复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0100-05

表面改性处理对气相生长碳纤维的微观结构影响

傅雅琴*[1]，俞来明[1]，韩春韶[1]，倪庆清[2]

（1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，杭州 310018；
2. 日本信州大学 纤维学部机能机械学科，日本上田 386－8567）

摘 要： 为了使气相生长碳纤维(VGCF)能更好地作为高分子基体的增强材料，采用双氧水和硝酸(H_2O_2 和 HNO_3)二步处理法、硅烷偶联剂处理法及 H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联剂处理的联用改性法分别对 VGCF 进行表面改性处理，研究表面改性对 VGCF 微观结构的影响。利用 AFM、FTIR、TG 和 XRD 比较分析了改性处理对 VGCF 的表面微观结构、官能团、热稳定性和晶格等的影响。结果表明：3 种处理方法对 VGCF 晶格无明显影响；H_2O_2 和 HNO_3 二步处理法能在纤维表面接枝羧基等含氧基团；硅烷偶联剂处理法能使纤维表面接枝硅氧烷低聚物；H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联剂处理联用改性 VGCF，能使其表面接枝上更多的硅氧烷低聚物，有利于提高 VGCF 与高分子材料的亲和性。

关键词： 硅烷偶联剂；气相生长碳纤维；微观结构；改性

中图分类号： TB321 **文献标志码：** A

Effects of surface modification on the microstructure of vapor grown carbon fiber

FU Yaqin*[1], YU Laiming[1], HAN Chunshao[1], NI Qingqing[2]

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Department of Functional Machinery and Mechanics Shinshu University, Japan 386－8567)

Abstract: For the better utilization of vapor grown carbon fiber (VGCF) as the reinforcing material in polymer matrix composites, the VGCF surface was modified by three methods, the two-step treatment with hydrogen peroxide and concentrated nitric acid, treatment with the silane coupling agent, and the treatment with hydrogen peroxide and concentrated nitric acid combined with the silane coupling agent, respectively. The effects of surface modification on the microstructure of VGCF were studied and comparatively analyzed by AFM, FTIR, TG and XRD. The results show that the three modification methods have no significant effect on the crystal lattice of VGCF. Oxygen-containing groups such as carboxyl groups can be grafted onto the surface of VGCF through the two-step treatment with hydrogen peroxide and concentrated nitric acid. And siloxane oligomer can be grafted on the surface of VGCF through the modification with silane coupling agent. More siloxane oligomers can be grafted onto the surface of VGCF by the treatment with hydrogen peroxide and concentrated nitric acid combined with the silane coupling agent, which may be of great benefit to the improvement of the compatibility between VGCF and polymer matrix materials.

Keywords: silane coupling agent; vapor grown carbon fiber; microstructure; modification

随着现代工业的飞速发展，碳纤维的需求量也日益增加。但由于原料价格等因素，影响了碳纤维的应用范围。VGCF 是一种新型的碳纤维，其低廉的成本和特殊的性质，使国内外在这方面的研究非常活跃。VGCF 是用低分子气态烃类在高温下与过渡金属(Fe、Ni 等)接触时通过催化作用从气相直接生长出来的[1-2]。由于其特殊的生长机制，使 VGCF 形成 2 种具有不同形貌的分区，即内部规整有序的层状类似年轮的结构和外部热解碳沉积形成的平行于纤维轴向的高度石墨化 CVD 碳层。其具有低密度、高强度、高导热导电、化学稳定性等优良性能，因此常用于与高聚物复合，制备高分子基

收稿日期： 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2008-12-22
基金项目： 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)
通讯作者： 傅雅琴，教授，博士生导师，主要从事功能复合材料的研究 E-mail：fyq01@zstu.edu.cn

体复合材料[3-4]。

由于未经处理的 VGCF 表面热解碳叠层具有较强的惰性，影响其与聚合物基体的结合性能。而复合材料的性能不仅取决于组分(纤维和基体)的物理性能，还取决于 2 种不同组分的界面性能。增强材料是否有效取决于增强材料与基体的界面结合能力，特别是对于短纤维类。因此，为了制备性能良好的 VGCF 增强的聚合物基复合材料，必须对 VGCF 的表面进行改性处理等。由于材料的结构决定材料的性能，因此，研究改性处理对微观结构的影响，无疑将为 VGCF 的表面改性提供指导。表面改性处理的方法有很多，如化学偶联剂处理、电化学改性法和表面涂层法等[5-6]。本研究采用了 $H_2O_2-HNO_3$ 二步处理法、硅烷偶联改性处理法及 $H_2O_2-HNO_3$ 处理和硅烷偶联改性连用处理法分别对 VGCF 进行表面改性处理，研究表面改性对 VGCF 微观结构的影响，以期为制备高性能的 VGCF 增强的复合材料提供参考。

1 实验部分

1.1 原 料

VGCF，纤维直径 150 nm，纤维长度 10～20 μm，表观密度 0.04 g/cm^3，日本昭和电工炭事务部生产；硅烷偶联剂 KH－550，主要成分为 γ-氨丙基-三乙氧基硅烷，分子式为 $(CH_3CH_2O)_3SiCH_2—CH_2CH_2NH_2$，分子量为 221，杭州沸点化工有限公司；30％的双氧水(分析纯，无锡市展望化工试剂有限公司)；65％～68％的浓硝酸(分析纯，无锡市展望化工试剂有限公司)；无水乙醇(分析纯，上海申翔化工试剂有限公司)。

1.2 VGCF 的表面改性处理

1.2.1 VGCF 的清洗

把 10 mg 的 VGCF 放入 20 mL 的无水乙醇中，经过 SY3100DH 超声波振荡 2 h，使 VGCF 在无水乙醇中得到充分清洗；再过滤，将 VGCF 放入真空干燥箱中，80℃干燥 24 h，待用；并将该试样作为参照样。

1.2.2 VGCF 的 H_2O_2 和 HNO_3 处理

把已清洗过的 500 mg VGCF 加到 300 mL 的 30％双氧水中，在 108℃油浴回流 2 h，过滤，去离子水清洗；再把 VGCF 放到 300 mL 65％～68％的浓硝酸中，在 115℃油浴回流 12 h，过滤，去离子水清洗；100℃真空干燥 24 h，待用。

1.2.3 VGCF 的硅烷偶联剂改性

首先配制 1.0 wt％的硅烷偶联剂无水乙醇溶液；然后将已清洗过的 10 mg VGCF 加到 20 mL 的硅烷偶联剂醇溶液中，用盐酸调节 pH 在 5～6 之间，在 60～65℃超声波振荡 6 h 后，过滤，用无水乙醇清洗；80℃真空干燥 24 h，待用。

1.2.4 VGCF 的 H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联剂改性

按照 1.2.2 方法对 VGCF 进行 H_2O_2 和 HNO_3 处理，然后按照 1.2.3 方法对 VGCF 进行硅烷偶联剂处理，待用。

1.3 微观结构与热性能测试

采用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪对改性前后 VGCF 表面官能团进行表征，用 KBr 作压片，扫描范围是 500～4000 cm^{-1}；使用 Pyris1 型热重分析仪分析各处理法对 VGCF 的热重影响。测试条件为：升温速率为 30℃/min，在氮气气氛中进行，保温时间为 1 min，自然冷却；采用 D8－Discover 型 X 射线衍射仪(XRD)进行 VGCF 晶格测试，该设备采用 CuK_α(λ＝1.540562 Å)作为 X 光源，管电压为 40 kV，管电流为 35 mA，2θ 的扫描范围为 10°～90°，扫描速度是 10°/min；用 XE－100E 型原子力显微镜(AFM)对 VGCF 表面微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 VGCF 的表面官能团分析

图 1 是 VGCF 在不同条件下处理后得到的 FTIR 图谱。图 1 的 a 曲线是参照样的 VGCF 的 FTIR 图谱，3434 cm^{-1}和 1384 cm^{-1}是由 VGCF 表面及周围空气水分的—OH 伸缩振动的特征峰[7]，1635 cm^{-1}和 1564 cm^{-1}分别是 VGCF 表面碳环结构上 C═C 和芳环的伸缩振动的特征峰[8]，1000～1300 cm^{-1}是 C—C 骨架振动特征峰。图 1 的 b 曲线是 H_2O_2 和 HNO_3 处理的 VGCF 的 FTIR 图谱，1722 cm^{-1}出现了新的吸收峰，此处的吸收峰已经被较多的研究者证明为羧基或羧酸酐上的 C═O 伸缩振动；同时 1384 cm^{-1}(C—O)、1136 cm^{-1}(C—O)处特征峰变宽、变强。可以推断 VGCF 经过双氧水和浓硝酸改性后，VGCF 表面上接枝了羧基等含氧基团。图 1 的 c 曲线是参照样经过硅烷偶联剂处理后的 FTIR 图谱，与图 1 的 a 曲线比较，1035 cm^{-1}出现了新的特征峰，1136 cm^{-1}处特征峰的峰宽明显加强。可以判断 VGCF 经过硅烷偶联

剂[$(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$]处理后，纤维表面接枝了硅氧烷低聚物，Si—O—Si 伸缩振动引起了 1035 cm^{-1}的特征峰[9]，同时 Si—C 伸缩振动使 1136 cm^{-1}处特征峰的峰宽明显变宽、变强。从理论上分析[10]，3295 cm^{-1}处会出现 N—H 的特征峰，但因为在 3434 cm^{-1}处的 O—H 太强覆盖了 N—H 的特征峰。图 1 的 d 曲线是参照样 VGCF 先经 H_2O_2 和 HNO_3 二步处理后再用硅烷偶联剂处理的 FTIR 图谱。与 b 曲线相比，1635 cm^{-1}的特征峰变宽，且 1722 cm^{-1}处的特征峰消失了。认为 VGCF 经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理后，纤维表面产生一些羧基(—COOH)；再经过硅烷偶联剂处理后，纤维表面的羧基与偶联剂发生化学反应，—COOH 基团转为酰胺键，原来—COOH 基团上 C═O 在 1722 cm^{-1}处的特征峰向低波数移动，与 1635 cm^{-1}特征峰相遇，使得 1635 cm^{-1}特征峰变强，同时 1722 cm^{-1}处的特征峰消失。

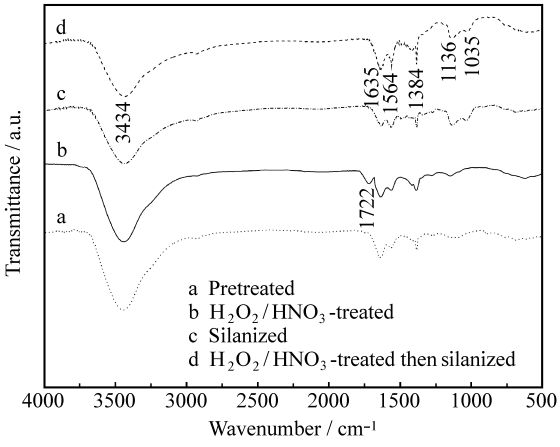

图 1　VGCF 的 FTIR 图谱

Fig. 1　FTIR curves of VGCF

2.2　VGCF 的表面官能团含量分析

为了观察 VGCF 经过处理后表面的官能团含量的变化，对 VGCF 进行了热失重分析。

图 2 是试样的热失重(TG)曲线图。图 2 的 b 曲线是 H_2O_2 和 HNO_3 处理的 VGCF 的 TG 曲线，在考察的温度范围内失重量明显高于参照样的 VGCF(图 2 的 a 曲线)，这主要是由于经过高温处理后 VGCF 的结构呈典型的石墨结构，高度有序的石墨层沿轴向平行排列，因此其结构十分稳定，参照样的热失重很小。但经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理后，得到的表面的含氧官能团则容易在高温时脱离，从而使样品的热失重增加。图 2 的 c 曲线是硅烷处理的 VGCF 的 TG 曲线，图 2 的 d 曲线是先经 H_2O_2/HNO_3 处理后再偶联改性 VGCF 的 TG 曲线。改性后的 VGCF 能接枝一定量的基团，随着温度的升高，表面接枝的基团或硅氧烷低聚与本体结合的化学键会破坏，从而使样品产生重量损失。

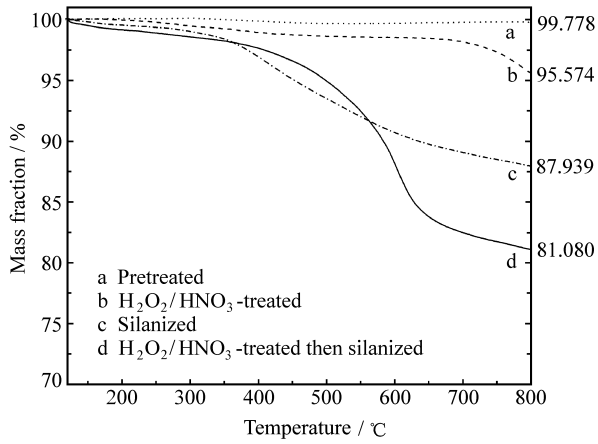

图 2　VGCF 的 TG 曲线

Fig. 2　TG curves of VGCF

样品的热失重率 $\gamma=(W_0-W)/W_0$。其中：W_0 为升温前的原始重量；W 为升温后的重量。通过计算得到：在 800℃，参照样 VGCF 的热失重率为 0.22%，经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理后的 VGCF 的热失重率是 4.42%，经过硅烷偶联剂处理后的 VGCF 的热失重率是 12.06%，先经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联剂处理的 VGCF 的热失重率是 18.92%。经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理 VGCF 的热失重率与经过硅烷偶联剂处理 VGCF 的热失重率之和 16.48%小于先经过酸处理再用硅烷偶联剂处理的 VGCF 的热失重率 18.92%，这主要是由于 H_2O_2 和 HNO_3 处理后，VGCF 表面的羧基等含氧基团增加，使硅烷偶联剂更容易接枝到 VGCF 表面。

Kim Jang-Kyo 等人研究了多壁纳米碳管的硅烷偶联过程[11-12]，认为硅烷偶联剂首先与去离子水发生水解，使 Si—X 转化为 Si—OH，进而脱水缩合而成低聚物，同时低聚物上的—OH 与纤维表面产生羟基，在受热条件下发生脱水反应，使低聚物覆盖在纤维表面。这个过程可以表述为图 3(a)。图 3(b)是本研究的方法，先经 H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联改性，可以使 VGCF 表面原来少量的羟基被氧化并产生了一些新的羧基。热处理过程中，失重的主要是接枝在 VGCF 纤维表面的基团

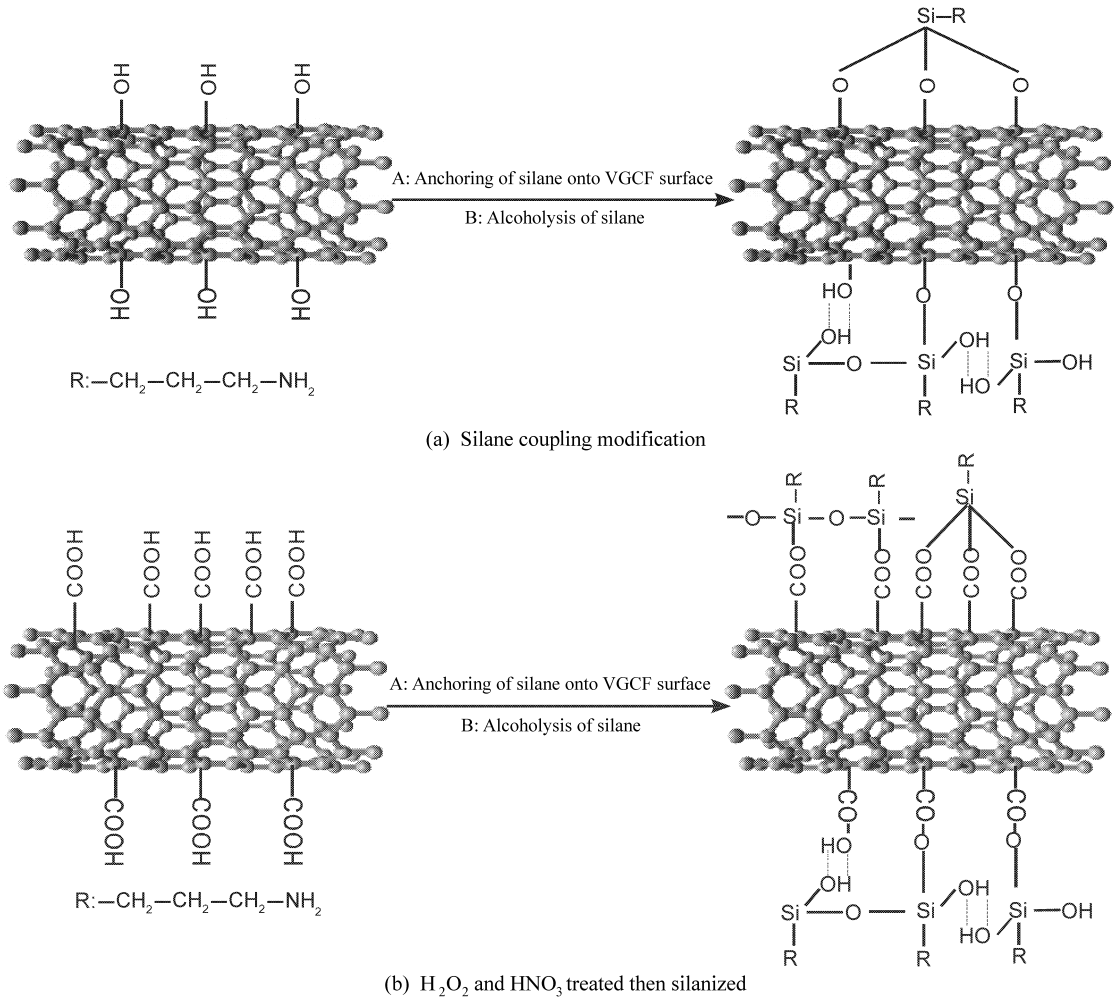

图 3　VGCF 改性过程的模拟图

Fig. 3　Schema of modified process of VGCF

（包括硅氧烷低聚物），对 VGCF 本体基本不破坏。

2.3　VGCF 的形态结构分析

VGCF 经过处理后，表面会发生一些细微的变化。图 4 是 VGCF 在不同条件下处理后得到的 AFM 图谱。从图 4(a)中可以看出，未处理的 VGCF，纤维表面比较光滑，无明显瑕疵。图 4(b)是 H_2O_2 和 HNO_3 处理后的 VGCF 的 AFM 图谱，在 H_2O_2 和 HNO_3 的作用下，纤维表面有所变化，没有原来那么光滑，表面出现一些微小的凹槽，这主要是由于 VGCF 的外层为热解碳沉积形成的无序高度石墨化的 CVD 碳层，但热解碳在沉积的过程中会有少量的缺陷部分，而 H_2O_2 和 HNO_3 处理的氧化过程主要在这些缺陷部位发生。图 4(c)是硅烷处理的 VGCF 的 AFM 图谱，处理后的纤维表面能看到一层较薄的物质覆盖在纤维表面，这是硅氧烷低聚物[12]。图 4(d)是先经 H_2O_2 和 HNO_3 处理后再用硅烷偶联改性 VGCF 的 AFM 图谱。从图 4(d)可以看出，纤维表面的粗糙程度比图 4(a)～4(c)有所增加，表面的微小凹槽更加明显，且也能观察到一层较薄的物质覆盖在纤维表面，这是硅氧烷低聚物[13]。另外也发现，在 AFM 图谱中，纤维的直径在 500 nm 左右，这主要是由于 AFM 的针尖放大效应造成的。如果要获得真实的形貌，应该采用合适的方法去卷积。如果利用常用的硬球模型去卷积计算，得到的结果与厂家提供的 150 nm 相差不大。

2.4　VGCF 晶格分析

图 5 是 VGCF 在不同条件下处理后得到的 XRD 图谱。从图 5 中可以看出，在 $2\theta=26.13°$处有个很强的衍射峰，这是石墨层状结构(002)的衍射峰，呈现明显的石墨晶体特征，它相应的晶面间距离 d 为 0.340 nm，比一般石墨层状结构(002)峰 0.336 nm大；另外的 2 个比较微弱的峰，分别出现在 2θ 为 43.38°和 54.16°处，这归因于 VGCF 在生长过程中的残留下了微量的催化剂晶体[14]。比较

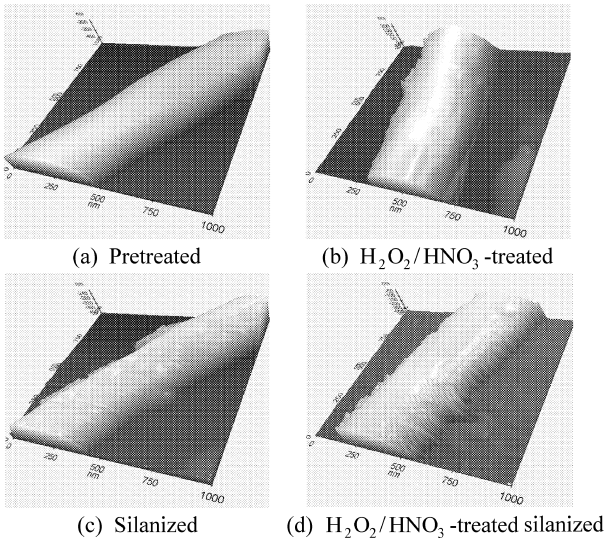

图 4　VGCF 的 AFM 图谱

Fig. 4　AFM photographs of VGCF

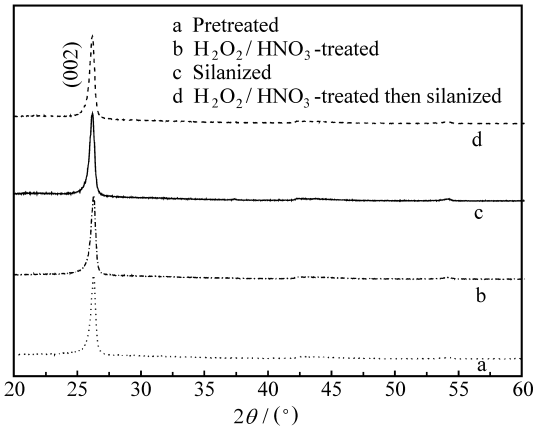

图 5　VGCF 的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD curves of VGCF

图 5 中的 4 条曲线，(002)主峰位置和强度都无明显变化，VGCF 分别经过 H_2O_2 和 HNO_3 处理和硅烷偶联改性处理及 H_2O_2 和 HNO_3 处理与硅烷偶联改性联用处理后，纤维的石墨层状晶体结构无明显影响。

3　结　论

(1) 分别对 VGCF 表面进行 H_2O_2 和 HNO_3 二步处理、硅烷偶联剂处理、H_2O_2 和 HNO_3 处理与硅烷偶联剂联用处理。各表面处理法对 VGCF 的晶格无明显影响。

(2) VGCF 经过表面处理后，纤维表面的粗糙度有所增加。其中 $H_2O_2-HNO_3$ 处理和硅烷偶联剂联用处理增加的纤维表面粗糙度较其他 2 种处理方法更加明显，此方法更适合用于 VGCF 的表面处理。

(3) $H_2O_2-HNO_3$ 二步处理法能增加纤维表面的羧基等含氧基团；硅烷偶联改性处理法能使纤维表面接枝硅氧烷低聚物；$H_2O_2-HNO_3$ 二步处理和硅烷偶联改性连用处理法，能使 VGCF 表面接枝上更多的硅氧烷低聚物，有利于其与高分子树脂的结合。

参考文献：

[1] Zou J Z, Zeng X R, Xiong X B, et al. Preparation of vapor grown carbon fibers by microwave pyrolysis chemical vapor deposition [J]. Carbon, 2007, 45(4): 828-832.

[2] Park S J, Lee D G. Performance improvement of micron-sized fibrous metal filters by direct growth of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2006, 44(10): 1930-1935.

[3] Takahashi T, Murayama T, Higuchi A, et al. Aligning vapor-grown carbon fibers in polydimethylsiloxane using dc electric or magnetic field [J]. Carbon, 2006, 44(7): 1180-1188.

[4] Zhang C, Wu H F, Ma C A, et al. Effect of vapor grown carbon fiber on non-isothermal crystallization kinetics of HDPE/PMMA blend [J]. Materials Letters, 2006, 60(8): 1054-1058.

[5] 郭云霞，刘　杰，梁节英. 电化学改性对 PAN 基碳纤维表面状态的影响 [J]. 复合材料学报，2005，22(3)：49-54.
Guo Yunxia, Liu Jie, Liang Jieying. Effect of electrochemical modification on the surface state of PAN-based carbon fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 49-54.

[6] 曹海琳，黄玉东，张志谦，等. 磷酸盐溶液中碳纤维表面电化学改性 [J]. 复合材料学报，2004，21(3)：28-32.
Cao Hailin, Huang Yudong, Zhang Zhiqian, et al. Electrochemical treatment of carbon fibers in aqueous phosphate [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(3): 28-32.

[7] Chen Y H, Lin A, Gan F X. Improvement of polyacrylate coating by filling modified nano-TiO_2 [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(24): 8635-8640.

[8] 苏克曼，潘铁英，张玉兰. 波谱解析法 [M]. 上海：华南理工大学出版社，2002：80-132.
Su Keman, Pan Tieying, Zhang Yulan. Spectroscopy analytical method [M]. Shanghai: South China University of Technology Press, 2002: 80-132.

[9] Wan T, Hu Z W, Ma X L, et al. Synthesis of silane monomer-modified styrene-acrylate microemulsion coatings by photopolymerization [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62(2): 219-225.

[10] Shi J, Wang Y, Gao Y, et al. Effects of coupling agents on the impact fracture behaviors of T-ZnO_W/PA6 composites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(6): 1338-1347.

[11] Sham M L, Kim J K. Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments [J]. Carbon, 2006, 44(4): 768-777.

[12] Ma P C, Kim J K, Tang B Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3232-3238.

[13] Iijima M, Tsukada M, Kamiya H. Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 305(2): 315-323.

[14] Xu B S, Zhang C Y, Yang Y Z, et al. $FeCl_3$-catalyzed growth of vapor-grown carbon fibers from deoiled asphalt [J]. New Carbon Materials, 2007, 22(3): 193-198.