

AZ-1 改性碳纤维/聚三唑复合 材料界面研究

Investigation on Interface of AZ-1 Modified Carbon
Fiber Reinforced Polytriazole Composites

费 军, 扈艳红, 黄发荣, 杜 磊

(华东理工大学 特种功能高分子材料及相关技术

教育部重点实验室, 上海 200237)

FEI Jun, HU Yan-hong, HUANG Fa-rong, DU Lei

(Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and
Related Technology(Ministry of Education), East China University
of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

摘要: 研究了一种用氮丙啶处理碳纤维的方法在新型聚三唑树脂复合材料中的界面作用效果和作用机理。用硝酸氧化处理碳纤维, 再引入分子结构中含氮丙啶环的化合物 AZ-1, 通过化学手段对碳纤维进行改性。结果表明, 经改性后碳纤维增强聚三唑树脂复合材料比未处理复合材料的层间剪切强度提高 86%。AFM, SEM 和接触角测试表明化学改性增加了碳纤维的表面粗糙度和极性, 提高了碳纤维与聚三唑树脂间的界面黏结; XPS 测试进一步证明, 碳纤维经硝酸氧化处理后, 在纤维表面生成了酸性基团; AZ-1 中的氮丙啶环常温下可在氧化了的碳纤维表面开环, 形成胺基类化合物, 改善了与聚三唑基体之间的界面作用。

关键词: 界面改性; 碳纤维; 聚三唑

中图分类号: TQ342.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)08-0036-06

Abstract: Interface modification effect and mechanism of novel polytriazole-matrix composites with the treatment of carbon fiber by aziridine were studied. The carbon fibers were modified by nitric acid oxidation followed with introduction of the coupling agent AZ-1 containing aziridine ring. The results showed that the interlaminar shear strength (ILSS) of treated carbon fiber/polytriazole composites was improved almost by 86% compared with untreated composites. AFM, SEM and contact angles characterizations suggested chemical modification could enhance surface roughness and polarity, and improve ILSS of carbon fiber/polytriazole composites. XPS results further indicated that acidic groups were introduced onto surface after nitric acid oxidation, then the aziridine ring of AZ-1 would be opened to create amine compounds onto the surface of oxidized carbon fiber at room temperature, which improved effects of the interface between polytriazole and carbon fiber.

Key words: interface modification; carbon fiber; polytriazole

2002 年, 华东理工大学研发了一类新型聚三唑树脂体系^[1-3], 并制备了一系列有新特性的树脂基复合材料。但由于碳纤维表面能低^[4,5], 与树脂基体浸润性差, 从而影响了复合材料整体性能的发挥^[6]。碳纤维的表面改性一直是近 20 年来复合材料领域中的重要课题, 除表面物理改性外, 化学改性的效果甚微^[7]。碳纤维表面的上浆剂主要针对常用的环氧树脂体系, 对某些新型树脂体系适应性差^[8,9]。

硝酸氧化碳纤维是一种常用的碳纤维表面处理技术, 可以去除碳纤维表面上浆剂, 并引入含氧基团。

C. U. Pittman 等^[10]用硝酸氧化碳纤维引入羟基及羧基等含氧基团, 并改善了碳纤维与环氧树脂及聚氨酯树脂的黏结性。含氮丙啶环类化合物反应活性高, 可在室温与羧基及羟基发生交联反应, 已被开发成为新型交联剂^[11,12]。

本工作针对碳纤维增强的聚三唑树脂基复合材料的界面问题, 研究采用硝酸氧化处理碳纤维, 再用含氮丙啶环化合物 AZ-1 反应连接到经氧化的碳纤维表面, 改进了碳纤维增强聚三唑复合材料的界面黏结性能^[13]。用 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜

(AFM)、接触角和层间剪切强度等分析表征了硝酸氧化处理及 AZ-1 表面处理剂的作用机理及效果。

1 实验

1.1 实验材料

T300 碳纤维三维编织布 (Carbon Fiber, CF), 日本东丽公司, 纤维抗拉强度为 3.53GPa, 拉伸模量 230GPa, 直径为 $7\mu\text{m}$; 聚三唑树脂预聚液 (Polytriazole, PTA), 实验室自制, 其主要结构如图 1 所示; 含氮丙啶环化合物 AZ-1, 自制; 硝酸, 上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯, 浓度为 65%~68%。

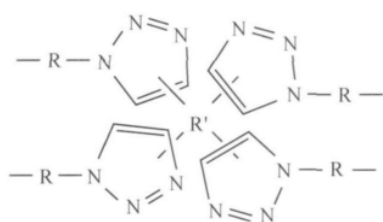


图 1 聚三唑结构式
Fig. 1 Structure of PTA

1.2 实验方法

硝酸氧化碳纤维布: 室温下将碳纤维布浸渍于浓硝酸中, 分别处理不同时间 (0~80min)。取出后, 用去离子水对碳纤维多次浸泡冲洗, 直至 pH 值为 6.0~6.5。取出, 晾干待用。

处理剂 AZ-1 处理炭布: 将占炭布 0%~5% (质量分数, 下同) AZ-1 溶于丙酮中配成溶液, 浸泡碳纤维 3h, 晾、烘干使丙酮挥发。

复合材料制备: 将处理好的碳纤维布浸泡在适量的聚三唑树脂预聚液中, 胶含量为 35%, 待胶液完全吸附, 丙酮基本挥发后在真空烘箱中继续抽除溶剂 3h。将浸好胶的炭布裁剪、铺层, 置于平板硫化机中, 按照文献[1]的工艺热压固化成型, 制得厚度大约为 2mm 的复合材料。

1.3 检测分析

采用 DXLL-5000 型电子拉力机进行复合材料剪切强度和弯曲强度的测试; 采用 Thermofisher ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 进行碳纤维表面元素测定, 以 $C_{1s}=284.6\text{eV}$ 为基准进行结合能校正; 采用 JSM6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM), NanoScope III a MultiMode 型原子力显微镜 (AFM) 获取复合材料断面及碳纤维表面形貌; 采用 JC2000D 型接触角分析仪测试接触角, 水作为浸润液。

2 结果与讨论

2.1 硝酸处理

由于碳纤维表面的上浆剂主要成分是环氧类化合物, 影响了纤维与聚三唑树脂间的黏结, 因此首先采用浓硝酸浸泡氧化去除上浆剂的方法, 去除炭布表面的上浆剂。硝酸浸泡后, 将纤维处理烘干后称重发现, 碳纤维有明显的失重现象, 而且随着时间的增加, 碳纤维失重越来越明显, 结果如图 2 所示。分析认为, 碳纤维表面在硝酸处理过程中会发生强氧化作用, 上浆剂会被部分刻蚀造成纤维的失重^[14]。

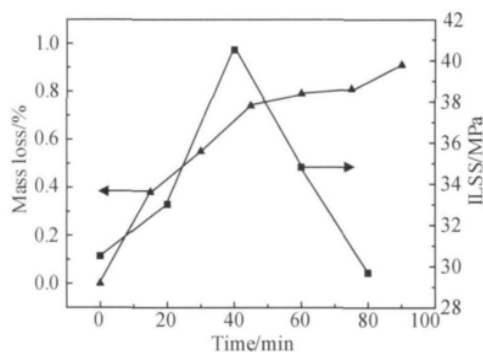


图 2 复合材料剪切强度及碳纤维失重与硝酸处理时间的关系
Fig. 2 Relationship between time (nitric acid) and ILSS, mass loss

如果处理时间过长, 纤维本身也会遭到氧化破坏而失重, 甚至引起强度的下降。由图 2 可知, 随着处理时间的增加, 复合材料的层间剪切强度逐渐升高, 到 40min 时出现拐点。即 40min 时, 强度达到最高值 40.24MPa, 但随后就开始下降, 在 60min 时下降到 34.78MPa, 80min 时强度甚至低于未处理纤维的空白值。结合碳纤维不同浸泡时间时的失重数据, 可知此时纤维本身已经受到损伤。因此, 硝酸处理的最佳时间是 40min。

2.2 表面处理剂 AZ-1 用量

为验证表面处理剂的效用, 将 0%~5% 的 AZ-1 溶解在丙酮溶液中, 并分别浸泡硝酸处理和未处理过的碳纤维。AZ-1 的用量对复合材料的层间剪切强度的影响如图 3 所示。不论是否用硝酸预先处理碳纤维, 加入不同含量的处理剂 AZ-1, 对复合材料剪切强度的影响规律是一致的。AZ-1 用量低于 2% 时, 复合材料剪切强度随着 AZ-1 用量的增加而增大。AZ-1 用量达到 2% 时, 碳纤维增强聚三唑树脂复合材料剪切强度达到最大值, 其中硝酸处理过的复合材料剪切强度达到 56.8MPa, 比未处理碳纤维增强聚三唑树脂

基复合材料剪切强度增加 86%;未经硝酸处理的复合材料剪切强度达到了 42.72MPa。AZ-1 用量继续增大,游离的 AZ-1 以杂质成分出现在复合材料中,反而降低了复合材料剪切强度。表 1 为各种碳纤维增强聚三唑树脂基复合材料的力学性能。可观察到,碳纤维处理工艺对复合材料弯曲强度基本没有影响,因此,确定 AZ-1 的最佳用量为 2%。

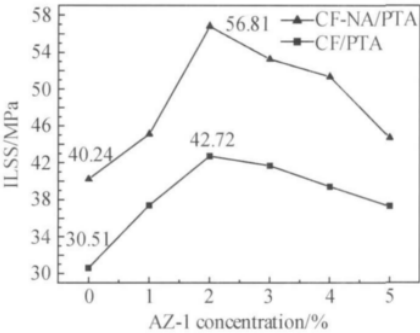


图 3 复合材料层间剪切强度与 AZ-1 浓度的关系
Fig. 3 Relationship between ILSS and AZ-1 concentration

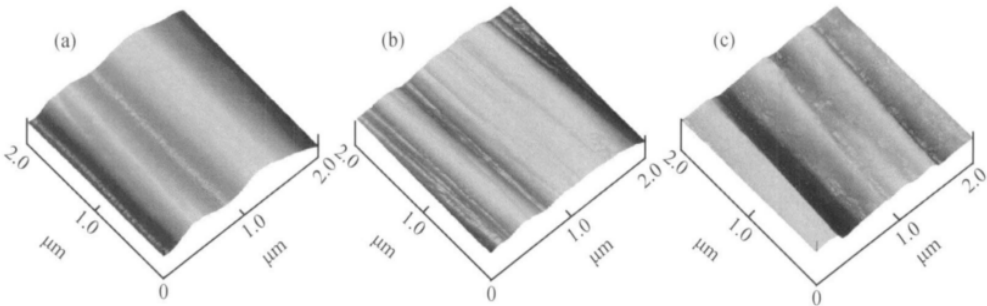


图 4 碳纤维表面三维 AFM 图 (a)未处理;(b)硝酸处理;(c)硝酸处理后 AZ-1 处理
Fig. 4 Three-dimensional AFM micrographs of carbon fiber surface
(a)CF-UT;(b)CF-NA;(c)CF-NA+AZ-1

展,表面化学键形式结合的附着物增多可实现纤维与树脂基体间更好的机械啮合作用,从而达到复合材料界面改性的目的。

在得到纤维表面三维形貌图像的同时,还能通过 AFM 分析对测试图像进行统计得到表征表面粗糙度参数:

$$r = S_{3D}/S_{2D} \tag{1}$$

式中: r 是粗糙度因子; S_{3D} 是样品三维面积即实际面积; S_{2D} 是样品二维表面即投影面积。

表 2 列出各种处理后碳纤维表面粗糙度结果。碳纤维经硝酸处理后,算术平均粗糙度 R_a 和粗糙度因子 r 都有一定程度的增加。硝酸氧化碳纤维表面,去除碳纤维表面上浆剂,并在表面形成刻蚀,增加了沟壑。偶联剂 AZ-1 处理后,在表面形成化学键,并以附着物

表 1 碳纤维增强聚三唑树脂基复合材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of CF/PTA composites

CF/PTA composite	ILSS/MPa	Flexural strength/MPa
CF-UT/PTA composite	30.51	513.83
CF-NA/PTA composite	40.24	507.86
CF-NA+AZ-1/PTA composite	56.81	534.92

Note: CF-UT:untreated CF; CF-NA:CF treated by nitric acid oxidation for 40min; CF-NA+AZ-1:CF treated by nitric acid oxidation for 40min, followed by reaction with 2%AZ-1.

2.3 作用机理分析

2.3.1 碳纤维表面形貌

采用 AFM 分析碳纤维处理前后的表面形貌如图 4 所示。可以看到,未经任何处理的碳纤维表面光滑、平整,表面的沟壑深度较浅。经过硝酸处理后,纤维表面不光滑、不平整,粗糙程度有一定程度的增大,形成了一定的沟壑。偶联剂加入后,粗糙程度进一步增大,沟壑现象分布在碳纤维表面,并出现附着物。表面沟壑的增加有利于树脂基体在纤维表面更好地浸润和铺

形式存在碳纤维表面,故而 R_a 和 r 进一步增加。

表 2 碳纤维表面粗糙度

Table 2 Surface roughness of CF

Sample	R_a /nm	$S_{2D}/\mu m^2$	$S_{3D}/\mu m^2$	r
CF-UT	53.155	4.000	4.290	1.072
CF-NA	60.147	4.000	4.768	1.192
CF-NA+AZ-1	81.038	4.000	4.885	1.221

2.3.2 碳纤维与水接触角分析

表 3 列出碳纤维接触角分析结果。在未处理状态下,碳纤维表面与水的接触角为 88.12° ;经过硝酸处理后,纤维的接触角变小;硝酸及 AZ-1 处理后,接触角进一步降低,碳纤维表面对水的浸润能力增加,表面极性增加。

表 3 碳纤维接触角

Table 3 Contact angle of CF

Sample	Contact angle/(°)
CF-UT	88.12
CF-NA	84.21
CF-NA+AZ-1	68.87

2.3.3 复合材料界面状态

碳纤维经处理后复合材料断面形貌如图 5 所示。上半部分 3 张图是碳纤维横向截面图,下半部分 3 张图是纵向截面图。横向截面上,未经过处理碳纤维表

面比较光滑,黏附的树脂比较少。经过硝酸处理后,碳纤维与树脂空隙小,排布比较严密。硝酸处理再经 AZ-1 处理后,碳纤维与树脂紧密联系在一起,基本没有空隙,两相没有分离,纤维与树脂黏结状态最好。纵向截面上,未经处理碳纤维有大量裸纤维拔出。碳纤维经硝酸处理后,拔出纤维上黏有的碎屑较多,没有裸纤维拔出,纤维与树脂黏结性较好。从以上现象可以判断,碳纤维经过硝酸处理后,碳纤维与树脂黏结状态有较大程度的改善,但有空隙存在。经硝酸及 AZ-1 处理后,碳纤维与树脂黏结状态最好。

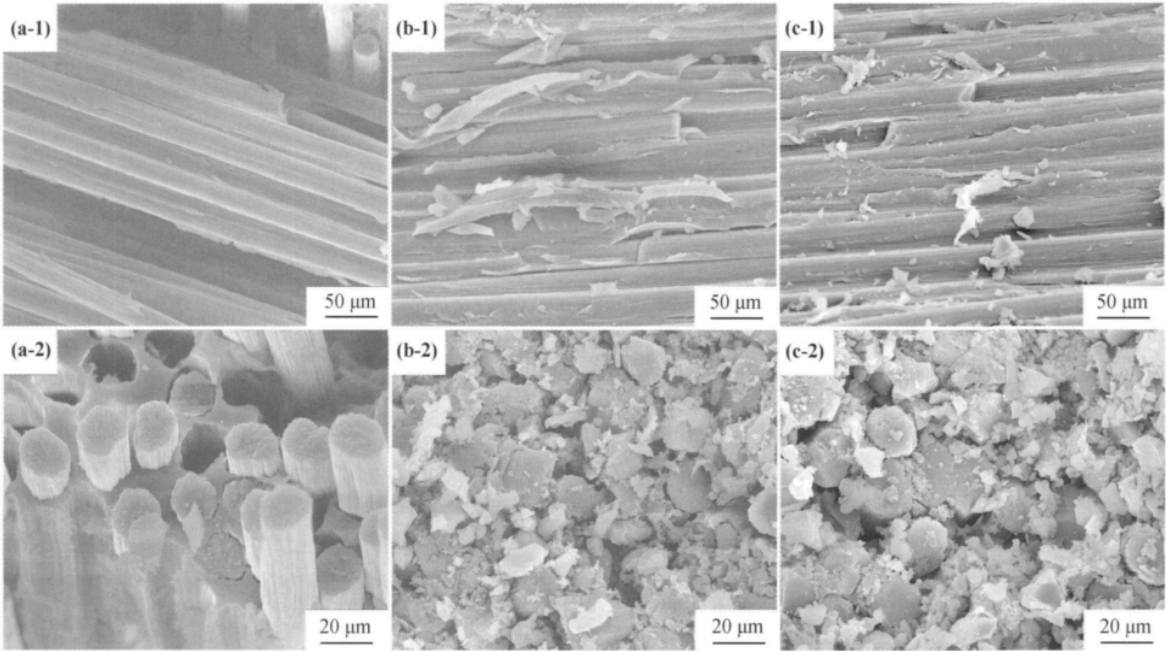


图 5 碳纤维经三种处理后复合材料断面 SEM 图

(a)未处理;(b)硝酸处理;(c)硝酸处理后 AZ-1 处理;(1)横向截面;(2)纵向截面

Fig. 5 SEM images of composite fractural with three treatments of CF

(a)CF-UT;(b)CF-NA;(c)CF-NA+AZ-1;(1)horizontal cross-section;(2)vertical cross-section

2.3.4 化学作用分析

为进一步研究机理,对碳纤维表面进行 XPS 分析。表 4 列出处理前后碳纤维表面元素分布状况。与未作处理的碳纤维表面元素化学状态相比,硝酸氧化处理之后碳纤维表面的 C_{1s} 含量下降, O_{1s} 略有增加,

而 N_{1s} 的含量明显提高, O/C 及 N/C 的比例明显增加,表面活性增强^[15];AZ-1 处理后,因自身有 C, N 元素, C_{1s}, N_{1s} 含量提高; O_{1s} 含量相对下降。

对碳纤维表面的 C_{1s} 和 N_{1s} 窄谱进一步作分峰拟合,对比处理前后 T300 表面 C 元素和 N 元素结合能的变化,研究处理前后 T300 表面化学结构的变化。

表 5 列出处理后碳纤维表面 C_{1s} 官能团的分布状况,经过硝酸预处理后,碳纤维表面的—C—C(H), —C—O—C(H)比例减少,出现羧基、羰基。根据文献[14]可知,碳纤维表面上浆剂被硝酸腐蚀掉,故而环氧基量减少。且碳纤维表面被硝酸氧化,引入了羧基、羟基和羰基等含氧基团^[13]。加入 AZ-1 后,羧基量、羟基量减少,—C—N—的量有了大幅度的增加。

表 4 碳纤维表面元素分布

Table 4 Distribution of various elements for the CF surface

Sample	Atom fraction/%		
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}
CF-UT	67.74	27.33	4.92
CF-NA	63.48	28.95	7.90
CF-NA+AZ-1	67.26	21.75	11.46

表 5 处理后碳纤维表面 C_{1s}分析(原子分数/%)
Table 5 C_{1s} analysis of treated CF surface(atom fraction /%)

Sample	—C—C(H) 284.6eV	—C—N— 285.6eV	—C—O—C(H) 286.4eV	—C=O 287.7eV	—COOH 288.5eV	π→π* 289.6eV
CF-UT	30.02	5.04	29.82	0	0	2.86
CF-NA	23.93	7.08	24.62	2.84	3.7	1.31
CF-NA+AZ-1	31.93	16.88	9.12	6.13	2.4	0.8

表 6 列出处理后碳纤维表面 N_{1s}的官能团分布状况,经过硝酸处理后,R—NO,R—NO₂和 R—NO₃含量增加,仲胺基量相对减少,表明碳纤维被硝酸氧化。加入 AZ-1 后,胺基含量明显增加。

表 6 处理后碳纤维表面 N_{1s}分析(原子分数/%)
Table 6 N_{1s} analysis of treated CF surface(atom fraction /%)

Sample	R—NH ₂ 398.6eV	R—NH—C 400.2eV	R—NO 402.5eV	R—NO ₂ 405.6eV	R—NO ₃ 407.6eV
CF-UT	0.23	4.05	0.64		
CF-NA	0.24	3.26	0.76	2.46	1.18
CF-NA+AZ-1	1.22	5.1	1.74	0.46	2.94

综上所述,硝酸处理碳纤维可在碳纤维表面引入含氧基团;再加入 AZ-1 后,羧基、羟基含量相对减少,R—NH—C 含量增加,这是含氮丙啶环化合物在常温下与羧基、羟基发生开环反应的结果^[16]。

碳纤维表面极性增加机理为硝酸氧化碳纤维,引

入羧基、羟基等含氧基团;AZ-1 可与碳纤维表面含氧基团生成仲胺基化合物。另外,仲胺基可与三唑环上的氮形成氢键合作用^[17]。

改善碳纤维与聚三唑树脂黏结性能的化学机理如图 6 所示。

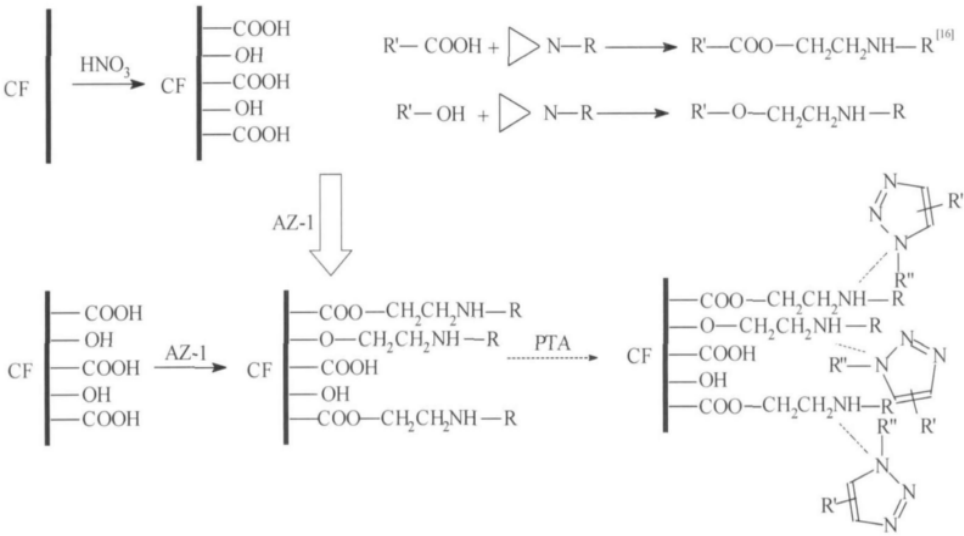


图 6 CF/PTA 复合材料界面改性机理
Fig. 6 Interface modification mechanism of CF/PTA composite

3 结论

(1)碳纤维处理最佳工艺:首先在硝酸(65%~68%)中浸泡 40min,去离子水冲洗至 pH 值不变;其次用 2%AZ-1 溶在丙酮中常温下浸泡碳纤维 3h。与未处理碳纤维增强聚三唑复合材料相比,经过处理后

的碳纤维增强聚三唑复合材料的层间剪切强度提升了 86%,弯曲强度基本保持不变。

(2)经 AFM,SEM 和接触角分析可知:碳纤维表面经硝酸及 AZ-1 处理后,碳纤维表面粗糙度增加,接触角变小,表面极性增加,碳纤维与聚三唑树脂黏结状态明显改善。

(3)经 XPS 分析可知:硝酸浸泡碳纤维后,在碳纤维表面增加含氧酸性基团。含氧基团可以与引入的 AZ-1 在常温下快速发生开环反应,形成胺基化合物,增加表面极性。初步分析形成的仲胺基可与三唑环上的氮形成氢键合作用。

参考文献

- [1] LUO Yong-hong, HU Yan-hong, WAN Li-qiang, et al. Cure kinetics study of the polymerization of N,N,N,N-tetrapropargyl-p, p'-diamino diphenyl methane with 1,1 bezidomethyl-4,4'-biphenyl [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1): 170—173.
- [2] WAN Li-qiang, LUO Yong-hong, XUE Liang. Preparation and properties of a novel polytriazole resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 1038—1042.
- [3] WAN Li-qiang, TIAN Jian-jun, HUANG Fa-rong, et al. Synthesis and characterization of a novel polytriazole[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2007, 44(2): 175—181.
- [4] MITSUI MASAKAZU, FUKUZAWA KIMIO, NUMAO TATSUYA, et al. Relations between surface roughness indexes and bond strength between CFRP sheets and concrete[J]. Journal of the Society of Materials Science, 2000, 49(6): 685—691.
- [5] 王斌, 金志浩, 丘哲明. 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.
- [6] 黄玉东, 曹海琳, 邵路, 等. 碳纤维复合材料界面性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(1): 19—24.
- [7] XU Bing, WANG Xiao-shu, LU Yun. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2695—2701.
- [8] JANG J, YANG H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(9): 2297—2303.
- [9] 肇研, 段跃新, 肖何. 上浆剂对碳纤维表面性能的影响[J]. 材料工程, 2007, (增刊 1): 121—126.
- [10] PITTMAN C U, GARDNER S D. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine [J]. Carbon, 1997, 35(3): 317—331.
- [11] 瞿金清, 罗春晖, 陈焕钦. 水性聚氨酯-丙烯酸酯的交联改性及涂膜性能[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(6): 53—57.
- [12] ZBIGNIEW CZECH. New generation of crosslinking agents based on multifunctional methylaziridines[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(1): 49—58.
- [13] CHANG OK KIM, SUNG JU CHO, JOON WON PARK. Hyperbranching polymerization of aziridine on silica solid substrates leading to a surface of highly dense reactive amine groups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(2): 374—378.
- [14] SHIM JAE NOON, PARK SOO JIN, RYU SEUNG KON. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1635—1642.
- [15] 石峰晖, 代志双, 张宝艳. 碳纤维表面性质分析及其对复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(3): 43—47.
- [16] 王学武, 张明南. 氮丙啶化合物化学及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009. 125—130.
- [17] LI Chun-mei, FINN M G. Click chemistry in materials synthesis. II. acid-swellable crosslinked polymers made by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(19): 5513—5518.

基金项目:上海市重点学科资助项目(B502)

收稿日期:2011-01-15;修订日期:2011-05-05

作者简介:费军(1985—),男,硕士研究生,从事碳纤维增强新型树脂基复合材料界面研究,联系地址:上海华东理工大学材料学院(200237), E-mail: holidayresortfeifei@hotmail.com

(上接第 35 页)

- [11] CHANG Y C, HUNG T H, CHEN H M, et al. Viscous flow behavior and thermal properties of bulk amorphous Mg₅₈Cu₃₁Y₁₁ alloy[J]. Intermetallics, 2007, 15(10): 1303—1308.
- [12] WEI L Y, DUNLOP G L, WESTGEN H. The intergranular microstructure of cast Mg-Zn and Mg-Zn-rare earth alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(8): 1947—1955.
- [13] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results[J]. Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1951, 64(1): 747—753.
- [14] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. Journal

of the Iron Steel Institute, 1953, 174(1): 25—28.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2007CB613704);国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(50725413);重庆市科技攻关计划资助项目(cstc2008AB4114);重庆市科委资助项目(2010CSTC-HDLS)

收稿日期:2010-03-31;修订日期:2011-04-05

作者简介:王敬丰(1971—),男,教授,博士,现从事镁合金材料方面的研究工作,联系地址:重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心(400030), E-mail: jfwang@cqu.edu.cn