

·研究简报·

用 Raman 光谱研究碳纤维/聚醚醚酮 复合材料的界面结构*

李铁骑 章明秋** 曾汉民

(中山大学材料科学研究所 聚合物复合材料及功能材料国家教委开放研究实验室 广州 510275)

关键词 界面结构, Raman 光谱, 碳纤维/聚醚醚酮复合材料

随着近年来热塑性聚合物的加工优势逐步为复合材料行业所认识, 热塑性聚合物基复合材料中界面层结构及性质逐步成为复合材料研究中的一个重点. 由于热塑性聚合物的典型结构特征在于线型高分子所特有的多层次性, 因而其凝固过程往往涉及从熔融温度到室温的较宽范围内与链团尺寸相关的形态变化, 基体与纤维之间界面和界面层的结构比热固性体系更为复杂. 为认识热塑性聚合物基复合材料中界面层的结构本质, 不仅要考察界面及其附近聚合物近程结构的变化, 还要研究链构象的变化. 为此, 本文在以往研究^[1,2]的基础上, 利用 Raman 光谱对聚合物中对称结构的敏感性, 采用碳纤维/聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料为模型体系, 用 Raman 光谱方法表征其界面层结构.

1 实验

本文工作所采用的碳纤维美国 Hercules 公司的 AS4 型 3K 高强度 PAN 基碳纤维; APC-2 为英国 ICI 公司所产 2mm 正交对称铺层 AS4/PEEK 复合材料. 层板的结晶采用具有程序控温系统的平板压机, 在限位模具中于接触压力下; 试样以 40 °C/min 升温到 400 °C 并停留 5 min 后在 2 min 内冷却到 320 °C 结晶 1 h, 然后以 20 °C/min 冷却到玻璃化温度以下. 用于涂覆碳纤维的聚合物为 ICI 的 Victrex PEEK, 其粘均分子量为 2.93×10^4 ; 对氯苯酚^[3]为市售化学纯试剂. 涂覆时将预先缠绕于四氟乙烯板上的 AS4 浸于足量 PEEK 的对氯苯酚溶液并在 150 °C 放置 15 min, 然后从溶液中移出, 刮去多余溶液, 再置于真空烘箱中在 150 °C 将溶剂完全抽干; 光电子能谱和元素分析结构均证明残留溶剂的含量可以忽略不计. 假设未除溶剂前, 在横截面上碳纤维具有无规密堆砌分布, 最终涂覆物中 PEEK 层厚 L 根据下式估算得到: $L = d_f (\sqrt{1 + w_f/2} - 1)/2$, 式中 d_f 为纤维直径, w_f 为 PEEK 溶液浓度. 当溶液的浓度从 2 g/100mL 减小到 0.02 g/100mL 时, 相应涂层的理想平均厚度从 17.5nm 变为 0.175nm.

涂覆纤维的熔融处理在氮气氛中进行; 处理时试样以 10 °C/min 升温到 400 °C, 停留 3 min 后以 10 °C/min 冷却到室温.

Raman 光谱研究使用 Bruker RS100 付里叶变换光谱仪. 激励光源波长为 1064 nm,

* 1997-07-17 收稿, 1997-11-11 修稿; 国家杰出青年科学基金资助(基金号 59725307); ** 通讯联系人

功率在 40 到 60 mW 之间,扫描步长为 4 cm^{-1} /步。

2 结果

从图 1 中可见,尽管正交层板 Raman 谱与树脂谱的背底截然不同,但仍明显可以确认其中 PEEK 的各个谱线。除了以 3160 cm^{-1} 波数为中心的荧光使 Raman 谱的背底改变外,复合材料散射的显著变化在 1200 cm^{-1} 到 1500 cm^{-1} 之间,亦即在此范围内纯 PEEK 的散射表现为 1280 cm^{-1} 和 1412 cm^{-1} 两个较弱的谱带,而层板的散射则呈现为以

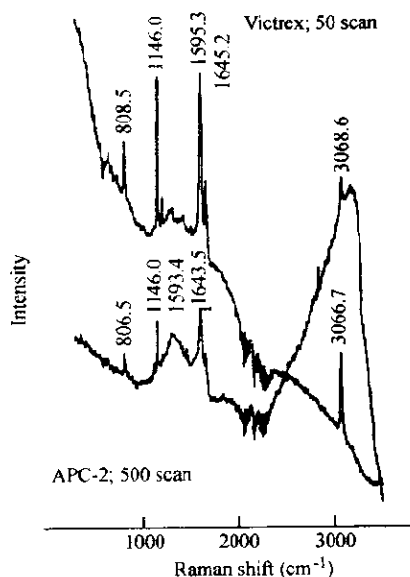


Fig. 1 Raman spectra of APC-2 and Vitrex PEEK

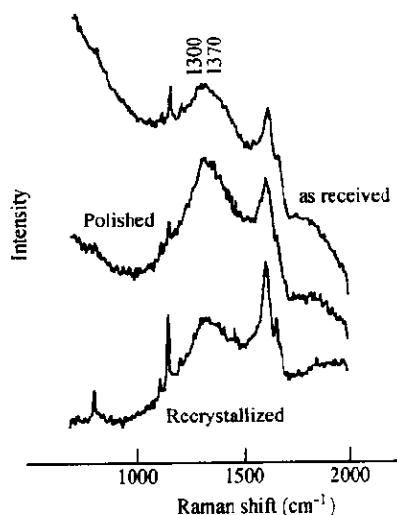


Fig. 2 Raman spectra of APC-2 sample treated in different ways (number of scan: 500)

1300 cm^{-1} 为中心的一个宽而强的谱带,并且经不同处理后的层板的 Raman 谱中(图 2),同样可以发现该谱带。不仅如此,与重结晶导致的变化相比,抛光试样中 1360 cm^{-1} 附近肩峰的出现意味着碳纤维的 A_{1g} (1355 cm^{-1}) 振动^[4] 亦应对此有所贡献。鉴于以 1064 nm 近红外光激发时,碳纤维 A_{1g} 振动应表现为 1277 cm^{-1} 的色散支和 1360 cm^{-1} 的非色散支^[5],复合材料 Raman 谱以 1300 cm^{-1} 为中心的宽带的归属应为:(1)碳纤维 A_{1g} 谱带与 PEEK 各 C—O 振动谱带的简单迭加;或(2)因碳纤维存在,PEEK 构象或构型发生变化,相应散射与石墨 A_{1g} 色散支的叠加。

为避免基体散射影响,考察 PEEK 薄层涂覆 AS4 的 Raman 谱(图 3 和图 4),可以发现当 PEEK 厚度达到其分子链链团尺寸的数量级时,如果试样未经熔融处理,这一区间内的散射以 AS4 的 Raman 谱为主,即成为碳纤维 A_{1g} 振动宽带非色散支与纤维表面各官能团及 PEEK 诸窄带的简单迭加(图 3)。若经过熔融处理,则结果完全不同。从图 4 可见,虽然在 1300 到 1360 cm^{-1} 之间仍然有一较强而宽的谱线,但是苯环振动峰与该区谱带的相对强弱却明显地随着涂层厚度的减少而增强。减少累计采谱的次数以避免采谱过程可能造成的试样升温带来干扰,仍可以发现相似规律(图 5),表明涂层变薄时这两个宽带相

对强度的变化不是采谱过程中的假象,而是薄层 PEEK 在碳纤维表面时体系结构的真实反映. 仔细分析图4和图5中 1550 至 1610 cm^{-1} 间频移的变化,还可以发现在 Raman 谱

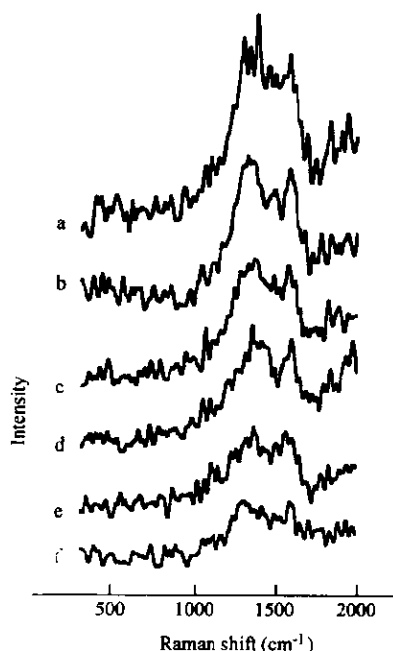


Fig. 3 Raman spectra of AS4 carbon fiber coated with PEEK solution (number of scan: 500; Coating thickness: a- 17.5nm, b- 8.75nm, c- 4.37nm, d- 1.75nm, e- 0.87nm, f- 0.44nm)

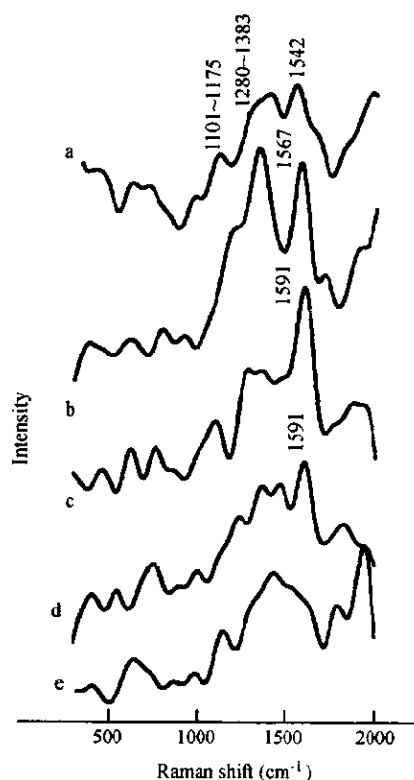
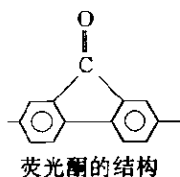


Fig. 4 Raman spectra of melt-treated AS4 carbon fiber coated with PEEK solution (number of scan and coating thickness are the same as those in Fig. 3)

尚未失去典型石墨 Raman 谱特征之前,频移接近于石墨 E_{2g} 且趋于随涂层减薄而移向高波数. 在相同条件下测得 AS4 的 E_{2g} 频移为 $1585 \sim 1590\text{ cm}^{-1}$, 晶区和非晶区 PEEK 苯环伸缩振动频移分别为 1595 和 1607 cm^{-1} ; 因此,这种增大,有可能意味着 PEEK 沿碳纤维表面石墨微晶取向程序的提高,或者表明纤维表面非石墨组份的减少.

通过涂覆体系的研究还可以看到,当涂层厚度达到纳米水平时(图 4 和图 5 中谱线 e 和 f),纤维的 Raman 谱不再象熔融前那样主要表现为碳纤维的 A_{1g} 和 E_{2g} (图 3),而是呈现为整个相应范围内一个宽峰. 这一现象与碳纤维制备时中介相形成过程中 Raman 谱的变化^[6]较为相似,表明在本实验的熔融条件下,PEEK 链节结构变化主要发生在这一厚度. 前人^[7]证明金属表面相应尺寸范围内,因 PAN 链倾向于沿金属表面取向,PAN 的芳香化因而变得较为容易. 这里的结果则表明,在石墨微晶沿表面高度取向的 AS4 碳纤维附近,熔融处理使 PEEK 同样具有沿石墨微晶取向、甚至于发生芳香化反应的趋势;一方

面醚醚酮 p- π 共轭结构与石墨 π 电子结构的相似性促进 PEEK 链节取向, 另一方面二苯甲酮单元向荧光酮的转变^[8]等反应的位垒可因此而降低, 使碳纤维表面物质进一步芳香化. 同理, 更厚涂层 Raman 谱(图 4 和图 5 的 a 到 d)中 1585~1590 cm^{-1} 谱线的增强应主要源于 PEEK 链的取向; 其峰值低于本体则恰恰反映了因取向造成的频移变化, 即链取向导致 PEEK 苯环在 1,4 位方向上处于张应力状态.



由此可见, 碳纤维表面和 PEEK 特定的结构使复合材料中纤维表面附近 PEEK 的聚集态结构和化学结构因 PEEK 链的熔融而发生不同于聚合物本体的变化. 在等同于单链链团尺寸的范围, 大分子链沿纤维表面发生明显的取向; 在单个链节尺寸厚度之内, 碳纤维表面石墨微晶甚至导致 PEEK 的芳香化. 这两个尺度上聚合物结构与本体中的差异, 揭示了该复合材料中界面层存在的必然性. 由于链取向程度和化学结构的变化均直接影响的力学性质, 故应进一步研究这一链取向过程对热机械历史和聚合物-纤维性质关系以及碳纤维存在时上述 PEEK 结构变化的详细机理, 以深化对热塑性

聚合物基复合材料界面层结构的认识, 为掌握其本构关系和进行界面设计提供依据.

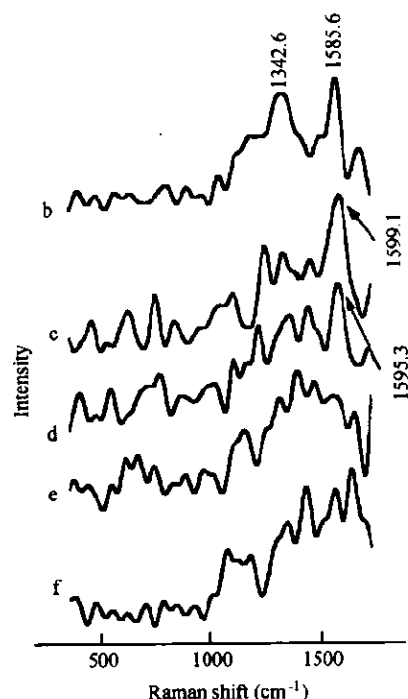


Fig. 5 Raman spectra of melt-treated AS4 carbon fiber coated with PEEK solution (number of scan: 50. Coating thickness are the same as those in Fig. 3)

致谢 本文的 Raman 光谱实验在南京大学完成, 作者衷心感谢薛奇教授的帮助.

REFERENCES

- 1 Zeng Hanmin, Zhang Zhiyi, Peng W, et al. Euro Polym J, 1994, 30: 235~237
- 2 Young R J, Day R J, Zakikhani M, et al. Compos Sci Techn, 1989, 34: 243~258
- 3 Li Tieqi(李铁骑), Zhang Mingqiu(章明秋), Zeng Hanmin(曾汉民), et al. Preprints of the 95' National Polymer Conference (1995 年全国高分子学术报告会预印集), Guangzhou, 1995. 800~801
- 4 Nemanich R J, Solin S A. Phys Rev B, 1979, 20: 392~401
- 5 Li Tieqi(李铁骑). Doctorate thesis(博士学位论文), Zhongshan University(中山大学), 1997
- 6 Cottinet D, Coudere P, Sint Romain J L. Carbon, 1988, 26: 339~344
- 7 Xue G, Zhang J. Macromol, 1991, 24: 4195~4199
- 8 Cole K C, Noel D, Hechler J-J. Polym Compos, 1988, 9: 395~403

A STUDY OF INTERFACIAL STRUCTURE IN CARBON FIBER/POLYETHERETHERKETONE COMPOSITES WITH FT-RAMAN SPECTROSCOPY

LI Tieqi, ZHANG Mingqiu, ZENG Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Laboratory of Polymeric Composite
and Functional Materials, The State Educational Commission of China, Guangzhou 510275)

Abstract FT-Raman Spectroscopy was used to study the interphasial structure in carbon fiber/polyetheretherketone (CF/PEEK) composites. Spectra of APC-2 laminates with different thermo-mechanical histories show a broad band around 1300 cm^{-1} distinctive either to the A_{1g} scattering of carbon fiber or to PEEK overtones, suggesting different PEEK structure in composites compared to neat resin. To simulate formation of the interphasial structure in the composites, AS4 fiber was coated with PEEK through its chlorophenon solution. The FT-Raman study of the coated fibers reveals that the 1300 cm^{-1} band originates from overlapping of the dispersive branches of graphite A_{1g} and PEEK ring C—O scattering. Comparison of the spectra of coated fibers with those of the melted ones reveals profound effects of melting on interphasial structure. Raman spectra of the unmelted coatings were dominated by E_{2g} and non-dispersive A_{1g} branches of graphite and localized modes of PEEK. When melted, the spectra became highly dependent on coating thickness. When thickness of PEEK layer is about a dozen of nanometer, the broad band around 1600 cm^{-1} can be found stronger compared to that of unmelted coatings. The band center shifted to lower wavenumber when coating thickness decreased. When the PEEK coating approached the order of nanometer, spectra typical to amorphous and mesophase carbon were found. The results suggest that the structure of the polymer near carbon fiber must be different from that in the bulk if PEEK is allowed to melt. The structure difference is discernible at least on two scales, one identical to the dimension of chain coil and another to thickness of the segments. While structure on the latter scale needs further work to be understood more explicitly, the limited results hinted matching of graphite crystallites with the polymer segments. Within a dozen of nanometers to the fiber surface orientation of the ether-ether-ketone segments are no doubt stronger than those in neat PEEK. It was thus deduced that interphase forms in composite during processing through interaction of the EEK segments with graphite in short range neighbor to carbon fiber surface and chain orientation within a larger range of tens of nanometers.

Key words Interfacial structure, Raman spectroscopy, CF/PEEK