

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.021

碳纳米材料表面改性碳纤维及在环氧树脂中的应用

陈超, 秦文贞, 黄军同, 周建萍

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要:以 *N, N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 通过超声的方法分别制备含多壁碳纳米管 (MWCNTs) 或石墨烯纳米片 (GnP) 的碳纳米材料表面改性剂, 采用浸渍法对预处理碳纤维 (CF) (去浆 CF) 进行改性使碳纳米材料均匀涂覆在纤维表面上, 然后采用手糊成型及热压成型工艺制备环氧树脂 (EP)/改性 CF 复合材料, 利用扫描电子显微镜和电子万能试验机分析碳纳米材料表面改性剂制备条件对 CF 表面形貌、复丝拉伸性能的影响, 在此基础上, 选择各自的最佳表面改性剂制备条件, 对比了含 MWCNTs 或 GnP 的表面改性剂改性 CF 对复合材料力学性能的影响。结果表明, 碳纳米材料在表面改性剂中的分散状态直接影响 CF 表面碳纳米材料分布的均匀性和复合材料的性能。超声时间为 2 h 的含 MWCNTs 表面改性剂和 GnP 质量分数为 0.5% 的含 GnP 表面改性剂对 CF 的改性效果较好, 相应复丝的拉伸强度与去浆 CF 复丝相比分别提高了 59.4% 和 70.2%, 而相应复合材料的弯曲强度相对于 EP/去浆 CF 复合材料分别提高了 11.2% 和 41.1%, 层间剪切强度分别提高了 35.8% 和 71.3%。

关键词: 表面改性; 碳纤维; 碳纳米材料; 多壁碳纳米管; 石墨烯纳米片; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0116-06

Carbon Fiber Surface Modified by Carbon Nanomaterials and Its Application in Epoxy

Chen Chao, Qin Wenzhen, Huang Juntong, Zhou Jianping

(School of Material Science & Engineering, Nanchang Aeronautical University, Nanchang 330063, China)

Abstract : Taking *N, N*-Dimethylformamide as solvent, surface modifying agents based on carbon nanomaterials containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) or graphene nanoplatelet (GnP) were prepared respectively by sonication. Pretreatment carbon fiber (desizing CF) is modified with the surface modifying agents by impregnation method, so that carbon nanomaterials could be uniformly coated on the surface of fiber, and then the epoxy resin (EP)/modified CF composites were prepared by hand lay-up molding and hot pressing process. The effects of preparation conditions of the surface modifying agents on the surface morphology of CF and tensile properties of multifilament are investigated by scanning electron microscopy and electronic universal testing machine. On the basis, each optimal preparation conditions of the surface modifying agents were selected and the influences of the CF modified by the agents containing MWCNTs or GnP on the mechanical properties of the composites were compared. The results show that the dispersion state of carbon nanomaterials in the surface modifying agents directly affects the distribution of carbon nanomaterials on the surface of CF and mechanical properties of the composites. There have better modifying results when CF are modified by the surface modifying agent containing MWCNTs with ultrasonic time of 2 h or the agent containing 0.5% (mass fraction) GnP, the tensile strength of corresponding multifilaments increase by 59.4% and 70.2% respectively compared with the desizing CF, the flexible strength of corresponding composites increase by 11.2% and 41.1% respectively and the interlaminar shear strength increase by 35.8% and 71.3% respectively compared with the EP/desizing CF composite.

Keywords : surface modifying ; carbon fiber ; carbon nanomaterial ; multi-walled carbon nanotubes ; graphene nanoplatelet ; composite ; mechanical property

基金项目: 航空科学基金项目 (2016ZF56028, 2016ZF56019), 上海航天科技创新基金项目 (SAST2017-116), 博士启动基金项目 (EA201701303)

通讯作者: 周建萍, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为功能涂料和树脂基复合材料 E-mail : zf161161@163.com

收稿日期: 2018-12-12

引用格式: 陈超, 秦文贞, 黄军同, 等. 碳纳米材料表面改性碳纤维及在环氧树脂中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2) : 116-121.

Chen Chao, Qin Wenzhen, Huang Juntong, et al. Carbon fiber surface modified by carbon nanomaterials and its application in epoxy[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2) : 116-121.

碳纤维 (CF) 作为一种高性能纤维,具有高强度、高模量、耐高温、导热性能好等特点,其主要被用作增强体增强树脂等基体制成的复合材料。但由于未改性的 CF 表面呈化学惰性,其与树脂基体间的浸润性以及粘结性较差,严重影响了复合材料的整体性能和使用寿命^[1]。另外,CF 与树脂基体间的界面作用决定了复合材料的性能,因此需要对 CF 进行表面改性,以改善其与树脂基体间的界面作用,从而获得高性能的复合材料。

相对其它改性剂,碳纳米材料可显著增加 CF 的表面粗糙度、弥补其表面缺陷并且对纤维无损伤,因此采用碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料对 CF 进行表面改性已成为 CF 改性的热点之一。K. J. Kim 等^[2]采用化学气相沉积法在 CF 表面沉积碳纳米管,发现经碳纳米管改性后,CF 增强环氧树脂 (EP) 复合材料的拉伸强度提高 14%;Li Fei 等^[3]通过物理法将氧化石墨烯吸附到 CF 表面,制备了 CF 增强聚苯硫醚复合材料,发现吸附后复合材料的弯曲强度提高了 15.5%;Zhang Han 等^[4]利用喷射方法把碳纳米管沉积在 CF 预浸料上,利用该 CF 预浸料制备碳纳米管改性 CF 增强树脂基复合材料,发现改性后复合材料的 I 型层间断裂韧性相比未改性时提高了 50%。

目前,针对 CF 表面改性的方法有上浆法、化学接枝法、等离子体处理法、电泳沉积法^[5-6]和化学气相沉积法,其中上浆法具有操作简便、对纤维无损伤等优点^[7-12]。而浸渍法作为上浆法中的简化方法,特别适合实验室研究。因此,笔者首先利用超声设备分别制备含有多壁碳纳米管 (MWCNTs) 或石墨烯纳米片 (GnP) 的碳纳米材料表面改性剂,然后采用浸渍法将这两种表面改性剂涂覆在 CF 表面上,最后通过热压成型工艺制备 EP/CF 复合材料^[13-15]。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和电子万能试验机分别研究了表面改性剂中 MWCNTs 超声分散时间和 GnP 含量对 CF 表面形貌和复丝拉伸强度的影响,在此基础上,分别选择改性效果最佳的表面改性剂制备条件,对比研究了两种表面改性剂改性 CF 对 EP/CF 复合材料弯曲强度和层间剪切强度的影响,从而为碳纳米材料改性 CF 的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWCNTs: 直径 <8 nm, 长度 10~30 μm , 纯度 >98%, 中国科学院成都有机化学有限公司;

GnP: 比表面积为 206.34 m^2/g , 平均粒径为

7.07 μm , 常州第六元素材料科技股份有限公司;

CF: T300B-3K, 密度 1.76 g/cm^3 , 线密度 198 g/km , 日本东丽公司;

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 西陇科学股份有限公司;

EP: E51, 工业级, 湖北峰光化工厂;

三乙烯四胺 (TETA): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

超声波清洗器: KQ3200B 型, 昆山市超声仪器有限公司;

超声波细胞粉碎机: JIS-DN 型, 江苏金怡仪器科技有限公司;

热压成型机: YXD-50 型, 上海西玛橡塑有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Nova Nano SEM450 型, 美国 FEI 公司;

电子万能试验机: WD-1 型, 深圳三思设备有限公司。

1.3 表面改性剂的制备及其对 CF 的改性

实验中发现, MWCNTs 较容易发生团聚, 因此 MWCNTs 含量不宜过多, 最终确定 MWCNTs 在表面改性剂中的质量分数为 0.3%; 超声处理有助于减弱 MWCNTs 的团聚提高 MWCNTs 在表面改性剂中的分散性, 所以通过改变超声处理的时间制备一系列含 MWCNTs 的表面改性剂。相对于 MWCNTs, GnP 的分散相对容易一些, 在表面改性剂中含量的范围较 MWCNTs 更宽, 所以通过改变表面改性剂中 GnP 的质量分数制备一系列含 GnP 的表面改性剂, 辅以固定时间的超声处理提高 GnP 在表面改性剂中的分散性。

(1) CF 预处理。

首先剪取若干长度为 22 cm 和 2 m 的 CF, 分别放入到提前准备好的 250 mL 和 500 mL 的干净烧杯中, 然后倒入丙酮使纤维完全浸没, 浸泡 2 h 后取出放入另外一个干净的烧杯中用丙酮清洗 5 min, 最后将清洗好的 CF 放入 60℃ 真空干燥箱中干燥 1 h 取出, 所得 CF 称为去浆 CF (长度为 22 cm 的 CF 用于制备复丝, 长度为 2 m 的 CF 用于制备复合材料)。

(2) 含 MWCNTs 表面改性剂的制备及其改性 CF。

首先在 DMF 溶剂中加入 EP 和 TETA (EP 与

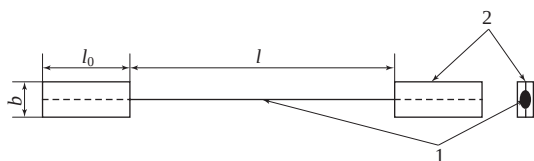
TETA 在表面改性剂中的总质量分数为 2.1%,其中 EP/TETA 质量比为 20/1,加入 EP 和 TETA 的目的是为了让 MWCNTs 与 CF 更好地结合),搅拌均匀,然后加入质量分数为 0.3% 的 MWCNTs,用超声波清洗器依次超声处理 0.5,1,1.5,2 h (超声功率为 100 W)。超声结束后将表面改性剂倒入锡纸盒中,将去浆 CF 置入其中浸泡 20 s 后取出^[16],抖去纤维上多余液滴,最后将纤维悬空固定在锡纸盒中,置于 60℃ 真空干燥箱中干燥,得到 MWCNTs 改性 CF。作为对比,采用相同工艺制备了纯树脂表面改性剂(只含有 EP 和 DMF),用其对去浆 CF 进行改性得到纯树脂改性 CF。

(3) 含 GnP 表面改性剂的制备及其改性 CF。

首先按照相同工艺分别配置 GnP 质量分数为 0%,0.5%,1%,1.5% 和 2% 的 5 组表面改性剂(EP 与 TETA 的总质量分数为 0.525%,其中 EP/TETA 质量比为 20/1),然后用超声波细胞粉碎机超声处理 1 h (超声功率 285 W),超声结束后将表面改性剂倒入锡纸盒中,将去浆 CF 置入其中浸泡 20 s 后取出^[16],抖去纤维上残余液滴。最后将纤维悬空固定在锡纸盒中,放入 60℃ 真空干燥箱中干燥 1 h 取出,得到 GnP 改性 CF。

1.4 CF 复丝拉伸试样制备

按照 GB/T 3362-2005 制备 CF 复丝拉伸试样,如图 1 所示。



1—CF 复丝试样; 2—加强片(硬纸片)

l —CF 复丝拉伸试样有效长度,150 mm; l_0 —加强片长度,50 mm;

b —加强片宽度,20 mm

图 1 CF 复丝拉伸试样示意图

1.5 EP/改性 CF 复合材料制备

将 EP 和 TETA 按质量比 10:1 称量,搅拌均匀后涂敷在贴有脱模纸的模板上,将制备的各改性 CF 缠绕在模板上再涂敷一定量 EP,然后在 35℃ 真空干燥箱中脱气 1 h,得到预浸料。将预浸料按成型模腔尺寸裁剪,模腔和上下模板均涂上脱模剂,并将预浸料铺叠于模腔中,在 120℃ 和 10 MPa 条件下热压固化 2 h,得到 EP/改性 CF 复合材料。

1.6 测试与表征

使用 SEM 对改性前后 CF 的表面形貌进行观

察;

CF 复丝的拉伸性能按 GB/T 3362-2005 测试,拉伸速率为 10 mm/min;

复合材料的弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试,加载速率为 10 mm/min;

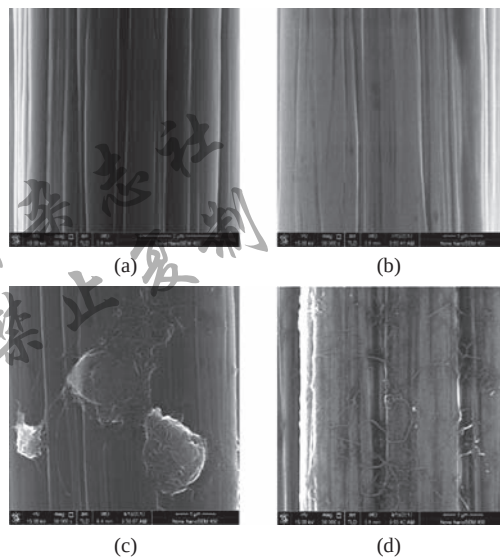
复合材料的层间剪切强度按 GB/T 3357-1982 测试,加载速率为 1 mm/min。

2 结果与分析

2.1 MWCNTs 改性 CF 的表面形貌与复丝性能

(1) 表面形貌分析。

图 2 为去浆 CF、纯树脂改性 CF 和不同超声时间的 MWCNTs 改性 CF 的表面形貌。



a—去浆 CF; b—纯树脂改性 CF; c—超声 0.5 h 的 MWCNTs 改性 CF; d—超声 2 h 的 MWCNTs 改性 CF

图 2 不同改性 CF 的表面形貌

从图 2a 可以看出,去浆 CF 的表面上有许多沿纤维轴向平行分布的沟槽。相比之下,图 2b 中纯树脂改性 CF 表面的沟槽依然存在,但是由于被表面改性剂中的 EP 覆盖使得沟槽的深度变浅。从图 2c 可以看出,超声 0.5 h 的 MWCNTs 改性 CF 的表面附着大块的 MWCNTs 团聚体,但也有很大一部分并未被 MWCNTs 附着,MWCNTs 在 CF 表面的分布不均匀,这可能是由于 MWCNTs 在表面改性剂中的分散性较差,出现了 MWCNTs 的团聚体,较短时间的超声对减弱 MWCNTs 团聚的作用有限,故这种 MWCNTs 团聚体被保留下来并附着在 CF 的表面。从图 2d 可以看出,超声 2 h 后,MWCNTs 在 CF 的表面分布较为均匀,没有出现 MWCNTs 的团聚现象,大部分的纤维表面也没有出现 MWCNTs 团聚体附着的情况。说明较长时间的超声可以有效

地减弱表面改性剂中 MWCNTs 的团聚现象,提高 MWCNTs 在表面改性剂中的分散性,使 MWCNTs 均匀地附着在 CF 表面。

(2) 复丝拉伸强度分析。

表 1 为去浆 CF、纯树脂改性 CF 和不同超声时间的 MWCNTs 改性 CF 的复丝拉伸强度。从表 1 可以看到,CF 经改性后其复丝拉伸强度均得到不同程度的提高,纯树脂改性 CF 和分别超声 0.5,1,1.5,2 h 的 MWCNTs 改性 CF 的复丝拉伸强度与去浆 CF 复丝相比分别提高了 3.6%,20.6%,29.2%,40.5% 和 59.4%。纯树脂改性 CF 的复丝拉伸强度提高的原因可能是去浆 CF 经纯树脂表面改性剂改性后其表面涂覆了一层树脂胶层,这层树脂胶层不仅使 CF 表面的沟槽变浅而且由于表面改性剂中的树脂与复丝中的树脂基体使用的是同一种树脂,根据相似相容的原理,树脂对纤维的浸润得到了提高,从而增大了纤维与树脂间的界面结合力,从而使复丝的拉伸强度提高。随超声时间增加,MWCNTs 改性 CF 的复丝拉伸强度逐步提高,其原因可能是,一方面树脂对纤维的涂覆提高了树脂对纤维的浸润性,另一方面,表面改性剂中的 MWCNTs 附着在 CF 表面增大了纤维表面的粗糙度和表面积,使纤维与树脂基体间的接触面积变大,从而提高了纤维与树脂基体间的机械啮合作用,使得 CF 复丝的拉伸强度提高。这从另一方面也证明了超声的手段有助于提高 MWCNTs 在表面改性剂中的分散性,随着超声时间的延长,MWCNTs 在表面改性剂中的团聚现象不断减弱,分散得越来越均匀,对 CF 改性后在纤维表面的分布也越来越均匀,对纤维和树脂之间界面性能提高的效果也越来越好。

表 1 去浆 CF、纯树脂改性 CF 和不同超声时间的 MWCNTs 改性 CF 的复丝拉伸强度

纤维类型	复丝拉伸强度 / MPa	与去浆 CF 相比提高幅度 / %
去浆 CF	1 064.5 ± 91.1	
纯树脂改性 CF	1 102.6 ± 65.4	3.6
MWCNTs 改性 CF _{0.5}	1 284.1 ± 71.9	20.6
MWCNTs 改性 CF ₁	1 375.3 ± 87.8	29.2
MWCNTs 改性 CF _{1.5}	1 495.8 ± 68.6	40.5
MWCNTs 改性 CF ₂	1 697.3 ± 79.8	59.4

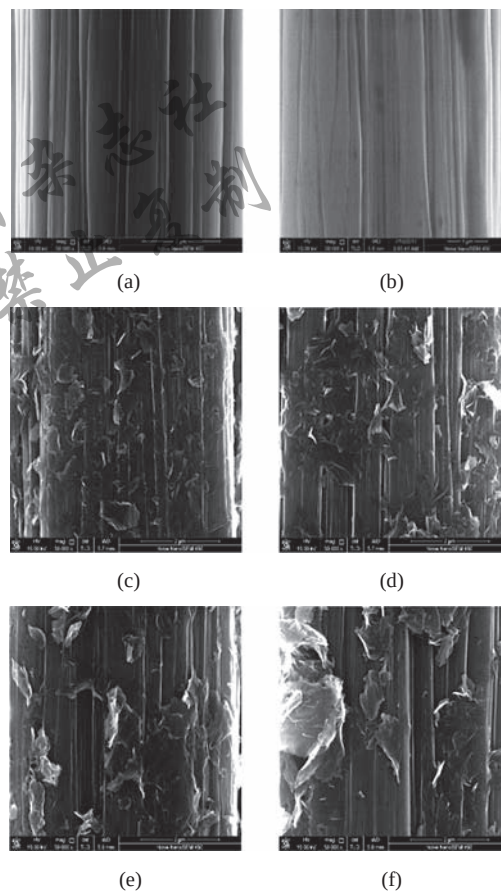
注: MWCNTs 改性 CF 的下标数字表示超声时间, h。

2.2 GnP 改性 CF 的表面形貌与复丝性能

(1) 表面形貌分析。

图 3 为去浆 CF 和不同 GnP 质量分数的 GnP 改性 CF 的表面形貌。从图 3b 可以看出,表面改性剂中 GnP 质量分数为 0% 时,改性 CF 表面的沟槽

依然存在,但是与图 3a 的去浆 CF 相比,沟槽的深度明显变浅,这是表面改性剂中的树脂覆盖了纤维表面沟槽的结果。当表面改性剂中 GnP 的质量分数增加到 0.5 % 时,如图 3c 所示,纤维表面的 GnP 增多且分布相对均匀,大部分纤维表面均有 GnP 附着且纤维表面的沟槽较浅。当表面改性剂中 GnP 的质量分数为 1%~2% 时(图 3d、图 3e、图 3f),CF 表面开始出现越来越明显的 GnP 团聚现象且团聚体的尺寸不断增大,未被 GnP 附着的纤维表面的面积也不断变大。这可能是因为随着表面改性剂中 GnP 含量的增加,GnP 在表面改性剂中的分散性逐渐变差,出现了 GnP 的团聚,这种 GnP 团聚体就被保留下来并附着在 CF 表面上。



a—去浆 CF; b, c, d, e, f—表面改性剂中 GnP 质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 的 GnP 改性 CF

图 3 去浆 CF 和不同 GnP 质量分数的 GnP 改性 CF 的表面形貌

(2) 复丝拉伸强度分析。

表 2 为去浆 CF 和不同 GnP 质量分数的 GnP 改性 CF 的复丝拉伸强度。由表 2 可以看出,随着 GnP 含量的增加,CF 复丝的拉伸强度先增大后减小,当表面改性剂中 GnP 的质量分数为 0.5% 时,复丝拉伸强度达到最大值,比去浆 CF 提高了 70.2%。

可能是因为,在超声的条件下 GnP 在表面改性剂中分散较为均匀,对 CF 改性之后均匀地附着在纤维表面,不仅提高了 CF 表面的粗糙度,增加了 CF 与树脂基体间的机械啮合作用,而且增大了 CF 与树脂间的接触面积,提高了两者间的浸润性,使 CF 复丝的拉伸强度提高。当表面改性剂中 GnP 的质量分数为 1%~2% 时,改性 CF 复丝的拉伸强度与去浆 CF 相比分别提高了 53.4%,49.7% 和 41.2%,但与 GnP 质量分数为 0.5% 时的复丝相比,拉伸强度提升的幅度逐渐减小。这可能是因为,随着表面改性剂中 GnP 含量的增加,表面改性剂中出现越来越多 GnP 团聚体,这些团聚体在改性后附着在 CF 表面形成纤维表面的缺陷,造成 CF 在受到拉伸载荷时出现应力集中现象,使 CF 复丝的拉伸强度降低。

表 2 去浆 CF 和不同 GnP 质量分数的 GnP 改性 CF 的复丝拉伸强度

纤维类型	复丝拉伸强度 / MPa	与去浆 CF 相比提高幅度 / %
去浆 CF	1064.5 ± 91.1	
GnP 改性 CF ₀	1463.4 ± 78.4	37.5
GnP 改性 CF _{0.5}	1812.2 ± 68.1	70.2
GnP 改性 CF ₁	1632.8 ± 78.5	53.4
GnP 改性 CF _{1.5}	1593.0 ± 67.1	49.7
GnP 改性 CF ₂	1503.5 ± 56.6	41.2

注: GnP 改性 CF 的下标数字表示表面改性剂中 GnP 的质量分数, %。

2.3 EP/ 改性 CF 复合材料的力学性能

从上述实验结果可看出,超声时间为 2 h 时,制得的含 MWCNTs 表面改性剂对 CF 的改性效果最好;表面改性剂中 GnP 的质量分数为 0.5% 时,制得的含 GnP 表面改性剂对 CF 的改性效果最好。因此在这两种表面改性剂最佳制备条件下,比较了它们分别改性的 CF 与 EP 复合制得的复合材料的弯曲强度和层间剪切强度,同时列出了 EP/ 去浆 CF 及 EP/ 纯树脂改性 CF 复合材料相关性数据以供参考,结果如表 3 所示。

表 3 不同 EP/ 改性 CF 复合材料的力学性能

复合材料类型	弯曲强度 / MPa	层间剪切强度 / MPa
EP/ 去浆 CF	209.1 ± 24.1	24.0 ± 1.5
EP/ 纯树脂改性 CF	217.8 ± 34.1	28.7 ± 2.7
EP/ MWCNTs 改性 CF	232.6 ± 32.5	32.6 ± 3.2
EP/ GnP 改性 CF	295.0 ± 30.5	41.1 ± 3.8

从表 3 可以看到,与 EP/ 去浆 CF 复合材料相比,EP/ 纯树脂改性 CF 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度仅略有上升,分别提高了 4.1% 和 19.6%,表明仅使用 EP 包覆 CF 表面对于提升 CF 与 EP 基体间的界面结合力非常有限;而 EP/ MWCNTs 改性 CF 和 EP/ GnP 改性 CF 复合材料

的力学性能提升非常显著,与 EP/ 去浆 CF 复合材料相比,这两种复合材料的弯曲强度分别提高了 11.2% 和 41.1%,层间剪切强度分别提高了 35.8% 和 71.3%。

可以发现,在各自的最佳表面改性剂制备条件下,EP/ GnP 改性 CF 复合材料的力学性能明显高于 EP/ MWCNTs 改性 CF 复合材料。这可能是因为,CF 经 GnP 表面改性后,纤维表面附着的 GnP 比 MWCNTs 分布更均匀,表面粗糙度更大,与 EP 基体接触时建立的界面机械连锁和化学键合更加牢固,使 EP/ GnP 改性 CF 复合材料的力学性能更好。

3 结论

(1) MWCNTs 和 GnP 对 CF 的表面改性均有明显的效果,其中超声 2 h 的含 MWCNTs 表面改性剂和 GnP 质量分数为 0.5% 的含 GnP 表面改性剂对 CF 的改性效果最好,其复丝拉伸强度与去浆 CF 相比分别提高了 59.4% 和 70.2%。

(2) 在最佳表面改性剂制备条件下,与 EP/ 去浆 CF 复合材料相比,EP/ MWCNTs 改性 CF 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别提高了 11.2% 和 35.8%,EP/ GnP 改性 CF 复合材料的相应力学性能分别提高了 41.1% 和 71.3%,明显优于 EP/ MWCNTs 改性 CF 复合材料,说明含 GnP 表面改性剂的配方及制备条件更加合理。

参考文献

- [1] Imtiaz S, Siddiq M, Kausar A, et al. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(4):445-461.
 - [2] Kim K J, Kim J, Yu W R, et al. Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface[J]. Carbon, 2013, 54:258-267.
 - [3] Li Fei, Liu Yu, Qu Chengbing, et al. Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating[J]. Polymer, 2015, 59:155-165.
 - [4] Zhang Han, Liu Yi, Kuwata M, et al. Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 70:102-110.
 - [5] 张庆波, 睦凯强, 刘丽. 碳纤维电泳沉积碳纳米管对界面性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1):45-50.
- Zhang Qingbo, Sui Kaiqiang, Liu Li. The influence of carbon fiber reinforcement composite by electrophoretic deposition carbon nanotubes on interfacial property of carbon fiber surface[J].

- Materials Science and Technology, 2015, 23(1):45–50.
- [6] 陈师. 电泳沉积法制备 CNT/CF 及其复合材料界面微观力学行为的拉曼研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- Chen Shi. Preparation of CNT/CF by EPD and raman study on interfacial micro-mechanical properties of their composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [7] 郑林宝, 王延相, 陈纪强, 等. CF-CNTs 多尺度增强体的制备及 CF-CNTs/ 环氧树脂复合材料力学性能 [J]. 复合材料学报, 2017(11):50–58.
- Zheng Linbao, Wang Yanxiang, Chen Jiqiang, et al. Preparation of CF-CNTs multi-scale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017(11):50–58.
- [8] 张舒. 基于上浆法的界面设计及其对 CFRP 界面性能影响研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Zhang Shu. Investigation on interphase design based on sizing process and its effect on interfacial properties of CFRP[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2014.
- [9] 李娜, 王志平, 刘刚, 等. 含碳纳米管上浆剂的制备及对碳纤维/环氧树脂复合材料界面的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3):147–152.
- Li Na, Wang Zhiping, Liu Gang, et al. Fabrication of sizing agent containing multi-walled carbon nanotubes and effect on carbon fibers/epoxy resin composite interface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3):147–152.
- [10] 王昊, 颜春, 徐海兵, 等. 碳纤维表面改性剂的研究进展 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(3):65–69.
- Wang Hao, Yan Chun, Xu Haibing, et al. Research progress of carbon fiber sizing agent[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(3):65–69.
- [11] Cha J, Jin S, Shim J H, et al. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites[J]. Materials & Design, 2016, 95:1–8.
- [12] Qin W, Vautard F, Drzal L T, et al. Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber–matrix interphase[J]. Composites Part B, 2015, 69:335–341.
- [13] 张清杰. 官能化碳纳米管/碳纤维多尺度增强环氧树脂基复合材料基础研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- Zhang Qingjie. The fundamental research on the functionalized carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforced epoxy composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [14] 于倩倩, 陈刚, 郑志才, 等. 酸化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料力学性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(5):27–33.
- Yu Qianqian, Chen Gang, Zheng Zhicai, et al. Study of mechanical properties of acidification graphene modified epoxy resin and its carbon fiber composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018(5):27–33.
- [15] 韩潇, 肇研, 孙健明, 等. 氧化石墨烯/碳纤维/环氧树脂基复合材料的制备及其层间剪切性能 [J]. 新型炭材料, 2017, 32(1):48–55.
- Han Xiao, Zhao Yan, Sun Jianming, et al. Effect of graphene oxide addition on the interlaminar shear property of carbon fiber-reinforced epoxy composites[J]. New Carbon Materials, 2017, 32(1):48–55.
- [16] 秦文贞. 纳米粒子修饰碳纤维及其复合材料性能研究 [J]. 上海: 东华大学, 2016.
- Qin Wenzhen. Study on the nano-particles modified carbon fiber and the propertie of carbon fiber composites[J]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- granatum L., Quercus suber L. and Vicia faba L.[J]. Journal de Mycologie Médicale, 2018, 27(1):83–89.
- [13] Ben A W, Mohamed M, Sonda A, et al. Antimicrobial effect of the Tunisian Nana variety Punica granatum L.extracts against Salmonella enterica (serovars Kentucky and Enteritidis) isolated from chicken meat and phenolic composition of its peel extract[J]. International Journal of Food Microbiology, 2017, 241:123–131.
- [14] 洪浩月, 纪俊玲, 王东方. 石榴皮植物染料的提取及其在真丝上的预媒染工艺研究 [J]. 印染助剂, 2017, 34(2):47–52.
- Hong Haoyue, Ji Junling, Wang Dongfang. Study on natural dye extraction from pomegranate peel and its pre-mordant process on silk[J]. Textile Auxiliaries, 2017, 34(2):47–52.
- [15] 陈鹏, 周本宏. 石榴皮多酚类成分——安石榴林的研究进展 [J]. 中国药师, 2017, 20(4):720–724.
- Chen Peng, Zhou Benhong. Reseach progress in one kind of polyphenols in pericarpium granati——Punicalin[J]. China Pharmacist, 2017, 20(4):720–724.

(上接第 104 页)

- [8] 鲍萍, 蒋红, 申屠献忠. 纺织行业常见受限物质的危害和法规要求——分散染料 [J]. 染料与染色, 2013, 50(5):6–13.
- Bao Ping, Jiang Hong, Shentu Xianzhong. Hazards and regulation requirements of common restricted substances in textile industry:Disperse dye[J]. Dyestuffs and Coloration, 2013, 50(5):6–13.
- [9] Andréa F S C, Júlia D P A, Fabíola C G A, et al. Dyeing of bacterial cellulose films using plant-based natural dyes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121:580–587.
- [10] Sérgio R K V, Luis F W B, Carlos O P, et al. Development of structured natural dyes for use into plastics[J]. Dyes and Pigments, 2017, 136:248–254.
- [11] Kuchekar M, Landge T, Navghare V. Dataset on analysis of dyeing property of natural dye from Thespesia populnea bark on different fabrics[J]. Data in Brief, 2018, 16:401–410.
- [12] Akroum S. Antifungal activity of acetone extracts from Punica