

热处理对碳纤维/聚酰胺 6 复合材料界面结晶及力学性能的影响

付豪, 陈俊林, 王凯*, 肇研*

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 探究了热处理对聚酰胺 6(PA6)在碳纤维(CF)表面的结晶行为及其界面力学性能的影响。利用差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜(POM)观察法等分析手段考察了热处理对 PA6 在 CF 表面结晶行为的影响, 揭示了在热处理过程中, PA6 进行链段重排, 形成小且不完善的新结晶, 导致结晶度的上升以及界面横晶形貌的完善; 进一步通过单丝微球脱粘实验和单向 CF/PA6 复合材料横向拉伸实验考察了热处理对 PA6 与 CF 的界面结合性能的影响, 揭示了经退火热处理的试样由于弱界面和应力集中的减少使界面剪切强度增加且单位体积断裂能下降。

关键词: 聚酰胺 6; 碳纤维; 复合材料; 热处理; 界面

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)04-0815-08

Effects of heat treatments on the interfacial crystallization and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites

FU Hao, CHEN Junlin, WANG Kai*, ZHAO Yan*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The effects of heat treatments on the crystallization behavior of polyamide 6 (PA6) on the surface of carbon fiber (CF) and their interfacial properties were explored. The effects of heat treatments on the crystallization behavior of PA6 on the surface of CF were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscope (POM) observation. The results show that the PA6 segments are rearranged during the heat treatment to form small and imperfect new crystals, which leads to the increase of crystallinity and the improvement of interfacial transcrystallization morphology. The interfacial property of CF/PA6 composites was characterized by micro-debonding test and unidirectional CF/PA6 composites transverse tensile test. It is revealed that the decrease of the weak interface and the stress concentration lead to the increase of the interfacial shear strength and the decrease of the fracture energy per unit volume of the annealed samples of CF/PA6 composites.

Keywords: polyamide 6(PA6); carbon fiber; composites; heat treatment; interface

近年来, 纤维增强热塑性复合材料得到了蓬勃发展, 在全球范围内正掀起一股研究与应用此类高性能复合材料的高潮^[1-2]。聚酰胺(PA), 由于其综合性能优异, 具有良好的力学性能及优异的耐高温性、耐磨性和易加工成型性, 作为一种优异的、低成本的热塑性树脂基体一直被广泛应用于车辆、文体用品及医疗器械等领域^[3-4]。过去几十年, 人们一直在积极努力地对碳纤维(CF)增强 PA 复合材料进行有效的性能改善, 并不断拓展这种材料的应用^[5-7]。

研究发现, 复合材料的界面作为中间相具有区别于基体与增强相的特殊结构和性质, 其性能直接

影响复合材料的性能。对复合材料界面的研究在复合材料的研制、生产和应用等方面都起着不可或缺的指导作用。热应力^[8-10]、热氧化降解^[11]和基体结晶行为^[12]等因素对复合材料的界面性能具有很大的影响。人为改变材料冷却速率^[9, 13-17]或者进行退火处理^[9-10, 12-13, 18]会改变材料的热历史,同样可影响热塑性复合材料的界面性能。另外还有通过纤维表面处理^[18-19]等方法改善热塑性复合材料的界面性能。但至今为止,通过观察热处理后复合材料界面上的结晶行为来解释材料界面性能变化的研究还很不充分,需要进一步的研究。

本文探讨了 700 级 CF 增强聚酰胺 6 (PA6)热塑性复合材料体系中热处理对 PA6 在 CF 表面的结晶行为及其界面性能的影响。

1 实验材料及方法

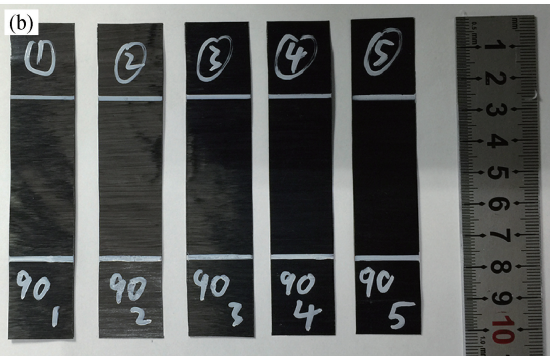
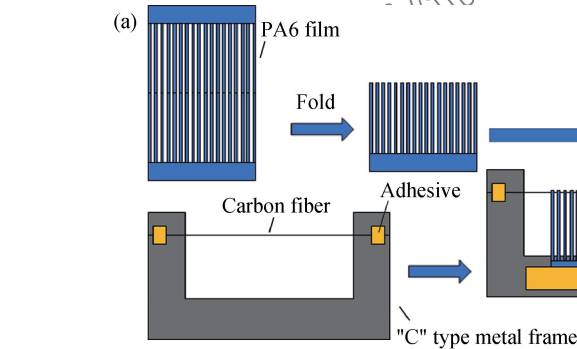
1.1 原材料

本文采用 T700SC 12K 型 CF,由日本东丽株式会社提供。PA6 薄膜,由运城塑业有限公司提供,使用前在 80℃下进行 6 h 干燥处理。

1.2 实验方法

1.2.1 试样制备

单丝微球脱粘试样制作示意图如图 1(a)所示。



该试样是挂在“C”型金属片上的一根附有树脂微球的 CF 单丝。

横向拉伸试样采用层压成型方法,将 T700SC 单向干丝与 PA6 薄膜裁成合适尺寸后热压复合。横向拉伸试样如图 1(b)所示,规格为 20 mm×100 mm×0.25 mm,试样工作部分长度为 50 mm。

扫描热量法(DSC)试样采用层压成型方法。取一段 T700SC 单盘丝束,将 PA6 薄膜裁成与 T700SC 单盘丝束相同尺寸后与其热压复合。T700SC 单盘丝束宽 20 mm,线密度为 0.8 g/m。

偏光显微镜(POM)试样是将 T700SC 单丝与 PA6 薄膜放置于载玻片和盖玻片之间加热熔融制得的。

试样制作完毕后,进行退火处理,退火温度分别设定为 90℃、150℃和 190℃,将室温下试样直接放置入退火温度环境下退火 12 min。退火后试样放在金属块上迅速淬火降温。

1.2.2 测试与表征

采用 METTLER TOLEDO DSC 1 型差热分析仪进行试样结晶行为表征。DSC 测试参数设定如下:(1)温度区间 RT(室温)~300℃,升温速率 5℃/min;(2)氮气气氛。

采用重庆光学仪器厂的 POM 进行 CF/PA6 界

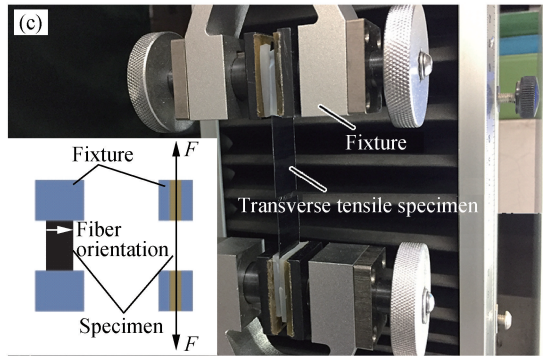


图 1 单丝微球脱粘试样制作示意图(a)、横向拉伸试样外观图(b)和横向拉伸试样加载示意图(c)

Fig. 1 Schematic diagram for micro-debonding specimen preparation (a), transverse tensile specimen appearance (b) and schematic diagram for transverse tensile specimen loading (c)

面结晶状态的表征。

利用微脱粘试验机进行单丝微球脱粘实验。测试过程中设定试样移动速率为 0.02 mm/min。基于下式计算界面剪切强度的大小：

$$\tau = \frac{F}{\pi d 2r}$$
 (1)

其中： τ 是界面剪切强度； F 是脱离瞬间的界面剪切力； d 是树脂微球埋入长度； r 是纤维半径。

采用日本电子株式会社 7500F 型冷场发射扫描电子显微镜对单丝微球脱粘实验后的试样进行了微球被剥脱处形貌界面的观察。

采用上海翼衡精密仪器有限公司 HY0580 型力学实验机进行横向拉伸实验。测试过程中拉伸速率为 1 mm/min。基于下式计算试样断裂所需要的单位体积断裂能(W)：

$$W = \int_0^{\epsilon_b} \sigma d\epsilon$$
 (2)

其中： σ_b 是断裂强度； σ 是应力； ϵ 是应变。

2 结果与讨论

2.1 热处理对 PA6 在 T700SC 表面结晶的影响

图 2 为 T700SC/PA6 试样的 DSC 曲线。由图 2(a)可见，各热处理条件下，T700SC/PA6 试样均在 221.5℃左右形成主熔融峰(T_m)。由图 2(b)可见，150℃退火和 190℃退火的热处理条件下，DSC 曲线中存在明显的退火峰(T_c)，分别在 167℃和 183℃左右，峰强度随着退火温度的升高而增高。而在 90℃退火的热处理条件下，由于退火峰太小，且 DSC 升温速率较慢(5℃/min)，不能检测到明显的退火峰。在如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[20]、聚丙烯(PP)^[21]、PA6^[22-23]和聚酰胺 1212(PA1212)^[23]等多种结晶性高聚物中均可以发现此类退火峰。

通常认为，退火峰的形成是由于在退火条件下，结晶性高分子聚合物会进行链段的运动和重排，形成新的晶体。由于链段之间相对迁移的能力有限，形成的新晶体小且不完善。DSC 测试时，此类结晶在低于熔点温度很多的退火温度附近便会熔融，形成退火峰。

将 DSC 样品中所含 PA6 的质量归一化处理，得到熔融焓 ΔH (包含主熔融峰 ΔH_m 和退火峰 ΔH_a)。根据 PA6 为 100%结晶时的熔融焓的文献值 $\Delta H_{100\%} = 230.1 \text{ J/g}$ ^[24]，可以求出其结晶度(χ_c)：

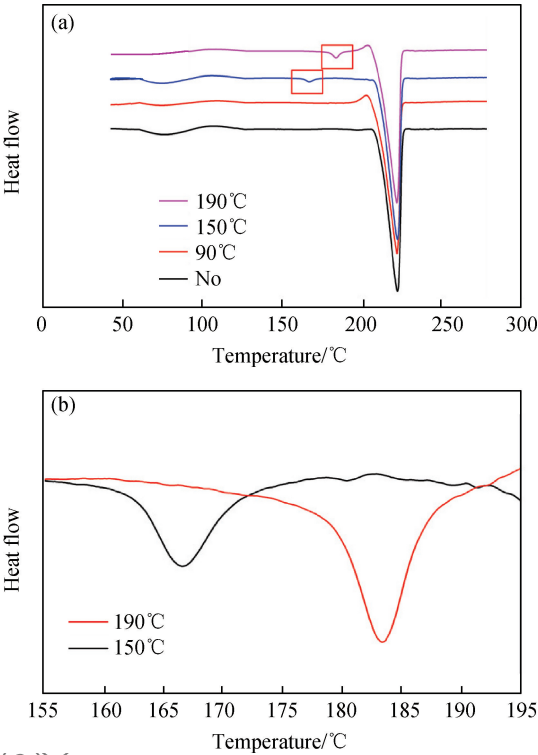


图 2 不同热处理条件下 T700SC/PA6 试样的 DSC 曲线(a)及局部放大曲线(b)

Fig. 2 DSC curves of T700SC/PA6 specimens under different heat treatment conditions (a) and their partially enlarged curves (b)

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%$$
 (3)

表 1 列出了由 DSC 曲线计算出的不同热处理条件下的 PA6 的结晶度。其中， ΔH 是熔融焓，包含主熔融峰熔融焓 ΔH_m 和退火峰熔融焓 ΔH_a 。

表 1 不同热处理条件下的 PA6 的结晶度
Table 1 Crystallinity of PA6 under different heat treatments

Heat treatment	Crystallinity/(J·g ⁻¹)			$\chi_c/\%$
	ΔH_a	ΔH_m	ΔH	
No	—	63.46	63.46	27.58
90℃	—	66.59	66.59	28.94
150℃	1.25	66.21	67.45	29.32
190℃	1.55	66.22	67.78	29.46

Notes: ΔH —Enthalpy of fusion; ΔH_m —main melting peaks enthalpy of fusion; ΔH_a —Annealing peak's enthalpy of fusion; χ_c —Crystallinity.

可见，未经热处理的 T700SC/PA6 试样结晶度已经较高，这是由于 T700SC 具有较强能力诱导 PA6 在其表面成核，快速结晶^[12, 25]。但是经过热处理后，T700SC/PA6 试样的结晶度仍有一定程度的提高，这是由于链段重排时的再结晶作用。

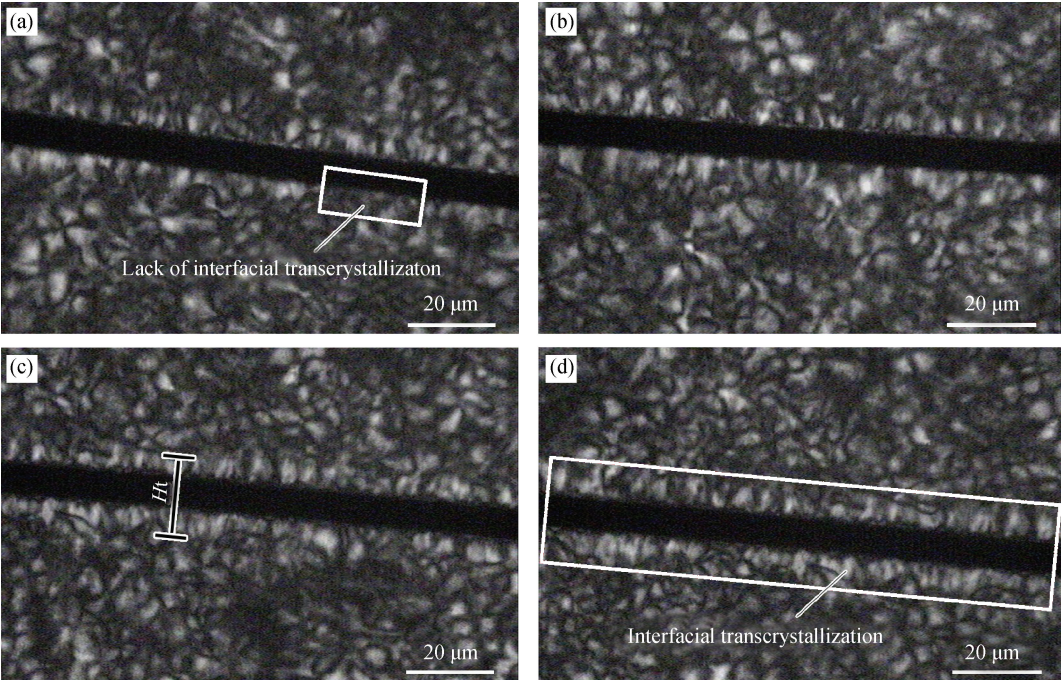


图3 不同热处理条件下 T700SC/PA6 界面结晶状态的 POM 图像

Fig. 3 POM images of crystalline state of T700SC/PA6 interface under different heat treatments
(a) Without heat treatment; (b) 90℃; (c) 150℃; (d) 190℃

图3为 T700SC/PA6 界面结晶状态的 POM 图像。可见，PA6 在 T700SC 两侧产生了界面横晶，晶体生长的方式呈明显的柱状生长，生长方向垂直于 CF 表面，有基本一致的生长前沿。如图 3(c)所示，横晶的宽度(包含纤维直径)用 H_t 表示，不同热处理条件下 T700SC/PA6 界面横晶宽度如表 2 所示。

由图 3(a)和图 3(d)对比及表 2 可知，经过热处理的 T700SC/PA6 试样相比于未经热处理的试样，界面横晶更加密集和完善，从另一方面证实了退火使试样的结晶度具有一定程度的提高。

表 2 不同热处理条件下 T700SC/PA6 界面横晶宽度
Table 2 Interfacial transcrystallization width(H_t) of T700SC/PA6 under different heat treatments

Heat treatment	$H_t/\mu\text{m}$
No	16.2
90℃	17.3
150℃	18.1
190℃	18.3

2.2 热处理对 PA6 与 T700SC 的界面性能的影响

表 3 为不同热处理条件下 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的平均界面剪切强度和标准差。T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的界面剪切强度

表 3 不同热处理条件下 T700SC/PA6 单丝微球脱粘试样的界面剪切强度 (IFSS)
Table 3 Interfacial shear strength (IFSS) of T700SC/PA6 micro-debonding specimens under different heat treatments

Heat treatment	IFSS/MPa	Standard deviation/MPa	Increase by/%
No	25.9	2.20	—
90℃	36.5	2.85	40.9
150℃	33.3	4.55	28.6
190℃	33.9	1.71	30.9

(IFSS)与热处理条件的关系如图 4(a)所示，图 4(b)是各热处理条件下试样测试结果利用最小二乘法拟合的($F_{\max}$ - d)函数关系曲线。其中： $F_{\max}$ 是界面最大剪切力； d 是微球埋入长度。

由表 3 和图 4(a)可知，未热处理的试样的界面剪切强度较低，为 25.9 MPa，经过 90℃、150℃和 190℃退火热处理后试样的界面剪切强度均有不同程度的增加，分别为 36.5 MPa(增幅 40.9%)、33.3 MPa(增幅 28.6%)和 33.9 MPa(增幅 30.9%)。由此可见，退火热处理可以明显改善 T700SC/PA6 试样的界面性能。

根据 Wang 等^[8]的研究，由图 4(b)可以看出：(1) T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的($F_{\max}$ - d)函

数图像存在负截距, 证明了热应力在试样界面上的存在; (2)退火处理会使截距向零点方向移动, 证明了退火处理可消除 T700SC/PA6 界面上热应力。

单丝微球脱粘实验后不同热处理条件下的 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的微球被剥脱处的形貌界面的 SEM 图像如图 5 所示。树脂基体微球已经完全从 CF 表面剥脱, 表明 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的破坏发生在基体与 CF 界面上, 微球脱黏情况可以很好地反映二者的界面剪切强度^[18]。由图 5(a)可见, 未经热处理的 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的 CF 表面较光滑; 由图 5(b)~5(d)可见, 经过热

处理后的 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样表面相对粗糙。微球被剥脱处不同区域的能谱元素分析结果如表 4 所示。可知, CF 表面粗糙的凸起处碳氧原子比与光滑表面明显不同, 而与树脂基体的碳氧原子比接近, 可以认定这些粗糙凸起是在 CF 表面的树脂残留。这表明热处理后树脂基体微球与 CF 具有更好的界面结合^[22]。

根据前人研究以及前述 PA6 在 T700SC 表面结晶状态的表征可以推测, 退火热处理对试样界面剪切强度的改善与退火热处理后界面上残余热应力的消除^[8, 12, 18, 26]以及横晶形貌的完善有关。一方面, 制作试样时 PA6 和 T700SC 的热膨胀系数不同

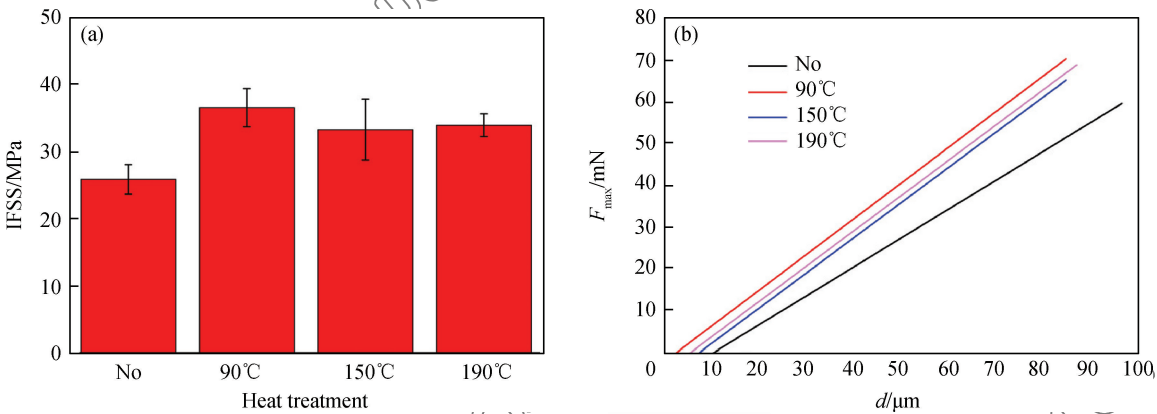


图 4 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样的界面剪切强度(a)及 F_{max} - d 函数关系曲线(b)

Fig. 4 Interfacial shear strength(IFSS) (a) and the F_{max} - d function curve (b) of T700SC/PA6 micro-debonding specimens

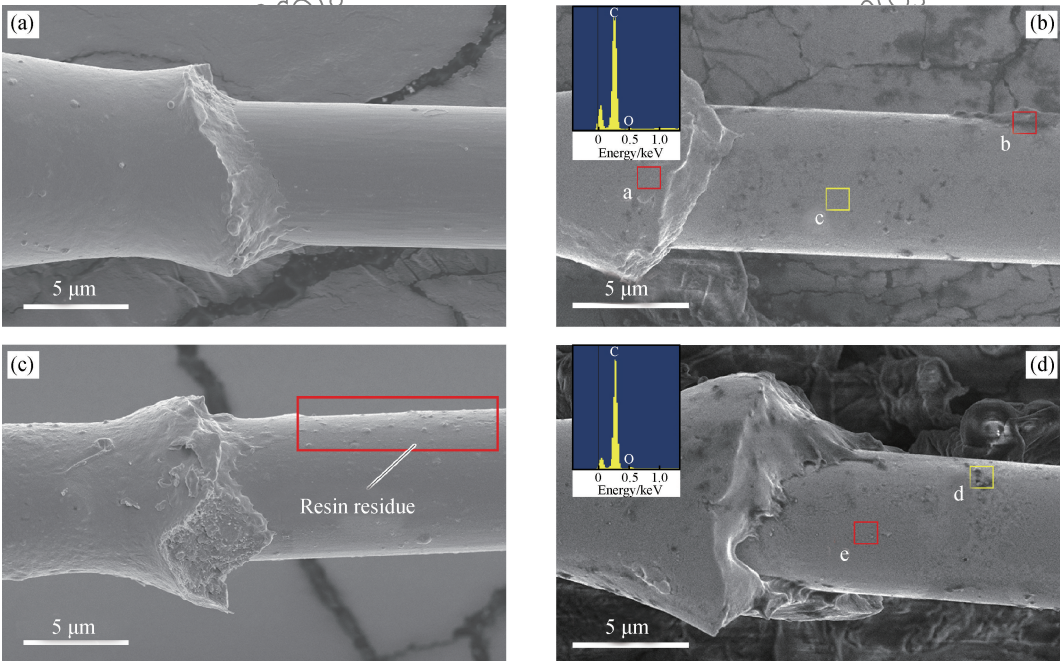


图 5 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样微球被剥脱处的 SEM 图像

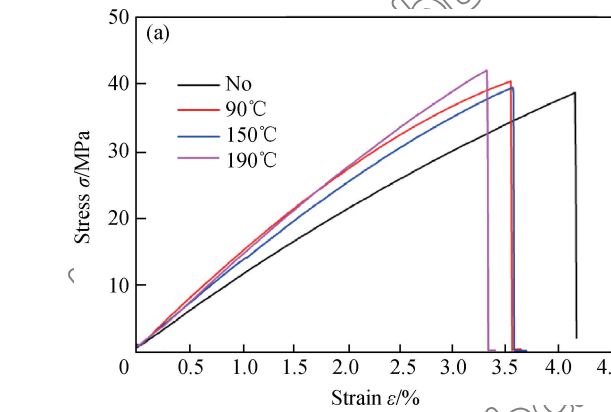
Fig. 5 SEM images of debonded surfaces of droplets of T700SC/PA6 micro-debonding specimens

((a) Without heat treatment; (b) 90°C; (c) 150°C; (d) 190°C)

使界面上产生热应力,界面存在热应力时,微球脱黏剥脱所需的外力就相应地下降;另一方面,横晶与球晶的界面区域存在微裂纹和内应力,外加载荷

表 4 T700SC/PA6 单丝微球脱黏试样微球被剥脱处不同区域的能谱元素分析

Table 4 Elemental analysis by energy spectrum for different areas of debonded surfaces of droplets of T700SC/PA6 micro-debonding specimens			
Area	C/at%	O/at%	C/O
a (Resin matrix)	93.16	6.84	13.62
b (Resin residue)	92.53	7.47	12.39
c (Fiber surface)	97.21	2.79	34.84
d (Resin residue)	93.95	6.05	15.53
e (Fiber surface)	97.08	2.92	33.24



时这些界面很容易发生破坏^[27]。退火时 PA6 微球进行链段的迁移和重排,形成新的晶体,填补了 T700SC 与 PA6 间缺少横晶的部分(图 3(a)和图 3(d)所示),这在一定程度上消除了热应力,减少了应力集中,最终增强了界面结合,提高了试样的界面剪切强度。

图 6 为在不同退火温度下,典型 T700SC/PA6 横向拉伸试样的横向拉伸应力-应变曲线和断裂强度与热处理条件的关系。每一种退火温度条件下试样断裂所需要的单位体积断裂能 W 列在表 5 中。图 7 为 T700SC/PA6 横向拉伸试样拉伸后的断裂面及横截面的 SEM 图像。

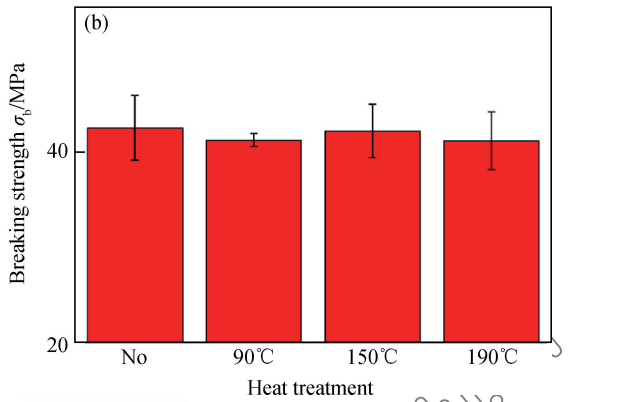


图 6 T700SC/PA6 横向拉伸试样的典型横向拉伸应力-应变曲线(a)和断裂强度 σ_b (b)

Fig. 6 Typical transverse tensile stress-strain curves (a) and breaking strength (b) of T700SC/PA6 transverse tensile specimens

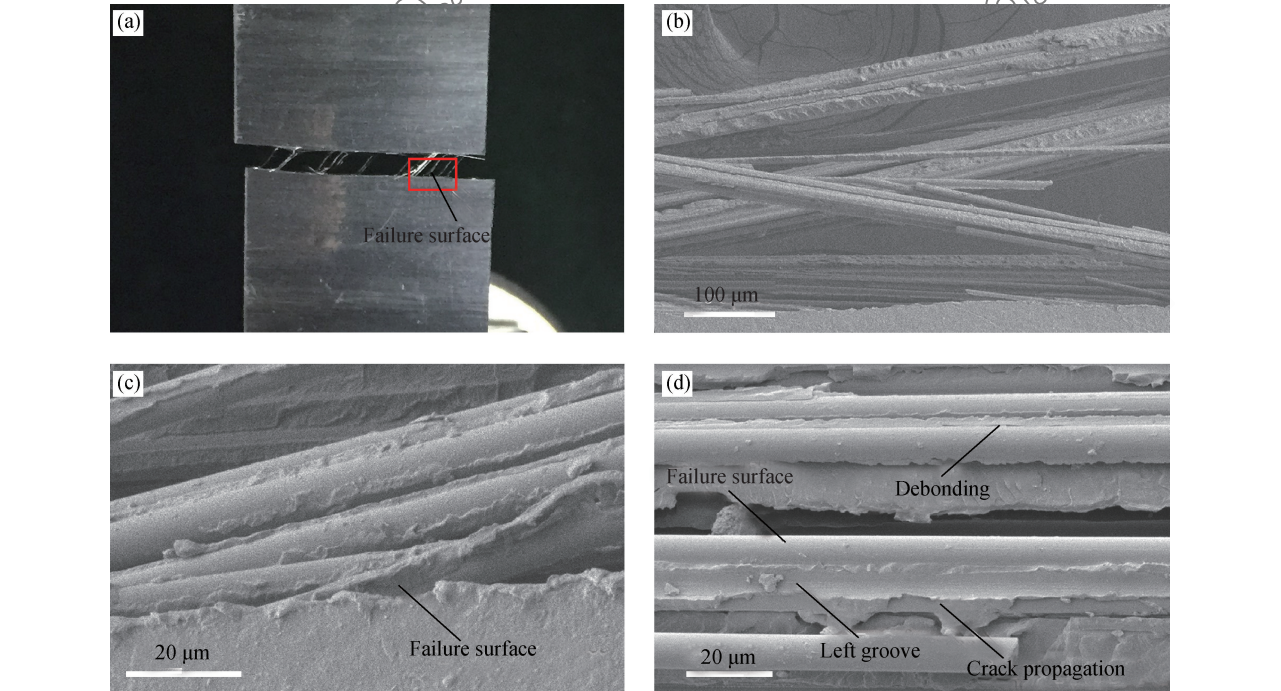


图 7 T700SC/PA6 横向拉伸试样拉伸后的断裂面((a)、(b)、(c))和横截面(d)的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of fracture surface ((a), (b), (c)) and cross section (d) after stretching of T700SC/PA6 transverse tensile specimens

由图 6(a)来看,所有的试样在拉伸刚开始时,均表现出良好的弹性区应力-应变线性关系,但是后来会偏离线性关系,断裂强度小于纯 PA6,这表明了试样的断裂发生在 T700SC/PA6 的界面上,断裂强度由界面结合强度所决定^[28]。如图 7(d)所示,界面发生断裂过程中,不断地有微小裂纹或者局部屈服出现,使弱界面周边不断承受更多应力^[25]。最终如图 7(a)~7(c)所示,界面逐渐剥离。从结果上看,如图 6(b)所示,退火热处理对于试样的横向拉伸断裂强度没有明显的影响,4 种试样均在 41.5 MPa 左右。但如表 5 所示,试样经过热处理后,单位体积断裂能下降。原因是试样断裂期间,多处弱界面的应力集中在裂纹扩展期间会消耗大量的变形能量^[29],而界面热应力的消除缓解了界面上的应力集中。

表 5 典型 T700SC/PA6 横向拉伸试样的单位体积断裂能 W
Table 5 Unit volume fracture energy W of typical T700SC/PA6 transverse tensile specimens

Heat treatment	W/(J·m ⁻³)
No	88.87
90℃	83.23
150℃	79.00
190℃	75.56

3 结 论

(1) 在热处理过程中,聚酰胺 6(PA6)链段进行一定程度的迁移与重排,形成小且不完善的新结晶,导致结晶度的些许上升及界面横晶形貌的进一步完善。

(2) 碳纤维(T700SC)/PA6 单丝微球脱黏试样经退火热处理后,热应力的缓解及横晶结晶形貌的完善使界面剪切强度增加,增幅最大为 40.9%。

(3) T700SC/PA6 横向拉伸试样经过退火热处理后,PA6 的再结晶作用缓解了界面上的应力集中,使单位体积断裂能下降。

参考文献:

[1] 邢丽英,包建文,礼嵩明,等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1327-1338.
XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1327-1338 (in Chinese).
[2] 刘文博,王荣国,矫维成,等. CF/PPEK 复合材料界面结构

与性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 45-50.
LIU W B, WANG R G, JIAO W C, et al. Interfacial structure and properties of CF/PPEK composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 45-50 (in Chinese).
[3] 邓天煜,陈星陶,吕国玉,等. 石英纤维/聚酰胺 46 复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2014, 31(4): 895-901.
DENG T Y, CHEN X T, LV G Y, et al. Preparation and characterization of quartz fiber/polyamide-46 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 895-901 (in Chinese).
[4] BOTELHO E C, FIGIEL L, REZENDE M C, et al. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(13): 1843-1855.
[5] ZHOU S, ZHANG Q, WU C, et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites[J]. Materials & Design, 2013, 44: 493-499.
[6] BOTELHO E C, SCHERBAKOFF N, REZENDE M C. Study of polyamide 6/6 synthesis carried out by interfacial polymerization on carbon fibre[J]. Polymer International, 2002, 51(11): 1261-1267.
[7] WU S H, WANG F Y, MA C C M. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites[J]. Materials Letters, 2001, 49(6): 327-333.
[8] WANG X, XU D, LIU H Y, et al. Effects of thermal residual stress on interfacial properties of polyphenylene sulphide/carbon fibre (PPS/CF) composite by microbond test[J]. Journal of Materials Science, 2016, 33(1): 1-10.
[9] PARLEVLIET P P, BERSEE H E N, BEUKERS A. Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(11): 1847-1857.
[10] PARLEVLIET P P, BERSEE H E N, BEUKERS A. Residual stresses in thermoplastic composites—a study of the literature—Part III: Effects of thermal residual stresses[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(6): 1581-1596.
[11] YANG L, THOMASON J L, ZHU W. The influence of thermo-oxidative degradation on the measured interface strength of glass fibre-polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(10): 1293-1300.
[12] YAN X, IMAI Y, SHIMAMOTO D, et al. Relationship study between crystal structure and thermal/mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view[J]. Polymer, 2014, 55(23): 6186-6194.

- [13] GAO S L, KIM J K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites—Part 1: Crystallinity and interface adhesion[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000, 31(6): 517-530.
- [14] YE L, SCHEURING T, FRIEDRICH K. Matrix morphology and fibre pull-out strength of T700/PPS and T700/PET thermoplastic composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(19): 4761-4769.
- [15] SCHULZ E, KALINKA G, AUERSCH W. Effect of transcrystallization in carbon fiber reinforced poly (p-phenylene sulfide) composites on the interfacial shear strength investigated with the single fiber pull-out test[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 1996, 35(3-4): 537-546.
- [16] YOUSSEF Y, DENAULT J. Thermoformed glass fiber reinforced polypropylene: Microstructure, mechanical properties and residual stresses[J]. *Polymer Composites*, 1998, 19(3): 301-309.
- [17] NIELSEN A S, PYRZ R. The effect of cooling rate on thermal residual strains in carbon/polypropylene microcomposites [J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 1998, 7(1-2): 1-22.
- [18] LIU B, WANG X, LONG S, et al. Interfacial micromechanics of carbon fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. *Composite Interfaces*, 2014, 21(4): 359-369.
- [19] ZANG C G, ZHU X D, JIAO Q J. Enhanced mechanical and electrical properties of nylon-6 composite by using carbon fiber/graphene multiscale structure as additive[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(19): 41068.
- [20] BONNET M, ROGAUSCH K D, PETERMANN J. The endothermic “annealing peak” of poly(phenylene sulphide) and poly(ethylene terephthalate) [J]. *Colloids & Polymer Science*, 1999, 277(6): 513-518.
- [21] LIU T, YAN S, BONNET M, et al. DSC and TEM investigations on multiple melting phenomena in isotactic polystyrene [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35 (20): 5047-5055.
- [22] SPE. SPE/ANTEC 1999 Proceedings 1998[M]. Boca Raton: CRC Press, 1998.
- [23] LIU T, PHANG I Y, SHEN L, et al. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites [J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (19): 7214-7222.
- [24] KHANNA Y P, KUHN W P. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(14): 2219-2231.
- [25] KOBAYASHI D, HSIEH Y T, TAKAHARA A. Interphase structure of carbon fiber reinforced polyamide 6 revealed by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation[J]. *Polymer*, 2016, 89: 154-158.
- [26] LI H, WANG Y, ZHANG C, et al. Effects of thermal histories on interfacial properties of carbon fiber/polyamide 6 composites. Thickness, modulus, adhesion and shear strength [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 85: 31-39.
- [27] FOLKES M J, HARDWICK S T. The mechanical properties of glass/polypropylene multilayer laminates [J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(5): 2598-2606.
- [28] QI G, DU S, ZHANG B, et al. Evaluation of carbon fiber/epoxy interfacial strength in transverse fiber bundle composite: Experiment and multiscale failure modeling[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105: 1-8.
- [29] JIANG Z, ZHANG H, ZHANG Z, et al. Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(11): 1762-1767.