

中间相沥青基碳纤维表面特性和界面粘结性能

陈晓妍¹, 刘千立², 戴晶滨², 王晓蕾², 田杰², 王绍凯¹, 李敏¹, 顾轶卓¹

(1.北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100191;2.上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

摘要:针对高模量、高热导率中间相沥青基碳纤维复合材料界面性能弱等瓶颈问题,深入研究该类纤维表面特性及其与树脂的界面粘结性能。选取3种典型中间相沥青基碳纤维,测试分析其微观形貌、表面能和极性分量、表面元素种类与含量,利用微脱黏方法表征中间相沥青基碳纤维与环氧树脂的界面剪切强度。研究结果表明:中间相沥青基碳纤维表面均存在明显沟槽结构,但其呈化学惰性,选用的中间相沥青基碳纤维与环氧树脂界面剪切强度最高约为 50 MPa,明显低于聚丙烯腈基碳纤维;纤维表面能越高,尤其是极性分量越高,中间相沥青基碳纤维/环氧树脂界面剪切强度越大,这些结果揭示了中间相沥青基碳纤维与树脂基体界面性能主控因素。

关键词:复合材料;中间相沥青基碳纤维;表面能;极性分量;界面剪切强度

中图分类号:TB 332

文献标志码:A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2022.06.011

Surface Characteristics and Interfacial Bonding Properties of Mesophase Pitch-Based Carbon Fibers

CHEN Xiaoyan¹, LIU Qianli², DAI Jingbin², WANG Xiaolei², TIAN Jie², WANG Shaokai¹,
LI Min¹, GU Yizhuo¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2.Shanghai Composites Science and Technology Limited Company, Shanghai 201112, China)

Abstract: Mesophase pitch-based carbon fiber composites possess high modulus, superior thermal conductivity, but weak interfacial properties. To solve these problems, the surface characteristics of mesophase pitch-based carbon fibers and the interfacial bonding properties with polymer matrix are studied in this paper. Three typical mesophase pitch-based carbon fibers are chosen as the objects, and their morphology, surface energy, polarity and dispersion components, and surface element contents are analyzed. The interfacial shear strength between the mesophase pitch-based carbon fiber and epoxy resin is characterized by micro-debonding tests. The results show that there are obvious grooves on the fiber surface, and the mesophase pitch-based carbon fiber has an inert surface. The maximum shear strength of the interface between the mesophase asphalt based carbon fiber and epoxy resin is approximately 50 MPa, which is significantly lower than that between the polyacrylonitrile based carbon fiber and matrix. The higher the surface energy of the carbon fiber is, especially the higher the polar component is, the stronger the shear strength of the interface between the mesophase asphalt based carbon fiber and epoxy resin is. These results reveal the main controlling factors of the interface performance between the mesophase pitch-based carbon fiber and polymer matrix.

Key words: composite; mesophase pitch-based carbon fiber; surface energy; polar component; interfacial shear strength

0 引言

先进复合材料具有质轻高强、可设计、易于实现结构/功能一体化等突出优势,已成为空天飞行

器主体结构材料之一^[1-2]。采用高模量碳纤维增强的复合材料具有突出的导热性能、高模量和低膨胀系等优点,在卫星、高超声速飞行器结构上具有

收稿日期:2020-11-27; 修回日期:2021-03-02

基金项目:上海航天科技创新基金(SAST2017-141)

作者简介:陈晓妍(1997—),女,硕士研究生,主要研究方向为树脂基复合材料。

通信作者:王绍凯(1982—),男,博士,副教授,主要研究方向为树脂基复合材料。

重要应用^[3]。以卫星结构板和扩热板为例,随着星载单机和电子元件功率大幅提升,该类结构除具有轻质、优异力学性能以外,还需具备快速的散热能力,因此兼具高导热和高模量的中间相沥青基碳纤维在该应用领域获得了广泛关注。

中间相沥青基碳纤维是以中间相沥青为前驱体,经纺丝、预氧化、炭化和石墨化等工序制备而成的高性能纤维增强体^[4],其石墨化程度高,石墨片层沿纤维轴向高度取向,石墨微晶尺寸大^[5-6],沿纤维轴向的热导率可高达 $1\ 000\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[7-8],同时具有高模量和低膨胀系数,可充分满足航天领域对复合材料结构尺寸稳定性和散热的需求。

然而,中间相沥青基碳纤维高度石墨化结构造成其与树脂浸润性差,界面力学性能薄弱^[9]。纤维与树脂界面性能直接决定其载荷传递效率^[10]。YUAN等^[11]对比发现,中间相沥青基短切碳纤维复合材料抗冲击性能明显低于聚丙烯腈基碳纤维复合材料,主要归因于沥青基碳纤维与基体间弱界面作用力。赵金华等^[12]研究了多种聚丙烯腈基碳纤维表面特性对其与树脂浸润性的影响,发现纤维表面能和粗糙度对其浸润性存在较大影响。同时,针对聚丙烯腈基碳纤维表面改性已开展大量研究工作^[13-16],显著提高了碳纤维与树脂的界面性能。然而,由于中间相沥青基碳纤维制造难度大、产量和应用受限,研究主要聚焦在导热复合材料上的应用,对其与树脂界面性能研究较少。目前,日本三菱、日本石墨等公司中间相沥青基碳纤维产品已非常成熟,国产中间相沥青基碳纤维也获得快速发展。因此,深入研究典型中间相沥青基碳纤维的表面特性及其与不同树脂的界面性能,对指导该类纤维适配树脂体系优选和促进其在空天飞行器结构/功能一体化复合材料上的应用具有重要研究意义。

本文选取 3 种典型的中间相沥青基碳纤维,表征分析其表面形貌、表面能与表面化学状态等,并采用微脱黏测试方法研究其与环氧树脂的界面粘结性能,为该纤维适配树脂体系优选提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料

实验用 3 种典型中间相沥青基碳纤维分别标记为 PF-1、PF-2 和 PF-3,其主要性能见表 1。2 种典型的环氧树脂:双酚 A 型环氧树脂和四缩水甘油胺

型环氧树脂,分别标记为 EP-1 和 EP-2。

表 1 中间相沥青基碳纤维性能参数

Tab. 1 Property parameters of the mesophase pitch-based carbon fibers

材料	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	直径/ μm	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
PF-1	2.05	9.81	3 267	810	0.40
PF-2	2.15	9.18	2 955	810	0.36
PF-3	2.22	10.41	2 587	942	0.27

1.2 测试方法

碳纤维表面形貌和表面粗糙度分别采用扫描电子显微镜(日本电子公司, JSM-7500)和原子力显微镜(美国 Veeco 公司, Dimension icon 型)表征。碳纤维表面化学元素种类及含量采用 X 射线光电子能谱仪(美国 ThermoFisher Scientific, ESCALAB 250)分析。

碳纤维表面能基于 Wilhelmy 吊片法采用表界张力测试仪(德国 Dataphysics, DCAT21)表征,分别测试纤维与水、甲酰胺和二碘甲烷的接触角,依据 OWRK 理论计算纤维表面能及其色散分量、极性分量,每组测试获得 3 个有效数据,取其平均值作为纤维表面能。

纤维与树脂界面粘结性能采用微脱黏方法进行表征,将树脂涂覆于纤维单丝上形成树脂微滴后固化。EP-1 树脂体系固化条件为: $130\ ^\circ\text{C}/2\ \text{h} + 150\ ^\circ\text{C}/1\ \text{h} + 180\ ^\circ\text{C}/2\ \text{h}$; EP-2 树脂体系固化条件为 $120\ ^\circ\text{C}/1\ \text{h} + 180\ ^\circ\text{C}/3\ \text{h}$ 。树脂与纤维界面剪切强度采用微脱黏测试仪(日本 Tohei Sanyon Corporation of Japan, MODEL HM410)测试,通过采集固化树脂微滴与纤维单丝剥离瞬间的剪切力,计算得到纤维与树脂间的界面剪切强度为

$$\tau = F/(\pi ld) \quad (1)$$

式中, τ 为界面剪切强度, MPa; F 为树脂剥离时的剪切力, mN; l 为树脂微滴包埋纤维长度, mm; d 为纤维直径, μm 。微脱黏测试每组取 10 个有效数据,以平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 中间相沥青基碳纤维微观形貌分析

3 种中间相沥青基碳纤维截面与表面扫描电镜照片如图 1 所示。

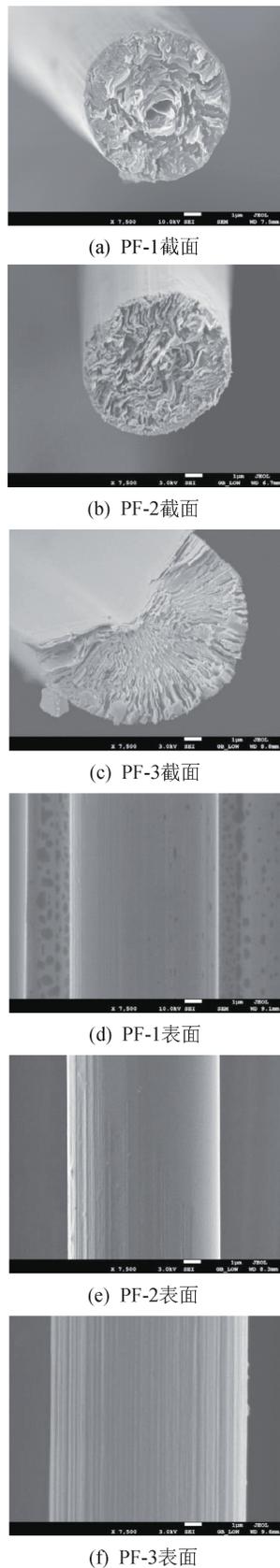


图1 中间相沥青基碳纤维的截面与表面形貌
Fig. 1 Cross-sectional and surface morphology of three types of mesophase pitch-based carbon fibers

中间相沥青基碳纤维的微观形貌特征与聚丙烯腈基碳纤维截然不同。聚丙烯腈基碳纤维截面通常呈颗粒状形貌特征,而图1可清晰观察到中间相沥青基碳纤维中的微晶结构,表明其石墨微晶晶度高、晶粒尺寸大且取向性好。同时发现,几种中间相沥青基碳纤维形貌存在较大差异,PF-1纤维截面呈圆形,微晶呈洋葱皮结构分布,且部分纤维中存在孔隙缺陷;PF-2纤维截面呈椭圆形,微晶呈平行层结构分布;PF-3纤维中存在部分扇形截面形貌,其微晶呈辐射状且存在劈裂现象,这可能由石墨化过程中的应力集中所造成,且石墨片层间作用力弱,在辐射状结构中易出现劈裂现象。由图1(d)~图1(f)3种中间相沥青基碳纤维表面形貌可知,几种纤维均存在表面沟槽结构,这些沟槽结构增加了纤维表面粗糙度,可增强纤维与树脂之间的机械啮合作用。

为进一步表征中间相沥青基碳纤维表面的粗糙度,研究采用原子力显微镜观察3种纤维表面形貌,如图2所示。

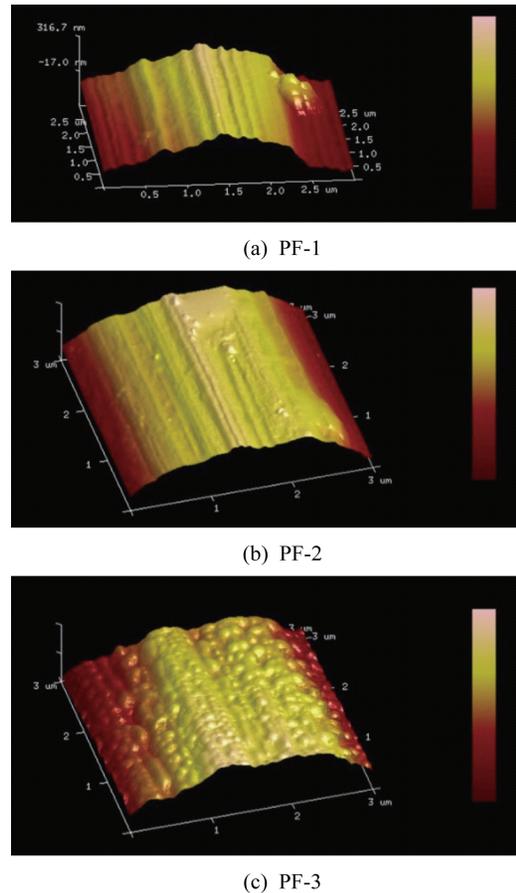


图2 中间相沥青基碳纤维表面AFM形貌
Fig. 2 AFM morphology of the mesophase pitch-based carbon fiber surfaces

图 2 中:清晰观察到纤维表面的沟槽形貌,其中 PF-1 纤维表面沟槽最明显,而 PF-3 纤维在沟槽表面可同时观察到尺寸更小的颗粒状凸起形貌。由图 2 进一步分析得到:PF-1、PF-2、PF-3 纤维表面的粗糙度分别为 31.1、19.6、20.8 nm。

2.2 中间相沥青基碳纤维表面化学特性分析

2.2.1 中间相沥青基碳纤维表面能分析

研究采用 Wilhelmy 吊片法测定了 3 种中间相沥青基碳纤维的表面能及其色散分量、极性分量,结果见表 2。从热力学角度而言,纤维表面能越大,其与树脂的浸润性越好^[11,15-16]。PF-1、PF-2、PF-3 碳纤维的表面能分别为 36.77、25.64、19.98 mN/m。PF-2 碳纤维极性分量为 14.84 mN/m,PF-1 碳纤维极性分量略低于 PF-2 碳纤维,而 PF-3 纤维的极性分量仅为 6.55 mN/m。进一步计算得到 PF-2 碳纤维极性分量占比高达 57.88%,而 PF-1 和 PF-3 碳纤维极性分量占比仅为 37.01% 和 32.78%,这与纤维表面元素和表面活性基团含量等相关。

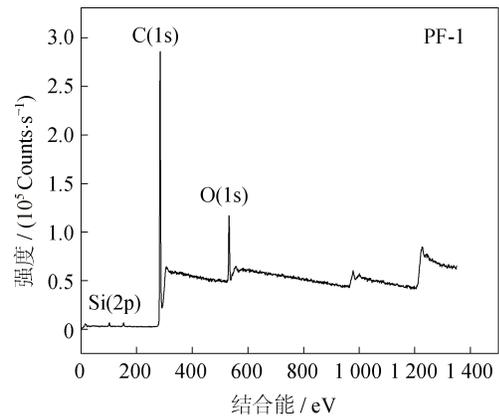
表 2 中间相沥青基碳纤维表面能测试结果

Tab. 2 Test results of the surface energy of the mesophase pitch-based carbon fibers

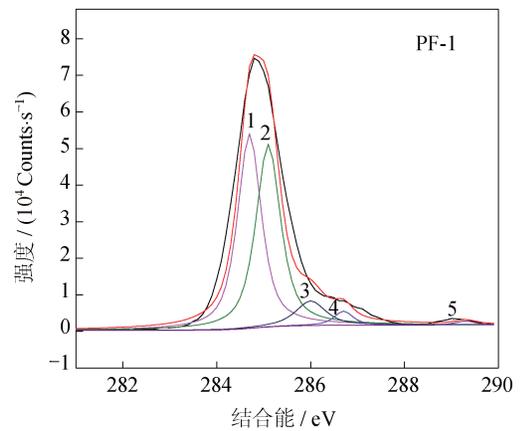
材料	表面能/ (mN·m ⁻¹)	色散分量/ (mN·m ⁻¹)	极性分量/ (mN·m ⁻¹)
PF-1	36.77	23.16	13.61
PF-2	25.64	10.80	14.84
PF-3	19.98	13.43	6.55

2.2.2 纤维表面化学元素分析

为揭示几种中间相沥青基碳纤维表面能差异的本质,进一步测试了碳纤维的 XPS 图谱,典型的中间相沥青基碳纤维 XPS 图谱如图 3 所示。由全谱图可获得 3 种纤维表面化学元素组成及其含量,结果见表 3。3 种中间相沥青基碳纤维表面均含有碳元素、氧元素和少量的硅元素,其中碳元素含量均在 85% 以上,氧元素次之,硅元素含量 3% 以下。尽管中间相沥青基碳纤维石墨化程度高,表面呈化学惰性,但纤维表面通过包覆上浆剂可改善纤维表面活性官能团数量。通常氧元素和碳元素含量比值 O/C 越高,碳纤维表面活性越高。对比 3 种纤维表面化学元素发现:PF-2 纤维表面活性最高;PF-1 纤维次之;PF-3 纤维表面活性最低。



(a) 全谱图



(b) C(1s)分峰图

图 3 PF-1 碳纤维 XPS 光电子能谱

Fig. 3 XPS spectra of PF-1 carbon fiber

表 3 中间相沥青基碳纤维表面元素分析结果

Tab. 3 Elemental analysis results of the mesophase pitch-based carbon fiber surfaces

材料	C(1s) (284.6 eV)/%	O(1s) (531.0 eV)/%	Si(2p) (102.3 eV)/%	O/C 比值/%
PF-1	89.17	9.62	1.21	10.79
PF-2	85.55	12.25	2.20	14.32
PF-3	91.86	6.80	1.34	7.40

为进一步表征分析 3 种碳纤维表面活性碳原子含量,根据不同基团中碳原子结合能的差异,将 C(1s) 峰进行分峰处理,获得碳纤维表面不同活性碳原子含量,如图 3(b)所示,分峰处理后得到 5 个峰,分别对应不同的官能团,峰值与官能团的对应结果见表 4。与氧原子结合的碳原子多为活性碳原子,即表 4 中峰值 3 至峰值 7 均为活性碳原子,如峰值 3 所代表的 $-C-OH$ 等官能团、峰值 6 所代表的 $HO-C=O$ 等官能团均具有反应活性。根据各个

峰面积占比计算得到不同活性基团的碳原子比例,同时获得纤维表面碳元素状态及活性碳原子含量。结果表明,PF-2 碳纤维表面活性碳原子占比最高,

约为 23.51%,PF-3 和 PF-1 碳纤维表面活性碳原子比例分别为 16.53% 和 10.53%,这也是 PF-2 碳纤维具有较高极性分量的主要原因。

表 4 中间相沥青基碳纤维 C(1s)分峰结果

Tab. 4 C(1 s) peak analysis results of the mesophase pitch-based carbon fibers

材料	峰值 1 284.8 eV	峰值 2 285.0 eV	峰值 3 286.1 eV	峰值 4 286.6 eV	峰值 5 287.7 eV	峰值 6 289.4 eV	峰值 7 290.6 eV	活性碳/%
PF-1	45.38	44.09	7.14	2.60	0	0.79	0	10.53
PF-2	38.83	37.66	13.10	10.08	0	0.33	0	23.51
PF-3	24.73	58.74	12.95	3.58	0	0	0	16.53
峰归属	标记 -C-C-	-C-C- -C-H	-C-OH -C-O- -C-NH ₂	C-O-C=O 环氧化物	-C=O -C=N	-O-C=O HO-C=O	-COO- $\pi-\pi^*$	-

2.3 中间相沥青基碳纤维与树脂基体的界面剪切强度

为表征中间相沥青基碳纤维与环氧树脂的界面力学性能,研究采用微脱粘方法测试了两者的界面剪切强度,结果如图 4 所示。

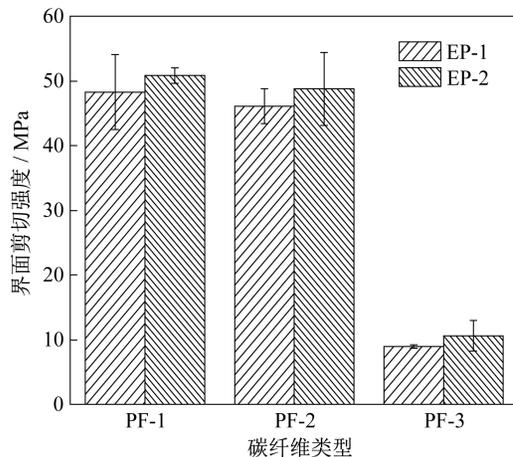


图 4 中间相沥青基碳纤维与树脂基体界面剪切强度

Fig. 4 Shear strength of the mesophase pitch-based carbon fiber/epoxy resin interface

一般而言,中间相沥青基碳纤维与环氧树脂的界面剪切强度低于聚丙烯腈基碳纤维^[17],这主要是由中间相沥青基碳纤维石墨化程度高、表面化学惰性所致。PF-1 碳纤维与 EP-1 和 EP-2 环氧树脂的界面剪切强度分别为 48.3 MPa 和 50.8 MPa,PF-2 碳纤维与 EP-1 和 EP-2 环氧树脂的界面剪切强度分别为 46.1 MPa 和 48.8 MPa。2 种碳纤维与 EP-2 环氧树脂的界面性能均略高于 EP-1 树脂,这主要因为

EP-2 树脂为多官能环氧树脂,与碳纤维表面的活性官能团可形成更高的交联密度所致。PF-3 碳纤维与 2 种树脂的界面剪切强度远低于 PF-1 和 PF-2 碳纤维,PF-3 碳纤维与 EP-1 和 EP-2 环氧树脂的界面剪切强度分别为 9.0 MPa 和 10.6 MPa。由表 1 中纤维密度和力学性能结果可以推断,PF-3 碳纤维石墨化程度更高,纤维模量更大,但高度石墨化同时也造成了纤维表面活性官能团数量减少,导致其与树脂的界面剪切强度最弱。

结合纤维表面能结果可知,纤维表面能越高越有利于获得良好的界面剪切强度;纤维表面能中极性分量对界面剪切性能起主控作用,色散分量起次要作用,因此虽然 PF-2 碳纤维表面能显著低于 PF-1 碳纤维,但 PF-2 碳纤维表面能具有较高的极性分量,其与环氧树脂的界面剪切性能仅略低于 PF-1 碳纤维。同时,PF-2 碳纤维表面的 O/C 比值高,活性碳原子所占比例高,这也是 PF-2 碳纤维表面能极性分量高、与环氧树脂界面剪切强度高的主要原因。

微脱黏测试样品的断口形貌如图 5 所示,树脂微滴均从根部发生脱黏,且纤维表面只观察到沟槽形貌,未见任何粘结的树脂基体,这也印证了中间相沥青基碳纤维表面化学惰性强,与环氧树脂的界面粘合作用有限。尽管纤维表面具有明显的沟槽特征,但机械啮合作用仍无法完全补偿高度石墨化带来的表面惰性问题。通过纤维表面处理,提升表面能极性分量,增加纤维与树脂的化学作用,将是改善中间相沥青基碳纤维复合材料界面性能的重要手段。

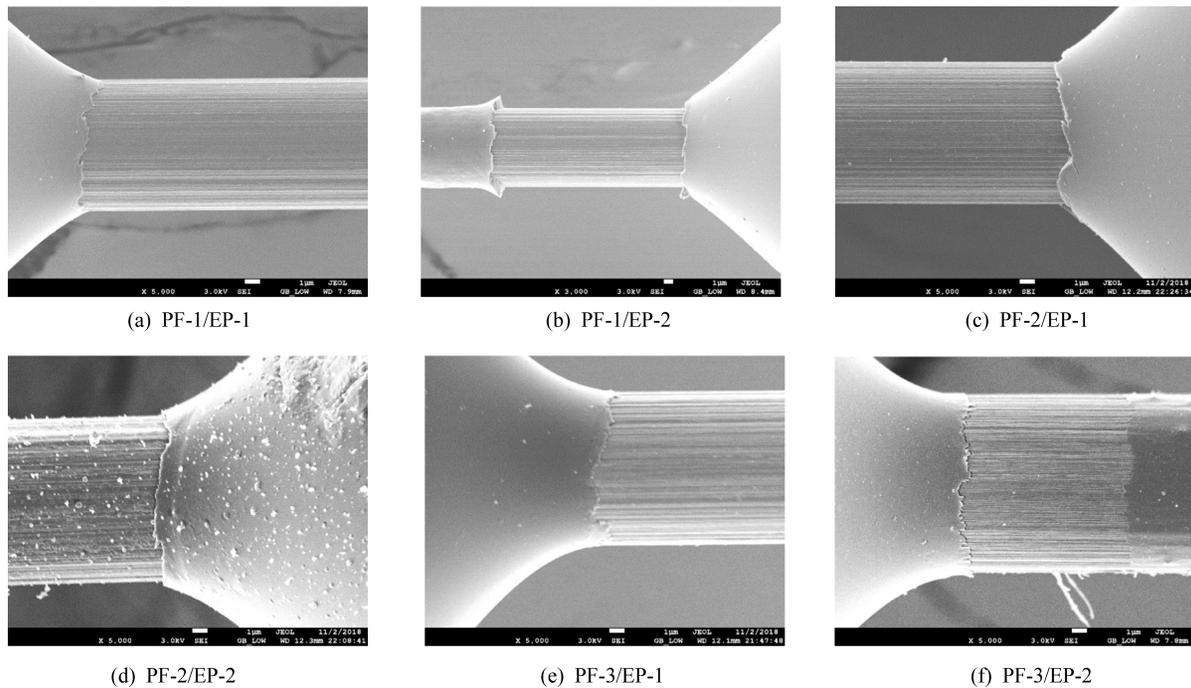


图 5 微脱粘试样断口形貌

Fig. 5 Fracture morphology of the samples after micro-debonding

3 结束语

本文研究了几种典型中间相沥青基碳纤维的截面与表面形貌、表面化学特性及其与环氧树脂的界面性能,得到以下结论:

1) 中间相沥青基碳纤维石墨微晶结晶度高、晶粒尺寸大且取向性好,截面微晶呈洋葱皮、平行层或辐射状结构等,纤维表面均存在明显沟槽结构。

2) 中间相沥青基碳纤维与环氧树脂界面粘结强度低于聚丙烯腈基碳纤维,纤维表面能越高,尤其是极性分量越高,中间相沥青基碳纤维/环氧树脂界面剪切强度越大。

在充分发挥中间相沥青基碳纤维复合材料高导热、高模量性能优势前提下,通过纤维表面处理,尤其是表面极性分量调控,将进一步有效提升中间相沥青基碳纤维复合材料界面性能。

参考文献

- [1] 陈战辉,王文智,赵文杰,等.破片速度对碳纤维层合板冲击损伤的影响[J].上海航天(中英文),2020,37(5): 105-112.
- [2] 王倩,王佳兴,隋欣,等.复合材料壳体固体火箭发动机温度载荷下力学响应分析[J].上海航天(中英文), 2020,37(6):21-26.
- [3] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al.

Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory [J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 1-28.

- [4] FRANK E, HERMANUTZ F, BUCHMEISER M R. Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(6): 493-501.
- [5] 奚立华.中间相沥青纤维的制备及其不熔机理[D].上海:东华大学,2016.
- [6] 史景利,马昌.沥青基碳纤维的研发及产业化[J].高科技纤维与应用,2014,39(3):7-14.
- [7] NOH Y J, KIM S Y. Synergistic improvement of thermal conductivity in polymer composites filled with pitch based carbon fiber and graphene nanoplatelets[J]. Polymer Testing, 2015, 45: 132-138.
- [8] YAMADA T, HATA K, ATA S, et al. Elastomeric thermal interface materials with high through-plane thermal conductivity from carbon fiber fillers vertically aligned by electrostatic flocking [J]. Advanced Materials, 2014, 26(33): 5857-5862.
- [9] PEI R, CHEN G, WANG Y, et al. Effect of interfacial microstructure on the thermal-mechanical properties of mesophase pitch-based carbon fiber reinforced aluminum composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 756: 8-18.

(下转第 124 页)