

不同电解质对阳极氧化后粘胶 基碳纤维表面酸性官能团含量的影响

房宽峻 戴瑾瑾 王菊生 吴婵娟* 李久生*

(中国纺织大学)

【摘要】 在不同电解质水溶液中,用阳极氧化法处理粘胶基碳纤维,并用电位滴定法测定氧化后碳纤维表面酸性官能团的含量,分析了测试中产生误差的主要原因。对于选择最佳处理工艺,深入了解电化学氧化机理和纤维与基体树脂的粘合机理有重要意义。

一、引言

未经表面处理的碳纤维,表面所含的活性官能团数量非常少,与基体树脂之间的结合力非常弱,所制成的复合材料的层间剪切强度很差,从而影响了碳纤维材料本身所具有的优异性能的充分发挥。因此,对碳纤维进行各种表面处理,引入一定数量的活性官能团,以提高层间剪切强度,已经引起了人们的广泛重视。在碳纤维的许多表面处理方法中,电化学氧化法由于条件缓和,易于控制、处理效果好,具有广阔的工业化前景^[1]。碳纤维经过电化学氧化处理后,其表面的物理及化学性质发生了重要变化,其中在纤维表面所引入的官能团的种类和数目,对于增强纤维与基质之间的结合力,提高复合材料的层间剪切强度起着非常重要的作用。显然,纤维表面所产生的活性官能团的种类和数目与所选用的电解质有重要关系。因此,系统研究电解质种类与处理后纤维表面官能团的种类和数量关系,对于选择最佳处理工艺,深入了解电化学氧化机理和纤维与基体树脂的粘合机理有重要意义。

二、实验部分

粘胶基碳纤维织物(上海碳素厂)在洗涤剂浓度10g/L、浴比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。最后用去离子水洗涤三次,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 $<0.1\mu\text{s}$)。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,去除电解质及降解产物。最后用去离子水洗三次,凉干。

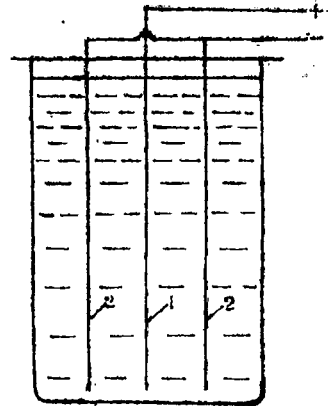


图1 电解装置示意图

1. 阳极:碳纤维;2. 阴极:石墨。

干净的碳纤维试样剪成粉末,干燥至恒重后,称取0.2000g置于50ml磨口锥形瓶中,加入已知浓度的氢氧化钠溶液25ml,搅拌下浸泡72小时。然后取适量溶液离心分离,取上层清液5ml,用标准盐酸溶液进行电位滴定,由二次微商法确定滴定终点。根据氢氧化

钠溶液浓度的变化, 计算每克碳纤维所含酸性官能团的数量(毫克当量/克纤维)。

三、结果与讨论

红外光谱的分析结果表明, 碳纤维经过电化学氧化处理后, 可以在其表面引入羧基、酚羟基等酸性官能团^[2]。由于这些酸性官能团的数量非常少, 并且碳纤维又极易吸附空气中的二氧化碳等酸性气体, 所以用酸碱电位滴定法测定纤维表面酸性官能团的含量时, 实验误差很大。另外, 测定过程中所用的氢氧化钠溶液也易吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钠, 使实验结果产生误差。为了保证实验结果的准确性, 通常采用氮气冲洗浸泡碳纤维容器的办法来减少二氧化碳引起的误差。这种方法一方面不能消除由于碳纤维吸附二氧化碳引起的实验误差, 另一方面操作也非常繁琐。要保证实验结果的准确度, 就必须消除由于二氧化碳所引起的实验误差。

在实验中, 我们注意到当用标准盐酸溶液反滴浸泡后的氢氧化钠溶液时, 由于吸收的二氧化碳的影响, 电位滴定曲线通常会出现两个分开的突跃点, 如图 2 所示。假设第一个突跃点处所消耗的盐酸体积为 V_1 , 第二个突跃点为 V_2 。 V_1 是中和 OH^- 和 CO_3^{2-} 所消耗的盐酸体积。 $V_2 - V_1$ 是将 HCO_3^- 继续中和成 H_2CO_3 所消耗的盐酸体积。中和 CO_3^{2-} 成 HCO_3^- 与中和

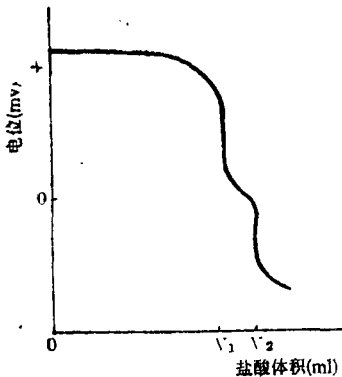


图 2 电位滴定曲线

HCO_3^- 成 H_2CO_3 所消耗的盐酸体积相等, 因此中和 OH^- 实际消耗的盐酸体积为 $V_1 - (V_2 - V_1)$, 即 $2V_1 - V_2$ 。故浸泡后氢氧化钠溶液的浓度为:

$$C_{\text{NaOH}} = (2V_1 - V_2) \times C_{\text{HCl}}^0 / V$$

式中: V 为所取清液的体积, C_{HCl}^0 为盐酸的标准浓度。

中和体系中存在的碳酸钠所消耗的盐酸体积为 $2(V_2 - V_1)$, 其浓度为:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2(V_2 - V_1) \times C_{\text{HCl}}^0 / V$$

氢氧化钠溶液的浓度变化为:

$$C_{\text{NaOH}}^0 - C_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}^0 - [(2V_1 - V_2) \times C_{\text{HCl}}^0 / V]$$

其中一部分用于与纤维表面的酸性官能团反应, 另一部分则与纤维吸附的二氧化碳及空气中的二氧化碳作用, 生成碳酸钠。因此, 实际由于中和碳纤维表面酸性官能团所引起的氢氧化钠溶液浓度变化为:

$$C_{\text{NaOH}}^0 - C_{\text{NaOH}} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{NaOH}}^0 - [V_2 \times C_{\text{HCl}}^0 / V]$$

因此, 计算氢氧化钠溶液浓度变化时, 应以第二个突跃点处所消耗的盐酸体积计算。这样, 就可以消除由于碳纤维吸附二氧化碳以及氢氧化钠溶液吸收二氧化碳所引起的实验误差。从而提高了测定结果的准确度, 简化了实验操作。

碳纤维表面的酸性官能团含量按下式计算:

$$AG = [(C_{\text{NaOH}}^0 \times V - C_{\text{HCl}}^0 \times V_2) \times V_{\text{NaOH}} / (W \times V)] (mEq/g)$$

式中: AG 为碳纤维表面酸性能官团含量; V_{NaOH} 为浸泡 W 克碳纤维所用的氢氧化钠溶液总体积。式中浓度为克当量浓度, 体积单位为 ml 。其它符号意义同前。

根据上述讨论, 我们测定了在不同电解质溶液中, 经过阳极氧化处理后碳纤维表面的酸性官能团含量, 如表 1 所示。表中列出的数值以处理后纤维表面的酸性官能团与未处理纤维的差值表示, 以反映电化学氧化的效果。由表中看出, NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 三种电解质在离子强度相同的条件下, 处理后碳纤维表

表 1 电化学氧化后碳纤维表面的酸性官能团增加量

电解质	浓度(mol/L)	酸性官能团增量 (mEq/g)	相对误差 (%)
NaCl	0.100	0.603	2
Na ₂ SO ₄	0.033	0.597	3
Na ₃ PO ₄	0.017	0.675	4
NH ₄ HCO ₃	0.033	0.644	5
HCl	0.100	0.766	6
HCOOH	0.100	0.480	5
CH ₃ COOH	0.100	0.673	4
(COOH) ₂	0.100	0.000	3

面的酸性官能团增加量以Na₃PO₄最大, NaCl和Na₂SO₄相近。NH₄HCO₃与Na₂SO₄相比,前者比后者稍好。盐酸与相应的盐NaCl相比,盐酸处理后碳纤维表面酸性官能团增加量比NaCl大得多。与其它无机盐相比,也可以得出类似结论。这说明在碳纤维阳极氧化过程中,介质的pH值是一个很重要的因素。在三种有机酸中,酸性官能团的增加量按乙酸>甲酸>草酸的次序递减。这正好与三种酸的还原性次序草酸>甲酸>乙酸相反,说明电解质的氧化还原性对氧化结果有重要影响。这些有机酸处理效果与盐酸相比,后者处理后酸性官能团增加量比前者大许多。关于电解质在阳极氧化过程中的作用机理是后文的内容,在此从略。

四、结论

碳纤维经过电化学氧化后,纤维表面产生的羧基、酚羟基等酸性官能团的数量可用酸碱

电位滴定进行测定。测定误差主要是由于吸收二氧化碳引起的。以滴定曲线中第二个突跃点处所消耗的盐酸体积计算时,可以消除二氧化碳引起的实验误差。

在实验范围内,以不同无机盐为电解质,阳极氧化后碳纤维表面的酸性官能团增加量比较接近。以盐酸为电解质处理后,表面酸性官能团增加量比无机盐类多,说明介质pH值对碳纤维阳极氧化处理是一个重要的影响因素。有机酸的处理效果与它们的还原性有很大关系,酸性官能团增加量按照乙酸>甲酸>草酸的次序递减。盐酸的处理效果比上述有机酸好。

* 我校1991年毕业生。

参考资料

- [1] J. B. Donnet, R. C. Bansal,《Carbon Fibers》,pp 145~266,2nd Ed, Marcel Dekker INC., 1990.
- [2] 《纺织学报》, 1991, №1, P. 8~10.