

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.028

碳纤维增强尼龙复合材料表面改性研究进展

舒礼伟¹, 毕琿², 郭增贤², 魏浩², 王国军²

(1. 海军装备部, 北京 100000; 2. 哈尔滨工程大学青岛创新发展基地, 山东青岛 266001)

摘要: 碳纤维增强尼龙复合材料因其轻质高强、具有优异的耐腐蚀和热稳定性等优点, 在航空航天、汽车等领域得到了广泛应用。综述了近年来碳纤维增强尼龙复合材料表面改性在干法、湿法和纳米材料多尺度三个改性方面的研究进展, 描述了三种改性方式的机理原理、研究思路和技术手段, 指出了该复合材料在力学性能和润湿性能等方面的优势, 并总结了目前碳纤维增强尼龙复合材料表面改性存在的主要突出问题和相应的解决措施, 最后针对该复合材料的研究方向和应用前景进行了展望。

关键词: 碳纤维增强尼龙; 干法改性; 湿法改性; 纳米材料多尺度改性

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0178-06

Research Progress in Surface Modification of Carbon Fiber Reinforced Nylon Composites

Shu Liwei¹, Bi Hui², Guo Zengxian², Wei Hao², Wang Guojun²

(1. Naval Equipment Department, Beijing 100000, China;

2. Harbin Engineering University, Qingdao Innovation and Development Base, Qingdao 266001, China)

Abstract : Carbon fiber reinforced nylon composites have been widely used in aerospace, automotive and other fields due to their lightweight, high-strength, excellent corrosion resistance, and thermal stability. The research progress in surface modification of carbon fiber reinforced nylon composite materials were summarized in recent years, including dry modification, wet modification, and multi-scale modification of nanomaterials. The modification principles, research methods, and technical means of these three modification methods were described, and the advantages of this composite material in mechanical properties and wetting properties were pointed out, and the main outstanding problems and corresponding solutions in the surface modification of carbon fiber reinforced nylon composite materials were summarized at present, and finally the research direction and application prospects of this composite material were looked forward.

Keywords : carbon fiber reinforced nylon ; dry modification ; wet modification ; nanomaterials multi-scale modification

尼龙(PA)作为一种经典热塑性树脂,具有良好的力学性能与耐热性能^[1]。但是纯尼龙材料由于无法满足复杂结构对力学性能的要求,通常采用碳纤维(CF)增强的方式进行改性处理。研究发现,PA与CF形成的增强热塑性复合材料往往表现出高比强度和高比模量等优异特性,已经在航空航天、汽车、建筑等领域得到了广泛应用^[2-3]。

碳纤维增强尼龙(CFRPA)复合材料的力学性能不仅取决于CF和PA基体本身性质,更取决于纤维与基体之间的界面结合情况^[4]。而CF由于表面存在的活性官能团极少而呈现化学惰性^[5],在与含有大量酰胺基团(—NH—CO—)的PA树脂结合过程中,造成了PA难以浸润到CF,界面间黏附性能差,严重影响了CFRTP复合材料的最终力学性能^[6]。针对

上述问题,通常对CF表面进行物理或化学改性处理,增加其与PA基体之间的界面结合强度,使应力能够有效地在纤维与基体之间进行传递,提高了CFRTP的综合力学性能。

基于以上CF改性基本原理,一般CFRPA复合材料的改性方式包括干法、湿法和纳米材料多尺度改性^[7]。其中,湿法改性分为液相氧化法^[8]、上浆处理法^[9]和阳极电解氧化法^[10];干法改性分为气相氧化法^[11]、等离子体氧化法^[12]和辐照处理法^[13];纳米材料多尺度改性包含碳纳米管(CNT)、石墨烯(GPE)接枝等改性方式。

笔者针对近几年的CFRPA复合材料的界面改性方式进行了系统梳理,在阐明了不同改性方式机理的同时,详细介绍了改性方式对CFRPA复合材料的力学性能影响关系,并

通信作者: 王国军,教授,研究方向为复合材料表面修饰与界面增效

收稿日期: 2023-06-12

引用格式: 舒礼伟,毕琿,郭增贤,等. 碳纤维增强尼龙复合材料表面改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 178-183.

Shu Liwei, Bi Hui, Guo Zengxian, et al. Research progress in surface modification of carbon fiber reinforced nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 178-183.

分析了各种改性方式的优缺点,最后对增强PA工程塑料用碳纤维改性方式的发展前景进行了展望。

1 湿法改性

1.1 液相氧化法

液相氧化法是指在浓硝酸、混合酸、过氧化氢等介质的作用下,使CF表面产生含氧官能团,进而提高CF与基体之间的附着力^[4]。该方法具有反应过程易控制、操作简单等优势,在PA/CF复合材料改性中得到了大范围推广和应用。

Zhao等^[15]通过将CF织物浸泡在稀释的过氧化氢溶液中,再经过偶联剂和涂覆等方法,以此改善CF的表面活性并提高其与聚酰胺6(PA6)基体的界面结合力,从而制备出高强度、高刚度的PA6/CF热塑性复合材料。结果表明,CF表面粗糙度明显增加, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷成功地接枝在CF表面,同时拉伸强度和拉伸弹性模量分别增加了21.2%和24.1%。

目前,硝酸处理CF表面是有效且经典的液相氧化改性方式, Kim等^[16]经过对比实验发现硝酸处理是提高CF与热塑性聚合物基体界面亲和性的最佳方法。此外,提出了一种将双组分双层结构应用于薄膜嵌件成型的新混合制备方法,以提高CFRPA的拉伸强度和冲击强度,与传统熔融混合制备相比,新型混合材料的拉伸和冲击强度分别提高了约41.3%和105.7%。尽管硝酸处理有很多报道,但是对硝酸处理时间间隔的控制仍是影响纤维与基体间黏附的重要因素。Tiwari等^[17]为了平衡在硝酸处理过程中产生纤维损伤的问题,通过控制硝酸氧化纤维的时间,进而最大限度地提高复合材料的强度和摩擦性能。

经过学者的研究积累发现,用腐蚀性的浓硝酸等溶液进行液相氧化处理不仅具有一定的危险性,同时酸性刻蚀的时间长短同样影响CF表面形貌,进而影响了复合材料的力学性能等优势。未来寻找合适的液相介质和预期的处理时间都决定了液相氧化法的应用前景。

1.2 上浆处理法

上浆剂作为一种界面改性剂,在PA/CF复合材料中得到了广泛应用。通过对CF表面进行上浆剂处理,使表面覆盖一层与基体树脂结构相同或相近的聚合物,以改善CF表面的化学活性和粗糙度,进而增强其与PA基体的化学键合和机械锁合,以此提高复合材料的力学性能。为此, Yan等^[18]合成了一种水性氨基乙基哌嗪-聚酰胺(AEPPA)上浆剂,以此来提高PA6/CF复合材料的界面性能。结果表明, AEPPA涂层显著提高了CF表面的润湿性,从而促进PA6树脂充分渗透到纤维表面。同时,在AEPPA和PA6分子链之间的互扩散和氢键作用下, IFSS明显提高。

Kim等^[19]研制出含有醇溶性PA6和硅烷的上浆剂,通过高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱分析上浆剂是否引入到CF表面,同时也针对力学性能进行分析测试。结果表明,使用FE-SEM能够确认上浆剂成功引入到CF表面,且粗糙度有

明显增加,同时改性处理后的上浆剂能够提高CF与PA6基体间的界面结合力。Cai等^[20]将PA6分子链接枝到石墨烯片材上,制备了一种功能化石墨烯(F-GPE)改性PA6上浆剂,以此来提升CF增强PA6复合材料的界面剪切强度(IFSS)和力学强度。研究表明, F-GPE能够有效地提高CF界面的润湿性能,同时也有效延缓了裂纹的扩展,力学性能得到了显著提升。Xiao等^[21]合成了一种具有亲水末端和亲油中端的环氧树脂乳化剂,并且将其上浆在CF表面。结果发现,上浆后的CF表面表现出良好的化学活性和更高的粗糙程度,同时制备出的PA/CF复合材料在拉伸强度和冲击强度方面展现出优异的性能,比未上浆的材料分别提升38.6%和26.4%。Yao等^[22]以环保高效的方式将马来酸和甘油进行原位聚合,制备出了能覆盖在CF表面上的一种高分支度聚酯(HBPE)涂层,以此提高了CF的表面疏水性,从而改善CF与PA66基体的界面性能。研究发现,由于HBPE结构的引入在界面上形成了更多的共价键和氢键,进而极大地提高了复合材料的IFSS。其中,以 6 A/m^2 氧化密度制备的HBPE覆盖的CF表现出最佳的界面性能,其PA66/CF复合材料的IFSS比未覆盖的CF提高了46%。

此外,聚氨酯(PU)的氨基甲酸酯结构($-\text{NH}-\text{COO}-$)与聚酰胺的 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 结构能够进行高度匹配,以此提高与PA6树脂的相容性。因此, PU类上浆剂在调控CF增强PA复合材料中具有显著的增强作用和研究价值。Zhang等^[23]利用PU对商用环氧上浆的CFs进行涂覆,以此增加了CF表面极性官能团的数量,进而改善了其与PA6的界面黏附性。根据表面能Owens-Wendt方法计算可知,与未上浆的纤维相比, PU上浆后纤维的接触角降低而总表面能增加,表明其润湿性更好。在横向纤维束实验中, PU上浆后的CFs与PA6基体的界面黏附性能得到了显著提高。Liu等^[24]研制了一种含有羧基和异氰酸酯的新型双组分水性聚氨酯(WPU)上浆剂,通过将其均匀的涂覆在CF表面,从而引入大量的官能团。结果表明,使用WPU上浆后的CF相比于未上浆和环氧树脂类上浆后的CF,在IFSS方面分别提高了22%和47%,表现出较好的界面结合强度。

为了提高水性聚氨酯分散体(WPUD)在CF表面的成膜性能同时进行成膜性能研究, Liu等^[25]通过在分子链段中引入了聚醚和有机氟,合成了能够在CF表面均匀涂覆的两种WPUD上浆剂,以此调控WPUD在PA6/CF复合材料界面的黏附性能。结果表明, CF在上浆后能够更有效地被基体润湿,同时复合材料的IFSS有较大的提高。

尽管上浆涂层能够很好控制界面之间的黏附效果,但是在实际操作过程中,存在涂层涂覆不均匀、上浆时间慢等缺点。为此, Sun等^[26]通过在超声波的辅助下,使浸泡在聚多巴胺(PDA)溶液中的CF表面能够快速、均匀生成PDA涂层。结果表明, PDA涂层的引入能够显著提升CF表面的润湿性能,使其与CF和PA6具有良好的结合强度,在受到剪切力时能够产生更大的裂纹扩展阻力,进而表现出更好的界面特

性,同时研究也发现超声波的使用能够改善PDA在CF束内层的涂覆效率。

根据上述研究可以发现,使用不同种类的上浆剂对CF表面进行涂覆,在保留CF自身的优异性能的同时,都可以有效地增强CF与树脂基体之间的界面黏结力。但是,由于基体种类的不同,因此需要针对其使用特定种类的上浆剂才能达到理想的改性效果。目前,有关如何针对不同基体匹配到合适上浆剂的理论研究还没有一个具体概论。因此,未来的重点仍是研究和开发更好适配度、更环保、性价比更高的上浆剂。

1.3 阳极电解氧化法

阳极电解氧化法通常也称为电化学氧化法,一般选用无机酸、有机酸、碱或盐类等作为电解质,是一种在直流电场的作用下对CF表面进行刻蚀的一种通用改性方式^[27]。该方式不仅能引入如羟基(—OH)、羧基(—COOH)、羰基(C=O)、环氧基等含氧官能团,还可以大大提高CF表面的粗糙度和表面极性。

Li等^[28]采用阳离子壳聚糖的电泳沉积的方法对CF表面进行改性处理,以期增强PA6/CF复合材料的湿热和力学性能。结果表明,改性后CF的表面化学活性和粗糙度得到了明显的提升,这有助于增强与PA6的化学键合和机械锁定。相比于未改性的CF,CS-CF的O/C成分比例从20.34%提高到50.86%,PA6/CS-CF复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了50.31%和43.88%。Lee等^[29]采用阳极电泳沉积法将纳米填料均匀地涂覆在CF上,以增强CF与树脂基体之间的界面性能。结果表明,即使CF表面嵌入很少量的涂层,其表面自由能和IFSS也能显著提高,同时与未经改性的CF相比,所制备的层压复合材料的短梁层间剪切强度也提高了17.0%。

虽然阳极电解氧化法能够改善PA/CF复合材料的界面性能,但是在该方法的操作过程中,必须要考虑电解质和电流等关键影响因素,也往往决定了复合材料最终的性能效果。针对电流大小对CF表面修饰造成的影响,谢怀玉等^[30]发现,一定程度上阳极电解氧化电流的增大,可以将CF表面沟槽逐渐消失,进而修复CF表面的粗糙度,但是当氧化电流大于80 A时,CF的拉伸强度呈现大幅度下降的趋势。刘发现等^[31]以酸碱度不同的电解质为探讨对象,研究CF在阳极氧化时的氧化效果。结果发现,在酸为电解质的样品中,表面官能团以产生的—OH和醚基(—O—)为主,在碱为电解质的样品中,C=O在表面官能团中的含量最多。

为了探究电解质浓度的改变量对CF单丝拉伸强度和表面功能团的影响。He等^[32]将电泳沉积p-氨基苯磺酰胺接枝CN改性后的CF,作为PA6增强材料。结果表明,p-氨基苯磺酰胺浓度越高,CF力学性能下降越明显,表面富含含氧官能团的含量越大。

由于电解质的不同和电解时间的差异,都会影响CF与PA基体之间的结合强度。目前,适当电解质的选择和电流

大小、时长的控制没有形成确定的研究体系,此类问题仍是未来研究的重点和难点。

2 干法改性

2.1 气相氧化法

气相氧化法是一种常见的CF表面改性方法,可以直接将CF置于氧化性气体中进行处理。经过这种高效的处理后,CF表面就会在氧化性气体的作用下引入大量的一COOH和—OH等活性官能团,显著提高CF与PA基体之间化学结合力,以此提高复合材料界面的黏附强度和剪切强度。

Li等^[33]使用臭氧(O₃)改性方法对聚丙烯腈(PAN)基CF进行表面处理。通过单根纤维拉出实验,研究了PA6/CF复合材料的界面性能。结果表明,经过O₃处理的CF复合材料的IFSS值比未处理的增加了60%。XPS结果显示,O₃处理增加了CF表面的一COOH含量,从而有效促进了CF和PA6基体之间的界面黏合。Lee等^[34]使用XPS研究了两种CF的表面特性,并确定了表面处理在提高CF复合材料性能中的作用。结果表明,在O₂/(N₂+O₂)混合气氛中的热氧化CF表面含有约原子百分比为3%的轻度氧化氮。同时发现使用气体混合物O₂/(N₂+O₂)的热氧化处理来增加羰基官能团的含量,从而提高CF复合材料的层间剪切强度。

为了提高CF表面的附着力,且同时能够在其表面均匀分散。Yan等^[35]采用了表面氧化和溶解沉淀法涂覆PA12的方式,提高了CF表面的化学活性以及与PA12基体的界面黏接,进而研发出适用于选择性激光烧结(SLS)制造高性能部件的PA/CF12复合粉末。结果表明,该复合材料的烧结件表现出比纯PA12更高的热稳定性,弯曲强度和弯曲弹性模量都得到了显著提高。

针对上述研究可以发现,虽然经过氧化性处理的复合材料表面含氧官能团数量明显提高,同时在力学性能方面也实现了增强。但是这类改性方式的工艺要求较高,尤其在工业生产中,对于气流的浓度难以控制,并且在处理过程中一般会产生大量的有机废气。为此,如何开发一种环保高效且简易的气相氧化改性方式成为未来的研究热点及难点。

2.2 等离子体氧化法

等离子体处理法是一种将CF在放电、高频电磁振荡、冲击波的作用下使氧气或者惰性气体产生等离子体^[36],进而进行改性的方式。经过处理后的CF表面会引入—OH,—O—和C=O等活性官能团。目前一般采用特定的等离子体处理方式能最低程度减小对CF表面固有特性的损害,同时赋予CF表面更好的化学活性以此增加界面的附着力。

Erden等^[37]采用连续大气等离子体氧化(APO)技术,在CF表面成功地引入含氧官能团,以此来增强CF与PA12之间界面的黏附。研究发现,由于表面极性含氧基团的引入,APO处理后的纤维表面变得更加亲水。同时根据单根PA-12/CF模型复合材料的IFSS结果显示,APO处理时间达到4 min时,纤维/基体的界面黏附强度从40 MPa增加到了83

MPa。Chang等^[38]通过压缩模压制备成片的方式,使用氧气在平行板冷等离子体反应器中处理CF,再进行粉末浸渍工艺生产出PA/CF6复合材料,进而评估等离子体处理和CNT添加对PA/CF6复合材料力学性能的影响。结果表明,含CNT和等离子体处理CF的复合材料其拉伸强度和冲击强度明显提高,纳米复合材料的拉伸强度随CNT含量的增加而大幅增加。这是由于纤维表面的一OH有利于极性基体树脂润湿CF,从而促进纤维表面与基体树脂的固化系统进一步相互作用。Kim等^[39]通过大气等离子体处理CF表面,以此增加纤维表面的氧功能团和粗糙度,同时利用水热法和热塑性树脂转移成型技术制备了氧化锌纳米棒生长的PA/CF6复合材料。研究发现,使用等离子体处理的CF生长氧化锌纳米棒,复合材料的冲击强度和IFSS分别提高了72%和50%。

此外,研究发现等离子处理和其他改性方式相结合,也能起到界面的协同增效作用。Li等^[40]结合了低温氧气等离子体和穿孔处理两种改性方式,进而对导电热塑性薄膜(CTF)进行改性处理;同时利用溶液浇铸法制备出了多壁碳纳米管(MWCNT)掺杂的PA12薄膜,并将两种薄膜插入环氧树脂/碳纤维(EP/CF)复合材料预浸料层之间,通过熔融的方式使其与基体黏结。实验结果表明,通过氧等离子体处理后,薄膜的导电性能显著提高,同时由于实现了界面附着力的提升,因此复合材料的断裂韧性和抗裂性能分别提高了59%和113%。Han等^[41]通过XPS和SEM对偶联剂与等离子体处理的改性CF进行分析,结果表明,经过等离子处理后使用硅烷偶联剂处理的试样的层间剪切强度(ILSS)比未经处理的试样增加了48.7%。

在黏合剂连接聚合物基材料的方法中,等离子处理是被认为修饰聚合物界面的最有效方式之一。Mandolino等^[42]针对5层和7层碳纤维增强聚合物(CFPR),PA6和PA66以上四种不同的聚合物,进行了低压等离子体表面处理对不同基材黏接接头剪切强度的影响的研究实验。结果表明,经过在一定时间段的等离子体处理后的复合材料粗糙度明显增加,对复合材料的力学性能有显著的增强作用。

Shin等^[43]通过等离子处理增强黏接接头的表面能,但发现处理后的表面在空气中会很快失活,因此提出了一种真空密封来最小化等离子处理金属和CFRP表面能失活的方法。研究表明,与空气暴露相比,铝合金A6061表面的真空密封能够将表面能的失活降低230倍,而CFRP-PA66表面的真空密封甚至能够比空气暴露减慢至少970倍。

目前,虽然等离子处理能够有效解决CF与基体之间的结合强度,但是研究发现,在处理过程中等离子体的处理时间以及其他工艺参数对于CF表面的损伤是确实存在。为此,未来等离子体改性方式的研究重点将针对加工工艺参数等条件展开。

2.3 辐照处理法

辐照处理法是将CF暴露在紫外线、红外激光等条件下进行改性处理的一种常见方式。该方式在增强CF与PA基

体之间的界面附着力和粗糙化改性的同时,一定程度上也会保证CF本身的优异性能不受到损害。

Kolská等^[44]以紫外线长波(UV-A)辐射处理的方式改善PA无纺纤维的表面活化,以此来提高界面的黏附性。研究发现,在较短的辐射时间(10 min以内),PA无纺纤维表面化学性质、极性、电荷、粗糙度和形态、晶化度和 α 、 γ 相等方面发生了变化。为了确定更加有效的激光辐射参数,确保更加完善的激光改性研究理论。Xiao等^[45]研究了 γ 辐射对聚丙烯腈基CF结构和力学性能的影响。结果表明,随着辐照剂量的增加,CF的拉伸弹性模量增加,最高可达267 GPa。然而,拉伸强度在30 kGy时是个临界点,进一步辐照会产生表面缺陷,进而导致拉伸强度下降。Schanz等^[46]对CF增强聚合物的表面进行近红外激光辐射预处理,通过改变多个主要和次要激光参数确定对暴露和覆盖CF的影响。研究表明,在50%脉冲重叠和195-344微焦单脉冲能量或3~6 J/cm²激光能量密度的情况下,暴露出70%~85%的CF,同时90%脉冲覆盖率会在表面留下更多的基体残留物。

尽管激光复试方法具有高效节能、操作简单的优势,但是设备昂贵、实验条件受限、改性机理研究不完善等问题仍是辐照处理法的痛点问题。同时在长时间辐照处理的过程中,出现了基质纤维处的基质自发分解界面的现象,从而对复合材料的各项性能造成了严重损害^[47]。为此,越来越多的研究重点逐渐转向辐照处理的改性机理、工艺参数等方面。

3 纳米材料多尺度改性

3.1 碳纳米管接枝改性

目前,在聚合物中添加纳米材料是改善材料性能的有效方式之一。其中,作为纳米填料的CNT具有极高的比表面积,在纳米复合材料的制备过程中展现出突出的力学性能优势^[48]。通常,CNT增强复合材料的力学性能很大程度上取决于CNT的分散程度,但是由于CNT与聚合物基体之间的界面作用较弱,难以均匀分散在复合材料体系中,限制了复合材料的力学性能的提升^[49]。为此,增加CNT与基体之间的附着力成为当前解决纳米复合材料的研究重点。

Noguchi等^[50]采用弹性高剪切揉捏法制备出了一种高性能PA66/CNT复合材料,同时应用有效热处理方法增强改善PA66的性能。结果表明,在加入体积分数为6.6%或更多的CNT时,由于CNT的去纤化以及在PA66中的离散程度,导致CNT在界面结合处出现连续三维结构,决定了复合材料的较高的力学性能。Chen等^[51]研究聚乙烯亚胺(PEI)对PA66/CF界面改性的优势。将所制备的CNT@PEI-CF双直接枝在CNT@PEI-PA66/CF界面层,以此来提高CF与树脂基体之间的相容性。研究结果表明,经过接枝后的复合材料的IFSS、拉伸强度和拉伸弹性模量得到充分地改善,与未改性的材料相比,分别提高了64.74%,27.58%和22.68%。

为确保从制备方式方面提高CNT在纳米复合材料均匀分布,Vidakis等^[52]以PA12为聚合物基体,MWCNTs和炭黑作为增强填料的高性能的功能样品,制备出了长丝形式纳米

复合材料,通过熔融灯丝制造3D打印工艺生产出打印样品,对打印样品进行了力学性能与电性能研究。

PA的吸水性对于PA/CF复合材料的力学性能有一定的限制作用,Petrény等^[53]在PA6/CF复合材料中填入CNT,进而探究了CNT增强材料对复合材料在吸水性方面的影响,结果发现CNT和CF在对复合材料力学增强方面起到协同作用,且对CF和CNT增强复合材料对水分含量的敏感性较低,能够长期保持较好的力学性能。

CNT作为一种有效增强PA/CF复合材料的纳米材料,能够在多尺度层面改善复合材料的界面的黏结力。但是要想达到理想的改性效果,CNT的分散程度仍是未来的研究热点问题。

3.2 石墨烯(GPE)接枝改性

与CNT等纳米材料相比,GPE的表面存在大量的—OH和—COOH,因此在增强界面方面具有显著优势^[54]。

Zhu等^[55]利用高分支聚甘油(HPG)将氧化GPE(GO)接枝到CF表面,以改善CF增强复合材料中CF与聚合物基体之间的界面特性,从而提高其IFSS和耐热性。研究表明,将GPE引入界面后,CF增强PA6和EP复合材料的IFSS分别增加了44%和30%以上。此外,改性后的EP/CF复合材料在85℃时的IFSS仅比25℃时低9.1%。Ma等^[56]研究了采用两种不同的方法将GO接枝到CF表面,同时使用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体作为偶联剂。通过SEM观察了修饰后的CF表面形貌和与基体的剥离。结果表明,使用第一种方法改性的PA6/CF-g-GPE复合材料的界面性能更好,IFSS达到61.4 MPa,比未改性的PA6/CF复合材料提高了40.2%。Zhang等^[57]将接枝三聚氰胺的氧化GPE和含有一COOH的多壁碳纳米管(CMWNTs)作为增强添加剂,制备出了PA66/M-g-GPE/M-g-CMWNT纳米复合材料,研究可得其杂化纳米填料表现出良好的分散性和相容性,且两种添加剂的掺入对复合材料的平均抗拉强度和平均拉伸弹性模量具有良好的协同作用。

3.3 其他改性方式

纳米二氧化硅(SiO₂)在增强PA/CF复合材料中,凭借自身高韧性、耐腐蚀等优点,成为一种出色的增强材料。纳米SiO₂在与PA进行结合的过程中,由于自身良好的亲和性,使本身的一OH基团和PA中的氨基(—NH)基团形成氢键,进而提高界面结合强度,改善复合材料的力学性能。跟上述纳米材料一样,要想获得更高的界面强度,纳米SiO₂的分散均匀度尤为重要。为此,Li等^[58]构建了一种聚多巴胺/纳米二氧化硅(PDA-SiO₂)的界面层,通过简单的方法在CF表面形成的CF-PDA-SiO₂界面层在PA6/CFs中展现出增强效果。结果表明,界面层极大地增加了CF表面活性基团的数量和润湿性,并显著提高了PA6/CF-PDA-SiO₂复合材料的拉伸强度、热稳定性、结晶温度、结晶度和玻璃化转变温度。此工作为构建适用于不同结构的CF复合材料的界面提供了新的思路。

4 结语

目前,针对CF表面进行改性处理是上述CFRPA复合材料三大类改性方式的研究重点,旨在提高CF与树脂基体之间的界面结合强度,以此增强复合材料的综合力学性能。但不难看出,三大改性过程都存在不足的地方,如表面刻蚀过度,界面结合过度从而引发材料脆性变大的问题,树脂基体与CF结合强度低导致力学性能差的现象,所以需要探究出一种更优异的CF表面改性方式,从而发挥PA/CF复合材料的优异性能。同时,在复合材料的制备过程中,基体材料的选择与用量、增强体的遴选以及成型工艺方式的不同都会在一定程度上影响材料的使用性能。总之,在PA/CF复合材料的研发以及工业化工程制备的探索中,目前的各类改性方式研究仍存在不足之处,因此需要开发一种更加完善、更加系统的界面改性工艺方法,进而提高PA/CF复合材料的力学性能,并且表现出更好的应用效果,以满足PA/CF复合材料在航空航天等重要领域的需求与应用。

参考文献

- [1] Huang Lei, et al. RSC Advances, 2020, 10(65):39 654–39 661.
- [2] Yamamoto T, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 88:75–78.
- [3] Zhao Yongzhen, et al. Fibers and Polymers, 2017, 18(8): 1 586–1 593.
- [4] Liu Li, et al. Composites Science and Technology, 2015, 121: 56–72.
- [5] Moosburger-Will J, et al. Composite Interfaces, 2017, 24(7): 691–710.
- [6] Xu Zhiwei, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(2):494–503.
- [7] 张顶顶,等.工程塑料应用,2019,47(7):141–146.
Zhang Dingding, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):141–146.
- [8] Wang Xinyu, et al. Carbon Letters, 2021, 31(3):449–461.
- [9] Yang Y, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41(24). DOI:10.1002/marc.202000001
- [10] Bismarck A, et al. Applied Surface Science, 1999, 143(1):45–55.
- [11] Li Weiwei, et al. Surface and Interface Analysis, 2015, 47(3): 325–330.
- [12] Qin Renyan, et al. Carbon, 1994, 32(2):323–328.
- [13] 吕继韬,等.化工新型材料,2022,50(8):96–99,105.
Lyu Jitao, et al. New Chemical Materials, 2022, 50(8):96–99, 105.
- [14] 杨君,等.当代化工,2015,44(10):2 289–2 293.
Yang Jun, et al. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(10): 2 289–2 293.
- [15] Zhao Haibin, et al. Composites Communications, 2023, 38. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101508.
- [16] Kim S Y, et al. Carbon, 2011, 49(15):5 329–5 338.
- [17] Tiwari S, et al. Wear, 2011, 271(9–10):2 252–2 260.
- [18] Yan Chun, et al. Composites Part B: Engineering, 2023, 258. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110675.
- [19] Kim D K, et al. Carbon Letters, 2022, 32(6):1 463–1 472.

- [20] Cai Guangbin, et al. *Polymer Composites*, 2022, 43(11): 8 483–8 498.
- [21] Xiao Chenjun, et al. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24:362–375.
- [22] Yao Lili, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139 (24). DOI:10.1002/app.52328.
- [23] Zhang Tao, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135 (16). DOI:10.1002/app.46111.
- [24] Liu Feng, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (17). DOI:10.1002/app.53779.
- [25] Liu Feng, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 33. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104716.
- [26] Sun Na, et al. *Composites Science and Technology*, 2023, 234. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.109950.
- [27] 曹海琳,等. *复合材料学报*, 2004(3):22–27.
Cao Hailin, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004(3): 22–27.
- [28] Li Liping, et al. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(3):583–589.
- [29] Lee J U, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:482–489.
- [30] 谢怀玉,等. *广东化工*, 2013, 40(20):84–85.
Xie Huaiyu, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(20): 84–85.
- [31] 刘发现,等. *化工科技*, 2013(5):9–12.
Liu Faxian, et al. *Chemical Technology*, 2013(5):9–12.
- [32] He Yichuan, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2023, 55(2): 105–112.
- [33] Li J. et al. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5):2 822–2 824.
- [34] Lee W H, et al. *Applied Surface Science*, 2001, 171(2):136–142.
- [35] Yan Chunze, et al. *Composites Science and Technology*, 2011, 71 (16):1 834–1 841.
- [36] 钱振型,等. *压电与声光*, 1983(1):1–8.
Qian Zhenxing, et al. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 1983(1): 1–8.
- [37] Erden S, et al. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30 (4):471–487.
- [38] Chang Qiuxiang, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2017, 49 (12):1 244–1 248.
- [39] Kim B J, et al. *Materials Today Communications*, 2018, 17: 438–449.
- [40] Li Wei, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(47):26 910–26 921.
- [41] Han S H, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 60:98–105.
- [42] Mandolino C, et al. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 67:177–194.
- [43] Shin Yongsoon, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 240. DOI:Composites Part B: Engineering
- [44] Kolská Z, et al. *Materials Letters*, 2018, 214:264–267.
- [45] Xiao Hao, et al. *Carbon*, 2013, 52:427–439.
- [46] Schanz J, et al. *Journal of Laser Applications*, 2022, 34(1). DOI: 10.2351/7.0000554.
- [47] Nattapat M, et al. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, 30(12):1 450–1 456.
- [48] Tamore M S, et al. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(22): 3 157–3 168.
- [49] Zhang Songlin, et al. *ACS Nano*, 2020, 14(8):9 282–9 319.
- [50] Noguchi T, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138 (22). DOI:10.1002/app.50512
- [51] Chen J, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 20–27.
- [52] Vidakis N, et al. *Journal of Carbon Research*, 2021, 7(2). DOI: 10.3390/c7020038.
- [53] Petrény R, et al. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16:689–699.
- [54] Saleh T A, et al. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 28. DOI:10.1016/j.teac.2020.e00101.
- [55] Zhu Yingdan, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2021, 53(10): 831–843.
- [56] Ma Yunyun, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 452:286–298.
- [57] Zhang Jiao, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.124898.
- [58] Li B, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(6). DOI:10.1002/app.53457.