

碳纤维表面氧化还原研究^{*}

林志勇 杜慷慨 叶 葳

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 利用空气氧化碳纤维(CF), 研究硼氢化钠(NaBH_4)和四氢铝锂(LiAlH_4)对氧化碳纤维的还原作用. 借助傅立叶红外光谱、X光光电子能谱, 研究碳纤维表面氧化、还原后官能团的变化. 结果表明: 氧化可使CF表面的C—H部分转化为含氧基团, 而 NaBH_4 的还原可使CF表面官能团 $=\text{C}=\text{O}$ 部分转化为—OH, LiAlH_4 还原可使CF表面官能团—CO—, —COO—部分转化为—OH. 从而获得表面官能团—OH含量较高的碳纤维, 可望为其复合材料界面化学研究提供一种方法. 同时, 提出了CF表面氧化、还原的机理.

关键词 碳纤维, 氧化, 还原, 表面

分类号 TQ 342⁺. 742 : O 621. 25⁺ 4

碳纤维及其复合材料具有优良的综合力学性能, 已被广泛应用于航空、航天、汽车和化工等高性能领域. 未经处理的碳纤维表面光滑、表面能低, 缺乏有化学活性的官能团^[1, 2]. 为了改善碳纤维性能, 实现碳纤维与基体的充分润湿, 以及良好界面的粘结, 人们采用了许多碳纤维的表面处理方法^[3~5]. 但是碳纤维表面官能团的多样化, 给其复合材料界面化学作用研究增加了复杂性. 为此, 本文研究了碳纤维表面的氧化、还原作用, 借助傅立叶红外光谱、X光光电子能谱, 研究了氧化、还原碳纤维表面官能团含量的变化. 试图获得表面官能团较均一的碳纤维, 以便为其复合材料界面研究提供一种方法.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

碳纤维由上海合成纤维研究所提供的中等强度、未上胶PAN基碳纤维, 使用前经丙酮回流抽提6h且干燥后使用. 四氢铝锂(LiAlH_4)、硼氢化钠(NaBH_4)为进口试剂. 乙醚、四氢呋喃、无水乙醇为分析纯试剂.

1.2 实验方法

(1) 碳纤维表面氧化. 碳纤维经450℃空气氛氧化1h. (2) 碳纤维表面还原. 经氧化后的碳纤维, 在 NaBH_4 -无水乙醇、 LiAlH_4 -四氢呋喃饱和溶液中加热回流1h后, 经溶剂洗涤和盐酸多次浸泡及洗涤, 蒸馏水抽提至呈中性, 干燥.

1.3 仪器及测试

(1) 傅立叶红外光谱测试. 用美国Nicolet公司Magna-750型FTIR红外分光光度测试,

样品用 KBr 压片。

(2) X 光光电子能谱分析(XPS). 采用 VG 公司的 ESCALAB- 型光电子能谱仪测定 (Mg 靶), 功率为 400 W, 通过能为 50 eV. C_{1s} 经程序分峰, 计算表面官能团含量。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱研究 CF 表面官能团变化

图 1 为碳纤维原样、氧化碳纤维和还原碳纤维的红外光谱图。从图中可看出, 未经氧化的碳纤维在 2850 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} 有 —C—H 吸收峰, 3440 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} 有 —OH 吸收峰。经氧化后的 —C—H 吸收峰明显减小, 1718 cm^{-1} 峰 ($=\text{C=O}$) 有明显提高。说明碳纤维表面 —C—H 被氧化而减少, 产生含 $=\text{C=O}$ 的官能团。经还原后碳纤维表面 —OH 含量明显提高, 而含 $=\text{C=O}$ 的官能团则明显减少。说明经 LiAlH_4 还原后, 碳纤维表面含 $=\text{C=O}$ 官能团被还原为 —OH 。

2.2 XPS 研究氧化和还原对 CF 表面官能团的影响

图 2 为碳纤维原样及氧化、还原碳纤维的 XPS 全谱图。与未经氧化处理的碳纤维相比, 经氧化后 CF 表面的含氧量明显增加, 还原后 CF 的含氧量与氧化样相比差别不大。说明碳纤

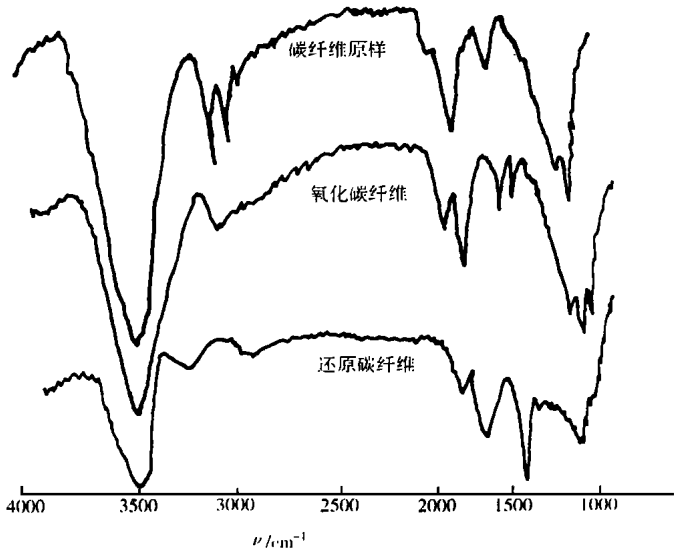


图 1 碳纤维的红外光谱图

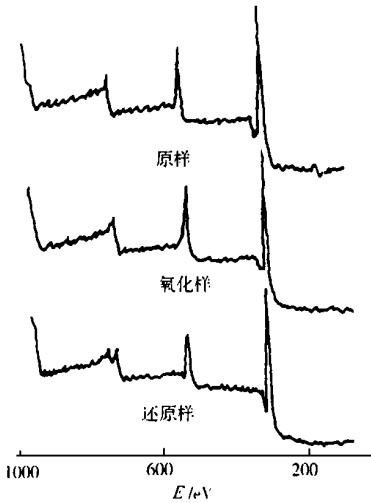


图 2 碳纤维的 XPS 全谱图

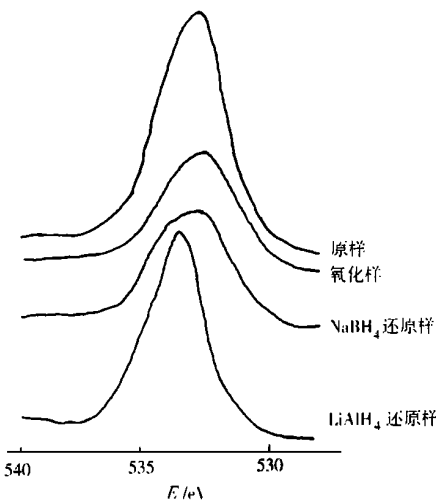


图 3 碳纤维 XPS 谱图中的 O_{1s} 谱图

维表面—C—H 被氧化为含氧基团. 为进一步观察碳原子的基团结构, 我们对 C_{1s} 谱进行分峰处理, 结果如表 1 所示. 对 O_{1s} 进行考察, 结果如图 3 所示.

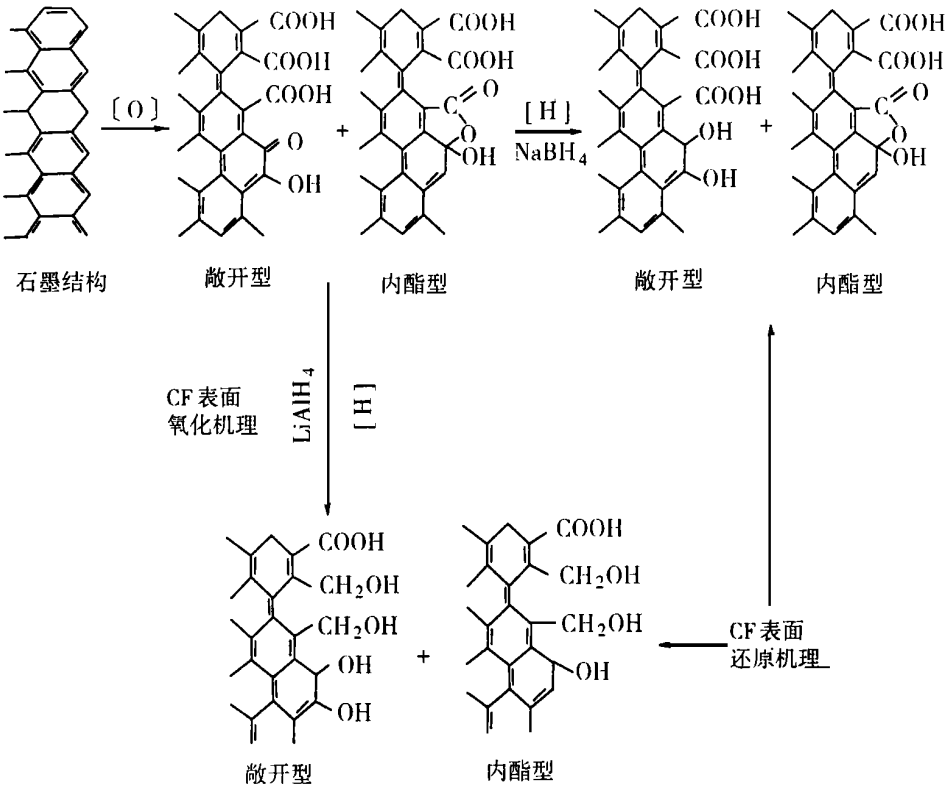
表 1 碳纤维表面含碳基团的 XPS 分析结果

样 品	—C—H 基团		—C—OH 基团		= C= O 基团		—COO—基团	
	E_b	$w / (\%)$	E_b	$w / (\%)$	E_b	$w / (\%)$	E_b	$w / (\%)$
碳纤维原样	284. 60	58. 08	286. 13	28. 75	287. 61	9. 58	288. 79	3. 59
氧化碳纤维	284. 64	56. 56	286. 21	28. 84	287. 69	9. 50	289. 01	5. 10
NaBH ₄ 还原碳纤维	284. 63	56. 82	286. 10	32. 28	287. 75	6. 02	288. 84	4. 88
LiAlH ₄ 还原碳纤维	284. 58	56. 08	286. 30	36. 27	287. 67	4. 85	288. 92	2. 80

由表 1 可见, 氧化使 CF 表面的 —C—H 基团部分转化为含氧基团. 经 $NaBH_4$ 还原后, CF 表面官能团 = C= O 含量减少, —OH 含量明显提高. 而经 $LiAlH_4$ 还原后, CF 表面官能团 —OH 含量增加更为明显, —CO—和 —COO—含量明显减少.

图 3 的结果表明, CF 经氧化, $NaBH_4$ 和 $LiAlH_4$ 还原后的 O_{1s} 对应于 531 ~ 532 eV 结合能的 = C= O, —COO—明显转变为, 对应于 533 ~ 534 eV 的 —C—OH 这也说明了 CF 表面氧化、还原后其含氧基团的变化.

结合表 1 和图 3 的结果, 我们提出了 CF 表面氧化、还原的机理即



3 结论

(1) CF 经氧化后, 表面—C—H 部分转变为含氧基团。(2) NaBH_4 , LiAlH_4 还原后, 可提高 CF 表面—OH 基团含量。

参 考 文 献

- 1 贺 福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997. 150 ~ 174
- 2 德尔蒙特著. 碳纤维和石墨纤维复合材料技术. 李 元译. 北京: 科学出版社, 1987. 196 ~ 217
- 3 Tang L G, Kardos J L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. Polym. Comps., 1997, 18(1): 100 ~ 112
- 4 黄玉东, 魏月贞. 复合材料界面研究现状(上). 纤维复合材料, 1993, (3): 1 ~ 9
- 5 杜慷慨, 林志勇. 碳纤维表面氧化研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1999, 20(2): 136 ~ 141

Oxidation and Reduction on the surface of Carbon Fiber

Li Zhiyong Du Kangkai Ye Wei

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

Abstract Carbon fiber (CF) is oxidized by air, and the reduction of oxidized CF is studied by sodium borohydride (NaBH_4) and lithium aluminium tetrahydride (LiAlH_4). With the help of Fourier IR spectrum and X ray photoelectron spectroscopy, the authors study the change of functional groups on the surface of CF after oxidation and reduction. As shown by the results, C—H on the surface of CF can be partly transformed onto oxygen-containing group by oxidation; the functional group $=\text{C}=\text{O}$ on the surface of CF can be partly transformed into —OH by NaBH_4 reduction; the functional groups —CO—, —COO— on the surface of CF can be partly transformed into —OH by LiAlH_4 reduction. Thus a carbon fiber with a higher surface functional groups —OH content can be obtained; and a method can be expected to be proposed for studying surface chemistry of its composite material; and the mechanism of oxidation and reduction on the surface of carbon fiber can be explained.

Keywords carbon fiber, oxidation, reduction