

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.029

连续碳纤维热塑性预浸料及其复合材料制备研究进展

许恬甜¹, 占海华^{1,2,3,4}, 陈立峰⁵, 沈伟⁵, 杜诚杰^{1,2,3,4}, 邹专勇^{1,2,3,4}, 姚江薇^{1,2,3,4}, 赵德方^{1,2,3,4}

(1. 绍兴文理学院纺织科学与工程学院, 浙江绍兴 312000; 2. 浙江省清洁染整重点实验室, 浙江绍兴 312000;
3. 国家碳纤维工程技术研究中心浙江分中心, 浙江绍兴 312000; 4. 纤维基复合材料国家工程研究中心绍兴分中心, 浙江绍兴 312000;
5. 绍兴宝旌复合材料有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要: 综述了国内外连续碳纤维热塑性预浸料及对应的连续碳纤维增强热塑性复合材料(CFRTPs)制备技术的最新研究进展情况。重点从预浸料制备技术、复合材料成型工艺及界面改性方法三个方向系统梳理了研究成果: 介绍了溶液浸渍、熔融浸渍、粉末浸渍等预浸料制备技术; 分析了模压成型、层压成型、缠绕成型等复合材料成型工艺; 阐述了等离子体处理、上浆剂改性、纳米粒子改性等界面改性方法。指出采用多技术协同可制备性能更优异的预浸料, 选取合适的成型工艺参数并改良成型工艺能提升CFRTPs性能, 选用合适的界面改性技术可改善CFRTPs的界面性能。

关键词: 碳纤维; 热塑性预浸料; 复合材料; 成型工艺; 界面改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0229-08

Research progress on preparation of continuous carbon fiber thermoplastic prepregs and their composites

XU Tianian¹, ZHAN Haihua^{1,2,3,4}, CHEN Lifeng⁵, SHEN Wei⁵, DU Chengjie^{1,2,3,4}, ZOU Zhuanyong^{1,2,3,4},
YAO Jiangwei^{1,2,3,4}, ZHAO Defang^{1,2,3,4}

(1. School of Textile Science and Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 2. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing 312000, China; 3. Zhejiang Sub-center of National Carbon Fiber Engineering Technology Research Center, Shaoxing 312000, China; 4. Shaoxing Sub-center of National Engineering Research Center for Fiber-based Composites, Shaoxing 312000, China; 5. Shaoxing Baojing Composite Materials Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract : The latest research progress of preparation technology of continuous carbon fiber thermoplastic prepregs and corresponding continuous carbon fiber reinforced thermoplastic composites (CFRTPs) at home and abroad was reviewed. The research results were systematically sorted out from three directions: prepreg preparation technology, composites molding technology and interface modification method. Prepreg preparation technologies such as solution impregnation, melt impregnation and powder impregnation were introduced. The molding processes of composites such as compression molding, lamination molding and winding molding were analyzed. The interfacial modification methods such as plasma treatment, sizing agent modification and nanoparticle modification were described. It is indicated that multi-technology synergy can prepare prepreg with superior performances, proper molding process parameters and improved molding process can enhance the performances of CFRTPs, and selecting appropriate interface modification technology can improve the interface performance of CFRTPs.

Keywords : carbon fiber ; thermoplastic prepregs ; composite ; molding process ; interface modification

连续碳纤维增强热塑性复合材料(CCFRTPs)因强度和刚度优异^[1]且具有轻量化和耐热性好^[2]的特点已成为当下备受关注的高性能材料之一。这种材料以热塑性树脂为基体、碳纤维为增强相,通过基体熔融固结成型。碳纤维的高强度

高刚性赋予复合材料优良力学性能,树脂基体的热塑性使复合材料具有良好的可塑性和加工性^[3],可经热压、拉挤^[4]等多种成型工艺制成各种形状的复合材料制品^[5]。出色的热稳定性和耐化学腐蚀性使CCFRTPs在极端工况下性能稳定,

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01097),绍兴文理学院研究生校级科研课题(Y20230305)

通信作者: 赵德方,副教授,主要从事高性能纤维及其复合材料的开发与应用研究

收稿日期: 2025-08-02

引用格式: 许恬甜,占海华,陈立峰,等.连续碳纤维热塑性预浸料及其复合材料制备研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(10):229-236.

XU Tianian, ZHAN Haihua, CHEN Lifeng, et al. Research progress on preparation of continuous carbon fiber thermoplastic prepregs and their composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 229-236.

这一特性使该类复合材料在航天航空、汽车工业和运动器材等领域得到了广泛的应用^[6]。笔者梳理了CCFRTPs中热塑性预浸料制备、成型工艺及界面改性等关键技术研究进展,通过对比分析不同工艺方法特点及其对材料性能的影响机制,为相关研究提供理论参考和技术支撑。

1 连续碳纤维热塑性预浸料制备技术

连续碳纤维热塑性预浸料制备是CCFRTPs生产的核心环节,通过把连续碳纤维与热塑性树脂均匀复合,形成能稳定储存的用于后续成型的中间材料^[7],即为预浸料。该工艺包含纤维展纱、熔融浸渍、辊压复合及冷却定型等关键步骤,需精准控制温度、压力与张力参数,保证树脂对纤维的充分浸润及界面均匀性。目前主流技术涵盖溶液浸渍、熔融浸渍、粉末浸渍、薄膜叠层、纤维混编及反应链增长浸渍法等,能适应不同树脂体系与性能要求,为后续模压、层压成型等复合材料成型工艺提供高质量的材料基础。

1.1 溶液浸渍法

溶液浸渍法也称为溶剂法,这种方法的基本流程如下:首先选用合适的溶剂溶解树脂得到低黏度高流动性的胶液;然后在精密模具里让连续纤维束穿过胶液实现树脂对纤维的充分渗透浸渍,以此强化树脂和纤维间的相互作用并保证预浸料的结构均匀^[8];最后用精密调控的压实辊去掉多余胶液,改善纤维与树脂的排列结合从而制得厚度均匀、纤维含量合理且孔隙率低的预浸料。该方法具有操作简便、成本低、适用性广等优点,但也会存在溶剂残留、浓度难控制、部分树脂不溶等问题,这些问题可能使最终制得的复合材料产生气泡,并在实际使用过程中产生安全隐患,因此需要针对这些问题进行工艺优化。

溶液浸渍法是碳纤维复合材料制备的一种重要工艺,核心技术是用溶剂调整树脂黏度让纤维有效浸润树脂并优化纤维与树脂的界面。Ishida等^[9]采用溶液浸渍法,将聚酰胺6(PA6)溶解在甲醇和氯化钙的混合溶剂里,通过降低溶液黏度让碳纤维织物得到充分浸润,之后水洗去除溶剂再将织物烘干。结果表明,溶液浸渍后碳纤维束里存在很多PA6颗粒,之后将碳纤维织物再与PA6薄膜热压成型制得复合材料,和未预先溶液浸渍的样品相比,溶液浸渍后复合材料中纤维的浸润效果明显变好。溶液浓度会影响碳纤维中PA6含量和氯化钙残留率,所以浸渍质量受溶液浓度影响。在溶液浸渍法适配高纤维体积分数材料的工艺研究中,Liu等^[10]以聚酰胺66(PA66)和聚醚酰亚胺(PEI)为基体,碳纤维织物为增强体制备纤维体积分数超过60%的复合材料。将PA66和PEI分别溶解在甲酸及N-甲基吡咯烷酮(NMP)中配成20%低黏度溶液,可以实现纤维高效浸渍,并且纤维和树脂的界面结合良好。

Wu等^[11]在溶液浸渍法基础上创新性地引入电泳沉积法,通过二者结合制备出碳纤维-碳纳米管(CF-CNTs)混杂增强体并深入探究CF-CNTs提升聚碳酸酯(PC)基复合材料性能的机理。研究结果显示,碳纳米管在碳纤维表面形成均匀

改性层,有效增加纤维比表面积并改善界面润湿特性,而借助溶液浸渍工艺,PC基体可充分浸润CF-CNTs纤维束,显著优化界面结合状态。力学性能测试结果表明,改性后材料拉伸强度达344.8 MPa(较原始样品提高46.5%)、拉伸弹性模量提升至37.8 GPa(增幅57.5%)、冲击强度提升268.7%至36.5 kJ/m²,储能模量也提升78.4%至49.0 GPa。这种协同作用不仅突破了传统单一增强体的性能局限,更展现了溶液浸渍法与其他表面改性技术联用的应用潜力。

1.2 熔融浸渍法

熔融浸渍法(热熔法)是一种使用展纱辊展开纤维束并控制张力,预热后让高温熔融树脂浸渍纤维,再通过压辊调整树脂分布并冷却固化^[12],进而连续制备碳纤维热塑性预浸料的方法。该方法不使用溶剂,高效可控且环保,是工业化生产的主要工艺之一,但纤维束的均匀分散和浸润质量受工艺参数的影响较大。针对纤维束均匀分散的问题,Chen等^[13]以熔融浸渍工艺为核心成功制备纤维体积分数为40%的连续碳纤维/PA6预浸料长丝。作者将经硝酸和热处理的碳纤维束浸渍到熔融PA6基体中使纤维与基体充分结合,制得的预浸料拉伸强度达984 MPa。熔融浸渍工艺为后续3D打印提供了高强度材料,微观分析显示碳纤维在基体中分散均匀无团聚,打印时熔融浸渍形成的致密界面结构保障材料高温挤出稳定性,3D打印试样在150℃的拉伸强度仍保持在184 MPa。

熔融浸渍法可依靠优化工艺流程和不使用溶剂来降低成本,能连续高效生产,同时还可通过精确控制预浸料的宽度、厚度和纤维含量来保证材料性能。但是,使用该方法时,高的熔融树脂黏度可能产生浸润不充分、孔隙率变高和纤维分散不均等问题。优化温度、压力等工艺参数再结合超声波或机械拉伸技术,能提高树脂流动性减少缺陷,最终制得高性能连续碳纤维热塑性预浸料^[14]。

1.3 粉末浸渍法

粉末浸渍工艺按树脂基体粉末吸附原理分为湿法和干法两种。湿法主要是使用易挥发且不溶于树脂的溶剂把树脂粉末分散成悬浮液,待纤维束浸渍后快速加热去除溶剂并使树脂熔融,最后压实得到预浸料^[15]。该工艺优势在于溶剂具有低温挥发特性,固化后无残留,且设备紧凑、成本低廉,适于实验室研发^[16]。干法借助静电吸附或气流流化床技术使树脂粉末在纤维束表面和内部均匀附着,再经热熔压实工艺制备预浸料^[17]。

单一的粉末浸渍技术存在树脂粉末加工困难、湿法溶剂挥发导致性能劣化、干法纤维易损伤等缺点,另外,干法中的静电吸附法虽对导电纤维效果显著,但其对非导电纤维的普适性较差,通常需进行表面改性等额外处理,这限制了该技术的广泛应用。Wan等^[18]创新性地将粉末浸渍与熔融浸渍相结合,成功制备了碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)预浸料带,实验结果表明,与传统粉末浸渍工艺相比,该预浸料带的孔隙率降低了56.30%,拉伸强度提升了43.35%。为改善孔

除率, Sinan 等^[19]采用干法粉末浸渍技术制备 CF/PEEK 预浸料,通过调控 PEEK 干粉在纤维束中的分布构建表面干燥区与局部浸渍结构,使预浸料表面保持粗糙峰谷形貌并形成连续透气通道,显著提升真空袋压成型中气体排出效率,最终将固结件的孔隙率降至最优水平,同时实现树脂流动与孔隙连通性的平衡。

粉末浸渍技术因具有树脂流动路径短、浸润效果好、工艺适应性强等特点,能制备形状复杂的材料,还可通过调控粉末和浸渍液成分定制材料性能,该技术能精准控制材料厚度和均匀性,适合大尺寸构件的制备。然而,该技术仍存在树脂在纤维束内部浸润不充分的缺陷,这易导致孔隙率大、预浸料黏性差、界面结合力弱等问题,同时生产环境对粉尘控制要求高,从而制约了该方法的应用。

1.4 薄膜叠层法

薄膜叠层法是将树脂基体制成厚度均匀的薄膜,通过叠层工序让纤维束或编织纤维织物与树脂薄膜交替铺放形成多层复合结构的一种预浸料制备工艺^[20]。热压处理后树脂充分浸润纤维,树脂薄膜厚度是控制预浸料树脂含量的关键^[21]。该工艺操作简便高效,适配性和灵活性强。Hassan 等^[22]用聚酰亚胺(PI)和碳纳米管(CNT)复合上浆剂改性碳纤维表面,再通过薄膜叠层工艺将改性碳纤维与聚醚醚酮薄膜交替铺放,在 390~395 °C、2.5 MPa 下热压 25 min 让基体充分浸润纤维,最后以 10 °C/min 冷却速率降温到 100 °C,成功制得纤维体积分数为 40% 的 CF/PEEK 复合材料。性能测试结果显示,改性后复合材料的层间剪切强度、弯曲强度和弯曲模量分别提高 71%、63% 和 70%。Sorrentino 等^[23]用薄膜叠层技术制备聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)基碳纤维热塑性复合材料并验证工艺可设计性,将碳纤维织物与 PEN 薄膜交替叠层后,在 300 °C 熔融温度、2.54 MPa 压力下浸渍 5 min,淬火得到孔隙率小于 1% 的高质量层合板。实验结果表明碳纤维增强 PEN 热塑性复合材料在 20 °C 时的弯曲模量达到 38.8 GPa,高温刚度稳定性最好。

薄膜叠层法的优势在于工艺相对简单、设备要求较低、可精确控制树脂含量与分布、易于制造复杂层压结构且无溶剂相对环保;主要缺点是界面结合强度相对较弱,且高压高温的加工过程可能引起纤维屈曲或树脂流动不均,对树脂薄膜的均匀性和热稳定性要求较高。温度和压力控制是薄膜叠层法的主要难点:压力太高会使纤维压得太实,影响树脂浸润甚至损伤纤维;温度不合适(太高或太低)会使树脂分解或者流动性不够,直接影响浸渍效果和产品性能。

1.5 纤维混编法

纤维混编法的基本流程是将热塑性树脂制成纤维,和增强纤维按比例混合形成复合纤维束,进而编织成二维或三维织物,成型时树脂纤维受热熔融实现对纤维的充分浸润,从而制得柔韧性和成型性好的预浸料^[24]。该方法结合纺织加工工艺,能精准控制树脂含量保证纤维充分浸渍,没有溶剂相对环保,适合用于制成复杂形状件或大型精密构件,尤其

适合直接应用在缠绕成型工艺上^[25]。该方法的局限性在于混杂纱线结构设计复杂,需精确控制树脂/增强纤维比例与分布;对于高熔点、易降解聚合物来说,树脂纤维制备难度大;预浸料界面结合主要靠物理熔融,导致界面性能相对较弱。

在纤维混编法中,浸渍效果影响最终材料性能,树脂结构设计和工艺条件都对浸渍质量有明显影响。Back 等^[26]用 PC 作为原料,通过双螺杆挤出机制备出直径均匀连续 PC 纤维,分别将 PC 薄膜和 PC 纤维作为基体材料制备热塑性复合材料,通过断面结构观察和拉伸性能测试,全面对比两种基体的浸润效果及对复合材料力学性能的影响。实验发现 PC 纤维基复合材料在浸渍质量和拉伸强度上均高于 PC 薄膜基复合材料,这是因为 PC 纤维浸润能力更强。Xu 等^[27]使用纤维混编法制备单向碳纤维增强聚醚醚酮复合材料时,通过优化成型温度、时间和冷却速率来提升复合材料性能。结果表明,将温度升到 400~415 °C 并将成型时间延长到 60 min,能明显改善纤维浸润状态并使复合材料拉伸强度等力学性能达到最佳,但温度超过 430 °C 或时间超过 90 min 会使树脂基体降解导致复合材料性能下降,而冷却速率对复合材料性能影响不大,最终推荐工艺条件是成型温度 400~415 °C、成型时间 60 min、冷却速率 10 °C/min。

1.6 反应链增长浸渍法

反应链增长浸渍法(原位聚合法)是在纤维表面使用引发剂引发单体快速聚合直接形成高分子聚合物层^[28],而后去掉未反应物质制备预浸料的一种方法^[29]。该技术利用原位聚合瞬间反应的特点解决高黏度树脂浸润不足问题,同时提高聚合物分子量来增强基体韧性。这种技术适用于聚酰胺、聚氨酯等热塑性树脂,在树脂传递模塑(RTM)和反应注塑(RIM)领域有应用前景^[30]。不过引发剂和溶剂残留可能降低材料耐溶剂性和力学性能,且工艺条件要求高、反应控制复杂,难以连续生产,限制了大规模应用。Zingraff 等^[30]研究缎纹碳纤维织物增强热塑性复合材料的液体复合成型时,采用十二内酰胺单体与活化体系(APLC12),将十二内酰胺、液态活化剂及催化剂体系复合,通过阴离子聚合在碳纤维织物上合成了聚酰胺 12(PA12),通过 RTM 工艺制备 PA12 基复合材料。研究发现加工前单体一直处于氮气环境中,故表征了氮气在单体中的扩散和溶解度,证实注射过程中氮气的聚集是制件产生孔隙的主要原因,优化工艺后 PA12 基复合板材平均孔隙率从 15% 降到 1% 以下。

2 CCFRTPs 成型工艺

CCFRTPs 的成型工艺对复合材料的微观结构和宏观性能有明显影响,是复合材料实际工程应用中非常关键的影响因素。成型工艺的选择须结合具体应用需求,目前常用技术包括模压成型^[31]、层压成型、纤维缠绕、拉挤成型^[4]和自动铺放等^[32]。随着复合材料制备技术不断发展,未来会有更多新型成型工艺出现^[33-34]。

2.1 模压成型

模压成型工艺通过加热使塑料粒子、叠层毛坯或模塑料等熔化,加压填充模具型腔后冷却定型,能高效制备形状复杂、尺寸精准的制品^[35]。树脂基体作为复合材料的黏合剂与性能载体,直接影响热塑性复合材料的成型工艺和产品性能^[36]。模压成型是连续碳纤维增强热塑性树脂的主要成型工艺之一,具有批量生产优势,使用高精度模具能精准控制树脂含量、保障产品稳定性,还能保留较长的纤维长度。但是该工艺也存在模具成本高昂、新产品开发周期长、成型压力要求高、难以制造复杂曲面或大型构件,且树脂流动受限易导致纤维分布不均,工艺灵活性较低等问题。

为降低成本,Tanaka等^[37]采用模压-注塑混合成型工艺,在碳纤维增强热塑性复合材料肋根部注入纯PA6或玻璃纤维增强PA6树脂层,该工艺提升了外壳与注塑部分的界面结合强度、降低了材料成本,实验结果显示树脂层明显减少肋根部应力集中,使1 mm厚外壳(搭配玻璃纤维增强PA6树脂的零件)达到2 mm厚外壳的同等刚度,成本却只有小幅增加。

2.2 层压成型

层压成型工艺通过控制温度、压力和时间参数,使叠层后的预浸料树脂片材受热软化熔融,充分浸润纤维形成复合材料构件^[38]。该技术通过优化工艺参数提升材料性能^[39],为航空航天、汽车制造等领域应用CCFRTPs提供了有力技术支撑。

Zhao等^[40]用层压成型工艺制备2~16层的碳纤维/PA6平纹织物层压板,研究层压板的弯曲性能和失效机制。结果表明,16层试样威布尔模量最大,弯曲强度主要受“屈服点”(层内裂纹开始出现)应力影响,和刚度骤降的极限应力相近,初始基体裂纹对强度影响不大。层数增加到4层后,因“屈服点”提前出现导致强度下降,失效模式是基体开裂、层内/层间裂纹及分层的多机制共同作用。

为提高层压工艺效率和材料性能,Ono等^[41]开发出尼龙纤维与碳纤维混纺纱制成的机织物,用5 MPa压力和5 min的层压成型工艺制备CCFRTPs。这种工艺通过混纺纱与热压成型相结合,实现了低于1 min的快速树脂浸润和无空隙、力学性能稳定的高质量复合材料制备,为柔性热塑性预浸料研发及相应复合材料制备提供了新途径。

Ma等^[42]采用层压方法并借助铺丝技术,从预浸料制备出纤维分布均匀、树脂浸润良好的高性能单向碳纤维增强PA6(UD CF/PA6)复合材料。实验结果显示,该材料在98 ℃以下干燥高温环境中暴露一个月后的弯曲性能仍保持稳定,但98 ℃热水浸泡等湿热共同作用会使基体与纤维界面结合能力下降,显著降低弯曲强度并改变断裂模式。

Zhang等^[43]用准静态和动态加载方法,对使用层压工艺制备的连续碳纤维增强PA6复合材料进行力学性能测试。发现这种材料有明显的加载速率强化现象和温度依赖软化等特点。测试数据显示随着应变速率增加,不同铺层试样的

拉伸弹性模量变化不一样,拉伸断裂强度却比较稳定。另外环境温度升高时,各类型层压板力学性能差异慢慢变小,温度对材料性能的不利影响明显大于应变速率带来的优势。

层压成型技术适合小批量定制生产,均匀的加热和压力分布能提升材料结构和性能的稳定性^[44]。但该工艺需要维持较长时间的高温存在能耗高的缺点,依赖精密设备导致初期投资和维护成本增加。

2.3 纤维缠绕成型

缠绕成型工艺是将预浸带或树脂浸渍纤维束通过可调节张力螺旋缠绕在芯模表面,以制作复杂形状制品的一种纤维增强复合材料成型方法^[45]。通过调整缠绕角度和张力的减少几何误差,操作简便、能耗低,制品质量稳定,可实现自动化和按受力导向的缠绕方式^[46]。但是该工艺的工艺参数对复合材料性能影响显著,设备投资巨大、难以实现变厚度或复杂曲面铺放,主要适用于管件、储罐等回转体构件生产,在航空航天高压储氢瓶领域不可替代。

纤维缠绕层间结合受高温影响显著,层间剪切强度随温度升高明显下降,需优化工艺参数增强界面结合。Gabrion等^[2]运用纤维缠绕技术制备单向碳纤维/聚酰亚胺复合材料环形及管状构件,该工艺通过加热头熔融树脂并同步缠绕纤维实现高温连续成型。材料热降解温度超400 ℃,展现优异热稳定性,-50~250 ℃范围内拉伸强度超1 200 MPa,体现出优异的宽温域力学性能,200 ℃时疲劳强度约为静态强度的50%。该工艺可制造耐极端温度结构件,为高温环境下替代热固性塑料及金属部件提供新途径。

Mindermann等^[47]结合间歇性紫外线拉挤、无芯灯丝缠绕(CFW)和工具轨迹技术开发出制备热塑性复合材料的新拉挤缠绕工艺。在缠绕过程中,直线纤维束段可实时固化,从而精确控制其横截面形状并减少表面不规则性。在缠绕点区域,固化过程可暂停以使纤维束保持柔韧性完成缠绕操作。经实验验证,相较于传统无芯丝缠绕工艺,该新型制造方法使材料展现出更优异的力学性能,并显著降低了纤维体积比的波动范围。

2.4 拉挤成型

拉挤成型技术是一种通过牵引纤维浸树脂后经模具固化制备连续纤维增强热塑性复合材料的方法,可连续生产特定截面制品,具有自动化高和低成本优势,纤维轴向排列使复合材料具备优异的纵向力学性能^[48]。但该技术存在高黏度树脂浸渍不均、只适用于直线型制品、复合材料横向力学性能弱等局限,需通过工艺优化、模具改进或材料改性来解决^[49]。

针对高黏度树脂浸渍不均这一关键问题,Budiyantoro等^[50]采用挤出-拉挤法制备碳纤维增强聚丙烯(CF/PP)复合长丝,借助Box-Behnken响应面法优化工艺参数。实验选取熔体温度(190~230 ℃)、牵引速率(40~50 cm/min)、浸渍模具销钉数量(1~3个)及纤维表面处理[乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、硅烷偶联剂、液氮处理]四个关键参数,系统研究它

们对复合材料界面浸渍行为的影响机制。结果表明纤维表面处理对界面强度提升作用最明显,其次是牵引速度,其中液氮处理通过增加碳纤维表面粗糙度,显著改善了基体与纤维的黏合性能,最终确定最佳工艺参数为熔体温度 190 °C、牵引速度 40 cm/min、3 个销钉和液氮处理纤维。

2.5 自动铺放成型

自动铺放技术的核心在于通过自动铺放控制系统将预浸料按预定形状和尺寸精确排布以实现自动铺层,通常将自动铺层与在线固结工艺结合,采用热气流、红外辐射或激光等加热方式实现自动铺层与材料固结的一体化成型^[51]。根据预浸料形态不同,该技术主要分为自动纤维铺放(AFP)^[52]和自动带材铺放(ATL)两类,其核心优势是通过自动化精密控制技术保障结构均匀性和性能稳定,显著提升生产效率与材料利用率,而进一步提高层间结合强度和工艺适应性仍是关键挑战。

Tatsuno 等^[53]成功开发了一种采用钢带压机机制的新型热塑性复合材料 ATL 装置。该装置通过不锈钢带包裹加热辊、加压辊和冷却辊的创新设计,显著延长了带材在成型过程中的加压和冷却作用时间,有效解决了传统滚压设备仅靠啮合点施压导致的接触时间短问题。研究人员采用该设备成功制备了多层环形件和螺旋管件,成型件具有优良的固结质量,其弯曲强度稳定保持在 500~600 MPa 范围内。该研究证实了带压式成型工艺在提高层间结合强度和制造三维复杂结构方面的优势。Raps 等^[54]采用 AFP 工艺制得碳纤维/低熔点聚芳醚酮(PAEK)复合材料,测试数据显示原位固结后复合材料的剪切强度为 33.6 MPa、结晶度为 27.3%,热处理后材料剪切强度提升到 46.5 MPa,结晶度为 32%,研究表明适当提高模具温度能改善复合材料界面结合质量。

随着技术发展自动铺放工艺的应用领域不断扩大,其具有较高的应用潜力,但未来还需解决高精度自动铺放设备成本昂贵,及如何进行多工艺协同整合等问题^[55],以推动该技术在航空航天、新能源等领域的大规模应用。

3 CCFRTPs 界面改性

CCFRTPs 因其出色的力学性能、加工性能,及较大的轻质优势而备受重视,但纤维与树脂基体间较弱的界面结合影响了其发展。优化界面性能是提高复合材料整体性能的核心,可通过表面改性方法在碳纤维表面添加功能基团和纳米结构^[56]提升纤维表面能、改善润湿特性和微观形貌,从而增强纤维与树脂的界面结合强度^[57]。主要表面处理技术有上浆剂处理^[58-59]、纳米粒子沉积^[60]、氧化处理和等离子体表面活化等^[6]。

3.1 上浆剂法

上浆剂由成膜聚合物、树脂和功能性添加剂组成,通过喷涂或浸渍在碳纤维表面形成保护膜,可增强纤维与基体的界面相容性,改善复合材料的力学性能和耐久性^[61]。选择上浆剂需考虑其与树脂的相容性、界面结合强度以及耐热耐腐蚀性,常用体系有环氧、聚酰亚胺等聚合物,添加偶联剂或增

韧剂可进一步优化界面特性^[62]。

近年来,在新产品研发、表面改性和工艺优化等方面的研究均取得突破。Kim 等^[63]开发出新型己内酰胺功能化苯氧基上浆剂,该体系在复合材料加工中具有独特双重作用机制,既能引发聚合反应又能促进分子链缠结-机械互锁。性能测试结果显示,经该上浆剂处理后复合材料中的 PA6 基体结晶度明显提高,复合材料界面性能改善,与处理前相比,ILSS 提升 33.8%,压缩强度提升 68.8%,拉伸强度提升 7.6%,拉伸弹性模量提升 65.7%。Wang 等^[64]通过芳基重氮化反应在碳纤维表面引入磺酸钠官能团,结合聚芳基吡啶酮(PAIK)上浆处理,通过强化阳离子- π 相互作用、优化纤维表面形貌和提升 PAIK-聚醚醚酮相容性三重机制显著改善复合材料界面性能,质量分数为 1% 的 PAIK 改性使 CF/PEEK 复合材料层间剪切强度提升 62.97%,拉伸性能也明显提高。Yavuz 等^[65]研发出新型聚醚酰亚胺-聚醚醚酮(PEI-PEEK)共混上浆剂用于碳纤维表面处理以增强与热塑性树脂基体的界面结合,该上浆剂显著提升 CF 表面自由能(从 5.67 mJ/m² 升至 13.13 mJ/m²)和润湿性(接触角从 119.8° 降至 98.2°),通过化学相容性优化(如氮桥作用)减少纤维与树脂界面分离,使碳纤维表面粗糙度 R_a 降低(纯碳纤维的 $R_a=3.70$ nm,处理后碳纤维的 $R_a=1.71$ nm),表明碳纤维上的 PEI-PEEK 涂层更均匀,最终使复合材料拉伸韧性相比处理前提升 26%。Chen 等^[66]结合聚多巴胺-多壁碳纳米管(PDA-MWCNT)上浆剂和聚苯硫醚(PPS)面纱夹层技术显著提高碳纤维增强热塑性复合材料层间断裂韧性,PDA-MWCNT 上浆剂通过增强纤维-基体黏附力使复合材料层间剪切强度提升 70.5%,加入 PPS 面纱后 I 型断裂韧性大幅提高 218%。机理分析表明聚多巴胺桥接作用扩大界面接触面积,PPS 纤维拔出与断裂进一步耗散能量,故尽管弯曲强度提升有限,但复合材料抗分层能力和结构完整性显著增强,从而为高承载航空部件提供创新增韧方案。

上浆剂处理虽能明显改善纤维与树脂的界面且操作方便,但目前商用上浆剂主要适用于热固性树脂,与热塑性树脂相容性不好且耐温性不够,难以满足高性能要求。由于热塑性树脂种类多,需要开发专用体系来提高耐温性,当前技术瓶颈制约着上浆剂在热塑性复合材料中的大规模应用。

3.2 等离子体法

等离子体处理通过等离子体轰击碳纤维表面产生刻蚀作用,能增加纤维表面微观粗糙度和比表面积,进而强化纤维与基体的界面结合力^[67]。这种处理还可作为涂层工艺提升材料耐腐蚀与耐磨性,尤其在纤维增强复合材料中能通过优化表面黏附强度改善整体界面性能^[68]。等离子体法可在短时间内提升碳纤维与基体间的黏结强度^[69],相比传统化学方法具有反应速率快、处理时间短的优势,且无需化学试剂,更环保并能减少对材料性能的影响。但该方法依赖专用设备(如等离子体发生器和真空系统),成本较高,且需精准控制温度、压力及气体组成等参数,不同材料适配条件的差异

增加了工艺复杂性和操作难度。

Cho等^[70]研究发现,等离子体表面改性对PC/CNT/碳纤维多尺度复合体系力学性能有显著影响。研究表明,等离子体处理速率对碳纤维与PC的界面性能影响明显:6 m/min处理使纤维表面粗糙度从135 nm增至169 nm;2 m/min时材料储能模量达峰值;速率降至1 m/min时,过长处理时间会造成纤维表面损伤,进而降低复合材料性能。Lu等^[71]用氦气、空气及混合等离子体对CF/PEEK体系进行表面改性,结果显示处理后CF表面粗糙度明显提升,接枝的活性基团有效增强了界面机械互锁效应。实验证实,经氦气和空气分别处理60 s后,材料界面剪切强度(IFSS)显著提高。此外研究发现,等离子体扫描速率是调控复合材料界面性能的关键工艺参数。

3.3 氧化法

碳纤维表面因其结构特性使得边缘和缺陷处的碳原子化学活性较高,可通过氧化改性引入羟基、羧基等活性官能团来增强表面化学活性与能量,从而优化纤维与树脂的界面结合性能^[72-73]。该技术按氧化介质不同分为液相、电化学、气相及光催化氧化等类型。氧化处理工艺简便且成本较低,适合工业化应用,它通过表面刻蚀与活性官能团接枝的协同作用提升碳纤维与树脂基体的界面结合能力,但氧化层厚度难以精准控制,过厚容易导致界面剪切强度下降,过薄则难以有效改善黏结性能。

以液相氧化法为例,可采用浓HNO₃、NaClO溶液等强氧化性化学试剂对纤维表面进行改性处理。如Mei等^[74]用浓HNO₃处理碳纤维,利用浓HNO₃的强氧化性在纤维表面形成大量纳米孔并引入丰富的羧基官能团,使表面能提高18倍。Kim等^[75]则采用自由基引发剂V-601在碳纤维表面引入含氧羰基官能团,通过氢键改善与PA6树脂的界面结合。实验显示,该处理显著提高了碳纤维增强热塑性复合材料的IFSS和弯曲性能,且可通过调节V-601浓度调控材料力学性能。

3.4 纳米粒子改性法

纳米粒子改性技术通过在碳纤维表面或树脂基体中添加纳米填料构建多尺度增强体系,经表面改性后均匀分散涂覆后通过热处理或化学反应形成化学键合或物理吸附^[76],能同步提升纤维表面粗糙度与界面机械互锁效应,从而优化复合材料界面性能^[77],该技术关键在于对纳米粒子的适配性选取及相容性调控^[78]。

Song等^[79]用电化学沉积法(EDM)在碳纤维表面均匀涂覆氧化锌(ZnO)晶种层,再通过微波辐射加热10 min,使ZnO纳米棒(NR)在纤维表面更均匀密集生长,该方法使改性后的复合材料的IFSS较原始复合材料提高26.4%,且未损伤碳纤维力学性能。Zhu等^[80]通过蒸发诱导表面修饰技术在碳纤维表面制备PEI纳米颗粒涂层来增强碳纤维与热塑性树脂的界面结合,实验结果显示PEI纳米涂层显著提升复合材料的IFSS,纳米颗粒形态下效果最佳,其增韧机制主要依靠涂层变形产生的物理锚定作用而非树脂相容性。Liu等^[81]研

出PEI/ZIF-67协同改性碳纤维的新方法来改善CF/PEEK界面性能。该技术采用室温分步浸渍法,先在CF表面形成PEI过渡层再原位诱导ZIF-67晶体生长,实验结果显示通过调控PEI溶液浓度可精准控制ZIF-67负载量,改性后CF/PEEK的IFSS提升40.5%。Zhou等^[82]为增强碳纤维与聚丙烯(PP)树脂的界面结合力,利用PEI纳米颗粒和涂层的双重作用构建复合界面物理嵌入-化学键合的多尺度改性体系,通过蒸发诱导法制备半球形PEI纳米颗粒增强界面机械互锁能力,在此基础上进一步在碳纤维表面引入不同浓度涂层,利用化学键作用提升碳纤维与PP树脂相容性,实验结果表明,改性后的碳纤维表面形貌和化学活性显著改善,润湿性明显提升,PEI纳米颗粒与功能涂层的协同作用使复合材料力学性能优化,拉伸性能和层间剪切强度均得到显著增强。

纳米粒子改性法通过添加纳米粒子提高界面表面能和亲和性,增强黏结强度并填补碳纤维与树脂基体间的缺陷,抑制裂纹蔓延以提高断裂韧性,同时改善导热与耐热性。但该方法受纳米粒子与纤维/基体相容性及分散稳定性限制,可能影响材料力学与导电性能,需通过相容性调控与工艺优化解决。

4 结语

CCFRTPs因具有力学性能优异、加工周期短、成型速度快、易于回收再利用的优势广泛应用于航天航空、汽车工业和运动器材等领域,目前其研究重点集中在预浸料制备、成型加工和界面优化等方向。在预浸料制备方面,研究者开发出溶液浸渍法、熔融浸渍法和粉末浸渍法等多种浸渍工艺,但现有工艺仍存在浸润不均匀、效率低等问题,需要优化工艺参数并对加工设备进行升级和改造。随着成型加工技术发展,CCFRTPs成型工艺突破了传统模压、热压和挤拉成型的限制,自动铺放和增材制造等先进加工方法不断完善,为复杂构件整体成型提供了新的解决办法。在界面改性方面,通过等离子体处理、化学氧化、纳米粒子修饰等方法调控界面结构,显著提升了复合材料的界面黏附性和力学性能。但各种界面改性方法在工艺复杂性、成本效益和性能提升效果等方面存在局限性,需要深入研究界面结构调控机理并优化改性工艺。采用纤维表面改性后浸渍-成型工艺协同优化的策略,能够有效制备高性能的CCFRTPs,其优异的力学性能和界面特性为航空航天、汽车工业等领域的工程应用提供了可靠的材料基础。

参考文献

- [1] ZHAO H B, et al. *Composites Communications*, 2023, 38. DOI: 10.1016/J.COCO.2023.101508.
- [2] GABRION X, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 95: 386-394.
- [3] XU J Y, et al. *Polymer composites*, 2020, 41(9):3 649-3 663.
- [4] TIAN L Y, et al. *Polymer composites*, 2023, 44(8):4 345-4 369.
- [5] RAJAK D K, et al. *Polymers*, 2019, 11(10). DOI: 10.3390/polym11101667.

- [6] ALSHAMMARI B A, et al. *Polymers*, 2021, 13(15). DOI:10.3390/polym13152474.
- [7] 屈李端,等,航空制造技术,2020,63(5):87-92.
QU Lirui, et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(5):87-92.
- [8] LI W, et al. *Advanced Materials Research*, 2011, 194-196:1 586-1 589.
- [9] ISHIDA O, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 180. DOI:10.1016/J.COMPOSITESA.2024.108068.
- [10] LIU B, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2017, 30(5):724-737.
- [11] WU Y D, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 195. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108093.
- [12] REN F, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2017, 36(21):1 554-1 563.
- [13] CHEN W, et al. *Polymer Composites*, 2023, 45(1):668-679.
- [14] GAROFALO J, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 147. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2021.106446.
- [15] WANG S W, et al. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(4). DOI:10.1007/s10965-020-02063-y.
- [16] MORADI A, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2025, 44(19-20):1 568-1 589.
- [17] RATH M, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, 29(8):933-938.
- [18] WAN T Y, et al. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(6):1 672-1 683.
- [19] SINAN B, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 225. DOI:10.1016/J.COMPSCITECH.2022.109488.
- [20] ZHANG J M, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(11):1 747-1 755.
- [21] KIM J W, et al. *Materials*, 2016, 9(5). DOI:10.3390/ma9050344.
- [22] HASSAN E A, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105613.
- [23] SORRENTINO L, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 113:100-110.
- [24] 张佳新,等,复合材料科学与工程,2020(1):76-81.
ZHANG Jiaxin, et al. *Composites Science and Engineering*, 2020(1):76-81.
- [25] 孙宝磊,等,纤维复合材料,2009,26(1):43-48.
SUN Baolei, et al. *Fiber Composites*, 2009, 26(1):43-48.
- [26] BAEK Y M, et al. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(11):2 400-2 406.
- [27] XU Z P, et al. *Polymer composites*, 2019, 40(1):56-69.
- [28] IRISAWA T, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106051.
- [29] 冯冰涛,等,中国塑料,2022,36(7):165-173.
FENG Bingtao, et al. *China Plastics*, 2022, 36(7):165-173.
- [30] ZINGRAFF L, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(12):1 675-1 686.
- [31] ZHAO Z Y, et al. *Materials*, 2023, 16(12). DOI: 10.3390/MA16124456.
- [32] 曹建凡,等,复合材料学报,2023,40(3):1 229-1 247.
CAO Jianfan, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(3): 1 229-1 247.
- [33] BILLAH K M M, et al. *Journal of Manufacturing Processes*, 2025, 136:344-355.
- [34] MIN K J, et al. *Materials*, 2025, 18(5). DOI:10.3390/ma18051112.
- [35] 张文武.纤维增强热塑性复合材料模压成型与低速冲击性能研究[D].长沙:湖南大学,2020.
ZHANG Wenwu. Research on compression molding and low-velocity impact properties of fiber reinforced thermoplastic composites[D]. Changsha:Hunan University, 2020.
- [36] WANG W C, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2023. DOI:10.1155/2023/8407907.
- [37] TANAKA K, et al. *Journal of Composites Science*, 2024, 8(2). DOI:10.3390/JCS8020056.
- [38] ZHAO D F, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 160: 535-545.
- [39] MAZUR R L. et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, 29(10). DOI:10.1177/0892705714564283.
- [40] ZHAO D F, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 631-642.
- [41] ONO M, et al. *Polymers*, 2021, 13(19):3 206-3 206.
- [42] MA Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 154:90-98.
- [43] ZHANG Y B, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 134. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105905.
- [44] ZHONG Y D, et al. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(3): 2 271-2 291.
- [45] SOYKOK I F, et al. *Polymers and Polymer Composites*, 2021, 29(6):617-628.
- [46] LI H F, et al. *Materials*, 2024, 17(6). DOI:10.3390/MA17061236.
- [47] MINDERMAN P, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 154. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2021.106763.
- [48] CUI H Y, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 65:83-90.
- [49] ALSINANI N, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 219. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108889.
- [50] BUDIYANTORO C, et al. *Polymers*, 2020, 12(12). DOI:10.3390/polym12122833.
- [51] SEBAEY T A, et al. *Polymers*, 2021, 13(3). DOI: 10.3390/polym13030473.
- [52] CHEN J P, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 140. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106160.
- [53] TATSUNO D, et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30:357-366.
- [54] RAPS L, et al. *Composite Structures*, 2022, 284. DOI:10.1016/J.

- COMPSTRUCT.2021.115087.
- [55] SMITH R P, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2016, 35(21):1 527–1 542.
- [56] 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.
- [57] YUAN X M, et al. Polymer Composites, 2024, 46(4):2 911–2 932.
- [58] 王清清.新型热塑性上浆剂的制备及对碳纤维复合材料界面性能的影响[D].太原:太原科技大学,2022.
WANG Qingqing. Preparation of a new thermoplastic sizing agent and its effect of the interfacial properties of CF composites[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2022.
- [59] 周存,等.天津工业大学学报,2022,41(3):20–27.
ZHOU Cun, et al. Journal of Tiangong University, 2022, 41(3): 20–27.
- [60] CHEN J C, et al. Composites Science and Technology, 2023, 240. DOI:10.1016/J.COMPSCITECH.2023.110081.
- [61] HASSAN EA, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112:155–160.
- [62] DU H Q, et al. Polymer Composites, 2024, 46(2):1 267–1 283.
- [63] KIM S W, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106104.
- [64] WANG X K, et al. Applied Surface Science, 2020, 510. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145400.
- [65] YAVUZ Z, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2025, 38(5):1 799–1 817.
- [66] CHEN Y, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 187. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108434.
- [67] SIDORINA A, et al. Fibre Chemistry, 2020, 52(2):96–99.
- [68] LI W, et al. RSC Advances, 2018, 8(47):26 910–26 921.
- [69] LI H Y, et al. Construction and Building Materials, 2021, 273. DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121950.
- [70] CHO B G, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 160: 436–445.
- [71] LU C R, et al. Polymers, 2019, 11(5). DOI: 10.3390/polym11050753.
- [72] YU L B, et al. Cement and Concrete Composites, 2023, 138. DOI: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2023.104964.
- [73] 李兆.热塑性聚醚砜树脂基碳纤维复合材料界面性能研究[D].西安:长安大学,2024.
LI Zhao. Study on interfacial properties of thermoplastic polyethersulfone resin matrix carbon fiber composites[D]. Xi'an: Chang'an University, 2024.
- [74] MEI T T, et al. Applied Surface Science, 2022, 592. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.153261.
- [75] KIM S, et al. Polymer Composites, 2025, 46(13):12 587–12 593.
- [76] FANG W Q, et al. Composites Part B: Engineering, 2025, 291. DOI:10.1016/j.compositesb.2024.112054.
- [77] 王在跃,等.复合材料学报,2025,42(1):147–161.
WANG Zaiyue, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42 (1):147–161.
- [78] KUMAR S P, et al. Composites Part B: Engineering, 2023, 253. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.110560.
- [79] SONG S A, et al. Composites Science and Technology, 2016, 134: 106–114.
- [80] ZHU P, et al. Applied Surface Science, 2020, 509. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145395.
- [81] LIU H S, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6):6 289–6 300.
- [82] ZHOU J Q, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 689. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2024.133776.