

http://pmse.scu.edu.cn

聚醚酰亚胺修饰碳纤维及其对聚碳酸酯基复合材料界面和性能的影响

刘俊逸, 胡贝利, 王婧茹, 武建勋

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 以聚醚酰亚胺(PEI)为修饰剂,对氧化后的碳纤维(CF)进行表面修饰,并通过红外光谱、X射线光电子能谱和扫描电镜(SEM)表征了表面修饰效果。结果表明,氧化处理使CF表面PEI修饰层更加均匀。考察了PEI和CF含量对CF增强聚碳酸酯(PC/CF)复合材料力学性能、导热性能及耐热性能的影响,发现PEI修饰层使PC/CF复合材料的拉伸强度比未经修饰的PC/CF提高了35.2%,维卡软化温度(T_{ST})进一步上升了约2 °C,热导率最大提高了13.1%。拉伸样条断面的SEM图确认了PEI修饰层改善了复合材料的界面附着效果。结合复合材料中CF的长度分布统计及样品断面的SEM图对PC/CF复合材料的性能表现进行了分析。

关键词: 碳纤维;聚碳酸酯;复合材料;表面修饰;界面黏附;导热

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)09-000

碳纤维(CF)增强聚合物基复合材料(CFRP)是一种以CF为增强相,聚合物为基材的两相复合材料^[1],其基材包括热固性和热塑性聚合物。相较于前者,热塑性聚合物基复合材料具有耐冲击^[2]、可重复加工和可回收^[3]、加工效率高^[4]等特点。其中,聚碳酸酯(PC)作为一种综合性能优异的工程塑料^[4],在工业、农业及日常生活中有着广泛的应用^[5],CF增强PC复合材料越来越引起了研究人员的关注和重视^[6]。

然而,由于CF表面活性和表面张力低,与基体树脂的浸润性差,再加上即使在高温时热塑性塑料的黏度仍然较高,使得热塑性基材难以完全浸润增强纤维。因此在复合材料成型过程中,对纤维的表面处理显得尤为重要。CF的表面处理方法有气相氧化法^[7]、液相氧化法^[8]、阳极氧化法^[9]、等离子氧化法^[10]、电镀沉积法^[11]等,通过改变纤维表面化学结构及物理刻蚀等方式,提高纤维与基材的化学键合和机械嵌合力。此外,上浆法也^[12]是常用于纤维表面处理的方法,上浆剂可以在生产和加工过程中保护碳纤维,并在表面形成过渡层,改善碳纤维与基体树脂的相容性,从而改善复合材料的界面粘接。

目前,已有不少关于采用上浆法对CF进行表

面修饰,进而制备PC基复合材料的研究。Dányádi等^[13]将CF进行阳极氧化后采用4种分别包含了环氧、酸酐和异氰酸基团的偶联剂对其进行表面处理,用以提高CF与PC的界面剪切强度(IFSS)。Yao等^[14]将PC树脂溶于溶剂后直接喷涂于CF表面,以提高CF增强PC复合材料的界面性能。Zhang等^[15]研究了不同化学结构的聚氨酯(PU)对CF增强PC复合材料界面性能的影响,发现含有异氰酸或聚酯基的PU是CF增强PC复合材料的理想上浆剂。Yu等^[16]将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)涂覆于CF表面,研究了与PC复合后纤维长度分布对复合材料力学及热性能的影响。

不过,由于PC的加工温度较高,必须要考虑高温与剪切对上浆剂的不利影响(上浆剂分解或从CF上脱落)。聚醚酰亚胺(PEI)是一种无定形热塑性塑料,分子链中含有苯环和半梯形的酰亚胺键赋予了其出色的耐热性能,加工温度高达350 °C以上。以PEI为CF的表面修饰剂来制备PC/CF复合材料,能够克服复合材料制备过程中表面修饰剂在高温剪切下的分解和从CF表面剥离之问题,加之PEI与PC具有一定的相容性,能使CF与PC基材产生较好

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0194

收稿日期:2022-04-13

基金项目:四川大学华益维远化学股份有限公司项目(21H0455)

通讯联系人:武建勋,主要从事高分子材料及其改性研究,E-mail:wwx-ffd@vip.sina.com

的相容性和界面附着,从而可以获得性能优良的PC/CF复合材料。目前未见以PEI对CF进行表面修饰进而制备PC/CF复合材料的研究。本文还系统地研究了PEI和CF含量对PC/CF复合材料力学和导热等性能的影响并分析了其原因。研究结果可为高强导热复合材料的制备提供新的思路,可促进PC在需要较高力学性能和散热性能(如电子电器设备结构件等)领域中的应用。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

CF: T300B 3000-40B, 日本东丽株式会社; PEI: ULTEM™-RESIN 1010, 沙特基础工业公司; PC: Iupilon™ H-4000, 三菱化学株式会社; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(Acetone)、石油醚(90-120): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 浓硝酸(65%~68%): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 四氢呋喃(THF): 分析纯, 成都长联化工试剂有限公司; 抗氧化剂1010、抗氧化剂168: 德国巴斯夫股份公司。

1.2 样品制备

1.2.1 CF的预处理: 将CF放入索氏提取器中, 用体积比1:1:1的丙酮、四氢呋喃和石油醚混合溶液萃取24 h, 在60 °C鼓风干燥6 h获得脱浆完全的CF(DCF)。再将DCF放入圆底烧瓶, 加入浓硝酸, 80 °C回流1 h, 随后用蒸馏水反复冲洗直到pH=7, 并在100 °C真空干燥6 h得到氧化CF(OCF)。

1.2.2 CF的表面修饰: 以DMF为溶剂配制浓度分别为1% g/mL, 3% g/mL, 5% g/mL的PEI溶液。将CF分别浸泡入PEI溶液中, 1 min后取出, 120 °C鼓风干燥6 h以彻底去除溶剂。

1.2.3 PC/CF复合材料的制备: 取适量PC在100 °C真空干燥4~8 h以彻底去除水分。按照Tab. 1所示配方制备样品。设定密炼机(Rheocord System 40, 德国HAKKE公司)的温度为250 °C, 转速为10 r/min, 加入PC。待PC熔化后加入CF, 设定转速为40 r/min, 密炼5 min后取出物料, 用半自动压力成型机压制成片材(模温260 °C、模压10 MPa), 按照相关标准裁剪样条。

1.3 测试与表征

1.3.1 CF表面元素分析: 利用日本岛津公司的AXIS SUPRA+型X射线光电子能谱仪对CF表面元素进行分析。分析室真空度 4×10^{-10} Pa, 激发源采用Al $K\alpha$ 射线($h\nu=1486.6$ eV), 工作电压14.6 kV、灯丝电流13.5 mA。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析: 采用美国Thermo Fisher Scientific公司的Nicolet IS50 FT-IR型红外光谱仪测试样品的衰减全反射红外光谱(ATR)。扫描波数为400~4000 cm^{-1} , 分辨率为2 cm^{-1} 。

1.3.3 拉伸力学性能测试: 参照GB/T 1040-2006进行制样, 在Instron 5567万能材料试验机上进行测试, 拉伸速率为10 mm/min。

1.3.4 导热性能测试: 将样品裁剪为6 cm×6 cm的

Tab. 1 Preparation of CF/PC composites

Sample	w(DCF)/%	w(OCF)/%			Antioxidant/phr
		1%PEI	3%PEI	5%PEI	1010:168=1:1
PC/DCF-10%	10				0.05
PC/DCF-20%	20				0.05
PC/DCF-30%	30				0.05
PC/OCF(1%)-10%		10			0.05
PC/OCF(1%)-20%		20			0.05
PC/OCF(1%)-30%		30			0.05
PC/OCF(3%)-10%			10		0.05
PC/OCF(3%)-20%			20		0.05
PC/OCF(3%)-30%			30		0.05
PC/OCF(5%)-10%				10	0.05
PC/OCF(5%)-20%				20	0.05
PC/OCF(5%)-30%				30	0.05

片状,利用瑞典HOT DISK公司的TPS-2500S型导热分析仪测试材料热导率。测试功率40~50 mW,测试时间2~4 s。

1.3.5 耐热性能测试:采用承德市金建检测仪器有限公司的HDT/V-3116型热变形维卡软化点温度测定仪对复合材料的维卡软化温度(*VST*)进行测试。参照GB/T 1633-2000进行制样,负荷50 N,升温速率120 °C/h。

1.3.6 样品微观形貌表征:采用美国Thermo Fisher Scientific公司的Apreo S HiVoc型场发射扫描电子显微镜(SEM),在真空条件下,5 kV加速电压,对经过喷金处理后的CF表面和复合材料拉伸样条断面进行形貌表征。

1.3.7 CF长度及其分布分析:将适量样品置于索氏提取器中,分别用THF和DMF萃取12 h以完全去除基材,将CF用无水乙醇分散后滴在载玻片表面,待无水乙醇挥发后利用德国Leica Microsystems公司的DMLP型偏光显微镜对CF进行观测。

2 结果与讨论

2.1 CF表面氧化处理及对PEI修饰效果的影响

Fig.1是DCF和OCF的宽扫描XPS谱图。对于DCF而言,特征峰包括C1s, O1s, N1s, Si 2s和Si

2p。CF在制造过程中,由于炭化不完全,会有少量的氮元素残留,而硅元素来自于PAN原丝生产中硅系油剂的污染,氧元素则来自于高温炭化过程中接触到的CO₂/O₂。

Tab. 2是硝酸氧化前后CF表面元素相对含量的比较。可以看出,经硝酸处理后CF表面碳元素的相对含量由84.36%下降至78.35%,而氧元素的相对含量则由12.00%上升至19.86%,氧/碳元素比例也由0.17上升至0.25。硝酸在高温时的氧化作用改变了CF的表面化学组成,使氧元素的含量增加。

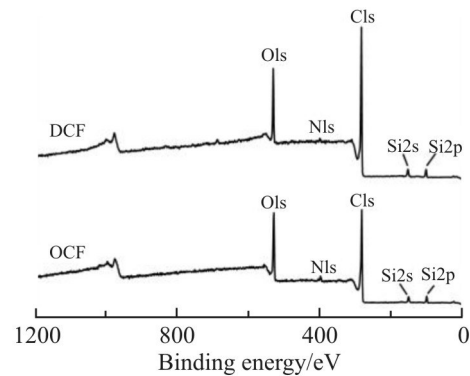


Fig.1 Wide-scan XPS spectra of DCF and OCF

对氧化前后CF的C1s精细谱进行分峰拟合,其结果见Fig.2, Tab. 3则列出了氧化处理前后CF的

Tab. 2 Elemental composition of CF surface

Sample	Relative contents of chemical element /%			Atomic ratio(O/C)
	C1s	O1s	N1s	
DCF	86.36	12.00	1.64	0.17
OCF	78.35	19.86	1.79	0.25

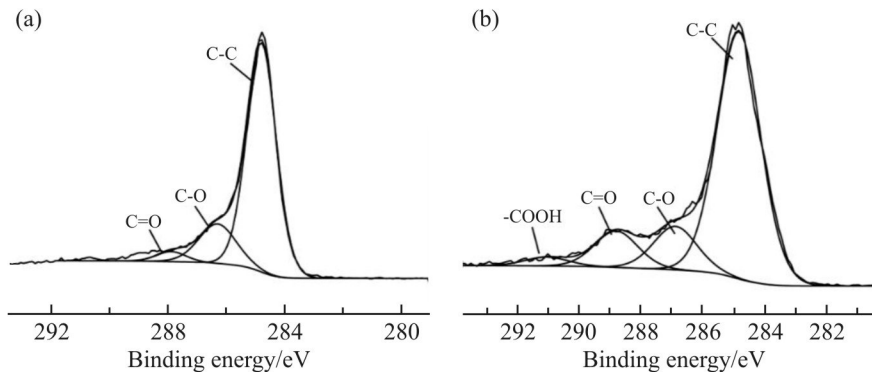


Fig.2 C1s spectra of (a)DCF and (b)OCF

Tab. 3 Relative area of each component in the fitting of C1s

Sample	Relative area /%			
	C—C	C—O	C=O	—COOH
DCF	81.2	15.3	3.5	0
OCF	73.1	13.0	11.0	2.9

C1s峰拟合中各分量的相对面积。Fig.2(a)是DCF的C1s精细谱,除了石墨碳(C—C, 284.8 eV)外,DCF表面还存在着羟基或醚键(C—O, 286.3 eV)以及少量的羰基(C=O, 288.0 eV)。Fig.2(b)是OCF的C1s精细谱,由于硝酸的氧化作用,使得CF表面的含氧基团种类和相对含量发生了变化,除了含有C—O基团外,还存在着羰基基团(C=O, 288.8 eV)和少量的羧基基团(—COOH, 291.0 eV),其中C—O基团的相对含量从15.3%下降至13.0%,而C=O基团的相对含量从3.5%上升至11.0%,并且产生了一COOH基团。这些含氧基团提高了CF的表面能,润湿性得到改善,能够使CF表现出亲液性。

硝酸处理前后CF的表面形貌如图Fig.3所示。由Fig.3可以观察到,未经处理的CF表面具有条纹特征,这些表面沟槽与纺丝工艺相关。对比氧化前后的SEM图(Fig.3(a)和Fig.3(b))可以看出,CF表面经过硝酸氧化反而更加光滑,这与前人的一些结论并不完全一致。这可能是由于CF表面纵向凹槽的凸部由于其大面积和电荷的富集而被氧化得比凹部

强烈得多所致^[17],Wang等^[18]在用浓硝酸对PAN基超高模量碳纤维表面进行氧化处理时也观察到了同样的现象。

Fig.4为分别涂覆了浓度为1% g/mL, 3% g/mL和5% g/mL PEI的OCF和浓度为5% g/mL PEI的DCF的表面SEM图。由图可以看出,随着PEI溶液浓度的增加,CF表面附着的PEI逐渐增多。当PEI浓度为1% g/mL时(Fig.4(a)),CF表面的沟壑状条纹仍然清晰可见,仅有少部分面积被PEI覆盖;当PEI浓度为5% g/mL (Fig.4(c))时,CF表面已基本被PEI所包覆,表面条纹已基本不见。另外由Fig.4(c)和Fig.4(d)可以看出,同样是涂覆5% g/mL的PEI溶液,但DCF表面的PEI修饰层并不如OCF那样均匀。这可能是由于硝酸氧化处理在CF表面引入的含氧官能团改变了CF表面的化学环境,提高了表面能,使其润湿性能得到改善,因此修饰层更加均匀完整。

将涂覆了浓度5% g/mL PEI的OCF(OCF(5%))进行红外光谱分析,并与纯PEI的红外光谱图进行

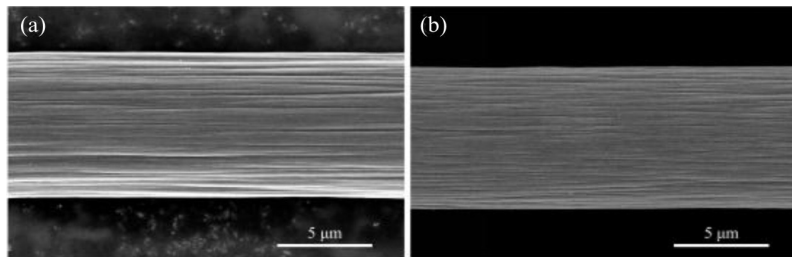


Fig.3 SEM images of (a)untreated-CF and (b)oxidized-CF

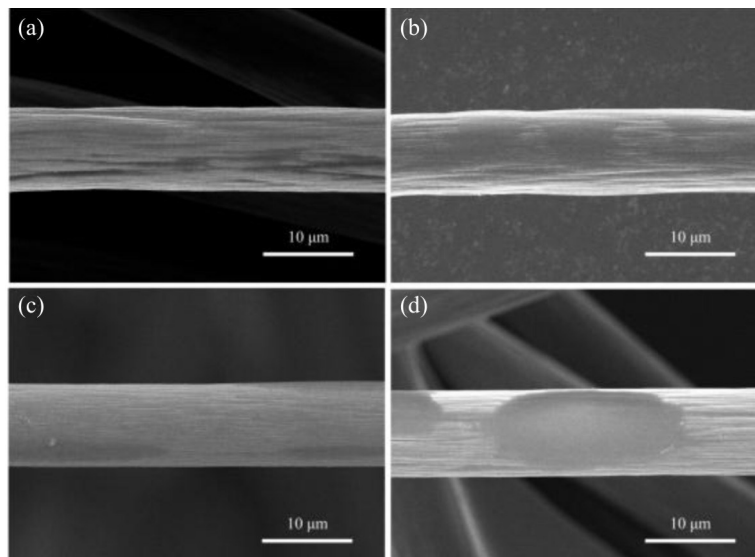


Fig.4 OCF coated with different concentrations of PEI sizing agent((a)1% g/mL, (b)3% g/mL, (c)5% g/mL) and (d)DCF coated with the concentration 5% g/mL of PEI

了比较(Fig.5)。可以看到两者的红外光谱图完全一致,在波数 1720 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 附近都可以看到一强一弱2个特征峰,这是来自于PEI分子链中酰亚胺环上的C=O键的伸缩振动峰。红外光谱确认了CF的表面附着物为PEI。

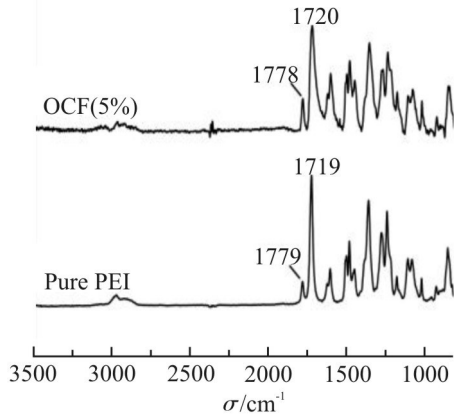


Fig.5 FT-IR spectra of OCF(5%) and pure PEI

2.2 力学性能

Fig.6是PEI溶液浓度和PEI实际涂覆量(相对于CF)之间的关系图。由图可见,两者基本呈线性正比关系,当溶液浓度为5% g/mL时,PEI最大涂覆量为2.06 g/10 g CF。

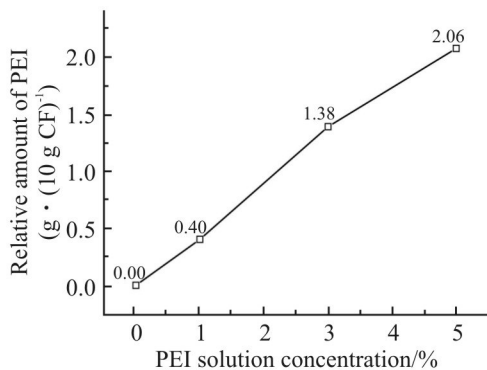


Fig.6 Relationship between PEI solution concentration and actual sizing amount

表面修饰CF对PC/CF复合材料力学性能的影响见Fig.7。纯PC的拉伸强度为63 MPa,由图可见,CF的加入提高了材料的力学性能,且拉伸强度都随CF含量及PEI涂覆量的增加而上升。当PEI涂覆量为2.06 g/10 g CF时,拉伸强度分别为100.5 MPa(CF含量10%)、120.9 MPa(CF含量20%)和143.7 MPa(CF含量30%),相比于未涂覆的PC/DCF,强度分别上升了18.2%,28.9%和35.2%。复合材料所受应力通过基材由一根纤维传递到另一根纤维,界面在应力的传递过程中起到了关键作用,拉伸强度的变化体现了界面黏附情况随PEI含量增加逐渐得到改善,PEI

的存在对复合材料界面情况具有促进作用。

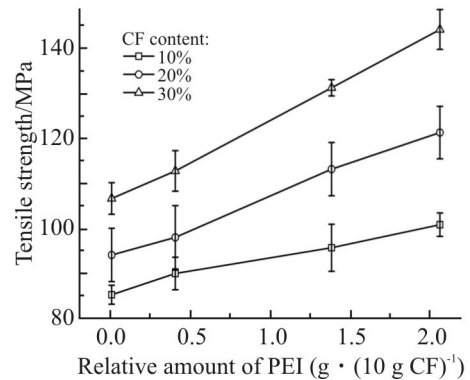


Fig.7 Tensile strength of PC/CF composites with different CF contents

2.3 导热性能

Fig.8是材料导热性能的比较。可以看到无论PEI涂覆量是多少,复合材料的热导率都随CF含量的增加而上升。同时还可以观察到,当CF含量为10%和20%时,材料的热导率随PEI涂覆量呈现先上升后下降的趋势,即当涂覆量为1.38 g/10 g CF时,复合材料的热导率最高。而当CF含量继续增加至30%时,尽管相对于未涂覆的样品热导率是提升了的,但PEI涂覆量的多少对材料的导热性几乎没有影响。

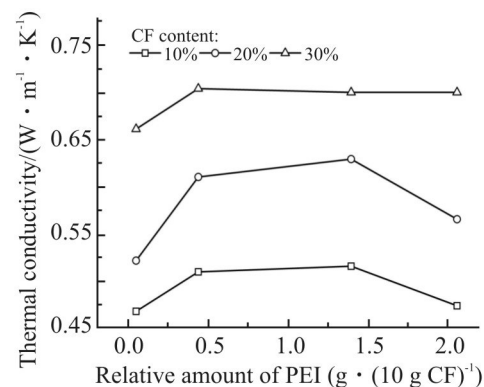


Fig.8 Thermal conductivity of PC/CF composites with different CF contents

由于缺乏自由电子,对于无机材料及大多数聚合物而言声子是其热传递的主要载体^[19]。当热流在PC/CF复合材料内部传递时,由于界面上两相接触不牢,导致该处声子传递受阻,产生接触热阻(Thermal contact resistance);另一方面声子谱的不匹配导致声子通过界面时发生散射,称为边界热阻(Thermal boundary resistance),两者共同构成了界面热阻^[20]。因此,当PEI作为CF的表面修饰剂引入到复合材料后,提高了界面附着程度,降低了界面热阻,使得复合材料的热导率上升。但进一步提高修

饰剂的含量,CF表面形成了包裹层,阻止了CF与CF之间的直接接触,不利于导热网络的形成,综合作用下反而降低了复合材料的热导率。Huang等^[21]研究表面处理对氮化铝填充环氧树脂复合材料热导率的影响时,也得出了类似的结论。

而当CF含量上升至30%时,可能由于足够多的CF含量抹平了表面涂覆量对热导率的影响,因此不同涂覆量样品的热导率相差无几。

2.4 耐热性能

复合材料的VST见Fig.9。PC/DCF和PC/OCF(5%)的VST随CF含量的增加呈现的上升趋势为先快后慢。当CF含量为10%时,PC/DCF和PC/OCF(5%)的VST分别为150.4℃和148.3℃,比纯PC提高了7.2℃和5.1℃,CF的存在限制了PC分子链的热运动,使耐热性能大幅提高。但随着CF含量进一步上升,VST的增加趋势放缓,当CF含量为30%时,VST分别为154.1℃和152.8℃。同时还可以看到,PEI表面修饰剂的存在使得复合材料的VST进一步提升了大约2℃。这可能是由于PEI的修饰作用使得CF与PC基体之间的附着力更强所致。PEI对CF的表面修饰在提高复合材料力学性能及导热性能的同时也赋予了材料更好的耐热性能。

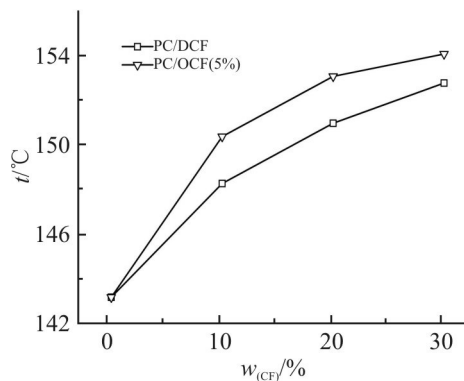


Fig.9 Vicat softening temperature of PC/CF composites

2.5 CF长径比及其分布

增强纤维的长度及其分布是影响复合材料物理

性质的主要因素之一。本文测量了PC/DCF-10%和PC/OCF(5%)-10%的CF长度及其分布,并对长度进行了统计。Fig.10是其长度分布的直方图。由图可见,CF的长度趋近于正态分布,并在600 μm 以上存在着拖尾现象。其中PC/OCF(5%)-10%的CF平均长度为360 μm ,长度分布更加集中,200~600 μm 范围内CF占比为67.4%;PC/DCF-10%的CF平均长度为351 μm ,分布则更宽,200~600 μm 范围内CF占比为58.8%。涂覆有PEI的CF的平均长度相对较长,说明PEI作为修饰剂在复合材料制备过程中对CF起到了保护作用,可减小CF在加工过程中受剪切力作用而断裂的程度。同时可以看到,尽管PC/DCF-10%的CF在600 μm 以上长纤维范围占比更高,但由于这些长纤维整体的含量较低,对力学性能和导热性能起到更大促进作用的还是长度范围在200~600 μm 的CF,在这一范围内PC/OCF(5%)-10%则更占优势,致使其力学性能和导热性能相较于PC/DCF-10%更高。

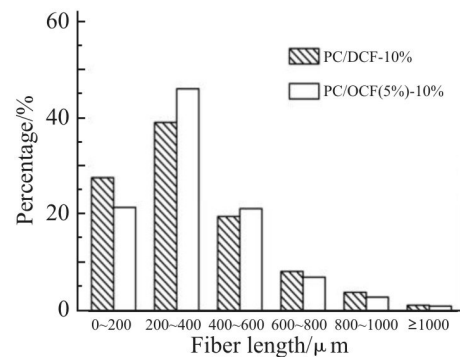


Fig.10 Histograms of frequency distribution of carbon fibers separated from PC/DCF-10% and PC/OCF(5%)-10%

2.6 断面形貌扫描

Fig.11是PC/DCF-10%拉伸样条断面的SEM图。由图可见,尽管CF在基材中分布较为均匀,但明显可以看出,未经任何表面处理的CF与基材的浸润性较差,增强纤维与基材之间存在着较大的间隙,在这种情况下,纤维难以通过界面对基材起到

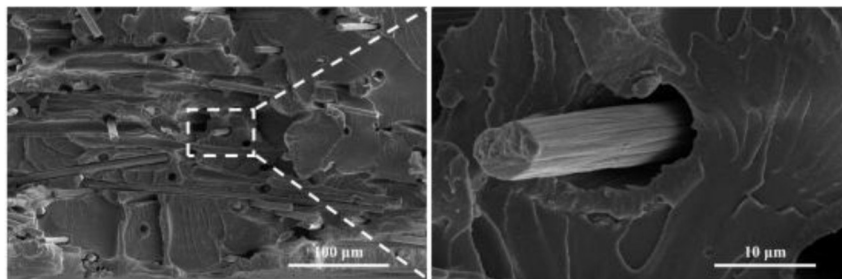


Fig.11 SEM images of PC/DCF-10%

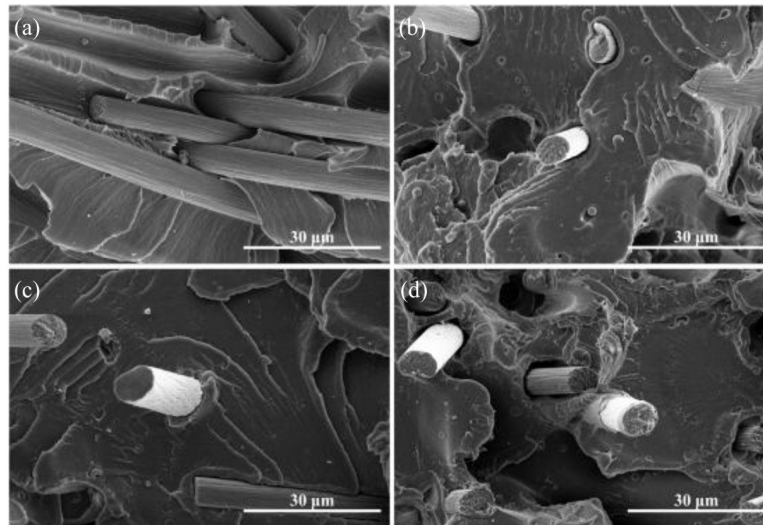


Fig.12 SEM images of (a)PC/DCF-10%, (b)PC/OCF(1%)-10%, (c) PC/OCF(3%)-10% and (d)PC/OCF(5%)-10%

增强作用,因此其拉伸强度低于经过表面修饰剂处理的样品。

Fig.12 是由不同浓度 PEI 溶液修饰的 PC/CF 样品的拉伸断面 SEM 图。其中, Fig.12(a) 的 CF 表面未经 PEI 修饰, 而 Fig.12(b), Fig.12(c) 和 Fig.12(d) 中, CF 的表面则分别涂覆了相对含量为 0.40 g/10 g CF, 1.38 g/10 g CF 和 2.04 g/10 g CF 的 PEI。由 Fig.12 可以看到, 当 PEI 的涂覆量为 0.4 g/10 g CF 时, PC 基材对 CF 的浸润性仍然较差, 两者之间仍存在着一定的间隙。随着 PEI 的涂覆量增加至 1.38 g/10 g CF 时, 纤维与基材之间的浸润性得到改善, 基材将 CF 包裹。当 PEI 涂覆量提高到 2.04 g/10 g CF 时, 不仅可以看到 PC 将 CF 紧紧包裹, 同时还可以看到 CF 从基材拔出后附着在其表面的聚合物, 说明 PEI 的修饰可明显改善 PC/CF 复合材料界面间的黏附力。另一方面, 这些紧紧包裹在 CF 表面的聚合物成为了阻止 CF 与 CF 之间通过相互搭接进行热传导的障碍, 也证实了上文关于复合材料热导率变化的推测。

3 结论

(1) 硝酸处理使 CF 表面的氧元素含量由 12.00% 增加到 19.86%, 提高了羰基基团的含量并产生了羧基基团, 由 SEM 图可以看出氧化后的 CF 表面 PEI 层更加均匀完整。

(2) PEI 对 CF 表面的修饰可提升复合材料的拉伸强度, 最高可达 143.7 MPa, 比未经处理修饰的 CF 增强 PC 复合材料提高了 35.2%。拉伸样条断面的 SEM 图表明, 随着 PEI 含量的增加, PC 对 CF 的浸润

效果提高。

(3) 复合材料的 VST 随 CF 含量的增加呈现的上升趋势表现为先快后慢, 并且复合材料的 VST 在表面修饰剂的作用下进一步提升了大约 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最高达到 $154.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4) PEI 的存在改善了 CF 和 PC 之间的界面黏附性能, 有利于热量在增强纤维与基材两相之间的传导, 当涂覆量为 1.38 g/10 g CF 时, PEI 对复合材料热导率的改善效果最好。但当进一步增加 PEI 的涂覆量时, 聚合物在 CF 表面的包裹对热量在 CF 之间直接传导形成了阻碍, 反而使热导率降低。

参考文献:

- [1] Liu F, Wang D, Liu J, *et al.* Reviews on interfacial properties of the carbon fiber reinforced polymer composites [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1637: 012027
- [2] Wong K J, Nirmal U, Lim B K. Impact behavior of short and continuous fiber-reinforced polyester composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29: 3463-3474.
- [3] Khurshid M F, Hengstermann M, Hasan M M B, *et al.* Recent developments in the processing of waste carbon fibre for thermoplastic composites- a review [J]. Journal of Composite Materials, 2019, 54: 1925-1944.
- [4] 谢海生, 曾伟华, 吴芮, 等. 聚碳酸酯反复加工稳定性与结构的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 42-48.
Xie H S, Zeng W H, Wu R, *et al.* Changes of structure and properties of different polycarbonate after repeated processing [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 42-48.
- [5] 曾伟华, 刘俊逸, 谢海生, 等. 聚碳酸酯合成技术研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(7): 183-190.
Zeng W H, Liu J Y, Xie H S, *et al.* Progress on synthesis technology of polycarbonate [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(7): 183-190.

- [6] Ozkan C, Gamze Karsli N, Aytac A, *et al.* Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: effects of different sizing materials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 62: 230-235.
- [7] Bertran X, Labrugère C, Dourges M A, *et al.* Oxidation behavior of PAN- based carbon fibers and the effect on mechanical properties [J]. *Oxidation of Metals*, 2013, 80: 299-309.
- [8] Fathi B, Esfandeh M, Soltani A K, *et al.* Effect of fiber acid treatment on the dynamic mechanical properties of unsaturated polyester/carbon fiber unidirectional composites [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50: 564-567.
- [9] Pittman C U, Jiang W, Yue Z R, *et al.* Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers [J]. *Carbon*, 1999, 37: 1797-1807.
- [10] Lee E, Lee C, Chun Y S, *et al.* Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 116: 451-458.
- [11] Xie H S, Liu X F, Wu R, *et al.* High-performance supercapacitor with faster energy storage and long cyclic life based on CuO@MnO₂ nano-core - shell array on carbon fiber surface[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3: 7325-7334.
- [12] Yumitori S, Wang D, Jones F R. The role of sizing resins in carbon fibre-reinforced polyethersulfone (PES)[J]. *Composites*, 1994, 25: 698-705.
- [13] Dányádi L, Gulyás J, Pukánszky B. Coupling of carbon fibers to polycarbonate: surface chemistry and adhesion [J]. *Composite Interfaces*, 2012, 10: 61-76.
- [14] Yao T T, Liu Y T, Zhu H, *et al.* Controlling of resin impregnation and interfacial adhesion in carbon fiber/polycarbonate composites by a spray-coating of polymer on carbon fibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107763.
- [15] Zhang W, Yang C, Yao L, *et al.* Effect of polyurethane sizing agent on interface properties of carbon fiber reinforced polycarbonate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 47982.
- [16] Yu Z, Bai Y, Li Y, *et al.* Fiber length distribution and thermal, mechanical and morphological properties of thermally conductive polycarbonate/chopped carbon fiber composites[J]. *Polymer International*, 2018, 67: 1137-1144.
- [17] Qian X, Zhi J, Chen L, *et al.* Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2013, 45: 937-942.
- [18] Wang X, Qian X, Zhang Y, *et al.* Surface oxidation of PAN-based ultrahigh modulus carbon fibers (UHMCFs) and its effect on the properties of UHMCF/EP composites[J]. *Carbon Letters*, 2021, 31: 449-461.
- [19] Han Z D, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 914-944.
- [20] 杜伯学,孔晓晓,肖萌,等.高导热聚合物基复合材料研究进展[J].*电工技术学报*,2018,33(14):3149-3159.
Du B X, Kong X X, Xiao M, *et al.* Advances in thermal performance of polymer- based composites[J]. *Electrical Engineering Magazine*, 2018,33(14):3149-3159.
- [21] Huang X Y, Iizuka T, Jiang P K, *et al.* Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 13629-13639.

Polyetherimide-Modified Carbon Fibers and Their Effects on the Interface and Properties of Polycarbonate Matrix Composites

Junyi Liu, Beili Hu, Jingru Wang, Jianxun Wu

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu Sichuan 610065, China*)

ABSTRACT: The surface modification of carbon fiber (CF) treated by oxidation was carried out using polyetherimide (PEI) as modifier. The effects of surface treatment were characterized by infrared spectroscopy (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the oxidized CF can obtain a more uniform and complete PEI modified layer. The effects of PEI and CF content on the mechanical properties, thermal conductivity and heat resistance of the CF reinforced polycarbonate (PC/CF) composites were investigated. It is found that the tensile strength of PC/CF composites is increased by 35.2%, the Vicat softening temperature (VST) is increased by about 2 °C, and the thermal conductivity is increased by 13.1% after modified by PEI. The SEM images of tensile spline sections confirm that the PEI modified layer improves the interfacial adhesion of composites. The performance of PC/CF composites was analyzed based on the statistics of the length distribution of CF and the SEM images of the sample sections.

Keywords: carbon fiber; polycarbonate; composites; surface modify; interfacial adhesion; thermal conduction