

碳纤维表面氧化的研究^{*}

杜慷慨 林志勇

(华侨大学化工学院, 泉州, 362011)

摘要 采用浓硝酸作为氧化剂氧化碳纤维, 研究碳纤维表面含氧基团(包括羧基、羟基和酸性基团)与氧化时间和氧化温度的关系, 并用扫描电镜和傅立叶红外光谱对碳纤维的表面含氧基团进行表征. 结果发现, 随着氧化时间的延长和氧化温度的升高, 碳纤维表面的含氧基团均增加. 当用热空气氧化时, 碳纤维表面的酸性基团随温度的升高有所增加, 但温度超过 350 °C 时, 碳纤维表面的羧基反而减少.

关键词 碳纤维, 硝酸, 氧化, 表面处理

分类号 TQ 342.742

碳纤维是 60 年代以来迅速发展的新型增强材料^[1], 具有强度高、质量轻、耐疲劳、性能优良、模量大和热膨胀系数低等优点, 在复合材料领域里有广泛的应用^[2]. 但碳纤维表面由于碳-碳之间以非极性共价键相连接, 碳纤维晶界间呈平行的石墨微晶的乱层结构^[3], 导致碳纤维比表面度很小、表面化学惰性和憎液性. 结果是碳纤维与基体材料的结合力不够大, 因此在复合材料方面的应用受到一定程度的限制^[4].

为了改善碳纤维与基体材料(一般是树脂)的结合力, 必须对碳纤维表面进行改性. 在碳纤维晶界上引入其它基团, 常用氧化和接枝的方法引入烷基、羟基和羧基, 使得碳纤维表面与树脂有较强的亲和力. 郑安呐等^[5]使用低温等离子体把烷基接枝到碳纤维表面上, 但其等离子体的产生要用特殊仪器; 而对碳纤维进行阳极氧化, 废液对环境会产生污染^[6]. 本文利用浓硝酸和热空气作为氧化剂, 使碳纤维表面产生较多的含氧基团, 研究含氧基团随氧化条件的变化规律, 并对碳纤维表面的各种含氧基团加以表征.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

碳纤维采用上海产的聚丙烯腈系, 其线密度和比表面积分别为 $184 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $0.05613 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液, $0.6219 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液, $0.04803 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 , $0.05056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 . 其它试剂均为分析纯.

KyKy-1000B 扫描电子显微镜, 中国科学院科学仪器厂; Nicolet Magna 750-FTIR 傅立叶红外光谱仪.

1.2 实验步骤

(1) 在索氏提取器中, 用 1:1 的乙醇丙酮溶液和环己酮分别回流洗涤碳纤维各 10 h, 取出碳纤维于 80℃ 烘干至恒备用。(2) 在装有回流管的通风橱中, 用 $16.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓硝酸加热恒温来氧化碳纤维, 每 20 min 摇动一次溶液以代替搅拌。硝酸的使用量是碳纤维质量的 50 倍, 氧化过程可忽略硝酸浓度变化的影响。取出碳纤维, 用蒸馏水浸泡洗涤 5 次, 于 80℃ 烘干至恒重, 测定其氧化损失率。(3) 称取 3 份 0.3 g 的碳纤维置于 250 mL 的三角瓶中, 准确加入 25.00 mL 的 NaOH 标准溶液, 浸泡 48 h。然后, 用 HCl 标准溶液滴定, 并用 Boehm 方法计算碳纤维表面各种含氧基团的含量。(4) 称取 3 g 的碳纤维置于开放的钳锅中, 置入马弗炉中与大气相通加热, 然后用 Boehm 方法测定表面含氧基团的含量。(5) 用电子显微镜和傅立叶红外光谱观察氧化前后碳纤维表面的情况。

2 结果和讨论

2.1 碳纤维表面的清洗

分别用水、乙醇、丙醇、环己酮和苯作为洗涤剂, 清洗碳纤维表面, 然后用显微镜观察。实验表明: 用 1:1 的乙醇丙酮溶液和环己酮作洗涤剂, 效果最好。因此, 本文先后用 1:1 的乙醇丙酮溶液和环己酮于索氏提取器中洗涤, 两次都是 10 h。碳纤维是以 C 元素为主形成的石墨晶层结构, 除 C 元素外, 还有少量的 O, N, H 等。由于在加工和运输过程中, 表面粘附有一些杂质和灰尘, 经过表面的清洗, 可避免杂质的氧化产物吸附在碳纤维表面上而影响碳纤维的质量。洗涤后的碳纤维经 80℃ 烘干至恒重。

2.2 氧化条件的选择

2.2.1 浓硝酸对碳纤维的氧化 称取 3.0 g 的碳纤维置于有回流装置的烧瓶中, 加入 150 mL $16.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓硝酸, 恒温氧化碳纤维。经氧化后的碳纤维用蒸馏水浸泡洗涤 5 次, 每次 0.5 h, 于 80℃ 下烘干至恒重, 测定其氧化损失率。碳纤维石墨晶层结构被浓硝酸氧化后,

产生了相应的羟基、羧基和酸性基团(=C=O, —C—O—C—, —C—O—C—)等含氧基团, 其分子结构如图1所示。这些基团在形成复合材料时, 与基体材料可以形成更大的亲和力, 有利

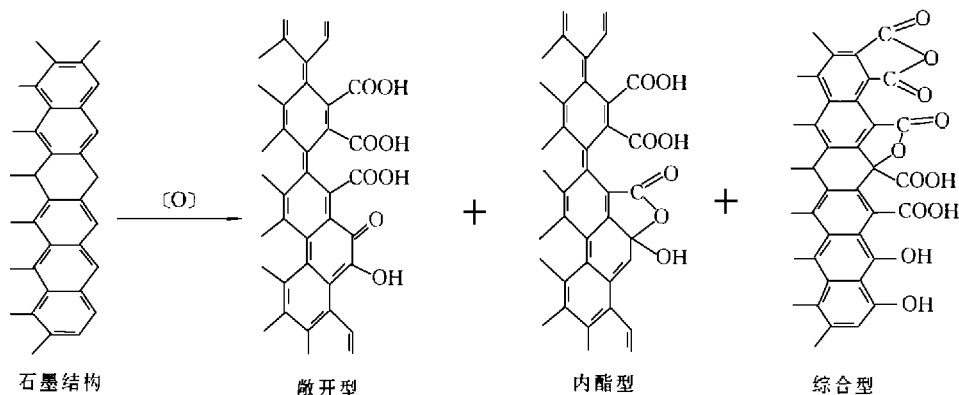


图1 碳纤维经氧化的表面官能团变化情况

于结合成更牢固的复合材料。

利用 Boehm 方法,对碳纤维表面的羧基、羟基和酸性基团进行测量。图2为碳纤维表面经浓硝酸氧化2h后,表面含氧基团含量(C)与氧化温度(θ)的关系。实验发现,碳纤维表面的羧基、羟基和酸性基团的含量随温度的升高而升高。随着温度升高,酸性基团含量的增加速率最快,其次是羧基,再次是羟基。当氧化温度超过120以后,碳纤维表面的酸性基团和羟基的含量均很高。但是,由于受硝酸的氧化而被刻蚀,碳纤维变得很脆,极易断裂,碳纤维表面也变得有些松散,在洗涤和滴定过程中均有黑色碳粉析出,从实验的结果可以看出,氧化温度在100左右比较合适。这时,因氧化而产生的基团较多,不产生较强的刻蚀,碳纤维的力学性能不产生明显的损失。

随着氧化时间(t)的不断延长,碳纤维表面产生的各种基团也不断增多,如图3所示。从图3可以看出,氧化温度在100时,随着氧化时间的不断延长,3种基团的含量均有所增加,增加速率最快的是酸性基团,而羧基和羟基的增加速率则相当。当氧化时间超过了3h,碳纤维受硝酸的刻蚀比较严重,碳纤维表面会变得比较松散,有明显黑色碳粉产生,碳纤维也变得较易断裂。显然,碳纤维有损伤,力学性能也将损失。

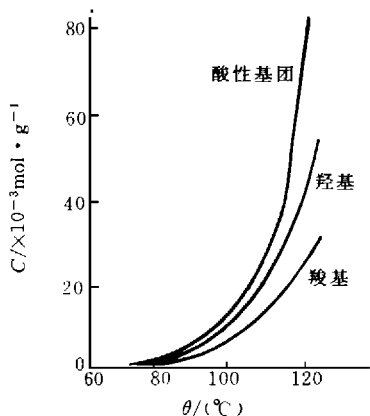


图2 碳纤维被硝酸氧化后表面含氧基团含量与氧化温度的关系

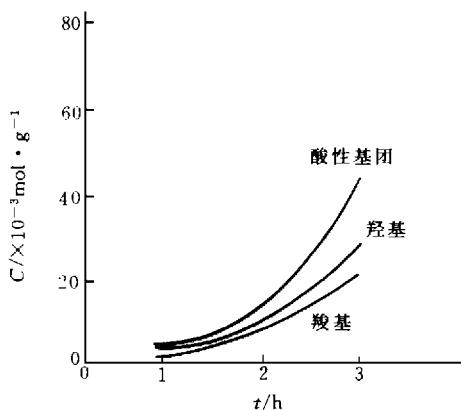


图3 碳纤维被硝酸氧化后表面含氧基团含量与氧化时间的关系

氧化过程中,由于硝酸对碳纤维的强烈作用,使碳纤维受氧化而质量有些损失,如图4,5所示。图4的氧化温度为100,图5的氧化时间为2h。从图4,5可看出,随着氧化温度的升高和时间的延长,碳纤维均有一定程度的损失。当温度超过120且时间超过3h,碳纤维的损失率(η)都较大。由于碳纤维的损失来自硝酸对碳纤维的刻蚀,当碳纤维的损失率较大时,意味着碳纤维的力学性能也有损失。因此,氧化时间应控制在2h左右。

2.2.2 热空气对碳纤维的氧化 称取3g的碳纤维置于马弗炉中,用热空气作氧化剂氧化2h,如图6所示。从图6可以看出,在氧化时间为2h时,酸性基团随温度的升高迅速增多,羟基的含量随温度的变化不大,羧基的含量随温度升高先有所增加,但在350以后反而降低。这是因为,随着温度的升高,碳纤维受热空气氧化,羧基逐渐增多;而当温度进一步升高,羧基发生了羧基间的脱水或脱羧反应,使羧基的含量反而降低。在较高的温度下,由于羧基间的脱

水和羧基与羟基间的脱水作用,使得—C—O—C—和—C—O—C—等酸性基团明显增多。

0 0 0

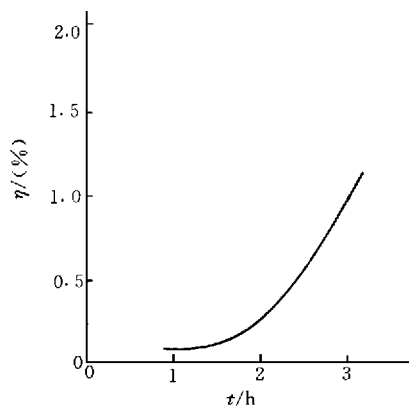


图 4 碳纤维被硝酸氧化后质量损失率随时间的变化情况

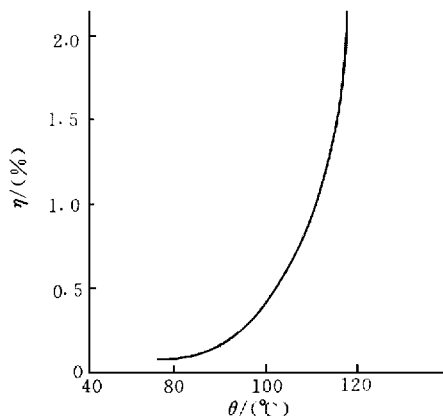


图 5 碳纤维被硝酸氧化后质量损失率随温度的变化情况

图 7 是碳纤维被热空气氧化 2 h 后, 其质量损失率随温度的变化情况. 从图 7 可以看出, 随着温度的升高, 碳纤维的损失率不断增加, 当温度超过 450 °C 时, 碳纤维的重要损失率迅速增加. 与浓硝酸相比较, 其质量损失率是比较大的. 实验表明, 当温度超过 600 °C 后, 碳纤维被强烈氧化而生成 CO_2 .

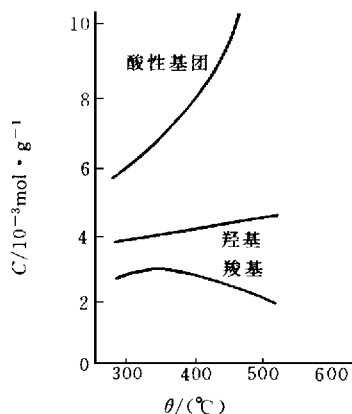


图 6 被热空气氧化后表面含氧基团的含量与温度的关系

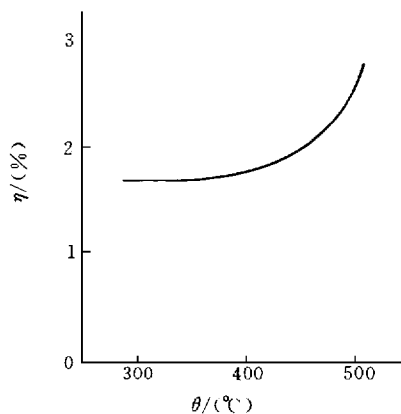


图 7 碳纤维被热空气氧化后质量损失率随温度的变化情况

实验结果同时表明, 用热空气作为氧化剂氧化碳纤维时, 氧化温度应该是 350 °C 左右. 与硝酸氧化相比较, 热空气氧化产生的有效含氧基团明显较少. 可见, 硝酸氧化比热空气氧化能产生较多的含氧基团, 同时, 热空气需要较高的温度, 不容易操作.

2.3 碳纤维表面基团的表征

用电子显微镜观察未被氧化的碳纤维(图 8), 并与经过 100 °C 浓硝酸氧化 2 h 的碳纤维(图 9)进行比较. 未经氧化的碳纤维表面光滑, 而经过硝酸氧化后的碳纤维表面有明显的沟壑, 粗糙度增加. 经氧化后的碳纤维不仅具有较多的含氧极性基团, 有利于与复合材料形成较强的分子间作用力, 而且其沟壑有利于与复合材料形成较大的接触面积和较强的结合力. 从

图 9 还可以看出, 硝酸对碳纤维的氧化刻蚀作用是明显的, 若氧化时间太长或氧化温度太高, 都将使碳纤维的力学性能受到损失.



图 8 未经处理的碳纤维表面形态
的 SEM 照片 ($\times 10\ 000$)



图 9 经处理的碳纤维表面形态
的 SEM 照片 ($\times 10\ 000$)

用傅立叶红外光谱对未被氧化和被 100% 浓硝酸氧化 2 h 的碳纤维扫描, 如图 10, 11 所示. 可以看出, 未被硝酸氧化的碳纤维有 (cm^{-1}) 2 850, 2 917 ($\text{sp}^2\text{-C-H}$), 1 637, 3 440 (-OH)

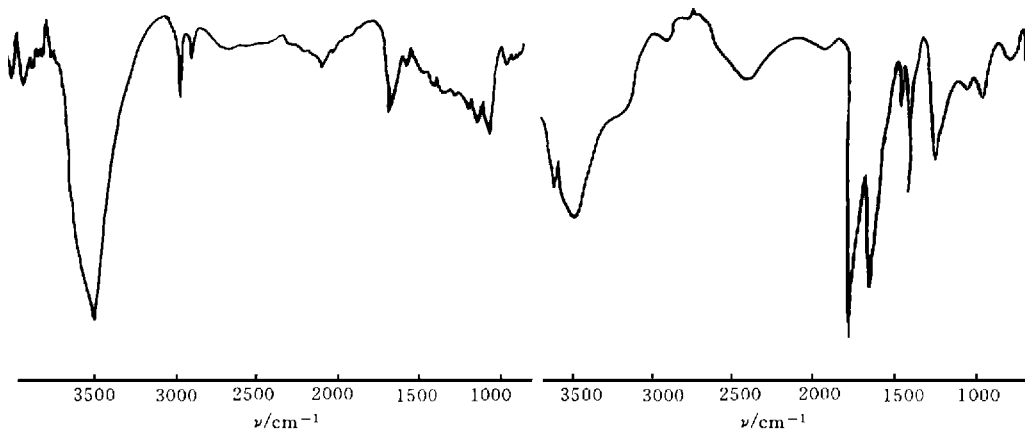


图 10 未被氧化的碳纤维表面的 FTIR 谱图

图 11 被氧化的碳纤维表面的 FTIR 谱图

的吸收峰. 经硝酸氧化后的碳纤维在 3 459, 1 614 (-OH), 1 716, 1 737 ($=\text{C=O}$, -COOH 等酸性基团), 有明显的特征吸收峰, $\text{sp}^2\text{-C-H}$ 的吸收峰因碳纤维被浓硝酸氧化而消失了. 显然, 经浓硝酸氧化后的碳纤维表面产生了羧基、羟基和酸性基团等.

3 结论

(1) 用硝酸作为氧化剂氧化碳纤维, 可使碳纤维表面产生羧基、羟基和酸性基团, 这些基团的量随氧化时间的延长和温度的升高而增多. 氧化温度超过 100℃ 和氧化时间超过 2 h, 虽然含氧基团的含量迅速增多, 但过度氧化会导致碳纤维力学性能的损失.

(2) 用热空气作为氧化剂氧化碳纤维, 可使碳纤维的酸性基团含量明显增多, 但羧基和羟基没有明显增多。与硝酸氧化结果相比较, 热空气氧化后的含氧基团明显较少。

(3) 硝酸氧化后的碳纤维表面所含的各种含氧极性基团和沟壑明显增多, 将有利于提高碳纤维与基体材料形成较强的作用力。

参 考 文 献

- 1 王茂章, 贺 福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984. 301 ~ 302
- 2 顾澄中, 施美玲, 林永渭等. 碳纤维的表面处理. 玻璃钢/复合材料, 1990, (6): 36 ~ 39
- 3 德尔蒙多 J 著. 碳纤维和石墨纤维复合材料技术. 李仍天等译. 北京: 科学出版社, 1987. 159 ~ 161
- 4 杨永岗, 贺 福, 王茂章等. 碳纤维表面处理及其评价. 材料研究学报, 1996, 10(5): 460 ~ 465
- 5 郑安呐, 胡福增, 吴叙勤等. 碳纤维表面处理及其复合材料界面优化的研究. 华东理工大学学报, 1994, 20(4): 451 ~ 484
- 6 林志勇, 颜文礼, 黄胜阳. 丙烯酸固相接枝聚丙烯研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 19(1): 35 ~ 38

Oxidation on the Surface of Carbon Fibers

Du Kangkai Lin Zhiyong

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract For studying the oxidation on the surface of carbon fibers, concentrated nitric acid is adopted as oxidant; scanning electron microscope and Fourier infrared spectrum are applied to the characterization of oxygen-containing groups including carboxyl groups and hydroxyl groups and acidic groups. The study focuses on the relation between oxygen-containing groups on the surface of carbon fibers and oxidation time and oxidation temperature. As shown by the results, along with the prolongation of oxidation time and the rise of oxidation temperature, the oxygen-containing groups increase; when the carbon fibers are oxidized by hot air, the acidic groups on their surface increase with the rise of oxidation temperature, and contrarily, the carboxyl groups on their surface decrease in case the temperature exceeds 350 °C.

Keywords carbon fibers, nitric acid, oxidation, surface treatment