

高能电子束辐射对碳纤维表面结构的影响

刘玉文¹ 张志谦¹ 李凤梅² 郁鉴源³ 陈凤恩³

¹哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

²北京师范大学低能物理研究所 北京 100875)

³清华大学分析中心 北京 100088)

摘要 利用激光拉曼光谱(Raman Spectroscopy)、X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和X射线衍射(XRD)对高能电子束辐射前后的表面结构进行分析。结果表明,随着剂量的增加,碳纤维表面石墨微晶尺寸增大。碳原子在高能电子束的作用下离位,使表面棱角趋于圆滑,当剂量较大时,处于石墨片层边缘的活性碳原子重新增多。碳纤维表面极性官能团受辐射介质产生的活性种的影响,同时,在高能电子束辐射下激活,发生自淬灭反应和解离反应,前者占优势时,高价态的C=O增多,反之,C-O基团增多。在试验范围内,高能电子束对碳纤维的晶型结构无影响。

关键词 电子束,碳纤维,表面结构,辐射效应

中图分类号 TB332

树脂基复合材料的电子束辐射固化是一种可以取代热固化的新型工艺技术。它以成本低、效率高、对环境无不良影响而受到重视,在发达国家和地区中得到了迅速发展^[1]。在研究过程中发现,电子束固化复合材料力学性能中与界面性能有关的层间剪切强度和压缩强度等低于传统热固化复合材料。美国从二十世纪末开始进行电子束固化复合材料界面工程的研究,试图解决电子束固化复合材料界面问题^[2]。碳纤维的特征结构为沿轴向取向的乱层石墨,而且表面石墨片层取向度高于芯部,碳纤维表面石墨化程度增加,对树脂的浸润能力和粘结力变差,致使所得碳纤维复合材料具有较低的层间剪切强度^[3,4]。另外,碳纤维表面微晶的大小、取向程度的高低、表面能的大小都与界面粘接程度有关。目前对碳纤维表面的研究集中于改善其表面结构和性能的各种处理方法,以及各种处理方法的机理研究,由于高能电子束能够引起碳材料的结构变化^[5]。因此,本工作从高能电子束对碳纤维表面结构的影响入手,寻求影响电子束固化复合材料界面性能的因素。

1 材料和方法

1.1 材料

碳纤维是美国 Hercules 公司生产的 AS4 碳纤维,每束碳纤维中含 3000 根单丝(3K),单丝直径平均为 $7\mu\text{m}$,截面为圆形,表面没有树脂浆料涂层。电子束辐照和分析测试前碳纤维表面用分析纯丙酮清洗。

1.2 实验装置

电子束辐射设备是北京师范大学低能物理研究所的直线电子加速器,功率:0.7kW;能量:3~5MeV;剂量率:100Gy/s;束流: $2\times 10^{-4}\mu\text{A}$ 。在空气气氛中对多束碳纤维进行电子束辐照。

国家自然科学基金(59833110)资助

第一作者:刘玉文,女,1972年2月出生,2002年3月博士毕业,哈尔滨工业大学,材料学专业,博士生

收稿日期:初稿 2001-11-23, 修回 2002-02-17

1.3 测试方法

采用显微共焦激光拉曼谱仪 RM2000, Shimtzo ESCA750 X 射线光电子能谱仪, Nanoscope IIIa Multimode AFM 原子力显微镜, D/man-rB X 射线衍射仪对碳纤维表面物理、化学性能及结构进行分析。

2 结果和讨论

2.1 碳纤维表面化学基团的电子束辐射响应

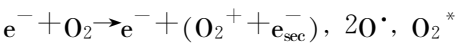
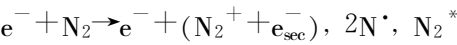
通过 XPS 全谱扫描确定 AS4 碳纤维表面主要元素为 C、O, 其次是 N, 同时还含有少量的 Si 和 Na。由于 XPS 的分析深度只有几个纳米^[6], 所以, 实验中分析的是电子束辐射引起碳纤维表面化学结构发生的变化。

不同剂量(kGy)下电子束辐射的碳纤维 C1s 光电子能谱进行分峰拟合处理, 得到碳纤维表面碳元素的化学状态, 分析结果示于表 1。碳纤维表面经电子束辐射之后, C-C 含量减少,

Tab.1 C1s peak of the AS4 fiber with curve deconvolution

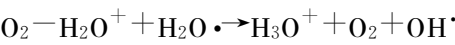
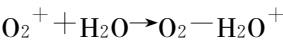
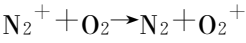
Sample	No. kGy	Pos.	Delta	Height	FWHM	Gauss %	Area of total %
1(C-C)	0	284.6	0	403.2	1.62	90	68
	100	284.48	0	411.7	1.62	90	66.31
	150	284.5	0	705.5	1.5	90	61.29
	200	284.5	0	664.4	1.48	90	63.04
	250	284.62	0	410.0	1.4	90	59.61
	300	284.54	0	455	1.44	90	63.89
2(C-N)	0	285.54	0.98	48	1.66	90	8.29
	100	285.56	0.98	46.5	1.76	90	8.13
	150	285.44	0.94	88.7	1.68	90	8.62
	200	285.46	0.96	115.5	1.52	90	11.16
	250	285.56	0.94	75.1	1.48	90	11.53
	300	285.48	0.94	40	1.48	90	5.77
3(C-O)	0	286.1	1.5	57.6	1.7	90	10.19
	100	286.0	1.52	60.5	1.8	90	10.81
	150	286	1.5	137	1.68	90	13.33
	200	286	1.5	120	1.68	90	12.93
	250	286.1	1.48	76.7	1.72	90	13.69
	300	286.08	1.54	92.7	1.72	90	15.55
4(C=O)	0	287.4	2.8	32	2	90	6.65
	100	287.3	2.82	40.4	2	90	8.03
	150	287.3	2.8	61.9	2	90	7.17
	200	287.3	2.8	54	2	90	6.92
	250	287.42	2.8	38.1	2	90	7.92
	300	287.38	2.84	30.7	2	90	5.98
5(COO)	0	288.8	4.2	22.1	3	90	6.87
	100	288.7	4.22	22.6	3	90	6.72
	150	288.7	4.2	55.2	3	90	9.59
	200	288.7	4.2	45.4	3	90	8.74
	250	288.72	4.1	23.3	3	80	7.25
	300	288.8	4.26	30.1	3	80	8.81

在辐射剂量为 250kGy 时达到最小,从 68%降到 59.61%。高能电子束对碳纤维表面原子激活容易吸附空气中的氧和氮,同时,空气介质经高能电子束电离产生的臭氧和一氧化氮对碳纤维表面具有氧化作用,这两方面的作用使碳纤维表面 C—C 相对含量降低。空气经高能电子束电离的过程如下

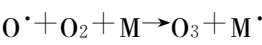
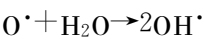


式中, * 代表激发态, e_{sec}^{-} 代表热电子(两次电子)。

氮和氧之间发生正空穴移动,并且与空气中的水蒸气进行作用



空气中含有 300ppmv 的水蒸气,所以电子束辐射过程中有较多的 OH 自由基生成。OH 自由基、O 自由基和热电子是主要的氧化物种,其中 O 自由基和热电子不直接参与碳纤维表面的氧化,而是通过形成臭氧和氧负离子对碳纤维进行作用



对碳纤维表面碳元素的化学状态进行分析(见表 1),可以发现碳氧单键随着剂量的增加而增加,高氧化态的羰基先增加然后下降,说明电子束辐射促进了碳纤维表面活性基团 C—O 的增加,这种含氧基团的增加不会破坏碳纤维表面的石墨晶格结构。羰基和酯基的增加源于电子束辐射碳纤维产生的活性种彼此之间的自淬灭反应,这种作用在碳纤维表面形成化学钝化态,这将减小碳纤维与树脂的化学键合几率。在较高剂量下,碳纤维表面化学基团开始解离,生成活性自由基或离子,因此活泼的羟基和醚键重新开始增多。碳纤维表面在电子束辐射过程中吸附空气中的活性氮而使 C—N 基团增加,在较高剂量时 C—N 解离反应占优势而使其含量下降。

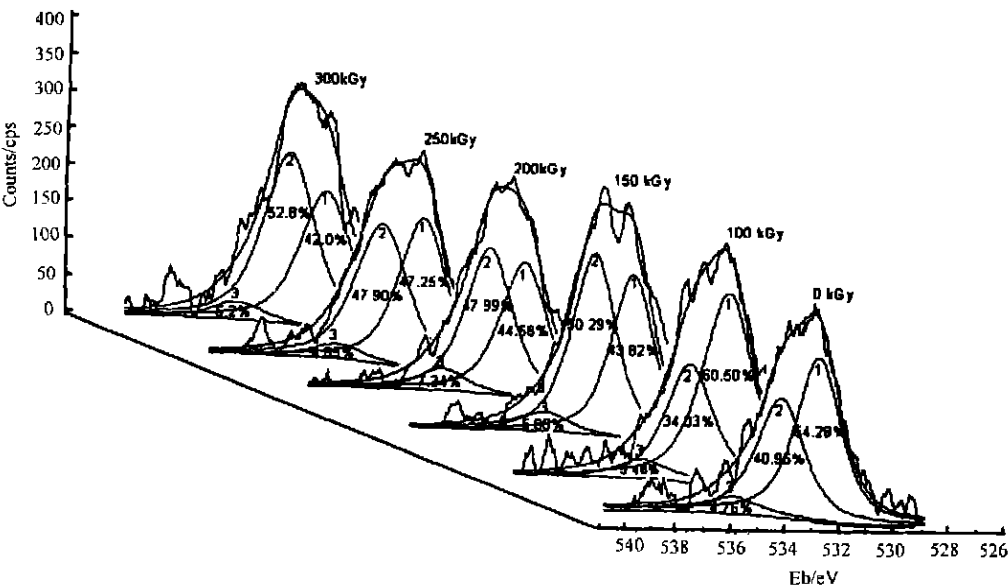


Fig. 1 XPS O1s spectra of electron beam irradiated carbon fibers vs. the extent of oxidation

图 1 是碳纤维表面 O1s 谱图的解析结果。峰 1(531.4—531.52eV)对应的是酮、内酯和羧基中的 C=O,峰 2(532.66—532.88eV)对应的是醇羟基和醚键,峰 3 (534.38eV) 的强度较低可能是化学吸附的氧和残留在碳纤维表面的水分。从碳纤维表面 O1s 谱图的变化可以看到,碳纤维表面 C=O 随剂量的增加先由 54.29% 增加到 60.50%, 然后开始降低,当剂量为 300kGy 时降到 42.0%。碳纤维表面的 C—O 随着剂量的增加而增加,峰 1 与峰 2 的比值由电子束辐射前的 >1 而转变为 <1。很明显 O1s 与 C1s 谱图基本上一致。从图 1 中还可以看出,碳纤维表面吸附的水分子在电子束辐射之后有所增加。

2.2 电子束辐射引发碳纤维表面结构变化

单晶石墨在 700—2000cm⁻¹ 范围内只在 1575cm⁻¹ 出现谱带,称之为 G 带。其他的多晶石墨或类碳材料还会在 1355cm⁻¹ 出现另一吸收峰,D 带。D 带的出现是由于石墨片层边缘碳原子的对称性失配。除了 D 带与 G 带的面积比(I_G/I_D)与石墨的晶体尺寸存在正比关系外,G 带的峰位、半高宽(FWHM)和 D 带的 FWHM 与石墨的有序性也存在关系。

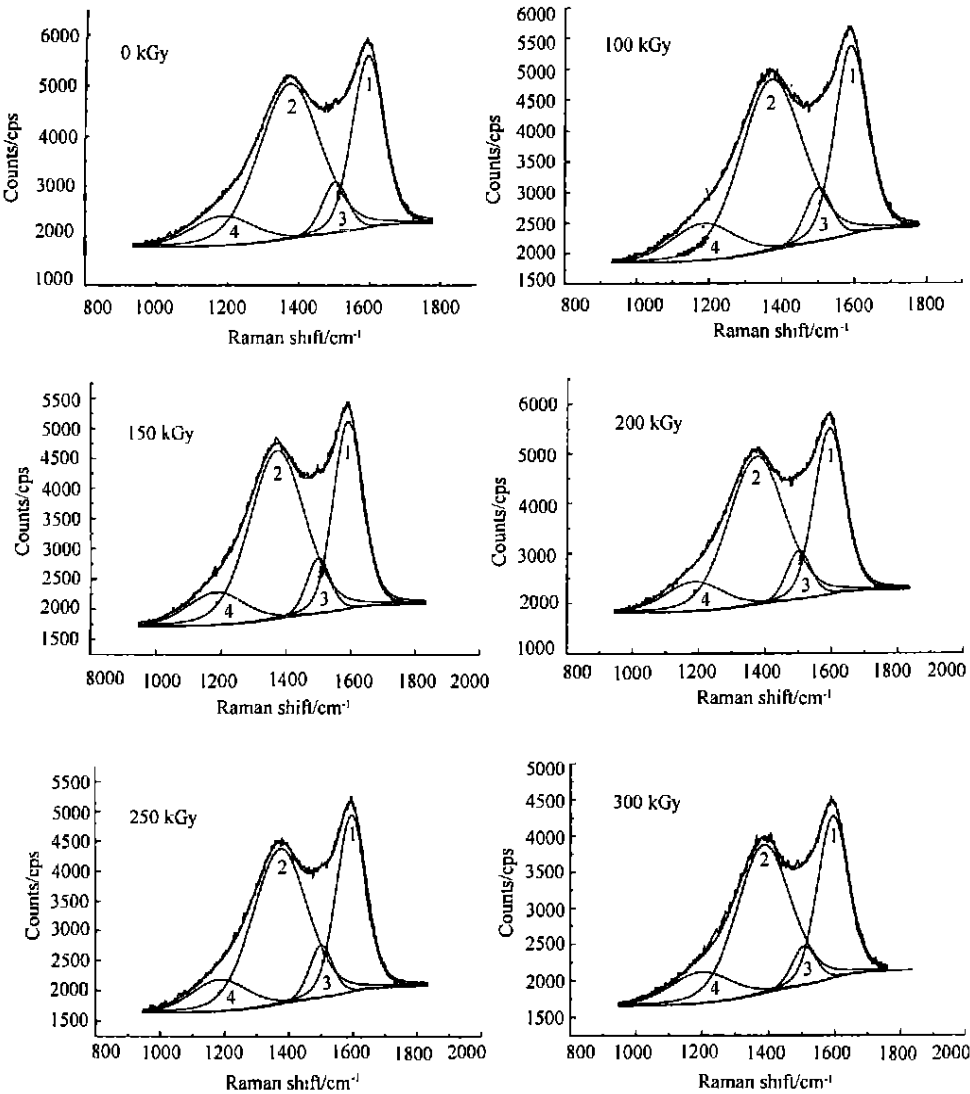


Fig.2- Raman spectra of AS4 carbon fiber after 0, 100, 150, 200, 250 and 300 kGy of EB irradiation

对电子束辐射的碳纤维进行 Raman 分析, 同时进行空白样参比实验。Raman 谱图示于图 2, 采用 Gauss-lorentzian 峰形对 Raman 谱峰进行拟合结果见表 2。未经高能电子束辐射的碳纤维表面的 Raman 谱图中 I_G/I_D 为 0.572。除了 D 和 G 谱带, 大约在 1179 和 1502cm^{-1} 出现另外两个谱带, 分别对应 C—C 和 C=C 的伸缩振动模式, 碳纤维表面可能存在脂肪族碳和多烯类结构。文献[7]对 1179 和 1502cm^{-1} 谱带的出现进行了解释: (1) 石墨结构长程有序结构的消失; (2) 多烯类结构和 (3) 金刚石微晶结构。从图 2 的 D 和 G 谱带的强度可以否定第一种解释。表 2 中解析结果看, 碳纤维经高能电子束辐射之后, 1179cm^{-1} 谱峰的强度有所增加而 1502cm^{-1} 谱峰强度有所下降。这说明处于石墨片层边缘的碳原子被氧化, 活性基团彼此之间进行化学反应, 而类石墨结构趋于石墨化。高能电子束辐射对碳纤维表面结晶结构的影响与碳纤维表面的结晶程度有关。当非晶成分较高时, 非晶无序结构会重新排列而微晶化^[8]。从表 2 中得到的重要信息是碳纤维表面经高能电子束辐射之后, I_G/I_D 增加, 表面石墨微晶尺寸增大。当剂量为 300kGy 时, D 谱带向高波数方向移动非常明显, 而 G 谱带的位置基本未发生变化。

2.3 碳纤维表面形貌及晶型结构分析

采用 AFM 对不同剂量下电子束辐射碳纤维表面形貌进行了分析, 结果如图 3 所示。

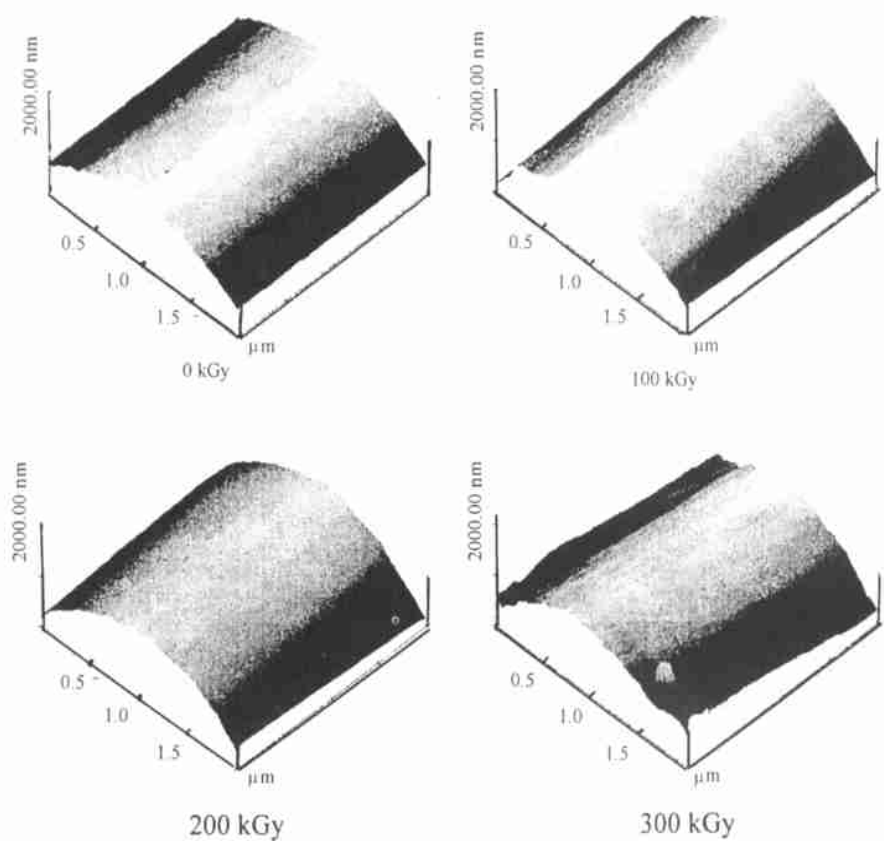


Fig.3 AFM images of AS⁴ carbon fiber surface under different EB irradiation dose

Tab.2 The results of raman curve fit

Dose /kGy	Parameters of raman				Relative areas				I_G/I_D
	ν_G/cm^{-1}	ν_D/cm^{-1}	$FWHM_G/cm^{-1}$	$FWHM_D/cm^{-1}$	G	D	$\nu-1179/cm^{-1}$	$\nu-1502/cm^{-1}$	
0	1594	1374	106.1	205.0	30.04	52.52	10.24	7.20	0.572
100	1591	1374	107.4	202.5	30.11	51.61	11.46	6.82	0.583
150	1592	1374	107.4	201.3	30.76	51.74	10.33	7.18	0.594
200	1592	1374	108.6	200.1	31.13	51.15	10.60	7.11	0.609
250	1594	1374	108.6	200.1	31.47	50.75	10.54	7.23	0.620
300	1594	1386	108.6	191.5	31.38	50.65	12.08	5.90	0.620

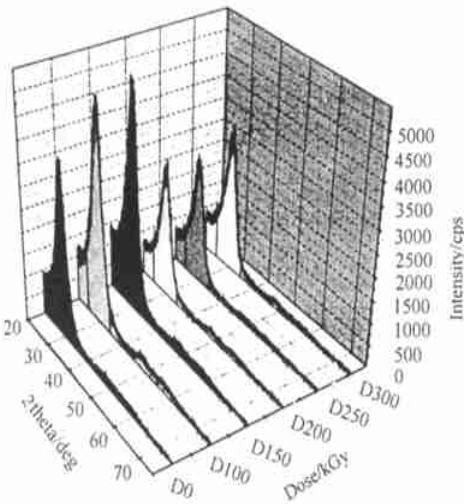


Fig.4 XRD patterns of carbon fibers as a function of EB irradiation dose

面棱角趋于圆滑,当剂量较大时,处于石墨片层边缘的活性碳原子重新增多。碳纤维表面极性基团受辐射介质产生的活性种的影响,同时碳纤维表面极性基团在高能电子束辐射下激活,发生自淬灭反应和解离反应,前者占优势时,高价态的C=O增多,反之,C-O基团增多。碳纤维表面的极性基团在高能电子束辐射过程中发生了类似于自交联的淬灭反应,在碳纤维表面形成钝化层。在试验范围内,高能电子束对碳纤维的石墨晶型结构无影响。

从图 3 中可以清晰地看到碳纤维表面形貌发生了变化,一方面高能电子束轰击碳纤维表面使表面棱面趋于圆滑,另一方面高能电子束使空气介质电离产生的 O₃和 NO 对碳纤维表面的氧化作用。当电子束剂量较高时,碳纤维表面上有新棱面出现。

图 4 是不同剂量下,碳纤维的 002 晶面的 X 射线衍射图,从衍射峰的位置(2θ=25.20)和峰形可以看到电子束辐射对碳纤维的石墨晶型结构没有影响。

3 结论

经过高能电子束辐射后碳纤维表面性质发生变化。随着剂量的增加,碳纤维表面石墨微晶尺寸增大,碳原子在高能电子束的作用下解离,使表

参 考 文 献

1 Singh A, Saunders C B, Barnard J W *et al*. Radiat Phys Chem, 1996, **48**(2):153—170
2 Christopher J, Janke Kenneth K, Yarborough, Lawrence T. Dral. 44th International SAMPE Symposium, California; Long Beach Convention Center, 1999, **44**:647—659
3 Akihiko Fukunaga, Shigetomo Ueda. Composites Science and Technology, 2000, **60**:249—254
4 闻获江. 复合材料原理. 武汉:武汉工业大学出版社,1998,83—88

- 5 Eishi Endo, Toru Kihira, Shinichiro Yamada *et al.* J Power Sources, 2001, **93**:215—223
- 6 陆家 and, 陈长彦. 现代分析技术. 北京:清华大学出版社, 1995, 164—187
LU J H, CHEN C Y. Mod Anal Techni. Beijing: Tsinghua University Publishing House, 1995, 164—187
- 7 Darmstadt H, Summchen L, Ting J M *et al.* Carbon, 1997, **35**(10):1581—1585
- 8 钟雨乐, 黄君凯, 刘伟平. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(2):144—147
ZHONG Y L, HUANG J K, LIU W P. J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(2):144—147

EFFECT OF EB IRRADIATION ON THE STRUCTURES OF CARBON FIBER SURFACE

LIU Yuwen¹ ZHANG Zhiqian¹ LI Fengmei² YU Jianyuan³ CHEN Fengen³

¹(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

²(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

³(Analysis and Testing Center, Tsinghua University, Beijing 100088)

ABSTRACT The object of this work is to investigate the effect of EB irradiation on carbon fiber surface. The laser Raman spectroscopy, X ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and X ray diffraction were used to observe the surface changes including an enhancement in oxygen and nitrogen containing groups, smooth degree of carbon fiber surface and in size of graphite crystal layers. It showed that polar groups on carbon—fiber surface were influenced by the active species created in the media during EB irradiation. The self—quenching reaction or disengage reaction took place in activated groups. The group C=O was increased in the former reaction, on the other hand, the group C—O in the latter reaction. The crystal structure of the bulk carbon fiber was not effected by EB irradiation.

KEYWORDS Electron beam, Carbon fiber, Surface structure, Radiation effect

CLC TB332