,其惰性的表面不利于与胶液的浸润,存在弱界面层;经过辐照处理后的碳纤维,其复合材料断口非常平整,说明碳纤维与环氧树脂之间的界面比较理想,可以有效地传递载荷,达到纤维与树脂同时断裂。

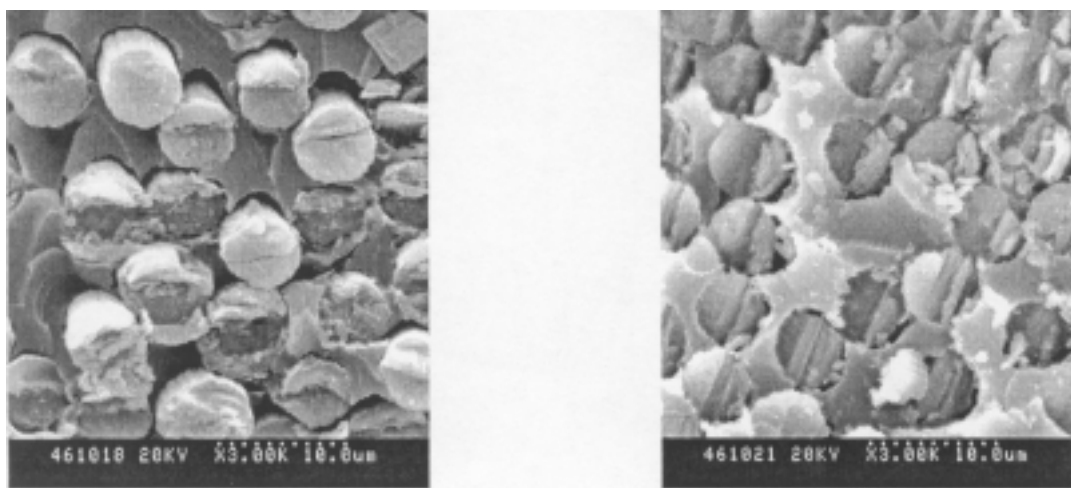


Fig.5 SEM images of CFRC shear fracture before and after irradiation

2.4 辐照对碳纤维复合材料层间剪切强度(ILSS)的影响

将辐照后的碳纤维取出晾干后与环氧树脂胶液采用模压法制成单向复合材料,胶含量(质量比 w)为30%—35%。固化完全的条形模压件裁成20 mm×6.0 mm×2.0 mm的试样,在WDS-100型电子万

能试验机上测试层间剪切强度。

接枝液的浓度决定了碳纤维改性过程中接枝官能团的数量,直接影响复合材料的界面性能。本文选择的接枝液浓度分别为1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%。共辐照后的碳纤维分别制成单向复合材料,其ILSS的测试结果见图6。从图中

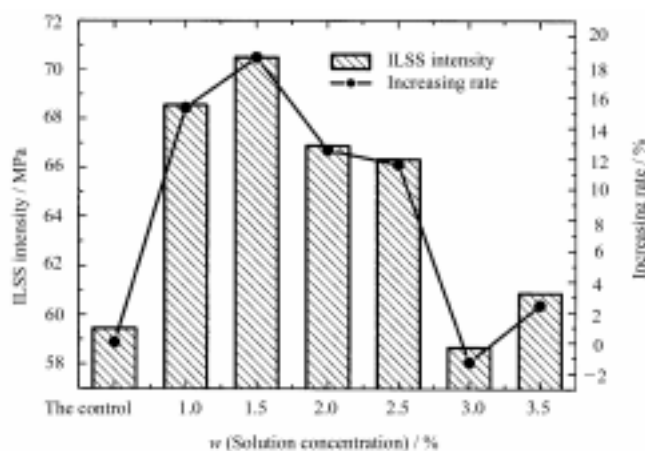


Fig.6 ILSS results of the composite reinforced by the grafted CFs and the control

可以看出,辐照接枝后,CFRP的ILSS几乎均有提高,只有浓度为3.0%时ILSS稍有降低,这可能是准备辐照前,操作时对碳纤维损伤较大导致实验结果有些偏差。在接枝液浓度为1.5%时,ILSS提高的幅度为18.6%,效果最好。当接枝液浓度低于1.5%时,ILSS也有所提高;当接枝液浓度大于1.5%以后,ILSS的提高幅度有所下降,可能是因为接枝层太厚,影响碳纤维与树脂的粘接。说明 γ 射线辐照虽有利于碳纤维界面强度的提高,但是接枝液过高或过低都会影响界面改善效果。

从上述分析结果可以看出,界面强度提高主要是由于在碳纤维表面辐照接枝上了酚醛,使得表面含氧官能团含量增加,从而提高与环氧树脂的化学键和力。此外,接枝颗粒增加了碳纤维表面的粗糙程度,有利于提高界面的锚固效应。

3 结论

(1) 碳纤维表面经 γ -射线辐照处理后,O/C元素含量的比值提高,表面的含氧官能团C-O-C、C=O和COOH,COOR含量有所增加,C-C和C-OH含量降低,说明经过共辐照接枝处理,在碳纤维表面引入了含氧官能团,而C-OH含量降低的原因可能是辐照提供的能量,将其向能量较高的结合方式转化。

(2) 利用AFM观察辐照处理前后的碳纤维表面形貌,处理后的碳纤维表面有明显的颗粒状突起。增加了碳纤维表面粗糙度和比表面积,有利于提高界面的锚固效应。

(3) 在SEM观察下,辐照后的碳纤维其复合材料的层间剪切断口非常平整,而未处理的断口有明显的拔出现象。

(4) 在一定浓度下,辐照能够提高碳纤维复合材料的ILSS,接枝液浓度过高或过低会影响界面性能的改善。

参考文献

- 1 黄玉东,曹海琳,邵路,等.宇航材料工艺,2002,32(1):19-24,29
HUANG Yudong, CAO Hailin, SHAO Lu, *et al.* Aerospace Materials and Technology, 2002, 32(1): 19-24, 29

- 2 Miguel A Montes-Morán, Robert J Young. Carbon, 2002, 40(6): 845-855
- 3 Yue Z R, Jiang W, Wang L, *et al.* Carbon, 1999, 37(11): 1785-1796
- 4 Yumitori S, Nakanishi Y. Composites, 1996, 27A(11): 1059-1066
- 5 Gulyás J, Földes E, Lázár A, *et al.* Composites, 2001, 32A(3-4): 353-360
- 6 Fukunaga A, Ueda S, Nagumo M. Carbon, 1999, 37(7): 1081-1085
- 7 Akihiko F, Shigetomo U. Composite Science and Technology, 2000, 60(2): 249-254
- 8 Pittman C U, Jr, He G R, *et al.* Carbon, 1997, 35(3): 317-331
- 9 Febo S, Leonardo F, Mario P, *et al.* Carbon, 2002, 40(5): 735-741
- 10 Fukunaga, T. Komami, S. Ueda, *et al.* Carbon, 1999, 37(7): 1087-1091
- 11 Boudou J P, Paredes J I, Cuesta A, *et al.* Carbon, 2003, 41(1): 41-56
- 12 Montes-Morán M A, Martínez-Alonso A, Tascón J M D, *et al.* Composites, 2001, 32(3-4): 361-371
- 13 Dilsiz N, Erinc N K, Bayramli E, *et al.* Carbon, 1995, 33(6): 853-858
- 14 Xuli F, Weiming L, Chung D L. Carbon, 1998, 36(9): 1337-1345
- 15 Xu C, Mark F, Yuming G, *et al.* Carbon, 2003, 41(8): 1489-1500
- 16 周其凤,胡汉杰.《跨世纪的高分子科学—高分子化学分册》.北京:化学工业出版社,2001,43~57
ZHOU Qifeng, HU Hanjie. Polymer Chemistry. Beijing, Chemical Industry Press, 2001, 43-57
- 17 Clough R L. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 185(1-4): 8-33
- 18 Sueo M. Radiation Phys Chem., 1996, 47(3): 333-336
- 19 Ajit S. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 185(1-4): 50-54
- 20 Machi S. Radiat Phys Chem, 1995 46(4-6): 399-410

Interface property improvement of the composite reinforced by radiation grafted carbon fibers

LI Junqing HUANG Yudong WANG Zhuo

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

ABSTRACT Radiation processing is a high efficient, energy-saving and environment-friendly technology, and has been widely used to modify material interfaces. In this paper, simultaneous γ -ray radiation graft copolymerization was used to improve surface property of carbon fibers (CF) with phenolic aldehyde/ethyl alcohol solutions of different concentrations. The CF samples treated with the solutions were irradiated by ^{60}Co γ -rays to 30 kGy at a dose rate of 4.8 kGy/h. The grafted samples were characterized with atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). And interlaminar shear strength (ILSS) of the composite reinforced by the grafted CFs was compared to the control (composites reinforced by the virgin CFs). The AFM measurement revealed obvious morphology changes of the grafted CF. The XPS spectra showed that the oxygen/carbon ratio and quantity of oxygen functional groups were enhanced efficiently by the radiation graft copolymerization. And interfacial performance of the composite reinforced by the grafted CFs was enhanced significantly.

KEYWORDS γ -rays, Radiation graft copolymerization, Carbon fiber, Composite, Interface

CLC TB332