

## 碳纤维表面处理技术研究进展

周雪松, 王亚东, 匡培东, 蒋爱云\*, 张保丰

(黄河科技学院 机械工程学院, 河南 郑州 450063)

**摘 要:** 介绍了在碳纤维增强树脂基复合材料中常用的碳纤维表面处理技术, 以及不同处理方式对碳纤维力学性能及其增强的聚合物复合材料力学性能的影响。比较了各种表面处理技术的优缺点, 并分析了碳纤维表面处理技术的发展趋势。目前, 碳纤维的表面处理技术主要有电化学氧化法、偶联剂涂层处理、气相氧化法、液相氧化法和等离子体处理, 其中, 气相氧化法是目前比较常用的方法, 电化学氧化法是目前唯一能够在碳纤维制备时可在线连续运行的技术, 且经电化学氧化处理过的碳纤维增强树脂基复合材料的整体性能均得到提高。采用碳纳米管和石墨烯等碳纳米材料对碳纤维进行表面处理已成为新的研究热点, 碳纤维表面处理的低成本化、绿色化和连续生产化将是今后的重点研究方向。

**关键词:** 碳纤维 增强复合材料 表面处理 电化学氧化 气相氧化

**中图分类号:** TQ342+.742 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0042(2019)04-0072-04

碳纤维(CF)具有质轻、高强度、高模量、耐腐蚀、耐疲劳、耐高温、导热、散热性好和热膨胀系数小等特点<sup>[1]</sup>, 经常用作复合材料的增强体。一般CF增强树脂基复合材料(CFRP)的抗拉强度都在3 500 MPa以上, 是钢的7~9倍, 抗拉弹性模量为23~43 GPa, 亦高于钢。因此, CF增强树脂基复合材料广泛应用于体育器械、纺织、化工机械及医学等领域。

在飞机和汽车上, 越来越多地使用CF替代金属, 目的是减轻质量、改善燃效性能<sup>[2]</sup>。随着火箭、宇航及航空等尖端科学技术的需要, 对CF增强树脂基复合材料的技术性能要求日益严苛, 但是, CF表面化学性呈惰性, 缺少具有活性的官能团, 所以使用未经任何处理的CF制备复合材料, 纤维无法与基体紧密地结合, 基体的负载也就不能有效地传递到纤维上, CF的优异性能得不到充分的发挥, 极大地限制了复合材料整体力学性能的提高。因此, 必须对CF进行表面处理, 用处理过的CF增强树脂基复合材料, 可以提高其性能, 满足某些科学领域对其性能的综合要求。对CF表面进行处理, 提升纤维与基体的结合度, 充分发挥纤维的增强体作用, 对提升复合材料性能具有重大的意义<sup>[3]</sup>。

作者主要对电化学氧化法、偶联剂涂层处理、气相氧化法、液相氧化法和等离子体处理改性方法及其优缺点进行了综述, 并简单列举了几种目前CF表面处理领域的热点技术, 对今后的发展

趋势进行了展望。

## 1 CF的表面处理技术

对CF进行表面处理的主要目标有以下几点: (1) 对CF表面造成刻蚀, 形成微孔或刻蚀沟槽; (2) 在CF表面引入极性基团或活性反应官能团; (3) 形成与基体树脂间粘附力强的中间层; (4) 从类石墨结构改性为碳链状结构以增加表面能<sup>[4]</sup>。由于CF具有特殊的表面结构, 众多研究者提出了很多CF的表面处理方法, 概括起来可以分为电化学氧化法、偶联剂涂层处理、气相氧化法、液相氧化法和等离子处理。

### 1.1 电化学氧化法

电化学氧化是利用CF的导电性能, 以CF为阳极, 石墨、铜板或镍板等为阴极, 在直流电场的作用下, 以不同的酸碱盐的溶液作为电解液, 对CF进行表面处理的方法。表面电化学氧化处理的作用为逐层氧化刻蚀与官能团变化的复合作用过程<sup>[5]</sup>。董广雨等<sup>[6]</sup>以质量分数5%碳酸氢铵溶液为电解液, 电解时间80 s, 电流强度40 mA, 电解温度为55℃, 对连续碳纤维(CCF)进行电化学氧化处理; 处理后的CCF表面轴向沟壑变得较宽

收稿日期: 2018-12-29; 修改稿收到日期: 2019-05-25。

作者简介: 周雪松(1997—), 男, 本科, 研究方向为聚合物基复合材料。E-mail: 1046384243@qq.com。

基金项目: 河南省科技攻关项目(162102210328); 黄河科技学院大学生创新创业训练计划项目(2018QXSCXCXY033)。

\* 通信联系人。E-mail: 5350294@qq.com。

较深,提高了CCF在环氧树脂基体中的润湿性和浸渍效果,使得其复合材料的性能有所提升。张艳霞等<sup>[7]</sup>采用碳酸氢铵做电解液,电压为22 V对CF进行电化学氧化处理,处理后的CF表面增加了含氧官能团,这些官能团的引入提高了CF和聚酰胺66的基体结合强度。钱鑫等<sup>[8]</sup>利用阳极氧化技术对聚丙烯腈(PAN)基CF进行电化学氧化处理,处理后的PAN基CF的总表面能提高到83.3 mN/m,与高温碳化后纤维表面能相比提高了123%;在低电流强度的阳极氧化处理后,PAN基CF的拉伸强度也有所提高,在电流强度为17 A时,复合材料的层间剪切强度由处理前的48.0 MPa提高到89.3 MPa。郭云霞等<sup>[9]</sup>采用新型电化学表面处理设备,以质量分数10%的碳酸氢铵溶液为电解液,对PAN基CF进行连续化的表面处理,发现处理后的CF表面含碳(C)量降低了10%~12%,含氧(O)量提高75%~86%,CF表面羟基和羧基明显增加;随着处理时间的增加,CF/树脂复合材料层间剪切强度呈现先下降后上升的变化趋势,但是相对于未处理的CF/树脂复合材料层间剪切强度均有提高。

### 1.2 偶联剂涂层处理

偶联剂是一类具有两种不同性质官能团的物质,其分子结构的特点是:一部分是亲无机物的基团,可与无机填充剂或增强材料作用;另一部分是亲有机物的基团,可与合成树脂作用。张雪等<sup>[10]</sup>用氨基硅偶联剂对CF进行表面处理,发现处理后的CF表面活性官能团数目增加,弯曲强度、弯曲模量及冲击强度均得到了提高。李坤鹏<sup>[11]</sup>用硅烷偶联剂KH-550对CF进行改性处理,发现经处理后的CF抗张指数提高了91.38%。邱洪峰等<sup>[12]</sup>先用浓硫酸/浓硝酸混合酸对CF进行表面氧化处理得到氧化碳纤维(OCF),再利用偶联剂KH-570与OCF进一步反应得到KH-570接枝改性CF(KCF),随后将其应用于乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)复合泡沫材料中,发现KCF表面无序度增加,使得其表面粗糙度提高,比表面积增大,改善了CF与EVA基体之间的浸润性和粘结性,从而使复合泡沫材料的力学性能得到提高。

### 1.3 气相氧化法

气相氧化法是采用热空气、氧气( $O_2$ )、二氧化碳( $CO_2$ )、臭氧( $O_3$ )等气体为介质对CF进行氧化处理,处理后CF比表面积和表面粗糙度增加,表面含氧官能团的种类和数量也有所增加,从

而提高CF增强复合材料的综合力学性能。郝建秀等<sup>[13]</sup>用热空气对CF进行氧化处理,处理后的短切CF-木粉/高密度聚乙烯(SCF-WF/HDPE)复合材料相对于未添加CF的WF/HDPE复合材料,拉伸强度提高了34.5%,拉伸模量提高了43.4%,弯曲强度提高了23%,弯曲模量提高了30%,冲击强度提高了54.7%,蠕变下降了10%。王影<sup>[14]</sup>用 $O_3$ 处理CF,处理后的CF表面粗糙度增加,表面的O元素和含氧极性官能团的相对含量增加;用 $O_3$ 处理后的CF来增强氰酸酯树脂(CE)基体,制备CF/CE复合材料,复合材料层间剪切强度达到62.91 MPa,比未处理的提高了32.65%。

### 1.4 液相氧化法

液相氧化法是以浓硝酸、浓硫酸、过氧化氢等氧化剂与CF长时间接触,在纤维表面形成羧基、羟基等基团,增强与树脂的结合力。宋晨晨<sup>[15]</sup>对CF表面进行硝酸处理后用于增强聚偏氟乙烯(PVDF),在添加处理后的CF质量分数为30%时,相对处理前复合材料弯曲强度和模量分别提高125%和439%。刘晓军等<sup>[16]</sup>用硝酸在恒温水浴加热条件下对短切CF进行刻蚀,经过处理后的CF表面C元素含量相对未处理的降低了3.6%,而O元素和氮(N)元素含量则分别提高了14.6%和4.4%;制备的3D打印聚乳酸(PLA)/硝酸处理CF试件的拉伸强度为56.39 MPa,相对于3D打印PLA/未处理CF试件提高了9.6%,弯曲强度提高了7.8%,冲击强度提高了13.1%。乔允允等<sup>[17]</sup>在温度为85℃下,用硝酸溶液处理CF平纹织物,处理后的CF表面含氧官能团增加,有利于CF与聚苯硫醚(PPS)的结合,采用经过20 min硝酸处理的CF平纹织物制备的CF/PPS复合材料拉伸强度可达635 MPa。杜巍峰等<sup>[18]</sup>通过高锰酸钾( $KMnO_4$ )、磷酸氢二铵( $(NH_4)_2HPO_4$ )和浓硝酸分别对PAN基CF(T300)进行表面改性,以聚醚醚酮(PEEK)为基体,制备CF/PEEK复合材料;经过处理后的CF表面不饱和C原子的数量和无序度增加,改善了CF和PEEK基体之间的界面粘结性能,进而提高了CF/PEEK复合材料的力学性能。易增博等<sup>[19]</sup>用浓硝酸浸泡CF,对其进行氧化处理,处理后的CF表面出现均匀密集的沟壑,粗糙度提高,表面O/C比例升高;处理后的CF增强的环氧树脂复合材料的拉伸强度和弯曲强度都得到提高。

### 1.5 等离子体处理

等离子处理是指用放电、高频电磁振荡、冲击波及高能辐射等方法使惰性气体或含氧气体产生等离子体,对材料的表面进行处理。LIU Z 等<sup>[20]</sup>使用空气等离子体处理后的 CF 与双马来酰亚胺(BMI)热固性树脂形成复合材料,发现当 CF 的处理时间在 900 s 时复合材料的层间剪切强度最大值达 130.6 MPa,而未经处理的 CF 复合材料的层间剪切强度只有 108 MPa。张成等<sup>[21]</sup>采用低温等离子体法对 CF 表面进行处理,处理后的 CF 表面极性官能团含量明显提高,另外,处理后的 CF 表面出现较深的沟槽,被刻蚀沟槽中有一些突起,提高了与树脂之间的接触面积。李伟等<sup>[22]</sup>采用低温氧等离子体处理 CF,处理后的 CF 表面活性含氧基团含量和粗糙度都得到提高;CF 在 200 W 的等离子体功率下处理 12.5 min 时,CF 增强含酚酞侧基的聚芳醚酮(PEK-C)复合材料的层间剪切强度和弯曲强度比未处理的 CF 增强 PEK-C 复合材料分别提高了 18.15% 和 12.88%。程燕婷等<sup>[23]</sup>以 CF(T300)为原料,在空气条件下采用低温等离子体技术对 CF 进行表面改性,处理后的 CF 表面引入了新官能团,表面粗糙度增加,提高了 CF 和树脂基体的界面粘结。

### 2 CF 表面处理技术的优缺点及发展趋势

在电化学氧化表面处理中,由于细晶化和氧化刻蚀的作用,CF 表面和树脂基体间的薄弱环节减少,使 CF 增强的树脂基复合材料层间剪切强度提高,并且这种方法操作起来相对简单,进行表面处理时处理环境比较容易控制,可连续化在线操作;但是,这种方法会使 CF 的拉伸强度受到影响或折损<sup>[24]</sup>。在用偶联剂涂层处理 CF 时,一般使用最多的就是硅烷偶联剂,硅烷偶联剂可以让两种性能差异很大的材料界面偶联起来,以提高复合材料的性能,从而获得性能优异的新型复合材料<sup>[25]</sup>;但是,在选择硅烷偶联剂时,一般要求选择的硅烷偶联剂必须带有能与基体树脂起反应的基团,所以不同的树脂基体必须选择相应的硅烷偶联剂,从而增加了处理过程中的复杂性和限制性。气相氧化法一般使用空气或 O<sub>3</sub> 对 CF 进行氧化处理,没有污染排放,处理绿色化,而且设备简单,成本较低,是目前比较常用的一种方法。液相氧化处理可消除 CF 表面裂纹或使裂纹尖端钝化,从而提高其拉伸强度;但是,由于液相氧化处

理过程中经常要使用到浓硝酸,而浓硝酸具有腐蚀性从而使该方法带有一定的危险性;另外,用这种方法处理 CF 需要特别注意浓硝酸处理的时间,太低会使复合材料达不到预期性能要求,太高会使 CF 表面产生刻蚀斑,导致拉伸强度下降。等离子体处理 CF 最常用的是低温等离子体技术,该技术是一种干式工艺,具有节能、无公害、处理时间短、效率高以及能满足环境保护要求等优点,但是无法满足大型 CF 生产过程中 CF 表面处理环节连续化生产的实际要求,并且该技术对设备的要求较高。

近年来,由于碳纳米材料可显著增加 CF 的表面粗糙度、弥补其表面缺陷并且对纤维无损伤<sup>[26]</sup>,因此,采用碳纳米管和石墨烯等<sup>[27]</sup>碳纳米材料对 CF 进行表面处理已成为 CF 处理的热点,还有能量束处理法、稀土处理法等新型处理技术也因为对 CF 本体伤害较小而成为当前研究热点。随着科技的发展,改性方法的不断进步和改性工艺的日趋成熟,CF 增强复合材料在性能方面呈整体快速上升趋势<sup>[28]</sup>。

### 3 结语

CF 通过表面处理可以使其与树脂间具有较高的界面粘合力,可使 CF 增强复合材料承受的载荷传递给 CF,从而充分发挥 CF 高强度、高模量的优点。电化学氧化法、偶联剂涂层处理、气相氧化法、液相氧化法和等离子体处理等方法均能使 CF 增强树脂复合材料性能得到提升,但是也存在缺点。因此,新型改性技术具有很大的发展前景,但是,目前新型改性技术存在对设备要求较高且不能进行连续化在线生产等许多问题,因而还停留在实验室技术环节。常规改性技术中电化学氧化法是目前表面处理技术中唯一能够在 CF 制备时可在线连续运行的技术,并且经电化学氧化处理过的 CF 增强树脂基复合材料的整体性能可得到综合提高。

目前,随着环境问题的日益突出以及我国航天事业的发展,使用高强度、高模量、质轻的 CF 增强聚合物复合材料已越来越多,各种 CF 表面处理技术将获得更高的关注,今后 CF 表面处理技术的低成本化、绿色化和连续生产化将是重点研究方向。

### 参 考 文 献

- [1] 李建利,赵帆,张元,等.碳纤维及其复合材料在军工领域的

- 应用[J]. 合成纤维 2014 43(3):33-35 40.
- [2] 钱伯章. 日本东丽公司开发出新型碳纤维[J]. 合成纤维工业 2019 42(1):5.
- [3] 韩冰, 严炎. 基于碳纤维改性的复合材料性能优化[J]. 科技风 2019(2):243-244.
- [4] 姚明, 刘志雷, 周建萍, 等. 碳纤维表面改性最新研究进展[J]. 材料导报 2012 26(13):74-78.
- [5] 刘杰, 白艳霞, 田宇黎, 等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 复合材料学报 2012 29(2):16-25.
- [6] 董广雨, 丁玉梅, 杨卫民, 等. 表面处理对连续碳纤维性能的影响[J]. 中国塑料 2017 31(9):43-47.
- [7] 张艳霞, 吕永根, 袁象恺, 等. 表面处理对 CF/PA66 复合材料磨损性能的影响[J]. 合成纤维工业 2010 33(5):24-27.
- [8] 钱鑫, 王雪飞, 张永刚, 等. 阳极氧化处理对 PAN 基 CF 性能的影响[J]. 合成纤维工业 2016 39(1):1-5.
- [9] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J]. 无机材料学报 2009 24(4):853-858.
- [10] 张雪, 刘媛, 杨斌, 等. 碳纤维表面改性对复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报 2017 30(4):444-449.
- [11] 李坤鹏. 碳纤维改性对纸基摩擦材料性能的影响: 2016 全国特种纸技术交流会暨特种纸委员会第十一届年会论文集[C]. 中国造纸学会特种纸专业委员会: 中国造纸学会, 2016.
- [12] 邱洪峰, 郑玉婴, 连汉青, 等. KH-570 接枝改性碳纤维/乙烯-醋酸乙烯共聚物复合泡沫材料的制备及表征[J]. 复合材料学报 2016 33(4):779-787.
- [13] 郝建秀, 杜凤, 王伟宏. 短切 CF 表面处理对木粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报 2018 35(2):298-303.
- [14] 王影. 臭氧改性碳纤维/氰酸酯复合材料及其电子质子辐照效应[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 2014.
- [15] 宋晨晨. 液相氧化法处理碳纤维对热塑性 PVDF/CF 力学性能的影响: 上海市化学化工学会 2014 年度学术年会论文集[C]. 上海市化学化工学会 2014.
- [16] 刘晓军, YESSIMKHAN S, 苗剑飞, 等. CF 表面改性对 3D 打印 PLA/CF 试件力学性能的影响[J]. 工程塑料应用 2017, 45(9):47-51.
- [17] 乔允允, 李俊峰, 姜燕, 等. 表面处理对碳纤维/聚苯硫醚复合材料性能的影响[J]. 合成纤维工业 2017, 40(5):7-11.
- [18] 杜巍峰, 肖凌寒, 张修平, 等. 表面处理对碳纤维/聚醚醚酮复合材料相容性及其力学性能的影响研究[J]. 化工新型材料 2016 44(4):103-105.
- [19] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报 2015 29(1):67-74.
- [20] LIU Z, TANG C, CHEN P, et al. Modification of carbon fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin[J]. RSC Advances, 2014(4):26881-26887.
- [21] 张成, 刘兆政, 孙明娟, 等. 低温等离子体碳纤维表面处理技术研究[J]. 材料导报 2018 32(S1):294-296.
- [22] 李伟, 姚树勇, 马克明, 等. 等离子体改性技术在碳纤维/PEK-C 复合材料中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2014 28(3):690-694.
- [23] 程燕婷, 孟家光, 刘青. 碳纤维表面改性处理及其基本性能表征[J]. 纺织学报 2016 37(6):22-26.
- [24] 姚文娣. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 化学工程与装备 2016(10):1-2 8.
- [25] 王雅珍, 张雪泽, 狄语韬. 近年硅烷偶联剂在聚合物改性中的研究进展及应用[J]. 化工新型材料 2018 46(11):5-7, 12.
- [26] 陈超, 秦文贞, 黄军同, 等. 碳纳米材料表面改性碳纤维及在环氧树脂中的应用[J]. 工程塑料应用 2019 47(2):116-121.
- [27] 钱伯章. 石墨烯应用新突破—用于制造碳纤维复合材料原型件[J]. 合成纤维 2017 46(12):50.
- [28] 李刚, 陈勃翰, 刘静. 碳纤维表面改性技术研究进展[J]. 化工新型材料 2017 45(7):39-41.

## Research progress of surface modification technology of carbon fiber

ZHOU Xuesong, WANG Yadong, KUANG Peidong, JIANG Aiyun, ZHANG Baofeng

(College of Mechanical Engineering, Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou 450063)

**Abstract:** The surface treatment technology of carbon fibers commonly used in carbon fiber reinforced resin matrix composites was introduced. And the effects of different treatment methods on the mechanical properties of carbon fibers and polymer composites reinforced by carbon fibers were also discussed. The advantages and disadvantages of various surface treatment technologies were compared. And the development trend of carbon fiber surface treatment technology was analyzed. The main surface treatment technologies of carbon fibers include electrochemical oxidation, coupling agent coating, gas phase oxidation, liquid phase oxidation and plasma treatment. Among them, vapor phase oxidation is the most common method at present, and electrochemical oxidation is the only technology that can run continuously on-line in the preparation of carbon fibers and contributed the comprehensive performance greatly improved to carbon fiber reinforced resin matrix composites. The surface treatment of carbon fibers with carbon nanotubes and graphene has become a new research hotspot. The future research of surface treatment will be focused on the low-cost, green and continuous production of carbon fibers.

**Key words:** carbon fiber; reinforced composite material; surface treatment; electrochemical oxidation; gas-phase oxidation