

· 研究论文 ·

聚多巴胺和SiO₂界面改性对芳纶/聚氨酯复合材料 防弹性能的影响

岳航宇^{1,2} 韩飞龙^{1,2} 张亚^{1,2} 王程浩^{1,2} 宗利率^{1,2} 王锦艳^{1,2*} 蹇锡高^{1,2}

(¹大连理工大学化工学院 高分子材料系 大连 116024)

(²辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘要 界面问题作为研究芳纶纤维增强聚氨酯(AF@PU)复合材料的重要挑战, 往往容易被忽视. 本研究系统性地采用聚多巴胺(PDA)和经过 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性的纳米SiO₂ (m-SiO₂), 对AF@PU复合材料进行界面改性处理, 并深入探究了其防弹性能及弹道损伤机理. 通过界面改性, 显著增强了纤维与树脂间的黏结力, 使m-SiO₂/PDA/AF@PU复合材料的界面剥离强度提升了244.1%, 达到4.68 N/cm, 层间剪切强度提高了30.7%, 达到6.09 MPa; 同时, 拉伸、弯曲和压缩强度分别提升了5.0%、91.4%和69.5%. 值得注意的是, m-SiO₂的引入显著增加了界面粗糙度, 从而使得m-SiO₂/PDA/AF@PU在子弹冲击过程中具有最高的能量吸收能力, 将其弹道极限速度从AF@PU原有的449.8 m/s提升到了481.9 m/s. 本研究深入探讨了界面改性在提升复合材料性能中的积极作用, 为未来设计新一代高性能纤维增强聚合物基防弹复合材料提供了参考与启示.

关键词 复合材料, 界面改性, 聚多巴胺, 纳米二氧化硅, 防弹性能

引用: 岳航宇, 韩飞龙, 张亚, 王程浩, 宗利率, 王锦艳, 蹇锡高. 聚多巴胺和SiO₂界面改性对芳纶/聚氨酯复合材料防弹性能的影响研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24059

Citation: Yue, H. Y.; Han, F. L.; Zhang, Y.; Wang, C. H.; Zong, L. L.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. The effect of interfacial modification of polydopamine and silicane on ballistic performance of aramid/polyurethane composites. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24059

研制高强度、轻量化的个人防护装备是推进现代国防建设的必要条件^[1-5]. 纤维增强聚合物基复合材料(FRPCs)由于具有高强度、可设计性、可加工性和高能量吸收等优点, 是理想的应用于个人防护系统的防弹材料^[6]. 它能有效抵抗弹丸的侵彻, 并将冲击力向周围扩散, 降低损伤. 与其他纤维相比, 芳纶纤维(AF)具有高强度、高模量以及优异可织造性等优点^[7-13], 能更有效地传递子弹冲击织物时产生的能量, 从而增强防护效果. 在复合材料中, 聚合物树脂主要负责黏结纤维和传递载荷. 其中, 热塑性聚氨酯(PU)因其可回收、耐冲击和制造周期短而得到广泛应用^[14].

尽管如此, AF表面光滑、活性基团少, PU粘度较高, 这些都阻碍了它们在界面处的有效浸渍和黏结^[15], 进而对AF@PU的力学性能和防弹性能产生负面影响.

由于界面的微观结构和黏结强度会影响复合材料的拉伸、弯曲和压缩等力学性能, 界面问题始终是贯穿复合材料研究的重要挑战^[16-20]. 芳纶纤维增强热塑性树脂基复合材料的界面改性可以通过增强界面结合来实现, 包括化学接枝和提高界面粗糙度^[21, 22]. Xu等^[23]用聚多巴胺(PDA)和ZnCl₂处理AF来增强复合材料的界面黏结力, 其冲击能和弯曲强度分别提高了20%和13%. Nasser

2024-02-29 收稿, 2024-03-20 录用,

网络出版; 国防科技基础加强计划资助.

* 通信联系人, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24059

等^[24]利用激光在 Kevlar 织物上诱导不同形态的石墨烯涂层, 结果发现复合材料的短梁剪切强度和断裂韧性都得到了提升. Guo 等^[25]通过在 AF 表面进行多巴胺自聚合和接枝氨基氧化石墨烯, 引入活性基团, 增大 AF 与环氧树脂间的界面粗糙度, 从而提高芳纶/环氧复合材料的层间剪切强度(ILSS).

尽管界面改性已经被证明有利于提高复合材料的力学性能^[26,27], 但其对防弹性能的影响仍有待探究. 目前, 对防弹复合材料的研究主要集中在阐明失效损伤机理^[28-31]、结构设计优化^[32-34]和聚合物含量^[35]等方面, 而对界面改性的研究相对较少. 近年来, 纳米填料因其可以提升复合材料的界面结合、摩擦阻力和断裂强度而备受关注^[22,36]. 界面粗糙度可以影响弹道冲击下的能量吸收, 通过提高界面摩擦系数来改善防弹性能^[2,37]. 尽管如此, 纳米颗粒比表面积较大, 容易产生团聚, 而这在某种程度上会降低复合材料的防弹性能^[38]. 因此, 用纳米颗粒改善防弹复合材料的界面性能仍有探索的空间. 此外, PDA 可以通过多巴胺的自发原位聚合粘附在纤维表面, 从而引入功能性羟基, 提供丰富的反应活性位点^[39]. 因此, PDA 涂层被认为是提高复合材料界面黏结强度和增强力学性能的有效策略, 但其在防弹复合材料中的应用几乎没有报道.

本研究首先利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对纳米 SiO₂ 进行接枝改性, 以提高其分散性并有效减少团聚现象, 得到 m-SiO₂; 随后依次用 PDA 和 m-SiO₂ 改性 AF, 并与热塑性 PU 薄膜热压复合制备了不同改性的复合材料(PDA/AF@PU 和 m-SiO₂/PDA/AF@PU), 通过一系列准静态试验和弹道冲击试验探究了界面性能对复合材料防弹性能的影响, 并对抗弹丸侵彻机理进行了深入探讨, 为高性能个人防护复合材料的合理设计提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

芳纶平纹织物(Taparan® TH6301): 购自烟台泰和新材料股份有限公司, 面密度 340 g/m², 厚度 0.51 mm, 纱支密度为 150 根/10 cm; 经纱抗拉强度 13744 N/50 mm, 纬纱抗拉强度 15085 N/50 mm; PU 膜(HM3098-PE*1650MM): 由中山博

锐斯新材料股份有限公司提供, 面密度 60.5 g/m², 厚度 0.02 mm; 纳米 SiO₂、KH550、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、盐酸多巴胺: 均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司, 未经进一步纯化.

1.2 m-SiO₂的合成

将无水乙醇(100 mL)、冰醋酸(5 mL)、硅烷偶联剂 KH550 (250 mg)依次加入烧杯中, 室温搅拌 5 min 后, 将溶液超声水解 10 min, 得到溶液 A. 再将 5 g SiO₂ 分散到 125 mL 乙醇中, 机械搅拌 1 h, 超声连续分散 30 min, 形成均匀溶液 B. 将溶液 A 与溶液 B 混合并在 75 °C 下加热 4 h, 得到 KH550 改性纳米 SiO₂ (m-SiO₂).

1.3 AF 的表面改性

首先用沸水煮 AF 至溶液清澈, 以去除其表面的上浆剂和污渍, 再在 80 °C 的鼓风烘箱中烘 12 h, 以备后续使用. 然后在 4.0 L 的 10 mmol/L Tris 溶液(pH=8.5)中加入 9 g 多巴胺和脱浆的 AF, 避光反应 24 h, 制备 PDA/AF; 再将 PDA/AF 样品在 2 g/L 的 m-SiO₂ 溶液中进一步浸渍和滚压 2 次, 得到 m-SiO₂/PDA/AF. 最后, 将所得的 PDA/AF 和 m-SiO₂/PDA/AF 在 80 °C 鼓风烘箱中干燥 24 h.

1.4 复合材料的制备

复合材料层压板采用真空热压工艺制备, 如图 1(a)所示. 分别在金属模具中交替铺层芳纶织物和 PU 膜; 再将模具转移到真空热压机上, 以 3 °C/min 的加热速率将温度从 30 °C 升高到 190 °C, 并在 3.5 MPa 下保压 40 min; 加热过程结束后, 冷却至室温并取出. 将不同处理方式的 AF、PDA/AF 和 m-SiO₂/PDA/AF 织物与 PU 复合得到的复合材料层合板分别命名为 AF@PU、PDA/AF@PU 和 m-SiO₂/PDA/AF@PU.

1.5 测试与表征

1.5.1 材料结构与成分表征

采用 Thermo Scientific Nicolet iS50 光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析, 扫描范围为 500~4000 cm⁻¹.

采用 Thermo ESCALAB250Xi 光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 在 Al K α X 射线源下对织物的表面特性进行研究.

采用 Micrometrics ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪进行比表面积测试, 在 -196 °C 测试条件下, 获得 N₂ 等温吸脱附曲线. 用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 公式计算比表面积.

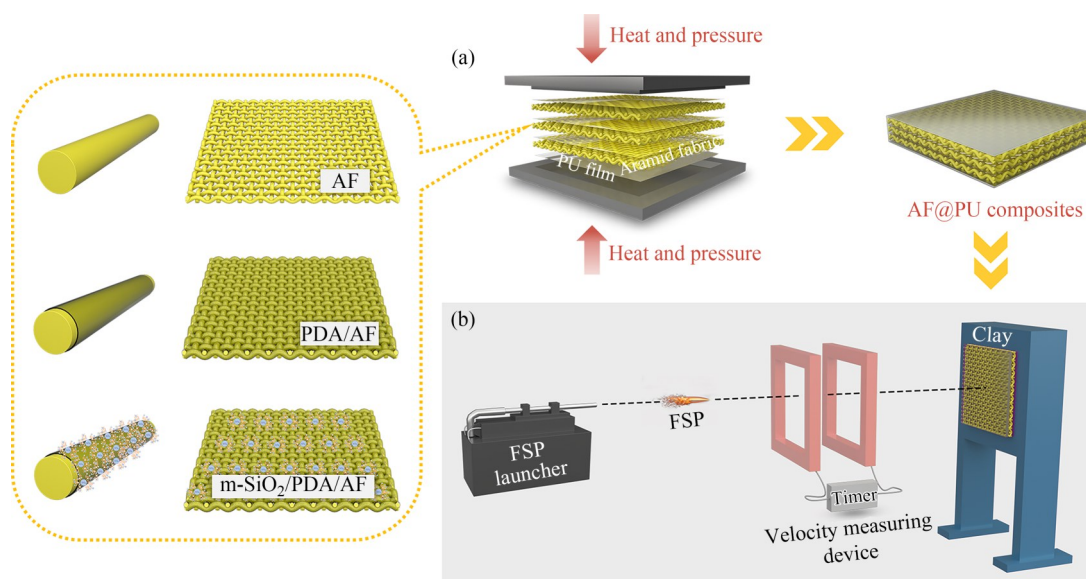


Fig. 1 Schematic for (a) preparation of different composites and (b) principle of ballistic impact experiment.

采用 Anton Paar LitersizerTM 500 激光粒度仪进行粒径分布测试, 测量 SiO₂ 和 m-SiO₂ 颗粒的粒径分布.

采用 Mettler TGA/SDTA851 型热重分析仪进行热重分析(TGA), N₂ 氛围下, 温度范围为 30~800 °C, 升温速率为 20 °C/min.

采用 Hitachi SU8220 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米颗粒和 AF 的微观结构, 样品在测试前需要进行喷金处理.

采用 Bruker JPK Nanowizard 4XP 型原子力显微镜(AFM)仪器表征纤维表面的粗糙度情况.

1.5.2 水接触角测试

采用上海中晨 JCD2000D2W 型接触角测量仪测定芳纶织物的水接触角. 采用德国 DataPhysics DCAT25 型表/界面张力仪测定 AF 与测试液体之间的动态接触角和表面能. 色散分量和极性分量可由下式计算:

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = (\gamma_1^p \gamma_f^p)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_1^d \gamma_f^d)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\gamma_f = \gamma_f^p + \gamma_f^d \quad (2)$$

式中 θ 为接触角, γ_1 和 γ_f 分别为测试液体和纤维的表面能, γ_1^p 和 γ_f^p 为极性分量, γ_1^d 和 γ_f^d 为色散分量. 本研究测试液体为去离子水 ($\gamma=72.8$ mN/m, $\gamma^d=21.8$ mN/m) 和二碘甲烷 ($\gamma=50.8$ mN/m, $\gamma^d=50.8$ mN/m). 每组测量 3 次取平均值.

1.5.3 界面剥离性能测试

采用 Instron 5567A 材料试验机表征不同复合材料的界面剥离性能, 测试方法参考 GB/T 2791-

1995 标准. 试样尺寸为 200 mm × (25±0.5) mm, 由两层芳纶织物和中间铺设的 PU 膜组成, 黏结长度为 150 mm, 防黏带为聚四氟乙烯薄膜, 热压条件同复合材料层压板. 在 50~150 mm 位移范围内进行计算, 每组至少测量 5 次取平均值以消除误差.

1.5.4 拉伸性能测试

采用 Instron 5982 电子万能试验机表征不同复合材料的拉伸性能(试样尺寸: 250 mm × 20 mm × 2 mm), 测试方法参考 ASTM D3039 标准. 每组至少测量 5 次取平均值.

1.5.5 弯曲性能测试

采用 Instron 5982 电子万能试验机, 三点弯曲方法表征不同复合材料的弯曲性能(试样尺寸: 60 mm × 15 mm × 2 mm), 测试方法参考 ASTM D790 标准. 每组至少测量 5 次取平均值.

1.5.6 层间剪切性能测试

用 Instron 5982 电子万能试验机表征不同复合材料的层间剪切性能(试样尺寸: 20 mm × 10 mm × 2 mm), 测试方法参考 ASTM D2344 标准. 每组至少测量 5 次取平均值.

1.5.7 压缩性能测试

用 Instron 5982 电子万能试验机表征不同复合材料的压缩性能(试样尺寸: 7 mm × 7 mm × 4 mm), 测试方法参考文献[40]. 每组至少测量 5 次取平均值.

1.5.8 防弹性能测试

根据我国军用防弹衣标准 GJB4300A-2012,

采用特定设备对复合材料层合板进行弹道极限速度(V_{50})测试. 该设备如图1(b)所示, 由破片模拟弹(FSP)、7.62 mm口径FSP发射器、测速装置、复合材料层合板以及背衬固定支撑体组成; 其中, FSP由合金钢制成, 直径5.5 mm, 质量1.1 g. 发射器与层合板间的距离为5 m, 每块层合板需至少进行6次射击. V_{50} 是在特定弹速范围(38 m/s)内, 取3次完全穿透和3次未穿透速度的平均值. 在子弹侵彻过程中, 假设弹丸损失动能和层合板吸收的能量相等, 不考虑其他能量损失. 用测速装置测量初始速度(V_i)和剩余速度(V_r), 并利用式(3)和式(4)计算层合板的吸收能(EA)和比吸收能(SEA):

$$EA = \frac{1}{2} m (V_i^2 - V_r^2) \quad (3)$$

$$SEA = \frac{\frac{1}{2} m V_{50}^2}{\text{Areal density}} \quad (4)$$

1.5.9 硬度测试

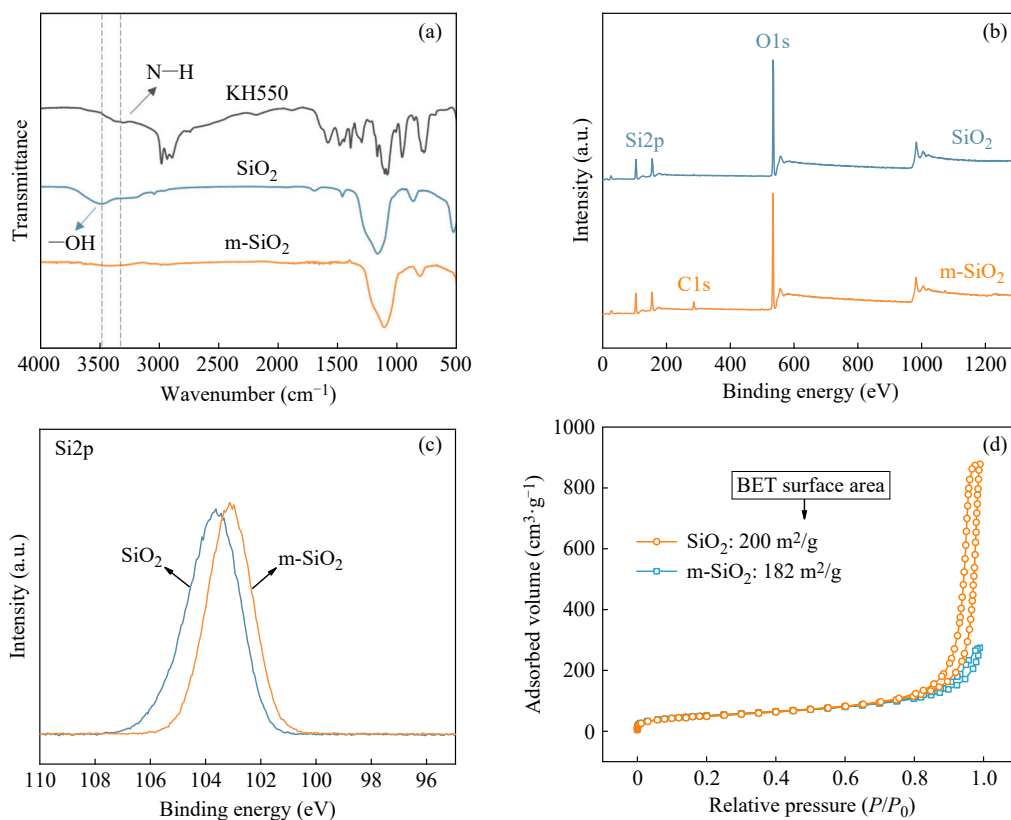
采用韦度电子指针邵氏硬度计LX-D-1表征不同复合材料防弹板的硬度大小, 测试方法参考GB/T 2411-2008标准. 在压座与试样紧密接触后1 s内读取硬度计的最大值, 每组至少测量5次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 AF的表面改性

通过FTIR测试表征了KH550在 SiO_2 表面的接枝改性, 如图2(a)所示. SiO_2 在1141和3480 cm^{-1} 处的吸收峰分别为Si-O-Si键和Si-OH键的伸缩振动峰, 这表明 SiO_2 表面含有丰富的羟基. 而KH550在3305 cm^{-1} 处的微弱吸收峰对应N-H键的伸缩振动. 因此, m- SiO_2 在3480 cm^{-1} 处减弱的羟基峰和在3305 cm^{-1} 处出现的吸收峰均表明KH550已成功接枝到 SiO_2 表面. 用XPS分析了改性前后 SiO_2 的表面元素组成, 如图2(b)和2(c)和表1所示. m- SiO_2 的C、N原子含量分别从0.0 at%增加到11.6 at%和0.9 at%, 同时Si元素的光电子谱线发生了轻微化学位移, 谱峰结合能由103.2 eV移动到103.6 eV处. 这些都进一步证实了m- SiO_2 的成功合成.

BET和激光衍射粒度分析结果表征了改性前后纳米颗粒的比表面积大小和粒径分布情况(图2(d)和2(e)). 比表面积由 SiO_2 的200 m^2/g 下降到m- SiO_2 的182 m^2/g , 这表明 SiO_2 在接枝KH550以后本征粒径变大. 多分散性越小, 意味着粒径分布范围越集中、越窄^[41,42]. 因此, KH550改性



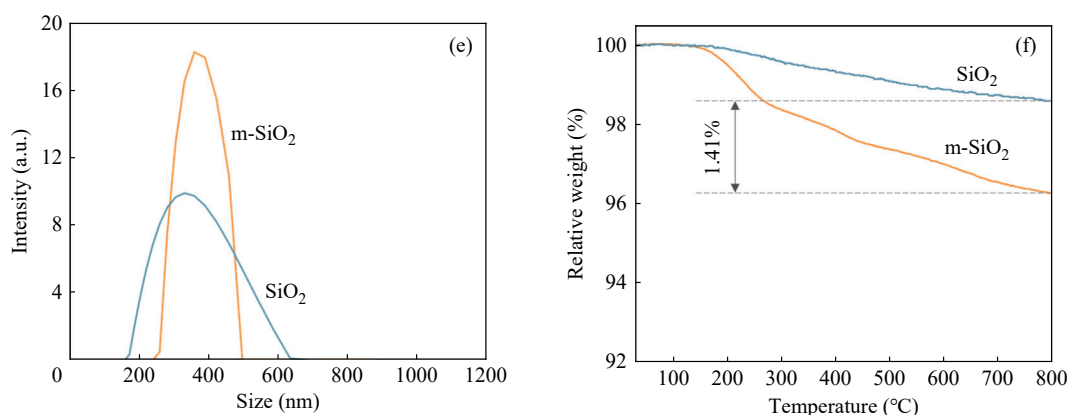


Fig. 2 (a) FTIR spectra; (b) XPS survey spectra; (c) high-resolution Si2p XPS spectra; (d) nitrogen adsorption/desorption isotherms; (e) particle size distribution; and (f) TG curves of SiO₂ and m-SiO₂.

Table 1 Element contents of SiO₂ and m-SiO₂ obtained from the XPS results.

Sample	Si content (at%)	O content (at%)	C content (at%)	N content (at%)
SiO ₂	34.2	65.8	0.0	0.0
m-SiO ₂	29.0	58.5	11.6	0.9

后颗粒的多分散指数从37.53下降到17.44, 说明m-SiO₂在溶液中的分散性要优于SiO₂. 更重要的是, 表面改性可以减少SiO₂的团聚, 提高其在AF表面分散的均匀性.

为了得到KH550在SiO₂表面的接枝率, 测定了改性前后SiO₂的热失重曲线, 结果如图2(f)所示. 相较于未改性的SiO₂, m-SiO₂在温度达到200 °C时出现了明显的重量减轻现象, 这是由于其表面接枝的KH550在此温度下开始发生分解反应. 两者之间的失重差约为1.41%, 该失重部分对应的即为KH550在m-SiO₂上的接枝率.

用SEM观察了SiO₂和m-SiO₂在溶液中及其浸渍在AF表面的分散情况, 如图3所示. 从图3(a)和3(d)可以看出, 在相同视野范围内, m-SiO₂的颗粒数量比SiO₂要少, 说明其在溶液中的分散性更好; m-SiO₂团聚粒径的减小则进一步证明了这一观点. 此外, 可以看出SiO₂/AF的表面有明显的颗粒团聚现象(图3(b)和3(c)), 而m-SiO₂在AF表面分散得更为均匀(图3(e)和3(f)). 以上结果均说明对SiO₂进行接枝改性可以有效降低纳米颗粒的团聚现象.

在纤维表面涂覆PDA涂层被认为是提高界面黏结强度和增大力学性能的有效策略(图4(a)). 用FT-IR探究PDA/AF表面的分子结构, 如图4(b)所示, 相较于AF, PDA/AF在3200~3400 cm⁻¹处的吸收峰更强, 这是一NH键和-OH键的伸缩振动所致; 在2916 cm⁻¹处出现了一CH₂的伸缩振动吸收峰, 这些都说明PDA在AF表面形成了

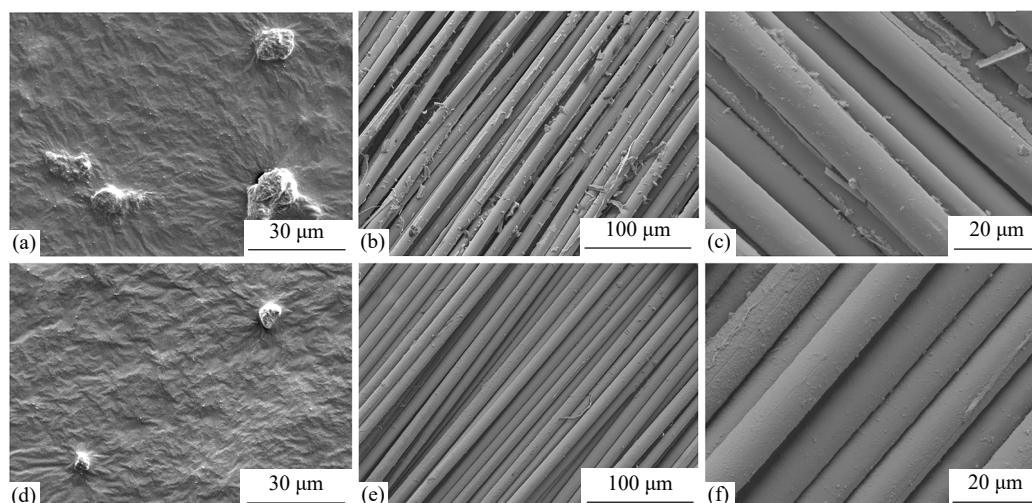


Fig. 3 SEM images of (a) SiO₂, (b, c) SiO₂/AF, (d) m-SiO₂, and (e, f) m-SiO₂/AF.

涂层. XPS 表征进一步验证了 PDA/AF 的成功制备, 结果表明, PDA 改性过后, AF 表面的氧原子比例从 17.7 at% 提高到 23.2 at% (图 4(c)). 从图 4(d) 的 N1s 光谱分析结果中可以明确看出, PDA/AF 表面的氮元素主要由三种化学环境构成: 酰胺结构中的 $=N-R$ (33.4%), 氨基官能团 $-N-H$ (55.5%) 以及氨基基团 $-NH_2$ (11.1%), 结合能分别位于 398.3、398.7 和 400.0 eV 处. 值得注意的是, $=N-R$ 成分的存在可能源于酰胺键在反应

过程中的重排现象. 此外, PDA 可以在纤维表面引入 $-NH_2$ 和 $-OH$ (图 4(e)) 官能团, 增加纤维表面活性位点.

为了分析 PDA 在 AF 表面的涂层含量以及 $m-SiO_2$ 的添加量, 图 4(f) 显示了 AF、PDA/AF 与 $m-SiO_2$ /PDA/AF 的 TGA 和 DTG 曲线. 结果发现, 三者的热分解行为存在明显差异: 在 300 °C 左右, PDA 开始分解, 当温度超过 500 °C 时, AF 开始分解. 而对于 $m-SiO_2$, 除少量的 KH550 发生分解

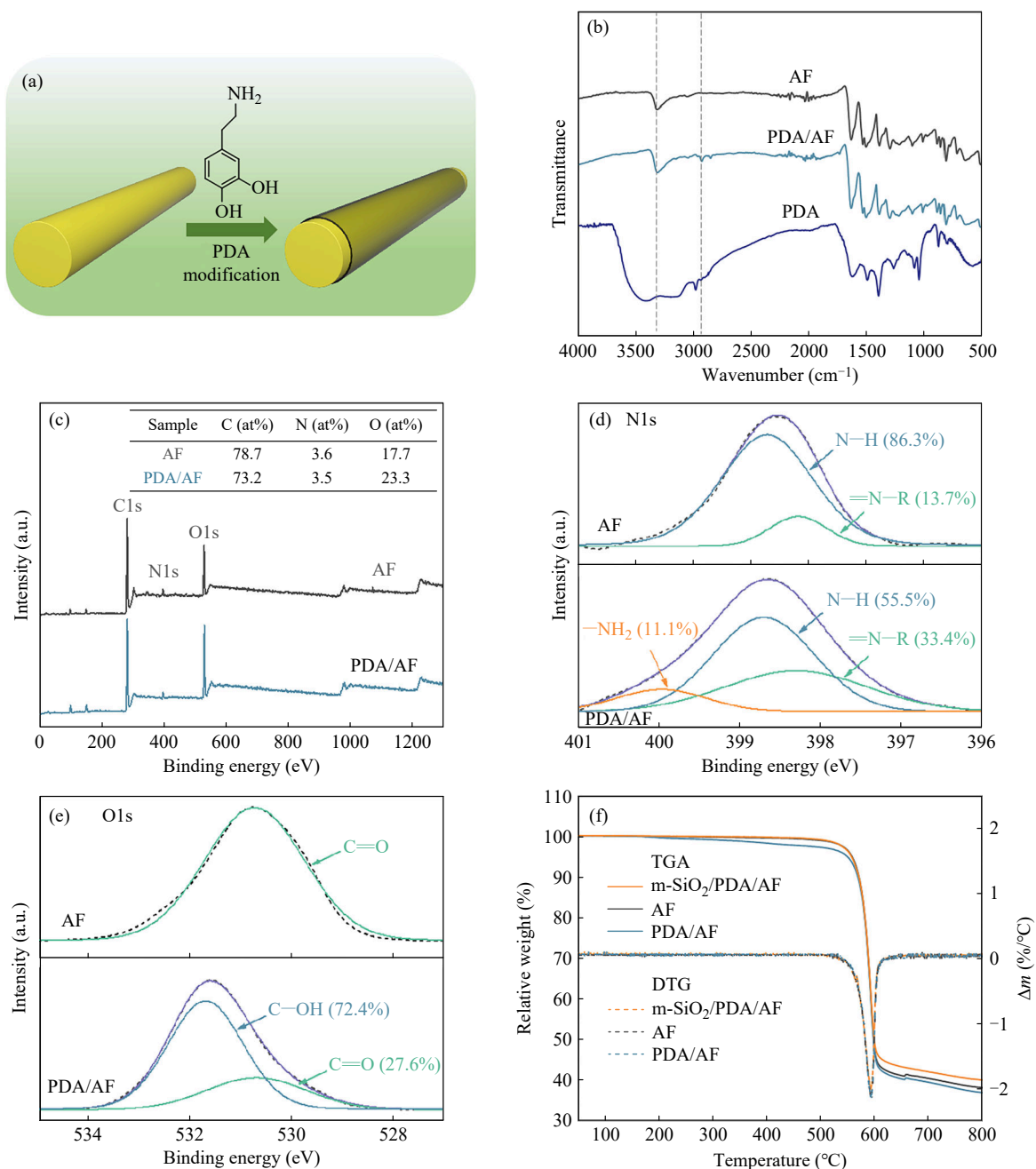


Fig. 4 (a) Schematic for preparation of PDA/AF; (b) FTIR spectra of AF, PDA and PDA/AF; (c) XPS survey spectra of AF and PDA/AF; high-resolution (d) N1s, and (e) O1s XPS spectra of AF (top) and PDA/AF (bottom); (f) TGA-DTG curves for AF, PDA/AF and $m-SiO_2$ /PDA/AF. (The online version is colorful.)

外, SiO₂在此升温过程中不发生分解. 根据TG曲线, 可以估算PDA涂层含量约为1.23 wt%, SiO₂含量约为3.11 wt%. 此外, 根据前文所提到的KH550接枝率为1.41%, 计算得出m-SiO₂含量约为3.15 wt%.

2.2 改性AF的表面特性

通过SEM和AFM对改性前后AF的表面形貌及粗糙度进行观察与分析, 结果如图5所示. 与AF相比, PDA/AF表面存在明显的涂层(图5(b1)), 而m-SiO₂/PDA/AF表面除涂层外还存在明显的颗粒分布, 这些纳米颗粒即为接枝改性后的m-SiO₂, 它们可以有效增强复合材料的界面性能,

从而影响最终的防弹性能. 从图5(a2)~5(c2)和图5(a3)~5(c3)可以看出, 改性以后纤维表面有很多明显的凸起. 值得注意的是, 界面粗糙度 R_a 的提高会增大纤维和树脂间的接触面积, 从而提高复合材料的界面强度^[43]. 改性前后AF的 R_a 大小顺序为: m-SiO₂/PDA/AF (83.07 nm) > PDA/AF (71.52 nm) > AF (53.81 nm), 这表明m-SiO₂/PDA/AF具有更优异的界面强度. 此外, 随着纤维表面摩擦的增大, 纤维之间的相对滑移减少, 这意味着更多的纤维可以在子弹侵彻时起到缓冲和屏障的作用, 进而更有效地抵抗子弹的冲击^[2,44,45].

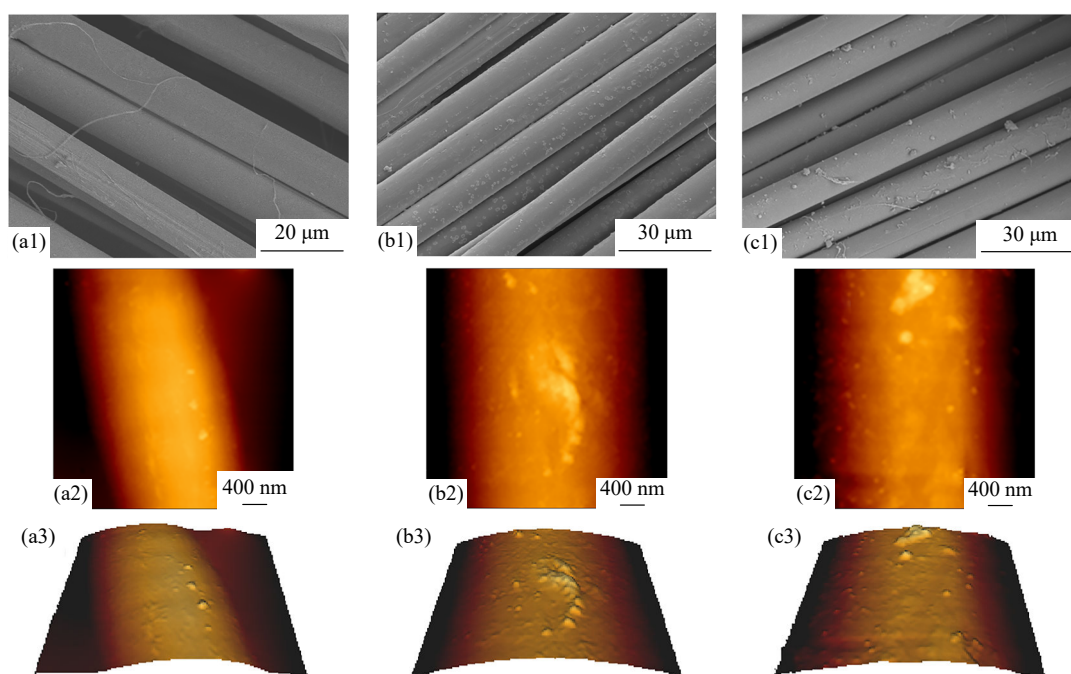


Fig. 5 SEM and AFM images of (a1-a3) AF, (b1-b3) PDA/AF and (c1-c3) m-SiO₂/PDA/AF.

化学结构和表面形貌都可以影响AF的表面能, 其改善可以提高AF和PU之间的润湿性和界面结合^[46,47], 有利于提高复合材料的界面性能. 图6显示了改性前后AF的静态和动态接触角及表面能. 从图6(a)和6(b)可以看出, 改性以后AF的接触角明显减小, 说明改性AF与极性物质的相容性更好, 在制备复合材料时可以更好地渗透PU树脂. 由于PDA含有丰富的羟基, PDA/AF亲水性最佳、接触角最小. 经式(1)和式(2)计算得到的3种纤维的表面能如图6(c)所示, 其中 γ^d 和 γ^p 分别代表色散分量和极性分量. γ^d 的增加可以解释为不同的表面化学组成和界面粗糙度, γ^p 的增加可能是由于PDA在纤维表面引入了大量羟基. 改

性以后2种分量均有提升, 这进一步说明改性后纤维表面的化学活性基团和粗糙度得到改善, 有助于增强纤维和树脂间的黏结强度和界面性能.

2.3 复合材料的准静态力学特性

当弹丸以高速冲击复合材料时, 纤维和层间区域会产生瞬时损伤和形变^[48]. 由于模拟真实弹道冲击条件进行高应变率实验具有较大的挑战性, 因此, 通过实施准静态力学测试来研究复合材料的基础力学性能显得尤为重要. 这有助于揭示复合材料在遭受高速冲击时, 其内部纤维的破坏机理和失效模式.

2.3.1 复合材料的界面剥离强度

为探究上述改性对复合材料界面性能的影响

响, 对不同的复合材料进行界面剥离测试, 结果见图7(a)和表2. AF@PU, PDA/AF@PU和m-SiO₂/PDA/AF@PU的平均剥离强度分别为1.36, 3.78和4.68 N/cm. 从图7(b)可以看出, 由于表面羟基含量丰富, PDA与AF之间可以形成强氢键和范德华力相互作用, 但其与PU相容性较差, 在界面处仅存在弱的相互作用. 而KH550在SiO₂表面接枝了亲脂性基团, 将m-SiO₂引入界面以后, 可以

增强与PU的相容性, 同时增大界面粗糙度, 提升纤维与树脂间的啮合作用. 因此, 与AF@PU和PDA/AF@PU相比, m-SiO₂/PDA/AF@PU具有优异的力学性能和更高的界面黏结强度.

2.3.2 复合材料的拉伸性能

能量在织物上的吸收和传递取决于组成纤维的拉伸性能, 而拉伸性能是影响复合材料防弹性能的主要因素^[49]. 从图8(a)的拉伸应力-应变曲线

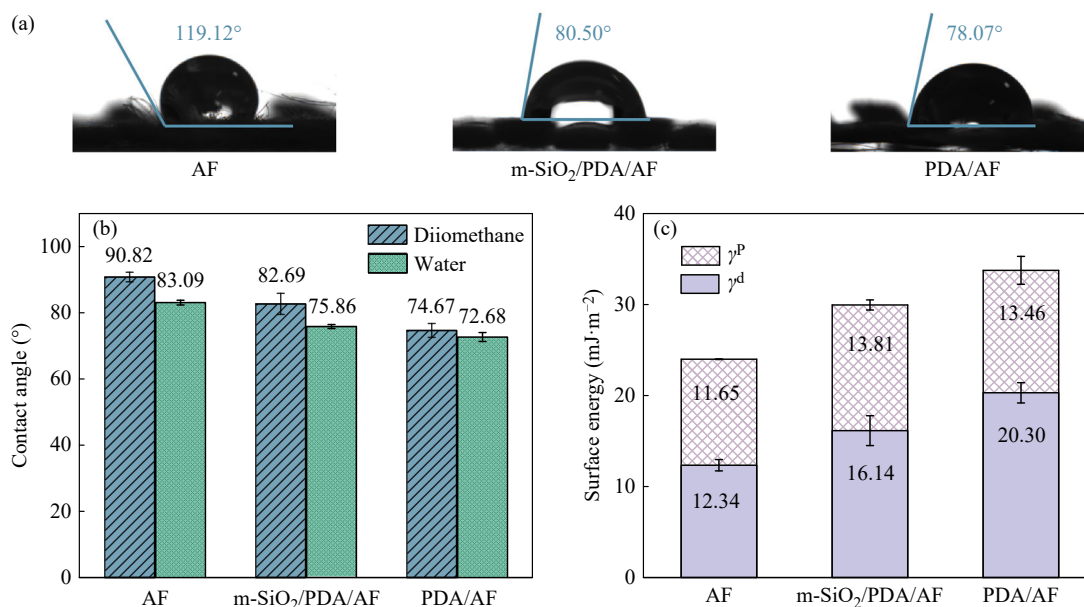


Fig. 6 (a) Static contact angle; (b) dynamic contact angle measurements; and (c) surface energy of AF, m-SiO₂/PDA/AF and PDA/AF.

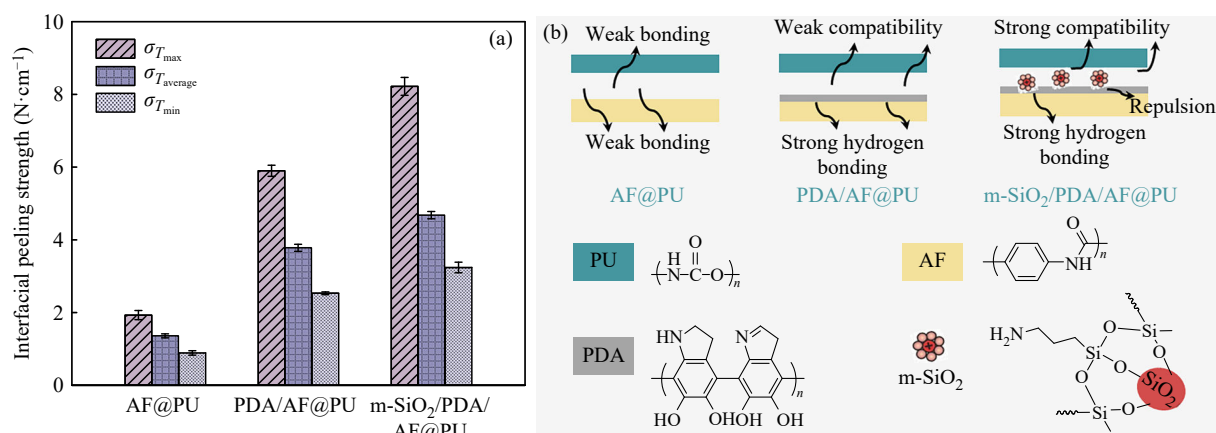


Fig. 7 (a) Interfacial peeling strength of different composites; (b) Schematic for interfacial modification mechanism.

Table 2 Interfacial peeling strength of different composites.

Interfacial peeling strength	Maximum value (N/cm)	Minimum value (N/cm)	Average value (N/cm)
AF@PU	1.93	0.89	1.36
PDA/AF@PU	5.90	2.53	3.78
m-SiO ₂ /PDA/AF@PU	8.22	3.24	4.68

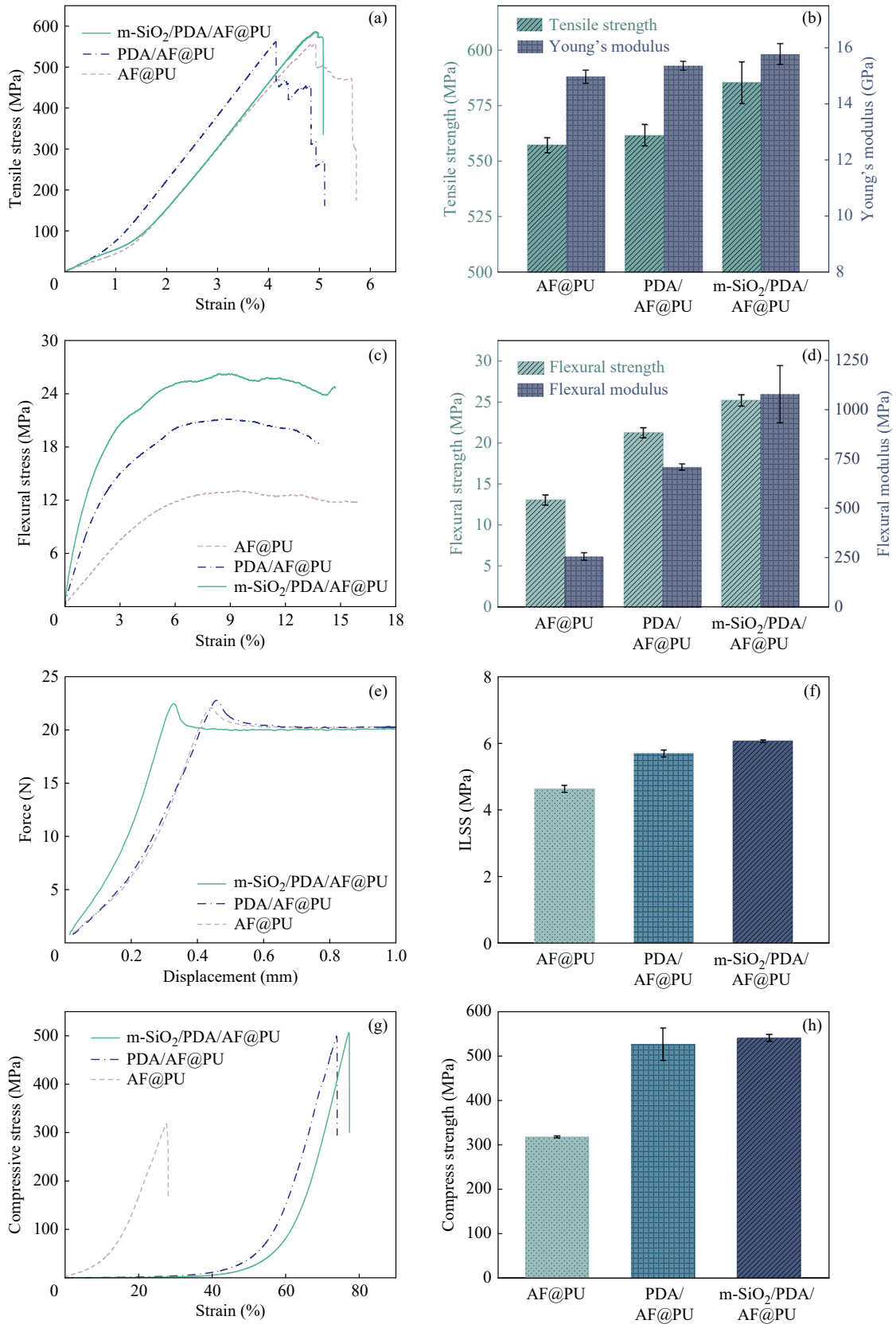


Fig. 8 Tensile properties of different composites: (a) stress-strain curves and (b) tensile strength and modulus; flexural properties of different composites; (c) stress-strain curves and (d) flexural strength and modulus; interlaminar shear properties of different composites; (e) load-displacement curves and (f) ILSS; axial compressive properties of different composites; (g) stress-strain curves and (h) compressive strength.

可以看出, 复合材料的拉伸响应可以分为3个阶段^[50]: 初始阶段包括卷曲纤维的矫直, 呈现非线性变化趋势; 第二阶段是纤维被拉伸, 呈线性增加; 第三阶段为纤维断裂阶段, 复合材料表现出不同的纤维破坏模式, 未填充m-SiO₂的复合材料发生渐进式破坏. 固体纳米颗粒的高刚度和高韧性赋予复合材料优异的拉伸性能^[51]. 分析图中数据可以发现, AF@PU、PDA/AF@PU和m-SiO₂/PDA/AF@PU 3种样品的最终断裂延伸率分别为5.73%、5.10%和5.08%, 与拉伸强度大小规律呈相反趋势. 这是由于PDA和m-SiO₂的引入提高了界面黏结强度, 从而有效减小了层间滑移, 断裂伸长有所降低; 同时m-SiO₂的填充起到增强聚氨酯的作用, 降低了基体的断裂韧性, 所以m-SiO₂/PDA/AF@PU呈现出最低断裂延伸率^[52]. 而PDA/AF@PU在拉伸过程中首次发生破坏时的

延伸率相比另外2种样品有所下降, 这可能是由于PDA相较于纳米刚性填料的能量传递和裂纹扩展能力较差, 同时PDA较高的物理黏结降低了纤维和基体间的脱黏对能量的耗散作用. 此外, PDA丰富的羟基使材料具有较高的吸水性, 从而对断裂伸长带来微小程度的负面影响, 但其首次开裂强度仍高于AF@PU. PDA/AF@PU首次开裂伸长率的缩短反映的是复合材料受力过程中能量耗散形式的变化, 对最终复合材料的力学强度并没有造成负面影响, 同时断裂延伸率的减小可以降低复合材料在子弹冲击过程中的背凸程度, 从而对人体起到更好的防护作用. 测试结果表明, m-SiO₂/PDA/AF@PU的拉伸强度和拉伸模量最大, 分别为585.98 MPa和15.81 GPa, 相较于AF@PU分别提升了5.0%和5.3% (如图8(b)和表3).

Table 3 Tensile strength, flexural strength, ILSS, and compress strength of different composites.

Sample	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	ILSS ^a (MPa)	Compress strength (MPa)
AF@PU	557.88	13.18	4.66	319.38
PDA/AF@PU	562.29	21.31	5.72	527.31
m-SiO ₂ /PDA/AF@PU	585.98	25.23	6.09	541.44

^a ILSS stands for interlaminar shear strength.

2.3.3 复合材料的弯曲性能

如图8(c)所示, 弯曲应力-应变曲线在初始阶段呈线性增长, 随着应变量的增大, 应力值增加速率变缓, 直至升到特定值后开始下降, 这可能是因为复合材料发生了基体破坏和层间开裂^[53]. AF@PU的界面黏结强度较差, 界面处可能存在较多孔隙和缺陷, 因而表现出最差的弯曲性能, 而改性过后复合材料的弯曲性能得到了明显改善 (图8(d)). 例如, m-SiO₂/PDA/AF@PU的弯曲强度和模量分别提高了91.4%和311.9%, 弯曲模量的显著增加归因于界面处丰富的m-SiO₂填料, 它们通过改善界面相互作用, 增加了层合板的刚度, 进而有效提高了复合材料抵抗弯曲载荷的能力^[54].

2.3.4 复合材料的层间剪切性能

层间剪切测试也可以用来表征复合材料的界面强度^[55], 如图8(e)和8(f)所示. 结果表明, 不同复合材料的ILSS和上述界面剥离强度规律一致. m-SiO₂/PDA/AF@PU的ILSS最高, 相比于AF@PU提升了30.7%, 这是由于PDA和m-SiO₂的同时引入增大了纤维和树脂间的相互作用; 而

PDA/AF的表面仅附着了一层薄薄的PDA涂层, 界面粗糙度的提升较小, 主要依靠其物理黏附作用来增强纤维和树脂间的结合, 因此PDA/AF@PU的ILSS提升幅度略低, 为22.7%, 但仍高于AF@PU, 这证明了PDA涂层在改善界面性能方面的积极作用.

2.3.5 复合材料的轴向压缩性能

当弹丸高速冲击复合材料表面时, 冲击面会发生瞬时轴向压缩行为^[56]. 因此, 对不同的复合材料进行轴向压缩测试, 如图8(g)和8(h)所示. 从应力-应变曲线可以看出, AF@PU的压缩强度显著低于PDA/AF@PU和m-SiO₂/PDA/AF@PU, 这是由于改性过后复合材料的界面黏结增强, 纤维结合更加紧密, 可以更好地抵抗轴压载荷. m-SiO₂/PDA/AF@PU的压缩强度最大, 相比于AF@PU提高了69.5%, 这归因于纳米颗粒的引入拓宽了裂纹扩展路径, 可以吸收和消耗更多的能量^[57].

2.4 复合材料的防弹性能

V_{50} 和能量吸收是评价复合材料防弹性能最重要的参数, 测试结果如图9和表4所示. 结果发

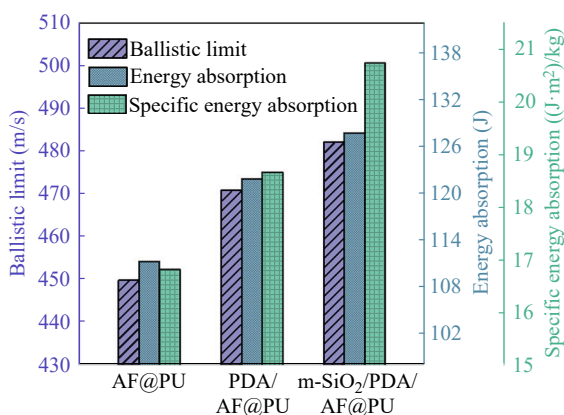


Fig. 9 Ballistic performance of different composites: V_{50} , energy absorption and SEA.

Table 4 Ballistic impact results of different composites.

Sample	Areal density (kg/m ²)	V_{50} (m/s)	Energy absorption (J)	SEA ((J·m ²)/kg)
AF@PU	6.62	449.8	111.28	16.81
PDA/AF@PU	6.53	470.7	121.86	18.65
m-SiO ₂ /PDA/AF@PU	6.17	481.9	127.73	20.71

能量吸收同样可以反映复合材料在弹道冲击下的防弹性能，可以用SEA来表征，SEA越高，吸能效果越好。当弹丸冲击复合材料时，首先施加轴向压缩载荷，基体和纤维把冲击能量向四周扩散，产生局部变形；随着弹丸的进一步侵入，材料发生剪切破坏和分层，消耗能量；最后，纤维发生拉伸破坏，损伤甚至断裂^[59]。根据图8和防弹测试结果，m-SiO₂/PDA/AF@PU具有最佳的准静态力学性能，因而表现出最佳的弹道能量吸收能力，其SEA值达20.71 (J·m²)/kg。相比之下，PDA/AF@PU的SEA值为18.65 (J·m²)/kg，虽然较低，但仍比AF@PU (16.81 (J·m²)/kg)有所提升。这表明该界面改性策略能够有效提高复合材料在高速冲击下的能量吸收效率，从而提升防弹性能。

复合材料的硬度可以反映材料抵抗局部塑性变形的能力，是判断其强度和塑性好坏的重要指标^[60]。子弹在冲击复合材料表面时，材料首先发生局部压缩形变。硬度越大，材料在抵抗变形过程中吸收的能量越多，从而对其防弹性能起到一定的促进作用。表5显示了不同复合材料的邵氏硬度(HD)，结果发现，样品的硬度大小与防弹性能规律一致。相比于AF@PU，PDA/AF@PU的硬度略有提高；而m-SiO₂/PDA/AF@PU的硬度得到明显改善，由HD65增大到HD75，这可

现，改性过后复合材料的防弹性能均有所改善， V_{50} 和能量吸收规律也与界面剥离强度(图7(a))和ILSS(图8(f))一致。这表明适当增大复合材料的界面强度有助于其防弹性能的提升。

V_{50} 是评价复合材料防弹性能的常用指标，它是指子弹以50%的概率击穿被测样品时的入射速度，是评估防弹性能的参考基准^[58]。m-SiO₂/PDA/AF@PU的 V_{50} 值最大，为481.9 m/s，高于PDA/AF@PU (470.7 m/s)和AF@PU (449.8 m/s)，这是因为m-SiO₂提升了复合材料的界面粗糙度和整体刚度，表明纳米颗粒的引入对复合材料的防弹性能提升有着积极作用。

Table 5 Hardness of different composites.

Sample	Hardness (Shore D)
AF@PU	65
PDA/AF@PU	69
m-SiO ₂ /PDA/AF@PU	75

归因于m-SiO₂刚性颗粒的添加。当复合材料受力发生变形时，m-SiO₂可以阻碍纤维间的相对运动，同时承担一部分作用力，以增强材料抵抗变形的能力，最终表现为硬度的增加。

为了更好地了解不同改性复合材料在弹丸冲击下的弹道行为，子弹击穿后复合材料各表面损伤情况如图10所示。用SEM观察了冲击前后表面纤维的损伤形貌，从图中可以看出：冲击面发生基体变形、纤维原纤化、纤维剪切破坏和压缩扭转破坏^[61](图10(g)~10(i))；背弹面纤维轴向劈裂严重，纤维截面发生拉伸破坏，原纤化更加明显，表面可以看到破碎的基体树脂(图10(j)~10(i))。SEM结果进一步验证了上述弹道损伤机理的分析。此外，m-SiO₂/PDA/AF@PU表面破坏范围最大(图10(e), 10(f), 10(o))，纤维损伤最严重，吸能最高，这也解释了其具有最佳的防弹性能。

复合材料的截面损伤形貌表征可以进一步帮助分析复合材料的抗侵入机理，在弹孔中心进行高压水射流切割，以观察弹丸冲击后复合材料的分层及裂纹扩展情况。结果发现，随界面改性方

式的不同, 复合材料在弹道冲击过程中的主要损伤机制发生改变. 如图 11(a)所示, 由于层间性能较弱, AF@PU 的损伤过程可以大致分为 2 个阶段: 压缩/剪切阶段和分层/拉伸阶段. 从裂纹扩展情况可以看出, 靶板冲击面的断裂面较整齐, 发生纤维压缩/剪切破坏; 而背弹面主要通过分层来吸收能量, 发生拉伸破坏的纤维较少, 因而吸能较小, 防弹性能较差, 且背凸现象严重. 而界面改

性过后, 复合材料的分层破坏情况得到明显改善, 更多的纤维发生拉伸破坏. 从图 11(b)和 11(c)可以看出, PDA/AF@PU 和 m-SiO₂/PDA/AF@PU 的损伤过程分为 3 个阶段: 压缩/剪切阶段、剪切/拉伸阶段和分层/拉伸阶段. 此时, 背弹面纤维拉伸为主要的破坏机制, 纤维抽拔现象明显, 且适当的分层可以进一步消耗弹丸的冲击能量, 增大吸能, 从而有效提升复合材料的防弹性能.

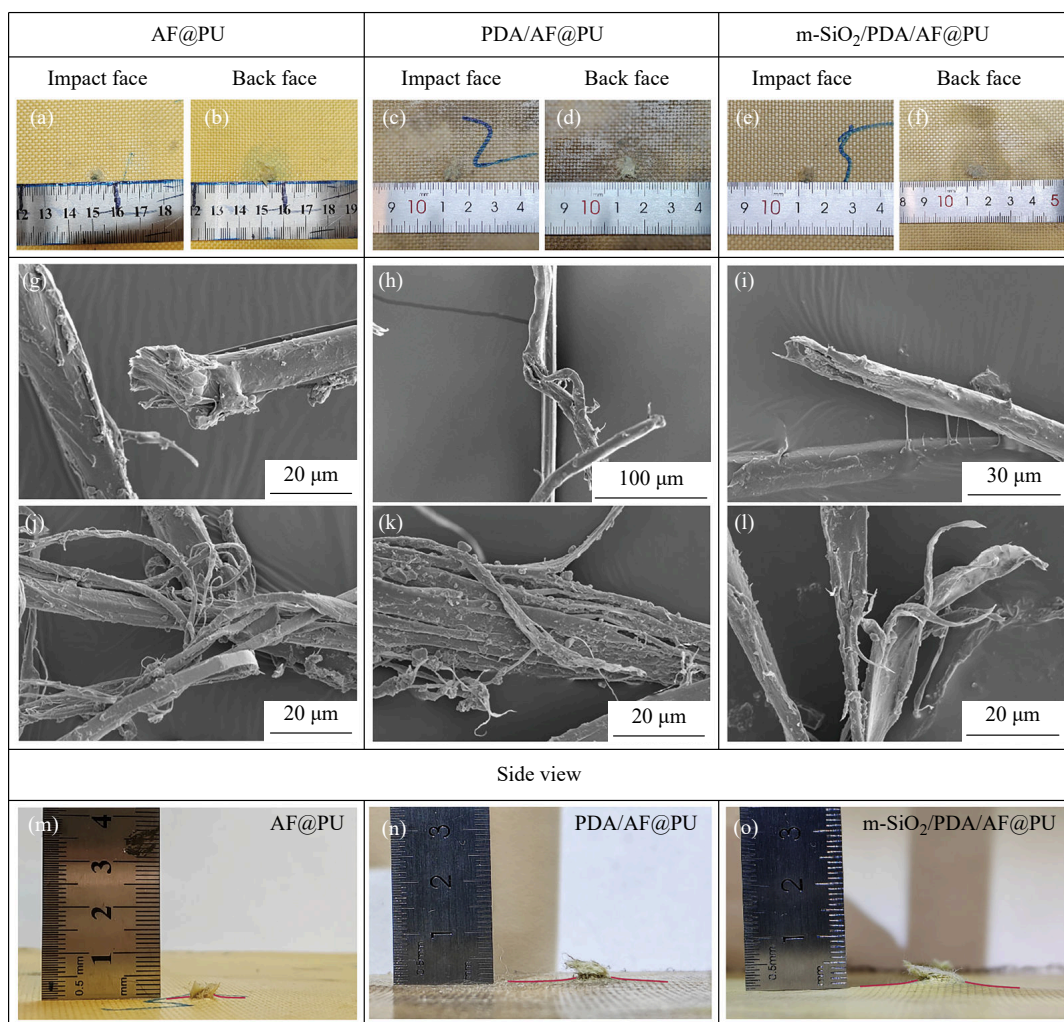


Fig. 10 The optical and SEM images of impact face of (a, g) AF@PU, (c, h) PDA/AF@PU and (e, i) m-SiO₂/PDA/AF@PU; the optical and SEM images of back face of (b, j) AF@PU, (d, k) PDA/AF@PU and (f, l) m-SiO₂/PDA/AF@PU; the optical side view of (m) AF@PU, (n) PDA/AF@PU and (o) m-SiO₂/PDA/AF@PU after ballistic impact test.

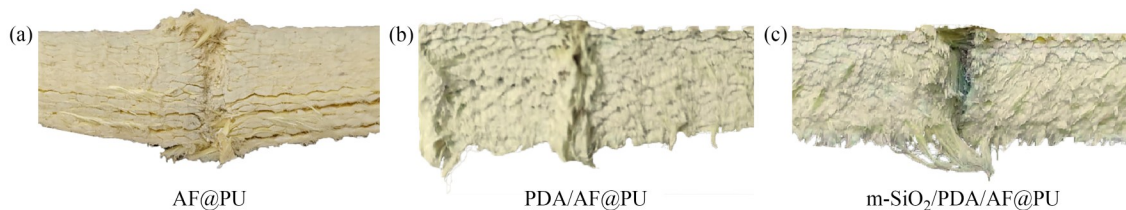


Fig. 11 The optical images of cross section face of (a) AF@PU, (b) PDA/AF@PU and (c) m-SiO₂/PDA/AF@PU after ballistic impact test.

3 结论

采用真空热压工艺, 将经 PDA 和 m-SiO₂ 改性的 AF 与 PU 膜制备成一系列高性能复合材料. 改性后 AF 的表面粗糙度和极性均得到明显改善, 相较于原来的 AF@PU, 改性后复合材料在准静态力学性能和防弹性能上均实现了明显提升. 其中, PDA 凭借其卓越的物理黏结效应以及丰富的羟基含量, 结合 m-SiO₂ 对界面粗糙度的有效增强, 两者协同作用有效改善了 AF 与 PU 间的界面相容性, 使得 m-SiO₂/PDA/AF@PU 的界面剥离强度提升了高达 244.1%, ILSS 也提升了

30.7%.

得益于界面强度的大幅提升, 复合材料的各项力学性能和防弹性能均得到了显著增强. 具体表现为: 拉伸强度由 AF@PU 的 557.88 MPa 提高到 585.98 MPa (5.0%), 弯曲强度由 13.18 MPa 提升至 25.23 MPa (91.4%), 压缩强度则由 319.38 MPa 增加到 541.44 MPa (69.5%). 此外, V_{50} 值也从 AF@PU 的 449.8 m/s 提升到了 481.9 m/s. SEM 结果表明, 在弹道冲击实验后, m-SiO₂/PDA/AF@PU 表面纤维损伤最为严重, 表现出最高的能量吸收能力. 这项研究证明了提高界面黏结强度对于提升复合材料防弹性能的关键作用.

REFERENCES

- 1 Yan, R. S.; Chen, X. G. Aramid/epoxy composites with angle-laid reinforcement constructions for ballistic protection. *J. Ind. Text.*, **2016**, 45(5), 765–779.
- 2 Abtew, M. A.; Boussu, F.; Bruniaux, P.; Loghin, C.; Cristian, I. Ballistic impact mechanisms—a review on textiles and fibre-reinforced composites impact responses. *Compos. Struct.*, **2019**, 223, 110966.
- 3 Luz, F. S. D.; Garcia Filho, F. D. C.; Oliveira, M. S.; Nascimento, L. F. C.; Monteiro, S. N. Composites with natural fibers and conventional materials applied in a hard armor: a comparison. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1920.
- 4 de Tomasi Tessari, B.; Vargas, N.; Rodrigues Dias, R.; Miranda Pereira, I.; Rossa Beltrami, L. V.; Lavoratti, A.; Poletto, M.; Zattera, A. J. Influence of the addition of graphene nanoplatelets on the ballistic properties of HDPE/aramid multi-laminar composites. *Polym. Plast. Technol. Mater.*, **2022**, 61(4), 363–373.
- 5 Zhang, Y. J.; Cui, B.; Dong, H.; Huang, Y. J.; Li, Z. W.; Jin, T. Analysis of the influence of different constraints on the ballistic performance of B₄C/C/UHMWPE composite armor. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(18), 26758–26771.
- 6 Bandaru, A. K.; Ahmad, S. Ballistic impact behaviour of thermoplastic kevlar composites: parametric studies. *Procedia Eng.*, **2017**, 173, 355–362.
- 7 Lee, Y. S.; Wetzel, E. D.; Wagner, N. J. The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38(13), 2825–2833.
- 8 Yahaya, R.; Sapuan, S. M.; Jawaid, M.; Leman, Z.; Zainudin, E. S. Measurement of ballistic impact properties of woven kenaf-aramid hybrid composites. *Measurement*, **2016**, 77, 335–343.
- 9 Min, S. N.; Chen, X. G.; Chai, Y.; Lowe, T. Effect of reinforcement continuity on the ballistic performance of composites reinforced with multiply plain weave fabric. *Compos. Part B Eng.*, **2016**, 90, 30–36.
- 10 Rubio, I.; Rodríguez-Millán, M.; Marco, M.; Olmedo, A.; Loya, J. A. Ballistic performance of aramid composite combat helmet for protection against small projectiles. *Compos. Struct.*, **2019**, 226, 111153.
- 11 Bandaru, A. K.; Ahmad, S.; Bhatnagar, N. Ballistic performance of hybrid thermoplastic composite armors reinforced with Kevlar and basalt fabrics. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2017**, 97, 151–165.
- 12 Zhang, B.; Jia, L. H.; Tian, M.; Ning, N. Y.; Zhang, L. Q.; Wang, W. C. Surface and interface modification of aramid fiber and its reinforcement for polymer composites: a review. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 147, 110352.
- 13 Ding, X. M.; Kong, H. J.; Qiao, M. M.; Zhang, L. W.; Yu, M. H. Surface modification of an aramid fiber via grafting epichlorohydrin assisted by supercritical CO₂. *RSC Adv.*, **2019**, 9(53), 31062–31069.
- 14 Yao, S. S.; Jin, F. L.; Rhee, K. Y.; Hui, D.; Park, S. J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: a review. *Compos. Part B Eng.*, **2018**, 142, 241–250.
- 15 Herbert Yeung, K. K.; Rao, K. P. Mechanical properties of kevlar-49 fibre reinforced thermoplastic composites. *Polym. Polym. Compos.*, **2012**, 20(5), 411–424.
- 16 Kim, H. J.; Song, J. H. Improvement in the mechanical properties of carbon and aramid composites by fiber surface modification using polydopamine. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 160, 31–36.

- 17 Wan, Y. J.; Tang, L. C.; Yan, D.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Wu, L. B.; Jiang, J. X.; Lai, G. Q. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites *via* a facile surfactant-assisted process. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**, 82, 60–68.
- 18 Tang, L. C.; Wan, Y. J.; Yan, D.; Pei, Y. B.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Wu, L. B.; Jiang, J. X.; Lai, G. Q. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon*, **2013**, 60, 16–27.
- 20 Wan, Y. J.; Tang, L. C.; Gong, L. X.; Yan, D.; Li, Y. B.; Wu, L. B.; Jiang, J. X.; Lai, G. Q. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon*, **2014**, 69, 467–480.
- 21 Chhetri, S.; Bougherara, H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 140, 106146.
- 22 Karger-Kocsis, J.; Mahmood, H.; Pegoretti, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog. Mater. Sci.*, **2015**, 73, 1–43.
- 23 Xu, G. X.; Jin, Y. H.; Song, J. Improvement of the mechanical properties by surface modification of ZnCl₂ and polydopamine in aramid fiber composites. *Appl. Sci.*, **2022**, 12(6), 3119.
- 24 Nasser, J.; Groo, L.; Zhang, L. S.; Sodano, H. Laser induced graphene fibers for multifunctional aramid fiber reinforced composite. *Carbon*, **2020**, 158, 146–156.
- 25 Gong, X. Y.; Liu, Y. Y.; Wang, Y. S.; Xie, Z. M.; Dong, Q. L.; Dong, M. Y.; Liu, H.; Shao, Q.; Lu, N.; Murugadoss, V.; Ding, T.; Guo, Z. H. Amino graphene oxide/dopamine modified aramid fibers: preparation, epoxy nanocomposites and property analysis. *Polymer*, **2019**, 168, 131–137.
- 26 Gong, K. L.; Zhou, K. Q.; Qian, X. D.; Shi, C. L.; Yu, B. MXene as emerging nanofillers for high-performance polymer composites: a review. *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 217, 108867.
- 27 Zheng, H.; Zhang, W. J.; Li, B. W.; Zhu, J. J.; Wang, C. H.; Song, G. J.; Wu, G. S.; Yang, X. P.; Huang, Y. D.; Ma, L. C. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: a review. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 233, 109639.
- 28 Tepeduzu, B.; Karakuzu, R. Ballistic performance of ceramic/composite structures. *Ceram. Int.*, **2019**, 45(2), 1651–1660.
- 29 Ziółkowski, G.; Pach, J.; Pyka, D.; Kurzynowski, T.; Jamroziak, K. X-ray computed tomography for the development of ballistic composite. *Materials*, **2020**, 13(23), 5566.
- 30 Bandaru, A. K.; Ahmad, S. Modeling of progressive damage for composites under ballistic impact. *Compos. Part B Eng.*, **2016**, 93, 75–87.
- 31 Gilson, L.; Imad, A.; Rabet, L.; Coghe, F. On analysis of deformation and damage mechanisms of DYNEEMA composite under ballistic impact. *Compos. Struct.*, **2020**, 253, 112791.
- 32 Palomar, M.; Lozano-Mínguez, E.; Rodríguez-Millán, M.; Miguélez, M. H.; Giner, E. Relevant factors in the design of composite ballistic helmets. *Compos. Struct.*, **2018**, 201, 49–61.
- 33 Ćwik, T. K.; Iannucci, L.; Curtis, P.; Pope, D. Design and ballistic performance of hybrid composite laminates. *Appl. Compos. Mater.*, **2017**, 24(3), 717–733.
- 34 Chang, L. J.; Guo, Y. F.; Huang, X. Y.; Xia, Y.; Cai, Z. H. Experimental study on the protective performance of bulletproof plate and padding materials under ballistic impact. *Mater. Des.*, **2021**, 207, 109841.
- 35 Han, F. L.; Zhang, Y.; Wang, C. H.; Wang, Z. Y.; Yue, H. Y.; Zong, L. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Analysis of ballistic performance and penetration damage mechanisms of aramid woven fabric reinforced polycarbonate composites with different matrix content. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 453, 139470.
- 36 Demircioglu, T. K.; Balikoglu, F.; Beyaz, S.; Bülbül, B. Effect of lead metaborate as novel nanofiller on the ballistic impact behavior of Twaron®/epoxy composites. *Compos. Commun.*, **2021**, 27, 100832.
- 37 Sun, D. M.; Chen, X. G. Plasma modification of Kevlar fabrics for ballistic applications. *Text. Res. J.*, **2012**, 82(18), 1928–1934.
- 38 Shakil, U. A.; Bin Abu Hassan, S.; Yahya, M. Y.; Mujiyono, Nurhadiyanto, D. A review of properties and fabrication techniques of fiber reinforced polymer nanocomposites subjected to simulated accidental ballistic impact. *Thin Walled Struct.*, **2021**, 158, 107150.
- 39 Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, **2007**, 318(5849), 426–430.
- 40 Boddu, V. M.; Brenner, M. W.; Patel, J. S.; Kumar, A.; Mantena, P. R.; Tadepalli, T.; Pramanik, B. Energy dissipation and high-strain rate dynamic response of E-glass fiber composites with anchored carbon nanotubes. *Compos. Part B Eng.*, **2016**, 88, 44–54.

- 41 Zhang, J. L.; Guo, Z. C.; Zhi, X.; Tang, H. Q. Surface modification of ultrafine precipitated silica with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonization process. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 418, 174–179.
- 42 Purcar, V.; Cinteza, O.; Donescu, D.; Bala, D.; Ghiurea, M.; Petcu, C.; Caprarescu, S. Surface modification of silica particles assisted by CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, 87, 34–39.
- 43 Jia, H.; Liu, C.; Qiao, Y.; Zhang, Y.; Dang, X. X.; Chen, Y. S.; Jian, X. G. Enhanced interfacial and mechanical properties of basalt fiber reinforced poly(aryl ether nitrile ketone) composites by amino-silane coupling agents. *Polymer*, **2021**, 230, 124028.
- 44 Chu, Y. Y.; Rahman, R.; He, H. N.; Huang, W. H.; Chen, X. G. Increasing inter-yarn friction to ultra-high molecular weight polyethylene yarns for ballistic application by sol-gel treatment. *J. Ind. Text.*, **2022**, 51(3_suppl), 4931S–4948S.
- 45 Wang, Y.; Chen, X. G.; Young, R.; Kinloch, I. Finite element analysis of effect of inter-yarn friction on ballistic impact response of woven fabrics. *Compos. Struct.*, **2016**, 135, 8–16.
- 46 Zhao, M.; Meng, L. H.; Ma, L. C.; Wu, G. S.; Wang, Y. W.; Xie, F.; Huang, Y. D. Interfacially reinforced carbon fiber/epoxy composites by grafting melamine onto carbon fibers in supercritical methanol. *RSC Adv.*, **2016**, 6(35), 29654–29662.
- 47 Cheng, S.; Li, N.; Pan, Y. X.; Wang, B.; Hao, H. Y.; Hu, F. Y.; Liu, C.; Chen, Y. S.; Jian, X. G. Establishment of silane/GO multistage hybrid interface layer to improve interfacial and mechanical properties of carbon fiber reinforced poly-(phthalazinone ether ketone) thermoplastic composites. *Materials*, **2021**, 15(1), 206.
- 48 Odesanya, K. O.; Ahmad, R.; Jawaid, M.; Bingol, S.; Adebayo, G. O.; Wong, Y. H. Natural fibre-reinforced composite for ballistic applications: a review. *J. Polym. Environ.*, **2021**, 29(12), 3795–3812.
- 49 Cheeseman, B. A.; Bogetti, T. A. Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates. *Compos. Struct.*, **2003**, 61(1-2), 161–173.
- 50 Mou, H. L.; Xie, J.; Pei, H.; Feng, Z. Y.; Geng, H. Z. Ballistic impact tests and stacked shell simulation analysis of aramid fabric containment system. *Aerosp. Sci. Technol.*, **2020**, 107, 106344.
- 51 Wu, C. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2002**, 62(10-11), 1327–1340.
- 52 Zhang, Q. F.; Li, K.; Fang, Y.; Guo, Z. H.; Yang, X. F.; Sheng, K. C. Improvements in compatibility and properties of biocomposites modified through nanosilica attachment. *Iran. Polym. J.*, **2022**, 31(11), 1387–1398.
- 53 Zhou, W.; Yin, H. F.; Shang, Y. J.; Zhang, P. F. Failure behavior and damage visualization of thick carbon/aramid hybrid woven composites under flexural loading conditions. *Nondestruct. Test. Eval.*, **2020**, 35(2), 139–157.
- 54 Li, Y. H.; Xiong, Y. Z.; Zhang, Q. P. Rivet-inspired modification of aramid fiber by decorating with silica particles to enhance the interfacial interaction and mechanical properties of rubber composites. *Materials*, **2020**, 13(11), 2665.
- 55 Rankin, S. M.; Moody, M. K.; Naskar, A. K.; Bowland, C. C. Enhancing functionalities in carbon fiber composites by titanium dioxide nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 201, 108491.
- 56 Lemessa, S. C.; Karunakar, D. B. Characterization and mechanical properties of 2024/Y₂O₃ composite developed by stir rheocasting. *Recent Advances in Mechanical Engineering*. Singapore: Springer, **2020**, 439–453.
- 57 Liu, Y. F.; Wang, Z. Q.; Li, H.; Sun, M.; Wang, F. X.; Chen, B. J. Influence of embedding SMA fibres and SMA fibre surface modification on the mechanical performance of BFRP composite laminates. *Materials*, **2018**, 11(1), 70.
- 58 Yang, W. C.; Huang, R. X.; Liu, J. Y.; Liu, J. X.; Huang, W. Ballistic impact responses and failure mechanism of composite double-arrow auxetic structure. *Thin Walled Struct.*, **2022**, 174, 109087.
- 59 Naik, N. K.; Shirrao, P. Composite structures under ballistic impact. *Compos. Struct.*, **2004**, 66(1-4), 579–590.
- 60 吴彤. SiC颗粒增强铝基复合材料的组织与力学性能研究. 吉林大学博士学位论文, **2022**.
- 61 Sudhir Sastry, Y. B.; Budarapu, P. R.; Krishna, Y.; Devaraj, S. Studies on ballistic impact of the composite panels. *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **2014**, 72, 2–12.

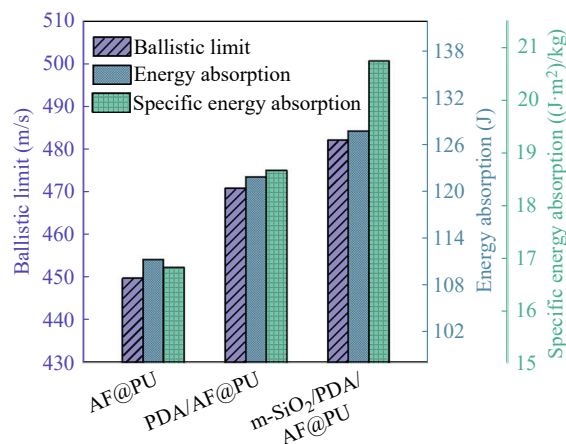
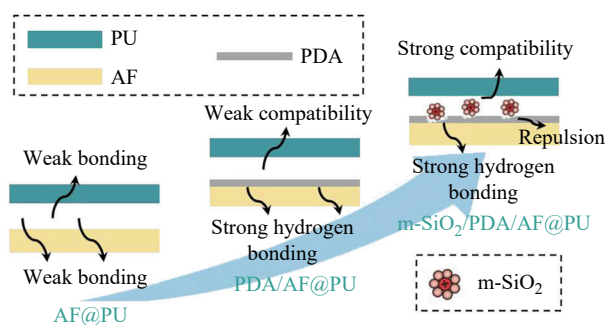
The Effect of Interfacial Modification of Polydopamine and Silicane on Ballistic Performance of Aramid/Polyurethane Composites

Hang-yu Yue^{1,2}, Fei-long Han^{1,2}, Ya Zhang^{1,2}, Cheng-hao Wang^{1,2}, Li-shuai Zong^{1,2},
Jin-yan Wang^{1,2*}, Xi-gao Jian^{1,2}

(¹Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(²Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center, Dalian 116012)

Abstract The aramid fiber reinforced polyurethane composites (AF@PU), which exhibit high strength and lightweight characteristics, have attracted widespread concerns for advanced personal protective systems. However, the interface has consistently been the scientific issue that permeates composite research and is frequently overlooked. In this work, polydopamine and γ -aminopropyltriethoxysilane modified SiO₂ (m-SiO₂) were used to optimize the interfacial properties, and the effects on ballistic performance and ballistic damage mechanism of composites were deeply investigated. Attributing to the strong bonding strength between fibers and polymer resins improved by them at the interface, the interfacial peeling strength of m-SiO₂/PDA/AF@PU is increased by 244.1% (4.68 N/cm); the interlaminar shear strength is increased by 30.7% (6.09 MPa); the tensile, flexural and compressive strength of is maximally increased by 5.0%, 91.4% and 69.5%, respectively. Notably, because the introduction of abundant m-SiO₂ enhances the interface roughness, m-SiO₂/PDA/AF@PU demonstrates the maximal energy absorption value; the ballistic limit velocity is improved from 449.8 m/s of AF@PU to 481.9 m/s of m-SiO₂/PDA/AF@PU. This work highlights the optimization of interfacial properties and provides an efficient guideline for the design of next-generation fiber reinforced polymer resin composites.



Keywords Composites, Interfacial modification, Polydopamine, Nano silica, Ballistic performance

* Corresponding author: Jin-yan Wang, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn