引用格式：田思源，张旭博，王亿豪，等.碳纤维表面含氧官能团对复合材料界面性能的影响[J].材料工程，2025，53(12)：122-131.
TIAN Siyuan，ZHANG Xubo，WANG Yihao，et al.Influence of carbon fiber surface oxygen-containing functional groups on interfacial properties of composites[J].Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：122-131.

碳纤维表面含氧官能团对复合材料界面性能的影响

Influence of carbon fiber surface oxygen-containing functional groups on interfacial properties of composites

田思源，张旭博，王亿豪，高爱君，徐樑华*
（北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室，北京 100029）
TIAN Siyuan，ZHANG Xubo，WANG Yihao，GAO Aijun，XU Lianghua*
（Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer (Ministry of Education)，Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China）

摘要：碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)的界面结构对其复合材料的性能有重要影响，成为复合材料科学研究的关键内容。碳纤维表面处理研究是复合材料界面研究的重要组成部分，通过碳纤维表面物理化学结构的改变，赋予复合材料更好的界面性能。本文采用基于酸性介质的阳极氧化表面处理方法，以不同浓度的稀硫酸溶液作为电解液，在不同电流密度下对碳纤维表面进行官能团构筑，研究碳纤维表面官能团结构对复合材料界面的影响规律。结果表明：在碳纤维表面的各类含氧官能团中，羰基官能团(C═O)对碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能起重要作用。阳极氧化处理中较低的电流密度有利于碳纤维表面生成更多的C═O，硫酸浓度对C═O的影响存在一个最佳值，并且调整硫酸浓度能够实现在碳纤维表面更加精准地构筑C═O。电流密度为0.31 mA/cm²、硫酸浓度为0.3%(质量分数)时，碳纤维表面的C═O含量达到最高值6.49%，与环氧树脂的界面剪切强度也达到最大值76.9 MPa，相比于未处理碳纤维提升了111.3%，体现强关联性。这是由于C═O与环氧树脂中的基团发生色散作用增强了碳纤维与环氧树脂之间的结合能力。

关键词：碳纤维；阳极氧化；含氧官能团；界面性能；环氧树脂
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000757 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000757
中图分类号：TQ342 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0122-10

Abstract：The interfacial structure of carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) is crucial to the performance of composites, which represents a fundamental aspect of composite materials science research. The research on carbon fiber surface treatment is an important part of the research on composite material interfaces. By changing the physicochemical structure of the carbon fiber surface, better interface properties can be imparted to the composites. In this paper, an anodic oxidation surface treatment method based on acidic medium is adopted. Dilute sulfuric acid solutions of different concentrations are used as electrolytes to construct functional groups on the carbon fiber surface at different current densities. The results show that the carbonyl functional group (C═O) plays an important role in the interface properties of CFRP. In anodic oxidation treatment, a lower current density is conducive to generating more C═O on the surface of carbon fiber. There is an optimal value for the influence of sulfuric acid concentration on C═O. Moreover, adjusting the sulfuric acid concentration can achieve more accurate construction of C═O on the carbon fiber surface. When the current density is 0.31 mA/cm² and the sulfuric acid concentration is 0.3% (mass fraction), the C═O content on the carbon fiber surface reaches the maximum value of 6.49%, and the interfacial shear strength with epoxy resin also reaches the maximum value of 76.9 MPa. Compared with

untreated carbon fibers, it is increased by 111.3%, reflecting a strong correlation. This is because the dispersion interaction between C═O and the groups in epoxy resin enhances the bonding ability between carbon fiber and epoxy resin.

Key words: carbon fiber; anodic oxidation; oxygen-containing functional group; interfacial performance; epoxy resin

聚丙烯腈基碳纤维由于其比强度高、比模量高、耐疲劳、耐腐蚀而广泛应用于先进复合材料制备[1]。复合材料的力学性能除增强体和树脂基体的性能外，纤维与树脂基体之间的界面结构也是重要的影响因素[2-3]。未经表面改性的碳纤维由于其表面呈现化学惰性特征，导致其与基体材料之间的界面浸润性和黏结性能显著不足。这种界面相容性差的问题严重限制了碳纤维优异性能的充分发挥，进而影响复合材料整体性能的优化。因此，开展碳纤维表面改性的研究具有重要意义[4-5]。研究表明，通过表面处理技术优化碳纤维表面特性可显著提升碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能[6]。常用的碳纤维表面处理方法有阳极氧化法[7-8]、等离子体处理法[9]、表面接枝法[10-11]、偶联剂法[12-13]，其中阳极氧化法是一种高效、易于控制、可连续化生产的方法。

研究者对碳纤维的阳极氧化开展了许多研究，采用的电解液多以碱性为主[14-15]。随着碳纤维向高模量化的发展，碱性电解液对高模量碳纤维的氧化效果不理想[16]。为解决这一问题，研究者对比不同电解液，发现酸性电解质对碳纤维的氧化效果优于碱性电解液[17]。前人研究更多聚焦在阳极氧化对碳纤维表面氧化效果的整体影响上，碳纤维表面的氧碳元素比(O/C)成为表面处理效果的一个主要参数。Liang等[18]研究了阳极氧化后碳纤维表面粗糙度和氧含量对复合材料界面性能的影响，表面粗糙度增加有利于纤维与树脂基体间的机械互锁，氧含量增加则有利于纤维与树脂间的化学结合。研究显示界面中的化学结合程度是影响复合材料界面性能的主要因素；Qian等[19]研究了碳纤维表面处理对复合材料界面的影响，发现碳纤维表面氧碳元素比和氮碳元素比(N/C)越高，碳纤维与树脂之间的界面结合越好；Li等[2]研究了碳纤维表面性能对复合材料界面结合力的影响，发现碳纤维的表面能尤其是极性分量对复合材料的界面结合力起着关键作用，而表面处理生成的含氧官能团有助于碳纤维表面自由能及其极性成分的增加。本团队在前期研究中发现，在一定范围内，碳纤维表面氧含量越多，碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度(IFSS)越高，但氧含量超过一定值时，IFSS反而呈现下降趋势[20]。这一现象说明，氧含量对界面结构与性能的影响具有限域特点。深入研究碳纤维表面氧含量所包含的官能团组成，揭示其对复合材料界面性能的影响，对提高表面处理效果、解决高模量碳纤维复合材料界面性能问题，具有重要的意义。

环氧树脂是当前复合材料应用最广的树脂基体，本研究针对环氧基树脂的结构特点，通过优化阳极氧化条件，设计构筑碳纤维表面的含氧官能团结构，系统探索含氧官能团结构与含量可控制备，以及碳纤维表面含氧官能团的种类及含量对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响，研究结果可为环氧树脂基复合材料界面结构调控提供指导。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

实验室自制的聚丙烯腈基碳纤维，拉伸强度5.1 GPa，拉伸模量331 GPa；硫酸(AR)购自北京现代东方精细化学有限公司；环氧树脂E51购自上海华谊树脂有限公司；固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)、促进剂氨乙基哌嗪购自北京化工厂；二碘甲烷购自河北百灵威超精细材料有限公司。

1.2　碳纤维阳极氧化

在自制的碳纤维连续阳极氧化装置中，将碳纤维以固定速度经过电解槽、水洗槽与烘干箱，电解时间为3 min，电解槽配备有循环装置，进行阳极氧化处理，水洗，后干燥，温度为130 ℃。在硫酸浓度为0.3%(质量分数，下同)、0.7%条件下，分别采用0.31、0.42、0.52 mA/cm^{2}的电流密度；电流密度为0.31 mA/cm^{2}时，采用为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9%的H_2SO_4作为电解液。CF1～5分别对应的处理工艺为：0.7% H_2SO_4, 0.11 mA/cm^2; 0.9% H_2SO_4, 0.11 mA/cm^2; 0.5% H_2SO_4, 0.21 mA/cm^2; 0.3% H_2SO_4, 0.11 mA/cm^2; 0.1% H_2SO_4, 0.21 mA/cm^2。

1.3　测试与表征

用ESCALAB 250 X射线光电子能谱仪分析了碳纤维表面元素和官能团的组成。使用单色X射线源(Al Kα)，以能量为100 eV的通能进行全谱扫描，用能量为30 eV的通能获得C1s精细谱，并用CASA XPS软件对C1s光谱进行分析。在峰拟合之前，使用C1s

为 284.8 eV 的结合能校准所有光谱，基线类型选择为 Shirley。

采用 DACT21 动态接触角测量仪表征碳纤维表面的表面能。浸入液体的纤维长度为 5 mm，前进速度为 0.01 mm/s，后退速度为 0.08 mm/s，感应质量为 0.08 mg。分别测试纤维在去离子水和二碘甲烷溶剂中的接触角 θ，并利用 OWRK 法计算纤维的表面能，如式(1)～(2)所示：

$$\left(\gamma_l^p\gamma_s^p\right)^{\frac{1}{2}}+\left(\gamma_l^d\gamma_s^d\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2\left[\gamma_l(1+\cos\theta)\right]} \tag{1}$$

$$\gamma_s=\gamma_s^p+\gamma_s^d \tag{2}$$

式中：γ_l 为液体的表面能；γ_s 为碳纤维的表面能；γ^p 和 γ^d 分别代表表面能的极性分量与色散分量。

采用复合材料界面评价装置(HM410)表征碳纤维与树脂界面剪切强度(interfacial shear strength，IFSS)。将环氧树脂、固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)和促进剂氨乙基哌嗪按照质量比 100∶83∶1.5 进行混合，使其混合均匀。用针头蘸取少量树脂在碳纤维单丝表明轻轻涂覆，树脂在表面张力作用下形成微滴，将样品放入烘箱，在 130 ℃下固化 3 h。在界面评价装置上选择长度为 30～50 μm 的树脂微滴进行测试。根据式(3)计算出碳纤维与树脂之间的界面剪切强度，并取有效值计算平均值。

$$\mathrm{IFSS}=\frac{F_{\max}}{\pi dL} \tag{3}$$

式中：d 表示纤维的直径；L 为树脂微滴包覆纤维的长度；$F_{\max}$ 为最大黏结力。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维表面含氧基团及其与复合材料界面性能的关系

未经过表面处理的碳纤维样品命名为 CF0，经过阳极氧化处理的碳纤维样品命名为 CF1～5，对其进行 XPS 表征，全谱图如图 1(a)所示，在结合能 284.8、398 eV 与 532 eV 左右分别出现 C、N 和 O 特征峰。未处理的碳纤维谱图中氧元素特征峰不明显，碳纤维经过处理后氧元素的特征峰明显增高，峰面积增大。由全谱图分析出碳纤维表面各元素含量，得到氧碳原子比(O/C)，经过处理的碳纤维表面 O/C 提升明显。将 O/C 与碳纤维与树脂 IFSS 建立关系，图 2 是 IFSS 与碳纤维表面 O/C 的关系。在一定范围内，随着 O/C 增加，IFSS 也随之增加，但当 O/C 超过 5.8% 时，复合材料的 IFSS 与 O/C 的关系并不是正相关关系，说明碳纤维表面的 O/C 对 IFSS 的影响具有限域特点。

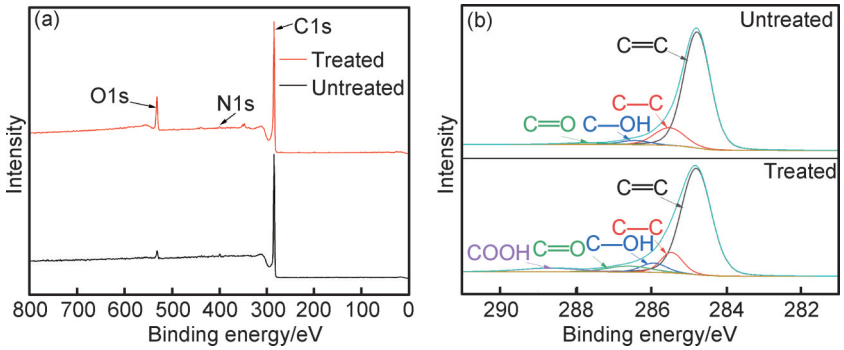


图 1 未处理和经过表面处理的碳纤维的 XPS (a)全谱图；(b)C1s 分峰谱图

Fig.1 XPS spectra of untreated and treated CF (a)survey spectra；(b)C1s spectra

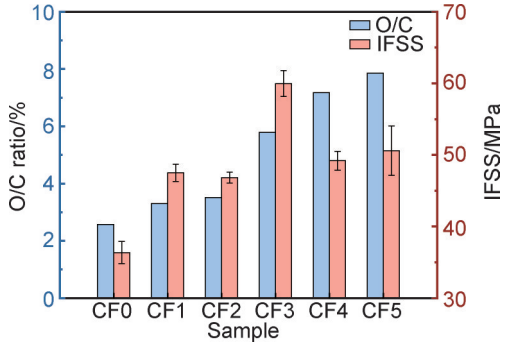


图 2 IFSS 随碳纤维表面 O/C 的变化

Fig.2 Variation of IFSS with the content of O/C on surface of CF

图 3 呈现了碳纤维阳极氧化前后微滴脱粘样品的图像。在碳纤维未经阳极氧化处理的情况下，环氧树脂液滴完全脱离纤维，纤维表面几乎无树脂残留，此时纤维与树脂间的黏结力十分微弱。而在经过阳极氧化处理后，碳纤维表面的含氧基团含量增多，当环氧树脂液滴被剪切时，液滴自身遭到破坏，并且在纤维上可明显观察到树脂残留。

进一步对碳纤维表面的含氧官能团结构进行细分，其 C1s 精细谱图如图 1(b)所示。将 C1s 峰分为 C═C(284.8 eV)、C—C((285.5±0.1) eV)、C—OH

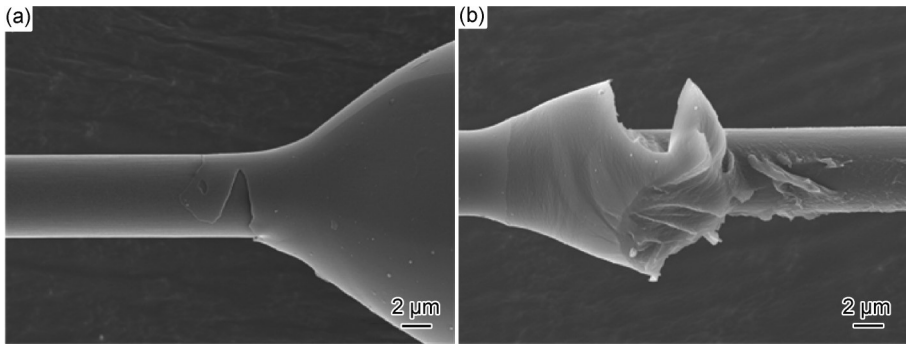


图3　阳极氧化前(a)后(b)微滴脱粘样品的图像

Fig.3　SEM image of the microdroplet debonding sample before(a) and after(b) anodic oxidation

((286.2±0.2) eV)、C═O((286.9±0.3) eV)、COOH((288.6±0.2)eV)五个峰。由该谱图分析得出的官能团种类与含量详见表1。在未经处理的碳纤维表面仅存在C—OH和C═O这两种含氧官能团,且含量相对较少,COOH的含量尚达不到检测限度。将碳纤维表面不同含氧官能团结构与IFSS建立联系,其关系如图4所示。未经处理的碳纤维与树脂之间的结合状况不佳,IFSS较低。经过阳极氧化处理后的碳纤维,其表面含氧官能团含量有所增加,IFSS也随之增大,与树脂的结合能力得到增强。其中,C═O的含量与IFSS呈现出正相关的关系,而其他两种官能团与IFSS之间并无明显相关性。因此,推测C═O在碳纤维与树脂的结合过程中贡献较大。

表1　碳纤维的表面官能团含量及氧碳含量比

Table 1　Surface functional groups and O/C ratios of CFs treated with different conditions

Sample	Surface functional group content of CFs/%			O/C ratio/%
	C—OH	C═O	COOH	
CF0	4.35	1.47	—	2.56
CF1	3.62	2.82	—	3.30
CF2	6.41	2.72	—	3.52
CF3	5.65	4.75	1.63	5.78
CF4	5.65	3.20	2.44	7.18
CF5	6.45	3.15	3.00	7.86

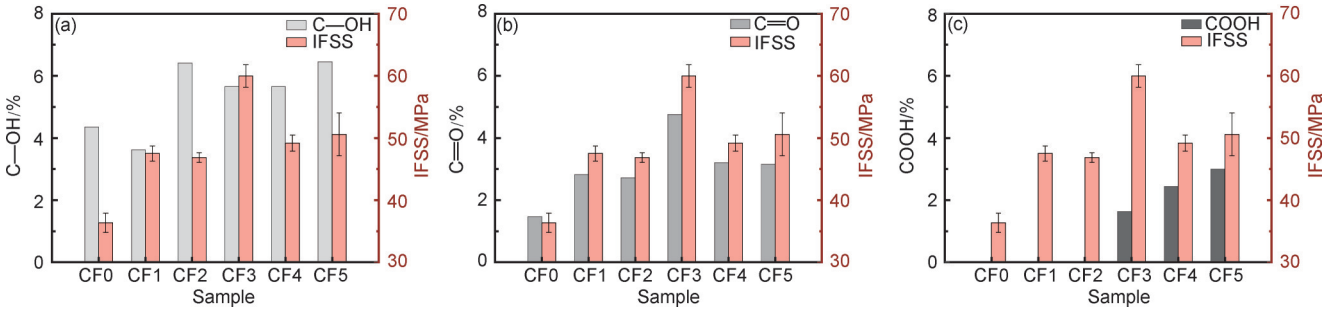


图4　碳纤维样品的表面官能团含量与界面剪切强度

(a)C—OH;(b)C═O;(c)COOH

Fig.4　Surface functional group content and interfacial shear strength of CF samples

(a)C—OH;(b)C═O;(c)COOH

为了验证C═O对碳纤维与树脂间界面的贡献,将碳纤维在不同条件下进行阳极氧化处理,对表面的羰基进行精准构筑,并且提高碳纤维与复合材料的界面性能。

2.2　基于电荷效应的碳纤维表面含氧官能团构筑

在硫酸浓度为0.3%的情况下,选取不同的电流密度对碳纤维进行阳极氧化处理,并对其进行XPS测试,得出碳纤维样品表面的C、N、O含量,具体数据见表2。未经阳极氧化处理的碳纤维表面表现出较高的惰性,C含量高达96.7%,而O含量极少,仅有2.5%。经过阳极氧化处理后,碳纤维表面的O含量显著增多。不同电流密度处理下碳纤维的表面氧碳比如图5所示,表面氧碳比随电流密度的增加而不断增大,最高达到13.9%,呈现出明显的正相关关系,这表明提高电流密度能够成功引入更多的含氧官能团。

对不同的碳纤维样品进行动态接触角测试,碳纤维样品与去离子水、二碘甲烷的接触角如图6(a)所

表2 0.3%硫酸浓度处理的碳纤维的表面元素含量

Table 2 Surface element content of CFs treated with 0.3% H_2SO_4 concentration

Current density/($mA\cdot cm^{-2}$)	Elemental composition/%		
	C	N	O
Untreated	96.7	0.8	2.5
0.31	90.6	0.6	8.8
0.42	87.9	0.7	11.3
0.52	86.1	2.0	12.0

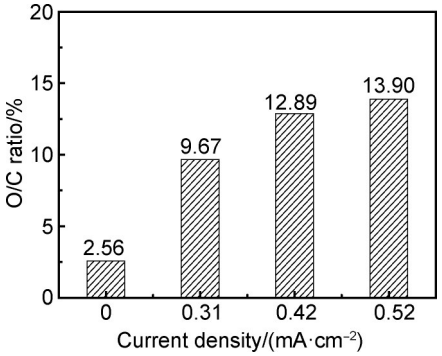


图5 不同电流密度下处理的碳纤维表面氧碳含量比

Fig.5 O/C ratios of the CFs treated with different current densities

示。未经过表面处理的碳纤维在去离子水中的接触角为84.6°,在二碘甲烷中接触角为45.2°。经过阳极氧化处理后的碳纤维与水的接触角显著下降,最低可达到54.8°,这表明阳极氧化后碳纤维的表面浸润性明显提高。根据OWRK法计算出了碳纤维的表面能以及极性分量和色散分量,如图6(b)所示。未处理的碳纤维表面自由能为37.3 mN/m,其中极性分量仅为1.3 mN/m。随着电流密度的增大,表面能也随之增大,最高可达到53.0 mN/m,提升了42.1%。这是因为碳纤维表面引入了极性官能团。碳纤维表面的C—OH和COOH极性较强,能够形成O…H氢键,有利于水的扩散,对浸润性能有着较大的影响[21]。

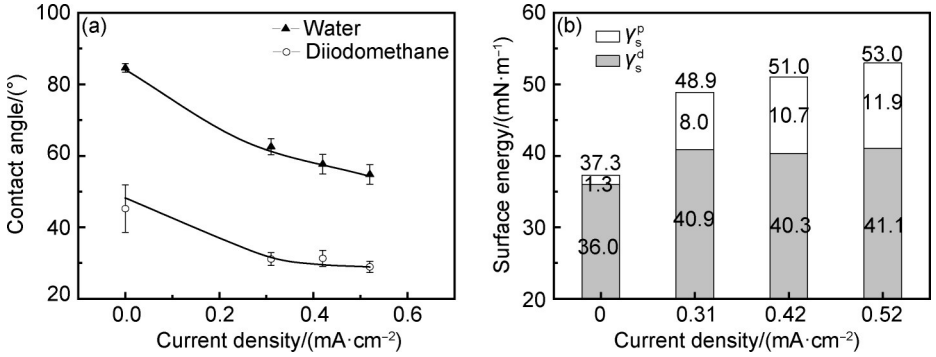


图6 不同电流密度处理的碳纤维的动态接触角(a)和表面自由能(b)

Fig.6 Dynamic contact angle (a) and surface free energies (b) of CFs treated with different current densities

对不同电流密度处理的碳纤维样品的C1s谱图进行分峰拟合,进而得到碳纤维表面的含氧结构及其含量,结果如表3所示。未经处理的碳纤维表面仅存在C—OH和C═O,且含量较少,分别为4.35%和1.47%。在经过阳极氧化处理后,碳纤维表面出现了COOH,并且含氧基团总量有显著提高。随着电流密度的提升,含氧官能团总量逐步增多,其中C—OH含量呈增大趋势,而C═O含量逐渐减少。硫酸浓度为0.3%时,在电流密度分别为0.31、0.42、0.52 mA/cm^2条件下处理后的样品表面,C═O含量分别为6.49%、5.36%、4.81%;同时,COOH含量逐渐增加,这表明提高电流密度能够促进C═O向COOH的转化。因此,较低的电流密度更利于在碳纤维表面形成更多的C═O。

表3 0.3%硫酸浓度处理的碳纤维的表面官能团含量

Table 3 Surface functional group content of CFs treated with 0.3% H_2SO_4 concentration

Current density/($mA\cdot cm^{-2}$)	Surface functional group content of CFs/%			
	C—OH	C═O	COOH	Total oxygen-containing functional groups
Untreated	4.35	1.47	—	5.82
0.31	4.90	6.49	4.51	15.90
0.42	6.17	5.36	6.46	17.99
0.52	6.04	4.81	7.02	17.87

对不同电流密度处理的碳纤维样品进行微滴脱粘测试，表征碳纤维与树脂间的界面剪切强度。未经过表面处理的碳纤维与树脂间的结合能力很弱，界面剪切强度较低，只有 36.37 MPa，见图 7(a)。碳纤维经过不同电流强度下的阳极氧化处理，IFSS 都明显升高。在实验范围内，电流密度增大，IFSS 逐渐下降。将碳纤维表面的羰基含量与 IFSS 建立联系，见图 7(b)。IFSS 与 C═O 含量正相关，并且呈现线性关系。

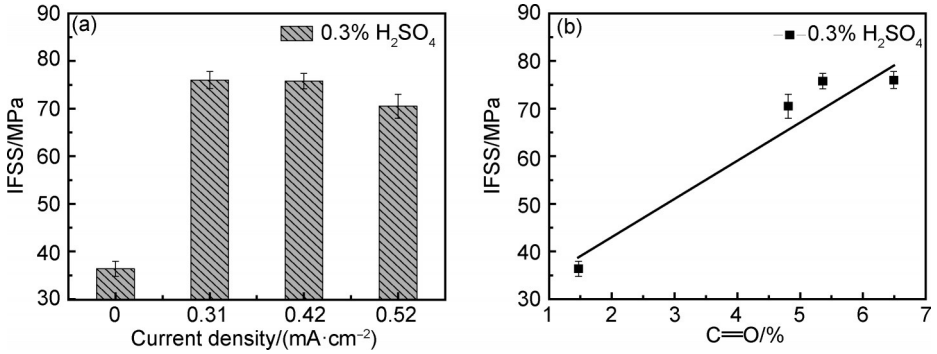


图 7　0.3% 硫酸浓度处理的碳纤维的 IFSS　(a)不同电流密度；(b)不同表面 C═O 含量

Fig.7　IFSS of CFs with 0.3% H_2SO_4　(a)different current densities；(b)different surface C═O contents

为了验证不同硫酸浓度下，电流密度对碳纤维表面含氧官能团的变化及其对界面剪切强度的影响，在 0.7% 硫酸浓度下制备了不同电流密度的碳纤维样品。通过 XPS 测试得到的含氧官能团含量列于表 4 中，发现碳纤维表面的含氧官能团随电流密度的变化呈现出与低硫酸浓度时相同的趋势，其中 C═O 含量随着电流密度的增大而逐渐减少。IFSS 也随着电流密度的增大而减小，如图 8(a)所示，这与在 0.3% 硫酸浓度下呈现出相同的趋势。然而，在 0.7% 硫酸浓度下，整体的 IFSS 相对较低。进一步研究表明，C═O 与 IFSS 之间的相关性较强，二者同样呈现出明显的线性关系，如图 8(b)所示，验证了这一规律的合理性。

表 4　0.7% 硫酸浓度处理的碳纤维的表面官能团含量

Table 4　Surface functional group content of CFs treated with 0.7% H_2SO_4 concentration

Current density/ (mA·cm^{-2})	Surface functional group content of CFs/%			
	C—OH	C═O	COOH	Total oxygen-containing functional groups
0.31	4.81	4.83	2.42	12.06
0.42	5.59	4.57	5.57	15.73
0.52	5.73	4.18	6.05	15.96

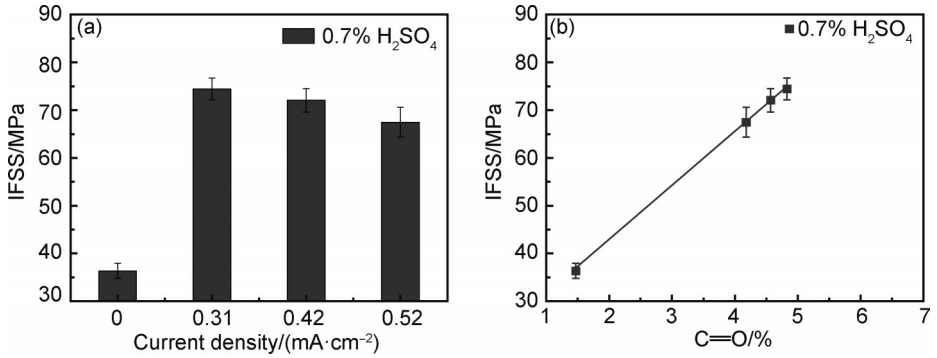


图 8　0.7% 硫酸浓度处理的碳纤维的 IFSS　(a)不同电流密度；(b)不同表面 C═O 含量

Fig.8　IFSS of CFs with 0.7% H_2SO_4　(a)different current densities；(b)different surface C═O contents

2.3　基于电解质浓度的碳纤维表面含氧官能团构筑

在电流密度为 0.31 mA/cm^2 时，对不同硫酸浓度处理后的碳纤维样品进行 XPS 表征，其表面的 C、N、O 含量如图 9 所示。经过阳极氧化处理后，O 含量均有一定程度的提高，N 含量基本没变。碳纤维表面的 O/C 情况如图 10 所示，随着硫酸浓度的升高，碳纤维

表面的O/C呈现出先上升后下降的趋势，当硫酸浓度从0.1%增加到0.3%时，O/C含量从8.7%增加到9.7%，相比于未处理的碳纤维提高了273%，而当硫酸浓度逐渐增加到0.9%时，O/C含量又下降到3.8%。

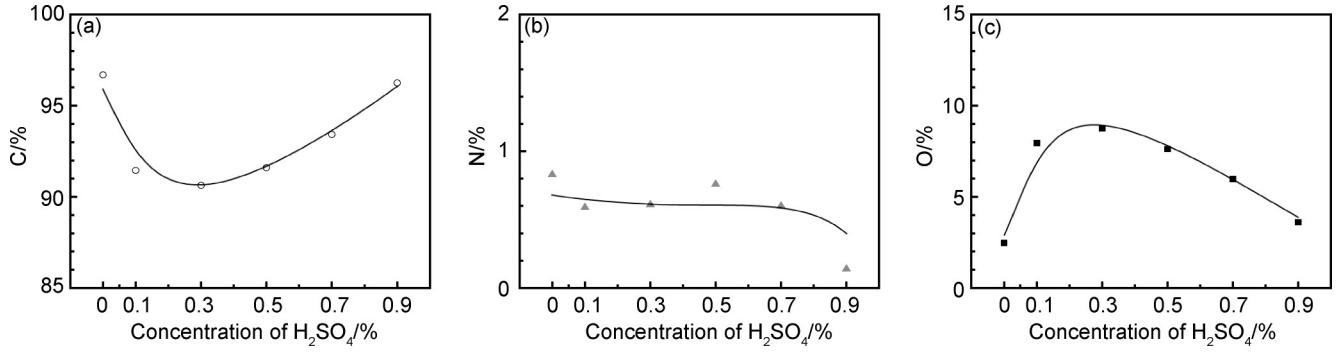


图9 不同硫酸浓度下处理的碳纤维表面元素含量 (a)C;(b)N;(c)O

Fig.9 Elemental content of the CFs treated with different concentrations of H_2SO_4 (a)C;(b)N;(c)O

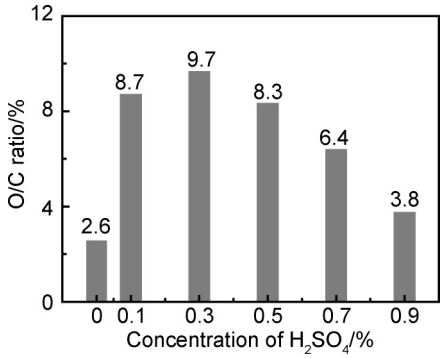


图10 不同硫酸浓度下处理的碳纤维表面O/C比

Fig.10 O/C ratios of the CFs treated with different concentrations of H_2SO_4

对碳纤维样品进行动态接触角测试，所测得的接触角及表面能如图11所示。经过表面处理后的碳纤维样品，其表面能最高可达48.87 mN/m，与未处理的碳纤维相比提升了31.1%；极性自由能达到7.99 mN/m，相较于未处理的碳纤维提升了524%。碳纤维的表面能变化主要由极性自由能变化所引起，极性自由能随硫酸浓度的增大先上升后下降，而色散自由能变化不大。极性自由能与碳纤维表面的极性官能团有关，在阳极氧化过程中，碳纤维表面引入了极性官能团，使得接触角减小，极性自由能增加。然而，当硫酸浓度达到一定值时，会阻碍氧化进程，所以在硫酸浓度较大时，碳纤维的接触角增大，极性自由能减小。这一结果与XPS分析结果相一致。

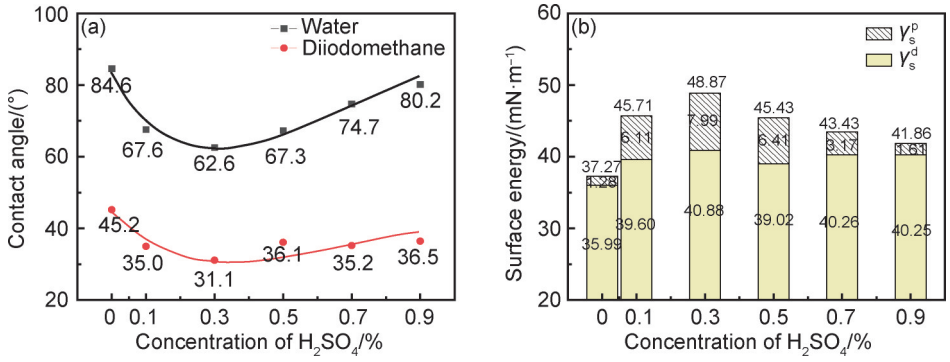


图11 不同硫酸浓度下处理的碳纤维的动态接触角(a)和表面能(b)

Fig.11 Dynamic contact angles(a) and surface energy(b) of CFs treated with different concentrations of H_2SO_4

对经不同硫酸浓度处理的碳纤维样品的C1s谱图进行分峰拟合。从图12可以看出，经过阳极氧化处理后，碳纤维表面的C—OH、C═O和COOH含量均有显著提高。其中，C—OH含量随硫酸浓度的增加变化不大，而C═O与COOH含量随硫酸浓度增大先呈现上升趋势，后又下降，且在硫酸浓度为0.3%时均出现极大值。C═O含量达到最大值6.49%，与未处理的碳纤维相比提高了341%；COOH含量达到4.51%。这与碳纤维表面O/C的变化趋势相似，说明碳纤维表面O含量的变化主要是由C═O与COOH的变化引起的。

对比影响碳纤维表面氧化程度的两种因素，在实

验范围内，调整电流密度能够更加高效地构筑含氧官能团，但是提高电流密度时，C═O 含量呈现下降趋势，不利于碳纤维与树脂间的界面结合。在实验范围内碳纤维表面氧化结构对硫酸浓度更加灵敏，提高硫酸浓度时，C═O 含量具有最佳值，硫酸浓度过高时可能会抑制碳纤维表面含氧官能团的生成。

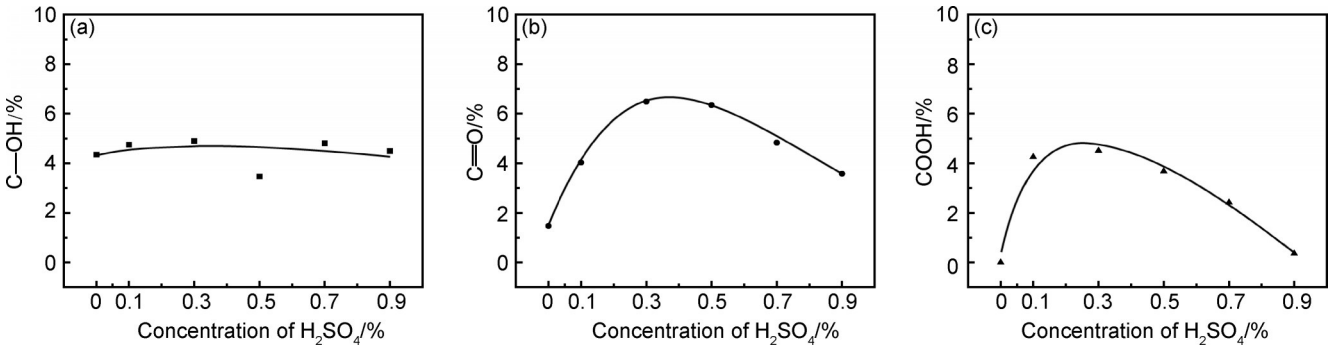


图 12　不同硫酸浓度下处理的碳纤维表面官能团含量

(a)C—OH；(b)C═O；(c)COOH

Fig.12　Functional groups content of CFs treated with different concentrations of H_2SO_4

(a)C—OH；(b)C═O；(c)COOH

不同硫酸浓度下处理的碳纤维样品，经微滴脱粘测试得到的 IFSS 如图 13(a)所示。未进行阳极氧化处理的碳纤维与树脂的 IFSS 较低，仅为 36.4 MPa。经过电化学氧化处理后，IFSS 有所增长。随着硫酸浓度的增大，IFSS 呈现先增大后减小的趋势，在 0.5% 时达到最大值，最高可达 76.9 MPa，与未处理的碳纤维相比提升了 111.3%。这与 XPS 分析得出的碳纤维表面的 O/C 变化趋势不同，但与羰基官能团的变化趋势相近，羰基在纤维与树脂结合过程中起着重要作用。图 13(b)列出了 IFSS 随碳纤维表面 C═O 含量变化的关系，IFSS 随着 C═O 含量的增多而增大，呈现线性变化，相关性较强。

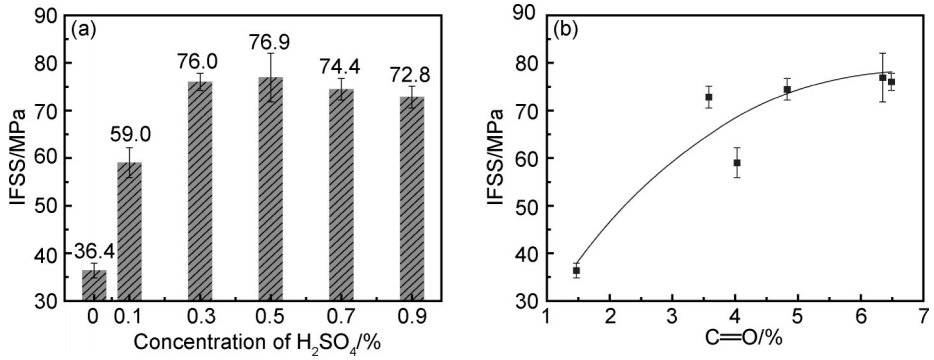


图 13　0.31 mA/cm^2 电流密度处理的碳纤维的界面剪切强度

(a)不同硫酸浓度；(b)不同表面 C═O 含量

Fig.13　IFSS of CFs treated with 0.31 mA/cm^2 current density

(a)different concentrations of H_2SO_4；(b)different surface C═O contents

2.4　碳纤维表面含氧官能团形成及其对复合材料界面性能的影响机制

在电化学氧化过程中，碳纤维表面不饱和碳原子与电解过程产生的氧化性物质发生反应。不饱和碳原子首先被氧化成羟基，随着氧化推进，羟基因其活泼性，进一步被氧化为羰基，羰基再被氧化，转化为羧基。氧化反应过度时会发生脱羧反应，释放 CO_2[22]，如图 14 所示。

碳纤维表面的含氧基团都具有一定的极性，C—OH 与 COOH 结构内部均含有 O—H 键，氧原子凭借其较高的电负性，对共用电子对具有极强的吸引能力，使得电子云在 O—H 键区域大幅偏向氧原子，进而造就了两种官能团较强的极性。而 C═O 以及酯基(COOR)当中主要存在碳氧键，氧原子的电负性同样大于碳原子，但二者电负性的差值相较于氧、氢之间的差值明显偏小。这就使得在碳氧键中，电子云的偏移程度相对缓和，最终导致羰基与酯基所呈现出的极性弱于羟基与羧基。碳纤维表面含氧官能团与环氧

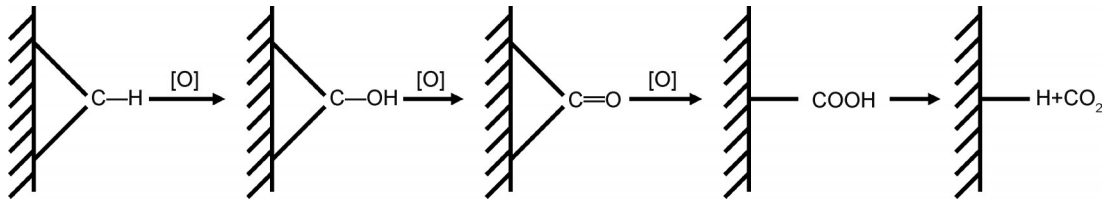


图14 阳极氧化中含氧官能团的形成示意图[22]

Fig.14 Schematic diagram of the production of functional groups in anodic oxidation[22]

树脂浸润时与环氧树脂中的环氧基等都可以发生分子间的作用,其中碳纤维表面的C═O与环氧树脂固化后生成的COOR极性相近[23],他们之间主要依靠色散作用,表现出大于分子间诱导力的结合效果,这也是碳纤维表面含氧官能团对环氧基复合材料界面剪切强度影响中,羰基具有更好效果的内在机制。

在构筑碳纤维表面含氧官能团时,电解阳极氧化法具有效率高、稳定性好的特点,被学术界和工业界广泛采用。在电解进程中,碳纤维表面在电场驱动以及氧化活性粒子的协同作用下,发生了高效的氧化反应。不同电解质对碳纤维表面含氧功能图的构筑效果不同,相对于传统的碳酸氢铵为电解质的体系,硫酸为电解质的体系对石墨化程度较高的碳纤维表面具有更好的处理效果[24]。但过大的电流密度会提高羰基氧化为羧基的反应速率,导致羰基的含量减低。

以硫酸为电解质的电解阳极氧化工艺中,硫酸溶液中的硫酸氢根(HSO_4^-)会被电化学氧化成过硫酸根,它再与水反应生成H_2O_2[17],反应式如(4)~(5):

$$HSO_4^- + H_2O \rightarrow HSO_5^- + 2e^- + 2H^+ \quad (4)$$

$$HSO_5^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_2O_2 \quad (5)$$

H_2O_2在酸性环境中容易发生分解反应[25],产生氢氧自由基(OH·),氢氧自由基快速反应生成水和氧自由基(O·),OH·与O·都具有氧化性,能够对碳纤维表面碳原子进行氧化,生成含氧官能团。

当然电解阳极氧化体系的酸性强弱不仅影响过氧化氢的分解速率,使得氧自由基浓度也相应发生变化,当酸性较强时,产生的氧自由基互相碰撞的概率也增大,自由基湮灭生成氧分子(O_2)的概率增大,氧自由基被消耗,最终导致碳纤维表面的氧化程度降低。

3 结论

(1)对阳极氧化的电流密度与电解液浓度进行调整,在碳纤维表面构建含氧官能团,发现并验证了羰基对碳纤维增强树脂基复合材料界面性能的贡献。在实验条件范围内,当硫酸浓度为0.3%、电流密度为0.31 mA/cm^{2}时,碳纤维表面的羰基含量达到最大值6.49%,较未处理的碳纤维表面增长了341%。较低的电流密度有助于在碳纤维表面生成更多的羰基,适当提高硫酸浓度也可提高碳纤维表面的C═O含量。然而,当硫酸浓度超过0.5%时,过多的H^+会抑制碳纤维表面氧含量的生成,不利于C═O的增加。

(2)碳纤维表面结构的化学变化会影响其界面性能。界面剪切强度随碳纤维表面羰基官能团的增加而增加,二者具有良好的线性相关性。当羰基含量达到最大时,IFSS也达到最大值76.9 MPa,相比于未处理的碳纤维提升了111.3%。这是因为羰基与环氧树脂上的基团极性相近,发生色散作用,从而增强了碳纤维与树脂之间的结合能力。

参考文献

[1] GUO H, HUANG Y D, MENG L H, et al. Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water[J]. Materials Letters, 2009, 63(17): 1531-1534.

[2] LI Z, WU S, ZHAO Z, et al. Influence of surface properties on the interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites: surface properties on the interfacial adhesion[J]. Surface and Interface Analysis, 2014, 46(1): 16-23.

[3] SONG W, GU A, LIANG G, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 4069-4074.

[4] 吴波,郑帼,孙玉,等.有机电解液电化学改性PAN基碳纤维的表面性能[J].材料工程, 2016, 44(9): 52-57.
WU B, ZHENG G, SUN Y, et al. Surface properties of pan-based carbon fibers modified by electrochemical oxidization in organic electrolyte systems[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(9): 52-57.

[5] WU Q, DENG H, LI Y, et al. Synergistic interfacial effects of sizing agent containing gradient curing agent and pre-heating treated carbon fibers[J]. Composites Science and Technology, 2024, 247: 110415.

[6] 刘柳薪,卢晓英,吴颖,等.碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展[J].材料工程, 2024,52(9):70-81.
LIU L X, LU X Y, WU Y, et al. Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix compos-

ites[J]. Journal of Materials Engineering, 2024,52(9):70-81.

[7] MOELLER K D. Synthetic applications of anodic electrochemistry [J]. Tetrahedron, 2000, 56(49): 9527-9554.

[8] TIWARI S, BIJWE J. Surface treatment of carbon fibers-a review [J]. Procedia Technology, 2014, 14: 505-512.

[9] CEREGATTI T, KUNICKI L, BIAGGIO S R, et al. N_2-H_2 plasma functionalization of carbon fiber fabric for polyaniline grafting[J]. Plasma Processes and Polymer, 2020, 17(8): 1900166.

[10] 白家设,张超,沈燕,等.碳纤维-碳纳米管增强相的构筑及其三相复合材料力学性能[J].材料工程, 2023, 51(10): 178-187.
BAI J S, ZHANG C, SHEN Y, et al. Construction of carbon fiber-carbon nanotube reinforcing phase and mechanical properties of its three-phase composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(10): 178-187.

[11] KAFI A, LI Q, CHAFFRAIX T, et al. Surface treatment of carbon fibers for interfacial property enhancement in composites *via* surface deposition of water soluble POSS nanowhiskers[J]. Polymer, 2018, 137: 97-106.

[12] 王清清,王飘飘,钱鑫,等.水溶性热塑性聚酰亚胺上浆剂对国产高强高模碳纤维复合材料界面性能的影响[J].材料工程, 2023, 51(5): 174-182.
WANG Q Q, WANG P P, QIAN X, et al. Effect of water-soluble thermoplastic polyimide sizing agent on interfacial properties of domestic high strength and high modulus carbon fiber reinforced composites[J].Journal of Materials Engineering, 2023, 51(5): 174-182.

[13] WEN Z, XU C, QIAN X, et al. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: the electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 546-554.

[14] LIU X, YANG C, LU Y. Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4268-4275.

[15] WANG Z, HUANG X, XIAN G, et al. Effects of surface treatment of carbon fiber: tensile property, surface characteristics, and bonding to epoxy[J]. Polymer Composites, 2016, 37(10): 2921-2932.

[16] MA Y J, WANG J L, CAI X P. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment[J]. Int J Electrochem Sci, 2013, 8(2): 2806-2815.

[17] BAUER M, BERATZ S, RUHLAND K, et al. Anodic oxidation of carbon fibers in alkaline and acidic electrolyte: quantification of surface functional groups by gas-phase derivatization[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144947.

[18] 梁乙偲,张兴华,魏兴海,等.表面粗糙度和含氧官能团对炭纤维/环氧树脂界面黏结的贡献[J].新型炭材料,2023,38(6):1116-1126.
LIANG Y C, ZHANG X H, WEI X H, et al. Contribution of surface roughness and oxygen-containing groups to the interfacial shear strength of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. New Carbon Materials, 2023,38(6):1116-1126.

[19] QIAN X, ZHI J, CHEN L, et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites: effect of carbon fiber surface on the properties of composites[J]. Surface and Interface Analysis, 2013, 45(5): 937-942.

[20] 肖婧, 田思源, 周航, 等. 硫酸体系下高模碳纤维在不同电场环境中的阳极氧化行为[J]. 材料工程, 2024,52(6):122-131.
XIAO J, TIAN S Y, ZHOU H, et al. Andic oxidation of high-modulus carbon fibers in sulfuric acid under different electric fields [J]. Journal of Materials Engineering, 2024,52(6):122-131.

[21] LI H, LIU C, ZHU J, et al. Spider silk-inspired heterogeneous interphase featuring hybrid interaction for simultaneously improving the interfacial strength and fracture toughness between carbon fiber and epoxy by regulating hydrogen bond density[J]. Composites Part B, 2024, 280: 111476.

[22] FU Y, LU Y, YOU T, et al. Study on multistage anodization for high-modulus carbon fiber[J]. Surface and Interface Analysis, 2019, 51(8): 798-808.

[23] 何烨.碳纤维表面结构与复合材料界面性能的相关性研究[D].北京:北京化工大学,2017.
HE Y. Study on the correlation between surface structures of carbon fibers and the interfacial performance of composites[D].Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2017.

[24] GULYAS J, FOLDES E, LAZAR A, et al. Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion[J]. Composites Part A, 2001, 32(3/4): 353-360.

[25] VITTORE A, ACOCELLA M R, GUERRA G. Edge-oxidation of graphites by hydrogen peroxide[J]. Langmuir, 2019, 35(6): 2244-2250.

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3706500)

收稿日期:2024-11-08;**录用日期**:2025-01-24

通讯作者:徐樑华(1960—),男,研究员,博士生导师,主要从事聚丙烯腈基碳纤维的研究,联系地址:北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室(100029),E-mail:xulh@mail.buct.edu.cn

(本文责编:解　宏)