

碳纤维粉体的流散性及其理化改性

孙悦悦, 王玄玉, 董文杰, 姚伟召, 刘志龙

(中国人民解放军陆军防化学院 烟火系, 北京 102205)

摘要:为了解决碳纤维流散性不理想的问题,提升碳纤维烟幕材料的分散效果,利用粉体综合特性测试仪对比测试石墨、长度分别为18 μm 、1.5 mm的碳纤维原材料的流动性指数和喷流性指数,并通过添加流散剂的物理方式和表面包覆 SiO_2 的化学方式对长度分别为18 μm 、1.5 mm的有胶碳纤维进行改性。结果表明:长度分别为18 μm 、1.5 mm的碳纤维在有胶或无胶状态下的流散性能均未达到理想值;经过添加流散剂的物理改性方式能够显著且有效地提高长度分别为18 μm 、1.5 mm的有胶碳纤维的流散性能,其流动性指数和喷流性指数随着流散剂含量增加而不断增大;经过表面包覆 SiO_2 的化学改性方式良好地改善长度为18 μm 的有胶碳纤维的流散性能,但由于液体表面张力的影响未能有效提升长度为1.5 mm的有胶碳纤维的流散性能。

关键词:碳纤维;流散性能;流散剂;表面包覆;改性

中图分类号:TJ530

文献标志码:A

Dispersion and physicochemical modification of carbon fiber powder

SUN Yueyue, WANG Xuanyu, DONG Wenjie, YAO Weizhao, LIU Zhilong

(Pyrotechnic Department, Institute of NBC Defense of PLA Army, Beijing 102205, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor fluidity of carbon fiber and improve the dispersion effect of carbon fiber smoke screen material, the fluidity index and jet index of graphite, 18 μm carbon fiber and 1.5 mm carbon fiber were compared by using the powder comprehensive characteristic tester. Then, 18 μm and 1.5 mm glued carbon fibers were modified by adding dispersant and coating SiO_2 . The results show that the dispersion properties of 18 μm and 1.5 mm carbon fibers with or without glue don't reach the ideal value. Physical modification by adding dispersant can significantly and effectively improve the dispersibility of 18 μm and 1.5 mm glued carbon fibers, and its fluidity index and jet index increase with the increase of dispersant content. The chemical modification method by coating with SiO_2 can improve the dispersion performance of 18 μm bonded carbon fiber, but it can't effectively improve the dispersion performance of 1.5 mm bonded carbon fiber due to the influence of liquid surface tension.

Keywords: carbon fiber; dispersion performance; dispersant; surface coating; modification

为应对光电武器的军事威胁,光电对抗技术迅速兴起,其中烟幕无源干扰技术不仅效果明显,可以覆盖越来越宽的工作频段,而且使用方式灵活简便^[1-2]。随着红外和毫米波等精确侦察与制导武器的实战化应用^[3],短切碳纤维(carbon fiber, CF)因较强的电磁波衰减能力和多元的军事应用方式而逐步被广泛用于光电干扰^[4]。碳纤维单丝细小,单根呈圆柱状,长径比大,具有巨大的表面能,再加上颗粒间存在黏性力,不稳定的粒子之间相互碰撞后自发地凝并在一起,粒子尺度变大后呈束状存在,进而影响在空中的分散效果和漂浮时间,干扰性能也随之下降^[5]。依据电磁波基础理论,刘志龙等^[6]和孙悦悦等^[7]已通过实验证明长度为18 μm 的碳纤维细粉具有优异的红外衰减效果,长度为1.5 mm的短切碳纤维具有优异的毫米波衰减效果,为达到更优异的红外-毫米波复合衰减效果,本文选择长度分别为

收稿日期:2021-11-11,修回日期:2022-03-15。

基金项目:装备预研项目,编号:30110020502。

第一作者简介:孙悦悦(1993—),女,硕士研究生,研究方向为武器系统与运用工程。E-mail:sunyueyue28@163.com。

通信作者简介:王玄玉(1965—),男,教授,博士,研究方向为军事化学与烟火技术。E-mail:wxyers@aliyun.com。

18 μm 、1.5 mm 的碳纤维作为研究对象,开展碳纤维烟幕材料流散性能的相关研究。流散性能的优劣仅与物质本身有关,是反映粉末固体是否易于流动、受力后是否容易飞溅的一种重要特性,是晶体形状、粒子表面状态和特性的重要反映^[8]。在此基础上,采用添加流散剂的物理方式和表面包覆 SiO_2 的化学方式改善其流散性能,提升对电磁波的衰减效果^[9-10]。

1 实验

1.1 材料、试剂、仪器设备

材料:聚丙烯腈基碳纤维(直径为 7 μm ,密度为 1.78 g/cm^3 ,中复神鹰碳纤维有限责任公司,包括长度为 18 μm 的有胶碳纤维、18 μm 无胶碳纤维、1.5 mm 有胶碳纤维和 1.5 mm 无胶碳纤维);石墨(山东青岛石墨制品有限公司);TYS676 疏水型气相纳米 SiO_2 (平均粒径不大于 15 nm,河南省新乡市钼园化工有限公司);过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、正硅酸乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、氨水($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)(分析纯,西亚化学科技公司);去离子水(实验室制备)。

仪器设备:BT-1000 型粉体综合特性测试仪(丹东百特仪器有限公司);BT-9300H 型激光粒度分布仪(丹东百特仪器有限公司);QUANTA-FEG450 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司);KS-250DB 型液晶超声波清洗器(昆山洁力美超声仪器有限公司);SHZ-III 型循环水式多用真空泵(深圳瑞鑫达化玻仪器有限公司);HH-4A 型电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司);LC-LX-L60D 型台式低速离心机(上海力辰邦西仪器科技有限公司);YLE-2000 型电热鼓风恒温干燥箱(上海力辰邦西仪器科技有限公司);FD-80 型真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 流散性测试

卡尔流动性指数法^[11]是卡尔教授通过大量实验研究得出的以指数方式表示的表征粉体综合特性的方法,对流动状态和喷流状态进行综合评价。利用粉体综合特性测试仪,测试颗粒的休止角、崩溃角、差角、平板角、压缩度和分散度等参数,利用激光粒度分布仪测试粒度并计算出均齐度,而后依据卡尔粉体流动性和喷流性指数表计算流动性指数和喷流性指数^[12],计算公式为

$$F_w = \theta_r + \theta_s + C_p + M_f, \quad (1)$$

$$F_d = F_w + \theta_d + \theta_f + D_s, \quad (2)$$

式中: F_w 为流动性指数; θ_r 为休止角指数; θ_s 为平板角指数; C_p 为压缩度指数; M_f 为均齐度指数; F_d 为喷流性指数; θ_d 为差角指数; θ_f 为崩溃角指数; D_s 为分散度指数。

利用粉体综合特性测试仪测试平板角的示意图如图 1 所示。

1.2.2 添加流散剂物理改性

疏水型气相 SiO_2 是通过亲水型气相 SiO_2 与活性硅烷发生化学反应制成的憎水性粒子^[13]。与原本亲水型不同,疏水型气相 SiO_2 表面携带着非极性烷基基团,烷基能够产生空间位阻效应,粒子间相互作用力较弱,因此不能被水浸润,所吸收的水分大幅度降低,具有良好的低吸湿性和分散性,具有流变调节的能力,可在粉末中用作助流剂和润滑剂。

在碳纤维与疏水型气相 SiO_2 构成的分散体系中,碳纤维作为固相形态的分散相,纳米 SiO_2 作为气相形态的分散介质(连续相),碳纤维分散于纳米 SiO_2 中可以形成气溶胶。以质量分数分别为 4%、8% 和 12% 的疏水型气相 SiO_2 作为流散剂,与碳纤维原材料混合后添加至锥形瓶中搅拌均匀,配制成适量待测样品。

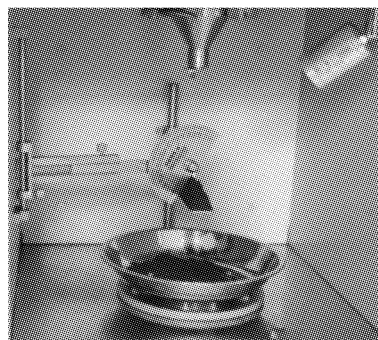


图 1 平板角测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of test of plate angle

1.2.3 表面包覆 SiO₂ 化学改性

SiO₂ 粒子是通过 O—Si—O 共价键连接形成的三维网状结构,结构中心与表面的基团具有较强的活性,容易与周围官能团结合。目前 SiO₂ 作为包覆材料已得到广泛应用,被包覆粒子在各种溶剂中的稳定性得以增强,团聚现象减弱^[14-15]。当碳纤维粒子与单分散的纳米 SiO₂ 粒子结合后会获得稳定的分散颗粒,因此可以选择 SiO₂ 作为碳纤维粒子表面的包覆层,极大地调节碳纤维的表面和界面性质,改善颗粒的流动性。

在碳纤维得到除胶和表面氧化的预处理条件下,采用溶胶-凝胶法使碳纤维在正硅酸乙酯、乙醇、氨水和去离子水的环境中发生水解和缩聚反应,其中乙醇作为溶剂并非反应物,氨水发挥催化剂的功效^[16]。待碳纤维沉积 24 h 后进行抽滤、水洗和干燥处理,制备出表面包覆 SiO₂ 碳纤维复合材料。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维原材料的流散性

石墨是一种常见的抗红外遮蔽材料^[17],为更加清晰地分析碳纤维的流散性能,选择石墨作为对比参照材料,利用仪器设备测定石墨和不同种类碳纤维的相关参数,通过计算得到表征粉体流散性能的流动性指数和喷流性指数,结果如表 1、2 所示。通常情况下当发烟剂的流动性指数不小于 60、喷流性指数不小于 75 时,烟幕材料能够满足实际的使用要求^[18]。

表 1 石墨与碳纤维流动性指数
Tab. 1 Fluidity index of graphite and carbon fiber

样品	θ_r		θ_s		C_p		M_f		F_w
	测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	测试值/%	指数	
石墨	43.3	16.0	71.6	12.0	33.7	7.0	1.9	25.0	60.0
长度 18 μm 无胶碳纤维	43.5	16.0	61.6	14.5	43.0	2.0	4.4	23.0	55.5
长度 18 μm 有胶碳纤维	39.2	18.0	60.1	15.0	44.0	2.0	4.8	23.0	58.0
长度 1.5 mm 无胶碳纤维	57.2	7.0	73.0	12.0	68.0	0	6.3	22.0	41.0
长度 1.5 mm 有胶碳纤维	55.8	10.0	71.8	12.0	25.0	15.0	5.8	22.5	59.5

表 2 石墨与碳纤维喷流性指数
Tab. 2 Jet index of graphite and carbon fiber

样品	F_w		θ_f		θ_d		D_s		F_d
	测试值	指数	测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	
石墨	60.0	25.0	20.1	22.5	23.2	19.5	42.5	22.5	89.5
长度 18 μm 无胶碳纤维	55.5	22.5	30.0	17.5	13.5	12.0	27.8	17.0	69.0
长度 18 μm 有胶碳纤维	58.0	24.0	28.1	18.0	11.1	12.0	26.7	17.0	71.0
长度 1.5 mm 无胶碳纤维	42.0	16.0	55.0	8.0	2.2	3.0	1.4	3.0	30.0
长度 1.5 mm 有胶碳纤维	59.5	25.0	49.8	10.0	6.0	6.0	6.8	6.3	47.3

表 1、2 的结果显示,与碳纤维相比,石墨的流动性和喷流性指数最高,飞扬特性较明显,容易在空气中形成烟幕气溶胶,满足实际的使用要求。长度分别为 18 μm 、1.5 mm 的碳纤维的流动性指数均小于 60,喷流性指数均小于 75,说明碳纤维粒子比石墨容易发生凝并,流散性能还有待提高。对于同一粒子尺度碳纤维而言,有胶材料的流动性和喷流性指数通常比无胶的大,这是因为有胶碳纤维表面附着一层胶,表面能的降低减小了纤维间的黏连作用,能够有效避免碳纤维团聚的程度。

无胶和有胶碳纤维 SEM 图如图 2 所示。从图中可以看出,虽然长度分别为 18 μm 、1.5 mm 的有胶碳纤维的流散性能与无胶相比占据优势,但其流动性和喷流性指数与达标值存在一定的差距,因此考虑

对长度分别为 18 μm 、1.5 mm 的有胶碳纤维进行改性处理。

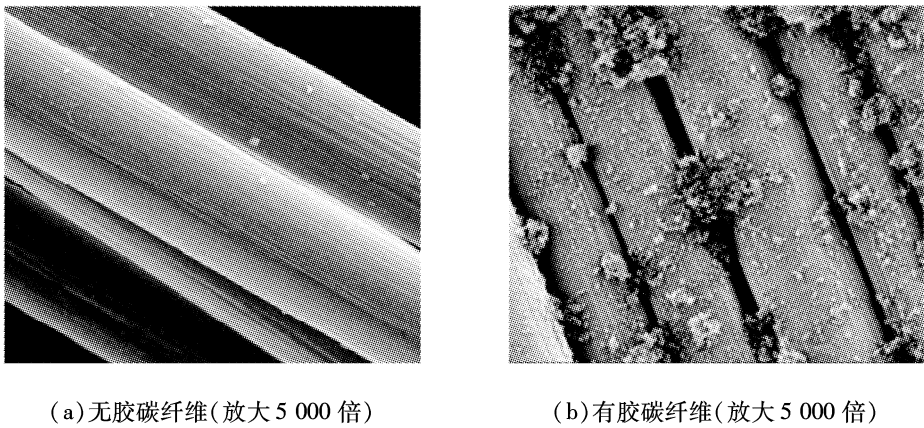


图 2 无胶和有胶碳纤维微观示意图

Fig.2 Microscopic diagram diagram of carbon fiber without glue and with glue

2.2 物理改性对碳纤维流散性的影响

对长度分别为 18 μm 、1.5 mm 的有胶碳纤维通过添加流散剂的物理方式进行改性处理,制得待测样品的 SEM 图如图 3 所示。利用粉体综合特性测试仪探索了不同含量流散剂对碳纤维流散性能的影响规律,表 3、4 所示为添加流散剂对碳纤维流动性指数和喷流性指数的影响变化结果。

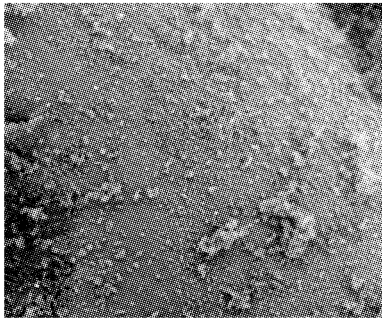


图 3 添加流散剂碳纤维 SEM 图像(放大 20 000 倍)

Fig.3 SEM image of carbon fiber with dispersant

从表 3、4 中数据可以发现,随着流散剂含量的不断增加,碳纤维的流动性指数和喷流性指数随之增大,说明流散剂能够显著且有效地提高其流散性能。对 18 μm 有胶碳纤维而言,分别添加质量分数为 4%、8% 和 12% 的流散剂时其流动性指数均达到 60 以上,添加质量分数为 8% 和 12% 的流散剂时其喷流性指数达 75 以上,流散性能达到中等以上的评价等级。对 1.5 mm 有胶碳纤维而言,添加不同质量分数的流散剂时其流动性指数均达到 60 以上,但喷流性指数均位于 75 以下,此时流散性能距离达标仍有差距。

2.3 化学改性对碳纤维流散性的影响

对长度分别为 18 μm 、1.5 mm 的有胶碳纤维通过表面包覆 SiO_2 的化学方式进行改性处理,制得待测样品的 SEM 图如图 4 所示。利用粉体综合特性测试仪测试改性后碳纤维流散性能的变化规律,得到流动性和喷流性指数结果如表 5、6 所示。

表 3 添加流散剂碳纤维流动性指数

Tab.3 Fluidity index of carbon fiber added with dispersant

样品	流散剂 质量分数/%	θ_f		θ_s		C_p		M_f		F_w
		测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	测试值/%	指数	
长度 18 μm 有胶碳纤维	4	35.0	20.0	55.0	16.0	30.0	12.0	4.6	23.0	73.0
	8	28.0	24.0	40.2	18.0	23.0	16.0	4.6	23.0	81.0
	12	24.6	25.0	38.2	20.0	17.0	18.0	4.6	23.0	86.0
长度 1.5 μm 有胶碳纤维	4	53.6	12.0	69.0	12.0	15.4	20.0	5.8	22.0	66.0
	8	45.8	14.5	61.5	4.5	16.6	19.5	5.8	22.0	71.0
	12	39.5	18.0	50.9	16.0	21.4	17.0	5.8	22.0	73.0

表4 添加流散剂碳纤维喷流性指数
Tab.4 Jet index of carbon fiber added with dispersant

样品	流散剂 质量分数/%	F_w		θ_f		θ_d		D_s		F_d
		测试值	指数	测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	
长度 18 μm 有胶碳纤维	4	73.0	25.0	25.0	20.0	10.0	10.0	26.9	17.0	73.0
	8	81.0	25.0	17.5	24.0	12.0	12.0	27.0	17.0	78.0
	12	86.0	25.0	15.6	24.0	9.0	9.5	36.0	21.0	80.0
长度 1.5 μm 有胶碳纤维	4	66.0	25.0	47.0	12.0	6.6	6.3	6.6	6.3	50.0
	8	71.0	25.0	40.0	15.0	5.8	6.0	6.6	6.3	52.0
	12	73.0	25.0	32.6	16.0	6.9	6.2	5.6	6.0	53.0

从表5、6中数据可知,经表面包覆 SiO_2 处理后长度为18 μm 的碳纤维的流动性指数从58.0略微提高至60.0,而喷流性指数从71.0显著增大至84.0,可见表面包覆处理可以直接改善长度为18 μm 的有胶碳纤维的流散性能使其达到实际使用要求。长度为1.5 mm的表面包覆 SiO_2 碳纤维流动性指数从原材料的59.5降至53.0,喷流性指数从47.3降至40.0,都出现了略微的降低。此结果表明, SiO_2 自身是一种优良的流动促进剂,对于碳纤维细粉有良好的改善效果,但对于短切碳纤维改善效果并不明显,出现这种现象的原因可能与包覆环境、包覆程度和短

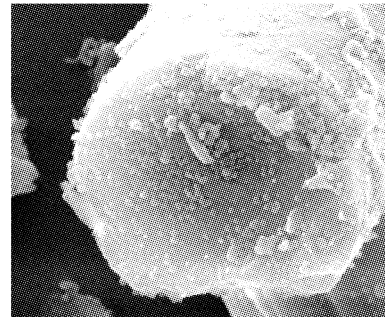


图4 表面包覆 SiO_2 碳纤维 SEM 图像(放大10 000倍)

Fig.4 SEM image of carbon fiber coated with SiO_2

切碳纤维的粒子结构相关。首先,利用化学反应进行包覆改性离不开溶液环境,液体分子间存在表面张力的作用,短切碳纤维的粒子长度居于毫米级别,与溶液接触面积较大,这种引力加剧了短切碳纤维粒子间的凝并和团聚程度,在经过过滤和干燥处理后仍然会存留在圆柱状的单根粒子之间,加剧了短切碳纤维的缠绕,因而包覆 SiO_2 并不能增强碳纤维的流散性能。其次,短切碳纤维的单根圆柱状粒子长径比较大,经过除胶处理后其本身表面光滑,官能团较少,并不利于发生化学反应,而 SiO_2 粒子属于纳米级,与毫米级的尺度差距悬殊,因此包覆效果会大大降低。

表5 表面包覆 SiO_2 碳纤维流动性指数
Tab.5 Fluidity index of carbon fiber coated with SiO_2

样品	θ_r		θ_s		C_p		M_f		F_w
	测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	测试值/%	指数	
长度 18 μm 包覆 SiO_2 碳纤维	37.7	18.0	46.0	17.0	41.0	2.0	3.3	23.0	60.0
长度 1.5 mm 包覆 SiO_2 碳纤维	60.2	4.5	76.5	9.5	20.0	17.5	6.8	21.0	53.0

表6 表面包覆 SiO_2 碳纤维喷流性指数
Tab.6 Jet index of carbon fiber coated with SiO_2

样品	F_w		θ_f		θ_d		D_s		F_d
	测试值	指数	测试值/(°)	指数	测试值/(°)	指数	测试值/%	指数	
长度 18 μm 包覆 SiO_2 碳纤维	60.0	25.0	21.3	22.0	16.3	16.0	36.9	21.0	84.0
长度 1.5mm 包覆 SiO_2 碳纤维	52.5	21.0	55.8	8.0	4.4	3.0	8.0	8.0	40.0

3 结论

1)与石墨相比,长度分别为18 μm 、1.5 mm的碳纤维在有胶或无胶状态下的流散性能均未达到发烟剂实际的使用要求。碳纤维粒子易发生凝并,不同种类碳纤维的流动性指数小于60,喷流性指数小于75,二者指数均未达标。对于同一粒子尺度的碳纤维而言,有胶材料的流动性和喷流性指数通常比无胶的高。

2)将疏水型气相 SiO_2 作为流动性辅助剂,采用添加流散剂的物理改性方式能有效提高长度分别为18 μm 、1.5 mm有胶碳纤维的流散性能。随着流散剂含量的增加,碳纤维流动性和喷流性指数也不断增大。添加质量分数为8%的流散剂能使长度为18 μm 的有胶碳纤维的流动性和喷流性指数均达标,添加质量分数为12%的流散剂使长度为1.5 mm的有胶碳纤维的流动性指数达标,喷流性指数得到了一定的提高。

3)通过溶胶-凝胶法使预处理碳纤维表面包覆一层 SiO_2 。相比于原材料,化学改性良好地改善了长度为18 μm 的有胶碳纤维的流散性能,但是液体表面张力的影响未能有效提高长度为1.5 mm的有胶碳纤维的流散性能。

参考文献(References):

- [1] BUTOWSKI P. Daggers, stones and foxbats[J]. Air International, 2018, 94(4): 12-13.
- [2] 陈浩,高欣宝,张倩,等.多频谱复合干扰剂的制备及遮蔽性能[J].含能材料,2020,20(1): 76-82.
- [3] HUGHES R. US Navy conducts initial LCS SSMM tests[J]. Jane's International Defense Review, 2015, 48(9): 16.
- [4] 王玄玉.抗红外烟幕材料及消光性能研究进展[J].红外与激光工程,2020,49(7): 23-31.
- [5] 祁哈璐,王嘉骏,顾雪萍,等.黏性颗粒团聚机理及流化特性研究进展[J].过程工程学报,2019,19(1): 55-63.
- [6] 刘志龙,王玄玉,姚伟召,等.短切碳纤维长度对比对爆炸分散云团性能的影响[J].火工品,2019(1): 26-29.
- [7] 孙悦悦,王玄玉,董文杰,等.碳纤维粒子尺度对红外/毫米波复合干扰性能研究[J].红外与激光工程,2022,51(3): 177-183.
- [8] 王正宏,李世伟,王香菊,等.含铝炸药造型粉流动特性影响因素研究[J].火工品,2017(3): 30-33.
- [9] 宁功韬,栗苹,崔玉玲,等.疏水纳米 SiO_2 改性鳞片石墨的流动性及红外干扰性能[J].含能材料,2015,23(12): 1217-1220.
- [10] STOBBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [11] JALLO L J, GHOROI C, GURUMURTHY L, et al. Improvement of flow and bulk density of pharmaceutical powders using surface modification[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2012, 423(2): 213-225.
- [12] 崔灵,笹边修司,清水健司,等.粉体流动性及喷流性测量方法及其应用[J].中国粉体技术,2012,18(1): 72-77.
- [13] 吕雪松.纳米气相二氧化硅复合聚乙烯的介电性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2019.
- [14] 张建峰,赵春龙,童晶,等.二氧化硅包覆的微纳米材料的制备与应用[J].硅酸盐学报,2017,45(10): 1410-1420.
- [15] 季朝阳.一锅法制备二氧化硅包覆的金属纳米粒子及其在光限幅材料中的应用[D].青岛:青岛科技大学,2020.
- [16] MANI R K, VINITHA G, DEVARAJ S L, et al. Synthesis and optical limiting effects in ZrO_2 and ZrO_2 @ SiO_2 core-shell nanostructures[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5281.
- [17] 缪云坤,刘海锋,刘清海,等.鳞片石墨粒子红外消光性能数值计算[J].红外技术,2015,37(3): 18-20, 51.
- [18] 蒋云,代晓东,刘清海,等.超细粉体发烟剂流散性改性[J].中国粉体技术,2019,25(5): 33-38.

(责任编辑:吴敬涛)