

# 表面改性碳纤维增强树脂基复合材料研究进展

李东升, 赵新辉, 姬飞飏, 李晓鹏  
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 界面是处于连接增强纤维和基体之间的极其重要的微观结构, 良好的界面结合能有效地传递载荷, 从而提高材料的力学性能, 由于碳纤维表面呈惰性, 比表面积小, 表面能低等缺点导致材料界面层结合强度低, 因此有必要通过某种途径改善其上述缺陷。目前, 改善碳纤维表面缺陷的方法是对碳纤维表面进行表面改性处理, 从而提高其界面力学性能。在界面的研究中, 提高其碳纤维与基体的结合强度是改善复合材料力学性能的关键。因此, 对碳纤维复合材料界面结合强度的各种影响因素进行分析, 综述了碳纤维增强树脂基复合材料界面构筑方法及其对复合材料力学性能的影响。

**关键词:** 碳纤维; 界面改性; 树脂基复合材料

**中图分类号:** TQ317-34    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-9374 (2016) 02-0091-06

## Research progress on resin matrix composites reinforced by surface modified carbon fiber

LI Dongsheng, ZHAO Xinhui, JI Feibiao, LI Xiaopeng  
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Interface is an important micro-structure to connect reinforcing fibers and polymer matrices in composite materials. A nice interface between carbon fiber and matrix can effectively transmit the load, and is helpful to improve the mechanical properties of composite materials. The applications of carbon-fiber reinforced composites are limited because of their poor interfacial performance caused by carbon-fiber's small specific surface area, low surface energy and lipophobic surface. Therefore, it is necessary to eliminate the above mentioned factors. At present, the method to improve the surface performance of carbon fiber is to conduct surface modified treatment of carbon fiber, so as to improve its interface mechanical properties. The improvement of the interfacial adhesion strength between the carbon fiber and polymer matrix is a key factor to improve mechanics performance of composite materials. Therefore, various influence factors on the interfacial adhesion strength of carbon fiber composites are analyzed to improve the composite's general performance. The interface build method of resin matrix composites reinforced by carbon fiber and the influence of

收稿日期: 2016-01-30; 修回日期: 2016-03-03

作者简介: 李东升 (1985-), 男, 博士, 主要研究领域为特种橡塑密封材料结构与性能研究

interface on mechanical properties of the composite are reviewed in this paper.

**Keywords:** carbon fiber; interfacial modification; resin

## 0 引言

碳纤维作为一种高性能纤维,具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、传热、减震及降噪等一系列优异性能,在先进复合材料的增强体中占据越来越重要的位置,被誉为 21 世纪最有生命力的新型材料。碳纤维增强复合材料经过 40 多年发展,随着制备技术的不断进步,已成为目前最先进的复合材料之一<sup>[1-3]</sup>。其应用领域逐步由航空航天、军事器械等高科技领域拓展到工业和民用应用领域<sup>[4-5]</sup>。特别是近几年以来,碳纤维复合材料在石油开采、压力容器、土木工程、交通运输及纺织机械等方面的应用大幅增长。此外,碳纤维复合材料在生物医用方面的应用领域不断见诸报道:如利用碳纤维复合材料制造人工韧带、人造假肢和人造骨骼等<sup>[6-8]</sup>。

复合材料的界面是复合材料中增强体与基体接触所形成的,碳纤维增强聚合物基复合材料的性能主要取决于碳纤维、树脂基体本身的力学性能及两相间的界面结合力。未经表面处理的碳纤维比表面积小、表面光滑,缺乏极性基团,化学活性低,致使碳纤维与树脂基体之间的相互作用力仅局限于较弱的次价键相互作用,界面中存在较多缺陷,界面粘结强度低,从而限制了碳纤维性能的发挥<sup>[9-10]</sup>。此外,碳纤维复合材料是各向异性十分突出的材料,其优异的物理机械性能都集中在碳纤维的轴向,而在复合材料的横向及其层间并无纤维加强作用,极易发生破坏<sup>[11-12]</sup>。研究表明,经表面处理的碳纤维,界面结合力强,可有效传递载荷,充分发挥增强纤维的高强度和高模量的特性,强度利用率达到 80%~90%;与此相反,未经表面处理碳纤维的强度利用率仅为 55%~60%<sup>[13]</sup>。因此,为改善碳纤维增强树脂基复合材料的性能,必须对碳纤维与树脂基体的界面进行整体优化设计。围绕碳纤维表面改性、与基

体的相互作用以及两相间界面反应等界面微观结构与宏观力学性能关系的研究,促进了纤维增强复合材料的界面优化设计,并使之成为此领域的研究热点之一。

## 1 界面改性方法

复合材料中的界面指的是增强体与基体接触所构成的界面。过去曾将复合材料的界面设想为一层没有厚度的面,但实际上复合材料的界面是具有纳米级厚度,并与基体和增强体在结构上有明显差别的新相,称之为界面相或界面层。该界面层由基体表面层、树脂与基体相互作用的渗透层以及纤维表面层 3 部分组成,如图 1 所示<sup>[14-17]</sup>。界面是影响纤维增强复合材料性能的三要素之一,如果增强纤维与树脂基体间的界面结合力不好,则复合材料中应力转移与纤维的增强作用就无从谈起。

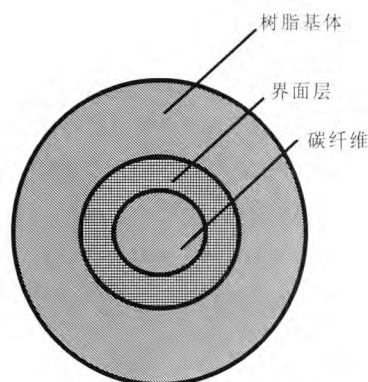


图 1 碳纤维增强树脂基复合材料界面层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of interface layer of carbon fiber reinforced resin composite

对碳纤维增强的聚合物基复合材料界面改性的研究方向主要包括:改善基体树脂与碳纤维之间的界面浸润性,增大碳纤维表面的粗糙度,有利于树脂和纤维产生嵌合和粘结的表面形态,进而通过机械嵌合作用来提高复合材料界面结合强度,防止弱界面层的形成<sup>[18-19]</sup>。目前关于碳纤维

增强聚合物基复合材料界面改性的方法可主要概括为: 碳纤维表面改性、偶联剂改性及界面相容改性剂改性等。

## 2 碳纤维表面改性

### 2.1 碳纤维表面氧化法

氧化处理是最常用的碳纤维表面改性方法, 主要有气相氧化和液相氧化 2 类。所有的氧化处理都是减量处理, 即纤维在氧化的刻蚀作用下, 被清洁、剥离和粗化。气相氧化法是将碳纤维暴露在气相氧化剂 (如空气、氧气或臭氧等) 中, 在加温、加催化剂等特殊条件下使其表面氧化生成一些活性基团 (如羟基和羧基)。Lee W. 等人将碳纤维置于  $O_2$  和  $N_2$  混合气氛中 ( $O_2$  和  $N_2$  的体积比为 1:1)<sup>[20]</sup>, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  下处理 15 min, 可以增加碳纤维表面的羰基类基团, 从而增加碳纤维增强环氧树脂复合材料的界面结合强度。但气相氧化法处理碳纤维时, 反应过程难以控制, 实验重复性较差, 会较严重的损伤碳纤维的力学性能。

液相氧化法是采用液相介质对碳纤维表面进行氧化的方法, 常用的液相介质有浓硝酸、混合酸和强氧化剂等。Ph. Serp 等人用 70% 的硝酸在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下处理碳纤维, 极大地增加了碳纤维表面的氧含量, 改善了其表面的粘结性<sup>[21]</sup>; C. U. Pittman

等人采用 70% 的浓硝酸在  $115\text{ }^\circ\text{C}$  下氧化处理 90 min 后, 使碳纤维表面产生了大量的羧基与羟基基团, 明显提高了碳纤维表面积与表面能<sup>[22]</sup>。

### 2.2 碳纤维表面接枝改性

碳纤维表面接枝改性是指在碳纤维表面上接枝柔性、刚性、梯度变化的聚合物层<sup>[23-24]</sup>。改性聚合物曾不仅可以提高碳纤维-聚合物间的界面结合力, 同时可以增强复合材料的层间剪切强度、抗弯强度、抗冲击强度等机械性能。常用的主要有化学接枝技术、等离子体接枝聚合以及辐射接枝聚合。

L. Mei 等人利用聚酰胺-胺 (PAMAM) 树状大分子黏度低、成膜性好以及端部官能团多的特点<sup>[25-28]</sup>, 通过物理吸附及化学反应对纤维表面进行氨基修饰, 经 PAMAM 氨基修饰的碳纤维与经表面羧基化的碳纳米管反应, 制备出碳纳米管/PAMAM/碳纤维多尺度结构, 如图 2 所示。利用 PAMAM 树枝状大分子作为“纽带”将碳纳米管均匀修饰到碳纤维表面, 增大了纤维比表面积的同时还增加了纤维表面的活性官能团数量, 通过采用单纤维微滴脱粘法和单丝段裂法来测试复合材料界面剪切强度, 2 种测试结果均表明, 接枝碳纳米管后的纤维复合材料比碳纤维原丝复合材料的界面剪切强度提高约 160%。

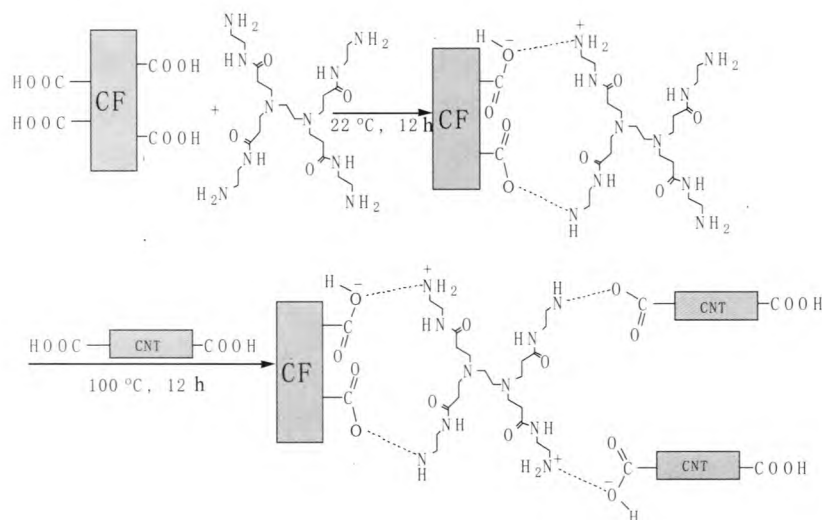


图 2 碳纤维接枝碳纳米管的接枝过程示意图

Fig. 2 Sketch of CNTs/PAMAM/CF multi-scale reinforcement preparation process

F. Xie 等人将碳纤维经过等离子体空气处理后制得碳纤维/聚酰亚胺复合材料, 经过等离子体处理 32 s 以后, 制备的复合材料制品, 其界面剪切强度提高了 21%, 碳纤维束丝的拉伸强度及模量也有很大的改善<sup>[29]</sup>。贾玲等利用等离子接枝技术将聚芳基乙炔单体接枝到碳纤维, 使碳纤维/聚芳基乙炔复合材料的层间剪切强度提高 51.27%, 改善了复合材料的界面性能<sup>[30]</sup>。

田军等人对 60Co $\gamma$  射线辐照处理的 PAN 基碳纤维的力学性能、表面形貌及表面结构的变化和环氧树脂复合后短切纤维复合材料的层间剪切强度进行了初步的研究<sup>[31]</sup>。在  $1 \times 10^2 \sim 10^3$  Gy 的吸收剂量时, PAN 基中碳纤维本身的力学性能显著提高, 碳纤维表面的含氧官能团浓度和石墨化程度得以提高, 由此制备的短切多向碳纤维环氧复合材料的层间剪切强度提高了 31% 左右。

### 3 偶联剂处理

偶联剂是分子中含有的 2 种不同基团的化合物, 一种基团可以和增强纤维发生化学键; 另一种基团可以与树脂基体产生范德华力等物理作用。通过这种偶联作用可以实现增强纤维与树脂基体之间较好的界面结合, 从而提高复合材料界面结合强度。目前在纤维增强复合材料中主要研究和使用的是有机硅烷类偶联剂。在前人的研究工作中, 用硅烷类偶联剂 (如 KH550, KH560) 处理玻璃纤维和各种天然纤维制备复合材料已有较成熟的经验。用它处理碳纤维表面, 同样可以达到提高碳纤维与树脂基体之间界面结合强度的效果<sup>[32-34]</sup>。

龚克等人研究了有机硅烷偶联剂预处理碳纤维后制备碳纤维增强聚四氟乙烯复合材料, 并研究了复合材料的拉伸性能和耐磨性能<sup>[35]</sup>。研究结果显示偶联剂的用量在 0.8%~1.0% 之间时, 复合材料的拉伸性能和耐磨性能分别提高了约 30% 和 3 倍左右。张坤研究了硅烷类偶联剂 KH560 直接与 PPS 和 CF 共混制备改性 PPS/CF 复合材料<sup>[36]</sup>。结果表明利用迁移法处理的碳纤维, 当 KH560 溶液浓度为 4wt% 时, 拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和动态储能模量分别提升 31.5%,

37.0%, 32.1% 和 45.3%。因此, KH560 有效提升了 PPS/CF 复合材料的界面结合力。

钱春香将碳纤维表面用胺基化或偶联剂处理后, 其与环氧基体的界面粘结强度分别提高了 139% 和 113%<sup>[37]</sup>。Z. X. Jiang 等人研究了偶联剂的链长对碳纤维/聚芳基乙炔树脂复合材料的界面性能的影响<sup>[34]</sup>。通过将甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷和十二烷基三甲氧基硅烷分别嫁接到碳纤维表面对复合材料的界面性能进行研究, 通过实验发现复合材料界面的粘着性能随着纤维表面嫁接的偶联剂链长的增加而提高。

### 4 界面相容改性剂改性

界面相容改性剂是指与在复合材料中与聚合物组分和增强纤维组份都有较好的相容性或粘性, 可降低界面张力, 增加树脂基体和纤维之间相容性的物质。使原本界面相容性较差或不相容的聚合物和纤维复合成相容性较好的材料体系, 并获得优异的性能。其原理是在聚合物与纤维之间以化学或者物理作用结合的方式形成“桥接”, 而使两相相互结合。树脂基体改性是改善纤维增强复合材料界面性能的方法之一。

Zhang Kun 等人研究了以胺基改性聚苯硫醚作为 PPS/CF 复合材料界面相容改性剂的改性机理 (如图 3 所示)<sup>[38]</sup>, 并制备了 PPS/CF 复合材料, 相比较于 PPS/CF 体系, 胺化率为 1% 的胺化 PPS 树脂 (PPS-NH<sub>2</sub> (1.0)), 添加量为 7wt% 时, 其拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和动态储能模量分别提高 12.5%, 13.0%, 38.5% 和 31.5%。胺化 PPS 能够有效提升复合材料的力学性能, 说明胺化 PPS 能较有效改善 PPS 和 CF 之间的界面结合性能。

Karsli N.G. 等人通过在聚丙烯/碳纤维 (PP/CF) 复合材料体系中加入不同含量的 PP-g-MAH<sup>[39]</sup>, 研究了 PP-g-MAH 对该复合材料体系的形态、热性能和机械性能的影响进行了研究。结果表明 PP-g-MAH 对 PP/CF 复合材料的树脂与纤维的界面得到明显的改善, 复合材料力学性能明显的增加。

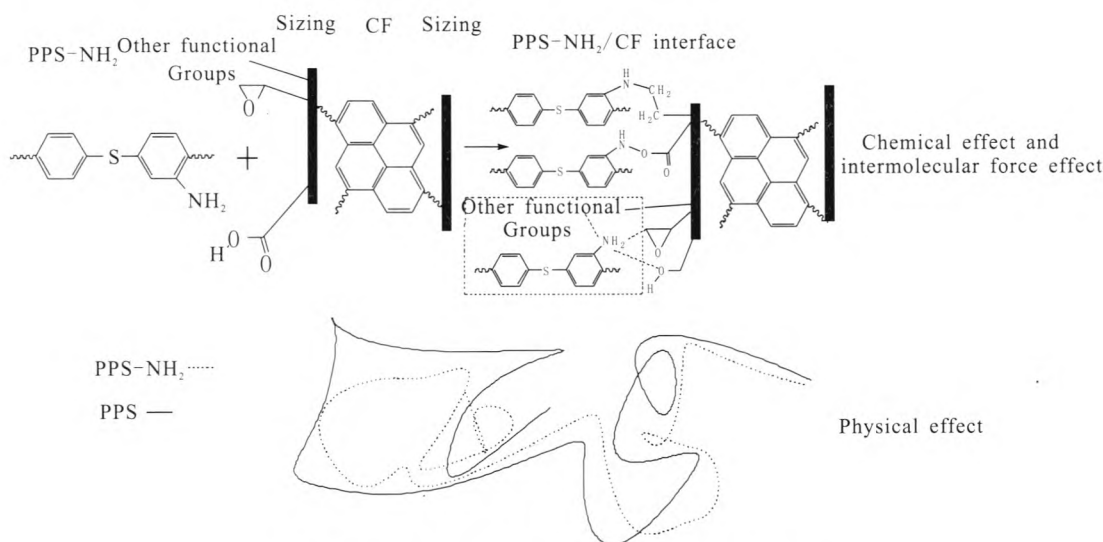


图 3 界面改性剂胺化聚苯硫醚改善 PPS/CF 界面机理

Fig. 3 Schematic of compatibility effect of PPS-NH<sub>2</sub> on PPS /CF composites

## 5 结语

本文对碳纤维增强聚合物基复合材料界面改性方法进行了综述, 尽管通过碳纤维表面改性、偶联剂改性、界面相容改性剂改性等方法改善了碳纤维增强树脂基复合材料的力学性能, 但复合材料的破坏更多还是发生在纤维与树脂基体之间的界面处, 因此, 需要通过界面设计进一步提高复合材料相间作用强度。

### 参考文献:

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 杨晓辉, 王毅, 白龙腾. CVD-PyC 界面层和 SiC 涂层厚度数学计算模型的建立与验证[J]. 火箭推进, 2004, 30(5): 69-74.  
YANG Xiaohui, WANG Yi, BAI Longteng. Establishment and confirmation of mathematical computational model of thickness of CVD-PyC interface and SiC coatings[J]. Journal of rocket propulsion, 2004, 30(5): 69-74.
- [3] 白龙腾, 王毅, 杨晓辉. 工艺参数对 CVD 制备热解碳界面层厚度的影响[J]. 火箭推进, 2014, 40(3): 77-82.  
BAI Longteng, WANG Yi, YANG Xiaohui. Effects of process parameters on thickness of pyrolytic carbon interface layer by CVD[J]. Journal of rocket propulsion, 2014, 40(3): 77-82.
- [4] DAVIES L W, DAY R J, BOND D. Effect of cure cycle heat transfer rate on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite[J]. Composite science and technology, 2007, 67(9): 1892-1899.
- [5] KOBAYASHI S, TANAKA A. Resin impregnation behavior in processing of unidirectional carbon fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Advanced composite materials, 2012, 21(1): 91-102.
- [6] 益小苏. 先进复合材料技术研究与进展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [7] 苏小萍. 碳纤维增强复合材料的应用现状[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(5): 34-36.
- [8] 许丽月, 王澜. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用研究[J]. 塑料制造, 2007, 150(1): 81-88.
- [9] ZHAO J G, LIU L, GUO Q G. Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers[J]. Carbon, 2008, 46(2): 365-389.
- [10] DOWNS W B, BAKER R T K. Modification of the surface properties of carbon fibers via the catalytic growth of the carbon nanofibers[J]. Journal of materials research, 1995, 10(3): 625-633.
- [11] VEEDU V P, CAO A Y, LI X S. Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests[J]. Nature material, 2006 (5): 457-462.

- [12] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [14] 杨禹, 吕春祥, 王心葵, 等. 纳米5102 改性乳液上浆剂对碳纤维抗拉强度的影响 [J]. 新型炭材料, 2006, 21(3): 263-268.
- [15] HUGHES J. The carbon fibre/epoxy interface-a review [J]. Composite science technology, 1991, 41(1): 13-45.
- [16] 倪礼忠, 陈麒. 聚合物基复合材料[M]. 武汉: 华东理工大学出版社, 2007.
- [17] 汤佩钊. 复合材料及其应用技术[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1998.
- [18] 张敏. 碳纤维增强树脂基复合材料界面结合强度关键影响因素研究[D]. 山东大学, 2010.
- [19] LI J, ZHANG Y F. The tensile properties of  $\text{HNO}_3$ -treated carbon fiber reinforced ABS/PA6 composites[J]. Surface and interface analysis, 2009, 41(7): 610-614.
- [20] LEE W, LEE J, REUCROFT P. XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of  $\text{O}_2/(\text{O}_2/\text{N}_2)$ [J]. Applied surface science, 2001, 171(1): 136-142.
- [21] SERP P H, FIGUEIREDO J L, BERTRAND P, et al. Surface treatments of vapor-grown carbon fibers produced on a substrate[J]. Carbon, 1998, 36(12): 1791-1799.
- [22] PITTMAN C U, HE G R, WU B, et al. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethyl lenepentamine [J]. Carbon, 1997, 35 (3): 317-331.
- [23] LIU J, RINZLER A G, DAI H J. Fullerene Pipes. Science [J]. 1998, 280(23): 1253-1256.
- [24] 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程: 材料表面与界面 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [25] 梅蕾. 碳纳米管/碳纤维多尺度结构制备及其界面增强效果研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [26] MEI L, HE X D, LI Y B, et al. Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers[J]. Materials letters, 2010, 64 (22): 2505-2508.
- [27] MEI L, HE X D, LI Y B, et al. Enhancement of composite-metal interfacial adhesion strength by dendrimer [J]. Surface and interface analysis, 2011, 43 (3): 726-733.
- [28] MEI L, LI Y B, WANG R G, et al. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites with high interfacial strength[J]. Polymers & polymer composites, 2011, 19 (2/3): 107-112.
- [29] XIE J, XIN D, CAO H, et al. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206 (2/3): 191-201.
- [30] 贾玲, 周丽绘, 薛志云, 等. 碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PAA 复合材料 ILSS 的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 45-49.
- [31] 田军, 王齐祖, 杨生荣.  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线辐照对碳纤维表面及其复合材料层间剪切强度的影响[J]. 复合材料学报. 1998, 15(4): 1-4.
- [32] HE J, HUANG Y. Effect of silane-coupling agents on interfacial properties of CF/PI composites[J]. Journal of applied polymer science, 2007, 106(4): 2231-2237.
- [33] SHI Y, FENG X, WANG H. Tribological properties of PTFE composites filled with surface-treated carbon fiber [J]. Journal of materials science, 2007, 42(20): 8465-8469.
- [34] JIANG Z X, LIU L, HUANG Y D, et al. Influence of coupling agent chain lengths on interfacial performances of carbon fiber and polyarylacetylene resin composites [J]. Surface and interface analysis, 2009, 41(7): 624-631.
- [35] 龚克, 张海黔. 硅烷偶联处理工艺对 CFRP 的增强效果研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 142-144.
- [36] ZHANG K, ZHANG G, LIU B, et al. Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. Composites science and technology, 2014, 98: 57-63.
- [37] 钱春香, 陈世欣. 纤维表面处理对复合材料力学性能的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(3): 36-41.
- [38] 张坤. 碳纤维增强聚苯硫醚复合材料界面调控与改性研究[D]. 成都: 四川大学, 2014.
- [39] KARSLI N G, AYTAC A. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Materials design, 2011, 32(7): 4069-4073.

(编辑: 马 杰)