

碳纤维化学接枝甲基丙烯酸甲酯的研究

林国良, 郑玉婴

(福州大学 化学学院, 福州 350116)

摘要: **目的** 提高碳纤维与基体树脂间的粘结力。**方法** 对碳纤维表面进行聚甲基丙烯酸甲酯化学接枝改性。首先利用硝酸和硫酸的混酸对碳纤维进行预处理,使表面形成一定反应官能团,再以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,通过悬浮法进行聚合。对处理前后的碳纤维进行红外光谱分析、热重分析、显微形貌分析和XPS分析。**结果** 接枝碳纤维的红外光谱在 1775.28 cm^{-1} 处出现了C=O伸缩振动的特征峰;在 $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热失重率为 6.08% ,比未处理时及混酸处理后增加约 5% 左右。表面形态显示,在碳纤维表面局部地方有PMMA存在;XPS分析结果显示,化学接枝后的碳纤维表面比接枝前有更多的含氧官能团。**结论** 该方法可以使MMA在碳纤维的表面发生聚合反应,以化学键的形式接枝在碳纤维表面。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯; 化学接枝; 碳纤维; 表面处理

中图分类号: TQ342.74

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)02-0083-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.016

Study on Chemical Grafting of Methyl Methacrylate on Carbon Fiber

LIN Guo-liang, ZHENG Yu-ying

(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the bonding ability between carbon fiber and matrix resin. **Methods** The surface of carbon fiber was modified by chemical grafting of PMMA. First, mixed acids of nitric acid and sulfuric acid were used to pretreat the carbon fiber, leading to the formation of reactive functional groups on the surface, and then benzoyl peroxide (BPO) was used as the initiator and methyl methacrylate (MMA) as the monomers to realize polymerization by the suspension method. The carbon fiber samples before and after treatment were characterized by FT-IR, TG, SEM and XPS analyses. **Results** Streching vibration characteristic peaks of carbonyl groups appeared at 1775.28 cm^{-1} in the infrared spectra of grafted carbon fiber. The thermal weight loss rate was 6.08% after grafting, which was about 5% more than those of untreated sample and mixed acid treated samples. The surface morphology showed that PMMA existed in local regions on the surface of the carbon fiber. XPS result revealed that there were more oxygen containing groups on the surface of carbon fiber after chemical grafting. **Conclusion** The method enabled MMA polymerization on the surface of carbon fiber, in the form of grafting chemical bond on the surface of carbon fiber.

收稿日期: 2014-09-30; 修订日期: 2014-10-21

Received: 2014-09-30; Revised: 2014-10-21

基金项目: 福建省高校产学研合作科技重大项目(2012H6008)

Fund: Supported by the Science and Technology Plan Projects of Fujian (2012H6008)

作者简介: 林国良(1981—),男,福建人,博士生,主要从事复合材料的研究。

Biography: LIN Guo-liang(1981—), Male, from Fujian, Doctoral student, Research focus: composite materials.

通讯作者: 郑玉婴(1959—),女,福建人,教授,主要从事复合材料的研究。

Corresponding author: ZHENG Yu-ying(1959—), Female, from Fujian, Professor, Research focus: composite materials.

KEY WORDS: methyl methacrylate; chemical grafting; carbon fiber; surface treatments

碳纤维增强复合材料(CFRP)是一种先进的复合材料,因其能够兼顾碳纤维和基体树脂的性能,具有更为优异的力学性能和功能特性,已普遍应用于航空航天、汽车、医疗、化工等领域^[1]。未经表面改性的碳纤维表面光滑,表面能低,缺乏有化学活性的官能团,若直接与基体树脂制成复合材料,其与基体树脂的界面粘合力较弱,会影响碳纤维复合材料整体优异性能的发挥。通过改变界面状态来提高碳纤维增强复合材料的性能,是当前关注的研究方向之一^[2]。

碳纤维界面处理常用的方法有酸处理^[3-4]、空气氧化处理^[5-6]、表面稀土化^[7-8]、等离子体表面处理^[9-10]、表面接枝处理^[11-14]、表面镀层^[15-16]等。这些方法各有其优劣性,而表面接枝聚合物或小分子是较好的选择,因为将相容性良好的接枝物包裹在碳纤维表层,可以使碳纤维与基体具有很好的界面粘结效果,从而提高碳纤维增强复合材料的综合性能。文中采用悬浮聚合法对碳纤维进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝改性,拟为碳纤维表面改性和碳纤维增强复合材料性能的提高提供参考。

1 实验

1.1 碳纤维接枝改性

将碳纤维(CF)置于丙酮中浸泡 24 h,取出后反复洗涤干净,在 100 ℃烘箱中干燥 3 h,得到表面去除环氧树脂的原始碳纤维。将碳纤维浸没在硫酸和硝酸的混酸(体积比 1:1)中加热,3 h 后取出,经蒸馏水清洗,放入鼓风干燥箱内干燥。

在三口烧瓶中加入聚乙烯醇(PEG)水溶液和水,开动搅拌器,升温至 75 ℃,直到 PEG 水溶液完全溶于水。加入溶解了引发剂过氧化苯甲酰(BPO)的 MMA 和混酸处理过的碳纤维,升温至 80 ℃,反应 2 h 后,对产物进行洗涤、抽滤,并用丙酮抽提 24 h,放入干燥箱中烘干备用。

1.2 表征及测试

采用 PE-983G 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对处理前后的碳纤维进行化学结构分析。采用 STA449C 同步热分析仪测试碳纤维的热失重,测试条件为: N_2 气氛,升温速率 20 ℃/min,升温范围 10 ~

750 ℃。采用 ESCLAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对原始去胶碳纤维和经混酸处理的碳纤维进行表面组成及化学状态分析。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为原始、混酸预氧化处理后、接枝 MMA 后碳纤维的红外图谱。3660,1381 cm^{-1} 附近是碳纤维表面的一OH 伸缩振动吸收峰,来源于吸收的空气中的水;2985,2900 cm^{-1} 附近分别是 CH_2 中 C—H 的非对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰;1053 cm^{-1} 附近归属为 C—O 的伸缩振动吸收峰。对比碳纤维处理前后的光谱图,可以发现:碳纤维经过化学接枝 MMA 后,在 1775.28 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,对应于 C=O 伸缩振动的特征峰,初步可以断定 MMA 在碳纤维表面发生了化学反应; CH_2 中 C—H 的非对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰向低波数移动,这应该是由接枝上 MMA 后,MMA 的极性基团影响了碳纤维上 C—H 的振动。

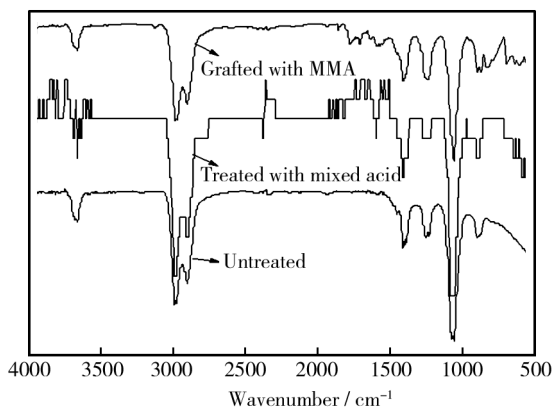


图 1 碳纤维的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of carbon fiber

2.2 热重分析

图 2 是碳纤维处理前后的热失重曲线。可以看出,未经表面处理的碳纤维热失重很少,升温至 740 ℃时失重率仅为 0.85%。这主要是因为碳纤维的结构是石墨的乱层结构,沿纤维轴高度取向,结构十分稳定。混酸预氧化处理后和化学接枝 MMA 后的碳纤维失重率明显高于未经处理的碳纤维,升温至 740 ℃

时,二者的失重率分别为 1.75% 和 6.08%。这是由于碳纤维经硝酸预氧化后,其表面接入了一定数量的羧基和羟基,这些官能团在 500 ~ 700 ℃ 时会发生分解,从而使样品的热失重增加^[17]。另外,PMMA 的分解温度一般在 270 ℃ 以上,而接枝后的碳纤维热失重曲线主要从 300 ℃ 开始,说明经 24 h 抽提后,单纯的 PMMA 在碳纤维表面很少,主要是以跟碳纤维化学键合的形式存在,因此提高了 PMMA 的分解温度。热重分析进一步说明,MMA 在碳纤维表面发生了聚合反应,且经抽提后,游离的 PMMA 去除比较干净。

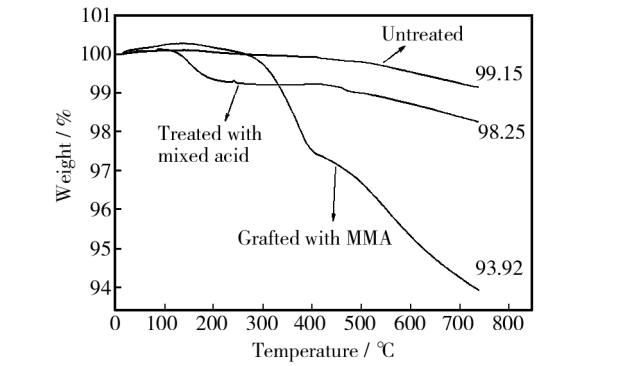


图 2 碳纤维处理前后的热失重曲线

Fig. 2 TG curves of carbon fiber before and after treatment

2.3 表面形貌

图 3 为碳纤维处理前后的表面形貌。可以看出,未处理时,碳纤维表面有比较深且阔的凹槽,并且表面完好,较为干净,未受到破坏。经混酸处理后,表面发生了细微的变化,有一些类似角质的东西生成并附

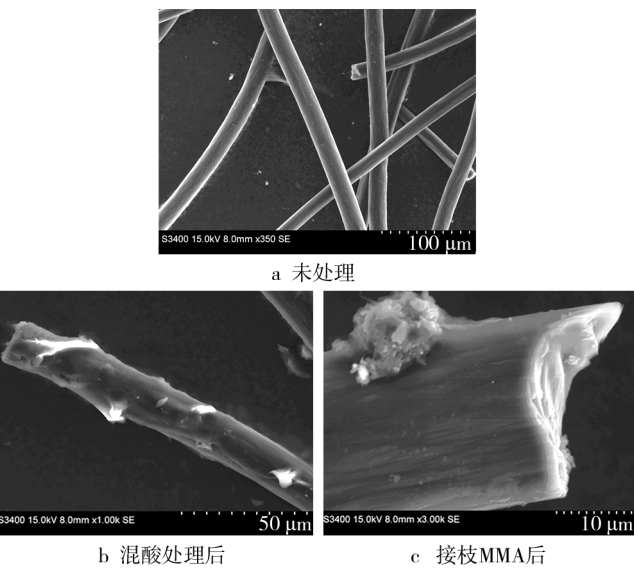


图 3 碳纤维的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of carbon fibers; a) untreated, b) treated with mixed acid, c) grafted with MMA

着于碳纤维表面,同时碳纤维表面存在若干沟槽。这是由于经混酸处理后,碳纤维表面结构受到破坏,同时生成了一定数量的羧基和羟基所致。接枝 MMA 后,碳纤维表面的沟槽基本被 PMMA 覆盖,碳纤维横截面从原来的圆形变成了不规则的形状。经丙酮溶剂抽提 24 h 后,游离的 PMMA 均会被抽提掉,而图片中仍有明显的杂质,进一步说明碳纤维表面接枝上了 PMMA。

2.4 表面化学组成

图 4 为碳纤维处理前后的 XPS 谱。从图 4 可以看出,未处理碳纤维的 Cls 谱图呈正态分布,这种现象可以解释为未处理的碳纤维中成分比较单一,主要为石墨烯,分子的键合主要为 C—C 键。混酸处理后的碳纤维主峰峰顶有一点分叉,这应该由于酸化后碳纤维表面含氧官能团增加,增加的碳氧键使得产物的谱图主峰发生了变化。接枝 MMA 的碳纤维的 Cls 谱图显得更加不规则,Cl_s 主峰变得更为宽大,有向高能区迁移的趋势,这种趋势可以看作是样品中 C—O 官能团增加的结果。在 287 ~ 290 eV 之间出现了一个比较明显的小峰,这是羧基或酯基官能团的特征峰。

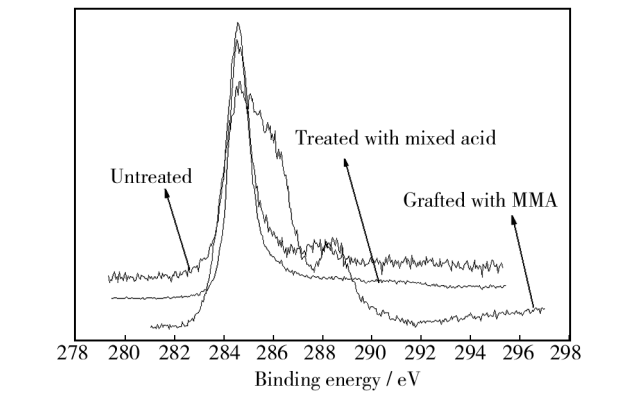


图 4 碳纤维处理前后的 Cls 谱

Fig. 4 Cls spectra of CF before and after treatment

根据 XPS 结合能对照表,主要有以 C—C 键形式存在的石墨碳(284.31 ~ 284.59 eV)、羟基 C—OH(285.48 ~ 285.76 eV)、羰基 C=O(286.27 ~ 286.99 eV)及羧基—COOH 或酯基—COOR(287.96 ~ 288.57 eV)。对 XPS 的碳谱图进行拟合,得到碳纤维处理前后表面各官能团含量,见表 1。由表 1 可以看出,经混合酸处理后,碳纤维表面新增一定数量的含氧官能团。根据相关文献可知,这是由于在氧化处理过程中,碳纤维平面端部边缘的不饱和碳原子被氧化为

表 1 XPS 分析碳纤维处理前后表面官能团含量

Tab.1 XPS analysis of surface functional group content in CF before and after treatment

CF	The content of surface oxygen-contained functional groups of CF/%			
	C—C	C—OH	C=O	COOH/COOR
Untreated	99.82	0.01	0.01	0.16
Treated with mixed acid	98.73	0.29	0.23	0.75
Grafted with MMA	92.13	3.64	2.61	1.62

—OH 或—COOH^[4]。经过悬浮聚合后,碳纤维表面的氧元素含量进一步增加,各种碳氧官能团的比例也有明显提高,说明甲基丙烯酸甲酯确实在碳纤维表面发生了聚合反应。

3 结论

MMA 单体可以通过悬浮聚合方式接枝于碳纤维表面,且 MMA 单体在碳纤维表面发生了聚合反应,PMMA 与碳纤维是以化学键形式结合的。

MMA 的酯基与一些功能材料具有良好的相容性,从而能使碳纤维与这些功能材料具有更为良好的界面效应,从而提高碳纤维复合材料的综合性能。但同时从扫描电镜谱图上可以看出,酸化时,碳纤维表面的部分石墨烯发生开环反应,导致碳纤维表面的活性基团分布不均匀,因此接枝时存在一定的团聚现象。如何使接枝官能团或聚合物均匀、有规则地分散,同时抑制可能发生的均聚反应,以及对界面作用机理的认识,将成为今后研究的重点。

参考文献

[1] 贺福.碳纤维及其复合材料[M].北京:科学出版社,2004.

HE Fu. Carbon Fiber and Composites[M]. Beijing: Science Press, 2004.

[2] 张碧桃,杨世源,王军霞,等.化学接枝马来酸酐对碳纤维结构的影响[J].工程材料,2011,42(8):1407—1414.

ZHANG Bi-tao, YANG Shi-yuan, WANG Jun-xia, et al. Effect of Chemical Grafting Maleic Anhydride on the Structure of Carbon Fibers[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(8): 1407—1414.

[3] LIU Z L, JIN Y W, SU H, et al. Effect of Thermal Oxidation on the Structure and Properties of PAN-based Carbon Fibers[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2010, 37(3): 78—82.

[4] 袁华,王成国,卢文博,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.

YUAN Hua, WANG Cheng-guo, LU Wen-bo, et al. Liquid-phase Oxidation Modification of PAN-based Carbon Fiber Surface[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(2): 65—68.

[5] LI Jian. The Effect of Surface Modification with Nitric Acid on the Mechanical and Tribological Properties of CFs-reinforced Thermoplastic Polyimide Composite[J]. Surf Interf Anal, 2009, 41(9): 759—763.

[6] TOYODA Masahiro, KATOH Hiroshi, SHIMIZU Atsushi, et al. Exfoliation of Nitric Acid Intercalated Carbon Fibers: Effects of Heat-treatment Temperature of Pristine Carbon Fibers and Electrolyte Concentration on the Exfoliation Behavior[J]. Carbon, 2003, 41(4): 731—738.

[7] TONG Yuan-jian, WANG Xiao-qian, SU Hua, et al. Oxidation Kinetics of Polyacrylonitrile-based Carbon Fibers in Air and the Effect on Their Tensile Properties[J]. Corrosion Science, 2011, 53(8): 2484—2488.

[8] RONG Hai-qin, RU Zhen-yu, ZHENG Jing-tang, et al. Effect of Air Oxidation of Rayon-based Activated Carbon Fibers on the Adsorption Behavior for Formaldehyde[J]. Carbon, 2002, 40(13): 2291—2300.

[9] XU Zhi-wei, HUANG Yu-dong, SONG Yuan-jun, et al. Surface Characteristics of Rare Earth Treated Carbon Fibers and Interfacial Properties of Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(4): 462—468.

[10] XU Zhi-wei, HUANG Yu-dong, ZHANG Chun-hua, et al. Influence of Rare Earth Treatment on Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 444(1): 170—177.

[11] ZHANG Xue-zhong, HUANG Yu-dong, WANG Tian-yu, et al. Surface Analysis of Plasma Grafted Carbon Fiber[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2885—2892.

[12] LI Jun-qing, HUANG Yu-dong, FU Shao-yun, et al. Study on the Surface Performance of Carbon Fibres Irradiated by γ -ray under Different Irradiation Dose[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(7): 2000—2004.

- 研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35—39.
- HUANG Yu, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua, et al. Corrosion Resistance Properties of Arc Sprayed Zn-Al Pseudo-alloy Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—39.
- [6] 周和荣, 李晓刚, 董超芳, 等. 铝合金在模拟 SO_2 污染大气环境中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 39—45.
- ZHOU He-rong, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Corrosion Behaviors of Aluminum Alloys in Simulated SO_2 Pollute Atmosphere [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(2): 39—45.
- [7] 王绍明. 模拟大气环境加速腐蚀试验的研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 65—68.
- WANG Shao-ming. Study on Accelerated Corrosion Test of Simulating Atmospheric Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(4): 65—68.
- [8] 邵大伟, 贺志荣, 张永宏. Ni 含量对热浸 Zn-Al-Ni 合金镀层组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 18—19.
- SHAO Da-wei, HE Zhi-rong, ZHANG Yong-hong. Effect of Ni Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-Al-Ni Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 18—19.
- [9] 屈庆, 严川伟, 张蕾, 等. Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO_2 的协同效应[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1272—1276.
- QU Qing, YAN Chuan-wei, ZHANG Lei, et al. Synergism of NaCl and SO_2 in Initial Atmospheric Corrosion of Zn[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1272—1276.
- [10] 谢兆钱, 芦玉峰, 楼森, 等. 电弧喷涂锌基防腐涂层在洞室环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 52—58.
- XIE Zhao-qian, LU Yu-feng, LOU Miao, et al. Study on Corrosion Resistance of Zinc Based Coatings in Cave Prepared by High Velocity Arc Spray[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 52—58.
- [11] 陆伟, 严彪. 防腐锌铝合金的研究与应用[J]. 上海有色金属, 2002, 23(4): 153—155.
- LU Wei, YAN Biao. Corrosion of Zinc Aluminum Alloy Research and Application[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002, 23(4): 153—155.
- [12] 陈新. 热镀锌中主要合金元素的作用及机理研究[J]. 云南冶金, 2009, 38(4): 45—47.
- CHEN Xin. The Effect and Mechanism of Main Alloy Element in Hot Dip Galvanized Zinc[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(4): 45—47.
- [13] SHIBIS M A, MANU R, DILIMON V S. Effect of Nickel-rich Barrier Layer on Improvement of Hot-dip Zinc Coating[J]. Applied Surface Science, 2005, 245(1): 179—185.
- [14] 杨云, 余宗森. 稀土对液态 Zn+5% Al 合金与工业纯铁板反应的抑制作用[J]. 金属学报, 1993, 29(12): 540—544.
- YANG Yun, YU Zong-sen. Effect of Mischmetal on Reaction between Solid Iron and Liquid Zn+5% Al Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(12): 540—544.
- [15] 黄永智, 李运刚. 热镀锌液中添加微量元素的作用[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(1): 14—18.
- HUANG Yong-zhi, LI Yun-gang. Reviews on the Effect of Alloying Elements in Hot-dip Galvanizing Melt[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(1): 14—18.
- [16] 吴俊玲, 余仲兴, 朱永达. 微量添加稀土对锌基合金镀层性能的影响[J]. 上海有色金属, 2002, 23(3): 97—102.
- WU Jun-ling, YU Zhong-xing, ZHU Yong-da. Influence of Adding Trace RE Elements on Performances of Hot Dipped Zinc Layer[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002, 23(3): 97—102.
- (上接第 86 页)
- [13] LIU Yu-ting, WU Gang-ping, LU Chun-xiang, et al. Grafting of Carbon Nanotubes onto Carbon Fiber Surfaces by Step-wise Reduction of in-situ Generated Diazonium Salts for Enhancing Carbon/Epoxy Interfaces [J]. Materials Letters, 2014(134): 75—79.
- [14] LAACHACHI A, VIVET A, NOUET G, et al. A Chemical Method to Graft Carbon Nanotubes onto a Carbon Fiber[J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 394—397.
- [15] 陈月华, 刘永永, 江德凤, 等. 化学电镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 74—76.
- CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [16] 姚怀, 郭军华, 崔文聪, 等. 碳纤维化学镀镍表面改性研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 16—19.
- YAO Huai, GUO Jun-hua, CUI Wen-cong, et al. Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification of Carbon Fiber[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 16—19.
- [17] 陈广美, 黄毅. 聚己内酯与不同纤维素衍生物形成的共混体系的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 515—518.
- CHEN Guang-mei, HUANG Yi. Study on the Binary Blends of Poly(ϵ -caprolactone) with Different Cellulose Derivatives by Infrared Spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(3): 515—518.