

# 高强/高模碳纤维复合材料界面影响机制及界面相构筑研究进展\*

孙宇航<sup>1</sup>, 张月义<sup>1</sup>, 杨小平<sup>1</sup>, 李刚<sup>2</sup>, 韦振海<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 北京化工大学常州先进材料研究院, 常州 213164)

**[摘要]** 复合材料界面工程一直是碳纤维树脂基复合材料的热点研究方向, 界面相作为碳纤维增强体和树脂基体间传递载荷的“桥梁”, 影响复合材料的刚度强度发挥效率, 因而界面相的设计与调控对于复合材料界面增强和提高宏观力学性能具有重要意义。针对高强/高模碳纤维表面物理化学特性、树脂基体的性能匹配以及不同类石墨结构表面等影响因素, 简述了碳纤维表面结构、树脂基体模量与界面增强的关联机制, 耐高温和分子自组装新型界面相构筑的进展及其界面增强效果, 提出了复合材料刚柔平衡界面相的发展策略。

**关键词:** 纤维增强复合材料; 表面结构; 树脂; 分子组装; 界面相

**DOI:**10.16080/j.issn1671-833x.2020.15.022



孙宇航

博士研究生, 研究方向为碳纤维表面改性及复合材料界面优化设计, 碳纤维复合材料的制备、表征和应用。

碳纤维复合材料作为三相结构体, 增强纤维、树脂基体以及连接两者的界面对于复合材料的宏观/微观性能均有影响<sup>[1-2]</sup>。碳纤维表面物理化学结构对树脂基体的浸润性和复合材料的界面黏结具有重要影响, 然而有关碳纤维的表面形貌和化学相容设计对于树脂基体浸润特性的影响, 通常缺乏相关的基础研究和分子机理的解释<sup>[3-4]</sup>。另一方面, 碳纤维表面上浆剂与树脂基体相互扩散形成的中间界面相无法有效过渡碳纤维与树脂的模量差异, 影响了复合材料界面处应力的传递效果, 因而树脂基体与碳纤维和中间界面相的模量匹配性也尤为重要<sup>[5-6]</sup>。因此, 碳纤维表面结构及树脂基体模量等因素对碳纤维复合材料界面增强的影响机制有必要深入探究。

对高强碳纤维而言, 通用环氧上浆剂及其形成界面相的低耐热难

以满足复合材料的高温热氧老化环境, 而针对高模碳纤维, 通用的电化学氧化和环氧上浆的双重处理方法也没有真正解决其表面惰性<sup>[7-9]</sup>。因此, 针对高强/高模碳纤维表面的物理化学特性差异, 分别构筑耐高温和无损改性的界面相, 对于复合材料的高温应用和界面增强意义重大<sup>[10-11]</sup>。同时, 碳纤维复合材料的刚度、强度发挥效率, 还强烈依赖于碳纤维表面和树脂基体之间界面相的模量梯度, 通过刚柔平衡界面相的设计, 可以调控其形变能力, 影响界面处的应力松弛和复合材料的破坏模式, 对于提高复合材料的界面剪切强度具有积极的效果<sup>[12-13]</sup>。

基于课题组在碳纤维复合材料界面的工作积累和国内外研究进展, 本文简述了碳纤维表面的纳米浸润行为、树脂基体模量变化与复合材料界面性能的关联机制, 介绍了新型耐

\* 基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目 (BK20191164)。

高温和分子自组装界面相的构筑方法及其机理,并提出了碳纤维复合材料刚柔平衡界面相的设计思想,以充分实现高强/高模碳纤维的强度、刚度发挥。

### 碳纤维表面结构与界面增强关联机制

碳纤维的表面物理结构来源于原丝表面沟槽的遗传及其在预氧化、碳化和石墨化过程的保持<sup>[14]</sup>,物理沟槽有利于树脂和纤维之间的机械锁合,而表面化学结构则是表面组成和表面处理的结果,表面活性官能团有利于增强纤维与树脂基体的化学键合<sup>[15-16]</sup>。高强和高模碳纤维表面的石墨化结构和微晶尺寸是不同的,相比于高强碳纤维,高模碳纤维表面纳米微晶高度取向,石墨化程度更高。高强碳纤维(T700S、T800H)和高模碳纤维(BHM3、M40J)的表面形貌如图1所示<sup>[17-18]</sup>,原始碳纤维表面均存在平行于纤维轴向的沟槽,涂覆上胶剂后纤维表面沟槽变浅。高强T700S和T800H碳纤维表面沟槽比较明显,数量和深度都超过高模BHM3和M40J碳纤维。表1<sup>[19-20]</sup>是XPS分析得到的未上浆碳纤维表面的元素含量。碳纤维表面活性基

团以-OH为主,-C=O和-COOH基团较少,可用O/C值(即氧含量与碳含量的比值)来表示碳纤维表面化学活性。高强T700S和T800H碳纤维表面的活性基团含量稍大于高模BHM3和M40J碳纤维表面。

这表明高模碳纤维表面化学活性更低,光滑的碳纤维与树脂基体难以实现有效的机械锁合和化学键合<sup>[21]</sup>。从表面和界面科学的角度,对于粗糙固体表面的液滴,由于表面的凹凸不平,通常在固-液界面之间会截留部分气泡,造成部分接触面为固-液-气三相接触<sup>[22-23]</sup>。高模碳纤维裸丝为典型的皮芯结构(图2(a)),表面高度石墨化,树脂基体对碳纤维表面浸润性差,复合材料界面处容易产生大量的微孔,如图2(b)<sup>[24]</sup>所示,成为界面黏结的内部缺陷。为寻求分子机理的解释,Xu等<sup>[23]</sup>利用分子模拟与试验验证的方法,分

析了树脂基体对裸丝(p-HMCF)、阳极氧化(a-HMCF)和商业上浆(s-HMCF)高模碳纤维(BHM3)表面的纳米浸润行为,阐明了纤维表面物理化学特性-浸润性-界面性能的内在关联,图3(a)说明随着碳纤维表面沟槽深宽比的降低(D/W)和表面化学活性的提高,可以改善树脂基体的浸润性,溶解和消除界面处气泡(图3(b)),从而提高复合材料的界面和力学性能。上述表明复合材料界面处的微孔缺陷与碳纤维表面的物理化学特性密切相关,电化学氧化和环氧上浆的处理方法可以改善高模碳纤维复合材料的界面缺陷<sup>[23]</sup>。

### 树脂基体模量与界面增强关联机制

关于碳纤维复合材料界面相的设计,有学者提出了碳纤维、上浆剂和树脂基体之间存在物理啮合/化

表1 未上浆碳纤维表面元素含量及O/C比值

Table 1 Element contents and O/C ratio of unsized carbon fiber surface

碳纤维	C/%	O/%	N/%	O/C
T700S	79.14	17.73	2.22	0.22
T800H	77.23	17.92	2.29	0.23
BHM3	82.26	15.84	1.90	0.19
M40J	80.25	17.28	2.49	0.21

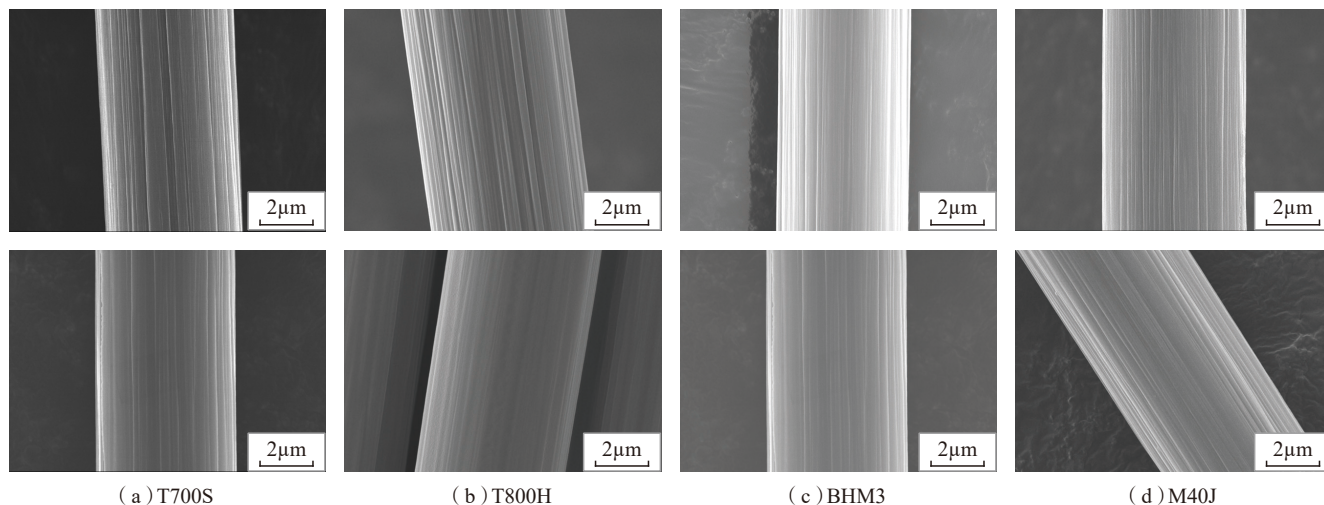
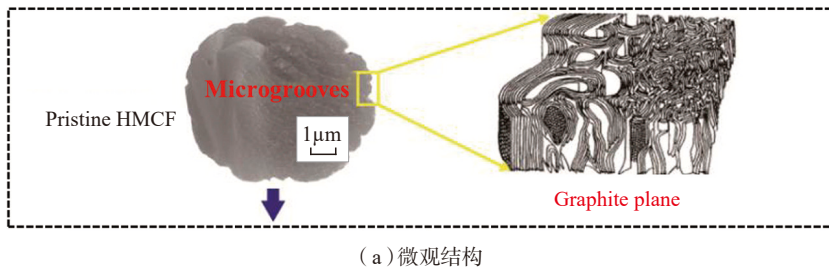
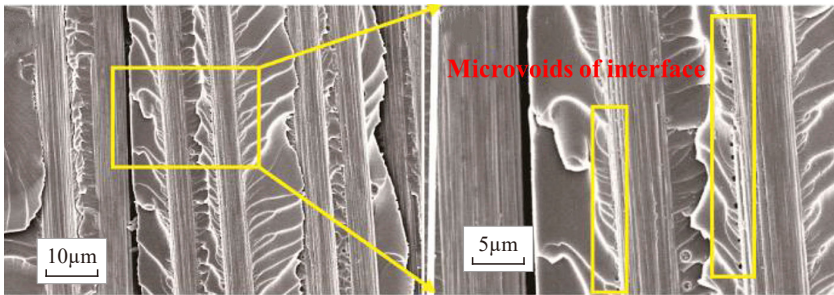


图1 未上浆碳纤维表面形貌SEM图片

Fig.1 SEM images of unsized carbon fiber surface

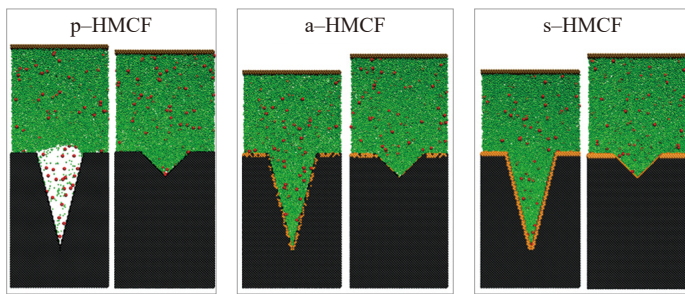


(a) 微观结构

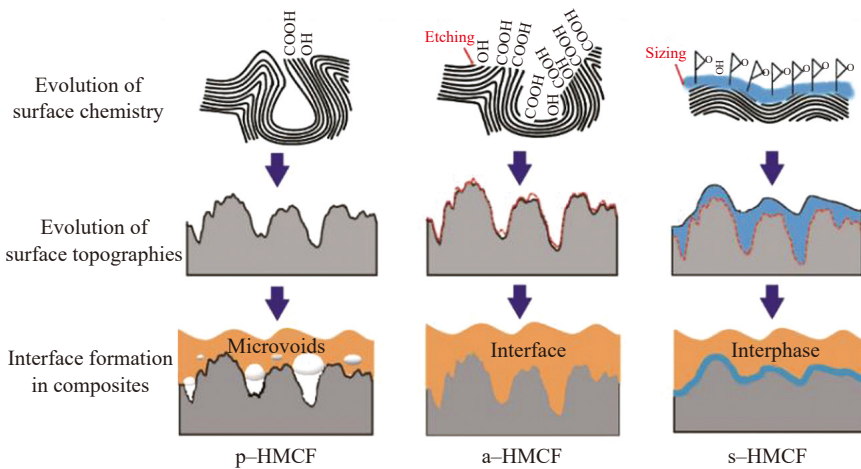


(b) 复合材料界面处微孔

图2 高模碳纤维裸丝  
Fig.2 Pristine HMCF



(a) 分子模拟不同高模碳纤维表面沟槽浸润起始和终点时刻



(b) 不同高模碳纤维表面与树脂浸润示意

图3 分子模拟与复合材料界面相容示意图

Fig.3 Illustration schematic of molecular dynamics simulation and interfacial compatibility of composites

学键合的“双界面 / 双界面相”的思想,其中“双界面”是指碳纤维与上浆剂、上浆剂与树脂基体之间形成物理 / 化学相容的界面,“双界面相”指碳纤维与上浆剂、上浆剂与树脂基体之间相互扩散和交联形成不同的界面相<sup>[24-25]</sup>,纳米尺度的中间界面相可以改善纤维与树脂基体的相容性<sup>[26-27]</sup>。碳纤维表面物理和化学结构确定后,树脂基体对碳纤维复合材料微观物理和化学界面的形成起到主导作用。因此,与高强 / 高模碳纤维性能匹配和界面相容的树脂基体设计,对于提升复合材料宏观力学性能意义重大。

高强 T800H 碳纤维的断裂伸长率达到 1.9%,基于环氧树脂基体与碳纤维的韧性和伸长率匹配的思想,刘大伟等<sup>[28-29]</sup>通过分子结构设计柔性侧基的环氧树脂,再以热塑性聚醚砜(PES)/聚酰胺(PA)微米粒子协同的“三级增韧”技术思路,制备了高强高韧树脂体系,相比本征挠性环氧树脂的“一级增韧”和可溶性热塑性 PES 的“二级增韧”体系,“三级增韧”树脂的断裂韧性分别提高了 115% 和 30%。进一步与热熔法预浸料的两步工艺相结合,以涂膜和复合过程中的剪切压延取向,以及预浸过程中的纤维筛滤作用,使得 PA 微米粒子在预浸料表面取向分布,在复合材料固化过程中形成层间原位增韧层,同时在复合材料层间搭建了碳纤维 / 环氧树脂 / 热塑性微米粒子的多尺度界面,通过界面脱粘过程中微米粒子的裂纹偏转和吸收能量,提高了碳纤维复合材料的层间断裂韧性和损伤容限阻抗,如图 4 (a) 和 (b) 所示<sup>[18, 30]</sup>。

高模碳纤维(BHM3)的模量高达 400GPa,然而环氧树脂基体的模量大多在 3~4GPa 之间,由于碳纤维与树脂基体之间巨大的模量差异,导致复合材料界面处模量突变,中间界面相无法使碳纤维与树脂之

间的模量平稳过渡,影响复合材料界面处应力的均匀传递<sup>[19-20]</sup>。Xu等<sup>[18]</sup>通过刚性脂环族环氧(CE)和聚酰亚胺中间体(AA)原位固化的“二级增刚”技术(图4(c)),提高了环氧树脂体系三维网络的交联密度和刚性,制备了低模(TD)、中模(TCD)和高模(MTCD)3种环氧树脂体系(图5(a)),同时考察了AFM力学模式下不同树脂体系复合材料界面的模量变化,如图5(b)~(d)所示,随着树脂基体模量的提高,3种树脂体系复合材料界面相的模量差值逐渐变窄,高模(MTCD)树脂体系同时还存在1个模量梯度过渡的平台,有利于均匀传递载荷,使得复合材料界面性能和整体力学性能得到提升。卢康逸等<sup>[30]</sup>进一步利用无机纳米粒子的刚强特性,通过引入有机刚性分子和无机纳米二氧化硅粒子,增加树脂体系的交联网络密度和减小自由体积,得到有机无机协同的“三级增刚”环氧树脂体系,并考察了与国产M40J高模碳纤维的刚度匹配和界面相容,进一步验证了树脂基体模量的提高有助于改善高模碳纤维复合材料的界面剪切强度。

## 耐高温和分子组装界面相研究进展

高温应用是碳纤维复合材料继轻质高强之后又一追求目标<sup>[31]</sup>,由于商业环氧上浆剂的耐热一般不超过200℃,由此形成界面相的低耐热成为碳纤维复合材料高温应用的短板<sup>[10]</sup>。为此,针对表面活性较高的高强碳纤维,主要通过耐高温聚合物涂层构建碳纤维复合材料的耐高温界面相,涂层可以与碳纤维表面活性基团形成共价键结合。吴佳奇等<sup>[32]</sup>基于 $\alpha$ -BPDA与ODA合成了水性聚酰胺酸(PAA)上浆剂,经过热亚胺化后在超强碳纤维(T800H)表面形成均匀的界面层,与环氧上浆剂相比,界面层热稳定性明显提高,280℃下复合材料层间剪切强度保留率较未改性的复材提高37.7%,而且表面形貌保持完好。He等<sup>[10]</sup>等将具有大共轭体系且化学活性更高的四氨基酞菁(TAPc)涂覆在T800H碳纤维表面,提高了碳纤维表面粗糙度和化学活性,有利于树脂基体的浸润和化学键合,提升了界面黏结和应力传递能力,同时增加了界面相的交联密度和界面刚度,提高了界面相

的玻璃化温度和界面热稳定性。He等<sup>[33]</sup>利用溶剂蒸发和自组装一步法,在氧化石墨烯接枝改性的碳纤维(CF-GO)表面分子组装四氨基酞菁(TAPc)纳米线,采用原子力峰值力定量力学模式(PF-QNM),测试了TAPc与CF-GO表面的结合力,解释了TAPc与碳纤维表面共价、 $\pi$ - $\pi$ 堆叠和配位键相互结合的机理,如图6<sup>[33]</sup>所示。构建的TAPc纳米线-氧化石墨烯多层次界面相,提升了复合材料的界面和耐高温性能。相比于传统的环氧上浆剂,通过耐高温聚合物涂层构建界面相,既能够有效传递载荷又能保持高热分解温度,可以达到界面增强和界面相耐高温的双重效果。

相比于高强碳纤维,高模碳纤维的石墨晶体结构更有序,表面更加惰性<sup>[34-35]</sup>,聚合物涂层与碳纤维表面的结合力有所减弱,因此有必要在高模碳纤维界面改性领域探索上浆涂层以外的新方法。文献[34-37]报道了采用 $\pi$ - $\pi$ 作用力为主导的超分子自组用于碳纳米材料的表面改性,作为基板可以诱导共轭结构芳香稠环分子的异相成核自组装。高模碳纤维表面也具有与碳纳米材料类

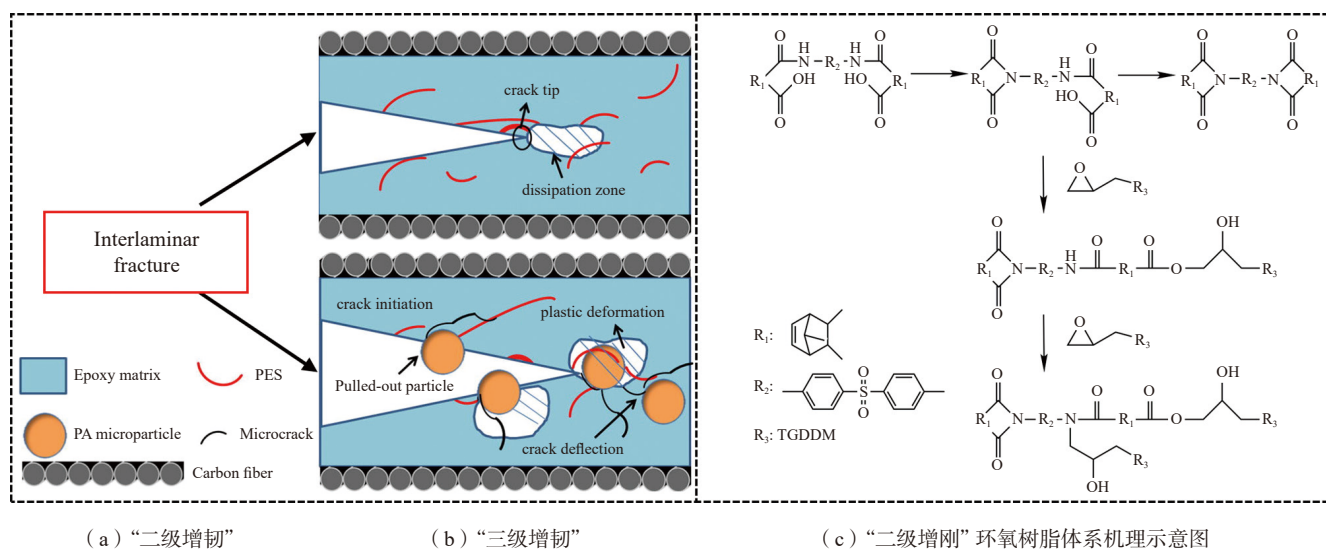


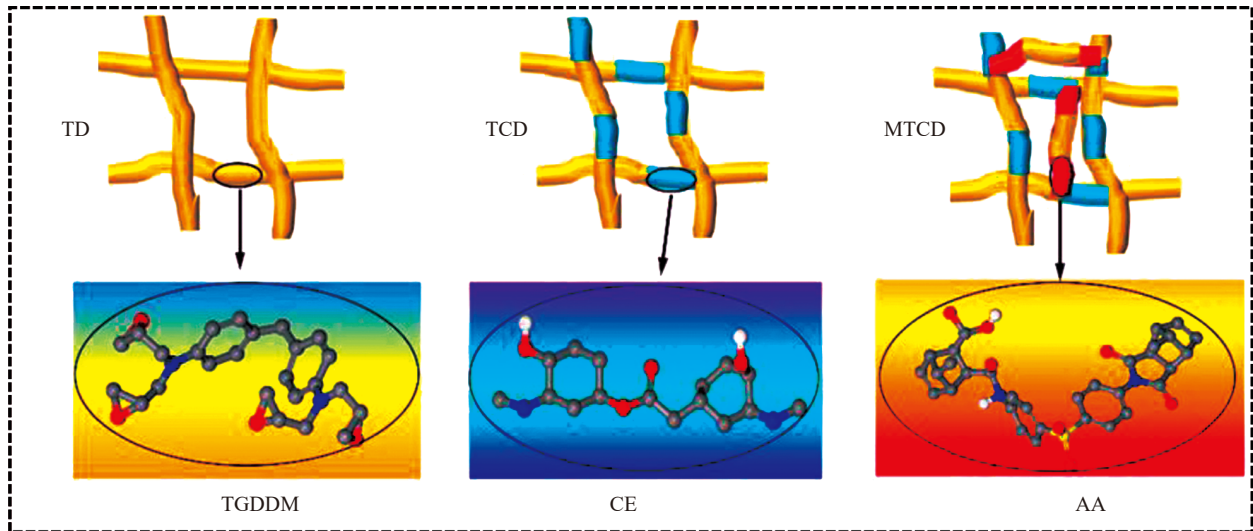
图4 复合材料层间增韧机理模型

Fig.4 Schematic model of interlaminar toughening mechanisms of composites

似的石墨化结构,从理论上讲,芳稠环分子在高模碳纤维表面容易实现  $\pi-\pi$  共轭的自组装。利用这一特性, Lin 等<sup>[11]</sup>以萘酰亚胺(NDI)在高模量碳纤维(BHM3)表面实现了“平躺式”剑叶形分子组装结构,进一步以碳纳米管(MWNT)限域作用,

在碳纤维表面实现了“斜立式”剑叶形杂化自组装结构,组装机理如图7(a)和(b)所示,在碳纤维与树脂基体之间形成有效的模量过渡层,增加了裂纹的扩展路径,缓解了界面相应力集中,改善了复合材料的界面黏结(图7(c)和(d))。许鹏<sup>[38]</sup>利用芳

稠环分子的耐高温性能,以  $\pi-\pi$  共轭作用在高模碳纤维(BHM3)表面构建了萘酰亚胺分子自组装界面相,碳纤维表面粗糙度和化学活性增加,其初始失重温度达到 273 °C,相较于以双酚 A 环氧为主的商业上浆剂,同时提升了复合材料界面性能和界



(a) “二级增刚”交联网络机理模型图

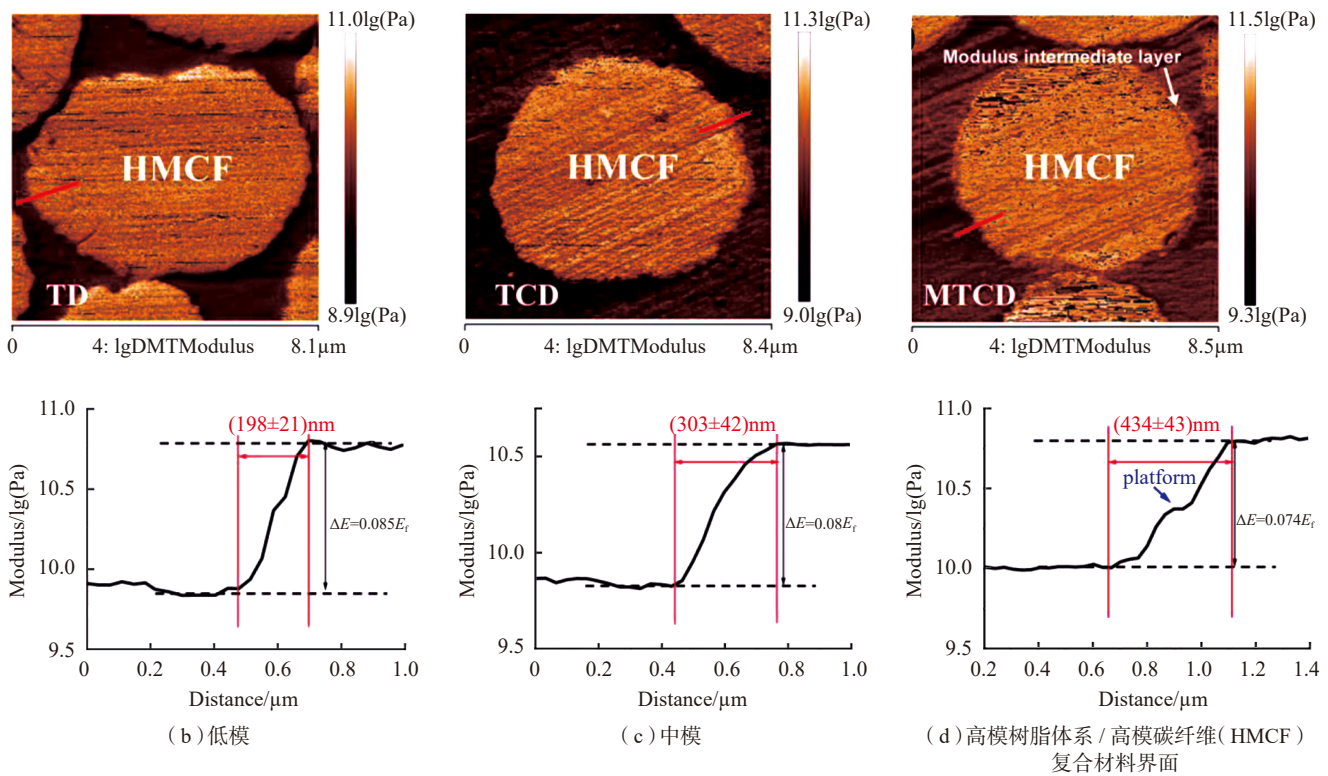


图5 不同模量环氧树脂体系及其复合材料界面相分析

Fig.5 Epoxy resin system of various modulus and interphase analysis of its composites

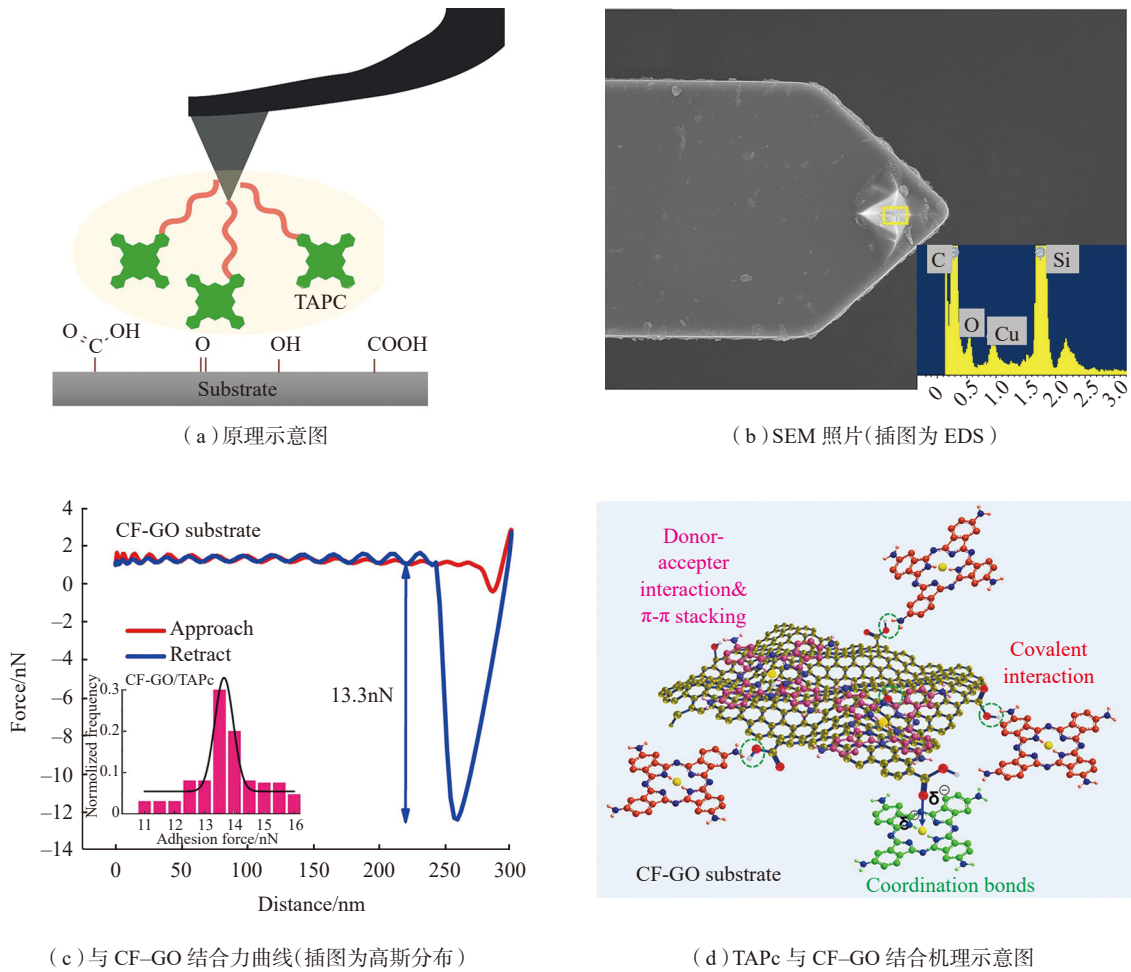


图6 TAPc官能化原子力探针  
Fig.6 TAPc functionalized atomic force probe

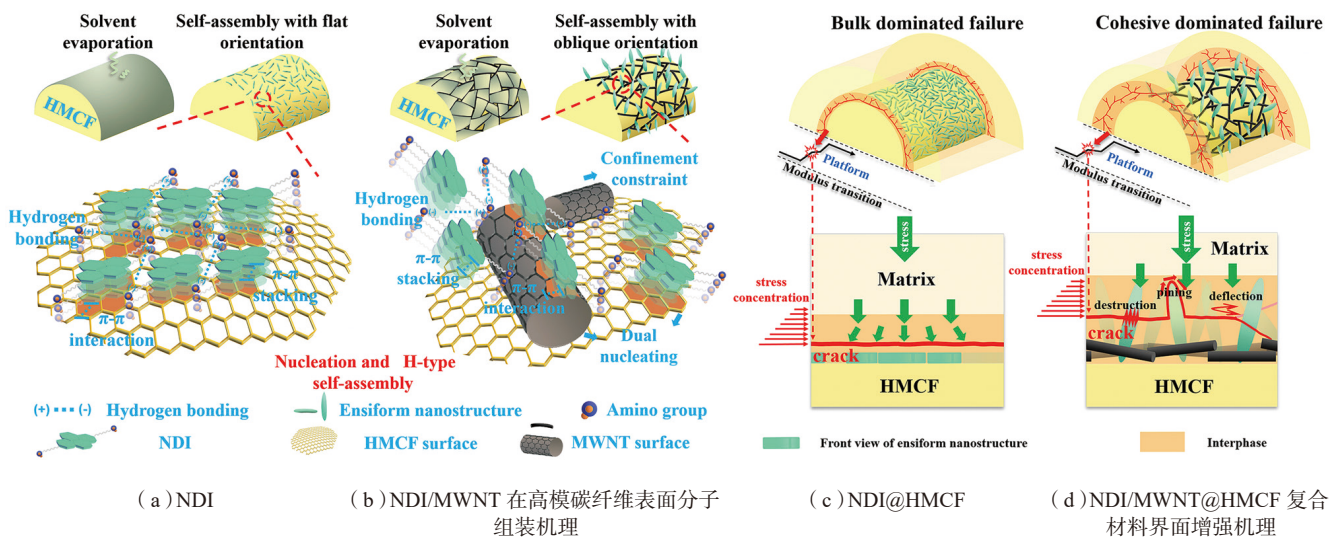


图7 高模碳纤维表面分子组装与复合材料界面增强机理示意图  
Fig.7 Schematic mechanisms of molecular assembly on high-modulus carbon fiber surface and interface reinforcing of composites

面相耐热。作为无损改性的分子组装方法,对于高模碳纤维表面具有独特的优势和良好的应用前景,同时基于萘酰亚胺/茚酰亚胺等芳稠环分子的荧光特性,可对界面层进行荧光标记,来表征复合材料界面层的扩散渗透及其最终形貌<sup>[39-40]</sup>,通过观察复合材料低速冲击前后的荧光变化,实现复合材料的损伤自报告<sup>[41]</sup>,对机械载荷作用下复合材料的破坏监测也具有借鉴意义。

### 刚柔平衡界面相的发展

耐高温聚合物涂层多用于高强碳纤维表面,而芳稠环分子自组装结构更适用于高模碳纤维表面,两种方法均可提高复合材料界面性能和界面耐热温性。由于芳(稠)环的本征结构使得界面相具有较高的模量,其韧性和形变能力就稍差,不能有效松弛界面应力和诱导应力传递<sup>[13]</sup>,因此很多学者提出了构筑刚柔平衡界面相的设计准则<sup>[42-43]</sup>。Li等<sup>[44]</sup>以聚多巴胺(PDA)硬段和柔性聚醚胺(PEA)的层层浸泡堆积,在碳纤维(T800H)表面构筑了软-硬交替结构的强韧界面层,形成了PDA/碳纤维 $\pi-\pi$ 共轭和PEA/环氧树脂共价结合的双界面,如图8所示,提升了复合材料的界面断裂韧性,也证实了软-硬交替结构界面相的合理性。De Luca等<sup>[45]</sup>基于高强度和高韧性天然珍珠层的设计灵感,以带正电六方层状双氢氧化物(LDH)为“砖”,以带负电聚苯磺酸钠(PSS)为“泥”,通过静电吸附作用层层自组装,在碳纤维(AS4)表面构筑了“砖-泥”结构的刚柔界面相,LDH的刚性对界面破坏起到裂纹钉铆和偏转的作用,PSS的韧性有助于缓解界面应力集中和分散载荷,在不过度界面脱粘的情况下获得局部应力松弛,从而提高了复合材料界面剪切强度。在碳纤维表面构筑刚柔平衡界面相,可以利用界面相的刚性来缓冲碳纤维

与树脂基体的模量差异,其韧性有助于抑制裂纹产生和通过变形释放界面应力,对复合材料界面增强具有明显的效果。

相比之下,由于高模碳纤维高度石墨化的表面结构,关于高模碳纤维表面改性的文献很少。Hao等<sup>[46]</sup>通过负载磁性粒子的氧化石墨烯/水性PAA的有机无机杂化上浆剂,利用活性无机刚性纳米粒子与热塑性聚酰亚胺协同效应,提高了高模量碳纤维(BHM3)复合材料界面层耐热

和界面性能,但仍存在纳米粒子带来的负面效应。如前所述,利用芳稠环分子具有独特的大体积共轭刚性结构,可以在高模碳纤维表面构筑芳稠环分子自组装界面相,根据刚柔平衡界面相的设计准则,也有必要调节芳稠环分子的刚柔度。基于萘/茚酰亚胺(NDI/PDI)的酰亚胺位上容易修饰的特性,可以方便地引入长链烷基或带有亲水性基团的烷氧基等取代基<sup>[47-48]</sup>,改善芳稠环分子的溶解性以满足碳纤维的上浆要求。该位

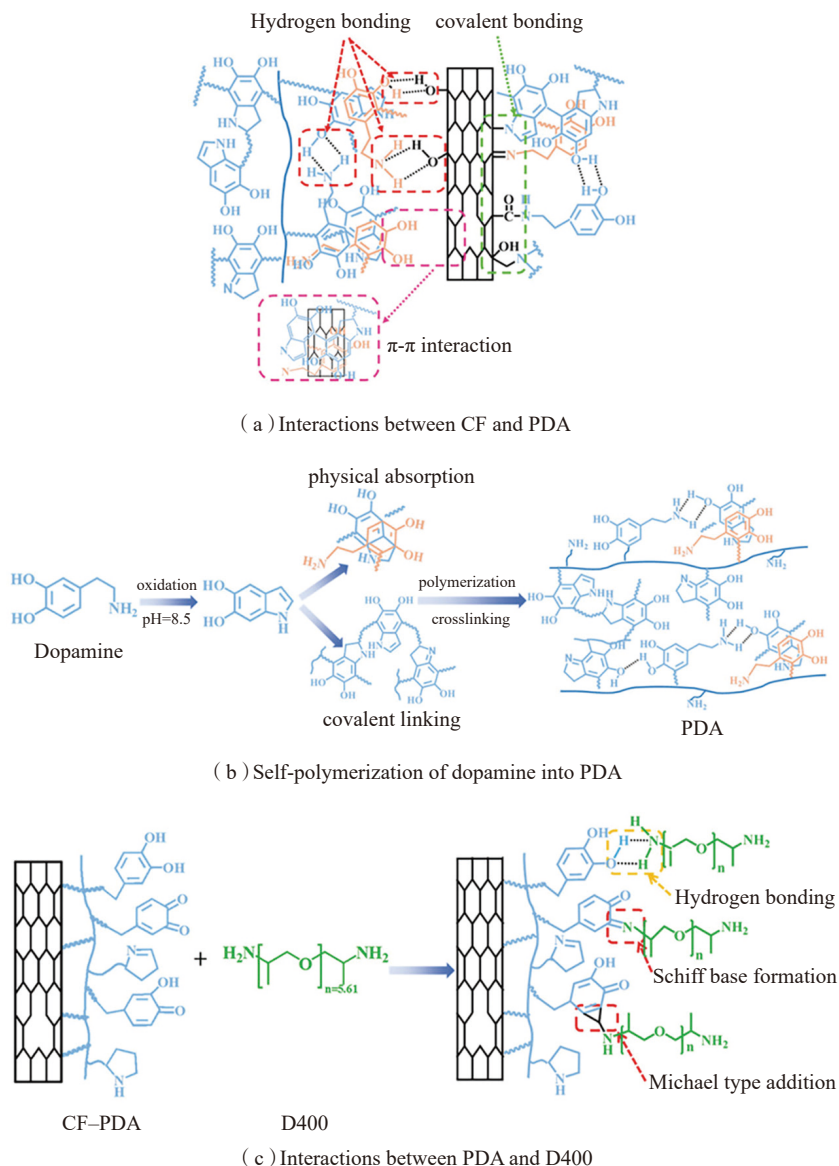


图8 碳纤维表面构建 PDA/PEA刚柔界面相机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of construction of PDA/PEA rigid and flexible interphase on surface of carbon fiber

置的加成对芳稠环分子本身性质影响较小,基本不会影响分子组装的效果,但取代基诱发的氢键和亲疏水作用对自组装的影响却不容忽视<sup>[48-50]</sup>。因此,通过结构设计不同软硬链段比例的芳稠环分子,在调控分子链刚柔性的同时,还可以有效调节分子自组装的形貌,在高模碳纤维表面构建刚柔平衡的自组装界面相也是可行的。

## 结论

针对高强/高模碳纤维的表面物化特性差异,寻求相对应的复合材料界面改性方法,设计与之性能匹配的高韧性/高刚性树脂基体,对于调控碳纤维复合材料的界面性能以及宏观力学性能具有重要意义。针对高强碳纤维表面活性采用耐高温聚合物涂层,基于高模碳纤维类石墨结构表面构筑芳稠环分子组装界面相,不失为实现高强碳纤维复合材料高温应用和高模碳纤维复合材料界面增强的新型方法,也具有好的应用前景。鉴于芳(稠)环的本征分子刚性,为进一步发挥界面有效松弛界面应力和诱导应力传递的效果,通过其软硬链段分子结构调控,在碳纤维表面设计和构筑“刚柔并济”耐高温界面相,是碳纤维复合材料界面增强的未来方向。

## 参考文献

[1] LIU L, JIA C Y, HE J M, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 121(121): 56-72.

[2] CHEN S S, CAO Y W, FENG J C. Polydopamine as an efficient and robust platform to functionalize carbon fiber for high-performance polymer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 349-356.

[3] MA L C, MENG L H, WU G, et al. Improving the interfacial properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites by grafting

of branched polyethyleneimine on carbon fiber surface in supercritical methanol[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 114: 64-71.

[4] LIU Y W, ZHANG X R. Molecular dynamics simulation of nanobubble nucleation on rough surfaces[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(16): 164704.

[5] ZHAO F, HUANG Y D, LIU L, et al. Formation of a carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube hybrid reinforcement and its effect on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2624-2632.

[6] TAMRAKAR S, AN Q, THOSTENSON E T, et al. Tailoring interfacial properties by controlling carbon nanotube coating thickness on glass fibers using electrophoretic deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1501-1510.

[7] JI X Q, CUI L, XU Y H, et al. Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 106: 25-31.

[8] WU Z J, CUI H Y, CHEN L, et al. Interfacially reinforced unsaturated polyester carbon fiber composites with a vinyl ester-carbon nanotubes sizing agent[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164: 195-203.

[9] BARAL N, DAVIES P, BAILEY C, et al. Delamination behaviour of very high modulus carbon/epoxy marine composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3-4): 995-1007.

[10] HE M, QI P F, XU P, et al. Establishing a phthalocyanine-based crosslinking interphase enhances the interfacial performances of carbon fiber/epoxy composites at elevated temperatures[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 173: 24-32.

[11] LIN J W, XU P, WANG L L, et al. Multi-scale interphase construction of self-assembly naphthalenediimide/multi-wall carbon nanotube and enhanced interfacial properties of high-modulus carbon fiber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107855.

[12] WU Q, WAN Q Q, LIU Q L, et al. Synergistic strengthening and toughening the interphase of composites by constructing alternating “rigid-and-soft” structure on carbon

fiber surface[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(21): 1900970.

[13] DE LUCA F, SERNICOLA G, SHAFFER M S P, et al. “Brick-and-mortar” nanostructured interphase for glass-fiber-reinforced polymer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(8): 7352-7361.

[14] 李昭锐. PAN基碳纤维表面物理化学结构对其氧化行为的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

LI Zhaorui. Influence of surface physico-chemical structures of polyacrylonitrile based carbon fiber on its oxidation behaviours[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.

[15] ZHOU L J, KANG Y L, GUO J G. Phenomenological model of interfacial stress transfer in carbon nanotube reinforced composites with van der Waals effects[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(7): 1069-1076.

[16] WANG C F, LI J, YU J L, et al. Grafting of size-controlled graphene oxide sheets onto carbon fiber for reinforcement of carbon fiber/epoxy composite interfacial strength[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 511-520.

[17] CHEN L Y, HAO L F, LIU S C, et al. Modulus distribution in polyacrylonitrile-based carbon fiber monofilaments[J]. *Carbon*, 2020, 157: 47-54.

[18] XU P, YU Y H, LIU D W, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of high-modulus carbon fiber composites: Establishing modulus intermediate layer between fiber and matrix based on tailored-modulus epoxy[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 163: 26-33.

[19] 杨青. 环氧树脂交联结构模拟及具有模量过渡层结构的碳纤维复合材料性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.

YANG Qing. The structural simulation of cross-linked epoxy matrix and properties of the composite with modulus intermediate layer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.

[20] 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 Yunhua, et al. Interface compatibility and performance

matching between high-rigidity epoxy matrix and high-modulus carbon fiber[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2019, 36(9): 2076–2085.

[21] FU Y P, LI H X, CAO W Y. Enhancing the interfacial properties of high-modulus carbon fiber reinforced polymer matrix composites via electrochemical surface oxidation and grafting[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 130: 105719.

[22] RITCHIE J A, YAZDI J S, BRATKO D, et al. Metastable sessile nanodroplets on nanopatterned surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(15): 8634–8641.

[23] XU P, YU Y H, GUO Z J, et al. Evaluation of composite interfacial properties based on carbon fiber surface chemistry and topography: Nanometer-scale wetting analysis using molecular dynamics simulation[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 171: 252–260.

[24] CHEN W M, YU Y H, LI P, et al. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11): 2261–2270.

[25] LIU H, LI M, LU Z Y, et al. Multiscale simulation study on the curing reaction and the network structure in a typical epoxy system[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(21): 8650–8660.

[26] LIU L, YAN F, LI M, et al. Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 616–625.

[27] CHEN J L, WANG K, ZHAO Y. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 175–186.

[28] 刘大伟. 微/纳米粒子协同增强增韧碳纤维复合材料的实现机制研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

LIU Dawei. Micro/nano particles synergistically toughened and reinforced carbon fiber composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.

[29] LIU D W, LI G, LI B, et al. In-situ toughened CFRP composites by shear-calender orientation and fiber-bundle filtration of PA microparticles at prepreg interlayer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 165–174.

[30] 卢康逸, 朱文墨, 李刚, 等. 有机无机协同增刚的环氧树脂基体制备及其碳纤维复合材料性能研究[C]// 中国国际复合材料科技大会, 2019.

LU Kangyi, ZHU Wenmo, LI Gang, et al. A study on preparation of organic-inorganic synergistic stiffened epoxy matrix and properties of carbon fibers composites[C]// China International Congress on Composite Materials, 2019.

[31] WANG S Q, DONG S L, GAO Y, et al. Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite[J]. *Materials and Design*, 2017, 115: 213–223.

[32] 吴佳奇, 李刚, 杨小平, 等. 耐高温碳纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料制备及性能[J/OL]. *复合材料学报*, 2019, (2019–12–12). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=FUHE20191210000&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.

WU Jiaqi, LI Gang, YANG Xiaoping, et al. Preparation and properties of carbon fiber/bismaleimide resin composites with high heat resistance[J/OL]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2019, (2019–12–12). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=FUHE20191210000&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.

[33] HE M, XU P, ZHANG Y J, et al. Phthalocyanine nanowires@GO/carbon fiber composites with enhanced interfacial properties and electromagnetic interference shielding performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124255.

[34] 李伟伟, 康宏亮, 徐坚, 等. 高强高模碳纤维与高模碳纤维微观结构分析[J]. *高分子学报*, 2018(3): 380–388.

LI Weiwei, KANG Hongliang, XU Jian, et al. Microstructures of high-strength high-modulus carbon fibers and high-modulus carbon fibers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(3): 380–388.

[35] WANG S, GOH B M, MANGA K K,

et al. Graphene as atomic template and structural scaffold in the synthesis of graphene-organic hybrid wire with photovoltaic properties[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 6180–6186.

[36] SHAO H, PARQUETTE J R. A  $\pi$ -conjugated hydrogel based on an  $F_{moc}$ -dipeptide naphthalene diimide semiconductor[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(24): 4285–4287.

[37] NANDRE K P, KOBALSI M A, BHOSALE R S, et al. pH triggered self-assembly induced enhanced emission of phosphonic acid appended naphthalenediimide amphiphile[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(76): 40381–40384.

[38] 许鹏. 高模碳纤维树脂基复合材料多层次界面增强实现机制的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

XU Peng. Multilevel enhancement in interfacial properties of high-modulus carbon fiber reinforced resin matrix composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[39] AVINASH M B, GOVINDARAJU T. Amino acid derivatized arylenediimides: a versatile modular approach for functional molecular materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(29): 3905–3922.

[40] LIU D W, LI B, LI G, et al. Tagged and enhanced interface of carbon fiber/epoxy by doping sizing agent with upconversion luminescent nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2017, 196: 37–41.

[41] RIFAIE-GRAHAM O, APEBENDE E A, BAST L K, et al. Self-reporting fiber-reinforced composites that mimic the ability of biological materials to sense and report damage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(19): 1705483.

[42] DEMIR B, HENDERSON L C, WALSH T R. Design rules for enhanced interfacial shear response in functionalized carbon fiber epoxy composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(13): 11846–11857.

[43] LIN J W, WANG L L, LIU L M, et al. Two-stage interface enhancement of aramid fiber composites: Establishment of hierarchical interphase with waterborne polyurethane sizing and oxazolidone-containing epoxy matrix[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193:

108114.

[44] LI N, ZONG L S, WU Z Q, et al. Amino-terminated nitrogen-rich layer to improve the interlaminar shear strength between carbon fiber and a thermoplastic matrix[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 490–499.

[45] DE LUCA F, CLANCY A J, CARRERO N R, et al. Increasing carbon fiber composite strength with a nanostructured “brick-and-mortar” interphase[J]. *Materials horizons*, 2018, 5(4): 668–674.

[46] HAO R T, JIAO X W, ZHANG X J, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene modified waterborne polyimide sizing agent for high modulus carbon fiber[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 304–313.

[47] SUN M M, MÜLLEN K, YIN M

Z. Water-soluble perylenediimides: Design concepts and biological applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1513–1528.

[48] DWIVEDI A K, PANDEESWAR M, GOVINDARAJU T. Assembly modulation of PDI derivative as a supramolecular fluorescence switching probe for detection of cationic surfactant and metal ions in aqueous media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 23(6): 21369–21379.

[49] AVINASH M B, GOVINDARAJU T. Architectonics: design of molecular architecture for functional applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(2): 414–426.

[50] SHEN L J, LU X Y, TIAN H, et al. A long wavelength fluorescent hydrophilic copolymer based on naphthalenediimide as

pH sensor with broad linear response range[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5612–5618.

通讯作者: 杨小平, 教授, 研究方向为树脂基复合材料和生物复合材料, 其中碳纤维树脂基复合材料包括碳纤维和碳纳米管表面处理、高性能树脂基体、碳纤维层压导电复合材料、碳纤维拉挤复合材料、碳纤维缠绕复合材料、碳纤维增强热塑性复合材料、碳纤维复合材料的结构健康监测、树脂基复合材料的环境失效等; 生物复合材料包括组织工程支架材料、纤维牙桩及药物控制释放等, 如碳纳米管/纳米羟基磷灰石双相纳米粒子的合成、电纺丝制备聚乳酸/碳纳米管/羟基磷灰石杂化纳米纤维、CNT/PLA/HA电纺丝纳米纤维支架在骨组织工程中的基础研究等, 还有石英纤维、碳纤维和玻璃纤维拉挤复合材料的牙桩制备和临床研究, E-mail: yangxp@mail.buct.edu.cn.

## Research Progress on Influence Mechanism of Interface and Construction of Interphase of High-Strength/High-Modulus Carbon Fiber Composites

SUN Yuhang<sup>1</sup>, ZHANG Yueyi<sup>1</sup>, YANG Xiaoping<sup>1</sup>, LI Gang<sup>2</sup>, WEI Zhenhai<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

**[ABSTRACT]** The interface engineering of composites has always been a hot research topic of carbon fiber reinforced polymer composites. The interphase acted as a “bridge” for transferring load between carbon fiber and resin matrix, and affected the implement efficiency of stiffness and strength of composites. Therefore, the design and adjustment of interphase played an important role in enhancing the interfacial properties and improving macro-mechanical properties of carbon fiber composites. In view of the influence factors such as surface physical and chemical characteristics of high-strength/high-modulus carbon fiber, the performance matching between carbon fiber and resin matrix and the different surface graphite-like structures, the correlation mechanisms of interface enhancement with the surface structure of carbon fiber and modulus of resin matrix were briefly outlined, and the research progress and interface enhancement effect of constructing new interphase of high temperature resistance and molecular assembly were reviewed. Finally, the development strategy of interphase with balance of rigidity and flexibility of carbon fiber composites was proposed.

**Keywords:** Fiber reinforced composites; Surface structure; Resin; Molecular assembly; Interphase

(责编 大漠)