

文章编号 1000-5013(2001)03-0261-03

# 碳纤维表面官能团均一化及其表面能

林志勇<sup>1</sup> 叶 葳<sup>1</sup> 杜慷慨<sup>1</sup> 曾汉民<sup>④</sup>( <sup>1</sup> 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011; <sup>④</sup> 中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

**摘要** 研究硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、四氢铝锂( $\text{LiAlH}_4$ )对氧化后碳纤维表面官能团的还原作用. 借助 X 光光电子能谱、表面能测试, 研究氧化、还原后碳纤维表面官能团含量的变化, 以及其与表面能的关系. 结果表明, 四氢铝锂还原有利于获得表面官能团较均一的碳纤维, 且不影响碳纤维表面能. 碳纤维的表面能与其表面含氧官能团有关系, 但并不与具体哪种官能团有明显直接关系.

**关键词** 碳纤维表面, 官能团, 均一化, 表面能

**中图分类号** TQ 342<sup>+</sup>. 7; TB 330. 1; O 631. 2

**文献标识码** A

增加碳纤维的表面能、在纤维表面引入具有极性 or 反应性的官能团(如  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ 等)、增加碳纤维与树脂的表面物理化学作用和增加纤维与基体间的润湿与结合, 是提高碳纤维增强树脂基复合材料力学性能的关键<sup>[1~2]</sup>. 文献[3]认为, 复合材料的 ILSS 与纤维表面极性基团没有对应关系. 文献[4]认为, ILSS 与纤维表面活性官能团有明显对应关系. 文献[5]认为, 表面能与纤维表面极性基团有关, 而文献[6]认为它与纤维表面极性基团, 尤其是与  $-\text{COOH}$  浓度有关. 文献[7]研究了碳纤维表面的氧化与还原. 本文借助 X 光光电子能谱、表面能测试, 研究了碳纤维表面氧化还原过程中表面官能团含量的变化、官能团的均一化, 以及其与表面能的关系. 试图获得一种有助于研究复合材料界面化学、复合材料界面结合理论的方法.

## 1 实验方法

### 1.1 材料与试剂

碳纤维(CF), 上海合成纤维研究所提供的 1 K 中强度、未上胶的 PAN 基碳纤维. 使用前经丙酮回流抽提 6 h, 干燥后使用. 四氢铝锂( $\text{LiAlH}_4$ )和硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )为进口试剂. 乙醚、无水乙醇、乙二醇为分析纯试剂.

### 1.2 实验方法

(1) 碳纤维表面氧化: 碳纤维在 450 ℃ 空气气氛氧化 1 h. (2) 碳纤维表面还原: 经氧化后的碳纤维, 在  $\text{NaBH}_4$ -无水乙醇,  $\text{LiAlH}_4$ -乙醚饱和溶液中加热回流 1 h 后, 经溶剂洗涤和盐酸多次浸泡、洗涤后, 用蒸馏水抽提至呈中性并干燥.

1.3 分析测试

1.3.1 纤维表面浸润性测定 测定与处理方法见文献 [8], 采用动态毛吸法测定浸润过程的毛吸量, 以及从时间与表面自由能的变量关系测得接触角.

1.3.2 纤维表面能测定 通过测定纤维在两种已知表面张力  $r_1$ 、表面张力的色散分量  $r_1^d$  和表面张力的性极分量  $r_1^p$  浸润液(水、乙二醇)的接触角. 由下式求得纤维的表面能, 有

$$1 + \cos\theta = [(r_1^p/r_s^d)^{1/2} + (r_1^p/r_s^p)^{1/2}], \quad r_s = r_s^d + r_s^p.$$

1.3.3 X 光光电子能谱分析 采用 VG 公司的 ESCA LAB-II 型光电子能谱仪测定(Mg 靶, 功率 400 W, 通过能 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 氧化、还原对 CF 表面官能团的影响

表 1 为碳纤维表面含碳基团的 XPS 分析结果. 由表可见, 氧化使 CF 表面 C—H 部分转

表 1 碳纤维表面含碳基团的 XPS 分析结果( $C_{1s}$ )

样 品	C—H		C—OH		= C= O		C—C		O/ C
	$E_b/\text{eV}$	$w$	$E_b/\text{eV}$	$w$	$E_b/\text{eV}$	$w$	$E_b/\text{eV}$	$w$	
碳纤维原样	284.60	0.580 8	286.13	0.287 5	287.61	0.095 8	288.79	0.035 9	0.132
氧化碳纤维	284.64	0.565 6	286.21	0.288 4	287.69	0.095 0	289.01	0.051 0	0.208
$\text{NaBH}_4$ 还原碳纤维	284.63	0.568 2	286.10	0.322 8	287.75	0.060 2	288.84	0.048 8	0.201
$\text{LiAlH}_4$ 还原碳纤维	284.58	0.560 8	286.30	0.362 7	287.67	0.48 5	288.92	0.028 0	0.199

化为含氧基团. 经  $\text{NaBH}_4$  还原后, CF 表面官能团(—OH) 质量分数( $w$ ) 明显提高, 而= C= O 质量分数减少. 经  $\text{LiAlH}_4$  还原后, CF 表面官能团—OH 质量分数增加更为明显, 而—CO—, —COO—质量分数( $w$ ) 明显减少. 图 1 的结果也表明, CF 表面经氧化和  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  还原后,  $O_{1s}$  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 [9]. 这也说明了, CF 表面氧化、还原后含氧基团的变化. 我们获得了高羟基含量的 CF 表面, 这有助于简化碳纤维表面化学.

2.2 氧化和还原对 CF 表面能的影响

表 2 为原样、氧化碳纤维和还原碳纤维与表面能的关系. 由表可见, 碳纤维经氧化处理后,  $r_s$ ,  $r_s^p$  明显提高. 这是由于氧化处理后, 碳纤维表面含氧官能团增加所致, 与表 1 的 O/C 比结果相符. 但是,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  还原碳纤维的  $r_s$  和  $r$  变化不明显, 其与文献结果(即碳纤维表面能主要取决于纤维表面极性基团的—COOH 浓度) 不甚相似. 由表 1 的 XPS 结果可知, 碳纤维经  $\text{LiAlH}_4$  还原后已部分转化

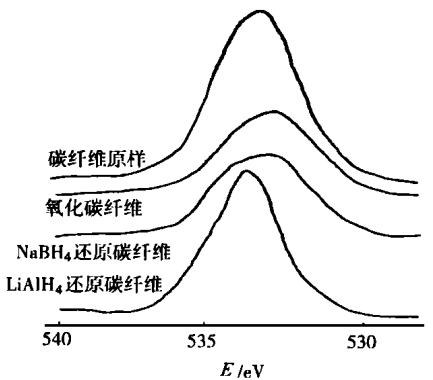


图 1 碳纤维的 XPS 谱图( $O_{1s}$ )

表 2 氧化和还原对 CF 表面能的影响

样 品	$r_s$	$r_s^p$	$r_s^d$
碳纤维原样	37.8	8.3	29.5
氧化碳纤维	43.9	11.7	32.2
$\text{NaBH}_4$	44.2	11.4	32.8
$\text{LiAlH}_4$ 还原碳纤维	43.5	12.2	33.3

为—C—OH 基团, 但是碳纤维表面能  $r_s$ ,  $r_s^p$  并没有明显变化. 说明碳纤维表面能与其表面含

氧官能团有关系,但并不明显与哪种官能团有直接关系.

### 3 结束语

(1) CF 经氧化后,表面含氧量和表面能提高,这有利于与基体的润湿.(2) 氧化后的 CF 表面经  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  还原后,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$  等官能团可部分转变为  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , 表面  $-\text{OH}$  含量提高. 但这不影响 CF 表面能,碳纤维表面能与其表面含氧官能团和有关系,不与具体哪种官能团有明显直接关系.

### 参 考 文 献

- 1 贺 福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 12 ~ 49
- 2 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程[A]. 见: 李恒德等主编. 材料表面与界面[C]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 38 ~ 46
- 3 Harvey J, Kozlowski C, Sherwood P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces[J]. J. Mater. Sci., 1987, 22: 1 585 ~ 1 587
- 4 Donnet J B, Brendle M, Dahmi T L, et al. Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibres. [J]. Carbon, 1986, 24( 6) : 757 ~ 770
- 5 Jones C. The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites[J]. Comp. Sci. & Tech., 1991, 42: 275 ~ 298
- 6 李润民,贺 福. 碳纤维表面处理[J]. 碳素, 1992, 3: 1 ~ 4
- 7 林志勇,杜慷慨,叶 葳. 碳纤维表面氧化还原研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1999, 20( 4) : 353 ~ 356
- 8 孙慕瑾,胡宝蓉,笪有仙. 碳纤维表面能测定方法[J]. 合成纤维, 1989, 5: 14 ~ 17
- 9 Clark D T, Stephenson P T. ESCA studies of the nitration and denitration of cellulosic materials[J]. Polymer, 1982, 23: 1 034 ~ 1 039

## Homogenization of Functional Groups on Surface of Carbon Fiber and Its Surface Energy

Lin Zhiyong<sup>1</sup> Ye Wei<sup>1</sup> Du Kangkai<sup>1</sup> Zeng Hanmin<sup>④</sup>

(<sup>1</sup> College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou ;

④ Inst. of Mater. Sci., Zhongshan Univ., 510275, Guangzhou)

**Abstract** A study is made on the reduction of oxidized functional groups on carbon fiber by sodium borohydride and lithium tetrahydroaluminate. With the help of X-ray photoelectron spectroscopy and surface energy test, the study is made on the change of functional group content on surface of carbon fiber after oxidation and reduction and also on their relation with surface energy. As shown by the results, reduction by lithium tetra hydroaluminate is advantageous to the acquisition of carbon fiber with fairly homogeneously surface functional groups, but it does not affect surface energy of carbon fiber. Surface energy of carbon fiber relates to oxygen-containing functional groups on surface of carbon fiber, but it has not obviously direct relation with which kinds of specific functional groups.

**Key words** surface of carbon fiber, functional group, homogenization, surface energy