

高性能碳纤维与树脂基体复合材料制备与处理方法研究

冯志华, 吴义方, 戴明明, 范磊

国网安徽省电力有限公司亳州供电公司, 安徽 亳州

收稿日期: 2024年1月29日; 录用日期: 2024年3月13日; 发布日期: 2024年3月20日

摘要

本文通过采用去离子水超声、浓硝酸浸泡和浓硝酸超声等多种技术对碳纤维进行了表面处理, 深入探讨了这些处理对碳纤维的微观结构、表面化学组成、相结构、复丝拉伸强度, 以及改性碳纤维增强环氧树脂复合材料在结构和力学性能方面的影响。在改性碳纤维与树脂基体之间的界面, 硝酸氧化和超声处理的协同效应十分显著。在改性碳纤维与树脂基体的交界面上, 硝酸氧化与超声波处理展现出了非常明显的协同作用。研究发现, 硝酸氧化和超声波处理对碳纤维的表面产生了显著的改善效果。硝酸处理导致碳纤维表面的粗糙度和含氧官能团的数量大幅上升, 而超声波处理则使碳纤维展现出更好的分散性, 同时也增加了碳纤维的比表面积和含氧官能团。在表面处理的基础上, 通过进一步的界面设计, 成功地实现了碳纤维与树脂基体之间更紧密的结合。

关键词

复合材料, 碳纤维, 硝酸, 超声波, 表面改性

Research on the Preparation and Treatment Method of High-Performance Carbon Fiber and Resin Matrix Composite Materials

Zhihua Feng, Yifang Wu, Mingming Dai, Lei Fan

Bozhou Power Supply Company of State Grid Anhui Electric Power Co., Bozhou Anhui

Received: Jan. 29th, 2024; accepted: Mar. 13th, 2024; published: Mar. 20th, 2024

Abstract

In this paper, the surface treatment of carbon fiber was carried out by deionized water ultrasound,

concentrated nitric acid immersion and concentrated nitric acid ultrasound, and the effects of these treatments on the microstructure, surface chemical composition, phase structure and tensile strength of carbon fiber, as well as the structure and mechanical properties of modified carbon fiber reinforced epoxy resin composite materials, were discussed. At the interface between the modified carbon fiber and the resin matrix, the synergistic effect of nitric acid oxidation and ultrasonic treatment is very significant. At the interface of modified carbon fiber and resin matrix, nitric acid oxidation and ultrasonic treatment showed a very obvious synergistic effect. It is found that nitric acid oxidation and ultrasonic treatment have a significant improvement effect on the surface of carbon fiber. Nitric acid treatment led to a significant increase in the surface roughness and the number of oxygen-containing functional groups of carbon fiber, while ultrasonic treatment made carbon fiber show better dispersion, but also increased the specific surface area and oxygen-containing functional groups of carbon fiber. On the basis of surface treatment, through further interface design, a closer bond between carbon fiber and resin matrix is successfully achieved.

Keywords

Composite Materials, Carbon Fiber, Nitric Acid, Ultrasonic, Surface Modification

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳纤维环氧树脂复合材料因其卓越的比强度、比模量、抗疲劳强度和抗烧蚀特性，在军事和民用领域都得到了广泛的应用。在改性碳纤维与树脂基体的交界面上，硝酸氧化与超声波处理展现出了非常明显的协同作用。因此，在制备复合材料的过程中，有必要采用表面改性技术以提升碳纤维与树脂之间的粘接性能。这种化学上的惰性导致其与基础树脂的粘接性不是很好，这对生产高性能的碳纤维增强树脂基复合材料是不利的[1]。为了改善这一现状，可以通过表面改性技术对碳纤维进行表面修饰。超声波技术在碳纤维表面改性方面显示出其独到的优点，特别是其高频振动能够有效地促进功能基团的加入，从而让碳纤维表面变得更加活跃。超声空化作用对碳纤维有良好的浸润效果和分散作用。作为一种新兴的表面改性技术，超声波的能量输入会导致碳纤维表面的微观结构发生改变[2]。超声空化作用是通过声压场与流体相互作用而发生的现象。超声作用下，碳纤维与基体材料之间形成一个声固耦合界面，使得纤维内部发生一系列物理及化学过程。超声波产生的高频振动不仅有助于碳纤维表面在液体环境中更为均匀地分布，而且在气泡破裂时会产生高速的微射流和冲击波，从而导致固体表面出现凹蚀现象。在超声波空化气泡破裂的情况下，生成的高温 and 高压环境能显著提高化学反应在固体表面的速度和活性；同时，由于超声辐射使得纤维内部发生热分解作用，进一步强化了化学反应速率，促进产物的生成与扩散，最终达到改善材料性能的目的[3]。除此之外，超声波技术也能有效地清除碳纤维表面的各种杂质和残留物，从而提升其纯净度。本文对超声波在碳纤维表面改性方面的研究进展作了综述，并介绍了几种常见的超声预处理方法[4]。超声波技术的使用不只是在碳纤维的表面处理上，它还可以被应用于纳米材料的生产以及生物医学的相关研究中[5]。

2. 实验方法

2.1. 碳纤维表面处理

采用体积比为 1:1 的乙醇/丙酮对 T300 型 PAN 基碳纤维(线密度: 360 g/km, 体密度: 1.74~1.79 g/cm³)

进行了 48 小时的回流处理, 目的是去除碳纤维表面的上浆剂。为了克服碳纤维与树脂的粘结性不佳, 研究者们开始探索表面处理技术, 如等离子体处理、化学表面改性等, 以增加碳纤维表面的活性基团, 提高其与树脂的粘结性, 从而制备性能更优异的复合材料[6]。对于脱胶后的碳纤维, 我们采用了 60℃ 的去离子水中超声技术(使用 KS-250EII 型超声波清洗机, 功率为 250 W, 频率为 40 kHz)进行了 2 小时的表面处理; 在 60℃ 的浓硝酸溶液中浸泡 2 小时; 在 60℃ 的温度下, 对 65% 的浓硝酸(化学纯)进行了 2 小时的超声波处理。随后, 将处理完成的碳纤维置于中性清洗液中, 轻轻搅动, 确保表面无残留物。处理结束后, 首先将碳纤维洗净至中性状态, 然后在 80℃ 的真空环境中烘干, 直至其达到恒定的质量。

2.2. 碳纤维增强环氧树脂复合材料制备

E-51 环氧树脂(工业级)是按照纤维与树脂的质量比 6:4 来命名的, 使用丙酮将其稀释到 36% 的浓度, 然后加入熔融的间苯二胺(分析纯)并进行均匀混合, 混合的量是环氧树脂的 14% (质量分数)。树脂胶液渗透碳纤维布, 正交刷均匀覆盖。采用正交刷将配好的树脂胶液涂刷到碳纤维布的正反面, 随后将其放置在平板模压板之间进行固化处理: 首先在室温下静置浸渍 6~8 小时, 然后调整温度至 85℃/2 小时, 再调整至 130℃/2 小时, 最后达到 180℃/2 小时。复合材料经过精心的固化处理, 冷却至室温。固化过程结束后, 需要将其在炉内冷却至室内温度。在加压的过程中, 树脂渗透碳纤维布, 形成坚固的结合。在材料固化的过程中, 每隔 2 小时对工装施加一次压力, 直至复合材料的厚度达到 2 mm。

2.3. 性能表征

我们使用 JSM-5600LV 型冷场发射型扫描电子显微镜来检查材料的表面和断面特征, 并利用 EDS 能谱来测定碳纤维表面的元素含量; 利用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)来研究碳纤维的相态结构。

依据 GB/T 3362-2005 标准, 使用日本岛津 AG-10 型万能试验机对碳纤维的复丝拉伸强度进行了测试, 得出复丝拉伸强度为:

$$\delta_t = \frac{P \times \rho_f}{t} \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中, δ_t 为拉伸强度(MPa); P 为破坏载荷(N); ρ_f 为复丝体密度(kg/m^3); t 为复丝线密度(kg/m)。

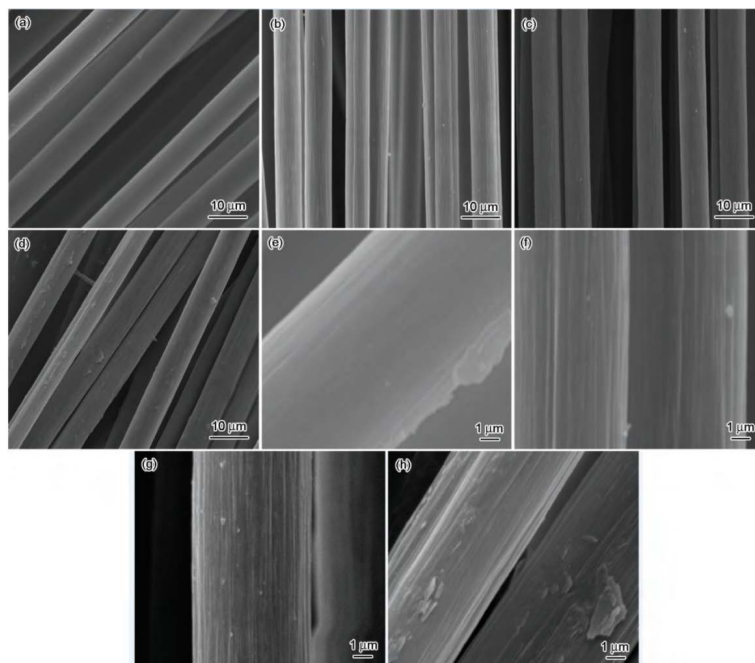
参照 GB/T 1447-2005 和 GB/T 1449-2005 的制样标准, 我们使用日本岛津 AG-50 型万能试验机来测试复合材料的拉伸强度和弯曲强度。其中, 拉伸和抗弯试样的尺寸分别为 250 mm × 25 mm × 2 mm 和 40 mm × 15 mm × 2 mm, 而加载速率则分别为 5 mm/min 和 1 mm/min。

3. 结果和讨论

3.1. 表面处理方式对碳纤维表面形貌的影响

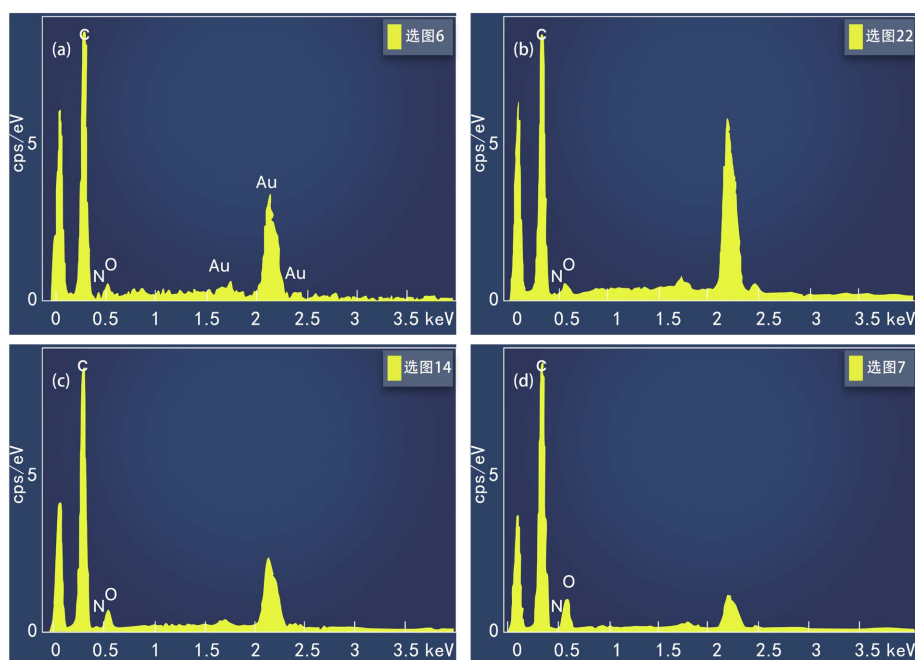
碳纤维在经过脱上浆剂、60℃ 去离子水超声、60℃ 浓硝酸浸泡和 60℃ 浓硝酸超声等不同处理方法后, 其表面形态的照片如图 1 所示。从图 1(a)和图 1(e)可以观察到, 碳纤维丝在脱胶后的表面变得更加平滑。但是, 在经过 60℃ 去离子水超声处理 2 小时后(如图 1(b)和图 1(f)所示), 碳纤维表面出现了明显的沟壑结构, 并且表面变得更加粗糙。这表明超声波的“空化效应”对碳纤维表面产生了“空化刻蚀”的影响。当碳纤维在 60℃ 的浓硝酸溶液中浸泡 2 小时后, 硝酸的氧化腐蚀作用使得碳纤维表面的沟壑分布更为均匀和密集, 而这些沟壑之间的脊部相对较窄(参见图 1(c)和图 1(g))。在硝酸-超声协同作用下, 碳纤维表面发生了翻天覆地的变化。在硝酸和超声波的共同作用下, 碳纤维(如图 1(d)和图 1(h)所示)的表面不仅出现了明显的沟壑, 而且表面还出现了各种大小的凸起和斑点, 如块状、球状或线状, 这使得碳纤维的表面变得相对粗糙[7]。研究进一步发现, 碳纤维表面的粗糙化不仅仅是化学氧化的结果, 超声波的作用也是至关

重要的。研究结果显示，在 60℃ 的去离子水条件下，超声波处理 2 小时对碳纤维表面的影响相对较小。



注：((a) (e)) 脱胶；((b) (f)) 60℃ 去离子水超声处理 2 小时；((c) (g)) 60℃ 浓硝酸溶液浸泡 2 小时；((d) (h)) 60℃ 硝酸溶液超声处理 2 小时。

Figure 1. SEM images of carbon fiber after surface treatment by different modes
图 1. 用不同方式表面处理后碳纤维的 SEM 像



注：(a) 脱胶；(b) 60℃ 去离子水超声处理 2 小时；(c) 60℃ 浓硝酸溶液浸泡 2 小时；(d) 60℃ 硝酸溶液超声处理 2 小时。

Figure 2. EDS spectra of carbon fiber after surface treatment by different modes
图 2. 不同方式表面处理后碳纤维的 EDS 能谱图

3.2. 表面处理方式对碳纤维表面元素含量的影响

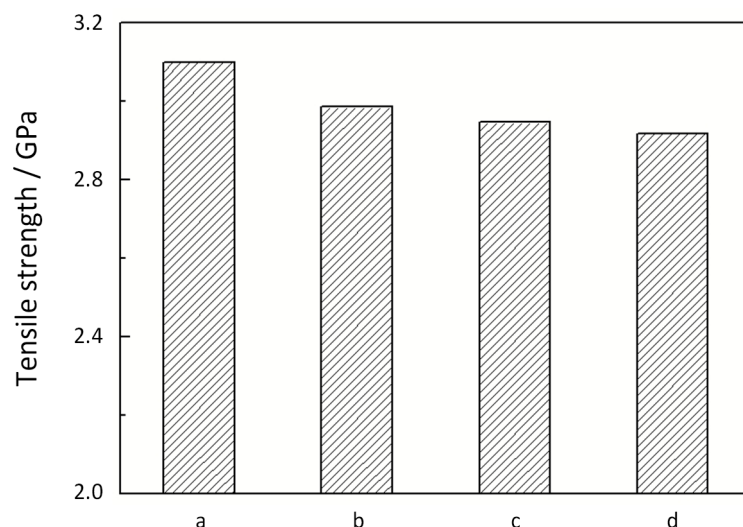
不同处理方法得到的碳纤维表面元素含量的能谱图和数据,如图2和表1所示。通过分析得到了碳元素在纤维上的分布规律。观察可知,去除上浆剂后,碳纤维表面的C元素浓度相对较高,而O元素的浓度则相对较低。经过60℃去离子水超声、60℃浓硝酸浸泡和60℃浓硝酸超声处理后,碳纤维表面的C元素含量逐步下降,而O元素含量逐渐上升,这导致了碳纤维表面的O/C比例逐步增加。说明经过化学脱浆后的碳纤维表面已基本失去了上浆剂对碳纤维表面的保护能力。碳纤维表面的含氧官能团数量较少是脱除上浆剂后的主要原因。经过60℃的水超声处理2小时后,由于超声波产生的“空化效应”,水溶液中会生成如OH这样的自由基,这导致了碳纤维表面发生了某种程度的氧化作用。同时,由于碳纤维上含有大量的极性基团,使得碳纤维表面的亲水性能增强,因此能够与溶液中水相分子形成更多的氢键或疏水相互作用。当碳纤维在60℃的浓硝酸中浸泡2小时后,其表面会受到浓硝酸的氧化影响,这导致纤维表面的羟基、羰基、羧基和内酯基等含氧官能团的含量上升,从而使得碳纤维表面的O元素含量达到了11.29% [8]。经过在60℃浓度下对浓硝酸进行2小时的超声处理后,超声波的辅助作用显著增强了浓硝酸对纤维表面氧化的影响,导致碳纤维表面的O元素含量进一步提升至12.96%,这一数值是去除上浆剂后碳纤维表面O元素含量的两倍。

Table 1. Changes of the element content of carbon fiber after surface treatment by different modes
表 1. 不同方式表面处理后碳纤维表面元素含量的变化

碳纤维	元素含量		
	质量分数 C/%	质量分数 O/%	O/C
脱水	95.65	4.35	0.05
60℃去离子水超声处理2小时	91.47	8.53	0.09
60℃浓硝酸溶液浸泡2小时	88.71	11.29	0.12
60℃硝酸溶液超声处理2小时	87.04	12.96	0.15

3.3. 表面处理方式对碳纤维复丝拉伸强度的影响

图3展示了经过不同处理方法后,碳纤维复丝的拉伸强度如何变化。通过分析得到了碳元素在纤维上的分布规律。碳纤维在处理过程中表面遭受了不同程度的腐蚀,这导致了纤维强度的降低。在表面刻蚀过程中,碳纤维的结构发生了微妙的改变,这导致了拉伸强度的下降。另外,碳纤维表面的刻蚀效应越显著,其拉伸强度的下降也就越明显。因此,在表面处理碳纤维复丝时,选择合适的处理方法至关重要。因此,科研人员迫切需要寻找一种能够在降低碳纤维表面刻蚀的同时,最小程度地影响其强度的新处理方法。在浓硝酸氧化和超声空化技术联合应用的情况下,碳纤维表面受到的刻蚀影响特别显著,这一现象导致碳纤维的复丝拉伸强度急剧减少,约降低了5.8%。因此,尽管碳纤维的拉伸性能受到一定程度的影响,但在这种复合处理方式下,表面粗糙度和活性的提升成为了制备高性能树脂基复合材料的有力支持。因此,虽然浓硝酸处理和超声波空化对碳纤维的拉伸性能产生了一定的影响,但考虑到表面粗糙度和活性的提升,这种复合处理方式为制备具有更强界面结合的树脂基复合材料提供了更有利的基础 [9]。尽管碳纤维的拉伸特性可能会受到某些外部因素的干扰,但当碳纤维的复丝拉伸强度稍微降低时,经过处理的碳纤维的表面粗糙度和活性都会得到提升,这对于制造具有紧密结合界面的树脂基复合材料是非常有益的。



注: (a) 脱胶; (b) 60℃去离子水超声处理 2 小时; (c) 60℃浓硝酸溶液浸泡 2 小时; (d) 60℃硝酸溶液超声处理 2 小时。

Figure 3. Changes of Tensile strength of carbon fiber after surface treatment by different modes

图 3. 不同方式表面处理后碳纤维拉伸强度的变化

3.4. 表面处理方式对碳纤维复丝拉伸强度的影响

图 4 展示了经过不同处理方法得到的碳纤维的 XRD 图像。观察可知, 经过各种不同的处理方法后, 碳纤维在 $2\theta = 25^\circ$ 的位置都展现出了一个明显的衍射峰。这一衍射峰是由石墨结构的晶面衍射引起的。在图 4(a)~(c)中, 衍射峰的强度相对稳定, 但在图 4(d)中, 衍射峰的强度变得更为温和, 并且有所下降。此外, 在 $2\theta = 43^\circ$ 的位置, 碳纤维都呈现出一个相对微弱的峰值, 这代表了石墨结构晶面的衍射峰。这种微妙的晶面衍射差异可能源于碳纤维结构的微观变化。同理, 在图 4(a)~(c)中观察到的衍射峰几乎是一致的, 但在图 4(d)里, 这些衍射峰显得更为尖锐, 并且其强度也有所增强。同样, 图 4(a)~(c)中的(100)衍射峰基本相同, 但是图 4(d)中的(100)衍射峰却变得更加尖锐, 强度略有提高。根据公式(2)和公式(3), 利用 XRD 图中的(002)峰可计算出碳纤维石墨微晶的层间距 d_{002} 和微晶堆叠厚度 L_c , 而利用 XRD 图中的(100)峰可计算石墨微晶沿纤维轴方向的晶面宽度 L_a , 计算结果列于表 2。

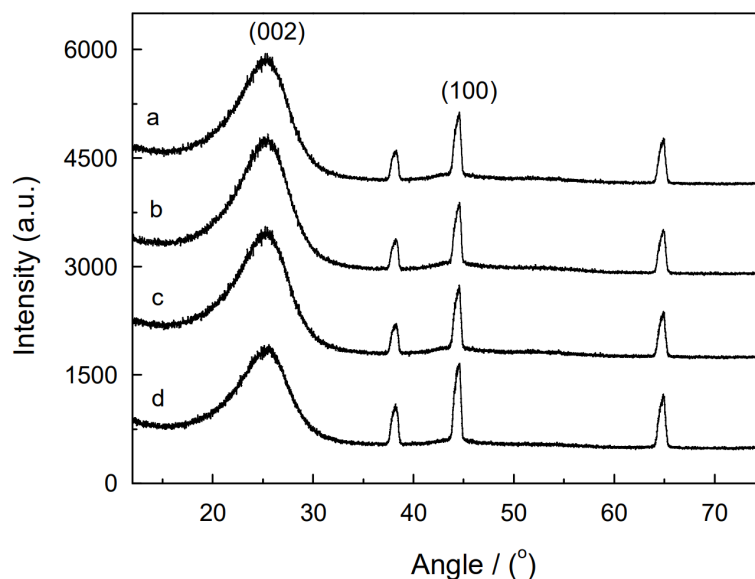
$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (2)$$

$$L = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

式中, θ 为散射角; λ 为 X 衍射线的波长 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$); K 为形状因子, 计算 L_c 时, K 值取 0.94, 计算 L_a 时, K 值取 1.84; β 为实测半高宽。

从表 2 可以观察到, 在 60℃的浓硝酸超声处理 2 小时后, 碳纤维中的石墨微晶层间距从 0.362 nm 缩小到 0.358 nm, 这表明经过硝酸-超声处理后, 碳纤维的结晶度得到了提升, 晶体的排列也变得更加紧凑; 同时, 发现经过硝酸-超声处理之后, 随着硝酸浓度升高, 氧化程度加深, 石墨片层状结构更加紧密且更规整。与其他材料一样, 其尺寸大约为 2.1 nm, 这表明硝酸-超声处理对石墨片层堆叠方向的尺寸几乎没有影响。相应地, 石墨微晶的纤维轴向宽度从 13.80 nm 减少到 13.60 nm, 这表明硝酸-超声处理的细晶化作用导致微晶的尺寸缩小。另外, 还观察到, 随着超声功率和时间的增加, 碳纤维中碳元素含量增多, 同时其表面粗糙度增大, 但当超声功率较小时, 上述现象消失。这些研究成果揭示, 界面层

的存在导致了碳纤维内部形成了一定程度的氢键网络,从而提升了其力学性能。因此,尽管碳纤维的拉伸性能受到一定程度的影响,但在这种复合处理方式下,表面粗糙度和活性的提升成为了制备高性能树脂基复合材料的有力支持。在硝酸对碳原子进行氧化的过程中,如果硝酸的浓度更低,那么碳和氧元素在氧化过程中的相互影响就会更为显著。随着硝酸溶液中硝酸含量的增加,碳化产物表面含氧酸根离子数量增多,导致碳氧基团间发生交联反应,使纤维内部微尺度缺陷被逐渐填充和取代。因此,碳纤维在经过硝酸-超声处理后,其内部微晶结构的尺寸得以减小,同时其表面活性也得到了增强,这有助于碳纤维与树脂形成更加紧密的结合[10]。



注: (a) 脱胶; (b) 60°C去离子水超声处理 2 小时; (c) 60°C浓硝酸溶液浸泡 2 小时; (d) 60°C硝酸溶液超声处理 2 小时。

Figure 4. XRD patterns of carbon fiber after surface treatment by different modes
图 4. 不同方式表面处理后碳纤维的 XRD 图

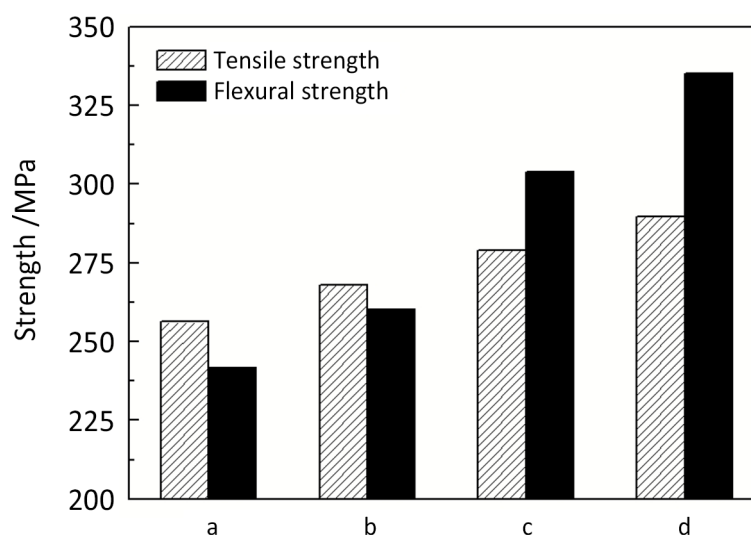
Table 2. Phase structure parameters of carbon fiber after surface treatment by different modes
表 2. 不同方式表面处理后碳纤维的相结构参数

碳纤维	(002)晶体平面				(100)晶体平面			
	$2\theta/^\circ$	d/nm	β/rad	L_c/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm	β/rad	L_a/nm
脱水	24.61	0.362	0.0707	2.10	44.29	0.205	0.0113	13.80
60°C去离子水超声处理 2 小时	24.63	0.361	0.0708	2.09	44.28	0.205	0.0113	13.80
60°C浓硝酸溶液浸泡 2 小时	24.63	0.361	0.0703	2.11	44.29	0.205	0.0114	13.78
60°C硝酸溶液超声处理 2 小时	24.77	0.358	0.0724	2.06	44.16	0.205	0.0115	13.60

3.5. 表面处理方式对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

图 5 展示了经过多种处理方法后,碳纤维增强的环氧树脂复合材料在拉伸和弯曲强度上的比较。研究还发现,在经过硝酸-超声处理后,随着硝酸浓度的增加,氧化程度变得更深,从而使得石墨片的层状结构变得更加紧凑和规整。观测数据揭示,碳纤维增强复合材料在经历脱上浆剂、60°C去离子水超声、60°C浓硝酸浸泡以及 60°C浓硝酸超声处理之后,其在拉伸和弯曲方面的强度都表现出逐步提

升的趋势[11]。此外, 经过多种不同的处理手段后, 碳纤维与树脂基材的结合变得更为紧密。通过扫描电镜分析显示, 经硝酸-超声处理过的复合材料中, 纤维束被剥离成单层或多层, 而没有经过超声处理的材料则未出现这种情况。这项研究结果显示, 不论是采用硝酸氧化技术还是超声波处理, 碳纤维的表面都得到了显著的优化, 这大大增强了碳纤维增强复合材料在拉伸和弯曲方面的强度。经过研究, 与使用 60℃ 去离子水进行超声处理的方法相比, 60℃ 浓硝酸浸泡后的碳纤维增强复合材料在拉伸和弯曲的强度方面都得到了明显的增强。这一发现明确指出, 与仅采用超声波处理相比, 硝酸浸泡的处理效果更为出色。引发这种情况的原因有很多, 首先, 碳纤维在经过浓硝酸处理后, 其表面的粗糙度和含氧官能团的含量都得到了显著增加; 其次, 随着硝酸浓度增大, 碳纤维的断裂伸长率增加。在硝酸溶液中, 氧气能够刺激碳纤维表面生成众多的羟基基团, 进而加速碳-碳键与氮-氮键的生成。因此, 在本研究中, 采用超声处理可以有效地提高硝酸浸泡后碳纤维的抗氧化性能, 延长使用寿命。碳纤维经过超声波处理后展现出了出色的分散特性, 同时也增强了硝酸对碳纤维表面产生的氧化腐蚀作用。



注: (a) 脱胶; (b) 60℃去离子水超声处理 2 小时; (c) 60℃浓硝酸溶液浸泡 2 小时; (d) 60℃硝酸溶液超声处理 2 小时。

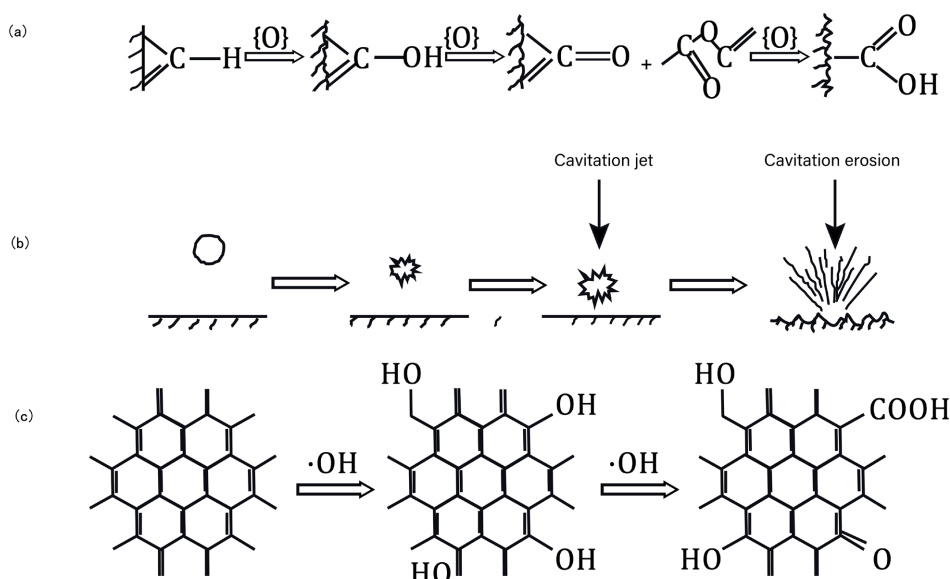
Figure 5. Comparison of tensile strength and flexural strength of carbon fiber composite materials reinforced with different surface treatments

图 5. 不同方式表面处理后碳纤维增强的复合材料的拉伸强度和弯曲强度对比

3.6. 硝酸-超声协同处理碳纤维的作用机理及增强复合材料机理

图 6 展示了硝酸与超声联合处理对改性碳纤维作用机理的推测示意图。通过扫描电镜观察了纤维表面状态, 并分析了其与基体之间的界面结合情况。图 6(a)展示了硝酸氧化对碳纤维进行刻蚀的过程示意图。在超声条件下, 纤维表面能降低到一个较低的水平, 有利于反应的发生。同时也发现碳纤维经超声辐照后表面出现裂纹或微孔现象, 但这些缺陷都是不连续的。图 6(b)与图 6(c)详细描述了利用超声波处理对碳纤维表面进行的空化和氧化腐蚀过程。超声辐射可以提高反应温度, 缩短反应时间。在超声波冲击波的影响下, 热解过程会生成 OH 自由基和过氧化氢, 这些物质还会对碳纤维的表面造成冲击性的刻蚀。经碳化反应形成碳纳米片, 提高了碳原子的利用率, 增强了复合材料界面结合强度。此外, 热解过程中产生的 OH 自由基和过氧化氢对碳纤维的表面产生了氧化作用。此外, 超声波可以加速碳纤维中酚

醛树脂基结构向环氧树脂基结构的转变，从而提高其热稳定性，降低其收缩性和模量等性能。由于超声波的空化效应，纤维表面的活性基团得到了激活，这增强了其与环氧树脂的渗透能力，从而提升了复合材料的性能。纤维表面富含大量的含氧官能团，这些官能团与基础树脂和胺类固化剂形成了大量而强烈的化学键，从而在两相界面上形成了紧密的结合；通过对不同种类纤维进行处理，可以改变复合材料的力学性能，利用超声振动技术可以加速和提升反应的速度。因此，采用超声处理方法能够促进复合材料内部树脂流动和扩散，进而提高基体/碳纤维层间剪切强度及力学性能。从一个不同的视角来看，粗糙的表面会导致树脂在复合过程中流入沟槽或凹坑。当这两种物质固化后，它们会形成强烈的机械咬合，显示出锚定效果，从而使碳纤维和树脂紧密结合。超声波还可以改善基体材料对玻璃纤维的润湿性，增强其与树脂的浸润程度。超声技术有助于增强纤维的表面活跃性，从而提高了界面之间的化学作用力。超声波还能够增强材料与基体之间的相容性，使得界面处产生化学反应以达到更好的改性目的。通过高效的机械锚定技术和化学键合作用，成功构建了一个稳定的结合界面，从而为复合材料提供了更高级别的机械性能[12]。



注：(a) 硝酸氧化蚀刻；(b) 超声空化刻蚀；(c) 自由基的氧化。

Figure 6. Schematic diagram of action mechanism of carbon fiber modified by nitric acid-ultrasonic surface treatment

图 6. 硝酸-超声表面处理改性碳纤维的作用机理示意图

4. 结论

1) 对脱胶后的碳纤维进行了 60℃ 的去离子水超声、浓硝酸浸泡、浓硝酸超声等表面处理，硝酸-超声的协同作用对碳纤维表面产生了有效的改性。

2) 经过硝酸和超声波的综合处理，碳纤维的改性表面增强了碳纤维与基础树脂之间的机械锚定能力，从而提高了润湿性和反应性。材料经过这种处理后，不仅提升了机械性能，也为复合材料赋予了更强的耐腐蚀性能，使其在恶劣环境下表现出色。

3) 经过硝酸和超声波的综合处理，碳纤维表面的粗糙度增加，含氧官能团数量上升，微晶的大小缩小，而结晶性得到了提升，此种处理方式也加强了两者的化学结合，从而提升了碳纤维增强环氧树脂复合材料的拉伸和弯曲性能。

参考文献

- [1] 王乾, 蒲磊, 贾彩霞, 等. 碳纤维/环氧复合材料界面改性的不均匀性[J]. 材料研究学报, 2023, 37(9): 668-674.
- [2] 张雪, 刘媛, 杨斌, 等. 碳纤维表面改性对复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(4): 444-449.
- [3] 付俊松. 碳纤维表面改性增强环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2019.
- [4] 张安花. 碳纤维表面处理及其复合材料性能研究[J]. 化工管理, 2020(3): 31-32.
- [5] 薛向军, 易增博, 郝相忠, 等. 硝酸-超声协同改性碳纤维及其增强复合材料研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 112-114.
- [6] 贾海波, 王永涛, 张政和, 等. 复合材料用碳纤维表面等离子体改性技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(5): 62-65.
- [7] 张孟杰. 改性碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2018.
- [8] 郑茹静, 郭琪, 韩颖, 等. 硝酸处理对碳纤维增强环氧树脂复合材料的性能影响[J]. 胶体与聚合物, 2015, 33(4): 156-158.
- [9] 杨建校, 刘越, 温霖洪, 等. 一种 H₂S 净化用改性活性碳纤维的制备方法、改性活性碳纤维及其应用[J]. 高科技纤维与应用, 2023, 48(5): 94.
- [10] 李建坤. 碳纤维增强树脂基复合材料超声残余应力检测研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- [11] 李彪, 赵娜, 赵进阶, 等. 碳纤维复合材料板拉伸性能影响因素试验研究[J]. 工业建筑, 2023, 53(10): 164-168.
- [12] 马珊珊, 田浩辰, 费杰, 等. 碳纤维表面协同改性对纸基摩擦材料力学和摩擦学性能的影响[J]. 中国造纸, 2022, 41(11): 18-28.