

碳纤维增强热塑性复合材料研究进展

邓海^{1,2,3}, 王超³, 杨京浩⁴, 王利忠³, 王明辉⁴, 李志刚⁴

(1. 中南大学 交通运输工程学院, 长沙 410075; 2. 中南大学 轨道交通安全教育部重点实验室, 长沙 410075; 3. 中车长春轨道客车股份有限公司 国家轨道客车工程研究中心, 长春 130062; 4. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 系统介绍了碳纤维增强热塑性复合材料的研究进展, 包括界面改性 (物理改性和化学改性)、结构设计 (仿生结构、三维编织结构和机械结构) 和成型工艺 (树脂传递模塑成型、自动铺放成型、长纤维增强热塑性树脂成型工艺、热压成型和 3D 打印成型)。最后, 介绍了碳纤维增强热塑性复合材料在运载行业的应用和发展情况, 并对其未来发展情况进行了展望。

关键词: 碳纤维; 热塑性树脂; 界面改性; 结构设计; 成型工艺

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2023)01-0018-13

DOI: 10.13229/j.cnki.jdxbgxb20220600

Research progress of carbon fiber reinforced thermoplastic composites

DENG Hai^{1,2,3}, WANG Chao³, YANG Jing-hao⁴, WANG Li-zhong³, WANG Ming-hui⁴, LI Zhi-gang⁴

(1. Key Laboratory of Traffic Safety on Track, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410075; 2. School of Traffic & Transportation Engineering, Central South University, Changsha 410075, China; 3. National Railway Vehicle Engineering Research Center, CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130062, China; 4. College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: The research progress of carbon fiber-reinforced thermoplastic composites was introduced systematically, including interface modification (physical modification and chemical modification), structural design (biomimetic structure, three-dimensional woven structure and mechanical structure) and molding process (resin transfer molding, automated fiber placement, long fiber reinforced thermoplastics, hot press and 3D printing). Finally, the application and development of carbon fiber reinforced thermoplastic composites was introduced in the transportation industry, and looks forward to the future development.

Key words: carbon fibers; thermoplastic resin; interface modification; structural design; processing technology

收稿日期: 2022-05-18.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFF0304103); 吉林省重大科技专项项目 (20210301004GX).

作者简介: 邓海 (1973-), 男, 教授级高级工程师. 研究方向: 轨道交通, 复合材料应用. E-mail: denghai@cccar.com.cn

通信作者: 李志刚 (1977-), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 工程复合材料与轻量化. E-mail: lzg@jlu.edu.cn

0 前 言

能源危机催生了运载行业对轻量化结构材料的强烈需求。碳纤维(Carbon fiber, CF)作为一种高性能纤维,具有比模量高、强度高、热学性能优异、化学稳定性好等特点,是优异的增强体材料。碳纤维增强热塑性复合材料(Carbon fiber reinforced thermoplastic composites, CFRTP)相较于传统碳纤维增强热固性复合材料(Carbon fiber reinforced thermosetting composites, CFRTC),具有高韧性、成型周期短、加工特性与金属接近等优势,且具有更好的回收适用性和大规模生产能力,是一种性能优越的轻量化结构材料,因此 CFRTP 作为未来最重要的轻量化结构材料受到运载行业的广泛重视^[1-3]。

目前,CFRTP 在应用过程中仍然存在一些亟待解决的关键技术问题:①由于热塑性树脂高黏度的特性,导致 CFRTP 预浸料制备困难、界面结合差;②CF 在基体材料中均匀分布难,需要有效的增强途径;③制造工艺多但缺乏行业规范,导致 CFRTP 产品性能得不到保障。

因此,发展高性能 CFRTP 及其成型加工工艺是当前的研究热点。为了更好地推动 CFRTP 的在各种行业内的规模化应用,本文回顾了 CFRTP 的国内外发展现状,并对其未来的发展进行了展望。

1 碳纤维增强热塑性复合材料界面改性

在多元热塑性 CF 增强复合材料体系中,界面改性是影响材料性能的关键因素之一^[4]。为了保证材料的性能,开发低成本、高效率的界面改性技术十分必要。目前,CFRTP 的界面改性主要有物理处理和化学处理两种方式。

1.1 物理处理

物理处理方法主要是改变 CF 的表面形貌,增加 CF 的表面粗糙度以及比表面积,进而增强 CF 与树脂基体间的机械啮合作用以及浸润性,从而提高复合材料的界面结合性能。物理处理方法主要有:等离子改性处理、纳米粒子增强。

等离子改性处理是通过各种气体对 CF 或聚合物表面进行刻蚀处理,同时伴有分子激活和化学反应,从而使 CF 表面能增加。常用的等离子体是 Ar。Vinodhini 等^[5]使用 Ar 等离子体分别处

理了 CF 和 PAEK 表面:CF 的表面出现凹槽,PAEK 极性官能团如羰基数量增加,所制造的复合材料抗拉强度较未处理时提升了 9.5%。也有学者尝试利用不同的等离子体来处理 CF。Lu 等^[6]依次使用 Ar 和空气等离子体对 CF 和 PEEK 进行处理,相较于未处理样品,处理时间为 1 min+1 min 的样品 ILSS 增加了 41.01%。除了等离子体的种类外,其扫描速率也对复合材料性能有影响。Cho 等^[7]研究了用不同等离子体扫描速率处理 CF 后对 CF/PC 复合材料的影响(见图 1):6 m/min 时,表面粗糙度由 135 nm 增加到 169 nm;2 m/min 时,材料具有最高储能模量;1 m/min 时,会对 CF 表面造成损伤,导致纤维性能和复合性能的整体下降。

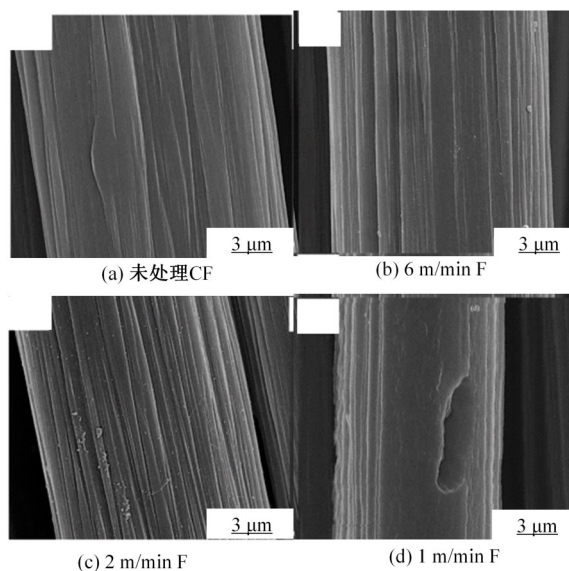


图 1 不同等离子体扫描速率下 CFs 表面的 SEM 图像^[7]
Fig. 1 SEM images of CFs surface with various plasma scan rate^[7]

经过研究,人们发现纳米粒子的加入可以使复合材料的性能得到增强。纳米粒子既可以改性聚合物,也能改性 CF。Irisawa 等^[8]发现碳纳米纤维(CNFs)在 PA6 单体中分散性良好,当 CFRTP 内的 CNFs 的质量分数小于 0.5% 时,可以降低其成型性能;而且 CNFs 能增加 PA6 的分子量,从而提高 CFRTP 的弹性模量。Cheon 等^[9]使用硅烷偶联剂加强 CF 和多臂碳纳米管(MWCNTs)之间的结合性,成功用 MWCNTs 锚定到碳纤维表面,导致 CF 和 PA6 基体之间产生机械和化学互锁,显著提高了 CFRTP 的抗冲击性和 ILSS。Chen 等^[10]利用与 PEEK 具有良好相容性的 PEI 作为粘合剂,成功将氧化石墨烯(GO)添加

进 CFRTP, GO 的存在可以使 CF 与 PEEK 之间保持良好的机械互锁,从而使二者结合能力上升。

1.2 化学处理

化学处理方法主要是优化和设计调控 CF 表面活性化学基团,增加 CF 的化学活性及表面自由能,从而增强 CF 与树脂基体间的化学键合作用及与高性能热塑性树脂间的浸润性,提高复合材料的界面黏结性能。

氧化法是利用氧化剂提高 CF 表面官能团活性的方法^[11],氧化剂的选用是最主要的影响因素。Hu 等^[12]先使用硝酸溶液氧化 CF,将 CF 表面含氧基团转化为羟基,再用硅烷偶联剂对 CF 进行上浆处理,形成了相互交联的硅氧键,之后与 PPS 基体形成互穿聚合物网络,使 CFRTP 性能显著增强。Zhang 等^[13]以质量分数 5% 的碳酸氢铵为电解质对 CF 进行电化学氧化 90 s,之后再 PEI 上浆剂处理 CF。电化学氧化的 CF/PEKK 复合材料的 ILSS 值比未经氧化的材料提高了 78%。研究表明,选用合适的氧化剂对 CFRTP 性能的增强效果相当明显。

增量处理是在 CF 表面形成对纤维相和基体相都有较强相溶性的过渡层,从而能使树脂均匀覆盖在纤维周围。常用的增量处理方法是使用各种上浆剂。一般而言,环氧上浆剂会使 CF 与热塑性基体的界面出现孔隙,从而导致复合材料的性能低,所以现有上浆剂研究一般是先去除 CF 生产厂商预先添加的环氧上浆剂,再使用其他上浆剂。研究者们一直致力于开发适合热塑性树脂的上浆剂。Yi 等^[14]利用湿法制造技术在 CF 表面引入接枝有酯官能团的苯氧基树脂基材料代替传统的环氧树脂上浆剂(见图 2),从而改善 CF 的界面黏附性,同时可以与基体形成化学连接。Kim 等^[15]通过改性乙内酰胺作为上浆剂,相较于传统上浆剂,减少了用量,而且增加了复合材料的机械性能。Yuan 等^[16]合成了一种半脂肪族聚酰亚胺,将其混合制成无机溶液,上浆效果良好并使复合材料的机械性能明显提高。张雪等^[17]采用氨基硅烷偶联剂处理 CF,改性后 CF 表面活性官能团数量和表面粗糙度显著增加,与 PA66 之间的结合强度显著增强。Yamamoto 等^[18]利用聚丙烯 PP 胶体改性的 CF 来制造以 PA6 和 PP 为基体的 CFRTP 复合板材,其弯曲强度随着叠层厚度减小而增加,能够在减少树脂的用量来降低成本的

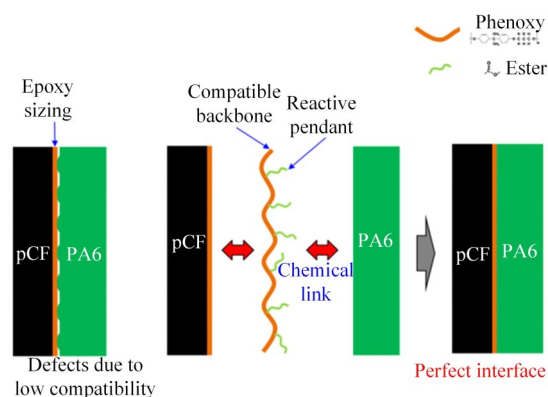


图 2 使用苯氧基反应性树脂改善 pCF 和 PA6 之间的表面的示意图^[14]

Fig. 2 Schematic diagram for improvement of surface between pCF and PA6 with a phenoxy-based reactive resin^[14]

同时制造具有高弯曲强度的 CFRTP。上浆剂操作简单,处理效果明显,是非常适合工业化生产的表面处理方法。

2 碳纤维增强热塑性复合材料结构设计

CFRTP 的性能不仅取决于材料的性能,还取决于材料的多种结构因素。对于高铁、汽车来说,CFRTP 减重效果明显,是一种高性能的轻量化结构材料。微结构材料作为一种机械超材料,开发带有微结构的 CFRTP,是实现兼顾轻量化和高强度的有效手段之一。微结构包括仿生结构、三维编织结构、机械结构等多种结构形式,是碳纤维复合材料的一个重要研究和 directions。

2.1 仿生结构

自然界存在着很多性能优良的自然结构,如啄木鸟的头骨结构抗冲击性能好,鸟类羽轴结构抗弯曲强度高,蜂窝结构的材料利用率高等。通过在复合材料中添加仿生结构,能够极大改善材料的性能。由于千万年的进化,生物体的材料利用率远大于目前的很多人工结构,所以通过仿生可以节省大量材料,有利于成本的降低。

Liang 等^[19]以鹰羽羽毛轻质高强为灵感,成功 3D 打印出具有羽纤枝结构的仿生 PLA 基 CFRTP,表现出较高的冲击抗性。Han 等^[20]通过仿生螳螂虾螯棒制造了螺旋结构的 CF 夹芯蜂窝结构,其抗冲击能力和抗弯曲能力大大提升(见图 3)。Qiu 等^[21]受蕨草的启发,引入氧化石墨烯(GO)到 CF 表面以构建倒钩结构。该结构可以

实现 CF 和基体之间的机械互锁,不仅可以有效地增强界面性能,而且可以偏转界面裂纹扩展的方向。仿生结构既可以运用在面层,也可以应用在内芯,其设计非常灵活。近年来,雾凇结构新型超轻质复合材料被提出,其受到雾凇启发,采用纳米化和多孔化,研制出了一系列低密度复合材料,成功制备出了大尺寸结构件,比传统隔热材料减重 20% 以上,并在长征五号 B 运载火箭发射的飞船上得到了成功应用。

仿生结构目前的成功应用主要是蜂窝结构,其他形式还较为少见,多半停留在实验室阶段,因此其发展潜力巨大。

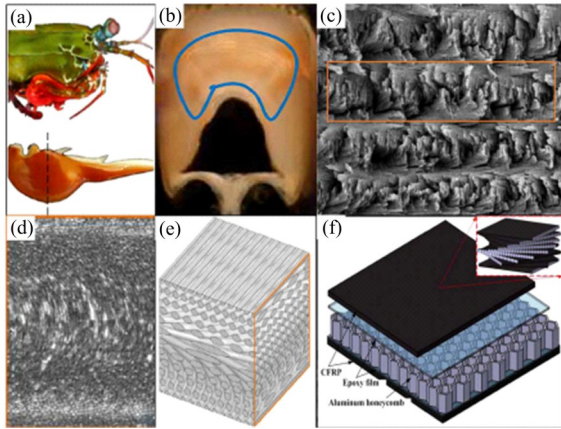


图 3 螳螂虾螯棒及其结构示意图^[20]

Fig. 3 Schematic diagram of dactyl club of mantis shrimp^[20]

2.2 三维编织结构

三维编织 CF 复合材料以三维整体织物为增强体,以高性能聚合物为基体,经先进的加工工艺复合而成。三维编织可操作性强,可以根据需求和材料的特性设计结构,与碳纤维复合材料的设计理念十分相符(见图 4)。

Loh 等^[23]利用 Z-PIN 技术,通过采用径向编织法将连续的 EMAA 长丝集成到 CF 层中(见图 5),材料在贯穿厚度方向上使用 Z 向增强,使复合材料的韧性提升了 425%,并能够修复分层损伤。许小海^[24]通过三维编织工艺制造出 CF/PEEK,其在特定 CF 体积含量范围内具有良好的力学性能和摩擦磨损性能,有望应用在高速列车转向架等领域。

疲劳寿命长、抗断裂性能优异以及材料浪费少,这些优点使三维编织技术成为制造 CFRTP 的热门方式。

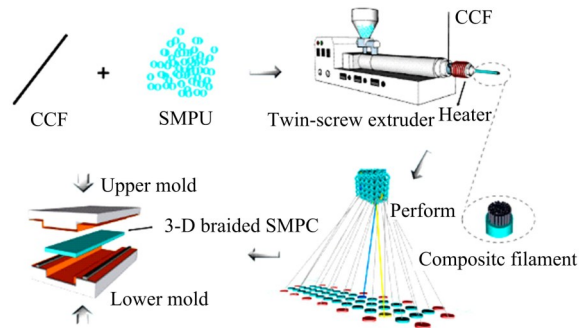


图 4 三维编织技术^[22]

Fig. 4 3D weaving technology^[22]

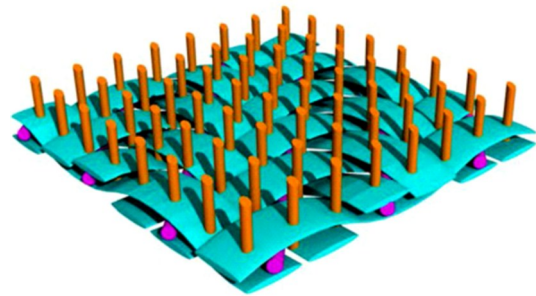


图 5 碳纤维与热塑性长丝 Z 向针刺^[23]

Fig. 5 Carbon and thermoplastic fabric-Z-pinned^[23]

2.3 机械结构

相较于层合结构,夹芯结构对于轻量化而言更有优势。为不降低材料性能,许多学者致力于开发不同芯层结构来增强 CFRTP 的性能。

Zhang 等^[25]使用 CF/PA6 复合材料设计了一种圆顶结构,如图 6 所示,并用其作为夹芯来制造 CFRTP 夹芯板。与传统夹芯板相比,其制备的 CFRTP 夹芯板具有更高的比抗弯刚度、更高的生产效率和更好的成形性。

Hu 等^[26,27]制造了 CF/PEEK 复合材料桁架芯,如图 7 所示,采用原位热压连接技术将其与面板夹芯连接,其 ILSS 是传统粘结剂法制造复合材料的 2.4 倍,并通过 ABAQUS/Explicit 软件研究了低速冲击和内芯堆叠顺序对复合材料的影响,验证了位热压连接强度高和最佳堆叠顺序为 $\pm 45^\circ$ 。Grünwald 等^[28]详细研究了面板温度和内芯压实程度对 PEEK 基 CFRTP 的性能影响,发现面板温度为 300°C ,芯层压实 2 mm 是最佳成型条件。

机械结构主要依赖软件模拟和有限元分析来设计和优化,但是目前尚未有一套完整的设计准则,这也是目前主要研究方向之一。

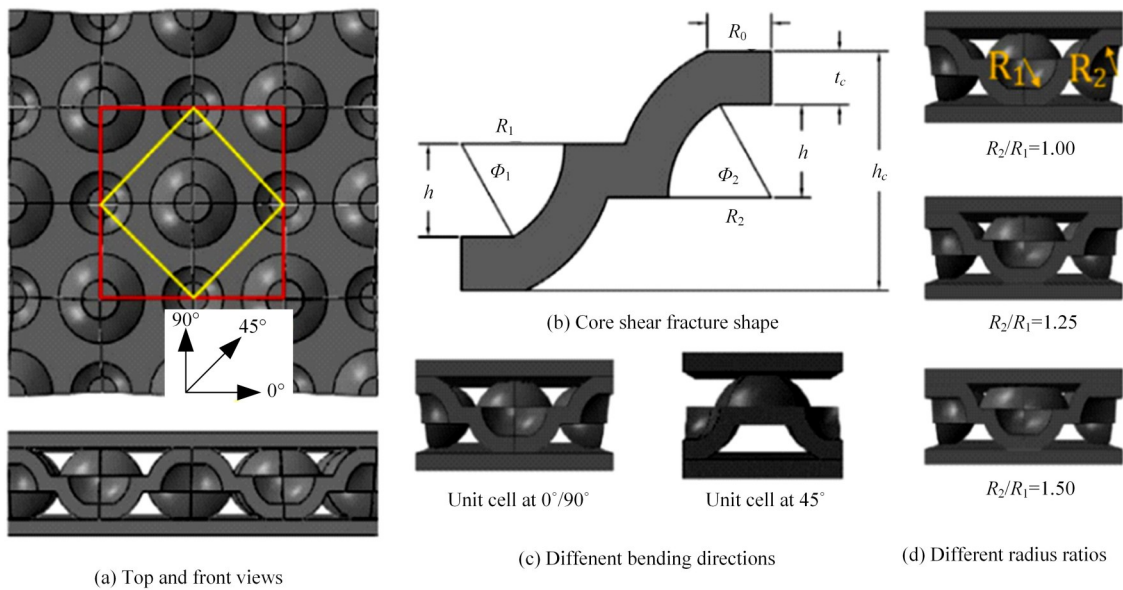


图 6 圆顶内芯夹芯板^[25]
Fig. 6 Sandwich sheet with truncated dome core^[25]

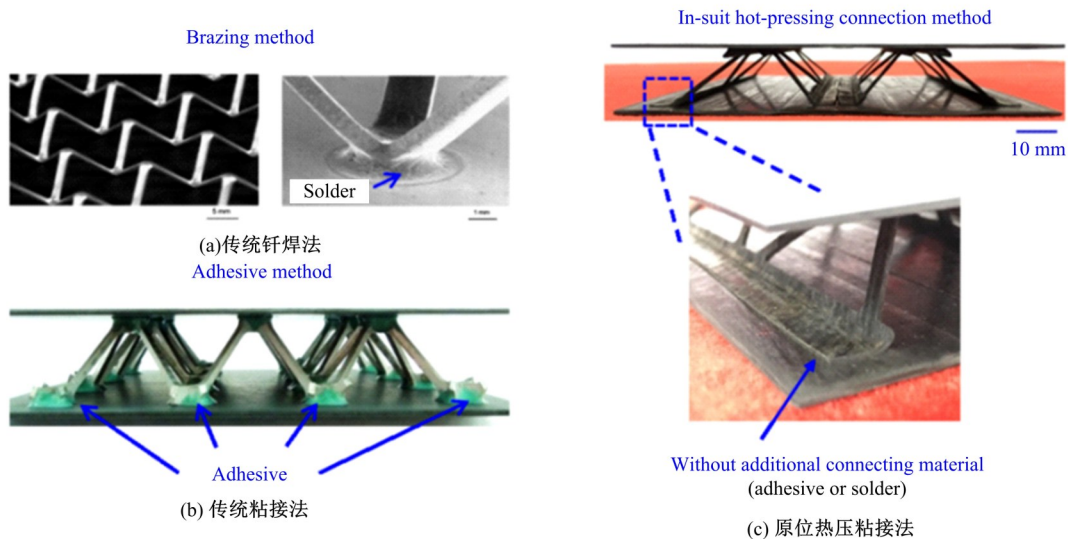


图 7 不同的表层和内芯连接方法^[26]

Fig. 7 Different methods for the connection between panel and truss core^[26]

3 碳纤维增强热塑性复合材料的制备工艺

目前,CFRTP的制备工艺主要有树脂传递模塑成型、纤维自动铺放成型、长纤维增强热塑性树脂成型工艺、热压成型、3D打印成型等。

3.1 树脂传递模塑成型

如图 8 所示,树脂传递模塑成型(Resin transfer molding, RTM)是在压力或真空或两者共同的作用下将经过处理(如添加催化剂和活化剂)的液态树脂注射进含有纤维预制体的模腔,树脂在流动充模的过程中完成对增强材料预成型体的浸

润在充满模腔的同时浸渍纤维并最终固化成型^[29-33]。Choi等^[34]使用响应面优化算法(RSM)改变RTM的成型条件:通过改变树脂注射速度,活化剂和催化剂的质量比,CFRTP的拉伸强度从300 MPa提高至497 MPa,聚合物转化率从89%提高至99%。通过分析发现,活化剂和催化剂的质量比对CFRTP的拉伸强度和聚合物转化率的影响大于树脂注射速度,因此RTM的成型质量对活化剂和催化剂的要求很高。Kim等^[35]发现在RTM工艺中,将纳米颗粒添加到PA6中作为树脂增强剂,能够降低凝固时间,并提高结晶率

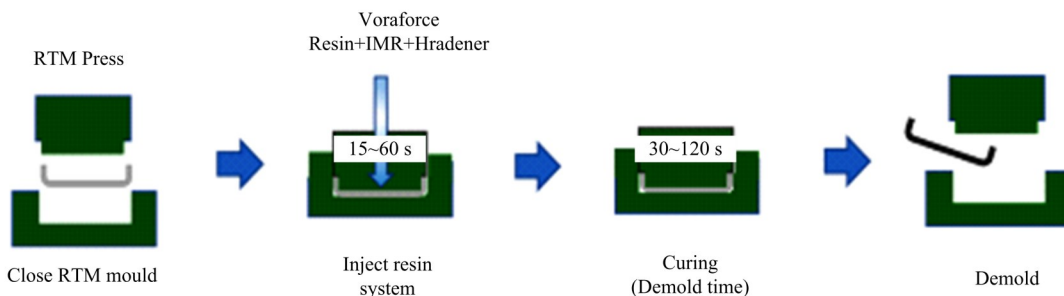


图 8 RTM 成型工艺^[36]

Fig. 8 RTM molding process^[36]

来加速反应,同时结合了等离子体处理纤维,使总工艺周期缩短了两倍以上,其各项机械性能也有不同程度的增加。

RTM 技术可以成型带有夹芯和预制件的大型产品,其制造产品的孔隙率和机械性能都十分优异;但是 RTM 难以成型形状复杂的零件。

3.2 自动铺放成型

自动铺放技术 (Automated fiber placement, AFP) 是通过控制纤维牵引方向,从而设计纤维取向以制造高性能产品 (见图 9)^[37,38]。利用较宽的单向碳纤维带来铺设简单、平坦的复合结构叫做自动铺带技术 (Automated tape laying, ATL)。

Sebaey 等^[39]对比了使用热压罐技术制造的

航空级材料 IM7/8552 热固性复合材料和用纤维铺放技术制造的 IM7/PEEK 和 AS4/PA12 热塑性复合材料,发现使用传统热固性材料制造法 (热压罐) 能够降低材料的孔隙率,但是 AFP 制造的材料则具有较少的纤维位错和更好的纤维分布。Chen 等^[40]通过激光辅助 AFP 制造了 CF/PPS 复合材料,发现孔隙率是影响复合材料性能的主要因素。通过对 CF/PPS 进行热压罐处理,能够将孔隙率从大于 3% 降低至小于 1%,从而达到航空级要求。Jin 等^[41]在 CF/PEEK 中添加 Buckypaper (BP, 碳纳米管制成的二维材料),用以解决 AFP 造成的树脂富集问题,使 CF/PEEK 的剪切强度最高增强了 22.6%。

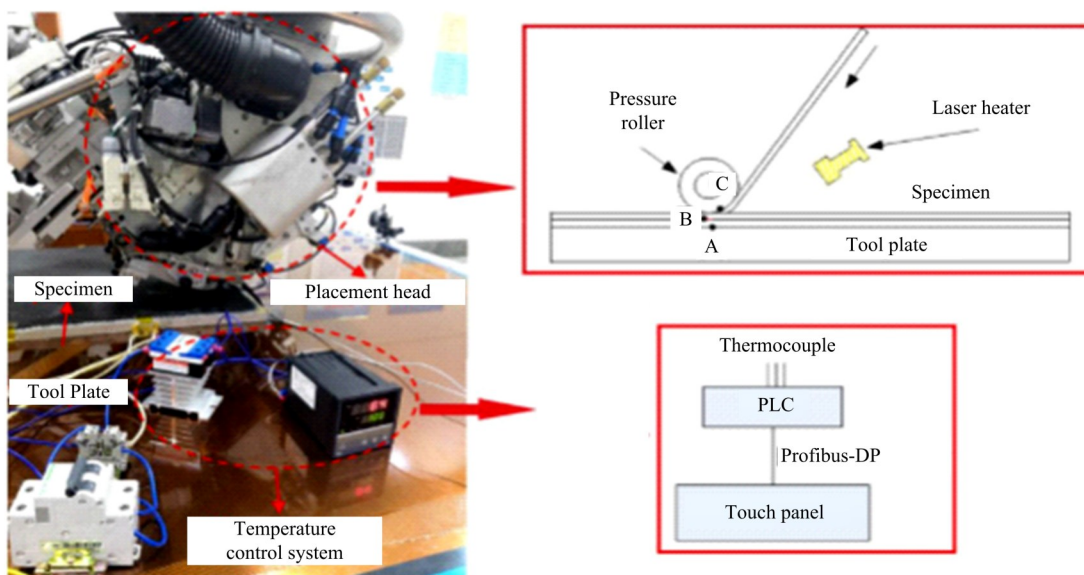


图 9 自动铺放技术^[40]

Fig. 9 Automated fiber placement^[40]

AFP 可以实现 CFRTP 逐层固结,可以生产形状复杂的结构,在加工制造各种零部件、提高生产率方面具有巨大的优势。AFP 的技术缺点主

要是其制品孔隙率过高,从而导致材料的性能降低;通过结合一些能够降低孔隙率的工艺,能够综合生产效率和质量。

3.3 长纤维增强热塑性树脂成型工艺

长纤维增强热塑性树脂(Long fiber reinforced thermoplastics, LFT)成型工艺是先将树脂颗粒在真空环境下加热到指定温度,与连续CF通过双螺杆系统剪切与混合作用,获得熔融CFRTP,再通过喷嘴等部位将CFRTP进行注塑、模压后,进行冷却固化(见图10)。

Bondy 等^[42]研究了LFT技术制造的CF/PA66复合材料的拉伸疲劳特性,0°纤维取向样品进行10⁶次循环的峰值应力为105 MPa,45°的试样在10⁶次循环时的峰值应力为72 MPa;并测

试了以CF/PA66为主要材料的轻质汽车座椅靠背在低速冲击载荷下的刚度,其比准静态载荷高了550%^[43]。Lin 等^[44]利用LFT技术将CF与热塑性聚氨酯(TPU)共混物结合制造了复合CF,并将复合CF与PET制成CF编织物,其电磁屏蔽效率达到了28.35 dB。

LFT可以任意比例使用聚合物/纤维/添加剂组合,以完全分散和浸渍纤维,实现设备制备与产品制造一体化成型,其广泛用于汽车轻量化应用领域;然而其成本较高,并且需要高技术人员来设计好合理的成型参数。

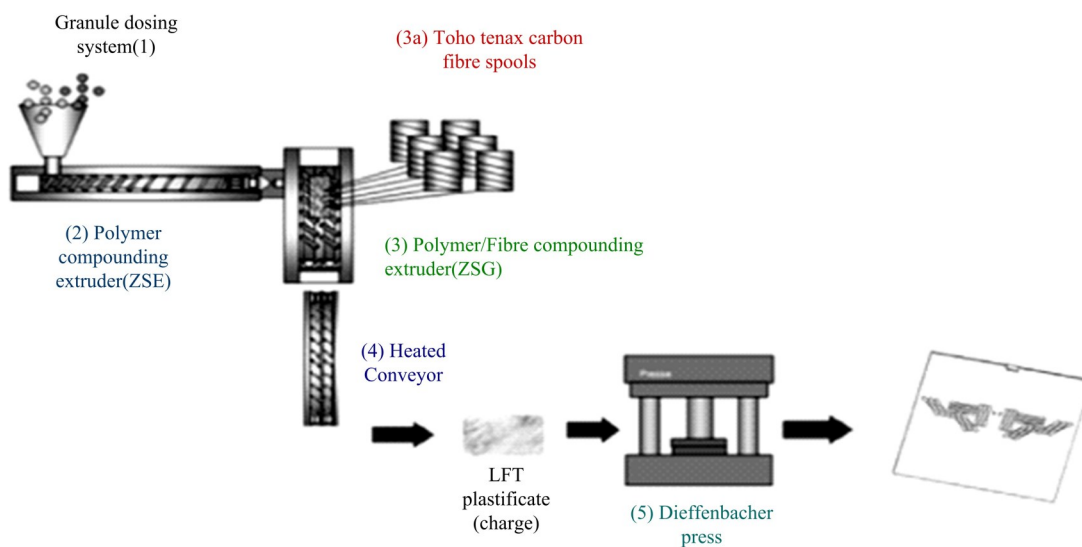


图 10 LFT 成型工艺示意图^[42]
Fig. 10 Schematic diagram of LFT process^[42]

3.4 热压成型

3.4.1 模压成型

模压成型(Compression molding, CM)是把模具型腔加热到一定温度后,合模对树脂施加压力,使之熔融成为粘流态而充满模腔成型(见图11)。模压成型既可以是单独的成型工艺,也能够与其他工艺相结合形成复合成型工艺。

模压成型常用的预浸料有块状(Bulk molding compounds, BMC)和片状(Sheet molding compounds, SMC),因此也有BMC法和SMC法之分。Wan 等^[45]对比了用BMC法和SMC法制造的CFRTP,发现后者的性能更加稳定和优越。预浸料模压法(PCM)是先将用冲压方法制成一定的形状的预浸料置于模具中,在一定的温度下加压固化为复合材料制品。日本丰田公司混合

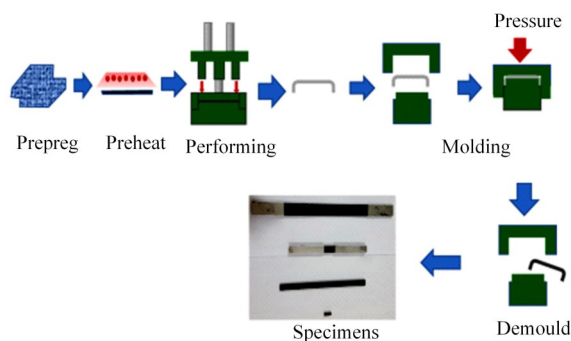


图 11 模压成型工艺^[36]
Fig. 11 Compression molding process^[36]

PCM与BMC法制造了汽车尾门内板,其工艺结合了BMC成型能力高、产品整理好和PCM的成型速度快的特点,大大降低了生产成本。Wan 等^[46]发现相对于高压模压(10 MPa),低压模压(3

MPa)对CF/PA6复合材料的浸渍效果差,导致其ILSS和ILTS(层间抗拉强度)较低。Barnett等^[47]发现随着压力增加,PPS树脂浸渍CF所需时间会减少,但相较于4.2 MPa的成型压力会产生较低的孔隙量和均匀的纤维体积分数(见图12)。本课题组采用大丝束CF编织物作为增强面层,麻纤维热塑性复合毡材为芯层,混杂铺层制备预制体,通过纤维混杂增强碳纤维与基体的结合能力,并弥补天然纤维的低机械性能,其强度高于纯麻纤维制造的板材。Song等^[48]使用Mold-

ex3D软件模拟了CFRTP的模压过程,并通过CAE黏弹性结构分析预测了模压成型过程中的翘曲行为,其模拟和实际制品的杨氏模量误差在8%以内。

模压成型成本低,制品孔隙率较低,也可以生产具有复杂结构的产品,但是其产品精度较低,也需要找到合适的加工参数。模压成型是一种非常合适CFRTP成型的工艺,研究人员在实验室中通过调整模压参数和改进工艺流程,能够制造出高性能的CFRTP材料。

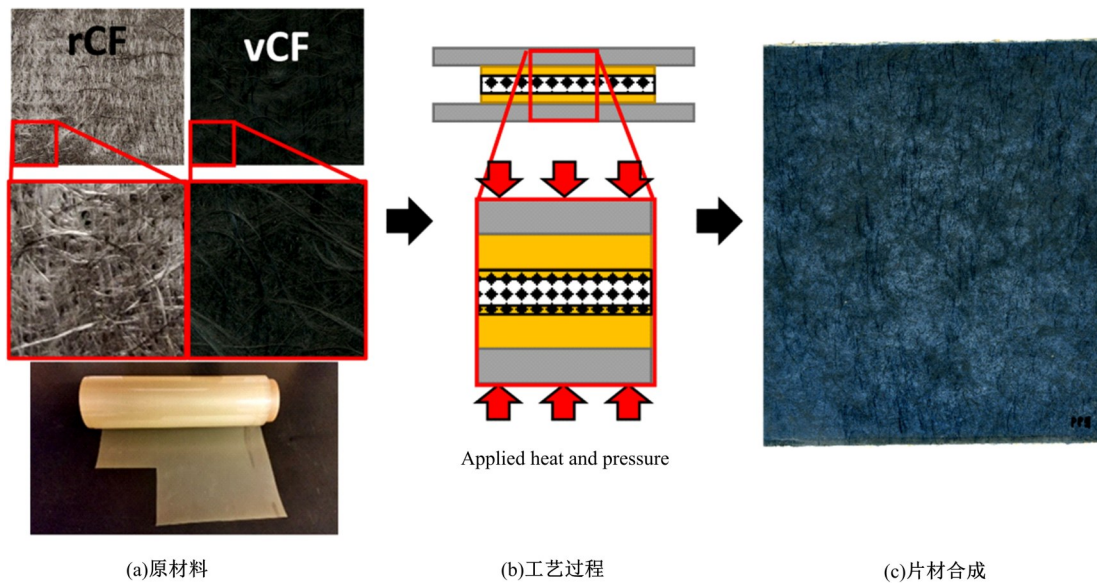


图 12 层合板制造工艺^[47]

Fig. 12 Organosheet manufacturing process^[47]

3.4.2 快速冲压成型

快速冲压成型(Rapid stamping forming, RSF)是将复合材料预制体加热,送往模具中,压机进行快速合模与加压使材料成型为模具的形状,固化后脱模,最后进行各种表面处理。

Yin等^[49]用裁剪CF和模具加热-CF织物和树脂堆叠-加热-冲压成型一步法形成具有复杂双曲率的飞机翼尖,复合材料层压毛坯的厚度由1.3 mm降至1.0 mm只花了12 min,相较于传统手工铺层技术,热压法的效率高、周期短,能够适应CFRTP部件的大批量低成本制造。快速冲压成型相较于模压成型,其成型速度更快,但需要大吨位压机,成本较高。

3.5 3D打印成型

3D打印(3D printing),也叫做增材制造(Additive manufacturing, AM),是近年来的新兴制造技术。目前,热塑性聚合物由于其相对较低的成

本以及较低的熔融温度而成为3D打印工艺最常用的原料之一^[50,51]。

现有CFRTP的3D打印工艺主要包括选区激光烧结(SLS)、熔融沉积成形(FDM)^[52]。SLS工艺是先将短切CF与热塑性树脂粉末混合制备成粉末,再按照路径采用激光烧结粉末,逐层累加实现零件的制造。FDM工艺用打印头加热熔融树脂丝材,再按照路径挤出堆积成型单层轮廓,最终层层累加成零件。

Ning等^[53]用CF粉和ABS颗粒混合制造了CFRTP长丝用于FDM打印,当CF质量分数为5%和7.5%时,试件的抗拉强度和杨氏模量分别提高了22.5%和30.5%。Kumar等^[54]结合3D打印和模压技术制造的CF/ABS复合材料相较于传统模压成型复合材料(见图13),具有更加统一的纤维取向和更低的孔隙率,从而使CFRTP的整体性能都得到提升。Ye等^[55]针对聚酰亚胺

(TPI)的高黏性改进了3D打印设备,在加热设备中放置一根出口保持在喷嘴出口前端3 mm处的同心管,CF从同心管中穿过后与TPI接触。此法减少TPI与CF的接触长度和接触时间,降低了CF的进给阻力,提高了3D打印样品的碳纤维含量和3D打印成功率。此方法产品的拉伸强度比未改进产品高158%,能够推动3D打印CFRTP在工业领域的应用。李志刚等^[56]利用编织技术和3D打印结合,采用短纤维增强热塑性树

脂基复合材料为基体,连续纤维编织体为支撑骨架,通过加热把基体材料热熔注入支撑骨架内,并辅助针刺Z向增强,实现新型纤维增强复合材料3D打印成型。该技术有效增加了连续纤维复合材料的纤维含量,将纺织行业的编织和针刺工艺与3D打印技术相结合,并且通过对连续纤维编织体进行预处理加强了其与热塑性树脂的结合力,同时Z向针刺使纤维也对层间结合力有增强作用,能够显著提升复合材料结构的强度。

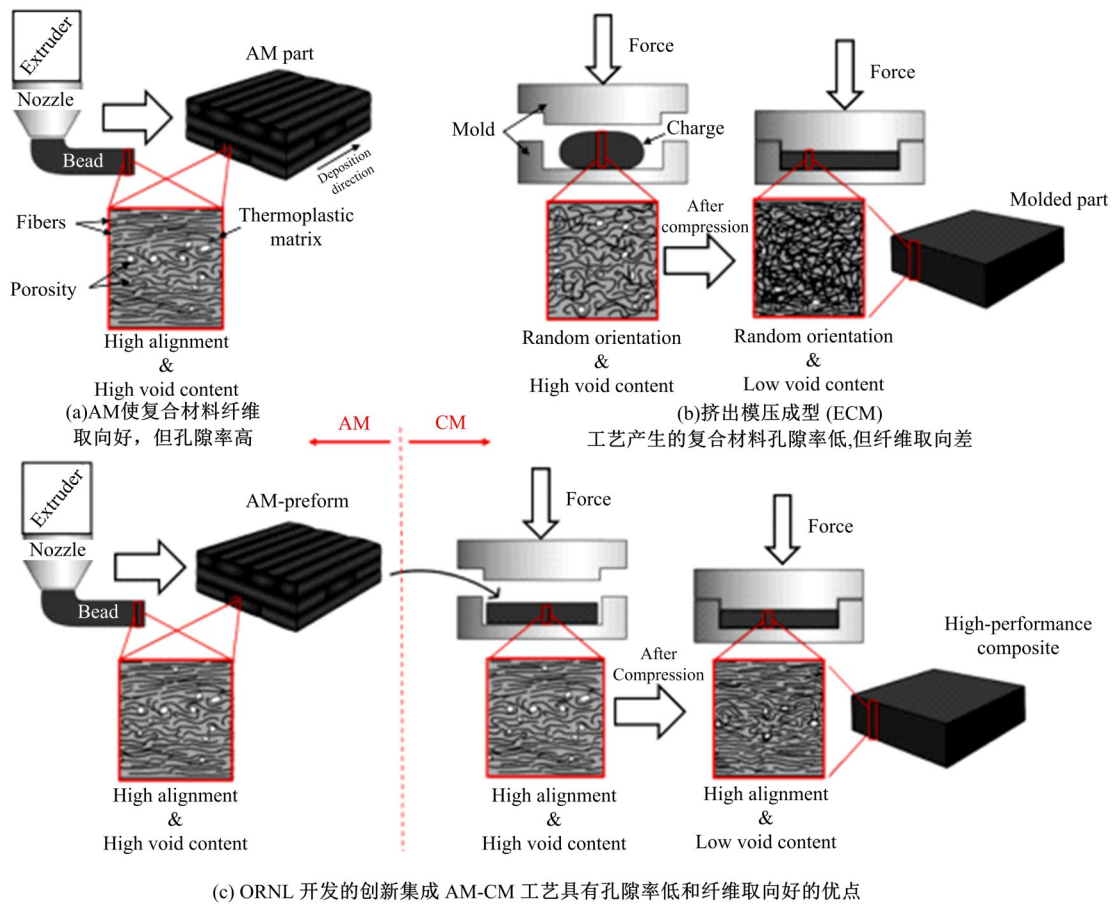


图 13 AM 预成型件制造高性能模制复合材料的示意图^[54]

Fig. 13 Schematic showing the concept for manufacturing high-performance molded composites using AM preforms with controlled microstructure^[54]

4 碳纤维增强热塑性复合材料的应用

目前,CFRTP不仅在航空航天、风力发电等领域蓬勃发展,在轨道交通和汽车轻量化领域也具有广泛的应用前景,如果CFRTP能够在汽车上使用,则整车的质量可减轻30%左右(见图14)^[57-60],但这也对CFRTP的成本和性能有了更高的要求。

CFRTP不仅可使轨道列车车体轻量化,还可以改进高速运行性能、降低能耗、减轻环境污染、增强安全性。当前,CFRTP在轨道车辆领域的应用趋势:从车箱内饰、车内设备等非承载结构零件向车体、构架等承载构件扩展;从裙板、导流罩等零部件向顶盖、司机室、整车车体等结构件扩展。巴斯夫推出的工程塑料 Ultrason® E0510 C2TR 聚醚砜(PESU),其卓越的耐摩擦性能、耐油性和结构稳定性,以及宽耐温范围,适用于制造

- measurement for carbon fiber-reinforced thermoplastic composites using carbonization-in-nitrogen method [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018, 31(1): 79-90.
- [4] Alshammari B A, Alsuhybani M S, Almushaikeh A M, et al. Comprehensive review of the properties and modifications of carbon fiber-reinforced thermoplastic composites[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(15):2474.
- [5] Vinodhini J, Sudheendra K, Balachandran M, et al. Influence of argon plasma treatment on carbon fibre reinforced high performance thermoplastic composite [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 33(3): 285-294.
- [6] Lu C, Qiu S, Lu X, et al. Enhancing the interfacial strength of carbon fiber/poly(ether ether ketone) hybrid composites by plasma treatments[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(5):753.
- [7] Cho B G, Hwang S H, Park M, et al. The effects of plasma surface treatment on the mechanical properties of polycarbonate/carbon nanotube/carbon fiber composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 160: 436-445.
- [8] Irisawa T, Shibata M, Yamamoto T, et al. Effects of carbon nanofibers on carbon fiber reinforced thermoplastics made with in situ polymerizable polyamide 6 [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: No. 106051.
- [9] Cheon J, Kim M. Impact resistance and interlaminar shear strength enhancement of carbon fiber reinforced thermoplastic composites by introducing MWCNT-anchored carbon fiber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 217: 108872.
- [10] Chen J, Wang K, Zhao Y. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 175-186.
- [11] Liu L, Jia C, He J, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 121: 56-72.
- [12] Hu J, Li F, Wang B, et al. A two-step combination strategy for significantly enhancing the interfacial adhesion of CF/PPS composites: the liquid-phase oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191: No. 107966.
- [13] Zhang M, Qian X, Ma K, et al. Enhanced interfacial properties of high-modulus carbon fiber reinforced pekk composites by a two-step surface treatment: electrochemical oxidation followed by thermoplastic sizing [J]. *Applied Composite Materials*, 2022, 29: 745-764.
- [14] Yi J, Lee W, Seong D, et al. Effect of phenoxy-based coating resin for reinforcing pitch carbon fibers on the interlaminar shear strength of PA6 composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 212-219.
- [15] Kim S, Park T, Um M, et al. Effect of caprolactam modified phenoxy-based sizing material on reactive process of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyamide-6 [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 139: No. 106104.
- [16] Yuan C, Li D, Yuan X, et al. Preparation of semi-aliphatic polyimide for organic-solvent-free sizing agent in CF/PEEK composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201: No. 108490.
- [17] 张雪, 刘媛, 杨斌, 等. 碳纤维表面改性对复合材料性能的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(4): 444-449.
Zhang Xue, Liu Yuan, Yang Bin, et al. Effect of carbon fiber surface modification on properties of composites[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(4): 444-449.
- [18] Yamamoto T, Ota Y. Creating a laminated carbon fiber-reinforced thermoplastic using polypropylene and nylon with a polypropylene colloid[J]. *Composite Structures*, 2021, 255: No. 113038.
- [19] Liang Y H, Liu C, Zhao Q, et al. Bionic design and 3D printing of continuous carbon fiber-reinforced polylactic acid composite with barbicel structure of eagle-owl feather[J]. *Materials*, 2021, 14(13):3618.
- [20] Han Q G, Qin H L, Liu Z H, et al. Experimental investigation on impact and bending properties of a novel dactyl-inspired sandwich honeycomb with carbon fiber[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 253: No. 119161.
- [21] Qiu B W, Ni L, Zhang X Q, et al. Bio-inspired barb structure designed on the surface of carbon fibers to enhance the interfacial properties of composites in multiple scales[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(15): 5769-5779.
- [22] Qi Y, Gu B, Sun B, et al. Full-field strain and temperature evolution of electroactive three-dimensional braided thermoplastic shape memory composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 219: No. 109250.
- [23] Loh T W, Ladani R B, Ravindran A, et al. Z-pinned composites with combined delamination toughness and delamination self-repair properties[J]. *Com-*

- posites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 149: No. 106566.
- [24] 许小海. 三维编织碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的制备及性能研究[D]. 天津:天津大学材料科学与工程学院, 2012.
- Xu Xiao-hai. Study on preparation and properties of 3-D braided carbon fiber reinforced polyether-etherketone composites[D]. Tianjin: School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, 2012.
- [25] Zhang J, Yanagimoto J. Design and fabrication of formable CFRTP core sandwich sheets[J]. CIRP Annals, 2019, 68(1): 281-284.
- [26] Hu J, Liu A, Zhu S, et al. Novel panel-core connection process and impact behaviors of CF/PEEK thermoplastic composite sandwich structures with truss cores[J]. Composite Structures, 2020, 251: No. 112659.
- [27] Hu J, Zhu S, Wang B, et al. Fabrication and compression properties of continuous carbon fiber reinforced polyether ether ketone thermoplastic composite sandwich structures with lattice cores [J]. Journal of Sandwich Structures & Materials, 2020, 23(6): 2422-2442.
- [28] Grünwald J, Parlevliet P P, Matschinski A, et al. Mechanical performance of CF/PEEK-PEI foam core sandwich structures[J]. Journal of Sandwich Structures & Materials, 2017, 21(8): 2680-2699.
- [29] Santos A, Monticeli F, Ornaghi H, et al. Porosity characterization and respective influence on short-beam strength of advanced composite processed by resin transfer molding and compression molding[J]. Polymers and Polymer Composites, 2021, 29(8): 1353-1362.
- [30] 陶积柏, 王绍凯, 李敏, 等. 三维夹芯层连织物复合材料真空辅助成型工艺影响因素[J]. 复合材料学报, 2010(4):81-86.
- Tao Ji-bai, Wang Sao-kai, Li Min, et al. Influencing factors of vacuum assisted resin transfer molding process for 3D spacer fabric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010(4):81-86.
- [31] 苏峰, 于洋, 于柏峰. 真空辅助树脂灌注工艺的创新性改进[J]. 纤维复合材料, 2010(1):18-20.
- Su Feng, Yu Yang, Yu Bo-feng. Innovative improvement of vacuum assisted resin infusion process (VARI) [J]. Fiber Composites, 2010(1):18-20.
- [32] 潘利剑, 刘卫平, 陈萍, 等. 真空辅助成型工艺中预成型体的厚度变化与过流控制[J]. 复合材料学报, 2012(29):244-248.
- Pan Li-jian, Li Wei-ping, Chen Ping, et al. Change in preform thickness throughout the vacuum assisted resin infusion process and the post-filling control[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012(29):244-248.
- [33] 陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.
- Chen Xiang-bao, Zhang Bao-yan, Xing Li-ying. Application and development of advanced polymer matrix composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.
- [34] Choi C W, Jin J W, Lee H, et al. Optimal polymerization conditions in thermoplastic-resin transfer molding process for mechanical properties of carbon fiber-reinforced PA6 composites using the response surface method[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(5): 1021-1028.
- [35] Kim B J, Cha S H, Park Y B. Ultra-high-speed processing of nanomaterial-reinforced woven carbon fiber/polyamide 6 composites using reactive thermoplastic resin transfer molding[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 143: 36-46.
- [36] Sun Z, Xiao J, Tao L, et al. Preparation of high-performance carbon fiber-reinforced epoxy composites by compression resin transfer molding [J]. Materials, 2019, 12(1):No. 13.
- [37] Smith R, Qureshi Z, Scaife R, et al. Limitations of processing carbon fibre reinforced plastic/polymer material using automated fibre placement technology [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2016, 35(21):1527-1542.
- [38] 何天白. 碳纤维复合材料轻量化技术[M]. 北京:科学出版社, 2015.
- [39] Sebaey T A, Bouhrara M, O'dowd N. Fibre alignment and void assessment in thermoplastic carbon fibre reinforced polymers manufactured by automated tape placement[J]. Polymers (Basel), 2021, 13(3):473.
- [40] Chen J, Fu K, Li Y. Understanding processing parameter effects for carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufactured by laser-assisted automated fibre placement (AFP) [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 140: No. 106160.
- [41] Jin Z, Han Z, Liu X, et al. The interlaminar performance of carbon fiber reinforced polyetheretherketone composites reinforced by doped buckypaper[J]. Materials Letters, 2022, 321: No. 132426.
- [42] Bondy M, Rodgers W, Altenhof W. Tensile fatigue characterization of polyamide 66/carbon fiber direct/in-line compounded long fiber thermoplastic composites[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 173:

- No. 106984.
- [43] Bondy M, Altenhof W. Experimental characterisation of the mechanical properties of a carbon fibre/PA66 LFT automotive seatback under quasi-static and impact loading[J]. *International Journal of Crashworthiness*, 2019, 25(4): 1-20.
- [44] Lin M C, Lin J H, Bao L. Applying TPU blends and composite carbon fibers to flexible electromagnetic-shielding fabrics: long-fiber-reinforced thermoplastics technique[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: No. 106022.
- [45] Wan Y, Suganuma H, Takahashi J. Effects of fabrication processes and tape thickness on tensile properties of chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: No. 100434.
- [46] Wan Y, Takahashi J. Tensile and compressive properties of chopped carbon fiber tapes reinforced thermoplastics with different fiber lengths and molding pressures[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 271-281.
- [47] Barnett P R, Cook Z A, Hulett B M, et al. Influence of processing parameters on permeability and infiltration of compression molded discontinuous carbon fiber organosheet composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: No. 106682.
- [48] Song Y, Gandhi U, Sekito T, et al. CAE method for compression molding of carbon fiber-reinforced thermoplastic composite using bulk materials[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 114: 388-397.
- [49] Yin H, Peng X, Du T, et al. Forming of thermoplastic plain woven carbon composites: An experimental investigation[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 28(5): 730-742.
- [50] Tümer E H, Erbil H Y. Extrusion-based 3D printing applications of PLA composites: a review[J]. *Coatings*, 2021, 11(4):No. 390.
- [51] Dickson A N, Abourayana H M, Dowling D P. 3D printing of fibre-reinforced thermoplastic composites using fused filament fabrication—a review [J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2188.
- [52] 田小永, 刘腾飞, 杨春成, 等. 高性能纤维增强树脂基复合材料 3D 打印及其应用探索[J]. *航空制造技术*, 2016(15):26-31.
- Tian Xiao-yong, Liu Teng-fei, Yang Chun-cheng, et al. 3D printing of high-performance fiber-reinforced resin matrix composites and its application exploration[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2016(15):26-31.
- [53] Ning F, Cong W, Qiu J, et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling [J]. *Composites Part B:Engineering*, 2015, 80: 369-378.
- [54] Kumar V, Alwekar S P, Kunc V, et al. High-performance molded composites using additively manufactured preforms with controlled fiber and pore morphology[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: No. 101733.
- [55] Ye W, Lin G, Wu W, et al. Separated 3D printing of continuous carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 457-464.
- [56] 李志刚, 杨京浩, 刘雪强, 等. 一种连续纤维编织体增强纤维复合材料 3D 打印方法 [P]. 中国: CN114248437A, 2021-12-06.
- [57] Das T K, Ghosh P, Das N C. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(2): 214-233.
- [58] 曹维宇, 杨学萍, 张藕生. 我国高性能高分子复合材料发展现状与展望[J]. *中国工程科学*, 2020, 22(5):112-120.
- Cao Wei-yu, Yang Xue-ping, Zhang Ou-sheng. Development and prospect of high performance polymer composites in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2020, 22(5):112-120.
- [59] Wan Y, Takahashi J. Development of carbon fiber-reinforced thermoplastics for mass-produced automotive applications in Japan[J]. *Journal of Composites Science*, 2021, 5(3): No. 86.
- [60] Friedrich K. Carbon fiber reinforced thermoplastic composites for future automotive applications[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1736(1): No. 020001.
- [61] 巴斯夫. 巴斯夫推出滑动摩擦性能优越的工程塑料 [DB/OL]. [2020-12-10]. <https://www.basf.com/cn/zh/media/news-releases/global/2020/07/p-20-229.html>.