

# 低温等离子体碳纤维表面处理技术研究

傅春峰<sup>1</sup> 金振峰<sup>2</sup> 周德明<sup>3</sup>

浙江赛格智能科技有限公司 浙江绍兴 312030

**【摘要】**本文采用了低温等离子体技术对碳纤维表面进行改性,并通过滴水测试、扫描电子显微镜(SEM)及X射线光电子能谱(XPS)等手段评估了处理效果。与阳极氧化技术相比较,低温等离子体技术展现出在改变碳纤维表面特性方面的显著优势。滴水测试的结果揭示出,经低温等离子体处理的碳纤维表面展现出较高的极性特征,与水具有良好的润湿性能;而SEM图像分析则进一步证实,低温等离子体处理后的碳纤维表面沟壑结构相较于阳极氧化法更为丰富,体现了前者在表面修饰方面的卓越能力。此外,XPS分析结果揭示,无论是低温等离子体还是阳极氧化法处理后的碳纤维表面,均含有羧基、羟基及羰基等官能团。值得注意的是,低温等离子体处理后的碳纤维表面极性官能团的总含量达到了17%,这明显高于其他处理方法。

**【关键词】**低温等离子体;阳极氧化法;碳纤维;表面处理

Research on the surface treatment technology of low-temperature plasma carbon fiber

Fu Chunfeng<sup>1</sup> Jin Zhenfeng<sup>2</sup> Zhou Deming<sup>3</sup>

Zhejiang Seiko Integrated Technology Co., LTD., Zhejiang Shaoxing 312030

**【Abstract】**In This paper, low-temperature plasma technology is used to modify the carbon fiber surface, and the treatment effect is evaluated by drip test, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Compared with anodic oxidation technology, low-temperature plasma technology shows significant advantages in changing the surface characteristics of carbon fibers. The results of water drop test revealed that the surface of carbon fiber treated with low temperature plasma showed high polar characteristics and has good wetting performance with water; while SEM image analysis further confirmed that the surface gully structure of carbon fiber treated by low temperature plasma is more abundant than anodized method, reflecting the excellent ability in surface modification. In addition, the results of XPS analysis revealed that the surface of carbon fiber treated with either low-temperature plasma or anodized method contained functional groups such as carboxyl, hydroxyl and group. Notably, the total content of the polar functional groups on the carbon fiber surface after low-temperature plasma treatment reached 17%, which is significantly higher than the other treatments.

**【Key words】**low temperature plasma; anodizing method; carbon fiber; surface treatment

## 1 绪论

碳纤维作为一种高性能材料,以其轻质、高强度、耐高温及良好的抗腐蚀性而著称,是制备聚合物基复合材料时常用的增强相。碳纤维表面由非极性、高度结晶化的石墨层构成,展现出高度的化学稳定性,这导致其与树脂基体在复合时界面结合力相对较弱,进而限制了复合材料性能的充分发挥。界面特性对复合材料性能的关键影响,并发展了多种表面改性策略,包括表面氧化处理、涂层修饰、 $\gamma$ -射线辐射、超临界流体表面处理技术以及接枝改性和等离子体表面改性等方法。通过实施这些表面改性措施,碳纤维与树脂间的界面剪切强度得到显著提升,从而有效增强了复合材料的整体性能。在众多表面处理技术中,低温等离子体表面处理技术展现出其独特优势,包括环保无害、高效省时、对纤维结构保持良好以及适合大规模连续生产。经过此技术处理的碳纤维,其表面特性显著提升,与树脂的粘结力得到大幅度增强,进而改善了碳纤维复合材料的力学性能。本文旨在概述低温等离子体的生成机制及其在处理过程中如何影响碳纤维表面的物理化学结构,以及这些变化如何进一步促进复合材料力学性能的进步。研究综述将涵盖低温等离子体技术的最新进展及其对碳纤维相关特性的影响。

## 2 低温等离子体的产生

低温等离子体,也被称为“第四态物质”,是物质在特定条件下形成的一种特殊形态,其温度通常低于传统的高温等离子体。这种状态下,气体分子被电离,形成由电子、离子和中性粒子组成的混合物。低温等离子体的产生方法多种多样,下面将概述几种主要方法及其基本原理。

### 2.1 气态放电法

气态放电是产生低温等离子体的最常见方法之一。当气体中的电场强度足够高时,气体分子或原子被电离,形成等离子体。这种方法可以通过多种类型的放电实现,包括:(1)辉光放电。在真空或低气压环境中,通过施加高电压使气体局部电离,形成稳定的辉光等离子体。这种方法产生的等离子体温度较低,适合用于各种材料处理。(2)电容耦合等离子体(CCP)。利用两个电极之间的电场使气体电离。通过调节电压和频率,可以控制等离子体的密度和温度。(3)电感耦合等离子体(ICP)。通过电感线圈产生变化的磁场,进而产生电场使气体电离。这种方法可以产生密度较高的等离子体,适用于大规模材料处理。

### 2.2 激光诱导法

利用高能激光束照射气体或固体表面,可以产生局部高温并引发电离,形成等离子体。这种方法产生的等离子体具有较高的能量密度和可控性,适用于精密加工和表面改性等领域。

### 2.3 微波加热法

微波辐射可以直接加热气体分子,使其电离形成等离子体。这种方法通常用于生成大面积、均匀的等离子体,适用于

等离子体化学气相沉积 (PECVD) 等工艺。

#### 2.4 化学反应法

通过化学反应生成活性物种 (如自由基、原子等), 进而引发气体电离形成等离子体。这种方法常用于化学气相沉积、表面处理等工艺中。例如, 在半导体制造中, 利用氢气和氧气反应生成的水蒸气可以电离形成等离子体, 用于清洗和蚀刻等工艺。

#### 2.5 热等离子体法

热等离子体是通过电弧或火焰等高温热源使气体电离形成的。这种方法产生的等离子体温度较高, 但可以通过控制热源和气体流量来调节等离子体的温度范围, 使其适用于不同的应用场景。例如, 在冶金行业中, 热等离子体被用于切割、焊接和熔炼金属。综上所述, 低温等离子体的产生方法多种多样, 每种方法都有其独特的优点和适用范围。随着科技的不断发展, 人们对低温等离子体的研究将不断深入, 其应用领域也将不断拓展。

### 3 等离子体处理对碳纤维表面物理化学结构的影响

#### 3.1 纤维表面形貌

##### 3.1.1 表面粗糙化

在经历低温等离子体处理后, 通过湿法纺丝工艺形成的碳纤维表面沟槽呈现出增强的迹象, 这归因于表面粗糙度的提升, 进而显著促进了树脂基体与碳纤维界面的机械相互作用。采用氧等离子体对碳纤维表面进行改性, 并通过原子力显微镜 (AFM) 对其微观结构进行细致分析, 发现未经氧等离子体处理的碳纤维表面最为平滑。随着处理过程的进行, 纤维表面逐渐发生刻蚀, 这一现象不仅揭示了表面结构的细微变化, 还揭示了其对性能提升的重要性。等离子体处理带来的表面刻蚀效应有助于消除纤维表面的非致命性缺陷, 这一过程中, 碳纤维的平均拉伸强度得到增强, 同时拉伸强度的变异性有所降低。对于短纤维而言, 延长等离子体处理时间往往带来益处; 对于长纤维而言, 这种时间上的增加却未必能达成预期的效果。因此, 在利用等离子体技术改善碳纤维性能时, 需根据纤维长度特点优化处理参数。

##### 3.1.2 表面颗粒物减少

在采用湿法纺丝工艺制备碳纤维时, 观察到纤维表面呈现出清晰的轴向沟槽特征。经过等离子体技术处理之后, 与未经处理的碳纤维相比, 其表面颗粒物的数量显著减少, 采用氩等离子体处理时, 由于氩等离子体蕴含的能量高于空气等离子体, 因此相较于空气等离子体处理的碳纤维, 氩等离子体处理过的碳纤维表面展现出更少的颗粒物。

#### 3.2 纤维表面化学基团的变化

对碳纤维表面施以低温等离子体处理时, 依据所采用的放电气体的差异, 其表面会引入多样化的化学基团。具体而言, 若采用氧气作为放电媒介, 纤维表面会显著富含氧元素; 而选用空气、氮气或氩气作为放电媒介时, 则可在碳纤维表面引入一定比例的氮元素。这些变化可通过元素分析技术得到精确验证。这种处理方式在碳纤维表面形成了多个关键改善点, 首要在于它促进了碳纤维与树脂基体之间的分子间键合作用, 增强了两者间的界面结合力。此外, 通过引入极性含氧官能团, 有效克服了碳纤维表面的疏水特性, 显著提升了树脂基体对碳纤维表面的润湿性能。这两方面的积极影响共同作用下, 使得碳纤维表面的综合性能得到了显著提升和增强。

#### 3.3 低温等离子体处理

探讨等离子体处理对碳纤维表面特性之影响, 结果显

示, 未经等离子体处理的碳纤维, 其表面与水滴形成的静态接触角达到  $76^\circ$ , 而经过 10 秒等离子体处理后的碳纤维, 其表面与水滴的静态接触角显著降低至  $45^\circ$ 。这一发现表明, 采用空气等离子体处理能有效增强碳纤维表面的亲水性, 相较于未处理的碳纤维, 其表面展现出更佳的亲水性能。

### 4 实验与分析

#### 4.1 试验材料

为确保碳纤维样本性能的一致性并保障经表面处理后的碳纤维在试验数据上的可比性, 所有用于研究的碳纤维均源自同一批次生产的碳纤维丝束, 这些丝束均来自碳纤维碳化生产线的现场。

#### 4.2 试验设备

利用我们自主研发的低温水等离子体碳纤维表面处理实验装置进行等离子体表面改性处理, 该设备的功率范围设定在 500 至 800 瓦之间, 工作气压维持在标准大气压水平。此外, 生产线中已配备阳极氧化法碳纤维表面处理设备, 此方法是国内碳纤维生产商广泛采用的表面改性技术。对于碳纤维表面处理的实验检测手段, 我们采用了滴水试验、扫描电子显微镜 (SEM) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测等方法。值得注意的是, 低温水等离子体碳纤维表面处理实验装置与阳极氧化法碳纤维表面处理设备可以协同作业, 实现共线使用。

### 5 结果与讨论

#### 5.1 滴水试验测试等离子体对碳纤维表面润湿性的影响

通过高温碳化工艺制备的碳纤维展现出非极性表面特性。碳纤维表面处理的宗旨在于调整其表面的极性以及形态, 进而提升与树脂之间的界面兼容性。水作为极性物质的特性, 常被用作评估碳纤维表面处理成效的基准, 从宏观角度直观比较处理前后碳纤维表面的变化。本研究采用了滴水测试法来探究碳纤维表面的极性状态, 本研究还对比分析了经低温等离子体处理前后的碳纤维表面的极性变化。实验数据揭示: 未经表面处理的碳纤维几乎无法与水形成有效浸润, 这反映了其表面高度的惰性状态, 对强极性的水分子展现出显著的抗润湿特性, 表明碳纤维表面处于非极性状态; 而经过低温等离子体处理后的碳纤维展现出了良好的润湿性能, 这一变化暗示了处理过程中碳纤维表面经历了一系列复杂的化学与物理变化, 直观上表现为...特性减弱, 与水分子间的润湿性能欠佳, 这限制了其与其他极性材料的良好结合, 进而影响了碳纤维特性在复合材料中的最优表现; 相比之下, 经过低温等离子体处理后的碳纤维表面转变为极性状态, 这种转变促进了碳纤维与其他材料的相容性, 从而更全面地发挥了碳纤维的固有特性, 并提升了复合材料的整体性能, 见图 1。

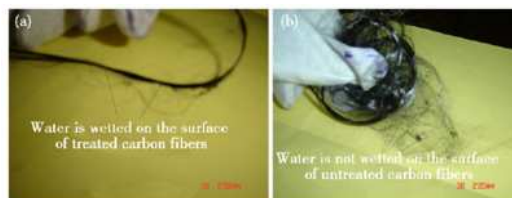


图 1 碳纤维滴水试验: (a) 经等离子体表面处理; (b) 未表面处理

### 5.2 碳纤维表面的形貌分析

当材料表面遭受低温等离子体处理时,其表层特性往往会经历显著变化。科学家们鉴于等离子体的独特性质,已成功开发出多种材料表面处理技术,并已成功实现商业化应用,实例包括磁控溅射、多弧离子镀及离子镀等工艺,经过表面处理的碳纤维形貌如图2所示。一般而言,等离子体在与材料表面相互作用时,会在微观层面上对材料表层进行精细化调整,对于纤维状材料,特别是碳纤维,其表面沟壑通常呈现为较为平缓且浅薄的形态。尽管阳极氧化工艺能在一定程度上对碳纤维表面实施蚀刻,但此过程展现出的效果相对微弱且均匀性良好。通过对比分析可明显观察到,采用低温等离子体技术处理后的碳纤维表面展现出更为丰富的沟壑特征,体现了更为显著的表面修饰效应。

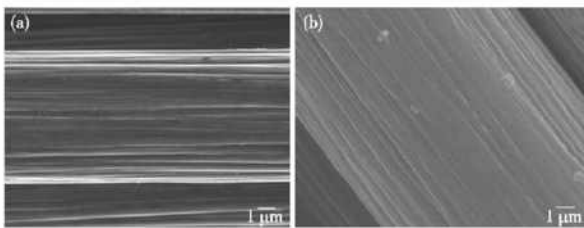


图2 (a) 低温等离子体处理的碳纤维表面形貌;(b) 阳极电解氧化法处理的碳纤维表面形貌

### 5.3 XPS 测试结果

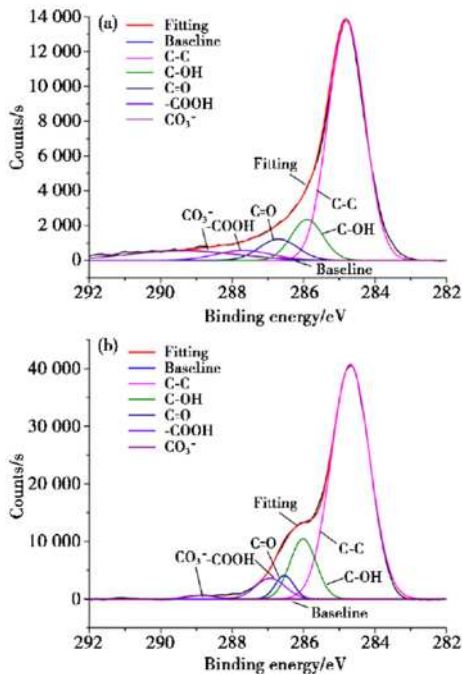


图3 碳纤维表面XPS测试结果:(a) 阳极氧化法处理

### 参考文献

- [1]赵一博,许抒悦,何文静.碳纤维表面处理技术在超级电容器电极材料领域的研究进展[J].广东化工,2022,49(01):85-87.
- [2]黄春旭,陈刚,王启芬,等.碳纤维表面改性技术研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(01):170-174.
- [3]蒲浩.石墨烯/碳纤维微纳多尺度增强环氧树脂复合材料制备及其力学性能研究[D].北京化工大学,2020.

后的碳纤维;(b) 低温等离子体处理后的碳纤维

依据先前实施的滴水测试结果表明,经过低温等离子体表面处理的碳纤维展现出增强的亲水特性。通过扫描电子显微镜(SEM)细致观察,我们发现该处理显著提升了碳纤维表面的蚀刻效应,然而,关于这种表面极性是否源自新生成的极性官能团,尚需进一步的科学验证。采用XPS对经过低温等离子体处理和阳极氧化法处理的碳纤维表面进行检测,结果如图3所示,不难发现,经等离子体处理和阳极氧化法处理后的碳纤维表面都存在羧基、羟基、羰基。经过低温等离子体表面处理的碳纤维样品表面极性官能团总含量为17.1%;经过阳极氧化法处理后的碳纤维表面极性官能团总含量为16.9%。该结果表明虽然这两种方法对碳纤维表面的化学作用机理不同,但是作用的结果相似,均使碳纤维表面呈现出明显的极性。

### 6 等离子体处理技术的发展前景

采用低温等离子体技术对碳纤维表面进行处理的益处颇为显著,不仅具备环保性佳、效率卓越、对纤维影响轻微以及适合大规模连续生产等特点,而且,其最大优势体现在能有效改善碳纤维表面的疏水性和化学惰性,从而显著提升复合材料的界面性能。等离子体技术持续获得学术界的关注,其理论与实践应用层面的价值得到了进一步的提升。同时,超声等离子体的创新技术,更是极大地增强了表面处理的效率,为未来等离子体技术的演进与广泛应用奠定了坚实的基石。总而言之,等离子体表面处理技术蕴藏着巨大的潜力,值得科研人员深入探索与发掘。

### 结论

碳纤维表面经由低温等离子体处理的改性效果显著,其诱导产生的极性官能团与阳极氧化处理的效果相媲美。特别地,低温等离子体在碳纤维表面引发的刻蚀作用超越了阳极氧化处理的效果。两种处理方法的对比分析可归纳如下:低温等离子体处理显著增强了碳纤维的亲水性,导致表面极性的形成。与阳极氧化处理相比,低温等离子体处理后的碳纤维表面展现出更为丰富的沟壑结构。低温等离子体表面处理后的碳纤维表面生成了羧基、羟基及羰基等官能团,其含量与阳极氧化法处理的结果处于同一水平。