第10卷 第4期 复合材料学报 Vol.10 No.4
1993年 12月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Decem 1993

阳极氧化表面处理对碳纤维性能的影响

满华元 王鉴 余宗森

(冶金部钢铁研究总院,北京100081) (北京科技大学)

摘 要 通过对国产PAN基碳纤维和沥青基碳纤维阳极氧化处理,得到了两种纤维的性能(σ_f,Cox/Cgr,表面形态)随阳极氧化处理条件变化的关系。实验结果表明,阳极氧化能较大地增加碳纤维表面的化学活性和物理活性。碳纤维经阳极氧化后,表面形成①—C—OH, ②—C(=O)—OH, —O—C—O—, ③—C=O, ④R—CO_3—四种类型的含氧官能团,随阳极电位的升高,表面含氧官能团含量增加。阳极处理后的碳纤维,在其表面形成了微细缺陷,缺陷的形状因纤维的种类不同而不同。阳极电位是影响碳纤维性能最关键的电极参数。

关键词 碳纤维,阳极表面处理,界面粘结性

1 引 言

碳纤维是近代发展起来的一种增强材料,它具有高比强度、高比模量和耐腐蚀等优点,因此具有广泛的应用前景[1~3]。

纤维和基体间的界面粘结性是提高纤维增强复合材料性能的关键之一。机械摩擦力和化学键结合力是形成界面粘结力的两个主要因素[4~6],机械摩擦力是指纤维和基体间的"钉铆"作用力和摩擦力,它与纤维的比表面,表面形态等因素有关。化学键作用力是纤维与基体间发生化学键连结时的作用力,它与纤维和基体的化学活性和二者的化学交互作用有关。碳纤维表面处理就是为了增加纤维表面的化学活性与物理活性,从而增加其与基体间的结合或粘结。阳极氧化是一种高效的表面处理方法[7、8]。本工作的目的在于通过对国产PAN基碳纤维和沥青基碳纤维阳极氧化表面处理的研究,探索有效改善碳纤维和 MDF 水泥的界面粘结性的表面处理方法。

本文1991年12月28日收到

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验原理和实验方法

把碳纤维作为电解池的阳极，在外电源作用下，阳极将发生如下反应：

(a) 在碱性介质中

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e \qquad (1)$$

(b) 在酸性介质中

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e \qquad (2)$$

(c) 在中性介质中，将是 (1)(2) 两反应的混合。阳极产生的活性 O_2 将对碳纤维表面进行电化学腐蚀，使碳纤维表面活化。实验中采用恒电位法处理碳纤维，装置示意图如图1。

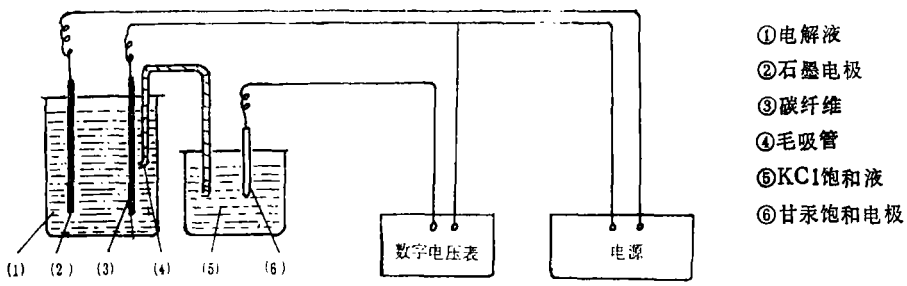


图1 碳纤维阳极表面处理装置示意图

用石墨作辅助电极，甘汞电极为参比电极。用光电子能谱仪 (XPS) 分析处理后的碳纤维表面组成，用扫描电镜 (SEM)观察其形貌变化。

3 实验结果

3.1 阳极处理对碳纤维强度的影响

实验中用单丝法测定了处理后碳纤维的强度随阳极电位、处理时间和电解液的变化，其结果如图 2，3 所示。实验所用PAN基碳纤维是上海碳素厂生产的1K中强碳纤维，沥青碳纤维是由兰州碳素厂生产。图 2，3 表明，当阳极电位V＜1.0v时，PAN基碳纤维的抗拉强度σ_f不随电位变化，当V＞1.0v时，随电位V升高，σ_f降低。σ_f随处理时间的增加而下降，电解液浓度对σ_f影响很小。沥青基碳纤维的强度σ_f随阳极电位、处理时间增加而减小，电解液NaOH的浓度对其σ_f影响甚小。

3.2 碳纤维的表面含氧量的变化

实验中用XSAM800型XPS仪，对阳极处理后的PAN基和沥青基碳纤维进行了表面分析，其C_{1s}谱图如图4，根据解析后各峰对应的结合能数据，确定碳纤维表面有四种含氧官

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

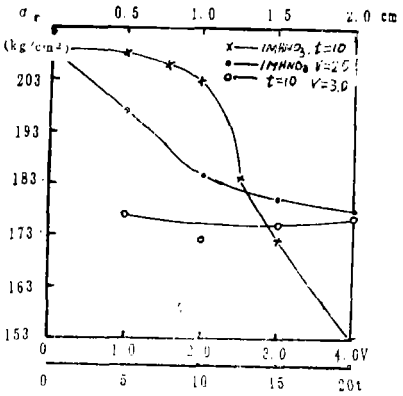


图2　PAN基碳纤维σ_f随处理条件变化

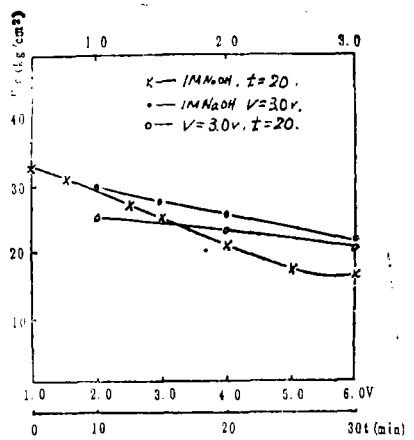


图3　沥青基碳纤维σ_f随处理条件变化

能团：①—C—OH，②—C(=O)—OH，—O—C—O—，③—C=O，④R—CO_3—。

以Cox/Cgr表示碳纤维表面含氧官能团的相对含量，即表面含氧官能团的总量与表面碳含量的比值。实验中测得了Cox/Cgr 随处理条件的变化，如图5所示，阳极电位对PAN基碳纤维的表面含氧官能团相对含量影响较大，当阳极电位为4.0v时，其Cox/Cgr的值是阳极 电位为1.0v时的3倍。在实验的时间范围内，处理时间对PAN基碳纤维的表面Cox/Cgr影响很小。沥青基碳纤维表面Cox/Cgr值随阳极电位的增加而增高，但不显著，当电位为4.0v时Cox/Cgr的值是电位为1.0v时的1.3倍

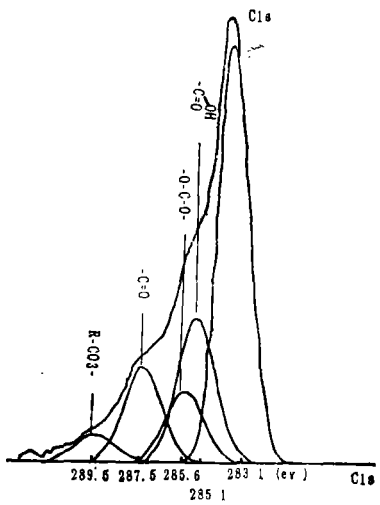


图4　碳纤维表面C_{1s}图谱

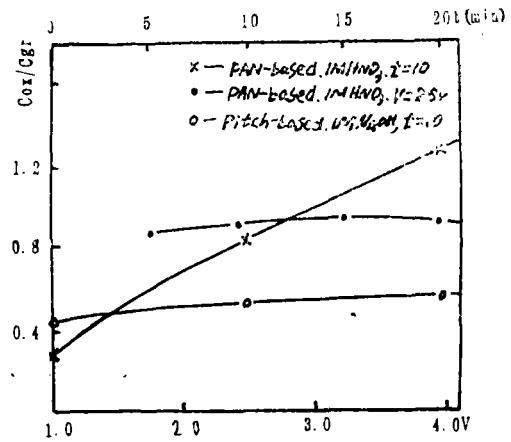
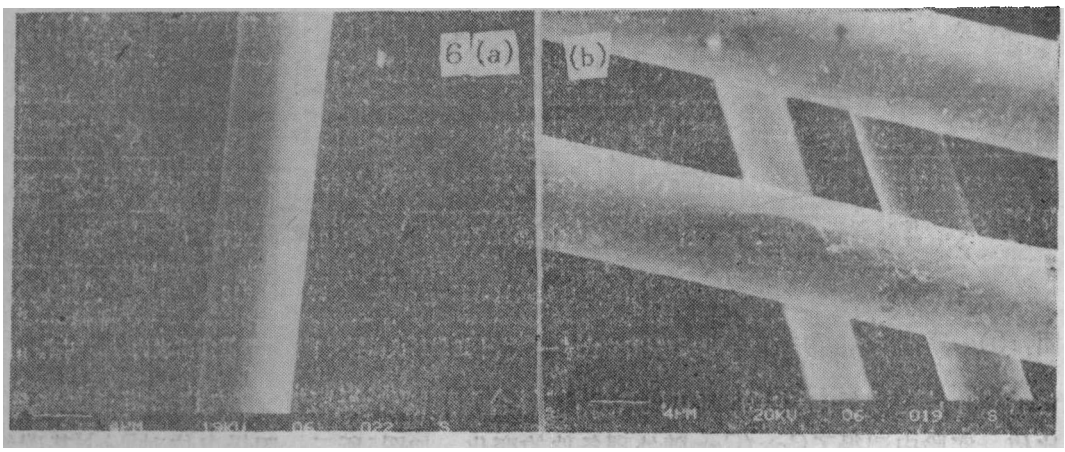


图5　碳纤维表面Cox/Cgr的变化

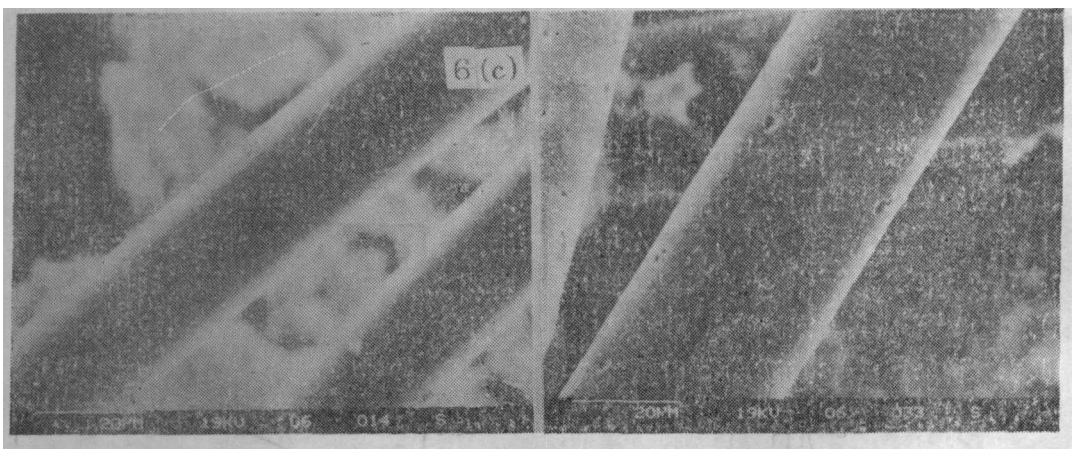
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.3 碳纤维表面的形貌变化

用扫描电镜观察处理后碳纤维的表面形貌，发现处理后碳纤维表面形成了微细的表面缺陷，如照片 6 所示。缺陷的尺寸和数量随阳极电位的升高而增加。两种纤维的表面微缺陷的形貌不同，PAN基碳纤维的表面缺陷是沿轴向分布的槽形缺陷，沥青碳纤维的表面缺陷则是球冠形并大体均匀地分布在纤维整个表面上。



(a),(b) 分别是PAN基碳纤维未处理和处理后的形貌



(c),(d) 分别是沥青碳纤维未处理和处理后的形貌

图6 碳纤维表面形貌的SEM照片

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 分析讨论

在阳极处理的过程中，碳纤维表面形成的微细缺陷是导致其强度下降的直接原因，随阳极电位和处理时间的增加，阳极电化学刻蚀加剧，碳纤维表面缺陷的尺寸和数量增加，使碳纤维的强度损失增加，PAN基碳纤维当阳极电位为4.0v时，处理后其σ_f的下降26.4%，处理时间由5分钟增加到20分钟时，其强度下降14.4%。沥青基碳纤维当阳极电位由0.5v增加到6.0v时其σ_f损失43.8%，处理时间由10分钟增加到30分钟，其强度σ_f损失25%。表面微缺陷的形成，增加了碳纤维的比表面，从而可增加纤维与基体界面间的“钉铆”作用力和摩擦力。两种碳纤维表面缺陷的形状不同可能是由于其本身结构不同所致。PAN基碳纤维是不完善的石墨结构，具有一定的方向性，因此，氧化刻蚀从某一点开始将沿轴向发展，形成沿轴向的沟槽形缺陷。而沥青基碳纤维则是无取向的，各向同性，电化学刻蚀从某一点开始逐步扩大，形成球冠形缺陷。

碳纤维表面含氧官能团是纤维和基体形成化学结合的基础，因此，含氧官能团的相对含量Cox/Cgr是碳纤维表面化学活性的标志。XPS分析证实处理后的碳纤维表面形成了四种含氧官能团，Cox/Cgr随阳极电位升高而增加，在实验的时间范围内（t>5分钟），处理时间和电解液浓度对Cox/Cgr的影响甚小，说明含氧官能团的形成由阳极电化学反应决定，而OH^-和H^+传质速率对其影响很小。

5 结　论

（1）实验发现，阳极处理后碳纤维表面形成了 ①—C—OH ②—C(=O)—OH, —O—C—O—, ③—C=O, ④R—CO_3—四种含氧官能团，从而增加了碳纤维表面的化学活性。含氧官能团的相对含量Cox/Cgr随阳极电位的升高有较大的提高，PAN基碳纤维经阳极处理后，当阳极电位由1.0v升高到4.0v时，其Cox/Cgr的值提高2倍。

（2）两种碳纤维经阳极处理后，表面均形成微缺陷，从而增加了其表面的物理活性，两种碳纤维经阳极处理后其表面微缺陷的形貌不同，PAN基碳纤维是沿轴向分布的沟槽形缺陷，沥青纤维表面微缺陷则呈球冠形。

（3）阳极处理后两种碳纤维的强度σ_f随阳极电位和处理时间的增加而下降。PAN基碳纤维当阳极电位为4.0v时，处理后其σ_f比原丝下降26.4%，处理时间由5分钟增加到20分钟后，其强度σ_f下降14.4%。沥青基碳纤维经阳极处理后，当阳极电位由0.5v增加到6.0v时，其σ_f损失43.8%，处理时间由10分钟增加到30分钟时，其σ_f损失25%，表面微缺陷的形成是导致σ_f下降的原因。

（4）阳极电位是影响处理后碳纤维表面化学活性与物理活性的关键参数。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

1 龙花诚，小山明，工业材料（日），1977；25(77)

2 王茂章，贺福．碳纤维的制造、性质及应用，1984；417

3 寺西伸秀．纤维学会志.(日)，1987；34；257

4 Fitzer E, Geil K, Huttaer. Fourth Biennel Conference on Carbon.American Committe Pennsylvania State Universitv, 1976; 236—243

5 Donnet J B, Papier E, Dauksch H. Proceedings of the International Conference. Plastic Institute, London, Feb. 1974; (9);58—72

6 Mekee D, Miment V. Chemistry and Physics of Carbon, 1973; 8;

7 Ehrburger P, et. Petroleum Derived Carbon, ACS Symposium Series 21, 1975; 324—352

8 Ehrburger P, et. Proceedings of 4th London, International Carbon and Graphite Conference, 1974; 200—208

THE EFFECT OF ANOD SURFACE TREATMENT ON PROPERTIES OF CARBON FIBERS

Man Huayuan

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, 100081)

Wang Jian Yu Zongsen

(Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract It is obtained that the properties (σ_f, C_{ox}/C_{gr}, surface defect) of two kinds of fiber, PAN-based and pitch-based carbon fiber, change with the variation of anod surface conditions in this work. The chemical activity and physical activity of carbon fiber surface can be greatly increased by anod surface treatment. The experiment results show that four kinds of carbon-oxide and the tiny surface defect can be formed on the surface of carbon fibers by anod surface treatment. The ratio C_{ox}/C_{gr}, the relative total content of carbon-oxide, and the size and amount of tiny surface defect increased with the increase of anodic potential. The shape of surface defect of PAN-based carbon fiber is different from that of pitch-based carbon fiber. It is observed that the anodic potential is the most important parameter for anod surface treatment of carbon fibers.

Key words carbon fiber, anod surface treatment, interface adhersion

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net