

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.010

基于磁控溅射/聚多巴胺处理的碳纤维表面改性

江舒, 胡黄飞, 张海超, 李长龙, 杨莉

(安徽工程大学纺织服装学院, 安徽芜湖 241000)

摘要: 为了改善碳纤维(CF)与树脂基体间的界面黏结性能,采用磁控溅射与聚多巴胺(PDA)处理相结合的改性方式对CF进行表面改性处理,即利用物理和化学相结合的界面改性机理增强CF与树脂基体的黏结性能。以环氧(EP)树脂为基体,以类浇铸成型的方式制备CF增强EP树脂基复合材料(CF/EP)。并通过对CF表面形态、浸润性以及CF/EP横向纤维束拉伸性能、面内剪切性能以及弯曲性能的分析,分析磁控溅射/PDA表面改性手段对CF以及CF/EP性能的影响。结果表明,经磁控溅射/PDA处理后,可在CF表面形成具有类“砖-泥”的复合层结构,不但可使CF的表面粗糙度增加,还在CF表面引入O—H和N—H等活性官能团,使其表面能增加79.89%。经磁控溅射/PDA处理后,CF与EP树脂间的界面黏结性能得到有效提高,与未经改性的CF/EP相比,经磁控溅射/PDA处理后的CF/EP的面内剪切强度增加了42.75%,横向纤维束拉伸强度提高了27.73%。同时,经磁控溅射/PDA处理,也使CF/EP的弯曲性能得到提高,与未经改性的CF/EP相比,经磁控溅射/PDA处理后的CF/EP的弯曲强度增加了15.32%,弯曲模量提高了84.8%。

关键词: 碳纤维;表面改性;磁控溅射;聚多巴胺;复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0073-10

Surface modification of carbon fiber based on magnetron sputtering/polydopamine treatment

JIANG Shu, HU Huangfei, ZHANG Haichao, LI Changlong, YANG Li

(Department of Textiles and Apparel, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract : To improve the interfacial properties between carbon fiber (CF) and resin matrix, a modification method combining magnetron sputtering and polydopamine (PDA) treatment was used to modify the surface of CF, that is to say, the combination of physical and chemical interfacial modification mechanism was used to enhance the interfacial bonding performance between CF and resin matrix. CF reinforced epoxy resin matrix polymer (CF/EP) composites were prepared by quasi-casting method using epoxy resin as matrix. The impact of the constructed layer structure on the surface properties of CF and the interfacial bonding properties of the CF/EP was analyzed by characterizing the surface morphology and wettability of CF, as well as the transverse fiber bundle tensile, in-plane shear, and bending properties of CF/EP. The results show that after magnetron sputtering/PDA treatment, a composite layer structure resembling 'brick-mud' can be formed on the surface of CF, which not only increases the surface roughness of CF, but also introduce active functional groups such as O—H and N—H on the surface of CF, which increases the surface energy of CF increased by 79.89%. After magnetron sputtering/PDA surface modification treatment, the interfacial bonding performance between CF and epoxy resin was effectively improved. Compared with unmodified CF/EP, the in-plane shear strength of CF/EP modified by magnetron sputtering/PDA modification is increased by 42.75%, transverse fiber bundle tensile strength is increased by 27.73%. At the same time, magnetron sputtering/PDA surface modification treatment also improves the bending properties of CF/EP. Compared with unmodified CF/EP, the flexural strength of CF/EP treated by magnetron sputtering/PDA is increased by 15.32%, and flexural modulus is increased by 84.8%.

Keywords : carbon fiber ; surface modification ; magnetron sputtering ; polydopamine ; composite

基金项目: 安徽省教育厅项目(2022AH050991)

通信作者: 杨莉, 博士, 教授/研究生导师, 研究方向为纺织复合材料

收稿日期: 2024-12-06

引用格式: 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.

JIANG Shu, HU Huangfei, ZHANG Haichao, et al. Surface modification of carbon fiber based on magnetron sputtering/polydopamine treatment[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 73-82.

碳纤维(CF)是以聚丙烯腈、黏胶等纤维材料为原料,经高温氧化碳化而成的含碳量在90%以上的一种高性能纤维。随着近年来对材料轻量化要求的日益增高,CF因具有质轻、高强、高模、耐高温等优异性能,而成为首选复合材料增强纤维原料^[1-4]。但由于CF表面光滑、惰性大、表面能低,不利于树脂对纤维的浸润以及化学结合,导致CF增强树脂基复合材料(CFRP)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CFRP整体性能的综合发挥^[5-8]。

CF表面改性是弥补CF与树脂基体之间弱结合,改善CFRP界面性能的常用手段。但在增强CFRP界面性能,使其改善强度的同时,往往会使其韧性受到损伤,因此如何使CFRP在界面性能和整体力学性能得到统一成为近年来备受关注的研究热点。受贝壳珍珠层硬、软相相交替纳米级复合结构层的启发^[9-11],研究人员通过逐层沉积、冷冻铸造、自组装和薄膜沉积等方法^[12-13],仿照贝壳的“砖-泥”结构,利用有机相和无机相规则堆叠的方式构筑仿生层结构,可满足复合材料强韧一体化的目的。其中多巴胺仿贻贝化学改性是近年来备受关注的仿生层结构表面改性方法之一。贻贝化学改性具有实验条件温和、改性效率高、通用性强等优点,并且贻贝黏附蛋白还具有不损伤纤维本身强度、成本低、环保等特点^[14-16]。而多巴胺具有较多活性官能团,还可在温和条件下聚合生成与所有类型底物都可产生黏附性的聚多巴胺(PDA),因而成为了仿贻贝结构最常用的有机物之一^[17-18]。如Han等^[19]利用纳米二氧化硅和PDA分别作用于树脂基体和增强纤维,使CFRP层间断裂韧性提高了39%,层间剪切强度提高26%。

通过前期研究发现,磁控溅射CF表面改性,不但可在不损伤CF物理性能以及不混入其他元素的基础上提高CF的力学性能,还可以有效增加CF与基体材料之间的界面黏结性能^[20-22]。因此,笔者在以磁控溅射CF表面改性的基础上,再利用PDA对其进行二次改性处理,分别结合磁控溅射沉积膜的结构特点和PDA的黏附特性,达到对CF表面的修饰作用。通过对修饰后CF表面性能及CFRP性能表征,分析磁控溅射/PDA改性方法对CFRP界面黏结性能的影响,为无损伤、易操作的CF表面改性提供一种新方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF单向布:T-700,12K,7 μm ,日本东丽公司;
碳靶:Ø60 mm,厚度4 mm,纯度99.99%,合肥科晶材料技术有限公司;
盐酸、丙酮:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;
无水乙醇:分析纯,南京润生石化有限公司;
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(Tris):分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;
环氧(EP)树脂:JL-235,工业级,常熟佳发化学有限责任公司;
固化剂:JH-242,工业级,常熟佳发化学有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

高真空多靶磁控溅射仪:JGP-450,中国科学院沈阳仪器制造厂;
热压机:YLJ-HP300,合肥科晶智达科技有限公司;
真空干燥箱:DHG-9053,上海三发科学仪器有限公司;
扫描电子显微镜(SEM):SU8020,日本日立公司;
原子力显微镜:Bruker Dimension Icon,德国Bruker公司;
傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iS20,美国ThermoFisher公司;
表面/界面张力分析仪:DCAT21,德国Data-physics Instrument公司;
电子万能拉力试验机:WDW-20,天辰试验机制造有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 CF表面处理

将裁剪好的CF单向布置于超声波清洗器中,用丙酮清洗24 h,再分别使用无水乙醇和去离子水对CF冲洗3次,时间20 min,以去除CF织物表面杂质。然后再使用蒸馏水将试样清洗数次至无异味,取出后置于真空干燥箱,60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。为了进一步表征多巴胺聚合对磁控溅射沉积碳膜的影响,同步对硅片进行相同的改性处理。

使用高真空多靶磁控溅射仪对CF表面进行碳膜沉积处理。分别以CF单向布和硅片为基材,利用安装在阴极上的碳靶进行磁控溅射沉积处理。具体溅射条件为:溅射功率250 W,溅射时间30 min,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,得到样品记为CF_C,硅片记为Si_C,未经改性的CF记为CF₀和Si₀。

PDA对CF表面的二次改性处理。将经磁控溅射改性后的CF单向布(或硅片)放入Tris缓冲溶液(pH=8.5)中,然后将盐酸多巴胺(2 g/L)加入缓冲溶液中,在摇床上室温摇动处理6 h^[23-24]。用去离子水清洗经PDA沉积处理后的CF单向布(或硅片),以去除游离多巴胺和PDA。将清洗后的CF织物(或硅片)在40℃真空烘箱中干燥24 h后备用,将经磁控溅射和PDA处理后的CF或硅片样品记为CF_{C-PDA}和Si_{C-PDA}。具体CF(或硅片)的改性流程如图1所示。

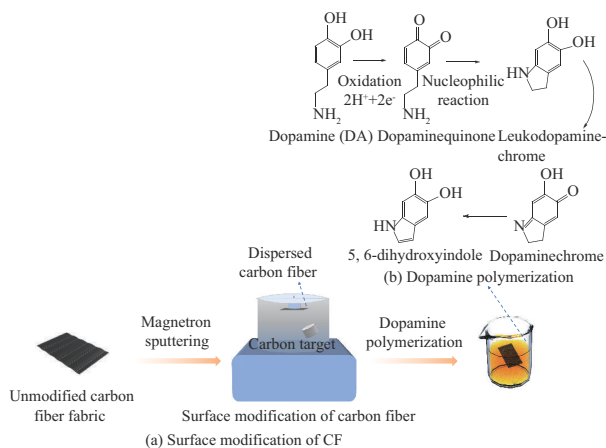


图1 CF表面改性流程及多巴胺聚合示意图

Fig. 1 Diagram of surface modification flow of CF and dopamine polymerization

1.3.2 复合材料的制备

以改性前后的CF单向布为增强体,EP树脂为基体,以浇铸成型方式制备CF增强EP树脂基复合材料(CF/EP)。首先将CF置于聚四氟乙烯(厚度1.0 mm)自制模具中间,然后将经过抽真空处理过的EP树脂浇铸到模具中制备CF/EP。CF/EP中CF所占质量分数为3.5%,EP树脂与固化剂质量比为100:27,室温下固化48 h。根据改性CF编号,其经复合工艺处理后的CF/EP分别记为CF₀/EP, CF_C/EP, CF_{C-PDA}/EP。

1.4 测试与表征

1.4.1 CF表面形态结构表征

利用SEM对CF以及硅片表面、截面形态、CF/EP弯曲损伤断面形态进行表征,样品采用喷金处理,工作电压为5 kV。

使用轻敲模式,通过原子力显微镜测量CF的表面形貌以及表面的算数平均粗糙度 R_a 。

采用FTIR仪在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内测试改性前后CF的FTIR谱图。

采用表面/界面张力分析仪测试CF的接触角及表面自由能,根据Wilhelmy's公式计算CF在不同液体中的接触角^[25],以及CF的表面自由能(本实验中使用去离子水作为极性液体,选用乙二醇作为非极性液体)。

1.4.2 CF/EP性能测试

根据ASTM D638-2014,对CFRP的横向纤维束拉伸强度(TFBT)进行测试。加载速度为2 mm/min,取5组有效数据平均值。

根据ASTM D5379/D5379M-2005,采用V型缺口剪切测试方法完成CF/EP面内剪切性能的测试,加载速度为2 mm/min,每个试样测试5个有效数据。

根据ASTM D790-2010中的三点弯曲法对CF/EP进行弯曲性能测试,加载速度为2 mm/min,跨距比为32:1,每个试样测试5个有效数据。

2 结果与讨论

2.1 CF的表面性能表征

2.1.1 CF表面化学结构分析

图2为改性前后CF表面的FTIR谱图。在2 990~2 658 cm^{-1} 处,改性前后的CF均存在两个相邻的峰,这源于CF的C—H伸缩振动峰。在3 600~3 100 cm^{-1} 和1 620 cm^{-1} 附近,所有CF都有O—H和C=O的吸收峰存在。与CF₀相比,CF_C的O—H, C=O以及C—H处吸收峰强度均减弱,而CF_{C-PDA}的O—H, C=O以及C—H的吸收峰强度增强。这源于CF经磁控溅射改性后表面被一层碳膜覆盖所导致。CF原丝材料为聚丙烯腈,因此,CF₀在1 246 cm^{-1} 处有C—N基团的特征峰呈现。而溅射所用的碳靶是通过化学气相沉积得到的碳质材料,因此经磁控溅射改性处理后CF_C表面不再呈现明显的C—N特征峰。经磁控溅射/PDA改性后CF_{C-PDA}又呈现出C—N特征峰,这是PDA成功沉积在CF表面的体现。

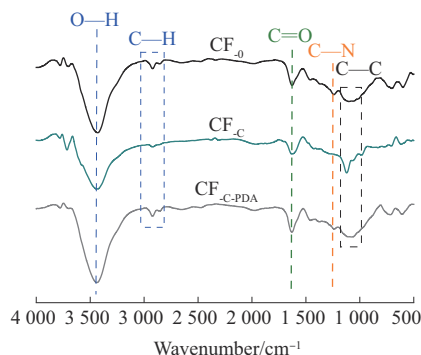


图2 CF表面的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CF surface

2.1.2 CF的表面形态表征

图3为CF与硅片表面及截面形态的SEM照片。通过CF表面形态SEM照片观察发现,CF₀表面光滑,CF_c表面被具有颗粒感的膜层所覆盖,而CF_{c-PDA}表面虽仍有膜层覆盖结构,但其颗粒感现象

减弱,有附着物黏附在纤维表面,且CF_{c-PDA}表面碳膜层厚度增加。

为进一步分析改性方式对CF表面形态结构的影响,对相同改性条件下硅片上沉积碳膜的形态结构进行表征。沉积在CF表面的磁控溅射碳膜具有典型的柱状粒子堆积结构(图3d所示),硅片上沉积的碳膜与其具有相同的截面形态(图3h)。观察图3g可知,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,表面具有明显的微裂纹结构。经磁控溅射/PDA改性后的Si_{c-PDA}表面仍保留均匀的粒子聚集岛结构(图3i),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/PDA改性后的碳膜(图3j),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PDA改性后的沉积碳膜截面厚度增加明显。

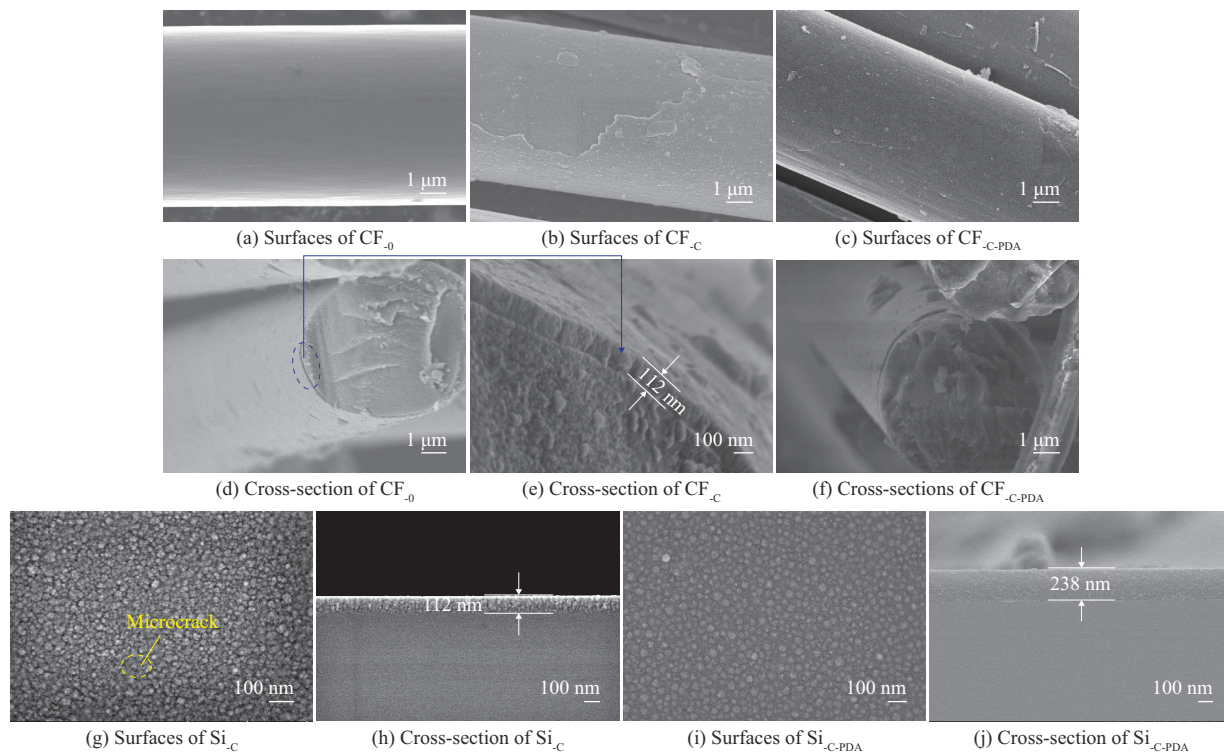


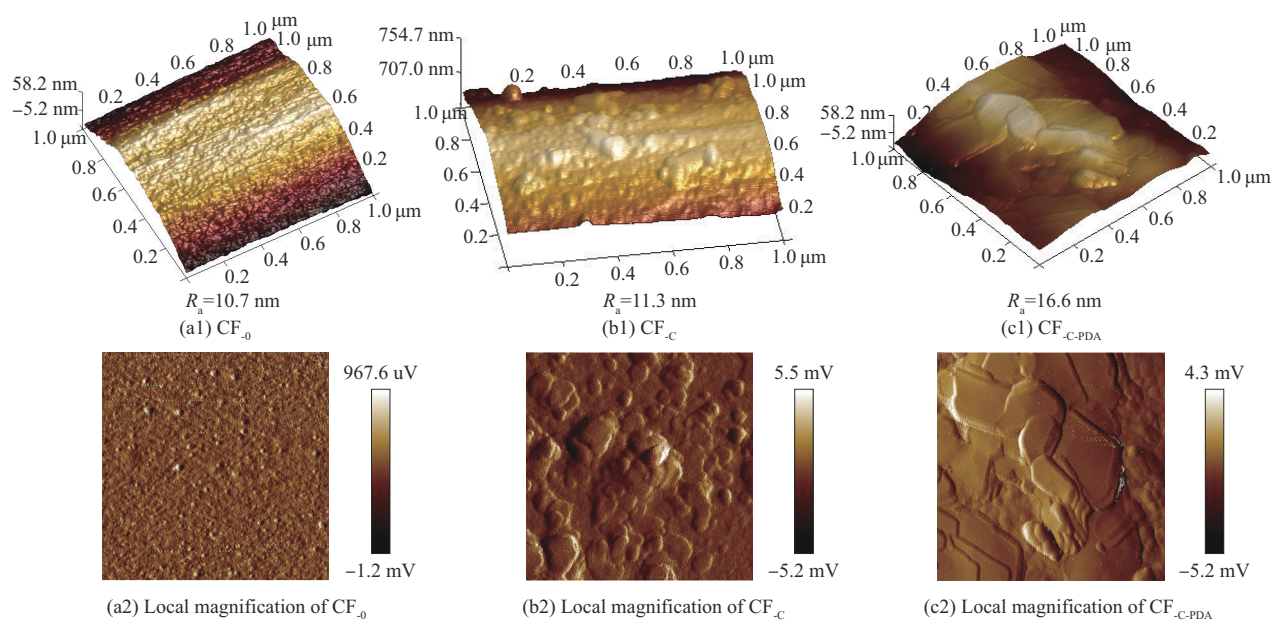
图3 CF及硅片表面及截面形态的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of surface and cross-section morphology of CF and silicon wafer

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,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PDA改性时,多巴胺以及PDA通过碳膜表面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,将聚集碳粒子堆积膜层分解成核结构和岛结构,并在PDA广谱黏附作用下形成连

续片状膜层结构。分解的碳粒子岛结构(或核结构)以分散状态与PDA间形成了类“砖-泥”复合结构。

利用原子力显微镜进一步表征不同改性条件下CF的表面形态,如图4所示。未改性的CF表面光滑,有细微沟槽,其表面的 R_a 值为10.7 nm。CF_c表面有明显的凹凸起伏颗粒状结构存在,且粗糙度较未改性前有明显增加,表面 R_a 值达到11.3 nm。而

图4 CF的原子力图(扫描面积: $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)Fig. 4 AFM images of CF (scan area $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

CF_{-C-PDA}表面呈现为连续的片状堆积结构,表面 R_a 值为16.6 nm,较CF₀的表面 R_a 值增加了55.14%,与SEM图中表现的结果相符。CF表面 R_a 值的增加有利于增强体和基体之间的机械啮合。

2.1.3 CF的表面浸润性

图5为改性前后CF在去离子水和乙二醇中的

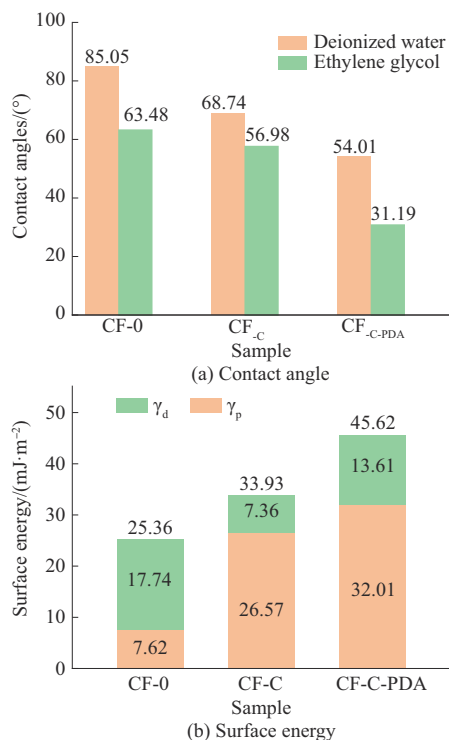


图5 CF的接触角及表面能

Fig. 5 Contact angle and surface energy of CF

接触角和表面自由能。高表面自由能可增加纤维与树脂之间的润湿性,从而影响CF与树脂的界面性能。由于CF₀表面呈惰性,因此其在两种不同极性溶剂中的接触角均较大,分别为85.05°(水)和63.48°(乙二醇),经两种改性方式处理后的CF在去离子水和乙二醇中接触角均有所减小,CF_c在两种极性溶液中的接触角分别为68.74°和56.98°,CF_{-C-PDA}在两种极性溶液中的接触角分别为54.01°和31.19°。相应地,两种改性方式使CF表面能从25.36 mJ/m²分别提高到33.93 mJ/m²和45.62 mJ/m²,磁控溅射/PDA表面改性可使CF表面能最大增加79.89%。特别是两种改性方法使CF的极性分量都得到较大增加,CF_{-C-PDA}的极性分量较CF₀的极性分量提高了近4.2倍,这归因于CF表面羟基和氨基等活性官能团的引入。CF表面浸润性的改善,有利于CF与树脂基体界面性能强化。

2.2 CF/EP力学性能

2.2.1 CF/EP横向纤维束拉伸性能测试

复合材料的TFBT可以直观反映纤维与树脂间界面结合强度。图6a为改性前后CF/EP的TFBT强度。CF_c/EP和CF_{-C-PDA}/EP的TFBT强度较CF₀/EP的TFBT强度提高了5.85%和27.73%。通过CF/EP横向拉伸载荷-位移曲线对比分析(图6b所示),发现三种CF/EP的横向拉伸破坏均为脆性断裂,在横向拉伸载荷加载过程中未有塑性形变发生。由图6b可见,CF_{-C-PDA}/EP在横向拉伸载荷方向上发生较大位

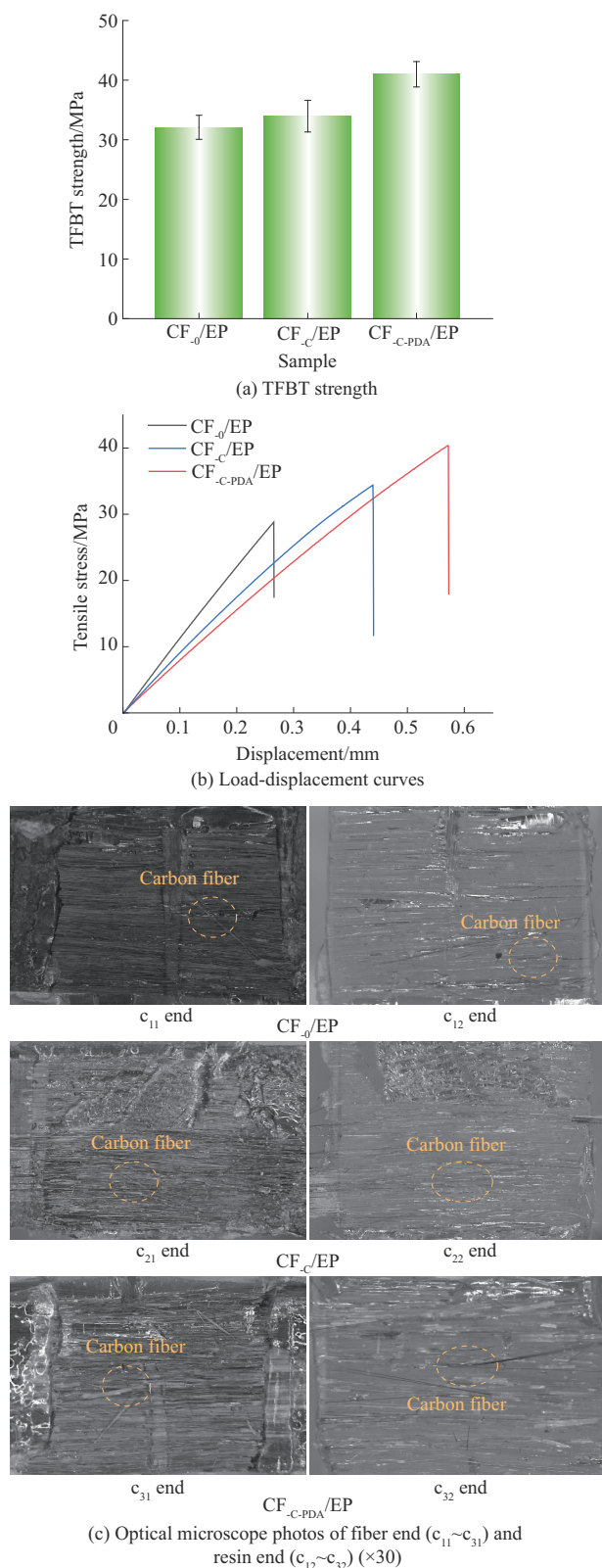


图6 CF/EP的TFBT

Fig. 6 TFBT of CF/EP

移,较CF₀/EP的横向拉伸位移增加了近2.17倍。但CF_{e-PDA}/EP的横向拉伸弹性模量较小,仅为70.68

MPa,较CF₀/EP的横向拉伸弹性模量减小了53.83%。取CF₀/EP,CF_e/EP和CF_{e-PDA}/EP三种试样的纤维端(分别标记为c₁₁,c₂₁,c₃₁)和树脂端(分别标记为c₁₂,c₂₂,c₃₂)进行光学显微镜观察,如图6c所示。

未经改性的CF表面光滑,惰性强,难以与EP树脂形成较好的界面黏结,因此在横向拉伸载荷作用下,界面间产生裂纹后快速发生脱黏,发生脆性破坏。经磁控溅射或磁控溅射/PDA改性后的CF表面 R_a 值增大,且CF_{e-PDA}/EP表面活性官能团的增加,对CF与EP树脂间的界面黏结起到了积极作用,使其界面性能得到增强。这可通过图6c中不同CFRP横向拉伸损伤断口端形态进一步证实,CF₀/EP的树脂端只有少量的CF残留,且纤维端未见有明显的破坏痕迹,而CF_{e-PDA}/EP的树脂端有明显的CF残留,且纤维端处有明显破坏损伤。CF_{e-PDA}/EP的界面层属于复合型界面,即界面层泊松比发生变化,在横向拉伸载荷作用下,复合界面层会发生微小形变,使CF_{e-PDA}/EP的横向拉伸弹性模量减小。具体的CF复合材料横向拉伸破坏损伤机理如图7所示。

2.2.2 CF/EP的面内剪切性能

面内剪切强度是评价复合材料力学性能,同时也是评价界面黏结强度的标准之一。由于本测试过程中,所有CF/EP在剪切过程中均未发生断裂损伤,仅发生扭转形变,因此取剪应变5%以内的最大剪切力为试样的最大剪切力,并计算试样的剪切强度。

图8a为CF/EP的面内剪切强度。与CF₀/EP相比,CF_e/EP和CF_{e-PDA}/EP的面内剪切强度分别增加了29.7%和42.75%。通过CF/EP面内剪切应力-应变曲线对比还发现,在剪切外力载荷作用下,CF₀/EP主要出现了两次载荷降现象,并在达到最大面内剪切应力后,剪切应力逐渐减小。而改性后的CF_e/EP和CF_{e-PDA}/EP在面内剪切载荷作用下,应力呈锯齿型变化,即出现多次载荷降现象,并且还有应力屈服现象发生,且CF_{e-PDA}/EP出现第一裂纹损伤时间有所滞后。通过对比还发现,当剪应变大于0.5%后,CF_{e-PDA}/EP的面内剪切模量较CF₀/EP的剪切模量提高了30.18%。

通常情况下,当复合材料出现裂纹损伤时,应力-应变曲线中就会出现载荷降现象。由于本测试中采用的是V型缺口剪切,因此复合材料的裂纹损

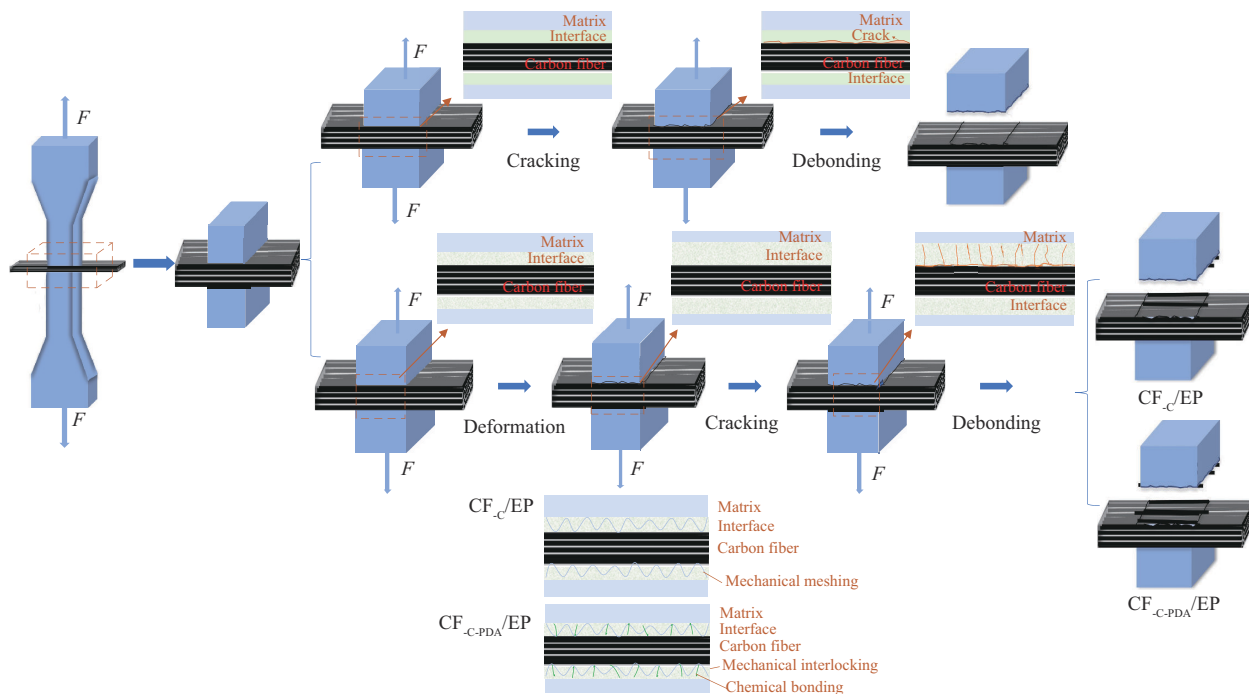


图7 CF/EP材料的TFBT断裂损伤机理图

Fig. 7 Schematic of TFBT damage mechanism of CF/EP composites

伤最先出现在试样缺口根部,实际测试时也是如此。 CF_0/EP 在第一载荷降出现后,由于CF与EP树脂间界面结合性能差,载荷被直接传递到CF表面,并沿着界面方面延伸,随即产生脱黏失效,即在外力载荷作用下CF/EP达到最大剪切强度后发生损伤破坏(如图8c所示)。而 CF_{-PDA}/EP 因表面 R_a 值的增大和表面活性官能团的增加,使CF与树脂基体间不但具有物理啮合作用,还有化学键作用,使得CF/EP整体性能增加,因此在面内剪切载荷作用下,延缓了缺口处裂纹出现的时间。同时,由于PDA的黏附性能,对CF表面沉积的碳膜结构稳定性起到了积极影响,使 CF_{-PDA}/EP 的剪切模量增加。随着CF/EP上的面内剪切载荷持续增加,裂纹和载荷被传递到CF/EP的界面处。由前面分析可知, CF_{-PDA}/EP 具有复合界面层结构,载荷和裂纹在界面处发生偏转和扩展,因此 CF_{-PDA}/EP 在面内剪切载荷作用下表现出应力屈服现象,延缓了CF/EP剪切损伤。

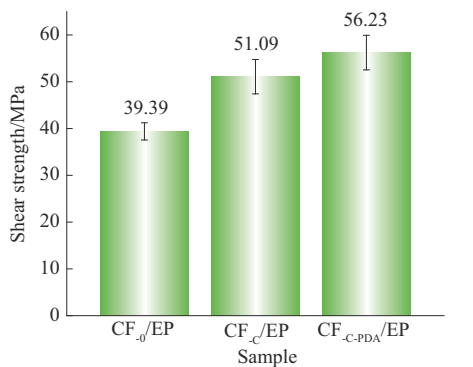
2.2.3 CF/EP的弯曲性能

图9为改性前后CF/EP的弯曲性能。通过对比,发现改性后的CF/EP的弯曲强度获得提高, CF_{-PDA}/EP 较 CF_0/EP 的弯曲强度提高了15.32%。通过CF/EP的弯曲应力-应变曲线对比分析发现, CF_0/EP 的弯曲破坏属于脆性损伤,而 CF_{-PDA}/EP 的弯曲过程都表现出明显的应力屈服现象,即 CF_{-PDA}/EP

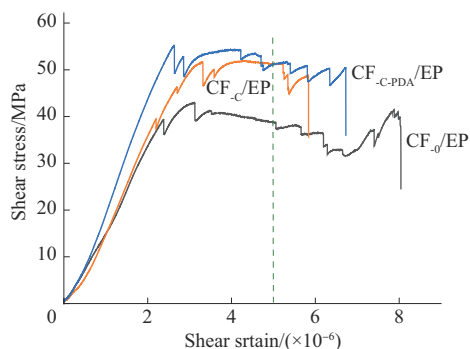
和 CF_{-PDA}/EP 在达到弯曲极限应力后表现出较强的应变过程,这使改性后的CF/EP的弯曲韧性获得较大提高。且经两种CF表面改性方法后的CF/EP的弯曲模量也得到较大提高, CF_{-PDA}/EP 和 CF_{-PDA}/EP 的弯曲模量较 CF_0/EP 弯曲模量分别提高了60.3%和84.8%。

对CF/EP的弯曲断面进行表征(图10),通过观察发现,未经改性的 CF_0/EP 的弯曲断裂端口整齐,有明显的EP树脂与CF脱黏现象,大量CF裸露于端口表面,并且脱黏后的CF表面光滑,没有黏附的EP树脂存在,从图10g中也可观察到未经改性的CF与树脂间存在孔隙,损伤时以CF从树脂中抽拔出为主。而 CF_{-PDA}/EP 和 CF_{-PDA}/EP 的弯曲破坏损伤断面端口不再是整齐的直线型,且端口处没有明显的脱黏现象。从图10e中可发现经磁控溅射改性后的CF与树脂间的界面结合性增强, CF_{-PDA}/EP 复合材料中的CF与EP树脂间的孔隙明显减小,弯曲破坏后的CF损伤以抽拔或断裂的形式同时存在。经磁控溅射/PDA改性后的 CF_{-PDA}/EP 复合材料中,CF与EP树脂间基本没有孔隙,且弯曲断裂端口处的CF以断裂损伤为主,且损伤的CF表面有明显的EP树脂附着。说明经磁控溅射/PDA表面改性后CF与EP树脂之间形成了较好的界面结合。

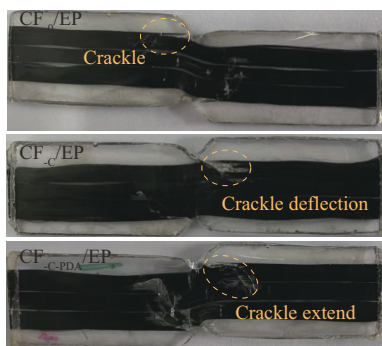
复合材料弯曲性能是拉伸性能、剪切性能和界



(a) In-plane shear strength



(b) Shear stress-strain curve

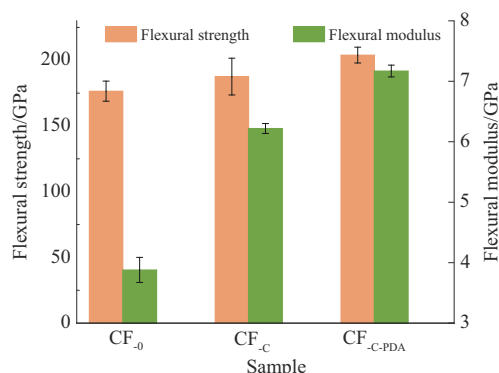


(c) Optical microscope image of in-plane shear damage

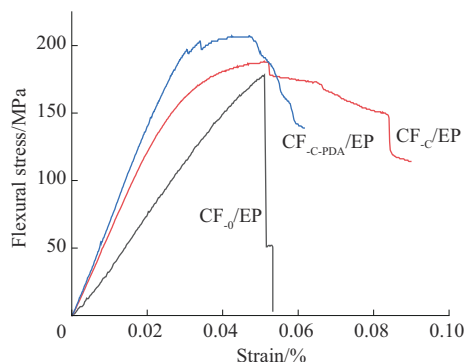
图8 CF/EP材料的面内剪切性能

Fig. 8 In-plane shear performance of CF/EP composites

面性能的综合体现。由于CF₀的表面能较低,不易与树脂基体形成较好的界面结合,在界面处易存在孔隙、裂纹等缺陷。因此,当受到弯曲载荷作用时,易使其发生界面脱黏开裂。并且在树脂表面发生裂纹破坏后,弯曲载荷直接传递到CF表面,裂纹扩展方向也直接垂直作用于增强体,使CF₀/EP在不需要吸收较大能量的条件下就发生脆性断裂损伤。而CF_{e-PDA}由于表面 R_a 值和表面极性官能团的增加,不但使其啮合作用增强,同时也使CF_{e-PDA}与EP树脂间的化学键作用也得到改善,因此CF与树脂基体界面层间的缺陷减少,CF_{e-PDA}/EP的整体性能提高,使其弯曲强度和弯曲模量得到改善。且经磁控溅射和磁控溅射/PDA改性后的CF与EP树脂基体



(a) Flexural strength and modulus



(b) Flexural stress-strain curve

图9 CF/EP的弯曲性能

Fig. 9 Flexural performance of CF/EP

间形成一个复合界面层,因此,当受到弯曲载荷作用时,CF_e/EP和CF_{e-PDA}/EP在弯曲载荷作用下产生裂纹后,裂纹不再被直接传递到CF表面,而是首先由基体到达界面层,复合界面层的存在,使裂纹的扩展方向由原来的垂直作用CF表面变为更为复杂的传播路径,裂纹受界面层体系的作用,使其周围形成更多的微小裂纹,并且裂纹在传播过程中,传播方向被不断改变并且变得更加复杂,随着裂纹的扩展和传播,能量逐渐被消耗,有效延缓了CF/EP的破坏损伤,从而使CF/EP的弯曲性能得到提高。

3 结论

利用磁控溅射/PDA改性方式可在CF表面构建复合界面层结构。且经磁控溅射/PDA改性后,CF可获得较优异的表面性能,不但表面被引入了O—H, N—H等活性官能团,同时也使CF的表面能增加了79.89%。且通过层间剪切强度、横向纤维束拉伸性能以及弯曲性能测试证明,经磁控溅射/PDA改性后的CF/EP的界面黏结性能以及弯曲性能得到较大改善,与未经改性的CF/EP相比,CF_{e-PDA}/EP的面内剪切强度增加了42.75%,TFBT强度提高了27.73%,弯曲强度增加了15.32%,弯曲模量提高了84.8%。这种CF表面改性手段工艺可控,为无环境

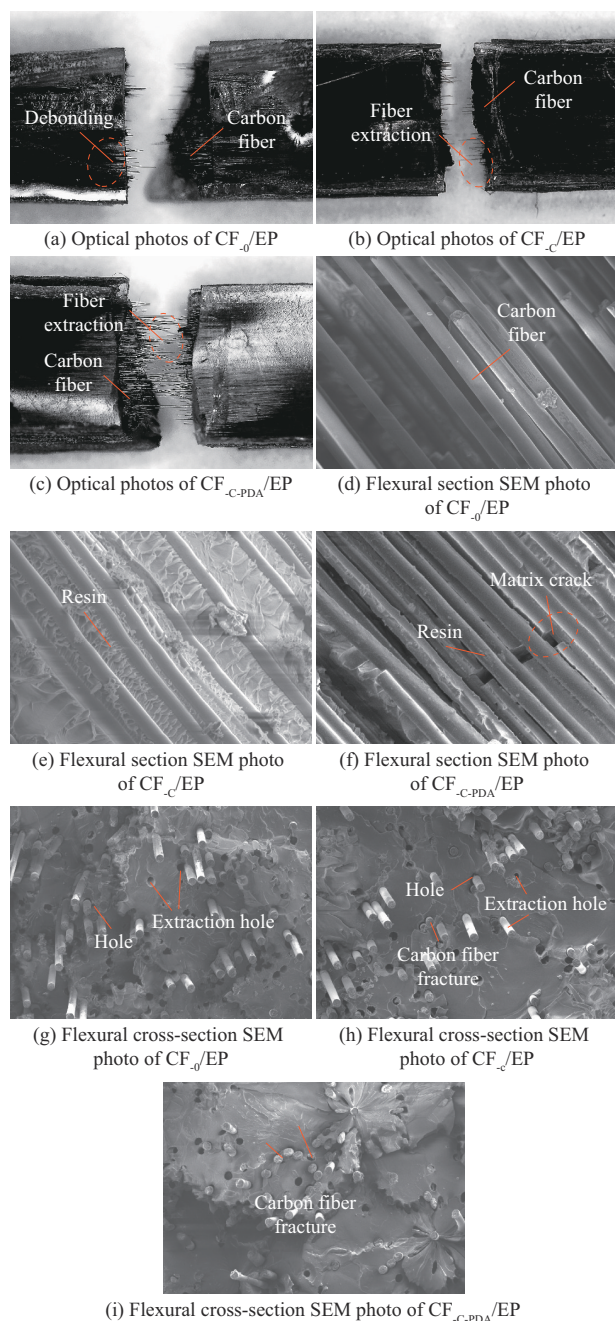


图 10 CF/EP 的弯曲损伤形态

Fig. 10 Flexural damage morphology of CF/EP

污染的CF复合材料纳米级复合界面层的构建提供一种新思路。

参考文献

- [1] ZHANG Jin, LIN Gang, VAIDYA U, et al. Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110463.
- [2] 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.

- [3] KARAS 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. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103044.
- [4] 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.
DUAN Yuxi, ZHANG Kai, XU Weifang, et al. Mechanical property of carbon fiber composites[J]. Packaging Engineering, 2023, 44 (21):36–45.
- [5] NITAI A S, CHOWDHURY T, INAM M N, et al. Carbon fiber and carbon fiber composites—creating defects for superior material properties[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7. DOI: 10.1007/s42114-024-00971-x.
- [6] ADSTEDT K, STOJCEVSKI F, NEWMAN B, et al. Carbon fiber surface functional landscapes: nanoscale topography and property distribution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 4 699–4 713.
- [7] SUN Zhaoling, LUO Yuxin, CHEN Chaoyu, et al. Mechanical enhancement of carbon fiber-reinforced polymers: From interfacial regulating strategies to advanced processing technologies[J]. Progress in Materials Science, 2024(142). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023. 101221.
- [8] 杨福鸿, 叶姣凤, 柴昌盛, 等. 微波辅助MgO改性碳纤维增强增韧环氧树脂复合材料[J]. 复合材料学报, 2024, 41(5):2 417–2 424.
YANG Fuhong, YE Jiaofeng, CHAI Changsheng, et al. Investigation of microwave-assisted MgO-modified carbon fiber-reinforced and toughened epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5):2 417–2 424.
- [9] 卢子兴, 崔少康, 杨振宇. 珍珠母及其仿生复合材料力学行为的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(3):641–667.
LU Zixing, CUI Shaokang, YANG Zhenyu. Recent progress on mechanical behaviors of nacre and its bio-inspired composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3):641–667.
- [10] QUAN Guipeng, WU Yunhuan, GONG Bao, et al. Bio-inspired interfacial crosslinking reinforcement strategy to construct “soft-hard” structure for improving the interfacial properties of carbon fiber composites[J]. Applied Surface Science, 2024, 669. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160583.
- [11] 林波, 王明辉, 张文馨, 等. 仿贝壳TiB₂/Al-Cu层状复合材料的组织及其力学性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7):3 554–3 563.
LIN Bo, WANG Minghui, ZHANG Wenxin, et al. Microstructure and mechanical properties of nacre-inspired TiB₂/Al-Cu composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3 554 – 3 563.
- [12] WU Qing, YE Ziyi, DENG Hao, 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, 11:3 907–3 916.
- [13] JIN Lin, ZHANG Mengjie, SHANG Lei, 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. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108382.
- [14] QIU Wenzhe, YANG Haocheng, XU Zhikang. Dopamine-assisted co-deposition: An emerging and promising strategy for surface modification[J]. *Advances in Colloid Interface Science*, 2018, 256: 111–125.
- [15] ALFIERI M L, WEIL T, NG D Y W, et al. Polydopamine at biological interfaces[J]. *Advances in Colloid Interface Science*, 2022, 305. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102689.
- [16] 胡锦澜, 李嘉杰, 张彦飞, 等. 环氧树脂/多巴胺增强芳纶纤维界面性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):36–41.
- HU Jinlan, LI Jiajie, ZHANG Yanfei, et al. Interfacial properties of dopamine reinforced aramid fiber/epoxy resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4):36–41.
- [17] ZHANG Tong, FU Xiaobo, LENG Huaissen, et al. Improve the interfacial properties between poly(arylene sulfide sulfone) and carbon fiber by double polymeric grafted layers designed on a carbon fiber surface[J]. *Langmuir*, 2022, 38:10 975–10 985.
- [18] TIAN Jin, XU Ting, ZHANG Zhongwei, et al. Study on the construction of polyethyleneimine/nano-silica multilayer film on the carbon fiber surfaces to improve the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Composite Interfaces*, 2021, 29: 361–381.
- [19] HAN Wei, ZHANG Hongping, XU Xin, et al. Hybrid enhancements by polydopamine and nanosilica on carbon fibre reinforced polymer laminates under marine environment[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112:283–289.
- [20] YANG Li, CHEN Yuan, XU Zhenzhen, et al. Effect of surface modification of carbon fiber based on magnetron sputtering technology on tensile properties[J]. *Carbon*, 2023, 204:377–386.
- [21] YANG Li, JIANG Shu, CHEN Yuan, 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. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110224.
- [22] YANG Li, XIA Hong, XU Zhenzhen, et al. Influence of surface modification of carbon fiber based on magnetron sputtering technology on mechanical properties of carbon fiber composites[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7. DOI: 10.1088/2053-1591/abbc90.
- [23] YANG Wenmu, WU Shuying, YANG Wei, et al. Nanoparticles of polydopamine for improving mechanical and flame-retardant properties of an epoxy resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 186. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107828.
- [24] ZENG Lei, LIU Xuqing, CHEN Xiaogang, et al. Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites[J]. *Applied Composite Materials*, 2018, 25: 843–852.
- [25] QIU Si, WANG Jian, ZHANG Dongxing, et al. Wetting dynamics and surface energy components of single carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557:349–356.