

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.030

碳纤维表面改性技术研究进展

黄春旭,陈刚,王启芬,王志远,于倩倩,刘欣

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:从涂层改性(包括上浆与涂覆、液相沉积、气相沉积、火焰法),氧化改性(包括气相氧化、液相氧化、电化学阳极氧化)和聚合改性(包括化学聚合、电化学聚合、等离子聚合、辐照辅助聚合)等方面,列举了目前常见的碳纤维表面改性方法。分别介绍了上述各处理方法的原理及其优缺点,并指出了现有改性研究均为对碳纤维表面化学状态或物理形貌的单方面改进,而多种方式的联合处理将是未来的研究热点。

关键词:碳纤维;表面处理;界面强度;涂层;氧化;聚合

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0170-05

Research Progress of Carbon Fiber Surface Modification Technology

Huang Chunxu, Chen Gang, Wang Qifen, Wang Zhiyuan, Yu Qianqian, Liu Xin

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract : Common surface improvement methods of carbon fiber by the means of treatment were listed from aspects of coating modification (including sizing & coating, liquid-phase deposition, gas-phase deposition, flaming method), oxidization modification (including gas-phase oxidation, liquid-phase oxidation, electrochemical anodization) and polymerization modification (including chemical polymerization, electrochemical polymerization, plasma polymerization, radiation assisted polymerization). The principle and pros&cons of the above-mentioned treatment methods were introduced, respectively. It is pointed out the current treatment methods are all single improvement targeting at the surface chemical states, or the physical morphology and structure, the future research point is joint treatment with multiple techniques.

Keywords : carbon fiber ; surface treatment ; interface strength ; coating ; oxidation ; polymerization

自从1965年大古杉郎研制出聚丙烯腈基碳纤维^[1-3]以来,碳纤维作为优秀的纤维增强材料,在结构材料领域获得了长足的发展。碳纤维拥有高强度、高比模量、低密度、耐高温和耐腐蚀的优点^[4-5]。碳纤维增强复合材料被广泛应用于体育、航空、航天、国防等诸多领域^[6-9]。基体-增强体界面对于复合材料的性能起到至关重要的影响,其发挥着传递载荷的作用^[10]。然而,受自身结构以及生产工艺影响,碳纤维的表面光滑且无活性基团,使得碳纤维表面呈现出物理与化学惰性,进而导致碳纤维增强复合材料界面结合力弱。在实际使用中,碳纤维增强复合材料经常发生界面脱粘和纤维拔出现象,无法发挥碳纤维的高强度优势,导致复合材料实际应用强度远低于理论强度。因此,对于碳纤维的表面改性是目前碳纤维研究的热点之一,表面改性旨在增加碳纤维的表面活性,提高与树脂基体材料的浸润性,以此提高复合材料

界面结合强度。

目前,碳纤维主要的表面改性方法可分为涂层改性、氧化改性和聚合改性三大类。

1 涂层改性

在碳纤维表面涂覆或沉积一层亲和碳纤维与树脂基体材料的物质,在复合材料界面形成一层过渡层,由此来改善碳纤维增强复合材料界面强度的改性方法,可统称为涂层改性,涂层可以是如碳纳米管(CNTs)/氧化石墨烯(GO)一类与碳纤维结构相似的材料,用于增加表面粗糙度,也可以是相比树脂基体与碳纤维结合性更佳的高分子材料。以处理方式来区分,常用的涂层改性方法有上浆与涂覆法,液相沉积法与气相沉积法。

1.1 上浆与涂覆

在碳纤维表面直接涂覆一层高分子材料以改善碳纤维

通信作者: 陈刚, 硕士, 研究员, 主要研究方向为碳纤维复合材料

收稿日期: 2021-11-10

引用格式: 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.

Huang Chunxu, Chen Gang, Wang Qifen, et al. Research progress of carbon fiber surface modification technology[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):170-174.

表面性质的工艺被称为上浆,对应的高分子材料被称为上浆剂。商业上常用的上浆剂为尼龙与环氧树脂等原料以一定比例配比而成。除提升表面活性外,上浆剂也可提升碳纤维的耐磨性,避免其在受到外力刮擦时折断。上浆是商业运用最为广泛的碳纤维表面处理方式。上浆剂的改性以及上浆工艺的优化一直是研究的热点。毛丽贺等^[11]利用硅烷偶联剂 KH550 为媒介对碳纤维涂覆聚氨酯上浆剂,并对上浆后的碳纤维增强复合材料进行了界面测试。测试结果表明,不同浓度的上浆剂对环氧树脂/碳纤维复合材料层间剪切强度(ILSS)均有所提升,效果最好的为质量浓度为1%的上浆剂,其使复合材料 ILSS 提升了16.3%。

除涂覆高分子材料的上浆改性以外,也有直接在碳纤维表面涂覆 CNTs 或 GO 层的研究报道。蒋鹏等^[12]用共沉淀法将 CNTs 与 Fe_3O_4 颗粒结合,再使用磁控喷涂法将结合 Fe_3O_4 的 CNTs 定向喷涂在碳纤维的表面,制成改性碳纤维。由此制成的碳纤维增强复合材料的 I 型层间断裂韧性相比未改性碳纤维增强复合材料提升了315.6% (由 481 J/m^2 上升至 1999 J/m^2),表明该方法对碳纤维增强复合材料界面强度有显著的效果。

1.2 液相沉积

液相沉积法是将碳纤维浸泡在涂层物质的溶液中,通过物理或化学反应,将溶液中的涂层物质沉积碳纤维的表面,以此形成涂层,达到提升碳纤维表面活性的目的。由于未处理碳纤维表面呈惰性,常规的沉积反应难以发生,因此一般用电场辅助进行。常用的液相沉积法有电化学沉积(ECD)法和电泳沉积(EPD)法,两者的主要区别在于在沉积过程中是否发生了化学反应。

Yandrapu 等^[13]使用 EPD 法将羧基化石墨烯沉积在碳纤维表面。测试表明,经由浓度为 1.5 g/L 的羧基化石墨烯溶液 EPD 处理后,环氧树脂/碳纤维复合材料样品界面剪切强度(IFSS)提升了35.0%。Patnaik 等^[14]同时研究了 EPD 沉积羧基化石墨烯后的碳纤维增强环氧树脂复合材料在室温与低温下的界面性能。结果显示,在低温下,EPD 沉积处理对于复合材料 ILSS 仍有提高效果(相比未改性碳纤维增强环氧树脂复合材料提高20.78%),但是不如室温有效(相比未改性碳纤维增强环氧树脂复合材料提高25.38%)。这是因为基体材料的形变系数为正,而纳米石墨烯沉积层的形变系数为负,这导致在低温下,两者会在界面层产生一定的应力,导致 ILSS 提升效果不如室温条件。

液相沉积法反应条件易于控制,适用于大规模生产,但是会产生涂层物质沉积不均匀、容易在纤维表面聚集等问题。尤其是沉积物为 CNTs 时,由于 CNTs 自身的性质,在沉积过程中极易产生团聚现象,导致沉积处理失败。因此,使

用液相沉积法处理碳纤维时,需要考虑沉积物质在电解液以及纤维表面的均匀分散问题。

1.3 气相沉积

气相沉积法是一种将原料以气体方式分散,使用高温将原料气体分解为小分子或活性原子,再在目标表面生长所需物质的方法。碳纤维表面处理常用化学气相沉积法(CVD)。这种方法主要用于在碳纤维表面生长 CNTs。在沉积前先将催化剂颗粒通过溶液浸泡、镀膜、喷涂等方式加载在碳纤维表面,再利用甲烷、乙炔等气体作为碳源,在高温下自分解产生热解碳原子,附着到被还原后的催化剂颗粒上生长出 CNTs。CVD 法常用的催化剂有 Fe, Co, Ni, 常见的反应温度为 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$,具体反应温度因碳源气体而异。在 CVD 催化剂方面已有较多的研究实验^[15-25],此外还有对于生产工艺细节的改进研究,如采用不同方的法加载催化剂颗粒^[26-29],采用不同方式的 CVD 生长^[30-33]等。CVD 法是现目前最好的碳纤维表面生长 CNTs 的方法,其反应条件易于控制,效率高且产品质量好,易于大规模生产,是最有可能工业化应用的技术。

1.4 火焰法

火焰法是一种利用甲烷、乙醇、乙炔等碳源与氧气燃烧产生出热解碳原子,附着到混合在气体中的悬浮催化剂颗粒上沉积出 CNTs,随后再附着在碳纤维表面的方法。火焰法沉积 CNTs 的方法分为预混合火焰法和扩散火焰法,而扩散火焰法又分为对流法,并流法和反扩散法。在碳纤维上沉积 CNTs 常用并流扩散火焰法。Du 等^[34]自制了火焰合成装置,并使用 0.02 mol/L 溶液浓度的 NiCl_2 作为催化剂,乙醇作为燃料与碳源,在碳纤维织物上火焰处理 3 min 以沉积 CNTs^[35]。测试表明,沉积有 CNTs 的织物的 I 型与 II 型层间断裂韧性分别提升了约 67% (由 0.5 kJ/m^2 提升至 0.8 kJ/m^2) 与 60% (由 1.40 kJ/m^2 提升至 2.22 kJ/m^2)。作者指出,在碳纤维织物表面的 CNTs 增加了纤维与树脂基体的接触面积和剪切裂纹强度,因此对层间断裂韧性有增强作用。火焰法沉积 CNTs 的设备成本低,反应条件可控,沉积的 CNTs 尺寸均匀,是常用的生长 CNTs 技术之一。但是高温火焰可能导致碳纤维的结构遭到损伤,所以火焰法一般用于在基板上生长 CNTs,并不常用于在碳纤维表面生长 CNTs。

2 氧化改性

氧化法是利用氧化剂对碳纤维进行氧化,使纤维表面产生活性基团位点来达到提升表面活性的目的。此外,氧化反应还会在光滑的碳纤维表面刻蚀出沟槽,增加复合材料界面的接触面积,对基体材料产生机械连锁效果,进一步提升界面强度。根据氧化反应条件不同,氧化法可分为气相氧化法,液相氧化法和电化学阳极氧化(EAO)法。

2.1 气相氧化

气相氧化法使用氧气、臭氧等氧化性气体,在催化剂和高温下对碳纤维表面进行氧化。张荣等^[36]利用臭氧在140℃下处理碳纤维,对碳纤维增强聚酰亚胺复合材料进行测试,结果表明氧化后试样 ILSS 上升了 43% (从 40.7 MPa 提升至 58.5 MPa)。王影^[37]在 60℃下使用 35 mg/L 的臭氧对碳纤维表面处理 7 min,使氰酸酯/碳纤维复合材料的 ILSS 上升了 32.65% (由 47.43 MPa 提升至 62.91 MPa)。冀克俭等^[38]使用不同浓度的臭氧处理连续碳纤维表面 3.3 min,结果表明,由此制备的碳纤维增强环氧树脂复合材料的 IFSS 上升了 34.94% (由 49.8 MPa 提升至 67.2 MPa)。气相氧化法处理条件简单、成本低,且易于大规模生产,但是处理后的纤维力学性能下降严重,且气相反应的条件(气流,浓度等)难以控制,产品稳定性差。因此近年来对该方式的研究热度已逐渐降低。

2.2 液相氧化

液相氧化使用如硝酸、硫酸、过氧化氢的溶液作为氧化剂。将碳纤维浸入氧化剂溶液中反应,使其表面氧化产生活性基团,并增加粗糙度。

董广雨等^[39]使用超声波-双氧水联合处理法对碳纤维表面进行氧化处理,然后将改性碳纤维与聚酰胺(PA)6复合制得复合材料。测试结果表明,经过处理之后的碳纤维表面产生了含氧官能团,且对应复合材料试样的 ILSS 相比于未处理试样得到提高(从 77.8 MPa 提高至 106.4 MPa)。李阳阳等^[40]使用微波-双氧水联合处理法对碳纤维表面进行处理。结果显示,经过处理后的碳纤维表面羟基含量增加了 47%,表面储能模量则从 30 MPa 提升至 50 MPa,说明纤维与树脂间有着数量可观的化学键链接,提升了界面强度。液相氧化法工艺简单,原材料价格低廉,易于大规模处理,是目前应用最为广泛的氧化处理方法。但此方法会产生有毒有害废水,处理时间长,且该方法处理的碳纤维表面腐蚀量过多,会导致碳纤维的拉伸强度等力学性能有较大的下降。在近来的研究中,液相氧化法已不再单独作为一种改性方法独立存在,而是作为其它改性方法的预处理,通过氧化引入活性基团,以便于后续处理进行。

2.3 EAO

EAO 是通过将碳纤维浸没在电解质溶液中,以纤维作为阳极施加电流,在纤维表面氧化形成活性官能团。常见的电解质有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等。

钱鑫等^[41]测试了不同 EAO 电流对碳纤维表面的影响。结果表明,阳极氧化可以提升碳纤维表面能,降低与水 and 乙醇的接触角。在电流为 17 A 时,碳纤维复合材料的 ILSS 提升最大,为 86% (从 48.0 MPa 提升至 89.3 MPa)。孙颖^[42]

计算模拟了氧化过程中纤维的电位以及电流损耗,并使用不同电解质 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2SO_4 和 NaOH 进行对比试验。结果表明,氧化时纤维内部电流成指数损耗,不同纤维处理长度以及阴阳极距离都会对处理结果造成影响。研究给出了最佳的电化学处理条件:阴阳极距离应为 2~10 cm,纤维氧化处理长度应为 60~100 cm。电化学阳极氧化法处理装置便于工业化连续生产,且易于控制反应条件,废弃物易处理,对纤维造成损伤较小,是较为优秀的氧化处理工艺。

3 聚合改性

聚合改性是通过化学方法、电化学方法、等离子或辐照方法处理碳纤维表面,引入活性基团,然后引发聚合反应在碳纤维表面生长聚合物的改性方法。生长的聚合物会增加碳纤维比表面积和粗糙度。长链聚合物会与纤维以及基体分子纠缠,或与纤维、基体反应形成共价键,起到桥接的作用,进而提高界面作用力。

3.1 化学聚合

化学聚合法是通过碳纤维直接与聚合物单体反应在表面发生聚合反应,或者先进行氧化处理之后再在纤维上直接用聚合物单体接枝生长聚合物活性分子的方法。这种方法也是最早被研究使用的碳纤维表面改性方法之一。

马丽春^[43]在碳纤维表面分别接枝聚合枝状六亚甲基四胺和聚乙烯亚胺,发现两者均有提升环氧树脂/碳纤维复合材料 IFSS 的效果,其 IFSS 分别提升了 65.6% (由 64.9 MPa 提升至最高 107.5 MPa) 与 82.5% (由 64.9 MPa 提升至最高 118.5 MPa)。作者指出,枝状六亚甲基四胺的特殊分子结构可以使其迭代聚合,因此多次聚合反应后的复合材料 IFSS 会明显高于单次聚合处理。化学法聚合处理成本低,易于控制反应条件,操作简单。但是此法反应时间长(通常以小时计),且由于碳纤维自身不易反应,导致接枝率低下。因此现在研究热度不高。

3.2 电化学聚合

电化学法聚合是用浸泡在电解质溶液内的碳纤维作为电极,在表面产生聚合反应而生成聚合物的方法。Sun 等^[44]在碳纤维表面电泳沉积 GO 后,再在表面聚合衣康酸与对氨基苯甲酸。结果表明,处理之后的纤维表面活性有了进一步提高,其表面接触角由仅沉积 GO 的纤维的 100° 降低至 40°,由此制得的双酚 A 环氧树脂/碳纤维复合材料 ILSS 则从仅沉积 GO 的对照组的 54 MPa 提升至 61.9 MPa。而 Wen 等^[45]则在沉积 GO 后分别电化学聚合了双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸和苯酚,以对比三种聚合物对环氧树脂/碳纤维复合材料界面的改性效果。结果表明,三种聚合物对纤维-环氧树脂的界面均有增强作用。其中,同时引入了 GO 和丙烯酸复合材料实验组 IFSS 达到 72.54 MPa,相比纯碳纤

维组提升了 58.97%。Semitekolos 等^[46]在碳纤维表面直接聚合甲基丙烯酸,测试结果表明,其对环氧树脂/碳纤维复合材料界面也有一定的改良效果(ILSS 由 61.78 MPa 提升至 65.22 MPa)。电聚合法易于控制反应条件,只要控制好时间,就能够控制聚合层的厚度。但目前国内研究使用此方法处理得到的碳纤维增强复合材料 ILSS 均偏低(通常低于 70 MPa),无法作为合格的结构材料使用,故该领域有待深入研究。

3.3 等离子聚合

等离子聚合法与等离子氧化法类似,是一种利用等离子轰击在碳纤维表面形成活性点位,然后在点位上接枝聚合物的方法。Eyckens 等^[47]解决了等离子聚合与电化学处理不相容的难题,在碳纤维表面同时使用这两种方法联合聚合丙烯酸。结果表明,处理后的碳纤维表面出现了聚丙烯酸层,纤维的拉伸强度与环氧树脂/碳纤维复合材料的 IFSS 也有所升高(3.31 GPa 提升至 3.76 GPa,18.9 MPa 提升至 28.3 MPa)。Moosburger-Will 等^[48]使用甲基三甲氧基硅烷作为电离前驱体,在连续碳纤维表面等离子聚合了含硅聚合物层。X 射线光电子能谱测试结果表明,处理后的纤维表面出现的大量的硅氧键,且原子力显微镜成像显示聚合处理后的纤维表面粗糙度有较大提升,这为基体材料附着在碳纤维表面提供了良好的条件。等离子聚合法高效无污染,但和等离子氧化类似,等离子聚合难以控制条件,不易工业化生产。

3.4 辐照辅助聚合

辐照辅助聚合法是使用紫外、微波、 γ 射线、 β 射线等电磁、电离辐射处理碳纤维,使其表面引入活性点位,引发聚合反应的方法。王源升等^[49]用不同剂量 γ 射线辐照碳纤维,然后在表面进行电化学聚合衣康酸。测试结果表明,在 200 kGy 剂量时,环氧树脂/碳纤维复合材料的 ILSS 从 10 MPa 提升到了 15 MPa。Li 等^[50]使用 γ 射线处理碳纤维后在其表面聚合环氧氯丙烷。结果表明,处理后碳纤维增强环氧树脂复合材料的 ILSS 提升了 37% (从 62.1 MPa 提升至 85.1 MPa)。辐照聚合法不需要催化剂、引发剂,在常温下即可进行,操作较为简单,但是进行反应的装置昂贵,无法大规模生产,且若使用电离辐射法会涉及到放射性物质的使用,还需要额外的安全管理办法。出于上述原因,国内外对于此种改性方式的研究较其它方式更少。

4 结语

目前国内外对于碳纤维表面改性的研究方向众多,内容丰富,理论和实践并行,在改性方法方面取得了较为丰富的成果,在诸多领域都有广泛的应用前景。但是针对将改变碳纤维表面化学状态的方法(如聚合法等)和改变碳纤维表面物理形貌的方法(如涂层法等)有效结合起来的研究却

仍为一片空白。常见的研究即是引入 CNTs/GO 或高分子层的碳纤维直接与树脂基体材料复合,这并没有从根本上解决碳纤维表面呈物理化学惰性的问题(CNTs/GO 由于结构与碳纤维类似,也呈表面惰性,其对于界面强度增强的原理是增大界面接触面积)。而聚合类改性主要是提升碳纤维的表面活性,又缺少改变物理形貌、增加比表面积带来的好处。氧化类改性则需要克服碳纤维处理后纤维强度下降的缺陷。因此,将三种主要处理方式联合起来,以避免各自单独使用时的缺点,并互相放大优势,是未来碳纤维表面处理研究的主要方向。

参考文献

- [1] 大谷 杉郎. 炭化現象について (I)[J]. 炭素, 1965, 41:36-38.
- [2] 大谷 杉郎. 炭化現象について (II)[J]. 炭素, 1965, 42:30.
- [3] 大谷 杉郎. 炭化現象について (III)[J]. 炭素, 1965, 43:32-35.
- [4] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
He Fu. Carbon fiber and its application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004.
- [5] 贺福. 碳纤维及石墨纤维 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
He Fu. Carbon fiber and graphite fiber[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2010.
- [6] 刘冬, 等. 合成材料老化与应用, 2020, 49(4):144-146.
Liu Dong, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(4):144-146.
- [7] 王铭辉. 现代商贸工业, 2019, 40(8):191-193.
Wang Minghui. Modern Business Trade Industry, 2019, 40(8):191-193.
- [8] 于海宁, 等. 合成纤维工业, 2020, 43(1):55-59.
Yu Haining, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(1):55-59.
- [9] 余蕾蕾. 天津纺织科技, 2019(6):51-54.
Yu Leilei. Tianjin Textile Science & Technology, 2019(6):51-54.
- [10] 杨序纲. 复合材料界面 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Yang Xugang. Interface of composite materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2010.
- [11] 毛丽贺, 等. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2):97-101, 106.
Mao Lihe, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2):97-101, 106.
- [12] 蒋鹏, 等. 复合材料学报, 2021, 38(2):496-505.
Jiang Peng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2):496-505.
- [13] Yandrapu S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31). DOI:10.1002/app.48925.
- [14] Patnaik S, et al. Composites Communications, 2020, 20. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100369.
- [15] Yao Zhiqiang, et al. Ceramics International, 2020, 46(17):27158-27162.
- [16] Ma Ziming, et al. Ceramics International, 2021, 47(2):1625-1631.

- [17] Yao Zhiqiang, et al. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(18): 11 841–11 847.
- [18] Qin Jianjie, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 19 213–19 219.
- [19] Qin Jianjie, et al. *Nanotechnology*, 2021, 32(28). DOI:10.1088/1361-6528/abf50f.
- [20] 苏顺生. CNTs/CF 多尺度增强体连续化制备工艺及结构性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2020.
Su Shunsheng. Study on the continuous preparation process, structure and properties of CNTs/CF multi-scale reinforcement[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [21] Su Shunsheng, et al. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(19): 12 498–12 508.
- [22] Yao Zhiqiang, et al. *Carbon*, 2020, 164: 133–142.
- [23] Yao Zhiqiang, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 195. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108161.
- [24] 崔轩豪. 碳纤维表面基于 CVD 法连续生长碳纳米管的工艺参数研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
Cui Xuanhao. Study on the process parameters of continuous growth of carbon nanotubes on carbon fiber surface by CVD method[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [25] Qin Jianjie, et al. *Composites Science and Technology*, 2021, 211. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108870.
- [26] Qin Jianjie, et al. *Ecs Journal of Solid State Science & Technology*, 2019, 8(3). DOI:10.1149/2.0021903jss.
- [27] Xin Benwu, et al. *Carbon*, 2020, 156: 410–415.
- [28] Qin Jianjie, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 195. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108198.
- [29] 秦建杰. 碳纤维表面连续生长碳纳米管及其增强复合材料的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
Qin Jianjie. Study on the continuous growth of carbon nanotubes on carbon fiber surfaces and their reinforced composites[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [30] Ma Ziming, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 1 625–1 631.
- [31] Yao Zhiqiang, et al. *IOP Publishing*, 2019, 354(1). DOI:10.1088/1755-1315/354/1/012075.
- [32] Qin Jianjie, et al. *Polymer Testing*, 2021, 93. DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.106892.
- [33] Yao Zhiqiang, et al. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(18): 11 841–11 847.
- [34] Du Xusheng, et al. *Carbon*, 2012, 50(6): 2 347–2 350.
- [35] Du Xusheng, et al. *Composites Science and Technology*, 2014, 101: 159–166.
- [36] 张荣, 等. 玻璃钢 / 复合材料, 2019(3): 21–25.
Zhang Rong, et al. *Composites Science and Engineering*, 2019(3): 21–25.
- [37] 王影. 臭氧改性碳纤维 / 氰酸酯复合材料及其电子质子辐照效应 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Wang Ying. O₃ modified carbon fiber/cyanate ester composites and electron and proton co-irradiation effect research[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [38] 冀克俭, 等. *工程塑料应用*, 2003, 31(5): 34–36.
Ji Kejian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(5): 34–36.
- [39] 董广雨, 等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2017, 44(6): 45–49.
Dong Guangyu, et al. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2017, 44(6): 45–49.
- [40] 李阳阳, 等. *塑料工业*, 2016, 44(8): 71–75, 70.
Li Yangyang, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(8): 71–75, 70.
- [41] 钱鑫, 等. *合成纤维工业*, 2016, 39(1): 1–5.
Qian Xin, et al. *China Synthetic Fiber Industry*, 2016, 39(1): 1–5.
- [42] 孙颖. 阳极氧化效能分析及电解液对聚丙烯腈基碳纤维表面结构的影响 [D]. 上海: 东华大学, 2019.
Sun Ying. Analysis of anodic oxidation efficiency and effect on electrolyte on surface structure of PAN-based carbon fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [43] 马丽春. 碳纤维表面化学修饰及其复合材料界面性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
Ma Lichun. Chemical modification of carbon fiber surface and study of its composite interface performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [44] Sun Tong, et al. *Applied Surface Science*, 2020, 499. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.143929.
- [45] Wen Zhangping, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 21–29.
- [46] Semitekolos D, et al. *International Journal of Structural Integrity*, 2019, 11(5): 645–654.
- [47] Eyckens D J, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 143. DOI:10.1016/j.compositesa. 2021.106319.
- [48] Moosburger-Will J, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 311: 223–230.
- [49] 王源升, 等. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(2): 16–20.
Wang Yuansheng, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(2): 16–20.
- [50] Li Junqing, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94(2): 315–321.