

分散剂涂覆处理对碳纤维 在油性基体中分散性能的影响

崔莹^{1,2}, 孙玉^{1,2}, 吴波^{2,3}, 吴炳洋², 郑帼^{1,2}

(1. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387;
2. 天津市纺织纤维界面处理技术工程中心, 天津 300270;
3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 目的 获取效果较好的碳纤维在油性基体中的分散处理方法。方法 采用 IW, SCAT, MLBH (脂肪醇醚磷酸酯盐) 和 TEDPS 四种分散剂对碳纤维进行涂覆处理, 之后于溶剂油 D80 中分散, 以表面电荷量和浊度值对其分散性进行评价, 并分析分散剂浓度、分散剂类型、碳纤维长度、分散体系碳纤维浓度对分散效果的影响。对最佳条件下分散前后的碳纤维进行表面形貌结构与化学组成的对比表征。结果 采用四种分散剂对碳纤维表面进行涂覆处理, 均能有效改善碳纤维在油性材料中的分散性, 其中以油溶性离子型表面活性剂 MLBH 的处理效果最好。分散剂浓度存在一最佳值; 碳纤维越长, 越不利于分散; 分散体系碳纤维浓度越低, 越有利于分散。结论 MLBH 最佳浸丝浓度为 0.3% (质量分数)。考虑到工业应用需求, 浸丝后的碳纤维以长度 10 mm、质量浓度 50 mg/L 进行分散时, 分散效果最好。

关键词: 碳纤维; 脂肪醇醚磷酸酯盐; 表面电荷量; 分散性; 油性材料

中图分类号: TQ423.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)01-0112-05

Influence of Dispersant Coating Treatment on the Properties of Carbon Fiber Dispersion in Oily Substrate

CUI Ying^{1,2}, SUN Yu^{1,2}, WU Bo^{2,3}, WU Bing-yang², ZHENG Guo^{1,2}

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. Tianjin Engineering Research Center of Textile Fiber Interface Treatment Technology, Tianjin 300270, China;
3. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: **Objective** To obtain a good method for carbon fiber dispersion in the oily substrate. **Methods** The carbon fibers were firstly processed by dispersants IW, SCAT, MLBH (fatty alcohol ether phosphate salt) and TEDPS, and then dispersed in solvent D80. The surface charge and the turbidity value were used to evaluate the dispersibility, and to analyze the effect of dispersant types or its concentration and the length or concentration of the carbon fiber on the dispersion. The surface morphological structure and chemical composition of carbon fiber before and after leaching silk were characterized comparatively. **Results** Coating

收稿日期: 2014-08-07; 修订日期: 2014-10-12

Received: 2014-08-07; Revised: 2014-10-12

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(201201201110002)

Fund: Supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (201201201110002)

作者简介: 崔莹(1987—), 男, 河北人, 硕士生, 主要研究碳纤维材料。

Biography: CUI Ying (1987—), Male, from Hebei, Master graduate student, Research focus: carbon fiber materials.

通讯作者: 郑帼(1957—), 女, 天津人, 教授, 主要从事碳纤维等新型材料方面的研究。

Corresponding author: ZHENG Guo (1957—), Female, from Tianjin, Professor, Research focus: carbon fiber and other new materials.

the surface of carbon fibers by different types of dispersing agents could significantly improve the dispersion of carbon fiber in oil material, and fatty alcohol ether phosphate salt (MLBH) was superior to the others. Dispersant concentration showed an optimal value: the longer the carbon fiber, the worse the dispersion; and the lower the concentration of carbon fiber, the better the dispersion. **Conclusion** Dispersants spread evenly on the carbon fiber surface when the leaching silk concentration of MLBH was 0.3% (mass fraction), and the dispersion effect was the best. Considering the demand of industrial application, to have the maximum dispersion effect, the dispersion length and the mass fraction of carbon fibers should be 10 mm and 50 mg/L, respectively.

KEY WORDS: carbon fiber; fatty alcohol ether phosphate salt; surface charges; dispersion; oily material

碳纤维(CF)是纤维状碳材料,其中碳元素占其化学组成总质量的90%以上^[1-2]。作为一种新型非金属材料,因其具有良好的电学性能、热学性能和力学性能等,常被制成各种高性能复合材料,如碳纤维增强水泥基复合材料、碳纤维增强树脂基复合材料等。在制备高性能复合材料时,碳纤维在基体中分散性的好坏会对复合材料的力学性能和机敏特性产生重要影响。然而,由于碳纤维单丝细小,表面积大,在基体中易结团,所以碳纤维的分散问题一直是制备复合材料的一个难题。目前,国内外学者对碳纤维在水性体系中的分散性研究较为广泛^[3-7],但对其在油性材料中的分散性研究较少^[8-9]。

传统的分散方法是将羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺等常规分散剂直接混入基体中,实现对碳纤维的分散^[3-4,6]。采用这种分散方法,基体可能替代分散剂在碳纤维表面铺展,影响其分散性能;同时,分散剂的加入还会影响复合材料的强度。为解决上述问题,文中选用IW,SCAT,MLBH和TEDPS作为分散剂,采用先浸丝、再分散的方法,探究碳纤维在油性材料中的分散性能。其中IW为脂肪醇聚氧乙烯醚,是一种水溶性非离子表面活性剂;SCAT为硅烷偶联剂,是一种油溶性非离子型表面活性剂;TEDPS为涤纶分散剂,是一种水溶性阴离子表面活性剂;MLBH为脂肪醇醚磷酸酯盐,是一种油溶性离子型表面活性剂。四种分散剂均具有良好的分散性与粘附性,将分散剂均匀铺展在碳纤维表面,可在碳纤维与油性基体之间架起“分子桥”,把两种性质不同的材料连接在一起。这样既可以大大提高复合材料的机械性能,又能显著增加粘接强度。

1 实验

1.1 分散处理方法

采用3K PAN基碳纤维,主要技术参数如下:直径7 μm,密度1.76~1.78 g/cm³,强度25~30 GPa,模量200~220 GPa,层间剪切强度80 MPa,断裂延伸

率1.25%~1.5%。

取适量碳纤维放于索氏提取器中,用丙酮溶液提取2 h,除去碳纤维表面的有机杂质及色素,再用蒸馏水洗涤,直至洗出水不带黄色,之后取出,置于85℃烘箱中烘烤2 h,待用^[10-11]。

按碳纤维与分散剂乳液的固液比为1:80取适量预处理后的碳纤维,放入不同浓度的分散剂乳液中浸丝30 min。取出丝后,放置于100℃烘箱中烘烤2 h。烘干后,将碳纤维剪成一定长度的短丝,待用。所用分散剂IW,SCAT,MLBH和TEDPS均为工业纯。

1.2 碳纤维的分散性表征

- 1) 浊度值法。利用FA2004N型分析天平称取0.0015 g浸丝后的短丝碳纤维,加入到盛有30 mL溶剂油D80(工业级)的浊度试样瓶中,上下振荡10次后静置,待气泡消失后,立即放入2100AN浊度仪测量浊度值^[5,12]。
- 2) 表面电荷量法。分别称取0.1 g浸丝前、后的短丝碳纤维,放于ZF-611法拉第筒中测量其表面电荷量。多次测量,取其平均值。

1.3 碳纤维表面形貌结构及化学组成分析

- 1) FE-SEM表征。将分散剂处理前后的碳纤维样品充分干燥,并真空镀金15 min,在S-4800场发射扫描电子显微镜下观察表面形貌结构。
- 2) XPS表征。将样品在无水乙醇中超声清洗,然后烘干,采用K-Aepna型X射线光电子能谱仪分析其化学组成。

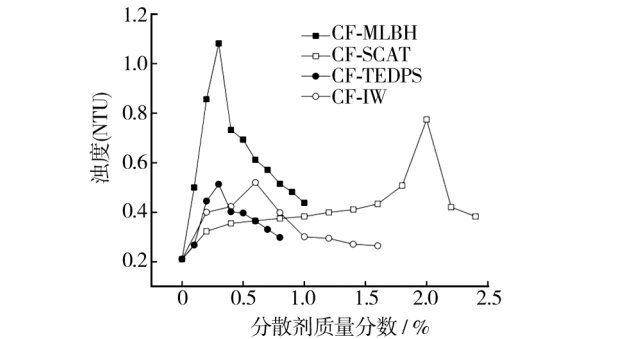
2 结果与讨论

2.1 条件对碳纤维分散性能的影响

2.1.1 分散剂浓度的影响

图1显示了分散剂IW,SCAT,MLBH和TEDPS浓度(以质量分数计,后同)对分散体系浊度值的影

响,图 2 是在这四种分散剂最佳浓度下浸丝的碳纤维分散效果图。可以看出,分散剂 IW,SCAT,MLBH 和 TEDPS 的浸丝浓度分别为 0.6% ,2.0% ,0.3% 和 0.3% 时,分散体系的浊度值最大,分散效果最好。这是因为碳纤维在最佳浓度分散液中浸丝时,分散剂可在碳纤维表面基本实现完整性铺展,相邻碳纤维之间的摩擦力和吸附力最小,润滑性最好,所以用最佳浓度分散液处理后的碳纤维分散效果最好,体系浊度值最大。当分散剂浓度低于最佳浓度时,分散剂不能实现碳纤维表面完全覆盖,相邻碳纤维之间的摩擦力过大,造成分散效果不佳;当分散剂浓度高于最佳浓度时,分散剂在碳纤维表面堆积形成凸起,相邻碳纤维之间的黏度增大,摩擦性增强,分散效果受到影响^[6,13]。



CF—precursor; CF-IW—dispersant IW processing; CF-SCAT—dispersant SCAT processing; CF-TEDPS—dispersant TEDPS processing (the same as below)

图 1 分散剂浓度对分散体系浊度值的影响
Fig.1 Impact of dispersant concentration on the dispersion turbidity values

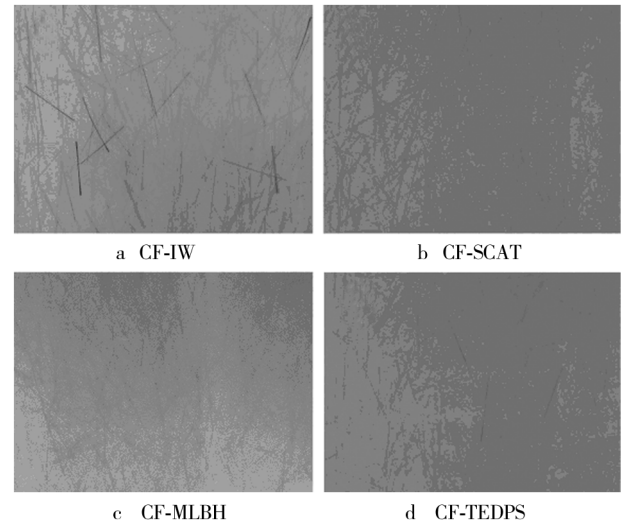


图 2 在最佳分散剂浓度下浸丝的碳纤维分散效果
Fig.2 The dispersion diagram of carbon fiber soaked in optimal concentrations of dispersants

2.1.2 分散剂类型的影响

如图 3 所示,使用分散剂 IW 和 SCAT 处理的碳纤维表面电荷量随分散液浓度增大而减少。这是因为 IW 与 SCAT 均为非离子型分散剂,在碳纤维表面涂覆后,覆盖了碳纤维表面的原有电荷,使得纤维表面电量减少。TEDPS 与 MLBH 为离子型分散剂,将其铺展在碳纤维表面后,可以实现纤维表面电性反转或同种电荷量的增加,而同种电荷间的斥力作用有利于纤维间的分散,故 TEDPS 分散性优于 IW,MLBH 分散性优于 SCAT。

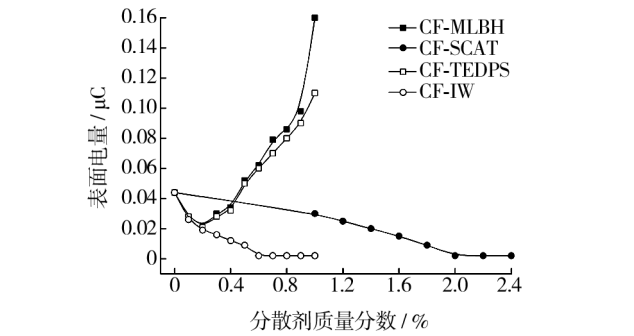


图 3 分散剂类型对碳纤维表面电量的影响
Fig.3 Impact of dispersant type on the surface charges of carbon fibers

如图 4 所示,未经分散剂处理的碳纤维在油性材料中的分散性很差,经过四种分散剂处理后,碳纤维分散效果均有明显改善,其中,MLBH 处理的碳纤维分散效果最好,分散后体系的浊度值最大。这是因为 MLBH 是油溶性离子型表面活性剂,涂覆在碳纤维表面后,修复了碳纤维表面的缺陷,形成了均匀的油膜,减小了碳纤维之间的摩擦力,且作为油溶性分散剂有助于碳纤维在油性基体中的分散;此外,作为离子型分散剂,还增大了碳纤维的表面电荷量,通过同种电荷间的斥力作用增大了纤维间的分散性^[8,14—16]。

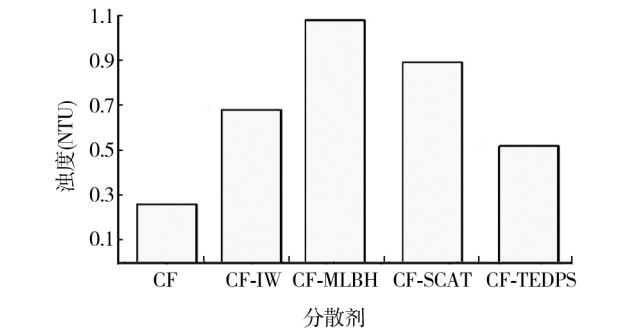


图 4 分散剂类型对分散体系浊度值的影响
Fig.4 Impact of dispersant type on the dispersion turbidity values

2.1.3 碳纤维长度的影响

以 MLBH 作为分散剂对碳纤维表面进行涂覆处理,碳纤维长度对其分散性能的影响见图 5。可以看出,碳纤维越短,分散体系浊度值越大,分散效果越好。当碳纤维长于 10 mm 时,浊度值急剧下降,分散效果迅速变差。这是因为碳纤维越长,相邻纤维之间的相互作用力越大,且纤维之间越易相互缠绕而不易分散。但是碳纤维的长度对其拉伸强力的影响很大,在工业应用中,为了满足碳纤维增强基复合材料的应力需要,一般要求碳纤维短丝长度至少为 10 mm,因此,碳纤维最佳长度为 10 mm。

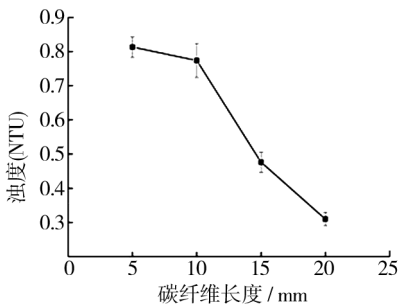


图 5 碳纤维长度对分散体系浊度值的影响

Fig. 5 Impact of carbon fiber length on the dispersion turbidity values

2.1.4 分散体系碳纤维浓度的影响

以 MLBH 作为分散剂处理碳纤维,碳纤维在分散体系中的浓度对其分散性的影响见图 6。可以看出,在其他条件相同的情况下,碳纤维浓度越低,分散性越好。当碳纤维质量浓度大于 50 mg/L 时,浊度值降低明显,分散效果急剧变差。这是由于随着碳纤维浓度的增加,相同空间内碳纤维的数量增多,碰撞的机会增大,容易相互絮集而不易分散。但是,碳纤维的用量会影响碳纤维增强基复合材料的强度,一般要求其质量浓度至少为 50 mg/L,因此分散体系中碳纤维

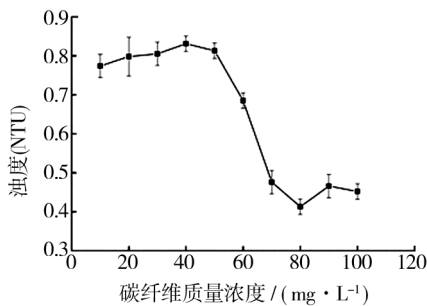


图 6 分散体系碳纤维浓度对浊度值的影响

Fig. 6 Impact of carbon fiber dispersion mass fraction on the dispersion turbidity values

的最佳质量浓度为 50 mg/L。

2.2 分散处理前后碳纤维的表面结构表征

2.2.1 FE-SEM 分析

图 7 为碳纤维在不同浓度 MLBH 分散液中浸丝前后的扫描电镜照片。如图 7 所示,碳纤维在不同浓度分散液中浸丝后,由于吸附与络合效应,分散剂在其表面形成了不同程度的铺展。在最佳浓度分散液中浸丝,分散剂在碳纤维表面基本实现完整覆盖;在低于最佳浓度的分散液中浸丝,分散剂不能实现碳纤维表面完全覆盖,表面沟槽依然很多;在高于最佳浓度的分散液中浸丝,碳纤维表面分散剂覆盖过多,出现不同程度的突起。分散剂在碳纤维表面不同程度的铺展会影响相邻碳纤维之间的摩擦力、吸附力和粘附性等^[17-18],从而使得分散液存在一个最佳的浸丝浓度。

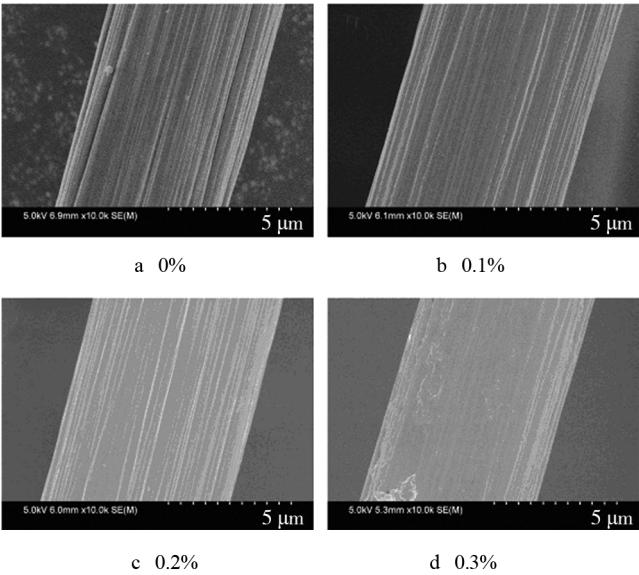


图 7 不同浓度 MLBH 浸丝的碳纤维 FE-SEM 照片
Fig. 7 FE-SEM images of carbon fiber soaked in different concentrations of the dispersant MLBH

2.2.2 XPS 分析

图 8 为分散剂 MLBH 处理前后,碳纤维的 C1s XPS 峰谱图。分峰处理后的 C1s 谱图存在 4 个峰,分别对应以 C—C 键形式存在的石墨碳(284.3 eV), C—OH(285.49 ~ 285.77 eV), C=O(286.28 ~ 286.98 eV), COOH 或 COOR(287.97 ~ 288.56 eV)。可以看出,碳纤维通过分散剂 MLBH 处理后,表面的各种含氧官能团明显减少。这是因为分散剂 MLBH 均匀涂覆在了碳纤维表面,改变了碳纤维的表面官能团。

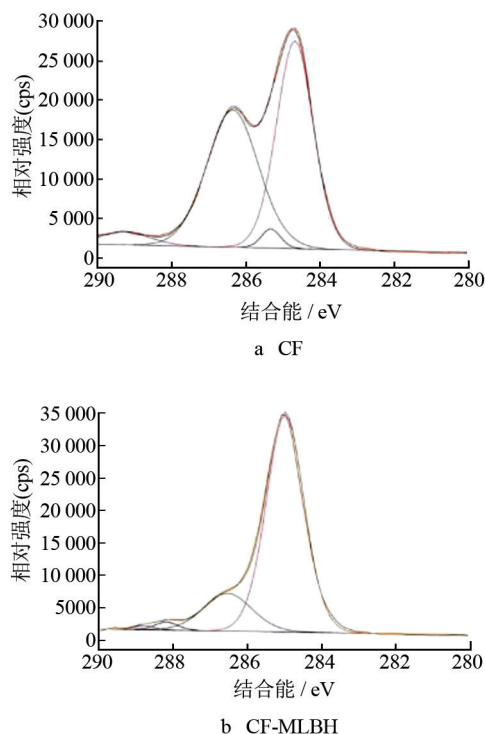


图 8 分散处理前后碳纤维 C1s XPS 峰谱图

Fig.8 Surface C1s XPS patterns of carbon fiber before and after the dispersion processing

3 结论

1) 对碳纤维进行处理时,分散液中分散剂 IW, SCAT, MLBH 和 TEDPS 的最佳质量分数分别为 0.6%, 2.0%, 0.3% 和 0.3%。

2) 文中涉及的四种分散剂中,最佳分散剂为油性离子型表面活性剂 MLBH。以 0.3% MLBH 作为分散剂对碳纤维进行涂覆处理后,分散时碳纤维长度最佳值为 10 mm,在分散体系中的最佳质量浓度为 50 mg/L。

参考文献

- [1] 赵君,胡建,梁云,等. 碳纤维表面特性及其在水中的分散性[J]. 中国造纸,2008,27(15):15—18.
ZHAO Jun, HU Jian, LIANG Yun, et al. Study on Carbon Fiber Surface Characteristics and Its Dispersion in Water [J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(15): 15—18.
- [2] 王垚,吴珺,魏飞,等. 破碎-絮凝法分离细长碳纳米管和碳纤维[J]. 物理化学学报,2003,19(4):376—379.
WANG Yao, WU Jun, WEI Fei, et al. Breaking and Flocculating Purification of Thin-Long Carbon Nanotubes from Car-

bon Fibers[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(4): 376—379.

- [3] 魏克成,陆冬云,周涵,等. 丁二酰亚胺类分散剂体系的介观模拟研究[J]. 物理化学学报,2004,20(6):602—607.
WEI Ke-cheng, LU Dong-yun, ZHOU Han, et al. Mesoscale Simulation for Succinimide Dispersant Systems [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(6): 602—607.
- [4] 何永贵,金舜,吕林女,等. 羟丙基甲基纤维素对碳纤维分散性的影响[J]. 功能材料,2010,41(6):1034—1037.
HE Yong-gui, JIN Shun, LV Lin-nv, et al. Effect of HPMC on the Dispersibility of Carbon Fiber [J]. Journal of Function Materials, 2010, 41(6): 1034—1037.
- [5] 钱觉时,谢从波,邢海娟,等. 聚羧酸减水剂对水泥基材料中碳纤维分散性的影响[J]. 功能材料,2013,44(16):2389—2393.
QIAN Jue-shi, XIE Cong-bo, XING Hai-juan, et al. Effect of Polycarboxylate Superplasticizer on Dispersion of Carbon Fiber in Cement-based Material [J]. Journal of Function Materials, 2013, 44(16): 2389—2393.
- [6] WANG C, LI K Z, LI H J, et al. Effect of Carbon Fiber Dispersion on the Mechanical Properties of Carbon Fiber-reinforced Cement-based Composites [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 487(1/2): 52—57.
- [7] CAO J Y, CHUNG D D L. Carbon Fiber Reinforced Cement Mortar Improved by Using Acrylic Dispersion as an Admixture [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 27(5): 1633—1637.
- [8] KIM S J, YUN S M, LEE Y S. Characterization of Nanocrystalline Porous SiC Powder by Electrospinning and Cabothermal Reduction [J]. Ind. Eng. Chem., 2010, 16(2): 273—277.
- [9] 吕小军,张琦,刁鹏,等. 用电化学法研究碳纤维增强树脂基复合材料的腐蚀失效行为 [J]. 复合材料学报, 2005, 2(3): 35—39.
LYU Xiao-jun, ZHANG Qi, DIAO Peng, et al. Study on Corrosive Failure Behavior of Carbon Fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 2(3): 35—39.
- [10] 从杰. PAN 碳纤维电化学表面改性及其复合材料界面性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
CONG Jie. Effects of the Electrochemical Modification of PAN-based Carbon Fibers and the Interface Properties of Its Composite [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [11] JUNG M J, KIM J W, IM J S, et al. Nitrogen and Hydrogen Adsorption of Activated Carbon Fibers Modified by Fluorination [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 15(3): 410—414.

- [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 372—379.
- [18] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-reducing Bacteria [J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353—366.
- [19] 谢建丽, 金凯峰, 蒋晓斌, 等. 带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution [J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.
- [20] NA Mi. Use of Inkjet Printing to Deposit Magnesium Chloride Salt Patterns for Investigation of Atmospheric Corrosion of 304 Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3114—3121.
- [21] 吴勃, 周明, 李宝家, 等. 飞秒激光结合水热法制备不锈钢高粘附超疏水表面[J]. 功能材料, 2013, 44(24): 3658—3662.
WU Bo, ZHOU Ming, LI Bao-jia, et al. Fabrication of Stainless Steel Surface with High Adhesive Superhydrophobicity by Femtosecond Laser Combined Hydrothermal Method [J]. Function Materials, 2013, 44(24): 3658—3662.
- [22] 林飞云, 冯杰, 黄明达, 等. 基于不锈钢模板热压微模塑构建聚乙烯超疏水表面[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(2): 211—214.
LIN Fei-yun, FENG Jie, HUANG Ming-da, et al. Fabricating Polyethylene Superhydrophobic Surfaces by Thermal Replica Molding Using Etched Stainless Steel Surfaces as Templates [J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(2): 211—214.

(上接第 95 页)

- [12] 田晓东, 王利捷, 郑文鹏. TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 渗 S 复合处理涂层的组织和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 4—6.
TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, ZHENG Wen-peng. Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 4—6.
- [13] 李昂, 王华明. 激光熔敷 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物复合材料涂层组织及耐磨性[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 87—90.
LI Ang, WANG Hua-ming. Microstructure and Wear Resistance of Laser Clad NiTi/Ni₃Ti Intermetallic Composite Coating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(5): 87—90.

(上接第 116 页)

- [12] IM J S, JANG J S, LEE Y S. Synthesis and Characterization of Mesoporous Electrospun Carbon Fibers Derived from Silica Template [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 15(6): 914—918.
- [13] SANDLER J, SHAFFER M S P, WINDLE A H. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967—5971.
- [14] BANTHIA N, YAN C, SAKAI K. Impact Resistance of Fiber Reinforced Concrete at Subnormal Temperature [J]. Cement Concrete Composites, 1998, 20(5): 393—404.
- [15] YAN H, SUN W, CHEN H. Effect of Silica Fume and Steel Fiber on the Dynamic Mechanical Performance of High-strength Concrete [J]. Cement Concrete Research, 1999, 29(3): 423—426.
- [16] 王闯, 李克智, 李贺军. 短碳纤维在不同分散剂中的分散性[J]. 精细化工, 2007, 24(1): 1—4.
WANG Chuang, LI Ke-zhi, LI He-jun. The Dispersivity of Short Carbon Fibers in Different Dispersants [J]. Fine Chemicals, 2007, 24(1): 1—4.
- [17] CAO J, CHUNG D D L. Improving the Dispersion of Steel Fibers in Cement Mortar by the Addition of Silane [J]. Cement Concrete Research, 2001, 31(2): 309—311.
- [18] AIMIN X, CHANDRA S. Influence of Polymer Addition on the Rate of Carbonation of Portland Cement Paste [J]. Internet Cement Composites Lightweight Concrete, 1988, 10(1): 49—52.