

常压氩气等离子体对碳纤维表面亲水改性研究

高 明 黄 浩 黄逸凡 朱剑豪

(中国科学院深圳先进技术研究院 生物医用材料与界面研究中心 深圳 518055)

摘 要 该文采用常压氩气等离子体对水溶液中的碳纤维进行表面改性处理,以去除碳纤维表面浆料,并实现碳纤维的亲水功能化改性。通过扫描电子显微镜、红外光谱、X 射线光电子能谱、水静态接触角测试及力学性能测试对改性后的碳纤维进行研究分析。结果表明,等离子体改性处理既可以去除纤维表面的浆料和杂质污染物,保持纤维原有的凹凸沟槽形貌特征,又可以引入大量含氧极性基团。进一步分析表明,等离子体改性处理 120 s 可以使纤维获得最优的浸润性能,水静态接触角可以降至 45.1° 。力学性能测试结果表明,这种等离子体改性方法对纤维的力学性能几乎没有影响,处理 300 s 后仍可保持碳纤维的抗拉强度在 3.23 GPa。

关键词 碳纤维;常压等离子体;表面改性;亲水功能化

中图分类号 TQ 342+.7 **文献标志码** A

Hydrophilic Modification of Carbon Fibers by Argon Plasma at Atmospheric Pressure

GAO Ming HUANG Hao HUANG Yifan Paul K. CHU

(Center for Biomedical Materials and Interfaces, Shenzhen Institutes of Advanced Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract In this paper, atmospheric argon plasma was utilized to achieve surface cleaning and wettability modification of carbon fibers in aqueous solution. The morphology of fiber was characterized by scanning electron microscopy, surface chemical structure and composition were determined by fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, and water contact angle and tensile strength were also tested. The results show that plasma treatment can not only remove the size and impurities on the fiber surface, but also maintain the original surface morphology, and introduce a large number of oxygen-containing polar groups. Further analysis indicates that fibers exhibit the best performance when they are treated with plasma for 120 s, and the water contact angle of fiber can be reduced to 45.1° . Moreover, little influence has been found for the plasma modification on the mechanical properties of fibers, and the tensile strength of carbon fiber can still be kept at 3.23 GPa after 300 s plasma treatment.

Keywords carbon fibers; atmospheric plasma; surface treatment; hydrophilic modification

收稿日期: 2018-04-06 修回日期: 2018-05-16

基金项目: 深圳市海外高层次人才孔雀团队项目(KQTD2016030111500545); 广东省引进领军人才项目(00201520)

作者简介: 高明, 工程师, 研究方向为纤维材料的等离子体制备与改性; 黄浩, 助理研究员, 研究方向为纳米材料的制备及应用; 黄逸凡(通讯作者), 研究员级正高级工程师, 研究方向为低温等离子体技术及其应用, E-mail: yf.huang@siat.ac.cn; 朱剑豪, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物材料与等离子体技术。

1 引 言

碳纤维作为一种重要的纤维材料, 以其高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀等优异性能, 广泛应用于航空航天、武器装备等国防军工领域以及交通运输、生物医疗等高新技术工业领域^[1]。然而, 由于碳纤维是由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成的微晶石墨材料, 其表面为非极性的高度结晶的石墨片层结构, 呈现出较高的化学惰性, 从而导致其表界面性能较差, 影响后续复合材料的综合性能, 极大程度地限制了碳纤维在特殊工况下的应用^[2,3]。目前, 碳纤维表面改性已成为碳纤维生产制备过程中不可缺少的重要工序。日本东丽公司、日本三菱丽阳公司、德国西格里公司等碳纤维生产企业已经将表面改性效果作为评价碳纤维质量的一个关键因素。因此, 对碳纤维进行表面改性处理, 从而改善其表界面性能, 这对于碳纤维的生产和应用至关重要。

多年来, 国内外学者和工业界对碳纤维表面改性开展了大量研究工作。其中, 主要的研究重点是从提高碳纤维表面粗糙程度和增加表面化学官能团的角度, 来改善纤维表界面性能。常见的碳纤维表面改性方法主要包括表面氧化处理、表面涂层处理、高能射线辐照、超临界流体表面接枝和等离子体表面改性等^[4]。其中, 由于电化学氧化法具有生产连续、处理条件易控等特点, 已在工业领域中得到实际应用^[5]。但其仍需要使用大量的化学试剂、消耗大量的能源并产生大量的废水废液, 且对于高模量碳纤维, 由于氧化困难, 需延长处理时间。相比而言, 等离子体表面改性技术具有清洁环保、省时高效等优点, 是目前最具工程化应用前景的一种方法。其作用原理主要包含两方面: 一方面通过活性粒子使纤维表面形成自由基和极性基团, 增强表面自由能和浸润性; 另一方面通过刻蚀作用, 增加纤维比表面

积和表面粗糙度, 并清除纤维表面污染物^[6]。

一般来说, 等离子体对材料的改性效果与等离子体的作用过程密切相关, 而等离子体发生装置的结构、放电气体的种类、等离子体的工艺参数和等离子体的发生方式则会显著影响等离子体的作用过程。目前, 用于纤维材料改性的等离子体可以通过多种方式产生, 如介质阻挡放电、等离子体射流、电晕放电和辉光放电等; 所采用的气体包括空气、氧气、氮气、氨气和氩气等^[7,8]。在已有的研究中, 通常采用低气压等离子体来进行表面改性, 可以快速高效地改善碳纤维的表界面性能^[9]。但是, 低气压等离子体受到复杂真空系统的限制, 使工业化应用的难度增大, 且不适合碳纤维生产制备过程。近年来, 有学者将常压等离子体应用于碳纤维的表面改性, 尤以采用非反应性气体的常压介质阻挡放电和常压等离子体射流为主, 但需要对等离子体放电状态进行设计和控制, 或后续增加化学处理步骤, 以保证纤维改性效果^[10,11]。

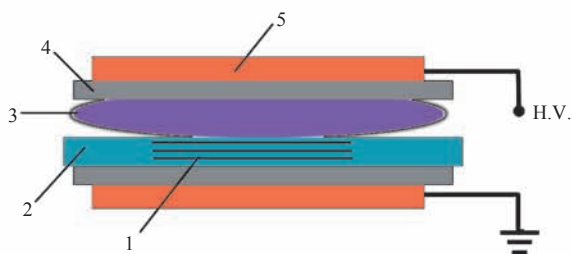
基于上述研究背景, 本工作以碳纤维的等离子体表面改性的工业应用为目标, 将常压氩气介质阻挡放电等离子体与水溶液相结合, 利用等离子体中活性粒子与水分子的相互作用, 在去除碳纤维表面浆料的同时, 实现碳纤维表面的功能化改性。在使碳纤维具有优异亲水性的同时, 又保证其力学性能不受影响, 且无需调控等离子体放电至辉光状态, 降低了等离子体产生方式的难度, 为常压等离子体表面改性的产业化应用提供了新思路。

2 实验方法

2.1 实验试剂与仪器

本研究中采用的碳纤维是商业化的日本东丽公司生产的 T300 系列。常压等离子体改性体系为自制系统, 由高压电源模块(包括交流电源、

网络匹配)、等离子体模块(包括等离子体反应器)和气体模块(包括气瓶、气体通路及流量控制器)组成。其中,等离子体反应器采用介质阻挡放电原理,以平行铜板作为上、下电极,两片聚四氟乙烯板作为阻挡介质,氩气作为放电气体,其示意图如图 1 所示。



1-碳纤维; 2-含有水溶液的玻璃反应器; 3-等离子体; 4-聚四氟乙烯阻挡介质; 5-铜板电极

图 1 等离子体改性反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma modification device

实验过程中,使用的测量仪器及相应型号信息如下:扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM):Supra 55,德国 ZEISS 公司;傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR):Frontier,美国 Perkin Elmer 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS):ESCALAB 250Xi,美国 Thermo Fisher 公司;静态接触角分析仪:OCA 20,德国 Dataphysics 公司;万能材料试验机:5566,美国 Instron 公司。

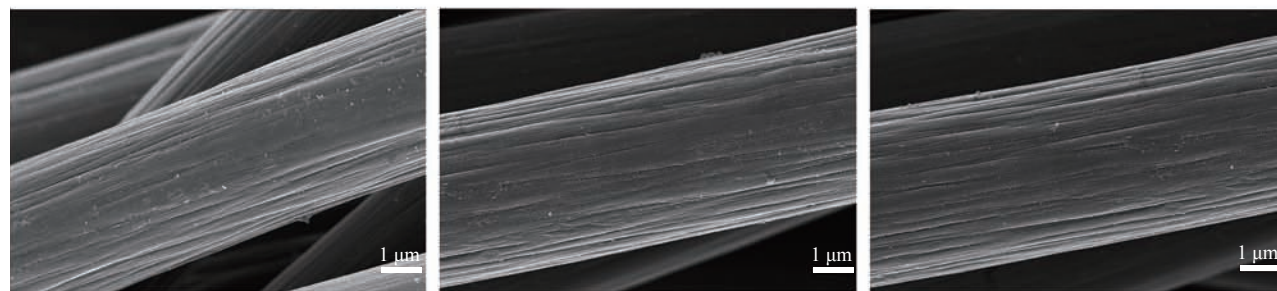
2.2 常压等离子体对碳纤维的表面改性过程

将碳纤维放入装有水溶液的玻璃容器中,并将其置于上、下电极之间,打开气体通路,调节氩气流量为 2 L/min,启动高压电源,控制其电压为 8 kV,即在含有碳纤维的水溶液上方产生稳定的大气压等离子体,此时开始对碳纤维进行等离子体表面改性。待改性处理完成后,关闭电源和气路,并取出纤维在常温下干燥,以进行后续的表面物理形貌、表面化学基团及接触角等测试分析。

3 实验结果

3.1 纤维的表面物理形貌

图 2 所示为改性处理前、后碳纤维表面的扫描电子显微镜照片。通常来说,碳纤维在生产过程中会涂覆有上浆层,以保护纤维表面不受损伤,并有利于后续纤维复合材料的加工。同时,碳纤维在运输过程中,其表面也会附着部分污染物。因此,从图 2(a)可以看到,原始碳纤维样品表面覆盖有类似聚合物浆料,并存有少量的颗粒状杂质。工业化制备的碳纤维一般均采用湿法纺丝路线,因此纤维表面会出现明显的沟槽,且这些沟槽平行于碳纤维的轴向^[12]。图 2(b)显示,经过氩气等离子体改性处理 120 s 后,等离子体中活性粒子及水溶液中的自由基分子作用于碳纤



(a) 原样

(b) 等离子体改性处理 120 s

(c) 等离子体改性处理 300 s

图 2 等离子体改性处理前、后碳纤维的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of carbon fiber before and after plasma treatment

维表面, 使其表面的聚合物浆料开始降解分离, 逐渐暴露出纤维原有的沟槽特征。随着改性处理时间增加至 300 s(图 2(c)), 碳纤维表面的聚合物浆料进一步降解分离, 使得碳纤维表面的沟槽有被强化的趋势, 纤维表面的凹凸形貌更为显著。

3.2 纤维的表面化学基团

众所周知, 当利用低温等离子体进行表面改性时, 采用不同的放电气体, 可以在材料表面形成不同的化学基团。如使用氮气或氩气作为放电介质, 可以向材料表面引入一定量的氮元素^[13,14]。为明确显示碳纤维表面的化学基团变化, 本研究采用傅里叶红外光谱仪和 X 射线光电子能谱分析仪对改性处理前、后的碳纤维进行分析。从图 3 所示的碳纤维红外光谱图可以看到明显的特征峰: 在 2964 cm^{-1} 、 2917 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 处出现了 C—H 的伸缩振动峰, 1580 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处出现了 C—C 伸缩振动峰和 N—H 变形振动峰, 1264 cm^{-1} 处出现了 C—O 伸缩振动峰。这些特征峰表明, 纤维表面含有环氧类浆料。而与未处理纤维相比, 经过等离子体改性处理后, 纤维表面的浆料特征峰明显减弱。利用 X 射线光电子能谱仪对纤维表面元素含量进行深入分析, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看到, 经常压氩气等离子体改性处理 120 s 后, 碳纤维表面化学成分发生明显变化。在原始样品中, 碳元素、氧元素和氮元素的含量分别为 80.5%、17.7% 和 1.8%。经氩气等离子体改性处理 120 s 后, 各组样品中碳元素含量有所下降, 而氧元素含量则有所增加, 氮元素则略有小幅度增加。随着改性处理时间进一步增加至 300 s, 氧元素、

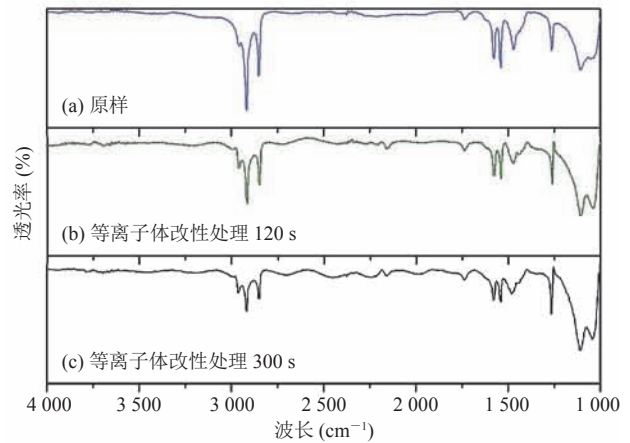


图 3 等离子体改性处理前、后碳纤维红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of carbon fiber before and after plasma treatment

氮元素与碳元素的比例变化不大, 总体上呈稳定趋势。

为了进一步分析氩气等离子体改性处理对碳纤维表面引入的化学基团情况, 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分峰软件对碳(C)谱峰进行分峰拟合处理, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看到, C 谱峰被分为 4 个主要峰位, 位置分别为 284.6 eV、286.0 eV、287.2 eV 和 288.7 eV, 分别对应 C—C、C—O、C=O 及 O—C=O 四个主要官能团^[15]。相比于原始样品中每组基团的峰强, 经过氩气等离子体改性处理后, 碳纤维表面 C—C 和 O—C=O 基团含量有所下降, 而 C—O、C=O 两个基团含量则有所增加。这些基团的变化, 使得纤维表面含氧活性基团增加, 显著改善碳纤维的表面化学活性。对比两组等离子体改性处理后的样品发现, 与氩气等离子体改性处理 120 s 的结果相比, 改性处理 300 s 后的纤维表面

表 1 碳纤维表面元素的相对含量

Table 1 Relative chemical composition of carbon fibers

碳纤维	C (%)	O (%)	N (%)	O/C	N/C
原始样品	80.5	17.7	1.8	0.22	0.02
氩气等离子体改性处理 120 s	73.7	24.3	2.0	0.33	0.03
氩气等离子体改性处理 300 s	74.6	23.5	1.9	0.32	0.03

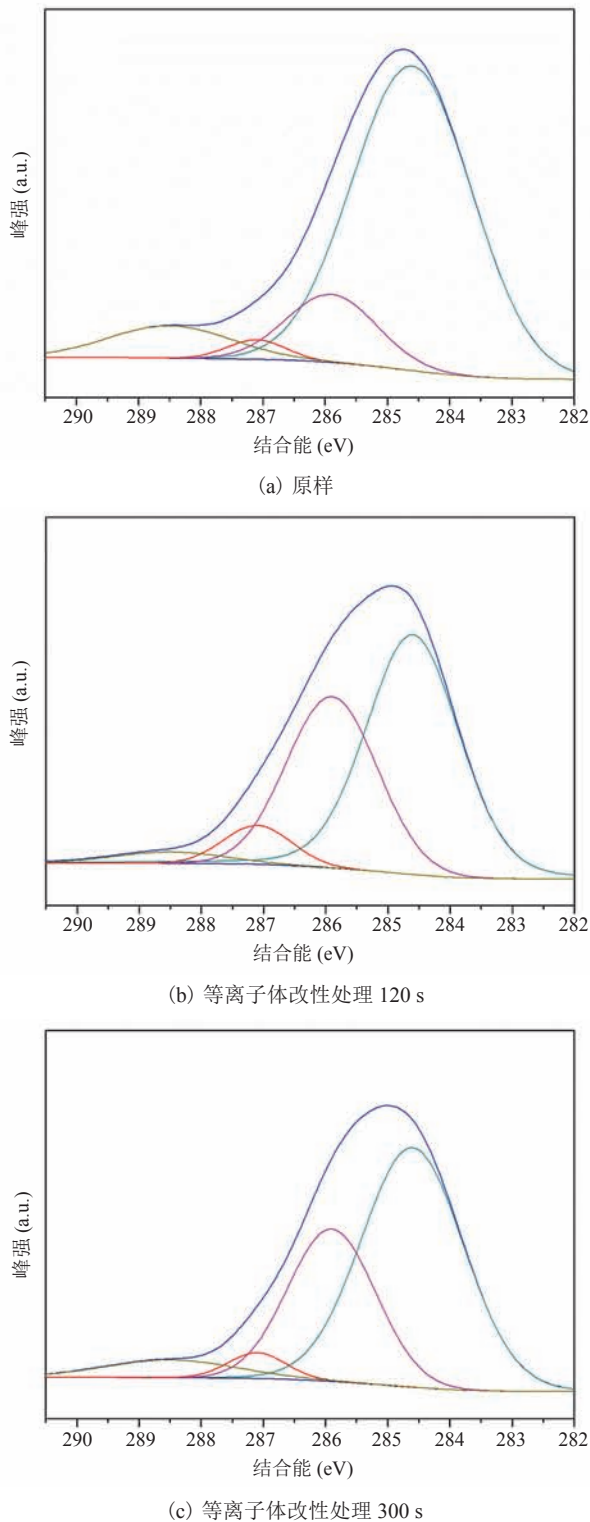


图 4 等离子体改性处理前、后碳纤维表面的碳(C)峰解析图谱

Fig. 4 Deconvolution of C peak spectra of carbon fiber before and after plasma treatment

C—O 基团的含量没有发生显著变化, C=O 基团含量略有减少, 而 O—C=O 基团含量则略有小幅度提升。

3.3 纤维的浸润性能

碳纤维的浸润性能是其工程应用的重要性质, 主要受到两方面影响: 一方面是纤维表面的粗糙程度, 另一方面是纤维表面的极性基团作用。当纤维表面含有较多极性基团时, 液体接触时会与纤维表面形成较强的极性作用力, 从而提高液体对纤维的浸润性。而纤维表面粗糙程度的增加, 则会进一步增强纤维的浸润效果^[16]。本研究利用去离子水在碳纤维表面形成的静态接触角来表征其浸润性能, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 原始样品的接触角为 61.2° , 经氩气等离子体改性处理 60 s 后, 纤维的接触角变化不大, 为 62.8° 。进一步增加改性处理时间至 120 s, 纤维的接触角降至 45.1° 。但改性处理 180 s 后, 纤维的接触角没有进一步下降, 保持在 45° 左右。这表明, 当等离子体改性处理到达一定时间后, 纤维表面极性基团的引入成饱和状态, 从而导致纤维的亲水性能达到平衡。

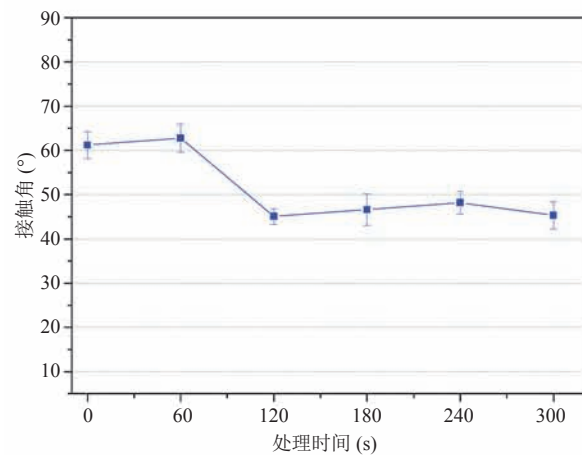


图 5 碳纤维表面接触角随等离子体改性处理时间的变化情况

Fig. 5 Static contact angles on carbon fibers with different plasma treatment time

3.4 纤维的力学性能

碳纤维的力学性能是其工程应用的重要基

础。等离子体改性处理会产生刻蚀作用, 这有可能会影响到纤维材料的力学性能^[17]。若等离子体改性处理破坏了高性能纤维的力学性能, 即使材料表面引入大量的活性含氧基团, 也没有实际产业应用的意义。因此, 需要对纤维的力学性能进行分析测试。图 6 所示为氩气等离子体改性处理前、后碳纤维的拉伸强度和伸长率变化情况。从图 6 可以看到, 与原始样品的拉伸强度相比, 经过等离子体改性处理后, 纤维的强度没有发生明显变化, 且不同改性处理时间对纤维强度的影响较小。这与通常的等离子体改性处理有所不同, 表明由于水溶液的保护作用, 减弱了等离子体中活性粒子的轰击刻蚀效果。同样地, 在图 6 中还可以看到, 等离子体处理前后, 纤维的断裂伸长率变化不大。这些结果表明, 本研究所采用的等离子体改性处理方法, 可以有效地保持碳纤维原有的力学性能。

4 讨 论

长期以来, 等离子体表面改性碳纤维的研究

工作主要集中在低气压等离子体方面, 国际上包括日本东京大学、日本大阪产业技术研究所、日本石油株式会社、西班牙国家研究委员会、英国利物浦大学、法国国家科学研究院、德国柏林工业大学、美国康奈尔大学、美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校、美国宇航公司、韩国先进技术研究院及韩国 LG 公司等单位均掌握了相关技术。与此同时, 国内哈尔滨工业大学、北京航空航天大学、北京化工大学、装甲兵工程学院、核工业西南物理研究院、大连理工大学、东华大学也取得了一系列技术成果。随着等离子体技术的不断发展, 常压等离子体成为等离子体表面改性处理碳纤维的研究热点。2011 年, Xie 等^[10]直接利用氦气/氧气常压等离子体射流对碳纤维进行表面改性处理, 仅 32 s 改性处理即可使纤维表面含氧极性基团达到最大值, 且纤维的界面剪切强度可以提高 21%, 但常压等离子体射流处理的批量过小, 且氦气成本略高。Zhang 等^[18]采用自制的常压介质阻挡放电装置, 利用氩气等离子体对碳纤维进行表面改性, 改性处理 90 s 后可以使碳纤维表面的氧元素/碳元素比例提高 22.5%, 表面

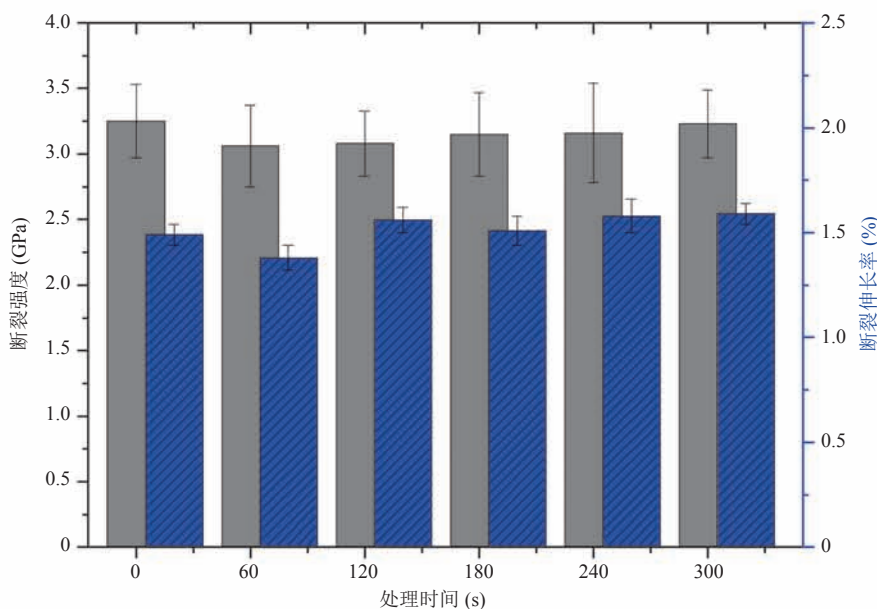


图 6 碳纤维抗拉强度和伸长率随等离子体改性处理时间的变化情况

Fig. 6 Variation of tensile strength and elongation for different carbon fibers

能提高 27%，界面剪切强度提升 45%，但处理时间超过 180 s 会导致纤维强力的损失。Santos 等^[19]采用更为经济的常压空气介质阻挡放电等离子体对碳纤维进行改性处理，同样实现了纤维表面自由能的增加，但没有对纤维的力学性能或粘结性能给予宏观的表征测试。2017 年，Sun 等^[20]为降低等离子体改性对碳纤维强力的影响，将常压氦气等离子体射流处理与乙醇热解沉积相结合，在增强碳纤维表面粗糙度和表面能的同时，也使纤维强度从 3.02 GPa 提升至 3.43 GPa。在这些工作的基础上，本研究提出采用常压氦气介质阻挡放电等离子体对水溶液中的碳纤维进行表面改性的策略，简单易行地去除碳纤维表面的浆料和杂质，并提高纤维表面的含氧极性基团，增强纤维的浸润性能，且保证纤维的力学性能不受影响。不仅可以避免常压等离子体中非均匀放电对纤维结构和性能的不利影响，同时还可以保证介质阻挡放电等离子体对纤维改性处理的有效性，为后续碳纤维表面功能化奠定了良好的技术基础。这对于常压等离子体表面改性碳纤维的工业化应用具有重要意义。

5 结 论

本文采用常压氦气等离子体对水溶液中的碳纤维进行表面改性处理，利用等离子体中活性粒子与水分子的相互作用，在去除碳纤维表面浆料的同时，实现碳纤维的亲水功能化改性。通过扫描电子显微镜观察发现，等离子体改性处理可以使纤维表面的聚合物浆料和污染物降解分离，保持纤维原有的沟槽特征并可以进一步强化。红外光谱证实纤维表面的环氧类浆料特征峰随着等离子体处理而不断减弱。X 射线光电子能谱的结果表明，等离子体改性处理后碳纤维表面的氧元素和氮元素均有所增加，且氧元素的增加幅度更为显著。基团的进一步分析表明，等离子体改性处

理后，纤维表面的 C—C 基团含量下降，C—O 基团含量明显增加。表面接触角测试结果表明，这种表面形貌和表面极性基团的变化，可以改善碳纤维的浸润性能。纤维力学性能测试结果表明，这种非直接等离子体的作用不会影响纤维的拉伸强度，可以很好地保持碳纤维优异的力学性能。

参 考 文 献

- [1] Hiremath N, Mays J, Bhat G. Recent development in carbon fibers and carbon nanotube-based fibers: a review [J]. *Polymer Reviews*, 2016, 57(2): 339-368.
- [2] Paiva MC, Bernardo CA, Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterization of pitch and PAN-based carbon fibres [J]. *Carbon*, 2000, 38(9): 1323-1337.
- [3] 王迎芬, 谢富原, 彭公秋, 等. T300 级碳纤维去浆前后表面和浸润性研究 [C] // 2013 年首届中国航空科学技术大学论文集, 2013: 8.
- [4] Liu YD, Kumar S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers [J]. *Polymer Reviews*, 2012, 52(3): 234-258.
- [5] Morgan P. *Carbon fibers and their composites* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [6] Morent R, Geyter ND, Desmet T, et al. Plasma surface modification of biodegradable polymers: a review [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2011, 8(3): 171-190.
- [7] Zille A, Oliveira FR, Souto AP. Plasma treatment in textile industry [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(12): 98-131.
- [8] Sharma M, Gao S, Mäder E, et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 102: 35-50.
- [9] Hou YP, Sun TQ. Wettability modification of polyacrylonitrile (PAN)-based high modulus carbon fibers with epoxy resin by low temperature plasma [J]. *The Journal of Adhesion*, 2013, 89(3): 192-204.

- [10] Xie JF, Xin DW, Cao HY, et al. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(2-3): 191-201.
- [11] Zhang HX, Li W. Plasma-grafting polymerization on carbon fibers and its effect on their composite properties [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 492-498.
- [12] Park JM, Wang ZJ, Kwon DJ, et al. Optimum dispersion conditions and interfacial modification of carbon fiber and CNT-phenolic composites by atmospheric pressure plasma treatment [J]. *Compos Part B: Engineering*, 2012, 43(5): 2272-2278.
- [13] Vesel A, Mozetic M, Strnad S. Improvement of adhesion of fucoidan on polyethylene terephthalate surface using gas plasma treatments [J]. *Vacuum*, 2011, 85(12): 1083-1086.
- [14] Li S, Han KQ, Rong HP, et al. Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(10): 245-253.
- [15] Ma KM, Wang BC, Chen P, et al. Plasma treatment of carbon fibers: non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 3824-3830.
- [16] Gao M, Sun LQ, Guo Y, et al. Modification of polyethylene terephthalate (PET) films surface with gradient roughness and homogenous surface chemistry by dielectric barrier discharge plasma [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 689: 179-184.
- [17] Borooj MB, Shoushtari AM, Sabet EN, et al. Influence of oxygen plasma treatment parameters on the properties of carbon fiber [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 30(21): 1-11.
- [18] Zhang HX, Ouyang J, Li W. Effects of atmospheric DBD plasma treatment on the surface properties of PAN-based carbon fiber [J]. *Journal of Donghua University*, 2012, 29(6): 470-474.
- [19] Santos AL, Botelho EC, Kostov KG, et al. Atmospheric plasma treatment of carbon fibers for enhancement of their adhesion properties [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2013, 41(2): 319-324.
- [20] Sun JF, Zhao F, Yao Y, et al. A two-step method for high efficient and continuous carbon fiber treatment with enhanced fiber strength and interfacial adhesion [J]. *Materials Letters*, 2017, 196: 46-49.