

改性聚氨酯上浆剂的制备及其对碳纤维的增强

李艳飞¹, 李明益¹, 柴佳婕¹, 张衡¹, 贾兰^{1,2*}, 余雯雯¹

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030001)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇-1000、二羟甲基丙酸为原料, 全氟己基乙醇、乙二胺、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷分别为改性剂, 采用自乳化法制备了有机氟改性水性聚氨酯 (F-WPU)、乙二胺改性水性聚氨酯 (E-WPU) 和有机硅改性水性聚氨酯 (K-WPU) 乳液, 然后制备了 3 种 WPU 上浆剂。将固含量为 1.0% 的 3 种上浆剂在不同复配比例下进行机械共混, 对碳纤维 (CF) 进行上浆处理, 得到 CF 复合材料。利用 FTIR、XPS 对 WPU 上浆剂进行了表征, 通过表面张力、SEM、TGA 测试, 确定了 WPU 上浆剂的固含量, 通过微液滴法对 CF 复合材料进行了界面剪切强度 (IFSS) 测试。结果表明, F-WPU、E-WPU、K-WPU 乳液具有良好的分散稳定性, 其粒径分布较相近, 平均粒径为 15.0~19.2 nm, 多分散性系数为 0.236~0.422; 3 种 WPU 上浆剂的最佳固含量为 1.0%; F-WPU 上浆剂降低表面张力的效果最显著, 固含量为 1.0% 的 F-WPU 上浆剂表面张力为 29.8 mN/m, 具有最好的浸润性; E-WPU 上浆剂和 F-WPU 上浆剂引入了更多的活性基团, 化学键合作用与浸润性改善增强了 CF 与基体间的化学作用力, 对应的 CF 复合材料界面剪切强度较高, 分别为 34.33 和 28.51 MPa。

关键词: 碳纤维; 上浆剂; 水性聚氨酯; 表面能; 界面剪切强度; 功能材料

中图分类号: TB332; TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2141-09

Preparation of modified polyurethane sizing agent and its reinforcement of carbon fiber

LI Yanfei¹, LI Mingyi¹, CHAI Jiajie¹, ZHANG Heng¹, JIA Lan^{1,2*}, YU Wenwen¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: Fluoro-modified waterborne polyurethane (F-WPU), ethylenediamine modified waterborne polyurethane (E-WPU) and silicone-modified waterborne polyurethane (K-WPU) emulsions as well as sizing agents were prepared by self-emulsification method using isophorone diisocyanate, polypropylene glycol-1000 and dimethylol propionic acid as raw materials, perfluorohexyl ethanol, ethylenediamine and γ -aminopropyl triethoxysilane as modifiers. Carbon fiber (CF) composites were then obtained from sizing CF using the three types of sizing agents with solid content of 1.0%, which were mechanically blended at different compounding ratios. The WPU sizing agents were characterized by FTIR and XPS, with their solid content determined by surface tension, SEM and TGA tests, while the interfacial shear strength of CF composites was evaluated by microdroplet method. The results showed that F-WPU, E-WPU and K-WPU emulsions displayed good dispersion stability with relatively similar particle size distribution, an average particle size of 15.0~19.2 nm and a polydispersity coefficient of 0.236~0.422. The optimum solid content of all three WPU sizing agents was 1.0%. The F-WPU sizing agent exhibited the most significant effect on reducing surface tension, with the F-WPU sizing agent with 1.0% solid content showing a surface tension of 29.8 mN/m and the best wettability, while the E-WPU sizing agent and F-WPU sizing agent contained more active groups, and the chemical bonding and wettability improvement enhanced the chemical force

收稿日期: 2024-09-29; 定用日期: 2024-11-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240746

基金项目: 山西浙大新材料与化工研究院研发项目 (2021SX-TD008); 山西省“1331 工程” (晋财绩 [2021] 1 号)

作者简介: 李艳飞 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 1821489112@qq.com. 联系人: 贾兰 (1985—), 女, 副教授, E-mail: jialan@tyut.edu.cn.

between CF and matrix, leading to higher interfacial shear strength of CF composites, reaching 34.33 and 28.51 MPa, respectively.

Key words: carbon fiber; sizing agents; waterborne polyurethane; surface energy; interfacial shear strength; functional materials

碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 是指以碳纤维 (CF) 为增强体、聚合物树脂为基体制备的一种兼具轻质、高模量、高强度、高抗蚀等优异性能的新型材料。目前, CFRP 已应用在航空航天、体育器材、新能源汽车等领域^[1-2]。CFRP 的基体, 即聚合物树脂, 可以分为两大类: 热固性树脂基体和热塑性树脂基体。其中, 典型的热固性树脂有环氧树脂 (EP)、酚醛树脂等, 以碳纤维增强环氧树脂基复合材料为代表的热固性树脂基复合材料具备高强度、低成本和低蠕变等特点^[3], 但其不易回收再利用的特性限制了其使用。

随着碳纤维应用的开发, 热塑性树脂基复合材料可重复加工和易回收再利用的优势显现出来, 已在飞机蒙皮、机翼等航空领域内得到广泛应用。热塑性树脂包括聚酰胺 (PA)、聚氨酯 (PU)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等聚合物, 相较于传统的环氧树脂基复合材料, 热塑性树脂复合材料加工时间短, 且可回收性好^[4-6]。PU 耐老化、耐腐蚀, 并具有优异的机械性能, 成为碳纤维复合材料基体树脂的优良选择。上浆法是目前碳纤维改性商业化应用最常用的方法之一, 但市售碳纤维上浆剂大多浸润性差, 界面剪切强度 (IFSS) 低, 无法匹配热塑性树脂基体, 制备的复合材料强度无法满足需求, 这限制了热塑性树脂基复合材料的进一步发展。基于相似相容的原理, 研究者已开发了应用于热塑性树脂 (如 PU、PA 基体) 的水性聚氨酯 (WPU) 上浆剂。例如: LIU 等^[7]采用全氟己基乙醇 (TFO) 与异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 反应, 在 PU 链端引入了大量氟原子, 降低了上浆剂表面张力, 尽管上浆并没有增强界面黏附力, 但上浆后碳纤维与尼龙 6 (PA6) 基体的界面剪切强度 (IFSS) 比已报道的最大值高 20%; LIU 等^[8]为了提高碳纤维与 PA6 之间的 IFSS, 制备了一种双组份活性基封端 WPU 上浆剂, 结果表明, 与未上浆和环氧树脂相容上浆的碳纤维相比, WPU 上浆 CF 的 IFSS 分别提高了 22% 和 47%; LI 等^[9]研究发现, PU 上浆剂对改善复合材料的界面性能有积极的作用, 在 170 °C 下对复合材料进行简单处理后, 其层间剪切强度 (ILSS) 提高了 9.5%, 结果表明, 在此温度下处理复合材料, 会使上浆剂解封, 上浆剂会与碳纤维表面的官能团和聚氨酯树脂基体产生化学键, 从而改善复合材料的

界面性能; WEN 等^[10]选用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 对碳纤维进行接枝改性, 评估了 CF/EP 复合材料的界面性能, 结果表明, 与碳纤维未处理的 CF/EP 复合材料相比, 引入改性碳纤维后, 制备的 CF/EP 复合材料的 IFSS (58.03 MPa) 提高了 42.5%, 原因在于, 改性碳纤维与基体的浸润性和化学键作用力提高了复合材料的界面性能。

本文拟设计适用于 PU 体系的 WPU 上浆剂, 采用乙二胺 (EDA) 改性 WPU 和有机硅改性 WPU 来提高 PU 基体与碳纤维之间的化学键作用力, 通过有机氟改性 WPU, 希望改善基体与碳纤维之间的浸润性。将制备的 3 种 WPU 上浆剂进行两两复配, 对其性能进行测试和分析。以期制备热塑性树脂的 WPU 上浆剂提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

IPDI、聚丙二醇-1000 (PPG-1000)、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA)、三羟甲基丙烷 (TMP)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、三乙胺 (TEA), AR, 上海泰坦科技股份有限公司; KH-550, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺 (EDA), AR, 阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; TFO, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 流平剂 (BYK-333), AR, 德国毕克化学公司; 碳纤维 (T700), 沧州中丽新材料科技有限公司; 去离子水, 自制。

EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TGA/DSC 1/1600 型高温 TGA 热重分析仪 (TGA), 瑞士 Mettler Toledo 公司; INVENIO S 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; JC2000D1 型接触角测定仪、JK99B 型全自动表面张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; SZ-100-Z2 型 Zeta 电位纳米粒度分析仪, 日本 Horiba 公司; GeminiSEM 360 型发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; HM410 界面强度测定仪, 日本 TOHEI SANGYO 公司。

1.2 方法

1.2.1 有机氟改性 WPU 的制备

将 PPG-1000 置于 120 °C 真空烘箱中脱水, 将 11.11 g (0.05 mol) IPDI 和 20.00 g (0.02 mol) 脱水后 PPG-1000 加入到三颈烧瓶中, 滴入 1~2 滴催化

剂 DBTDL, 升温至 80 °C, 在 150 r/min 转速下反应 120 min, R 值(—NCO 与—OH 的物质的量比值, 下同)为 2.50; 加入 2.68 g (0.02 mol) 的亲水扩链剂 DMPA, 调整 R 值为 1.25, 继续反应 120 min, 期间加入 10 mL 丙酮稀释; 将体系降温至 60 °C, 加入 1.82 g (0.005 mol) 封端剂 TFO 反应 90 min;

将体系降温至 40 °C, 加入 2.02 g (0.02 mol) 中和剂 TEA, 反应 30 min; 向体系中加入 100 mL 去离子水, 将转速提高至 1000 r/min, 进行高速自乳化, 反应 20 min, 即得淡蓝色半透明的有机氟改性 WPU, 记为 F-WPU。

F-WPU 的制备过程如下所示。

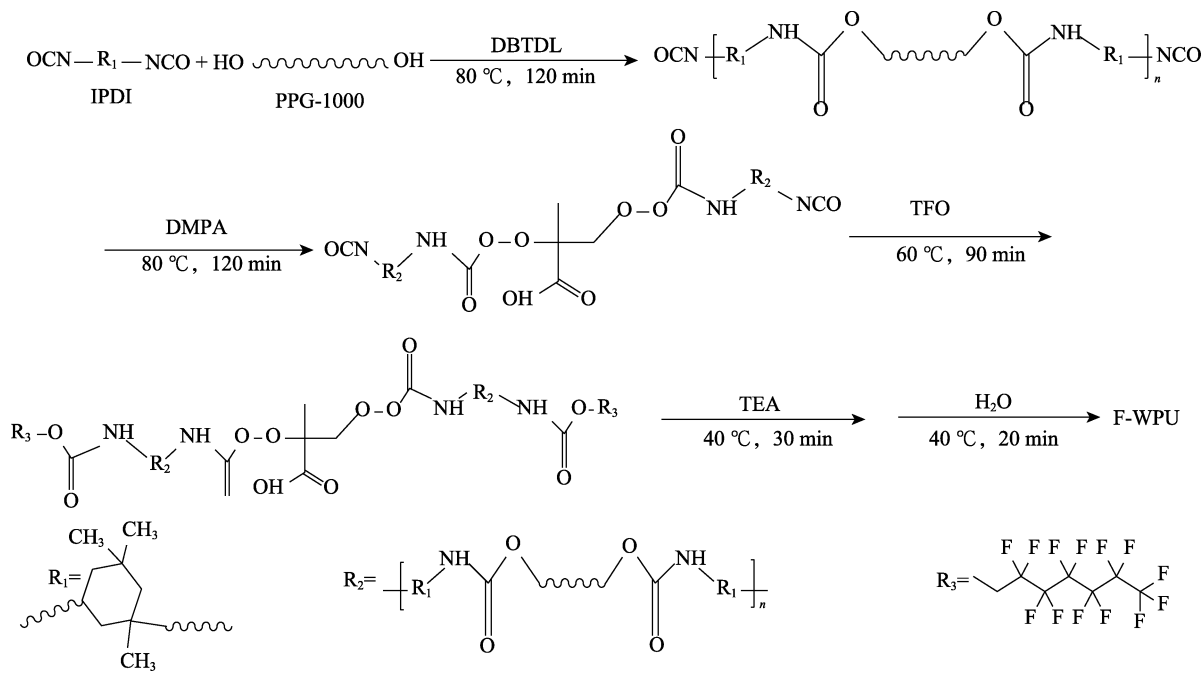


图 1 F-WPU 乳液的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of F-WPU emulsion

1.2.2 EDA 改性 WPU 的制备

将 PPG-1000 置于 120 °C 真空烘箱中脱水, 量取 11.11 g (0.05 mol) IPDI 和 20.00 g (0.02 mol) 脱水后 PPG-1000 加入到三颈烧瓶中, 滴入 1~2 滴催化剂 DBTDL, 升温至 80 °C, 在 150 r/min 转速下反应 120 min, R 值为 2.50; 加入 2.68 g (0.02 mol) 的亲水扩链剂 DMPA, 调整 R 值为 1.25, 继续反应 120 min, 期间加入 10 mL 丙酮稀释; 将体系降温至 40 °C, 加入 2.02 g (0.02 mol) 中和剂 TEA, 反应 30 min; 将 100 mL 去离子水加入到体系中, 再加入 0.90 g (0.015 mol) 后扩链剂 EDA, 提高转速至 1000 r/min 进行高速自乳化, 反应 20 min。即得淡蓝色半透明的 EDA 改性 WPU, 记为 E-WPU。

1.2.3 有机硅改性 WPU 的制备

将 PPG-1000 置于 120 °C 真空烘箱中脱水, 将 11.11 g (0.05 mol) IPDI 和 20.00 g (0.02 mol) 脱水后 PPG-1000 加入到三颈烧瓶中, 滴入 1~2 滴催化剂 DBTDL, 升温至 80 °C, 在 150 r/min 转速下反应 120 min, R 值为 2.50; 加入 2.68 g (0.02 mol) 亲水扩链剂 DMPA, 调整 R 值为 1.25, 继续反应 120 min, 期间加入 15 mL 丙酮稀释; 再加入 0.45 g

(3.4 mmol) 交联剂 TMP 反应 40 min, 随后将体系降温至 50 °C, 缓慢滴加 2.21 g (0.01 mol) 封端剂 KH-550 反应 15 min; 将体系降温至 40 °C, 加入 2.02 g (0.02 mol) 中和剂 TEA, 反应 30 min; 将 100 mL 去离子水加入体系中, 提高转速至 1000 r/min 进行高速自乳化, 反应 20 min。即得淡蓝色半透明的有机硅改性 WPU, 记为 K-WPU。

1.2.4 WPU 上浆剂的制备

将制备好的 3 种 WPU (F-WPU、E-WPU、K-WPU) 在 50 °C 下旋蒸除去丙酮; 然后, 分别稀释成不同固含量 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、5.0%、10.0%、25.0%), 向稀释好的 WPU 中加入 0.2% (以乳液总质量计, 下同) 的 BYK-333, 搅拌均匀后即可得到 3 种 WPU 上浆剂, 分别记为 F-WPU 上浆剂、E-WPU 上浆剂、K-WPU 上浆剂。

1.2.5 上浆剂的复配

通过机械共混法制备 3 组复配上浆剂。未稀释的乳液总质量为 2 g (下同), 以 $m(\text{E-WPU 上浆剂}) : m(\text{F-WPU 上浆剂}) = 1 : 1$ 制备的复配上浆剂为例, 记为 EF11, 在持续搅拌下, 将 1 g E-WPU 乳液缓慢加入到 1 g F-WPU 乳液中, 将 48 g 去离子水加入到体

系中, 在 1000 r/min 搅拌下得到 50 g 复配上浆剂。由 E-WPU 上浆剂和 K-WPU 上浆剂及由 F-WPU 上浆剂和 K-WPU 上浆剂制备的复配上浆剂分别记为 EK 和 FK, 每组配制 5 个不同质量比 1:0、3:1、1:1、1:3、0:1, 其余依此类推。

1.2.6 碳纤维的上浆

将 0.5 g 脱浆碳纤维浸泡在装有 50 g 上浆剂的水槽中 1 min, 注意保证上浆剂完全浸没碳纤维, 随后用卷绕机把浸泡充分的碳纤维缓慢卷绕到玻璃棒上, 并立即放到 150 °C 的烘箱中干燥 2~3 min, 即可得到上浆碳纤维。

采用 F-WPU 上浆剂、E-WPU 上浆剂与 K-WPU 上浆剂上浆的碳纤维分别记作 F-CF、E-CF、K-CF; 采用复配上浆剂上浆的碳纤维分别记作 EF-CF、EK-CF、FK-CF; 采用不同复配比例上浆剂上浆的碳纤维(碳纤维复合材料), 以 EF11 为例, 记为 EF11-CF, 其余依此类推; 直接购买的碳纤维记作 EP-CF, 脱浆碳纤维记作 U-CF。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 乳液粒径测试

将待测 WPU 乳液稀释至固含量 1%, 采用电位纳米粒度分析仪测定 3 种 WPU 乳液粒径。

1.3.2 FTIR 测试

将适量 WPU 滴入模具中并烘干。波数范围 4000~500 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

1.3.3 XPS 测试

对上浆碳纤维进行 XPS 表征, Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.3.4 表面张力测试

将 20 mL 待测上浆剂采用表面张力仪中的铂环法, 测试其表面张力。

1.3.5 碳纤维表面上浆量测试

采用 TGA 测试, 并根据式 (1) 计算碳纤维上浆量:

$$S\% = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100 \quad (1)$$

式中: S 为上浆量, %; m₁ 和 m₂ 分别为 TGA 测试前后碳纤维的质量, g。

1.3.6 碳纤维接触角及表面能测试

测定水和甘油两种标准测试溶剂在碳纤维表面的接触角, 据此, 根据式 (2)~(4) 间接计算得到碳纤维的表面能:

$$\gamma_1(1 + \cos \theta_1) = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_s^p} \right) \quad (2)$$

$$\gamma_2(1 + \cos \theta_2) = 2 \left(\sqrt{\gamma_2^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_2^p \gamma_s^p} \right) \quad (3)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (4)$$

式中: θ₁ 和 θ₂ 分别为水和甘油的接触角, °;

γ₁、γ₂、γ_s、γ₁^d、γ₂^d、γ_s^d、γ₁^p、γ₂^p、γ_s^p 分别为水、甘油、待测样品的表面能、表面能的色散分量以及表面能的极性分量, mN/m; 其中, 标准测试液体为水 (γ₁=72.8 mN/m, γ₁^p=51.0 mN/m) 和甘油 (γ₂=63.4 mN/m, γ₂^p=29.4 mN/m)。

1.3.7 SEM 测试

将待测碳纤维裁剪至合适长度, 黏在样品台的导电胶上, 用 SEM 观察并拍摄单根碳纤维表面形貌, 放大倍数 5000, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 2.0 kV。

1.3.8 IFSS 测试

利用微液滴法对复合材料 IFSS 进行测试。加载速度 1 mm/min, 选择形状良好的树脂液滴进行测试, 记录当树脂液滴脱黏时所需力。根据式 (5) 计算 IFSS (MPa):

$$IFSS = 1 / (\pi D) \times (dF_{max} / dL) \quad (5)$$

式中: F_{max} 为树脂脱黏所需峰值载荷, N; L 为微液滴嵌入长度, mm; D 为碳纤维直径, mm。

测试得到 20 个有效数据后, 将 F_{max} 对 L 的函数进行线性回归, 将得到的斜率 (dF_{max}/dL) 代入式 (5)。

2 结果与讨论

2.1 WPU 乳液性能分析

2.1.1 乳液的粒径与胶膜 FTIR 分析

WPU 乳液粒径会影响乳液外观, 同时粒径的大小也会影响乳液的稳定性^[11], 过大的粒径将不利于分散稳定性, 乳液将呈现乳白色外观, 产生沉淀等不良现象。图 2 为 F-WPU、E-WPU、K-WPU 的粒径分布曲线, 其平均粒径和多分散性指数 (PDI) 见表 1。

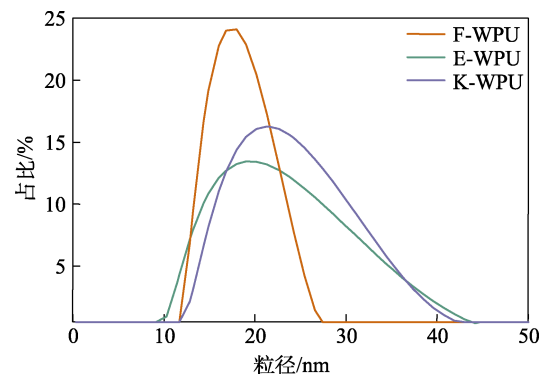


图 2 F-WPU、E-WPU、K-WPU 的粒径分布曲线
Fig. 2 Particle size distribution curves of F-WPU, E-WPU and K-WPU

从图 2 和表 1 可以看出, F-WPU、E-WPU、K-WPU 的粒径分布较为相近, 均在 50 nm 以内, 平

均粒径 (15.0~19.2 nm) 均 < 20 nm, 且 PDI (0.236~0.422) 均 < 1, 表明乳液粒径分布较窄, 分散性良好。经实际储存测试, F-WPU、E-WPU、K-WPU 均可稳定储存 6 个月以上。

表 1 F-WPU、E-WPU、K-WPU 的平均粒径及 PDI
Table 1 Average particle size and PDI of F-WPU, E-WPU and K-WPU

	E-WPU	F-WPU	K-WPU
平均粒径/nm	17.3	15.0	19.2
PDI	0.265	0.422	0.236

图 3 为 F-WPU、E-WPU、K-WPU 的 FTIR 谱图。

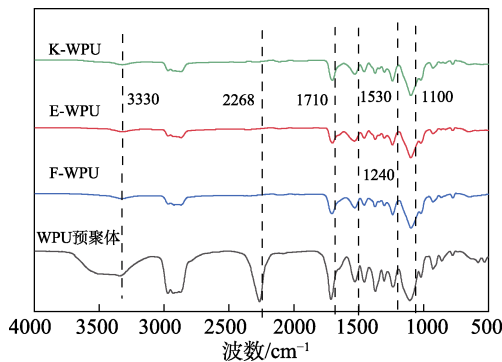


图 3 WPU 预聚体、F-WPU、E-WPU、K-WPU 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of WPU prepolymer, F-WPU, E-WPU and K-WPU

从图 3 可以看出, 1710 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1530 cm^{-1} 处为 C-N-H 键的弯曲振动吸收峰; 1240 cm^{-1} 处为 C-N 键的伸缩振动吸收峰; 1100 cm^{-1} 处为 C-O-C 键的伸缩振动吸收峰; 3330 cm^{-1} 处为 N-H 键的伸缩振动吸收峰。氨基键 (-NH-COO) 已形成, 代表 WPU 成功制备, 2268 cm^{-1} 处 -NCO 特征峰消失^[12], 这说明体系中的 -NCO 已完全反应, 而 C-F 键、-NH₂ 基团、C-Si 键的特征峰并未在 F-WPU、E-WPU、K-WPU 的 FTIR 谱图中表现出来, 可能是由于 3 种封端剂加入量较低。

2.1.2 上浆碳纤维表面元素化学分析

图 4 为 F-CF、E-CF、K-CF 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图, 表 2 为 XPS 谱图其他元素数据。

从图 4 可以看出, 结合能 284.8 和 286.3 eV 为 C-C 和 C-N。其中, E-CF 的 C-N 键峰面积最大 (图 4b), 进一步证明, E-WPU 的成功制备; 由于 F 原子的电负性较高, 峰的位置向高结合能方向移动, 所以结合能 291.7 eV 对应 C-F 键 (图 4a); 结合能 283.4 eV 单独对应于 K-WPU 中的 C-Si 键 (图 4c), 因为封端剂用量较低, 所以 C-F 键和 C-Si 键的

峰面积都很小。

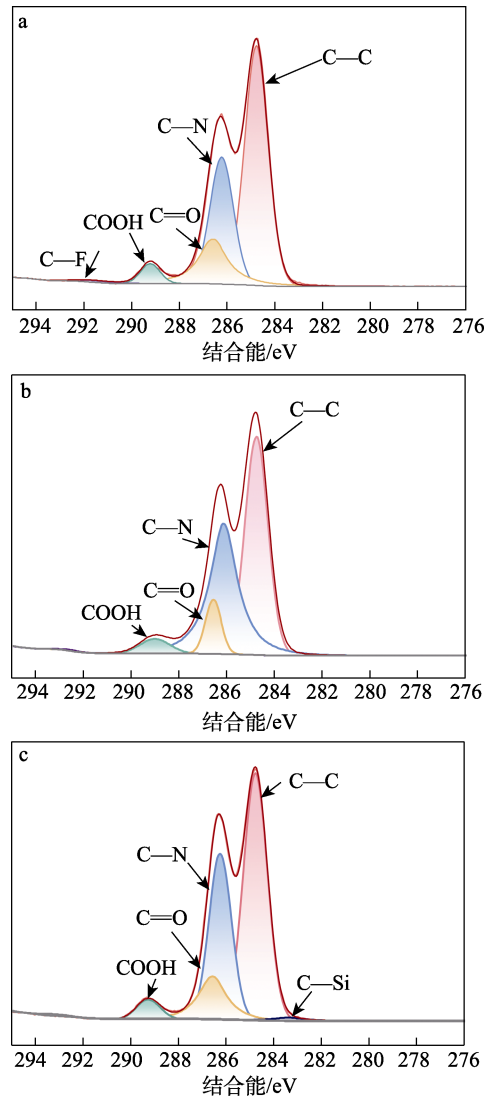


图 4 F-CF (a)、E-CF (b)、K-CF (c) 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图
Fig. 4 High-resolution XPS spectra of C 1s of F-CF (a), E-CF (b) and K-CF (c)

表 2 F-CF、E-CF、K-CF 的元素质量分数
Table 2 Element mass fraction of F-CF, E-CF and K-CF

样品	质量分数/%					[(N+O)/C]/%
	C	O	N	Si	F	
U-CF	84.20	8.06	4.98	0	0	15.49
E-CF	70.66	24.70	4.64	0	0	41.52
F-CF	70.30	22.74	4.11	0	2.85	38.19
K-CF	68.77	23.24	3.65	4.34	0	39.10

从表 2 可以看出, 与 F-CF、K-CF 相比, E-CF 的 N 质量分数最高 (4.64%), N/C 质量百分数高达 6.57%, 这与加入的 EDA 引入了一-NH₂ 直接关联; K-CF 尽管也含有一-NH₂, 但是一方面其加入量很少; 另一方面引入 N 元素的同时引入了 O 元素和 Si 元

素,尤其是O元素,K-CF的O/C质量百分数为33.79%,比同样引入新元素的F-CF约高了1.5%,O元素的增加很明显,这些元素质量分数的增加都会导致K-CF中N元素质量分数的降低。U-CF表面多为C、O元素,极性较低,(N+O)/C质量百分数 $[(N+O)/C]$,%的增大意味着极性的提高^[8],因此,制备的上浆剂有助于提高碳纤维表面极性,增大表面能。

2.2 碳纤维上浆固含量分析

2.2.1 上浆剂固含量对其表面张力的影响

上浆剂的黏度不宜过大,否则不利于流平性和上浆碳纤维与基体间的界面性能。研究表明,只有当上浆剂表面张力 <40 mN/m时,才可以很好地浸润碳纤维表面^[8]。图5为F-WPU上浆剂、E-WPU上浆剂、K-WPU上浆剂固含量对其表面张力和黏度的影响。

从图5可以看出,F-WPU上浆剂、E-WPU上浆剂、K-WPU上浆剂表面张力均 <40 mN/m(图5a)。其中,F-WPU上浆剂比另两种WPU上浆剂的表面张力小,固含量为1%的F-WPU上浆剂表面张力为29.8 mN/m,这可能是因为,TFO为PU链段引入了大量的F原子,F原子具有最小的原子半径且电负性高^[13],导致F原子向液体表面迁移,降低了F-WPU上浆剂表面张力,低表面张力的F-WPU上浆剂将有利于提高其对碳纤维表面的浸润性。低固含量(0.5%~2.0%)下3种WPU上浆剂的黏度都很低,当固含量 $>2.5\%$ 后,黏度开始增大。低黏度流动性更好,有利于上浆,因此,选取0.5%~2.0%固含量范围进行后续研究。

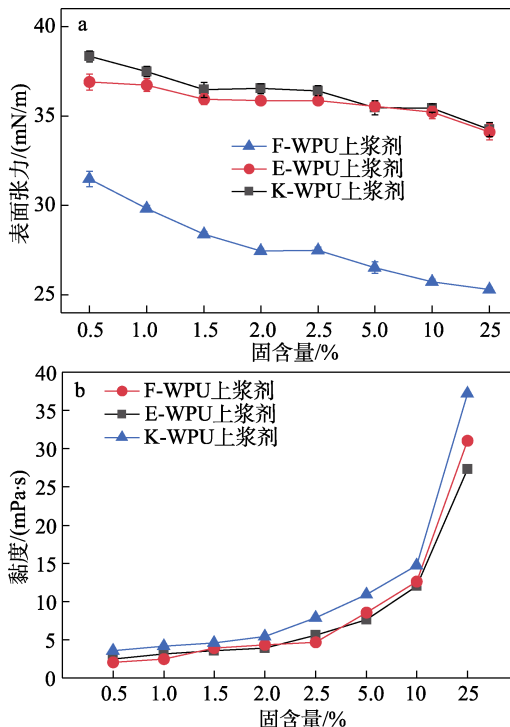


图5 F-WPU上浆剂、E-WPU上浆剂、K-WPU上浆剂固含量对其表面张力(a)和黏度(b)的影响

Fig. 5 Effect of solid content of F-WPU, E-WPU and K-WPU sizing agents on surface tension (a) and viscosity (b)

2.2.2 不同固含量WPU处理的碳纤维的表面形态

图6为不同固含量WPU上浆剂上浆后的碳纤维表面SEM图。

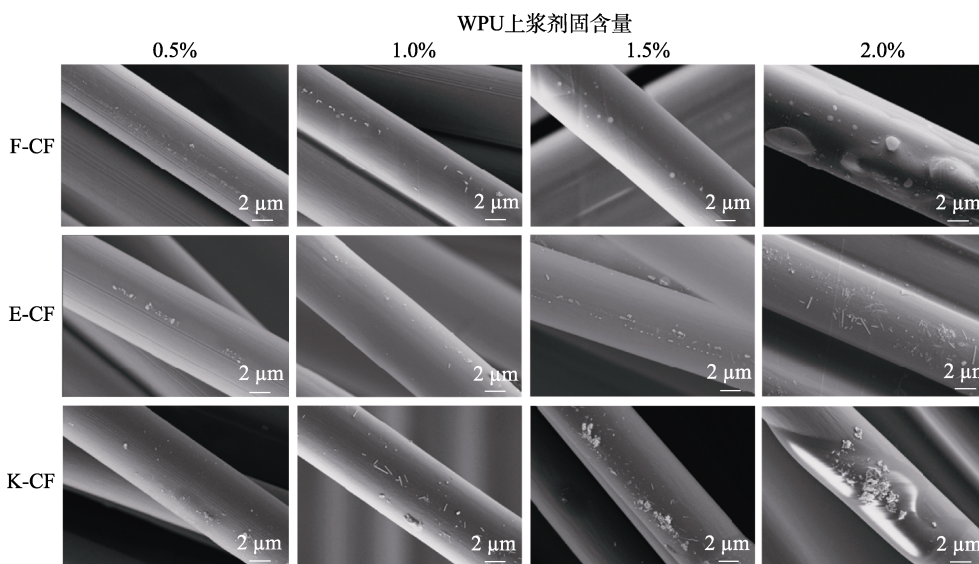


图6 不同固含量WPU上浆剂上浆后的碳纤维表面SEM图

Fig. 6 SEM images of carbon fiber surface after sizing with WPU sizing agent with different solid content

从图6可以看出,固含量0.5%的WPU上浆剂上浆后的3种碳纤维(F-CF、E-CF、K-CF)表面仍存在较多的纵向沟槽;固含量1.0%和1.5%的WPU

上浆剂上浆后,碳纤维表面的纵向沟槽明显减少,纤维表面的平整度和光滑度得到增强^[14],表明纤维的表面形貌得到改善;固含量2.0%的WPU上浆剂

上浆后, 碳纤维表面出现了堆积和鼓包。比较可见, 随着 WPU 上浆剂固含量的增加, 碳纤维的纵向平行沟槽逐渐消失直至完全不可见, 证明上浆层的厚度依次递增, 上浆量随之增加, 固含量 2.0% 的 WPU 上浆剂的上浆量过大, 会影响复合材料的界面剪切强度, 而固含量 0.5% 的 WPU 上浆剂的上浆层太薄, 无法有效对碳纤维起到保护作用, 易在加工过程中产生毛丝等不良现象^[15]。因此, 较合适的 WPU 上浆剂的固含量为 1.0% 和 1.5%。

2.2.3 碳纤维热重测试及上浆量分析

研究^[16]表明, 理想的上浆量大致为脱浆碳纤维质量的 0.5%~1.5%, 过少会影响上浆剂发挥效果, 过多会降低复合材料的机械性能^[17]。图 7 为不同固含量 WPU 上浆剂上浆后的碳纤维上浆量。

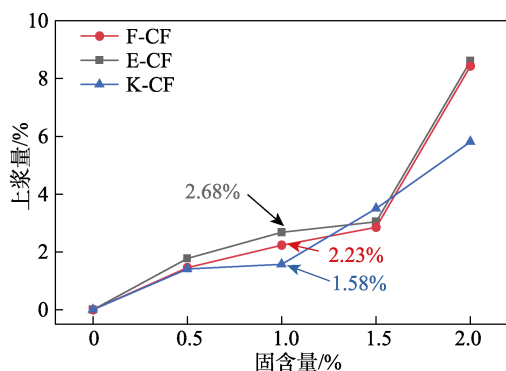


图 7 不同固含量 WPU 上浆剂上浆后的碳纤维上浆量
Fig. 7 Sizing quantity curves of different types of sized carbon fibers with different solid contents

从图 7 可以看出, 碳纤维表面上浆量随着 WPU 上浆剂固含量的增大呈现渐增加的趋势, 当 WPU 上浆剂固含量为 0.5%~1.5% 时, 上浆量增加相对比较稳定; 而当 WPU 上浆剂固含量高至 2.0% 时, 上浆量均出现大幅增加。对比固含量 1.0% 和 1.5% 的 WPU 上浆剂上浆的碳纤维, 后者的上浆量 $\geq 3.0\%$ 后, 与理想上浆量差别较 1.0% 固含量 WPU 上浆剂的上浆量更大, 因此, 1.0% 固含量的 WPU 上浆剂更为合适。

2.3 复配上浆剂的制备与上浆碳纤维性能分析

2.3.1 上浆碳纤维表面形貌与上浆量分析

图 8 为不同复配比例上浆剂上浆的 EF-CF、EK-CF、FK-CF 的上浆量。

从图 8 可以看出, EF-CF、EK-CF、FK-CF 的上浆量较 F-CF、E-CF、K-CF 的上浆量 (图 7) 有明显的提升, 并且大致呈先增大后减小的趋势。结合 SEM 图 (图 9) 和上浆量的范围 (0.5%~1.5%), 确定 EF11-CF、EK13-CF、FK31-CF 的上浆效果最好。

2.3.2 碳纤维接触角测试及表面能分析

碳纤维的表面能是描述碳纤维表面性质的重要参数, 碳纤维表面能越大, 越容易被液体润湿^[18]。

而上浆处理可使碳纤维表面被上浆剂包覆, 有效提高表面能^[19]。图 10 为由接触角测试结果计算得到的表面能。

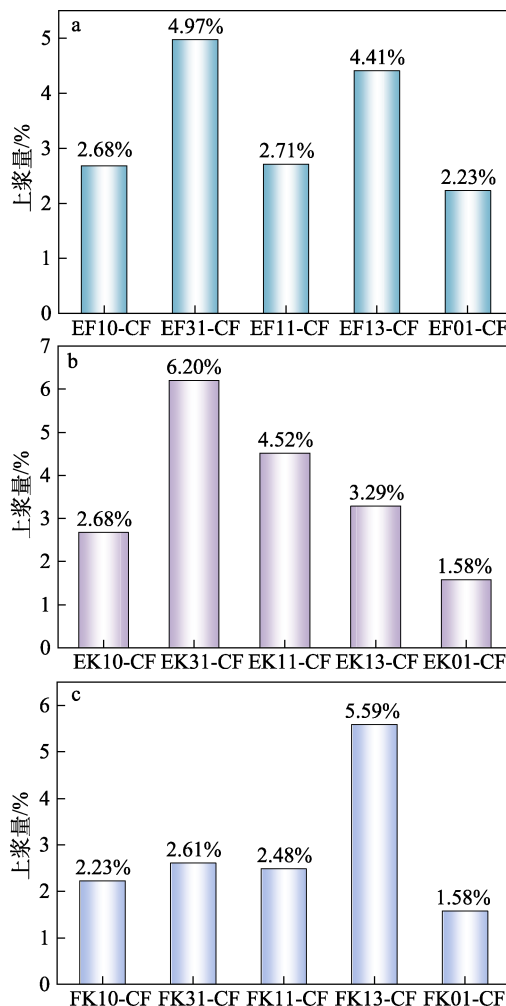


图 8 不同复配比例上浆剂上浆的 EF-CF (a)、EK-CF (b)、FK-CF (c) 的上浆量

Fig. 8 Sizing quantities of EF-CF (a), EK-CF (b) and FK-CF (c) for sizing agents with different compound proportions

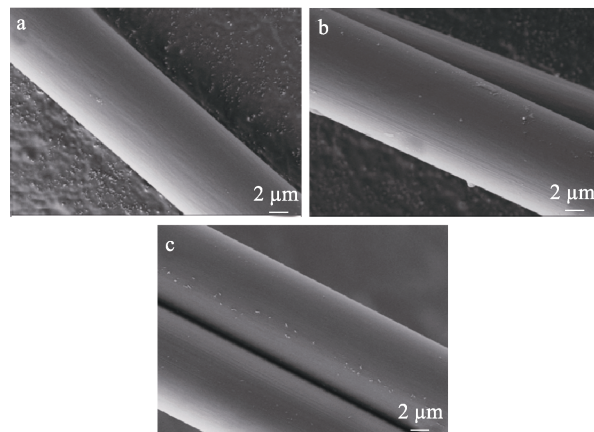


图 9 EF11-CF (a)、EK13-CF (b)、FK31-CF (c) 的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of EF11-CF (a), EK13-CF (b) and FK31-CF (c)

从图 10 可以看出, 脱浆碳纤维 (U-CF) 由于表面几乎没有基团, 表面能仅为 23.79 mN/m, 通过上浆处理, 其他测试的 7 种上浆碳纤维的表面能均有所提升, 证明上浆剂提升了碳纤维表面活性。对比来看, 改性 WPU 上浆剂上浆后的碳纤维 (F-CF、E-CF、K-CF) 相比商用上浆剂上浆后的碳纤维的 (EP-CF) 表面能提高得更多。其中, 表面能的极性部分占比更大, 上浆碳纤维表面能的提高主要由极性部分的提高贡献得到。这可能是因为, 改性 WPU 上浆剂为碳纤维引入了较多 N、O、F 等元素, 这些元素含量的增加有助于增大碳纤维表面极性, 其中, E-CF 的表面能 (35.70 mN/m) 增加最多, 而 F-CF 的色散分量强度较高 (2.17 mN/m), 表明上浆碳纤维与树脂的浸润性能较好^[20]。

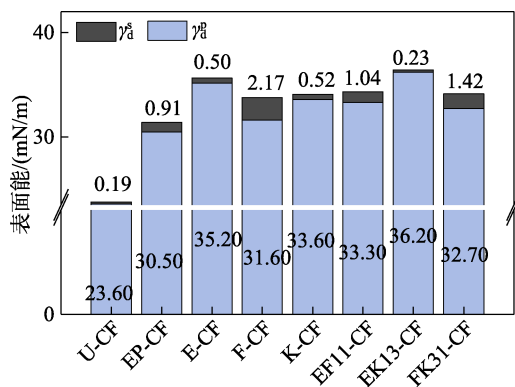


图 10 不同上浆碳纤维的表面能

Fig. 10 Surface energy of carbon fibers with different sizing

2.3.3 复合材料 IFSS 的分析

图 11 为不同上浆碳纤维的 IFSS 测试结果。

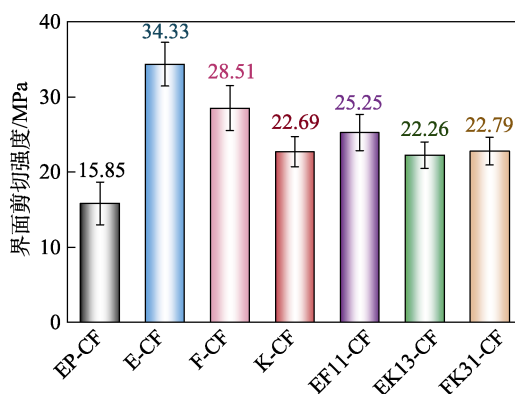


图 11 不同上浆的碳纤维的 IFSS

Fig. 11 IFSS of carbon fibers with different sizing

从图 11 可以看出, 相较于商用上浆剂, 采用改性 WPU 上浆剂处理的碳纤维与 PU 基体具有更大的 IFSS, 与 PU 基体的 IFSS 更大, EP-CF 的 IFSS 最低, 为 15.85 MPa, 这可能是因为, 商用上浆剂与环氧树脂基体相配, 而与 PU 基体间的结合力较差。

经过 WPU 上浆剂上浆处理后, 明显提高了碳纤维的 IFSS^[21]。其中, E-CF 的 IFSS 最高, 为 34.33 MPa, 这可能是因为, EDA 的加入为 WPU 中引入了氨基, 与 PU 基体之间发生了化学键合作用。F-CF 的 IFSS (28.51 MPa) 也比较高, 说明界面浸润性的提高也有助于界面结合力的提升, 这是因为, 当碳纤维和上浆剂浸润性较好时, 上浆剂能够以分子级别在碳纤维表面进行铺展, 有效减少复合材料在界面处产生的缺陷和孔洞, 从而提高复合材料的界面性能。K-CF 的 IFSS 较差 (22.69 MPa), 这可能是因为, KH-550 在 WPU 链段上引入较少, 导致制备的 K-WPU 上浆剂没有起到界面增强的效果。不同复配比例上浆剂上浆的 EF11-CF (25.25 MPa)、EK13-CF (22.26 MPa)、FK31-CF (22.79 MPa) IFSS 均高于 EP-CF, 与 K-CF 接近, 低于 E-CF 和 F-CF, 后续仍需进一步探索其原因。

3 结论

采用 EDA、TFO、KH-550 进行封端, 制备了 3 种不同的 WPU 上浆剂, 将 3 种上浆剂在不同复配比例下进行机械共混, 并对碳纤维上浆。

(1) 3 种 WPU 乳液 (F-WPU、E-WPU、K-WPU) 具有良好的分散稳定性, 其粒径分布较为相近, 平均粒径为 15.0~19.2 nm, PDI 为 0.236~0.422。

(2) 3 种 WPU 上浆剂的最佳固含量为 1.0%。F-WPU 上浆剂降低表面张力的效果最显著, 固含量为 1.0% 的 F-WPU 上浆剂表面张力为 29.8 mN/m, 具有最好的浸润性。

(3) E-WPU 和 F-WPU 引入了更多的活性基团, 化学键合作用与浸润性改善增强了碳纤维与基体间的化学作用力, 因此, E-CF 和 F-CF 与 PU 基体的 IFSS 值较高, 分别达到 34.33 和 28.51 MPa。

3 种 WPU 上浆剂的制备可以为与 PU 基体匹配上浆剂的研发提供参考。

参考文献:

- [1] HEGDE S, SATISH S B, CHETHAN K N. Review on carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and their mechanical performance[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 19: 658-662.
- [2] PERNER M, ALGERMISSEN S, KEIMER R, *et al.* Avoiding defects in manufacturing processes: A review for automated CFRP production[J]. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2016, 38: 82-92.
- [3] DAS T K, GHOSH P, DAS N C. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: A review[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2: 214-233.
- [4] SUDHIN A U, REMANAN M, AJEESH G, *et al.* Comparison of properties of carbon fiber reinforced thermoplastic and thermosetting composites for aerospace applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 24: 453-462.

- [5] MA Y, YOKOZEKI T, UEDA M, *et al.* Effect of polyurethane dispersion as surface treatment for carbon fabrics on mechanical properties of carbon/nylon composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 268-281.
- [6] RAHMAN M, RAMAKRISHNA S, PRAKASH J R S, *et al.* Machinability study of carbon fiber reinforced composite[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 89/90: 292-297.
- [7] LIU F, LU C X, SUN T Q. Preparation of waterborne polyurethane with high surface activity for regulating the interfacial properties of carbon fiber/polyamide 6 composite[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104716.
- [8] LIU F, LU C X, SUN T Q. Improved interfacial shear strength in carbon fiber/polyamide 6 composite *via* a novel two-component waterborne polyurethane sizing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: 17.
- [9] LI S X, YANG C L, YAO L L, *et al.* Use a polyurethane sizing agent to improve the interfacial properties of carbon fiber-reinforced polyurethane composites[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38: 385-390.
- [10] WEN Z P, XU C, QIAN X, *et al.* A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 546-554.
- [11] NING S Y (宁胜尧). Study on synthesis and modification of waterborne polyurethane emulsion[D]. Wuhan: Hubei University (湖北大学), 2014.
- [12] YAN Y X (闫益鑫), LIANG X H (梁小红), JIA L (贾兰), *et al.* Preparation and properties of castor oil-based double cross-linked anti-corrosion waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1280-1286, 1318.
- [13] WANG X (王雪). Study on preparation and properties of waterborne polyurethane modified by organofluorine and cross-linking[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2020.
- [14] SONG X, LI J Q, YU M X, *et al.* Interfacial and interlayer enhancement of highly hydrophilic dual-affinity waterborne polyurethane sizing agent acting on carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107687.
- [15] ZHANG X S (张雪双). Study on surface modification of carbon fibers and interfacial properties of composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [16] WANG Q Q (王清清). Preparation of new thermoplastic sizing agent and its effect on interfacial properties of carbon fiber composites[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology (太原科技大学), 2022.
- [17] DU M Y (杜明远). Preparation of modified waterborne polyurethane emulsion sizing agent and its application on carbon fiber[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2021.
- [18] JIAO H Y (焦浩洋), LIU N (刘宁), ZHANG S J (张世杰). Research progress on intrinsic characteristics of domestic T800 grade carbon fiber[J]. *New chemical materials (化工新型材料)*, 2024, 52(z1): 37-42.
- [19] ZHOU D R (周典瑞), GAO L (高亮), HUO H Y (霍红宇), *et al.* Research progress of carbon fiber sizing agent for thermoplastic resin matrix composites[J]. *Journal of Composite Materials (复合材料学报)*, 2020, 37(8): 1785-1795.
- [20] LIU L (刘浏). Study on surface treatment of carbon fiber and properties of composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2019.
- [21] GE Z Z (葛贞贞). Preparation and performance research of carbon fiber building energy-saving insulation materials[J]. *Residence (居舍)*, 2024, 27/28/29: 33.
- (上接第 2131 页)
- [12] DONG H, WANG T, WANG X B, *et al.* Humidity sensitivity reducing of moisture swing adsorbents by hydrophobic carrier doping for CO₂ direct air capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143343.
- [13] HOU C L, KUMAR D R, JIN Y, *et al.* Porosity and hydrophilicity modulated quaternary ammonium-based sorbents for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127532.
- [14] FRANCIS L, AHMED F E, HILAL N. Electrospun membranes for membrane distillation: The state of play and recent advances[J]. *Desalination*, 2022, 526: 115511.
- [15] PATEL R V, CHAUBEY S, YADAV A, *et al.* Chemical grafting of hydrophobic functional groups on polyvinylidene fluoride side chain for vacuum membrane distillation applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112746.
- [16] HAN R H (韩榕辉), WANG Z Z (王贞智), MENG F T (孟繁涛), *et al.* Preparation and properties of polyvinylidene fluoride composite structural color material[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1704-1709, 1719.
- [17] ZHU M, ZHANG X J, WANG Y G, *et al.* Novel anion exchange membranes based on quaternized diblock copolystyrene containing a fluorinated hydrophobic block[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 554: 264-273.
- [18] PYO M, LEE K H, LEE E J. Enhancing hydrophobicity through polydimethylsiloxane-blended poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) electrospun membranes: A well-designed approach[J]. *Polymer*, 2024, 307: 127261.
- [19] WANG T, LACKNER K S, WRIGHT A B. Moisture-swing sorption for carbon dioxide capture from ambient air: A thermodynamic analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(2): 504-514.
- [20] MBEGBU N N, NWAJINKA C O, AMAEFULE D O. Thin layer drying models and characteristics of scent leaves (*Ocimum gratissimum*) and lemon basil leaves (*Ocimum africanum*)[J]. *Heliyon*, 2021, 7(1): e05945.
- [21] YIN X F (尹晓峰), YANG M J (杨明金), LI G L (李光林), *et al.* Optimization and mathematical modeling of thin layer hot-air drying of rough rice[J]. *Food Science (食品科学)*, 2017, 38(8): 198-205.
- [22] CHEN Y Z (陈依卓). Research on preparation and performance of porous composite adsorbents for air capture of CO₂[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2022.
- [23] SUJAN A R, PANG S H, ZHU G, *et al.* Direct CO₂ capture from air using poly(ethylenimine)-loaded polymer/silica fiber sorbents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5264-5273.
- [24] ZHAO X X, MENG X Z, RAGAUSKAS A J, *et al.* Unlocking the secret of lignin-enzyme interactions: Recent advances in developing state-of-the-art analytical techniques[J]. *Biotechnology Advances*, 2022, 54: 107830.
- [25] HOU C L (侯成龙). Synthesis of quaternary ammonium functionalized polymers and their application in direct air capture[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2021.
- [26] JEEVAHAN J, CHANDRASEKARAN M, BRITTO J G, *et al.* Superhydrophobic surfaces: A review on fundamentals, applications, and challenges[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(2): 231-250.
- [27] QI G, WANG Y, ESTEVEZ L, *et al.* High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 444-452.