

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.026

碳纤维表面改性及其在尼龙复合材料中的应用研究进展

张顶顶¹,张福华¹,杨吉祥¹,李晓峰¹,李彦希²,曾骥¹

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306; 2. 浙江四兄绳业有限公司, 浙江台州 317016)

摘要: 对近几年碳纤维 (CF) 表面改性及其在 CF 增强尼龙 (CFRPA) 复合材料中的应用研究情况进行了综述, 将 CF 表面改性方法划分为干法改性、湿法改性和纳米材料多尺度改性三大类。其中干法改性包括气相氧化法、等离子体氧化法和辐照处理; 湿法改性包括液相氧化法、阳极电解氧化法和上浆处理法; 纳米材料多尺度改性包括石墨烯、碳纳米管等纳米材料改性。比较了各种表面改性方法的优缺点, 并对 CFRPA 复合材料中 CF 表面改性技术的发展进行了展望。

关键词: 碳纤维; 尼龙; 复合材料; 界面结合; 表面改性

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0141-06

Research Progress on Surface Modification of Carbon Fiber and Its Application in Polyamide Composites

Zhang Dingding¹, Zhang Fuhua¹, Yang Jixiang¹, Li Xiaofeng¹, Li Yanxi², Zeng Ji¹

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Zhejiang Four Brothers Rope Co. Ltd., Taizhou 317016, China)

Abstract : Research situations of surface modification of carbon fiber (CF) and its application in CF reinforced polyamide (CFRPA) composites in recent years were reviewed. Accordingly, the surface modification of CF can be classified into dry modification methods, wet modification methods and nanomaterials multi-scale modification methods. The dry modification methods include gas phase oxidation, plasma oxidation and irradiation treatment, the wet modification methods include liquid phase oxidation, anodic electrolytic oxidation and sizing treatment, the nanomaterials multi-scale modification methods include graphene modification and carbon nanotube modification. The advantages and disadvantages of various surface modification methods were compared, and the development of CF surface modification technology in CFRPA composites was prospected.

Keywords : carbon fiber ; polyamide ; composite ; interfacial bonding ; surface modification

碳纤维 (CF) 增强热塑性树脂复合材料具有轻质高强、耐腐蚀和出色的热稳定性等优点, 已广泛应用于航空航天、汽车、建筑等行业^[1-6]。尼龙 (PA) 作为一类典型的热塑性树脂与 CF 形成的复合材料具有优异的综合性能。CF 增强 PA (CFRPA) 复合材料与热固性复合材料相比具有可回收性、易于加工、成型时间短、抗冲击性好等优点^[7-9]。CFRPA 复合材料的力学性能首先取决于 CF 和 PA 树脂基体自身性质。同时, 纤维与基体之间的界面粘结性很大程度上决定了复合材料的最终力学性能。

然而, 未经任何处理 CF 表面是非极性的^[10-11], 表面活性官能团极少、化学惰性较强, 但 PA 树脂基体因含有大量的

酰胺键通常表现为极性, 造成了 CF 与 PA 树脂基体之间浸润性较差, 界面粘结力较弱, 限制了 CFRPA 复合材料在更多领域的应用。因此, 要想扩大 CFRPA 复合材料应用范围, 获得力学性能更为优异的 CFRPA 复合材料就必须对 CF 表面进行改性。通过对 CF 表面改性可以有效增大 CF 表面的粗糙度, 同时在其表面引进大量的活性官能团, 改善纤维与基体之间的浸润性, 进而提高纤维表面与基体之间的机械嵌锁力和化学键合力, 使得所受应力在纤维与基体界面之间得到有效传递。

基于 PA 复合材料的 CF 表面改性方法可以分为以下三大类: 干法改性、湿法改性和纳米材料多尺度改性。干法

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (15ZR1420500)

通讯作者: 张福华, 博士, 副教授, 主要从事复合材料应用基础研究 E-mail: fhzhang@shmtu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-12

引用格式: 张顶顶, 张福华, 杨吉祥, 等. 碳纤维表面改性及其在尼龙复合材料中的应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 141-146.

Zhang Dingding, Zhang Fuhua, Yang Jixiang, et al. Research progress on surface modification of carbon fiber and its application in polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 141-146.

改性包括气相氧化法^[12]、等离子体氧化法和辐照处理法;湿法改性包括液相氧化法^[13]、阳极电解氧化法^[14]和上浆处理^[15-16];纳米材料多尺度改性法包括石墨烯、碳纳米管(CNTs)改性等。

笔者回顾了近几年改善 CFRPA 复合材料界面的改性方法,重点介绍了 CF 表面改性方法对 CFRPA 复合材料界面力学性能的影响,阐述了 CF 表面改性机理,对比了几种纤维表面改性方法的优缺点,并对 CFRPA 中 CF 表面改性的发展进行了展望。

1 干法改性

1.1 气相氧化法

气相氧化法是直接将 CF 置于氧化性气体中进行表面氧化处理。气相氧化法操作简单、经济实用,对纤维改性效果较好。此方法主要是通过对 CF 表面进行氧化,使 CF 表面变得更加粗糙,提高 CF 与 PA 树脂基体间的机械嵌锁力。同时引入活性官能团增加 CF 表面能,增加与 PA 基体间化学键合力。王军祥等^[17]用空气对 CF 表面进行氧化处理,改性后的 CF 表面粗糙度增加、比表面积增大,CF 与 PA 基体间机械嵌锁力增加;纤维表面生成的羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)官能团易与 PA 基体中的酰胺键发生化学反应,嵌锁力和化学键合力使得 CFRPA 界面结合力得到有效改善。

除了空气外,臭氧(O_3)也可以作为氧化剂对 CF 表面进行氧化,Li Jian^[18]用 O_3 对 CF 表面进行氧化,在其表面引入 $-\text{COOH}$,改善了 CF 与 PA6 基体间浸润性,使得纤维与基体的界面粘结性增强。笔者认为复合材料界面结合强度得到有效改善是因为这些新引入的活性官能团易与 PA 基体中的极性酰胺键发生化学反应,在 CF 与树脂基体之间形成化学键,使 CF 与 PA 树脂基体间的相互作用力增强。

1.2 等离子体氧化法

等离子体氧化法是一种重要的 CF 改性方法。CF 经等离子体处理后在其表面生成了含氧官能团如 $-\text{OH}$ 、醚基和羰基等活性官能团。目前最常用的是利用低温等离子体对 CF 表面进行改性。B. J. Kim 等^[19]利用空气等离子体对 CF 表面进行改性,通过 X 射线电子能谱(XPS)对改性后 CF 表面特征峰进行分析,发现经等离子处理后的 CF 表面生成了大量含氧极性官能团;通过原子力显微镜(AFM)图像发现纤维表面粗糙度增加,等离子体氧化改善 CF 表面活性,提高了纤维与 PA 基体润湿性和相互作用力,同时证实了此改性方法不会对 CF 自身强度产生不利影响。S. Erden 等^[20]采用连续大气等离子体对 CF 表面进行氧化,纤维表面因含氧官能团的引入表现出亲水性,其与 PA12 基体间的界面剪切强度(IFSS)随氧化时间的延长提升了 107.5%,IFSS 由 40 MPa 提升至 83 MPa。

Chang Qiuxiang 等^[21]利用氧气等离子体对 CF 表面进行改性,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析研究改性后 CF 的化学成分,发现纤维表面被氧化刻蚀,同时 CF 表面含氧活性基团含量增加,改善了 CF 和 PA 基体间的浸润性。通过扫描电子显微镜(SEM)观测到改性后的 CF 均匀地分布到 PA6 树脂基体中,纤维拔出现象与纤维团聚现象减少,这表明 PA6/CF 界面粘结力得到有效改善。

1.3 辐照处理法

辐照处理作为聚合物改性的一种高新技术,具有环保、节能、高效和工艺简单等优点。此技术可以有效增强 CF 与 PA 基体的界面粘合力,又不会对 CF 本身强度造成损失。辐照光源有 X 射线、 γ 射线、电子束、微波和紫外光。其中 γ 射线最常用对 CF 表面进行改性,经 γ 射线辐照的 CF 表面较未改性 CF 变得更加粗糙,使得 CF 与 PA 基体之间的机械嵌锁力增加。雷雨等^[22]采用 γ 射线辐照改性 CF,发现 CF 表面含氧量由 22.8% 提升至 38.6%,含氧官能团的引入使其表面自由能增加,改善了与 PA 基体间浸润性,提高了 CF 与 PA 之间的界面粘结强度。除 γ 射线外,紫外线也可用于 CF 表面改性,I. Toshihira 等^[23]利用 O_3 和紫外线对 CF 表面进行联合氧化,发现改性后的 CF 表面 O/C 比有所增大,证明经 O_3 和紫外线氧化后 CF 表面生成了含氧官能团,官能团的出现改善了纤维与 PA 基体的浸润性,提高了纤维与基体间的界面粘结强度。

对 CF 表面进行辐照处理可以提高其表面的活性,但辐照量过度会破坏 CF 表面结构,进而影响复合材料界面结合力。Y. Yamazaki 等^[24]采用均匀低压电子束对 CF 进行辐照处理,研究发现过量的辐照剂量会破坏 CF 与树脂基体间的化学键,严重时还会使复合材料结构内部产生裂缝。但 0.3 mGy 的辐照却可以提高复合材料的冲击强度。在 0.3 mGy 照射下,复合材料的冲击强度比未处理时高约 21%。该实验说明控制辐照剂量对复合材料能否成功改性具有至关重要的作用。

与其它表面处理方法相比,辐照处理具有明显的优势。该方法高效节能、操作简单,不会在 CF 表面引进其它杂质,最重要的是适当的辐照处理不会破坏纤维本身的内部结构和力学特性。但是,辐照处理还存在其它不足的地方,如设备比较昂贵;对 CF 的改性的机理还不能完全掌握,改性结果存在不确定性。这种改性方法虽然存在着一些缺点,但随着科技的进步,其会受到越来越多的关注。

2 湿法改性

2.1 液相氧化法

液相氧化法是通过将 CF 置于强酸溶液,使得纤维表面发生氧化生成 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等基团,提高了 CF 的表面

活性。同时强酸会腐蚀 CF 表面,使其表面的粗糙度增加,甚至会在其表面形成蚀孔,增加 CF 与基体间的机械嵌锁力。一般可采用 FTIR、傅里叶变换红外衰减全反射和 XPS 等技术对经强酸改性后 CF 的表面进行分析。Yan Chunze 等^[25]将 CF 充分搅拌使其均匀分散在硝酸(HNO_3)中,形成悬浮液;然后将悬浮液超声振荡处理。发现处理后的 CF 表面变得粗糙,同时 CF 表面活性基团含量明显增加,纤维表面活性基团促进了 CF 与 PA 基体的化学反应,化学成键和物理作用增强均有利于复合材料界面粘结强度的提高。袁春霞等^[26]利用浓 HNO_3 对 CF 表面进行改性,CFRPA 中 CF 含量为 70%,PA12 粉末的含量为 30%,确定了 HNO_3 处理 CF 的最佳时间为 1 h。CFRPA 复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量和维卡软化点分别提高了 23%、133% 和 6.2℃。利用 SEM 观测拉伸试样发现 CF 在 PA12 基体中分布均匀,纤维与树脂的相容性较好。

CF 在强酸氧化过程中表面粗糙度有所增加,同时会在其表面形成坑槽和微裂缝等缺陷,会导致单根 CF 的强度降低。Wu Jing 等^[27]用浓 HNO_3 对 CF 表面进行氧化处理,发现浓 HNO_3 处理可除去 CF 表面杂质,增加纤维表面粗糙度,同时引入含氧官能团。CFRPA 复合材料的拉伸强度随处理时间和处理温度的增加而增加。进一步研究发现经浓 HNO_3 处理的 CFRPA 表面孔洞较大,孔隙率却达到了 38.12%;而将经过浓硝酸处理后的 CF 在 400℃ 的氮气中进行热处理,CFRPA 复合材料的孔隙率下降到 4.68%,CF 的表面积同时也增加到 0.212 m^2/g ,这种处理保留了部分改性效果,同时降低了复合材料的孔隙率,与未改性的 PA12/CF 试样相比,拉伸性能和弯曲性能均有所提高。

除浓 HNO_3 氧化外,也可以采用甲酸对 CF 表面进行氧化处理。吴玉霞等^[28]利用高温对 CF 表面进行去浆,除去纤维表面的环氧树脂(EP)浆料,然后利用甲酸对 CF 表面进行处理,在其表面引入大量活性基团,提高 CF 与 PA 树脂基体间的相互作用力,改善纤维与基体界面间的粘结强度。将 CF 放置于双氧水中并在超声波环境下进行氧化,发现改性后 CF 表面粗糙、表面含氧量提高,活性基团含量增加。董广雨等^[29]通过对改性前后 CF 的 X 射线衍射(XRD)对比分析,发现此方法提高了 CFRPA 的界面粘结强度。

2.2 阳极电解氧化法

电化学改性是另一种重要的 CF 表面改性方法。在阳极电解氧化法中,CF 作为阳极,而阴极通常为石墨。通过电解使得 CF 表面发生氧化反应,生成含氧官能团,提高了 CF 的表面能和粗糙度。张艳霞^[30]以碳酸氢铵为电解液、CF 作为阳极对 CF 进行改性,发现此方法对 CF 表面有刻蚀作用,通过 SEM 可以观察到经阳极氧化处理后的纤维表面比未处

理的纤维表面粗糙度明显提高,增加了 CF 与 PA 基体间的相互作用力;通过 XPS 测试分析发现纤维表面的含氮和含氧官能团增加,这些基团的出现改善了 CF 表面的浸润性,使 CF 表面活性增加,能够更好地提高 CF 与 PA 树脂基体间的粘结性。王力勇^[31]通过电解法对 CF 表面进行氧化处理,通过 XPS 发现 CF 表面羰基、—COOH 和酯基(—COOR)含量增加,使 CF 表面活性增加、表面自由能增加;通过 AFM 图像和拉曼光谱证实了改性后 CF 发生刻蚀,纤维表面粗糙度增加;SEM 发现经阳极氧化改性后 CF 与 PA 基体接触紧密,CFRPA 破坏形式为纤维断裂。以上表征方法证实了阳极氧化法提高了 CFRPA 界面结合力,但同时对单根 CF 的强度造成了损害。

2.3 上浆处理

上浆处理可以在纤维表面引入大量活性官能团,提高 CF 的表面活性,产生的官能团会进一步与基体发生化学反应,进而使纤维与树脂基体结合得更加紧密。该方法不会使纤维表面产生缺陷,同时不会影响其拉伸强度。张丰^[32]利用水性环氧上浆剂对 CF 表面进行处理,纤维表面—COOH 和—OH 含量增加,改善了 CF 与 PA 树脂基体间浸润性,CF 与 PA 之间相互作用增强,CFRPA 复合材料的界面粘结性提高。张传印^[33]发现上浆剂的含量对 CFRPA 复合材料力学性能影响很大,质量分数 22% 上浆剂对 CF 处理效果最佳,CFRPA 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量均达到最大。

上浆剂的选择很重要,其与 CF 的相容性直接决定了 CF 与基体界面的粘结性,故 CF 上浆是一个十分复杂的过程。当上浆剂扩散到聚合物基体中会对复合材料的界面强度产生影响,界面强度增强还是降低取决于它们之间的相容性。若上浆剂中的官能团对 CF 具有优先选择性,则不利于纤维在基体中的均匀分散,导致纤维与基体之间形成薄弱界面。目前市场上改性 CF 所使用的上浆剂大多数与环氧树脂基体相容性较好。潘任行等^[34]选用自配的聚氨酯浆料代替环氧浆料作为 CF 的上浆剂,发现在 CF 体积分数相同时,经聚氨酯上浆剂处理过的 PA66/CF 复合材料弯曲强度比传统的经环氧浆料处理的复合材料提高了 20.5%,拉伸强度提高了 18.7%,缺口冲击强度提高了 5.7%,CFRPA 的界面粘结强度得到有效改善。

采用上浆剂对 CF 表面进行涂覆能有效改善 CF 与树脂基体的界面粘结力,且不会对 CF 自身的优异性能产生不利影响。但针对不同的基体需要使用不同的涂覆材料才能使改性效果达到最优,目前关于上浆剂的选择还没有形成一个系统的理论。研究开发适应性好、更高效、更环保的上浆剂是未来发展的重点。

3 纳米材料多尺度改性

CF表面附着“多尺度”纳米材料是一种有效的改性方法,可以提高纤维表面化学活性,增加纤维与树脂基体的浸润性,改善CF与PA之间的界面粘结性。纳米材料改性纤维表面主要有两种方法。一种方法是通过简单的浸涂方法,将纤维浸入含有纳米材料的悬浮液中;另一种方法是通过沉积技术,如化学气相沉积(CVD)和注入化学气相沉积(ICVD)将这些纳米材料直接接枝到纤维表面。这两种技术都有其优点和局限性,例如后者可以提高纤维/基体界面粘结强度,但却会使单纤维强度降低。而采用浸涂法在CF表面引入纳米材料,可增加CF表面粗糙度,同时改变纤维表面活性,进而增强CF与PA界面间的化学键合力。

Ma Yunyun等^[35]用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为偶联剂将氧化石墨烯(GO)接枝到CF的表面上,利用FTIR和XPS对改性后CF化学组成进行分析测定,并通过SEM观测PA与CF剥离后的表面形貌,利用微孔实验研究CFRPA的IFSS。发现GO接枝到CF表面改善了纤维表面的活性,提高了纤维与PA基体的界面结合力,改性后的CFRPA复合材料IFSS达到61.4 MPa,较未改性复合材料的IFSS提高了40.2%。焦清介等^[36]通过HNO₃酸化和静电吸引作用成功将石墨烯接枝到CF表面,发现改性后CF在PA基体中分散均匀,由于石墨烯的存在使纤维与PA基体结合得更加紧密,CFRPA的弯曲强度和冲击强度得到明显改善。

Zhang Jingxin等^[37]在CF表面接枝经偶联剂、氨基和环氧树脂处理过的纳米氧化镁(nano-MgO),采用FTIR、XPS和SEM来研究nano-MgO改性后的CF的化学结构和微观形貌。发现由于CF表面存在nano-MgO,纤维表面粗糙度增加,表现出与PA基体界面间的强相互作用力。通过在PA6中添加nano-MgO改性的CF,CFRPA复合材料的热稳定性和力学性能得到改善,同时复合材料具有高导热性和良好绝缘性能。Zhang Tao等^[38]将表面接枝 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)的纳米二氧化硅(SiO₂)加入聚氨酯溶液中,用此溶液对CF表面进行处理,发现CF表面的粗糙度增加;用横向纤维束(TFB)强度来表征CF与PA树脂基体的界面粘结强度,发现处理后的CF的TFB强度增长了40%。

CNTs因其优异的力学性能和导电性常被用作添加剂来改善复合材料的力学性能和导电性。CF表面接枝CNTs可以有效改善CF增强复合材料界面性能,目前研究主要集中在CF接枝CNTs对CF增强环氧树脂复合材料界面的影响。将CNTs接枝到纤维表面可以有效地提高其表面积,增强CF与PA基体界面的机械嵌锁力,有利于应力在基体和纤维之间传递;在CNTs接枝到CF表面过程中会引入大量

活性官能团,改善了CF与PA基体的浸润性,纤维与基体间大量化学键的生成,使得复合材料的界面粘结性改善。CF表面接枝CNTs,最终的改性效果取决于CNTs在CF表面均匀分布程度和CNTs与CF之间结合的强弱。

E. Y. Choi等^[39]在CF和多壁CNTs(MWCNTs)表面分别吸附氨基苄(AP)和氨基苄1-苄丁酸氯化物(PBC),通过AP和PBC之间的相互反应,成功地将MWCNTs接枝到CF表面,这种方法克服了CVD法接枝CNTs在复合材料生产过程中MWCNTs从CF表面脱落的问题。通过SEM证实了MWCNTs成功接枝到CF表面,CF表面由于MWCNTs存在变得粗糙,同时MWCNTs表面吸附的PBC可以与PA66中的酰胺键发生反应,进一步在增强了CFRPA界面间的相互作用力;MWCNTs改性后的CF与PA66的接触角从19.1°变为0°,广义液滴形状分析法同样证实了CF与PA基体界面间粘结性增强。力学性能测试发现改性后的CFRPA复合材料的拉伸强度明显提高。T. R. Pozegic等^[2]证明了CNTs可以作为CF增强聚合物上浆剂的替代品,CF表面引入CNTs不仅使复合材料力学性能得到提高,导电和导热性能也得到显著改善。

Chen Jinchuan等^[40]利用化学接枝法对CF表面进行氧化处理,成功将聚乙烯亚胺(PEI)接枝到CF表面形成PEI-CF,然后将CNTs接枝到PEI-CF表面,形成CF的双接枝层CNT@PEI-CF。结果表明,经上述CF改性后,CFRPA的热稳定性得到改善,CF与PA相容性增强。与未改性的CF相比,改性后的复合材料的层间剪切强度和拉伸强度分别提高64.74%和27.58%。CFRPA复合材料力学性能的提高得益于与CF表面多尺度层的形成。闫盼盼等^[41]发现CNTs表面涂覆一层镍(Ni)可以很好地改善CF与PA之间的浸润性,提高CFRPA复合材料IFSS,同时改善了复合材料的导热和导电性。

CNTs/CF作为增强相可以使CFRPA复合材料达到多尺度增强的效果,CNTs为复合材料提供纳米级增强,同时CF为复合材料提供微尺度增强。两者协同作用于PA基体,极大地改善了复合材料界面粘结性,达到多尺度增强效果。

4 其它改性方法

提高CFRPA复合材料的界面结合力的方法还有很多,如Lin Sang等^[42]利用硅烷偶联剂(KH550)改善CF表面与PA基体的浸润性,改性后的CFRPA复合材料的拉伸强度、弯曲强度较未改性CFRPA分别提高了42%和30%,改性后的CFRPA断面破坏表现为CF断裂而发生破坏,未改性CFRPA断面破坏形式为纤维拔出破坏;Chen Hui等^[43]在CF表面接枝PA66,使得PA12/CF的复合材料拉伸强度提高了30.8%;Yang Rui等^[44]通过聚乙酸乙烯酯(PVAc)改性

CF,发现CF表面出现了PVAc小颗粒,改善了PA1012/CF界面粘结性;Xu Zhilian等^[45]用碳粉对CF表面进行改性,使得复合材料横向、纵向和45°方向的拉伸强度均有所提高;罗苾聪等^[46]利用超声波对CF表面进行改性,超声振动除去CF表面的杂质,同时会氧化纤维表面,提高纤维表面活性,进而增加纤维与基体间的粘附性。

5 结语与展望

目前,CFRPA改性研究重点主要集中在对CF表面改性。通过提高CF表面的活性来提高复合材料界面结合力,进而使CFRPA复合材料的整体性能得到有效改善。文中所述的CF改性方法虽然可以有效地提高CF与PA基体间的界面结合力,但每种改性方法都存在不足之处。如纤维表面的沟槽虽然使得其表面粗糙度增加,但有可能造成复合材料内部应力集中,诱使材料内部产生裂纹,所以需要探索出一个更佳的CF表面改性方法。此外,影响复合材料性能的因素还有很多,如CF的种类与用量、PA的种类与用量、成型工艺等。在实际的工业化生产中CFRPA的制备更受到生产成本、经济效益的制约。总之,CFRPA作为最重要的工程材料,还需要继续探索出一种既满足工程要求又兼顾实际生产的界面改性方法。

参考文献

- [1] Liu Liu, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 107:616–625.
- [2] Pozegic T R, et al. Scientific Reports, 2016, 6.doi:10.1038/srep37334.
- [3] Wan Y, et al. Composites Science and Technology, 2016, 137:167–176.
- [4] Botelho E C, et al. Composites Science and Technology, 2003, 63(13):1 843–1 855.
- [5] Nguyen-Tran H D, et al. Materials, 2018, 11(3).doi:10.3390/ma11030429.
- [6] Islam M S, et al. Carbon, 2016, 96:701–710.
- [7] Colucci G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(29).doi:10.1002/app.42275.
- [8] Ma Yan, et al. Composites Science and Technology, 2017, 151:268–281.
- [9] Do V T, et al. Composite Structures, 2016, 150:240–245.
- [10] Yao Shanshan, et al. Composites Part B:Engineering, 2018, 142:241–250.
- [11] 任明伟,等.化工新型材料,2018,46(10):40–43.
Ren Mingwei, et al. New Chemical Materials, 2018, 46(10):40–43.
- [12] 赵洪凯,等.化工新型材料,2011,39(10):100–103.
Zhao Hongkai, et al. New Chemical Materials, 2011, 39(10):100–103.
- [13] Woodhead A L, et al. Applied Surface Science, 2017, 401:79–88.
- [14] 潘任行.碳纤维表面修饰及增强尼龙66复合材料的研究[D].上海:东华大学,2014.
Pan Renxing. Studies of carbon fiber reinforced polyamide 6, 6 composites based on carbon fiber surface modification[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [15] 水兴瑶.应用于热塑性基体的碳纤维水性上浆剂的制备及性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
Shui Xingyao. Preparation and properties of the waterborne sizing agent applied to thermoplastic matrix for carbon fiber[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [16] Karsli N G, et al. Polymer Composites, 2013, 34(10):1 583–1 590.
- [17] 王军祥,等.中国矿业大学学报,2002(2):51–54.
Wang Junxiang, et al. Journal of China University of Mining & Technology, 2002(2):51–54.
- [18] Li Jian. Applied Surface Science, 2008, 255:2 822–2 824.
- [19] Kim B J, et al. Composites Part B:Engineering, 2018, 143:36–46.
- [20] Erden S, et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010, 30(4):471–487.
- [21] Chang Qiuxiang, et al. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(12):1 244–1 248.
- [22] 雷雨,等.工程塑料应用,2003,31(9):19–22.
Lei Yu, et al. Engineering Plastics Application, 2003, 31(9):19–22.
- [23] Toshihira I, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 112:91–99.
- [24] Yamazaki Y, et al. Advanced Materials Research, 2014, 922:838–843.
- [25] Yan Chunze, et al. Composites Science and Technology, 2011, 71(16):1 834–1 841.
- [26] 袁春霞,等.工程塑料应用,2017,45(9):63–66.
Yuan Chunxia, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):63–66.
- [27] Wu Jing, et al. Materials & Design, 2017, 116:253–260.
- [28] 吴玉霞,等.高分子材料科学与工程,2015,31(10):92–98.
Wu Yuxia, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(10):92–98.
- [29] 董广雨,等.北京化工大学学报:自然科学版,2017(6):47–51.
Dong Guangyu, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science, 2017(6):47–51.
- [30] 张艳霞.碳纤维增强尼龙复合材料的研究[D].上海:东华大学,2010.
Zhang Yanxia. The study of carbon fiber reinforced nylon composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2010.
- [31] 王力勇.聚丙烯腈基碳纤维表面处理[D].上海:东华大学,2010.
Wang Liyong. Surface treatment of polyacrylonitrile based carbon fibers[D]. Shanghai:Donghua University, 2010.
- [32] 张丰.水性环氧上浆剂的制备及其在碳纤维增强PA6复合材料中的应用研究[D].广州:广东工业大学,2016.

- Zhang Feng. Preparation of waterborne epoxy sizing agent and its application in carbon fiber reinforced PA6 composites[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [33] 张传印. 纤维上浆处理及复合材料的性能研究[D]. 天津:天津大学, 2013.
- Zhang Chuanyin. Fiber sizing treatment and properties of sizing agent treated fiber composites[D]. Tianjin:Tianjin University, 2013.
- [34] 潘任行,等. 东华大学学报:自然科学版, 2015, 41(1):6-9.
- Pan Renxing, et al. Journal of Donghua University:Natural Sciences, 2015, 41(1):6-9.
- [35] Ma Yunyun, et al. Applied Surface Science, 2018, 452:286-298.
- [36] 焦清介,等. 中国科技论文, 2016, 11(12):1 407-1 413.
- Jiao Qingjie, et al. China Science paper, 2016, 11(12):1 407-1 413.
- [37] Zhang Jingxin, et al. Composites Science and Technology, 2017, 148:1-8.
- [38] Zhang Tao, et al. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553:125-133.
- [39] Choi E Y, et al. Composites Science and Technology, 2019, 178:33-40.
- [40] Chen Jinchuan, et al. Composites Science and Technology, 2018, 168:20-27.
- [41] 闫盼盼,等. 塑料科技, 2018, 46(1):37-41.
- Yan Panpan, et al. Plastics Science and Technology, 2018, 46(1):37-41.
- [42] Lin Sang, et al. RSC Advances, 2016, 6(109):107 739-107 747.
- [43] Chen Hui, et al. Applied Surface Science, 2018, 441:538-545.
- [44] Yang Rui, et al. Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 2018, 11(1):141-147.
- [45] Xu Zhilian, et al. Energy Procedia, 2016, 89:15-23.
- [46] 罗苾聪,等. 工程塑料应用, 2018, 46(1):110-114.
- Luo Congcong, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):110-114.

电子电器塑料闭环建设迫在眉睫

随着行业发展,要求电子电器企业关注塑料部件的易循环设计,做到易拆解、易分拣、易分选;要求拆解企业合理规划工艺流程,拆解后的塑料部件分类处理;要求分选再生企业高效清洗、分选,保证再生塑料颗粒的纯净度,易回收用于电子电器塑料部件的加工。电子电器塑料闭环的构建将大幅度提高行业的循环再生比例,提高再生塑料的应用水平。

1 超过 25% 无法分选,电子电器塑料制造领域需作出改变

据统计,2018 年我国家用电器使用塑料超过 1 000 万 t,其中 ABS, HIPS, PP, PC, ABS/PC, AS, PC, PA, POM, PET,增强 PBT 塑料的应用较为常见。

按照目前家电拆解技术,有使用人工拆解,也有简单拆解后粉碎再分选出金属、塑料等材料。一般废家电塑料的分选会选用多种分选方式的组合,如密度法分选、静电分选、色选、光电分选。即便是多种分选方式的组合,也有大于 25% 的混合家电废塑料无法分选。按照 2018 年电子电器家电消耗量 1 000 万 t 计算,超过 250 万 t 的混合塑料被废弃到环境中或被焚烧处理,资源浪费严重。

为此中国合成树脂供销协会塑料循环利用分会提出,应编制“易循环家电用塑料设计规范”,从家电企业使用塑料的源头进行易循环的设计,提高循环率,降低回收利用环节对高技术装备和投资的依赖,提升整体社会效率。

2 拆解业面临更大规模的整合和基金制度的进一步完善

国家发展改革委、生态环境部、商务部联合印发《推动重点消费品更新升级畅通资源循环利用实施方案(2019-2020 年)》,其中强调:严格执行老旧产品淘汰规定,着力完善废旧产品回收拆解体系。推动废弃电器电子产品处理基金改革,积极化解拆解企业经营压力。加快建立废旧电子产品信息安全管理规范,构建再制造企业及产品监管机制,不断提高旧产品资源利用水平。

这是基金制度出台后,国家在正式文件中明确提出“推

动废弃电器电子产品处理基金改革”,释放重要信号!对拆解行业属重大利好。

对拆解企业来说,塑料件拆解的规范和流程管理,正是练内功的好时机。

3 再加工塑料国家标准即将出台

全球电子电器对重金属等有害物质含量要求不一,欧洲和日本较严,美国各州要求不一,非洲和东南亚基本没有明确要求,来源于电子电器废塑料的再生塑料由于大量阻燃剂的存在相关受限物质超标恐成常态。

再加工塑料国家标准即将出台,要求满足 RoHS 相关限值要求,恐对面向中国出口电子电器再生塑料工厂产生实质性影响。

4 巴塞尔公约对全球废料行业产生实质影响

2021 年生效的巴塞尔公约修订案,将对全球废料贸易和再生料供应产生实质影响,全球再生料供应恐持续下滑,尤其是 ABS, HIPS, PP 等来源于家电废塑料的品种,来源于国内电子电器废弃再生料将受到追捧。拆解企业进入再生造粒行业可行性增大。

(慧聪塑料网)

三菱化学开发新型光漫射等级 DURABIO™生物基工程聚合物

三菱化学公司(MCC)宣布开发出一种新型光漫射等级 DURABIO™生物基工程聚合物,已被用于暖水浴设施的灯罩。DURABIO™是一种生物基工程聚合物,是以植物中提取的异山梨醇为原料的新型生物工程塑料,具有优异的性能,相较传统工程塑料,具有更高的耐冲击性,耐热性和耐候性。

目前,该新型 DURABIO™生物基工程聚合物已被 KOIZUMI LT 公司采用到灯罩应用中,并且通过 Shinko-Kasei 公司开发的注塑吹塑技术进行生产。

未来, DURABIO™在其它需要高耐用性的照明应用以及户内户外暖水浴设施中具有巨大的应用潜力。

(CPRJ 中国塑料橡胶)