

国产聚丙烯腈基高强高模碳纤维电化学氧化 表面处理工艺

乔伟静, 田艳红*, 张学军

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以国产聚丙烯腈(PAN)基 M55J 级碳纤维(CF)为研究对象, 首先在不同电解液体系中进行循环伏安多重扫描, 比较其氧化能力的差异, 进行电解液的筛选。然后用最佳电解液对 CF 进行恒流连续氧化处理, 通过 Raman 光谱、XPS 和 SEM 的表征, 研究了电化学氧化对高强高模 CF 表面结构及化学组成的影响, 并通过测试 CF 束丝拉伸性能及其与树脂结合后的层间剪切强度对 CF 的力学性能进行了表征。研究表明, NH_4HSO_4 电解质溶液对 CF 进行表面处理时, 其刻蚀能力最强, 可以有效改善其表面活性, 增大其表面粗糙度和含氧官能团数量。采用 0.6 mol/L 的 NH_4HSO_4 电解液体系, 在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下对 CF 进行阳极氧化, CF 与树脂间的层间剪切强度比未处理提高了 164%, 同时 CF 的拉伸强度略有提高, 模量无明显变化。

关键词: 聚丙烯腈(PAN)基高强高模碳纤维; 循环伏安; 电化学氧化法; 力学性能; 表面处理

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)09-2449-09

Electrochemical oxidation surface treatment of domestic polyacrylonitrile-based high strength and high modulus carbon fiber

QIAO Weijing, TIAN Yanhong*, ZHANG Xuejun

(Key Laboratory of Carbon Fibers and Functional Polymers, Ministry of Education,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Domestic polyacrylonitrile (PAN)-based M55J grade carbon fiber (CF) was electrochemically oxidized by cyclic voltammetry multi-scans in different electrolyte systems. The screening of the electrolyte was carried out by comparing the difference in oxidation capacity, and then CF was treated with the method of continuous constant-current anodic oxidation. The effects of electrochemical oxidation on the surface structure and chemical components of high strength and high modulus CF were studied by Raman spectroscopy, XPS and SEM. And the mechanical properties of CF were characterized by the tensile properties of the test beam and the interlaminar shear strength after bonding with the resin. The results show that NH_4HSO_4 electrolyte solution on the surface treatment of CF, can get the strongest etching ability, can effectively improve the surface activity of CF, increase the surface roughness and oxygen content of the number of functional groups. The CF is anodized at a current density of $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ using a 0.6 mol/L NH_4HSO_4 electrolyte system. The interlaminar shear strength between the CF and the resin is 164% higher than that of the untreated, while the tensile strength of CF is slightly improved and the modulus is not changed obviously.

Keywords: polyacrylonitrile (PAN)-based high strength and high modulus carbon fiber; cyclic voltammetry; electrochemical oxidation; mechanical properties; surface treatment

收稿日期: 2017-08-15; 录用日期: 2017-11-16; 网络出版时间: 2017-11-28 14:07

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.002>

基金项目: 国家 863 计划(2015AA03A202)

通讯作者: 田艳红, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为新型碳材料 E-mail: tianyh@mail.buct.edu.cn

引用格式: 乔伟静, 田艳红, 张学军. 国产聚丙烯腈基高强高模碳纤维电化学氧化表面处理工艺[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2449-2457.

QIAO Weijing, TIAN Yanhong, ZHANG Xuejun. Electrochemical oxidation surface treatment of domestic polyacrylonitrile-based high strength and high modulus carbon fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2449-2457 (in Chinese).

高性能聚丙烯腈(PAN)基碳纤维(CF)一般分为高强型 CF(T 系列 CF)、高模型 CF(M 系列 CF)和高强高模型 CF(MJ 系列 CF)^[1]。日本东丽公司首先于 1989 年开发出 PAN 基 MJ 系列 CF,它又称为石墨纤维,其含碳量在 99% 以上^[2]。研究表明,随着模量的升高,MJ 系列 CF 沟槽直径变大、变浅,分布更加均匀,表面更趋于平滑^[3]。近年来国产高性能 CF 有了突破性的发展,M50J 和 M55J 级 CF 相继被研制出^[4]。

基于目前 CF/树脂复合材料的研究现状,急需对高性能 CF 进行表面改性,增加其表面粗糙度,增强其与基体树脂之间的黏接性能,同时保持其拉伸性能,从而提高复合材料的整体性能^[5-7]。电化学表面氧化法因操作方便,对 CF 的伤害较小,且过程易于控制,是目前较为成熟的一种工艺,因此得到广泛应用^[8-10]。国内外很多研究者研究了电流密度、电解质类型、pH 值和处理时间等各种不同因素对 CF 的电化学氧化的影响,并探讨了电化学表面改性机制^[11-17]。到目前为止,对高强^[18-19]及高模^[20]型 CF 研究较为深入,其应用也比较广泛,而对于高强高模^[21]型 CF 的表面处理研究报道较少。相比而言,高强高模 CF 的石墨化程度更高,化学惰性更大,更难被氧化,氧化时需要更高的平台电流和更强的刻蚀强度^[3]。

本文以本实验室研制的 PAN 基 M55J 级 CF 为研究对象,以 NH_4HCO_3 为对比样,寻找一种电解液,以求更好的氧化纤维表面,增加纤维表面官能团,以提高 CF 表面活性。首先通过循环伏安多重扫描处理 CF 的方法筛选出最佳电解液,然后通过连续恒流氧化处理获得最适宜的电化学改性条件。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯腈(PAN)基 M55J 级碳纤维(CF),本实验室研制的未经表面处理的 6 K 纤维,拉伸强度为 4.05 GPa,拉伸模量为 541 GPa,断裂伸长率为 0.7%,体密度为 1.90 g/cm^3 。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HCO_3 均为分析纯,北京化工厂。环氧树脂 6101,蓝星新材料无锡树脂厂生产。固化剂为三乙烯四胺,分析纯,天津市化学试剂六厂分厂。

1.2 CF 表面处理方法

1.2.1 循环伏安多重扫描

三电极体系:未表面处理的 CF 为工作电极,

饱和甘汞电极为参比电极,石墨电极为辅助电极。采用美国普林斯顿应用研究所的 Model 263A 型电化学测试系统,将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HCO_3 等不同电解液分别倒入三电极体系,接通电源,对其进行循环伏安多重扫描,分析循环伏安曲线,筛选出最佳电解液。循环伏安扫描条件:扫描速度均为 20 mV/s ,起始扫描电位为 -0.4 V 。

1.2.2 恒流氧化

采用北京京仪椿树整流器公司的直流稳压/稳流电源控制电流密度,在 NH_4HSO_4 溶液中对高强高模 CF 进行连续恒流氧化处理,具体方法参考文献^[20]。

恒流氧化条件:采用 0.6 mol/L 的 NH_4HSO_4 电解液体系,分别在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 不同电流密度下对未经处理的高强高模 CF 进行电化学氧化表面改性,处理时间均为 90 s 。

1.3 制样与分析测试

CF 增强环氧树脂单向层压板制备:将恒流氧化前后的 CF 均匀紧密的缠绕在长约 20 cm 、宽约 5 cm 的木板上,缠绕 36 圈;在缠好的纤维上涂覆环氧树脂 6101 与固化剂三乙烯四胺的混合物(质量比为 $10:1$);将从木板上取下的样品折叠成合适的尺寸放入模具中,压紧模具,于 80°C 烘箱中加热 2 h ;降温后,取出样条,用于层间剪切强度实验。样条中 CF 体积占 60%。

采用美国英斯特朗公司 INSTRON-5567 万能拉力机测试 CF 的拉伸性能(GB/T 3362—2005^[22])及单向层压板的层间剪切强度(JC/T 773—2010^[23]),表征 CF 力学性能变化及 CF 与树脂的界面结合性能;采用英国雷尼绍公司 inVia re-lex 型激光共焦拉曼光谱分析仪对氧化处理前后的 CF 表面进行拉曼光谱测定。

采用美国 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪分析 CF 表面化学成分;采用日本 Hitachi 公司 S4700 扫描电子显微镜观察循环伏安扫描前后 CF 表面形貌及恒流氧化处理前后 CF 制备的单向层压板断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 电解液的筛选

2.1.1 循环伏安扫描电位范围的确定

图 1 为 CF 在电解液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中不同电压

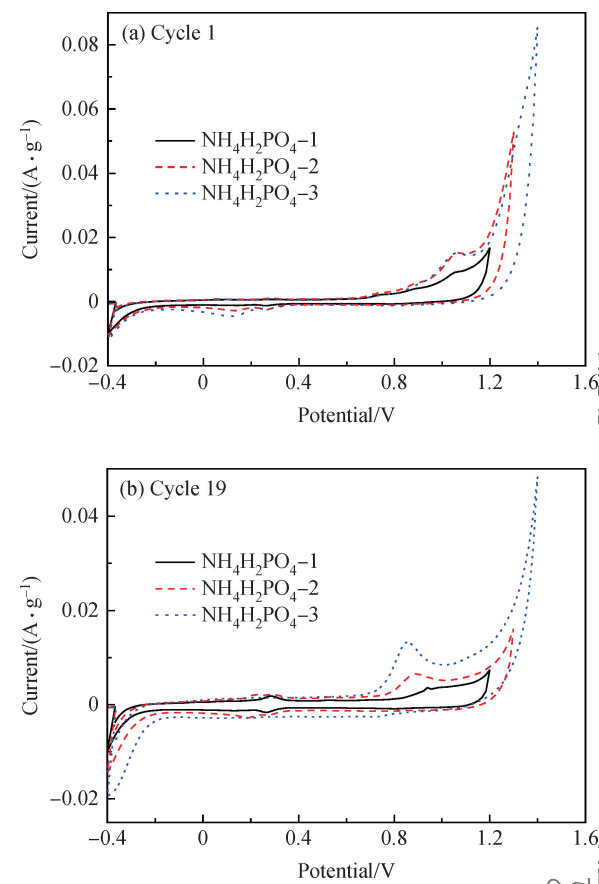


图1 碳纤维(CF)在电解液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中不同电压范围下的循环伏安(CV)曲线

Fig.1 Cyclic voltamper (CV) curves of carbon fiber (CF) in different voltage ranges of electrolyte $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

范围下的循环伏安(CV)曲线。CF 阳极氧化表面处理的原理是通过 CF 阳极表面的初生态氧对纤维进行氧化刻蚀, 由图 1(a)和图 1(b)可见, CV 扫描时电压范围不同, 产生的初生氧电流值会不同, 导致对 CF 的氧化刻蚀效果有很大差异, CV 曲线的峰值电流和平台电流都不同, 表明 CF 表面的含氧官能团和粗糙度都不一样。为研究电解液的氧化刻蚀能力, 应该控制电压扫描范围, 使不同的电解液正向扫描时在 CF 表面产生析氧的电流值在相近范围内。

2.1.2 电解液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的 CV 扫描结果

-0.4~1.3 V 电压范围内, 在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电解液中对 CF 进行了 50 个循环的 CV 扫描, 图 2 为 CF 在电解液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的多循环 CV 曲线及曲线局部。从图 2(a)可以看到, CF 首次循环正向扫描时, 在 1.2 V 以后出现明显的析氧峰, 反向扫描在 -0.3 V 以下出现明显析氢峰, 另外正向扫描时在 1.0~1.2 V 之间有一个宽的氧化峰, 这可能是纤维表面的污染物所引起, 随着扫描次数的增加,

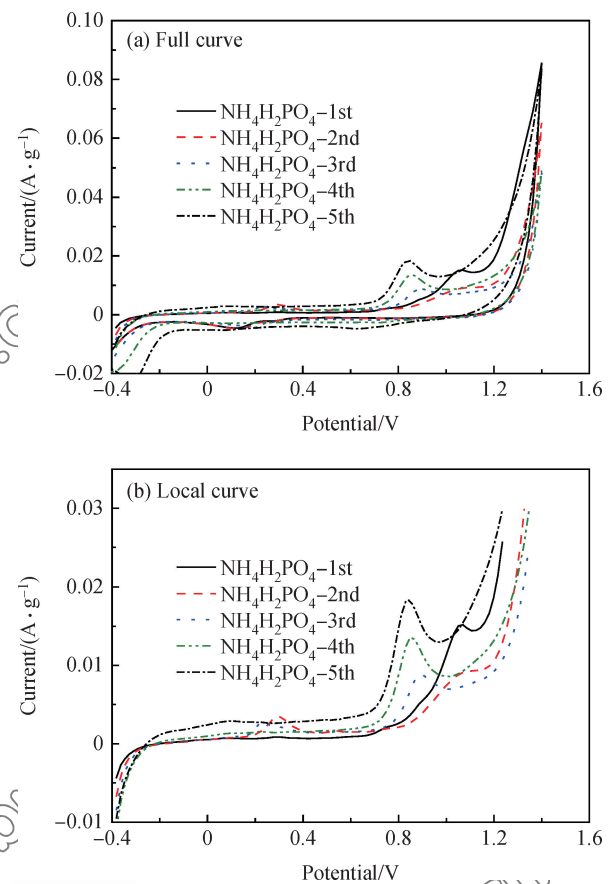


图2 CF 在电解液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的多循环 CV 曲线及曲线局部

Fig.2 Multi-cyclic CV curves and curves localization of CF in electrolyte $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

该峰逐渐消失, 表明该污染物通过氧化被清除。第二个循环时, 在 0.2~0.4 V 之间出现一个氧化峰(如图 2(b)所示), 随着循环次数的增加, 该峰向左偏移, 峰值电流降低, 到 20 次循环后该峰消失。随着循环次数的增加, 在 0.8~1.0 V 之间的一个氧化峰峰值电流不断升高, 同时 CV 曲线的平台电流也逐渐增加, 表明纤维表面含氧官能团及粗糙度逐渐增加。

2.1.3 不同电解液 CV 扫描对比

图 3 为 CF 在不同电解液中的 CV 曲线。由图 3(a)可见, 不同电解液的析氧电位不同, 在控制析氧峰电流值相近的条件下, 与 CF 阳极氧化常用的电解质 NH_4HCO_3 相比, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 三种电解液对 CF 的刻蚀能力更强, 其中 NH_4HSO_4 在较低的电位下出现面积较大的氧化峰, 表明其氧化能力最强, 利于在 CF 表面产生较多的表面官能团。

图 3(b)和图 3(c)分别为 CF 在不同电解液中的第 20 次和第 41 次循环的 CV 对比曲线。由图

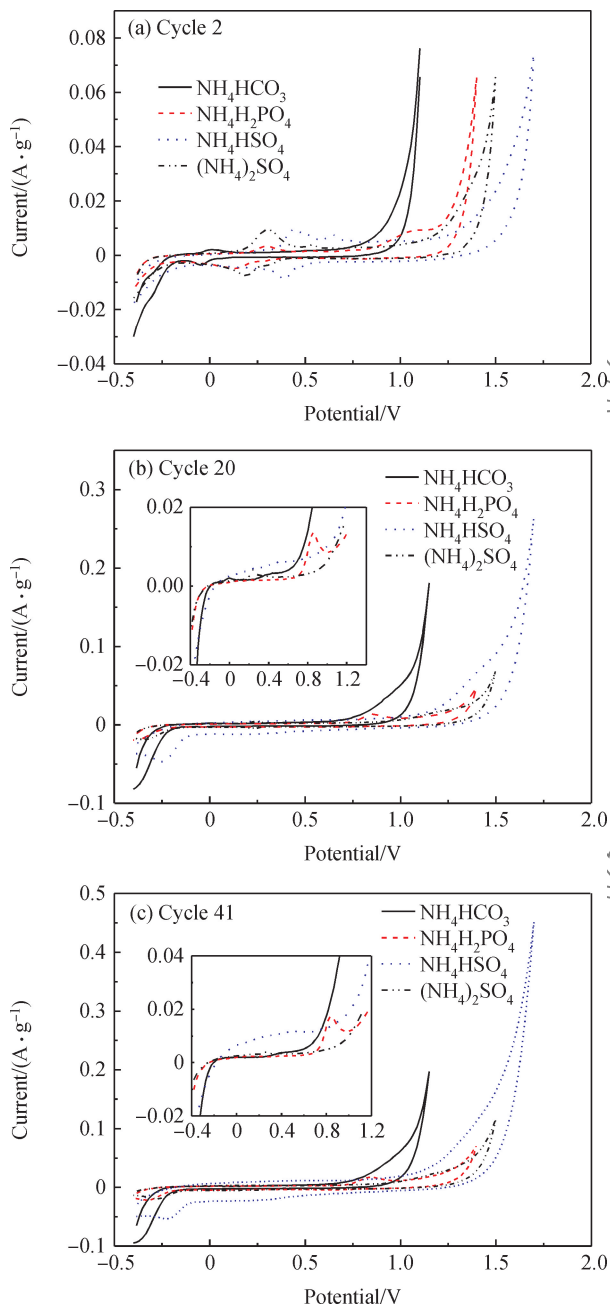


图3 CF在不同电解液中的CV曲线

Fig.3 CV curves of CF in different electrolytes

3(b)可见,到第20次CV循环时,只有 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电解液的CV曲线上还有明显的氧化峰存在,其他电解液的氧化峰都已经消失,表明延长氧化时间时 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电解液利于在CF表面产生更多的表面官能团。由图3(c)可见,随着CV循环次数的增加, NH_4HSO_4 电解液的平台电流相对最高,说明 NH_4HSO_4 利于CF表面粗糙度的增加。

2.1.4 CF表面形貌

图4为CF循环伏安扫描前后的表面SEM图

像。可以看出,未经处理的纤维表面存在一定的轴向沟槽,但相对比较平滑。经不同电解液处理后,纤维表面出现了不同程度的变化,其中 NH_4HSO_4 电解液处理的纤维表面变化最为明显,轴向线条出现断续,说明纤维在处理过程中被氧化刻蚀,使CF表面粗糙度增加。

2.1.5 CF微观结构

图5为CF的一级拉曼光谱。此区域内存在明显的D峰和G峰。其中在 $1\,353\,\text{cm}^{-1}$ 左右的D峰表示CF结构中的无序结构;G峰出现在 $1\,585\,\text{cm}^{-1}$ 左右,该峰是天然石墨所固有的。通常用D峰与G峰相对强度的比值 R 来表示材料结构的有序度。 R 值越大,表明材料结构的无序度增大。可以看到,与未经处理的CF相比,CV扫描50次后,CF的拉曼曲线D峰($1\,353\,\text{cm}^{-1}$ 左右)与G峰($1\,585\,\text{cm}^{-1}$ 左右)的相对强弱发生了变化,其中 NH_4HSO_4 样品变化最明显。表1为CF拉曼光谱及CV曲线参数。可以看出,50次循环后, NH_4HSO_4 的 R 值最大为0.69,且其在41次循环后的平台电流最高为 $7.81\,\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,这表明 NH_4HSO_4 电解液对CF有更强的刻蚀能力,是最佳电解液,进一步证明了上述CV多重扫描法所选电解液的准确性。

2.2 不同电流密度下恒流氧化处理对CF的影响

2.2.1 不同电流密度下CF的力学性能

表2为CF在电解液 NH_4HSO_4 中不同电流密度下阳极氧化处理前后CF拉伸性能及其与树脂之间的黏接性能变化。可以看出,改性后的CF与树脂之间的层间剪切强度(ILSS)都有了大幅度的升高,上升幅度均在150%以上,且随着电流密度的增大,ILSS先增大后减小,其中当电流密度为 $2\,\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,层间剪切强度达到最大值,为66 MPa。同时改性后CF的拉伸强度及其模量也先增大后减小,但其变化较小。由此可以得出,电化学表面改性可以有效的改变CF的表面活性,增加其与树脂的结合性能。当电流密度为 $1\,\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,其纤维与树脂间的ILSS达到58 MPa,较未处理的CF上升了164%,同时CF的拉伸强度略有提高,模量未有明显变化。

2.2.2 CF表面的微观结构

图6为CF在不同电流密度下的拉曼曲线,其数据分析见表3。从图6可以看到,随着电流密度的增加,D峰和G峰的相对强弱一直在变化,D峰的强度在逐渐增大,G峰的强度在逐渐变弱。从表

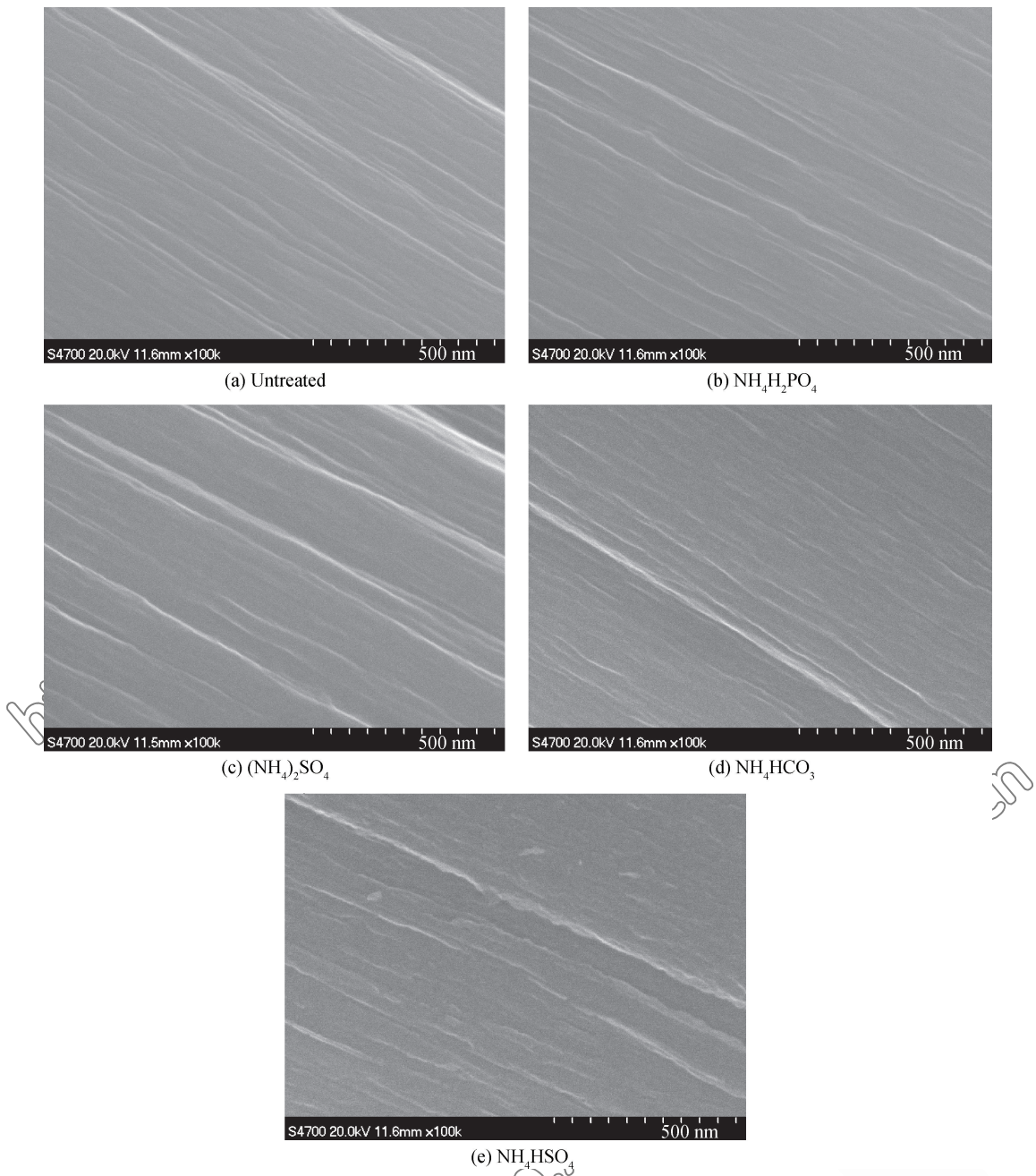


图 4 CF 在不同电解液中 50 次 CV 扫描后的表面形貌
Fig. 4 SEM images of CF in 50 times CV in different electrolytes

3 中的数据更能直观看出, R 值在逐渐变大, 从 0.42 增加到了 0.84。这些都表明 CF 表面结构的有序度和石墨化程度在减小, 经氧化处理后的 CF 表面被不断刻蚀, 粗糙度增大, 表面活性增大, 与树脂间的胶黏作用增强。

2. 2. 3 CF 表面元素

表 4 为电化学改性处理前后 CF 表面元素含量变化。可以看出, 随着电流密度的增大, CF 表面 O 及 N 元素的含量都在增加, 电化学氧化处理使

CF 表面含 O 和含 N 官能团数量有所增加, 从而增大其表面活性, 使其更好地与树脂结合。

图 7 为不同电流密度下改性处理后 CF 表面的 XPS C1s 峰图谱。可以看出, 分峰处理后的 C1s 图谱共有 4 个峰组成, 分别为 C—C 键形式存在的石墨碳峰 (284.4~284.8 eV)、羟基或醚键 (C—O—R) 峰 (286.1~286.4 eV)、羰基峰 (CO) (287.4~287.9 eV) 及羧基或酯基 (COOR) 峰 (288.3~289.5 eV)^[24]。表 5 为 CF 表面含氧官能团含量。可

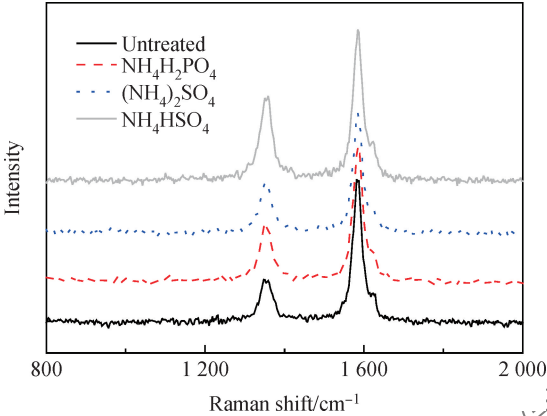


图 5 CF 在不同电解液中 50 次 CV 扫描后的拉曼曲线

Fig. 5 Raman curves of CF in 50 times CV in different electrolytes

表 1 CF 拉曼光谱及 CV 曲线参数

Table 1 CF Raman spectroscopy and CV curves parameters

Sample	$R(I_D/I_G)$	$I_D/(I_D+I_G)$	CV platform current/(mA·g ⁻¹)
Untreated	0.39	0.28	0.50*
NH ₄ H ₂ PO ₄	0.45	0.31	1.78**
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.48	0.32	2.65**
NH ₄ HSO ₄	0.69	0.41	7.81**

Notes: I_D —D peak intensity; I_G —G peak intensity; R —Ratio of the relative intensity between D peak and G peak; *—Average value of the current of the platform between $-0.1-0.5$ V in the first cycle of CV; **—Average value of the current of the platform between $-0.1-0.5$ V in the 41st cycle of CV.

以看出,当电流密度为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,各官能团含量已较高,随着电流密度提高,C—OH、C—O—R 的含量虽略有上升,但 CO、COOH 及 COOR 总含

表 2 CF 在电解液 NH₄HSO₄ 中不同电流密度下阳极氧化表面处理前后力学性能变化

Table 2 Changes of mechanical properties of CF before and after anodized surface treatment with different current densities in the electrolyte NH₄HSO₄

Current density/ (mA·cm ⁻²)	Tensile strength		Tensile modulus		Elongation at break		ILSS/MPa
	Value/MPa	C _v /%	Value/GPa	C _v /%	Value/%	C _v /%	
0	4052	8.5	541	3.8	0.7	8.5	22
1	4097	10.2	542	1.4	0.8	10.2	58
2	3637	8.5	534	2.4	0.7	8.5	66
3	2969	9.9	531	4.2	0.6	9.9	54

Notes: C_v—Coefficient of variation; ILSS—Interlaminar shear strength.

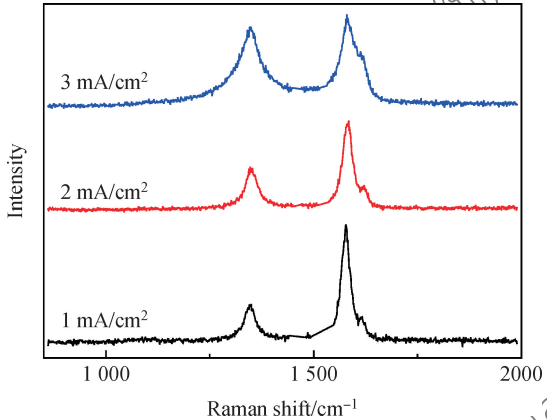


图 6 CF 在不同电流密度下的拉曼图谱

Fig. 6 Raman spectra of CF at different current densities

表 3 不同电流密度下 CF 拉曼光谱数据

Table 3 Data of CF Raman spectra data at different current densities

Current density/(mA·cm ⁻²)	$R(I_D+I_G)$	$I_D/(I_D+I_G)$
1	0.42	0.30
2	0.57	0.36
3	0.84	0.46

量略有降低,说明羧基可能以 CO₂ 形式释放,不利于含氧官能团的累积。

2.2.4 CF/环氧树脂 6101 单向层压板断面形貌

图 8 为 CF/环氧树脂 6101 单向层压板在不同电流密度下的断面形貌。可以看出,未经表面处理(电流密度为 $0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的断面凹凸不平,出现较多被拔出的单根 CF,且 CF 与基体间出现较多缝

表 4 不同电流密度下 CF 表面元素含量

Table 4 Element content of CF surface at different current densities

Current density/ (mA·cm ⁻²)	Atomic fraction/%				O1s/C1s	N1s/C1s
	C1s	O1s	N1s	Si2p		
0	86.68	11.23	0.14	1.95	0.1296	0.0016
1	83.11	13.35	0.73	2.80	0.1606	0.0088
2	82.20	13.91	1.01	2.87	0.1692	0.0123
3	76.51	20.09	1.08	2.32	0.2626	0.0141

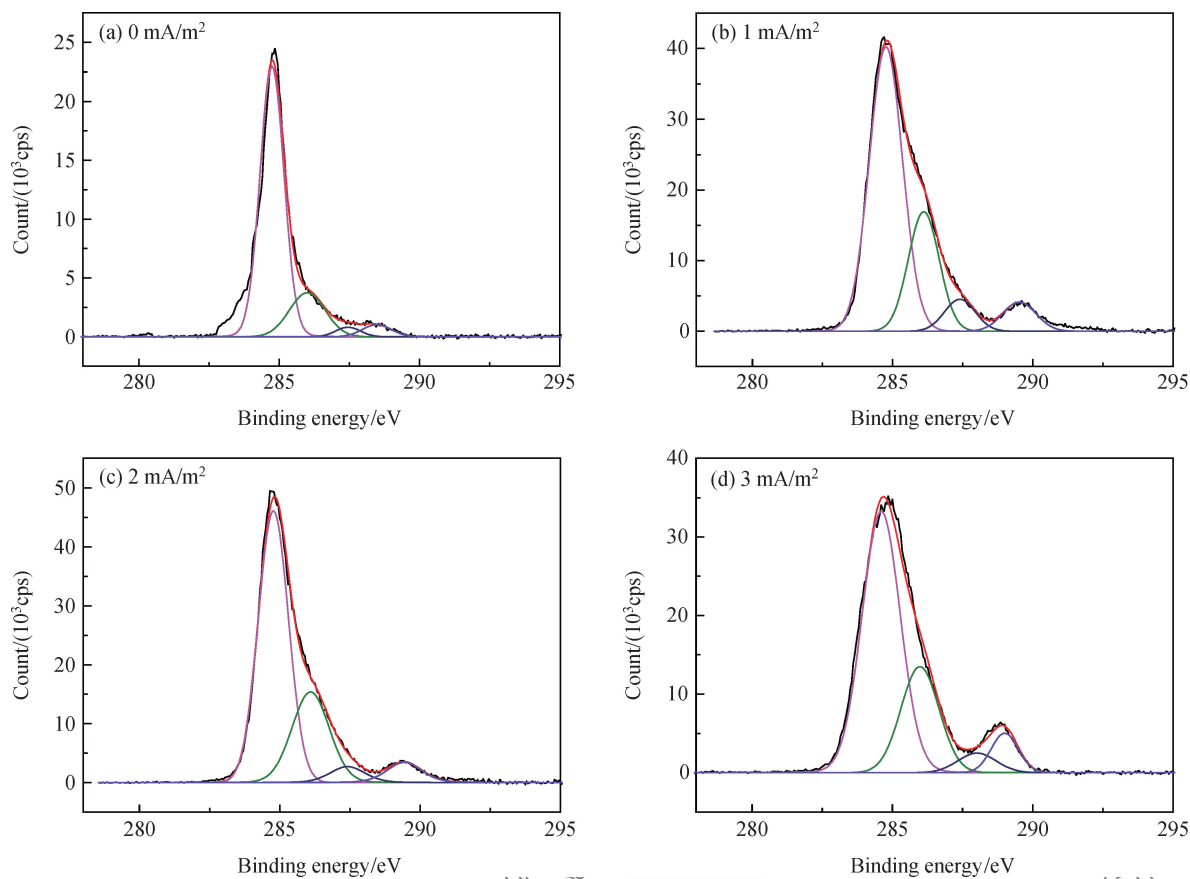


图 7 不同电流密度处理的 CF 表面 C1s 峰峰拟合曲线
Fig. 7 Chart of C1s curves fitting of CF treated with different current densities

表 5 不同电流密度下 CF 表面含氧官能团含量

Current density/ (mA·cm ⁻²)	Atomic fraction of functional groups		
	C—OH, C—O—R	C=O	COOH, COOR
0	0.18122	0.02721	0.04003
1	0.24366	0.06515	0.06388
2	0.26501	0.04729	0.06066
3	0.25218	0.04680	0.06682

隙,说明 CF 与树脂间结合性差,这也印证了其 ILSS 较低的原因。电化学处理后的纤维与树脂的断面比较平整,没有出现空洞及明显的缝隙,当电流密度为 1 mA·cm⁻²或 2 mA·cm⁻²时,平面较为齐整,结合较为紧密,进一步说明了阳极氧化处理可以显著提高 CF 与树脂间的 ILSS,使 CF 与树脂黏结性提高。

3 结 论

(1) 对比不同电解液体系循环伏安(CV)曲线可以看出,随着循环次数的增加,CV 曲线的平台

电流逐渐增加,表明高性能聚丙烯腈(PAN)基 M55J 级碳纤维(CF)表面粗糙度逐渐增加。同时,在本文实验范围内,控制析氧峰电流值相近的条件下,CF 在 NH₄HSO₄ 电解液中多次 CV 循环后具有最高的平台电流,对 CF 表现出了最强的刻蚀能力,拉曼光谱显示 CF 在 NH₄HSO₄ 中 CV 循环后,D 峰与 G 峰相对强度比值提高最明显,表明 CF 表面有序度降低最大。

(2) 未经电解氧化处理的 CF 本身具有一定的轴向沟槽,但表面比较平滑。经不同电解液处理后的 CF 表面发生了不同程度的刻蚀,其中 NH₄HSO₄ 处理后 CF 表面刻蚀最为严重,表明 CF 在 NH₄HSO₄ 中 CV 循环后表面最为粗糙。

(3) 使用 0.6 mol/L 的 NH₄HSO₄ 电解液对 M55J 级 CF 进行阳极氧化表面处理,电流密度对处理效果有影响,随着电流密度增加,CF 与树脂间的黏接强度逐渐增加,在电流密度为 2 mA·cm⁻² 时,CF 与树脂间的层间剪切强度最大,达到 66 MPa,但此时强度下降较明显,综合考虑纤维黏

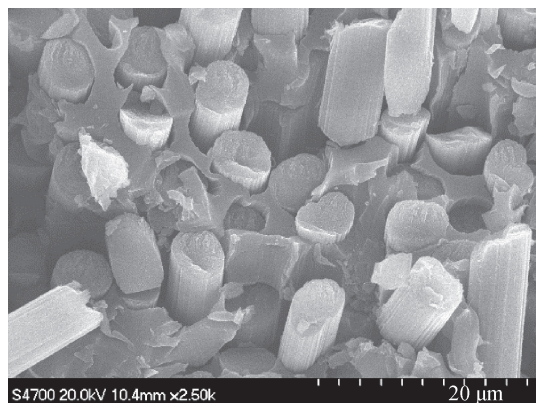
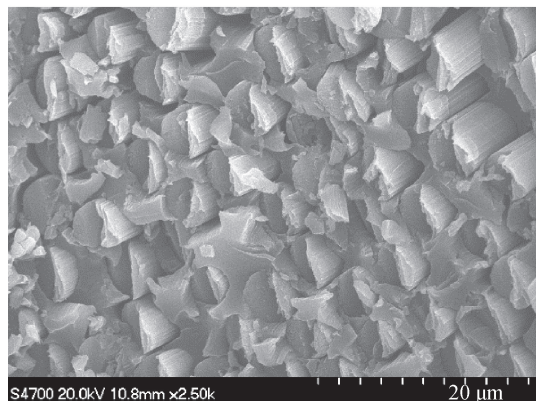
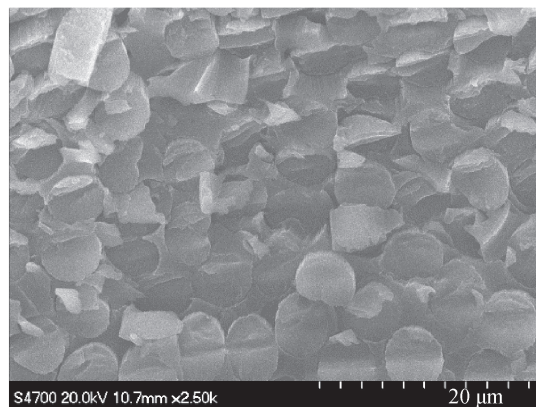
(a) $0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b) $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图8 不同电流密度下CF/环氧树脂6101的断面形貌

Fig. 8 Cross-sectional morphologies of CF/epoxy resin 6101 at different current densities

接性能和拉伸性能, 电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右较合适。

参考文献:

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
HE F. Carbon fiber and its application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
- [2] 韩赞. PAN基高强高模碳纤维的制备与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
HAN Z. Preparation and characterization of PAN-based high strength and high carbon fiber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 (in Chinese).
- [3] 刘福杰, 王浩静, 范立东, 等. MJ系列碳纤维微观结构的剖析[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 41-43.
LIU F J, WANG H J, FAN L D, et al. Analysis on the microstructure of MJ series carbon fibers[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 41-43 (in Chinese).
- [4] 钱鑫. 中科院宁波材料所高强高模碳纤维国产化制备技术取得重大突破[J]. 高科技纤维与应用, 2016(1): 79.
QIAN X. Chinese academy of sciences Ningbo materials high strength and high modulus carbon fiber made a major breakthrough in the preparation of domestic technology [J]. HiTech Fiber & Application, 2016(1): 79 (in Chinese).
- [5] 姚明, 刘志雷, 周建萍, 等. 碳纤维表面改性最新研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 1-5.
YAO M, KAO Z L, ZHOU J P, et al. The latest research of carbon fiber's surface modification[J]. Materials Review, 2012, 26(13): 1-5 (in Chinese).
- [6] WEI S, GU A, LIANG G, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 4069-4074.
- [7] YU J, MENG L, FAN D, et al. The oxidation of carbon fibers through $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ system that preserves fibers tensile strength[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 60(1): 261-267.
- [8] 姚文娣. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 化学工程与装备, 2016(10): 1-2+8.
YAO W D. Effect of electrochemical surface treatment on carbon fiber structure and properties[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2016(10): 1-2+8 (in Chinese).
- [9] PARK S J, PARK B J. Electrochemically modified PAN carbon fibers and interfacial adhesion in epoxy-resin composite [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(1): 47-49.
- [10] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015(1): 67-74.
YI Z B, FENG L B, HAO X Z, et al. Effect of surface treatment on properties of carbon fiber and reinforced composites [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015(1): 67-74 (in Chinese).
- [11] MA Y J, WANG J L, CAI X P. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment[J]. International Journal Electrochemical Science, 2013, 8(2): 2806-2815.
- [12] PARK S J, CHANG Y H, KIM Y C, et al. Anodization of carbon fibers on interfacial mechanical properties of epoxy

- matrix composites[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2010, 10(1): 117-121.
- [13] 吴波,郑帼,孙玉,等. 有机电解液电化学改性 PAN 基碳纤维的表面性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(9): 52-57.
- WU B, ZHENG G, SUN Y, et al. Surface properties of PAN-based carbon fibers modified by electrochemical oxidation in organic electrolyte systems[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(9): 52-57 (in Chinese).
- [14] LIU J, TIAN Y L, CHEN Y J, et al. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(21): 6199-6204.
- [15] 张爱玲,张有恒. 碳纤维与环氧树脂的改性及其复合材料在汽车上的应用[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(4): 4-6.
- ZHANG A L, ZHANG Y H. Modification of carbon fiber and epoxy resin and the application of carbon fiber reinforced plastics in the automobile[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(4): 4-6 (in Chinese).
- [16] 刘杰,白艳霞,田艳黎,等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(2): 16-25.
- LIU J, BAI Y X, TIAN Y L, et al. Effect of the process of electrochemical modification on the surface structure and properties of PAN-based carbon fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(2): 16-25 (in Chinese).
- [17] 郭云霞,刘杰,梁节英. 电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(4): 853-858.
- GUO Y X, LIU J, LIANG J Y. Modification mechanism of the surface-treated PAN-based carbon fiber by electrochemical oxidation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(4): 853-858 (in Chinese).
- [18] 徐显亮,张月义,马全胜,等. 国产 PAN 基高强中模型碳纤维的电化学表面改性研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2016(12): 81-85.
- XU X L, ZHANG Y Y, MA Q S, et al. Electrochemical surface modification of domestic carbon fiber with PAN-based high strength[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2016(12): 81-85 (in Chinese).
- [19] 胡郁菲,张雪娜,王彪. 不同电流密度电化学处理对碳纤维表面结构及其界面性能的影响[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2017, 43(1): 15-20.
- HU Y F, ZHANG X N, WANG B. Effect of electrochemical oxidation with different current density on the surface structure and interface properties of carbon fibers[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2017, 43(1): 15-20 (in Chinese).
- [20] 李海涛,张学军,田艳红. 循环伏安法对 PAN 基高模碳纤维阳极氧化表面处理的研究[J]. *北京化工大学学报*, 2010, 37(3): 58-62.
- LI H T, ZHANG X J, TIAN Y H. Anodic oxidation surface treatment of PAN-based high-modulus carbon fibers by cyclic voltammetry[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 37(3): 58-62 (in Chinese).
- [21] 张莎,田艳红,张学军,等. 电化学氧化对高强高模型碳纤维表面结构及力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(3): 1-8.
- ZHANG S, TIAN Y H, ZHANG X J, et al. Effect of electrochemical oxidation on the surface structure and mechanical performance of high strength and high modulus carbon fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3): 1-8 (in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 碳纤维复丝拉伸性能试验方法: GB/T 3362—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for tensile properties of carbon fiber multifilament: GB/T 3362—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).
- [23] 中华人民共和国工业和信息化部. 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度: JC/T 773—2010[S]. 北京: 建材工业出版社, 2011.
- Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastics composites: Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method: JC/T 773—2010[S]. Beijing: Building Materials Industry Press, 2011 (in Chinese).
- [24] VAUTARD F, OZCAN S, MEYER H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(7): 1120-1133.