

电化学氧化后粘胶基碳纤维表面官能团的红外光谱表征

房宽峻 戴瑾瑾 王菊生 吴药镜 吴婵娟* 李久生*
(中国纺织大学)

【摘要】 粘胶基碳纤维经过电化学氧化后, 沿径向切成极薄的片状试样, 制成溴化钾压片, 可以降低试样对红外光的散射作用。采用 FTIR-ATR 分析氧化前后纤维表面官能团的变化情况时, 尽可能使用大的入射角, 可以降低试样对红外光的吸收作用。分析结果表明, 粘胶基碳纤维经过电化学氧化后, 纤维表面产生了羧基、酚羟基、醌式结构等含氧官能团。

一、引言

碳纤维经过表面处理以后, 可以改变其孔状结构和表面积, 但更重要的是可以在碳纤维表面引入活性官能团, 改善纤维与基体树脂之间的润湿性能, 提高两者之间的化学键合力。从而提高碳纤维增强复合材料的层间剪切强度(ILSS)。这样, 表面处理后的碳纤维表面官能团的定性和定量分析, 对于选择合适的表面处理工艺, 深入了解纤维与基体树脂之间的粘合机理, 就显得十分重要。

官能团定性分析最有效的方法莫过于红外光谱法。但是, 用红外光谱法分析碳纤维表面官能团时, 却遇到了很大困难。因为碳纤维对红外光不仅具有强烈的吸收作用, 而且具有很强的散射作用。所以至今尚未有很理想的关于碳纤维表面官能团的红外光谱发表。为了克服这些困难, 我们采用 FTIR 技术, 并在制样时, 用哈式切片器将碳纤维预先切成极薄的片状粉末, 以尽可能降低纤维对红外光的散射作用。为了观察表面处理前后, 碳纤维表面官能团的变化情况, 采用了先进的 FTIR-ATR 差减光谱分析技术, 并采用较大的红外光入射角, 以降低试样对红外光的吸收作用。

二、实验

粘胶基碳纤维织物(上海碳素厂)在洗涤剂

浓度为 10g/L、浴比为 1:8 的水溶液中浸泡十分钟后, 加热煮沸 1 小时, 不断搅拌。然后用 50℃ 热水洗三次, 冷水充分洗涤, 去除洗涤剂及污物。最后用去离子水洗三次, 凉干。干净的碳布在图 1 所示的装置中进行电化学氧化处理。实验中所用试剂均为分析纯, 电解液用水为去离子水(电导值 < 0.1μs)。处理后的碳布, 用水充分洗净, 再用去离子水浸泡并加热至 75℃, 不断搅拌, 除去电解质及降解产物。最后用去离子水洗三次, 凉干。

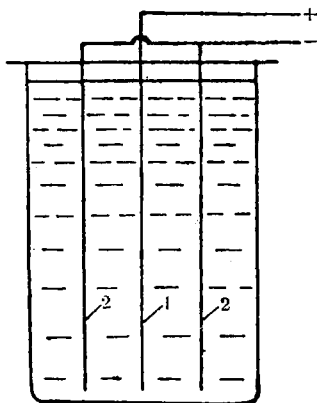


图 1 电化学氧化装置示意图

- 1. 碳纤维阳极;
- 2. 石墨阴极。

干净的碳纤维用哈氏切片器切成尽可能薄的粉末。纤维未洗净烘干后, 用溴化钾制成压片, 在 Nicolet FT-20SXB 型红外光谱仪上测试, 扫描次数 32 次, 分辨率 2cm^{-1} 。各取干净的处理和未处理碳布一块, 用 Digilab FT S-20 型红外光谱仪进行 FTIR-ATR 测试, 得到两者的差减光谱。KRS

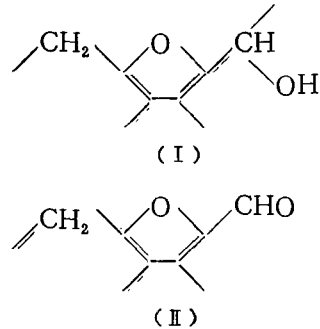
* 我校 91 届毕业生。

-5 为反射棱镜, 入射角 80° , 分辨率 4cm^{-1} , 扫描次数 1000 次。

三、结果与讨论

由于碳纤维表面的官能团数目非常少, 以及它对红外光的强烈吸收和散射作用, 使得碳纤维的红外光谱分析非常困难。为了尽可能降低碳纤维试样对红外光的散射作用, 制样时先用哈氏切片器将碳纤维沿径向切成极薄的片状粉末, 然后制成溴化钾压片, 得到图 2 所示的 FTIR 光谱图。图中(a)是以 0.1mol/L 盐酸作电解液, 在电流密度 7.8mA/cm^2 、电压 6.5V 条件下, 将碳纤维作为阳极氧化 2 小时后, 所得到的碳纤维的 FTIR 光谱图; (b) 是未经处理的碳纤维的 FTIR 光谱图。比较(a) 和(b)发现, (b)图中 3432cm^{-1} 处的水峰在(a)图中裂分成两个吸收峰, 根据资料^[1,2], 3392cm^{-1} 为 COOH 中 OH 及酚 OH 的伸缩振

动吸收峰。(b)图 2915cm^{-1} 和 2852cm^{-1} 处有两个吸收峰, 是 $>\text{CH}_2$ 中 C-H 伸缩振动吸收峰。 $>\text{CH}_2$ 的存在还可以由 1384cm^{-1} C-H 变形振动吸收峰加以证实。(a)图中 C-H 伸缩振动吸收峰消失了, 说明 $>\text{C H}_2$ 被氧化。资料^[3]指出, 粘胶基碳纤维在制造过程中, 粘胶纤维首先降解成四碳残基, 然后四碳残基进一步缩合, 形成石墨状结构。如果碳化不完全, 就会



有一定数量的四碳残基存在。四碳残基类似呋喃衍生物, 其结构如上所示。由这些结构看出, 其中显然存在一个次甲基。元素分析表明, 本文所用粘胶基碳纤维的含碳量为 81.72% 。这就说明图(b)中 $>\text{CH}_2$ 吸收峰的来源。阳极氧化时, 次甲基被氧化成 OH、C=O、COOH 或 CO_2 (见下式), 因此(a)图中 $>\text{CH}_2$ 吸收峰消失了。(a)图在 1712cm^{-1} 处新出现了一个吸收峰, 是羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰。(a)图 1608cm^{-1} 、(b)图 1624cm^{-1} 处是烯醇式结构

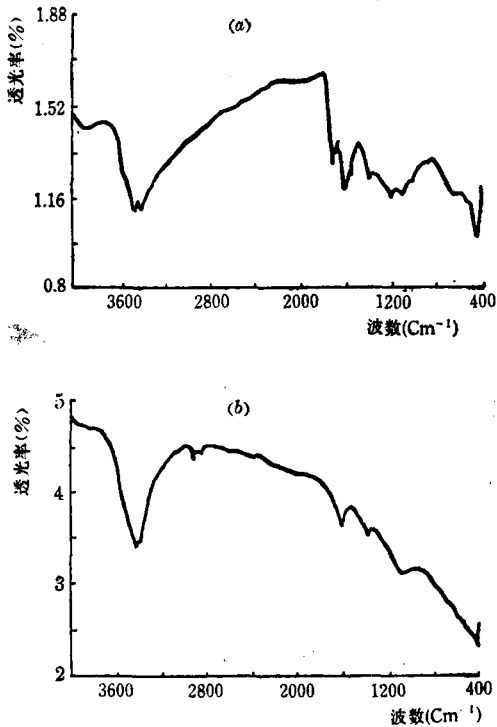
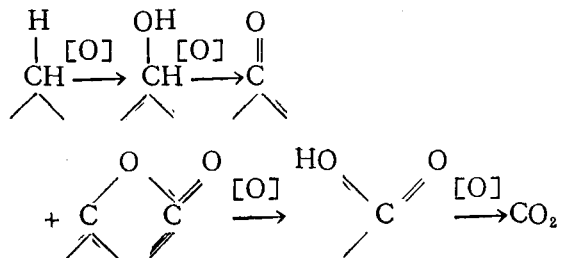


图 2 碳纤维的红外光谱

(a) 在盐酸溶液中经过阳极氧化处理;
(b) 未处理。



的吸收峰^[1,2]。在粘胶纤维的碳化过程中, 产生了大量的烯醇式结构^[3]。石墨化不完全时, 在形成的碳纤维中就有一定数量的烯醇式结构存在, 这就是(a)、(b)图中烯醇式吸收峰的来源。(a)图 1400cm^{-1} 吸收峰是羧基偶合振动和 O-H 变形振动吸收峰^[1,2], 1200cm^{-1} 处的吸

收峰是C-O伸缩振动吸收峰。(a)、(b)两图中1096 cm^{-1} 吸收峰可能与呋喃环中C-O伸展振动有关。

与上述FTIR光谱相比, FTIR-ATR差减光谱对于分析经过表面处理后, 物质表面官能团的变化情况, 是一种更有效的分析技术。这种技术尤其适用于表面官能团含量比较低的情况。要获得物质的衰减全反射红外光谱, 通常要满足两个条件: (1) 棱镜的折光指数 n_1 大于样品的折光指数 n_2 , 即 $n_1 > n_2$ 。(2) 红外光的入射角 θ 大于或等于临界入射角 θ_c ($\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$), 即 $\theta \geq \theta_c$ 。根据这一原则, 以KRS-5晶体 ($n_1 = 2.4$) 为棱镜, 采用尽可能大的入射角 $\theta = 80^\circ$ ($\theta_c = 45^\circ$, $n_2 = 1.7$), 以降低试样对红外光的吸收, 得到图(3)所示的FTIR-ATR光谱。图3是碳纤维在0.2mol/L Na_2SO_4 溶液中, 以7.8mA/ cm^2 、5V阳极氧化处理1小时后, 与未处理碳纤维的ATR差减光谱。从图中可以看出, 碳纤维经过氧化处理后, 主要产生了四个吸收峰。1701 cm^{-1} 是

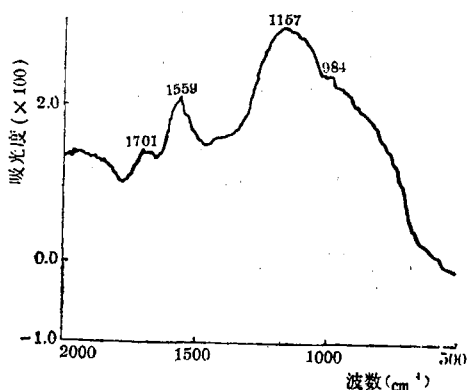


图3 电化学氧化处理后碳纤维与未处理碳纤维的ATR差减光谱

动吸收峰, 由于这个峰很宽, 所以它可能包括羧基、酯基、内酯基和酚中C-O伸缩振动。984 cm^{-1} 是羧基、酚中O-H的面外变形振动吸收峰。

四、结 论

1. 本文用FTIR和FTIR-ATR技术表征了粘胶基碳纤维经电化学氧化表面处理后, 纤维表面所产生的官能团。用溴化钾压片制样时, 宜先将碳纤维沿径向切成极薄的片状粉末。用FTIR-ATR技术分析碳纤维处理前后表面官能团的变化时, 采用尽可能大的入射角, 可以降低试样对红外光的吸收。FTIR-ATR对于分析试样表面的官能团更为有效。

2. FTIR光谱分析表明, 粘胶基碳纤维在盐酸溶液中经过阳极氧化后, 纤维表面产生了羧基、酚羟基、羰基等含氧官能团。红外光谱中的主要吸收峰为: 3392 cm^{-1} 是OH伸缩振动, 2915 cm^{-1} 、2852 cm^{-1} 是C-H伸缩振动, 1712 cm^{-1} 是C=O伸缩振动, 1624 cm^{-1} 、1608 cm^{-1} 为烯醇式结构振动, 1400 cm^{-1} 羧基偶合振动和O-H变形振动, 1384 cm^{-1} C-H变形振动, 1200 cm^{-1} 、1096 cm^{-1} C-O伸缩振动。

3. FTIR-ATR光谱分析表明, 粘胶基碳纤维在硫酸钠溶液中经过阳极氧化后, 纤维表面主要产生了羧基(1701 cm^{-1})、醌式结构(1559、1539 cm^{-1})、C-O(1157 cm^{-1})、OH(984 cm^{-1})等含氧官能团。

参 考 资 料

- [1] 陈耀祖: 《有机分析》, p. 582~624, 高等教育出版社, 1981。
- [2] 李述文、范如霖: 《实用有机化学手册》, p. 557~564, 上海科学技术出版社, 1981。
- [3] J.B. Donnet, R.C. Bansal, Carbon Fibers, p.46~55, p.145~266, 2nd Ed., Marcel Dekker INC., 1990。

致谢: 本文FTIR-ATR测试得到中国科学院上海有机化学研究所吴天明研究员的大力协助, 在此谨表谢意。

羧基中C=O伸缩振动吸收峰, 由于吸收峰较宽, 其中还可能包括酯、内酯和醌式结构中C=O的伸缩振动吸收峰。1559 cm^{-1} 是醌式结构的骨架振动吸收峰, 这可以由1599 cm^{-1} 处的小肩峰加以证实。1157 cm^{-1} 是C-O伸缩振