

# 碳纤维表面化学结构对其增强环氧树脂基复合材料性能的影响

Effect of Surface Chemical Structure of Carbon  
Fibers on Properties of Carbon  
Fiber/Epoxy Resin Composites

钱 鑫, 支建海, 张永刚, 杨建行

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 碳纤维制备技术

国家工程实验室, 浙江 宁波 315201)

QIAN Xin, ZHI Jian-hai, ZHANG Yong-gang, YANG Jian-xing

(National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Preparation Technology,

Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese

Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

**摘要:** 采用阳极氧化法对碳纤维的表面进行处理, 通过改变氧化程度制备具有不同表面化学结构的碳纤维, 并将其作为增强体再制备成复合材料。研究了碳纤维表面化学结构对其增强环氧树脂基复合材料性能的影响。结果表明, 阳极氧化处理后碳纤维表面活性大幅提高, O、N 元素含量分别由处理前的 3.10%、1.12% 提高到处理后的 13.07%、5.96%; 当电流密度低于  $15\text{A}/\text{m}^2$  时, O/C、N/C 值越高越有利于碳纤维表面与环氧树脂基体之间的界面黏合; 在含氧官能团中,  $-\text{COOH}$  是决定碳纤维/环氧树脂基体间化学键合强度高低的关键因素。

**关键词:** 碳纤维; 化学结构; 环氧树脂; 复合材料

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.06.016

**中图分类号:** TQ342    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2014)06-0084-05

**Abstract:** Carbon fibers with different surface chemical structure were achieved by changing the oxidative intensities in the electrochemical anodic oxidation, and then these fibers were chosen as the reinforcements of carbon fiber/epoxy resin composites. Effect of surface chemical structure on the properties of composites was researched. The results show that surface activity increases greatly after electrochemical oxidation. The relative contents of oxygen and nitrogen increase from 3.10% and 1.12% to 13.07% and 5.96% respectively. When the current density is lower than  $15\text{A}/\text{m}^2$ , the higher the values of O/C and N/C, the better the interfacial bonding between carbon fiber surface and the epoxy resin. Among the oxygen-containing functional groups,  $-\text{COOH}$  is the key factor which can determine the chemical bonding between carbon fiber surface and the resin matrix.

**Key words:** carbon fiber; chemical structure; epoxy resin; composite

由于具有质量轻、强度高、耐腐蚀等优点, 碳纤维增强树脂基复合材料在航空航天、体育休闲及各种民用领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。复合材料的性能不仅取决于其组分碳纤维及树脂基体的性能, 两者之间的界面层对复合材料的性能也会产生影响<sup>[4]</sup>, 因为界面层起到将外部载荷有效地传递至增强纤维的作用<sup>[5-7]</sup>。因此, 作为界面层的一项重要组成部分, 碳纤维的表面势必会对最终复合材料的性能产生重要的影响。

经高温碳化得到的碳纤维, 其表面由于活性元素如氧、氮等逐渐逸出而呈现较高惰性, 不利于树脂基体的浸润。因此, 在碳纤维制备过程中往往需要进行表面处理, 使碳纤维表面由惰性转为活性。表面处理的方法主要包括液相氧化法、气相氧化法、阳极氧化法等, 其中阳极氧化法具有处理过程缓和、对碳纤维损伤小等优点, 因此在工业上得到了广泛应用<sup>[8]</sup>。

阳极氧化处理后碳纤维表面结构发生了较大改

变,而使用其增强的复合材料性能与处理前相比也存在显著差异。刘杰等<sup>[9]</sup>研究发现氧化处理前后碳纤维表面沟槽结构变化不大,说明机械嵌合作用对碳纤维树脂基复合材料界面黏结强度的影响不大。本研究则主要通过改变阳极氧化处理程度,制备得到了具有不同表面化学结构的碳纤维,然后通过将其制备成复合材料,研究并分析了碳纤维的表面化学结构如化学元素原子比等对其增强环氧树脂基复合材料性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

PAN 基碳纤维为实验室自制,丝束规格为 6K,纤维直径约为 7 $\mu$ m;电解质碳酸氢铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;树脂基体为 WSR6101(E-44)型环氧树脂,蓝星新材料无锡树脂厂;固化剂三乙烯四胺,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 碳纤维表面的阳极氧化处理

碳纤维表面的阳极氧化处理装置由表面处理槽、水洗装置及干燥装置组成,其中表面处理槽长度为 1.5m,氧化处理时间为 90s,电解质碳酸氢铵溶液浓度为 7.5%(质量分数)。在氧化过程中通过调整电流密度来控制氧化程度,电流密度的调整值分别为 0(未处理),5,15A/m<sup>2</sup> 及 20A/m<sup>2</sup>,对应的碳纤维分别命名为 CFO-0,CFO-5,CFO-15 及 CFO-20。

1.3 碳纤维及其增强复合材料的性能测试

使用 Axis Utltra dld 型 X 射线光电子能谱仪对阳极氧化处理前后碳纤维表面的化学组成进行定性定量分析,以 Mg 为射线源,射流电压为 15kV。按照三点弯曲的方法,使用 3366 型万能材料试验机对碳纤维树脂基复合材料层间抗剪强度(ILSS)进行测试,加载速率为 1mm/min,所测值为 8 个平行样的均值。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化处理前后碳纤维表面化学结构的变化

阳极氧化处理前后碳纤维表面化学元素的含量变化如表 1 所示。从表 1 可以看出,阳极氧化处理前碳纤维表面 C 元素含量高达 94.98%,而活性元素 N,O 含量较低分别为 1.12%,3.10%。碳纤维表面存在少量的 Si,Na 元素,可能是由前序的生产工艺引入,如 PAN 原丝上油时使用含硅油剂是 Si 元素的主要来

源。阳极氧化处理后碳纤维表面 C 元素含量降低明显,而活性元素 N,O 含量大幅提高,并且随着电流密度增加,活性元素含量的提高幅度愈明显,尤其是当电流密度为 20A/m<sup>2</sup> 时,N,O 含量提高幅度分别高达 432%,322%。

表 1 氧化过程中碳纤维表面化学元素的含量变化

Table 1 Changes in the content of surface chemical elements in electrochemical oxidation

Sample	XPS surface elemental content/%				
	C <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>	Na <sub>1s</sub>
CFO-0	94.98	1.12	3.10	0.64	0.16
CFO-5	82.06	3.31	11.20	1.65	0.85
CFO-15	83.41	4.15	12.44	—	—
CFO-20	78.46	5.96	13.07	0.65	0.18

O/C,N/C 值反映了碳纤维表面的活性程度。阳极氧化前后碳纤维表面化学元素的原子比变化如图 1 所示。阳极氧化处理前,碳纤维表面的 O/C,N/C 值极低仅为 0.033,0.012,说明未处理的碳纤维表面具有极高的惰性。在阳极氧化过程中随着电流密度的增加,O/C,N/C 值逐渐提高,尤其是当电流密度为 20A/m<sup>2</sup> 时,O/C,N/C 值增至 0.167,0.076,与氧化处理前相比分别提高了 406%及 533%,说明氧化处理后碳纤维的表面活性大幅提高。

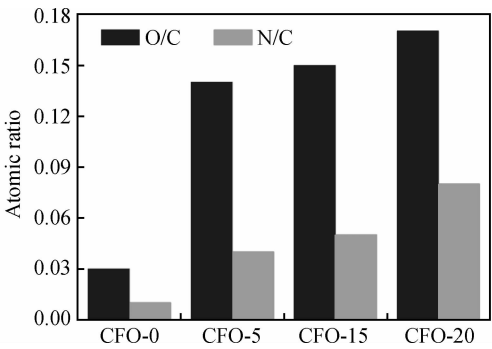
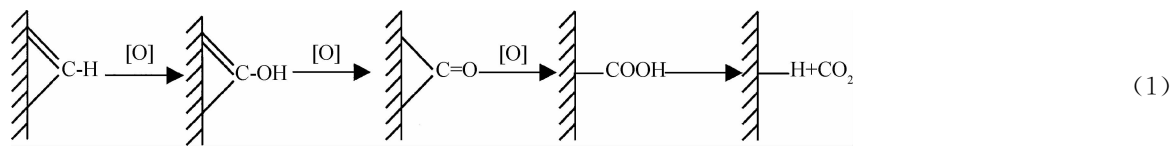


图 1 阳极氧化处理前后碳纤维表面的元素原子比  
Fig. 1 Elemental atomic ratio on carbon fiber surface before and after electrochemical oxidation

通过对碳纤维表面 XPS C1s 谱分峰处理得到 4 种不同的化学基团,阳极氧化前后不同化学基团的含量变化如表 2 所示。从表 2 可以看出,阳极氧化处理前以石墨炭形式存在的一C—C—含量最高(71.30%),而含氧官能团中含量最高的是一OH 基团(21.84%)。在对碳纤维表面进行阳极氧化处理时,纤维表面发生连续氧化作用,其具体氧化过程如式(1)所示:



当电流密度由 0 增至 5A/m<sup>2</sup> 时,炭纤维表面的一C—C—含量大幅降低,—C=O,—COOH 含量显著提高,说明炭纤维的表面发生了层进式的氧化;而 C—OH 含量降低幅度较之一C—C—含量更高,说明此时 C—OH 氧化成—C=O 的速度要远高于—C—C—氧化为—OH 的速率。随着电流密度的进一步增加,C—OH 含量又逐渐提高,而纤维表面—C=O,—COOH 含量出现降低,说明氧化程度过高时炭纤维表面—C=O,—COOH 的氧化速率高于其产生的速率。

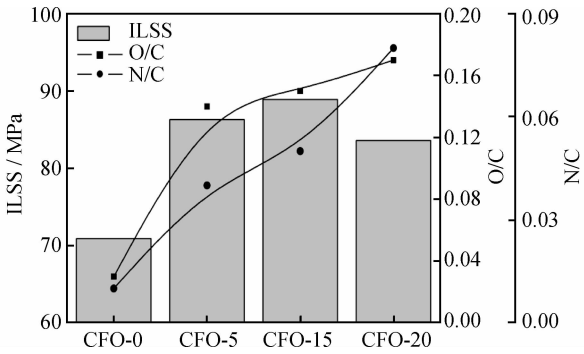


图 2 氧化过程中纤维表面元素原子比与复合材料 ILSS 之间的关系

Fig. 2 Relationship between surface elemental ratio and the ILSS values of composites in the process of electrochemical oxidation

表 2 氧化过程中碳纤维表面化学的官能团含量变化

Table 2 Changes in the content of functional groups in electrochemical oxidation

Sample	Relative content of graphitic and functional groups/%			
	—C—C—	—OH/—C=N	—C=O	—COOH
CFO-0	71.30	21.84	4.13	2.73
CFO-5	65.41	12.73	13.04	8.82
CFO-15	64.58	16.62	11.76	7.04
CFO-20	64.07	18.53	9.70	7.70

2.2 碳纤维表面化学结构对其增强复合材料性能的影响

阳极氧化过程中,随着电流密度的增加,碳纤维表面的元素原子比与复合材料 ILSS 值之间的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出,当电流密度由 0 逐渐增至 15A/m<sup>2</sup> 时,复合材料 ILSS 值随着 O/C,N/C 大幅增加而显著提高,说明碳纤维的表面活性对复合材料的界面性能影响较大,并且在电流密度低于 15A/m<sup>2</sup> 的情况下,O/C,N/C 值越高,越有利于碳纤维表面与树脂基体的界面黏合。但是当电流密度进一步增大到 20A/m<sup>2</sup> 时,虽然 O/C,N/C 继续增加,但复合材料的 ILSS 出现降低,说明碳纤维的表面活性过高反而不利于复合材料的力学性能。因此,在对碳纤维进行阳极处理时纤维表面的氧化程度不宜过高,在本实验中阳极氧化的电流密度应低于 15A/m<sup>2</sup>。

图 3 显示了随着电流密度的增加,碳纤维表面—COOH 含量与复合材料的 ILSS 值之间的关系。当电流密度由 0 增至 15A/m<sup>2</sup> 时,碳纤维表面的一COOH 含量大幅提高,有利于碳纤维表面与树脂基

体间的化学键键合,因此复合材料的 ILSS 值也显著提高。当电流密度为 20A/m<sup>2</sup> 时虽然—COOH 的含量仍较高,但是与电流密度 15A/m<sup>2</sup> 时相比复合材料的 ILSS 值出现一定幅度的降低,这可能与氧化程度过高时碳纤维本体结构损伤严重有关。

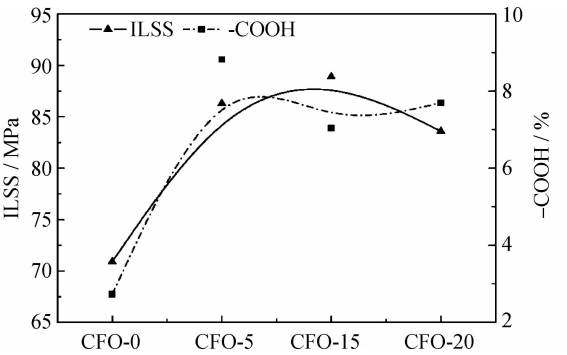


图 3 氧化过程中纤维表面—COOH 含量与复合材料 ILSS 值间的关系

Fig. 3 Relationship between the content of —COOH groups and the ILSS values of composites in the process of electrochemical oxidation

2.3 纤维表面含氧官能团对复合材料性能影响的理论分析

由于环氧基和羟基是环氧树脂的活性官能团,因此在制备碳纤维/环氧树脂基复合材料时,并非所有的含氧官能团均能参与碳纤维/树脂基体间的化学反应。在环氧基团中由于氧的电负性要高于碳,从而导致静电极化,因此环氧基团存在两个可反应的活性中心:电子云密度较高的氧原子和电子云密度较低的碳原子,

当亲电子试剂靠近时易攻击氧原子,而当亲核试剂靠近时则攻击碳原子<sup>[10]</sup>。

图4为碳纤维表面的含氧官能团与树脂基体中环氧基团/固化剂之间的化学反应。碳纤维表面酸性基团与环氧基按亲电机理进行反应,一般而言酸性越高化学反应的活性越大<sup>[10]</sup>。由于 $-\text{COOH}$ 是强酸性基团,因此环氧基与羧基间的反应要明显高于其与酚羟基间的反应,同时 $-\text{COOH}$ 又可与环氧树脂中的羟基发生反应。在其他含氧官能团中由于羰基、醇羟基呈

碱性<sup>[11]</sup>,两者并不参与碳纤维表面/环氧基团间的化学反应<sup>[12]</sup>,只会与三乙烯四胺发生反应,由于整个固化体系中固化剂的含量较低,因此三乙烯四胺与羰基、醇羟基之间的反应程度也较低。综上分析可知, $-\text{COOH}$ 基团是决定碳纤维/环氧树脂基复合材料中碳纤维与环氧树脂化学键合强度的最主要因素。以此类推,当树脂基体为呈酸性的酚醛树脂时,碱性基团 $-\text{C}=\text{O}$ 含量将会直接影响其复合材料的界面黏结强度<sup>[13]</sup>。

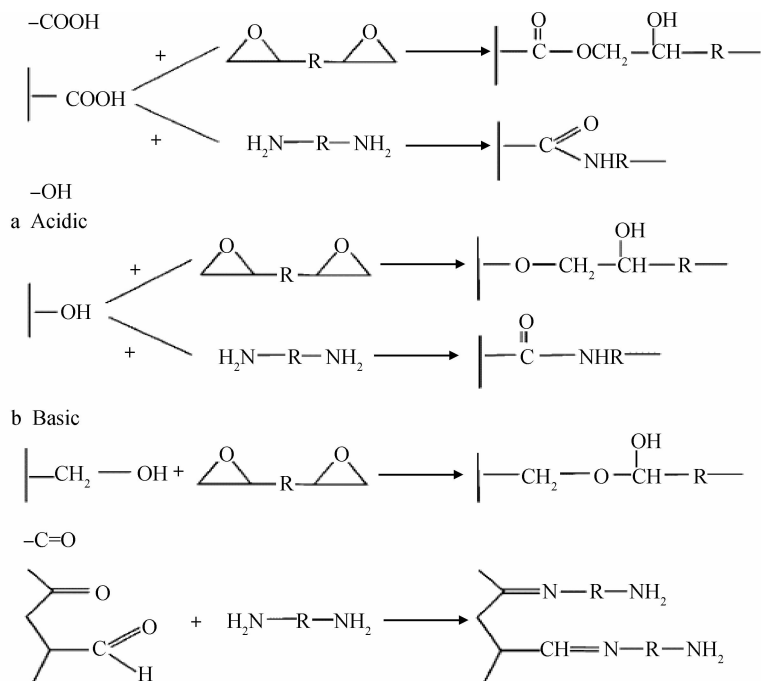


图4 碳纤维表面与树脂基体的环氧基团/固化剂之间的化学反应

Fig. 4 Chemical reaction between carbon fiber surface and the epoxy groups/curing agents

## 2.4 层间剪切破坏后碳纤维/环氧树脂基复合材料的内部形貌

层间剪切破坏后碳纤维/环氧树脂基复合材料的内部形貌如图5所示。从图5可以看出,阳极氧化前由于碳纤维表面具有较高的惰性,树脂基体难以浸润碳纤维,因此在未处理碳纤维增强复合材料的剖面,碳纤维表面很少有树脂基体覆盖,而且碳纤维彼此之间无连接(图5(a));而在其断面上,碳纤维与树脂基体间的开散现象严重,部分区域甚至出现完全脱粘(图5(b))。阳极氧化处理后( $15\text{A}/\text{m}^2$ ),由于碳纤维的表面活性提高,碳纤维表面与树脂基体之间化学键合力增强,虽然氧化处理后碳纤维增强复合材料发生了剪切破坏,但在其剖面上碳纤维彼此之间通过树脂基体仍有较强的连接(图5(c)),而在其断面上,树脂基体仍能紧密包覆在碳纤维表面(图5(d))。

## 3 结论

(1)阳极氧化处理前碳纤维表面具有较高的惰性,经氧化处理后碳纤维表面活性元素的含量大幅提高,与氧化前相比O/C,N/C值分别提高了406%及533%。

(2)碳纤维表面的元素原子比对其增强环氧树脂基复合材料力学性能有着重要影响。阳极氧化程度较低时纤维表面的O/C,N/C值越大,复合材料ILSS值越高;当电流密度超过 $15\text{A}/\text{m}^2$ 时,O/C,N/C值继续增高将会导致复合材料ILSS的降低。

(3)剪切破坏后未处理碳纤维增强复合材料的内部,碳纤维与树脂基体间发生严重的脱粘,而在氧化碳纤维增强复合材料的内部碳纤维与碳纤维之间通过树脂基体仍能紧密连接,说明阳极氧化后碳纤维与树脂基体之间界面黏结强度显著提高。

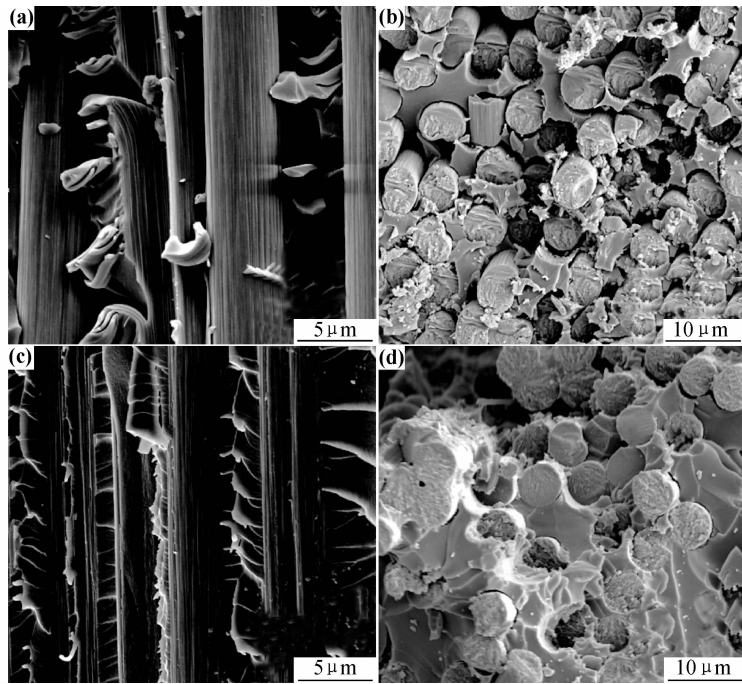


图 5 层间剪切破坏后碳纤维/树脂基复合材料界面 SEM 形貌

(a),(b)未处理碳纤维增强复合材料;(c),(d)氧化处理碳纤维增强复合材料

Fig. 5 Interfacial SEM images of fractured carbon fiber/resin composites

(a),(b)untreated carbon fiber reinforced composites;(c),(d)oxidized carbon fiber reinforced composites

### 参考文献

- [1] BLACKKETTER D M, UPADHYAYA D. Evaluation of fiber surface treatment and sizing on the shear and transverse tensile strengths of carbon fiber-reinforced thermoset and thermoplastic matrix composites [J]. *Polymer Composites*, 1993, 14 (5) : 430—436.
- [2] MAHY J, JENNESKENS L W, GRABANDT O, et al. The relation between carbon-fiber surface treatment and the fiber surface microstructure [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1994, 21(1) : 1—13.
- [3] LEE J Y, DRZAL L T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005, 25(5) : 389—394.
- [4] 张丽娇,顾轶卓,李敏,等. 碳纤维特性与碳纤维/环氧树脂界面断裂能关联分析 [J]. *材料工程*, 2012, (7) : 81—85.  
ZHANG Li-jiao, GU Yi-zhuo, LI Min, et al. Correlation between properties of carbon fibers and interfacial fracture energy of carbon fiber/epoxy resin [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, (7) : 81—85.
- [5] VICKERS P E, WATTS J F, PERRUCHOT C, et al. The surface chemistry and acid-based properties of a PAN-based carbon fiber [J]. *Carbon*, 2000, 38 (5) : 675—689.
- [6] YUE Z R, JIANG W, WANG L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers [J]. *Carbon*, 1999, 37 (11) : 1785—1796.
- [7] GUIGON M. Characterization of the interface in a carbon-epoxy composite using transmission electron microscopy [J]. *Journal of Material Science*, 1992, 27(17) : 4591—4597.
- [8] 贺福. 碳纤维及石墨纤维 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [9] 刘杰, 王春华, 连峰, 等. 碳纤维在不同电解质体系下的电化学表面改性 [J]. *高科技纤维与应用*, 2012, 37(2) : 14—19.  
LIU Jie, WANG Chun-hua, LIAN Feng, et al. Electrochemical surface treatment and of PAN-based carbon fibers in different electrolyte solutions [J]. *Hi-tech Fiber & Application*, 2012, 37 (2) : 14—17.
- [10] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [11] DILSIZ N, WIGHTMAN J P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion [J]. *Colloids and Surface A*, 2000, 164(2—3) : 1105—1114.
- [12] WEITZSACKER C L, XIE M, DRZAL L T. Using XPS to investigate fiber/matrix chemical interactions in carbon-fiber-reinforced composites [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1997, 25 (2) : 53—63.
- [13] DHAKATE S R, BAHL O P. Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT [J]. *Carbon*, 2003, 41(6) : 1193—1203.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605602); 浙江省重点科技创新团队项目(2011R50013)

收稿日期: 2012-07-27; 修订日期: 2013-08-06

作者简介: 钱鑫(1984—), 男, 博士后, 主要从事碳纤维表面处理及复合材料的界面优化研究, 联系地址: 浙江省宁波市镇海区中官西路 1219 号中国科学院宁波材料技术与工程研究所特种纤维事业部(315201), E-mail: qx3023@nimte.ac.cn