

分类号: TQ323.5

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220410120

题 目 高抗剪切层压碳纤维复合材料的制备及性能研究

英文并列

题 目 STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH-SHEAR-RESISTANT LAMINATED CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITES

学生姓名: 江 舒

校内导师: 李长龙 (教授)

校外导师: 吴 波

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：江舒
日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：江舒
日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：李占存
日期：2025 年 5 月 16 日

高抗剪切层压碳纤维复合材料的制备及性能研究

摘 要

碳纤维增强复合材料因具有高比强度、可设计性及优异的抗疲劳性，在航空航天、新能源汽车等领域备受关注。然而，碳纤维（CF）表面的化学惰性与光滑特性导致其与树脂基体界面结合力不足，成为限制复合材料性能提升的关键瓶颈。对碳纤维进行表面改性，改善碳纤维与树脂基体间的界面性能，已成为提高碳纤维复合材料机械性能的主要手段。受贻贝珍珠层“砖-泥”结构启发，秉承环保理念，结合碳纤维表面物理化学改性协同作用机理对碳纤维进行表面处理，即利用磁控溅射技术和多巴胺自聚合方法在碳纤维表面构建具有“砖-泥”特性的层结构，并围绕改性工艺对碳纤维复合材料界面粘结性能的影响，以及磁控溅射/聚多巴胺对层压碳纤维复合材料层间剪切性能的影响及作用机理进行分析，具体研究内容如下：

（1）利用磁控溅射技术和多巴胺自聚合反应，在碳纤维表面构建复合膜层结构并调整改性工艺，制备具有不同层结构的碳纤维，通过扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线光电子能谱分析、表面/界面张力分析仪等表征手段对不同改性条件下碳纤维表面结构和化学特性进行表征，分析磁控溅射/聚多巴胺对碳纤维表面结构的影响以及改性工艺参数与改性后碳纤维表面结构性能间的关系。结果表明，通过磁控溅射/聚多巴胺协同改性处理后，碳纤维表面的磁控溅射沉积膜层的典型柱状堆积结构消失，与聚多巴胺形成了类“砖-泥”的膜

层结构，同时碳纤维表面形成均匀而完整膜层。改性后的碳纤维表面还引入了酚羟基、氨基等活性官能团，使碳纤维表面能明显提升，在所选定的改性工艺参数中，磁控溅射功率为 250 W，多巴胺聚合改性时间为 9 h 时，碳纤维表面能达到最高，较未改性碳纤维提升了 122.59%，有利于树脂对碳纤维表面的浸润。

(2) 通过面内剪切、横向纤维拉伸 (TFBT)、拉伸和弯曲等测试，分析改性方法对束状碳纤维环氧树脂复合材料的界面粘结性能和机械性能的影响，并分析改性工艺条件对其影响以及磁控溅射/聚多巴胺改性后的碳纤维环氧树脂复合材料的损伤机理。结果表明经磁控溅射/聚多巴胺改性后碳纤维与环氧树脂间的界面性能得到明显改善，其中磁控溅射功率为 250 W，多巴胺聚合改性时间为 9 h 时，碳纤维复合材料的面内剪切强度、TFBT 强度分别提高了 56.90%和 55.41%，机械性能测试中拉伸强度和弯曲强度分别提高了 21.51%和 59.98%。

(3) 对改性前后层压碳纤维复合材料进行机械性能测试与表征，分析改性方法对层压碳纤维复合材料的机械性能及其失效模式的影响，揭示了改性工艺对层间剪切、弯曲和拉伸强度的差异化调控规律。材料性能测试结果表明，与未改性的碳纤维复合材料相比，磁控溅射功率为 250 W，多巴胺聚合改性时间为 9 h 时，复合材料的层间剪切强度、弯曲强度以及拉伸强度分别提高了 26.44%、36.62%和 21.53%，改性使层压碳纤维复合材料能有效地延缓层间分层的发生。

关键词：磁控溅射，多巴胺，碳纤维复合材料，表面改性，界面性能

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH-SHEAR-RESISTANT LAMINATED CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITES

ABSTRACT

Carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) composites are highly regarded in aerospace and new energy vehicle sectors due to their high specific strength, design flexibility, and excellent fatigue resistance. However, the inherent chemical inertness and smooth surface of carbon fibers (CF) result in weak interfacial bonding with resin matrices, limiting the enhancement of composite performance. To improve the interfacial properties between carbon fibers and resin matrices, surface modifications that introduce polarity to the carbon fibers have become essential. Inspired by the "brick-and-mortar" structure of mussel nacre and adhering to environmental principles, this study employs a synergistic approach combining physical and chemical modification mechanisms to treat the carbon fiber surface. Utilizing magnetron sputtering technology and dopamine self-polymerization, a layered structure with "brick-and-mortar" characteristics is constructed on the carbon fiber surface. The research focuses on analyzing the effects of modification processes on the

interfacial bonding performance of carbon fiber composites, as well as the impact and mechanisms of magnetron sputtering/polydopamine on the interlaminar shear properties of laminated carbon fiber composites. The specific research content includes:

(1) Using magnetron sputtering technology and dopamine self-polymerization reactions, composite film structures were constructed on the surface of carbon fibers. The modification process was adjusted to prepare carbon fibers with different layered structures. The surface structure and chemical morphology of the carbon fibers under different modification conditions were characterized using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and surface/interface tension analyzers. The effects of magnetron sputtering and polydopamine on the surface structure of carbon fibers, as well as the constitutive relationship between the modification process parameters and the surface structural properties of modified carbon fibers, were analyzed. The results showed that after synergistic modification using magnetron sputtering and polydopamine, the typical columnar stacking structure of the magnetron sputtering deposition film on the carbon fiber surface disappeared. Instead, a "brick-and-mortar"-like film structure was formed with polydopamine, resulting in a uniform and complete film layer with sheet-like or granular attachments on the carbon fiber surface. Furthermore, reactive functional groups such as phenol hydroxyl and

amino groups were introduced onto the modified carbon fiber surface, significantly improving the surface energy of the carbon fibers. Among the selected modification process parameters, the optimal surface energy of carbon fibers was achieved at a magnetron sputtering power of 250 W and a dopamine polymerization modification time of 9 hours, with a 122.59% increase compared to unmodified carbon fibers, facilitates resin wetting on the carbon fiber surface

(2) Through in-plane shear, transverse fiber bundle tensile (TFBT), tensile, and bending tests, the study analyzes the impact of modification methods on the interfacial bonding performance and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites before and after modification. It also examines the influence of modification process conditions and the damage mechanisms of carbon fiber/epoxy resin composites modified by magnetron sputtering/polydopamine. Experimental results show that the interfacial properties between carbon fibers and epoxy resin are significantly improved after modification. Specifically, the in-plane shear strength and transverse fiber bundle tensile strength of magnetron sputtering power of 250 W and dopamine polymerization modification time of 9 hours carbon fiber composites increased by 56.90% and 55.41%, respectively. Mechanical tests revealed that tensile strength and bending strength improved by 21.51% and 59.98%, respectively.

(3) Mechanical performance tests and characterizations of laminated

carbon fiber composites before and after modification were conducted to analyze the effects of modification methods on mechanical properties and failure modes. The study reveals the differential regulation patterns of modification processes on interlaminar shear, bending, and tensile strengths. Material performance tests indicate that, compared to unmodified carbon fiber composites, the interlaminar shear strength, bending strength, and tensile strength of magnetron sputtering power of 250 W and dopamine polymerization modification time of 9 hours carbon fiber composites increased by 26.44%, 36.62%, and 21.53%, respectively. Modification effectively delays the occurrence of interlaminar delamination in laminated carbon fiber composites.

JIANG Shu(Materials and Chemical Engineering)

Supervised by LI Changlong

KEY WORDS: magnetron sputtering, dopamine, carbon fiber composites, surface modification, interfacial properties

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 碳纤维复合材料.....	1
1.3 碳纤维复合材料界面.....	2
1.3.1 复合材料界面理论.....	3
1.3.2 复合材料界面结合类型.....	4
1.4 碳纤维表面改性技术及研究现状.....	5
1.4.1 等离子体处理.....	6
1.4.2 表面氧化.....	6
1.4.3 上浆处理.....	7
1.4.4 化学接枝.....	7
1.4.5 纳米粒子修饰.....	7
1.4.6 电沉积处理.....	8
1.4.7 其他处理方法.....	8
1.5 多巴胺的仿生功能化改性.....	9
1.6 磁控溅射技术的改性应用.....	10
1.7 课题研究意义及内容.....	10
1.7.1 课题研究意义.....	10
1.7.2 课题研究内容.....	11
第 2 章 实验材料及实验方法.....	12
2.1 实验材料.....	12
2.2 测试与表征.....	13
2.2.1 碳纤维表面形貌分析.....	13
2.2.2 碳纤维表面化学组成及结构表征.....	13
2.2.3 改性碳纤维接触角以及浸润性分析.....	14
2.2.4 碳纤维复合材料界面及力学性能表征.....	15
2.2.5 碳纤维层压复合材料界面及力学性能表征.....	17
第 3 章 碳纤维表面改性 with 性能分析.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维表面改性	19

3.2.1 碳纤维的表面改性.....	19
3.2.2 磁控溅射/聚多巴胺改性的碳纤维的制备	20
3.3 磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维的表征	21
3.3.1 碳纤维的微结构表征.....	21
3.3.2 碳纤维表面的化学结构分析.....	22
3.3.3 碳纤维的表面形貌分析.....	25
3.3.4 浸润性分析.....	29
3.4 本章小结.....	30
第 4 章 磁控溅射/聚多巴胺改性对碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响	32
4.1 引言.....	32
4.2 碳纤维复合材料的制备.....	33
4.3 碳纤维/环氧树脂复合材料机械性能分析	34
4.3.1 束状碳纤维复合材料机械性能分析.....	34
4.3.2 层压碳纤维复合材料机械性能分析.....	41
4.4 本章小结.....	45
第 5 章 结论与展望.....	46
5.1 结论.....	46
5.2 展望.....	47
参考文献.....	48
攻读学位期间发表论文、专利和获奖情况.....	55
致谢.....	56

第 1 章 绪论

1.1 引言

碳纤维(CF)不仅具有碳材料的固有特性,又兼具纺织纤维的柔软可加工性。作为一种由 90%以上碳元素组成的高性能纤维^[1],它是有机纤维经固相反应转变而成的纤维状聚合物碳,具有质轻、比强度高、比模量大,耐高温等一系列优异性能^[2-5]。碳纤维最主要的应用形式是作为复合材料的增强体,所形成的碳纤维增强复合材料(CFRP)因具有优异的综合性能被广泛应用于航空航天、汽车船舶、风电和光伏等领域^[6-10]。

碳纤维独特的微观结构和排列方式影响碳纤维的性能,其基本构成单元是由碳原子以六边形的网状结构排列形成的石墨层,这些石墨层之间通过较弱的范德华力相互作用,整体上碳纤维呈现出优异的强度和刚性并且碳纤维的微观结构呈现高度的取向性,使得碳纤维在纤维方向上的机械性能尤为突出^[11]。典型的“皮芯”结构也是其高强度的原因之一^[12],但随着从中心向外部表皮过渡,微晶的尺寸逐渐增大,并沿着纤维的取向方向紧密排列,这种结构特征导致碳纤维表面活性碳原子含量较低,从而使其表面能相对较低,不利于树脂对纤维的浸润以及化学结合,导致碳纤维复合材料界面处产生较多缺陷,应力不能在界面相中得到有效传递,从而影响了复合材料整体性能的综合发挥^[13, 14]。碳纤维复合材料的性能属性和损伤特性很大程度上取决于增强纤维材料形成的织物结构,由于其结构特点,复合材料的破坏行为,会以多种损伤模式并相互耦合的方式扩展,根据材料区分为基体开裂,纤维断裂,纤维拔出,界面失效,层间剪切损伤等,其中在受到弯曲、低速冲击时碳纤维复合材料的层间损伤是主要破坏形式之一^[15-17]。基于界面强化需求,碳纤维表面功能化工程已成为调控复合材料界面相容性的关键技术路径,通过物理化学特性调控来达到提高复合材料的力学性能^[18-20],增强其抗剪切强度,延长使用寿命使其能够在长期使用中抵抗剪切疲劳,改善界面粘结性能,弥补碳纤维与树脂基体之间弱界面结合的目的,使得复合材料在复杂载荷下,尤其是剪切力作用下,能够更好地传递应力,减少界面滑移和纤维拔出现象。

1.2 碳纤维复合材料

碳纤维凭借其石墨微晶高度取向排列的独特结构,其优异的机械性能和物理特性被公认为先进复合材料体系的核心增强相,其主要特点包括高强度、高刚度、低密度、良好的耐热性及导电性,使其在特种环境下也能表现出卓越的性能^[21-23]。

相较于其他商用纤维，如玻璃纤维、陶瓷纤维和硼纤维，碳纤维在 0 到 4% 的应变范围内表现出显著优于这些材料的承载能力^[24]。因此，碳纤维逐渐取代这些传统纤维，成为合成纤维领域的重要竞争者^[25]。碳纤维本身较为脆弱，难以单独作为结构材料使用，为充分发挥其优势，通常将其与基体材料如树脂、金属、陶瓷或碳等结合，制备成碳纤维复合材料^[26]。碳纤维复合材料以碳纤维为增强相，基体材料则为其提供支撑与负载传递功能，这种复合材料不仅继承了碳纤维的高强度、高刚度、耐高温等特性，还具有良好的抗腐蚀性、减震性及可设计性，其重量轻、可成型性强且可大面积制造的特点，使其在许多高科技领域成为不可或缺的材料^[27]。碳纤维复合材料的性能与其纤维排列方式、基体材料的性质以及制造工艺密切相关，常见的碳纤维复合材料包括层压板、编织织物和碳纤维预浸料等，这些材料在航空航天、汽车轻量化、体育用品等领域有着广泛应用。此外，随着技术的发展，碳纤维复合材料的制造成本逐步降低，其应用范围也在不断扩展^[28]。

碳纤维在复合材料中的形态主要分为连续碳纤维和短切碳纤维，连续碳纤维复合材料通常具有较高的机械性能，短碳纤维树脂基复合材料的性能主要是由它们的长直径比以及在基体中的方向和分布决定。此外，其他因素，如加工过程中纤维的断裂、加工条件、纤维荷载和复合材料的孔隙率，也会影响碳纤维复合材料的最终性能^[29]。在基体材料方面，碳纤维复合材料常用的热固性树脂包括环氧树脂（EP）、酚醛树脂和糠醛树脂等；而热塑性聚合物基体则有聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺和聚酰亚胺等^[30]。目前，环氧树脂凭借其优异的工艺适配性与界面粘结强度，已广泛应用于碳纤维复合材料的制造。

碳纤维复合材料具有很多优良的特性并赋予了其应用价值：质量轻，碳纤维的密度较低，约为钢的四分之一^[31]。虽然碳纤维在纵向方向上表现出优异的力学性能，但在横向方向上其性能较差，特别是在高模量纤维增强的聚合物中，剪切强度较低，这主要归因于纤维与基体之间的粘结力不足。碳纤维与聚合物基体之间的粘合机制非常复杂，且由于碳纤维表面活性较低并容易吸附气体，使得这一过程更加复杂。此外，由于碳纤维表面是三维无序乱层石墨结构^[32]，其化学惰性与低表面能导致树脂基体在纤维表面的润湿性不足。这种光滑且反应活性低的表面特性严重阻碍了纤维与基体间的化学键合与机械互锁效应，引发界面应力传递效率下降，并最终降低其力学性能，成为制约碳纤维复合材料发展的关键问题。

1.3 碳纤维复合材料界面

复合材料体系呈现典型的三相协同作用机制，其中增强相构成力学承载骨架，基体相承担粘结固定与应力传递功能，界面相则发挥跨尺度能量调控作用。具体而言，增强相承担约 70%-90% 的外加载荷，基体相通过应力传递与载荷分配实

现力学协同,同时赋予材料宏观构型稳定性。界面过渡区作为能量耗散核心区域,不仅能实现基体-增强体间的梯度模量过渡,还可通过裂纹偏转与纤维脱粘等机制阻滞损伤扩展。从微观结构视角分析,界面层实质构成增强体与基体间的“桥梁”与“纽带”,其拓扑形貌与化学键合状态直接影响复合材料的强韧化效果、疲劳抗性及环境耐受性等关键指标^[33]。

复合材料界面的性质主要取决于纤维与基体之间的化学、物理和热力学相容性。界面的粘附性通常是界面性能的核心,这一粘附性可以是物理化学性的,也可以是摩擦性的,其中物理化学性粘附通常表现为化学键、分子间相互作用、表面诱导结晶等,这些因素能够在分子层面上促进纤维与基体之间的结合,增强界面的强度和耐久性,而摩擦性粘附则涉及到纤维表面与基体之间的接触面摩擦力,增加了界面的稳定性。在聚合物基复合材料中,物理化学性因素通常被认为比摩擦性因素更为重要,通过界面工程设计实现载荷从基体相到增强相的高效转移,是提升复合材料承载效能的核心策略,因此界面相在复合材料中的研究不可或缺^[34]。界面的粘结机制不仅与纤维的表面性质密切相关,还受到温度、压力等外部因素的影响。例如,纤维表面的粗化处理(如化学处理、等离子体处理等)可以增加纤维与基体之间的粘附性,提高界面的强度,纤维与基体之间的热膨胀系数差异对界面的应力传递能力也存在影响^[35],深入了解界面区域的微观结构与性能之间的关系,对于成功设计和有效应用复合材料至关重要。

1.3.1 复合材料界面理论

界面是增强体与基体之间的连接区域,起着载荷传递、增强体束缚和裂纹阻止等重要作用^[36]。目前对复合材料的界面粘结机理的形成的多种界面相关理论研究主要集中在以下几个方面^[37, 38]:

(1) 啮合理论

啮合理论(或机械互锁理论)强调固体表面微观结构和粗糙度对界面粘结强度的影响。在复合材料中,基体与增强体之间的界面往往通过机械互锁作用增强粘接力。具体而言,增强体和基体表面的粗糙结构增加了界面的比表面积,从而改善了它们之间的润湿性,并提供了粘结的啮合中心。这些微观结构通过摩擦力相互作用,形成一种物理阻碍,防止了增强体与基体之间的相对滑动,从而提高了复合材料的力学性能,特别是在承受剪切应力时,良好的机械互锁不仅能够增强界面的粘接强度,还能有效提高复合材料的抗冲击性、抗疲劳性和耐久性。

(2) 浸润理论

浸润理论主要描述了基体材料与增强体之间的相互作用,特别是基体如何渗透并湿润增强体表面,以增强界面的粘接强度。在复合材料中,基体的渗透性直接影响其与增强体的结合力。浸润理论认为,基体材料通过渗透增强体的表面微

观结构，与增强体表面形成紧密的接触，改善界面粘接性能。浸润作用通过促进基体与增强体之间的湿润性，降低表面张力，增强两者之间的界面粘结力。良好的浸润性使得基体能够更有效地渗透增强体表面的小孔隙和粗糙区域，形成稳定的界面粘结，从而提高复合材料的整体力学性能和耐久性。浸润性差的界面通常导致粘接强度低，可能影响复合材料在应力下的表现。因此，优化基体材料的浸润性是提高复合材料性能的关键因素之一。

（3）化学键理论

复合材料的化学键理论指的是增强体与基体之间界面粘结力的提高主要得益于二者间化学键的形成，稳定的化学键能增强两者之间的界面粘结力。化学键的形成通常需要特定的化学环境或处理工艺，如表面改性、化学交联等。与物理作用（如摩擦、浸润等）相比，化学键的强度更为持久和稳定，通过在基体和增强体表面形成化学键合力，这种作用可以显著提升界面强度，并有效提高复合材料的力学性能。

（4）界面扩散理论

界面扩散认为同种液体界面出现接触现象时，立即触发润湿与扩散，界面消失而形成均相。对高分子而言，界面粘结是由于分子间的运动决定的。具体而言，当增强体与基体接触时，材料分子会在接触界面处发生扩散现象，形成化学键或物理相互作用，从而增强界面的结合力。通过在界面处实现分子级别的相互渗透与结合，能够有效提高界面粘接强度，防止界面滑移和脱离。但是对于碳纤维复合材料，由于碳纤维表面光滑、惰性大，表面能低等原因与基体树脂接触时不会发生扩散。

（5）过渡层理论

过渡层理论假设在复合材料基体与增强体之间存在一个过渡区域，旨在缓解成型时产生的内应力。不过，关于这一过渡层的具体形态及功能，学界意见不一。一方面，塑性变形理论主张界面过渡区为具有应变协调能力的塑性变形层，可通过位错滑移机制释放界面残余应力；而模量调控理论则强调该区域实质是具备梯度模量特征的缓冲层，其弹性模量精准匹配基体与增强体差异，通过构建连续应力场实现载荷的跨尺度传递。纤维增强树脂复合材料的界面作用机理存在多种理论共同作用的结果，其作用机理既包含塑性变形层的应力弛豫功能，又兼具梯度缓冲层的应力再分布特性，这种协同工作机制本质上源于界面区的多物理场耦合效应。

1.3.2 复合材料界面结合类型

复合材料的界面结构类型是指在增强体和基体之间，因相互作用、物理化学特性以及加工过程等因素的影响，形成的不同层次的微观结构。根据现有界面理

论和不同的界面特性,可以将复合材料的界面结构主要分为化学结合、机械啮合和复合型界面结构^[39]。

(1) 化学结合

化学界面结构通过化学反应和分子间的相互作用来形成。这种界面结构通常是通过增强体表面官能团的引入或基体与增强体之间的化学反应来实现的。常见的化学界面类型包括在增强体与基体表面形成共价键、氢键等化学键,增强界面的粘接力的化学键界面和增强体表面通过氧化处理产生活性官能团,与基体形成化学反应,增强界面的结合强度的氧化界面。纤维与树脂之间的润湿程度直接影响化学键结合的强度,纤维-树脂界面的润湿动力学特性是决定化学键合效能的关键前置条件。

(2) 机械啮合

机械啮合界面是由增强体和基体之间的物理相互作用形成的界面。该结构通常通过机械啮合、表面粗糙度和物理摩擦力等方式增强界面的粘接力。界面结构对材料的力学性能,如剪切强度和拉伸强度等,有着重要影响。增强体表面粗糙、具有微观结构的形态,使其与基体紧密结合,增加了表面积,从而提高界面强度。

(3) 复合型界面

复合型界面结构是指界面同时包含物理、化学及机械作用的综合效果。这类界面通过多种机制共同作用,增强界面的综合性能。比如,机械互锁和化学键同时作用,可以显著提高界面的粘接强度。通常情况下机械结合与化学结合是并存的,过渡层界面结构、纳米结构界面等界面都同时通过物理和化学结合优化界面粘结力,可以有效改善复合材料的力学性能、耐久性及适用性,从而满足不同应用领域的需求。

1.4 碳纤维表面改性技术及研究现状

碳纤维表面不含极性基团,因此碳纤维与大多数聚合物树脂之间的结合力较弱。由于碳纤维具有非极性石墨表面,因此对碳纤维表面改性的研究主要是通过增加碳纤维表面的活性位点和改善表面微纳缺陷来实现的,在复合材料中这种技术调整,可显著优化复合材料中的纤维与基体材料间的界面结合状态,促进应力在纤维与树脂之间的有效传递,进而增强复合材料的界面强度。

碳纤维的表面改性方法包括湿法、干法和纳米颗粒改性。湿法可分为上浆法、酸处理、聚合物涂覆改性和电化学接枝。干燥法可分为等离子体处理、化学气相沉积、高能辐射改性、热处理等方法。纳米改性主要是通过引入纳米填料改性碳纤维表面微观形貌,从而实现碳纤维增强复合材料物理化学性能的改善^[40-42]。

1.4.1 等离子体处理

等离子体处理具有操作简单、效率高、无污染等优点,是针对各种材料的重要和成功的处理方法之一^[43]。等离子体表面工程技术通过高能粒子轰击引发碳纤维表面微区活化,依据工作气体特性诱导产生羟基、氨基等活性基团,剥离表层弱边界层,实现表面拓扑重构并促使表层分子链重组形成梯度交联结构。该技术具有表面选择性修饰特性,改性深度可控在微米级,由于其操作简单和高效率,这种方法变得越来越突出。Wang 等^[44]研究了等离子体处理时间如何影响碳纤维的表面极性、粗糙度、润湿性和机械性能。结果表明,等离子体处理后润湿性提升,电感耦合等离子体处理的碳纤维表面发生了物理和化学变化,有效地增强了与树脂的界面相容性,等离子体改性纤维表面的化学基团和物理蚀刻区域能够在一定程度上阻碍树脂的相对运动,从而提高界面强度。Kosmachev 等^[45]利用失控电子大气放电低温等离子体处理碳纤维表面并测试其层间剪切强度(Interlaminar shear strength, ILSS)。结果表明,等离子体处理持续 15 分钟后,即可达到可接受的 ILSS 水平,有利于其表面粗糙度增加和官能团接枝,并且样品主要通过基体发生内聚断裂,但不沿着纤维/基体界面发生内聚断裂。

1.4.2 表面氧化

碳纤维表面氧化功能化工程主要采用气相氧化、液相刻蚀及电化学极化三类技术路径,通过可控氧化实现表面拓扑重构与化学活化,经优化处理可增加碳纤维表面的活性官能团和粗糙度^[46]。

气相氧化是一种采用氧化性气氛在高温区间诱导碳纤维表面发生可控氧化的反应。反应过程中,活性氧自由基与石墨微晶边缘碳原子发生选择性刻蚀,同步生成羧基和羟基等极性官能团。Li 等^[47]系统研究了不同处理温度下的碳纤维表面变化,结果表明空气氧气浓度和氧化温度与碳纤维被氧化程度成正比,碳纤维表面氧/碳元素比例从 2.64% 上升至 42.83%,并且纤维表面变得更加粗糙。王等^[48]系统地研究了碳纤维高温气相氧化对碳纤维聚醚醚酮复合材料拉伸和层间剪切性能的影响。结果表明,适宜的氧化条件有利于改善碳纤维表面的活性和提升表面能,但高温氧化会导致纤维严重损伤,未能实现复合材料界面性能改善。

液相氧化一般是指基于强氧化介质在温和温度条件下通过亲电取代与自由基反应双重机制实施纤维表面可控氧化刻蚀。Chen 等^[49]通过将碳纤维置于 100 °C 的硝酸中 2 h 进行氧化,成功将羧基引入到碳纤维表面,为聚合物的共价接枝提供了条件,以此改善界面性能。

电化学氧化界面工程通过恒电位阳极极化引发碳纤维表面自由基链式反应,实现梯度官能团定向构筑与粗糙化,在提升表面能至的同时保持纤维本体强度保留率,具有快速且均匀的特点。Kaveh 等^[50]通过不同的方法研究了电化学氧化工

艺改性的碳纤维的表面性能。结果表明,电化学氧化过程中改性碳纤维表面的孔隙率增加。并且随着碳纤维表面羧基的增加和表面蚀刻的增加,电化学氧化过程中纤维表面的化学性能和形貌改善了 25%~30%。

1.4.3 上浆处理

上浆改性是纤维表面处理中的关键步骤,广泛应用于聚合物复合材料的制造过程中^[51]。上浆剂的质量分数通常为 0.5-1.5 wt%,经过上浆处理后,浆液在纤维表面形成保护膜,既能有效防止纤维损伤,又增强了纤维与基体树脂的粘附性,通过纤维上浆与基体树脂的相互扩散,可在复合材料中形成保护层,防止损伤扩展,从而提高复合材料的可加工性和最终性能。纤维与上浆剂的相容性是影响界面结合的重要因素,上浆剂在树脂基体中的扩散性和相容性也是改善界面强度的关键。在理想情况下,上浆剂应与基体树脂良好融合,产生有效相互作用。然而纤维上浆与基体树脂的匹配问题仍需优化,尤其是在不同树脂系统中,上浆效果可能存在差异^[52,53]。例如,市售碳纤维上浆剂通常与环氧树脂较为相容,但与聚酰亚胺等基体的相容性较差。目前,碳纤维上浆的研究已成为纤维表面改性领域的一个重要方向。Cheng 等^[54]使用无溶剂的 GO@Fe₃O₄ 制备了纳米流体杂化水性上浆剂,并将其用于碳纤维上浆。结果表面,上浆剂增强了纤维与基体之间的物理化学相互作用,促进了应力的分散,并防止了裂纹的扩散,复合材料的界面和导热率得到了显著提高。

1.4.4 化学接枝

碳纤维表面化学接枝工程通过可控构建活性反应平台,实现界面结构的精准分子设计^[55]。该技术依托点击化学或活性聚合等先进方法,可将柔性链段、刚性链段及纳米增强相进行三维空间组装,形成具有梯度模量的跨尺度界面体系,以满足特定应用需求。利用界面增强理论,能够显著提高复合材料的界面结合强度和冲击强度^[56]。相较于其他物理改性技术,化学接枝具有工艺可控性强、功能可设计性突出、效果明显且成本低等优势,但其工业化应用仍需突破连续化生产装备与在线监测技术等工程化瓶颈。

1.4.5 纳米粒子修饰

纳米颗粒改性主要通过将纳米颗粒引入碳纤维表面,以改善其界面性能。这些纳米颗粒,如二氧化硅、氧化铝、碳纳米管等,具有较大的比表面积和独特的物理化学特性,能够与纤维或基体产生有效的相互作用,增强界面粘结力^[57]。纳米颗粒可以通过物理吸附、化学结合或共价接枝等方式与碳纤维表面形成稳定的复合结构,从而提高复合材料的力学性能和热稳定性。通过这种改性方法,可以实现界面性能的优化,如提高界面的剪切强度、拉伸强度和耐冲击性能。此外,纳米颗粒的引入还能改善复合材料的热导性、导电性以及耐腐蚀性,赋予其更广

泛的应用潜力,通过在纤维表面引入纳米颗粒改性已成为纤维表面改性和复合材料界面强化研究中的重要手段。

1.4.6 电沉积处理

电沉积改性是一种通过电化学方法将改性材料沉积到碳纤维表面,以改善其界面性能的技术^[58]。在电沉积过程中,在电场作用下促使金属或纳米材料离子还原并沉积覆盖于碳纤维表层,形成薄膜。这种薄膜不仅能够增强碳纤维与基体之间的粘结力,还能够赋予复合材料更好的耐腐蚀性、导电性和热稳定性。电沉积改性能够有效地控制沉积层的厚度和均匀性,从而实现界面性能的精准调节,通过选择合适的电解质、沉积电流密度和沉积时间,可以将不同种类的金属或合金或其他功能性材料沉积到碳纤维表面。这些沉积层可通过机械互锁、化学键合等机制强化界面结合,进而改善复合材料的力学性能、耐磨性及耐环境稳定性。电沉积改性方法操作简单、成本低、效果显著且可以实现大规模生产,这一技术对于碳纤维表面功能化处理及复合材料界面性能优化展现出广阔的应用潜力。

1.4.7 其他处理方法

除了上述常见的碳纤维改性处理方法外,碳纤维表面处理的研究也在不断深入,涵盖了多个方面。Zhu 等^[59]根据相容性原理,选择类似于树脂结构的材料,采用原位生长聚合技术制备了聚醚酰亚胺纳米颗粒修饰的碳纤维,通过调整前驱体浓度调控颗粒尺寸。研究发现,颗粒平均直径与聚醚酰亚胺浓度呈线性增长趋势,其表面形貌特征可显著增大纤维与基体间的接触面积,从而提高界面机械互锁作用。

随着对碳纤维表面改性的深入研究,两个或多个小分子、聚合物和纳米尺度对纤维表面进行改性引起了广泛关注。通过在碳纤维复合材料中引入“柔性”链、“刚性”链和梯度分子层,可以形成不同的模量界面层,以获得多尺度增强,提高复合材料的力学性能。Feng 等^[60]将碳纳米管接枝到碳纤维表面,然后通过阴离子聚合接枝己内酰胺,构建“刚柔结合”结构。通过在复合材料中构建梯度模量中间层,实现了界面和力学性能的显著改善。结果表明,在冲击载荷作用下,界面破坏的能量阈值显著提升,裂纹扩展路径受阻或转向,形成高效的能量耗散机制。这种刚柔耦合的复合结构设计通过协调界面能量吸收与裂纹调控,可显著提升材料的抗冲击韧性,冲击能量吸收提升约 35%。Wang 等^[61]受到珍珠层的启发开发了一种由氧化石墨烯(GO)片层和纳米晶增强非晶氧化铝纳米线组成的复合材料,堆叠的 GO 纳米片和中间的铝纳米线组成形成三明治状结构。这种设计通过在纳米尺度上三明治式耦合来增强复合材料的抗断裂性,同时还提供刚性陶瓷支撑。结果表明,该复合材料同时具有高强度、韧性、优异的循环稳定性和长期浸泡稳定性。

1.5 多巴胺的仿生功能化改性

多巴胺改性是一种近年来广泛应用于碳纤维表面改性的新兴技术,通过多巴胺分子的自聚合反应,可以在材料表面形成一层均匀的聚多巴胺涂层,可以粘附于各种物体的表面,如:金属、金属氧化物、半导体、陶瓷、聚合物等^[62-64]。因此,多巴胺能克服碳纤维表面光滑、惰性大,表面能低等问题,并且聚多巴胺涂层不仅能提高碳纤维表面的亲水性,还能为纤维提供丰富的功能性官能团,如氨基、酚羟基等,它除了可以参与到在基体表面形成粘附层的反应中,还可以与基体发生反应形成强的共价和非共价键,从而提高纤维与基体的粘附力。

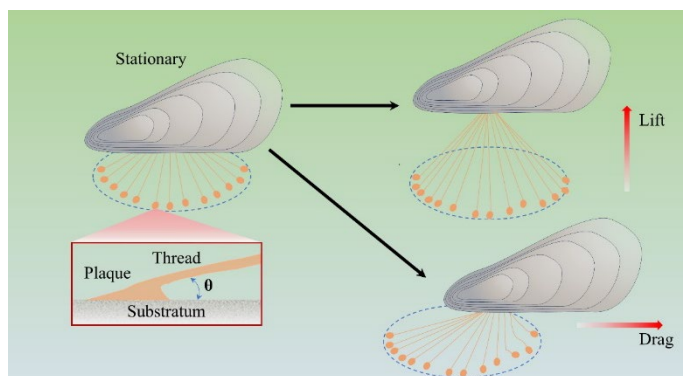


图 1-1 贻贝通过贻贝足蛋白粘附固定

Figure 1-1 Mussel adhesion mediated by mussel foot proteins

大自然提供了许多机制,通过有目的的材料结构设计来提高断裂韧性。珍珠层结构是自然界中珍珠贝等软体动物外壳的典型层状结构,具有出色的力学性能,成为高性能复合材料设计的重要灵感来源。该结构由规则排列的二维文石碳酸钙薄片(“砖相”)和甲壳素与蛋白质等高强度纳米纤维(“砂浆相”)组成。通过机械互锁、物理化学桥接和稳定滑移耗散能量等机制,珍珠层结构有效提高了材料的抗压、抗弯和抗冲击性能。贻贝化学改性是近年来最重要和最受关注的表面改性方法之一。贻贝化学改性不但具有实验条件温和、改性效率高、通用性强等优点,并且贻贝粘附蛋白还具有不损伤纤维本身强度、成本低、环保等特点。其中多巴胺因具有较多活性官能团,可在温和条件下聚合生成与所有类型底物都可产生粘附性的聚多巴胺而成为了仿贻贝结构最常用的有机物之一。Wu 等^[65]通过利用聚多巴胺纳米球装饰的氧化石墨烯,制备了受贻贝启发的具有层压结构的“无机-有机”混合涂层来包裹碳纤维。紧密堆积的混合涂层可以有效地阻碍裂纹扩展,通过调整沉积量,实现了最佳结构和相应的最强界面粘附。Jin 等^[66]通过原位生长在碳纤维表面均匀构建了砖和砂浆界面层结构,将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片用作“砖”,多功能聚多巴胺用作“砂浆”,在碳纤维表面实现了砖块和砂浆结构的界面增强相,粗糙以及活性官能团的碳纤维表面促进了基体树脂的浸润以及机械啮

合作用,并且特定表面结构吸收了更多的断裂能量,为延迟最终破坏提供了屏障。

1.6 磁控溅射技术的改性应用

磁控溅射镀膜技术是一种有效的表面修饰方法,通过在材料表面沉积一层薄膜,能够显著改善其表面粗糙度和化学活性,是目前广受应用的物理气相沉积技术之一^[67-69]。主要实现方法是通过高能粒子轰击靶材表面,使其表面发生溅射,溅射出的靶材粒子高速沉积在基体表面,形成均匀且高质量的薄膜。以碳纤维为基底,利用磁控溅射在纤维表面沉积不同的薄膜可以赋予纤维不同的特点,如Wang^[70]等采用磁控溅射工艺,选择钛作为中间过渡层,铜作为镀层金属制备碳纤维/铜复合材料。钛和铜原子的扩散和粘附填充了孔隙,提高了致密性,增强了碳纤维与基体之间的界面结合力。陈缘等^[71]通过磁控溅射技术在碳纤维表面沉积铜膜,通过调整磁控溅射时间和碳纤维单向布的铺层层数,实验结果表明磁控溅射沉积的铜膜有助于提升碳纤维的电磁屏蔽效果,经过磁控溅射改性后,碳纤维的电磁屏蔽效能最小也提高了 37.73%,成功制备了高效的电磁屏蔽材料。

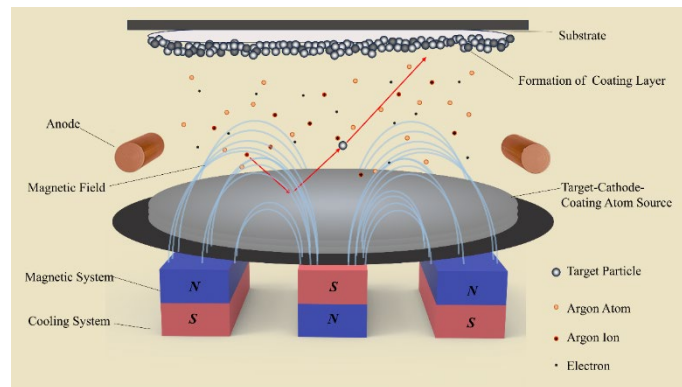


图 1-2 磁控溅射工艺图

Figure 1-2 Magnetron sputtering process diagram

1.7 课题研究意义及内容

1.7.1 课题研究意义

碳纤维作为碳含量逾 90%的高性能无机纤维,是通过有机前驱体高温热解转化而成的微晶石墨结构。该材料不仅具备碳材料的本征特性,还兼备纺织纤维的加工柔韧性,展现出质轻高强、耐高温等卓越理化性能,同时具有优异的导电导热性和低热膨胀特性,现已成为航空航天、新能源装备及轨道交通等领域的关键战略材料。然而,碳纤维表面呈现化学惰性且形貌光滑,导致与基体材料界面结合薄弱,显著制约了复合材料综合性能的发挥以及使用寿命。

层压碳纤维复合材料的力学响应与破坏行为是一个渐进的过程,包括微裂纹的产生和发展、基体开裂、纤维断裂,纤维拔出,界面失效,层间剪切损伤等^[72]。但值得注意的是,层间失效机制可进一步划分为层间剪切失效和纤维-基体界面

剪切失效两类评价体系,层间剪切一般是指多层复合材料层与层之间的粘接强度,界面剪切一般指的是纤维和基体之间的粘接强度。层间剪切可采用 Z 向纤维增强技术在宏观尺度提升复合材料的层间力学性能,但不能实现对微观层面的界面功能调控。这是由于传统工艺虽能实现层间纤维的机械互锁,却难以精准调控纤维表面化学活性与树脂基体间的分子级相互作用,导致界面应力传递效率损失达 30%-40%^[73]。

因此当前研究重点应聚焦于构建纤维-树脂多尺度界面优化体系,通过调控界面化学键合强度与物理结合形态的双重机制,实现层间损伤阻抗与界面粘结强度的同步提升。

1.7.2 课题研究内容

本课题以磁控溅射技术和多巴胺自聚合为改性手段,结合碳纤维表面物理和化学改性机理在碳纤维表面构建层结构,并通过改性工艺调整在碳纤维复合材料界面间构建不同的微观层结构。在前期研究中发现^[74],经磁控溅射改性后的碳纤维表面被一层具有柱状堆积特性的层结构所覆盖。利用磁控溅射沉积碳膜特点,再结合多巴胺自聚合且具有广谱粘附性的特点,协同对碳纤维表面进行改性处理,拟构建具有“砖-泥”结构的复合层,并通过对改性前后的碳纤维复合材料的界面及机械性能测试,分析此种改性方法的影响,具体研究内容如下:

(1) 改性工艺对碳纤维表面结构性能的影响

基于磁控溅射沉积膜结构特点和聚多巴胺的粘附性能,在碳纤维表面构建具有贻贝结构特点的复合层结构。通过对磁控溅射工艺和多巴胺聚合工艺的调整,构建具有不同结构的磁控溅射聚多巴胺复合层结构。并利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、接触角等表征手段,分析构建条件对磁控溅射聚多巴胺层结构形貌、结构、化学特性及机械性能的影响。

(2) 复合界面层结构对碳纤维复合材料性能的影响

在明晰改性工艺对碳纤维表面结构性能影响基础上,制备相应改性条件下的束状碳纤维环氧树脂复合材料,并对其面内剪切、TFBT、拉伸、弯曲等机械性能进行测试表征,分析复合界面层结构对碳纤维复合材料性能的影响及其损伤机理。

(3) 复合界面层结构对层压碳纤维复合材料机械性能的影响

通过对改性前后层压碳纤维复合材料的机械性能测试,分析复合界面层结构对复合材料的增强机理,结合层压复合材料的损伤形式,如载荷传递方式、裂纹路径扩展、纤维断裂形式等,分析复合界面层结构在复合材料断裂过程中的机理,特别是复合界面层结构对碳纤维复合材料剪切性能的影响作用机制。

第 2 章 实验材料及实验方法

2.1 实验材料

本文中所使用的化学试剂、实验仪器以及供应厂家如表 2-1 和表 2-2 所示。

表 2-1 实验原料与药品

Table 2-1 Materials

名称	纯度或规格	生产厂家
碳纤维单向布	T700-12K	日本东丽公司
丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硅片	$\Phi(50.8\pm0.3)\text{mm}$	浙江立晶有限公司
碳靶材	$\Phi60\text{ mm}$, 纯度 99.99%	合肥科晶材料技术有限公司
无水乙醇	分析纯	南京润生石化有限公司
环氧树脂	JL-235	常熟佳发化学有限公司
固化剂	JH-242	常熟佳发化学有限公司
盐酸多巴胺	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
三(羟甲基)氨基甲烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experiment devices

名称	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥机	PH-010A	上海一恒科学仪器有限公司
数控超声波清洗器	KQ-300DB	昆山市超声仪器有限公司
高真空多靶磁控溅射仪	JGP-450	中国科学院沈阳仪器制造厂
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
原子力显微镜	Dimension Icon	德国布鲁克公司
X 射线衍射仪	Rigaku D/max-2200PC	日本理学株式会社
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国赛默飞世尔科技公司
表面/界面张力分析仪	DCAT21	德国德飞公司
拉曼光谱仪	LabRAM HR Evolution	日本堀场公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS20	美国赛默飞世尔科技公司
电子万能试验机	WDW-20	济南天辰试验机制造有限公司
电子万能试验机	LE5105	力试(上海)科学仪器有限公司

2.2 测试与表征

2.2.1 碳纤维表面形貌分析

2.2.1.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (SEM) 广泛应用于材料领域, 特别是对材料表面形貌和微观结构的表征, 它通过聚焦电子束扫描样品, 收集由物质与电子束相互作用所产生的信号, 进而生成高分辨率的图像, 能够直观地观察到样品的微观形貌和粗糙度, 甚至达到纳米级别的细节。在本文中, 采用日立 S-4800 型场发射电镜对碳纤维及其复合材料进行形貌观测, 样品经喷金处理, 以改善其导电性并避免成像质量下降。对于碳纤维及其复合材料样品, 喷金时间根据样品的性质有所不同, 通常为 20 s 至 60 s 不等。

2.2.1.2 原子力显微镜

原子力显微镜 (AFM) 是一种高分辨率表面表征工具, 能够精确描绘纳米级别的形貌信息, 同时提供样品的三维拓扑结构。AFM 用于分析碳纤维改性前后的表面粗糙度变化, 评估改性对界面结合性能的影响, 为复合材料性能优化提供了重要依据。本文用 Dimension Icon 原子力显微镜使用轻敲模式, 通过 AFM 测量碳纤维的表面形貌以及表面粗糙度。

2.2.2 碳纤维表面化学组成及结构表征

2.2.2.1 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是一种通过分析分子振动特性来检测样品中化学键和官能团的技术。碳纤维的表面改性通常伴随化学键的变化, FTIR 可用于识别改性前后样品中特定官能团的生成或消失, 从而验证改性反应的有效性。在本研究中, 利用 FTIR 对碳纤维进行表面官能团表征, 通过记录红外光谱图, 分析改性前后碳纤维表面特征吸收峰的变化, 为揭示表面化学改性机制及界面性能提升提供依据。采用溴化钾 (KBr) 压片法, 按 1:100 质量比将样品与纯 KBr 混合均匀, 减少背景干扰, 使用压片机液压成型后进行检测, 测试波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.2.2.2 X 射线衍射

X 射线衍射 (XRD) 是一种广泛用于分析材料晶体结构和物相组成的技术, 具有测量精度高、无损检测和操作便捷等优势。通过检测样品内部原子或分子排列引起的衍射现象, XRD 能够对材料开展物相结构表征。本研究选用 Rigaku D/max 2200PC 型衍射仪, 通过对比分析表面改性前后碳纤维的晶体结构变化, 实现了材料物相组成分析及含量测定。该技术可对晶体材料进行定性与定量分析, 测试中配备的衍射仪能够精确解析碳纤维的晶态结构演变特征。实验采用 $\text{Cu K}\alpha$

射线作为激发光源，扫描角度范围为 5-90°，扫描速度为 10°/min，测试结果通过软件进行分析，以确定改性过程中晶体结构的变化及其对性能的影响。

2.2.2.3 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱（XPS）是一种灵敏的表面化学分析技术，可用于测定材料表面元素的种类、化学态和结合方式。通过 X 射线照射样品表面，XPS 记录样品表面 1-10 nm 深度内发射的光电子动能，生成光电子谱以分析表面元素的组成与分布。采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 XPS 仪器，使用单色 Al K α 射线源（1486.6 eV）对碳纤维表面进行测试。实验包括宽谱扫描以确定表面元素组成及含量，并对关键元素进行高分辨扫描，分析化学态和官能团分布。测试数据经 Advantage 软件处理，分峰拟合过程中控制峰位偏差在 ± 0.1 eV 内，半峰宽保持一致，最终确定改性前后碳纤维表面官能团的种类及相对含量。

2.2.2.4 能量色散谱仪

能量色散谱仪（EDS）作为材料元素分析的常用手段，通过采集电子束激发样品产生的特征 X 射线信号，可解析材料中元素的种类及其含量信息。该技术基于特征 X 射线与元素的对应关系，实现对样品表面元素组成的定性定量表征。利用配备于扫描电子显微镜的 EDS 系统，对碳纤维表面元素分布进行分析。通过对特定区域进行点扫描或面扫描，获得元素的定性和半定量信息，为研究碳纤维表面改性后的化学组成变化提供了可靠的数据支持。

2.2.3 改性碳纤维接触角以及浸润性分析

碳纤维-树脂体系的跨尺度载荷传递效率本质上受控于界面润湿热力学与动力学双重机制，高表面能可以增加纤维与树脂之间的润湿性从而获得更好的界面性能。为了评估改性碳纤维的表面能和润湿性，本研究采用动态插入法进行接触角测试，采用型号为 Dataphysics DCAT21 的表面/界面张力分析仪测试碳纤维的接触角及表面自由能，测试选用去离子水（极性液体）和乙二醇（非极性液体）作为测试液体，其色散分量和极性分量依据文献数据^[75]设定。测量碳纤维在不同极性液体中动态接触角示意图如图 2-1 所示，根据 Wilhelmy's 公式（2-1）计算碳纤维在不同液体中的接触角^[76]，并计算出碳纤维的表面自由能。

$$\cos \theta = \frac{mg}{\pi d \gamma} \quad (2-1)$$

式中： θ —碳纤维在测试液体中前进时的接触角；

d —碳纤维单丝直径；

γ 为测试液体的表面张力，mN/m；

g —为重力加速度，9.8 m/s。

碳纤维表面能的极性分量和色散分量可根据纤维在两种不同极性测试液体

中的前进接触角^[77]计算得到，如式（2-2）和（2-3）所示：

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_f^d \gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_f^p \gamma_1^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2-2)$$

$$\gamma_f = \gamma_f^p + \gamma_f^d \quad (2-3)$$

式中： γ_1^d ——非极性液体表面能的色散分量， mJ/m^2 ；

γ_1^p ——极性液体表面能的极性分量， mJ/m^2 ；

γ_1 ——测试液体总表面能， mJ/m^2 ；

γ_f^p ——材料表面能的色散分量， mJ/m^2 ；

γ_f^d ——材料表面能的极性分量， mJ/m^2 ；

γ_f ——材料的总表面能， mJ/m^2 。

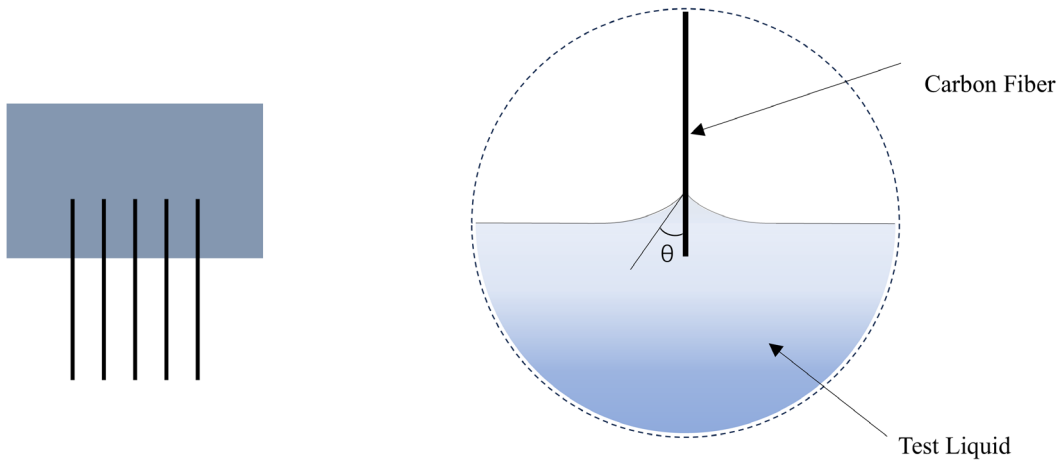


图 2-1 动态接触角测试示意图

Figure 2-1 Schematic diagram of dynamic contact angle test

2.2.4 碳纤维复合材料界面及力学性能表征

2.2.4.1 碳纤维复合材料面内剪切性能测试

根据 ASTM D5379/D5379 M-05 标准在 LE5105 型力试电子复材专用试验机上，采用 V 型缺口剪切测试方法完成复合材料面内剪切性能的测试，加载速度为 2 mm/min ，每个试样测试五个有效数据，复合材料面内剪切强度按公式（2-4）计算，所制得的复合材料中纤维含量约占 4%。

$$F^u = \frac{P^u}{A} \quad (2-4)$$

式中： F^u ——极限强度， MPa ；

P^u ——极限载荷与剪应变等于 5% 处载荷的较低值， N ；

A ——材料的截面积， mm^2 。

试样尺寸及加载方式如图 2-2 所示。

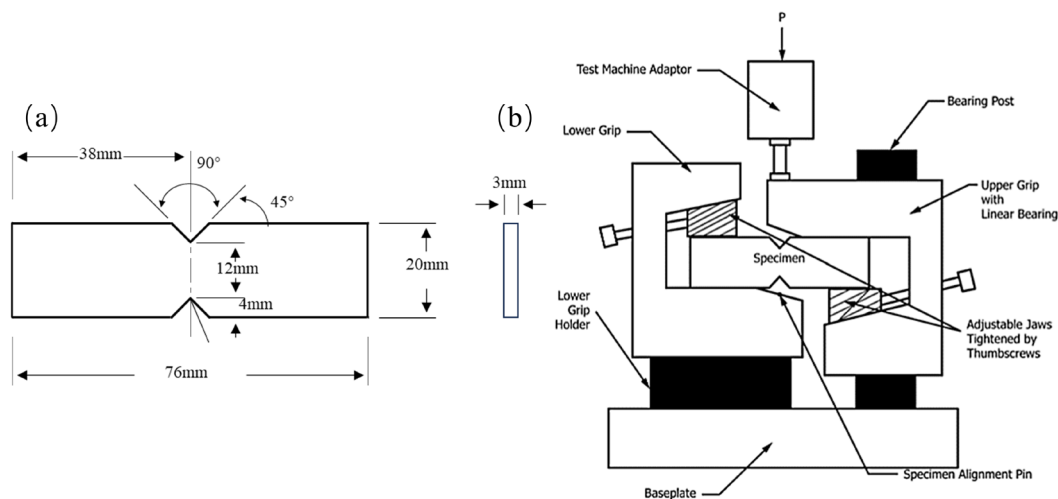


图 2-2 复合材料面内剪切测试加载方式

Figure 2-2 Loading method for in-plane shear test of composite materials

2.2.4.2 碳纤维复合材料横向拉伸强度测试

为了定量评估碳纤维纤维/基体界面间的界面粘合性能，采用了纤维束测试方法，横向纤维拉伸测试(TFBT)^[78]已被开发用于评估纤维/基体界面粘附性能。哑铃状 TFBT 样品可以基于的纤维束使用开模固化工艺制备，这比单纤维试样或纤维束拉出试样简单得多。测试时将碳纤维束切割成约 10 cm 长，并放置在哑铃状模具的狭缝中（图 2-3 (a)），将碳纤维束与树脂的混合物置于环境温度下后凝胶化，确保纤维充分浸渍环氧树脂。成型后从模具中将复合材料取出，按照 ASTM D638 标准要求对测试样条修整，在电子万能试验机上按 1 mm/min 拉伸速度进行测试，按公式（2-5）计算出断裂强度。

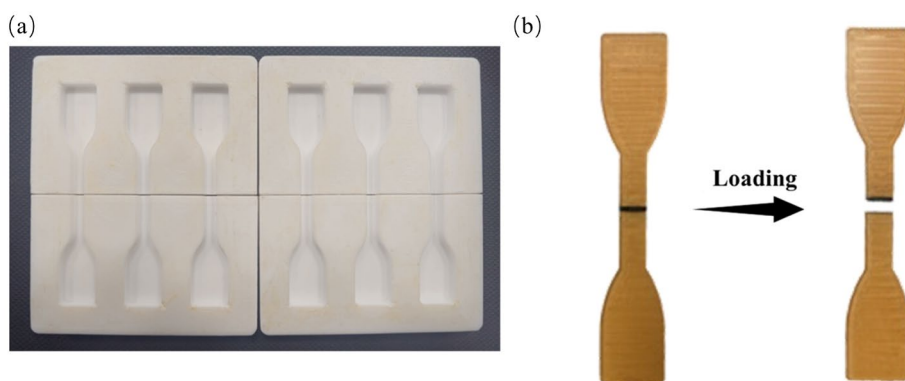


图 2-3 (a)复合材料的横向拉伸测试模具，(b)横向拉伸测试示意图

Figure 2-3 (a) TFBT mold for composites, (b) Schematic illustration of TFBT

$$\sigma = \frac{P_r}{A} \quad (2-5)$$

式中： σ —拉伸强度，MPa；

P_r —破坏前最大载荷，N；

A —复合材料截面积， mm^2 。

2.2.4.3 碳纤维复合材料弯曲强度测试

弯曲强度不仅受材料本身的力学性能影响,还与复合材料界面的结合强度密切相关。依照 ASTM D790 标准中三点弯曲法评估碳纤维束复合材料的抗弯强度,载荷加载方法如图 2-4 所示。加载速度为 2 mm/min,跨厚比为 32:1,测试数据为五个有效试样,复合材料弯曲强度按公式 (2-6) 计算。

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2-6)$$

式中: σ_f —弯曲强度, MPa;

P —试样破坏时的最大载荷, N;

L —跨距, mm;

b —试样宽度, mm;

d —试样厚度, mm。

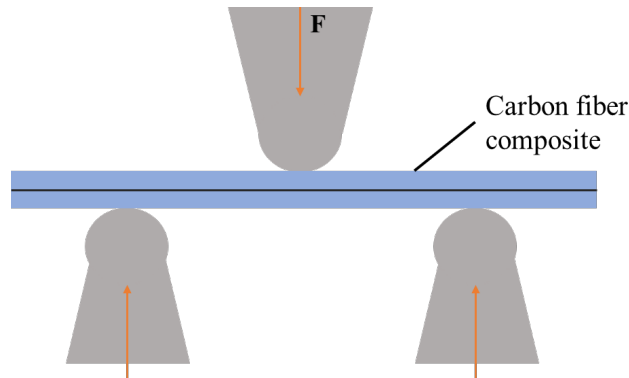


图 2-4 三点弯曲测试加载示意图

Figure 2-4 Schematic of load application in a three-point bending test

2.2.4.4 碳纤维复合材料拉伸强度测试

采用拉伸试验来测试其拉伸强度、极限拉伸应变和韧性评估碳纤维复合材料的力学性能。实验中,按照 ASTM D638 标准制备试样,并使用万能试验机进行拉伸测试,通过测量载荷与试样横截面积的比值,按公式 (2-5) 计算出束状碳纤维复合材料的拉伸强度。该测试方法能够有效地表征材料在拉伸条件下的性能,为进一步优化复合材料的力学特性提供了重要数据支持。

2.2.5 碳纤维层压复合材料界面及力学性能表征

对制备好的层压碳纤维复合材料按照不同测试标准进行制样和测试,其中部分碳纤维层合板测试与前文 2.2.4 中相似,但层压板的失效常由层间剥离或局部屈曲引发,需通过特殊测试(如三点弯曲、短梁试验)捕捉,而普通复合材料失效多为纤维断裂或基体开裂,因此对层压碳纤维复合材料按照不同标准进行测试可以确保不同结构复合材料的性能数据能真实反映其实际工况下的失效风险。

2.2.5.1 碳纤维层压复合材料层间剪切测试

层间剪切强度测试是评估多层碳纤维复合材料力学性能的重要手段,尤其用于衡量不同层之间的粘结强度。在本研究中,我们采用层间剪切强度来表征碳纤维层压复合材料的层间结合性能。根据 ASTM D2344 标准,通过三点弯曲法进行测试。实验使用 LE5105 型力试万能试验机,配备 100 kN 传感器进行力值测量。跨距设定为 10 mm,加载速率为 1 mm/min。为了确保测试结果的可靠性,测试过程中至少使用五个有效试样进行重复测试,层间剪切强度是通过以下公式 (2-7) 测得的。

$$ILSS = 0.75 \frac{Pb}{bh} \quad (2-7)$$

式中: $ILSS$ —层间剪切强度, MPa;

Pb —断裂负荷, N;

b —样品的宽度, mm;

h —样品的厚度, mm。

2.2.5.2 碳纤维层压复合材料弯曲测试

材料断裂主要受弯曲正应力主导,然而在外加载荷条件下,层压纤维复合材料还可能发生其他类型的破坏,例如内剪切破坏、外表面压力破坏和纤维压缩破坏等。这些失效模式共同作用,决定了复合材料在实际应用中的承载能力和可靠性。因此,全面评估复合材料的弯曲强度需要考虑多种破坏机制的综合影响。为评估碳纤维层压复合材料的弯曲性能,本研究遵循 ASTM D7264 标准进行三点弯曲测试。每组数据重复测试五次,以确保获得有效的平均值,弯曲强度通过公式 (2-6) 计算得出。通过该测试,可以全面了解碳纤维层压复合材料在弯曲负荷下的力学表现和失效模式。

2.2.5.3 碳纤维层压复合材料拉伸强度测试

为评估碳纤维层压复合材料的力学性能,本文采用拉伸试验来测试其拉伸强度、极限拉伸应变和韧性。实验中,按照 ASTM D3039/D3039 M-08 标准制备试样并使用 LE5105 型力试万能试验机进行拉伸测试,加载速度为 2 mm/min。复合材料的拉伸强度按式 (2-5) 进行计算,通过测量断裂强力与试样横截面积的比值,计算出复合材料的拉伸强度。

第3章 碳纤维表面改性与性能分析

3.1 引言

碳纤维增强聚合物复合材料的界面在整体机械性能中起着至关重要的作用，强大的界面可以提升碳纤维性能的发挥。然而，由于碳纤维表面的惰性和光滑特性导致界面强度低，粘附力差等问题，导致分层、分支并因应力集中而引发失效。因此，需要对碳纤维进行表面处理，来改善复合材料的界面结合。

近年来，物理-化学结合表面改性方法引起了许多学者的兴趣，即将物理改性和化学改性有机结合，利用物理手段改善碳纤维表面，为后续化学反应提供更多着力位点，从而实现更高效、更均匀的表面修饰，该方法具有协同效应、可控性强、适用范围广等优点。例如，等离子体预处理可以提高碳纤维表面含氧官能团含量，为后续接枝聚合反应提供更多活性位点，从而获得更强的界面结合力^[79]。在研究中发现，磁控溅射可以沉积出高质量、均匀且致密的粒子薄膜，具有较好的表面平整度、低缺陷和良好的附着力。通过调节溅射功率、工作气压、沉积时间等参数，可以精确控制薄膜的厚度，甚至达到纳米级的厚度控制，已成为薄膜沉积和表面改性领域中一种重要且实用的技术^[80]。然而，将磁控溅射沉积膜层覆盖到碳纤维表面并与化学的结合方式提高碳纤维复合材料的界面粘结性能未被充分探讨^[81]。

本章利用磁控溅射沉积膜的结构特性，进一步结合聚多巴胺改性手段对碳纤维表面进行改性处理，通过碳纤维表面形态、化学结构以及浸润性能的变化，分析磁控溅射/聚多巴胺综合改性方式对碳纤维表面结构性能的影响，为后续探究碳纤维复合材料界面性能以及力学性能变化提供理论支持。

3.2 磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维表面改性

3.2.1 碳纤维的表面改性

3.2.1.1 碳纤维表面磁控溅射/聚多巴胺处理的工艺参数确定

磁控溅射/聚多巴胺碳纤维表面改性涉及磁控溅射和多巴胺两种改性手段，其中磁控溅射是此综合改性手段的基础，即通过磁控溅射的方法在碳纤维表面沉积碳膜层，在此基础上利用磁控溅射沉积碳膜的特殊结构与聚多巴胺构建成具有复合层结构的碳纤维表面。影响磁控溅射沉积碳膜结构的工艺参数有很多，如磁控溅射功率、时间、气体流量和距离等，但通过前期研究发现^[82]，磁控溅射沉积碳膜的厚度和磁控溅射表面的微结构对碳纤维复合材料的机械性能有重要影响。

同时考虑到聚多巴胺与磁控溅射沉积膜层的结合使用,因此选择磁控溅射时间和溅射功率为磁控溅射的工艺参数。聚多巴胺对碳纤维改性的目的是增加碳纤维表面活性官能团并与磁控溅射沉积膜在碳纤维表面形成复合膜层结构的重要工艺过程,因此多巴胺的聚合是另一个重要工艺参数。具体工艺参数如表 3-1 所示。

表 3-1 磁控溅射工艺参数及多巴胺改性参数试样编号

Table 3-1 Magnetron sputtering process parameters and dopamine modification parameters
Sample number

试样编号	沉积碳膜工艺条件		多巴胺改性条件
	溅射功率/W	溅射时间/min	改性时间/h
CF	0	0	0
CF-C ₃₀	250	30	0
CF-C ₃₀ -3h	250	30	3
CF-C ₃₀ -6h	250	30	6
CF-C ₃₀ -9h	250	30	9
CF-C ₃₀ -12h	250	20	12
CF-C ₃₀ -24h	250	30	24
CF-C ₁₅₀ -9h	150	30	9
CF-C ₃₅₀ -9h	350	30	9
CF-C ₄₅₀ -9h	450	30	9

3.2.2 磁控溅射/聚多巴胺改性的碳纤维的制备

(1) 碳纤维的预处理

将裁剪好的碳纤维单向布置于超声波清洗器中,用丙酮清洗 12 h,再分别使用无水乙醇和去离子水对碳纤维冲洗 3 次,以洗去溶剂和残留粘附的杂质,再使用去离子水清洗数次。最后,将洗涤后的碳纤维单向布置于鼓风电热干燥箱在 60 °C 烘干备用,对裁剪好的硅片同样进行如上操作。

(2) 磁控溅射碳纤维表面处理

使用 JGP-450A 型磁控溅射仪对碳纤维表面进行碳膜沉积处理。分别以碳纤维单向布和硅片为基材,将碳靶材安装在阴极板上。实验前将碳纤维单向布(或硅片)平行固定于平板上,将固定有基材的平板放置在基板支架下方,根据确定的磁控溅射工艺对基材进行处理。具体溅射条件为:溅射压强为 1.0 Pa,背底真空度 2×10^{-3} Pa,靶基距 4 cm,以高纯度氩气(99.99%)作为溅射气体,氩气流量为 20 mL/min,基片支架以 30 r/min 的速度旋转。经过磁控溅射后的样品统称

为 CF-C，按照表 3-1 将溅射功率和溅射时间不同的样品记为 CF-C_a（a 为时间或功率），对同样处理后的硅片记为 Si-C_a。

（3）聚多巴胺二次改性处理

将经磁控溅射处理后的碳纤维单向布（或硅片）再进行多巴胺聚合改性。配置 10 mM 的三（羟甲基）氨基甲烷缓冲液（Tris），然后加入数滴浓盐酸将 pH 调至 8.5 左右，将经磁控溅射改性后的碳纤维单向布（或硅片）放入 Tris-HCl 缓冲溶液中，然后将盐酸多巴胺按 2 g/L 加入缓冲溶液中，按固定时间在摇床上室温摇动处理。将经聚多巴胺沉积处理后的碳纤维单向布（或硅片）用去离子水清洗，以去除游离的多巴胺和聚多巴胺，将清洗后的碳纤维织物（或硅片）在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 小时，将经磁控溅射和聚多巴胺处理后的碳纤维（或硅片）样品统称为 CF-C-PDA，不同聚多巴胺改性时间的样品记为 CF-C_a-bh（b 为聚多巴胺聚合时间），对处理后的硅片记为 Si-C_a-bh。具体样品简记如上表 3-1 所示。

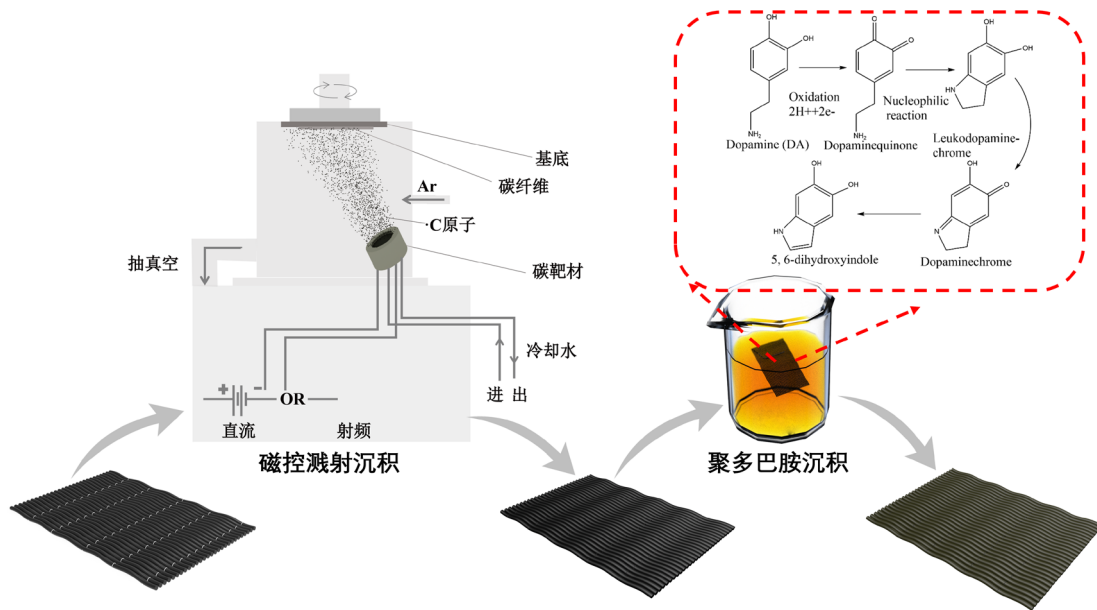


图 3-1 碳纤维表面改性流程及多巴胺聚合示意图

Figure 3-1 Surface modification of carbon fiber and dopamine polymerization

3.3 磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维的表征

3.3.1 碳纤维的微结构表征

图 3-2 展示了改性前后碳纤维的 XRD 谱图对比。改性前后的碳纤维均在 $2\theta=25^\circ$ 处呈现尖锐特征峰，对应石墨晶体（002）晶面，同时在 $2\theta=43^\circ$ 附近存在碳（111）晶面的弱衍射峰包。谱图中未出现其他衍射特征且（111）晶面衍射强度未发生显著变化，表明磁控溅射表面处理未引起碳纤维本体晶相结构的改变。但其在 25° 左右处（002）晶面的峰强度有微弱变化，三种碳纤维中，CF-C 在此

处的峰强度较大, CF-C-PDA 此处的峰强度最小。这是因为, 所选用的碳靶材的石墨化程度相对较高, 因此, 经磁控溅射后的碳纤维表面覆盖的碳膜, 使碳纤维石墨化程度稍有增加, 而 CF-C-PDA 在此处衍射峰的强度减弱, 这也说明碳纤维表面已被聚多巴胺包覆。

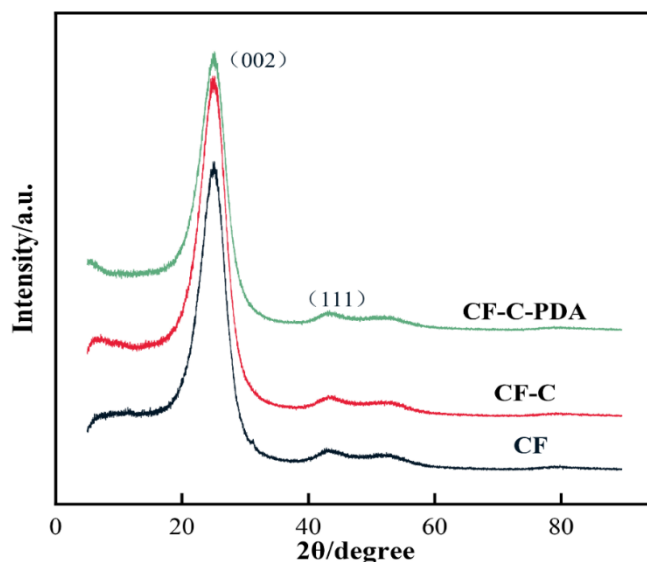


图 3-2 CF, CF-C 和 CF-C-PDA 的 XRD 谱图

Figure 3-2 XRD spectra of CF, CF-C and CF-C-PDA

3.3.2 碳纤维表面的化学结构分析

(1) 碳纤维的红外光谱分析

图 3-3 所示为改性前后碳纤维的表面红外光谱图。在 $2990-2658\text{ cm}^{-1}$ 处, 改性前后的碳纤维均存在两个相邻的峰, 这源于碳纤维的 C-H 伸缩振动峰。在 $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ 和 1620 cm^{-1} 附近都有 O-H 和 C=O 的吸收峰存在。但通过对比发现, 与未改性碳纤维相比, CF-C 的 O-H、C=O 以及 C-H 处的吸收峰均减弱, 而 CF-C-PDA 的 O-H、C=O 以及 C-H 的吸收峰增强。这是因为碳纤维经磁控溅射改性后, 表面被一层碳膜所覆盖所导致的。虽然膜材组成也为碳质材料, 但其靶材碳质结构与碳纤维的碳质结构存在差异, 特别是在 1246 cm^{-1} 处的 C-N 基团特征峰的变化更能说明这一变化。由于所用碳纤维的基体材料为聚丙烯腈, 因此, 未经改性的碳纤维在 1246 cm^{-1} 处有 C-N 基团的特征峰呈现。但由于溅射所用的碳靶是通过化学气相沉积的而得到的碳质材料, 因此 CF-C 表面不再呈现明显的 C-N 特征峰基本。而经磁控溅射/聚多巴胺改性后的 CF-C-PDA 在此处又呈现出 C-N 特征峰, 这表明聚多巴胺成功沉积在碳纤维表面。

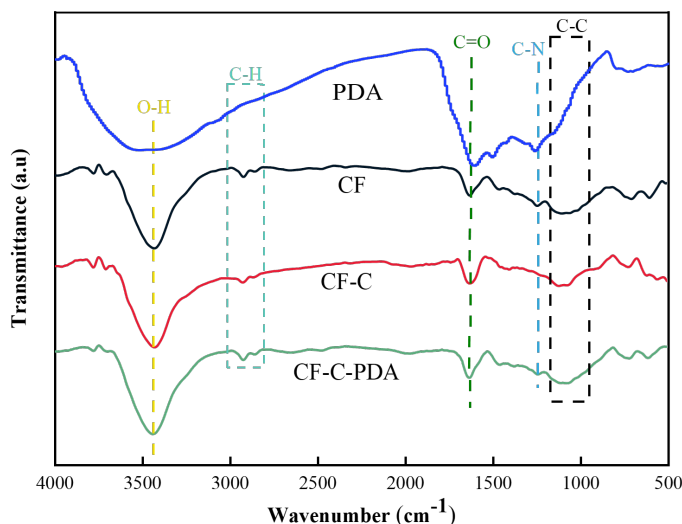


图 3-3 CF, CF-C 和 CF-C-PDA 的红外光谱图

Figure 3-3 FTIR spectra of CF, CF-C and CF-C-PDA

(2) 碳纤维表面的 XPS 分析

通过 XPS 进一步对碳纤维的表面化学结构进行分析。通过图 3-4 所示的碳纤维表面的 XPS 图谱和元素含量可以看出, 改性前后的 CF 中都含有碳、氮、氧三种元素, 但其含量有较大差别。三种碳纤维中, 未改性碳纤维的碳元素含量最少, 经磁控溅射处理后, CF-C 中碳元素的含量有一定幅度的增加, 这是由于磁控溅射沉积碳膜对碳纤维形成了表面包覆, 这与红外光谱的分析结果一致。未经改性碳纤维中的 N 元素含量明显高于其他文献中 N 元素含量, 这是由于在碳纤维洗涤过程中未完全被处理的表面浆剂所造成的, CF-C-PDA 中氮元素含量较仅 CF-C 有一定提升, 这是聚多巴胺沉积碳纤维表面引入的。图 3-5 为碳纤维表面 C1s 峰和 N1s 峰拟合曲线, 通过 C1s 分峰拟合也可发现, 碳纤维及 CF-C 表面的 C1s 拟合峰均为 C-C (284.8 eV)、C-O (286.2 eV)、C-N (285.5 eV) 和 O-C=O (289.2 eV)。对比发现, CF-C 的 C-O 拟合峰强度明显减小, 因为碳纤维表面 C-O 的存在主要由环氧上浆剂的存在所引起的, 而在 287.8 eV 出现的 C=O 与磁控溅射带来的结合氧有关, 在经过多巴胺处理后几乎消失。CF-C-PDA 除具有以上四个拟合峰外, 其在 285.5 eV 处的 C-N 峰明显增强, 这一现象可归因于多巴胺分子通过共聚反应引入的氨基 (-NH₂) 基团, 这一结果进一步证实了多巴胺成功参与了共聚反应, 并在材料表面或结构中引入了含氮官能团。在 N1s 分峰中, 发现未经改性碳纤维有 -NH₂ 和 -NH- 两个子峰, 其存在主要来源于碳纤维表面浆剂的存在, 而碳纤维经磁控溅射处理后, 其结合能峰强度以及宽度都有明显下降, 印证了前文中 N 元素过高的原因。经磁控溅射/聚多巴胺改性后的碳纤维的 N1s 光谱的峰拟合出现在结合能处三个峰, 分别属于聚多巴胺及多巴胺提供的醌单体产生的, 这进一步证明了, 多巴胺在碳纤维表面通过氧化自聚合反应形成聚多巴胺涂层。

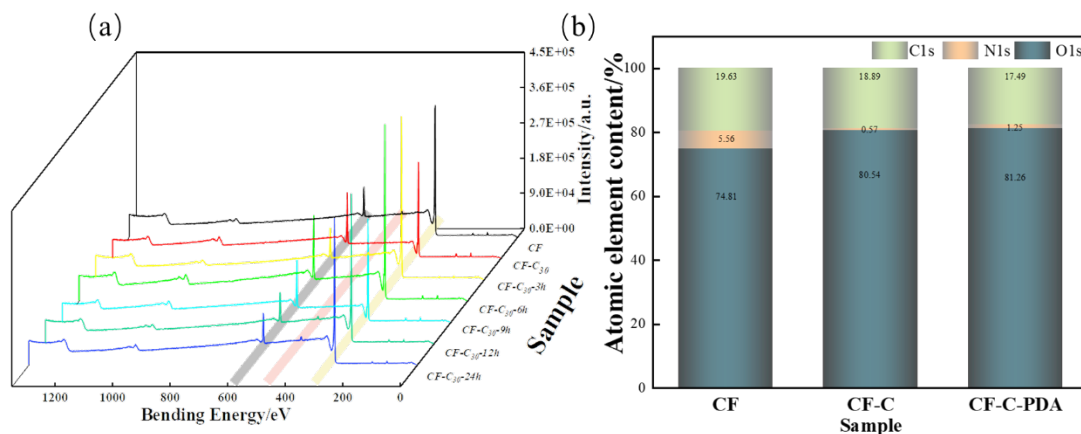


图 3-4 碳纤维表面的 XPS 图谱和元素含量

(a)碳纤维表面 XPS 全谱图; (b)碳纤维表面元素含量

Figure 3-4 XPS patterns and elemental content of carbon fiber surfaces

(a) XPS full spectrum of carbon fiber surface; (b) Elemental content of carbon fiber surface

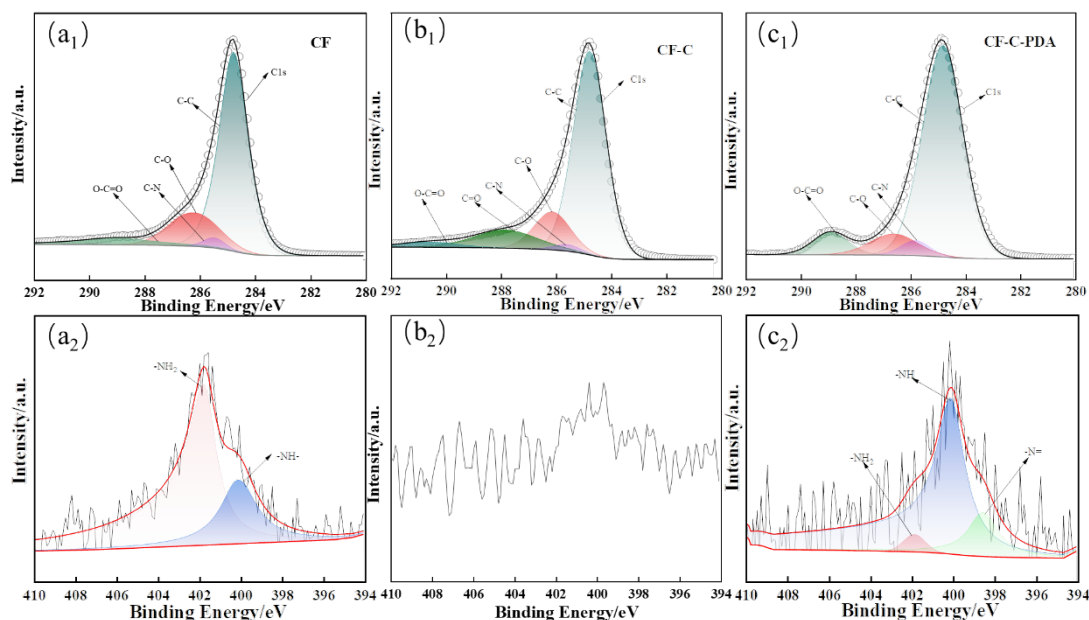


图 3-5 碳纤维表面 C1s 峰和 N1s 峰拟合曲线

(a1)(a2)为 CF 的 C1s 峰和 N1s 峰拟合曲线; (b1)(b2)为 CF-C 的 C1s 峰和 N1s 峰拟合曲线;

(c1)(c2)为 CF-C-PDA 的 C1s 峰和 N1s 峰拟合曲线

Figure 3-5 (a1) (a2) are the fitted curves of C1s peak and N1s peak of carbon fiber; (b1),(b2) are the fitted curves of C1s peak and N1s peak of CF-C; (c1) (c2) are the fitted curves of C1s peak and N1s peak of CF-C-PDA

(3) 碳纤维的 EDS 分析

采用 EDS 系统对碳纤维脆断截面的元素分布进行表征, 图 3-6 所示为改性前后碳纤维截面及元素分布图, 表 3-2 所示为碳纤维截面元素含量。通过对比发现 CF-C 截面的 N 元素和 O 元素均有所减少, 而 C 元素含量增加, 进一步验证了磁控溅射碳膜对碳纤维的覆盖现象。CF-C-PDA 截面的 O 元素和 N 元素分布

更显著且含量增加，表明聚多巴胺已成功聚合并均匀分布于碳纤维表面。

表 3-2 改性前后碳纤维截面元素含量

Table 3-2 Elemental composition of carbon fiber cross-sections before and after modification				
元素	C/wt%	O/wt%	N/wt%	总量/wt%
CF	93.83	3.62	2.55	100
CF-C	94.92	3.27	1.81	100
CF-C-PDA	90.58	6.58	2.84	100

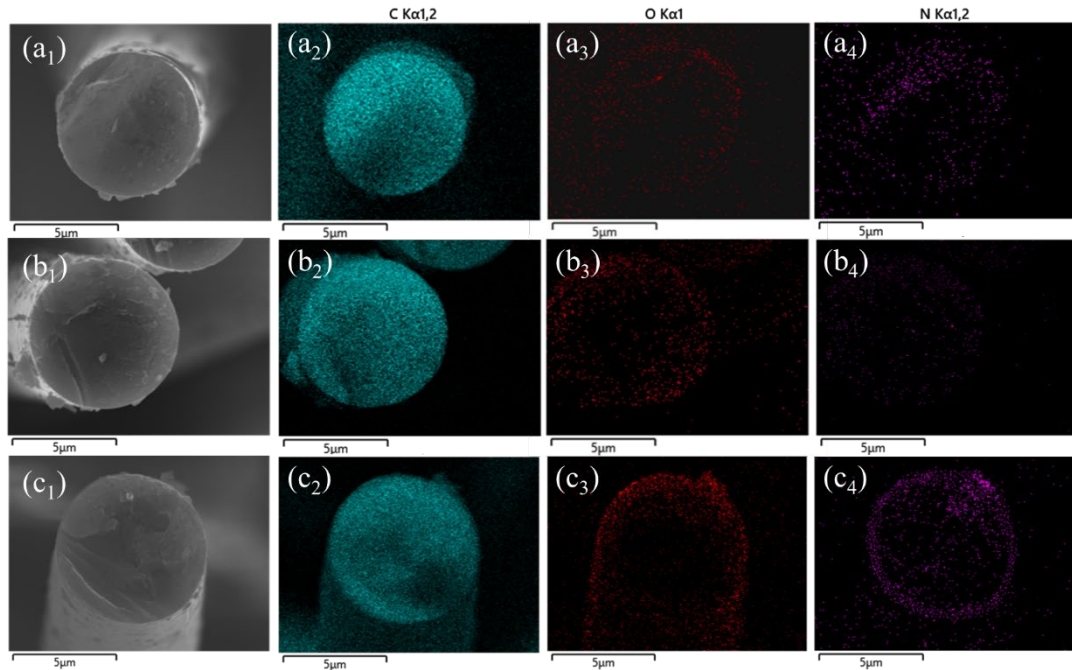


图 3-6 改性前后碳纤维截面元素分布图

(a1)-(a4)CF; (b1)-(b4)CF-C; (c1)-(c4)CF-C-PDA

Figure 3-6 Element distribution of carbon fiber cross-section before and after modification

(a1)-(a4) CF; (b1)-(b4) CF-C; (c1)-(c4) CF-C-PDA

3.3.3 碳纤维的表面形貌分析

图 3-7 所示为碳纤维的表面形态 SEM 图。对于未处理的碳纤维(图 3-7(a))，表面干净光滑，有部分窄而浅的纵向凹槽，CF-C 表面被具有颗粒感的膜层所覆盖(图 3-7 (b))，图 3-7 (c-i) 为不同磁控溅射/聚多巴胺改性工艺条件下的碳纤维表面形态，CF-C-PDA 的表面均仍有膜层覆盖，但其颗粒感减弱，有附着物粘附在纤维表面。当采用相同多巴胺聚合工艺但不同磁控溅射功率改性后，碳纤维的表面形态会随着磁控溅射功率的增加其表面附着物的聚集形态增强。经相同磁控溅射工艺不同多巴胺聚合工艺改性后，碳纤维的表面形态会随着多巴胺聚合时间的增加其表面附着物的现象明显，如经 24 h 多巴胺聚合后的碳纤维表面有明显的颗粒状附着物存在，但其膜形态结构有所减弱。

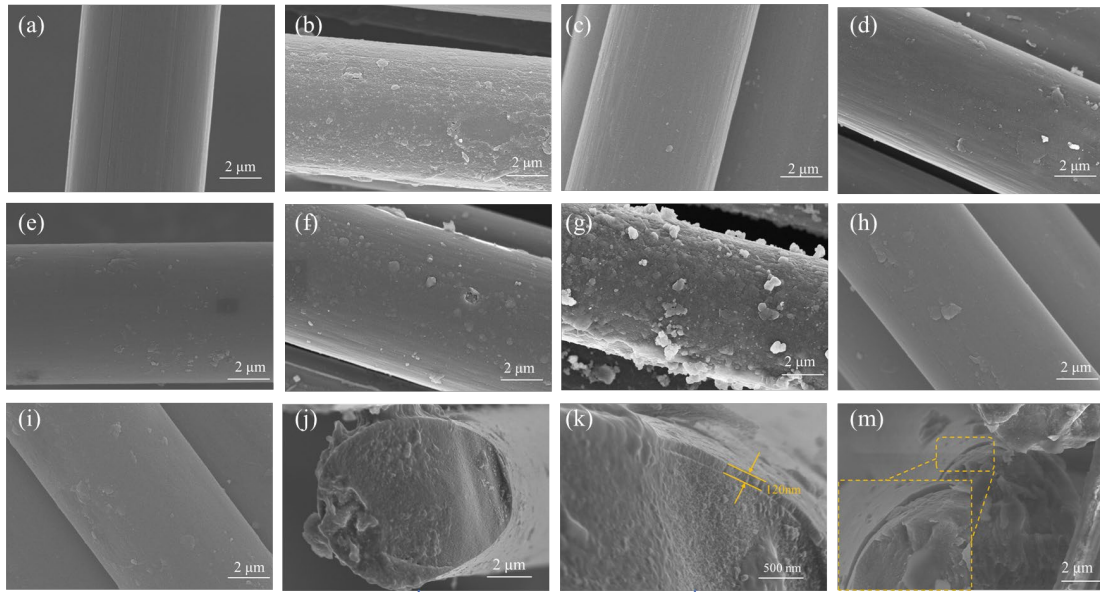


图 3-7 碳纤维表面及截面形态 SEM 图

(a)(b)为 CF 和 CF-C30 的表面；(c)-(g)聚多巴胺改性时间为 3 h-24 h 后 CF 的表面；(h)CF-C350-9h 的表面；(i)CF-C450-9h 的表面；(j)(k)CF-C30 的截面；(m)CF-C30-9h 的截面

Figure 3-7 SEM images of the surface and cross section of carbon fiber

(a)(b) Surfaces of CF and CF-C30; (c)-(g) The surface of CF after 3 h-24 h polydopamine modification; (h) Surface of CF-C350-9h; (i) The surface of CF-C450-9h; (j)(k) Cross-section of CF-C30; (m) Cross section of CF-C30-9h

为了进一步分析改性方式对碳纤维表面形态结构的影响,对相同改性条件下硅片上沉积碳膜和不同多巴胺改性处理时间参数的形态结构进行表征。沉积在碳纤维表面的磁控溅射碳膜具有典型的柱状粒子堆积结构(图 3-7 (k)),硅片上沉积的碳膜与其具有相同的截面形态(图 3-8 (i))。通过图 3-8 (a)可观察到,沉积在硅片上的碳膜是由粒子尺寸在纳米级的碳粒子聚集组合而成且表面具有明显的微裂纹结构。经磁控溅射/聚多巴胺改性后的碳纤维表面仍保留均匀的粒子聚集岛结构(图 3-7 (b-h)),但岛结构之间的微裂纹消失,形成了较均匀的岛分布状态。经磁控溅射/聚多巴胺改性后的碳膜,截面的典型柱状结构消失,呈现以粒子均匀分布悬浮状堆积的类“砖-泥”间隔排列结构且经聚多巴胺改性后的沉积碳膜截面厚度有明显增加。其中可以清晰观察到,随着多巴胺改性时间的增加,表面形态逐步发生变化。多巴胺改性时间为 3h 时,表面颗粒感有所减弱,但仍能观察到部分微裂纹和岛状堆积结构。改性时间延长至 6h 后,表面微裂纹基本消失,颗粒岛状结构被部分分解,形成较为均匀的片状膜层。进一步延长改性时间至 9h,颗粒岛状结构被完全分解为均匀的“砖-泥”间隔排列的片状结构,表面改性效果达到较佳状态。当延长改性时间为 12 h 至 24 h,表面膜层厚度虽进一步增加,但局部出现堆积现象,多巴胺聚合产生更多的团聚颗粒,膜层均匀性

略有下降。整体来看，随着多巴胺改性时间的延长，表面逐渐由颗粒堆积结构转变为均匀的片状膜层，微裂纹完全消失，表面形态更加致密和平整。这种表面形态的变化表明，磁控溅射结合多巴胺改性能够显著改善表面的形态结构且多巴胺改性时间对最终表面形态具有重要调控作用。

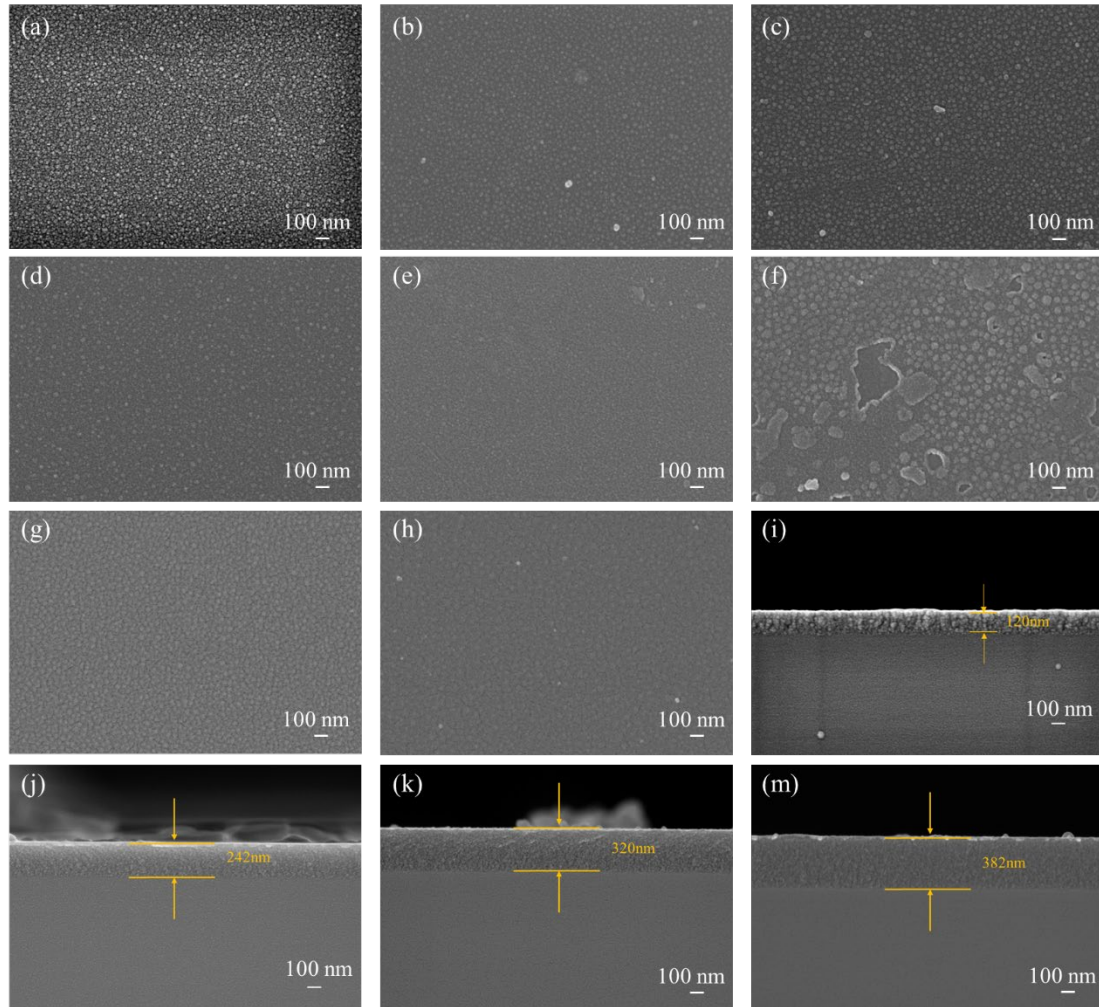


图 3-8 硅片表面及截面形态 SEM 图

(a)为 Si-C30 的表面；(b)-(f)聚多巴胺改性时间为 3 h-24 h 后硅片的表面；(g)Si-C350-9h 的表面；(h)Si-C450-9h 的表面；(i)Si-C30 的截面；(j)Si-C30-9h 的截面；(k)Si-C350-9h 的截面；(m)Si-C450-9h 的截面

Figure 3-8 SEM image of surface and section morphology of silicon wafer

(a) The surface of Si-C30; (b)-(f) The surface of the silicon wafer after the polydopamine modification time is 3h-24h; (g) The surface of Si-C350-9h; (h) The surface of Si-C450-9h; (i) Cross-section of Si-C30; (j) Cross-section of Si-C30-9h; (k) Cross-section of Si-C350-9h; (m) Cross-section of Si-C450-9h

图 3-9 所示为碳纤维表面改性原理示意图，磁控溅射沉积碳膜是由聚集的碳粒子堆积成核聚集形成的膜结构，因此不但表面具有微裂纹形态且膜层内部粒子间也有一定孔隙存在。因此，CF-C 再经聚多巴胺改性时，多巴胺以及聚多巴胺

通过碳膜表面的微裂纹渗入堆积的碳粒子孔隙间，破坏了磁控溅射沉积碳膜连续结构，将聚集的碳粒子堆积膜层分解成核结构和岛结构，并在聚多巴胺广谱粘附作用下形成连续的片状膜层结构，分解的碳粒子岛结构（或核结构）与聚多巴胺间形成了类“砖-泥”结构。

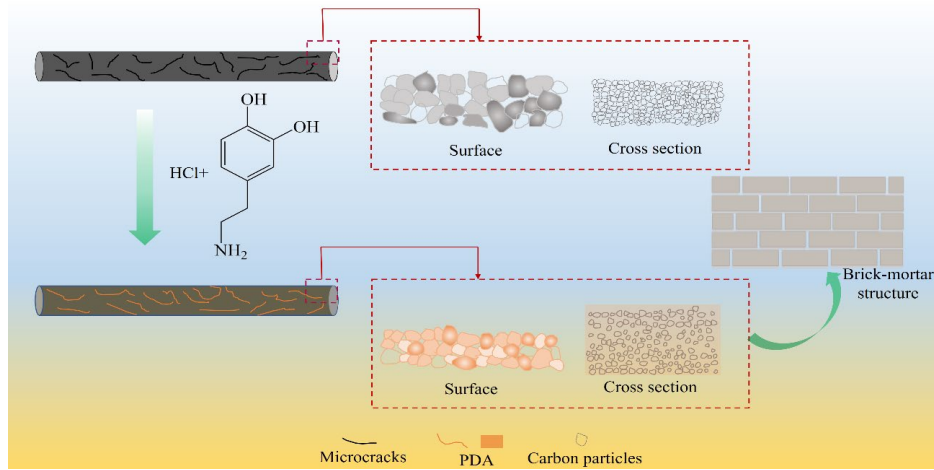


图 3-9 碳纤维表面改性原理示意图

Figure 3-9 Schematic diagram of surface modification of carbon fiber

利用原子力显微镜进一步表征不同改性条件下碳纤维的表面形态。图 3-10 为碳纤维原子力显微镜测试所得的部分图示，其中未改性的碳纤维表面光滑，有细微的沟槽，其表面的算数平均粗糙度 R_a 为 10.7 nm。CF-C 的表面有明显的凹凸起伏颗粒状结构存在，粗糙度较未改性前有明显增加，算数平均粗糙度 R_a 达到 11.3 nm。而 CF-C-PDA，表面呈现为连续的片状堆积结构，表面平均粗糙度 R_a 值为 16.6 nm，较未改性碳纤维的 R_a 增加了 55.14%，与 SEM 图中表现的结果相符，而碳纤维表面粗糙度的增加有利于增强体和基体之间的机械啮合。

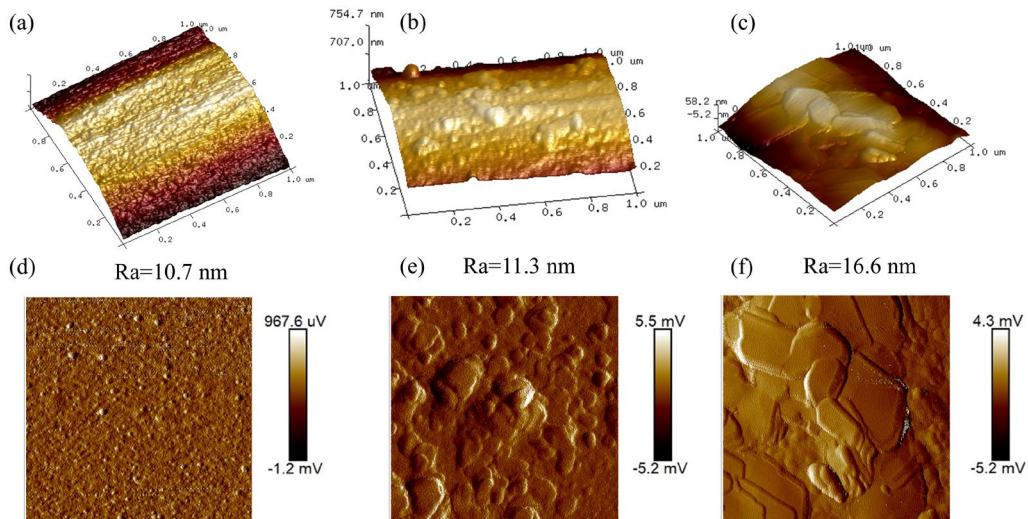


图 3-10 碳纤维表面改性前后的 AFM 表征 ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

(a)(d)CF; (b)(e)CF-C; (c)(f)CF-C-PDA

Figure 3-10 AFM characterization of carbon fibers pre- and post-surface modification($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

(a) (d) CF; (b) (e) CF-C; (c) (f) CF-C-PDA

3.3.4 浸润性分析

碳纤维-树脂体系的跨尺度载荷传递效率本质上受控于界面润湿热力学与动力学双重机制,高表面自由能可以增加纤维与树脂之间的润湿性从而获得更好的界面性能。表 3-3 所示为改性前后碳纤维表面接触角及表面能,通过对碳纤维表面改性前后动态接触角的变化分析(图 3-11 (a)),可以清晰地观察到不同处理条件对表面润湿性的影响。未处理碳纤维的动态接触角为 85.05° (水)和 63.48° (乙二醇),表明其表面光滑且疏水性较强,表面能仅为 25.36 mJ/m^2 。CF-C 的接触角分别下降至 68.74° 和 56.98° ,表面能提升至 33.93 mJ/m^2 。磁控溅射改性属于物理方法,其作用机制主要是通过物理沉积改变表面形貌和结构,而并未在碳纤维表面引入极性基团,其表面浸润性的变化源于碳膜表面的颗粒堆积结构和微裂纹。

CF-C-PDA 中除 CF-C_{150-9h} 的表面能略小于 CF-C₃₀,其他均较未改性的碳纤维和 CF-C 的表面能均有所增强,特别是极性分量得到较大提高,而色散分量有所减少与改性方法有关,磁控溅射/聚多巴胺表面改性是物理化学结合的方法,除对碳纤维的表面粗糙度产生影响外还引入了酚羟基和胺基等极性基团,增强了表面活性,但聚多巴胺粘附层的形成,也对磁控溅射沉积碳膜的表面微裂纹结构产生了消极影响,使其色散分量有所减少。经不同磁控溅射功率改性过的 CF-C-PDA 随着磁控溅射功率的增大碳纤维的表面能先增大后减小,当磁控溅射功率不同时,磁控溅射沉积碳膜的粒径尺寸有所不同,当磁控溅射功率较小时,多巴胺的聚合改性处理减弱了磁控溅射对碳纤维表面结构的影响,从而使碳纤维表面能略低于 CF-C,碳膜中的沉积粒子会随着磁控溅射功率的增加而增大,对后续聚多巴胺改性效果也有一定影响。

当采用相同磁控溅射工艺基础上,随着多巴胺改性时间的增加,碳纤维表面的动态接触角逐步下降,表面能呈现出先增加后减小的趋势。CF-C_{30-3h} 的接触角分别为 58.27° (水)和 56.48° (乙二醇),表面能增加至 49.26 mJ/m^2 ,说明聚多巴胺在表面初步沉积,填充了部分微裂纹并引入极性基团。CF-C_{30-6h} 和 CF-C_{30-9h},接触角进一步下降,分别达到 54.01° 和 31.19° 、 43.46° 和 28.31° ,表面能分别为 45.62 mJ/m^2 和 56.45 mJ/m^2 ,表明聚多巴胺膜层逐步增厚,表面极性基团显著增加,润湿性达到最佳状态。特别是在多巴胺处理时间为 9 h 时,表面能达到最大值,较未改性碳纤维提升 122.59%,显示出多巴胺改性对表面极性和润湿性的显著提升。然而,CF-C_{30-12h} 和 CF-C_{30-24h} 的接触角略有回升,表面能降低至 46.28 mJ/m^2 和 43.86 mJ/m^2 。这可能是由于聚多巴胺过度沉积形成厚膜,导致部分极性基团被覆盖,同时表面膜层的均匀性下降,影响了润湿性。结合表面形貌的变化可知,适中的多巴胺改性时间(如 9 h)能够有效平衡膜层厚度和极性

基团暴露，显著提高表面润湿性和表面能。

表 3-3 不同纤维的接触角及表面能

Table 3-3 Contact angle and surface energy of different fibers

编号	去离子中 接触角(°)	乙二醇中 接触角(°)	γ^p (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	表面能 (mJ/m ²)
CF	85.05	63.48	7.62	17.74	25.36
CF-C ₃₀	68.74	56.98	26.57	7.36	33.93
CF-C ₁₅₀ -9h	72.45	58.67	21.58	9.08	30.66
CF-C ₃₀ -9h	43.46	28.31	49.12	7.33	56.45
CF-C ₃₅₀ -9h	60.46	38.71	25.99	14.50	40.49
CF-C ₄₅₀ -9h	67.21	55.48	27.96	7.30	35.26
CF-C ₃₀ -3h	58.27	56.48	47.46	1.80	49.26
CF-C ₃₀ -6h	54.01	31.19	32.01	13.61	45.62
CF-C ₃₀ -12h	55.49	44.45	39.91	6.37	46.28
CF-C ₃₀ -24h	60.18	53.58	39.91	6.37	43.86

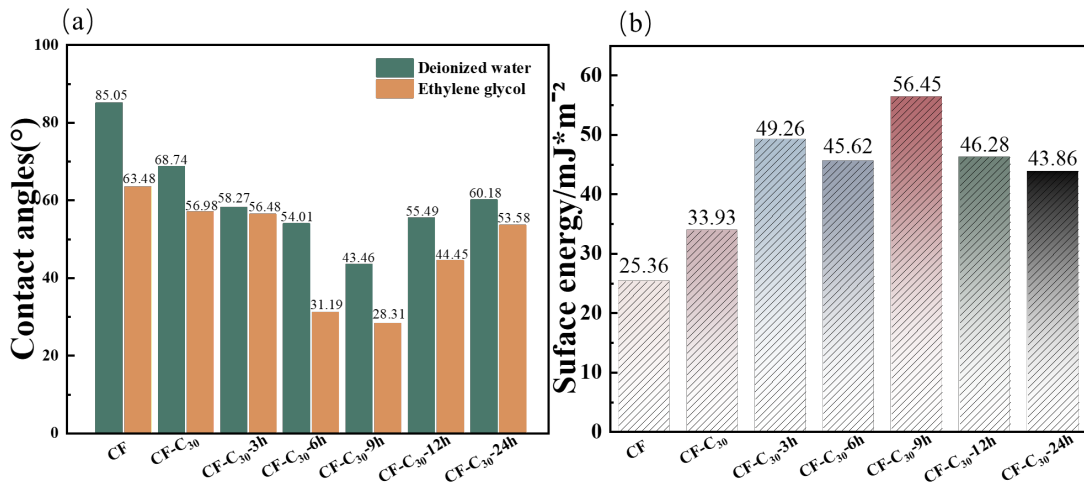


图 3-11 碳纤维在水和乙二醇中的接触角及表面能

(a)碳纤维的表面接触角；(b)碳纤维的表面能

Figure 3-11 Contact angles and surface energy of carbon fibers in water and ethylene glycol

(a) Surface contact angles of carbon fibers; (b) Surface energy of carbon fibers

3.4 本章小结

受珍珠层“砖-泥”结构的启发，利用磁控溅射沉积膜结构特点，结合聚多巴胺粘附特性在碳纤维表面构建一种具有复合特性的层结构通过 XRD、FTIR、XPS、SEM 和 AFM 等多种表征手段，对改性前后的碳纤维进行表征，证明磁控溅射/聚多巴胺改性对碳纤维表面的修饰作用，同时再通过对改性前后碳纤维表面能的测试分析磁控溅射/聚多巴胺改性对碳纤维表面性能的影响，具体结论如下：

(1) 通过聚多巴胺二次改性处理后，磁控溅射沉积碳膜层厚度增加，原来

的典型柱状结构形成了均匀的类“砖-泥”结构，且经聚多巴胺二次改性处理后的碳纤维表面的为裂纹结构消失，由颗粒堆积结构转变为均匀的片状膜层，通过 XRD、FTIR、SEM 和 AFM 等多种表征证实了聚多巴胺成功附着于碳纤维表面。经磁控溅射/聚多巴胺改性后，碳纤维表面引入了酚羟基和胺基等官能团，且使碳纤维表面粗糙度增大，改性后碳纤维截面的 N 和 O 元素含量增加，表明聚多巴胺均匀分布于表面。

（2）磁控溅射/聚多巴胺改性显著提高了碳纤维的表面能，当多巴胺聚合工艺固定时，碳纤维的表面能随着磁控溅射功率的增大先增大后减小，当磁控溅射功率不同时，磁控溅射沉积碳膜的粒径尺寸有所不同，对后续聚多巴胺改性效果有一定影响。随着多巴胺改性时间的增加，表面能呈现先增加后减小的趋势，最佳改性时间为 9 h，表面能较未改性碳纤维提升了 122.59%。然而，过长的改性时间（如 12 h 和 24 h）会导致 PDA 过度沉积，降低表面均匀性和润湿性。

第4章 磁控溅射/聚多巴胺改性对碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响

4.1 引言

当复合材料承受外部载荷时,优化的界面结构能够实现载荷从基体相向增强相的高效转移,成为构筑高性能复合材料体系的关键要素。这种结构设计不仅优化了载荷传递路径,同时显著降低应力集中系数,有效抑制界面微裂纹的萌生与扩展,从而避免复合材料在界面区域发生分层失效。碳纤维凭借其卓越的比强度和模量特性,与基体间的协同作用使其在承载过程中充分发挥增强效应。碳纤维力学性能突出,由其制备的碳纤维复合材料在制造业中占据重要位置。但碳纤维固有的光滑惰性石墨结构使其表面活性基团数量有限,导致与基体树脂之间的润湿性和结合力较差,这种界面弱结合限制了碳纤维增强复合材料的综合性能,从而限制了碳纤维增强复合材料的应用。因此,如何有效提升碳纤维复合材料的界面性能成为其研究发展中亟待解决的问题。

碳纤维表面改性是目前改善碳纤维与树脂基体间界面性能的最常用手段之一,如通过物理或化学方法在碳纤维表面引入特定基团、大分子结构或无机粒子。其中利用技术手段在碳纤维表面构建仿贝壳珍珠层结构就是研究热点之一,珍珠层是一种规则的三维砖瓦结构,由生物聚合物结合的无机材料组成,是具有高强度和高韧性的一个很好的例子。珍珠层结构中二维文石碳酸钙薄片的“砖”起着高强度的作用,而柔软的有机“砂浆”起着介质的作用,允许“砖”之间滑动。这种由提供裂纹偏转的硬段组成的纳米/微结构,同时与能量耗散相配合,可以使复合材料的性能远远超过单一组分的简单组合,赋予材料优异的强度和韧性。磁控溅射沉积碳膜层有别于其他膜结构,是由粒径尺寸为纳米级的沉积粒子组成,且膜层表面有微裂纹结构,通过前期研究发现^[81, 82],碳纤维在磁控溅射改性后,其表面形成均匀且致密的粒子薄膜,沉积的碳粒子膜不但与碳纤维表面有良好的附着点,还可以改善碳纤维本身机械性能,提高碳纤维表面粗糙度和表面能。因此拟用磁控溅射沉积膜的特殊结构并通过多巴胺的二次改性方式在碳纤维表面构建具有类似“砖-泥”的仿生层结构,以第3章中的制备的束状碳纤维为基础,按照不同测试标准的要求制备并测试束状碳纤维复合材料的剪切强度、横向拉伸强度、弯曲强度和拉伸强度。通过对碳纤维复合材料机械性能测试,探讨磁控溅射/聚多巴胺改性手段以及改性方式对碳纤维复合材料界面及机械性能的影响。

但在实际工程应用中,碳纤维增强体通常以机织物、编织布等织物形式作为承载骨架,而最终复合材料多通过层压工艺加工成型为层合板结构。由于其结构特点,复合材料的破坏行为,会以多种损伤模式并相互耦合的方式扩展,以碳纤维单向布织物为增强体结构制备层压碳纤维复合材料,分析改性方法对层合板形式的碳纤维复合材料机械性能和损伤形式的影响。

4.2 碳纤维复合材料的制备

(1) 束状碳纤维复合材料的制备

参照 ISO527-3-2018 标准,以束状碳纤维为增强体,环氧树脂为基体,以类注塑的方式制备碳纤维复合材料。首先将碳纤维放置于自制的厚度为 1 mm 的两块聚四氟乙烯板模具间,并使用双面胶固定碳纤维,避免复合成型时碳纤维发生移动,然后将经过真空抽气处理的混合环氧树脂注入模具中,室温下固化 48 h。其中混合环氧树脂中的树脂与固化剂的质量比为 100:27。其尺寸及实物图如图 4-1 所示,所制得的碳纤维环氧树脂复合材料中碳纤维质量百分比约为 3.5%。将未改性碳纤维、仅磁控溅射和磁控溅射/聚多巴胺联合改性制得的复合材料命名为 CF/EP、CF-C/EP 和 CF-C-PDA/EP,其中不同磁控溅射参数和聚多巴胺改性时间改性的碳纤维复合材料仍以 CF-C_a-b_h(a 为时间或功率,b 为聚多巴胺聚合时间)命名。

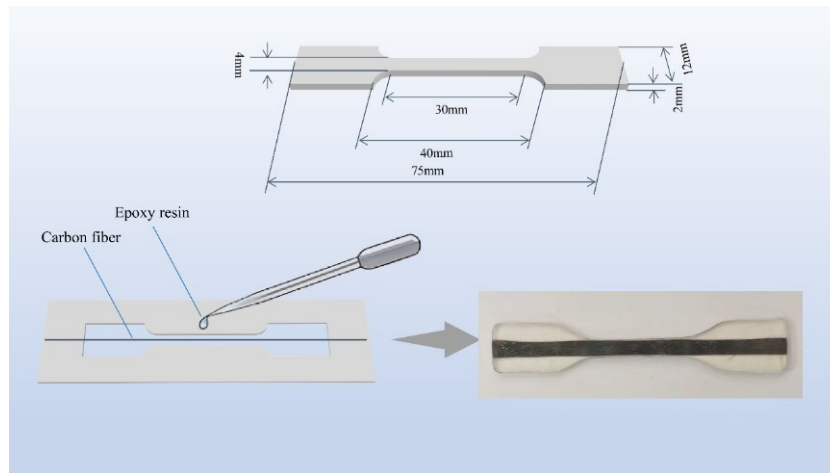


图 4-1 碳纤维环氧树脂复合材料试样尺寸及实物图

Figure 4-1 Dimensions and photographs of carbon fiber/epoxy composite specimens

(2) 层压碳纤维复合材料的制备

以单向碳纤维织物为增强体结构制备层压碳纤维复合材料,其中以不同聚多巴胺改性工艺处理后的碳纤维单向布为改性研究对象,层压板铺层层数为五层,铺层角度为平行铺层。采用真空辅助成型工艺制备层压复合材料,如图 4-2 所示,在铺层完成后对装置进行气密性检查,按上述方法对树脂混合后真空消泡,并使用真空泵对真空袋抽滤,封闭阀门后保压真空袋装置在常温下固化成型,制得的

复合材料中纤维含量约占 65%，固化后，开启模具，然后用切割机进行切样。将未改性碳纤维、仅磁控溅射和磁控溅射/聚多巴胺联合改性制得的层压碳纤维复合材料命名为 LCF/EP、LCF-C/EP 和 LCF-C-PDA/EP，其中不同磁控溅射参数和聚多巴胺改性时间改性的层压碳纤维复合材料仍以 LCF-C_a-b_h（a 为时间或功率，b 为聚多巴胺聚合时间）命名。

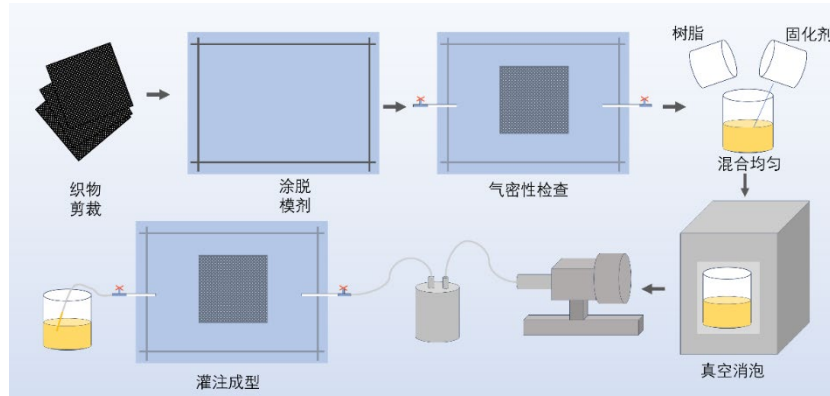


图 4-2 层压碳纤维复合材料制备流程

Figure 4-2 Fabrication process of laminated carbon fiber reinforced polymer composites

4.3 碳纤维/环氧树脂复合材料机械性能分析

4.3.1 束状碳纤维复合材料机械性能分析

4.3.1.1 面内剪切强度

由于本测试过程中，所有碳纤维复合材料在剪切测试过程中试样仅呈现塑性扭转变形而未发生断裂失效，基于材料剪切屈服判据，实验选取 5%剪应变范围内的峰值剪切载荷作为试样的承载极限，并参照公式 2-4 进行剪切强度计算。该数据处理方法既符合弹塑性变形阶段的力学响应特征，又避免了试样损伤对测试结果的干扰。图 4-3 (a) (b) 所示为碳纤维复合材料的剪切强度，所有 CF-C-PDA/EP 的剪切强度均大于 CF/EP 和 CF-C/EP，最小也提升了 32.85%。其中 CF-C₃₀-9h 的剪切强度最大，较 CF/EP 的剪切强度提高了 56.90%。

当聚多巴胺改性条件相同情况下，CF-C-PDA/EP 的剪切强度随着磁控溅射功率的增加，剪切强度先增大后减小，在 250 W 条件下达到最高值。当磁控溅射功率不大于 250 W 时，通过前文浸润性研究发现磁控溅射功率的提升可显著提高碳纤维表面能，这种能量梯度变化有效促进了树脂基体在纤维表面的润湿铺展，但随着磁控溅射功率的继续增大，碳纤维的表面能开始下降，影响了树脂基体对碳纤维的浸润，但磁控溅射功率的增大也会使得磁控溅射沉积碳膜中碳粒子的尺寸改变，合适的界面层结构强度也有利于界面中应力的传递。因此，磁控溅射的改性工艺相同而多巴胺聚合改性时间不同时，当聚合时间不超过 9 h 时，经 CF-C-PDA/EP 的剪切强度随多巴胺聚合改性时间的延长而增大，当聚合时间为 12 h

和 24 h 时, CF-C-PDA/EP 的剪切强度相差不大。

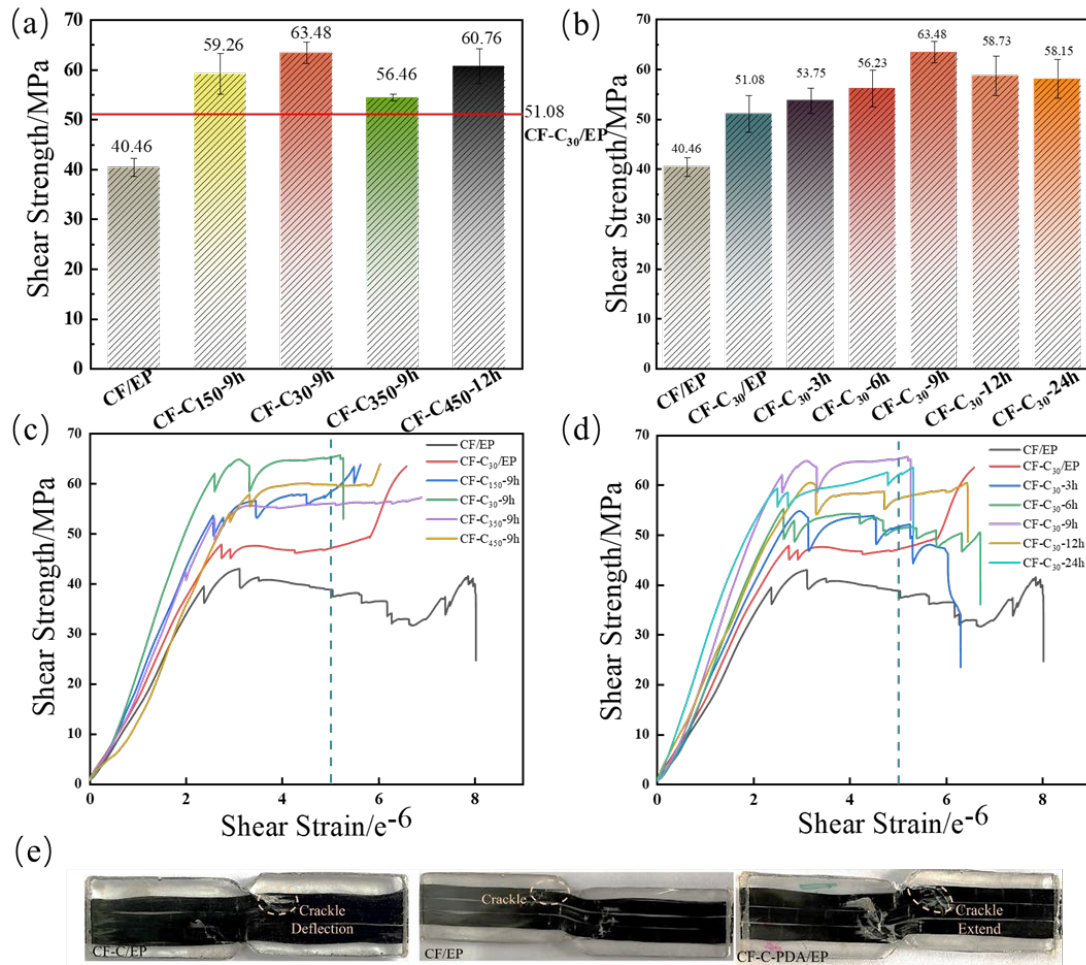


图 4-3 碳纤维复合材料剪切强度、应力-应变曲线及损伤后形态

(a)(b)不同改性工艺碳纤维的复合材料剪切强度; (c)(d)不同改性工艺碳纤维的复合材料剪切应力-应变曲线; (e)碳纤维复合材料剪切损伤后形态

Figure 4-3 Shear strength, stress-strain curve and damaged morphology of carbon fiber composites (a) (b) Shear strength of carbon fiber composites with different modification processes; (b) (d) Shear stress-strain curves of carbon fiber composites with different modification processes; (e) Morphology of carbon fiber composites after shear damage

随着剪切载荷的持续增大, 载荷和裂纹会传递到碳纤维与树脂界面, 由于 CF-C-PDA/EP 具有复合的界面层结构, 载荷和裂纹在界面处会发生偏转和扩展, 从而有效阻止了裂纹的快速扩展和界面失效, 聚多巴胺的粘附性能对碳膜的沉积结构稳定性起到了重要作用, 表面粗糙度的增加以及表面极性官能团 (如酚羟基和胺基) 的引入, 除了物理机械嵌合作用外, 复合界面层结上的极性基团还与树脂基体发生了化学反应, 形成了稳定的化学键结, 同步进行物理-化学耦合作用, 形成兼具强键合与应力缓冲特性的梯度过渡层, 因此在施加剪切载荷时, 裂纹的出现被有效延缓, 其扩展路径被扭转。因此, 在面内剪切载荷作用下, CF-C-PDA/EP 表现出了较为明显的应力屈服现象, 延缓了材料的剪切损伤进程, 提升

了其力学性能和界面稳定性。

4.3.1.2 横向纤维拉伸强度测试

复合材料的 TFBT 可作为评估纤维/树脂界面粘结质量的力学指标，这种测试方法通过纤维与基体间的应力传递效率分析，能够定量反映界面结合状态的优劣程度，为界面优化提供数据支撑。图 4-4 所示为改性前后的 TFBT 强度，CF-C/EP 的 TFBT 强度较 CF/EP 的仅增加了 5.85%，而 CF-C-PDA/EP 的 TFBT 强度较 CF/EP 增强明显，其中最小增加了 8.38%，最大增加了 55.41%。

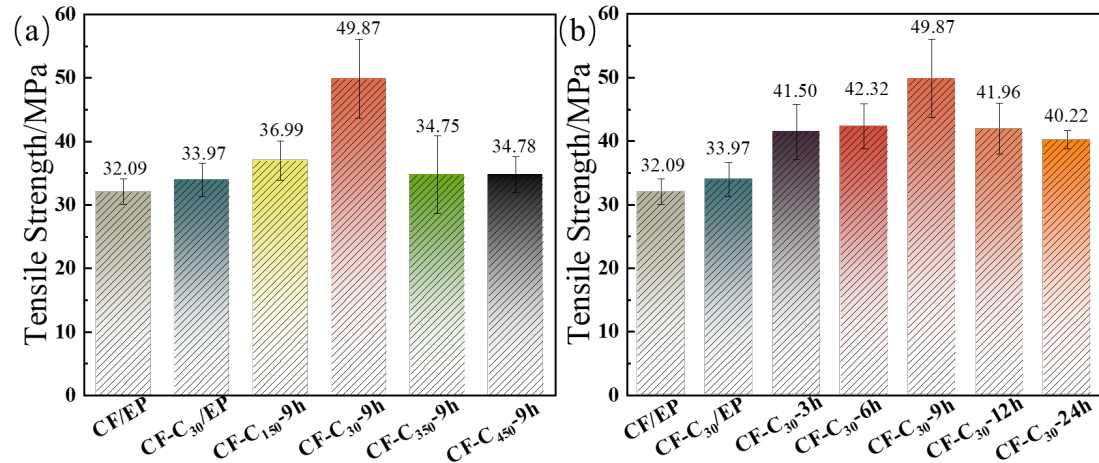


图 4-4 横向纤维拉伸强度

(a)不同磁控溅射工艺碳纤维的 TFBT 强度；(b)不同聚多巴胺工艺碳纤维的 TFBT 强度

Figure 4-4 TFBT strength

(a) TFBT strength of composites with carbon fibers treated by different magnetron sputtering processes; (b) TFBT strength of composites with carbon fibers treated by different polydopamine processes

随着聚多巴胺改性时间的延长，TFBT 强度逐步提升。CF-C₃₀-6h 复合材料的拉伸强度进一步上升至 42.32 MPa，显示出随着聚多巴胺沉积量的增加，界面结合性能得到进一步增强。当聚多巴胺处理时间为 9 h 时，达到 49.87 MPa，此时为改性条件下的最高值，9 h 的改性时间足够使聚多巴胺在碳纤维表面形成均匀的膜层，且其极性基团被充分暴露，从而最大化增强了界面结合力。然而，继续增加改性时间拉伸强度出现下降，这表明过长的改性时间可能导致膜层过厚或不均匀，导致界面结合力未能继续提高，进一步确认了过度沉积对界面性能的负面影响。在其他条件下的处理结果也揭示了类似的趋势。低功率磁控溅射处理的 TFBT 强度表现出较低的性能提升，与较低功率下沉积的碳膜较薄，界面性能提升有限有关。反之，过高功率下碳膜过厚，导致膜层表面不均匀，也会影响界面强度。

未改性碳纤维表面光滑且具有较强的惰性，难以与环氧树脂形成牢固的界面粘结。因此，在横向拉伸载荷下，界面容易产生裂纹并迅速发生脱粘，基体发生

脆性破坏。经过磁控溅射/聚多巴胺处理改性后，碳纤维与树脂界面粘结性增强，改善了界面性能。图 4-5（a-c）中不同试样的横向拉伸损伤断口形态进一步验证了这一点。未经改性的复合材料树脂端仅残留少量碳纤维，且纤维端无明显破坏痕迹，而经过磁控溅射或磁控溅射/聚多巴胺改性后的复合材料树脂端明显残留碳纤维，且纤维端处有明显的损伤。磁控溅射和磁控溅射/聚多巴胺改性后的碳纤维复合材料界面呈现复合型结构，界面层的泊松比发生变化，在横向拉伸载荷作用下，复合界面层会发生微小形变，导致横向拉伸模量的减小。具体的横向拉伸破坏损伤机理如图 4-4（d）所示。

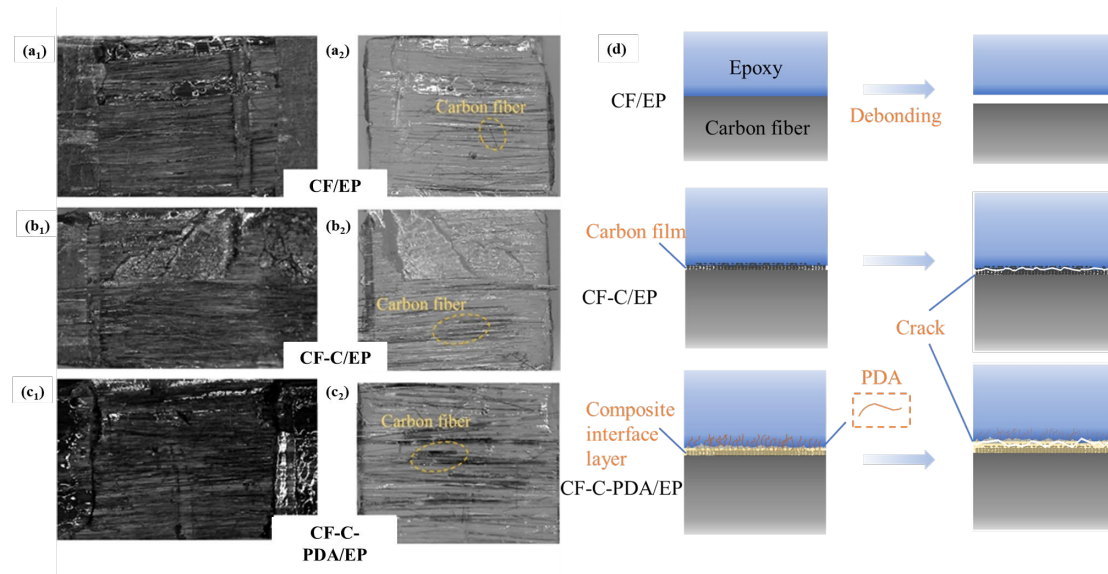


图 4-5 碳纤维复合材料 TFBT 断口形态及破坏损伤机理

(a1)(a2)CF/EP 拉伸断口形态；(b1)(b2)CF-C/EP 拉伸断口形态；(c1)(c2)CF-C-PDA/EP 拉伸断口形态；(d) TFBT 破坏损伤机理

Figure 4-5 Fracture morphology and failure mechanisms of carbon fiber composites in TFBT
 (a1)(a2) Tensile fracture morphology of CF/EP; (b1)(b2) Tensile fracture morphology of CF-C/EP; (c1)(c2) Tensile fracture morphology of CF-C-PDA/EP; (d) Failure mechanisms of TFBT
 4.3.1.3 拉伸强度测试

图 4-6 所示碳纤维复合材料的拉伸强度性能，CF/EP 的拉伸强度为 166.19 MPa，经磁控溅射处理后，拉伸强度提升约 11.63%，CF-C_{30-9h} 复合材料的拉伸强度提升最大，较 CF/EP 提升 21.51%。磁控溅射沉积的碳膜通过提高碳纤维表面的粗糙度，增强了碳纤维与环氧树脂之间的粘结，改善了界面结合性能，从而提升了拉伸强度。但对比经不同 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度发现，与 CF/EP 相比并不是所有的 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度都增强，有部分改性条件下的 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度有所下降。当多巴胺聚合改性时间相同，磁控溅射改性条件不同时，CF-C-PDA/EP 的拉伸强度随磁控溅射功率的增加先增大后减小，当磁控溅射功率为 450 W 时 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度较未改性的 CF/EP 的拉伸强度

减少了 7.21%。当磁控溅射工艺相同时，CF-C-PDA/EP 的拉伸强度在多巴胺聚合改性时间不超过 9 h 时随聚合改性时间的延长而逐渐增大，但当聚合改性时间超过 9 h 后，CF-C-PDA/EP 的拉伸强度随聚合改性时间的延长而下降，当聚合改性时间达到 24 h 时，CF-C-PDA/EP 的拉伸强度较未改性的 CF/EP 的拉伸强度下降了 10.15%。

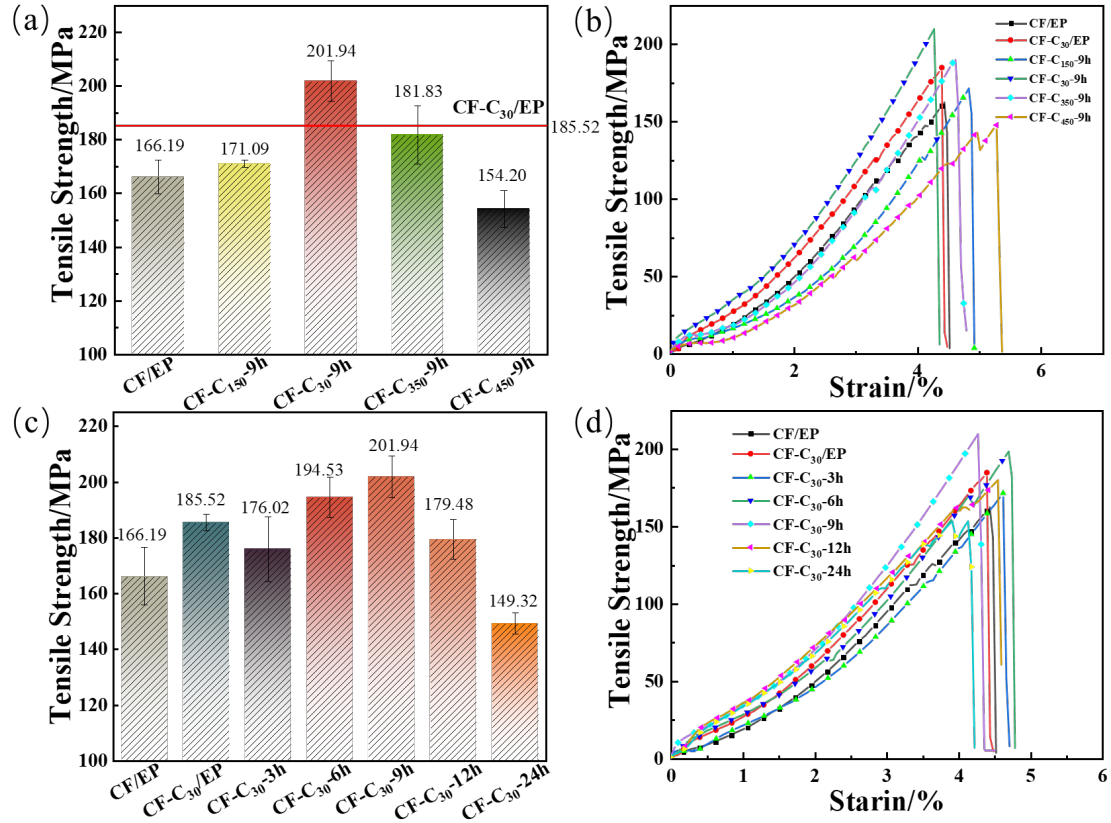


图 4-6 改性前后碳纤维复合材料拉伸性能

(a)(b)不同磁控溅射工艺碳纤维的复合材料；(c)(d)不同聚多巴胺工艺碳纤维的复合材料

Figure 4-6 Tensile properties of carbon fiber composites before and after modification

(a)(b) Carbon fibers treated by different magnetron sputtering processes; (c) (d) Carbon fibers treated by different polydopamine processes

通过前面分析可知碳纤维经磁控溅射/聚多巴胺改性后不但在磁控溅射表面引入活性官能团，同时还改善了碳纤维的表面粗糙度，增加了碳纤维表面能，形成物理-化学耦合作用，有利于 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度的提高，但 CF-C-PDA/EP 的拉伸强度变化不仅仅受界面粘结性能的影响还与应力传递、纤维与基体的负载分配相关。

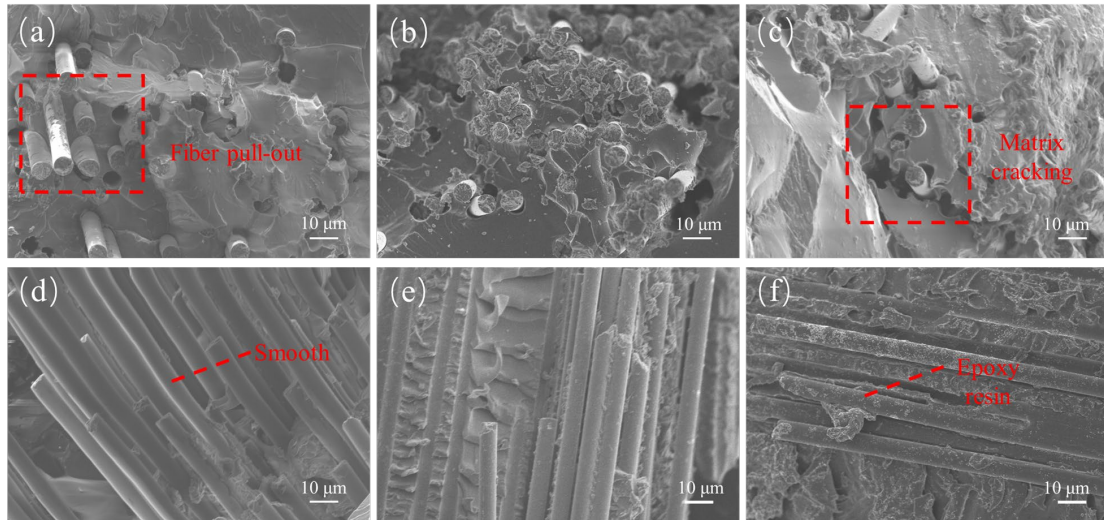


图 4-7 部分碳纤维复合材料的拉伸截面及断裂面的 SEM 图

(a)(d)CF/EP; (b)CF-C₃₀-9h; (c)(e)CF-C₃₀-24h; (f)CF-C₃₅₀-9h

Figure 4-7 SEM images of tensile cross-sections and fracture surfaces of selected carbon fiber composite

(a) (d) CF/EP; (b) CF-C₃₀-9h; (c) (e) CF-C₃₀-24h; (f) CF-C₃₅₀-9h

图 4-7 所示为部分 CF/EP 的拉伸截面及断面的 SEM 图，可以看出改性后碳纤维与树脂间有较好的粘结性能（图 4-7（e）（f）），但通过图 4-7（a-c）对比发现，碳纤维复合材料的拉伸损伤形态出现变化，在 CF/EP 中碳纤维损伤以抽拔的形式为主，而 CF-C-PDA/EP 中碳纤维被拉断，抽拔现象减少，而过久的多巴胺聚合改性后碳纤维复合材料中伴随基体开裂，这是因为在界面粘结过强时，基体和碳纤维之间的相互作用会过于紧密，导致基体无法在拉伸过程中有效地进行塑性变形，从而使得材料更易发生脆性破坏。“脆性转变”通常会导致拉伸强度下降。对于高拉伸性能的复合材料而言，适度的界面粘结有助于基体和纤维之间的良好负载转移，但过强的界面结合力可能会使得界面与基体之间的应力无法得到合理分配，最终影响拉伸过程中的应变。

4.3.1.4 弯曲强度测试

图 4-8（a）（c）所示为改性前后碳纤维复合材料的弯曲性能，通过对比发现两种碳纤维表面改性方法均可使碳纤维复合材料的弯曲强度获得提高。未经改性的 CF/EP 的弯曲强度仅为 176.49 MPa，这主要归因于未经改性的碳纤维表面能较低，不易与树脂基体形成较好的界面结合，在界面处存在孔隙、裂纹等缺陷。因此，当受到弯曲载荷作用时，碳纤维与树脂间的弱界面结合，使其发生界面脱粘开裂（图 4-9），在界面结合薄弱的情况下，树脂基体裂纹扩展后，弯曲应力将未经有效缓冲地转移至碳纤维增强相。这种载荷传递路径的改变源于两相间缺乏有效的应力梯度过渡，致使增强体局部承受过载风险，进而引发界面脱粘和纤维抽拔发生，使 CF/EP 在不需要吸收较大能量的条件下就发生断裂损伤。经磁控溅

射处理后，弯曲强度有所提高，表明磁控溅射能够有效增强机械嵌合作用，进而提升界面结合性能。

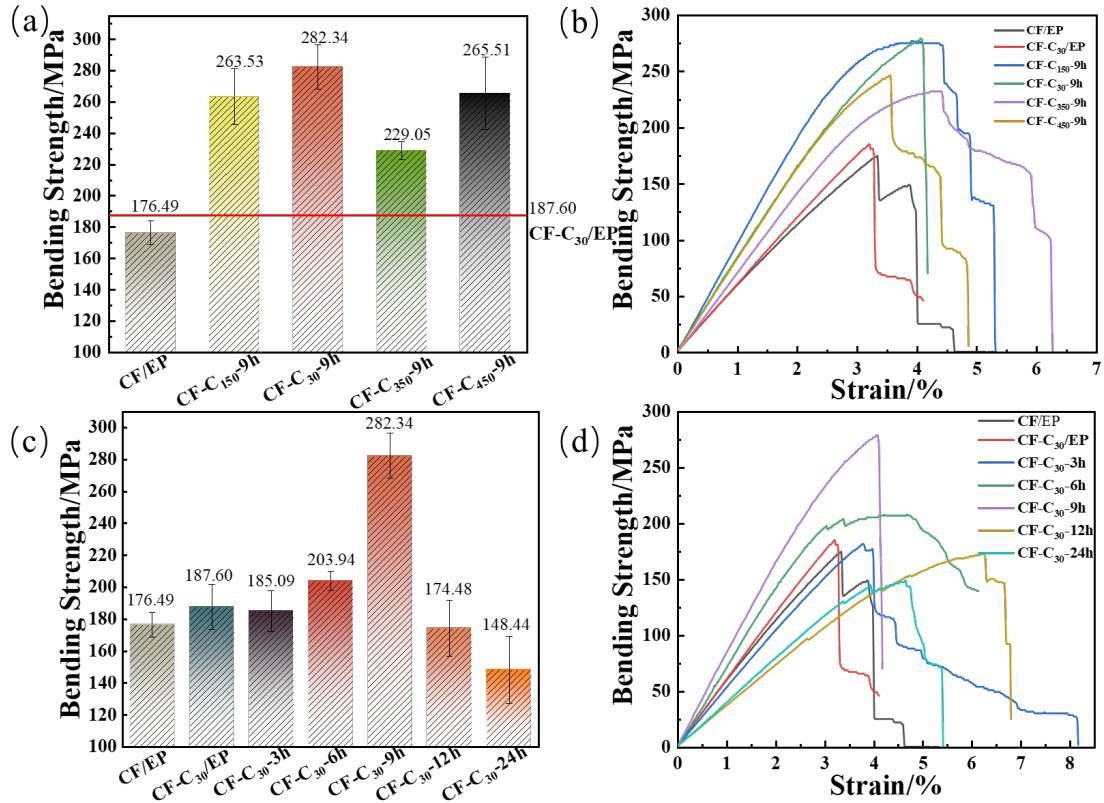


图 4-8 改性前后碳纤维复合材料弯曲性能

(a)不同磁控溅射工艺碳纤维的复合材料弯曲强度；(c)不同聚多巴胺工艺碳纤维的复合材料弯曲强度；(b)(d)复合材料弯曲应力-应变曲线

Figure 4-8 Bending properties of carbon fiber composites before and after modification

(a) Bending strength of composites with carbon fibers treated by different magnetron sputtering processes; (c) Bending strength of composites with carbon fibers treated by different polydopamine processes; (b) (d) Bending stress-strain curves of carbon fiber composites

进一步结合聚多巴胺改性处理的结果可见，CF-C-PDA/EP 的弯曲强度随聚多巴胺处理时间的增加呈现先升高后降低的趋势，在 9 h 时达到最佳，较 CF/EP 弯曲强度提高 59.98%。聚多巴胺在碳纤维表面形成活性涂层，提供更多的极性基团，增强与基体的联结从而显著增强界面结合性能，图 4-9 中碳纤维复合材料弯曲断口形貌变化也印证了改性后碳纤维与树脂基体的结合强度提升。当聚多巴胺处理时间进一步延长至 12 h 和 24 h 时，复合材料弯曲强度分别下降至 174.48 MPa 和 148.44 MPa。这一现象复合 SEM 图和前面测试中所表现出的过度聚合的聚多巴胺使界面处变弱的观点，主要与引入了应力集中点有关，削弱了整体的力学性能。在不同磁控溅射功率条件下，弯曲强度的变化趋势同样揭示了界面优化的规律，CF-C₁₅₀-9h 和 CF-C₄₅₀-9h 的复合材料弯曲强度分别为 263.53 MPa 和 265.51 MPa，均高于未改性和其他多巴胺改性参数样品，这表明磁控溅射功率的

调节对界面性能的也提升起到重要作用,但过高的功率会引发与聚多巴胺结合的微观缺陷的产生。

弯曲曲线(图 4-8 (b)(d))进一步揭示了不同改性条件下材料的变形特性。未改性样品表现出典型的脆性破坏特征,曲线陡峭且断裂点明显,纤维被从基体中抽拔出,而经改性后的样品则呈现出更高的断裂强度和更大的塑性变形区域,反映了界面结合性能的显著提升。采用磁控溅射与聚多巴胺协同改性的方法,能够显著优化碳纤维复合材料的界面性能,同时使其弯曲强度得到明显提升。然而不同改性参数的选择需要综合考虑表面粗糙度、化学活性和界面应力分布等因素,以实现力学性能的最优提升。

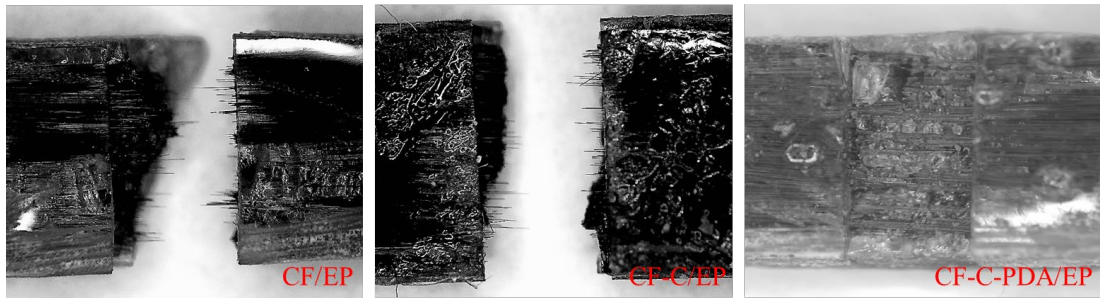


图 4-9 改性前后碳纤维复合材料弯曲断口形貌

Figure 4-9 Bending fracture morphology of carbon fiber composites before and after modification

4.3.2 层压碳纤维复合材料机械性能分析

4.3.2.1 层压复合材料层间剪切强度

短梁剪切试验是一种有效评估纤维处理对分层复合材料层间剪切强度变化的手段,常用于测试碳纤维复合材料的层间粘结性能。如图 4-10 所示为层压碳纤维复合材料的抗剪切性能,层压碳纤维复合材料的层间抗剪切性能变化与束状碳纤维复合材料的层内剪切性能相同,LCF-C/EP 和 LCF-C-PDA/EP 层压复合材料的抗剪切强度均大于 LCF/EP。LCF-C-PDA/EP 层压复合材料的抗剪切强度随多巴胺聚合时间的延长先增大后减小,当聚合时间为 9 h 时层压复合材料的抗剪切强度最大,较 LCF/EP 增加了 26.44%。但经 3 h 的多巴胺聚合改性处理后的层压复合材料的抗剪切强度仅增加 0.57 MPa,这主要是由于聚多巴胺的初步沉积不足,碳纤维表面与树脂基体的机械啮合能力低,未能有效提升界面结合力。随着聚多巴胺处理时间的延长,碳纤维表面经改性处理后,其极性官能团含量的提升与表面形貌的粗糙化形成协同效应,这种双重优化显著强化了纤维与树脂间的界面相容性:一方面通过化学键合增强界面结合力,另一方面借助机械互锁效应改善应力传递效率,最终使复合材料层间剪切强度与抗分层性能获得系统性提升。但随着聚多巴胺改性时间的持续增加,过度的聚多巴胺沉积导致膜层过厚,影响了界面的均匀性和稳定性,引起应力集中从而削弱了层间剪切强度。

图 4-10 (b) 的应力-位移曲线可以进一步验证,通过对比还发现,LCF-C-

PDA/EP 的抗剪切模量也显著增大，有随着多巴胺聚合时间延长而增大的趋势，当应变大于 0.15% 以后时，所有 LCF-C-PDA/EP 的层间剪切模量均大于 LCF/EP。同时观察发现，LCF/EP 在达到最大剪切强度后，剪切强度呈渐进式分层失效，而 LCF-C-PDA/EP 在到达抗剪切极性后，呈突发性脆性断裂，但在最大剪切强度前出现屈服形变过程。这是因为未改性碳纤维表面缺陷，在受剪切载荷时基体产生形变损伤，随着剪切载荷的增加，载荷被传递到界面层，由于弱界面的存在，纤维层间出现的裂纹不断扩展，LCF/EP 的断口呈现大面积界面滑移痕迹，裂纹沿界面扩展（图 4-11（a）），LCF-C-PDA/EP 的表面极性增强，与树脂间的界面粘结性能得到改善，剪切损伤中纤维断裂比例高，裂纹倾向于穿过基体或纤维本体而非沿界面扩展（图 4-11（c-g））。

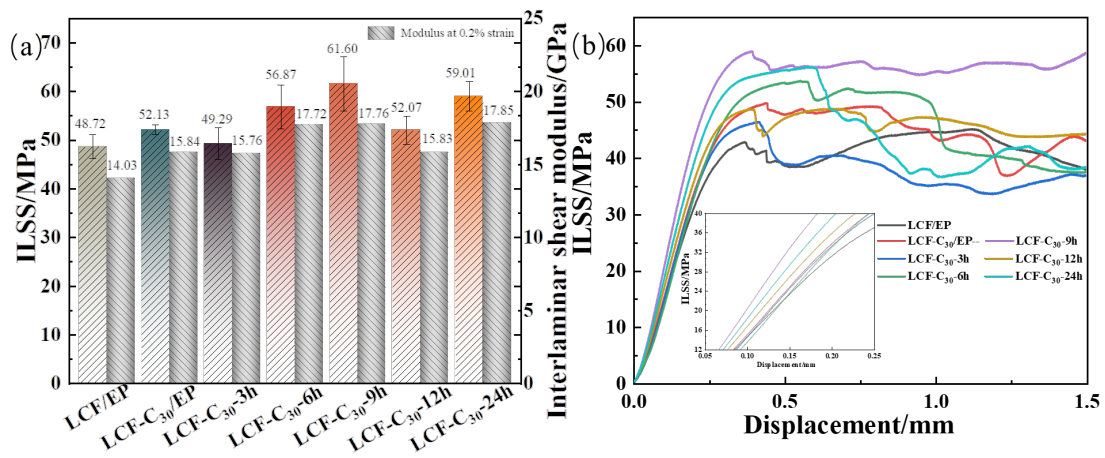


图 4-10 复合材料的层间剪切强度、模量及相应的应力-应变曲线
(a)复合材料层间剪切强度；(b)层间剪切试验典型应力-应变曲线

Figure 4-10 Interlaminar shear strength, modulus and corresponding shear stress-strain curves of composites

(a) Interlaminar shear strength ,and modulus of composites,(b) Typical stress-strain curves of interlaminar shear tests.

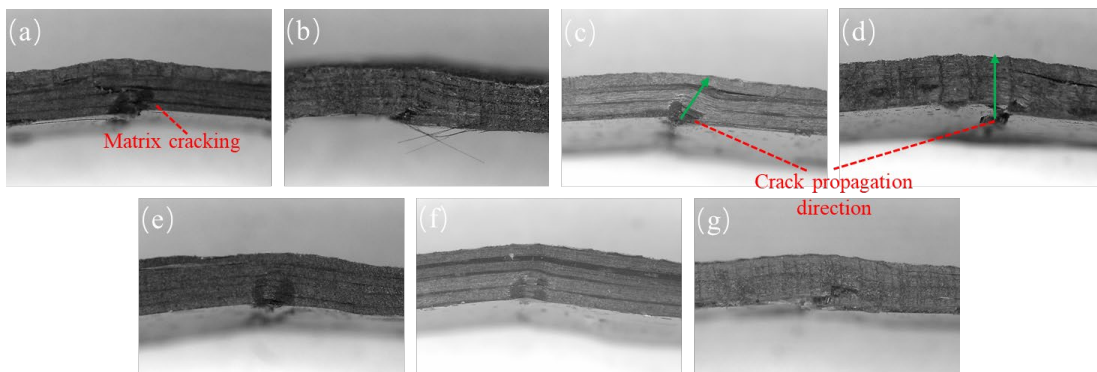


图 4-11 层间剪切损伤形式

(a)LCF/EP; (b)LCF-C/EP; (c)-(g)LCF-C-PDA(3-24 h)

Figure 4-11 Interlaminar shear damage mode

(a) LCF/EP; (b) LCF-C/EP; (c)-(g) LCF-C-PDA(3-24 h)

4.3.2.2 层压复合材料拉伸强度

图 4-12 (a) 为层压碳纤维复合材料的拉伸强度以及应力-应变曲线的测试结果。较未改性的 LCF/EP 和 LCF-C/EP，多巴胺聚合改性后层压碳纤维复合材料的拉伸强度均增大，同改性对短梁剪切测试影响规律一致，LCF-C₃₀-9h 层压复合材料的拉伸强度提升最大，较 LCF/EP 提高了 21.53%，当多巴胺聚合改性时间不超过 9 h 时，LCF-C-PDA/EP 的拉伸强度随改性时间的延长而逐渐增大，但聚合时间超过 9 h 后，LCF-C-PDA/EP 的拉伸强度出现明显下降。

图 4-12 (b) 可以进一步分析材料的变形断裂行为，所有层压碳纤维复合材料的拉伸断裂均为脆性损伤，但其断裂渐进损伤过程有明显差别，LCF/EP 在达到极限载荷时损伤断裂突然，纤维承载能力未充分利用。而 LCF-C-PDA/EP 在接近极限载荷时的裂纹被强界面限制，裂纹垂直扩展至纤维，总体表现出高损伤容限。磁控溅射/聚多巴胺改性后复合材料的拉伸断裂功都明显增加，相较于未改性的 172.04 kJ/m²，LCF-C/EP 和 LCF-C₃₀-9h 层压复合材料的拉伸断裂功分别提升了 34.38%和 52.81%，所有改性后层压复合材料的拉伸应变均高于未改性。

由前面分析可知，改性后层压复合材料的层间剪切强度增强，这有利于复合材料拉伸强度的提高，改性后碳纤维复合材料受拉伸载荷时产生的应力在纤维与层间有效传递，纤维能够更充分地发挥其强度，单一脆性断裂模式转变为多级能量耗散过程，但碳纤维层合板拉伸强度表现出的提升低于层间剪切强度和弯曲强度，这主要与拉伸强度的影响因素众多有关^[83, 84]。

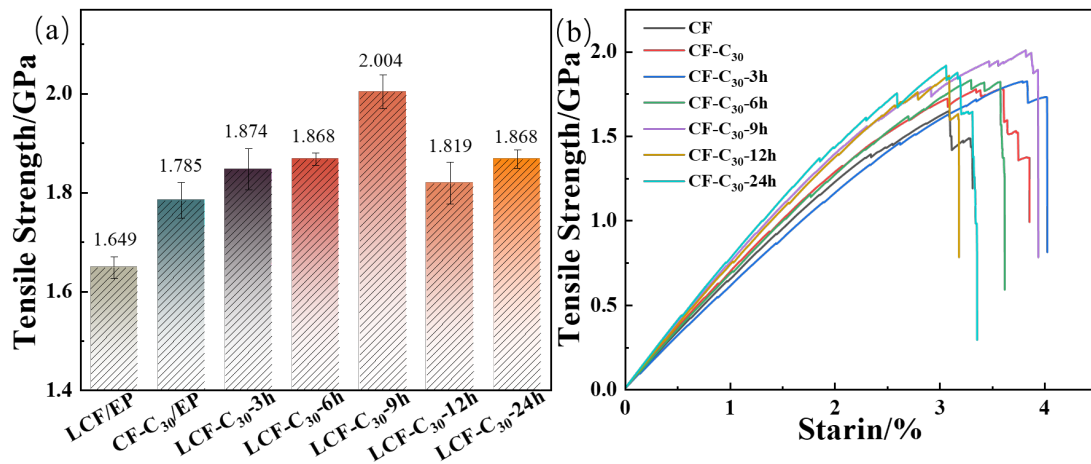


图 4-12 层压复合材料的拉伸强度及相应的应力应变曲线

(a)层压复合材料拉伸强度；(b)复合材料拉伸应力-应变曲线

Figure 4-12 Tensile strength and corresponding stress-strain curves of laminated composites

(a) Tensile strength of laminated composites; (b) Tensile stress-strain curve of composite material

4.3.2.3 层压复合材料弯曲强度

为了进一步评价这种改性方法对层压碳纤维复合材料的提升效果，测量了碳纤维层合板的弯曲强度。图 4-13 显示了不同改性时间的层压碳纤维复合材料的

弯曲强度和应力-应变曲线, LCF-C-PDA/EP 的弯曲强度较 LCF/EP 有了较大的改善, 且受改性工艺影响的规律变化与层间剪切强度一致, LCF-C₃₀-9h 层压复合材料具有最佳的抗弯曲强度, 达到了 1.634 GPa, 较 LCF/EP 增加了 36.62%。

图 4-13 (b) 揭示了碳纤维增强树脂基层压结构的失效机制, 其损伤演化过程涵盖微裂纹萌生扩展、基体开裂、层间分层及纤维断裂等关键阶段。这种多模式破坏特征表现为: 微裂纹优先在应力集中区域形核, 随后沿纤维/树脂界面扩展诱发基体开裂, 最终通过层间脱粘与纤维断裂协同作用导致整体结构失效^[85]。值得注意的是, LCF-C-PDA/EP 的模量几乎都强于 LCF/EP, 这说明聚多巴胺处理后的碳纤维与环氧树脂的结合力增强, 树脂基体可以通过界面将应力传递给纤维, 使得纤维断裂成为复合材料弯曲试验的主要失效模式, 能有效地延缓层间分层的发生。图 4-14 的复合材料弯曲损伤也验证了对主要失效模式的分析, 复合材料的弯曲损伤从界面脱粘、分层扩展转变为基体微裂纹、纤维断裂。

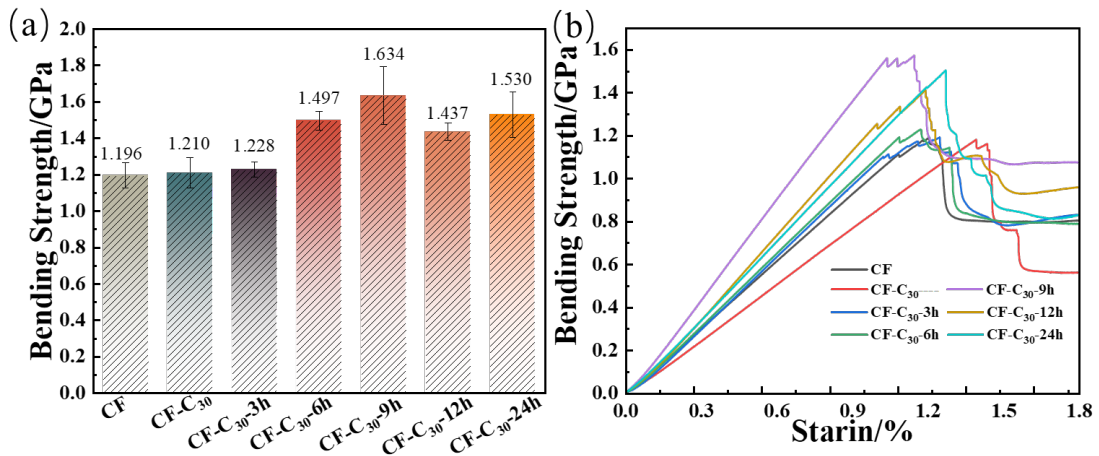


图 4-13 层压复合材料的弯曲强度及相应的应力应变曲线

(a)层压复合材料弯曲强度; (b)复合材料弯曲应力-应变曲线

Figure 4-13 Bending strength and corresponding stress-strain curves of laminated composites

(a) Bending strength of laminated composites; (b) Bending stress-strain curve of composite

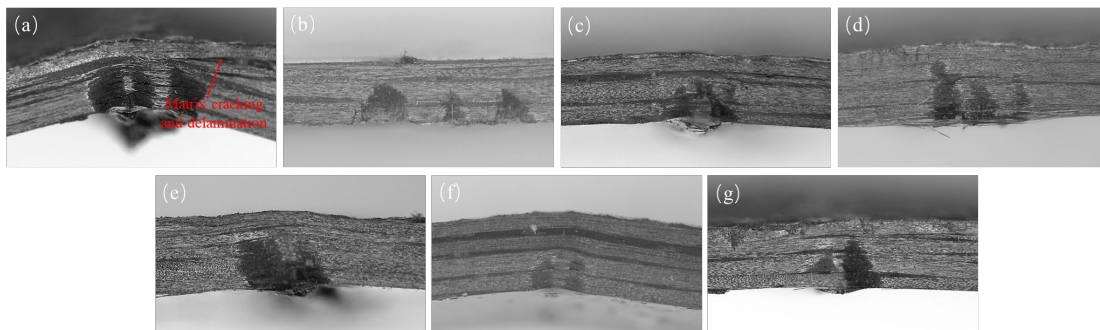


图 4-14 层压复合材料弯曲损伤形式

(a)LCF/EP; (b)LCF-C/EP; (c)-(g)LCF-C-PDA(3-24 h)

Figure 4-14 Bending damage of laminated composites

(a) LCF/EP; (b) LCF-C/EP; (c)-(g) LCF-C-PDA(3-24 h)

4.4 本章小结

本章系统研究了磁控溅射/聚多巴胺协同改性对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能及力学行为的影响。通过对束状碳纤维复合材料和层压碳纤维复合材料机械测试,结合断口形貌对其损伤机理进行分析,探讨了改性工艺对碳纤维复合材料力学性能的影响,揭示了磁控溅射/聚多巴胺改性工艺参数对复合材料性能的调控规律,主要结论如下:

(1) 磁控溅射/聚多巴胺碳纤维表面改性可有效改善碳纤维与树脂基体的界面粘结性能,在所选择的改性工艺条件下经磁控溅射参数为 250 W,聚多巴胺处理 9 h 时,最大可使束状碳纤维复合材料的面内剪切强度增加 56.90%,TFBT 强度增加 55.41%,但过度改性处理会因界面结合及应力传递等问题而导致 CF/EP 的机械性能下降。

(2) 在束状碳纤维复合材料中,当聚多巴胺改性条件相同时,CF-C-PDA 复合材料的面内剪切强度、TFBT 强度、拉伸强度和弯曲强度均随磁控溅射功率的增加先增大后减小,磁控溅射功率在 250W 时碳纤维复合材料达到最佳性能,当磁控溅射过大时,由于沉积的碳粒粒径增加,复合界面层结构发生变化,更易造成应力集中,影响应力在碳纤维与树脂基体间传递。当磁控溅射工艺条件相同时,当多巴胺聚合改性时间不超过 9 h 时 CF-C-PDA/EP 的机械性能随聚多巴胺改性时间的延长而增加,聚多巴胺处理 9 h 时碳纤维复合材料达到最佳性能,当聚多巴胺处理时间超过 9 h,聚多巴胺形成的微球在碳纤维表面形成较大的团聚,与树脂结合后应力集中,造成树脂基体开裂等现象产生。

(3) 经磁控溅射/聚多巴胺改性后的层压碳纤维环氧树脂复合材料的力学性能获得明显改善,在所确定的改性工艺中,经聚多巴胺 9 h 改性条件下的碳纤维环氧树脂复合材料的综合力学性能改善最为明显,较未改性碳纤维复合材料层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度分别提高了 26.44%、21.53%和 36.62%。在聚多巴胺改性时间不超过 9 h 时,LCF-C-PDA 的层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度均随着聚多巴胺改性时间的延长而增加,磁控溅射/聚多巴胺协同改性不仅有效改善了层压碳纤维复合材料的界面强度,还改善了复合材料的损伤韧性。未改性的层压碳纤维复合材料由于弱界面缺陷,其损伤形式多为层间开裂的界面剪切失效模式,经磁控溅射/聚多巴胺改性后,层间性能得到明显提升,LCF-C-PDA/EP 受外加载荷破坏时,失效模式从界面剪切破坏转变为纤维断裂。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

受珍珠“砖-泥”的层结构的启发，本课题结合磁控溅射沉积膜结构和聚多巴胺仿生粘附特性，构建了具有“砖-泥”仿生异质结构的碳纤维表面改性体系。旨在通过物理沉积与化学键合协同作用，提高碳纤维与树脂间界面粘结能力的同时，增强碳纤维复合材料的机械性能。实验采用多尺度表征手段系统解析了改性工艺对材料性能的影响机制，包括对改性前后碳纤维表面微观结构、化学结构等表面性能表征以及碳纤维复合材料力学的测试，并借助 SEM 和光学显微镜分析断面形貌揭示材料失效模式与改性层结构的作用机理，以及改性工艺对碳纤维复合材料界面及其机械性能的影响规律，得出以下主要结论：

(1) 通过磁控溅射/聚多巴胺对碳纤维表面改性后，可在碳纤维表面形成具有“砖-泥”形态的层结构。经磁控溅射/聚多巴胺改性后，碳纤维表面被膜层覆盖，并引入了酚羟基、氨基等活性官能团，不仅使碳纤维表面的粗糙度增大，还使碳纤维表面能得到提升 (56.45 mJ/m^2)，改善了碳纤维的表面性能，为碳纤维与树脂基体的界面性能提供了积极条件。

(2) 经磁控溅射/聚多巴胺改性后碳纤维复合材料的界面粘结性能得到较大改善，较未经改性的碳纤维复合材料机械性能都获得了较大提高，其中面内剪切强度、横向拉伸强度、拉伸强度和弯曲强度分别增加了 56.90%、54.41%、21.51% 和 59.98%。在改性中也发现，过度改性并不利于碳纤维复合材料界面和机械性能的提高，在聚多巴胺聚合改性时间超过 9 h 后，应力集中使得材料更易发生脆性破坏。

(3) 通过对层压碳纤维复合材料的机械性能分析，有力验证了磁控溅射与聚多巴胺协同改性体系对碳纤维复合材料的性能提升机制。经磁控溅射/聚多巴胺改性处理的碳纤维环氧树脂基复合材料的界面粘结性能得到提升，LCF-C₃₀-9h 的层间剪切强度、拉伸强度及弯曲强度较 LCF/EP 分别提高了 26.44%、21.53% 和 36.62%。在聚多巴胺改性时间不超过 9 h 时，LCF-C-PDA/EP 的层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度均随着聚多巴胺改性时间的延长而增加，磁控溅射/聚多巴胺协同改性不仅有效改善了层压碳纤维复合材料的界面强度，还改善了复合材料的损伤韧性，当聚多巴胺改性时长控制在 9 h 时，纤维表面形成的纳米级仿生结构可最大程度促进界面应力传递，此时复合材料各力学性能指标均达到最优水平，证实改性时长与界面强化效果存在显著的正相关性。

5.2 展望

在本研究中发现,构建的复合界面层结构对碳纤维复合材料界面性能和机械性能的增加有积极作用,且磁控溅射和聚多巴胺的改性参数对碳纤维表面结构性能和碳纤维复合材料机械性能都有较大影响。但磁控溅射/聚多巴胺改性涉及磁控溅射和多巴胺聚合两种改性方法,其中影响磁控溅射的工艺参数很多,贻贝粘附蛋白的聚合单体种类多样,本文仅以磁控溅射功率和多巴胺聚合时间为变量,缺乏对改性更系统的研究。因此在进一步明晰磁控溅射/聚多巴胺改性工艺参数对碳纤维复合材料界面性能影响上,通过算法预测最佳工艺组合,减少试验试错成本,实现界面强度与韧性的空间分布优化,或可以平衡拉伸与剪切性能的矛盾。在本文中所提出的聚多巴胺改性方法是采用温和的处理方式,在大型工业生产中存在一些局限性,寻找能加快多巴胺聚合沉积的方法也是可以突破的方向,实现应用条件下与改性工艺的可控构建。

参考文献

- [1] 张琦, 张师军. 碳纤维增强热塑性复合材料的研究进展 [J]. 石油化工, 2020, 49(12): 1153-1164.
- [2] Zhang J, Lin G, Vaidya U, et al. Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110463.
- [3] Forintos N, Czigany T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers – A short review [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 162: 331-343.
- [4] Karaş B, Smith P J, Fairclough J P A, et al. Additive manufacturing of high density carbon fibre reinforced polymer composites [J]. Additive Manufacturing, 2022, 58.: 103044.
- [5] 段裕熙, 张凯, 徐伟芳, 等. 碳纤维复合材料力学性能研究进展 [J]. 包装工程, 2023, 44(21): 36-45.
- [6] Shi M, Han Q, Liu X, et al. Coupling bionic design and application of flow curved surface for carbon fiber composite fan blade [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 1797-1807.
- [7] Pandey D, Sambath Kumar K, Henderson L N, et al. Energized composites for electric vehicles: A dual function energy-storing supercapacitor-based carbon fiber composite for the body panels [J]. Small, 2022, 18(9): 2107053.
- [8] Liu S, Wang J, Zhang B, et al. Transformation of traditional carbon fibers from microwaves reflection to efficient absorption via carbon fiber microstructure modulation [J]. Carbon, 2024, 219: 118802.
- [9] 纪正江, 董佳晨, 梁良, 等. 面向飞机蒙皮的碳纤维预浸料吸波承载一体化层合结构设计 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(9): 4791-4801.
- [10] Fantuzzi N, Dib A, Babamohammadi S, et al. Mechanical analysis of a carbon fibre composite woven composite laminate for ultra-light applications in aeronautics [J]. Composites Part C: Open Access, 2024, 14: 100447.
- [11] Yu J, Liu Y, Hua X, et al. Evolution of electrical properties and microstructure of polyacrylonitrile-based carbon fibers during carbonization [J]. Carbon Letters, 2022, 32(7): 1771-1779.
- [12] Yang M, Deng Y, Liu Q, et al. Carbon fibers from polypropylene: Structural

- p>evolution of precursor fiber during stabilization and carbonization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 223: 110736.
- [13] Xiao J, Tian S, Zhou H, et al. Construction of polar functional groups on the surface of a high-modulus carbon fiber and its effect on the interfacial properties of composites [J]. ACS Omega, 2023, 8(32): 29262-29269.
- [14] 徐威. 纳米碳材料改性碳纤维的研究进展 [J]. 纤维复合材料, 2023, 40(01): 136-141.
- [15] Bull D J, Scott A E, Spearing S M, et al. The influence of toughening-particles in CFRPs on low velocity impact damage resistance performance [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 58: 47-55.
- [16] 付成建, 林松, 郭淑芬. 基于渐进损伤的IV型复合材料气瓶的爆破压强预测分析 [J]. 复合材料科学与工程, 2024, (9): 92-97+104.
- [17] 李安琪. 碳纤维机织复合材料层内损伤细观仿真研究 [D], 吉林: 吉林大学, 2020.
- [18] 张凯强, 周文明, 冯永国, 等. 碳纤维改性增强复合材料界面研究进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(S2): 535-542.
- [19] 张红宾, 刘钧, 朱璞, 等. 基于多尺度界面相构筑的CFRP界面改性方法研究进展 [J]. 材料工程: 1-17.
- [20] 李娜, 柯红军, 汪东, 等. 碳纤维表面改性及其对热塑性复合材料界面性能影响的研究进展 [J]. 现代化工, 2024, 44(02): 72-75.
- [21] 许明远, 何新. 碳纤维混凝土在恶劣环境中的变形破坏特性 [J]. 混凝土, 2024, (09): 61-66.
- [22] Mckenzie F, Kandola B K, Horrocks A R, et al. Carbon fibres: Effect of various thermo-oxidative environments on structural and performance damage, both alone and in composites [J]. Carbon, 2024, 230: 119616.
- [23] Ateeq M, Shafique M, Azam A, et al. A review of 3D printing of the recycled carbon fiber reinforced polymer composites: Processing, potential, and perspectives [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 2291-2309.
- [24] 张孟杰. 多酚修饰碳纤维/环氧树脂复合材料的制备及性能研究 [D], 长春: 长春工业大学, 2021.
- [25] 刘元凤, 万波莉, 陈诗, 等. 基于埋入式 FBG 风力发电机桨叶复合材料监测 [J]. 激光杂志, 2024, 45(4): 209-215.
- [26] 皮展鹏, 杨磊, 欧阳震, 等. 增材制造用碳纤维预浸料制备技术研究进展 [J].

- 复合材料学报, 2025, 42(01): 1-20.
- [27] 吴龙强, 欧云福, 茅东升, 等. 取向碳纳米管纤维纱插层碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能及增韧机制 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5611-5620.
- [28] Brown K R, Harrell T M, Skrzypczak L, et al. Carbon fibers derived from commodity polymers: A review [J]. Carbon, 2022, 196: 422-439.
- [29] Wang Z, Zhao C, Yang Z, et al. Multi-scale collaborative prediction of optimal configuration for carbon fiber woven composites based on deep learning neural networks [J]. Composite Structures, 2024, 339: 118165.
- [30] Tang L, Zhang J, Tang Y, et al. Polymer matrix wave-transparent composites: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75: 225-251.
- [31] 刘静, 陈勃翰, 李刚, 等. 激光改性纤维对其增强环氧树脂复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2708-2714.
- [32] Qian X, Wang X, Zhong J, et al. Effect of fiber microstructure studied by Raman spectroscopy upon the mechanical properties of carbon fibers [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2019, 50(5): 665-673.
- [33] 刘蓉, 陈杰, 龚璋灏, 等. 勃姆石/石墨烯多尺度增韧改性碳纤维环氧树脂复合材料 [J]. 复合材料学报: 1-9.
- [34] Zhou Y, Fan M, Chen L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 101: 31-45.
- [35] Mamolo S U, Sodano H A. Interfacial reinforcement of carbon fiber composites through a chlorinated aramid nanofiber interphase [J]. Composites Science and Technology, 2024, 245: 110351.
- [36] Wu Q, Yang X, Wan Q, et al. Layer-by-layer assembled nacre-like polyether amine/GO hierarchical structure on carbon fiber surface toward composites with excellent interfacial strength and toughness [J]. Composites Science and Technology, 2020, 198: 108296.
- [37] 赵亚楠. 水性聚氨酯上浆剂的制备及其在碳纤维复合材料中的应用 [D], 长春: 长春工业大学, 2024.
- [38] 董雨虹. 微波快速活化碳纤维机理探究及其在复合材料界面改性方面的应用 [D], 北京: 北京化工大学, 2022.
- [39] Thostenson E T, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review [J]. Composites science and technology, 2001, 61(13): 1899-1912.
- [40] 张顶顶, 张福华, 杨吉祥, 等. 碳纤维表面改性及其在尼龙复合材料中的应

- 用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 141-146.
- [41] 谢顺利, 雷红红, 张春丽, 等. 表面改性对碳纤维及其复合材料性能影响的研究进展 [J]. 表面技术, 2022, 51(11): 186-195.
- [42] 李美琪, 李晓飞, 王瑞涛, 等. 碳纤维增强聚合物基复合材料界面特性研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 37(20): 229-240.
- [43] Wei X, Zhang W, Chen L, et al. Evaluation of graphitization and tensile property in microwave plasma treated carbon fiber [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 126: 109094.
- [44] Wang J, Yu Z, Yang S, et al. Effects of argon plasma treatment on carbon fiber surface characteristic and its reinforcing polyimide composites interfacial properties at room and elevated temperatures [J]. Diamond and Related Materials, 2025, 151: 111765.
- [45] Kosmachev P V, Panin S V, Panov I L, et al. Structure and deformation behavior of polyphenylene sulfide-based laminates reinforced with carbon fiber tapes activated by cold atmospheric plasma [J]. Polymers, 2023, 16(1): 121.
- [46] Mei T, Gao M, Wang Y, et al. Effects of acid treatment and plasma micromachining on the surface properties of carbon fibers [J]. Applied Surface Science, 2022, 592: 153261.
- [47] Li W, Li R, Li C, et al. Surface characterization and electrical property of carbon fibers modified by air oxidation [J]. Surface and Interface Analysis, 2015, 47(3): 325-330.
- [48] 王成博, 张代军, 李军, 等. 碳纤维高温气相氧化对聚醚醚酮复合材料拉伸和层间剪切性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6425-6437.
- [49] Chen Q, Peng Q, Zhao X, et al. Grafting carbon nanotubes densely on carbon fibers by poly(propylene imine) for interfacial enhancement of carbon fiber composites [J]. Carbon, 2020, 158: 704-710.
- [50] Kaveh A, Moini Jazani O, Jafari M, et al. Design, preparation and characterization of modified PAN-based carbon fiber by an anodic oxidation process: what is the electrolyte role on the morphology and surface properties? [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2023, 21(2): 549-559.
- [51] 刘晓楠, 邝婷婷, 郭冰雪, 等. 碳纤维上浆改性及其增强聚合物材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1): 161-164+169.
- [52] 黄春旭, 陈刚, 王启芬, 等. 碳纤维表面改性技术研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1): 170-174.

- [53] 刘柳薪, 卢晓英, 吴颖, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展 [J]. 材料工程, 2024, 52(9): 70-81.
- [54] Cheng C, Zhang M, Wang S, et al. Improving interfacial properties and thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites via the solvent-free GO@Fe₃O₄ nanofluid modified water-based sizing agent [J]. Composites Science and Technology, 2021, 209: 108788.
- [55] Dagdag O, Kim H. Advances in flame retardant technologies for epoxy resins: Chemical grafting onto carbon fiber techniques, reactive agents, and applications in composite materials [J]. Molecules, 2024, 29(24): 5996.
- [56] Zhang G, Xu H, Zhu Y, et al. Simultaneously improving interfacial adhesion and toughness of carbon fiber reinforced epoxy composites by grafting polyethyleneimine on the carbon fiber surface to construct a rigid - flexible interface [J]. Polymer Composites, 2024, 45(13): 12044-12056.
- [57] Karger-Kocsis J, Mahmood H, Pegoretti A. All-carbon multi-scale and hierarchical fibers and related structural composites: A review [J]. Composites Science and Technology, 2020, 186: 107932.
- [58] Boccaccini A R, Cho J, Roether J A, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3149-3160.
- [59] Zhu P, Ruan F, Bao L. Preparation of polyetherimide nanoparticles on carbon fiber surface via evaporation induced surface modification method and its effect on tensile strength and interfacial shear strength [J]. Applied Surface Science, 2018, 454: 54-60.
- [60] Feng P, Song G, Li X, et al. Effects of different "rigid-flexible" structures of carbon fibers surface on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 13-23.
- [61] Wang S, Tan L, Yang Z, et al. A strong, tough, and stable composite with nacre-inspired sandwich structure [J]. Advanced Materials, 2024, 36(29): 2401883.
- [62] Li H, Jiang B, Li J. Recent advances in dopamine-based materials constructed via one-pot co-assembly strategy [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 295: 102489.
- [63] Qiu W Z, Yang H C, Xu Z K. Dopamine-assisted co-deposition: An emerging and promising strategy for surface modification [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 256: 111-125.

- [64] Ryu J H, Messersmith P B, Lee H. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [65] Wu Q, Ye Z, Deng H, et al. Construction of mussel-inspired “inorganic–organic” hybrids onto a cylindrical carbon fiber via green and rapid manufacturing toward enhanced interfacial adhesion of composites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(9): 3907-3916.
- [66] Jin L, Zhang M, Shang L, et al. A nature-inspired interface design strategy of carbon fiber composites by growing brick-and-mortar structure on carbon fiber [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 200: 108382.
- [67] 乔阳阳, 刘明雪, 刘琼溪, 等. 磁控溅射技术在纺织领域的应用研究进展 [J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(2): 204-217.
- [68] Radetić M, Marković D. A review on the role of plasma technology in the nano - finishing of textile materials with metal and metal oxide nanoparticles [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2022, 19(4): 2100197.
- [69] Rao A U, Tiwari S K, Goyat M S, et al. Recent developments in magnetron-sputtered silicon nitride coatings of improved mechanical and tribological properties for extreme situations [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(24): 9755-9804.
- [70] Wang R, Liu J, Wang T, et al. The influence of plasma treatment and substrate bias voltage on the bonding properties of carbon fiber/copper composites [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, 32(23): 10924-10933.
- [71] 陈缘, 徐珍珍, 杨莉, 等. 基于磁控溅射技术的碳基电磁屏蔽材料 [J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3): 25-31+37.
- [72] Hoseinlhab S, Farahani M, Safarabadi M, et al. Tension-after-impact analysis and damage mechanism evaluation in laminated composites using AE monitoring [J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2023, 186: 109844.
- [73] 张超, 周晔欣, 杨志贤, 等. 三维四向编织复合材料界面损伤机理数值分析 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(9): 1989-1998.
- [74] Yang L, Chen Y, Xu Z, et al. Effect of surface modification of carbon fiber based on magnetron sputtering technology on tensile properties [J]. *Carbon*, 2023, 204: 377-386.
- [75] 刘媛. 基于多巴胺的碳纤维表面修饰及其性能研究 [D], 上海: 上海交通大学, 2018.
- [76] Qiu S, Wang J, Zhang D, et al. Wetting dynamics and surface energy components

- of single carbon fibers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 349-356.
- [77] Owens D K, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. *Journal of applied polymer science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [78] Okoroafor E, Hill R. Determination of fibre-resin interface strength in fibre-reinforced plastics using the acoustic emission technique [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1995, 28(9): 1816.
- [79] 潘正铖. 等离子体接枝双马来酰亚胺对碳纤维表面性能的影响研究 [D], 北京: 北京化工大学, 2022.
- [80] 黄美林, 鲁圣国, 杜文琴, 等. 磁控溅射法制备柔性纺织面料基纳米薄膜的研究与进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 37(12): 1194-1200.
- [81] 陈缘. 基于磁控溅射的碳纤维改性及其复合材料制备 [D]. 安徽: 安徽工程大学, 2023.
- [82] Yang L, Jiang S, Chen Y, et al. Effect of multi-scale film interfaces on CFEP composite mechanical properties based on magnetron sputtering technology [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110355.
- [83] 吴莎, 刘建超, 廖英强. 碳纤维复合材料层合板压缩性能的相关影响因素 [J]. *材料科学与工艺*, 2017, 25(3): 63-68.
- [84] 胡海朝, 徐士新, 武晋, 等. DP590 高强钢/碳纤维复合层板制备及拉伸性能研究 [J]. *复合材料科学与工程*, 2021, (1): 78-84.
- [85] Knops M. Analysis of failure in fiber polymer laminates: the theory of Alfred Puck [M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2008: 11-205.

攻读学位期间发表论文、专利和获奖情况

发表论文：

1. 江舒, 胡黄飞, 张海超, 等. 基于磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维表面改性 [J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 73-82.
2. Yang L, **Jiang S**, Chen Y, et al. Effect of carbon/tantalum hybrid film on the properties of carbon fiber and its composites based on magnetron sputtering [J]. Composites Science and Technology, 2023, 243: 110224.
3. Yang L, **Jiang S**, Chen Y, et al. Effect of multi-scale film interfaces on CFEP composite mechanical properties based on magnetron sputtering technology [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 139: 110355.

发表专利：

1. 杨莉, 王胡涛, 徐珍珍, 阮芳涛, 胡黄飞, **江舒**, 等. 一种通过构建“砖-泥”结构复合层对碳纤维进行改性的方法 [P]. 中国专利: CN118932721A, 2024.11.12. (实审)

获奖情况：

1. 2024 年第十届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛优秀奖，本人排名第一
2. 2023 年第九届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛三等奖，本人排名第一
3. 第十三届中国纺织学术年会优秀墙报奖
4. 2022 年安徽工程大学第十一届专利发明与创新大赛二等奖，本人排名第二
5. 2022 年第十一届芜湖大学生专利创新创业大赛三等奖，本人排名第二

致谢

窗外的梧桐叶黄了又绿，实验室的灯光亮了又灭，在敲下论文最后一个句点时，蓦然惊觉这已是坐在 202 室的第三个春秋。回望这三年，仿佛一场跌宕起伏的梦，有被实验数据折磨的焦虑，有论文被认可的雀跃，更多的是那些在平凡日子里积攒的温暖与感激。

经师易遇，人师难遭。衷心感谢我的导师李长龙教授与杨莉教授。我常因基础薄弱而手足无措，第一次写论文时连文献检索都漏洞百出，操作精密仪器时紧张得手心冒汗。两位老师不仅教会我如何做研究，更用包容与耐心让我明白，杨莉教授春风化雨般的指导为严谨的科研过程注入了人文温度，耐心倾听我们的研究困惑，是我人生路上的重要导师。还要感谢课题组的徐珍珍教授和阮芳涛教授，在实验和组会中的指点常让我豁然开朗。

父母之爱，山海难量。感谢我的父母，你们用半生辛劳为我托起求学之路。母亲总在视频里藏起憔悴，笑着展示阳台新种的花，父亲默默记下我偶然提及的趣事，特别感谢家人的鼓励与支持，让我顺利完成学业。

同窗之谊，岁月鎏金。在 202 实验室的伙伴们沉淀下的学术信仰与人际温度，将永远在记忆里闪着温润的光。特别感谢本科和研究生期间的朋友许帅，胡黄飞，七年里我们共同努力，也正是有你们，才会使我的研究生生涯留下了美好的回忆。

最后，谨向参与论文评审及答辩的各位专家致以诚挚谢意，您们中肯的建议为这段科研旅程画上了圆满句号。此刻的终点，终将成为人生新程的起点。