

典型碳纤维的表面能差异性研究

Study on the Difference of Surface Free Energy of Typical Carbon Fiber

中航复合材料有限责任公司 马金瑞
北京航空航天大学材料科学与技术学院 李敏 张佐光

[摘要] 为了探明不同类型碳纤维表面能差异以及上浆剂对表面能极性、色散分量的影响规律,利用Wilhelmy吊片法、OWRK理论获得了去除上浆剂前后的碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40、M40JB和M55JB碳纤维表面能及其色散、极性分量。结果表明,碳纤维表面能从大至小依次为碳Ⅲ、M40、M55JB、M40JB和碳Ⅶ,而极性分量占11%~25%。去除上浆剂后极性分量下降较为明显,碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40和M55JB分别下降了56%、21%、18%和16%,而M40JB去除上浆剂前后极性分量变化不大,这可能与上浆剂中含有的极性官能团有关。

关键词: 碳纤维 表面能 极性分量 色散分量 极性官能团

[ABSTRACT] To explore the difference of surface free energy among different types of carbon fibers and the effect of sizing on surface free energy, the surface free energies and the dispersion/polar components of Carbon Ⅲ、Carbon Ⅶ、M40、M40JB and M55JB are determined by wilhelmy hanging plate method and OWRK theory. The results indicate: the rank of total surface free energy is Carbon Ⅲ > M40 > M55JB > M40JB > Carbon Ⅶ, the distribution of polar component is about 11%~25%. The polar component declines obviously without sizing, the reduction of Carbon Ⅲ、Carbon Ⅶ、M40 and M55JB is 56%, 21%, 18%, 16%, respectively, the polar component of M40JB changes a little, that perhaps depends a lot on the number of polar groups in sizing.

Keywords: Carbon fiber Surface free energy Polar component Dispersion component Polar groups

碳纤维是复合材料的增强体,其与树脂间的润湿性直接决定了复合材料的力学性能,而润湿性取决于纤维的表面能和树脂的表面张力,二者是揭示树脂纤维作用机制的重要物理量。此外,在纤维制造过程中,纤维表面通常需要涂敷上浆剂,在纤维和树脂的复合过程中上浆剂是界面层的重要组成部分。因此,为了改善纤维与

树脂间的润湿性能,需开展纤维表面能及上浆剂对表面能影响的研究。

碳纤维通常以PAN基碳纤维为代表。PAN碳纤维大致有三大系列,即高强T系列、高模M系列,以及兼备高强高模MJ系列。目前,航空复合材料部件一般采用T系列碳纤维作为增强体。但随着飞机综合性能的提高,飞机对材料性能提出了更高的要求,以至采用M系列和MJ系列碳纤维来进行复合材料部件研制已成为趋势。国内对T系列碳纤维表面能研究较多,但是,针对不同类型的碳纤维表面能的差异性研究还较少,尚缺乏碳纤维表面能基础性能数据,难以实现纤维与树脂之间的良好匹配,严重制约了高性能航空复合材料部件的研制进程。

文中主要针对涂覆上浆剂前后的碳Ⅲ和碳Ⅶ高强碳纤维、M40高模碳纤维、M40JB和M55JB高强高模碳纤维,进行了碳纤维表面能差异性研究,以及上浆剂对碳纤维表面能极性、色散分量的影响规律研究,为改善复合材料制备过程中树脂与纤维间的润湿性提供了理论依据。

1 试验材料与方法

实验所用碳纤维包括日产碳纤维碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40、M40JB、M55JB。为了降低测试液体种类对测试结果的影响,选用具有中等、较高表面张力和极性分量的5种小分子(二碘甲烷、甲酰胺、甘油、去离子水、乙二醇)作为探测液体,其中二碘甲烷、甲酰胺由百灵威化学技术有限公司提供,甘油、乙二醇为北京化工厂提供,去离子水市售,五种测试液体的表面张力、极性/色散分量均为实验测试结果^[1-2],具体数据见表1。由DCAT21表面/界面张力测试仪,应用Wilhelmy吊片法的原理测试五种液体与纤维单丝的动态接触角,结果如表2所示。根据OWRK理论估算纤维的表面能及极性、色散分量。

实验中采用溶液萃取法来去除上浆剂,具体操作如下:首先将各种裁剪好的纤维集束在密闭容器中用丙酮浸泡48h,取出纤维在烘箱中加热(100℃左右,丙酮沸点为56℃),让残留的丙酮挥发,干燥1h后每隔20min

称量纤维的质量直至恒定值,放在干燥箱里干燥 24h 以上备用。将剩下的萃取液进行浓缩,保留下来供红外分析用。

表1 小分子液体的表面张力及极性、色散分量

| 探测液体 | $\gamma_l / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\gamma_l^d / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\gamma_l^p / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ | $X_p = \gamma_l^p / \gamma_l^{-1}$ |
|------|--|--|--|------------------------------------|
| 二碘甲烷 | 49.24 | 49.24 | 0 | 0 |
| 甲酰胺 | 57.20 | 41.65 | 15.55 | 0.21 |
| 甘油 | 62.57 | 25.15 | 37.42 | 0.59 |
| 乙二醇 | 47.46 | 31.19 | 16.27 | 0.34 |
| 去离子水 | 71.50 | 28.15 | 43.35 | 0.60 |

表2 各种纤维与5种小分子液体的前进接触角

| 纤维种类 | | 前进接触角 (θ_a) | | | | |
|-------|-----|----------------------|------|------|------|------|
| | | 二碘甲烷 | 甘油 | 甲酰胺 | 去离子水 | 乙二醇 |
| 碳 III | 未去剂 | 40.0 | 60.4 | 32.7 | 56.5 | 25.6 |
| | 去剂后 | 31.6 | 62.5 | 46.0 | 71.1 | 26.6 |
| 碳 VII | 未去剂 | 40.6 | 75.1 | 51.7 | 62.6 | 45.4 |
| | 去剂后 | 41.6 | 68.2 | 52.1 | 64.3 | 39.9 |
| M40 | 未去剂 | 40.8 | 61.0 | 39.7 | 54.7 | 26.5 |
| | 去剂后 | 19.7 | 59.1 | 55.2 | 61.4 | 30.5 |
| M40JB | 未去剂 | 36.5 | 78.0 | 45.5 | 71.4 | 50.8 |
| | 去剂后 | 22.8 | 81.6 | 46.4 | 73.3 | 55.2 |
| M55JB | 未去剂 | 29.6 | 65.8 | 43.4 | 57.8 | 40.1 |
| | 去剂后 | 21.2 | 58.9 | 56.9 | 65.8 | 34.6 |

2 试验结果与分析

2.1 纤维表面能差异性

图 1 给出了不同种类的碳纤维表面能的测试结果。由图 1 可知,几种碳纤维的总表面能均在 37~48mN · m⁻¹

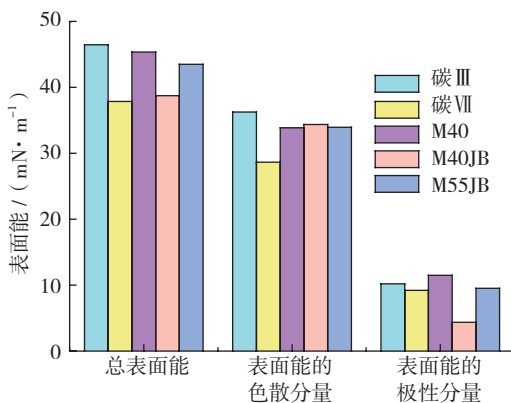


图1 去除上浆剂前纤维表面能及极性、色散分量

Fig.1 Surface free energy and the dispersion/polarity before sizing

之间,从大到小依次为碳 III、M40、M55JB、M40JB 和碳 VII。几种碳纤维极性分量在总表面能中所占的比例均在 11%~25%之间,其大小顺序依次为 M40 (25%)、碳 VII (24%)、碳 III (22%)、M55JB (22%) 和 M40JB (11%)。表面能的本质是由分子间相互作用力,即范德瓦尔斯力而产生的,范德瓦而斯力由色散力、诱导力、偶极力、氢键等分量组成。其中,色散力是分子键的非极性相互作用引起的,而诱导力、偶极力、氢键等都与分子间的极性作用有关。对于碳纤维而言,色散分量反应的是碳纤维本质结构或者石墨晶体底面,极性分量则与碳纤维表面极性官能团和表面边缘与棱角处的不饱和碳原子有关。碳纤维是有机纤维在惰性气氛中经高温碳化和石墨化制成的纤维状碳,含碳量可高达 99% 以上,其表面的碳原子大部分为石墨碳原子,边缘活性碳原子少,故对于不同类型的碳纤维其表面能均以色散分量为主,极性分量所占的比例均较小。碳纤维的强度和模量与制造工艺有关。高强碳纤维一般在 1200~1500℃ 进行热处理,而高模量碳纤维则在 2000~3000℃ 的高温下进行石墨化处理,与高强纤维相比,高模量碳纤维的表面惰性更强。但由于碳纤维生产厂家向市场提供的碳纤维都是经过表面处理和上浆工序的产品,而纤维表面能主要取决于其表面化学组成和官能团结构,所以在实验所测的结果中出现了高模 M40 纤维表面能中的极性分量大于高强类纤维的情况。

2.2 去除上浆剂后纤维表面能差异性

通过红外光谱仪将浸泡纤维的浓缩液进行红外光谱分析,以判断涂层分子基团组成,如图 2 所示。根据结构单元与波数的关系可以推断,由于经过溶剂溶洗,纤维表面有一部分物质被溶解,从而进一步证实了纤维表面涂层的存在。图 2 (a) 给出了碳 III 上浆剂萃取物红外光谱图,结果表明,在 3300cm⁻¹ 和 1084cm⁻¹ 处出现峰,说明有可能存在键合态的羟基;2800~3000cm⁻¹ 及 1372cm⁻¹ 附近的峰说明了甲基、亚甲基的存在;1722cm⁻¹,1230cm⁻¹ 附近出现吸收峰,故可能存在酯基;1650~1450cm⁻¹ 范围内出现四重峰,这是苯环的骨架振动;由于没有羰基中的 C-H 伸缩振动峰(ν_{C-H}),即 2720cm⁻¹ 的尖锐峰,故不含醛;既没有游离 ν_{OH} ($\approx 3550\text{cm}^{-1}$, 峰形尖锐),又没有缔合 ν_{OH} (2500~3000cm⁻¹, 峰宽且强);既没有游离 $\nu_{C=O}$ ($\approx 1760\text{cm}^{-1}$),又没有缔合 $\nu_{C=O}$ (1725~1705cm⁻¹, 峰宽且强),又没有 O-H 弯曲振动(1300~1440cm⁻¹, $\approx 925\text{cm}^{-1}$),故不含羧基。综上可知,碳 III 碳纤维表面上浆剂中含有酯基,苯环、甲基、亚甲基官能团,可能含有羟基。

图 2 (b) 给出了碳 VII 上浆剂萃取物红外光谱图,

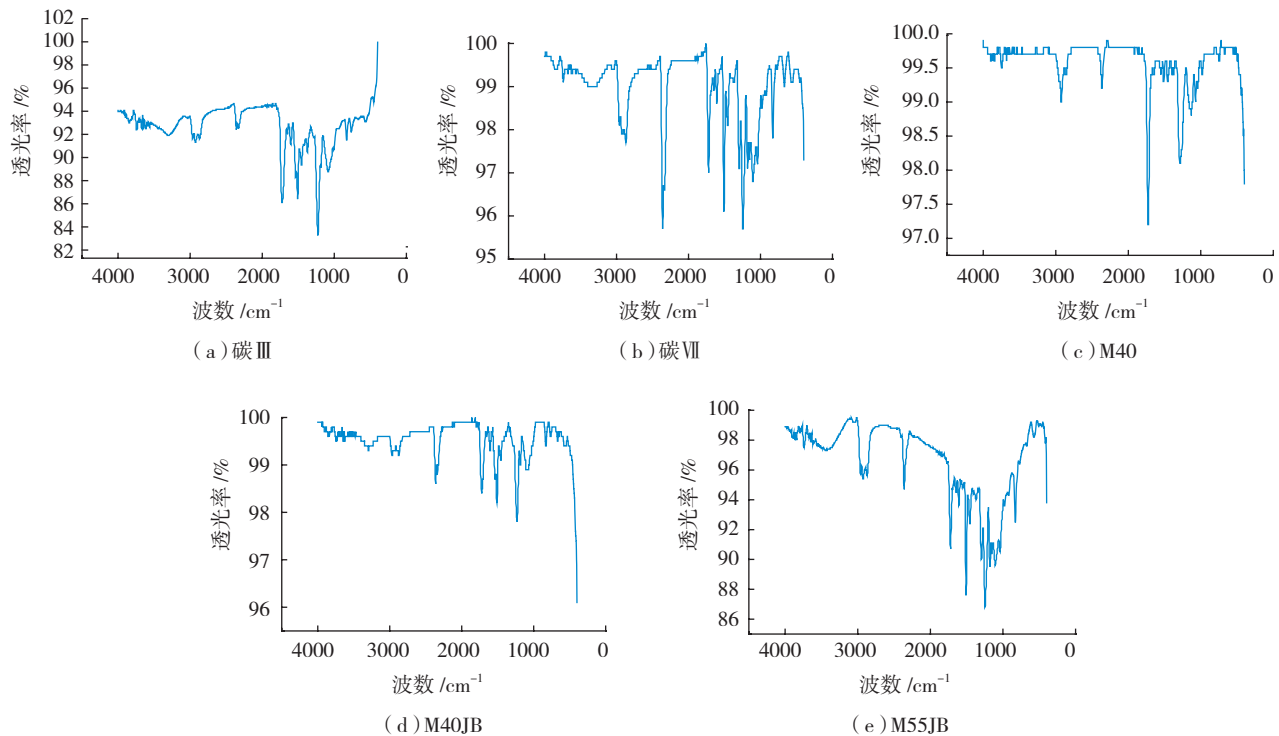


图2 丙酮萃取物碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40、M40JB、M55JB的透光率

Fig.2 Transmittance of the acetone extract including CⅢ、CⅦ、M40、M40JB、M55JB

与图 2 (a) 相比,亦出现了酯基、苯环、甲基、亚甲基基团的吸收峰,并推断可能含有羟基。此外,图 2 (b) 在 920cm^{-1} 附近出现了吸收峰,这提示了碳Ⅶ表面上浆剂中还含有环氧基团。而图 2 (c) 和图 2 (a) 谱带出现的位置几乎一致,只是谱带的强度有些差异,我们可以推断 M40 和碳Ⅲ涂有相同的上浆剂,都有酯基、苯环、甲基、亚甲基官能团,可能含有羟基。图 2 (e) 和图 2 (b) 谱带出现的位置几乎一致,只是谱带的强度有些差异,同样可以得出这样的结论: M55JB 和碳Ⅶ表面涂有相同的上浆剂,都含有酯基、苯环、环氧基、甲基、亚甲基等基团,可能含有羟基。图 2 (d) 中吸收峰较少,这说明 M40JB 表面上浆剂成分比较单一, $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰以及 1450cm^{-1} 、 1320cm^{-1} 附近的峰证实了甲基、亚甲基的存在。 1724cm^{-1} 、 1288cm^{-1} 处出现强的吸收峰,说明了酯基的存在。除此之外,很难从图中提取其他方面的官能团信息。

碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40、M40JB、M55JB 去除上浆剂后的表面能如图 3 所示。由图 3 可见,去除上浆剂后几种碳纤维的总表面能在 $37\sim 46\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间,从大到小依次为碳Ⅲ、M40、M55JB、碳Ⅶ和 M40JB。几种碳纤维极性分量在总表面能中所占的比例在 $10\%\sim 21\%$ 之间,其大小顺序依次为 M40 (20%)、碳Ⅶ (19%)、M55JB (18%)、M40JB (11%) 和碳Ⅲ (10%)。对比图 1 可知,去除上

浆剂后几种纤维的总表面能变化不大,碳Ⅲ、M40 以及 M40JB、M55JB 去剂后总表面能都稍微有所下降而碳Ⅶ去剂后表面能略微上升。几种碳纤维极性分量在总表面能中所占的比例呈现不同程度的变化,这主要是由于去除上浆剂后纤维的表面特性发生了变化。结合红外分析的表面上浆剂的成分进行分析,碳Ⅲ去除上浆剂后极性分量下降最为明显,其次为 M40,分别下降了 56% 和 21%,这主要是去除上浆剂后酯基、苯环等极性官能

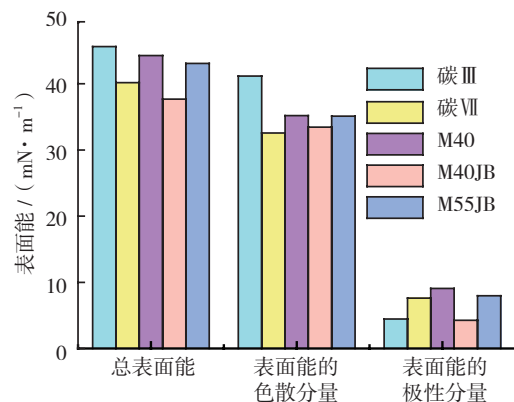


图3 去除上浆后碳纤维表面能及色散、极性分量

Fig.3 Surface free energy and the dispersion/polarity without sizing

(下转第 79 页)

位坐标系,激光跟踪仪捕捉大部件上预置测量点的坐标值,与机体供应商在大部件装配型架内采集的坐标值进行数据对比,通过半自动化柔性定位器对大部件进行姿态调整,最终实现大部件的精确对接^[3]。测量布局规划如图8所示。

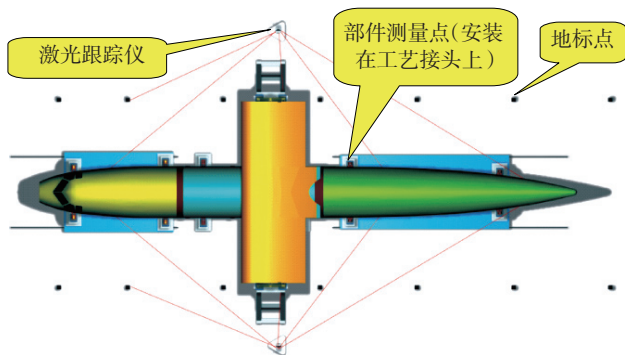


图8 大部件测量布局

Fig.8 Measurement layout of large components

5 大部件对接质量评价标准

飞机整机的姿态评价主要靠水平测量点进行评价,然而对于部件来说,仅靠水平测量点是远远不够的,而且在中机身等部件上没有设计水平测量点。因此,工艺测量点的设置便成为定位和大部件对接质量评价的重要依据。一般情况下,采用在部件上安装激光跟踪仪测量靶标点等措施代表整个部件的姿态和位置,理论上通过定位器进行大部件调姿时靶标点坐标值进入容差允许范围即可认为大部件调整到位。但是,由于飞机大部件本身结构的复杂性以及异地装配后经过吊装、长途运输等诸多环节,结构应力的变化和温差等因素导致的变形很难定量分析和控制,因此仅靠靶标点坐标值是无法全面评估大部件对接质量的,还需要针对部件上的关键要素进行综合考虑,这些要素主要包括:长桁对接面阶差、框距、蒙皮对缝大小及阶差、飞机龙骨梁对接面阶差以及部件本身所带的重要交点接头等位置,如翼身对接接头、起落架安装接头、尾翼与机身对接接头等。如果靶标点坐标值在容差允许范围内,但是以上关键要素偏差较大时,需要按以上要素的重要性进行权重分配,重新进行大部件的状态定位直至满足设计要求。

6 结束语

本文针对大型水陆两栖飞机本身的特点,介绍了一种采用低成本而且相对成熟的半自动化柔性定位器的大部件对接技术方案,方案基于全数字化产品设计、数字化虚拟预装配、激光跟踪仪辅助数字化测量技术,使用半自动柔性定位器进行大部件对接。数字化装配技

术必将成为未来影响新型飞机装配质量的一个重要因素,继续深入开展柔性定位技术的研究,提出的一些方法和技术对于产量较小的特种飞机有较强的参考意义和经济价值。

参考文献

- [1] 许国康. 飞机大部件数字化对接技术. 航空制造技术, 2009(24):34-37.
- [2] 郭峰. 坐标测量技术在航空制造中的应用. 航空制造技术, 2013(19): 28-29.
- [3] 李光丽,侯志霞. 飞机大部件对接中的数字化测量技术研究 // 李恩强,刘华东. 第四届数字化柔性装配技术论坛论文集. 北京: 国防工业出版社, 2013:200-201.

(责编 深蓝)

(上接第75页)

团的减少造成的^[3-4]。碳Ⅶ、M55JB 去除上浆剂后,极性分量下降也较为明显,这种降低也是由于酯基、环氧基、苯环等亲水性极性基团的减少造成的。对于 M40JB 发现去除上浆剂前后极性分量变化不大,可初步推断其上浆剂中含有的极性官能团比较少,这与红外结果分析的结果达到很好的一致。

3 结论

(1) 未去除上浆剂碳纤维(高强、高模、高强高模)表面能在 $37\sim 48\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间,从大到小依次为碳Ⅲ、M40、M55JB、M40JB 和碳Ⅶ;表面能主要以色散分量为,极性分量占的比例很小,占 $11\%\sim 25\%$;

(2) 去除上浆剂碳纤维(高强、高模、高强高模)表面能在 $37\sim 46\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间,从大到小依次为碳Ⅲ、M40、M55JB、碳Ⅶ和 M40JB。几种碳纤维极性分量在总表面能中所占的比例在 $10\%\sim 21\%$ 之间;

(3) 去除上浆剂后极性分量下降较为明显,碳Ⅲ、碳Ⅶ、M40 和 M55JB 分别下降了 56% 、 21% 、 18% 和 16% , M40JB 去除上浆剂前后极性分量变化不大。

参考文献

- [1] 朱黎黎,张佐光,李敏,等. 工艺温度下树脂与纤维的接触角及其粘附作用研究. 复合材料学报, 2010, 27(5):41-46.
- [2] 邓锐,李敏,张佐光,等. 接触角法测玄武岩及玻璃纤维表面能实验. 北京航空航天大学学报, 2007, 33(11):1349-1352.
- [3] 袁海根,王汝敏,艾涛. 表面处理对 Kevlar 纤维复合材料界面结合强度的影响. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(5): 38-41.
- [4] Nursel Dilsiz, Wightman J P. Effect of acid - base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 164(2-3):325-336.

(责编 杰一)