

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.026

碳纤维上浆剂及其对复合材料界面性能的影响研究进展

于广,魏化震,李大勇,高守臻,罗长宏,马开宝,王晓立

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:首先介绍了碳纤维上浆剂的作用及分类,将上浆剂主要分为溶液型、乳液型、水溶型 3 类并指出了各自的特点。然后综述了上浆剂的制备及其与环氧树脂、聚丙烯、聚醚酮类树脂、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚酰胺等树脂基体的匹配情况,着重介绍了上浆剂对复合材料界面性能的影响。最后指出高性能化、多功能化、进一步细分化将是碳纤维上浆剂未来发展的重点。

关键词:碳纤维;上浆剂;界面;复合材料;改性

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0001-05

Research Progress of Carbon Fiber Sizing Agent and Its Effects on Interface Properties of Composites

Yu Guang, Wei Huazhen, Li Dayong, Gao Shouzheng, Luo Changhong, Ma Kaibao, Wang Xiaoli

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract : Firstly, the function and classification of carbon fiber sizing agents were introduced, the sizing agents were mainly divided into three types: solution type, emulsion type and water-soluble type, and their respective characteristics were pointed out. Then the preparation of sizing agent and its matching with epoxy resin, polypropylene, polyether ketone resins, polyether sulfone, polyvinylidene fluoride, polyamide and other resin matrix were reviewed, and the effects of sizing agents on the interface properties of composites were emphasized. Finally, it was pointed out that high performance, multi-function and further fine differentiation would be the focus of future development of carbon fiber sizing agents.

Keywords : carbon fiber ; sizing agent ; interface ; composite ; modification

碳纤维 (CF) 具有极高的比强度和比模量^[1-2],这使得其在结构材料的轻量化方面具有广泛的应用,被誉为 21 世纪新材料之王^[3]。相比于玻璃纤维和有机聚合物纤维,碳纤维在高温下依然具有高的强度和模量^[4-5],除此之外,碳纤维还具有高的热导率和电导率、低的热膨胀系数、高的抗腐蚀性等特点^[6],其杰出的综合性能使得碳纤维在航空、航天、清洁能源、交通、体育器材等行业具有重要且广泛的应用^[7-8]。碳纤维主要有 3 种:聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维、黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维^[9],市面上的碳纤维绝大部分是 PAN 基碳纤维,其基本的生产工艺过程主要包括纺丝、预氧化、炭化、表面处理、上浆和深加工等,从原料到最后得到碳纤维产品,纤维要经过多次滚筒缠绕,纤维与滚筒之间相互摩擦使碳纤维表面产生毛丝,这不仅影响碳纤维的集束性,而且使碳纤维的本体强度以及碳纤维与树脂的粘结强度下降^[10]。因此在

碳纤维的生产过程中,“上浆”是生产高质量碳纤维的核心技术之一^[11]。

碳纤维的上浆工艺非常复杂,纤维牵引的速度、张力以及上浆剂的成分、浓度、温度等因素都对上浆质量有重要影响。首先碳纤维经过导丝辊浸没于上浆剂中,在一定的转速下上浆剂均匀地粘附在碳纤维上,然后通过干燥处理在碳纤维表面形成一层薄的上浆剂。在复合材料中,上浆剂层为中间相,处于增强体碳纤维和基体树脂之间,因此上浆剂的物理和化学特性决定着碳纤维与树脂基体之间的粘结强度^[12-13]。只有碳纤维与树脂之间的粘结强度足够高,树脂才能将应力有效地传递给增强体碳纤维,从而使碳纤维充分发挥其高强度、高模量的优点,使整个复合材料的综合性能达到最大化^[14]。不同的树脂基体应匹配不同的上浆剂,目前最主要的碳纤维上浆剂为环氧树脂型,其上浆工艺、配方都已十

通讯作者:李大勇,硕士,研究员,主要研究方向为非金属复合材料技术 E-mail: 15965639188@163.com

收稿日期: 2018-12-27

引用格式: 于广,魏化震,李大勇,等. 碳纤维上浆剂及其对复合材料界面性能的影响研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 143-147.

Yu Guang, Wei Huazhen, Li Dayong, et al. Research progress of carbon fiber sizing agent and its effects on interface properties of composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 143-147.

分成熟,对于碳纤维增强环氧树脂复合材料具有优良的界面相容性。然而对于聚乙烯和聚丙烯等非极性树脂、聚酰亚胺等耐高温特种树脂,环氧树脂型上浆剂并不合适。日本东丽公司之所以在碳纤维行业具有绝对的领导地位,其具有种类丰富的上浆剂是一个重要原因。上浆剂配方和上浆工艺都是各碳纤维公司的核心秘密,是公认的碳纤维研究领域的技术制高点^[15]。笔者以国内外公开发表的研究论文、专利为基础,综述了碳纤维上浆剂的作用、分类、制备以及在不同树脂基体的匹配情况,并通过上浆前后复合材料界面性能数据对比的方式重点介绍了上浆剂对复合材料界面性能的影响,最后简要地对国内外上浆剂进行了对比,并对其未来的发展进行了展望。

1 上浆剂的作用

上浆剂是均匀覆盖在碳纤维表面的一层薄薄的树脂层,其在纤维中的质量分数为0.3%~1.2%,尽管其含量很低,但对碳纤维的性能及其编织布、预浸料的制备、复合材料的性能都有重要的作用^[16]。

根据不同的规格,一束碳纤维中包含成千上万根碳纤维单丝,因此上浆剂的首要功能就是将大量的单丝集束成一束,防止纤维起毛松散,同时也为碳纤维布以及三维编织体提供可能;另外碳纤维在生产和编织的过程中会与多个滚轴摩擦,如果没有上浆剂层的保护,碳纤维单丝很容易断裂,从而使纤维本体的强度降低^[17]。

碳纤维表面是惰性的类石墨结构,虽然这样的结构使其具有良好的耐腐蚀性,但同时也使得纤维与树脂之间的浸润性降低。因此上浆剂的存在能有效地使碳纤维被树脂充分浸润,减少预浸料中的空气含量,降低复合材料的孔隙率^[18]。

目前广泛用于表征复合材料界面性能的两个参数分别为界面剪切强度(IFSS)和层间剪切强度(ILSS),但还没有一个统一的理论用于对复合材料界面性能的分析。有两种理论目前被广泛接受:一是“桥连”理论,即提高两相之间的分子间作用力;二是能量耗散理论,即通过使裂纹偏转的方式防止复合材料直接分层断裂。上浆剂处于碳纤维与树脂之间的过渡层,因此根据这两种理论,一是通过分子设计提高上浆剂与碳纤维表面、上浆剂与树脂之间的分子间作用(范德华力、氢键、化学键)来提高复合材料的界面强度^[19];二是通过上浆剂分子间交联或在上浆剂中添加纳米增强体,使上浆剂层的模量提高,当裂纹由树脂向纤维表面扩展时受到高模量上浆剂层的阻力而使裂纹偏转,起到能量耗散的作用,从而使复合材料的界面性能提高。

2 上浆剂的分类

上浆剂的主要成分为树脂,根据树脂的分散状态,上浆剂可以分为溶液型、乳液型和水溶型。

溶液型上浆剂是通过将环氧树脂、聚丙烯酸酯、聚氨酯等溶于乙醇、丙酮等有机溶剂中配制而成,通过溶剂的挥发在碳纤维表面包覆一层薄薄的树脂,起到保护碳纤维和增加纤维与树脂基体相互粘合的作用。溶液型上浆剂需要使用大量有机溶剂,成本相对较高,而且大量溶剂的挥发对于人体健康和工作环境具有非常严重的危害,因此溶液型上浆剂目前已较少使用^[20]。

乳液型上浆剂的主要成分为各种树脂,在乳化剂的辅助作用下经高速搅拌而成。它不仅环境友好,而且由于乳化剂的存在,乳液的表面张力小,对纤维的浸润性好,因此该类上浆剂得到了广泛的应用^[21]。但这种上浆剂也存在缺点,由于需要使用大量的乳化剂,其本质也是一种表面活性剂,故使碳纤维表面容易吸附水分;另外,低分子量的表面活性剂也会影响纤维与树脂之间的粘结性。

水溶型上浆剂是乳液型上浆剂的改进,通过向树脂中引入亲水性基团或将官能团离子化使其具有自乳化能力,从而避免乳化剂的使用^[22]。然而目前具有水溶性的树脂较少,而且相对于乳液型上浆剂,其乳液的稳定性较差,这些都是水溶型上浆剂有待解决的问题。

3 上浆剂的制备及与不同树脂基体的匹配

根据相关文献,表1列出了不同树脂基体所适用的上浆剂主要成分、状态及对复合材料性能的影响。

3.1 与环氧树脂相匹配的碳纤维上浆剂

刘会兵^[36]以三乙胺为催化剂使己二酸与环氧树脂发生开环反应,从而在环氧树脂中引入亲水性基团羧基,得到改性环氧树脂型碳纤维上浆剂,该上浆剂使复合材料的ILSS至少提高了89.8%。

Ge Heyi等^[37]利用二乙醇胺改性环氧树脂得到水溶性上浆剂,与无上浆剂的碳纤维相比较,该上浆剂能有效提高碳纤维的耐磨性,复合材料的ILSS提高24.5%。

Yuan Xiaomin等^[38]利用不同分子量的聚乙二醇(PEG)与氢化双酚A型环氧树脂反应,得到了改性的水溶性环氧树脂上浆剂。结果表明,当PEG的分子量为2000 g/mol时,上浆剂具有最好的稳定性和成膜性,使复合材料的ILSS由81.2 MPa提高到89.7 MPa。

Liu Fuyao等^[39]利用三乙烯四胺改性环氧树脂,同样得到了水溶性的环氧树脂上浆剂,结果表明该上浆剂能使复合材料的IFSS提高70%。

Yuan Xiaomin等^[40]制备了一种改性聚丙烯酸酯乳液上浆剂,该上浆剂使复合材料的ILSS提高了14.2%。

水兴瑶等^[41]利用异氰酸酯和表面活性剂曲拉通改性环氧树脂制备了一种水溶性的碳纤维上浆剂,用该上浆剂对碳纤维进行上浆处理,从而在碳纤维表面引入了大量含氧基团,

表 1 不同树脂基体所适用的上浆剂主要成分、状态及对复合材料性能的影响

复合材料树脂基体	上浆剂的主要成分	上浆剂的状态	上浆剂对复合材料性能的影响(与未上浆剂的碳纤维作比较)
EP	PPEK/含有二氮杂萘酮的二胺	乳液	IFSS 提高 15.48% ^[23]
EP	经十二胺改性的 EP	乳液	上浆后碳纤维的耐磨性提高 172.8%,复合材料的 ILSS 提高 29.16% ^[24]
PA66	PUR, PA, PI, PHE, EP/PHE		PUR 和 PA 上浆的碳纤维增强 PA66 复合材料具有最高的冲击强度、储能模量和界面粘结性能 ^[25]
PA6	EP	CYC/THF 溶液	ILSS 提高 20% ^[26]
VER	PVP	水溶液	复合材料的拉伸强度提高 25%、纵向弯曲强度提高 11%、压缩强度提高 31% ^[27]
PES	PES	乳液	碳纤维表面的含氧官能团含量、表面自由能、润湿性都明显增加, ILSS 提高 26% ^[28]
PP/PP-g-MAH	E-MA-GMA	甲苯溶液	IFSS 提高 157%、弯曲强度提高 139.3%、冲击强度提高 233.9%、拉伸强度提高 126.1% ^[29]
PEEK	PEKK	乳液	显著提高碳纤维与树脂之间的相互作用以及复合材料的抗燃油性 ^[30]
PEEK	PEKK	DMC 溶液	ILSS 提高 70%, 弯曲强度提高 37%, 弯曲弹性模量提高 48% ^[31]
PPhEK	PPhEK	NMP 溶液	IFSS 由 30.51 MPa 提高到 51.49 MPa ^[32]
PUR	PUR		碳纤维单丝的拉伸强度由 2.5 GPa 提高到 3.5 GPa, IFSS 由 47 MPa 提高到 61 MPa ^[33]
PBT	PUR		纤维表面与去离子水的接触角由 55° 下降到 37°, 复合材料的拉伸强度由 125 MPa 提高到 133 MPa ^[34]
ABS	NSM/ABS	乳液	ILSS 提高了 26.6% ^[35]

注: EP—环氧树脂; PPEK—聚苯醚酮; PA66—聚酰胺 66; PUR—聚氨酯; PA—聚酰胺; PI—聚酰亚胺; PHE—苯氧树脂; PA6—聚酰胺 6; CYC—环己酮; THF—四氢呋喃; VER—乙烯基酯树脂; PVP—聚乙烯吡咯烷酮; PES—聚醚砜; PP—聚丙烯; PP-g-MAH—马来酸酐接枝改性聚丙烯; E-MA-GMA—乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物; PEEK—聚醚醚酮; PEKK—聚醚酮酮; DMC—二氯甲烷; PPhEK—聚醚酮醚酮; NMP—N-甲基吡咯烷酮; PBT—聚对苯二甲酸丁二酯; ABS—丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; NSM—N-苯基马来酰亚胺-马来酸酐-苯乙烯三元共聚物。

使碳纤维的表面极性显著增加,与环氧树脂的接触角下降了 9.1%,增强环氧树脂后得到的复合材料的 IFSS 提高了 64%。

刘赋瑶等^[42]制备了一种含有硅溶胶和聚醚型水性聚氨酯的乳液型上浆剂,与商用碳纤维相比,经该上浆剂上浆后其纤维单丝强度提高 4.45%,增强环氧树脂得到的复合材料的 IFSS 提高了 13.74%。

由此可见,即使非常成熟且广泛使用的环氧树脂型上浆剂也依然具有进一步改进的空间。

3.2 与聚丙烯相匹配的碳纤维上浆剂

聚丙烯是一种常见的通用塑料,其分子链中无任何极性基团,而一般的环氧树脂型上浆剂适合于环氧树脂等极性树脂,因此针对聚丙烯这类非极性树脂需要专门开发与之相匹配的上浆剂。

S. H. Han 等^[43]将全同立构聚丙烯在 130℃下溶于邻二氯苯中,然后经液氮骤冷得到聚丙烯凝胶,然后再加热到 50℃恒温 2 h 既得到聚丙烯上浆剂。该上浆剂能明显提高碳纤维与聚丙烯树脂之间的粘合性,与无上浆剂时相比,复合材料的 ILSS 提高 102.4%。

华楠等^[44]制备了一种以带有长碳链的聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯为主要成分的上浆剂,然后用该上浆剂对碳纤维进行上浆处理,制备碳纤维增强聚丙烯复合材料。实验结果发现随着聚丙烯酸酯侧链碳原子数增加,复合材料的无缺口冲击强度先增加后降低,在碳原子数为 12 处达到最大值。

3.3 与聚醚酮类树脂相匹配的上浆剂

W. B. Liu 等^[45]将聚苯醚酮溶解于 N-甲基吡咯烷酮-

中制备了溶液型的碳纤维上浆剂,发现该上浆剂能均匀稳定地在碳纤维表面形成一成薄膜。与未上浆的碳纤维相比较,经该上浆剂处理的碳纤维与聚苯醚酮树脂之间具有更好的相容性,接触角由 97.05° 降低为 57.01°,复合材料的 IFSS 由 39.51 MPa 提高到 51.49 MPa。

I. Giraud 等^[46]通过乳液/溶剂挥发法制备了聚醚酰亚胺乳液上浆剂。首先将聚醚酰亚胺溶于氯仿中,然后将聚醚酰亚胺氯仿溶液加入到表面活性剂水溶液中,在搅拌浆的作用下使其乳化,然后继续搅拌直到氯仿挥发完全,得到聚醚酰亚胺乳液上浆剂。结果表明,当表面活性剂为十二烷基硫酸钠时,聚醚酰亚胺乳液的稳定性良好。使用该上浆剂对碳纤维进行上浆处理,然后与热塑性树脂聚醚醚酮复合,扫描电子显微镜观察发现相较于无上浆剂的碳纤维具有明显改善的界面粘合性。

3.4 与聚醚砜相匹配的上浆剂

刘杰等^[47]利用浓硫酸溶解热塑性树脂聚醚砜,在聚醚砜上引入磺酸基得到磺化改性的聚醚砜 (SPES)。将 SPES 溶解于二甲基乙酰胺和丙酮(两者的体积比为 1:1)的混合溶剂中配置成碳纤维上浆剂,以该上浆剂对碳纤维进行上浆处理,然后与聚醚砜复合得到复合材料。结果表明,相较于未经过上浆剂改性的碳纤维,经 SPES 上浆的碳纤维制备的复合材料的 ILSS 提高了 24%。

Yuan Haojie 等^[48]将 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)通过离子化反应制备了水溶性的聚酰胺酸(PAA)上浆剂,利用该上浆剂对

碳纤维进行上浆处理后,其表面能由 42.91 mN/m 增加到 54.55 mN/m。相比于未上浆的碳纤维,与聚醚砜复合得到的复合材料的 IFSS 由 33.6 MPa 增加到 49.7 MPa。经上浆后复合材料的界面性能得到提高主要是因为聚醚砜树脂基体与上浆剂 PAA 之间(相较于未上浆的碳纤维表面)具有更强的范德华力。

3.5 与聚偏氟乙烯相匹配的上浆剂

刘沛沛等^[49]针对聚偏氟乙烯制备了一种性能优良的的上浆剂。该上浆剂的主浆料为接枝马来酸酐的聚偏氟乙烯(MPVDF),浓度为 1%,溶剂为 *N,N'*-二甲基甲酰胺与丙酮(体积比为 1:1)的混合溶剂。结果表明,相较于未上浆的碳纤维,经 MPVDF 上浆的碳纤维增强聚偏氟乙烯得到的复合材料的 ILSS 提高了 23%,弯曲强度提高了 52%,弯曲弹性模量提高了 101.5%。

3.6 与聚酰胺相匹配的上浆剂

Xu Ruijie 等^[50]利用对氨基苯甲酸与环氧基团反应得到改性的环氧树脂,然后再用三乙醇胺使其离子化,得到了具有自乳化功能的水溶性环氧树脂上浆剂。与无上浆剂的碳纤维相比较,该上浆剂能使碳纤维的起毛量由 47.4 mg 降低到 7.7 mg,碳纤维增强聚酰胺 6 复合材料的拉伸强度提高了 25.6%,缺口冲击强度提高了 78%。

潘任行等^[51]针对聚酰胺 66 的物理化学特性自制了一种聚氨酯型碳纤维上浆剂,当上浆剂的质量分数为 3% 时,与环氧树脂型上浆剂施覆的碳纤维相比较,聚氨酯型上浆剂施覆的碳纤维与聚酰胺 66 经复合得到的复合材料的拉伸强度提高了 18.7%,弯曲强度提高了 20.5%,缺口冲击强度提高了 5.7%。

3.7 与甲基苯基硅树脂相匹配的上浆剂

Wu Guangshun 等^[52]针对甲基苯基硅树脂的物理化学特性,制备了一种含有硅烷化改性碳纳米管的上浆剂,与无上浆剂的碳纤维相比较,经该上浆剂上浆的碳纤维增强甲基苯基硅树脂得到的复合材料的 ILSS 提高 46.52%,冲击强度提高 31.12%。

Zhong Zhengxiang 等^[53]用 H_2SO_4/HNO_3 对碳纤维进行氧化处理,然后再用氢化铝锂 ($LiAlH_4$) 进行还原,得到表面带有羟基的碳纤维 (CFs-OH),然后制备了一种多面体低聚硅倍半氧改性的甲基苯基硅树脂上浆剂。结果表明,相较于未处理的碳纤维,该上浆剂能使 CFs-OH 增强甲基苯基硅树脂复合材料的 ILSS 提高 35%、冲击强度提高 27%。

4 展望

《十三五新材料技术发展报告》中明确将聚酰亚胺、聚醚醚酮等特种工程塑料和高性能碳纤维及其复合材料作为国家促进经济繁荣、提高国际竞争力的发展重点,然而我国

的碳纤维及其复合材料行业目前还存在很多问题,在纤维、树脂以及复合材料设计等方面与国外相比依然有不小差距。目前国内从事碳纤维上浆剂研究、开发、应用的机构较少,而反观国外,像日本的松本和竹本、德国的拜耳、美国的麦可门等公司在碳纤维上浆剂方面都有多年的技术积淀。表 2 列出美国麦可门、日本松本和我国恒神 3 家碳纤维公司的碳纤维上浆剂及其特点

表 2 各公司的碳纤维上浆剂型号及其特点

公司名称	型号	特点
麦可门	Hydrosize Carbon 200	适用于聚酰胺和 / 或高温聚酰胺
	Hydrosize Carbon 300	适用于聚碳酸酯
	Hydrosize Carbon 400	适用于耐高温热塑性塑料,如聚醚醚酮、聚亚苯基硫醚、聚醚醚酰胺
	Hydrosize Carbon 700	适用于乙烯基酯树脂
松本	MAROSOL W-333	主要成分为丙烯酸酯类树脂,韧性好、附着力高
	MARPOSOL PU	主要成分为水溶性聚氨酯树脂,由于其在温水 (80~90℃) 中的高溶解度,退浆性能良好
	MARPOSOL TI-3	主要组成部分为水溶性聚酯树脂
恒神	HS-1	适用于环氧树脂,适用温度 180℃
	HS-2	适用于环氧树脂、双马来酰亚胺树脂,适用温度 250℃
	HS-3	适用于环氧树脂、不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、酚醛树脂和乙烯基树脂,适用温度 250℃

从表 2 可以看出,国内的恒神碳纤维公司自主研发的 3 种系列上浆剂主要适用于环氧树脂、双马来酰亚胺树脂等热固性树脂,美国的麦可门在适用于热塑性树脂、特种耐高温热塑性树脂的上浆剂方面实力雄厚,日本的松本在新型的水溶性上浆剂方面走在前列。放眼于全球碳纤维上浆剂的发展,随着“以塑代钢”浪潮的进一步推进,碳纤维复合材料的应用环境将会变得越来越复杂和多样化。不同的应用环境对上浆剂提出了不同的要求,如耐温性、电磁屏蔽性、透波性、耐腐蚀性等,因此上浆剂必然会朝着高性能化、多功能化、针对具体树脂和具体应用环境的进一步细分化方向发展。

参考文献

- [1] Han Wei, et al. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2018, 107:626-632.
- [2] 于天森,等. 工程塑料应用, 2018, 46(4):139-144.
Yu Tianmiao, et al. Engineering Plastics Applications, 2018, 46(4): 139-144.
- [3] Gargano A, et al. Composites Science and Technology, 2017, 138: 68-79.
- [4] Lu Longsheng, et al. Textile Research Journal, 2018, 88(15): 1745-1754.
- [5] 李思宇,等. 工程塑料应用, 2017, 45(12):1-7.
Li Siyu, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(12):1-7.
- [6] Chen Junlin, et al. Composites Science and Technology, 2018, 154: 175-186.

- [7] Wu Zijian, et al. *Composites Science & Technology*, 2018, 164: 195–203.
- [8] Kada D, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(S2):E664–E670.
- [9] Kobayashi S, et al. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2017, 101:283–289.
- [10] Bowman S, et al. *Molecules*, 2018, 23(3).doi:10.3390 / molecules 23030547.
- [11] Liu Dawei, et al. *Materials Letters*, 2017, 196:37–41.
- [12] Wu Qing, et al. *Composites Science & Technology*, 2018, 163:34–40.
- [13] Jiao Weiwei, et al. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(24): 13 812–13 828.
- [14] Yuan Xiaomin, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(S4):E2036–E2045.
- [15] 李松荣, 等. *纤维复合材料*, 2017(2):3–7.
Li Songrong, et al. *Fiber Composites*, 2017(2):3–7.
- [16] He Runqin, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(8):807–812.
- [17] Peng Chunzheng. *Composite Interfaces*, 2018, 26(3):183–191.
- [18] Li Fei, et al. *Composites Part B Engineering*, 2018, 139:216–226.
- [19] Zhang Tao, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16).doi:10.1002 / app.46111.
- [20] 张雪娜, 等. *东华大学学报: 自然科学版*, 2017(5):625–628.
Zhang Xuena, et al. *Journal of Donghua University: Natural Science Edition*, 2017(5):625–628.
- [21] 李鹏, 等. *石油化工技术与经济*, 2018(1):55–61.
Li Peng, et al. *Petrochemical Technology and Economy*, 2018(1):55–61.
- [22] 刘赋瑶. 碳纤维水性环氧上浆剂的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
Liu Fuyao. Preparation and properties of water-based epoxy sizing agent for carbon fiber[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2018.
- [23] Liu Wenbo, et al. *Polymer Composites*, 2014, 35(3):482–488.
- [24] Ge Heyi, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(16).doi:10.1002 / app.41882.
- [25] Karsli N G, et al. *Polymer Composites*, 2013, 34(10):1 583–1 590.
- [26] Jin W Y, et al. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 87:212–219.
- [27] Broyles N S, et al. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2005, 17(3):320–333.
- [28] Yuan Haojie, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 317:737–744.
- [29] Liu Yuan, et al. *Materials & Design*, 2015, 88(14):810–819.
- [30] Giraud I, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(38).doi:10.1002 / app.42550.
- [31] Hassan E A M, et al. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2018, 112:155–160.
- [32] Liu Wenbo, et al. *Polymer Composites*, 2013, 34(11):1 921–1 926.
- [33] Gnädinger F, et al. *Composites Science & Technology*, 2016, 133:104–110.
- [34] Karsli N G, et al. *Materials & Design*, 2015, 87:318–323.
- [35] Ma Xiaolong, et al. *Polymer Composites*, 2016, 37(10): 2 940–2 949.
- [36] 刘会兵. 电化学改性与上浆剂施覆对碳纤维表面的协同处理研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
Liu Huibing. Study on synergistic treatment of carbon fiber surface by electrochemical modification and sizing agent application[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018.
- [37] Ge Heyi, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 131(3): 1 082–1 090.
- [38] Yuan Xiaomin, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(17).doi:10.1002 / app.44757.
- [39] Liu Fuyao, et al. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2018, 112:337–345.
- [40] Yuan Xiaomin, et al. *Applied Surface Science*, 2016, 401:414–423.
- [41] 水兴瑶, 等. *复合材料学报*, 2016(2):273–279.
Shui Xingyao, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016(2):273–279.
- [42] 刘赋瑶, 等. *复合材料学报*, 2017(10):2 156–2 163.
Liu Fuyao, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017(10):2 156–2 163.
- [43] Han S H, et al. *Composites Science & Technology*, 2014, 91(2): 55–62.
- [44] 华楠. *广东化工*, 2018(13):23–24.
Hua Nan. *Guangdong Chemical Industry*, 2018(13):23–24.
- [45] Liu W B, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(6): 3 702–3 709.
- [46] Giraud I, et al. *Applied Surface Science*, 2013, 266(266):94–99.
- [47] 刘杰, 等. *复合材料学报*, 2015(2):420–426.
Liu Jie, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015(2):420–426.
- [48] Yuan Haojie, et al. *Applied Surface Science*, 2013, 279(32):279–284.
- [49] 刘沛沛, 等. 上浆剂对碳纤维 / 聚偏氟乙烯复合材料的影响 [C]// 第十二届全国新型炭材料学术研讨会论文集. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2015:1–4.
Liu Peipei, et al. Effects of sizing agent on carbon fiber / polyvinylidene fluoride composites[C]// Proceedings of the 12th national symposium on new carbon materials. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015:1–4.
- [50] Xu Ruijie, et al. *Polymer Composites*, 2017.doi:10.1002/pc.24681.
- [51] 潘任行, 等. *东华大学学报: 自然科学版*, 2015(1):6–9.
Pan Renxing, et al. *Journal of Donghua University: Natural Science Edition*, 2015(1):6–9.
- [52] Wu Guangshun, et al. *Materials & Design*, 2016, 89:1 343–1 349.
- [53] Zhong Zhengxiang, et al. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2016, 31(8):897–909.