复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第1 期　2 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 1　February　2007

文章编号: 1000-3851(2007)01-0028-06

CF/Epoxy 复合材料的界面自组装

贺金梅[1], 黄玉东*[1], 周浩然[2], 刘　丽[1]
(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨150001; 2. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨150040)

摘　要: 提出了一种新的炭纤维表面改性方法——分子自组装, 即在表面金属化的炭纤维上进行有机分子的自组装。表面增强拉曼散射光谱(SERS) 分析证实了含氮或含硫的芳杂环化合物化学吸附在银的表面, 并形成了平躺取向的自组装膜结构。X 射线光电子能谱(XPS) 测试进一步证实了自组装膜通过S 或N 原子和Ag 形成配位共价键吸附在炭纤维表面。表面经组装改性后的炭纤维和环氧复合后界面粘结强度得到了不同程度的提高, 揭示了界面区域微观结构与性能的关系。

关键词: 炭纤维/环氧复合材料; 分子自组装; 芳杂环化合物; 表面增强拉曼光谱; X 射线光电子能谱
中图分类号: TQ327.3　　**文献标识码**: A

Self-assembly of the interphase of carbon fiber/epoxy composites

HE Jinmei[1], HUANG Yudong*[1], ZHOU Haoran[2], LIU Li[1]
(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: A new method based on the molecular self-assembly was proposed for the carbon fiber surface modification. The carbon fiber surface was first metallized by electroless Ag plating and then covered by organic compound self-assembly films. The surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) analysis verifies that two nitrogen-containing or sulphur-containing aromatic heterocyclic compounds were chemisorbed onto the Ag-plated carbon fibers and formed a lie-down phase. XPS further proves the chemisorption of self-assembly films on the carbon fiber surface via the formation of S—Ag or N—Ag bonds. The interfacial bonding strengths of modified carbon fiber/epoxy composites are improved. The relationship between the structures of interfacial regions and properties of the micro-composites is revealed.

Keywords: carbon fiber/epoxy composites; molecular self-assembly; aromatic heterocyclic compound; SERS; XPS

炭纤维增强聚合物基复合材料的综合性能取决于纤维、聚合物基体及纤维/基体界面的性质, 当增强体和基体确定之后, 改善界面性能作用则成为提高复合材料性能的关键[1,2]。目前, 人们对界面作用机理尚未得到统一的认识, 尤其是界面化学反应、界面应力、界面相微观结构等界面微观性能与复合材料宏观整体性能之间的关系尚未明确, 存在许多亟待澄清和解决的问题。从界面理论的角度, 其根本原因在于: (1) 缺乏可控、稳定的表面活化方法, 导致所形成的纤维表面官能团(包括杂质) 数量和分布的分散性、无规性和随机性, 各种官能团、表面形貌、界面作用(包括化学反应) 的复杂性; (2) 缺乏有效的、模型化的、界面相定向有序的组装与控制方法, 导致界面相自身的复杂多变性。总之, 迫切需要在分子水平上对增强体表面、界面相进行有目的的控制。

分子自组装膜是近20 多年来研究十分活跃的领域, 它的基本原理是有机分子化学吸附在固体基片上形成二维有序、紧密排列的纳米超薄膜[3,4]。由于具有分子排列有序、缺陷少、制备简单等特点, 是研究表面和界面各种复杂现象(如腐蚀、摩擦、湿润、磨损、粘接)、表面电荷分布和电子转移理论的理想模型体系[5]。其中硫醇在Au(111) 面上的自组装膜体系研究比较多[6-8], 而对复合材料的界面实现这种分子有序可控的研究在国内外还比较少见。本文中采用分子自组装技术以含氮或含硫的

收稿日期: 2006-04-03; 收修改稿日期: 2006-05-29
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50333030); 黑龙江省杰出青年基金(JC04-12)
通讯作者: 黄玉东, 博士, 教授, 博士生导师, 从事纤维表面改性以及聚合物基复合材料界面研究　E-mail: huangyd@hit.edu.cn

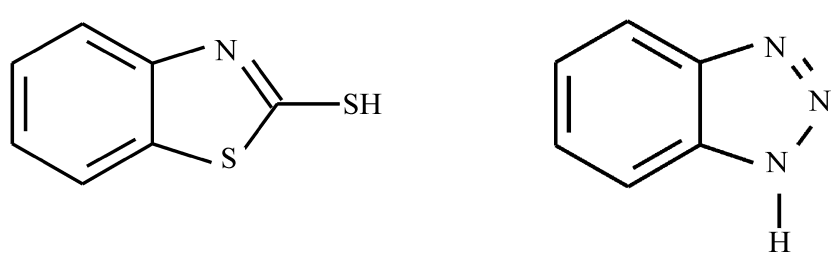
芳杂环化合物改性化学镀银炭纤维表面, 然后与环氧复合, 探讨界面微观结构与复合材料界面性能的关系, 为最终提高先进聚合物基复合材料的使用性能奠定了理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

复合材料基体树脂体系由环氧(EPO 1441-30)、酸酐固化剂和胺促进剂按100∶70∶1的质量比构成。增强纤维为吉林炭素厂生产的1 K 聚丙烯腈基炭纤维。

2 种组装分子: 2-巯基苯并噻唑(2-mercaptobenzothiazole, MBT); 苯并三氮唑(benzotriazole, BTA), 均为分析纯。结构式如图1 所示。



(a) MBT (b) BTA

图1 MBT 和BTA 的化学结构

Fig.1 The chemical structures of MBT and BTA

1.2 炭纤维表面的化学镀银

炭纤维施镀前的预处理工艺流程: 炭纤维→表面去涂层→除油→粗化→中和→敏化→活化→还原。化学镀银配方见文献[9]。

1.3 镀银炭纤维表面自组装膜的制备

将清洗过的镀银炭纤维分别迅速浸入到用绝对乙醇配制的0.001 mol/L 的2 种组装溶液中, 室温下浸渍24 h, 取出样品后依次用去离子水和无水乙醇反复漂洗, 用高纯氮气吹干, 放在干燥器内保存。

1.4 分析测试

采用俄罗斯NT-MDT 公司生产的Solver P47 型原子力显微镜分析镀银前后的炭纤维表面状态的变化, 采用非接触成像模式。

采用Bruker 公司生产的Equinox55 型傅立叶变换拉曼光谱仪分析自组装分子在镀银炭纤维基底表面的吸附行为。光谱仪采用空气冷却的二极管泵Nd-YAG 激光器和液氮冷却的InGeAs 探测器, 激发光波长为1064 nm, 测定功率为100 mW, 光谱的分辨率为4.0 cm^{-1}。

采用Thermo ESCALAB 250 型X 射线光电子能谱仪分析镀银炭纤维基底表面自组装膜元素组成和含量, 先进行广谱全扫, 然后对S_{2p}和N_{1s}分别扫描。X 射线源为单色器Al K_α(结合能1486.6 eV), X 射线入射角为90°, 测试过程中分析室的真空度低于2.5×10^{-7} Pa, 用C_{1s}(给合能284.6 eV)作标准, 通过能为20 eV。

1.5 炭纤维/环氧微复合材料的制备及其界面剪切强度的测试

以100∶70∶1 的比例称取环氧树脂、酸酐和胺固化体系, 在真空下脱除气泡, 将胶均匀地点在炭纤维单丝上, 然后放入烘箱中在90 ℃/2 h、120 ℃/2 h、150 ℃/4 h 条件下固化。采用日本东荣株式会社Mcrobond 测试仪测试复合材料界面剪切强度(σ), 每种条件测40 个树脂球, 采用统计分析方法处理数据。其中$\sigma = F/\pi dl$。F 为脱粘力; d 代表纤维直径; l 是树脂球的包埋长度。

2 结果和讨论

2.1 原子力显微镜表征

对未处理和表面化学镀银后的炭纤维进行原子力显微镜(AFM)分析测试, 得到图2, 扫描范围为2 μm×2 μm。

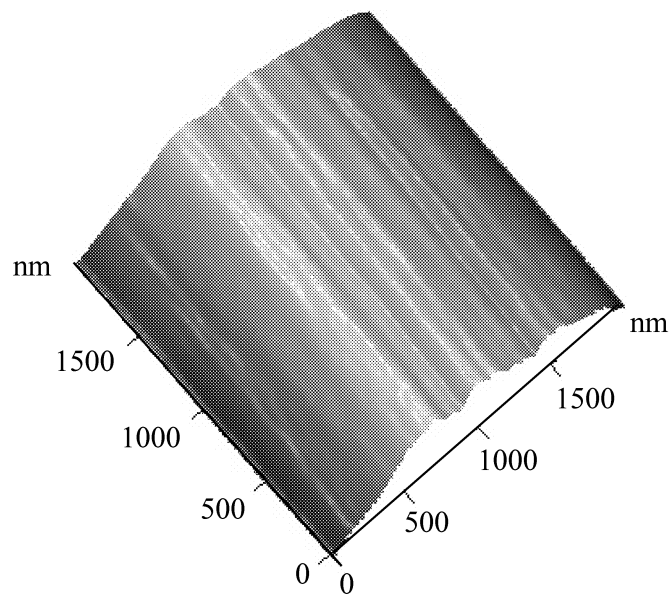
从图2 可以清楚地看到: 纤维在处理前很光滑, 沿着纤维轴向有条状沟槽缺陷; 而炭纤维经化学镀银后, 其表面完全被银颗粒所覆盖, 而且镀层均匀致密, 该镀层对应为2 min 的沉积时间, 已通过AFM 中的力调制模式测量该沉积时间下的镀层厚度为80 nm, 而且镀层与纤维结合力紧密[9]。因此, 实验制备的镀层均匀、致密、结合力好, 可作为下一步自组装的基底。

2.2 表面增强拉曼散射光谱表征

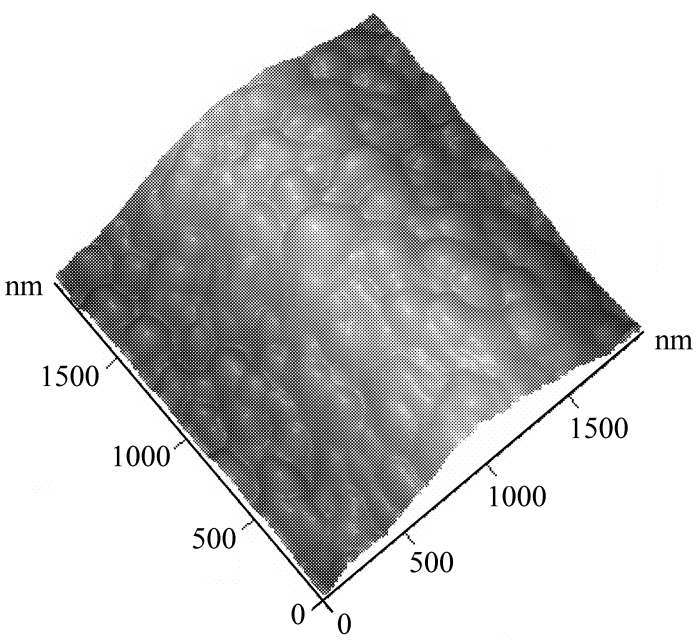
在表面增强拉曼光谱中, 用得最普遍的活性基底为金属电极、金属溶胶和金属沉积岛状膜三大类。本试验的基底(炭纤维上的化学还原沉积银膜)也可产生表面增强拉曼散射效应。

2.2.1 Ag-CF 基底上的MBT 自组装膜

图3 给出了2-巯基苯并噻唑(MBT)的正常拉曼谱(NRS)和在镀银炭纤维基底上的表面增强MBT 自组装膜的拉曼谱(SERS), 图3(a)和图3(b)分别为两谱图的高波数区域和低波数区域。由图3 可见, NRS 和SERS 谱图有显著不同, 表明MBT 与银表面发生了吸附作用。



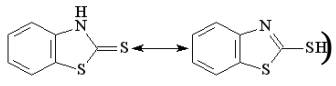
(a) Untreated



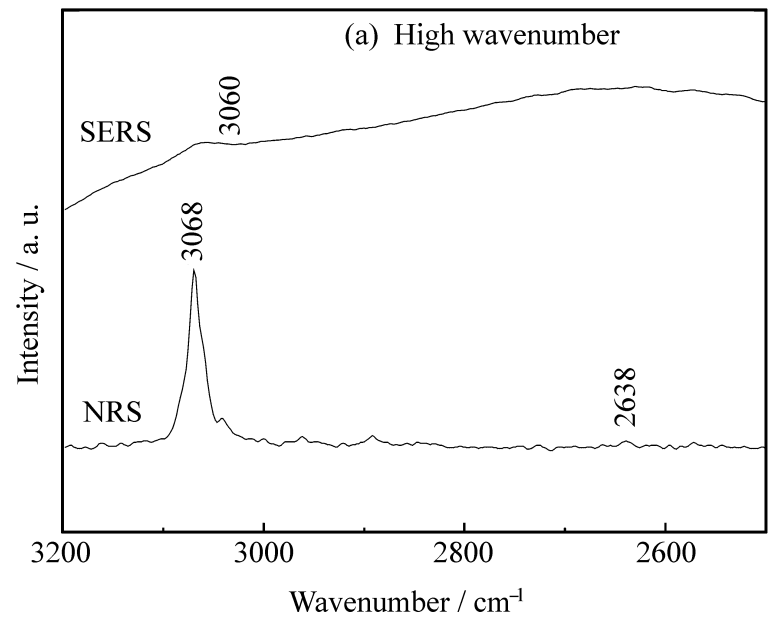
(b) Ag-plated

图2　炭纤维表面AFM形貌图

Fig.2　AFM height images of untreated and Ag-plated carbon fiber surfaces

MBT 分子有硫醇和硫酮两种不同的互变结构形式()，这一点可以从固体样品的正常拉曼谱中得到证实。NRS 中1495、1251 和1129 cm^{-1} 峰是由硫酮引起的，1028 cm^{-1} 处的弱峰归属于C　S 的伸缩振动，由于氮的吸电子作用，与普通C　S 双键相比，向低波数移动了[10]。然而，当分子在金属银表面吸附后，上述硫酮的特征峰全部消失。由此可知，MBT 是以硫醇的形式吸附在银表面的。

值得注意的是，在SERS 谱图中，低波数238 cm^{-1} 处出现了一强峰，该峰为Ag—S 伸缩振动模式。同时，NRS 中—SH 的伸缩振动峰(2638 cm^{-1}) 在SERS 中消失了，这进一步表明了 MBT 在和银作用时　唑环外—SH 失去质子，与银通过静电吸引作用结合形成了 Ag—S 键。从结构上分析，　唑环内硫原子含有的孤对电子要参与环的π电子共



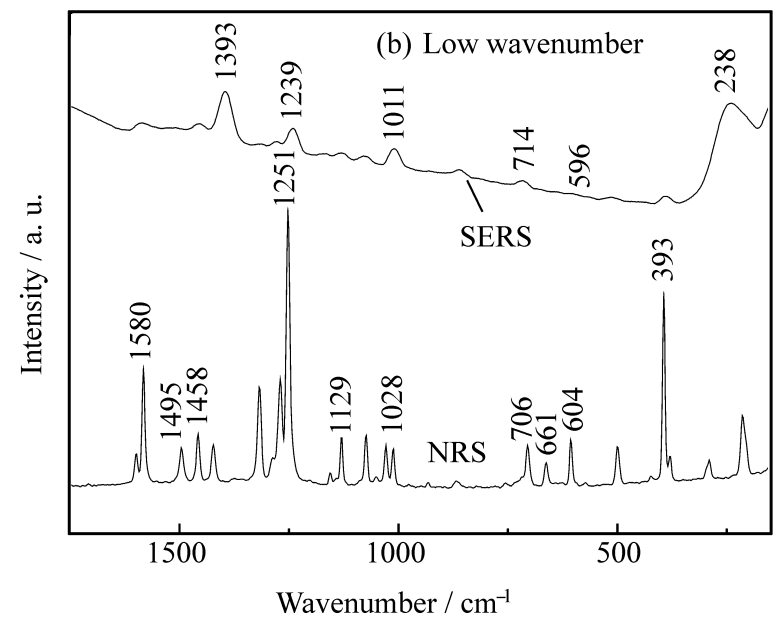


图3　MBT 的拉曼谱图

Fig.3　Raman spectroscopy of MBT and MBT film on Ag-CF

享，电子云密度相对较低，而　唑环外的取代基—SH 具有酸性[11]，在溶液中容易解离一个质子，生成在硫原子上带有一个负电荷的苯并　唑阴离子(MBT⁻)，虽然该硫原子上的一部分负电荷要通过共轭作用分散到　唑环上，但相比之下，其上的负电荷仍然比　唑环内硫原子的负电荷多得多，因此在银上吸附时，MBT 分子上取代基中的硫首先与带有部分正电荷的银表面进行作用，氢原子被置换掉，形成Ag—S 共价键。而且SERS 谱中，714 cm^{-1} 的 C_2S_3 振动模式和596 cm^{-1} 的 C_2S_{10} 振动模式比分子的相应振动模式分别蓝移和红移了8 cm^{-1}，这些现象均表明 MBT 是以环外S 和银作用的。

SERS 除了可判定分子的吸附方式外，还可根据对应峰的强弱来判断分子的吸附取向情况。在金属表面，1011 cm^{-1} 处苯环的呼吸振动相对于固体MBT 中的对应峰强度增大变宽了，由此可知 MBT 是以一定的角度倾斜吸附在金属表面。两谱图比较，最大的变化体现在高波数C—H 区域，如图3(a) 所示。3068 cm^{-1} 为苯环上　C—H 的伸缩

振动峰，在SERS 谱中强度大大减弱了，而且发生了红移，向低波数处移动了将近8 cm^{-1}。这可以由电磁增强表面选择定则[12]（垂直于基体金属表面的振动谱带能得到较大增强，而平行于基体金属表面的振动谱带能增强较小）得到解释，表明分子上的环与基底表面呈很小的角度，几乎是平躺在基底表面的。1580 cm^{-1} 处面内苯环骨架伸缩振动模式的减弱，还有1458 cm^{-1} 处面内 C—H 弯曲模式的减弱都进一步表明了分子环的接近平躺取向。

2.2.2 Ag-CF 基底上的BTA 自组装膜

图4 提供了苯并三氮唑（BTA）的正常拉曼谱（NRS）和在镀银炭纤维基底上的表面增强BTA 自组装膜的拉曼谱（SERS）。NRS 谱中，1389、1023 和783 cm^{-1} 三处的强峰均为三氮唑的杂环特征峰，而在SERS 谱中，三氮唑环对应的3 个特征峰均被减弱或消失，而且苯环上的C—H 伸缩振动峰完全消失（未显示），根据电磁增强表面选择定则，表明分子上的三氮唑环和苯环均是以完全平躺的方式吸附在银表面的。SERS 中242 cm^{-1} 处出现的新峰为Ag—N 伸缩振动模式，证明BTA 分子在银表面发生了化学吸附。

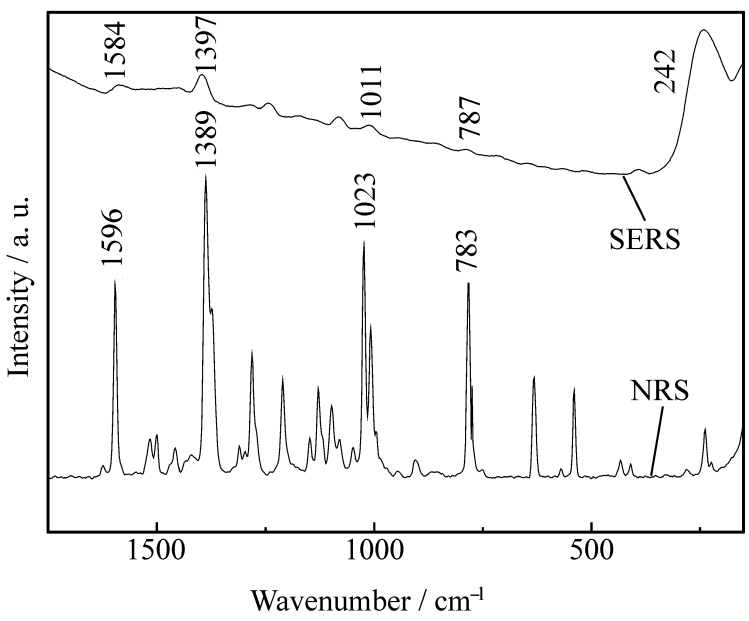


图4 BTA 的拉曼谱图

Fig.4 Raman spectroscopy of BTA and BTA film on Ag-CF

2.3 XPS 表征

图5 给出了两种自组装膜在镀银炭纤维基底上的XPS 全谱图。由图5 可见，炭纤维表面上覆盖有Ag、C、S 或N 元素。表1 分别给出了自组装膜的元素组成和含量，从两种自组装膜的碳元素含量来看，BTA 的碳含量高于 MBT 的，结合上述的拉曼分析，已获知BTA 在基底上的吸附是完全平躺的取向，而 MBT 与基底表面呈微小的倾角取向，因此，BTA 分子在炭纤维基底上有更大的覆盖度，致使碳的含量明显高于 MBT 的。需要引起注意的是，由前面的 AFM 分析，已经知道镀层均匀、致密，厚度为80 nm[9]，而XPS 测试样品表面的深度小于10 nm，因此，XPS 不可能检测到银基底下的炭纤维元素信息，碳的含量来自于自组装膜。

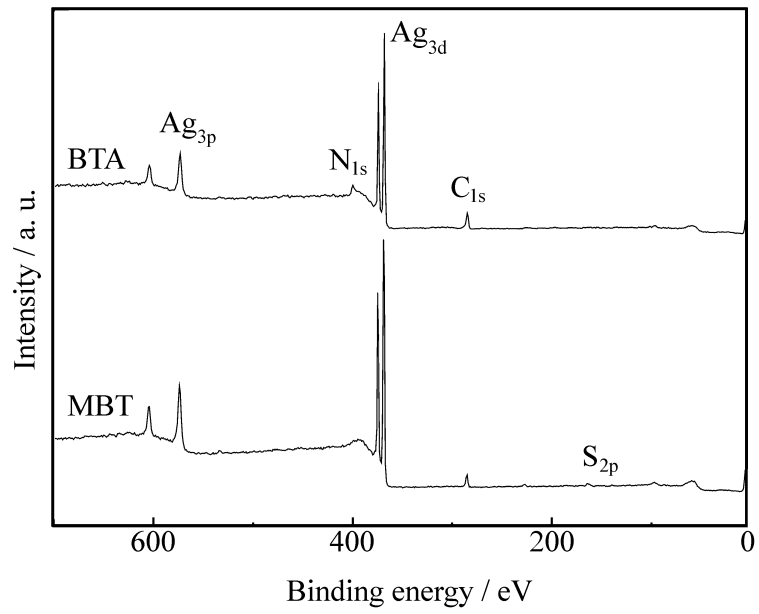


图5 MBT 和BTA 的XPS 全谱图

Fig.5 XPS total spectra of MBT and BTA adsorbed on the Ag-CF

表1 CF 经处理后表面元素组成和含量

Table 1 Element composition and contents on carbon fiber surface

Self-assembly films	Atomic fraction of element composition/ %			
	C	N	S	Ag
MBT	40.49	4.51	8.22	46.78
BTA	51.52	13.81		34.67

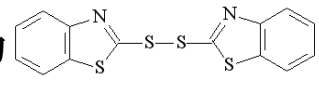
XPS 被广泛地用来表征吸附在金属基底上的S 元素的结合状态[13-15]，图6(a) 给出了 MBT 中 S_{2p} 峰的拟合谱图，拟合结果分出两组双峰，低结合能的双峰（161.5、162.9 eV）归属为 唑环外S 的 $S_{2p3/2}$ 和 $S_{2p1/2}$，此双峰是S 和Ag 发生化学结合的标志，由于银的电负性小，使得S 的结合能向低处位移，因此进一步证明了银基底上 MBT 的硫醇式的化学吸附。高结合能处的双峰（163.4、164.6 eV）归属为 唑环内的S 的 $S_{2p3/2}$ 和 $S_{2p1/2}$，该双峰的理论强度比为1∶1，实际比偏离理论比是在163.4 eV 处还有一氧化峰叠加所致[15]，MBT 的氧化物结构为  ，氧化的原因可能是暴露在空气中或是XPS 测试过程中激发光的诱导作用所致。

图6(b) 中BTA 的 N_{1s} 窄扫描谱显示了对称的

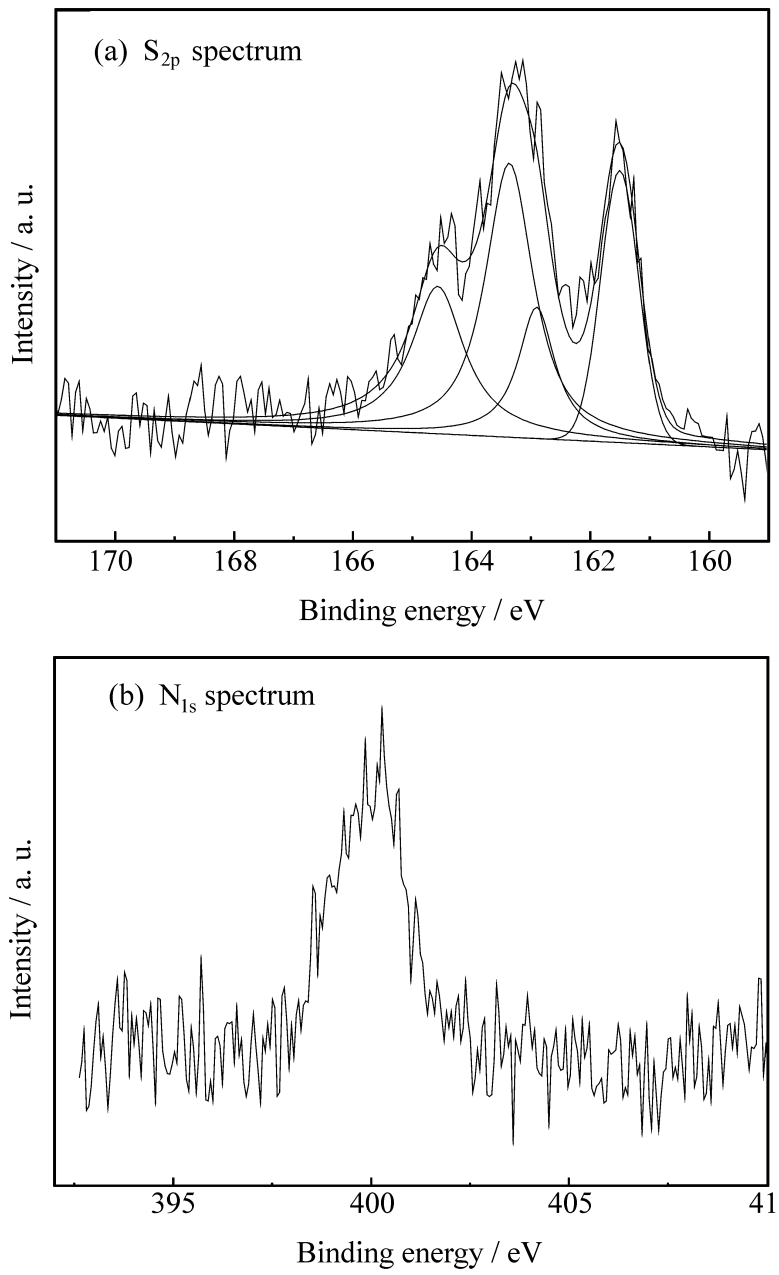


图6　MBT 自组装膜的 S_{2p} 拟合谱图和 BTA 的 N_{1s} 谱图

Fig.6　S_{2p} convolution spectrum in MBT films and N_{1s} spectrum in BTA films

N_{1s} 峰(399.8 eV)，结合能值的降低表明三氮唑环上氮原子与银表面有一定的作用。由于苯并三氮唑负离子为富电子的大π共轭体系，配位的氮原子与含有孤对电子的氮原子参与环的π电子共享，氮原子间化学环境几乎相同，因此在 N_{1s} 窄谱中只显示对称的 N_{1s} 单峰[16]。同时也表明BTA 在银表面可依靠2 个N 原子(1 位和3 位) 和Ag 的结合生成具有直线结构的BTA—Ag 配位聚合膜，见图7。

2.4　界面剪切强度测试

图8 提供了未处理和经改性处理的炭纤维/ 环氧微复合材料界面剪切强度。由图8 可见，炭纤维经镀银和组装处理后其复合材料的界面粘接性均得到了不同程度的改善。

未进行表面改性的炭纤维表面光滑，惰性大，和环氧树脂粘结性差，界面剪切强度仅为21.4 MPa。

经化学镀银后，炭纤维复合材料IFSS 为23.2 MPa，较未处理的提高8.4%。这可以由前面的

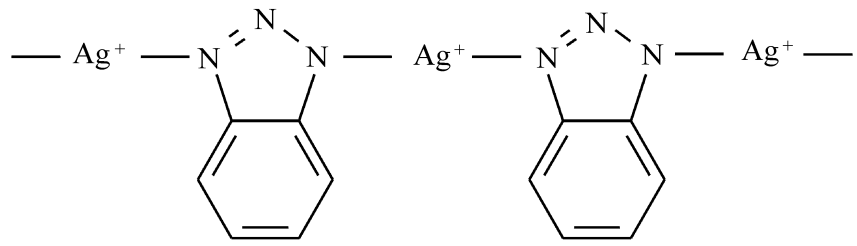


图7　BTA 在Ag-CF 上形成的配位聚合膜结构

Fig.7　Polymeric complex of BTA self-assembly film on Ag-plated carbon fiber surface

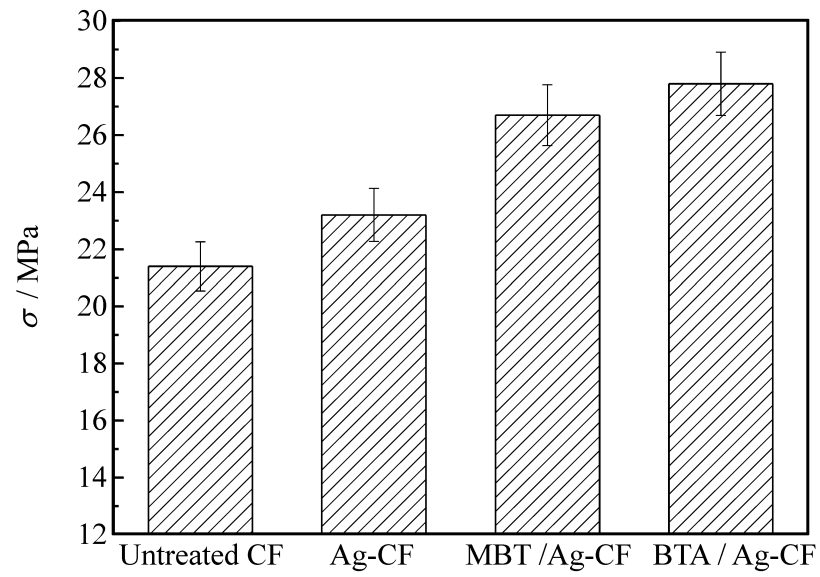


图8　处理方式对CF/ Epoxy 复合材料界面剪切强度的影响

Fig.8　The influence of fiber surface treatment on the IFSS of the CF/ Epoxy composites

AFM 形貌分析获得解释，由于处理后的炭纤维表面粗糙度变大，有利于提高树脂对纤维的浸润。另一方面，由于银颗粒的体积远小于具有交联网络结构的环氧的体积，银容易扩散和渗透进炭纤维的表面，相当于起到了空穴填料的作用，弥补了炭纤维的表面空隙和裂缝，从而减少了应力集中。

纤维表面经2 种芳杂环化合物(MBT，BTA) 自组装后，其复合材料的界面剪切强度分别为26.7、27.8 MPa，较未处理的分别提高了约25%、30%。界面粘合性能提高的原因可能是由于炭纤维上的自组装膜覆盖层具有的活性官能团能直接引发环氧树脂的开环交联，形成大量的界面化学键，从而大大提高了复合材料的界面剪切强度。由上述的SERS 和XPS 分析得知，2 种自组装膜在银表面上呈现略微不同的吸附取向，而且，BTA 在银上形成具有直线结构的配位聚合膜，因此相对来说，化学吸附的苯并三氮唑(BTA) 比化学吸附的2-巯基苯并　唑(MBT) 在炭纤维上有着更大的覆盖度和更好的致密性，从而导致BTA 比MBT 对界面粘结的改善更为显著一些。

3 结 论

(1) 用分子自组装技术改性炭纤维表面。通过SERS 和XPS 分析, 2 种含硫或含氮的芳杂环化合物(MBT, BTA) 均化学吸附在镀银炭纤维基底上, 并形成了接近平躺和完全平躺的吸附取向。

(2) MBT、BTA 两种组装分子改性炭纤维后其环氧复合材料的界面剪切强度分别提高约25 %、30 %, BTA 改性效果略好于 MBT, 由于BTA 在复合材料界面上有着更大的覆盖度和更好的致密性。

参考文献:

[1] 张学忠, 黄玉东, 王天玉. CF 表面低聚倍半硅氧烷涂层对复合材料界面性能影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1) :105 -111.
Zhang Xuezhong, Huang Yudong, Wang Tianyu. Influence of oligomeric silsesquioxane coatings treatment on the interfacial property of CF/ PAA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1) :105 -111.

[2] 傅宏俊, 黄玉东, 刘 丽. 碳纤维/ 聚芳基乙炔复合材料界面特性的原子力显微镜研究[J]. 复合材料学报, 2005, 22 (6) : 85 -90.
Fu Hongjun, Huang Yudong, Liu Li. Atomforce microscope study on interphase character of carbon fiber/ polyarylacetylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (6) : 85 -90.

[3] 张学群, 韦 钰. 新的分子组装技术——自组装成膜及其应用[J]. 东南大学学报, 1994, 24(5) : 1 -7.
Zhang Xuequn, Wei Yu. A new technique of molecular assembly ——Self-assembly films and its application[J]. Journal of Southeast University, 1994, 24(5) : 1 -7.

[4] Barrena E, Ocal C, Salmeron M. A comparative AFM study of the structural and frictional properties of mixed and single component films of alkanethiols on Au(111) [J]. Surf Sci, 2001, 482/ 485 : 1216-1221.

[5] 曾鹏举, 刘云圻, 胡文平. 分子自组装成膜技术[J]. 物理, 1999, 28(12) : 713 -719.
Zeng Pengju, Liu Yunqi, Hu Wenping, et al. Film-forming techniques of molecular self-assembly [J]. Physics, 1999, 28 (12) : 713 -719.

[6] Jin Q, Rodriguez J A, Li C Z, et al. Self-assembly of aromatic thiols on Au (111) [J]. Surf Sci, 1999, 425(1) : 101 -111.

[7] Cavalleri O, Hirstein A, Bucher J P, et al. Ordering processes at the decanethiol/ Au(111) interface [J]. Thin Solid Films, 1996, 285 : 392 -395.

[8] Schwartz P, Schreiber F, Eisenberger P, et al. Growth kinetics of decanethiol monolayers self-assembled on Au(111) by molecular beam deposition: An atomic beam diffraction study [J]. Surf Sci, 1999, 423(2/ 3) : 208 -224.

[9] He J M, Huang Y D. AFM characterization of interphase properties of silver-coated carbon fibre reinforced epoxy composites[J]. Polymer and Polymer Composites, 2006, 14(2) : 123-133.

[10] 李风亭, 张冰如. 2-巯基苯并 唑在铜表面的吸附状态[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(8) : 344 -348.
Li Fengting, Zhang Bingru. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface [J]. Corrosion and Protection, 2002, 23(8) : 344 -348.

[11] 刘春艳, 张振宗, 任新民. 苯并 唑类化合物在银电极表面上的SERS[J]. 物理化学学报, 1993, 9(4) : 533-537.
Liu Chunyan, Zhang Zhenzong, Ren Xinmin. SERS of benzothiazole compounds adsorbed on the silver electrode[J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 1993, 9(4) : 533 -537.

[12] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998: 78 -82.

[13] aiho T, Leiro J A, Heinonen M H. Photoelectron spectroscopy study of irradiation damage and metal-sulfur bonds of thiol on silver and copper surfaces [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005, 142(2) : 105 -112.

[14] aroline M W, Colin J B, Christopher G H. Benzenethiol adsorption on Au(111) studied by synchrotron ARUPS, HREELS and XPS [J]. Surf Sci, 1999, 425 : 195 -211.

[15] zargan R, Uhlig I, Wittstock G. New methods in floatation research-application of synchrotron radiation to investigation of adsorbates on modified galena surfaces [J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1/ 4) : 151 -161.

[16] 薛 奇, 陆 云. 粘接界面微观结构研究[J]. 粘接, 1999(增刊) : 9 -12.
Xue Qi, Lu Yun. Investigation on the microstructure of adhesion interface [J]. Adhesions, 1999(Supplement) : 9 -12.