

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.029

纳米材料调控碳纤维增强热固性树脂复合材料界面性能的研究进展

孔国强, 冯建顺, 刘震宇, 邵蒙, 于秋兵, 于广, 王康, 任鑫, 刘俊岭, 赵翔, 袁文婕, 刘文博, 赫洪如, 李大勇
(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 碳纤维增强热固性树脂复合材料(CFRTS)具有优异的比强度、比模量及耐腐蚀性能,在航空航天、兵器装备、汽车工业等领域受到广泛关注。但碳纤维表面呈化学惰性,存在润湿性差、与基体黏结性弱等缺点,导致复合材料的界面结合强度不足,制约了CFRTS力学性能的提升。本文系统综述了提高CFRTS界面性能的改性方法,纳米填料改性中的碳基纳米材料改性,包括碳纳米管改性、氧化石墨烯改性;金属氧化物基纳米材料改性,包括稀土金属氧化物纳米材料改性、过渡金属氧化物纳米材料改性;有机框架纳米材料改性,包括金属有机框架改性、共价有机框架改性;硅基纳米材料改性,包括二氧化硅纳米材料、笼状聚倍半硅氧烷改性。分析表明,纳米材料改性后的碳纤维表面粗糙度得到提高,有利于碳纤维与聚合物基体形成机械互锁结构,是改善CFRTS界面结合性能的关键途径。

关键词: 碳纤维;复合材料;界面性能;改性;纳米材料

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0255-08

Research progress on the regulation of interfacial properties in carbon fiber-reinforced thermoset composites by nanomaterials

KONG Guoqiang, FENG Jianshun, LIU Zhenyu, SHAO Meng, YU Qiubing, YU Guang, WANG Kang, REN Xin, LIU Junling, ZHAO Xiang, YUAN Wenjie, LIU Wenbo, HE Hongru, LI Dayong
(Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: Carbon fiber-reinforced thermoset composites (CFRTS) attract extensive attention in the fields of aerospace, weaponry and equipment, and automotive industry due to their excellent specific strength, specific modulus, and corrosion resistance. However, the carbon fiber surface is chemically inert and exhibits disadvantages such as poor wettability and weak bonding with the matrix, which leads to insufficient interfacial bonding strength of composites and thus limits the improvement of their mechanical properties. The modification methods for improving the interfacial properties of CFRTS were systematically reviewed, including nanofiller modification with carbon-based nanomaterials (carbon nanotube and graphene oxide), metal oxide-based nanomaterials (rare earth metal oxide and transition metal oxide), organic framework nanomaterials (metal-organic frameworks and covalent organic frameworks), and silicon-based nanomaterials (silicon dioxide and polyhedral oligomeric silsesquioxane modification). The analysis indicates that the surface roughness of carbon fibers after being modified with nanomaterials is enhanced, which is conducive to the formation of mechanical interlocking between fibers and the polymer matrix, and serves as a key factor in improving the interfacial bonding properties of CFRTS.

Keywords: carbon fiber ; composites ; interfacial properties ; modification ; nanomaterials

碳纤维增强热固性树脂复合材料(CFRTS)由碳纤维和热固性树脂基体复合而成,近年来受到广泛关注。CFRTS具有轻质、高比强度、高比模量、耐腐蚀、低热膨胀、优异的耐

疲劳性等优点^[1-4]。凭借这些优异性能,CFRTS在航空航天、武器装备、新能源汽车、风电叶片、体育用品等领域得到了广泛应用^[5-8]。

通信作者: 孔国强,博士,研究员,博士生导师,研究方向为树脂基复合材料

收稿日期: 2026-06-09

引用格式: 孔国强,冯建顺,刘震宇,等. 纳米材料调控碳纤维增强热固性树脂复合材料界面性能的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 255-262.

KONG Guoqiang, FENG Jianshun, LIU Zhenyu, et al. Research progress on the regulation of interfacial properties in carbon fiber-reinforced thermoset composites by nanomaterials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 255-262.

本文首先介绍了CFRTS在实际应用中存在的界面结合强度不足的问题。由于碳纤维表面光滑且具有较强的化学惰性,这使其与树脂基体缺乏相互作用,从而导致复合材料界面薄弱^[9-10]。在外部载荷作用下,碳纤维与聚合物基体会在薄弱的界面处发生开裂,并且裂纹会沿界面扩展,使得纤维与树脂发生分离,从而导致复合材料失效。因此,在碳纤维与热固性树脂基体间形成牢固的界面结合是制备高力学性能CFRTS的关键因素,良好的界面有利于将应力从聚合物基体有效传递到碳纤维^[11-12]。

此外,本文概述了纳米材料改性碳纤维用以提高CFRTS界面性能的方法。纳米材料具有比表面积大、活性基团丰富等优点。通过将纳米材料引入到碳纤维表面,增加了碳纤维的表面粗糙度,从而为纤维与树脂之间提供更多的机械互锁位点^[13-14]。同时,纳米材料携带的极性基团可以提高聚合物对碳纤维的润湿程度,从而增加两者间的接触面积。除此之外,界面处的纳米涂层有利于分散CFRTS在受到冲击或拉伸时的应力,并阻碍界面处裂纹的扩展^[15]。

目前,研究人员提出的纳米材料改性碳纤维表面的方法主要基于以下两种策略。(1)原位生长法。利用化学气相沉积或水热处理等方法在碳纤维表面原位生长纳米材料。通过调节催化剂的种类,反应温度以及浓度等条件使得纳米材料在碳纤维表面有序生长^[16-17]。(2)表面负载法。通过浸涂、电泳沉积、化学接枝、层层自组装等方法将纳米材料负载于碳纤维表面。该方法工艺相对简单、成本较低,易于实现大规模应用^[18-19]。

本文总结了提升CFRTS界面性能的纳米材料改性方法,然后针对各类纳米材料的具体改性手段及其对CFRTS界面性能的增强机理进行了详细介绍。探讨了目前纳米材料改性碳纤维技术存在的问题,并对未来研究方向进行了展望。

1 纳米材料改性碳纤维方法

1.1 碳基纳米材料改性

1.1.1 碳纳米管改性

碳纳米管因其高长径比、优异的导热性能以及高拉伸强度等优异的性能,在CFRTS领域备受关注^[20]。通过碳纤维表面引入碳纳米管,构建纤维与聚合物基体间的过渡层,已被证明是提高CFRTS界面性能的有效方法。该过渡层极大地增加了碳纤维的比表面积与表面粗糙度。在树脂固化或凝固过程中,这些纳米级的“触须”嵌合在树脂基体中,从而在微观层面形成机械互锁结构。因此,当纤维承受外部载荷时,碳纳米管的锚定有效抑制了界面裂纹的扩展,从而显著提高复合材料的界面剪切强度。目前,将碳纳米管集成到碳纤维表面的方法主要包括化学气相沉积法、化学接枝法、涂覆法以及电泳沉积法等^[21-23]。

围绕碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能提升,现有研究主要从碳纳米管原位生长、表面接枝构建多尺度结构以及后续官能化调控等路径展开。例如,为提高碳纤维/环氧树

脂复合材料的界面性能,Yao等^[24]通过化学气相沉积法在碳纤维表面低温沉积了一层25~30 nm厚的碳纳米管,并对其进行胺化处理以增加表面润湿性。研究表明,经处理后的碳纤维增强复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度提高了39.42%和32.21%。这说明在纤维表面引入纳米尺度碳纳米管结构,并结合表面极性调控,是改善界面载荷传递能力的有效手段。但需要指出的是,化学气相沉积法在碳纤维表面原位生长碳纳米管时,往往因高温环境及催化剂的刻蚀作用而损害碳纤维本身的力学性能,且该方法成本较高、周期较长^[25]。

针对化学气相沉积法可能带来的纤维性能损失问题,Li等^[26]开发了一种非破坏性稀土溶液改性方法,用于构建短切碳纤维/碳纳米管多尺度增强结构。该方法基于稀土元素铈的化学特性,将其作为中间介质,使铈与短碳纤维和碳纳米管表面的活性基团同时发生配位化学反应,从而将碳纳米管接枝到短碳纤维表面。研究表明,接枝在碳纤维表面的碳纳米管显著增强了碳纤维与环氧树脂基体之间的机械结合,并在两者之间建立了大量的热量和应力传递通道,从而有效改善了复合材料的界面性能。与高温原位生长策略相比,该方法在保持纤维本体性能方面更具优势,体现出较好的工艺温和性。然而,仅依靠碳纳米管的结构增强作用仍存在一定局限,原因在于碳纳米管往往表面呈化学惰性,不利于在纤维与树脂界面处形成化学键合作用,从而限制了碳纤维与树脂之间的界面结合效果。

为进一步改善碳纳米管修饰后界面的化学活性,Huang等^[27]开发了一种后处理策略,旨在增强生长碳纳米管后的碳纤维与环氧树脂基体之间的表面活性和界面相容性。首先通过化学气相沉积法在碳纤维表面沉积碳纳米管。随后,分别通过电化学处理、双氧水或硝酸处理工艺,将含氧官能团引入到生长有碳纳米管的纤维表面。在此过程中,表面的碳纳米管层起到了保护屏障的作用,有效防止了碳纤维主体受到强氧化剂的腐蚀损伤,从而使其保持了原有的拉伸强度。氧化处理后,纤维表面的氧含量显著提升,尤其是在电化学氧化条件下,氧的原子百分比从2.5%提升至19.4%。新增的羟基、羧基等活性官能团不仅改善了纤维与树脂之间的润湿性,还通过与环氧树脂形成化学键,促使树脂更深度地浸渗入碳纳米管网络中,从而形成牢固的机械互锁结构。结果表明,改性后的碳纤维增强环氧树脂复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度分别提高了14.32%和12.4%。这一结果表明,单纯依赖碳纳米材料构建粗糙结构并不足以实现界面强化,表面官能团的引入及界面化学相容性的提升同样是决定增强效果的重要因素。

除原位生长与后处理官能化外,采用功能化上浆剂进行界面协同调控也是一种较为简便且具有应用潜力的策略。Liu等^[28]开发了一种以聚醚砜与酸化多壁碳纳米管为主要组分的混合上浆剂,用于碳纤维的表面改性处理。该方法采用简单的连续上浆工艺,将含有酸化碳纳米管与聚醚砜的混合

溶液均匀涂覆于碳纤维表面。一方面,附着于纤维表面的碳纳米管构建出纳米级粗糙分支结构,可显著增强纤维与树脂之间的机械互锁效应;另一方面,碳纳米管表面引入的极性含氧官能团改善了两相间的相容性,有利于在界面处形成良好的化学键合。此外,均匀分散的细小富聚醚砜相颗粒凭借其高比表面积,发挥出显著的增韧作用,与界面黏附力的提升相辅相成,协同改善了复合材料体系的整体韧性。研究结果表明,在最优工艺条件下,改性后复合材料的弯曲强度与层间剪切强度分别提升了7.92%和11.60%。

综合来看,碳纳米管用于碳纤维表面改性的界面增强机制主要体现在三个方面:一是通过构建微纳层级粗糙结构增强机械互锁;二是借助官能团引入改善纤维与树脂之间的润湿性和化学结合;三是通过多尺度传递网络促进界面区域的应力与热量传输。不过,不同方法在增强效果、工艺复杂性、成本控制以及对碳纤维本体性能的影响方面仍存在差异。因此,如何在避免纤维损伤的前提下,实现碳纳米管结构构筑、表面化学活化与工程化制备之间的平衡,仍是该领域后续研究需要重点关注的问题。

1.1.2 氧化石墨烯改性

氧化石墨烯表面具有丰富的含氧官能团(如羟基、羧基),能显著提升碳纤维的表面化学活性,从而改善纤维表面的极性和浸润性。因此,改性后的碳纤维能与树脂基体形成牢固的化学键合或丰富的氢键,进而提高界面结合强度。此外,作为一种二维纳米填料,氧化石墨烯片层能在碳纤维表面构建具有丰富微观褶皱的粗糙结构,极大地增加纤维的比表面积,从而强化界面区域的机械互锁作用^[29]。同时,氧化石墨烯涂层作为一种模量过渡层,能有效缓解纤维与基体刚度失配引起的应力集中,并通过阻碍裂纹扩展进一步提升复合材料的界面剪切强度与综合力学性能^[30]。从具体改性路径来看,现有研究主要包括表面沉积、共价接枝、功能化上浆以及基体协同改性等方式。

例如,Sun等^[31]利用电泳沉积技术,在碳纤维表面成功构筑了两种形貌不同的改性氧化石墨烯多尺度增强结构。其中,乙二胺改性氧化石墨烯在碳纤维表面呈现出“便利贴”状结构,而三聚氰胺改性氧化石墨烯则表现为“树皮”状结构。改性氧化石墨烯的存在可显著增大纤维的比表面积,同时提升纤维的浸润性。与未处理的碳纤维复合材料相比,两种改性复合材料的综合力学性能分别提升了30.8%和40.9%,表明复合材料界面处形成了性能优良的界面层。

然而,在常温常压条件下进行的电泳沉积过程中,氧化石墨烯与碳纤维表面仅依靠物理吸附作用结合,难以形成化学键合,从而导致界面层在高应力下容易发生剥离。这表明,单纯依赖物理沉积虽然工艺简便,但在界面稳定性方面仍存在一定局限。

为解决这一问题,Liu等^[32]提出了一种将氧化石墨烯作为化学键合桥梁的新策略,通过共价接枝的方式连接碳纤维与环氧树脂,以提高界面强度。该方法首先采用电化学辅助

法在碳纤维表面接枝活性氨基,随后以该氨基为锚点,通过化学反应将改性氧化石墨烯层共价接枝到纤维表面。最后,通过化学回流反应将多胺分子修饰在氧化石墨烯层的最末端,从而成功构建出一个具有多层结构、高粗糙度且富含活性氨基的梯度增强界面。与单纯的电泳沉积法不同,该方法使氧化石墨烯与碳纤维表面形成了稳定的共价键合,这种牢固的化学连接增强了碳纤维与环氧树脂间的机械互锁作用,从而抑制了高剪切应力下的界面滑移。得益于这种牢固的界面连接,碳纤维增强聚合物的界面黏合强度得到显著提高,其层间剪切强度和横向纤维束拉伸强度分别比改性前的材料提高了46.2%和77.2%。

上述研究表明,氧化石墨烯能够通过增加碳纤维表面粗糙度来强化界面区域的机械互锁作用。然而,对于热固性树脂基复合材料而言,仅依靠机械互锁作用往往难以获得理想的界面性能,还需同时提高碳纤维与树脂基体之间的界面相容性。界面相容性越好,树脂分子链则碳纤维表面贴合得更紧密,复合材料的界面效果越好^[33]。

基于上述思路,为了改善碳纤维与环氧树脂基体之间的界面结合强度,Jiang等^[34]开发了一种含有氧化石墨烯的改性上浆剂体系。该方法通过表面连续上浆处理工艺,将氧化石墨烯片层均匀分散于水性上浆剂中,并将其涂覆到碳纤维表面。改性处理后,上浆剂提高了碳纤维与环氧树脂之间的界面相容性,从而改善了碳纤维与树脂的界面结合效果。而引入的氧化石墨烯增加了纤维表面的羟基、羰基和羧基等含氧活性官能团数量,有效促进了固化过程中碳纤维与树脂基体之间的化学相互作用。与此同时,高长径比的二维氧化石墨烯片层显著增强了界面处的机械互锁作用,增大了界面接触面积,还能在材料受载时有效促使裂纹发生偏转,避免脆性断裂。研究表明,经含质量分数1%的氧化石墨烯的上浆剂处理后,碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度达到了110.3 MPa,相比未处理碳纤维制备的复合材料提升了37.19%。

除直接调控纤维表面界面外,将氧化石墨烯引入树脂基体以实现纤维/基体两侧协同增强,也是近年来的重要研究方向。Pan等^[35]开发了一种新型多尺度协同改性方法。该方法通过简单的化学键合工艺,利用氧化石墨烯对富含硅烷醇基团的有机硅聚合物(Psol)进行改性,制备出Psol/氧化石墨烯混合纳米填料,并将其分散至环氧树脂基体中,制备出Psol/氧化石墨烯/碳纤维/环氧树脂复合材料。Psol/氧化石墨烯的引入降低了树脂的接触角,提高了环氧树脂在碳纤维表面的润湿性。与此同时,Psol上的羟基及氧化石墨烯上的羟基与羧基分别与树脂和碳纤维发生反应,形成共价化学键及氢键。此外,氧化石墨烯褶皱形貌与树脂聚合物网络之间形成了紧密的机械互锁。基于上述涵盖氢键、共价键与机械互锁的多尺度协同作用,复合材料的界面相容性得到了显著改善。当复合材料受到外力作用时,树脂基体中的Psol/氧化石墨烯能够促使基体吸收更多能量,延长裂纹扩展路径并耗

散更多断裂能。结果表明,改性后碳纤维/环氧树脂复合材料的层间剪切强度、弯曲强度、拉伸强度和冲击强度分别提升了13.32%、14.26%、13.51%和17.54%。

综上所述,氧化石墨烯在碳纤维/树脂复合材料中的界面增强作用主要体现在以下几个方面:其一,含氧官能团的引入提高了纤维表面活性和界面化学相容性;其二,二维片层及褶皱结构增大了界面接触面积并强化了机械互锁;其三,氧化石墨烯作为应力缓冲和裂纹偏转介质,有助于减轻应力集中并提升复合材料的整体损伤容限。不同改性方法各有特点:沉积法工艺简单,但界面稳定性有限;共价接枝法界面结合更牢固,但工艺相对复杂;上浆法兼具强化效果与工程适用性。

1.2 金属氧化物基纳米材料改性

1.2.1 稀土金属氧化物纳米材料改性

稀土金属氧化物因其表面含有丰富的氧空位,能够诱导其表面的水分子发生解离,从而形成丰富的羟基^[36-37]。鉴于这一特性,此类纳米材料不仅能够提高碳纤维表面的粗糙度,还可为后续功能化修饰提供活性反应位点,因此在碳纤维表面改性领域具有较高的应用潜力。

例如,Cai等^[38]利用硝酸铈铵的水解反应,在碳纤维表面原位生长二氧化铈纳米颗粒。研究表明,经硝酸铈铵水解液处理后,碳纤维表面负载了大量的二氧化铈纳米颗粒,显著增加了纤维表面粗糙度,从而增强了碳纤维与热固性聚酰亚胺树脂基体间的机械互锁作用。与未处理碳纤维复合材料相比,改性碳纤维复合材料的层间剪切强度得到有效提升。然而,上述方法仅通过提高表面粗糙度来增强机械互锁作用,但碳纤维与树脂基体之间仍缺乏有效的化学键合。这种单一的物理结合模式在高应力或长期服役条件下易引发复合材料界面脱黏,从而限制了复合材料的承载能力。因此,构建兼具机械互锁与化学键合的多重界面作用机制,对于进一步提升复合材料的界面性能具有重要意义。

基于这一思路,Feng等^[39]在上述工作的基础上进行了改进。该方法首先以硝酸铈铵作为反应溶液,在碳纤维表面原位生长氧化铈纳米颗粒;随后,以纳米颗粒表面的羟基作为二次反应位点,进一步接枝乙烯基三乙氧基硅烷。研究表明,氧化铈纳米颗粒可有效增加碳纤维表面粗糙度,从而增强碳纤维与热固性聚酰亚胺树脂间的机械互锁程度;同时,接枝在氧化铈纳米颗粒表面的乙烯基,能够与热固性聚酰亚胺树脂中的不饱和双键发生加成反应,形成稳定的化学键合。得益于这种物理互锁与化学键合的协同作用,碳纤维/聚酰亚胺复合材料的界面性能得到显著改善。

二氧化铈纳米颗粒表面富含羟基,可作为具有反应活性的功能化平台。Wu等^[40]在碳纤维表面构建了一种“二氧化铈-海藻酸钠-胺化碳纳米管”复合涂层,以改善碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。其中,二氧化铈纳米颗粒表面丰富的羟基为后续改性提供了活性位点;在此基础上,海藻酸钠与胺化碳纳米管依次通过氢键和共价键与其结合,从而形

成稳固的界面层。与未处理的复合材料相比,改性后复合材料的层间剪切强度、界面剪切强度和弯曲强度分别提升了31.0%、51.8%和44.3%。

综合来看,稀土金属氧化物对碳纤维表面改性的促进作用主要体现在多个层面。其沉积形成的纳米结构能够增加纤维表面粗糙度和界面接触面积,从而强化机械互锁。同时,其表面丰富的羟基又可作为硅烷偶联剂及其他功能分子的反应位点,进一步促进纤维与树脂之间的化学键合。此外,稀土氧化物还能够与聚合物或碳基纳米材料协同组装,在界面区域构建多尺度、多作用形式耦合的复合结构。

1.2.2 过渡金属氧化物纳米材料改性

过渡金属氧化物表面的阳离子可作为路易斯酸位点,诱导水分子在其表面发生解离吸附并形成丰富的羟基^[41]。常见的用于碳纤维界面改性的过渡金属氧化物主要包括二氧化钛、氧化锆及氧化锌。

Rai等^[42]以六水合硝酸锌和六亚甲基四胺的水溶液为生长液,在碳纤维编织布表面生长氧化锌纳米棒,以提高碳纤维增强环氧树脂复合材料的界面性能。研究表明,氧化锌纳米棒增加了碳纤维表面的粗糙度,同时其表面具有丰富的羟基,可将低亲水性的碳纤维织物转变为高亲水性织物,从而有利于聚合物基体对碳纤维的浸润。

尽管上述碳纤维增强树脂复合材料通过原位生长氧化锌纳米棒在一定程度上增强了界面结合性能,但其界面强化机制仍主要依赖于氧化锌纳米棒所提供的机械互锁作用,缺乏化学键合作用、分子链缠结及应力耗散等多重界面协同作用,因此界面性能的进一步提升仍受到一定限制。

针对上述问题,Banerjee等^[43]通过在碳纤维表面原位生长氧化锌纳米棒,并进一步引入双马来酰亚胺(BMI)功能层,构建了具有层级界面结构的碳纤维/环氧树脂复合材料,以提升碳纤维/环氧树脂复合材料的整体力学性能。研究表明,原位生长的氧化锌纳米棒首先能够显著增加碳纤维表面的粗糙度和比表面积,在纤维与环氧树脂之间形成更强的机械互锁作用;同时,氧化锌纳米棒还为后续BMI的沉积提供了活性位点。进一步地,BMI可与环氧基体中分散的氧化石墨烯形成热可逆的Diels-Alder化学键,从而在界面处建立兼具物理铆固与化学连接的协同增强网络。与未处理的复合材料相比,改性后复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别提高了43%和39%。

Xiong等^[44]利用“巯基-烯”点击化学反应,将二氧化钛纳米颗粒以共价键的形式接枝到碳纤维表面,以提高碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。研究表明,二氧化钛纳米颗粒的引入显著提高了纤维的表面能,增强了纤维与树脂之间的润湿性和机械互锁作用,使复合材料的界面性能显著提升。与未改性碳纤维/环氧树脂复合材料相比,改性后复合材料的界面剪切强度提高了78%。

Feng等^[45]利用水热法在碳纤维表面生长氧化锆纳米颗粒,并以氧化锆表面的羟基作为二次反应位点,进一步接枝

3-硫丙基三甲氧基硅烷,用于改善碳纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料的界面性能。研究表明,氧化锆纳米颗粒增加了碳纤维表面粗糙度,从而增强了碳纤维与聚酰亚胺树脂的机械互锁作用;而进一步引入的巯基能够与热固性聚酰亚胺树脂中的不饱和双键发生加成反应,形成化学键合。基于物理互锁与化学键合的协同作用,改性后的碳纤维复合材料的层间剪切强度和界面剪切强度相比较未改性碳纤维制备的复合材料分别提高了37.43%和45.07%。

综上所述,过渡金属氧化物在碳纤维表面改性中的作用并非局限于单一的纤维表面粗糙化处理,还体现在其表面羟基可作为功能分子接枝或二次修饰的活性位点,有利于构建更稳定的化学连接界面。

1.3 有机框架纳米材料改性

1.3.1 金属有机框架(MOF)改性

MOF是指由金属离子与有机配体通过配位作用形成的一类多孔纳米材料^[46]。其中,沸石咪唑骨架(ZIF)系列因制备条件温和、易于在碳纤维表面成核生长且能有效增加碳纤维表面粗糙度,被广泛应用于碳纤维界面改性领域。

Zhu等^[47]提出了以枝化聚乙烯亚胺作为偶联剂将ZIF-8原位接枝到碳纤维表面的新策略,以提高碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。研究表明,ZIF-8和枝化聚乙烯亚胺的引入显著提高了碳纤维表面的粗糙度、极性和润湿性,有利于增强复合材料界面处的机械互锁和化学相互作用。此外,ZIF-8的多孔结构有利于树脂基体渗透其中,促进了互穿网络的形成。与未处理碳纤维/环氧树脂复合材料相比,改性后复合材料的界面剪切强度提高了103.4%。同样,Yan等^[48]以枝化聚乙烯亚胺作为偶联剂,将ZIF90化学接枝到碳纤维表面,从而在碳纤维/环氧树脂复合材料中构建了多级增强界面。改性后的复合材料的界面剪切强度,弯曲强度以及拉伸强度与未改性的碳纤维/环氧树脂复合材料相比,分别显著提高了93.2%、21.4%和33.5%。

Lei等^[49]开发了一种高效的电泳沉积技术,将尺寸可控、高结晶度的ZIF-8纳米晶体均匀沉积并修饰于碳纤维表面。ZIF-8纳米晶体的引入不仅显著改善了纤维与树脂之间的界面润湿性,促使树脂渗透至ZIF-8晶体间隙,形成强健的机械互锁效应;而且ZIF-8中的锌离子与碳纤维表面的羧基之间存在强烈的离子相互作用,使纳米晶体牢固锚定于纤维表面。研究表明,经改性后的界面层在材料加载时能够高效吸收能量并传递载荷,从而使复合材料的层间剪切强度和拉伸强度分别提高了43.56%和25.48%。

为促进ZIF在碳纤维表面有序生长, Ma等^[50]以羧甲基纤维素作为中间媒介,利用其表面含氧官能团对锌离子的吸附作用,诱导ZIF在碳纤维表面定向生长,从而在碳纤维表面构建“有机-无机杂化”界面结构,以改善碳纤维/酚醛树脂复合材料的界面性能。研究表明,该界面结构有利于在碳纤维表面形成丰富的微观力学作用位点,增强两相间的机械互锁效应。同时,高密度的化学交联网络在提升界面结合力方面

发挥了积极作用,进一步缓解了应力集中并阻碍了裂纹扩展。与未处理的碳纤维复合材料相比,改性碳纤维制备复合材料的磨损率降低了68.51%。

综上所述,MOF用于碳纤维界面改性时,既能借助其多孔骨架和高比表面积提高纤维表面粗糙度、促进树脂浸润,又可依托可调控的表面化学特征,来增强纤维与基体之间的界面相互作用。然而,MOF中金属离子与有机配体之间主要通过配位键连接,其化学稳定性在一定程度上仍受限制,尤其在复杂服役环境下可能影响界面层的长期稳定性。

1.3.2 共价有机框架(COF)改性

COF是一类由非金属元素通过共价键的连接而成的具有多孔结构的有机聚合物^[51]。相较于MOF,COF具有强共价键,因此在恶劣条件下表现出较高的稳定性^[52]。将COF应用于碳纤维界面改性的过程中,其具有的丰富的极性官能团和刚性骨架,可以像MOF一样,改善碳纤维与树脂两相间的机械互锁与化学键合。

Coia等通过在碳纤维表面引入三聚氰胺小分子层,为碳纤维接枝了胺基。在此基础上,利用胺基能与二酐单体发生酰亚胺化反应这一特点,选用三种不同分子尺寸的二酐单体——均苯四甲酸二酐(PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)和3,4,9,10-菲四甲酸二酐(PTCDA),分别与三聚氰胺反应。最终在碳纤维表面原位生长出三种具有不同孔径的聚酰亚胺共价有机框架(PI-COF),并将其分别命名为MA-PMDA、MA-NTCDA和MA-PTCDA^[53]。研究表明,PI-COF的多孔纳米结构显著增加了碳纤维的表面粗糙度。在复合材料制备过程中,液态树脂基体能够渗入PI-COF的孔隙中,并在固化后形成机械互锁,从而有效提升了纤维与基体之间的界面结合强度。与未改性碳纤维复合材料相比,改性后复合材料的界面剪切强度最高提升了67.5%

1.4 硅基纳米材料改性

1.4.1 二氧化硅纳米材料改性

二氧化硅纳米颗粒中存在未饱和的硅原子,这些未饱和原子可以吸附水分子并与之反应形成硅醇基。溶胶-凝胶法和电泳沉积法是在碳纤维表面制备二氧化硅纳米颗粒涂层的常用方法,具有操作简单、成本低廉等优点^[23,54]。

然而,由于二氧化硅表面富含羟基,颗粒之间容易发生团聚^[55]。在碳纤维界面改性过程中,大尺寸的团聚颗粒会阻碍树脂对碳纤维的浸渍,从而在界面处形成微孔结构,导致复合材料在较低应力下即发生界面失效^[56]。研究表明,有机聚合物涂层中的极性基团可通过氢键等作用力实现纳米颗粒的均匀沉积,从而有效抑制其在碳纤维表面的团聚。

Zheng等^[57]首先将碳纤维浸渍于多巴胺溶液中,利用多巴胺的自聚合反应在碳纤维表面制备聚多巴胺涂层。随后,以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法在碳纤维表面原位生长二氧化硅纳米颗粒。研究表明,在聚多巴胺层的辅助下,二氧化硅纳米颗粒能够紧密且均匀地覆盖在碳纤维表面,显著提高了纤维的表面粗糙度和润湿性,从而增强了机

械互锁作用及碳纤维与树脂基体之间的界面相互作用。与未处理碳纤维复合材料相比,改性后复合材料的层间剪切强度和界面剪切强度分别提高了57.28%和41.84%。

为进一步增加碳纤维与环氧树脂基体间的化学键合密度,Tian等^[58]在上述研究基础上,将生长有二氧化硅纳米颗粒的碳纤维浸渍于枝化聚乙烯亚胺溶液中,从而在二氧化硅表面引入丰富的氨基。研究表明,沉积在碳纤维表面的枝化聚乙烯亚胺/二氧化硅复合涂层提供了大量的氨基和羟基,有效提高了碳纤维与环氧基体之间的化学键合强度。

Wang等^[59]采用溶胶-凝胶自组装与电化学接枝相结合的方法,将内侧氨基、外侧环氧基团的二氧化硅基“Janus”纳米片定向接枝于碳纤维表面。界面处,纳米片内侧氨基与碳纤维表面羧基缩合形成酰胺键,外侧环氧基团则通过开环反应直接参与环氧树脂基体固化,构建起稳固的“双重化学键合”网络;与此同时,接枝纳米片后的纤维表面具有明显的裂纹状形貌,其表面粗糙度提升至150 nm,因此与树脂基体机械互锁效应显著增强。得益于化学键合与机械互锁的协同作用,碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度提升了38.3%。

综上所述,二氧化硅在碳纤维表面改性中主要发挥了结构调控与表面化学活化的双重作用。其构筑的纳米颗粒或纳米片结构能够增加纤维表面粗糙度和界面接触面积,从而强化机械互锁;与此同时,表面的硅醇基以及进一步引入的氨基、环氧基等活性基团,又为界面化学反应提供了条件,有助于提高纤维与树脂之间的结合强度。仅依赖二氧化硅颗粒沉积虽然可以在一定程度上改善表面形貌,但颗粒团聚及由此带来的界面缺陷仍可能削弱实际增强效果。相比之下,通过聚多巴胺、枝化聚乙烯亚胺等有机层调控颗粒沉积行为,或进一步构建具有定向反应能力的Janus型纳米结构,更有利于实现界面结构与界面化学的协同优化。

1.4.2 笼状聚倍半硅氧烷(POSS)改性

POSS是一种由硅原子和氧原子交替连接形成的三维笼状纳米材料,具有优异的耐热性能和高模量特性^[60]。此外,POSS外部的有机官能团可设计性强,可通过调节官能团的种类和功能实现对碳纤维的界面改性^[61-62]。目前,在利用POSS进行碳纤维界面改性时,通常辅以有机聚合物涂层,以增强POSS在碳纤维表面的锚固作用。

Liu等^[63]首先以苯基三甲氧基硅烷为原料制备苯基POSS,随后将其加入环氧树脂上浆剂中制备复合上浆剂,并将其涂覆于碳纤维表面,以改善碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。研究表明,苯基POSS与环氧树脂具有良好的相容性,可有效改善碳纤维与树脂间的界面结合强度。同时,纳米级POSS负载于碳纤维表面,提高了纤维的表面粗糙度,增强了碳纤维与树脂基体的机械互锁效应,进一步改善了界面结合效果。与未处理复合材料相比,改性后复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提升了24.9%和37.8%。

Liu等^[64]依次利用聚多巴胺、聚乙烯亚胺和八苯基多面

体低聚倍半硅氧烷纳米颗粒,在碳纤维表面构建出一种“软-硬”结构的过渡界面层,以改善碳纤维/有机硅树脂复合材料的界面结合性能。研究表明,表层刚性的八苯基-POSS含有丰富的Si-O-Si键,与有机硅树脂基体具有良好的相容性,可有效促进树脂浸润并改善纤维与树脂间的界面结合强度。同时,纳米级POSS颗粒负载于碳纤维表面,提高了纤维的表面粗糙度,增强了碳纤维与树脂基体间的机械互锁效应;配合内部“软”层提供的密集氢键和范德华力有效分散和耗散界面应力集中,进一步改善了界面结合效果。与未处理复合材料相比,改性后复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别显著提升了23.86%和24.35%

Tan等^[65]在碳纤维表面由内到外依次构建了POSS-碳纳米管-POSS多级复合涂层,以提高碳纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。研究表明,当复合材料承受外部应力时,外层柔性POSS层可通过形变吸收能量以分散应力;中间的碳纳米管层可使应力发生偏转;内层POSS层则进一步分散残余应力。通过这种多级能量耗散机制,传递至纤维本体的冲击能量大幅降低,从而有效提升了复合材料的界面性能。

综上所述,POSS在碳纤维界面改性中的作用并不局限于单纯提高表面粗糙度。其笼状刚性结构能够增强机械互锁并提高界面接触面积,而外围有机官能团又赋予其良好的树脂相容性和可设计性,使其能够兼顾界面结构调控与化学环境调节。

2 结论与展望

2.1 结论

本文系统性地综述了纳米材料改性碳纤维以提升CFRTS界面性能的研究进展。针对碳纤维表面光滑且呈化学惰性导致其与聚合物基体间缺乏黏结力的问题,在碳纤维表面引入纳米材料已被证明是改善CFRTS界面性能的有效策略。其涉及的增强机理如下。

(1)具有高比表面积的纳米材料增加了碳纤维表面粗糙度,从而增强了碳纤维与聚合物基体间的机械互锁作用。

(2)本文所述纳米材料通常携带羟基等极性基团,可有效提高碳纤维表面极性,改善聚合物基体在碳纤维表面的润湿与吸附。

(3)以纳米材料表面的羟基等极性基团为反应位点,可通过化学键或氢键引入含有反应性基团的有机物,使其参与聚合物基体的固化反应,从而在机械互锁的基础上引入化学键合,进一步强化界面结合。

(4)在碳纤维表面预先构建有机聚合物涂层,可为纳米材料的引入提供锚固位点,强化纳米材料在碳纤维表面的附着稳定性。

(5)纳米材料在界面区域构建了模量过渡层,缓解了高模量碳纤维与低模量聚合物基体之间的模量失配问题,有利于应力从聚合物基体向碳纤维的有效传递。

2.2 展望

尽管纳米材料改性CFRTS在提升界面性能方面取得了

显著进展,但仍存在以下问题,亟待解决。

(1)针对纳米材料在碳纤维表面的锚固稳定性问题,目前常采用有机聚合物涂层对碳纤维表面进行预处理,再引入纳米材料以强化其在碳纤维表面的锚固作用。然而,有机聚合物涂层与纳米材料之间往往缺乏足够的作用力,在外部应力作用下纳米材料仍会从碳纤维表面脱落。因此,未来需要开发配套的涂层体系,通过增加涂层与纳米材料之间的氢键网络密度和化学键数量,进一步强化二者之间的锚固作用。

(2)开发温和、低成本的改性工艺。目前部分改性方法如水热法、电化学沉积法等成本较高,且易对碳纤维本体造成损伤,导致其力学强度下降。因此,未来应致力于开发适用于连续化生产的低成本、节能改性工艺。

(3)建立界面理论模型。目前研究主要集中于实验研究和性能测试,试错成本较高,而对纳米材料层在界面处微观尺度下的应力传递和裂纹演变过程缺乏深入分析。未来应结合分子动力学模拟,在分子和原子尺度上揭示界面微观机理,计算聚合物基体与纳米材料之间的相互作用能,阐明界面失效机制;同时利用有限元分析评估载荷传递效率和失效模式,预测复合材料的宏观力学性能。通过多尺度模拟方法可筛选合适的纳米材料和改性工艺,从而降低试错成本,为界面设计提供理论指导。

参考文献

- [1] 宋承锴,等.材料工程,2025,53(12):85–98.
SONG Chengkai, et al. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(12):85–98.
- [2] 王静,等.高分子材料科学与工程,2024,40(3):163–171.
WANG Jing, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2024, 40(3):163–171.
- [3] 周颖,等.塑料科技,2023,51(12):99–102.
ZHOU Ying, et al. Plastics Science and Technology, 2023, 51(12):99–102.
- [4] 胡侨乐,等.复合材料学报,2022,39(1):64–76.
HU Qiaole, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(1):64–76.
- [5] 李美琪,等.材料导报,2023,37(20). DOI: 10.11896/cldb.22030247.
LI Meiqi, et al. Materials Reports, 2023, 37(20). DOI: 10.11896/cldb.22030247.
- [6] 付雲昭,等.中国塑料,2022,36(10):23–32.
FU Yunzhao, et al. China Plastics, 2022, 36(10):23–32.
- [7] 刘柳薪,等.材料工程,2024,52(9):70–81.
LIU Liuxin, et al. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):70–81.
- [8] GENG Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(33). DOI:10.1002/app.55825.
- [9] SUN N, et al. Chemical Engineering Journal, 2025, 524. DOI: 10.1016/j.ccej.2025.169702.
- [10] SUN N, et al. Composites Part B: Engineering, 2025, 306. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112780.
- [11] DANG J, et al. Polymer Composites, 2024, 45(8):6 788–6 803.
- [12] ATEEQ M, et al. Journal of Polymer Research, 2025, 32. DOI: 10.1007/s10965-025-04647-y.
- [13] HE L Z, et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2026, 142:1 035–1 053.
- [14] ZHENG H, et al. Composites Part B: Engineering, 2022, 233. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109639.
- [15] YUAN X M, et al. Polymer Composites, 2025, 46(6):5 041–5 063.
- [16] WANG L L, et al. Journal of Materials Science, 2025, 60(11): 4 949–4 974.
- [17] AHMAD M, et al. Carbon, 2020, 158:24–44.
- [18] LI Y Z, et al. Composites Communications, 2023, 44. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101770.
- [19] LEE D, et al. Carbon Letters, 2021, 31(3):407–417.
- [20] HAN K N, et al. Materials Today Communications, 2020, 24. DOI:10.1016/j.mtcomm.2020.101106.
- [21] WANG C J, et al. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2023, 12(4). DOI:10.1149/2162-8777/acc891.
- [22] PARASURAM S, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(23):28 581–28 593.
- [23] LI Z Q, et al. Construction and Building Materials, 2024, 435. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2024.136835.
- [24] YAO Z Q, et al. Composite Structures, 2022, 292. DOI:10.1016/j.compstruct.2022.115665.
- [25] ANTHONY D B, et al. Nanotechnology, 2017, 28(30). DOI: 10.1088/1361-6528/aa783f.
- [26] LI W, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2025, 190. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108690.
- [27] HUANG C X, et al. Applied Composite Materials, 2022, 29(4): 1 695–1 713.
- [28] LIU J A, et al. Polymer Composites, 2024, 45(12):10 645–10 653.
- [29] ALAM A, et al. European Polymer Journal, 2017, 87:422–448.
- [30] WEI Y X, et al. Composites Science and Technology, 2025, 270. DOI:10.1016/j.compscitech.2025.111296.
- [31] SUN T, et al. Materials Chemistry and Physics, 2022, 286. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126197.
- [32] LIU Z J, et al. Applied Surface Science, 2024, 670. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.160658.
- [33] WU Q, et al. Composites Science and Technology, 2024, 247. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.110415.
- [34] JIANG D W, et al. Polymer Composites, 2017, 38(11): 2 425–2 432.
- [35] PAN Y J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(29). DOI:10.1002/app.57195.
- [36] JEEVANANTHAM B, et al. Journal of Power Sources, 2025, 645. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237237.
- [37] ZHANG Y, et al. Fuel, 2024, 367. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131562.

- [38] CAI J Y, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2022, 246. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110173.
- [39] FENG J S, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 708. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.135996.
- [40] WU Y H, et al. *Polymer Composites*, 2024, 45(9):7 753–7 766.
- [41] TAMURA H, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(1):202–207.
- [42] RAI R S, et al. *Ceramics International*, 2024, 50(24): 52 871 – 52 880.
- [43] BANERJEE P, et al. *ACS Omega*, 2023, 8(44):41 282–41 294.
- [44] XIONG L, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(4):2 594–2 603.
- [45] FENG J S, et al. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 73. DOI:10.1016/j.surfin.2025.107508.
- [46] YUSUF V F, et al. *ACS Omega*, 2022, 7(49):44 507–44 531.
- [47] ZHU W Y, et al. *Polymer Composites*, 2024, 45(17): 15 615 – 15 624.
- [48] YAN J, et al. *Materials*, 2025, 18(21). DOI:10.3390/ma18214856.
- [49] LEI X, et al. *Polymer Composites*, 2025, 46(8):7 705–7 716.
- [50] MA S S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(4). DOI:10.1002/app.54855.
- [51] GENG K Y, et al. *Progress in Polymer Science*, 2020, 108. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101288.
- [52] JI C Q, et al. *CCS Chemistry*, 2024, 6(4):856–881.
- [53] COIA P, et al. *Small Structures*, 2024, 5(10). DOI: 10.1002/sstr.202400166.
- [54] ARDESTANI E A, et al. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2025, 15(22):29 191–29 206.
- [55] LIANG J M, et al. *Polymer Composites*, 2025, 46(1):306–320.
- [56] REN Y Y, et al. *Composites Science and Technology*, 2025, 267. DOI:10.1016/j.compscitech.2025.111200.
- [57] ZHENG Y W, et al. *Polymers*, 2019, 11(10). DOI: 10.3390/polym11101639.
- [58] TIAN J, et al. *Composite Interfaces*, 2022, 29(4):361–381.
- [59] WANG X Y, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2026, 9(1): 264–272.
- [60] WU Z W, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (37). DOI:10.1002/app.54390.
- [61] CAI Y Q, et al. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2023, 101(9):5 099–5 130.
- [62] SUZUKI R, et al. *Polymer Journal*, 2022, 54(10):1 179–1 190.
- [63] LIU H L, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2024, 284. DOI: 10.1016/j.compositesb.2024.111697.
- [64] LIU S Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156862.
- [65] TAN Y K, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 248. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110458.