

碳纤维和芳纶纤维的蚀刻改性及其复合材料 界面结合性能研究进展

胡建海^{1a}, 唐鋈磊^{1a}, 李湑², 许亮亮³, 林冰^{1a},
杨明君^{1b}, 王莹莹^{1a}, 黎红英², 张志恒⁴

(1.西南石油大学 a.化学化工学院 b.新能源与材料学院, 成都 610500; 2.中国航发成都航空发动机有限公司, 成都 610500; 3.中国航发四川燃气涡轮研究院, 成都 610500; 4.Research Group Physical Chemistry of Surfaces, Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS-Chimie Paris Tech, PSL Research University, Paris 75005, France)

摘要: 纤维作为复合材料中的增强体, 在实现应力传递、承担外部载荷等方面发挥了重要作用。通常纤维与树脂基体的结合性能极大地取决于纤维表面的微观形貌和化学性质, 其界面结合的程度则决定了复合材料的综合性能和应用范围。为了最大提升纤维材料与树脂基体的界面结合能力, 在应用前需对纤维材料进行有效的表面改性处理。其中, 蚀刻法同时涉及了纤维表面的物理变化和化学变化, 具有高效的表面改性能力, 能显著地改变纤维表面的物理化学性质。综述了表面蚀刻这一改性思路分别在碳纤维和芳纶纤维中的实际应用, 针对两种纤维各自的性质, 提出了酸性溶液蚀刻、有机溶液蚀刻、电化学阳极氧化、等离子体处理、微波辐射、超声波蚀刻等常用蚀刻改性方法, 对各方法的优缺点和应用进行了讨论。总结并对比了蚀刻介质、蚀刻工艺对纤维表面微观形貌、化学性质、力学性能以及复合材料界面结合性能等方面的影响。讨论了当前纤维材料与树脂基体界面结合的机理与界面表征方法的研究现状。此外, 还对未来的发展方向和要求进行了展望, 提出应该聚焦纤维表面腐蚀行为, 优化传统改性方法, 开发多种方法协同作用的改性新工艺。同时基于现有技术, 发展更为先进的界面表征手段, 进一步加深对纤维表面腐蚀行为与复合材料界面性能之间影响机制的理解。

关键词: 碳纤维; 芳纶纤维; 表面蚀刻; 界面结合

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0094-23

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.009

收稿日期: 2020-11-08; 修订日期: 2021-04-08

Received: 2020-11-08; Revised: 2021-04-08

基金项目: 四川省科技厅应用基础重大前沿项目(2019YJ0294); 四川省科技厅重大研发项目(2019YFG0384, 2019YFG0380); 四川省科技厅重点研发项目(2018GZ0075, 2020YFG0190)

Fund: Supported by Major Frontier Projects of Application Foundation of Science and Technology Department of Sichuan Province (2019YJ0294), Major R & D Projects of Science and Technology Department of Sichuan Province (2019YFG0384, 2019YFG0380), Key R & D Projects of Science and Technology Department of Sichuan Province (2018GZ0075, 2020YFG0190)

作者简介: 胡建海(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: HU Jian-hai (1997—), Male, Master, Research focus: material surface treatment.

通讯作者: 唐鋈磊(1983—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学、腐蚀与防护、表面工程。

Corresponding author: TANG Jun-lei (1983—), Male, Doctor, Professor, Research focus: electrochemistry, corrosion and protection, surface engineering.

引文格式: 胡建海, 唐鋈磊, 李湑, 等. 碳纤维和芳纶纤维的蚀刻改性及其复合材料界面结合性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 94-116.

HU Jian-hai, TANG Jun-lei, LI Tian, et al. Research Progress on Etching Modification of Carbon Fiber and Aramid Fiber and the Interface Bonding Performance of Their Composite Materials[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 94-116.

Research Progress on Etching Modification of Carbon Fiber and Aramid Fiber and the Interface Bonding Performance of Their Composite Materials

HU Jian-hai^{1a}, TANG Jun-lei^{1a}, LI Tian², XU Liang-liang³, LIN Bing^{1a}, YANG Ming-jun^{1b},
WANG Ying-ying^{1a}, LI Hong-ying², ZHANG Zhi-heng⁴

(1. a. College of Chemistry and Chemical Engineering, b. College of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. AECC Chengdu Engine Co., Ltd., Chengdu 610500, China; 3. AECC Gas Turbine Establishment, Chengdu 610500, China; 4. Research Group Physical Chemistry of Surfaces, Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS-Chimie Paris Tech, PSL Research University, Paris 75005, France)

ABSTRACT: As reinforcement in composite, fibers play an important role in achieving stress transfer and bearing external loads. The adhesion performance of the fiber and the resin matrix greatly depends on the microscopic morphology and chemical properties of the fiber surface, and the strength of interfacial adhesion determines the performance of the composite. In order to improve the interfacial adhesion property of fiber and resin matrix, it is very necessary to carry out effective modification treatment on the fiber surface before application. Among various methods, etching involves physical and chemical changes on the fiber surface at the same time. It has efficient surface modification ability to significantly change the physical and chemical properties of the fiber surface. The application of surface etching in carbon fiber and aramid fiber was summarized. According to the properties of the fiber, some common etching modification processes were proposed, such as acid solution etching, organic solution etching, electrochemical anodization, plasma treatment, microwave radiation and ultrasonic etching. The effects of etching media and etching process on the fiber surface morphology, chemical properties, mechanical properties and the interfacial bonding properties of the composite material were also concluded and compared, and the research progress on the formation mechanism and characterization methods of the interface between fiber and resin matrix was discussed. Besides, this paper also prospected the future development direction and requirements, and indicated that the corrosion behavior of the fiber surface should be valued, and the traditional modification methods and new modification process should be optimized and developed. At the same time, based on the current technologies, more advanced interface characterization methods should be developed to further understand the influence mechanism between fiber surface corrosion behavior and composite interface properties.

KEY WORDS: carbon fiber; aramid fiber; surface etching; interfacial adhesion

腐蚀现象因其广泛存在且破坏性强的特点,通常会给生产生活带来极大的经济损失,材料的腐蚀将导致多数基础设施和关键结构的破坏,造成极大的资源浪费和环境污染。但是腐蚀也有有益的一面,例如利用腐蚀反应对材料进行表面处理作为表面改性的基本思路,已广泛应用于金属材料、无机非金属材料和高分子材料等领域。通过控制反应条件,进而控制腐蚀的程度和规模在一个相对合理的范围,以调控材料表面的物理和化学性质,进而获得期望的表面性能。其中,纤维蚀刻改性正是腐蚀原理在复合材料界面性能领域的经典运用。在一定蚀刻环境中,纤维表面被腐蚀破坏,腐蚀行为决定了纤维甚至纤维增强复合材料的性能,而处理时间、温度、蚀刻介质等因素对纤维表面的腐蚀行为有着不同程度的影响。本文基于材料表面腐蚀的基本原理,总结了碳纤维和芳纶纤维在蚀刻改性处理中的表面腐蚀行为,从腐蚀介质、纤维结构性能变化、复合材料性能提升等方面进行了综合

分析,并结合目前研究中发现的问题,对未来的发展方向进行了展望。

1 碳纤维和芳纶纤维的性能及对比

碳纤维和芳纶纤维是用于高性能树脂基复合材料最重要的两种纤维,随着下游复合材料成形制件工艺的不断提升,对纤维制品的需求量和性能要求也不断提高。

碳纤维是一种碳质量分数超过 90%的微晶石墨材料,其石墨微晶沿纤维轴向排列,因此碳纤维通常具有轴向的高强度和高质量,通常碳纤维以丙烯腈纤维等有机纤维作为原料,通过预氧化和碳化获得^[1],进一步经过石墨化,可得到强度和模量更高的碳纤维。与其他增强纤维材料相比,碳纤维具有最高的比模量和比强度^[2],同时碳纤维的导电性和导热性优良,热膨胀系数低,在军事用品、航空航天、船舶和

体育用品等行业具有广泛应用^[3-5]。

芳纶纤维是以芳香族化合物为原料,经过缩聚反应和纺丝工艺制得的一种合成纤维,具有良好的抗冲击、耐疲劳和化学稳定性能^[6],大部分的酸碱(浓H₂SO₄除外)和有机溶剂对其强度无明显影响^[7]。芳纶纤维相比于其他有机纤维,具有优良的热稳定性能,在160℃下使用500h后,强度仍然保留了95%^[8],且在-170℃的低温下仍能满足一定的适用要求^[9]。同时,芳纶纤维与金属和碳纤维相比,具有更低的介电常数^[10],在材料界有着“全能纤维”的称号,是一种关系国家安全的高科技新材料^[11]。

碳纤维和芳纶纤维同为高性能纤维复合材料的

增强材料,但它们在结构和性能上有着显著差异,分别适用于不同的应用要求。相比于芳纶纤维,碳纤维的拉伸强度及模量更大,耐热性更优,能适应更大的载荷和更复杂的服役环境。此外,芳纶纤维作为有机纤维,其饱和吸湿率大,耐水性和耐久性远低于碳纤维。在饱和湿度环境下,高温碳化的碳纤维的吸水率为0.05%~0.09%,而芳纶纤维的吸水率为6%~6.5%。水分子进入芳纶纤维后会破坏纤维内部的氢键,从而破坏芳纶纤维高度规整的结构,降低纤维的力学性能。但是相比于碳纤维的脆性,芳纶纤维的韧性更好,有很高的延展性,具有更好的抗冲击性能。表1列出了碳纤维和芳纶纤维的部分性能参数^[12]。

表1 碳纤维和芳纶纤维的部分性能参数
Tab.1 Partial performance parameters of carbon fiber and aramid fiber

	Density/ (g·cm ⁻³)	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Temperature resistance/℃	Elongation at break/%	Destruction mechanism	Water absorption/%
Carbon fiber	1.5~2.0	2-7	200~700	-180~3000	1.5~2.1	Brittleness	0.05~0.09 ^a , 6.48~6.66 ^b
Aramid fiber	1.44~1.47	2.0~3.4	54~200	-170~500	2.0~4.5	Plasticity	6~6.5

Notes: “a” represents carbon fibers obtained through high-temperature carbonization, and “b” represents carbon fibers obtained through low-temperature carbonization

一般来说,碳纤维增强树脂材料已经能够适用于大部分的服役环境,且其强度和性能都优于芳纶纤维。但是芳纶纤维作为重要的树脂基复合材料的增强体,也具有其自身的优势:

1) 碳纤维使用时,若出现金属偶接现象,其导电性往往导致与金属之间的电化学腐蚀,所以使用时必须与钢筋隔离,而芳纶纤维不具有导电性,在此类环境下使用时不受此限制。

2) 尽管碳纤维具有很高的拉伸强度,但是其抗剪强度很低,而芳纶纤维具有所有纤维增强材料中最强的抗剪切性能,这使得应用时芳纶纤维的可操作性远大于碳纤维。

3) 碳纤维的弹性模量很高,在承受长期的静载荷时具有优势,而芳纶纤维具有更高的韧性与抗冲击性能,在承受动载和局部冲击作用时,明显优于碳纤维。

在纤维增强树脂基复合材料中,树脂基体的主要作用是保护纤维体免受外力的破坏,降低或减缓外部载荷对复合材料的冲击,同时实现纤维之间的应力传递。因此,纤维与树脂基体的界面结合性能是决定复合材料性能与应用的关键因素。为了最大程度地提升复合材料的界面结合性能,目前已发展出多种纤维改性方法,其中蚀刻法是最经典的一种,经常作为各种改性方法的基础步骤。蚀刻法本质上是利用腐蚀介质对纤维表面进行适当地腐蚀,从而达到调控界面的目的。因此,纤维表面在腐蚀介质下的腐蚀行为对于控制纤维自身结构和性能及调控复合材料的界面性能,有着重要的影响,具有极大的研究意义。

2 碳纤维的蚀刻改性

在制备复合材料时,碳纤维表面高的结晶度和化学惰性^[13]会影响树脂对碳纤维的润湿能力,从而阻碍树脂基体与碳纤维的充分接触和结合^[14]。同时,大部分树脂基体与碳纤维的模量都存在一定的差异,界面处承受的应力过于集中,从而使复合材料界面易因脱粘而失效,所以在使用时必须处理碳纤维的表面,以提高两相界面的相容性^[15-16]。目前针对碳纤维的表面处理主要有液相氧化^[17]、气相氧化^[18]、电化学阳极氧化^[19]、等离子体处理^[20]、微波辐射^[21]、激光照射^[22]和超声处理^[23]等,这些方法的共同点都是通过一定的处理来提高表面粗糙度和比表面积,便于碳纤维与树脂基体结合,从而提升复合材料的性能。本文主要介绍酸液蚀刻、电化学蚀刻、等离子体蚀刻以及微波辐射4种蚀刻改性工艺。

2.1 酸性溶液蚀刻

碳纤维的酸液蚀刻一般是以硝酸、硫酸等酸性溶液作为腐蚀介质,使得溶液中的H⁺与碳纤维表面的特定位点发生反应,从而在低浓度下达到消除表面缺陷,提高表面粗糙和表面浸润性^[24]的目的。但是,蚀刻处理同时也会不可避免地破坏碳纤维的组织结构与力学性能,碳纤维的最终强度则取决于这两个相反效应的净贡献值^[25],因此必须研究蚀刻过程中的腐蚀行为,并将腐蚀控制在一个相对理想的水平,以便在这些相反的效果之间取得平衡,从而使碳纤维和复合

材料均具有最佳的性能。从以上分析可知，碳纤维在酸性蚀刻液中的腐蚀体现在两个方面：一是对碳纤维表面性质和结构的影响，二是对复合材料界面结合性能的影响，且这两个方面直接相关。

2014 年，Sharma 等^[26]综述了目前三大类碳纤维表面改性技术，研究了表面改性方法对碳纤维及其聚合物基复合材料力学性能的影响。在各种碳纤维表面处理工艺中^[27-29]，硝酸处理是最经典的处理方法，它是通过在碳纤维表面引入活性官能团，并增加粗糙度，从而改善碳纤维与基质之间的相互作用，提升复合材料的性能与应用。

在酸性溶液中，碳纤维表面高结晶度的鞘层区域被严重腐蚀，导致碳纤维的拉伸强度下降，且温度越

高，时间越长，强度损失越大，其变化规律与表面形貌的结果相符，说明碳纤维性能的下降与处理介质对碳纤维表面结构的破坏有关。同时，硝酸处理显著增加了碳纤维的表面积和粗糙度，这有利于实现两相间充分的机械嵌合^[30]，从而提高其界面结合能力。Tiwari 等^[31]在高温下用硝酸对碳纤维进行处理，观察到随着处理时间的增加，碳纤维表面的腐蚀越来越剧烈，腐蚀产物的生成和脱落造成表面粗糙度明显增加（图 1），同时观察到醚、羧基和羰基等官能团的出现。粗糙表面有利于树脂在碳纤维上粘附，官能团的存在则增加了其化学反应性和与基体的润湿性，所以碳纤维与树脂基体的粘附率也因此上升，达到峰值后就保持相对稳定的水平。

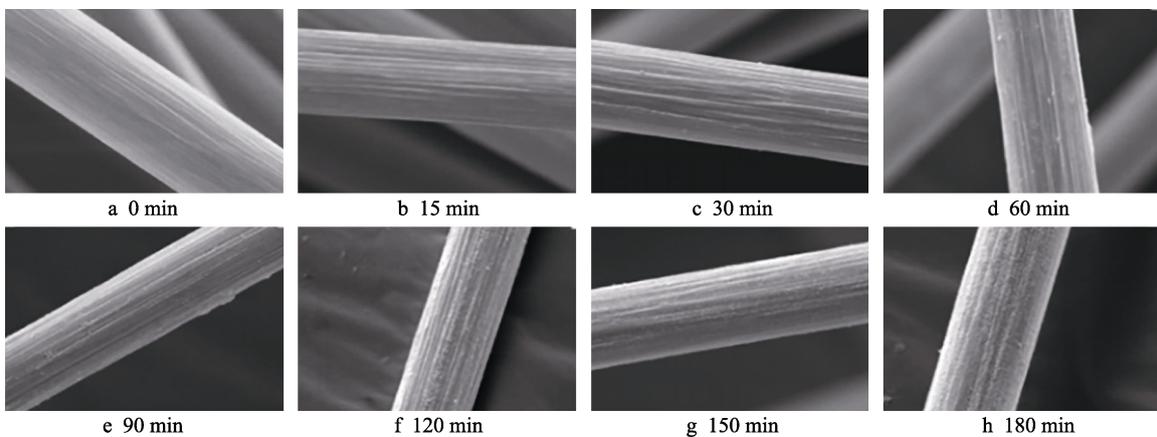


图 1 硝酸处理不同时间的碳纤维的 SEM 图像^[31]
Fig.1 SEM images of carbon fiber treated with nitric acid at different times^[31]

同时，碳纤维与树脂基体的粘附率决定了碳纤维增强树脂复合材料的界面结合性能，粘附率越大，说明界面结合越好，复合材料的力学性能也就越好。复合材料性能测试表明，碳纤维增强的复合材料的层间剪切强度在硝酸处理 90 min 时达到最大值，其拉伸强度在处理 60 min 时达到最大值，而碳纤维的抗拉能力分别损失了 16%和 9%（图 2）。

将经过硝酸改性的碳纤维与聚酰亚胺制备成复合材料，发现复合材料的抗拉强度和模量随着复合材料中改性碳纤维含量的增加，呈现出先上升、后降低的规律，且在添加 30%改性碳纤维时，达到最大值（图 3）。进一步研究添加 30%改性碳纤维时，复合材料的力学和摩擦性能，发现复合材料的拉伸强度比未处理样品的提高了 28%，摩擦系数降低了 16%^[32]。

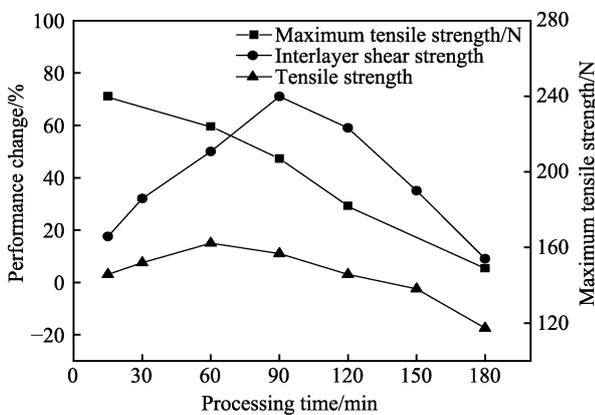


图 2 复合材料和碳纤维力学性能与处理时间的关系^[31]
Fig.2 The relationship between the mechanical properties of composite and carbon fibers and the processing time^[31]

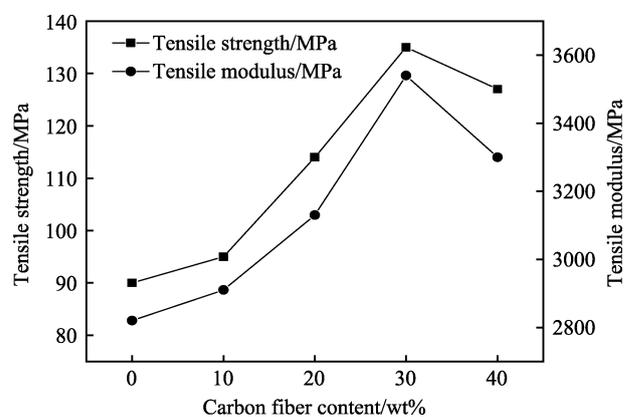


图 3 碳纤维增强聚酰亚胺复合材料的拉伸性能^[32]
Fig.3 Tensile properties of carbon fiber reinforced polyimide composites^[32]

Nohara 等^[33]对比了盐酸和硝酸两种腐蚀介质处理碳纤维的差异,发现处理后,碳纤维粗糙度增大,且硝酸处理的样品的性能损失远大于盐酸处理的样品,这是因为硝酸的酸性更高,导致碳纤维表面结构破坏更为显著,但是对于其机理的差异没有进行深入的分析。

此外,用硫酸对碳纤维进行蚀刻改性,观察到处理后碳纤维表面的沟槽和条纹明显加深,随着处理时

间的增加,腐蚀作用会产生更多新的沟槽(图4),断裂伸长率和拉伸强度显著降低(图5)。碳纤维腐蚀产生的表面和发生的化学变化,有利于复合材料界面结合性能的改善,其层间剪切强度显著提升较未经处理的碳纤维增强复合材料,硫酸处理90 min的碳纤维制备的复合材料其层间剪切强度提高了30%左右(图6)^[34]。

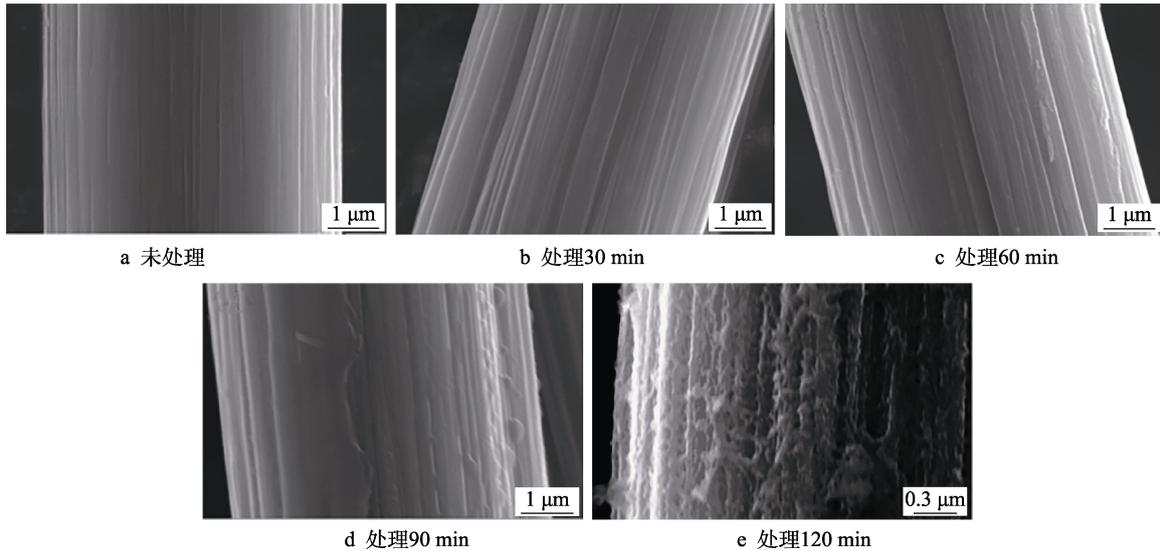


图4 硫酸中碳纤维处理前后的扫描电镜图^[34]

Fig.4 SEM images of carbon fiber in sulfuric acid before and after treatment^[34]: a) untreated; b) treated for 30 min c) treated for 60 min; d) treated for 90 min; e) treated for 120 min

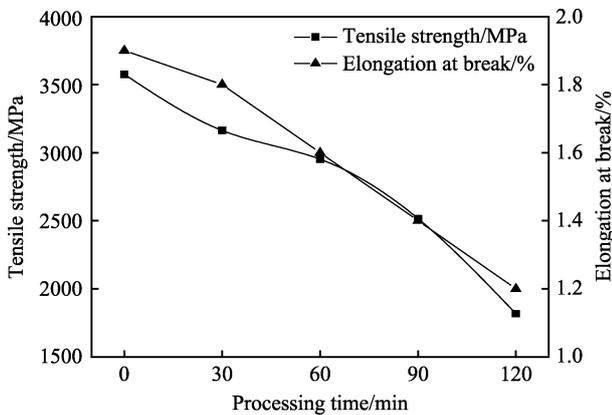


图5 硫酸处理碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率^[34]

Fig.5 Tensile strength and elongation at break of carbon fiber in sulfuric acid^[34]

综上所述,碳纤维在不同的腐蚀介质、温度、时间下呈现出不同的腐蚀行为和结果,引起了碳纤维表面微结构和元素及官能团种类和含量的变化,这些变化将对复合材料界面结合性能的提升起到关键作用。从应用的角度考虑,先进的复合材料要求纤维/基体界面上要形成强的结合力,且界面结合能必须高于基体的结合能,以便在界面处有效地传递应力^[35],这是保证碳纤维复合材料在未来先进复合材料应用中需要突破的关键问题。尽管碳纤维的腐蚀行为对碳纤维

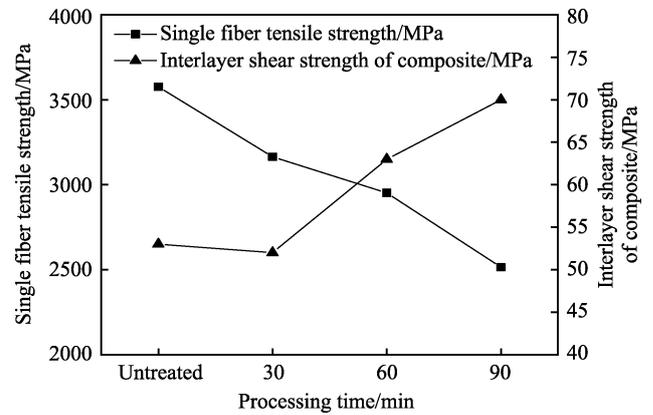


图6 硫酸中碳纤维拉伸性能和复合材料层间剪切强度^[34]

Fig.6 Tensile properties of carbon fiber and the interlayer shear strength of composite in sulfuric acid^[34]

结构和性能有很大的影响,但研究的重点还是在于控制纤维/基体的界面性能^[36]。

2.2 电化学阳极氧化

电化学阳极氧化就是在电解液中以碳纤维作为阳极,石墨板作为阴极,在通电的情况下,依靠碳纤维上发生的阳极氧化反应和剥蚀效应^[37],对碳纤维表面进行蚀刻和改性处理。在该处理中,电解液包括硝酸、硫酸、磷酸等酸类和氢氧化钠、氢氧化钾等碱类,

还包括氯化钠、碳酸铵、硝酸钾、磷酸铵等盐类水溶液^[38],且不同电解液电化学处理时涉及不同的电氧化机制^[39]。与酸蚀刻相比,电化学阳极氧化处理的优势在于,施加稳定的电流可以使腐蚀以恒定的速率进行,因此可以在长时间内连续处理碳纤维,且其操作简单、处理条件温和并易于控制,在诸多处理方法中具有较高的实用价值。图 7 为电化学阳极氧化法处理连续碳纤维的一般装置图。

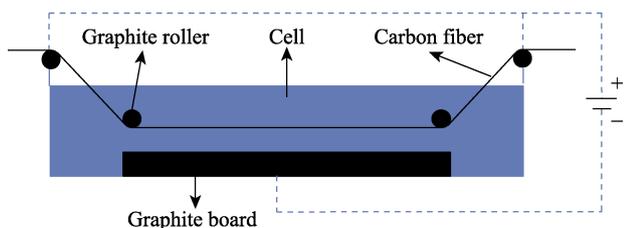


图 7 电化学阳极氧化处理碳纤维原理图

Fig.7 Schematic diagram of electrochemical oxidation treatment of carbon fiber

在电化学阳极氧化过程中,影响碳纤维电氧化蚀刻的因素很多。研究发现,电解质类型是影响碳纤维表面官能团数量和种类的最重要因素,其次影响较大的是通电时间和电流密度,而溶液浓度的影响最弱^[40],即单纯从改变电氧化处理参数入手,对提高碳纤维表面处理效果已不再具有显著的意义,研究热点已逐渐转移到对电解质种类的研究上^[41]。

曹海琳等人^[42]研究了碳纤维在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 两种磷酸盐溶液下的电氧化行为。发现电氧化处理可以粗化碳纤维表面,同时表面的氮、氧元素含量也有所增加,碳纤维的拉伸强度则有所降低。但碳纤维在不同电解质下的改性效果存在差异:在 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中,电流密度为主导因素,在碳纤维表面的腐蚀反应温和,改性效果显著,复合材料的层间剪切强度可以提高 51%;而在磷酸二氢铵溶液中,溶液浓度为主要影响因素,由于磷酸二氢铵呈酸性,碳纤维表面的腐蚀反应剧烈,表层结构被严重破坏,复合材料的界面结合性能的提升反而有限。所以,对碳纤维进行电氧化改性时,应选择温和的中性电解质,而不宜选择反应不易控制的酸性电解质。

此外,在铵盐溶液作电解质的电氧化改性中,碳纤维发生反应的强度与 OH^- 浓度直接相关,电解质中 OH^- 浓度越高,氧化反应越剧烈,腐蚀程度就越深。在 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 电解质中,碳纤维表面的均方根粗糙度从 4.6 nm 增加到 13.5 nm,这为树脂基体与碳纤维的充分接触并结合提供了可能,相应的碳纤维增强聚合物的层间剪切强度值则大大提高(图 8)^[43]。

与酸溶液蚀刻改性类似,电氧化法也会降低碳纤维的力学性能,这是因为电氧化处理的蚀刻作用会优先剥离碳纤维强度较高的鞘层,随着氧化程度的加深,刻蚀进一步向碳纤维内部深入,使得处于

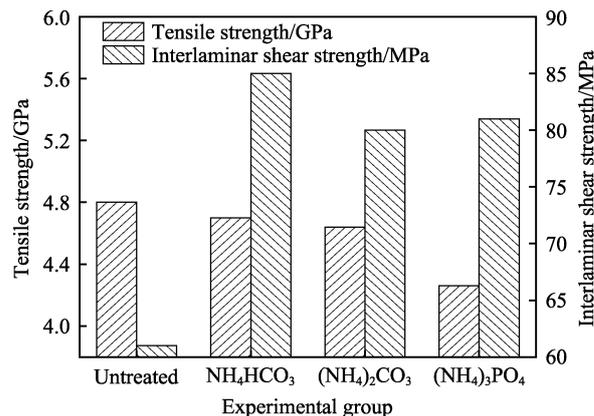


图 8 不同处理下碳纤维的拉伸强度和复合材料的层间剪切强度^[43]

Fig.8 Tensile strength of carbon fiber and interlayer shear strength of composite materials under different treatments^[43]

内部的缺陷暴露而成为表面缺陷,碳纤维的拉伸强度因此大幅降低^[44]。Cao 等^[45]指出,尽管电化学阳极氧化处理提高了碳纤维的界面结合强度,但碳纤维的拉伸强度有较大程度的损失。郭云霞等^[46]也表明,电氧化处理后,碳纤维的界面结合强度可提高 26%,但抗拉强度降低了 8.1%。

值得注意的是,通过电化学阳极氧化法处理碳纤维时,其界面结合强度提高,但抗拉强度不一定降低。有研究表明,电化学阳极氧化处理对碳纤维的细晶化作用有利于拉伸强度的提高^[47]。一般认为,电化学阳极氧化优先从微裂纹尖端的尖锐边缘开始,以减轻应力的产生和传播,同时适当的电解蚀刻可以去除碳纤维表面机械弱边界层和微晶之间的无定形结构,并细化鞘层区域的石墨微晶,产生能够抵抗裂纹生长的晶体边界,从而增加碳纤维的强度。

Liu 等^[48]在草酸铵水溶液中通过电氧化处理碳纤维,结果显示,处理 94 s 后,碳纤维的拉伸强度和界面结合强度分别提高了 16.6%和 8.6%(图 9)。

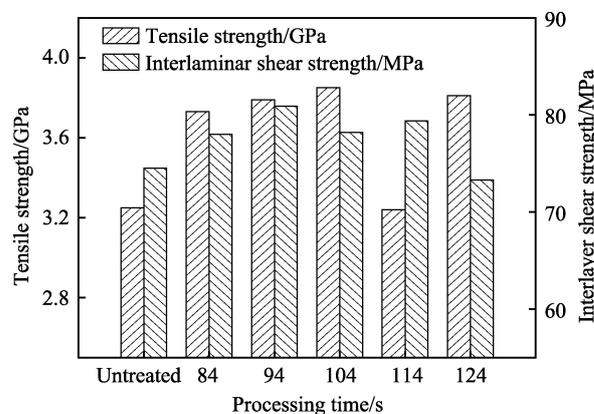


图 9 未处理与电化学阳极氧化处理不同时间的碳纤维的拉伸强度与层间剪切强度^[48]

Fig.9 Tensile strength and interlayer shear strength of untreated and electrochemical oxidation treated carbon fibers at different times^[48]

在碳酸氢铵和一水合草酸铵混合的复合电解质溶液中,碳纤维经过电化学处理后,观察到许多小突起代替了原来的细条纹(图10b)^[49],这种变化使得其表面比未经处理的碳纤维的表面更加粗糙,碳纤维的抗拉强度呈现出上升的趋势。有研究表明,复合电解质处理的碳纤维表面沟槽的变化不如单一电解质处理的变化明显^[50],说明复合电解质对碳纤维的蚀刻程度较弱,能较好地保持纤维的强度。

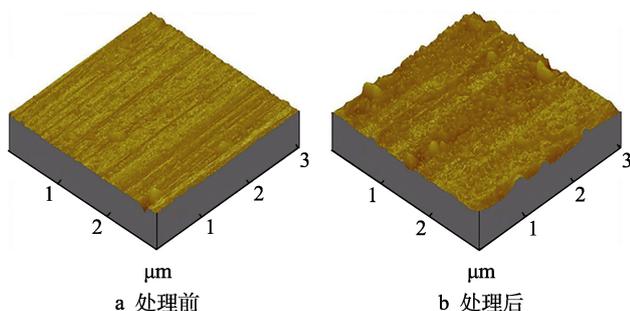


图10 电化学处理前后碳纤维表面的AFM图^[49]

Fig.10 AFM diagram of carbon fiber surface (a) before and (b) after electrochemical treatment^[49]

Kim等^[51]以碳酸氢铵为电解质,在一定电流强度和电解质浓度下,使用电化学阳极氧化法蚀刻碳纤维,研究了氧化时间对蚀刻效果的影响。结果发现,短时间的电化学蚀刻主要去除了表面缺陷和非晶结构,同时增强了各种表面官能团和富含晶体的微结构,使得碳纤维的拉伸强度和相应复合材料界面剪切强度有一定程度的增加。处理时间达到临界点后,碳纤维的拉伸强度达到最大值后逐渐下降,此时复合材料的界面剪切强度相比于未处理样品仍然有较大程度地改善(图11)。

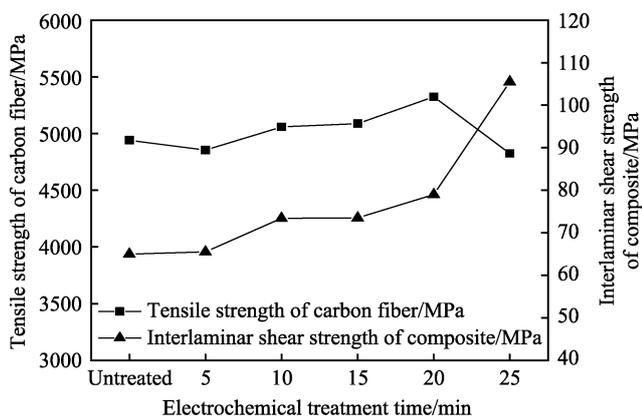


图11 单纤维拉伸强度和复合材料界面剪切强度^[51]

Fig.11 Single fiber tensile strength and composite interface shear strength^[51]

Kainourgios等^[52]通过循环伏安法在 H_2SO_4 的电解质中对碳纤维进行表面处理,发现碳纤维在环氧树脂中的润湿性能得到了改善,且所得改性碳纤维复合材料的拉伸强度得到显著提高,表明碳纤维/树脂基

体界面的结合性能得到了明显增强。

与酸液蚀刻发生的单纯化学作用不同,由于施加的电流和电解质的种类不同,电化学蚀刻在改性碳纤维时,涉及到更复杂的机理和反应。相比于酸蚀对碳纤维表面造成的破坏,电化学蚀刻因其反应温和且条件易控制,对碳纤维的表面结构和形貌的影响往往在一个可调控的范围。在适当条件下,电化学蚀刻能够腐蚀修复表面的缺陷,以提高碳纤维的性能,同时提升复合材料的界面结合性能。

2.3 等离子体处理

等离子体是指在放电或高能辐射的条件下,目标气体中的自由电子获得极大动能,高速电子与气体分子碰撞,使之激发或离解形成各种激发态的分子、原子、自由基和电子混杂的呈电中性的电离状态^[53]。等离子体表面改性正是一种基于等离子体中产生的粒子与处理材料表面的相互作用,对目标材料表面进行活化、蚀刻甚至化学修饰和功能化的改性工艺^[54]。

等离子体处理通常分为高温处理和低温处理两种。目前适合碳纤维改性的冷等离子体处理可显著地改善材料表面形貌和物化特性,而不显著影响材料整体的力学性能^[55],同时还可以实现纤维/基质的界面性能和复合材料强度的提升。这是因为等离子体处理的轰击会优先除去碳纤维表面结合更弱的非晶碳,表现为碳纤维更大的表面粗糙度,但由于等离子体的作用深度一般在几纳米到几百纳米,故不会显著改变碳纤维的结构,其性能也不会有明显下降。此外,等离子体在碳纤维表面喷溅,使得表面化学基团重新组合,并引入了某些含氧或含氮的极性官能团^[56],改善了碳纤维的表面极性和粘附潜力,增强了物理结合以及纤维与聚合物基体的润湿性,以进一步提高界面粘附强度^[57],但这一过程受到诸多因素的共同影响。

在影响改性效果的诸多因素中,功率对碳纤维断裂强度的影响最为明显,其次为处理时间,而处理压强的影响最弱^[58]。李伟等^[59]采用氧等离子体对碳纤维表面进行处理,研究了功率和处理时间对碳纤维/聚芳醚酮树脂基复合材料界面结合的影响。结果表明,氧等离子体处理显著改善了复合材料的界面粘结性能,在施加外部应力时,强的界面结合使得树脂基体成为承载应力的主体,复合材料的破坏模式由弱界面结合下的界面脱附转变为树脂基体的宏观破坏,且复合材料的层间剪切强度随功率和处理时间,均呈现出先增大、后减小的趋势,在200 W处理12.5 min后,其层间剪切强度达到最大值,较未处理样品提升了18.15%(图12)。

Liu等^[60]在空气等离子体的作用下,对碳纤维进行不同时间的改性处理,发现等离子体中高能粒子的轰击造成了碳纤维的粗糙表面,其粗糙程度随着处理时间的增加而加深(图13),同时,诸如 O^+ 和 O^- 等

粒子与碳纤维表面的基团发生反应，将某些含氧基团引入碳纤维表面，激发了碳纤维和双马来酰亚胺树脂之间的化学反应性，而这些变化被认为是改善界面附着力的主要原因。复合材料性能测试表明，空气等离子体处理后，碳纤维表面新的物理和化学性能能与双马来酰亚胺树脂更好地结合，在等离子体处理 900 s 后，复合材料的层间剪切强度提升了约 20.4%，延长处理时间，过度的等离子轰击会破坏新形成的表面，因此复合材料的界面性能也会下降（图 14）。

另外，碳纤维经空气等离子体处理后，其粗糙度变化比 N₂ 等离子体处理更为显著（图 15），且随处理时间的延长，呈现出不同的变化规律，则说明等离子体对碳纤维表面的侵蚀还与等离子体的反应性有关。空气等离子体处理 15 min 的样品的层间剪切强度值提高了 24%（图 16）^[61]，此后层间剪切强度下

降，可能是等离子体对碳纤维的过度蚀刻所致。

与酸液刻蚀和电化学阳极氧化相比，低温等离子体处理能更有效地改变碳纤维的表面性质，这是由于碳纤维表面碳原子结合键能存在差异，当低温等离

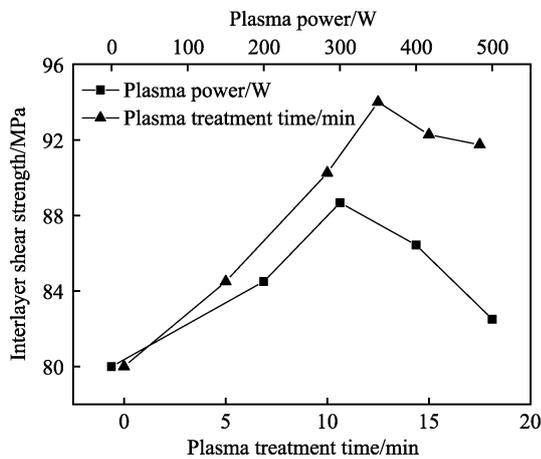


图 12 等离子体处理时间和功率对复合材料力学性能的影响^[59]
Fig.12 Effects of plasma treating time and plasma power on the mechanical properties of carbon fiber/PEK-C^[59]

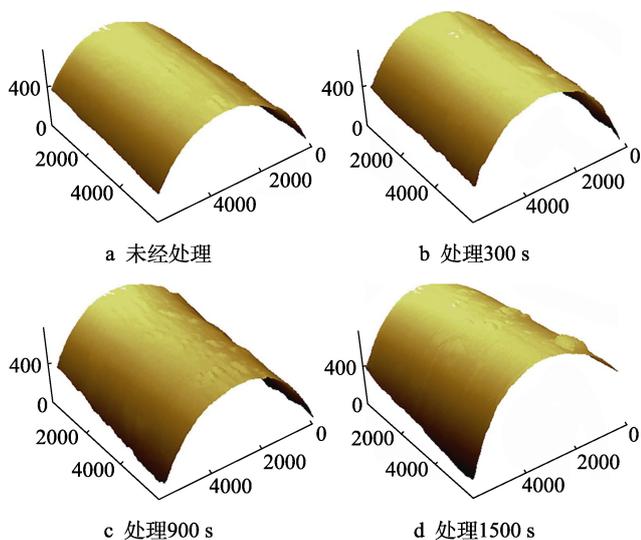


图 13 碳纤维的 AFM 图像^[60]

Fig.13 AFM image of carbon fiber^[60]: a) untreated; b) treated for 300 s; c) treated for 900 s; d) treated for 1500 s

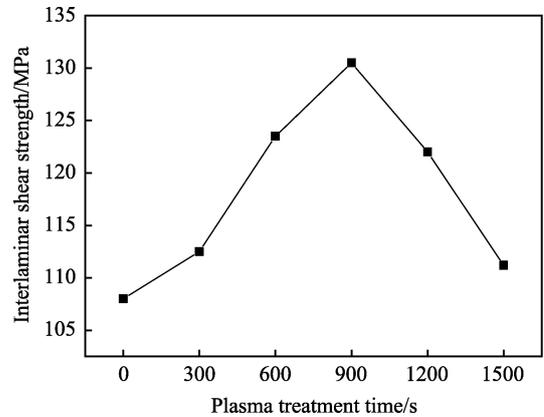


图 14 碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的层间剪切强度与空气等离子体处理时间的关系^[60]
Fig.14 The relationship between the interlaminar shear strength of carbon fiber/BMI resin and the air plasma treatment time^[60]

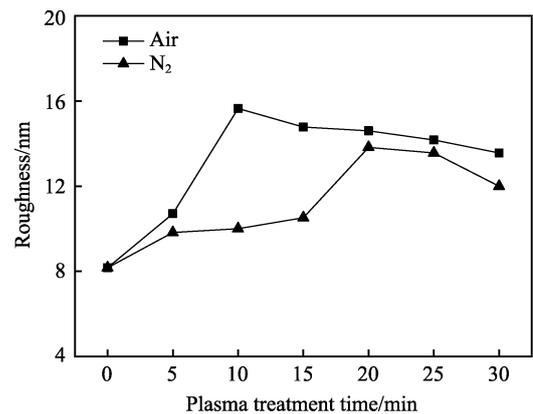


图 15 碳纤维粗糙度与等离子体处理时间的关系^[61]
Fig.15 The relationship between carbon fiber roughness and plasma treatment time^[61]

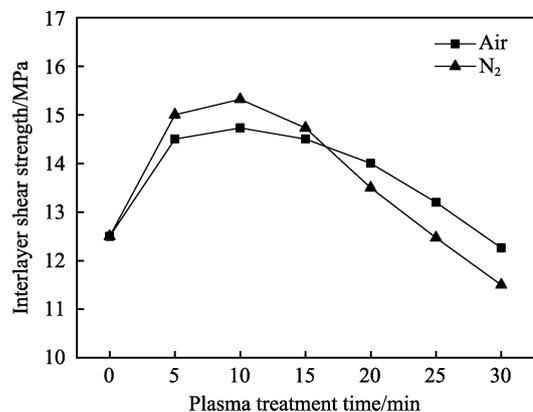


图 16 碳纤维/PPS 复合材料层间剪切强度与等离子体处理时间的关系^[61]
Fig.16 The relationship between the interlayer shear strength of carbon fiber/PPS composite and the plasma treatment time^[61]

子体轰击碳纤维表面时,碳原子会发生不同程度的溅射^[55],因而能产生更利于树脂结合的表面。同时低温等离子体处理效率高、无污染且只局限于对纤维表面的改性,对碳纤维本体性能影响较小,从而避免了酸液刻蚀对碳纤维强度损伤严重的弊病^[62]。

2.4 微波辐射

微波是指频率在 300 MHz 到 300 GHz 范围内的高频电磁波,由于其热效应和非热效应,微波辐射蚀刻已被广泛用于碳纤维的表面改性。其中,热效应是指在微波场的作用下,碳纤维吸收能量,导致内部产生剧烈的内摩擦运动,从而将所吸收的电场能量转化为热能的过程。在这一过程中,碳纤维表面处于非稳定状态,分子活化导致原有化学键被破坏,并形成新的化学键,碳纤维表面的部分碳结构由于结合力不足而脱离纤维主体,导致表面粗糙度增大和力学性能轻微下降。非热效应则指的是由微波引起的电场与极性分子相互作用,例如电场在粒子界面聚焦形成等离子体,并生成极性基团^[63]。此外,由于碳纤维具有导电性,且单丝直径远小于辐射微波的波长,根据趋肤效应,碳纤维可以被视为电偶极子,所以微波辐射可以在碳纤维表面产生极化电流^[64]。因此,通常认为微波预处理引起的极化电流效应和微波效应同时对碳纤维的表面改性发挥作用。

Wang 等^[65]采用微波辐射短时间处理碳纤维,并

将经微波处理的碳纤维分为微波辐射段(M)和纯电流段(E),如图 17 所示,研究碳纤维的微波处理机理。结果发现,微波辐射引起的表面凹槽和起伏随处理时间的延长变得越来越大,从而获得了更大的比表面积和粗糙度。这表明微波和极化电流均作用于碳纤维表面,共同造成了对碳纤维的腐蚀,但是在纯电流段(E)和微波辐射段(M)中,碳纤维表面形貌呈现出显著差异。在纯电流段中,碳纤维只受到极化电流的影响,表面发生电化学腐蚀,表面粗糙度显著增加,产生明显的条纹状形貌(图 18a、图 18c);而在微波辐射段中,碳纤维同时受到微波和极化电流的影响,相比于处理相同时间后的纯电流段,碳纤维表面趋于平滑,凹槽和起伏消失(图 18b、图 18d)。微波处理使碳纤维复合材料的界面结合性能显著提升,但碳纤维强度略微下降(图 19)。

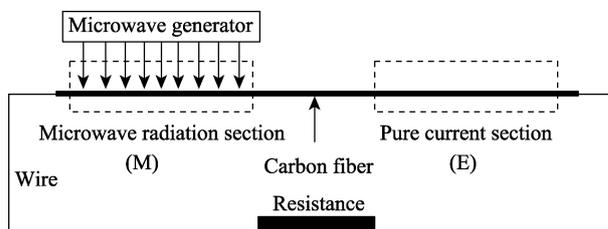


图 17 微波辐射期间的极化电流测试图^[65]
Fig.17 Polarization current test illustration during the microwave radiation^[65]

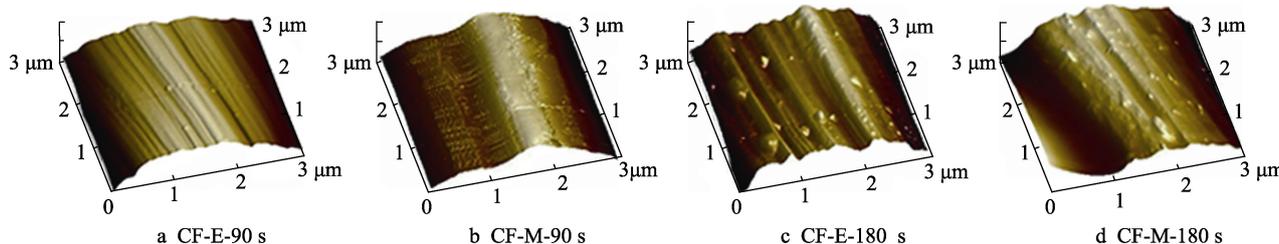


图 18 微波辐射不同时间的碳纤维 AFM 图^[65]
Fig.18 AFM images of carbon fiber under microwave irradiation at different times^[65]

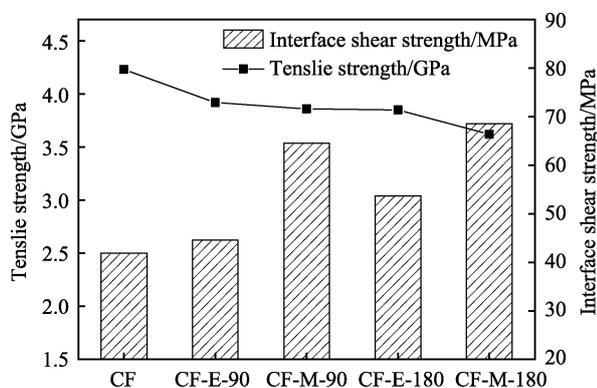


图 19 微波处理前后碳纤维的拉伸强度及碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度^[65]
Fig.19 Tensile strength of carbon fiber and IFSS of carbon fiber/epoxy composite before and after microwave treatment^[65]

碳纤维通常是由聚丙烯腈原丝经预氧化、碳化两个阶段的固相反应制得。在预氧化阶段,聚丙烯腈分子中含氨基的线形大分子发生环化反应,生成交联网状类石墨结构^[66];碳化阶段则发生脱氮反应,去除绝大部分的 N 元素^[67],且本体脱氮速率大于表面脱氮速率^[68],最终形成了由氮杂环构成的纤维主体,氮元素主要存在于碳纤维的表层。

有研究表明,对碳纤维进行微波辐射时,强烈的放电会引起微等离子体氧化作用,从而在碳纤维表面引入含氧基团,同时微波的蚀刻作用粗化了纤维表面,暴露了碳纤维表面层中的氮杂环,两者均有助于增强碳纤维和基体的化学键合(图 20)。同时表面单层结构的剥落产生了利于基体附着和结合的粗糙表面,且粗糙度随处理时间的增加而增加(图 21)。通

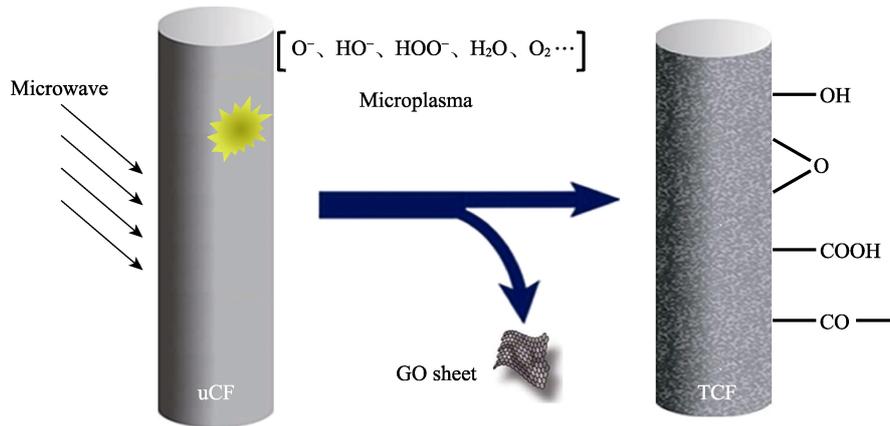


图 20 微波蚀刻的机理^[69]
Fig.20 Mechanism of microwave etching^[69]

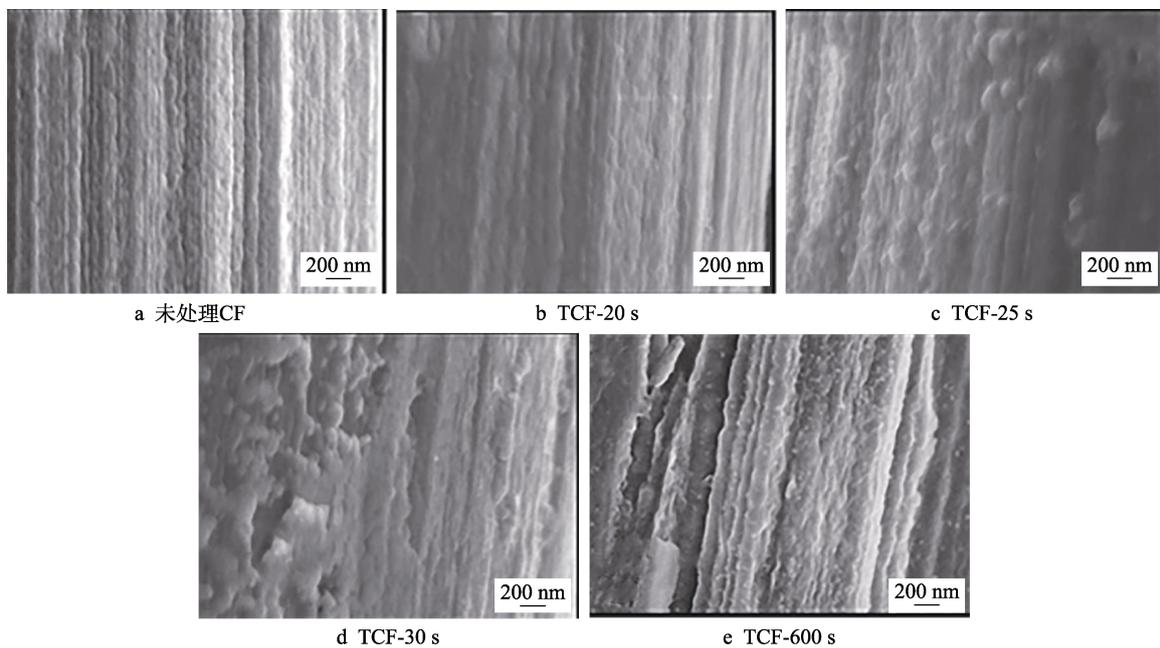


图 21 微波辐射不同时间的碳纤维 SEM 图^[69]
Fig.21 SEM images of carbon fiber under microwave irradiation at different times^[69]: a) untreated CF

过微粘结试验发现，碳纤维经微波辐射 30 s 后，其复合材料的界面剪切强度提高了 44%，继续延长辐射时间，发现界面剪切强度呈现下降趋势^[69]。

2.5 小结

包括酸液蚀刻和电化学处理在内的液相处理可以高效地改变碳纤维的表面结构，且根据处理介质的不同，可以实现表面化学成分和官能团的调控。但就工业规模的应用而言，液相处理会不可避免地产生液体污染，给后续处理带来不便，同时酸液蚀刻一旦开始，则不易控制，涉及的化学反应复杂，不能根据需求对蚀刻程度进行精准调控，过度处理则会极大地破坏纤维主体。所以，在碳纤维工业处理得到实际应用的主要是电化学阳极氧化法，而酸液蚀刻主要用于间歇处理和机理研究^[70]。

等离子体蚀刻涉及的是气相与固相之间的反应，

不使用化学试剂，避免了湿法处理中繁杂的工艺和污染，其过程绿色安全、高效便捷，被认为是材料表面改性中一种极具应用价值的方法^[71]。但是，等离子体处理存在成本高、设备投资昂贵的弊端。此外，基于碳纤维出色的微波吸收能力，微波辐射作为对碳纤维表面蚀刻和修饰的处理方法，因其环境友好、高效且易于进行的特点，得到了广泛研究，但对设备和能耗的高要求使其成本投入提高。

3 芳纶纤维的蚀刻改性

芳纶纤维由于其高的延展性和断裂韧性、优异的热性能，以及能够沿其分子结构有效转移机械载荷的能力，成为理想的复合结构增强材料^[72]。芳纶纤维的分子链由苯环和酰胺键交替连接构成^[73]，具有很强的对称性，其定向程度和表面结晶度都很高，即表面没

有可以与周围环境牢固结合的侧基。该化学结构使得芳纶纤维表面呈现出较大的化学惰性,导致对树脂的粘附性及浸润能力很差。同时,从化学反应的角度看,酰胺基团很难通过与树脂基体分子的基团发生反应而结合,所以芳纶纤维与大多数树脂的界面结合能力都较差。但是界面是实现应力传递的关键区域,弱的层间剪切强度不利于提升复合材料的整体性能,从而限制了芳纶纤维在复合材料中的广泛使用^[74]。

为了发挥芳纶纤维在增强复合材料中的潜力,研究者尝试通过多种工艺对芳纶纤维进行表面改性,以提升芳纶纤维增强复合材料的界面结合性能^[75-76],其中蚀刻改性是通过与特定化学试剂的化学反应,引起芳纶纤维表面主链中酰氨键水解,从而破坏芳纶纤维高度结晶的表面,达到提升表面粗糙度的目的^[77]。但某些蚀刻介质的使用也会涉及到诸如硝化、氯磺化等反应机理,以在芳纶纤维表面引入易与基体结合的氨基、羟基等活性基团^[78]。因此,常使用的处理介质分为两类:一是氯磺酸^[79]、甲磺酸、乙酸酐、甲基丙烯酸以及二氯乙烷^[80]等有机溶液;二是磷酸^[81]、硝酸^[82]、LiCl 等无机酸性或中性溶液。此外,等离子体处理和超声波处理通过物理作用,同样可以起到粗化芳纶纤维表面,促进两相结合的重要作用。

3.1 酸性溶液蚀刻

目前,芳纶纤维表面改性的方法一般集中在利用化学反应改善纤维表面组成和结构,以及利用物理方法提高芳纶纤维与基体树脂之间的浸润性这两个方面,其中对于芳纶纤维在无机酸性或中性溶液中的蚀刻处理研究已经有了很多报道。通常来讲,酸性溶液的强腐蚀作用会使芳纶纤维的表层结构被破坏,并与芳纶纤维本体剥离,产生许多微纤维结构,芳纶纤维的聚合度和力学性能也因此降低。

王君等^[83]使用 LiCl 乙醇溶液对芳纶纤维进行处理,发现改性后,芳纶纤维的含氮官能团的含量增加,这是由于 LiCl 能与芳纶纤维发生络合反应,破坏分子链中原有的化学键,使得芳纶纤维表面的规整性被破坏,内层酰胺基上的一NH—则摆脱氢键束缚,自然暴露出来。随着处理时间的延长,芳纶纤维的表层部分逐渐脱落,处理 9 h 后,其表面粗糙度增加约 47%,单丝拉伸强度下降了 42%,此时纤维本体结构被极大破坏,不能在复合材料中起到分散应力的作用。

此外,芳纶纤维蚀刻中最常用的就是磷酸溶液,磷酸对芳纶纤维的腐蚀作用改变了其微观形貌和化学结构,芳纶纤维光滑表面出现一些球状微结构,表面粗糙度明显增加(图 22)^[84],同时伴随着羟基等活性基团的产生。此外,酰胺基具有很强的供电子能力,可以提高相连苯环上对位和邻位氢的反应活性,所以通过亲电取代反应,一些羟基被引入到了纤维表面^[85]。单纤维拔出试验表明,改性处理使得芳纶纤维/环氧复合材料的界面剪切强度大大提高。在这一过程

中,温度是影响芳纶纤维/环氧复合材料界面性能的最重要因素,而处理时间则是最不重要的因素,在最佳处理条件(30 ℃、30%、5 min)下,复合材料的界面剪切强度值达到最大值 53.76 MPa,与未处理芳纶纤维的材料相比,提高了约 42%(图 23)。

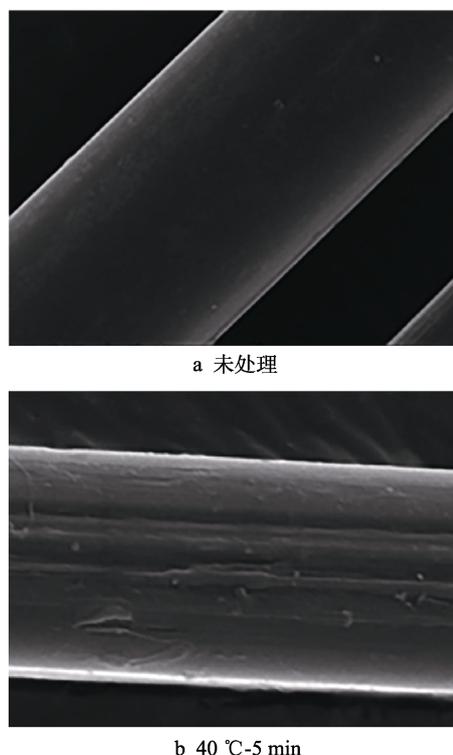


图 22 磷酸处理芳纶纤维前后的 SEM 图^[84]

Fig.22 SEM images of aramid fiber before and after phosphoric acid treatment^[84]: a) untreated

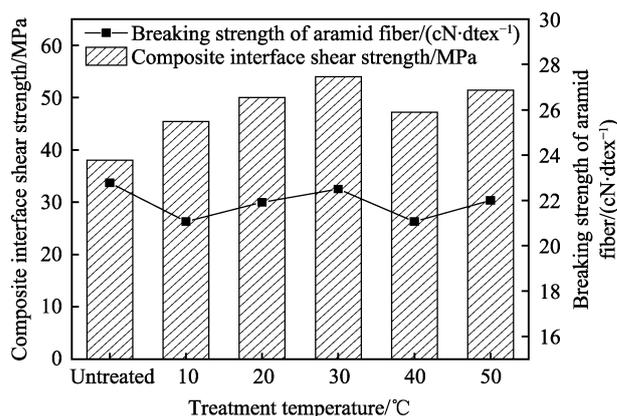


图 23 磷酸处理芳纶纤维的断裂强度及其复合材料的界面剪切强度^[84]

Fig.23 Fracture strength of aramid fiber treated with phosphoric acid and interfacial shear strength of composite^[84]

王杨等^[86]用磷酸溶液作为蚀刻介质对芳纶纤维进行改性,观察到磷酸质量分数超过 20%后,芳纶纤维单丝强度反而有所上升。其原因可能是,材料表面缺陷是发生应力集中的部位,适当条件下的磷酸处理能够消除或钝化这些缺陷,所以材料强度相应提高^[87],

关于两种现象在微观机理上的差异有待深入研究。此外,芳纶纤维复合材料的层间剪切强度随磷酸质量分数的变化,呈现出先增大、后减小的趋势。当磷酸质量分数为 20% 时,其层间剪切强度达到最大值 62 MPa,较未处理时提高了 17% (图 24),说明此时复合材料的界面结合性能最佳。

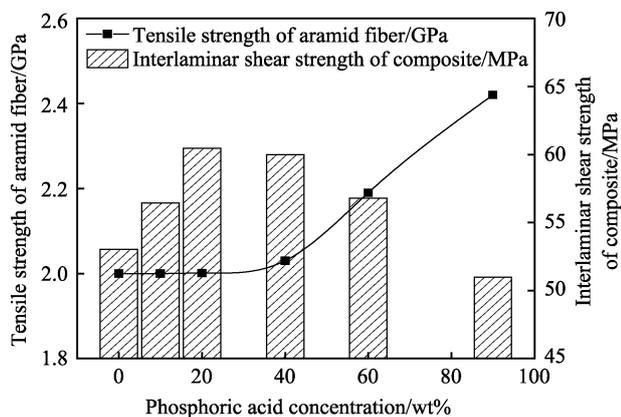


图 24 芳纶纤维的拉伸强度及复合材料层间剪切强度^[86]
Fig.24 Tensile strength of aramid fiber and interlaminar shear strength of composites^[86]

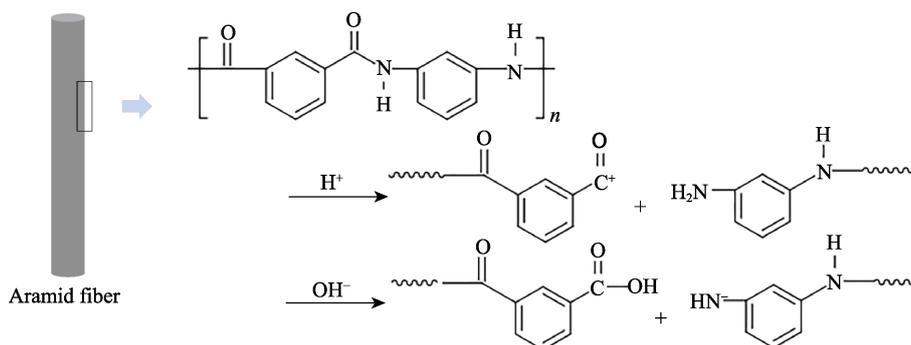


图 25 芳纶纤维在酸和碱中的刻蚀机理^[89]
Fig.25 Etching mechanism of aramid fiber in acid and alkali^[89]

目前,芳纶纤维蚀刻改性所用无机溶液大多具有很高的反应活性,往往造成纤维表面极大地破坏和剥离,而过度地处理破坏了芳纶纤维更深层次的主体结构,所以无机蚀刻介质通常会比较显著地降低芳纶纤维的强度,进而给复合材料带来不利影响。所以,在复合材料要求较高的抗拉强度时,通常不宜单独采用这种改性方法^[90],以酸液改性为前处理的协同改性工艺的开发与优化,是未来最具潜力的发展方向。

3.2 有机溶液蚀刻

在众多的树脂基体中,芳纶纤维不仅常被用于增强环氧树脂和酚醛树脂,其在乙烯基酯树脂、聚氨酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚酰胺树脂和丁腈橡胶等也有所应用^[91]。因此,表面刻蚀应该针对性地改善芳纶纤维表面的活性,以提高纤维与不同树脂基体间的界面强度^[92],有机溶液蚀刻改性因其兼具表面粗

化在硝酸溶液中,硝酸除了会轻微破坏芳纶纤维表面,引起表面粗化和活化,还会通过化学反应在芳纶纤维表面生成特定的极性官能团,促进树脂对芳纶纤维的润湿。这是因为酰胺基团的存在,使得相邻苯环上对位和邻位氢的反应活性较强,硝酸与之发生硝化反应,生成硝基,进一步还原处理即可生成氨基^[88]。表面结构的破坏使得芳纶纤维的抗拉强度会有轻微降低,但氨基的引入有助于复合材料界面剪切强度的提高。同时,硝酸对芳纶纤维的腐蚀作用会引起表面自由能的提高,有利于化学键合的发生和与树脂基体的物理结合。

为了研究芳纶纤维在不同蚀刻介质中的反应机理,孔繁荣等^[89]分别用常见的无机酸、碱溶液蚀刻芳纶纤维,发现芳纶纤维酰胺键中的 N 原子的电负性很强,所以酸性溶液中大量的 H⁺会进攻 N 原子,使之生成氨基,从而使芳纶纤维发生水解;在碱性溶液中,大量存在的 OH⁻则直接与 C=O 反应,同样使芳纶纤维发生水解(图 25)。总之,芳纶纤维分子的水解破坏了芳纶纤维高度结晶的表面,导致粗糙表面的生成,虽有利于与树脂嵌合,但也更容易产生应力集中,导致拉伸强度降低。

化和高效引入官能团的特点,可以通过其独特的反应机理,引入特定的官能团,在应对芳纶纤维与不同树脂基体的复合时,具有潜在的应用价值。

Andreopoulos^[93]和 Tarantili^[94]等采用甲基丙烯酰氯作为蚀刻介质处理芳纶纤维,发现甲基丙烯酰氯的处理,一方面增加了芳纶纤维表面的粗糙度和表面自由能,同时去除了薄弱的边界层,从而增加了芳纶纤维与树脂基体之间的有效接触面积和浸润性;另一方面,则将甲基丙烯酰氯水解得到的甲基丙烯酸基团引入到纤维表面,甲基丙烯酸基团与环氧分子更多、更有效地结合,使两相之间形成良好的界面。

尤志强等^[95]采用对苯二甲酰氯对芳纶纤维表面进行蚀刻,发现随着蚀刻液浓度的增大和温度的上升,芳纶纤维表面粗糙度明显提升。这是因为温度升高,使对苯二甲酰氯的反应活性增大,此时腐蚀反应不仅发生在芳纶纤维表面,同时破坏了表面和内部结

构。说明对苯二甲酰氯的浓度和处理温度对芳纶纤维的腐蚀和强度影响显著,在 45 °C、3%的对苯二甲酰氯中处理 1 h,芳纶纤维单丝的力学性能损失为 3.47%,此时纤维与基体具有最优的界面结合能力。

此外,由于乙酸酐分子链上含有大量的含氧基团,且本身具有一定的腐蚀性,所以乙酸酐蚀刻改性被认为是可以改善与环氧树脂的结合能力。季家友等^[96]以乙酸酐作为蚀刻介质,研究不同处理温度对芳纶纤维及其复合材料性能的影响,发现经乙酸酐处理后,芳纶纤维表面粗糙度(图 26)和含氧基团的含量明显增大,两者随温度的增长均呈现出先增大、后减小的趋势,芳纶纤维与聚氨酯的复合材料的弯曲强度最大可提升 36%(图 27)。此时,芳纶纤维表面的 O/C 原子比最大,表示引入的含氧基团最多,而氧含量高

的表面通常被认为与环氧树脂的基团能形成更好的粘合作用,有研究表明,经过乙酸酐处理的芳纶纤维表面氧含量可以从 18%增加到 23.5%以上^[97]。

除了乙酸酐,马来酸酐也常作为蚀刻芳纶纤维的溶液之一。由于芳纶纤维表面本身存在均匀的周期性褶皱,经马来酸酐刻蚀后,在表面生成了类似钢筋表面的螺旋状纹路,表面粗糙度得到明显提高,这为芳纶纤维与树脂基体的结合提供了更多的接触面积。研究发现,马来酸酐处理 3 h 后,芳纶纤维/尼龙 6 复合材料的力学性能达到最佳值,相比纯尼龙 6,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 5.87%和 13.50%^[98]。延长处理时间,过度刻蚀会在纤维轴向形成凹槽,在负载作用下,这些凹槽将以微裂纹的形式沿着纤维轴向扩展,最终破坏整个纤维甚至复合材料。

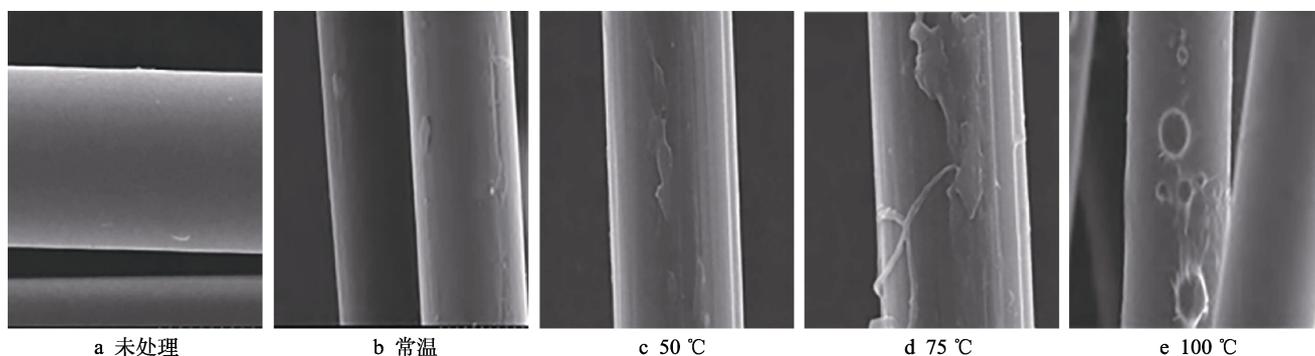


图 26 乙酸酐处理前后芳纶纤维的表面微观形貌^[96]

Fig.26 Surface morphology of aramid fiber before and after acetic anhydride treatment^[96]: a) untreated; b) normal temperature

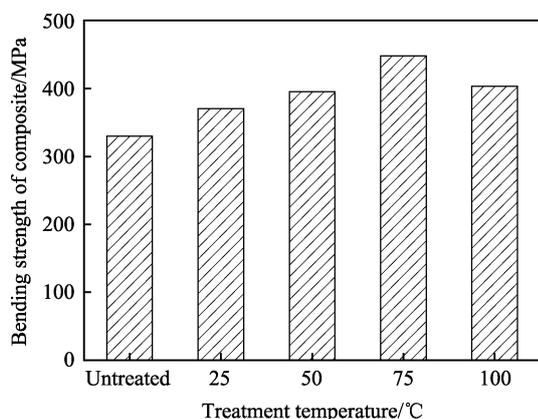


图 27 不同处理温度下复合材料的弯曲强度^[96]

Fig.27 Bending strength of composite in different treat temperature^[96]

芳纶纤维在有机溶液中蚀刻改性通常不会造成纤维主体结构的破坏,弥补了无机酸碱蚀刻介质反应活性高、控制难的不足。除此之外,酰氯类、酸酐类的物质与芳纶纤维分子链中的酰胺基团之间涉及更复杂、更独特的反应机理,能更加高效、更具针对性地引入活性官能团和活化纤维表面,在不同树脂基体的应用要求下,具有更大的适用性。同时,关于有机溶液和无机酸碱与芳纶纤维之间的腐蚀反应机理的

差异,以及对复合材料界面结合性能的影响机制有待进一步研究。

3.3 等离子体处理

芳纶纤维的等离子体处理是利用等离子体作用下芳纶纤维发生的自由基反应和对纤维表面的蚀刻作用,显著提升芳纶纤维复合材料界面结合性能的一种方法。在这一过程中,等离子体的高速轰击去除了芳纶纤维表面的氧化层,进而形成粗糙表面,同时,表面层的化学键因获得能量而发生断裂,形成的自由基与等离子体中 O_2 或 H_2O 产生的自由基相结合,诱发了自氧化作用,从而在纤维表面形成极性含氧基团^[99]。等离子体处理作用强度高,改性的区域和程度具有可控性,并且对环境无污染,在改善表面性能的同时,并未改变芳纶纤维的分子结构^[100-101],是目前芳纶纤维表面改性处理研究较多、技术成熟且非常有效的一种方法。

通常,等离子体处理引入官能团的结构在很大程度上取决于气体的种类,当采用不同气体的等离子体在足够长的时间下处理时,芳纶纤维的表面粗糙度相近,但复合材料的力学性能却呈现出不同程度的提升,这表明不同等离子体处理后,纤维表面的化学成分存在显著差异。Wang^[102]和 Sun^[103]在不同气氛的等

离子体中对芳族 III 纤维进行处理, 发现经等离子处理后, 芳纶纤维的表面均出现明显的腐蚀, 纤维表面趋于粗糙, 其接触角迅速下降, 表明纤维的润湿性得到了很大的提升, 两者协同作用使得芳纶纤维与树脂基体结合更加紧密, 如经氩气等离子体处理的芳纶纤维 III/环氧树脂复合材料的层间剪切强度可提高约 10%, 但不同种类等离子体处理对复合材料性能的提升存在不同程度的差异 (图 28)。

此外, 气体等离子体处理的芳纶纤维的表面蚀刻在很大程度上取决于处理时间, 短时间蚀刻形成的粗糙表面对于芳纶纤维与基质的粘合至关重要, 但过度处理往往会降低改性的效果。Xi 等^[104]通过大气压空气电介质阻挡放电 (DBD) 等离子体对芳纶纤维进行改性, 研究了处理时间对芳纶纤维表面粗糙度的影响。结果表明, 改性后, 表面粗糙度明显提高, 在相同功率密度下, 纤维表面的粗糙度随处理时间的增加而

增加 (图 29), O/C 原子比从 15.99% 增加到 27.15%, 润湿性明显增强。

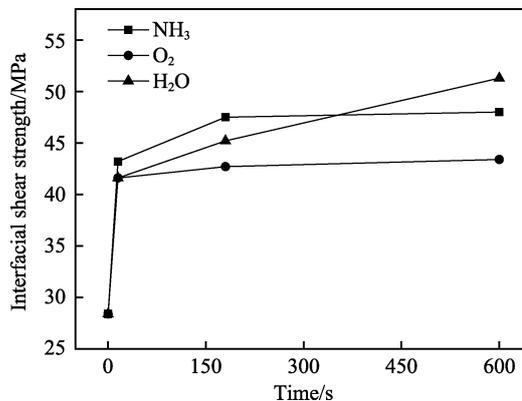


图 28 芳纶纤维/聚合物复合材料的界面剪切强度^[103]
Fig.28 The interfacial shear strength of aramid fiber/polymer composite^[103]

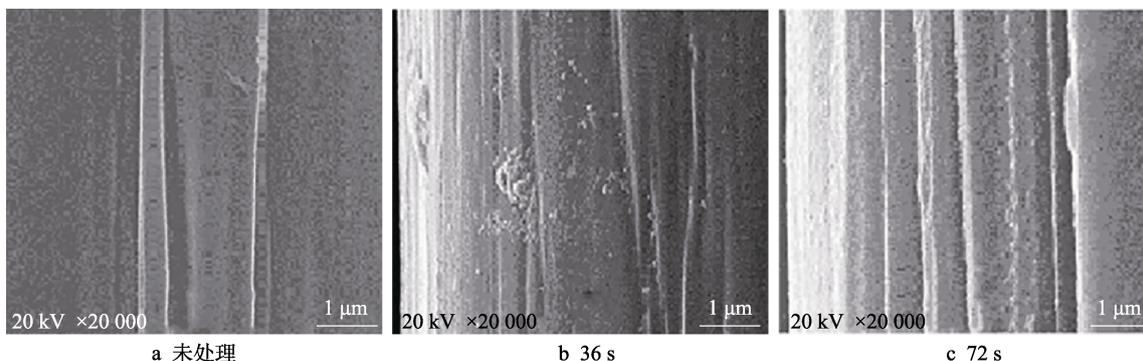


图 29 芳纶纤维在不同处理条件下的 SEM 图像 ($F=26.67 \text{ W/cm}^3$)^[104]
Fig.29 SEM images of AF under different treatment conditions ($F=26.67 \text{ W/cm}^3$)^[104]: a) no untreated

Biswas 等^[105]通过大气压空气电介质阻挡放电等离子体修饰芳纶纤维表面, 观察到等离子体处理引起的蚀刻效果和氧化反应, 增加了纤维的表面粗糙度, 同时伴随着表面氧浓度的增加和氮浓度的降低, 这分别意味着含氧极性基团被引入和纤维表面被蚀刻, 但是随着处理时间的增加, 芳纶纤维的润湿性和表面自由能呈现出一定的饱和效应。此外, 与未处理芳纶纤维相比, 经过 3 min 等离子处理的芳纶纤维与橡胶基体之间的附着力提高了 32.12%, 与环氧基质的复合材料的拉伸强度提高了 13.8%。Jia 等^[106]采用相同的方法对芳纶纤维进行处理, 探索了空气等离子体处理的最佳条件, 发现经过 27.6 W/cm^3 的等离子体处理 12 s 后, 芳纶纤维的表面粗糙度和含氧官能团的浓度均得到最大提升, 其与聚酰嗪酮醚砜酮 (PPESK) 树脂的浸润性达到最优水平。

综上, 在等离子体处理过程中, 芳纶纤维表面主要发生蚀刻和化学变化两个过程。表面蚀刻是指高能量的等离子体去除芳纶纤维表面的氧化层, 使芳纶纤维表面从光滑变为粗糙, 这有助于通过毛细作用将液体分子轻松吸附在芳纶纤维表面。化学过程是指来自

气体等离子体中的高能粒子与芳纶纤维碰撞, 使表面的一些大分子解离而产生活性很大的自由基, 从而形成了新的活性点和官能团, 其官能团种类取决于气体的种类, 例如用氨和氧气进行等离子体处理时, 分别可形成 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 基团。

3.4 超声波蚀刻

超声波通过一定介质作用于目标材料表面时, 其空化作用会导致微观气泡的生长和爆炸性破裂, 产生强烈的冲击波和射流, 从而在目标材料表面形成瞬时的高温高压区, 由此产生了超声作用的各种效应^[107]。芳纶纤维的超声波蚀刻正是利用空化气泡破裂产生的冲击和剪切作用, 对芳纶纤维表面进行清洗和刻蚀, 以达到提高纤维粗糙度和浸润性的目的, 其处理效果主要受到超声波功率^[108]和处理时间^[109]的影响。

芳纶纤维的超声波蚀刻一般通过对芳纶纤维的悬浮液施加一定强度和时间的超声波来进行, 由于超声波的空化作用, 纤维表面附近液体中微小气泡瞬间破裂释放出的巨大能量, 起到了刻蚀纤维表面的作用, 处理后, 芳纶纤维表面出现明显的裂痕和沟槽,

粗糙度明显增加。有研究表明,超声波对纤维表面的刻蚀作用可以增加35%的比表面积^[110]。杨文良等^[111]以二甲基乙酰胺为介质,对芳纶纤维进行超声处理,研究了超声处理速率和功率对芳纶纤维性能的影响。结果表明,超声处理功率越大、速率越慢,芳纶纤维的强度和模量的下降程度就越大(图30)。这是因为芳纶纤维和水界面处的不对称性,使超声波空化作用产生的气泡发生形变,破裂时产生更加快速的微射流,使纤维表面发生局部侵蚀和开裂,并发生纤维纵向的分裂和细纤维化,导致其力学性能显著降低。

Liu等^[112]采用超声波处理改善芳纶纤维/环氧树脂复合材料的界面性能,发现适当的超声处理会促进树脂进入到芳纶纤维表面的凹槽中(图31b),从而在树脂固化后,形成复合材料界面上良好的互锁,使得复合材料界面性能显著提升。但是随着超声波强度的增大,芳纶纤维表面附着的树脂层破碎并剥离,产生的孔隙会进一步导致芳纶纤维本体结构的破坏和

力学性能下降,纤维和树脂的界面结合水平反而下降到未处理样品之下(图32)。

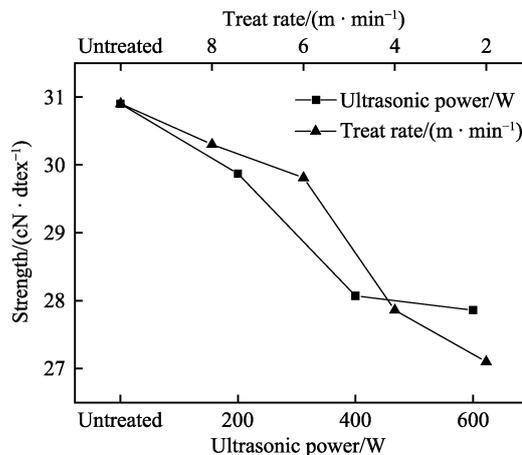


图30 超声波处理功率和速率对纤维力学性能的影响^[111]
Fig.30 The effect of ultrasonic treatment power and rate on fiber mechanical properties^[111]

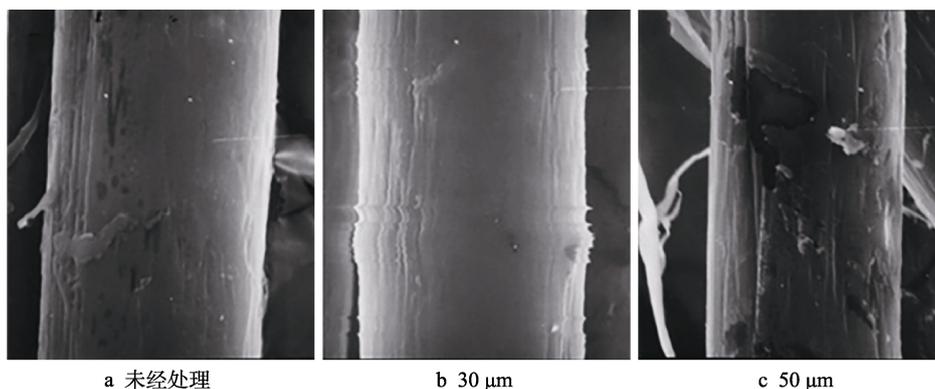


图31 不同振幅下通过超声处理的芳族聚酰胺的SEM照片^[112]

Fig.31 SEM photographs of aramid fiber by ultrasonic treatment under different amplitudes^[112]: a) untreated

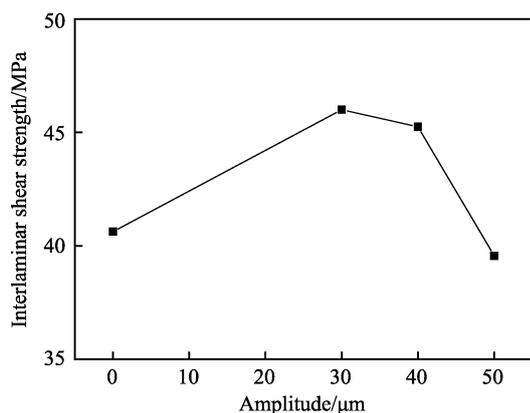


图32 超声波振幅与芳纶纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度的关系^[112]

Fig.32 Relationship between ultrasonic amplitude and ILSS of aramid/epoxy composites^[112]

3.5 小结

芳纶纤维作为一种有机纤维,酸性溶液和有机溶液对其表面的蚀刻主要是通过破坏表面规整分子链

中的酰胺结构来实现,这种破坏作用会较严重地改善芳纶纤维的高结晶表面,但处理时反应迅速发生且难以控制,且在处理完成后,产生大量废液。同时,大多数无机蚀刻介质的反应机制单一,只能达到粗化表面或改变表面化学组成的目的,而不能显著地引入具有较大反应的活性官能团;有机溶液蚀刻能通过化学反应枝接活性较大的官能团,但大多数有机溶液价格昂贵,且有毒有害,废液处理所需成本较高。

等离子体和超声波处理采用绿色清洁的途径修饰芳纶纤维表面,避免了溶液浸泡阶段和废液处理阶段带来的成本投入和环境污染,其工艺操作简单,易于实现大量样品的连续高效处理,但两者都需要满足相当高的设备要求。

4 纤维与树脂界面结合的机理与表征方法

复合材料通常由基体和增强相组合而成,界面是其极为重要的微结构,尽管界面在纤维增强树脂基复

合材料中的质量分数不足 1%，但作为增强纤维与基体连接的“纽带”，对复合材料的物理、化学及力学性能有着至关重要的影响，故往往可以通过宏观、微观或微观层次上的设计，来优化复合材料性能，在这一过程中，关键点是复合材料内部两相之间的界面结合问题^[113-115]。通常认为，界面的首要作用是将复合材料承载的外力，经由界面传递到增强体，因此界面形成首先需要两相充分接触和表面润湿，在这一过程中，纤维与基体之间会产生化学、物理和力学作用；而后通过分子间成键的化学作用，使界面固定下来，所以复合材料界面的形成可分为基体与增强纤维之间相互浸润与吸附和聚合物固化两个阶段^[116]。界面形成后，其性质主要包括：界面化学性质、界面的厚度和微观形貌、界面结合强度和界面残余应力等^[117]。研究表明，界面对复合材料的影响主要通过调节界面的组成、结构和分布来实现^[118]。然而，由于复合材料界面的微观区域和复杂结构，以及实验方法和技术手段的限制，纤维在蚀刻处理中产生的表面腐蚀对界面结合影响的机理，还有待研究^[119]。因此，对复合材料界面调控和作用机理表征方法的探索，一直是复合材料界面研究领域的难点和热点。

1963 年，Zisman^[120]提出了界面浸润理论，以解释纤维与树脂基体中间相的形成，认为纤维与树脂基体的浸润性，是影响复合材料界面结合性能的重要因素。如果浸润不良，则会在界面形成缺陷或空隙，造成应力集中，使复合材料的界面开裂；而充分的浸润可以显著提升基体与纤维间界面的粘结强度，甚至超过基体的内聚强度，实现两种材料之间荷载的有效传递，从而使两种材料组合在一起协同工作^[121]。另一方面，在界面处过强的粘结也不是有益的，因为它会损害复合材料的长期有效性，所以对于以增韧为目的的复合材料，需要较弱的界面相结合，以保证在发生界面破坏后，低水平的附着力可用于吸收和消散复合结构中的能量，而由增强纤维与树脂的摩擦力承受荷载；对于以增强为目的的复合材料，则需要强的界面结合能力，以便传递更高的应力^[122]。

树脂基复合材料界面的结合并不是一种机理作用的结果，而是两种甚至多种理论共同作用的结果。化学键合理论^[123]和物理吸附理论^[124]常被用来解释纤维与基体的相互作用，它们认为树脂基体与纤维之间通过增加氢键或范德华力等弱吸引力和官能团之间的化学反应，形成共价键和范德华力结合的界面区，如能满足这一要求，即可获得较强的界面结合，良好的界面性能可以减少应力集中，阻止内部裂纹扩展，从而提高复合材料的整体性能^[125]。同时，在机械粘合或互锁中，两个相邻表面通过表面上的突起或空腔互锁，这种机械/摩擦键合也有助于建立牢固的界面，尽管机械键不如化学键强^[126]，但它对于某些很难在纤维和基体之间建立化学键的材料具有明显

的优势。此外，过渡层理论认为，基体与纤维的界面存在一个过渡层，可以缓解两相在复合过程中因膨胀系数差异而引起的界面残余应力，从而避免附加应力对界面的破坏^[127]。

以上机理证明，界面区的研究主要依靠界面结合强度、界面残余应力、界面厚度、模量及其分布等方面的表征^[128-129]，其中，表征界面结合强度的实验方法主要有：单纤维拔出、单纤维碎断、单纤维压入顶出和界面微脱粘等方法^[130]。复合材料界面处的残余应力往往会使碳纤维的晶面间距发生变化，所以 X 射线衍射技术和微拉曼光谱法可用于碳纤维界面残余应力的表征^[131-132]。由于界面区域的规模很小，往往通过透射电子显微镜、原子力显微镜或扫描电子显微镜等微观检测手段观察界面的形态和厚度。此外，原子力显微镜除了常规的地形成像外，在力调制和纳米压痕模式下，还可以通过插入样品表面的摆动悬臂尖端的变化，定性说明样品表面的局部模量及其分布。

由于复合界面的复杂性，到目前为止，界面形成过程的原位表征方法一直难以突破，所以对其微观作用机理认识还不深入，成为解释和调控界面性能的瓶颈因素之一^[133]。因此，在研究纤维表面改性方法的同时，仍需要进一步发展界面结合区域的表征方法和微观界面性能测量方法，特别是需要关注原位表征方法的探索。

5 结论与展望

作为具有巨大潜力的高性能材料，碳纤维和芳纶纤维在表面处理方面已经进行了许多研究，结合了机械互锁和纤维与基体之间化学键合的多功能表面处理，是当前该领域的最新趋势，但是目前依然存在许多需要面临的挑战，因此应该对表面改性技术进行更深入的研究，开发更多创新、高效的表面处理技术，以替代某些较旧且对环境有害的方法。本文主要从表面蚀刻这一经典改性方法出发，总结了腐蚀原理在碳纤维和芳纶纤维领域的具体应用和研究进展，具体形成了以下几个方面的看法：

1) 应聚焦纤维表面腐蚀行为，在此基础上优化和开发蚀刻工艺。尽管两种纤维在结构性能、应用领域方面有所差异，但蚀刻改性工艺和机理却有许多类似之处，两者在蚀刻后的表面形貌和力学性能变化均呈现出相似的规律。但是，在相同介质下，两种纤维的改性机理和腐蚀行为却不完全一致。例如在硝酸溶液中，由于碳纤维的表面结晶度高，为了达到预期的粗糙度和官能团，往往需要较高的温度和较长的时间；而芳纶纤维则是与硝酸发生硝化反应，通过化学反应将极性基团引入到芳纶纤维表面，此过程主要是增强化学键合，而表面形貌的改变居次要地位，故通常不要求较高的反应条件。

所以,对新腐蚀介质和工艺的开发以及不同腐蚀作用机理的研究是十分有必要的,例如可以考虑混合酸、缓蚀剂、络合剂的复配应用,在保留化学处理优势的前提下,尽量减少对纤维本体的损害。通过对蚀刻改性工艺和腐蚀行为在微观层面上进行表征和研究,有助于更好地控制纤维表面腐蚀发生的程度和尺度,从而得到更优的界面微观结构和界面结合性能,进一步丰富和发展蚀刻处理这一经典改性方法。

2) 需要加深理解纤维表面腐蚀对纤维性能和复合材料界面性能的影响机制。纤维蚀刻改性通过在纤维表面形成凹坑或裂纹等微结构,以增加粗糙度,同时在纤维表面某些位点引入活性官能团,通过机械嵌合和化学键力结合两种机制提升纤维与基体的结合力。但是由于纤维耐蚀性差异和实际发生的化学反应不同,蚀刻对两种纤维性能的影响和复合材料界面性能的提升存在一定差异。例如在酸性溶液中,羧基或羟基在芳纶纤维聚合物主链上的加成是通过断链进行的,这种强的断链对于芳纶纤维而言通常过于苛刻,会导致纤维表面和纤芯的降解,从而对处理后的纤维的拉伸性能产生较大的负面影响。

强而有序的结合界面是复合材料性能获得提升的基础,蚀刻改性的目的就是提升两相在界面处的结合力,以利于转移基质到增强材料的有效载荷,纤维表面在蚀刻液中的腐蚀行为直接决定了纤维的化学性质和微观形貌,进而决定了纤维与树脂基体的界面区域的形成和结合能力的强弱。所以,如何兼顾界面结合性能与纤维力学性能,加强界面性能的调控,是纤维增强复合材料研究的关键一环。

3) 基于蚀刻改性思路,发展更加廉价高效、绿色环保的蚀刻技术。蚀刻技术应用于纤维表面处理已经有几十年的发展历程,研究人员对液相处理、电化学氧化、等离子体处理等技术进行了大量的研究,并得到了丰富的研究成果,人们对于各种方法的优缺点和应用范围都有了明确深入的认识。近年来,许多绿色清洁、高效便捷的蚀刻新方法逐渐被引入到纤维表面改性领域,如微波、紫外线、伽马射线等辐照改性、超声波空化蚀刻改性,以及超临界流体活化等,这为进一步实现纤维材料的高效改性提供了更多的工艺选择和技术支撑。

4) 基于传统改性方法,应该着重开发多种方法协同作用的改性新工艺。化学改性通常会使用强腐蚀性的物质,蚀刻效果明显,但难以控制且会造成废液污染。相对化学改性来说,物理改性对纤维本体强度的损伤较小,省去了湿法化学处理中不可缺少的浸泡、烘干和废水处理操作,工艺简单且易于控制,容易实现工业化操作,处理效率高,对环境污染较小,但对能耗和处理设备的要求高,增加了成本投入,是目前阻碍其工业应用前景的主要因素。

因此,综合考虑现有改性处理工艺,将不同改性

方法配合使用,优化工艺条件,开发出既满足工程要求,又兼顾实际生产的协同改性处理工艺,以弥补单一技术的不足,是进一步拓展纤维材料表面处理领域的方向之一。同时,处理过程不易控制、作用不均匀、实际工业化生产难度大等问题亟待解决,改性均匀、易控制和工程化将是一个持续研究的课题,表面处理的低成本化、绿色化和连续生产化也将是今后的重点研究方向。

5) 深入复合材料界面调控研究,增强纤维在复合材料中的应用。应该进一步完善界面理论,深入研究界面作用机理,并将界面设计问题量化,综合考虑改性方法、界面理论、界面设计工艺参数,来控制界面性能,进而实现纤维树脂基复合材料的高性能化。开发高性能、可设计的复合材料是该领域具有极大提升空间的课题之一,也是未来发展的必然趋势。

6) 充分利用现有技术,开发更先进的界面表征手段,发展更直观的界面测试实验方法,也是十分有必要的。以结果和性能为导向的研究思路,将有助于从源头上用好改性这一工具,来协调纤维性能和界面结合能力,最终实现复合材料综合性能的显著提高。

参考文献:

- [1] WU Shuai, LIU Yun-qi, GE Yi-cheng, et al. Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites[J]. *Composites part A: Applied science and manufacturing*, 2016, 90: 480-488.
- [2] SHIN H K, PARK M, KIM H Y, et al. An overview of new oxidation methods for polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. *Carbon letters*, 2015, 16(1): 11-18.
- [3] MINUS M, KUMAR S. The processing, properties, and structure of carbon fibers[J]. *JOM*, 2005, 57(2): 52-58.
- [4] CHAND S. Review carbon fibers for composites[J]. *Journal of materials science*, 2000, 35(6): 1303-1313.
- [5] KIM K W, KIM D K, KIM B S, et al. Cure behaviors and mechanical properties of carbon fiber-reinforced nylon6/epoxy blended matrix composites[J]. *Composites part B: Engineering*, 2017, 112: 15-21.
- [6] 李新新, 张慧萍, 晏雄. 芳纶纤维生产及应用状况[J]. *天津纺织科技*, 2009(3): 4-6.
LI Xin-xin, ZHANG Hui-ping, YAN Xiong. Aramid fiber production and application status[J]. *Tianjin textile science & technology*, 2009(3): 4-6.
- [7] 江明, 陆赵情, 张美云, 等. 对位芳纶纤维结构、性能及其应用[J]. *黑龙江造纸*, 2013, 41(3): 3-6.
JIANG Ming, LU Zhao-qing, ZHANG Mei-yun, et al. The para-aramid fiber's structure, performance and applications[J]. *Heilongjiang pulp & paper*, 2013, 41(3): 3-6.
- [8] 李沙沙. 对位芳纶化学改性及其性能研究[D]. 烟台: 鲁东大学, 2015.

- LI Sha-sha. Chemical modification and research on properties of PPTA[D]. Yantai: Ludong University, 2015.
- [9] 张新元, 何碧霞, 李建利, 等. 高性能碳纤维的性能及其应用[J]. 棉纺织技术, 2011, 39(4): 65-68.
ZHANG Xin-yuan, HE Bi-xia, LI Jian-li, et al. Property and application of high-performance carbon fiber[J]. Cotton textile technology, 2011, 39(4): 65-68.
- [10] 肖艳. 复合材料的发展历程及其应用[J]. 建筑, 2009(24): 59-60.
XIAO Yan. The development process and application of composite materials[J]. Construction and architecture, 2009(24): 59-60.
- [11] 李汉堂. 高性能增强材料——对位芳族聚酰胺纤维[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(1): 39-43.
LI Han-tang. High performance reinforcing materials—Contraposition aramid fiber[J]. Synthetic technology & application, 2006, 21(1): 39-43.
- [12] 彭焕鼎, 万乐生, 吴晓梅, 等. 磨碎碳纤维的吸湿性研究[J]. 玻璃纤维, 1997(6): 5-8.
PENG Huan-ding, WAN Le-sheng, WU Xiao-mei, et al. Study on the hygroscopicity of ground carbon fiber[J]. Fiber glass, 1997(6): 5-8.
- [13] XU Zhi-wei, CHEN Li, HUANG Yu-dong, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy[J]. European polymer journal, 2008, 44(2): 494-503.
- [14] GUO Hui, HUANG Yu-dong, LIU Li, et al. Effect of epoxy coatings on carbon fibers during manufacture of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. Materials & design, 2010, 31(3): 1186-1190.
- [15] 许鹏, 李刚, 于运花, 等. 高刚度环氧树脂与高模碳纤维的界面相容和性能匹配[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2076-2085.
XU Peng, LI Gang, YU Yun-hua, et al. Interface compatibility and performance matching between high-rigidity epoxy resin and high-modulus carbon fiber[J]. Acta materiae compositae sinica, 2019, 36(9): 2076-2085.
- [16] 张学忠, 黄玉东, 王天玉. 纤维表面处理对 CF/PAA 复合材料界面性能的影响[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 485-491.
ZHANG Xue-zhong, HUANG Yu-dong, WANG Tian-yu. Effects of fibre surface treatment on interfacial properties of CF/PAA composites[J]. Chinese journal of materials research, 2006, 20(5): 485-491.
- [17] TIKHOMIROV A S, SOROKINA N E, AVDEEV V V. Surface modification of carbon fibers with nitric acid solutions[J]. Inorganic materials, 2011, 47(6): 609-613.
- [18] 张福华. 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体及其复合材料界面研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
ZHANG Fu-hua. Study on carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement and its composite interfacial properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [19] YUE Z R, JIANG W, WANG L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1785-1796.
- [20] 何卫锋, 李榕凯, 罗思海. 复合材料用碳纤维等离子体表面改性技术进展[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 76-89.
HE Wei-feng, LI Rong-kai, LUO Si-hai. Progress in plasma surface treatment on carbon fiber for composite material[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 76-89.
- [21] 李阳阳, 乔月月, 樊小华, 等. 微波诱导碳纤维表面氧化处理的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(8): 71-75.
LI Yang-yang, QIAO Yue-yue, FAN Xiao-hua, et al. Study on microwave-induced oxidation of carbon fibers surface[J]. China plastics industry, 2016, 44(8): 71-75.
- [22] 刘静, 曹意林, 李刚, 等. 激光对碳纤维及碳纤维/环氧树脂复合材料性能影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 2979-2986.
LIU Jing, CAO Yi-lin, LI Gang, et al. Effect of laser on properties of carbon fibre and carbon fibre/epoxy resin composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2018, 35(11): 2979-2986.
- [23] 黄玉东, 曹海琳, 邵路, 等. 碳纤维复合材料界面性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(1): 19-24.
HUANG Yu-dong, CAO Hai-lin, SHAO Lu, et al. Study on interface properties of carbon fibers reinforced composites[J]. Aerospace materials & technology, 2002, 32(1): 19-24.
- [24] 关新春, 韩宝国, 欧进萍, 等. 表面氧化处理对碳纤维及其水泥石性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(4): 343-346.
GUAN Xin-chun, HAN Bao-guo, OU Jin-ping, et al. Influence of surface treatment of carbon fiber on smart performance of carbon fiber hardened cement[J]. Material science and technology, 2003, 11(4): 343-346.
- [25] TIWARI S, BIJWE J. Surface treatment of carbon fibers—A review[J]. Procedia technology, 2014, 14: 505-512.
- [26] SHARMA M, GAO Shang-lin, MÄDER E, et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases[J]. Composites science and technology, 2014, 102: 35-50.
- [27] PARK S J, KIM M H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites[J]. Journal of materials science, 2000, 35(8): 1901-1905.
- [28] WANG Song, CHEN Zhao-hui, MA Wu-jun, et al. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fiber[J]. Ceramics international, 2006, 32(3): 291-295.
- [29] JANG J, YANG H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites[J]. Journal of materials science, 2000, 35(9): 2297-2303.
- [30] WU Zhi-hong, PITTMAN C U J, GARDNER S D J. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH[J]. Carbon, 1995, 33(5): 597-605.
- [31] TIWARI S, BIJWE J, PANIER S. Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with

- optimized oxidation treatment[J]. *Wear*, 2011, 271(9-10): 2252-2260.
- [32] LI J. The effect of surface modification with nitric acid on the mechanical and tribological properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composite[J]. *Surface and interface analysis*, 2009, 41(9): 759-763.
- [33] NOHARA L B, PETRACONI FILHO G, NOHARA E L, et al. Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes[J]. *Materials research*, 2005, 8(3): 281-286.
- [34] YUAN Hua, WANG Cheng-guo, ZHANG Shan, et al. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite[J]. *Applied surface science*, 2012, 259: 288-293.
- [35] JONES C. The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites [J]. *Composites science and technology*, 1991, 42(1-3): 275-298.
- [36] ZIELKE U, HÜTTINGER K J, HOFFMAN W P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry [J]. *Carbon*, 1996, 34(8): 983-998.
- [37] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦. NH_4HCO_3 溶液中 PAN-基碳纤维电化学改性机理[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(3): 22-27.
CAO Hai-lin, HUANG Yu-dong, ZHANG Zhi-qian. Mechanisms of surface modification of PAN-based carbon fibers by electrochemical treatment in aqueous ammonium bicarbonate[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2004, 21(3): 22-27.
- [38] 汪洋, 姜勇刚. 碳纤维的电化学氧化处理研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2005, 30(3): 20-25.
WANG Ping, JIANG Yong-gang. Studies of electrochemical-oxidation-treated carbon fibers[J]. *Hi-tech fiber & application*, 2005, 30(3): 20-25.
- [39] 丛杰. PAN 基碳纤维电化学表面改性及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
CONG Jie. Effects of the electrochemical modification of PAN-based carbon fibers and the interface properties of its composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [40] 房宽峻, 蔡玉青, 戴瑾瑾, 等. 电解质浓度对电化学氧化后碳纤维表面基团含量的影响[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 1999, 14(1): 7-10.
FANG Kuan-jun, CAI Yu-qing, DAI Jin-jin, et al. Influence of electrolyte concentration on surface groups of carbon fibres electrochemically oxidized[J]. *Journal of Qingdao University (engineering & technology edition)*, 1999, 14(1): 7-10.
- [41] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦, 等. 电解液对 PAN-基碳纤维电化学改性效果的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2004, 12(1): 24-28.
CAO Hai-lin, HUANG Yu-dong, ZHANG Zhi-qian, et al. Effect of the electrolytes on the electrochemical treatment of the PAN-based carbon fibers[J]. *Material science and technology*, 2004, 12(1): 24-28.
- [42] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦, 等. 磷酸盐溶液中碳纤维表面电化学改性[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(3): 28-32.
CAO Hai-lin, HUANG Yu-dong, ZHANG Zhi-qian, et al. Electrochemical treatment of carbon fibers in aqueous phosphate[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2004, 21(3): 28-32.
- [43] QIAN Xin, WANG Xue-fei, OUYANG Qin, et al. Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation[J]. *Applied surface science*, 2012, 259: 238-244.
- [44] 刘杰, 白艳霞, 田宇黎, 等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(2): 16-25.
LIU Jie, BAI Yan-xia, TIAN Yu-li, et al. Effect of the process of electrochemical modification on the surface structure and properties of PAN-based carbon fibers[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2012, 29(2): 16-25.
- [45] CAO H L, HUANG Y D, ZHANG Z Q, et al. The effect of anodic oxidation treatment on interfacial properties of composites[J]. *Journal of materials engineering*, 2000(4): 16-18.
- [46] 刘杰, 郭云霞, 梁节英. 碳纤维电化学氧化表面处理效果的动态力学热分析研究[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(4): 40-44.
LIU Jie, GUO Yun-xia, LIANG Jie-ying. Dmta study on electrochemical oxidation effect of carbon fibers surface [J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2004, 21(4): 40-44.
- [47] XU X F, XIAO P, XU L, et al. Investigation on the effect of CFs surface oxidation treatment on the mechanical properties[J]. *Materials review*, 2007, 16(1): 44-49.
- [48] LIU Jie, TIAN Yu-li, CHEN Yu-jia, et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers[J]. *Materials chemistry and physics*, 2010, 122(2-3): 548-555.
- [49] LIU Jie, TIAN Yu-li, CHEN Yu-jia, et al. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(21): 6199-6204.
- [50] 张莎, 田艳红, 张学军, 等. 电化学氧化对高强高模碳纤维表面结构及力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(3): 1-8.
ZHANG Sha, TIAN Yan-hong, ZHANG Xue-jun, et al. Effect of electrochemical oxidation on the surface structure and mechanical performance of high strength and high modulus carbon fibers[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2012, 29(3): 1-8.
- [51] KIM K W, JEONG J S, AN K H, et al. A study on the microstructural changes and mechanical behaviors of carbon fibers induced by optimized electrochemical etching [J]. *Composites part B: Engineering*, 2019, 165: 764-771.
- [52] KAINOURGIOS P, KARTSONAKIS I A, DRAGATO-

- GIANNIS D A, et al. Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvement with epoxy resins[J]. *Applied surface science*, 2017, 416: 593-604.
- [53] 钱振型. 固体电子学中的等离子体技术[J]. *压电与声光*, 1983, 5(1): 1-8.
QIAN Zhen-xing. The plasma chemistry and the solid state electronics[J]. *Piezoelectrics & acoustooptics*, 1983, 5(1): 1-8.
- [54] 高明, 黄浩, 黄逸凡, 等. 常压氩气等离子体对碳纤维表面亲水改性研究[J]. *集成技术*, 2018, 7(4): 16-23.
GAO Ming, HUANG Hao, HUANG Yi-fan, et al. Hydrophilic modification of carbon fibers by argon plasma at atmospheric pressure[J]. *Journal of integration technology*, 2018, 7(4): 16-23.
- [55] 张成, 刘兆政, 孙明娟, 等. 低温等离子体碳纤维表面处理技术研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(S1): 294-296.
ZHANG Cheng, LIU Zhao-zheng, SUN Ming-juan, et al. Surface treatment on carbon fiber by cold plasma[J]. *Materials review*, 2018, 32(S1): 294-296.
- [56] MOOSBURGER-WILL J, LACHNER E, LÖFFLER M, et al. Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers[J]. *Applied surface science*, 2018, 453: 141-152.
- [57] LEE H, OHSAWA I, TAKAHASHI J. Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties[J]. *Applied surface science*, 2015, 328: 241-246.
- [58] 程燕婷, 孟家光, 刘青. 碳纤维表面改性处理及其基本性能表征[J]. *纺织学报*, 2016, 37(6): 22-26.
CHENG Yan-ting, MENG Jia-guang, LIU Qing. Surface modification and performance characterization of carbon fibers[J]. *Journal of textile research*, 2016, 37(6): 22-26.
- [59] 李伟, 姚树勇, 马克明, 等. 等离子体改性技术在碳纤维/PEK-C 复合材料中的应用研究[J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(3): 690-694.
LI Wei, YAO Shu-yong, MA Ke-ming, et al. Study on the application of plasma modification to carbon fiber/PEK-C composites[J]. *Journal of chemical engineering of Chinese Universities*, 2014, 28(3): 690-694.
- [60] LIU Zhe, TANG Chao, CHEN Ping, et al. Modification of carbon fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin[J]. *RSC advances*, 2014, 4(51): 26881.
- [61] SANTOS A L, BOTELHO E C, KOSTOV K G, et al. Carbon fiber surface modification by plasma treatment for interface adhesion improvements of aerospace composites [J]. *Advanced materials research*, 2016, 1135: 75-87.
- [62] 张秀斌, 张志谦, 魏月贞. 空气冷等离子体连续化处理碳纤维表面的研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 1988, 20(3): 65-70.
ZHANG Xiu-bin, ZHANG Zhi-qian, WEI Yue-zhen. The research on the surface of carbon fiber treated continuously by air-cold plasma[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 1988, 20(3): 65-70.
- [63] VÁZQUEZ E, PRATO M. Carbon nanotubes and microwaves: Interactions, responses, and applications[J]. *ACS nano*, 2009, 3(12): 3819-3824.
- [64] DE LA HOZ A, DÍAZ-ORTIZ Á, MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects[J]. *Chemical Society reviews*, 2005, 34(2): 164-178.
- [65] WANG Ben, DUAN Yu-gang, ZHANG Jing-jing, et al. Microwave radiation effects on carbon fibres interfacial performance[J]. *Composites part B: Engineering*, 2016, 99: 398-406.
- [66] OGAWA H, SAITO K. Oxidation behavior of polyacrylonitrile fibers evaluated by new stabilization index[J]. *Carbon*, 1995, 33(6): 783-788.
- [67] 罗莎. PAN 纤维中结构氮裂解释放特征及其对纤维结构性能影响规律的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
LUO Sha. Study on the characterion of nitrogen release and effects on the structure and property of PAN fiber [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [68] 刘杰, 王平华. PAN 基 ACF 的结构表征(II)—XPS 与元素分析[J]. *新型炭材料*, 1999, 14(2): 26-31.
LIU Jie, WANG Ping-hua. Structural characterization of PAN based ACF (II)—XPS and element analysis[J]. *New carbon materials*, 1999, 14(2): 26-31.
- [69] YUAN Jian-min, FAN Ze-fu, YANG Qing-cheng, et al. Surface modification of carbon fibers by microwave etching for epoxy resin composite[J]. *Composites science and technology*, 2018, 164: 222-228.
- [70] 王云英, 孟江燕, 陈学斌, 等. 复合材料用碳纤维的表面处理[J]. *表面技术*, 2007, 36(3): 53-57, 60.
WANG Yun-ying, MENG Jiang-yan, CHEN Xue-bin, et al. Surface treatment of carbon fiber for composites[J]. *Surface technology*, 2007, 36(3): 53-57.
- [71] WANG Xiao-chu, ZHOU Le, WANG Jun-wei. Method of surface treatment of carbon fiber and its evaluation[J]. *Advanced materials research*, 2013, 815: 827-832.
- [72] TAM T, BHATNAGAR A. High-performance ballistic fibers and tapes[M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 1-39.
- [73] 费有静, 裴小兵. 论芳纶纤维的应用与发展趋势[J]. *新材料产业*, 2019(4): 35-38.
FEI You-jing, PEI Xiao-bing. Application and development trend of aramid fiber[J]. *Advanced materials industry*, 2019(4): 35-38.
- [74] 董超亮, 王耀先. 芳纶纤维增强复合材料用树脂基体的研究进展[C]// 第十八届玻璃钢/复合材料学术年会论文集. 北京: [s. n.], 2010: 175-178.
DONG Chao-liang, WANG Yao-xian. The review of resin matrix for aramid fiber reinforced composites[C]// Proceedings of the 18th FRP/composite annual conference. Beijing: [s. n.], 2010: 175-178.
- [75] WU Ju, CHENG Xian-hua. Interfacial studies on the surface modified aramid fiber reinforced epoxy composites

- [J]. Journal of applied polymer science, 2006, 102(5): 4165-4170.
- [76] 袁海根, 曾金芳, 杨杰, 等. 芳纶表面改性研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(2): 26-33.
YUAN Hai-gen, ZENG Jin-fang, YANG Jie, et al. The review of surface modification of aramid fibers[J]. Hi-tech fiber & application, 2005, 30(2): 26-33.
- [77] 凌新龙, 郭立富, 林海涛. 芳纶纤维的改性研究新进展[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(4): 10-27.
LING Xin-long, GUO Li-fu, LIN Hai-tao. New research progress in modification of aramid fibers[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2016, 35(4): 10-27.
- [78] 栗越, 张京发, 易顺民, 等. 改性芳纶纤维增强木粉/高密度聚乙烯复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 638-645.
LI Yue, ZHANG Jing-fa, YI Shun-min, et al. Mechanical properties of modified aramid fiber reinforced wood flour/high density polyethylene composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2019, 36(3): 638-645.
- [79] LIN T K, WU S J, LAI J G, et al. The Effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites[J]. Composites science and technology, 2000, 60(9): 1873-1878.
- [80] 张水, 李国忠, 陈娟, 等. 化学改性芳纶纤维增强水泥基复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 109-114.
ZHANG Shui, LI Guo-zhong, CHEN Juan, et al. Performance of chemical modified Kevlar fiber reinforced cement-based composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2011, 28(3): 109-114.
- [81] PARK S J, SEO M K, MA T J, et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites[J]. Journal of colloid and interface science, 2002, 252(1): 249-255.
- [82] WU G M, HUNG C H, YOU J H, et al. Surface modification of reinforcement fibers for composites by acid treatments[J]. Journal of polymer research, 2004, 11(1): 31-36.
- [83] 王君, 李诚, 郑强, 等. LiCl 处理对芳纶纤维表面结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4): 704-713.
WANG Jun, LI Cheng, ZHENG Qiang, et al. Effects of LiCl treatment on surface structure and properties of Kevlar fibers[J]. Acta materiae compositae sinica, 2016, 33(4): 704-713.
- [84] ZHAO Jia. Effect of surface treatment on the structure and properties of para-aramid fibers by phosphoric acid [J]. Fibers and polymers, 2013, 14(1): 59-64.
- [85] 陆赵情, 苏治平, 张美云, 等. 磷酸改性对对位芳纶纤维力学性能的影响和破坏机理[J]. 材料研究学报, 2017, 31(8): 597-602.
LU Zhao-qing, SU Zhi-ping, ZHANG Mei-yun, et al. Mechanical behavior and failure mechanism of phosphoric acid modified para-aramid fiber[J]. Chinese journal of materials research, 2017, 31(8): 597-602.
- [86] 王杨, 李鹏, 于运花, 等. 芳纶纤维的磷酸表面处理及其树脂基复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 7-12.
WANG Yang, LI Peng, YU Yun-hua, et al. Interfacial properties of phosphorous acid modified Kevlar fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2007, 24(3): 7-12.
- [87] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
JIN Ri-guang, HUA You-qing. Polymer physics[M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [88] PENN L S, BYSTRY F A, MARCHIONNI H J. Relation of interfacial adhesion in Kevlar®/epoxy systems to surface characterization and composite performance[J]. Polymer composites, 1983, 4(1): 26-31.
- [89] 孔繁荣, 谷富彩, 朱进忠. 芳纶 1313 纤维的热学与耐腐蚀性研究[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(3): 109-112.
KONG Fan-rong, GU Fu-cai, ZHU Jin-zhong. Thermal and corrosion resistance properties of aramid 1313 fiber[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(3): 109-112.
- [90] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 芳纶表面及界面改性技术的研究现状及发展趋势[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(4): 12-17.
LIU Li, ZHANG Xiang, HUANG Yu-dong, et al. Current research and development on the surfaceland interfacial modification of aramid fiber[J]. Hi-tech fiber & application, 2002, 27(4): 12-17.
- [91] 汪伦合, 宋明根, 张斌, 等. 芳纶纤维表面改性及其对芳纶/橡胶复合材料黏合性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1421-1427.
WANG Lun-he, SONG Ming-gen, ZHANG Bin, et al. Surface modification of aramid fibers and its effect on adhesion property of aramid/rubber composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2018, 35(6): 1421-1427.
- [92] 李雅泊, 曹宁宁, 郑玉婴, 等. 表面改性芳纶纤维/R-PET 复合材料的制备及性能[J]. 材料工程, 2018, 46(6): 113-119.
LI Ya-bo, CAO Ning-ning, ZHENG Yu-ying, et al. Preparation and properties of composites of R-PET and surface modified aramid fiber[J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(6): 113-119.
- [93] ANDREOPOULOS A G. A new coupling agent for aramid fibers[J]. Journal of applied polymer science, 1989, 38(6): 1053-1064.
- [94] TARANTILI P A, ANDREOPOULOS A G. Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride-treated aramid fibers[J]. Journal of applied polymer science, 1997, 65(2): 267-276.
- [95] 尤志强. 对位芳纶的表面改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
YOU Zhi-qiang. Study on the surface modification of PPTA fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [96] 季家友, 夏宁, 苏奇, 等. 乙酸酐改性对芳纶/环氧复合材料的性能影响[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(7): 39-42.

- Ji Jia-you, XIA Ning, SU Qi, et al. Effect of acetic anhydride modification on interface of aramid fiber/epoxy composites[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2014, 36(7): 39-42.
- [97] YUE C Y, PADMANABHAN K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites[J]. *Composites part B: Engineering*, 1999, 30(2): 205-217.
- [98] 王翔, 郑玉婴, 曹宁宁, 等. 马来酸酐蚀刻芳纶纤维/尼龙 6 复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(8): 1638-1644.
- WANG Xiang, ZHENG Yu-ying, CAO Ning-ning, et al. Preparation and properties of aramid fibers/nylon 6 composites corroded by maleic anhydride[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2016, 33(8): 1638-1644.
- [99] 向坤, 李扬, 陆轴, 等. 低温等离子体处理芳纶复合材料界面性能研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6): 145-149.
- XIANG Kun, LI Yang, LU Zhou, et al. Research progress on interface properties of aromatic polyamide fiber composites treated by low temperature plasma[J]. *Engineering plastics application*, 2020, 48(6): 145-149.
- [100] 武昊岩, 谢光银. 低温等离子体改性芳纶 1414 的研究[J]. *合成纤维*, 2020, 49(3): 18-22.
- WU Hao-yan, XIE Guang-yin. Study on para-aromatic polyamide fiber modified by low temperature plasma[J]. *Synthetic fiber in China*, 2020, 49(3): 18-22.
- [101] BROWN J. R, MATHYS Z. Plasma surface modification of advanced organic fibers: Part V effects on the mechanical properties of aramid/phenolic composites[J]. *Journal of materials science*, 1997, 32(10).
- [102] WANG Feng-de, LV Yong-lei, WEI Xu, et al. Surface modification of aramid fiber III by the atmospheric-pressure air plasma treatment[J]. *Materials science forum*, 2017, 893: 318-322.
- [103] SUN You-yi, LIANG Qing, CHI Hui-jun, et al. The application of gas plasma technologies in surface modification of aramid fiber[J]. *Fibers and polymers*, 2014, 15(1): 1-7.
- [104] XI Min, LI Yu-liang, SHANG Shu-yong, et al. Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(24): 6029-6033.
- [105] BISWAS M K, SHAYED M A, HUND R D, et al. Surface modification of Twaron aramid fiber by the atmospheric air plasma technique[J]. *Textile research journal*, 2013, 83(4): 406-417.
- [106] JIA Cai-xia, CHEN Ping, LIU Wei, et al. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(9): 4165-4170.
- [107] 厉世能, 顾媛娟, 梁国正. 芳纶纤维表面改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(4): 1-3.
- LI Shi-neng, GU Ai-juan, LIANG Guo-zheng. Research progress in the surface modification of aramide fibers[J]. *New chemical materials*, 2012, 40(4): 1-3.
- [108] 魏家瑞, 唐爱民, 孙智华. 超声波预处理对位芳纶纤维结构的影响[J]. *材料工程*, 2009, 37(4): 61-66.
- WEI Jia-rui, TANG Ai-min, SUN Zhi-hua. Effects of ultrasound wave pretreatment on structure changes of PPTA fibers[J]. *Journal of materials engineering*, 2009, 37(4): 61-66.
- [109] 唐爱民, 王鑫, 陈港. 超声波作用下对位芳纶纤维的超微结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(7): 27-30.
- TANG Ai-min, WANG Xin, CHEN Gang. Superfine structure of PPTA fibers based on ultrasound wave effects[J]. *Polymer materials science & engineering*, 2011, 27(7): 27-30.
- [110] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(2): 35-40.
- LIU Li, ZHANG Xiang, HUANG Yu-dong, et al. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2003, 20(2): 35-40.
- [111] 杨文良, 彭涛, 陈超峰. 超声处理对芳纶 III 性能的影响研究[J]. *合成纤维*, 2017, 46(4): 35-38.
- YANG Wen-liang, PENG Tao, CHEN Chao-feng. Research on the property of aramid fiber III with ultrasonic treatment[J]. *Synthetic fiber in China*, 2017, 46(4): 35-38.
- [112] LIU L, HUANG Y D, ZHANG Z Q, et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites[J]. *Applied surface science*, 2008, 254(9): 2594-2599.
- [113] 黄玉东, 魏月贞. 复合材料界面研究现状[J]. *纤维复合材料*, 1994, 11(2): 1-9.
- HUANG Yu-dong, WEI Yue-zhen. Research status on the interface of composite[J]. *Fiber composites*, 1994, 11(2): 1-9.
- [114] YAO Xu-ming, GAO Xin-yu, JIANG Jian-jun, et al. Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Composites part B: Engineering*, 2018, 132: 170-177.
- [115] 焦卫卫. 碳纤维/乙烯基酯树脂界面设计及其作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- JIAO Wei-wei. Research on interphase design of carbon fiber/vinyl ester resin and the interaction mechanism[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [116] 赵学莹. 国产碳纤维组织结构及其复合材料界面结构与性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- ZHAO Xue-ying. Characterization on structure of China-made carbon fiber and interfacial structure and properties of its composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [117] HOCHARD C, AUBOURG P A, CHARLES J P. Modelling of the mechanical behaviour of woven-fabric CFRP laminates up to failure[J]. *Composites science and technology*, 2001, 61(2): 221-230.
- [118] DANG Zhi-min, YUAN Jin-kai, ZHA Jun-wei, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity

- polymer-matrix composites[J]. *Progress in materials science*, 2012, 57(4): 660-723.
- [119] 葛昭, 于敏敏, 钱进, 等. 界面改性对聚乳酸/Lyocell 纤维复合材料结构与性能的影响[J]. *中国塑料*, 2015, 29(1): 58-63.
GE Zhao, YU Min-min, QIAN Jin, et al. Effect of interface modification on the structure and properties of poly (lactic acid)/lyocell fiber composites[J]. *China plastics*, 2015, 29(1): 58-63.
- [120] ZISMAN W A. Influence of constitution on adhesion[J]. *Industrial & engineering chemistry*, 1963, 55(10): 18-38.
- [121] JESSON D A, WATTS J F. The interface and interphase in polymer matrix composites: Effect on mechanical properties and methods for identification[J]. *Polymer reviews*, 2012, 52(3): 321-354.
- [122] 苏峰. 碳纤维-环氧树脂界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
SU Feng. Study on the interface properties between carbon fibers and epoxy resin[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [123] PALOLA S, VUORINEN J, NOORDERMEER J W M, et al. Development in additive methods in aramid fiber surface modification to increase fiber-matrix adhesion: A review[J]. *Coatings*, 2020, 10(6): 556.
- [124] DE S, FULMALI A O, SHIVANGI P N, et al. Interface modification of carbon fiber reinforced epoxy composite by hydroxyl/carboxyl functionalized carbon nanotube[J]. *Materials today: Proceedings*, 2020, 27: 1473-1478.
- [125] 张策, 徐志伟, 郭兴峰. 基于微波等离子体方法生长的纳米碳对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 2994-3000.
ZHANG Ce, XU Zhi-wei, GUO Xing-feng. Effect of nanocarbon on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites based on microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2018, 35(11): 2994-3000.
- [126] 马丽春. 碳纤维表面化学修饰及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
MA Li-chun. Chemical modification of carbon fiber surface and study of its composite interface performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [127] CHAWLA K K. Composite materials science and engineering[J]. *Composites*, 1989, 20(3): 286.
- [128] LIU Li, JIA Chu-yuan, HE Jin-mei, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Composites science and technology*, 2015, 121: 56-72.
- [129] 张立峰, 王盛, 乔伟林, 等. 单向碳纤维复合材料界面力学性能测试研究[J]. *机械科学与技术*, 2019, 38(8): 1296-1300.
ZHANG Li-feng, WANG Sheng, QIAO Wei-lin, et al. Experimental study on interface mechanical properties of unidirectional carbon fiber composites[J]. *Mechanical science and technology for aerospace engineering*, 2019, 38(8): 1296-1300.
- [130] 李学梅, 王继辉, 高国强, 等. 单纤维复合材料断裂实验表征界面研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2005, 27(4): 9-12.
LI Xue-mei, WANG Ji-hui, GAO Guo-qiang, et al. Study on the interfacial adhesion conditions by single-fiber composite fragmentation test[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2005, 27(4): 9-12.
- [131] 黄玉东, 刘玉文, 费维栋, 等. 碳纤维复合材料界面残余应力的 X 射线衍射分析[J]. *高技术通讯*, 2000, 10(2): 75-77.
HUANG Yu-dong, LIU Yu-wen, FEI Wei-dong, et al. Analysis of the interfacial residual stress in carbon fiber reinforced resin matrix composites by X-ray diffraction [J]. *High technology letters*, 2000, 10(2): 75-77.
- [132] 冯炎青, 沈洋, 游泳. 碳纤维材料残余应力的拉曼光谱试验[J]. *无损检测*, 2019, 41(8): 20-23.
FENG Yan-qing, SHEN Yang, YOU Yong. Raman spectra testing of residual stress in the carbon fiber reinforced composites[J]. *Nondestructive testing technology*, 2019, 41(8): 20-23.
- [133] 姚婷婷, 吴刚平, 刘玉婷, 等. 碳纤维复合材料界面性能评价方法研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(6): 12-14.
YAO Ting-ting, WU Gang-ping, LIU Yu-ting, et al. Research progress in the interfacial performance evaluation of carbon fiber reinforced resin composite[J]. *New chemical materials*, 2018, 46(6): 12-14.