

预辐照与等离子体对碳纤维表面接枝改性研究

徐志伟¹, 吴晓青¹, 刘梁森¹, 黄玉东², 陈利¹, 李嘉禄¹

(1. 先进纺织复合材料教育部重点实验室 天津工业大学复合材料研究所, 天津 300160;

2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 分别采用 γ 射线预辐照接枝丙烯酸和等离子体接枝丙烯酸的方法对碳纤维表面进行处理。分别利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 2 种改性方法处理前后碳纤维表面物理化学状态进行表征; 通过层间剪切强度对碳纤维表面改性效果进行评价; 并对 2 种改性方法接枝过程进行了初步探讨。 γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝均对纤维表面产生了刻蚀, 并在纤维表面引入了含氧官能团, 增加了碳纤维与树脂基体间的界面粘接性能; 虽然 γ 射线预辐照接枝的处理效果略低于等离子体, 但前者具有低成本、便于批量化处理和强化纤维本体强度的优点, 是一种非常有前景的碳纤维表面改性方法。

关键词: γ 射线预辐照; 等离子体接枝; 碳纤维; 复合材料界面; 表面改性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1006-2793 (2009) 04-0456-05

Surface grafting modification of carbon fibers by γ -ray pre-irradiation and plasma technique

XU Zhi-wei¹, WU Xiao-qing¹, LIU Liang-sen¹, HUANG Yu-dong², CHEN Li¹, LI Jia-lu¹

(1. Key Laboratory for Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Composites Research Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;

2. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Surface of carbon fibers was grafted with acrylic acid by means of γ -ray pre-irradiation and plasma technique respectively. The physical-chemical state of carbon fiber surface after treatment was characterized by using SEM and XPS methods. Modification effects were evaluated on the basis of interlaminar shear strength (ILSS). The grafting process of two kinds of modification techniques was preliminarily discussed. Both pre-irradiation and plasma technique produce etching on the surface of carbon fiber and insert containing-oxygen functional groups into it which results in the increase of interface adhesive properties between carbon fiber and resin matrix. Although the grafting effect of γ -ray pre-irradiation is lower than that of plasma technique, it has some advantages, such as low cost, easy-batch treatment, reinforcing strength of fiber itself. Therefore the γ -ray pre-irradiation is a promising technique.

Key words: γ -ray pre-irradiation; plasma grafting; carbon fibers; composite interface; surface modification

1 引言

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐热性、耐腐蚀和导电等优点, 成为复合材料理想的增强体。但由于碳纤维表面的石墨化结构导致了碳纤维表面光滑、化学惰性强, 与树脂基体间的界面性能差, 阻碍了复合材料向高性能方向的发展。为提高碳纤维与树脂基体间的界面性能, 国内外的学者进行了大量的实验和理论研究^[1]。主要围绕着“浸润理论”和“化学键理论”对

纤维表面进行改性, 其归纳为气相或液相氧化^[2]、电化学阳极氧化^[3]、等离子体活化^[4]、高能辐照^[5]、表面涂层^[6]和超声处理^[7]等, 这些方法都在很大程度上有效提高了复合材料的界面粘接性能。相对于表面氧化、涂层和等离子体处理等传统改性方法, 高能射线辐照接枝则是一种新型的纤维表面改性方法。因其具有处理成本低、处理后材料不带放射性、便于批量工业化处

收稿日期: 2008-07-04; 修回日期: 2008-11-29。

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (08JCZDJC24500)。

作者简介: 徐志伟 (1978—), 男, 博士, 主要从事碳纤维表面辐照改性及复合材料界面性能研究。Email: xuzhiwei@tjpu.edu.cn

理等优点而越来越受到国内外复合材料领域学者的青睐^[8]。

本文选择目前改性效果良好的等离子体活化技术与 γ 射线预辐照技术进行比较分析,通过分析纤维的表面状态和复合材料的界面粘接强度,对2种改性方法的改性效果进行了比较,对 γ 射线预辐照接枝进行了客观评价,并对两者的接枝过程进行了初步的探讨。

2 实验

2.1 原料

碳纤维(密度为 $1.76\text{g}/\text{cm}^3$):山西煤炭化学研究所;环氧树脂(E-51):岳阳树脂厂提供(分子量 $350\sim 400$);四氢邻苯二甲酸酐:新乡市环宇树脂材料厂;丙烯酸和丙酮,分析醇,由天津化学试剂厂生产。 γ 射线辐照源是天津市技术物理所的 ^{60}Co 源。

2.2 碳纤维的预辐照和等离子体处理

将碳纤维放入辐照瓶中,抽真空充入氮气,反复数次后,将充满氮气的密闭辐照装置置于 γ 射线辐照源室中。辐照剂量率为 $6\text{ kGy}/\text{h}$,辐照剂量为 300 kGy 。辐照处理后,将辐照瓶中的氮气抽出形成真空,在负压条件下将接枝介质丙烯酸引入辐照瓶中将碳纤维浸没,反应数小时后,将碳纤维取出用温水冲洗数次以去除纤维表面的均聚物,真空干燥以备进一步实验。

等离子体接枝处理则是将碳纤维置于密闭真空玻璃瓶中,在 240 W 和 5 min 条件下等离子体处理后,在负压条件下将丙烯酸吸入玻璃瓶中,使丙烯酸在碳纤维表面的活性基团作用下接枝在纤维表面,反应数小时后将碳纤维取出用温水冲洗数次,以除去纤维表面的均聚物,真空干燥以备进一步实验。

2.3 测试

除扫描电镜外,其测试试样在进行分析测试之前均经过丙酮 48 h 的抽提,以去除纤维表面的杂质。

扫描电子显微镜(SEM):将测试纤维和复合材料断口经离子溅射喷金后,采用日立公司的S-4700型扫描电子显微镜对纤维的表面状态和复合材料的断口形貌进行了观察。

X射线光电子能谱(XPS):日本岛津的X射线光电子能谱仪(ESCA-750),X射线管压 8 kV ,管流 30 mA ,射线源是 $\text{MgK}\alpha$,能量 1253.6 eV 。

复合材料层间剪切强度(LSS):采用手糊法在模压工艺条件下,将单向碳纤维与环氧树脂体系复合成型,树脂体系由环氧树脂与邻苯二甲酸酐按一定比例配置。将制备的单向碳纤维增强环氧树脂复合材料加工成 $25.0\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}$ 的规格试样,按照GB3357—82标准进行LSS测试。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维的表面形貌分析

图1中的(a)、(b)和(c)分别是未处理碳纤维、预辐照接枝丙烯酸后的碳纤维和等离子体接枝丙烯酸后的碳纤维表面。

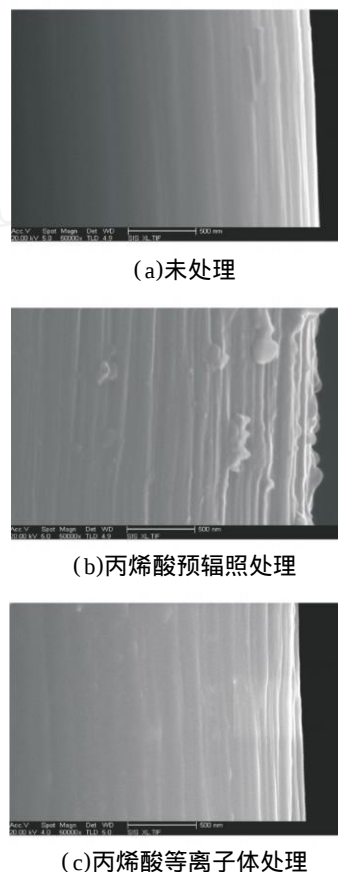


图1 碳纤维表面处理前后的SEM照片

Fig 1 SEM photographs of untreated and treated carbon fiber surfaces

从图1可看出, γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝后碳纤维表面发生了明显的变化。未处理的碳纤维表面比较平滑,沿纤维轴向分布着裂纹似的沟槽,这是纤维在生产过程中自然形成的;预辐照接枝后,纤维表面沟槽变深,并粘附了一些颗粒状物;等离子体接枝处理后,纤维表面沟槽也更加明显,表面形成了一定数量的微小颗粒状突起,但变化不及预辐照接枝明显。 γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝在纤维表面引入活性官能团,提高了纤维的表面活性,增加了纤维对丙烯酸均聚物的吸附性能,处理后纤维表面的颗粒状物可能是丙烯酸的均聚物。 γ 射线辐照和等离子体处理均对纤维表面有刻蚀作用,去掉了纤维表面的部分弱表面层,导致纤维表面沟槽明显,且 γ 射线辐照的刻蚀作用更显著,导致采用前者处理后纤维表面更粗糙^[9]。

3.2 碳纤维的表面元素分析

用 XPS 分别对原始碳纤维、预辐照接枝后的碳纤维和等离子体处理后的碳纤维进行表面化学状态表征。表面化学活性常用其表面活性官能团的浓度来表示,一般认为活性基团主要为含氧的官能团(羟基、羰基、羧基和酯基),因此也可以用 O/C (纤维表面氧元素与碳元素的比)来表示其化学活性。通过 X 射线光电子能谱的全谱扫描,结果发现纤维表面主要存在 C 和 O 2 种元素,通过对峰面积的积分可计算出纤维表面元素含量,如表 1 所示。预辐照和等离子体处理后,C 纤维表面的 O 元素大幅度上升,C 元素比例明显下降,且等离子体处理后的效果更加明显。

表 1 碳纤维处理前后表面元素组成的变化
Table 1 Variation of surface composition of carbon fibers after and before treatment

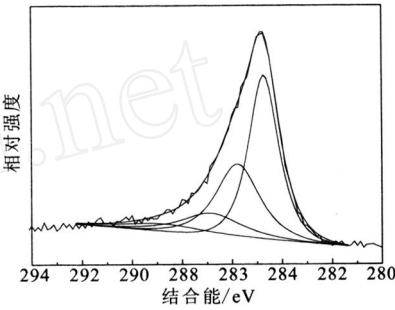
—	C / %	O / %	O / C
未处理	87.39	12.61	0.14
丙烯酸预辐照处理	72.75	27.25	0.37
丙烯酸等离子体处理	70.19	29.81	0.42

碳纤维表面除了 C—C 外,还存在 C—OH、C—O—C 和 COOR (COOH),采用 Gaussian-Lorentzian 结合函数将 C_{1s} 谱经拟合分峰处理,获得 C 元素各价态含氧基团的信息,分析碳纤维表面官能团的变化^[10],处理前后碳纤维的 C_{1s} 谱图及其分峰结果如图 2 所示。经过对分峰结果的计算分析,分别得出纤维表面各种官能团的含量如表 2 所示。位于 284.7~284.9 eV 的峰属于 C—C 峰,285.5~285.8 eV 的峰归于 C—OH/C—O—C,286.5~286.8 eV 的峰归于 C=O,288.5~288.9 eV 的峰归于 COOR (COOH)^[11]。从表 2 结果可以看出,经过 γ 射线的预辐照接枝和等离子体接枝后 C—C 和 C—OH/C—O—C 比例明显下降,C=O 和 COOR/COOH 显著增加,尤其是 COOR/COOH 官能团的比例提高幅度超过了 1 倍,预辐照接枝处理后纤维表面 COOR/COOH 比例高于等离子体处理后。

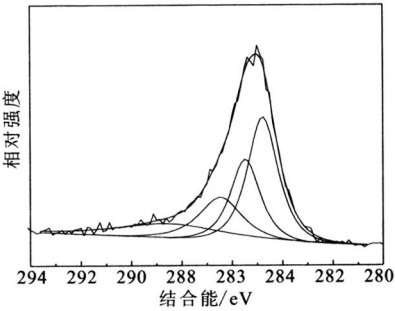
表 2 碳纤维表面各官能团的相对含量
Table 2 Relative content of functional groups in C_{1s} spectra from XPS

—	C—C / %	C—OH / C—O—C / %	C=O / %	COOR / COOH / %
未处理	49.7	31.9	12.9	5.5
丙烯酸预辐照处理	40.3	25.6	19.1	15.0
丙烯酸等离子体处理	40.2	27.1	20.1	12.6

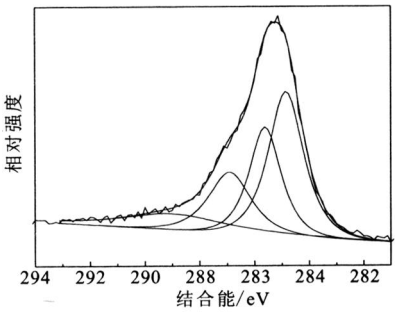
分别对 γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝处理后的碳纤维经 X 射线溅射去掉表面约 6 nm 的表面层后进行 XPS 分析,结果发现 C 元素的含量均超过 94%。这表明 γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝在纤维表面的接枝层厚度可忽略不计,上述 XPS 对纤维测试结果可准确反映纤维表面的元素含量。



(a) 未处理



(b) 丙烯酸预辐照处理



(c) 丙烯酸等离子体处理

图 2 未处理和处理后的碳纤维 C_{1s} 光谱
Fig.2 C_{1s} XPS spectra of carbon fibers untreated and treated

3.3 复合材料的界面粘接性能

复合材料的界面对复合材料的整体性能起着举足轻重的作用,因此也成为国内外同仁研究的热点问题之一。复合材料的界面主要取决于纤维的表面状态、树脂的性能和成型工艺等。拟通过预辐照和等离子体处理改变纤维的表面状态进而影响到纤维与树脂基体之间的界面粘接性能。本文采用层间剪切强度 ($ILSS$) 来表征复合材料的界面粘接性能,图 3 为不同方法处理前后碳纤维增强环氧树脂复合材料的 $ILSS$ 。从图 3

可看出, γ 射线预辐照接枝处理和等离子体接枝处理后复合材料的界面粘接性能得到了明显改善, $ILSS$ 分别提高了 18%和 21%,等离子体接枝处理效果略高于预辐照接枝处理。复合材料 $ILSS$ 的提高主要归因于接枝处理后复合材料中纤维与树脂基体之间界面粘接强度的改善,而界面粘接强度的影响因素主要包括机械锚合、化学键合、聚合物链的吸附和缠绕等^[12]。从 SEM 结果看,不论是预辐照接枝,还是等离子体接枝都提高了纤维表面的粗糙度和吸附性能,从而有利于纤维与树脂之间的机械锚合。XPS测试结果则表明,接枝处理后纤维表面的 O 元素含量增加,含氧官能团的比例上升,这都有助于增加纤维表面与树脂基体之间发生化学反应。预辐照接枝处理后纤维表面的刻蚀程度明显高于等离子体接枝处理,但纤维表面 O 含量低于后者,结果导致预辐照接枝后复合材料界面粘接强度也低于等离子体接枝处理后,这一现象的深层次原因还有待于进一步的研究和分析。

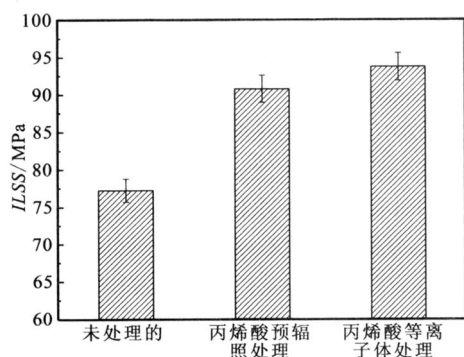


图 3 丙烯酸预辐照和等离子体处理对复合材料 $ILSS$ 影响

Fig 3 Effect of acrylic pre-irradiation and plasma on $ILSS$ of composite

3.4 预辐照和等离子体接枝的过程探讨

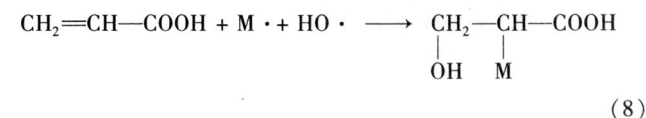
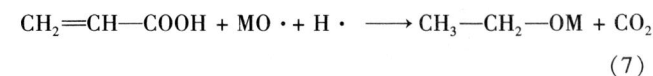
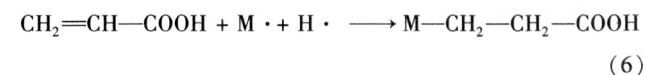
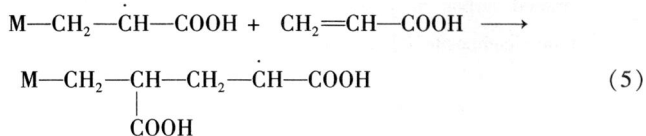
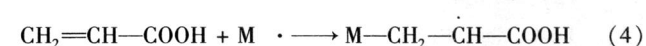
等离子体表面处理是指在真空状态下,采用高频放电的方法,通过电子加速能使气体放电,气体电离生成的电子、正离子又会引起一系列反应生成高能电子、正负离子、激发态原子、分子及自由基。这些高能粒子轰击碳纤维表面,使碳纤维表面的某些化学键发生断裂产生自由基^[13]。等离子体表面改性是物理、化学及光化学各因素共同作用的结果。电子和离子等基团都具有一定的动能,当它们打击材料表面时就会产生溅射刻蚀的效果,但表面刻蚀效果并不是非常明显。

放射性核素 ^{60}Co 衰变时放出 γ 射线。由于 γ 光子不带电,它与物质的相互作用完全不同于带电粒子,其中主要过程有光电效应、康普顿效应和电子对效应。光电效应发生几率随入射光子能量的增加而减小,随

辐照物质原子序数的增大而增大,而康普顿散射发生的几率则随辐照物质原子序数的减小而增加,对于电子对效应的发生要求光子能量较大。碳纤维主要是由 C 元素组成的,因此 γ 射线对其辐照后主要以康普顿效应为主^[14]。 γ 射线光子与碳纤维表面原子发生作用后产生电子和散射光子,通过阴离子自由基或阳离子自由基机理产生自由基,而散射的光子再继续与物质发生作用。

由于 γ 射线是不带电的中性粒子,在穿透物质时,需要很厚的物质才能损失掉能量,因此不仅可处理到材料的表面而且可均匀处理材料的内部^[11]。而等离子体电离所产生的电子是带电粒子,在穿过物质时很容易损失自己的能量,穿透深度有限,主要以表面改性处理为主。因为 γ 射线能量较高,预辐照处理对纤维表面的刻蚀明显高于等离子体处理,这与 SEM 照片是一致的。而且 γ 射线的能量很高,与辐照物质发生作用时没有选择性,因此产生自由基的浓度会很高,而过高的自由基浓度会发生双基终止反应,纤维表面活性粒子密度变小,反而不利于发生接枝反应,这也与复合材料的 $ILSS$ 结果相吻合。

经预辐照和等离子体处理后的碳纤维表面将产生大量的炭自由基^[9],此外少量的炭自由基还能与氧(是指溶解在接枝介质中和抽真空后残留的极少量的氧气)生成过氧自由基,当碳纤维与丙烯酸接触后在自由基的诱导下,丙烯酸在碳纤维表面发生了接枝反应^[15],反应过程推断如下(M表示碳纤维):



综上所述, γ 射线预辐照接枝和等离子体接枝都是通过自由基反应进行的,等离子体的改性效果优于预辐照接枝。但根据课题组的前期研究^[11]表明,碳纤维经 γ 射线预辐照处理后单丝的强度有明显增加,当

单丝长度为 10 mm 时,平均拉伸强度由 3.55 GPa 增加到 3.76 GPa,且该文献中所用的预辐照处理方法及辐照剂量均与本文相当。因此认为 γ 射线预辐照接枝可以强化碳纤维的本体强度。

4 结论

(1) γ 射线预辐照接枝丙烯酸和等离子体处理接枝丙烯酸都有效改变了碳纤维表面形貌,增加了纤维表面 O 元素比例和含氧官能团的数量,显著提高了碳纤维与树脂基体之间的界面粘接性能,有利于改善碳纤维增强树脂基复合材料的整体力学性能。

(2) γ 射线预辐照与等离子体相比,前者对纤维表面的刻蚀效果更加明显,但后者对提高纤维表面 O 元素含量贡献大,最终后者改性效果略高于前者,等离子体接枝处理后纤维与树脂基体之间的界面粘接强度略大于 γ 射线预辐照接枝。但 γ 射线预辐照具有处理成本低、处理方便、便于批量工业化且处理后材料不带放射性等优点。因此, γ 射线预辐照是一种非常有前景的碳纤维表面改性方法。

参考文献:

- [1] Febo Severini, Leonardo Fomaro, Mario Pegoraro, *et al* Chemical modification of carbon fiber surfaces[J]. Carbon, 2002, 40(5): 735-741.
- [2] 杨永岗,赵建国,贺福. 气液双效表面处理方法的应用[J]. 新型碳材料, 1999, 14(4): 49-52.
- [3] Akihiko F, Shigetomo U. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices[J]. Composites Science Technology, 2000, 60(2): 249-254.
- [4] Lu C, Chen P, Yu Q, *et al* Interfacial adhesion of plasma-treated carbon fiber/poly (phthalazinone ether sulfone ketone) composite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3): 1733-1741.
- [5] Li J, Huang Y, Xu Z, *et al* High-energy radiation technique treat on the surface of carbon fiber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(2-3): 315-321.
- [6] 曾金芳,乔生儒,丘哲明,等. 纤维表面处理对碳纤维复合材料剪切性能影响[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(4): 45-49.
- [7] Huang Y, Liu L, Qiu J, Shao L. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(16): 2153-2159.
- [8] 张艳华,黄玉东,吴丽娜. γ 射线辐照 AFMOC 纤维对 AFRC 弯曲强度的影响[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(5): 442-453.
- [9] 李峻青,黄玉东,王卓,等. γ 射线辐照对碳纤维表面结构以及强度的影响[J]. 航空材料学报, 2005, 25(6): 52-55.
- [10] 王斌,金志浩,丘哲明,等. 几种高性能纤维的表面性能及其对界面粘接的影响[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 224-228.
- [11] 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(15-16): 3261-3270.
- [12] Park J, Lee S, Kim K, Yoon D. Interfacial aspects of electro-deposited conductive fibers/epoxy composites using electro-mechanical technique and nondestructive evaluation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 237(1): 80-90.
- [13] 陈杰瑛. 低温等离子体化学及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 40-48.
- [14] 吴季兰. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 34-88.
- [15] 李淳,王晓. 等离子体引发亚麻接枝丙烯酸的表征和机理[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 41-44.

(编辑:薛永利)