复合材料学报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第21卷 第3期 6月 2004年
Vol. 21 No. 3 June 2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0028-05

磷酸盐溶液中碳纤维表面电化学改性

曹海琳, 黄玉东*, 张志谦, 孙举涛
(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 对比研究$(NH_4)_2HPO_4$和$NH_4H_2PO_4$两种不同电解质对碳纤维电化学改性效果的影响。通过拉丁方试验,研究了各改性参数对纤维表面改性效果的影响程度,采用XPS、AFM、BET技术对纤维表面化学组成、形貌及其比表面积的变化进行了表征分析。结果表明:以$(NH_4)_2HPO_4$为电解质处理时改性效果主要受相对电流密度的影响,而以$NH_4H_2PO_4$为电解质时电解液浓度是最主要的影响因素;在$(NH_4)_2HPO_4$电解液中,纤维表面氧化刻蚀温和,改性效果显著,层间剪切强度可提高到79.8 MPa,而在$NH_4H_2PO_4$电解液中,纤维表面受到较强烈氧化刻蚀,本体强度损失较大,复合材料层间剪切强度仅能提高到70.8 MPa。

关键词: $(NH_4)_2HPO_4$; $NH_4H_2PO_4$; 电化学改性; 碳纤维
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF CARBON FIBERS IN AQUEOUS PHOSPHATE

CAO Hailin, HUANG Yudong*, ZHANG Zhiqian, SUN Jutao
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effects of electrochemical treatment of carbon fibers in different aqueous phosphate were investigated. The Latin square experiment was used to optimize the treatment parameters. The chemical components, morphology and specific area of fibers surface were characterized by using XPS, AFM and BET technique. The results indicate that the specific current density and the electrolyte concentration are the significant factors in fiber surface treatment in $(NH_4)_2HPO_4$ and $NH_4H_2PO_4$ solutions, respectively. The effect of modification is very outstanding in $(NH_4)_2HPO_4$ solution because the oxidation and corrosion are moderate, and the ILSS of its composite is increased to 79.8 MPa. Whereas the effect of modification is difficult to control in $NH_4H_2PO_4$ solution due to the drastic oxidation and corrosion, the tensile strength of the bulk fiber is damaged greatly and the ILSS of its composites is increased only to 70.8 MPa.

Keywords: $(NH_4)_2HPO_4$; $NH_4H_2PO_4$; electrochemical treatment; carbon fiber

碳/酚醛复合材料具有高比强度、高比模量和优异的耐烧蚀性能,被广泛应用于国防战略武器装备、航空航天及民用等领域[1]。复合材料的性能不仅依赖于增强体材料和基体树脂的性能,而且与两者之间的界面性能密切相关[2,3]。碳纤维表面为乱层石墨结构,呈化学惰性,活性表面积小,表面自由能低,与树脂基体结合较弱,复合材料界面性能差,限制了复合材料优异性能的发挥[4]。因此对碳纤维表面进行改性是进一步提高复合材料综合性能的迫切要求,同时也是实现国防战略武器装备现代化和国产化的保证。

电化学改性技术是碳纤维表面改性技术中最具有实用价值的技术之一,也是目前唯一实现工业化应用的技术。电化学改性所用的电解质种类繁多,可以是不同的酸、碱和盐[5~9]。其中盐类电解质处理过程较为温和,改性效果显著,受到普遍的关注,在工业化改性处理中应用较多,但因电解质组成多为公司机密,报道较少。在盐类电解质中铵盐不含金属离子,不会在改性处理后的纤维表面残留金属杂质,同时用其做电解质可在纤维表面引入含氮官能团,促

收稿日期: 2003-07-14; 收修改稿日期: 2003-10-23
基金项目: 哈尔滨工业大学校基金资助(HIT.2002.57)
通讯作者: 黄玉东,教授,研究方向:先进聚合物基复合材料性能设计与优化研究 E-mail: huangyd@hit.edu.cn

进界面的粘接,提高改性效果[10, 11]。因此,目前对碳纤维在铵盐电解质中进行电化学改性研究较多,但多集中于碳酸氢铵体系,其它铵盐体系研究甚少。

本文中采用$(NH_4)_2HPO_4$和$NH_4H_2PO_4$两种磷酸盐体系对碳纤维进行电化学改性处理,通过对纤维电化学改性工艺因素的评价、碳纤维/酚醛复合材料ILSS的分析及纤维表面性能的表征,探索不同的磷酸盐电解体系对纤维电化学改性效果的影响规律。

1 实 验

1.1 实验原材料

PAN基高强碳纤维,吉林碳素厂提供。615# 酚醛树脂,北京材料工艺研究所提供。$(NH_4)_2HPO_4$(分析纯),沈阳市试剂二厂,$NH_4H_2PO_4$(分析纯),沈阳市试剂三厂。

1.2 电化学改性处理

首先对碳纤维进行去涂层操作,采用索氏抽提器以丙酮为提取液在80℃连续抽提72 h,然后于100℃烘干3 h,以除去纤维表面的纺织型涂层,确保电化学改性效果。

将去掉涂层的碳纤维平行缠绕在一长度固定的玻璃取向框上,浸入不同的电解液,按不同的工艺参数进行电化学改性处理,处理后采用蒸馏水进行表面清洗,以除去表面粘附的电解质离子,然后在100℃的真空干燥箱中干燥3 h。

1.3 碳纤维/酚醛复合材料的制备

首先用酚醛树脂的乙醇溶液反复多次浸润碳纤维,然后在室温下放置24 h,以除去乙醇溶剂制成预浸料,然后将此预浸料放入热压模具,按图1所示固化工艺制备复合材料。

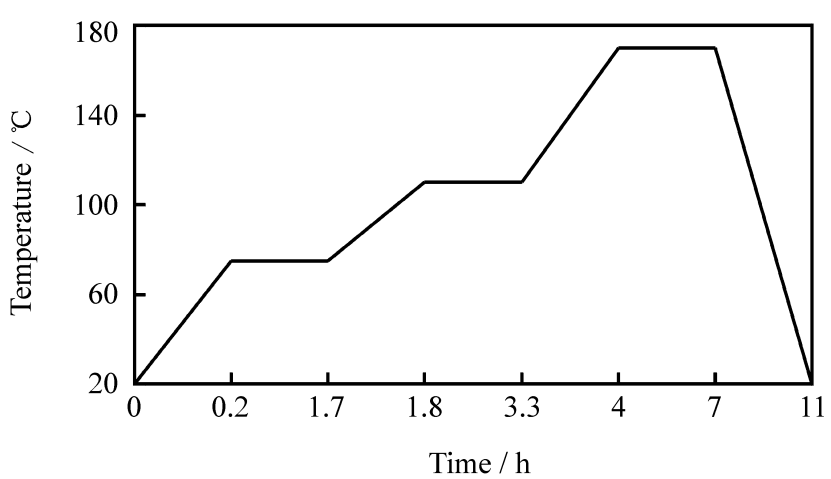


图1 碳纤维/酚醛复合材料成型工艺示意图

Fig. 1 Sketch of the manufacture processing of CF/phenolics composites

1.4 碳纤维及其复合材料性能表征

采用英国VG公司的ESCA Lab220i型X-射线光电子能谱仪(XPS)对碳纤维表面的元素含量进行测试。采用美国DI公司的Nanoscope-IIIA型原子力显微镜(AFM)分析改性前后纤维表面形貌的变化。用美国Quantachrome公司的表面分析仪,分析碳纤维改性前后比表面积的变化。

用WD-1型电子万能实验机按照GB 3357-82标准测试碳纤维/酚醛树脂复合材料的层间剪切强度ILSS。

2 结果与讨论

2.1 电化学改性参数的评价

在对碳纤维电化学改性处理进行了一定的理论与实验研究的基础上[11, 12],设计三因素三水平的拉丁方实验,研究电化学改性处理中各参数对处理效果的影响规律,因素与水平如表1所示。按$L_9(3^4)$实验表进行试验,结果如表2、表3所示。

表1 拉丁方实验因素与水平表

Table 1 The factor and level design of the Latin squares experiment

Factor	Electrolyte concentration w/%	Time t/min	Current density (I/m)/(mA·g^{-1})
Level 1	3	1	70
Level 2	5	2	150
Level 3	7	3	200

注:w为质量分数。

表2 $(NH_4)_2HPO_4$电解液中电化学改性拉丁方试验结果

Table 2 Results of the Latin squares experiment in $(NH_4)_2HPO_4$ solution

Factor	w/%	t/min	(I/m)/(mA·g^{-1})	ILSS/MPa	Resin content/%
1				60.02	
2				69.50	
3				76.48	
4				62.65	
5		$L_9(3^4)$		69.19	35±1
6				68.33	
7				70.76	
8				69.76	
9				66.15	
Ⅰ	208.0	195.4	200.1		
Ⅱ	200.2	208.5	198.3		
Ⅲ	202.7	207.0	216.4		
R	5.3	13.1	18.1		

注:未处理碳纤维复合材料的ILSS为52.93 MPa, ILSS值的误差为±0.3%。

表3　$NH_4H_2PO_4$ 电解液中电化学改性拉丁方试验结果

Table 3　Results of the Latin squares experiment in $NH_4H_2PO_4$ solution

Factor	w/%	t/min	(I/m)/(mA·g^{-1})	ILSS/MPa	Resin content/%
1				55.07	
2				61.24	
3				61.84	
4				53.28	
5		$L_9(3^4)$		61.86	35±1
6				55.86	
7				65.94	
8				68.81	
9				63.55	
Ⅰ	178.15	174.29	179.74		
Ⅱ	171.0	191.91	178.07		
Ⅲ	198.3	181.25	189.64		
R	27.3	17.62	11.57		

注:未处理碳纤维复合材料的ILSS为52.93 MPa, ILSS值的误差为±0.3%。

由表2、表3可见,以$(NH_4)_2HPO_4$溶液为电解液进行改性处理时,各因素对复合材料ILSS的影响程度依次为: I/m> t> w,其最佳参数组合为: 200 mA/g, 2 min, 3%。采用最佳参数进行改性处理,复合材料ILSS可达79.8 MPa。当以$NH_4H_2PO_4$溶液为电解液进行改性处理时,各因素对复合材料ILSS的影响程度的次序为: w> t> I/m,其最佳参数组合为: 200 mA/g, 2 min, 7%,此参数下复合材料的ILSS值为70.8 MPa。

由此可见,在$(NH_4)_2HPO_4$溶液中对ILSS的影响最显著的因素是相对电流密度(I/m),而在$NH_4H_2PO_4$溶液中最显著的影响因素是电解液的浓度(w)。这是因为$(NH_4)_2HPO_4$溶液呈弱碱性,其pH值大约为8,而$NH_4H_2PO_4$溶液显酸性,其pH值大约为4。碳纤维在电化学改性过程中纤维表面主要发生了电解氧化反应,在中性或碱性介质下,氧化反应较为温和,而在酸性介质条件中,氧化反应剧烈,而且随着酸性的增强,剧烈程度会不断加强。因此,在酸性介质中介质的浓度,即酸性的强弱对电化学改性效果的影响最显著。

此外,由两种介质中最佳参数处理的复合材料ILSS值比较可知,以$(NH_4)_2HPO_4$为电解质处理效果较好,说明相对温和的改性处理更有利于复合材料的界面性能的改善。

2.2　电化学改性对碳纤维表面性能的影响

为了进一步探讨电解质种类对电化学改性效果的影响,对最佳参数改性前后纤维表面性能进行了表征分析,其中纤维表面XPS测试结果如表4所示。

由表4可见,经过电化学改性处理后,碳纤维表面氧、氮元素的含量增加,其中氮元素含量增加显著,说明改性处理可以在纤维表面引入含氧、含氮的官能团,纤维表面确实受到氧化,同时电解质中的铵根离子参与了纤维表面的化学反应。此外,以$NH_4H_2PO_4$溶液为电解质改性处理的碳纤维氧化程度较$(NH_4)_2HPO_4$电解质处理的稍高,而且含氮官能团含量较大,这与酸性介质促进纤维表面氧化反应的分析相符,含氮官能团的引入主要是电解质中的铵根离子与纤维表面反应性官能团(如羧基、羟基等)进行反应所致。

表4　碳纤维表面元素含量分析

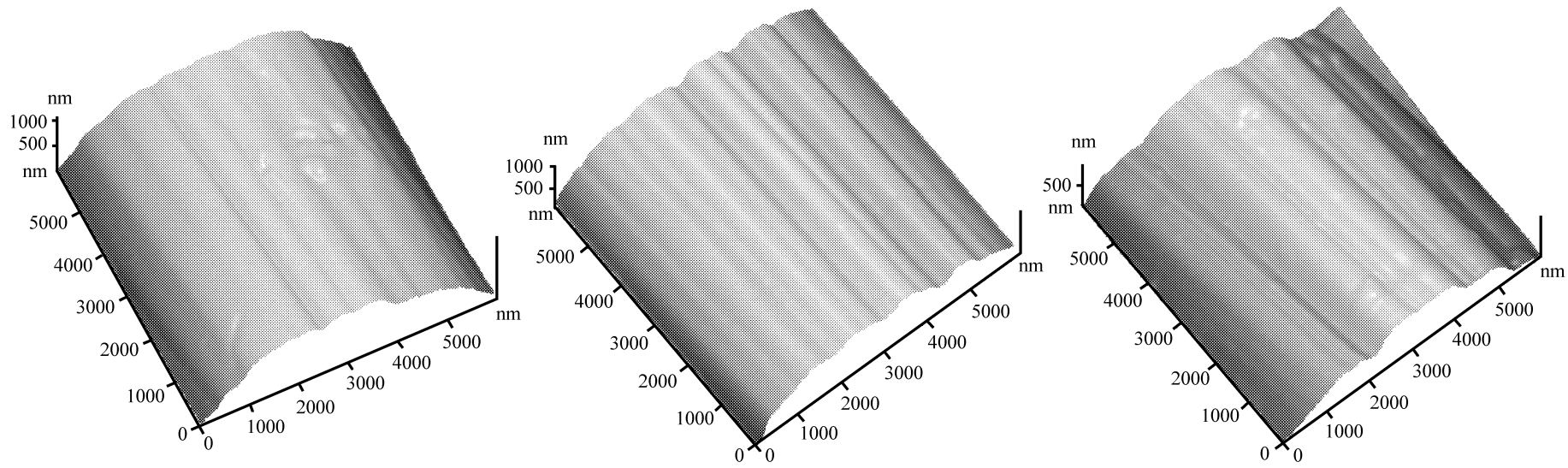
Table 4　Analysis of element content on the surface of carbon fibers

Condition	Element atomic fraction/%		
	C	O	N
Untreated	84.9	12.2	2.9
$(NH_4)_2HPO_4$	67.2	17.8	5.0
$NH_4H_2PO_4$	65.4	18.5	6.1

氮、氧元素含量的增加有利于提高纤维表面极性,改善树脂与纤维之间的浸润性和粘接性能,复合材料界面粘接强度提高。但是界面性能的发挥受多种因素的影响,与纤维表面官能团含量并不是简单的线性关系,因此虽然纤维在$NH_4H_2PO_4$电解质中的氧化程度较高,官能团含量较多,但其复合材料界面性能却不如$(NH_4)_2HPO_4$电解质处理的。

对纤维表面形貌进行AFM分析,结果如图2所示。由图2可见,未处理的碳纤维表面较为光滑,沿纤维轴有微小沟槽。而经过电化学改性处理后,纤维表面变得粗糙,沟槽加深加宽,表面凹凸程度增大,这有利于纤维与树脂间机械绞和作用的发挥,有利于复合材料界面强度的改善。同时,由图2(b)、2(c)的比较发现,两种电解质最佳参数下改性处理后,纤维表面粗糙程度相近,其中$NH_4H_2PO_4$电解质处理的纤维表面沟槽较大较宽,而$(NH_4)_2HPO_4$电解质处理的沟槽较窄较多。

为了进一步分析纤维表面形貌的变化规律,对纤维比表面积进行表征,其结果如表5所示。



(a) Untreated (b) $(NH_4)_2HPO_4$ (c) $NH_4H_2PO_4$

图 2 碳纤维表面形貌的 AFM 图像

Fig. 2 AFM photographs of carbon fiber's surface

表 5 碳纤维比表面积分析

Table 5 Analysis of specific area of carbon fibers

Condition	Untreated	$(NH_4)_2HPO_4$	$NH_4H_2PO_4$
Specific area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	17.31	29.22	27.18

由表 5 可见, 经过电化学改性处理后碳纤维的比表面积显著增大, 这与纤维表面沟槽增多、加深相一致。其中$(NH_4)_2HPO_4$ 电解质处理的纤维比表面积大于 $NH_4H_2PO_4$ 电解质处理的, 分析其原因可能是酸性介质的存在使纤维表面氧化刻蚀反应剧烈, 刻蚀相对严重, 造成纤维表面大片片层的脱落, 影响了纤维比表面积的增大, 而$(NH_4)_2HPO_4$ 电解质较为温和, 改性处理仅使纤维表面微小沟槽增多和加深, 因此其比表面积最大。

此外, 测试改性处理前后纤维本体强度的变化发现, 在 $NH_4H_2PO_4$ 电解质中处理的纤维强度最低为 2.58 GPa, 而在$(NH_4)_2HPO_4$电解质中处理的纤维强度为 2.72 GPa, 均比未处理的纤维强度 2.82 GPa 有所下降。这与纤维表面受到不同程度刻蚀的分析是相吻合的。

综合以上分析, 当以$(NH_4)_2HPO_4$ 为电解质进行改性处理时, 纤维表面氧化和刻蚀程度适当, 复合材料 ILSS 最大, 而以 $NH_4H_2PO_4$ 为电解质进行处理时, 虽然纤维表面氧化程度较高, 但因刻蚀严重, 影响了复合材料 ILSS 大幅度提高。

3 结 论

(1) 分别以$(NH_4)_2HPO_4$ 和 $NH_4H_2PO_4$ 两种电解质对碳纤维进行电化学改性处理, 通过拉丁方实验发现, 以$(NH_4)_2HPO_4$ 为电解质进行处理时, 各参数对改性效果影响程度的大小依次为: I/m> t> w, 其最佳参数组合为: 200 mA/g, 2 min, 3%。以 $NH_4H_2PO_4$ 为电解质处理时, 各因素对改性效果的影响程度次序为: w> t> I/m, 其最佳参数组合为 200 mA/g, 2 min, 7%。

(2) $(NH_4)_2HPO_4$ 电解质较为温和, 改性处理过程中纤维表面的氧化刻蚀平稳, 改性效果显著, 复合材料 ILSS 提高 51 %, 而 $NH_4H_2PO_4$ 电解质呈酸性, 改性处理过程中纤维表面氧化刻蚀反应剧烈, 纤维表面刻蚀严重, 影响了复合材料界面性能的改善。可见, 在碳纤维电化学改性处理中易选择温和的中性电解质, 而不宜选择反应剧烈不易控制的酸性电解质。

参考文献:

[1] 吴人洁. 下世纪我国复合材料的发展机遇与挑战[J]. 复合材料学报. 2000, 17(1): 1- 4.

[2] Pamula E, Rouxhet P G. Bulk and surface chemical functionalities of type Ⅲ PAN-based carbon fiber [J]. Carbon, 2003, 41: 1905- 1915.

[3] Choi M H, 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.

[4] Severini F, Formaro L, Pegararo M, et al. Chemical modification of carbon fiber surface [J]. Carbon, 2002, 40: 735- 741.

[5] Bismarck A, Kumru M E, Springer J, et al. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems [J]. Applied Surface Science, 1999, 143: 45- 55.

[6] Akihiko Fukunaga, Shigetomo Ueda. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fiber and the interfacial bond

strengths in epoxy matrices [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60: 249- 254.

[7] Waseem S F, Gardner S D, He G, et al. Adhesion and surface analysis of carbon fibers electrochemically oxidation in aqueous potassium nitrate [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 3151- 3162.

[8] Lee J R, Kim M H, Park S J. Surface modification of carbon fibers by anodic oxidation and its effect on adhesion [J]. Key Engineering Materials, 2000, 183: 1105- 1110.

[9] Park J, Park B J. Electrochemically modified PAN carbon fibers and interfacial adhesion in epoxy-resin composite [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18: 47- 49.

[10] Alexander M R, Jones F R. Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type A carbon fibers Ⅰ: X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Carbon, 1994, 32(5): 785- 794.

[11] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦, 等. 碳纤维阳极氧化法处理对复合材料界面性能的影响[J]. 材料工程, 2000(4): 16- 18.

[12] 曹海琳、黄玉东、张志谦, 等. 碳纤维三维立体织物中纤维表面改性的均一化研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(3): 20- 23.

Ei 数据库文摘要求

据来自美国工程信息公司中国信息部在“中国地区美国工程信息公司数据库工作会议”消息, 2003 年 10 月 Amsterdam Ei 总部对 Ei 数据库收录的中国期刊和收录的条数进行了较大的调整, 其中包括: (1) Ei 核心数据库《Ei Compendex》调整了 40 多种中国期刊(进、出分别为 20 多种, 原 107 种, 现 106 种), 以后每年调整一次; (2) 对进入《Ei Compendex》的期刊, 原则上所刊登的论文全部收录。论文被收录条件: (1) 符合收录范围; (2) “Abstract”质量高; (3) 博士生以上的论文。

这次调整后, 《复合材料学报》仍是《Ei Compendex》收录刊。为了使本刊所刊登的论文尽可能多的被《Ei Compendex》收录, 在此把 Ei 对文章摘要撰写的有关要求提供给作者。

一. 写好中英文摘要的重要性

1. 中文文摘是沟通国内读者和作者之间的桥梁: 在知识爆炸的今天, 读者不可能通过直接浏览刊物的方式去获取全面的信息。只能通过专业的二次文献数据库, 检到相应文章的文摘, 再提取原文。

2. 英文文摘是作者和国际同行进行交流的必经之路: 在当今的科技领域, 英语已经成为事实上的国际交流语言。世界各国学者想追踪了解某一学科的发展情况, 多会用英文工具书、数据库进行检索。

二. 如何写好中英文摘要

1. 文摘应包含正文的要点。一般来说, 文摘应包含研究对象(目的), 研究方法(所用的设备、材料), 结果和结论。写英文文摘时, 不能因为某些内容不好翻译就弃掉要点。
2. 文摘要尽量简短, 尽可能删掉课题研究的背景信息。
3. 文摘中出现的数据应该是最重要, 最关键的数据。
4. 不需要自己标榜自己的研究结果。
5. 二次文献信息将脱离原文而独立存在, 因此文摘中不能出现图表参数据。
6. 文摘中的内容应在正文中出现, 文摘不能对原文进行补充和修改。
7. 文摘中的缩写名称在第一次出现时要有全称(众所周知的缩写词除外)。
8. 文摘的句子应尽量简短, 主谓语要搭配。
9. 文章作者是写好文摘的最佳人选。随着科学专业的细分, 编辑人员不可能了解每一个专业, 不能就文摘关于专业知识方面的论述进行修改, 这就要求作者掌握写文摘的要领, 自己写好文摘。

三. Ei 数据库文摘要求(www. ei. org. cn)

对于科技期刊的文章, 文摘主要由三部分组成, 即: 研究的问题、过程和方法、结果。

文摘只有写得正确, 写得好, 才能起到帮助读者了解原文的作用。因此必须对文献进行认真的主题分析, 找出文献的主题概念, 正确地组织好这些主题内容, 简明准确完整地写出文摘来。

文摘最好要有具体内容, 以下是三篇不成功的文摘:

(下转第 53 页)