

气相生长碳纤维的表面改性及表征

黄玉安 叶德举 孙 清 张惠良 沈俭一*

(南京大学化学系, 南京 210093)

摘要: 用浓硝酸(65%~68%)对气相生长碳纤维(VGCF)进行了不同时间的表面化学改性。X 射线衍射(XRD)分析表明:改性使得 VGCF 的石墨晶型结构改变,其改变的程度随改性时间的延长而加深;BET 比表面积(S_{BET})测试表明:改性后的 VGCF 的 S_{BET} 有一定的变化,经 120 min 长时间的改性处理后, S_{BET} 明显降低;傅立叶变换红外光谱(FTIR)测定得出:改性后 VGCF 表面上生长了不同类型的含氧基团,其总含量随改性时间的增大而增加;程序升温还原(TPR)得出:改性后 VGCF 表面上生成有 2 类以上的热稳定性不同的含氧基团,计算求得含氧基团的氧总含量为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上; NH_3 吸附微量量热测定得出:表面酸性基团的强度和含量随改性时间增加而增大;透射电子显微镜(TEM)结果表明:改性没有明显破坏 VGCF 的外观结构;吸油值(AOV)实验给出:改性后 VGCF 的 AOV 显著降低而亲水性增强;双液法接触角测试给出:改性后 VGCF 的表面能(SE)明显增大;偶联剂与 VGCF 作用的 FTIR 研究表明:改性后 VGCF 表面含氧基团和偶联剂发生反应,增强了偶联剂在 VGCF 表面上的结合强度。

关键词: 气相生长碳纤维;改性;表面能;偶联剂

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0403-08

Surface Modification and Characterization of Vapor Grown Carbon Fibers

HUANG Yu-An YE De-Ju SUN Qing ZHANG Hui-Liang SHEN Jian-Yi*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The surface chemical modification for the vapour grown carbon fibers (VGCF) produced with the catalytic dehydrogenation of hydrocarbon have been performed by concentrate nitric acid (65%~68%) for various times in order to extend the practical application in composite materials. The structure of VGCF has been characterized by XRD technique. The XRD results show that the graphite crystal structures of VGCF are transformed upon modification, and the extent of transformation is a function of modification time. The BET results indicate that through the modification the S_{BET} of VGCF varies, and as the long modification time of 120 min is used, the S_{BET} of VGCF decreases distinctly. The FTIR analyses illuminate that due to the modification the different functional oxygen-containing groups are grown on these surfaces of VGCF, and the total amount of the oxygen-containing groups increases with the modification time. In addition, the profiles of temperature programmed reduction (TPR) display that more than two kinds of oxygen-containing functional groups exist on the surfaces of VGCF and the total amount of oxygen for these oxygen-containing functional groups obtained is more than $2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The microcalorimetric measurements of NH_3 adsorption indicate that the strength and the amount of the functional groups of surface acids increase with the modification time. The transmission electron microscopy (TEM) shows that during modification no damage is observed on these surfaces of the VGCF. The experiments of absorbed oil value (AOV) exhibit that the AOV decreases sharply whereas the hydrophilicity of VGCF increases. Double fluid method for the measurements of the contact angles shows that after modification the surface energy (SE) of VGCF increases apparently. The FTIR measurements of the modified VGCF treated with the titanate coupling agent indi-

收稿日期:2005-06-20。收修改稿日期:2005-12-16。

国家科技部国际合作基金(No.2004DFB02900)和江苏省科技厅高技术项目(No.BG2002019)资助。

*通讯联系人。E-mail: jyshen@nju.edu.cn

第一作者:黄玉安,男,29岁,博士研究生;研究方向:新型碳材料。

cate that the bonding abilities between modified fibers surface and coupling agent are enhanced.

Key words: vapour grown carbon fibers; modification; surface energy; coupling agent

0 引言

自上世纪 60 年代末开展了再现性很好的气相生长碳纤维(VGCF)的研制以来,各种性能优异的碳纤维已相继问世。现已开发出以纳米碳管(CNT)和纳米碳纤维(CNF)为主的碳材料制备方法,并取得了较广阔的应用前景。VGCF 除具有普通碳纤维(CF)的特性(如低密度、高比模量、高比强度、高导电性等性能)外,还具有缺陷数量少、石墨化程度高、比表面积大、导电性能好、结构致密等优点^[1],可应用于与聚丙烯等形成高分子复合材料^[2]等众多方面。但未经处理的 VGCF 表面呈惰性,与基质材料相结合的活性低,会导致纤维与基体结合不够牢固^[3],从而限制了其实际应用范围,因此很有必要对碳纤维表面作深入研究和进行改性处理,这也是 VGCF 用于复合材料生产中的重要工艺,对此可借鉴 CF 的表面处理方法。总体上说,常规 CF 表面处理方法可分为化学处理法和物理处理法 2 大类^[4],而化学处理法可分为:气相氧化法^[5]、液相氧化法^[6]、电化学阳极氧化法^[7]、化学偶联剂处理^[8]、等离子体处理^[9]、表面化学涂层^[10]、化学接枝等^[11]。有关 VGCF 表面改性的文献报道较少,Darmstadt^[12]等用 100 °C 的浓硝酸处理 CF (直径 200 nm)12 h,发现纤维表面和本体性质都发生改变;Ros 等^[13]用硝酸和硫酸与硝酸的混酸将 CNF 处理 1 h,发现纤维的大孔和石墨结构都没有受到破坏,含氧基团的生长一般发生在纤维表面的缺陷位,氧化是经由羰基和其他的氧化物成为羧基和羧酸酐基团;Toebe^[14]等人用同样的酸液处理 CNF,发现处理后纤维的石墨结构没有变化,而表面积和孔容增加,提出改性的关键因素是畅通 CNF 的内部孔道并给出了总含氧量;Lakshminarayanan^[3]等人用硝酸在 115 °C 处理 VGCF(直径 100~300 nm,长 10~100 μm),发现总含氧量以及用 CO_2 为吸附质测定的表面积,在处理 1.5 h 前,都有所上升,而经过 19~20 h 处理则都有所下降,而 S_{BET} 没有变化,并对此提出了解释。XPS 结果^[3]显示经硝酸处理后生成的含氧基团有酸酐、酯基、酮基和酚羟基等多种。

显然,鉴于上述诸多实验处理以及文献报道等

表述情况,本文采用硝酸氧化法对 VGCF 进行表面改性处理研究,对改性后的样品用 XRD、FTIR、TEM 等方法进行了表征。首次报道了以程序升温还原(TPR)测定得到的表面总含氧量的定量结果和以 NH_3 吸附的微量量热测定得到的表面酸性基团的强度和含量。此外,还详细地研究了改性前后 VGCF 表面和本体的特性变化,测定了 VGCF 改性前后的吸油值(AOV)和表面能(SE)值,最后将改性后的 VGCF 用化学偶联剂(钛酸酯)进行了处理,用 FTIR 表征了改性生成的表面含氧基团与偶联剂的反应情况。

1 实验部分

1.1 制备

称取适量 Ni 金属催化剂前体^[15]置于管式炉反应器内,于 500~700 °C 用氢气还原 1~4 h,通入烃类碳源气体,在 500~1 000 °C 催化裂解制得所需 VGCF。

1.2 改性

将气相沉积反应制备的块状 VGCF 破碎并充分分散,取适量样品,放入三颈瓶中,注入约纤维质量 50 倍的质量分数为 65%~68%的 HNO_3 至完全浸没 VGCF,超声分散 5 min,而后于 105~110 °C 之间搅拌回流(0、30、60、120 min,制成的样品编号依次为:A、B、C、D),反应完毕,冷却,过滤,以蒸馏水洗涤至中性,置于 105 °C 烘箱中干燥 24 h 备用。

1.3 表征测量

改性前后 VGCF 用 TEM(JEC-200,日本)、FTIR(BRUKER VECTOR-22,德国)、XRD(SHIMADZU XD-3A 型衍射仪,日本,Cu 靶,管流 15 mA,管压 35 kV,波长为 0.154 18 nm)等测试仪器进行测量。在 TPR(实验室自建, $n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2}=5.14/100$,40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)、 S_{BET} (实验室自建)等测量中的样品均为经过压片(压力 10 MPa)及粉碎后制成的 20~40 目颗粒。

1.4 微量吸附量热实验

取适量样品用 Tian-Calvet 热流式微量量热仪测定,以 NH_3 为探针分子(纯度大于 99.995%),测定

前样品经 180 ℃抽空 2 h 和 150 ℃抽空 12 h 后,在 150 ℃进行吸附量热测定,每次探针分子导入量为 1~10 μmol,直至体系平衡压力达到 665~800 Pa 时为止。

1.5 AOV 的测量

称取适量经 105 ℃干燥 24 h 的 VGCF 颗粒(20~40 目)于表面皿上,用微量滴管往颗粒上缓慢的滴加蓖麻油,同时用玻璃棒不断搅拌,直到 VGCF 全部稠化而表面有少量的油渗出为终点,称取所滴的油的重量、计算求得 AOV 值。

1.6 SE 的测定

把 VGCF 粉末用压片模具压成薄片(压力 10 MPa),采用双液法测得样品的接触角,通过计算求得 SE 值。

1.7 钛酸酯偶联

用量筒量取适量的钛酸酯(w_1/g),取适量的异丙醇稀释成质量分数为 1%~3%的溶液,注入三颈瓶中;再按质量比($w_1/w_2=0.3$)称取(w_2/g)VGCF,放入三颈瓶中超声分散 5 min,于 82 ℃左右搅拌回流 1 h,反应后减压脱去溶剂,样品于 105 ℃充分烘干后备用。

2 结果与讨论

2.1 VGCF 的 XRD 图

由图 1 可见,未改性的 VGCF 的衍射峰($d=0.343\ 4\ \text{nm}$)基本呈明显石墨晶体特性(JCPDS-75-1621),改性后,石墨晶体特征峰仍存在,但随改性时间延长,特征峰相对强度逐渐变弱,尤其对于改性 120 min 的样品,变化较明显,说明此时的 VGCF 的石墨微晶片层结构在改性反应时被改变,长时间的

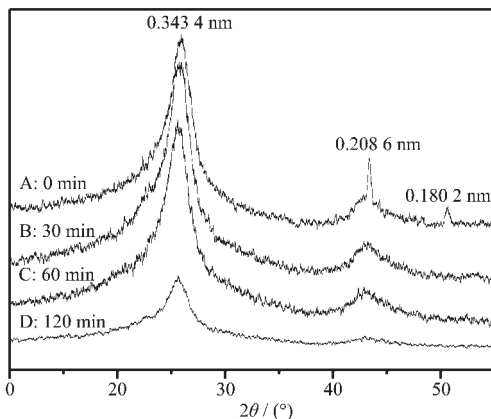


图 1 不同时间改性后 VGCF 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of VGCF samples after modification with different times

反应可能不可取。因此,用 HNO_3 改性 VGCF 的反应时间应选择较短为宜。另外图中因样品中所含催化剂晶体的 $d=0.208\ 6\ \text{nm}$ 和 $d=0.180\ 2\ \text{nm}$ 处的衍射峰在改性反应后也发生变化(JCPDS-47-1406),因为这些被检测到的催化剂应是残留在 VGCF 微孔内的,从而再次说明改性反应可能会改变 VGCF 的内部结构。

详细分析不同改性时间 VGCF 样品的石墨衍射峰的中心位置,发现有细微变化。由测得的 2θ 值求得其层间距 $d_{(002)}$ 值(见表 1),可以看到层间距值随改性时间的增加而变大。推测其原因可能是硝酸插入石墨微晶片层之间并与之反应,使石墨微晶片晶体的片层结构被撑开所致。

表 1 VGCF 的石墨结构层间距

Table 1 Interlamellar spacing of graphite structure in VGCF samples

Sample	A	B	C	D
$d_{(002)} / \text{nm}$	0.347 8	0.350 3	0.350 9	0.353 2

2.2 VGCF 的 S_{BET}

采用 BET 法测定各样品在 77 K 下 N_2 的吸附,计算求出各个样品的 S_{BET} ,结果见表 2。表 2 结果表明浓硝酸改性后,VGCF 的 S_{BET} 逐渐减小,但并不显著,经 120 min 改性后,总的 S_{BET} 减小相对较大。其变化规律与文献^[6]报道的类似;推测原因可能是改性反应会氧化 VGCF 表面的微孔使之变大(其变化规律与 XRD 测定的 d 值变化结果相似),或者是由于 VGCF 中微小的石墨碎片部分被氧化,从而使 S_{BET} 逐渐减小。

表 2 VGCF 样品的比表面积

Table 2 Specific surface areas of VGCF samples

Sample	A	B	C	D
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	356	328	292	268

2.3 VGCF 的 FTIR 谱图

由于碳纤维透光率较小,传统红外方法很难测出表面所含基团的吸收特征峰,采用傅立叶变换红外测定也必须确保碳纤维对 KBr 的浓度在 1/500 左右,才能测出表面基团的吸收特征峰^[16],因此本实验所测 VGCF 样品的红外透射率都在 75% 以上。VGCF 经硝酸改性后,其红外谱图如图 2 所示。

从图 2 可见:未改性的 VGCF 在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 左右仪器未能检测出吸收信号,表明此时 VGCF 表面

上 C=O 基团含量极少或为零;改性后, 1725 cm^{-1} 位置出现吸收峰, 且峰面积随改性时间的延长而增大, 说明改性后 VGCF 表面上生长了含氧基团, 且含氧量随改性时间的延长而逐渐增多; 此外, 经改性后在 1383 cm^{-1} 处也出现了一肩峰, 该峰似应归属为经改性处理后在 VGCF 表面上生长的少量的硝酸根基团^[13]。

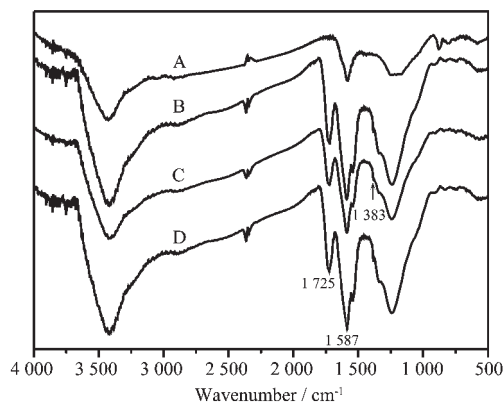


图 2 改性前后 VGCF 样品的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of VGCF samples before and after modification

碳纤维受硝酸氧化过程中, 表面生长的含氧基团可能存在 13 种^[17], 因此, 对于图 3 上所显示的 1725 cm^{-1} (-C=O) 处的峰, 实际上并不是单一形式的羰基吸收峰, 而可能是包含多种结构的碳氧双键的总吸收信号。当对改性 60 min 的 VGCF 的红外谱图在 1725 cm^{-1} 左右的峰局部放大后(见图 3), 发现此处形成有多种碳氧双键的峰, 与文献^[17]报道的含氧官能团的峰值相比, 似可认为: 1772 cm^{-1} 的峰可归属为内酯上的羰基; 1734 cm^{-1} 和 1719 cm^{-1} 两峰可

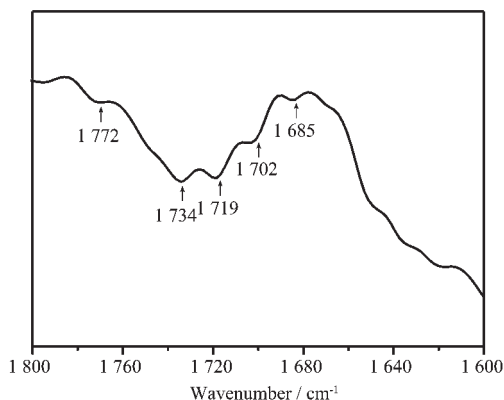


图 3 60 min 改性后 VGCF 的 FTIR 图谱在 1725 cm^{-1} 处的局部放大图

Fig.3 FTIR spectra of 60 min modified VGCF (enlarged at about 1725 cm^{-1})

归属为羧酸上的羰基; 1702 cm^{-1} 和 1685 cm^{-1} 两峰可归属为醌羰基。

此外, 对于图 3 中 3400 cm^{-1} 左右的吸收峰, 由于水吸收特征峰的存在, 不能确定是否可归属为 VGCF 表面基团上的 -OH 峰, 也可能是由于在 VGCF 表面上存在的微孔毛细效应所吸附的难以除去的水分子的缘故。

2.4 VGCF 的程序升温还原实验

为了进一步说明 VGCF 改性前后表面官能团的变化, 将样品进行程序升温还原试验, 结果见图 4。

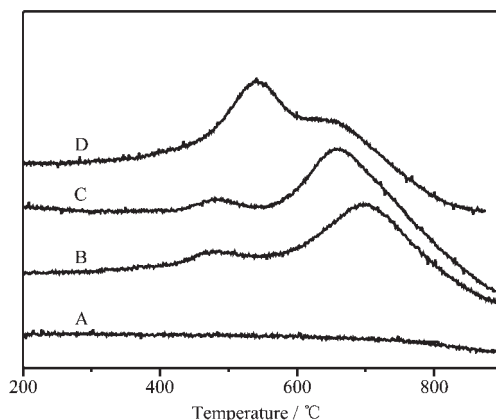


图 4 VGCF 样品的程序升温还原图

Fig.4 TPR profiles of VGCF samples

由图 4 可知: 未改性的样品并没有出现还原峰, 表明未改性的 VGCF 表面没有可被还原的基团; 经改性后, 分别在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现较强还原峰, 说明改性后 VGCF 表面上存在有至少 2 类不同形式可被还原的基团 (主要是含氧官能团)。结合 FTIR 谱图分析可以判断在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的还原峰可能是羧基类基团被还原, 而在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现的较难还原峰可能是羰基类基团被还原, 这与文献^[13,14]报道的有关结果类似。由图中 2 类基团还原峰的相对大小可以推断: 长时间深度氧化改性有利于形成羧基类基团, 通过控制反应时间可使 VGCF 表面形成不同类型的特性基团。为了定量得出改性后 VGCF 表面的含氧基团的总含量, 选用高纯 CuO, 准确称取质量, 在相同条件下测出其 TPR 的还原峰, 以其峰面积作为标量, 再由改性后的 VGCF 总的峰面积计

表 3 由 CuO 计算出的 VGCF 样品氧含量

Table 3 Oxygen content of VGCF samples from CuO as external standard

Sample	CuO	A	B	C	D
Oxygen content / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	12.57	0	2.17	2.76	3.31

算出总的含氧量,结果见表3。当改性时间越长,VGCF表面含氧基团的总量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 值)也越大,这与FTIR图谱所给出的信息一致。

2.5 VGCF的 NH_3 吸附微量量热实验

NH_3 吸附微量量热是一种新的表征固体表面酸性的方法。在测定中给出2组参数: NH_3 分子在固体表面的初始吸附热(Q)和饱和覆盖度(θ_A),分别表征固体表面最强酸中心的强度和酸中心的数量。此法主要用于催化剂等固体的酸碱性的研究中并有文献报道^[24],但未见用于碳材料表面的表征。由于碳材料表面官能基团的热稳定性原因,为了较真实的表征材料表面的性质,试验中样品的预处理条件选择至关重要,参考文献^[13,14]中类似碳材料热处理时表面基团分解起始温度,测试前选择180℃预处理2h是比较合适的。图5是150℃时VGCF样品表面上 NH_3 的微分吸附热随其表面覆盖度的变化曲线。可见:随改性时间的递增,样品的 Q 值依次为5、112、174、179 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,样品的 θ_A 值依次为177、416、570、643 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,说明样品表面酸性和表面酸性基团的含量随改性时间增加而增强,但在改性1h后变化不明显;因此,控制改性时间可以调节VGCF表面酸性基团的酸性和数量,就改性而言,选择时间为1h是比较好的。

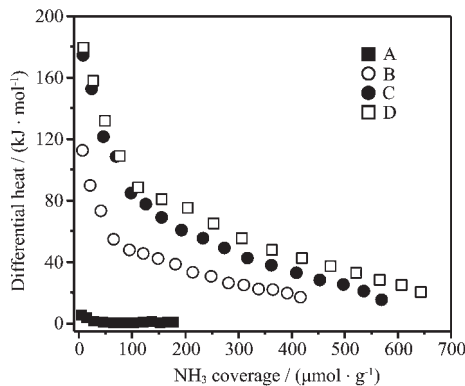


图5 150℃时VGCF样品上 NH_3 吸附的微分吸附热随覆盖度的变化

Fig.5 Changes of differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of NH_3 at 150℃ on VGCF samples

2.6 VGCF的AOV实验

AOV是反映粉体表面性质与聚集状态的重要参数,广泛用于无机填料的结构和表面性质的测定,一般以稠化1g粉体所消耗的蓖麻油的质量为准^[18]。由于AOV还受样品颗粒的大小、形状、分散状

况的影响^[19,20],所以实验中统一选定20~40目左右的颗粒进行测定,结果见表4。改性前,VGCF的AOV较大,说明其表面亲油性高和表面能小;改性后AOV降低较多,说明改性后其表面亲水性增加和表面能变大,而改性反应时间增长后,其AOV却略有回升,原因可能是在长时间改性反应后反应初始时生成的表面含氧基团被酯化或者被再氧化掉、从而使得其表面性质变化并表现为AOV略有上升。

表4 改性前后VGCF的AOV

Table 4 AOV of VGCF samples

Sample	A	B	C	D
AOV / ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	10.7	2.3	2.90	3.9

2.7 VGCF的SE测量

表面能(SE)是表征物质表面特性的重要参数。改性前后SE值的大小可用来表征物质改性效果。VGCF因其SE较高、粒度细、空隙较多等原因,当与浸润液接触时,浸润液难以很快渗入其薄片内,采用单液法测定VGCF的接触角不合适,为此,实验中采用双液法测定VGCF的接触角^[21],通过计算求得其 r_s 即SE,基本原理如下^[22]:

把Young's方程应用于 $S-L_1-L_2$ 体系^[18,22],得到:

$$r_{SL_2} = r_{SL_1} + r_{L_1L_2} \cos \theta_{SL_1/L_2} \quad (1)$$

式中 r_{SL_1} 、 r_{SL_2} 和 $r_{L_1L_2}$ 分别表示 $S-L_1$ 、 $S-L_2$ 和 L_1-L_2 的相间界面张力, θ_{SL_1/L_2} 为 L_2 液体中一小滴液体 L_1 在固体 S 上的接触角。

根据Fowkes理论, r_{SL_1} 和 r_{SL_2} 可写成:

$$r_{SL_1} = (r_{S,d}^{1/2} - r_{L_1,d}^{1/2})^2 + (r_{S,p}^{1/2} - r_{L_1,p}^{1/2})^2 \quad (2)$$

$$r_{SL_2} = (r_{S,d}^{1/2} - r_{L_2,d}^{1/2})^2 + (r_{S,p}^{1/2} - r_{L_2,p}^{1/2})^2 \quad (3)$$

式中 r 的下标 d 表示的是表面能的色散分量, p 表示的是极性分量。将(2)、(3)两式带入(1)中,整理可得:

$$r_{L_1} - r_{L_2} + r_{L_1L_2} \cos \theta_{SL_1/L_2} = 2(r_{S,d}^{1/2} - r_{L_1,d}^{1/2})(r_{L_1,d}^{1/2} - r_{L_2,d}^{1/2}) + 2(r_{S,p}^{1/2} - r_{L_1,p}^{1/2})(r_{L_1,p}^{1/2} - r_{L_2,p}^{1/2}) \quad (4)$$

若 L_1 选为水(W), L_2 选为正烷烃(H),因正烷烃表面张力的极性分量为零,则(4)式可改写为

$$r_W - r_H + r_{WH} \cos \theta_{SW/H} = 2r_{S,d}^{1/2}(r_{W,d}^{1/2} - r_{H,d}^{1/2}) + 2(r_{S,p} - r_{W,p})^{1/2} \quad (5)$$

因此,只要测出薄片在两种参比液(正己烷,正辛烷)中对浸润液(水)的接触角 $\theta_{SW/H}$,带入(5)式联立方程,就可求出样品的 $r_{S,d}$ 和 $r_{S,p}$ 。

实验的测定条件是在室温下(25℃),以正己烷

和正辛烷为参比液,以水为浸润液,测定固体薄片在正烷烃环境中对水的接触角,利用文献^[23]中参比液和浸润的表面能数据液,通过计算可得到表面能的总值 r_s 。

从表 5 的数据可知,改性前后,VGCF 的 SE 的极性分量变化不是很大,但色散分量增大趋势却很明显,VGCF 的总的 SE 随改性时间的延长而增大。有文献报道^[23],常规碳纤维经改性后,由于其表面生长了含氧基团,使得表面极性分量增大的较多,而本实验中虽然 VGCF 改性后表面上也生长了含氧基

团,但 r_{sp} 的变化却不是很大,原因可能是:文献^[20]所用的测量方法是用单纤维测量的,只要所测量的这根纤维上生长有含氧基团, r_{sp} 的变化就很明显;而本实验所用的是薄片法,大量的纤维杂乱无章的堆在一起压成薄片,即使 VGCF 表面上长上了含氧基团,但因各个方向极性的相互抵消,故测得的 r_{sp} 没有很大变化。此外,改性前后 r_{sd} 的明显变大原因可能是改性后 VGCF 表面被刻蚀,使得表面的活性点变多,使得 VGCF 能跟其它物质相互作用的点增多,从而使色散作用变强。

表 5 双液法测得的 VGCF 样品的 SE

Table 5 SE of VGCF samples measured by double fluid method

Sample	A	B	C	D
$\theta_{\text{(hexane)}} / (^{\circ})$	135	129	130	130
$\theta_{\text{(octane)}} / (^{\circ})$	140	135	137	143
$r_{sd} / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	79.8	108.66	126.93	273.56
$r_{sp} / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	0.67	1.05	0.87	0.45
$r_s / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	80.47	109.71	127.80	274.00

2.8 VGCF 的 TEM

VGCF 改性前后的 TEM 照片见图 6, 可见改性

前后的 VGCF 表面状态没有明显的变化,与文献^[3]报导类似,表明改性没有明显破坏其外观结构。

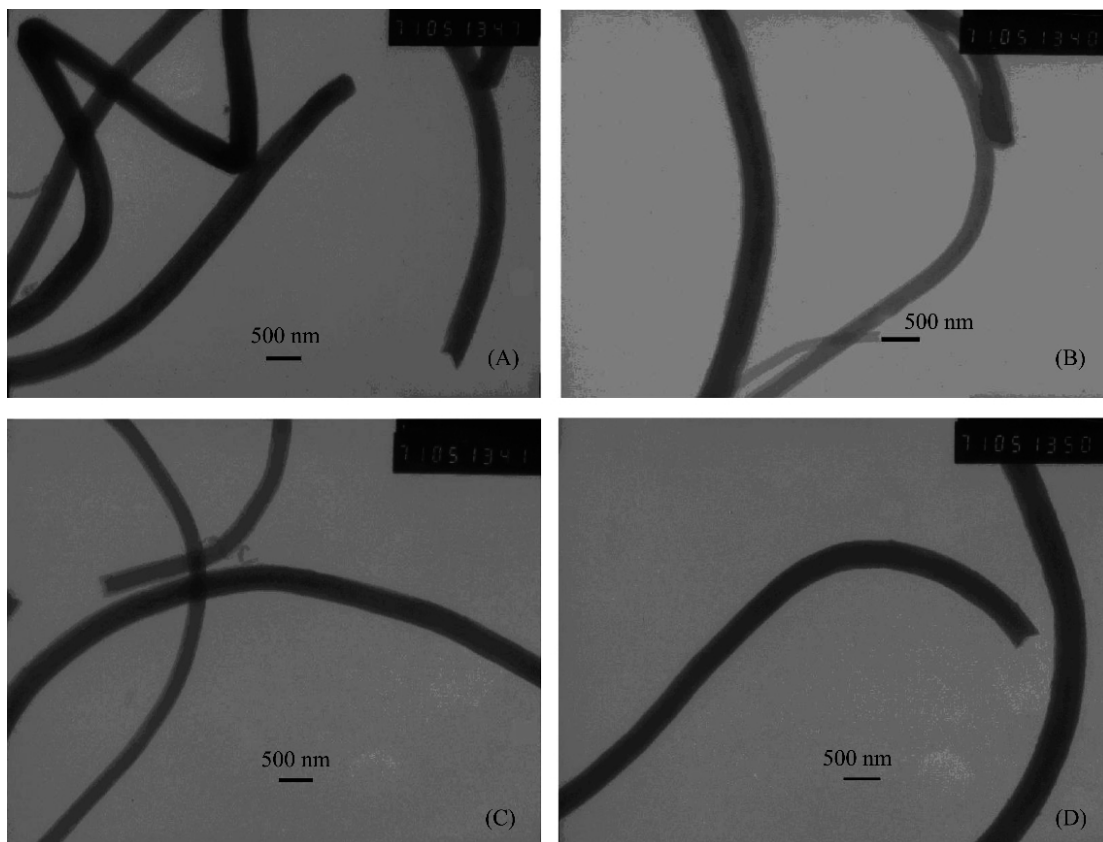


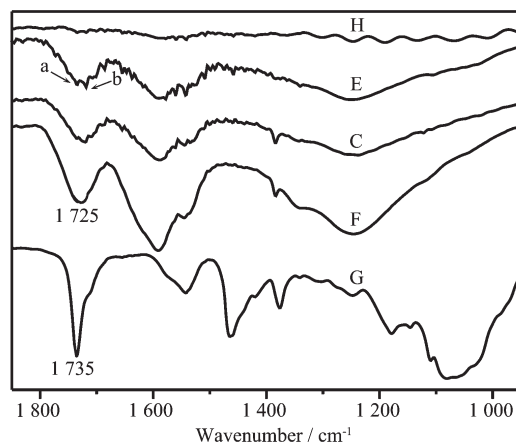
图 6 改性前后 VGCF 样品的 TEM 照片

Fig.6 TEM photos of VGCF samples before and after modification

2.9 VGCF 与偶联剂的作用

VGCF 实际应用的一个重要的方面就是作为无机填料与树脂基体相互作用形成复合材料,提高材料的某些性能,但由于纤维的结构和物理状态与树脂高分子极其不同,两者相容性较差,直接影响材料的性能和使用,因此很有必要用偶联剂将无机填料与树脂紧密粘接起来;为了初步研究 VGCF 与偶联剂的作用情况,根据前面 FTIR 实验结果,选择钛酸酯系的异丙氧基三(磷酸二辛酯)钛酸酯(商品牌号 NXT-102)为偶联剂与 VGCF 反应,用 FTIR 考察了 VGCF 与偶联剂分子的偶联情况。选择表面改性效果较好(改性反应 60 min)的 VGCF(即样品 C)与偶联剂反应,结果见图 7。硝酸改性 60 min 的 VGCF 与偶联剂反应后,1725 cm⁻¹ 处峰发生明显分裂,分别在 1735 cm⁻¹(a)和 1720 cm⁻¹(b)处各出现一小峰;其中 1735 cm⁻¹ 处的峰是偶联剂本身磷酸酯中 P=O 键的吸收峰。可以推断:吸收峰分裂的原因是样品 C 表面因改性而生长的 C=O 键一部分与偶联剂作用后发生了变化。从结构上看,其中羧基是最有可能的。为了排除溶剂异丙醇(IP)与 VGCF 作用的可能而进行了两者在同等条件下的对比测试,从图中可见作用前后 VGCF 的 FTIR 图谱基本不变,说明溶剂异丙醇与 VGCF 在本试验条件下基本不反应。由此可以推断:改性后的 VGCF 表面含氧基团中的部分可能已经和偶联剂发生了较强烈作用,有可能键合而生成了新的酯基,从而造成羧基的 C=O 数量减少

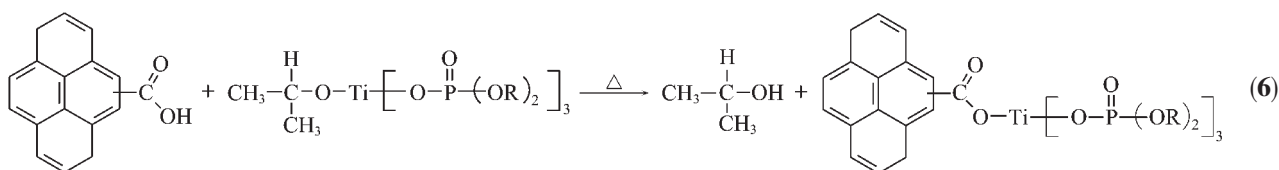
和酯基 C=O 的数量增加,反映在 FTIR 中的变化就是 C=O 吸收峰在原 1725 cm⁻¹ 处减弱和在 1720 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,造成谱图上出现的 C=O 吸收峰的分裂,偶联剂与改性后 VGCF 发生的这个反应可以简单的表示成(6)式。以上可说明经硝酸改性后的 VGCF 再用合适的偶联剂改性可以增加偶联剂与 VGCF 表面的相互作用,可能有利于 VGCF 在用于制造复合材料时改进复合材料的性能。



E: C+ Coupling agent; F: C +IP;
G: Coupling agent; H: A+ Coupling agent

图7 改性 VGCF 样品 C 及其与异丙醇(IP),以及偶联剂反应产物的 FTIR 图谱

Fig.7 FTIR spectra of modified VGCF Sample C, the reaction product of the sample with isopropanol and the coupling agent



3 结 论

(1) 浓硝酸改性不会改变 VGCF 的外观形态,但会使其石墨结构层间距变大,改变其微孔结构,由于会使其在形成复合材料时的机械性能降低,长时间浓硝酸改性不可取。

(2) 浓硝酸处理使 VGCF 表面产生含氧基团,最初可能生成羰基类含氧基团。深度氧化处理产生了羧基等含氧基团,其中酸性类基团的强度和含量均随改性时间的增加而升高。FTIR 与 TPR 及氨吸附微量热测定等方法联用能较好的表征表面含氧基团的性质、类型与含量。

(3) 表面含氧基团的产生增加了 VGCF 表面的亲水性,同时 AOV 显著下降,使其在水性溶剂中较容易分散,对减少纤维在形成复合材料时的团聚有利;改性反应也会使得纤维总 SE 显著升高。

(4) 偶联剂能与改性后的 VGCF 表面的含氧基团发生反应,增加了偶联剂在纤维表面的结合强度,有利于强化 VGCF 与聚合物的粘结。

参考文献:

- [1] SHEN Zeng-Min(沈曾民). *New-type Carbon Materials*(新型碳材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.158~184

- [2] Kumar S, Doshi H, Srinivasarao M, et al. *Polymer*, **2002**,**43**(6):1701~1703
- [3] Lakshminarayanan P V, Toghiani H, Pittman Jr CU. *Carbon*, **2004**,**42**(12~13):2433~2442
- [4] WU Pei-Xi(吴培熙), SHEN Jian(沈 健). *Special Performance Resin-based Composite Materials*(特种性能树脂基复合材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.95~104
- [5] Donnet J B, Ehrburger P. *Carbon*, **1977**,**15**(3):143~152
- [6] Noh J S, Schwarz J A. *Carbon*, **1990**,**28**(5):675~682
- [7] Donnet J B, Guilpain G. *Carbon*, **1989**,**27**(5):749~757
- [8] Chou S, Chen H C, Lee K S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**,**45**(4):683~694
- [9] Fukunaga A, Komami T, Ueda S, et al. *Carbon*, **1999**,**37**(7):1087~1091
- [10] Amateau M F. *J. Comp. Mater.*, **1976**,**10**(4):279~296
- [11] HUANG Yu-Dong(黄玉东), WEI Yue-Zhen(魏月贞). *Xianwei Fuhe Cailiao(Fiber Composite)*, **1993**,**10**(3):1~9
- [12] Darmstadt H, Sümmchen L, Ting J M, et al. *Carbon*, **1997**,**35**(10~11):1581~1585
- [13] Ros T G, van Dillen A J, Geus J W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**(5):1151~1162
- [14] Toebe M L, van Heeswijk J M P, Bitter J H. et al. *Carbon*, **2004**,**42**(2):307~315
- [15] SEN Jian-Yi(沈俭一), SUN Qing(孙 清), ZHANG Hui-Liang(张惠良). *CN. Pat.* 200410014515.3
- [16] Gómez-Serrano V, Piriz-Almeida F, Durán-Valle C J, et al. *Carbon*, **1999**,**37**(10):1517~1528
- [17] Fanning P E, Vannice M A. *Carbon*, **1993**,**31**(5):721~730
- [18] WU Ji-Huai(吴季怀). *Thesis for the Doctorate of Fuzhou University*, **1999**.46~52
- [19] ZHAO Chun-Xia(赵春霞), MAN Rui-Lin(满瑞林), YU Jia-Geng(余嘉耕). *Feijinshukuang(Non-Matelllic Mines)*, **2003**,**26**(3):17~19
- [20] SUN Mu-Jin(孙慕瑾), LUO Ai-Qin(罗爱琴), DA You-Xian(笪有仙). *Hecheng Xianwei(Synthetic Fibre)*, **1989**,**18**(5):14~18
- [21] Tamai Y, Makuuchi K, Suzuki M. *J. Phys. Chem.*, **1967**,**71**(13):4176~4179
- [22] Schultz J, Tsutsumi K, Donnet J B. *J. Colloid Inter. Sci.*, **1977**,**59**(2):272~276
- [23] WU S. *J. Phys. Chem.*, **1970**,**74**(3):632~638
- [24] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, et al. *Langmuir*, **1994**,**10**:3902~3908