

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH BỀ MẶT VẢI SỢI CARBON BẰNG PHƯƠNG PHÁP PLASMA LẠNH

STUDY ON SURFACE MODIFICATION OF CARBON FIBER BY COLD PLASMA METHOD

Trịnh Đức Công¹, Nguyễn Đức Hải², Đặng Thị Mai¹,
Nguyễn Thị Thức¹, Nguyễn Thế Hữu²,
Ngô Trịnh Tùng¹, Trần Thị Ý Nhi^{1,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/hu1h5804.2025.138>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vải sợi carbon (CF) được nghiên cứu biến tính bề mặt bằng công nghệ plasma lạnh phóng điện qua lớp cách điện (dielectric barrier discharge - DBD) trong môi trường áp suất khí quyển. Cấu trúc vật liệu được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại (FTIR), phổ tán xạ năng lượng tia X kết hợp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDX). Kết quả cho thấy, qua biến tính bằng plasma, đã xuất hiện nhóm chức COOH trên bề mặt vải sợi CF, đồng thời làm gia tăng độ nhám trên bề mặt vải sợi CF. Thời gian biến tính plasma phù hợp là 5 - 10 phút. Ở thời gian biến tính lâu hơn có thể làm phá hủy cấu trúc vải sợi CF.

Từ khóa: Vải sợi carbon, plasma lạnh DBD, biến tính bề mặt

ABSTRACT

In this study, the surface of carbon fiber (CF) was modified using cold plasma technology with dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. The structure of the materials were analyzed by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and energy-dispersive X-ray spectroscopy combined with scanning electron microscopy (SEM-EDX). The results showed that plasma treatment introduced new -COOH functional groups onto the CF surface and increased its surface roughness. The suitable plasma treatment duration was found to be 5 ÷ 10 minutes. Longer treatment times could potentially damage the CF fabric structure.

Keywords: Carbon fiber, cold plasma DBD, surface modification

¹Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: ynhivh@ich.vast.vn

Ngày nhận bài: 02/10/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 05/01/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

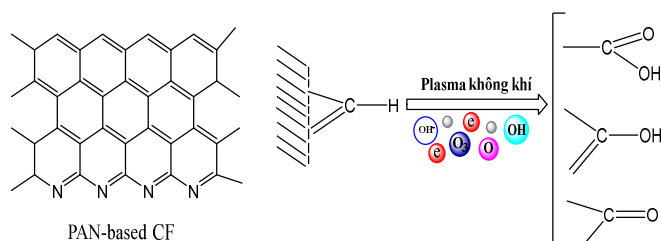
Vải sợi carbon (CF) là vật liệu đặc biệt với nhiều tính năng vượt trội như độ bền cơ học, độ bền mỏi cao, khả

năng chịu nhiệt, chịu hóa chất tốt và nhất là có trọng lượng nhẹ đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi trong và ngoài nước. Cho đến nay, vải sợi CF đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao như hàng không vũ trụ, ô tô, hay các thiết bị thể thao [1-3]. Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của vải sợi CF là sử dụng làm vật liệu gia cường cho vật liệu polyme composite. Đối với vật liệu polyme composite, ngoài các tính chất của polyme nền và pha gia cường, tương tác giữa hai pha đóng một vai trò quan trọng đến tính chất của vật liệu. Bề mặt chung giữa hai pha có nhiệm vụ truyền tải lực giữa các pha. Tính chất cơ lý của bề mặt chung giữa hai pha thông thường khác với tính chất của pha nền và pha gia cường. Nhìn chung, tương tác trên bề mặt chung giữa pha nền và pha gia cường dựa trên tương tác tĩnh điện, liên kết hóa học, và liên kết cơ học [3-7]. Tuy nhiên, CF có bề mặt trơn, năng lượng bề mặt thấp, không chứa nhóm chức tham gia phản ứng do đó khả năng liên kết giữa các pha kém. Do vậy để nâng cao tương tác pha, bề mặt pha gia cường CF cần được biến tính bằng các phương pháp khác nhau [5].

Các phương pháp chính để biến tính bề mặt CF chủ yếu gồm phương pháp hóa học, điện hóa, và phương pháp plasma. So với các phương pháp biến tính bề mặt vải sợi carbon bằng phương pháp hóa học sử dụng các chất oxi hóa mạnh như hỗn hợp axit H₂SO₄/HNO₃ nồng độ cao và nhiệt độ cao, công nghệ plasma có ưu điểm thời gian xử lý ngắn, không độc hại đến sức khỏe và môi trường [6, 8]. Phương pháp plasma là một giải pháp hiệu quả, tiên tiến để biến tính bề mặt sợi carbon [9]. Thiết bị plasma vận hành đơn giản, tiết kiệm năng lượng, và không gây ô nhiễm môi trường. Mục đích chính của xử lý plasma bề mặt sợi CF được sử dụng làm chất gia cường trong vật liệu nền nhằm biến đổi cấu trúc hóa học và vật

lý lớp bề mặt của chúng, điều chỉnh độ bền liên kết nền - sợi, nhưng không ảnh hưởng đến tính chất cơ học. Việc kiểm soát liên kết giao diện là rất quan trọng để tăng cường cho vật liệu composite sợi gia cường [5, 8, 10-12].

Plasma là môi trường dẫn điện, gồm các electron tích điện âm, các ion tích điện dương và các nguyên tử hoặc phân tử trung tính hoặc cả hai [3, 9, 12]. Cơ chế hình thành các nhóm chức trên bề mặt sợi carbon chủ yếu thông qua sự tương tác của các gốc tự do hoặc các ion có tính oxy hóa cao trong môi trường plasma với nhóm CH trên bề mặt CF. Phụ thuộc vào môi trường plasma (O_2 , N_2 , không khí, hay khí trơ) và điều kiện xử lý mà có thể hình thành nhóm chức hydroxyl, carbonyl, carboxyl, amino, hoặc epoxy. Hình 1 là sơ đồ cơ chế tạo thành các nhóm chức trên bề mặt vải CF xử lý bằng plasma trong môi trường khí quyển [9].



Hình 1. Cơ chế tạo thành các nhóm chức trên bề mặt vải CF trong môi trường khí quyển

Những nhóm chức này cải thiện tính chất bề mặt của vải CF, tăng cường khả năng bám dính bề mặt với các lớp phủ hoặc vật liệu khác [8, 13]. Việc tối ưu hóa các điều kiện xử lý và lựa chọn khí để thực hiện quá trình plasma phù hợp là rất quan trọng trong ứng dụng thực tế [9, 14-16]. Các nghiên cứu đều chỉ ra rằng sử dụng plasma không khí làm giàu các nhóm chức có chứa oxygen lên bề mặt vải CF. Zhao và cộng sự đã chỉ ra rằng độ nhám bề mặt và hàm lượng oxygen bề mặt CF phụ thuộc vào tỷ lệ dòng khí H_2/O_2 [14].

Trong những năm gần đây, công nghệ plasma lạnh hoạt động ở áp suất khí quyển đóng một vai trò ngày càng quan trọng do công nghệ này không đòi hỏi các hệ thiết bị chân không đắt tiền. Công nghệ plasma lạnh phóng điện qua lớp cách điện (DBD) ở áp suất khí quyển đã được ứng dụng để biến tính bề mặt vải sợi CF để chế tạo các hệ polyme composite epoxy/CF [6, 9, 12, 17].

Trong bài báo này, ảnh hưởng của thời gian xử lý bề mặt vải sợi carbon bằng plasma lạnh DBD dưới áp suất khí quyển được nghiên cứu. Cấu trúc bề mặt vải sợi CF được khảo sát bằng phương pháp phổ hồng ngoại FTIR và phổ tán xạ năng lượng tia X kết hợp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDX).

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

Vải sợi CF trên cơ sở Polyacrylonitrile (PAN-based carbon fiber) là loại CS16P-T800-55 (Trung Quốc), định lượng $55g/m^2$; độ dày 0,07mm.

2.2. Thực nghiệm

Hệ thiết bị plasma DBD công suất 1kW (hình 2) sử dụng tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu vải CF kích thước $5 \times 5cm$ được xử lý plasma ở áp suất khí quyển, thời gian xử lý mẫu 5 phút, 10 phút và 20 phút. Các mẫu vải CF xử lý plasma ở các thời gian khác nhau được ký hiệu lần lượt là DBD1, DBD5 và DBD20.



Hình 2. Hệ thiết bị plasma DBD lạnh

Phổ FTIR được ghi trên máy FTIR IMPACT 410 trong vùng $4000 - 400cm^{-1}$, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

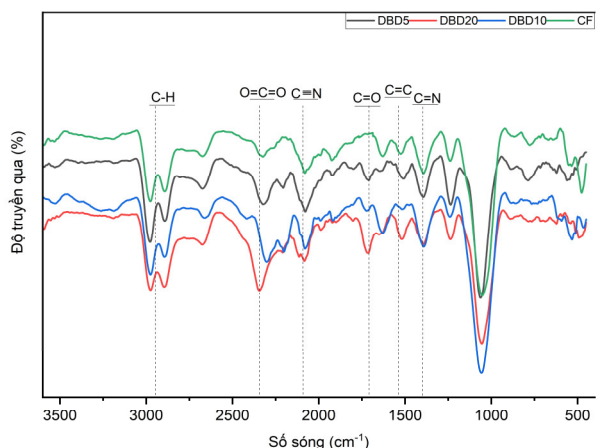
SEM-EDX của bề mặt của mẫu vải CF được phân tích trên máy quang phổ huỳnh quang tia X (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

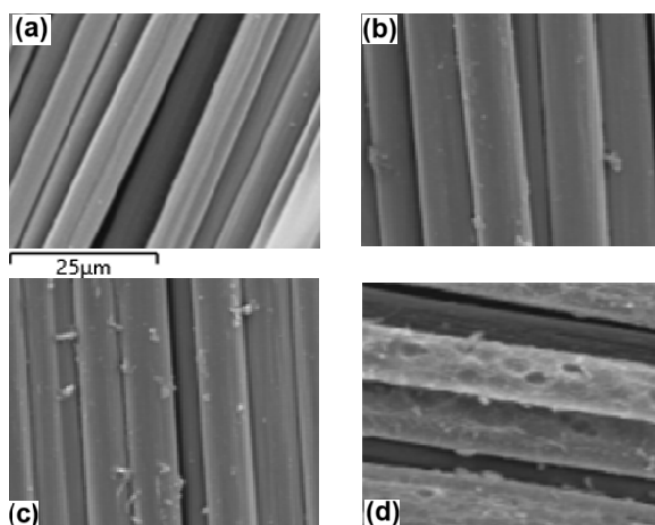
Hình 3 là phổ FTIR của vải sợi CF ban đầu và vải sợi CF được xử lý plasma ở các thời gian khác nhau.

Trên phổ FTIR của CF ban đầu, đỉnh phổ tại $3000 - 3100 cm^{-1}$ được quy kết cho dao động của nhóm $=CH$, đỉnh phổ tại $2900 - 2700$ là dao động của nhóm $-CH$. Đỉnh phổ trong khoảng $1500 - 1600 cm^{-1}$ được quy kết cho dao động của liên kết $C=C$ và đỉnh phổ trong khoảng $1200 - 1100 cm^{-1}$ được quy kết cho dao động của $C-O$ [18]. Sau khi được xử lý bằng plasma, trên phổ FTIR của CF biến tính xuất hiện các đỉnh mới ở $1730cm^{-1}$ và $2336cm^{-1}$ được quy kết cho liên kết cho nhóm $C=O$ trong nhóm chức $COOH$. Với thời gian xử lý plasma tăng lên, cường độ dao động

tại các đỉnh này tăng lên một cách rõ rệt. Ngoài ra còn có sự giảm cường độ và dịch chuyển nhẹ vị trí dao động của nhóm C=N ở vị trí 2100cm^{-1} . Các kết quả này cho thấy có sự thay đổi cấu trúc hóa học trên bề mặt của vải sợi carbon bằng công nghệ plasma lạnh DBD [5, 8, 10, 18]. Hình 4 là ảnh SEM bề mặt vải sợi CF ban đầu và CF được xử lý plasma ở các thời gian khác nhau.



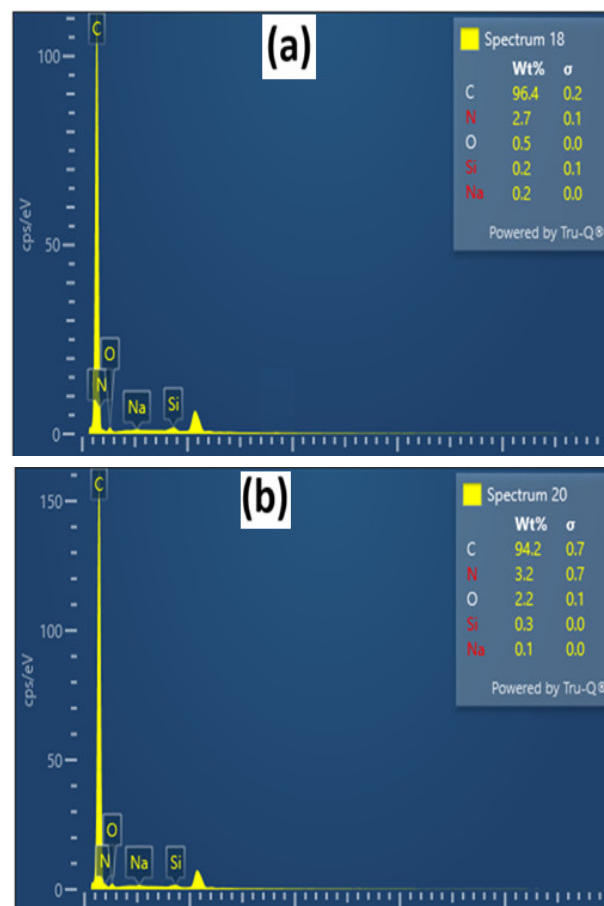
Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của CF ban đầu và CF biến tính



Hình 4. SEM của CF ban đầu (a) và biến tính: DBD1(b), DBD2(c), DBD3(d)

Từ ảnh SEM của vải sợi CF ban đầu cho thấy vải sợi CF có đường kính dao động trong khoảng $7\mu\text{m}$. Cấu trúc bề mặt vải sợi CF ban đầu phẳng nhẵn. Khi được xử lý plasma, trên bề mặt vải sợi CF xuất hiện các khuyết tật (độ nhám), không còn phẳng nhẵn như ban đầu. Với thời gian xử lý plasma tăng lên, mật độ các khuyết tật xuất hiện trên bề mặt vải sợi CF tăng lên. Ở thời gian xử lý plasma là 20 phút, đã xuất hiện các lỗ thủng trên bề mặt vải sợi CF. Kết quả này cho thấy, quá trình xử lý vải sợi CF bằng công nghệ plasma DBD có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc bề mặt cũng như cấu trúc tổng thể của vải sợi CF và qua đó là các tính chất cơ lý của vải sợi CF.

Hình 5 là giản đồ EDX của CF ban đầu và CF xử lý plasma trong thời gian 10 phút.



Hình 5. Giản đồ EDX của CF chưa biến tính (a) và CF xử lý plasma trong 10 phút (b)

Thành phần chính của vải sợi CF chứa đến 96,4 % là carbon và hàm lượng oxygen 0,5%, hàm lượng Nitrogen 2,7%, ngoài ra còn một số ion vết như sodium có trong thành phần vật liệu. Sau khi xử lý bề mặt bằng plasma không khí, hàm lượng oxygen tăng lên đáng kể (2,2%) trong khi hàm lượng nitrogen chỉ tăng rất ít (3,2%). Điều này phù hợp với kết quả phân tích phổ hồng ngoại, hàm lượng oxygen tăng liên quan đến sự hình thành các nhóm chức như hydroxyl, carboxyl, carbonyl trên bề mặt vật liệu. Qua kết quả phân tích EDX, SEM chứng tỏ bằng công nghệ plasma DBD lạnh trong môi trường khí quyển đã làm thay đổi thành phần hóa học và cấu trúc bề mặt của vải sợi CF [5, 6, 19].

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính thành công bề mặt vải sợi carbon bằng phương pháp plasma lạnh DBD ở môi trường áp suất khí quyển. Qua biến tính plasma DBD, đã xuất hiện nhóm chức COOH trên bề mặt vải sợi CF cũng như làm gia tăng độ nhám trên bề mặt vải sợi CF. Tuy nhiên, ở thời gian xử lý

plasma dài (20 phút) có thể làm phá hủy cấu trúc vải sợi CF. Thời gian xử lý phù hợp vải sợi CF từ 5 - 10 phút. Các kết quả này tạo tiền đề để chế tạo các hệ polyme composite gia cường vải sợi carbon có liên kết các pha cao.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ đề tài nghị định thư Việt Nam - Áo, mã số NDT/AT/22/22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tiwari S., Bijwe J., "Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review," *Procedia Technology*, 14, 505–512, 2014.
- [2]. Yuan L. Y., Chen C. S., Shyu S. S., Lai J. Y., "Plasma surface treatment on carbon fibers. Part 1: Morphology and surface analysis of plasma etched fibers," *Composites Science and Technology*, 45(1), 1-7, 1992.
- [3]. Zaldivar R. J., Nokes J., Steckel G. L., Kim H. I., Morgan B. A., "The effect of atmospheric plasma treatment on the chemistry, morphology and resultant bonding behavior of a pan-based carbon fiber-reinforced epoxy composite," *Journal of Composite Materials*, 44(2), 137-156, 2010.
- [4]. Ageorges C., Friedrich K., Ye, L., "Experiments to relate carbon-fibre surface treatments to composite mechanical properties," *Composites Science and Technology*, 59, 2101-2113, 1999.
- [5]. Kong L., Wang X., Zheng W., Tian S., Qi Y., Xue Y., Wang B., "Effects of plasma treatment on properties of carbon fiber and its reinforced resin composites," *Mater. Res. Express*, 7, 065304, 2020.
- [6]. Santos A. L., Botelho E. C., Kostov K. G., Ueda M., da Silva, L. L. G., "Carbon Fiber Surface Modification by Plasma Treatment for Interface Adhesion Improvements of Aerospace Composites," *Advanced Materials Research*, 1135, 75-87, 2016.
- [7]. Zhang Z., Wilson J. L., Kitt B. R., Flaherty D. W., "Effects of Oxygen Plasma Treatments on Surface Functional Groups and Shear Strength of Carbon Fiber Composites," *ACS Applied Polymer Materials*, 3(2), 986–995, 2021.
- [8]. Kim J., Mauchauffé R., Kim D., Kim J., Moon S. Y., "Mechanism study of atmospheric-pressure plasma treatment of carbon fiber reinforced polymers for adhesion improvement," *Surface and Coatings Technology*, 393, 125841, 2020.
- [9]. Xiao J., Zhang X., Zhao Z., Liu J., Chen Q., Wang X., "Rapid and Continuous Atmospheric Plasma Surface Modification of PAN-Based Carbon Fibers," *ACS Omega*, 7(13), 2022.
- [10]. Park S. J., Chang Y. H., Moon C. W., Suh D. H., Im S. S., Kim Y. C., "A study of atmospheric plasma treatment on surface energetics of carbon fibers," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(2), 335-338, 2010. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.02.335>

[11]. Eyckens D. J., Jarvis K., Barlow A. J., Yin Y., Soulsby L. C., Athulya Wickramasingha Y., Stojcevski F., Andersson G., Francis P. S., Henderson L. C., "Improving the effects of plasma polymerization on carbon fiber using a surface modification pretreatment," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 143, 106319, 2021.

[12]. Minh N.T.T, Neha Kaushik, Tung N.T, Eun Ha Choi, Linh N.N, Nagendra Kumar Kaushik, "The outlook of flexible DBD-plasma devices Applications in food science," *Materials Today Electronics*, 7, 100087, 2024.

[13]. Mujin S., Baorong H., Yisheng W., Ying T., Weiqiu H., Youxian D., "The surface of carbon fibres continuously treated by cold plasma," *Composites Science and Technology*, 34(4), 353-364, 1989.

[14]. Yi Zhao, Chuyang Zhang, Xin Shao, Youjiang Wang, Yiping Qiu, "Effect of atmospheric plasma treatment on Carbon Fiber/Epoxy Interfacial Adhesion," *J. Adhes. Sci. Technol.*, 25, 2897-2908, 2011. doi: 10.1109/plasma.2011.5993382.

[15]. Sun C., Min J., Lin J., Wan H., "Effect of atmospheric pressure plasma treatment on adhesive bonding of carbon fiber reinforced polymer," *Polymers*, 11, 139, 2019.

[16]. Delfina Joseph C., Schneider J., Harlow G., "Effect of microstructure on the plasma surface treatment of carbon fibres," *J. Compos Mater.*, 51, 3239-3256, 2017.

[17]. Mikkelsen L. P., Lilholt H., Goutianos S., "Adhesion improvement of carbon fibres by plasma surface modification," *Interface design of polymer matrix composites - mechanics, chemistry, modelling and manufacturing Proceeding*, 207-212, 2007.

[18]. Hye Kyoung Shin, Mira Park, Phil Hyun Kang, Heung-Soap Choi, Soo-Jin Park, "Preparation and characterization of polyacrylonitrile-based carbon fibers produced by electron beam irradiation pretreatment," *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3789-3792, 2014.

[19]. Giorcelli M., Guastella S., Mandracci P., Liang Y., Li X., Tagliaferro A., "Carbon fibre functionalization by plasma treatment for adhesion enhancement on polymers," *AIP Conf. Proc.*, 1981, 1-5, 2018.

AUTHORS INFORMATION

**Trinh Duc Cong¹, Nguyen Duc Hai², Dang Thi Mai¹,
Nguyen Thi Thuc¹, Nguyen The Huu², Ngo Trinh Tung¹,
Tran Thi Y Nhi¹**

¹Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Hanoi University of Industry, Vietnam