

特约专栏

# 碳纤维杂化增强体的制备及其对 复合材料界面性能的影响

黄玉东

(哈尔滨工业大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 为了改善碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能, 使用八缩水甘油醚基多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为偶联剂, 将碳纳米管(CNTs)接枝在碳纤维表面, 成功制备了碳纤维/POSS/CNTs杂化增强体。通过X-射线光电子能谱、扫描电镜、动态接触角分析和单丝拉伸等测试手段表征了杂化增强体的性能。测试结果表明, 改性后, POSS和CNTs均匀的接枝在了碳纤维表面, 纤维表面粗糙度明显增加, 表面极性官能团含量和表面能提高, 而纤维单丝强度并没有显著降低。采用单丝拔出测试表征了改性前后复合材料界面性能的变化, 结果表明, 杂化接枝能够有效改善碳纤维/环氧树脂复合材料的界面粘结, 使复合材料界面剪切强度提高了105%。碳纤维表面浸润性的提高、表面粗糙度增加和化学键的形成是复合材料界面性能改善的主要原因。

**关键词:** 多面体低聚倍半硅氧烷; 碳纳米管; 碳纤维; 复合材料; 界面改性

**中图分类号:** V258 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)04-0211-06

## Preparation of Carbon Fiber Hierarchical Reinforcement and Its Effect on the Interfacial Property of Carbon Fiber/Epoxy Composites

HUANG Yudong

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** A carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube (CF-POSS-CNT) hybrid reinforcement was prepared by grafting CNTs onto the carbon fiber surface using octaglycidyltrimethylsilyl POSS as the linkage in an attempt to improve the interfacial properties between carbon fibers and an epoxy matrix. X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, dynamic contact angle analysis and single fiber tensile testing were performed to characterize the hybrid reinforcements. Experimental results show that POSS and CNTs are grafted uniformly on the fiber surface and significantly increase the fiber surface roughness. The polar functional groups and surface energy of carbon fibers are obviously increased after the modification. Single fiber tensile testing results demonstrate that the functionalization does not lead to any discernable decrease in the fiber tensile strength. Interfacial shear strength (IFSS) testing was carried out to investigate the interfacial property of the composites. The results indicate the IFSS enhanced by 105%. The main reason of enhancement of the composite interfacial adhesion is improving of fiber surface wettability, increasing of fiber surface roughness and formation of chemical bonding.

**Key words:** polyhedral oligomeric silsesquioxane; carbon nanotube; carbon fiber; composites; interface modification

### 1 前言

碳纳米管(CNTs)因其完美的结构和广泛的潜在应用而成为近年来材料学领域的研究热点。CNTs具有出色的机械性能, 它的强度、模量几乎优于所有已知的其

他材料, 并且具有优良的电、热性能, 这些优点使CNTs在复合材料领域具有巨大的应用前景。此外, 使用CNTs还能改善复合材料的导热、导电、抗磨损和耐热等方面的性能<sup>[1]</sup>。

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)自从20世纪60年代被首次合成以来, 吸引了全世界的关注, 特别是近十年间, 因其纳米结构独特、化学修饰简便以及种类丰富, 针对POSS的研究急剧增长, 尤其是其侧基能够方便的进行化学修饰的特点使其与其他材料具有高度的相

收稿日期: 2012-11-24

作者简介: 黄玉东, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.04.03

容性,在催化剂、生物医药、聚合物增强以及半导体领域获得了成功的应用<sup>[2-3]</sup>。高分子材料的改性剂是 POSS 较早的应用领域之一,POSS 可以与几乎所有聚合物基体进行掺杂<sup>[4-6]</sup>,并显示出多方面性能的改善,包括热稳定性、拉伸强度和模量、冲击韧性以及耐氧和耐化学药品腐蚀性<sup>[4-9]</sup>。

纤维增强聚合物基复合材料因其力学性能优异、质轻以及耐化学和环境腐蚀的特点而被广泛应用于航空航天、电动汽车、体育设施、城市建筑等结构材料领域,但相对低的压缩强度和层间性能限制了它的进一步应用<sup>[10]</sup>。目前,具有多尺度结构的连续纤维/CNTs 增强复合材料吸引了研究人员越来越多的关注。Juntaro 等人首先在天然纤维表面生长纳米纤维素丝构建这种多尺度结构,并以此增强高聚物,使复合材料的力学性能得到了改善<sup>[11]</sup>。碳纤维/CNTs 多尺度复合材料可以通过两种途径制备。如图 1 所示,一种是将 CNTs 分散在聚合物基体中,另一种是直接接在碳纤维表面接枝 CNTs。在基体中添加 CNTs 的方法主要改善基体性能,而在碳纤维表面接枝 CNTs 的方法则可以有效地增加纤维表面积和表面粗糙度,在纤维与基体间形成强大的机械啮合,有效传递界面应力,增加复合材料的界面强度。

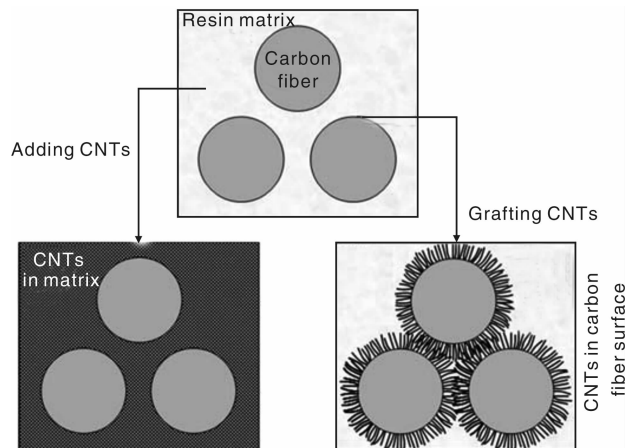


图 1 把 CNTs 分散在树脂基体中和直接在碳纤维表面接枝 CNTs 的示意图

Fig. 1 Schematic of breakup carbon fiber and carbon fiber/CNT in the resins

制备多尺度复合材料最直接的方法就是将混有 CNTs 的聚合物与碳纤维直接复合,这种方法简便、快捷、便于工业化生产,但基体中 CNTs 的填充量较少。掺杂有 CNTs 的聚合物黏度会随着 CNTs 含量的增加而迅速升高,使用现有技术很难将这种高粘度的聚合物完全注满模具,复合材料中不可避免的会存在空洞等缺陷<sup>[12]</sup>。另外,碳纤维的存在会对 CNTs 产生过滤效应,

CNTs 分布不均将导致材料整体性能明显下降<sup>[13-14]</sup>。目前,研究者开始尝试采用在碳纤维表面接枝 CNTs 的方法制备多尺度复合材料,其中最常用的是化学气相沉积法(CVD)。研究证明,碳纤维/CNTs 多尺度复合材料层间剪切强度可以提高 8% ~ 30%<sup>[15-21]</sup>。CVD 法的高温环境会严重降低碳纤维本体强度。而且,由于 CNTs 结构规整度优于碳纤维,如果 CNTs 生长密度过大,就会造成碳纤维表面惰性增加、浸润性降低,使复合材料界面性能下降。所以,如何在保证纤维本体不受损伤的前提下,在碳纤维表面接枝适量的 CNTs,并形成与树脂基体相匹配的官能团,是目前研究的热点。

本文中,我们选取 octaglycidyl dimethylsilyl POSS 和胺基功能化的 CNTs 为接枝物,设计了一系列可控的化学反应,将其通过化学键连接在碳纤维表面。一方面,通过 octaglycidyl dimethylsilyl POSS 所含的大量缩水甘油醚基团改善碳纤维表面浸润性,增加界面中的化学反应;另一方面,利用伸入基体的 CNTs 增强界面区的机械啮合作用,提高复合材料的界面粘结强度。

## 2 实验

实验中所用碳纤维由日本东丽公司生产,牌号为 T700SC-12000-50C。Octaglycidyl dimethylsilyl POSS 由美国 Hybrid Plastics 公司提供,其结构如图 2 所示。多壁碳纳米管由深圳纳米港有限公司生产,牌号为 S-MWC-NTs-1020,纯度 > 95%。环氧树脂由蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂生产,牌号为 WSR618。

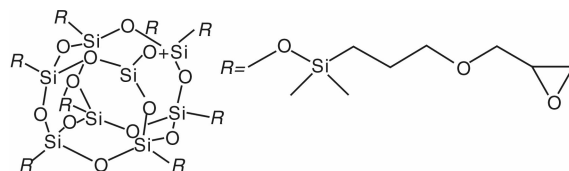


图 2 由美国公司提供的 Octaglycidyl dimethylsilyl POSS 结构图

Fig. 2 Structure of octaglycidyl dimethylsilyl POSS

将适量碳纤维置于圆底烧瓶中,加入适量浓硝酸,60 °C 下氧化 2 h。将氧化后的碳纤维置于 100 ml SOCl<sub>2</sub> 和 5 ml DMF 混合液中,76 °C 反应 24 h,得到酰氯化的碳纤维。将酰氯化的碳纤维与 100 ml 乙二胺混合,在 80 °C 下反应 24 h,得到表面胺基化的碳纤维。

在 THF 中加入少量 octaglycidyl dimethylsilyl POSS,并与适量胺基化碳纤维混合,50 °C 下反应 24 h,得到 POSS 接枝的碳纤维。反应完成后,将碳纤维从溶液中取出,使用 THF 回流清洗 24 h 以除去碳纤维表面未反应的 POSS 分子。

将 200 mg 胺基化 CNTs 置于适量 THF 中,超声分散

10 min。将表面接枝有 POSS 的碳纤维放入此溶液中, 50 °C 下反应 72 h。反应过程中, 每隔 2 h 使用超声振荡反应溶液 15 min, 以保证 CNTs 均匀分散并与碳纤维表

面充分接触和反应。反应结束后, 将得到的碳纤维杂化增强体使用丙酮回流清洗 24 h, 以除去纤维表面未反应的 CNTs。杂化增强体制备过程如图 3 所示。

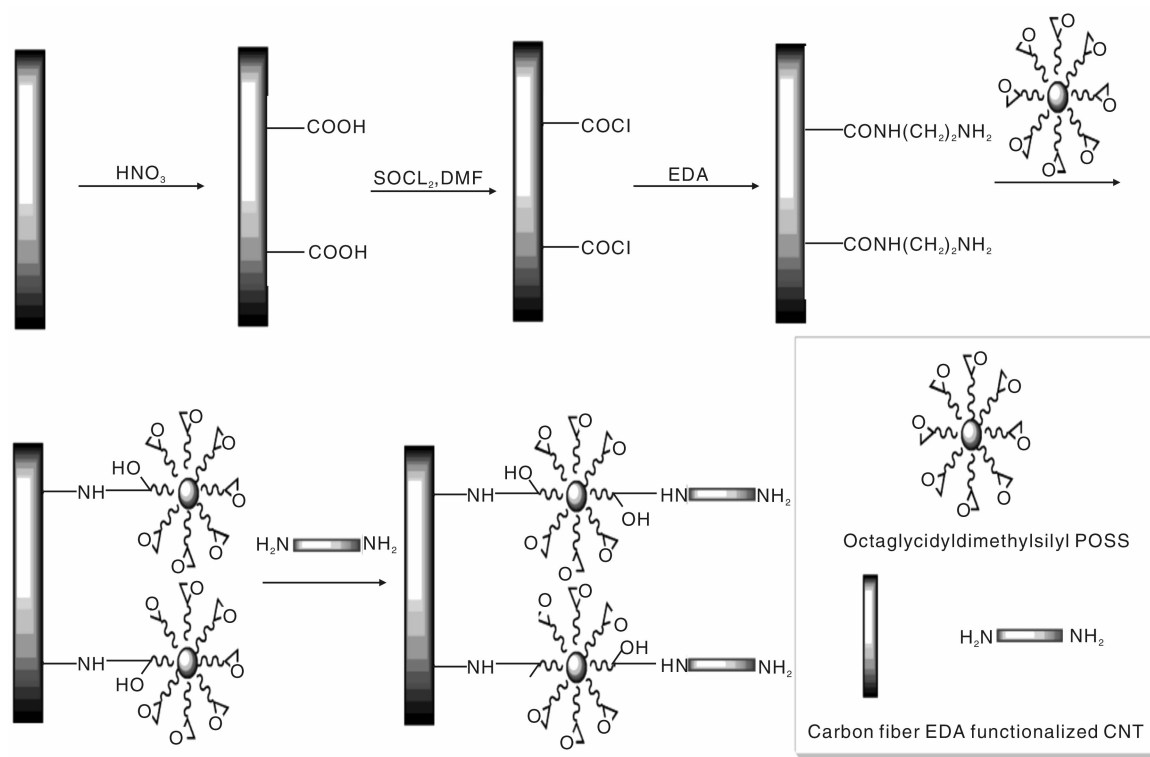


图3 CF-POSS-CNT 杂化增强体制备过程示意图

Fig. 3 Schematic of the formation of CF-POSS-CNT in the prepare process

使用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察接枝反应过程中纤维表面形貌的改变。通过 VG ESCAL-AB 220i-XL 型 X-射线光电子能谱 (XPS) 确定碳纤维表面元素含量。使用 Instron 5569 型电子万能试验机测试纤维的单丝强度。使用 DataPhysics DCAT21 型动态接触角测试仪表征改性前后碳纤维接触角及表面能的变化。使用日本东荣株式会社的单丝拔出测试仪测试碳纤维单丝/环氧树脂微复合材料的界面剪切强度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 接枝碳纤维的表面形貌

图 4 是接枝反应前后碳纤维表面形貌的 SEM 照片。从图 4a 中可以看出, 未经处理的碳纤维表面比较光滑, 仅有少量沿纤维轴向分布的很浅的沟槽。经过氧化处理后 (图 4b), 碳纤维表面沟槽数量增加, 这是强酸对纤维表面刻蚀造成的, 可以看出, 虽然纤维表面沟槽增多加深, 氧化程度适中, 纤维表面并未出现过大的损伤。图 4c 是碳纤维接枝 POSS 后的 SEM 照片。从图中可以看出, POSS 接枝的碳纤维表面粗糙, 覆盖了一层大小

不等的微粒, 这些微粒就是接枝在纤维表面的 POSS 分子聚集体。图 4d, e 是碳纤维与 CNTs 接枝不同时间后表面形貌的 SEM 照片。在进行测试前, 所有纤维样品均经过四氢呋喃抽提和超声波清洗器清洗, 确保纤维表面观察到的 CNTs 均是通过化学键与纤维表面连接。由于碳纤维和 CNTs 表面官能团含量较低, 并且固相间的反应位阻较大, 反应比较困难, 接枝 24 h 后, 碳纤维表面上 CNTs 数量很少, 仅可以观察到不同角度零星分布的 CNTs (图 4d)。当接枝时间为 72 h 时, 碳纤维表面 CNTs 接枝量明显增加 (图 4e)。接枝在碳纤维表面的 POSS 和 CNTs 提高了纤维表面粗糙度, 有利于与基体树脂形成机械啮合, 从而提高复合材料界面粘结强度。

#### 3.2 缩水甘油醚基团对碳纤维与环氧树脂间化学键的增强

改性前后, 纤维表面元素含量变化情况如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 未处理的 T700 表面含有 84.77% 的碳元素、14.48% 的氧元素和 0.75% 的氮元素。经过硝酸氧化后, 纤维表面氧元素和氮元素的含量增加。碳纤维与乙二胺反应后, 纤维表面氮元素含量大

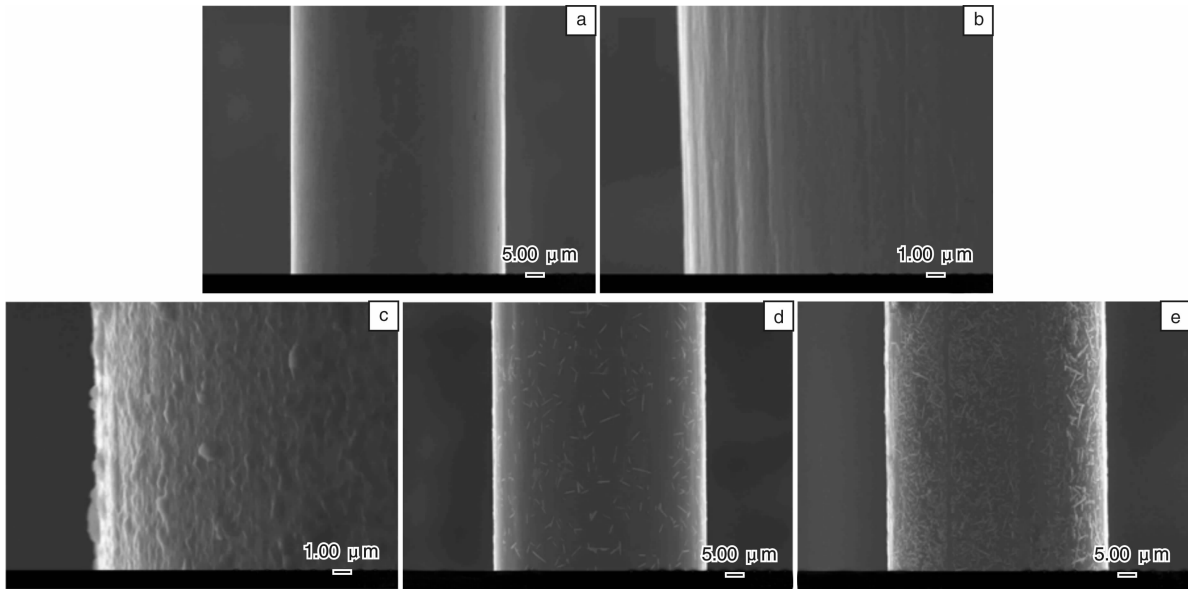


图 4 接枝反应前后碳纤维表面形貌的 SEM 照片: (a) 未处理的, (b) 氧化处理的, (c) 接枝 POSS 后的, (d) CNTs 接枝 24 h, (e) CNTs 接枝 72 h

Fig. 4 SEM images of (a) untreated CF, (b) CF-COOH, (c) CF-POSS, (d) and (e) CF-POSS-CNT

幅提高, 达到 15.8%。碳纤维与 POSS 反应后, 纤维表面检测到了 10.53% 的硅元素。在进行 XPS 测试前, 所有样品均使用 THF 抽提 24 h, 以除去通过物理吸附的杂质, 所以这一结果表明 octaglycidyl dimethylsilyl POSS 侧链的缩水甘油醚基团与碳纤维表面的胺基基团发生了化学反应, POSS 通过化学键成功的接枝在碳纤维表面。接枝 CNTs 后, 纤维表面硅元素含量有所降低, 这是由于一部分 POSS 分子被 CNTs 所覆盖的原因。另外, 纤维表面仍含有较高的氧元素, 一部分来自 POSS 分子中 Si-O-Si 笼型核心, 另一部分来自 POSS 分子中未参与接枝反应的缩水甘油醚侧基, 纤维表面大量缩水甘油醚基团的存在为碳纤维与环氧树脂间形成化学键提供了有力的保障。

表 1 改性前后碳纤维的表面元素分析

Table 1 Surface element analysis of carbon fibers

Samples	C/%	O/%	N/%	Si/%
untreated CF	84.77	14.48	0.75	—
CF-COOH	71.61	26.05	2.33	—
CF-NH <sub>2</sub>	65.65	18.55	15.80	—
CF-POSS	63.25	24.05	2.17	10.53
CF-POSS-CNT	67.30	22.83	2.58	7.29

### 3.3 碳纤维的浸润性的改善

我们分别对改性前后碳纤维与去离子水和二碘甲烷的动态接触角进行了测试, 并计算得到纤维的表面能及表面能分量, 结果列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 未处理的碳纤维与非极性和极性测试液的接触角都较大,

纤维表面能及表面能各分量均较小, 说明碳纤维原丝对液体的浸润性较差。与未处理的碳纤维样品相比, 表面接枝有 octaglycidyl dimethylsilyl POSS 的碳纤维与水 and 二碘甲烷的接触角都明显减小, 其表面能及各分量也明显提高, 说明碳纤维的浸润性得到改善。与 POSS 接枝的碳纤维相比, 二元接枝碳纤维样品对水的接触角略有增加, 而对二碘甲烷的接触角降低, 但两者均明显低于未处理碳纤维的接触角, 相应表面能的色散分量提高, 极性分量有所降低, 总表面能增加。

表 2 改性前后碳纤维的表面能与去离子水和二碘甲烷的润湿角

Table 2 surface energy and Contact angles to water and diiodomethane of carbon fibers

Samples	Contact angle/(°)		Surface energy/mN · m <sup>-1</sup>		
	$\theta_{\text{water}}$	$\theta_{\text{diiodomethane}}$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$
CF	69.42	54.40	31.73	10.28	42.01
CF-POSS	49.32	45.51	36.74	19.86	56.60
CF-POSS-CNTs	50.18	39.73	39.75	17.97	57.72

### 3.4 POS 杂化增强体的单丝强度高于 CVD 杂化增强体

通常, 使用 CVD 法在碳纤维表面生长 CNTs 时, 金属催化剂对碳纤维的腐蚀和高温对纤维的降解都会造成碳纤维拉伸强度大幅度下降。我们对化学接枝前后碳纤维单丝拉伸强度进行了测试, 以评价这种改性方法对纤维强度的影响。从图 5 中可以看出, 与未经处理的碳纤维相比, 杂化增强体的单丝强度略有降低, 但降低幅度很小, 在 4% 以内, 远小于文献报道的 CVD 路线所得杂

化增强体 15% ~ 70% 的强度损失。

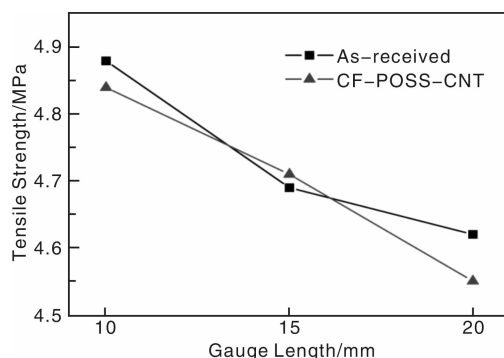


图5 单根碳纤维的拉伸强度

Fig. 5 The tensile strength of Single carbon fibers

### 3.5 POSS 和 CNTs 接枝碳纤维较大程度地提高了复合材料的界面强度

改性前后复合材料的界面剪切强度测试结果如图6所示。从图6中可以看出,未处理的碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度较小,IFSS 值为 46.8 MPa,界面结合较弱。经过 POSS 接枝后的碳纤维复合材料界面剪切强度有较大幅度提高,达到了 80.6 MPa,比碳纤维原丝复合材料提高了 72.2%。而二元接枝碳纤维复合材料的界面剪切强度进一步提高,达到了 95.9 MPa,比碳纤维原丝复合材料提高了 105%。复合材料界面剪切强度测试结果表明,在复合材料界面区引入 POSS 和 CNTs,能够较大程度的提高复合材料的界面强度,改善复合材料的界面粘结强度。

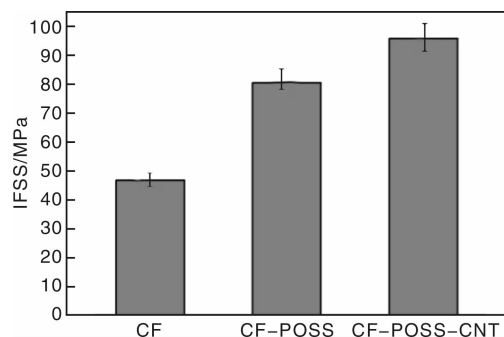


图6 未处理及两种接枝后的碳纤维增强树脂的界面剪切强度

Fig. 6 IFSS of the composites reinforced by untreated and grafted carbon fibers

## 4 结论

根据复合材料界面理论,设计了可以同时提高纤维表面浸润性、增强界面化学作用和机械啮合作用的碳纤维表面改性方法。针对环氧树脂基体,在碳纤维表面通过化学接枝引入了八缩水甘油醚基 POSS 和氨基 CNTs,

得到了碳纤维杂化增强体。改性后的碳纤维表面粗糙度增大,表面极性官能团含量和表面能增加,浸润性得到改善,复合材料界面剪切强度明显提高。

## 参考文献 References

- [1] Coleman J N, Khan U, Blau W J, *et al.* Small but Strong: a Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites [J]. *Carbon*, 2006, (44): 1 624 - 1 652.
- [2] Sanchez C, Julián B, Belleville P, *et al.* Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, (15): 3 559 - 3 592.
- [3] Gómez-Romero P, Sanchez C. *Functional Hybrid Materials* [M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [4] Moon J H, Seo J S, Xu Y, *et al.* Direct Fabrication of 3D Silica-like Microstructures from Epoxy-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, (19): 4 687 - 4 691.
- [5] Baney R H. Silsesquioxanes [J]. *Chemical Reviews*, 1995(95): 1 409 - 1 430.
- [6] Decker B, Hartmann-Thompson C, Carver P I, *et al.* Multilayer Sulfonated Polyhedral Oligosilsesquioxane (S-POSS)-Sulfonated Polyphenylsulfone (S-PPSU) Composite Proton Exchange Membranes [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, (22): 942 - 948.
- [7] Liu Y R, Huang Y D, Liu L. Thermal Stability of POSS/Methylsilicone Nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, (67): 2 864 - 2 876.
- [8] Zhao Y, Schiraldi D A. Thermal and Mechanical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polycarbonate Composites [J]. *Polymer*, 2005, (46): 11 640 - 11 647.
- [9] Joshi M, Butola B S, Simon G, *et al.* Rheological and Viscoelastic Behavior of HDPE/Octamethyl-POSS Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2006, (39): 1 839 - 1 849.
- [10] Tong L, Mouritz A P, Bannister M. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites* [M]. Oxford: Elsevier Science, 2002: 1 - 12.
- [11] Juntaro J, Pomet M, Kalinka G, *et al.* Creating Hierarchical Structures in Renewable Composites by Attaching Bacterial Cellulose onto Sisal Fibers [J]. *Advanced Materials*, 2008, (20): 3 122 - 3 126.
- [12] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, *et al.* Influence of Nano-Modification on the Mechanical and Electrical Properties of Conventional Fibre-Reinforced Composites [J]. *Composites Part A*, 2005, (36): 1 525 - 1 535.
- [13] Fan Z H, Hsiao K T, Advani S G. Experimental Investigation of Dispersion during Flow of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymer Suspension in Fibrous Porous Media [J]. *Carbon*, 2004, (42): 871 - 876.
- [14] Sadeghian R, Gangireddy S, Minaie B, *et al.* Manufacturing Carbon Nanofibers Toughened Polyester/Glass Fiber Composites

