

杂化上浆剂对碳纤维/聚酰胺-酰亚胺复合材料界面 耐老化性能的影响

周芳^{1,2,4} 梁恒亮³ 赵振波^{1,4} 王鹏^{1,4} 张寿春^{1,2,4}

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001)

(2 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

(3 航空工业制造院复材中心, 北京 101300)

(4 中国科学院山西煤炭化学研究所先进热塑性复合材料工程研究中心, 太原 030001)

文 摘 制备了含聚酰胺-酰亚胺(PAI)功能化碳纳米管的杂化上浆剂,并研究了其对碳纤维/聚酰胺-酰亚胺(CF/PAI)复合材料界面耐老化性能的影响。结果表明,热老化处理前,杂化上浆剂改性CF/PAI的界面剪切强度(IFSS)和层间剪切强度(ILSS)与未改性CF/PAI相比,分别提高了42.5%和74.0%;热老化处理后,杂化上浆剂改性CF/PAI的IFSS和ILSS进一步提高了15.8%和20.8%。机理研究表明,杂化上浆剂通过化学键合、机械互锁和界面相容性等因素,有效提高了CF/PAI复合材料的微观界面耐热老化性能;碳纳米管的引入、热老化过程中基体树脂模量的增大,进一步提高了界面区域的模量和硬度,有利于提高应力传递效率并降低应力集中,从而提高了CF/PAI复合材料的宏观界面耐热老化性能。

关键词 碳纤维,碳纳米管,上浆剂,复合材料,老化处理

中图分类号:TQ327

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.04.008

Effect of Hybrid Sizing on Interfacial Aging Resistant of Carbon Fiber/ Polyamid-imide Composites

ZHOU Fang^{1,2,4} LIANG Hengliang³ ZHAO Zhenbo^{1,4} WANG Peng^{1,4}
ZHANG Shouchun^{1,2,4}

(1 CAS Key Laboratory for Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(3 AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 101300)

(4 Research Center of Advanced Thermoplastic Composites Engineering, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract A hybrid sizing agent containing polyamide-imide (PAI)-functionalized carbon nanotubes was prepared, and its effect on the interface aging resistance of carbon fiber/polyamide-imide (CF/PAI) composite materials was investigated. The results show that before thermal aging treatment, the interfacial shear strength (IFSS) and interlaminar shear strength (ILSS) of the hybrid sizing agent-modified CF/PAI composite are increased by 42.5% and 74.0%, respectively, compared to the unmodified CF/PAI composite. After thermal aging treatment, the IFSS and ILSS of the hybrid sizing agent-modified CF/PAI composite are further increased by 15.8% and 20.8%, respectively. Mechanistic studies reveal that the hybrid sizing agent effectively enhance the micro-interface thermal aging resistance of CF/PAI composites through factors such as chemical bonding, mechanical interlocking, and interfacial compatibility. The introduction of carbon nanotubes and the increase in the modulus of the matrix resin during thermal aging further improves the modulus and hardness of the interface region, thereby enhancing stress transfer efficiency and reducing stress concentration, which in turn improves the macro-interface thermal aging resistance of CF/PAI composites.

收稿日期:2023-07-26

基金项目:山西省重点研发计划(202003D111002);山西省科技重大专项计划(202101040201003);国家自然科学基金(51903249);山西煤化所自主创新项目-基础研究项目(SCJC-XCL-2022-12)

第一作者简介:周芳,1993年出生,博士,主要从事碳纤维表面上浆剂及复合材料耐高温性研究工作。E-mail:zhoufang_huayoudie@163.com

0 引言

聚酰胺-酰亚胺(PAI)是一种热塑性树脂,具有优异的力学性能、热稳定性、韧性和熔融加工性^[1-3]。碳纤维/聚酰胺-酰亚胺(CF/PAI)复合材料因其热稳定性和尺寸稳定性、可回收性和优异的机械性能,在航空航天和电子等领域的应用中引起了广泛的关注^[4]。然而,较为薄弱的界面结合限制了CF/PAI复合材料的机械性能提升和应用领域拓展^[5]。因此,改善CF/PAI复合材料的界面性能是一个重要问题。此外,当复合材料长期处于高温环境时,界面性能的老化会降低机械性能并影响使用寿命^[6-7]。因此,构建一个耐热老化的界面对其综合性能的提升非常重要。

目前,有许多表面改性的方法用于优化碳纤维与基体树脂之间的物理化学相互作用,如强酸蚀刻、电化学氧化、化学气相沉积、化学接枝和上浆^[8-11]。与其它表面处理相比,上浆是一种简单且经济的方法。碳纤维经过上浆处理后,通过化学键合、范德华力和氢键等作用提高了界面结合。同时,上浆剂可以保护碳纤维和提高基体树脂对碳纤维的浸润性^[12]。研究表明,合适的上浆剂可以有效地提高CF/PEEK、CF/PEI、CF/PAI等热塑性复合材料的层间剪切强度(ILSS)、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度^[5, 13];此外,在上浆剂中添加纳米材料(比如MXene和碳纳米管等)可以进一步改善复合材料的ILSS、弯曲强度和弯曲模量^[14-16]。目前,虽然针对碳纤维增强热塑性树脂基复合材料的界面性能研究已经取得了较大的进展^[17-18],但是针对CF/PAI复合材料的界面耐热老化性能的研究尚未开展。

本文制备一种含碳纳米管的杂化上浆剂并沉积到碳纤维上,用于改善CF/PAI复合材料的界面耐热老化性能。分析杂化上浆剂对CF/PAI复合材料的微观界面性能和宏观界面性能的影响,对比杂化上浆剂对CF/PAI复合材料高温老化前、老化后的微观界面性能和宏观界面性能的影响,并对其界面增强机理进行详细的研究。

1 实验

1.1 原材料

商品化碳纤维(T300-3K),东丽;PAI树脂(Torlon 4000TF),索尔维;原始碳纳米管(p-CNTs),氨基质量分数为0.45%,碳纳米管外径为8~15 nm,长度约为50 μm,中国科学院成都有机化学有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和乙醇,国药集团;偏苯三酸酐酰氯(TMCA)、对苯二甲酰氯(TPC)、氯化锂(LiCl)和二乙胺,阿拉丁;二氯甲烷,科密欧。

1.2 杂化上浆剂的制备

聚酰胺-酰亚胺功能化碳纳米管的制备(CNTs-PAI):将4.00 g p-CNTs和8.00 g TPC添加到600 mL DMAC中并超声分散1 h。紧接着在5 °C下继续反应3 h以促进TPC接枝到p-CNTs表面。然后分别用DMAC和二氯甲烷对反应产物进行反复洗涤,并在80 °C下干燥处理得到CNTs-TPC。在125 mL的DMAC中添加2.50 g CNTs-TPC超声分散,并加入总质量10.00 g的TMCA和ODA(摩尔比为1:1.02),在5 °C下连续反应10 h,将部分PAI预聚物接枝到CNTs表面。反应产物用二氯甲烷和乙醇的混合溶液(体积比为2:1)洗涤。在80 °C下干燥得到CNTs-PAI预聚物组成的混合产物(CNTs与PAI预聚物的质量比为25:100)。根据上述过程,按照CNTs与PAI预聚物的质量比分别为0:100、8:100、17:100,制备了纯PAI预聚物及另两种混合产物。CNTs-PAI的制备过程如图1所示。

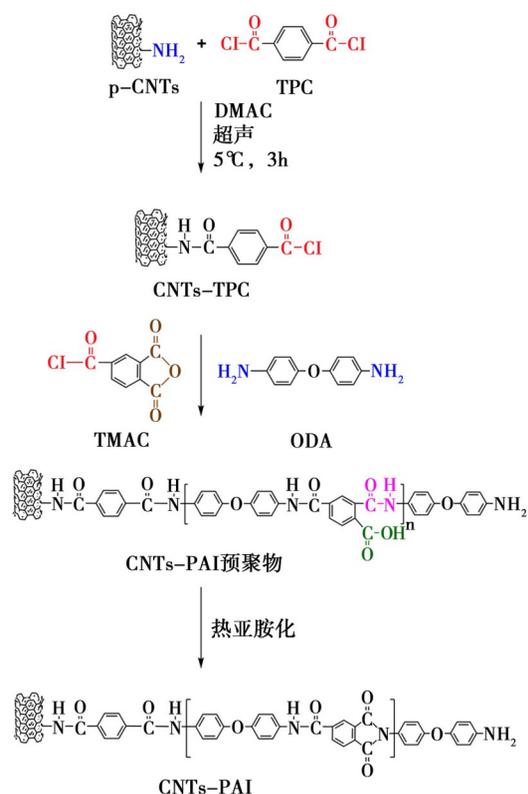


图1 碳纳米管的改性过程和化学结构

Fig. 1 Functionalization process and chemical structure of carbon nanotubes

杂化上浆剂的制备:上述制备PAI预聚物和CNTs-PAI预聚物分别分散在二乙胺的水溶液中,得到了四种不同质量分数的上浆剂,质量分数分别为0.60%、0.65%、0.70%、0.75%。在之前的研究中,当PAI上浆剂的质量分数为0.60%时,CF/PAI复合材料的力学性能最佳^[5],因此,在本文中虽然杂化上浆剂的总质量分数分别为

0.60%、0.65%、0.70%、0.75%，但其中的PAI预聚物质量分数维持0.60%不变。

1.3 碳纤维的上浆过程

在使用前，用索氏抽提的方法将商品化碳纤维表面的原始上浆剂去除干净，得到除浆碳纤维(D-CF)。然后，除浆碳纤维连续通过PAI上浆剂(质量分数为0.60%)或杂化上浆剂(质量分数为0.65%、0.70%、0.75%)，紧接着通过管式炉进行热亚胺化。在热亚胺化过程中，碳纤维表面沉积的PAI预聚物和CNTs-PAI预聚物转变为PAI和CNTs-PAI(图1)。所制备的碳纤维标记为P-CF、H_{0.65}-CF、H_{0.70}-CF、和H_{0.75}-CF。

1.4 CF/PAI复合材料的制备和老化处理

PAI基体树脂粉末溶解在DMF溶液中，PAI质量分数为13%。随后，通过浸渍法制备单向预浸料，并在烘箱中进行干燥。通过热压成型技术在320℃下热压2h制备了CF/PAI单向复合材料(基体树脂质量分数为33%~34%)。然后对CF/PAI复合材料在260℃下进行30d的老化处理。用D-CF、P-CF、H_{0.65}-CF、H_{0.70}-CF和H_{0.75}-CF制备的单向复合材料分别标记为D-CF/PAI、P-CF/PAI、H_{0.65}-CF/PAI、H_{0.70}-CF/PAI和H_{0.75}-CF/PAI。复合材料的制备过程如图2所示。

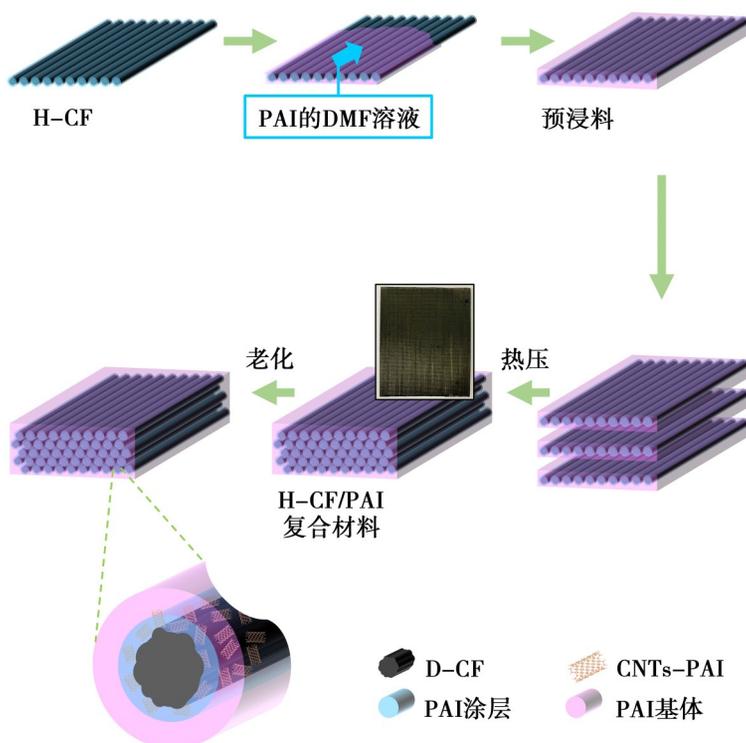


图2 H-CF/PAI复合材料的制备过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the process of the H-CF/PAI composites preparation

1.5 测试与表征

1.5.1 碳纳米管和碳纤维的表征

采用TENSOR27(BRUKER)型傅里叶变换红外仪对改性前后的CNTs进行分析。采用STA449F3(NETZSCH)型热重分析仪对上浆剂的热稳定性进行分析。采用JSM-7001F型扫描电子显微镜(SEM)对碳纤维的表面形貌和复合材料的断裂形貌进行分析。使用Dimension FastScan Bio型原子力显微镜(AFM)对碳纤维的粗糙度进行分析。

1.5.2 微滴脱粘

使用MODEL HM410型界面性能评价装置对CF/PAI复合材料的IFSS进行分析。配制质量分数为10% PAI的DMF溶液，将配制好的溶液滴在碳纤维单丝上，在320℃下热处理2h。然后将得到的试样

进行30d的老化处理。通过公式(1)计算得到IFSS，IFSS是至少20个有效测量值的平均值。

$$\tau_{\text{IFSS}} = \frac{P_m}{\pi dl} \quad (1)$$

式中， P_m 是测试过程中的最大载荷， d 是单根碳纤维的直径， l 是碳纤维的包埋长度。

1.5.3 CF/PAI复合材料的ILSS和界面模量

根据测试标准ASTM D2344，使用AG-10kN型万能试验机对CF/PAI复合材料的ILSS进行分析。测试样品的长度为25mm，宽度为4mm和厚度2mm。通过公式(2)计算得到ILSS。

$$\tau_{\text{IFSS}} = 0.75 \frac{P_m}{bh} \quad (2)$$

式中， P_m 是测试过程中的最大载荷， b 和 h 是试样的宽度和厚度。

采用Hysitron TS 77 Select型纳米压痕仪分析碳纤维、界面区域和基体树脂的模量和硬度。压痕测试过程中的最大深度是100 nm,测试间距是1 μm 。

2 结果和讨论

2.1 杂化上浆剂的化学结构和性能

p-CNTs、CNTs-TPC和CNTs-PAI预聚物的红外光谱(FTIR)如图3所示。在3425和1594 cm^{-1} 处的吸收峰与氨基的N—H拉伸和弯曲模式有关,1119 cm^{-1} 处的吸收峰是由于C—N拉伸^[19-21]。与p-CNTs的光谱图相比,CNTs-TPC的光谱图中出现了新的特征峰,比如1639 cm^{-1} 处的C=O拉伸(酰胺I带)和1550 cm^{-1} 处的N—H弯曲模式(酰胺II带),表明p-CNTs和TPC之间发生了化学反应形成了酰胺键^[22-24]。与CNTs-TPC的光谱图相比,CNTs-PAI预聚物的光谱图在1712 cm^{-1} 出现了新的特征峰,该处的吸收峰隶属于羧基中的C=O拉伸振动^[25]。此外,CNTs-PAI预聚物的光谱图中还有1639 cm^{-1} 处的酰胺I带和1539 cm^{-1} 处的酰胺II带^[26]。结果表明,PAI预聚物通过共价键链接到碳纳米管上。

富含羧基的CNTs-PAI预聚物是一种制备水性杂化上浆剂的最佳选择。为了验证这一假设,将p-CNTs和CNTs-PAI预聚物分别分散在PAI上浆剂中,如图4所示,数码照片显示了两种混合物之间的明显差异。CNTs-PAI预聚物在PAI上浆剂中显示出良好的分散性;相反,许多p-CNTs结块并沉淀到试剂瓶底部,表明p-CNTs在PAI上浆剂中的分散性很差。CNTs-PAI预聚物中的有机部分与PAI上浆剂具有相同的化学结构,通过分子链之间的缠结作用,CNTs-PAI预聚物分散在PAI上浆剂中。

上浆剂的热重(TGA)曲线如图5所示。由于CNTs-PAI含有PAI和碳管耐热性的组分,CNTs-PAI的5%热失重温度为532 $^{\circ}\text{C}$,均高于原始上浆剂(219 $^{\circ}\text{C}$)和PAI上浆剂(473 $^{\circ}\text{C}$)的分解温度。因此,杂化上浆剂在CF/PAI复合材料的制备和老化处理中呈现出优异耐热性。

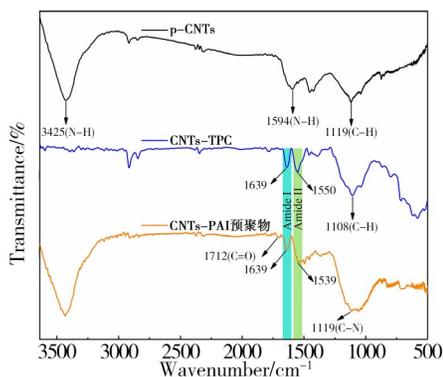


图3 CNTs的FTIR光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of CNTs

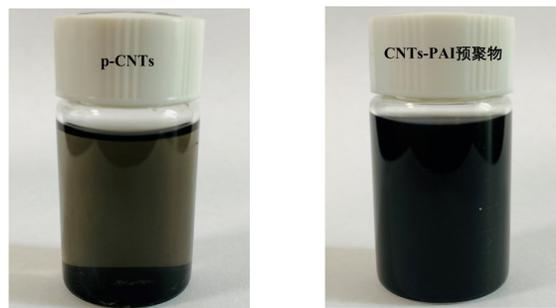


图4 p-CNTs和CNTs-PAI预聚物在PAI上浆剂中的分散性
Fig. 4 The dispersion of p-CNTs and CNTs-PAI prepolymer in PAI sizing

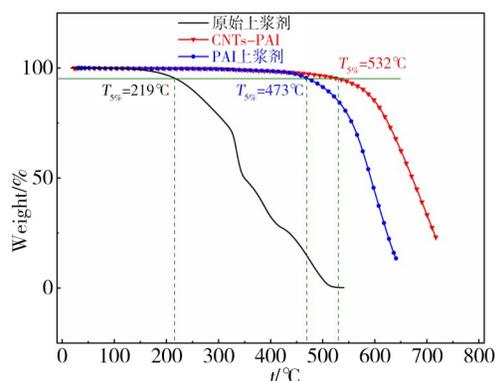
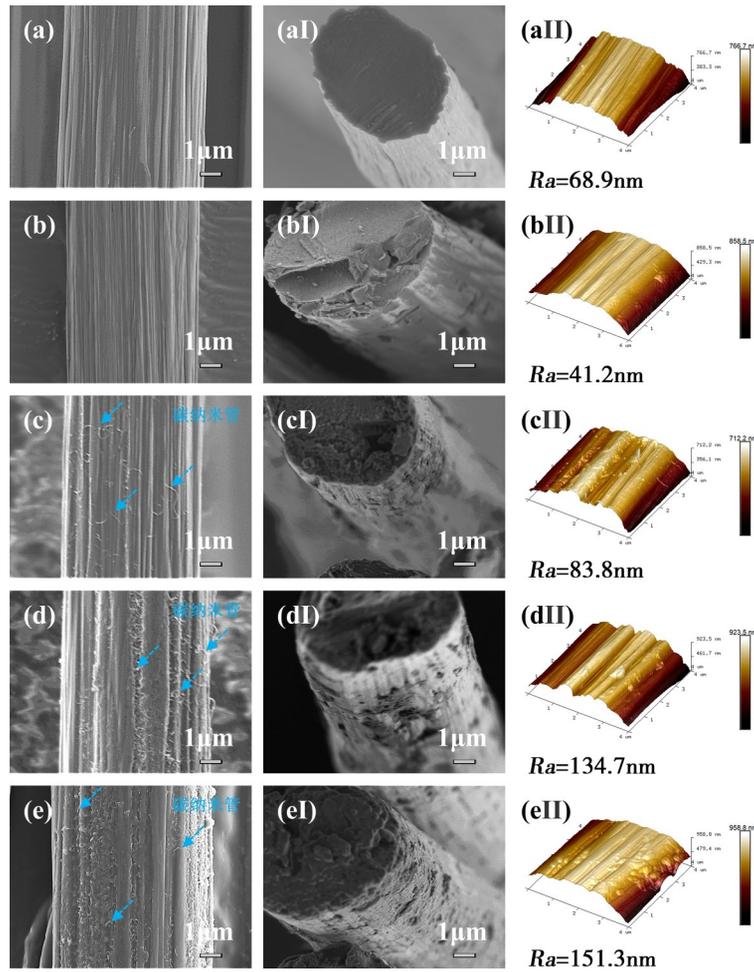


图5 原始上浆剂、PAI上浆剂和CNTs-PAI的热重曲线
Fig. 5 TGA curves of original sizing, PAI sizing, and CNTs-PAI

2.2 碳纤维的表面形貌

图6为除浆碳纤维和上浆碳纤维的SEM图。D-CF表面具有明显的沟槽[图6(a)],未见上浆剂残留,表明通过索氏抽提方法能够有效去除碳纤维表面的原始上浆剂。D-CF经过PAI上浆处理后,由于上浆剂沉积到除浆碳纤维沟槽中,P-CF的沟槽变浅[图6(b)]。D-CF经过不同质量分数的杂化上浆剂处理后,纤维表面可以清楚地观察到碳纳米管[图6(c)~图6(e)中箭头所示]。从碳纤维的横截面图可以观察到上浆剂与碳纤维的结合状态[图6(aI)~图6(eI)]。结果表明,PAI上浆剂和杂化上浆剂均能够与碳纤维表面紧密结合。

采用AFM分析了碳纤维的表面形貌和粗糙度(R_a),如图6所示。AFM图显示了与SEM图相近的趋势。D-CF的碳纤维表面具有较深的纵向沟槽结构[图6(aII)]。P-CF表面附着PAI上浆剂,纵向沟槽变浅, R_a 降低[图6(bII)]。与P-CF相比,经过杂化上浆剂处理后,CNTs-PAI具有较大的刚性和长径比,碳纤维表面呈现出不同尺度的凸起[图6(cII)~图6(eII)],导致 R_a 增加。当杂化上浆剂的质量分数为0.65%、0.70%、0.75%时,碳纤维的 R_a 增加至83.8、134.7、151.3 nm。因此,杂化上浆剂可以显著地提高纤维 R_a ,有利于提高碳纤维与基体树脂之间的机械啮合作用。



注:SEM图:(a)和(aI)为D-CF;(b)和(bI)为P-CF;(c)和(cI)为 $H_{0.65}$ -CF;(d)和(dI)为 $H_{0.70}$ -CF;(e)和(eI)为 $H_{0.75}$ -CF。
AFM图:(aII)为D-CF;(bII)为P-CF;(cII)为 $H_{0.65}$ -CF;(dII)为 $H_{0.70}$ -CF;(eII)为 $H_{0.75}$ -C。

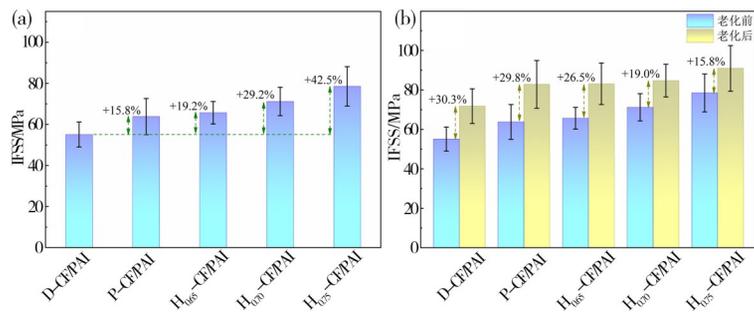
图6 碳纤维的SEM和AFM图

Fig. 6 SEM and AFM images of carbon fiber

2.3 CF/PAI复合材料的IFSS和增强机理

通过微滴脱黏实验,研究了杂化上浆剂对CF/PAI复合材料老化前后的IFSS的影响。CF/PAI复合材料在长期老化前的微观界面性能,如图7(a)所示。P-CF/PAI、 $H_{0.65}$ -CF/PAI、 $H_{0.70}$ -CF/PAI、 $H_{0.75}$ -CF/PAI的IFSS增大至63.8、65.7、71.2、78.5 MPa,与D-CF/PAI相比(55.1 MPa),分别增加了15.8%、19.2%、

29.2%、42.5%。表明杂化上浆剂能够显著提高CF/PAI复合材料的界面结合性能。CF/PAI复合材料在长期老化后的微观界面性能,如图7(b)。与未老化的试样相比,老化后试样的IFSS增加了15.8%~30.3%。老化后IFSS进一步提高,表明杂化上浆剂能够在CF/PAI复合材料中构建耐高温老化的界面相。



注:(a)老化前;(b)老化后。

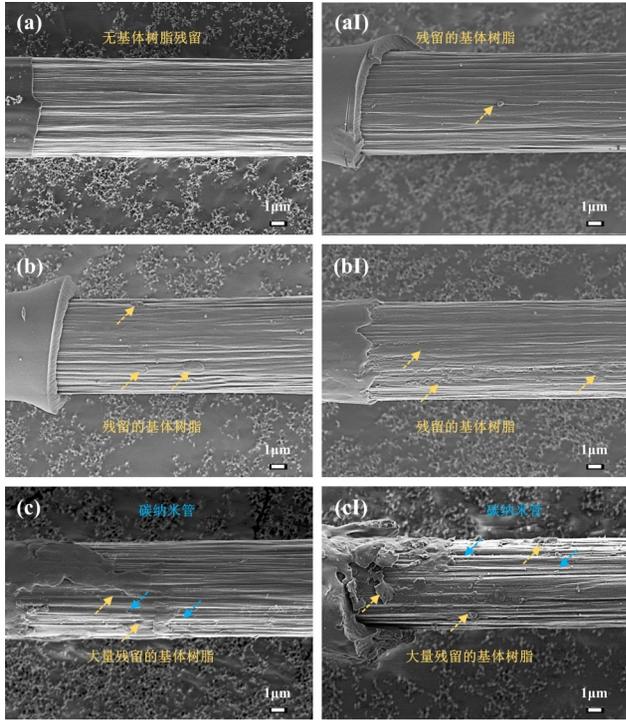
图7 老化处理前后CF/PAI复合材料的IFSS

Fig. 7 IFSS of CF/PAI composites before and after aging treatment

IFSS测试后的碳纤维表面形貌,如图8所示。树脂液珠脱粘后,D-CF表面几乎无基体树脂残留[图8(a)],

这主要是因为PAI基体树脂难以与碳纤维表面的含氧基团发生化学反应,纤维与基体树脂的界面结合力较

弱。老化处理后, D-CF 表面有少量基体树脂残留[图 8(aI)]。由于 PAI 上浆剂可以与碳纤维发生化学反应, 因此, 有较多的基体树脂残留在 P-CF 表面[图 8(b)、图 8(bI)]。在 $H_{0.75}$ -CF 表面可以观察到大量的基体树脂和碳纳米管[图 8(c)、图 8(cI)]。这主要是因为纤维与基体之间存在强大的共价键和机械互锁作用。



注: (a) 和 (aI) 为 D-CF; (b) 和 (bI) 为 P-CF; (c) 和 (cI) 为 $H_{0.75}$ -CF。

图 8 老化前(左列)和老化后(右列)碳纤维的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of debonded surfaces of carbon fiber before (left column) and after (right column) aging

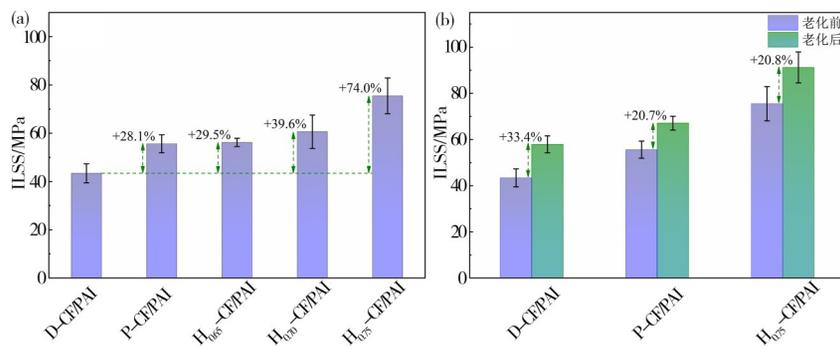
进一步经过 260 °C 长期老化处理后, D-CF、P-CF、 $H_{0.75}$ -CF 表面与未老化的试样相比, 显示更多的基体树脂残留, 该趋势与高温老化前后的 IFSS 增长趋势吻合。

杂化上浆剂能够有效提高复合材料的界面性能及长期抗老化性能的主要原因, 有以下几个方面: (1) 杂化上浆剂中的末端氨基可以与纤维表面的羧基发生化学反应^[5], 因此, 杂化上浆剂能够发挥类似交联剂的作用, 与碳纤维通过化学键合作用紧密结合; (2) 碳纤维经过杂化上浆剂处理后, 表面粗糙度明显增大, 有利于形成更有效的机械互锁作用; (3) 杂化上浆剂中有机部分的化学结构与 PAI 基体树脂相似, 均有酰亚胺、酰胺和芳香环结构, 通过分子链的缠结作用提高了结合强度。

2.4 CF/PAI 复合材料的 ILSS 和增强机理

研究了长期老化处理前后 CF/PAI 复合材料的 ILSS。如图 9(a) 所示, 老化处理前, CF/PAI 复合材料的 ILSS 的变化趋势与 IFSS 相同, 其中, $H_{0.75}$ -CF/PAI 的 ILSS 最大为 75.5 MPa, 与 D-CF/PAI 相比 (43.4 MPa), 提高了 74.0%。ILSS 的增加趋势表明, PAI 上浆剂和杂化上浆剂均能提高复合材料的力学性能, 且杂化上浆剂的增强效果优于 PAI 上浆剂。

老化处理后, CF/PAI 复合材料的力学性能不仅没有降低, 反而进一步增大, 如图 9(b) 所示。与未老化试样相比, D-CF/PAI、P-CF/PAI、 $H_{0.75}$ -CF/PAI 复合材料的 ILSS 分别增大了 33.4%、20.7%、20.8%, 进一步表明, 杂化上浆剂能够在 CF/PAI 复合材料中形成耐高温老化的界面相。



注: (a) 老化处理前; (b) 老化处理后。

图 9 老化处理前后 CF/PAI 复合材料的 ILSS

Fig. 9 ILSS of CF/PAI composites before and after aging treatment

单向碳纤维增强树脂基复合材料的 ILSS 主要取决于界面结合强度、界面模量和基体的力学性能^[27]。为了进一步分析 ILSS 提高的原因, 用纳米压痕仪对 CF/PAI 复合材料中的界面和基体的性能进行了表征。图 10 为碳纤维(①/②/③)、界面(④)和基体树脂(⑤/⑥/⑦)的硬度和模量的测试示意图。

CF/PAI 复合材料经过杂化上浆剂和老化处理后, ILSS 提高的主要原因有以下 3 个方面: (1) 碳纳米管的

引入显著地提高了界面区域的模量和硬度, 能够提高应力传递效率并降低应力集中, 从而有利于提高了复合材料的宏观界面力学性能。如图 11(a) 和 (b) 所示, D-CF/PAI 复合材料界面模量和硬度分别为 17.19 和 1.03 GPa, P-CF/PAI 复合材料界面模量和硬度分别为 21.87 和 2.09 GPa, 而 $H_{0.75}$ -CF/PAI 复合材料界面模量和硬度分别增大至 33.97 和 2.66 GPa; (2) 在老化过程中, PAI 基体树脂发生了部分交联反应, 如图 12 所示,

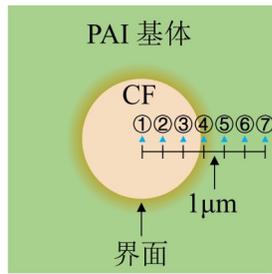


图 10 纳米压痕测试示意图

Fig. 10 The schematic of indentation test

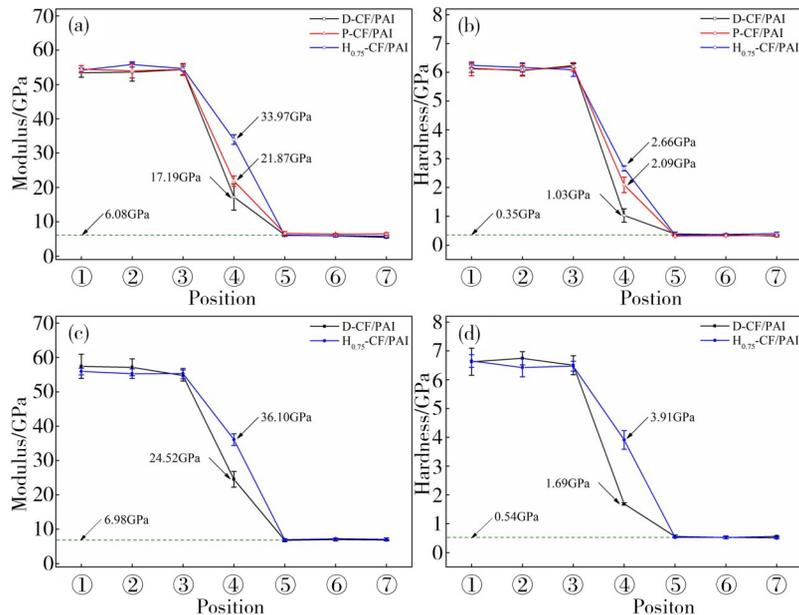


图 11 老化前后 CF/PAI 复合材料的模量和硬度

Fig. 11 The modulus and hardness of CF/PAI composites before and after aging treatment



图 12 基体树脂在添加 LiCl ($w_{LiCl}=5\%$) 的 DMAC 中的溶解性

Fig. 12 The solubility of the matrix resin in DMAC with LiCl

($w_{LiCl}=5\%$)

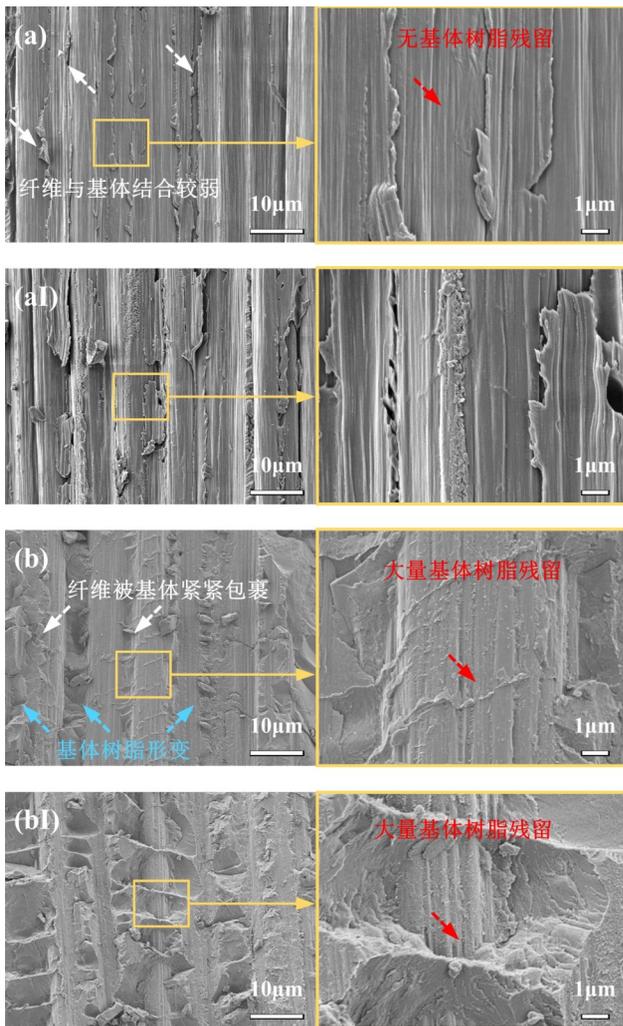
2.5 CF/PAI 复合材料的失效模式

为了研究杂化上浆剂对老化处理前后 CF/PAI 复合材料失效模式的影响,对 ILSS 测试后复合材料的断裂表面形貌进行了分析。D-CF/PAI 复合材料中,碳纤维与基体树脂发生了界面脱粘,可以清楚地观察到裸露的碳纤维表面几乎没有基体树脂残留[图 13(a)]。H_{0.75}-CF/PAI 的断面形貌与 D-CF/PAI 明显不同,对于 H_{0.75}-CF/PAI 复合材料,界面脱粘现象几乎消失,裸露的纤维表面观察到大量的基体树脂,碳纤维被基体紧紧地包裹[图 13(b)]。老化处理后,界面脱粘现象被进一步抑制,如图 13(aI)、图 13(bI)所示。与未老化的试样相比,在每个试样上都能清楚地观察到更多的基体树脂附着

老化后的基体树脂不能全部溶解在添加 LiCl 的 DMAC 中。因此,基体树脂的模量从 6.08 GPa 增大至 6.98 GPa,更大的基体模量有利于提高了复合材料的 ILSS^[5, 28]; (3) 在界面区域,基体树脂可以扩散到上浆剂中,同时上浆剂也可以迁移到基体中,两者发生了相互融合。正因为 PAI 基体树脂模量和硬度的增大,所以界面区域的模量和硬度从 33.97 和 2.66 GPa 增大至 36.10 和 3.91 GPa,如图 11(c)和(d)所示。

在碳纤维上,表明老化后试样的界面性能变得更强。与未老化的试样相比,老化处理后 D-CF/PAI 和 H_{0.75}-CF/PAI 中基体树脂呈现更多的山脊褶皱状。

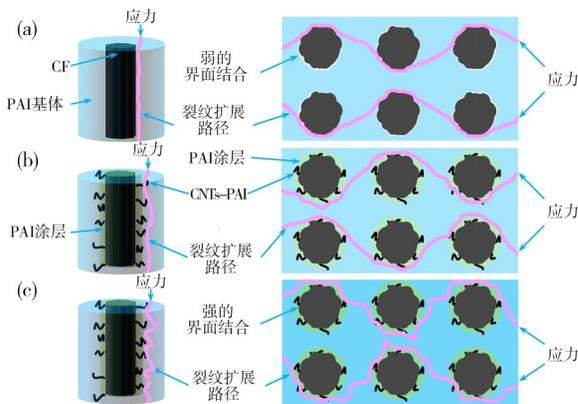
图 14 为 CF/PAI 复合材料的失效机理图。对于 D-CF/PAI 复合材料,由于 D-CF 的较低的极性和化学惰性,界面结合强度非常弱,界面模量也相对较低。在低剪切应力下,裂纹诱发并沿界面扩展,复合材料的破坏模式主要是界面破坏[图 14(a)]。碳纤维经杂化上浆剂处理后,杂化上浆剂中的氨基可以与纤维表面的羧基反应;同时,纤维表面较高的 Ra 提高了碳纤维和基体之间的机械互锁,从而提高了界面结合性能;此外,碳纳米管的引入起到了分散、传递和吸收应力的作用,从而阻止了裂纹在界面处扩展。H_{0.75}-CF/PAI 的失效模式与 D-CF/PAI 不同,表现为内聚破坏[图 14(b)]。老化处理后,除了基体模量增加外,由于基体树脂渗透到上浆剂中,界面处的模量也得到了提高,从而使载荷有效地从 PAI 基体树脂转移到碳纤维上,进一步改善了复合材料的抗分层性。该状态下复合材料仍然呈现内聚破坏,但老化后试样的裂纹扩展更加曲折[图 14(c)]。



注:(a)老化前D-CF/PAI;(a1)老化后D-CF/PAI;(b)老化前H_{0.75}-CF/PAI;(b1)老化后H_{0.75}-CF/PAI。

图 13 CF/PAI复合材料ILSS测试后的SEM图

Fig. 13 SEM images of ILSS failure surface of CF/PAI composites



注:(a)老化前D-CF/PAI,(b)老化前H_{0.75}-CF/PAI,(c)老化后H_{0.75}-CF/PAI

图 14 CF/PAI复合材料的失效机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of failure mechanism for CF/PAI composites

3 结论

采用CNTs-PAI制备了一种杂化上浆剂,显著地提高了CF/PAI复合材料的界面耐热老化性能。当杂

化上浆剂的质量分数为0.75%时,H-CF/PAI热老化处理前的IFSS和ILSS比D-CF/PAI提高了42.5%和74.0%;热老化处理后,H-CF/PAI的IFSS和ILSS进一步提高了15.8%和20.8%。表明杂化上浆剂能够在CF/PAI复合材料中构建的耐高温老化的界面相并影响复合材料的失效模式,对于提高CF/PAI复合材料的长期耐热老化性能具有显著的作用。

参考文献

[1] PULYALINA A, ROSTOVTSSEVA V, MINICH I, et al. Specific structure and properties of composite membranes based on the Torlon® (polyamide-imide)/layered perovskite oxide[J]. Symmetry, 2020, 12(07): 1142.

[2] MUSHTAQ N, WANG Q D, CHEN G F, et al. Synthesis of polyamide-imides with different monomer sequence and effect on transparency and thermal properties[J]. Polymer, 2020, 190: 122218.

[3] GUAN R Q, ZOU F X, LI D, et al. A high-thermal-stability, fully spray coated multilayer thin-film graphene/polyamide-imide nanocomposite strain sensor for acquiring high-frequency ultrasonic waves[J]. Composites Science and Technology, 2022, 227: 109628.

[4] JIANG F, CHEN L, SONG N, et al. Influence of activated carbon fibres with different specific surface areas on the thermal conductive and electrical insulating properties of polyamide-imide composites[J]. High Voltage, 2017, 2(03): 161-166.

[5] ZHOU F, ZHAO Z B, JING D Q, et al. Significantly improving mechanical properties of CF/PAI composites: the influence of interfacial modification coupled with post heat treatment[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 5514-5525.

[6] GABRION X, PLACET V, TRIVAUDEY F, et al. About the thermomechanical behaviour of a carbon fibre reinforced high-temperature thermoplastic composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 95: 386-394.

[7] HAQUE M H, UPADHYAYA P, ROY S, et al. The changes in flexural properties and microstructures of carbon fiber bismaleimide composite after exposure to a high temperature[J]. Composite Structures, 2014, 108: 57-64.

[8] SONG Y S, LI H X, WANG Y M. Ocean electric field tests of carbon fiber electrodes prepared by nitric acid oxidation[J]. Materials Science (Medziagotyra), 2021, 27(01): 96-102.

[9] RIFE J L, KUNG P, HOOPER R J, et al. Structural and mechanical characterization of carbon fibers grown by laser induced chemical vapor deposition at hyperbaric pressures[J]. Carbon, 2020, 162: 95-105.

[10] JI F, LIU C, HU Y B, et al. Chemically grafting carbon nanotubes onto carbon fibers for enhancing interfacial properties of fiber metal laminate[J]. Materials, 2020, 13(17): 3813.

[11] QIN W Z, CHEN C, ZHOU J P, et al. Synergistic

effects of graphene/carbon nanotubes hybrid coating on the interfacial and mechanical properties of fiber composites [J]. *Materials*, 2020, 13(06):1457.

[12] WANG T, ZHAO Y S, MI Z M, et al. Improving the interfacial adhesion of carbon fiber/polyether ether ketone composites by polyimide coating [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(19):5507–5514.

[13] MA Z Y, PU Y C, HUANG Y D, et al. Preparation of self-emulsifying waterborne polyamide-imide sizing for carbon fiber and improvement on mechanical performances of carbon fiber reinforced thermoplastic polymer [J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(09):6560–6570.

[14] YUAN X Y, JIANG J, WEI H W, et al. PAI/MXene sizing-based dual functional coating for carbon fiber/PEEK composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201:108496.

[15] WU D L, HAO Z N, SHENG Y J, et al. Construction of an order carbon fiber/carbon nanotubes hybrid composites by a mild, effective, and green method for highly interface reinforcement [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9:2201360.

[16] HASSAN E A M, YANG L L, ELAGIB T H H, et al. Synergistic effect of hydrogen bonding and $\pi - \pi$ stacking in interface of CF/PEEK composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 171:70–77.

[17] DONG Y, YU T, WANG X J, et al. Improved interfacial shear strength in polyphenylene sulfide/carbon fiber composites via the carboxylic polyphenylene sulfide sizing agent [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 190:108056.

[18] LYU H, JIANG N Y, LI Y Z, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites by hydroxylated PEEK and carbon nanotubes [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145:106364.

[19] LI X J, GUO Y K, CHEN W. Study on the sustained release and in vitro efficacy evaluation of functionalized carbon

nanotubes chitosan thermo-sensitive gel [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(17):5442–5446.

[20] WANG F, WANG J W, LI S Q, et al. Dielectric properties of epoxy composites with modified multiwalled carbon nanotubes [J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 63:101–110.

[21] ZHU S E, WANG L L, CHEN H, et al. Comparative studies on thermal, mechanical, and flame retardant properties of PBT nanocomposites via different oxidation state phosphorus-containing agents modified amino-CNTs [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(02):70.

[22] GHANE N, MAZINANI S, GHAREHAGHAJI A A. Comparing the performance of electrospun and cast nanocomposite film of polyamide-6 reinforced with multi-wall carbon nanotubes [J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2019, 35(01):45–64.

[23] GROMOV A, DITTMER S, SVENSSON J, et al. Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15:3334–3339.

[24] KWEON H Y, UM I C, PARK Y H. Structural and thermal characteristics of *Antheraea pernyi* silk fibroin/chitosan blend film [J]. *Polymer*, 2001, 42(15):6651–6656.

[25] RAMANATHAN T, FISHER F T, RUOFF R S, et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(06):1290–1295.

[26] LI Z, CHENG X D, HE S, et al. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:316–325.

[27] GU A J, LIANG G Z. Novel high performance copper clad laminates based on bismaleimide/aluminium borate whisker hybrid matrix [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(02):1325–1331.

[28] MARGOLIS J M. *Engineering Plastics Handbook* [M]. the United States of America: McGraw-Hill, 2006.