

碳纤维表面接枝纳米 SiO_2 的工艺研究

姚明, 刘志雷, 周建萍, 杜楠, 江蕾

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

[摘要] 采用偶联剂交叉处理法,成功地在碳纤维表面接枝了纳米 SiO_2 粒子。对制备过程中各步获取的样品进行了表面形貌表征和傅里叶红外光谱分析,并讨论了纳米 SiO_2 的浓度、反应温度和时间等实验条件对接枝效率的影响。结果表明:当纳米 SiO_2 的浓度为4%,反应温度为100℃,反应时间为4h时,接枝效果最佳,接枝率为5.69%。

[关键词] 碳纤维;偶联剂;接枝改性;纳米二氧化硅

[中图分类号] TQ342

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0070-05

Process Research of Nano-silica Grafting onto Carbon Fiber Surface

YAO Ming, LIU Zhi-lei, ZHOU Jian-ping, DU Nan, JIANG Lei

(Institute of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] Nano-silica were grafted onto the surface of CF by the cross reaction of silane-coupling. In order to investigate the best modification condition, the effects of the content of nano-silica, reaction time and temperature were studied. The surface morphology of the modified samples during the preparation were characterized and the structures of them were analyzed by FTIR. The results showed that the best modification conditions obtained were as follows: the SiO_2 content was 4%, reaction temperature was 100℃ and reaction time was 4 h. Under optimum conditions, the grafting rate of Nano- SiO_2 was 5.69%.

[Key words] carbon fiber; coupling agent; graft modification; nanometer silica

碳纤维(CF)因高比模量、高比强度、耐腐蚀、耐高温等优异性能,在导弹、宇航、汽车、文体用品及医疗器材等各个领域具有广泛应用^[1]。但未经处理的CF表面能低,与基体树脂间的界面结合性差^[2],人们常采用化学氧化、表面涂覆及化学接枝等方法提高其与基体树脂间的界面结合力和相关力学性能^[3-5]。偶联剂处理是一种表面涂覆方法,具有操作简单、效果明显的特征。Z. X. Jiang等^[6]通过研究偶联剂处理前后CF增强复合材料的力学性能,发现偶联剂处理后CF/PAA复合材料的层间剪切强度比处理前增大70%。Choi等^[7]在对碳纤维进行偶联剂处理前,先用硝酸对纤维进行氧化,其增强复合材料的性能明显强于直接用偶联剂处理时的性能。目前的研究主要集中于偶联剂在碳纤维表面引入官能团后再进行化学接枝,或者处理完后直接应用在复合材料中,而利用偶联剂间的反应在碳纤维表面接枝无机纳米粒子的研究却鲜有报道。

本文利用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH560)和

γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH550)对纳米 SiO_2 和CF进行交叉处理,然后利用两者之间的反应性,成功地将纳米 SiO_2 粒子接枝到了CF表面。跟传统利用溶胶凝胶法在CF表面涂覆 SiO_2 相比,偶联剂交叉接枝法的整个过程中不涉及高温步骤(最高温度100℃),避免了高温对碳纤维本身性能的损伤,且大大降低了能耗。此外,偶联剂接枝操作简单,成本低,可连续化生产,易于实现工业化生产。

1 实验

1.1 原料

碳纤维(CF):3K,直径为6~8 μm ,密度为1.76 g/cm^3 ,强度为3.58 GPa,伸长率1.55%,吉林市吉研高科技纤维有限公司;浓硝酸:分析纯,上海振兴化工二厂有限公司;正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂;氨水:25%(质量分数),分

[收稿日期] 2013-01-10; **[修回日期]** 2013-02-28

[基金项目] 江西省教育厅资助项目(GJJ10723, GJJ10509);南昌航空大学博士启动基金项目(EA201001201)

[作者简介] 姚明(1987—),男,山东潍坊人,硕士生,主攻高分子复合材料。

[通信作者] 刘志雷(1981—),男,山东人,博士,讲师,主要研究方向为功能高分子材料。

析纯,南昌鑫光精细化工厂;偶联剂 KH550 和 KH560:工业级,江苏晨光偶联剂有限公司。

1.2 CF 接枝纳米 SiO_2

1) 纳米 SiO_2 的合成。将 200 mL 无水乙醇、4 mL 去离子水和 12 mL 氨水混合,于 40 °C 恒温搅拌反应 2 h,然后加入 11.2 mL TEOS,继续反应过夜,抽滤,经乙醇洗涤 3 次,于 100 °C 真空烘干,即得纳米 SiO_2 ,备用。

2) KH560 修饰纳米 SiO_2 。将 4 g 干燥的 SiO_2 超声分散于 100 g 甲苯中,滴加 0.08 g 偶联剂 KH560,并于 90 °C 反应过夜,然后冷却至室温,以甲苯为溶剂,用索氏抽提器抽提 20 h,最后于 100 °C 真空干燥,即得 KH560 修饰的纳米 SiO_2 ,记为 KH560- SiO_2 ,备用。

3) CF 的表面处理。步骤如下:(1)为除去表面的保护胶料层,先在索氏抽提器中,用体积比为 1:1 的乙醇丙酮混合液回流洗涤 20 h,再于 100 °C 真空烘干;(2)在一定温度下,用浓硝酸恒温氧化一定时间,再于 100 °C 真空烘干;(3)配制 3% (质量分数) KH550 的乙醇溶液,再将适量经过酸处理的 CF 浸入到该溶液中,在氮气保护下回流反应 2~3 h,然后乙醇洗涤 3 次,在索氏抽提器中用乙醇抽提 20 h,最后在 100 °C 下真空烘烤至恒重,即得处理好的 CF,记为 KH550-CF,备用。

4) 接枝。称取 0.2000 g KH560- SiO_2 分散在甲苯中,超声分散一定时间后,加入 0.5002 g KH550-CF,加热回流反应 12 h,冷却至室温,用乙醇震荡冲洗 6 次,然后于 100 °C 真空烘干,即得表面接枝纳米 SiO_2 的 CF。称取 CF 接枝前、后的质量 m_0 和 m_1 ,则接枝率 $\varphi = (m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$ 。

1.3 分析表征

1) 采用 JEM-3010 型高分辨透射电镜观察自制纳米 SiO_2 ,分析其粒径大小及形态结构。

2) 采用 KH7700 型浩视三位数字显微镜观察 CF 接枝前后的表面形貌。

3) 将碳纤维剪切至长度小于 1 mm,然后按照 $m_{\text{碳纤维}} : m_{\text{KBr}} = 2 : 5$ 与 KBr 混合,研磨并压片,在室温 (25 °C) 下,用 PE Paragon 1000 红外扫描仪测定傅立叶变换红外光谱 (FTIR),测试范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} 。所有样品均需足够薄,以符合 Beer-Lambert 定律。红外光谱用 2 cm^{-1} 光栅扫描 64 次后记录。

4) 采用 QUANTA-200 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析 CF 接枝前后的表面形貌,工作电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 KH560- SiO_2 纳米粒子制备

SiO_2 纳米粒子采用溶胶-凝胶法制备。根据相关

报道^[8],在碱性条件下制备的粒子更加均匀,并且通过调节反应温度可以制备出粒径不同的纳米粒子。本文的制备温度为 40 °C,所得纳米 SiO_2 粒子的透射电镜照片见图 1。可以看出,制得的纳米 SiO_2 为粒径较均匀的小球,这可有效避免后续接枝过程受到粒径不均、分布不均等因素的影响。通过粒径分散仪测试,其粒径呈高斯分布,主要集中在 50 ~ 60 nm 的范围内。

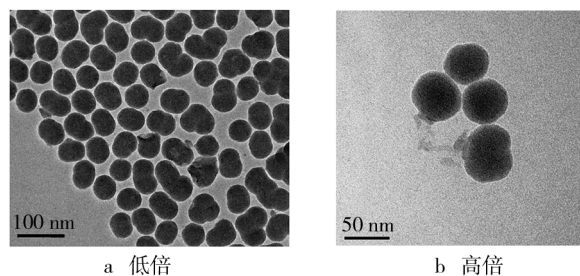


图 1 纳米 SiO_2 的透射电镜图像

Fig. 1 TEM images of nano- SiO_2

硅烷偶联剂 KH560 与 SiO_2 表面的羟基反应,可在 SiO_2 表面引入反应性环氧基,为进一步与碳纤维表面发生反应提供条件。图 2 为纳米 SiO_2 改性前后的红外图谱。

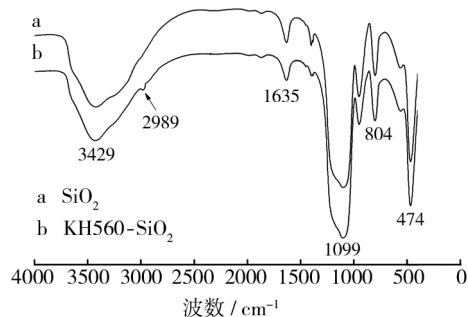


图 2 纳米 SiO_2 改性前后的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of nano- SiO_2 before and after the modification

由图 2 可知,改性前后的 SiO_2 在 1099 cm^{-1} 附近均有一个大的吸收峰,为 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动吸收峰,804 cm^{-1} 附近存在 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰,474 cm^{-1} 处存在 Si—O—Si 键的弯曲振动吸收峰。此外,未改性 SiO_2 图谱上 3429 cm^{-1} 处的宽峰为吸附的水及二氧化硅表面羟基的吸收峰,偶联剂改性时硅醇基与 SiO_2 表面的—OH 相结合,将会导致此峰的减小^[9]。对比曲线 a 和 b 可以看出,经偶联剂处理后,3429 cm^{-1} 处的峰值显著减小,说明大部分 SiO_2 已和硅烷偶联剂发生了缩合反应。曲线 b 在 2989 cm^{-1} 处出现了甲基 (— CH_3) 的伸缩振动吸收峰,进一步证明了 SiO_2 表面接枝上了硅烷偶联剂。

2.2 碳纤维表面处理

实验中首先利用抽提的方式将 CF 表面的有机胶

层及附属杂质去掉,此步操作可以大幅提高 CF 与树脂间的界面结合^[10]。CF 经酸氧化处理后,表面的活性官能团主要为羧酸(—COOH)、内酯(—COOR)和羟基(—OH),这些含氧官能团能有效提高 CF 的表面活性,增强其表面反应性^[11]。因此为增加 CF 与偶联剂间的结合能力,进一步进行强酸氧化处理,在 CF 表面引入大量强极性的羧基及羟基。根据杜慷慨等人^[12]的报道,在 100 ℃ 利用浓硝酸处理 2 h,既可以得到高含量的极性基团,又不会对 CF 表面及内部造成严重的损伤,极性基团与硅烷偶联剂 KH550 反应,即可在 CF 表面引入大量胺基官能团。

图 3 为 CF 表面处理各阶段的红外谱图。对比曲线 a 和 b 可以看出,CF 经过浓硝酸氧化处理后,在 1734 cm⁻¹处出现了羧基(C=O)伸缩振动的吸收峰,同时在 1261 cm⁻¹处出现了新的微弱吸收峰,此为酸氧化产生的酯基的振动峰。这表明经过酸氧化处理后,CF 表面的羧基含量大大增加。对比谱线 a 和 c 可看出,经 KH550 处理后,2924 和 2854 cm⁻¹处分别出现了对应于偶联剂中甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)的不对称伸缩振动吸收峰;此外,1160 cm⁻¹附近的 C—O 振动吸收峰明显变大,这是偶联剂之间自缩合产生的 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收峰与原先 C—O 振动吸收峰相互重叠的结果。新峰的出现充分说明 CF 表面成功地结合了一定量的偶联剂。

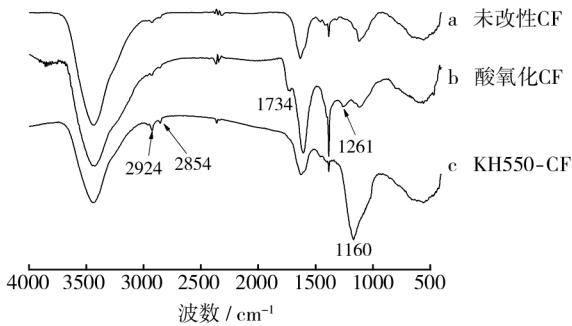


图 3 CF 不同阶段的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of CF under different stages

2.3 碳纤维表面接枝 SiO₂ 条件的选择

2.3.1 正交试验确定各因素

为了尽可能多地在 CF 表面接枝 SiO₂ 粒子,首先要确定溶胶的浓度。以 20 g 甲苯作为溶剂,首选称取 0.2 g KH560-SiO₂ 加入到甲苯中,超声分散足够长的时间得到均匀的悬浮液,逐渐增大 KH560-SiO₂ 的用量,直至分散液呈黏稠的浆糊状,具体情况见表 1。由表 1 可见,当 SiO₂ 浓度(以 KH560-SiO₂ 占甲苯的质量百分数计,全文同)达到 6% 时,已经很难形成均匀的悬浮液,所以正交试验中, KH560-SiO₂ 的浓度设为 1%, 2%, 4%, 6%。

表 1 SiO₂ 浓度的确定

Tab. 1 The identification of concentration of SiO₂

| KH560-SiO ₂ | 甲苯质 | SiO ₂ | 分散状况 |
|------------------------|-----|------------------|--------------|
| 质量/g | 量/g | 浓度/% | |
| 0.2 | 20 | 1 | 分散容易,稀的悬浮液 |
| 0.4 | 20 | 2 | 分散容易,较稀的悬浮液 |
| 0.8 | 20 | 4 | 分散慢,较稠的悬浮液 |
| 1.2 | 20 | 6 | 很难全部分散,粘稠浆糊状 |

反应时间对于接枝率来说也至关重要。通常温度越低,反应速率越低,温度过低时,本来浓度偏低的环氧基团和氨基之间的反应就会受到较大影响,因此选取一个相对适中的温度(60 ℃)探索反应时间对接枝率的影响,再根据结果选定正交试验的改性时间范围。固定 SiO₂ 浓度为 4%,反应温度为 60 ℃,反应时间对接枝率的影响见表 2。由表 2 可知,时间较短(<4 h)时,接枝率较低;随着时间的延长,接枝率增大,改性 6 h 时的接枝率达到最大;再继续延长时间,接枝率反而下降。原因可能是随着时间的延长,部分接枝不够稳定的 SiO₂ 在溶剂的作用下从碳纤维表面脱落,也可能是 SiO₂ 或碳纤维表面接枝的偶联剂化学键断裂,从二者表面脱落,从而不能为接枝做出贡献,导致整体的接枝率下降。根据分析,正交试验中接枝时间取 8 h 为上限,确定时间的四水平分别为 2, 4, 6, 8 h。

表 2 接枝时间的选定

Tab. 2 The selection of grafting time

| 接枝时间/h | 2 | 4 | 6 | 8 | 15 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 接枝率/% | 1.48 | 2.07 | 3.33 | 3.00 | 2.23 |

反应温度对环氧基与胺基反应的影响也很大,虽然胺类化合物为室温固化剂,但提高反应温度可以明显缩短其固化时间^[13],所以固定 SiO₂ 浓度为 4%,反应时间为 6 h,以甲苯为溶剂,探索温度对接枝率的影响,结果见表 3。由表 3 数据可以看出,温度从 60 ℃ 升高至 100 ℃,接枝率逐渐增大。这是因为温度升高,分子热运动加剧,增加了彼此间的碰撞几率,同时外部能量增大,趋近于满足基团间反应所需的活化能,彼此间反应性增大,所以接枝率也随之升高。但当温度继续升高(100 ℃ 升至甲苯的沸点)时,接枝率反而略有下降。这是因为分子运动过于激烈,容易造成化学键的断裂;此外,温度过高时, SiO₂ 表面偶联剂的硅醇键(Si—OH)间可能会相互结合,容易造成纳米 SiO₂ 的团聚;这些都会导致接枝率下降。不过由于从 60 ℃ 升

表 3 接枝温度的选定

Tab. 3 The selection of grafting temperature

| 接枝温度/℃ | 60 | 80 | 100 | 111 |
|--------|------|------|------|------|
| 接枝率/% | 3.33 | 4.27 | 5.99 | 5.43 |

温至甲苯的沸点(110.8℃)时,温度没有对反应造成明显不符合要求的负面影响,因此温度的四水平分别选为60,80,100,111℃。

2.3.2 正交试验探究最佳接枝条件

根据2.3.1小节分析,正交试验各因素水平见表4,试验方案及结果见表5。

表 4 水平因素表

Tab.4 Orthogonal factor level table

| 水平 | 因素 | | | |
|----|------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| | SiO ₂ 浓度 (A)/% | 反应时间 (B)/h | 反应温度 (C)/℃ | 空白 (D) |
| 1 | 1 | 2 | 60 | D ₁ |
| 2 | 2 | 4 | 80 | D ₂ |
| 3 | 4 | 6 | 100 | D ₃ |
| 4 | 6 | 8 | 111 | D ₄ |

表 5 正交试验方案及结果分析

Tab.5 The orthogonal experiment table

| 序号 | 因素 A | 因素 B | 因素 C | 因素 D | 接枝率/% |
|-------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.40 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2.09 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3.99 |
| 4 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4.27 |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2.23 |
| 6 | 2 | 2 | 1 | 4 | 2.50 |
| 7 | 2 | 3 | 4 | 1 | 5.48 |
| 8 | 2 | 4 | 3 | 2 | 5.61 |
| 9 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3.27 |
| 10 | 3 | 2 | 4 | 3 | 5.85 |
| 11 | 3 | 3 | 1 | 2 | 4.33 |
| 12 | 3 | 4 | 2 | 1 | 4.67 |
| 13 | 4 | 1 | 4 | 2 | 3.10 |
| 14 | 4 | 2 | 3 | 1 | 3.70 |
| 15 | 4 | 3 | 2 | 4 | 3.51 |
| 16 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3.01 |
| K ₁ /% | 11.75 | 10.00 | 11.24 | | |
| K ₂ /% | 16.22 | 14.14 | 12.50 | | |
| K ₃ /% | 17.62 | 17.31 | 16.57 | | |
| K ₄ /% | 14.52 | 17.56 | 18.70 | | |
| k ₁ /% | 2.94 | 2.50 | 2.81 | | |
| k ₂ /% | 4.06 | 3.54 | 3.13 | | |
| k ₃ /% | 4.41 | 4.33 | 4.14 | | |
| k ₄ /% | 3.63 | 4.39 | 4.68 | | |
| R/% | 5.87 | 7.56 | 7.46 | | |

注:K₁,K₂,K₃ 为相应水平的接枝率之和;k₁,k₂,k₃ 为相应水平的平均接枝率;R 为极差。

由正交试验可知,R_{因素B}>R_{因素C}>R_{因素A},说明反应时间对接枝率的影响最大,温度次之,SiO₂ 浓度的影响相对较小。此外,因素 B 和因素 C 的极差值极为接近,

说明两者对接枝率的影响几乎相同。综合考虑节约成本、提高生产效率等因素,确定最佳接枝方案:SiO₂ 浓度4%,改性温度100℃,改性时间4h。验证试验表明,在此条件下,接枝率可达5.69%。

2.4 接枝碳纤维的表征

利用正交试验中确定的最佳条件,在碳纤维表面接枝纳米 SiO₂ 粒子后进行红外表征,结果见图4。

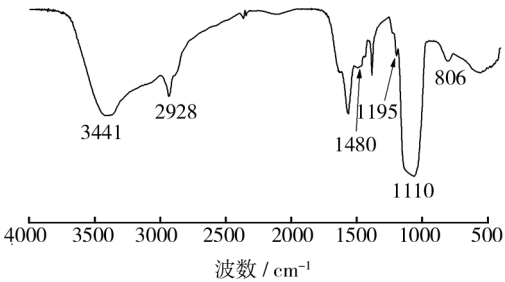


图 4 接枝纳米 SiO₂ 碳纤维的红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of CF grafted with nano-SiO₂

对比图3曲线c和图4可知,接枝后,碳纤维表面的一CH₃ 和—CH₂—的不对称伸缩振动吸收峰(2700~3000cm⁻¹)明显变大,这是由于接枝的纳米 SiO₂ 粒子表面同样带有大量的—CH₃ 和—CH₂—,数量的增加导致吸收峰明显变大;此外,在1480cm⁻¹处出现了一CH₂—的弯曲振动吸收峰。碳纤维表面接枝 SiO₂,相当于带入了大量的 Si—O—Si 键,吸收进一步增强,表现为在1110cm⁻¹附近的吸收峰再次显著变大,而且在806cm⁻¹处出现了 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰。图4中在1195cm⁻¹出现了图3曲线c中未出现的 C—N 键弯曲振动吸收峰。C—N 是碳纤维表面的氨基(—NH₂)官能团与纳米 SiO₂ 表面的环氧基团反应所产生的,这表明碳纤维表面通过化学键成功地接枝了纳米 SiO₂ 粒子。

图5为三维视频显微镜下观察到的 CF 接枝前后的表面形貌。由图4可以看出,CF 接枝前表面光滑,接枝后,由于表面接枝了大量的纳米 SiO₂ 粒子,凸起点多,表面粗糙度大大增加。

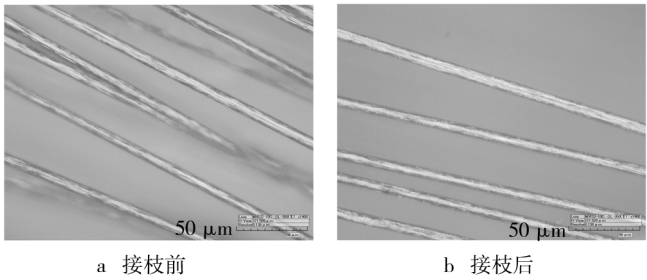


图 5 CF 的三维视频图像

Fig.5 3D video images of the CF

图6为CF接枝前后的SEM图像。可清晰看到,

接枝后,CF 表面有较为明显的接枝物。这进一步证明,利用偶联剂交叉法在碳纤维表面成功地进行了接枝反应,结合 FTIR 图谱可知,接枝物为 SiO_2 粒子。

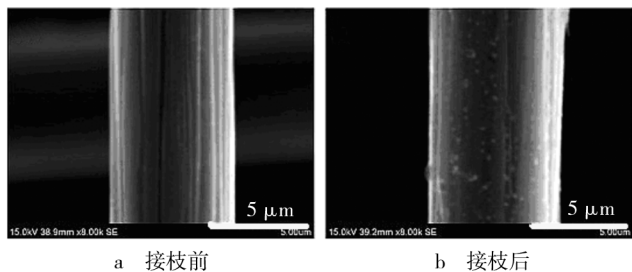


图6 CF 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the CF

图7为碳纤维接枝前后的热重分析图谱,由整体的失重谱线可以得知试样的接枝率为5.62%。此外还可以看出,接枝碳纤维的外延分解温度提高了将近100℃。

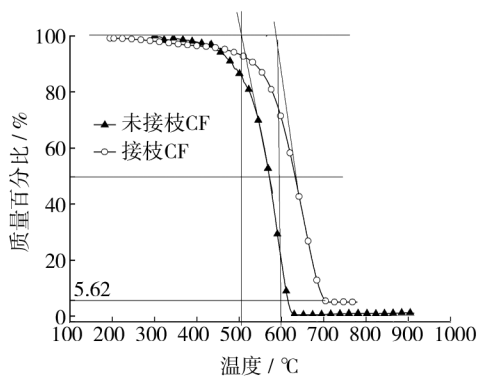


图7 CF 的 TG 图谱

Fig. 7 TG images of the CF

3 结论

1) 利用偶联剂交叉法能够在碳纤维表面均匀地接枝一定量的纳米 SiO_2 粒子。当 SiO_2 浓度为4%,改性温度为100℃,改性时间为4h时,改性效果最佳,接枝率为5.69%。

2) SiO_2 粒子是通过化学键接枝到CF表面的,而非物理粘附。接枝纳米 SiO_2 粒子使CF的分解温度提高了100℃左右。

[参 考 文 献]

- [1] 贺福. 碳纤维与石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:282.
- [2] 袁华,王成国,卢博文,等. PAN 基碳纤维表面液相氧化改性研究[J]. 航空材料学报,2012,32(2):65—68.
- [3] LIU Jie, TIAN Yu-li, CHEN Yu-jia, et al. Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fibers Modified by Electrochemical Oxidation in $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Aqueous Compound Solution [J]. Applied Surface Science, 2010,256:6199—6204.
- [4] KAYNAK Cevdet, ORGUNA OZgur, TINCER Teoman. Matrix and Interface Modification of Short Carbon Fiber-reinforced Epoxy[J]. Polymer Testing,2005,24:455—462.
- [5] 张碧桃,杨士源,王军霞,等. 化学接枝马来酸酐对碳纤维结构的影响[J]. 功能材料,2011,42(8):1407—1409.
- [6] JIANG Z X, LIU L, HUANG Y D, et al. Influence of Coupling Agent Chain Lengths on Interfacial Performances of Carbon Fiber and Polyarylacetylene Resin Composites [J]. Surface and Interface Analysis,2009,41:624—631.
- [7] CHOIM H, JEON B H, CHUANG I J. The Effect of Coupling Agent on Electrical and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites [J]. Polymer,2000,41(9):3243—3252.
- [8] 曲爱芳,文秀芳,皮丕辉,等. 复合 SiO_2 粒子涂膜表面结构及超疏水性能[J]. 无机化学学报,2007,123(10):1711—1716.
- [9] 谭秀民,冯安生,赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. 中国粉体技术,2011,17(1):14—17.
- [10] 王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社,1984:330—331.
- [11] XU Bing, WANG Xiao-shu, LIU Yun. Surface Modification of Polyacrylonitrile-based Carbon Fiber and Its Interaction with Imide[J]. Applied Surface,2006,253(5):2695—2701.
- [12] 杜慷慨,林志勇. 碳纤维表面氧化的研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版),1999,20(2):136—141.
- [13] 谭家项,程珏,郭晶,等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J]. 化工学报,2011,62(6):1723—1729.