



## 耐热型热塑性上浆剂研究进展

郝瑞婷<sup>1,2</sup>, 张学军<sup>1,2</sup>, 田艳红<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;

<sup>2</sup>北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 目前, 针对热固性上浆剂体系的研究较成熟, 但热固性上浆剂的分解温度较低, 无法满足碳纤维增强热塑性树脂基复合材料 (CFRTP) 对加工温度的要求, 所以研发耐热型热塑性上浆剂对提高 CFRTP 的综合性能意义重大。本文介绍了上浆剂的作用和近年来国内外耐热型热塑性上浆剂常用的主浆料, 指出了国外聚氨酯、双马来酰亚胺和尼龙 6 等热塑性树脂基体的上浆剂已相继取得产业化的现状。重点综述了溶剂型、乳液型和水性上浆剂的制备方法研究成果, 并总结了 3 类上浆剂的优缺点。最后指出溶剂型上浆剂存在环境污染、资源浪费和安全隐患等缺陷, 研发与树脂相容性好、环境友好的乳液型和水性上浆剂以及优化二者的制备工艺将是下一步工作的重点。

**关键词:** 碳纤维; 耐热型上浆剂; 界面; 复合材料; 表面活性剂

中图分类号: TQ342<sup>+</sup>.74

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2018) s1-0117-08

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1069

## Research progress of heat-resistant thermoplastic sizing agents

HAO Ruiting<sup>1,2</sup>, ZHANG Xuejun<sup>1,2</sup>, TIAN Yanhong<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

100029; <sup>2</sup>Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education, Beijing University of

Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract:** At present, the research progress in thermosetting sizing agent system has been fairly advanced. However, the thermal setting sizing agent has a relatively low decomposition temperature, which makes it unable to meet the processing temperature requirements of carbon fiber reinforced thermoplastic resin matrix composites (CFRTP). Therefore, the research and development of heat-resistant thermoplastic sizing agent are of great importance for the improvement of comprehensive performance of CFRTP. This paper introduces the role of sizing agent and the main slurry commonly used in domestic and foreign heat-resistant thermoplastic sizing agents in recent years, pointing out that several types of sizing agents for thermoplastic resin matrices such as polyurethane, polyamide and nylon 6 have been industrialized successively in foreign countries. Preparation methods and study results of the three types of sizing agents including solvent-type, emulsion-type and water-based type are intensively introduced, and the advantages and disadvantages of those types of sizing agents are concluded. Finally, it is pointed out that the solvent-type sizing agent has several drawbacks including environmental pollution, waste of resources and potential safety hazard. It can be predicted that the emulsion-type and water-based heat-resistant sizing agent, that is compatible with the resin and

收稿日期: 2018-05-22; 修改稿日期: 2018-06-26。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2015AA03A202)。

第一作者: 郝瑞婷 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为碳纤维及

其复合材料。E-mail: 13126985755@163.com。通讯作者: 张学军, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为碳纤维及其复合材料。E-mail: zhangxj@mail.buct.edu.cn。

environmentally friendly, will be the focus of future work.

**Key words:** carbon fiber; heat-resistant sizing agent; interface; composites; surfactants

碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、耐腐蚀、耐高温、耐摩擦、导热系数小、膨胀系数小等优异性能,主要用作树脂基复合材料的增强体,在航空航天、体育器材、土木建筑、医疗器械、国防工业等领域应用广泛<sup>[1-4]</sup>。近年来,国产高性能聚丙烯腈基 CF 已经得到了长足的发展,基本力学性能方面已经接近或达到国外同类产品<sup>[5-8]</sup>,研究适用于国产 CF 的系列上浆剂是提高我国 CF 复合材料综合性能的关键所在。

碳纤维增强热塑性树脂基复合材料(CFRTP)具有低密度、成型周期短、易回收、原材料储存期限长、耐化学试剂性强、热成型工艺简单等独特的性质,而这些性质决定了其不可能被热固性复合材料替代<sup>[9-12]</sup>。目前针对热固性上浆剂体系的研究较多,但将环氧类上浆剂用于热塑性树脂基体时存在着两者相容性差、浸渍困难和热塑性树脂基体表面活性官能团较少很难发生化学键合反应的问题,尤其是热固性上浆剂耐热性能差、高温易分解且难以发挥“桥梁”作用,严重影响了热塑性树脂和 CF 之间的界面黏结强度<sup>[13-14]</sup>,所以开发耐热型热塑性上浆剂尤为重要<sup>[9,15-17]</sup>。BOWMAN 等<sup>[18]</sup>将传统的环氧上浆剂和两种苯乙烯-丙烯酸上浆剂分别涂覆 CF,并采用粉末涂布的方法制备 CF 增强聚酰胺 6(PA6)复合材料。研究表明,环氧上浆剂虽然能更好的保护 CF,但其在高温下化学稳定性差,不能用于该复合材料体系。而苯乙烯-丙烯酸酯上浆剂耐热性能优异,足以满足制备复合材料的温度要求。分别测试了环氧和两种苯乙烯-丙烯酸酯上浆后 CF 的弯曲强度,后者涂覆的 CF 的弯曲强度更好。

## 1 碳纤维上浆剂的作用

上浆是 CF 生产过程中的一道工序<sup>[19]</sup>。上浆剂具有以下功能:①保护 CF 表面,使之在收卷、包装和运输过程中免受损伤;②隔绝空气,防止 CF 表面吸附空气中的灰尘和水分;③作为一种黏合剂,使 CF 集束,便于后续加工;④弥补 CF 表面的缺陷,影响复合材料界面传递应力,提高 CF 及其复合材料的力学性能;⑤改善 CF 表面官能团少、与树脂的浸润性能差的缺点,提高复合材料的综合性能<sup>[20-23]</sup>。

## 2 耐热型热塑性上浆剂的研究进展

根据相似相容原理,针对不同的树脂基体,一般选择与其化学结构相似的材料作为上浆剂<sup>[16]</sup>。另外,CFRTP 的加工温度一般在 300℃左右或者更高,所以上浆剂应具有优异的耐热稳定性,保证在加工温度范围内不发生严重分解而致使上浆剂失效。目前,研究较多的热塑性上浆剂的主浆料有聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚氨酯(PU)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)等树脂,CF 厂家也加紧研发适用于不同树脂体系的上浆剂<sup>[24-25]</sup>。目前,日本在热塑性上浆剂的研究方面处于领先地位,东丽公司申请了 T800 碳纤维的上浆剂及上浆工艺专利,开发了耐高温的芳香族聚酰亚胺共聚物上浆剂<sup>[15,26]</sup>,同时针对双马来酰亚胺基体和聚氨酯基体的上浆剂取得了产业化。西格里公司研发了 CF 尼龙 6 预浸料并实现了商品化,松本油脂、三菱丽阳和丰田汽车等公司已经研发出 CF 用热塑性上浆剂并申请了专利。美国米歇尔曼公司制备了以聚酰胺为主浆料的水性上浆剂 PA845,目前已经得到商品化。国内热塑性上浆剂领域的研究处于基础开发阶段,少数牌号已有厂家小批量生产<sup>[27]</sup>。在众多上浆剂中,根据配制工艺的不同,分为溶剂型上浆剂、乳液型上浆剂和水性上浆剂<sup>[9,28-29]</sup>。

### 2.1 溶剂型上浆剂

溶剂型上浆剂是将上浆剂主浆料溶解在易挥发的有机溶剂中形成均一的溶液体系。常用的有机溶剂是 *N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃和乙醇等。CF 上浆后经过高温处理,溶剂型上浆剂中的有机溶剂得以去除,而主浆料在 CF 表面形成高分子胶层。

LIU 等<sup>[30]</sup>在 80℃时将聚苯醚酮(PPEK)树脂溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,并添加表面活性剂蓖麻油聚氧乙烯醚,制备了聚苯醚酮上浆剂。涂覆该上浆剂后,CF 耐热稳定性显著提高,350℃时质量损失仅为 0.28%,说明该上浆剂在 350℃时未严重分解;接触角由未上浆时的 97.05°降低为 57.01°;经上浆剂处理后 CF/PPEK 复合材料的界面剪切强度(ILSS)为 51.49 MPa,比未上浆 CF/PPEK 复合材料的 ILSS 提高了 30.32%。

LIU 等<sup>[31]</sup>制备了生物来源的多巴胺(PDA)溶

剂型上浆剂。该上浆剂改善了 CF 表面的粗糙度和润湿性, XPS 结果表明上浆后 CF 表面引入了极性官能团, 使得 CF 表面 N 和 O 含量都显著增加。力学性能测试结果表明, 改性 CF (dCF) 增强马来酸酐接枝聚丙烯 (PP/MAPP) 复合材料的 ILSS 比 CF 增强聚丙烯复合材料增加了 284.3%, 这是由于 PDA 的胺官能团与 MAPP 的马来酸酐 (MAH) 发生了化学反应生成了新的化学键, 使 ILSS 显著增加, 反应示意图如图 1 所示。LIU 等<sup>[32]</sup>将乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E-MA-GMA) 三元共聚物溶解在甲苯中制备溶剂型上浆剂, 并测试了经过该上浆剂涂覆的 CF 增强马来酸酐接枝聚丙烯树脂 (MAPP) 复合材料的力学性能。该上浆剂可以增加 CF 表面的含氧官能团, 进而提高 CF 的反应活性。在分子链的相互缠结以及上浆剂改性 CF (mCF) 表面的环氧基、羟基基团和 MAPP 的马来酸酐端基之间发生化学反应生成新的化学键的双重作用下, 上浆处理后 CF/MAPP 复合材料的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度、抗拉强度分别提高到 139.3%、154.3%、333.9%和 126.1%, 化学反应示意图如图 2 所示。

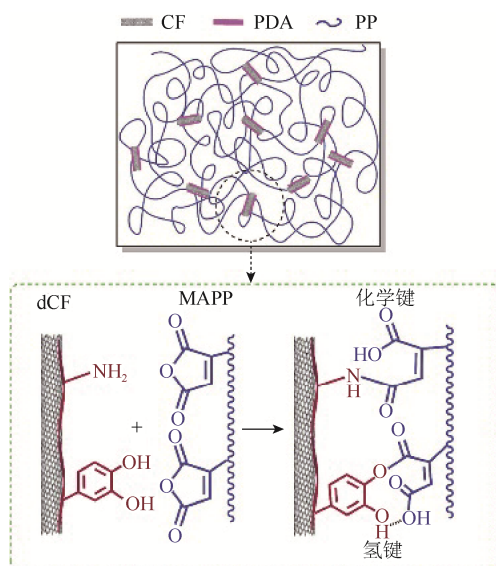


图 1 PP/MAPP/dCF 复合材料中界面相互作用的示意图

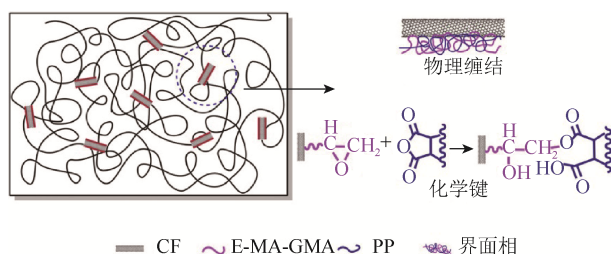


图 2 PP/MAPP/mCF 复合材料中界面相互作用的示意图

刘杰等<sup>[33]</sup>将 PES 粒料浸泡在浓硫酸中制备不同质量分数的磺化聚醚砜上浆剂 (SPES)。经 1% 的 SPES 上浆的 CF 毛丝量降低了 68%, 耐摩擦性能提高了 2.4 倍。SPES 上浆剂改性 CF/PES 复合材料的 ILSS 较未上浆 CF/PES 复合材料提高了 24%, 这是由于  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团和 CF 表面的  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$  ( $-\text{NH}-$ ) 基团发生了化学键合反应生成了  $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ , 反应机理如图 3 所示; 而且 SPES 和基体 PES 有相同的链结构, 二者紧密结合, 可以有效地传递载荷。

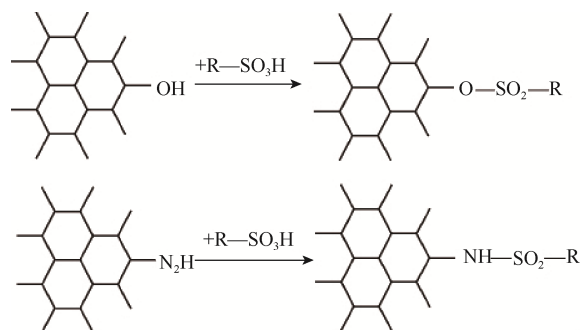


图 3 CF 表面羟基/氨基和 SPES 的可能发生的反应

溶剂型上浆剂制备工艺较简单, 应用范围较广。但大多数热塑性树脂在溶剂中的溶解性较差, 需要对树脂进行改性或合成预聚体来促进树脂的溶解。溶剂型上浆剂在制备过程中使用了大量的有机溶剂, 增加了生产成本。特别地, 溶剂型上浆剂中的有机溶剂在高温时易挥发, 不仅会产生安全隐患和环境污染, 而且溶剂挥发后会在界面层留下孔洞, 造成上浆剂性能下降, 进而影响 CFRTP 的综合性能, 所以近年来溶剂型上浆剂不再大规模生产。

## 2.2 乳液型上浆剂

乳液型上浆剂的成分有主浆料、表面活性剂 (乳化剂)、稳定剂、水和增韧剂等, 两种不相溶的相通过乳化的方法, 使一相以微粒的形式分散在另一相中, 形成水包油或油包水型乳状液。目前水溶性乳液上浆剂的制备方法主要有外加乳化剂法和自乳化法, 其结构示意图如图 4 所示。

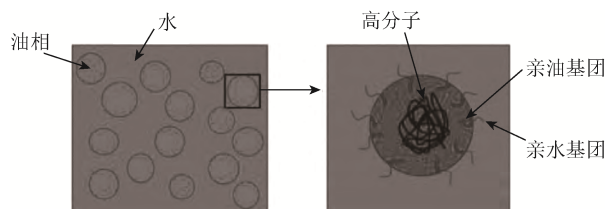


图 4 水溶性乳液结构示意图

曹霞等<sup>[34]</sup>采用乳相转化法制备了聚酰亚胺 GCPI 和环氧树脂 618 混合乳液上浆剂,并添加渗透剂脂肪醇聚氧乙烯醚(JFC)来调节乳液对纤维的浸润性。结果表明:乳液粒径分布在 178.1nm 左右,且粒径分布窄,说明乳液具有优异的稳定性;混合乳液较环氧树脂 618 的耐温性提高,在 300℃ 时才开始有明显的失重;经混合乳液上浆的 CF 增强双马来酰亚胺树脂复合材料的 ILSS 较未上浆时提高了 97%,经 350℃ 高温处理后其 ILSS 保持率高达 75.62%,说明该上浆剂在 350℃ 时依然可以发挥优异的效力。王成杨<sup>[35]</sup>选择两种二胺制备了两种结构的双马来酰亚胺,研究证明具有间位结构、含有羰基和醚基的 4,4-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮马来酰亚胺(BMI-1)乳液上浆剂具有优异的稳定性和成膜性,更适合作为上浆剂的主浆料。BMI-1 乳液上浆剂上浆 CF 增强 LP-15 聚酰亚胺复合材料相较于未上浆的 ILSS 有一定的增强,高温下 ILSS 的保持率为 61.7%,证明该上浆剂适用于高温环境。GIRAUD 等<sup>[36]</sup>选用 PEI 为主浆料,十二烷基硫酸钠(SDS)和氯化苯甲氢铵(BC)为表面活性剂,通过乳化/蒸发的方法制备了稳定的乳液上浆剂。乳化/蒸发法通常分为两步<sup>[37-39]</sup>,首先将 PEI 溶于氯仿中,再将氯仿蒸干获得环境友好型乳液上浆剂。选用 SDS 作为表面活性剂时可以得到较均匀的 PEI 薄膜;上浆后 CF 表面的活性基团增多,可以和 PEEK 树脂具有良好的相容性。SEM 图中 CF 与 PEEK 紧密结合,说明经过该上浆剂处理后的 CF/PEEK 复合材料的界面结合力增强。

李晓非<sup>[40]</sup>为了提高杂苯联苯聚芳醚酮(PPEK)树脂与 CF 之间的浸润性和界面结合力,制备了 PPEK 乳液上浆剂。选用蓖麻油聚氧乙烯醚 EL 为表面活性剂制备的 PPEK 乳液的稳定性最好;上浆后 CF 表面出现酮基、—C—N—、—C=N—等活性基团,可以提高 CF 表面氧含量和反应活性。上浆剂浓度为 0.5% 时,可以在 CF 表面得到均匀的薄层。热失重测试结果显示上浆后 CF 在 350℃ 时热失重为 0.818%,说明该上浆剂耐热性能优异。上浆后 CF/PPEK 复合材料的 ILSS 为 51.49MPa,相较于未上浆时提高了 30.32%;而且复合材料的 ILSS 随着热成型温度的提高而提高,原因可能是成型温度越高,PPEK 树脂分子的运动越激烈,与其他分子的作用力更强,这无疑对热塑性上浆剂的耐热性提出了较高的要求;同时也说明热塑性上浆剂的耐热性也是制约 CFRTP 力学性能提高的一大因素。

YUAN 等<sup>[41]</sup>选用吐温 80 作为乳化剂,制备了 PES 乳液上浆剂。PES 和乳化剂较优的质量比为 8:3,此时得到的 PES 乳液上浆剂的平均粒径为 117nm, Zeta 电位为 -52.6mV。该上浆剂有大量的含氧官能团,使上浆后 CF 表面自由能提高了 28%。CF/PES 复合材料的 ILSS 提高了 26%,增强机理为界面相容性提高,聚合物链段在 CF 和 PES 之间发生扩散和缠结,其次上浆剂改善了 CF 表面的润湿性,这也有助于增强复合材料的界面黏合力。

HASHIMOTO 等<sup>[42]</sup>研发了一种适用于 CFRTP 的上浆剂。主浆料为芳族聚酯树脂、芳族聚酯-PU 树脂和胺改性芳族环氧树脂中的至少一种组分,经该上浆剂涂覆的 CF 丝束与热塑性树脂有良好的黏结性能。

刘丽等<sup>[43]</sup>采用相反转乳化法制备了耐高温型纳米多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性环氧乳液 CF 上浆剂。POSS 分子结构中的无机笼形骨架可以使材料的耐热性能和力学性能提高,当 POSS 含量由 1% 增加到 5% 时,上浆剂的耐热性能也逐渐提高。

马小龙<sup>[44]</sup>向聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)体系中引入耐热改性剂 N-苯基马来酰亚胺-苯乙烯马来酸酐(NSM),制备了 NSM/ABS 乳液上浆剂(SP3),同时也制备了纯 ABS 乳液上浆剂(SP5)。DSC 结果表明经 NSM 改性后的 ABS 乳液上浆剂的玻璃化转变温度提高了 25.3℃。经 SP3 和 SP5 上浆处理的 CF/ABS 复合材料的 ILSS 分别较未上浆时增加了 26.6% 和 12.57%,这是因为上浆层中含有 ABS 树脂,可以提高 CF 与 ABS 树脂基体的相容性,而且 NSM 可以保护上浆层,从而有助于提高 CF/ABS 复合材料的 ILSS<sup>[45]</sup>;经过该上浆剂处理的 CF 的耐磨性也得到了很大的提高。

OZKAN 等<sup>[46]</sup>研究了环氧/苯氧基(EPO-PHE)、PI 和 PHE 3 种上浆剂对短 CF 增强聚碳酸酯(PC)复合材料力学、电学和形态性能的影响。PHE 和 EPO-PHE 上浆的 CF/PC 复合材料的拉伸强度较高,这可能是 PC 和 PHE 之间发生了酯交换反应,使得两者之间的界面黏结力增强;PHE 和 EPO-PHE 上浆 CF 的 SEM 图显示 CF 与 PC 紧密相连,而 PI 上浆的 CF 与 PC 之间有一定的空隙,该现象与拉伸测试结果相符合。电导率测试结果表明经 PHE 上浆的 CF/PC 复合材料的电导率值最高,这可能是由于 PEH 上浆后 CF 的长度分布更长造成的<sup>[47]</sup>。KARSLI 等<sup>[48]</sup>发现目前对上浆剂类型和分子量对上浆效果的研究较少<sup>[8, 49-50]</sup>,进而选择了 PI、PA、PU、PHE 4 种上浆剂,研究了不同上浆剂对 CF 增强聚对苯二



甲酸丁二醇酯 (PBT) 复合材料综合性能的影响。其中 PU 上浆剂具有高的表面能和低的接触角, 可以提高 CF 和树脂基体的界面黏结性能; 经 PU 浆料上浆的 CF/PBT 复合材料具有较好的拉伸性能, 这可能是由于 PU 的异氰酸酯基团与 PBT 的羰基之间存在化学作用, 使 CF 与树脂基体之间的黏结力更强。如图 5 所示, SEM 图说明经 PU 上浆后, CF 表面紧密包裹了一层 PBT, 说明两者之间发生了化学反应, 使得界面结合力增大。电导率测试结果表明经 PU 浆料上浆的 CF/PBT 复合材料的电导率最高, 这与接触角测试结果相符。

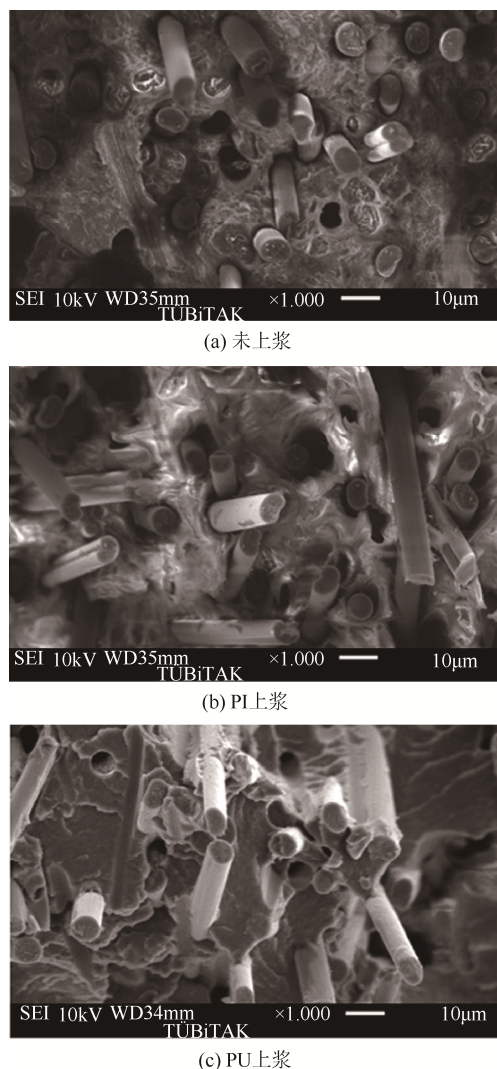


图 5 复合材料的 SEM 图片

LIU 等<sup>[51]</sup>针对聚偏氟乙烯树脂基体制备了接枝马来酸酐的聚偏氟乙烯 (MPVDF) 水溶性乳液上浆剂。该上浆剂涂覆后 CF 表面粗糙度和表面能都有显著的增加, 活性炭原子含量从 31.0% 增加到 48.4%。而且, MPVDF 上浆层可以和 CF 表面形成

氢键, 使得复合材料的层间剪切强度、弯曲强度和模量分别增加了 72%、47% 和 74%。

LUO 等<sup>[52]</sup>制备了马来酸酐和长链烯烃或长链炔烃共聚物乳液上浆剂, 并制备了 CF 增强聚丙烯复合材料。该上浆剂不仅具有优异的附着力, 改善 CF 和聚丙烯基体的交联效果, 还可以缩短浸渍时间。

综上所述, 耐高温乳液上浆剂的制备思路主要有以下两种: 选择耐高温热塑性树脂为主浆料, 在添加乳化剂、表面活性剂、渗透剂 (如脂肪醇聚氧乙烯醚) 等助剂情况下直接经过乳化过程制备乳液上浆剂; 根据上浆剂性能需求, 添加耐热改性剂如 NSM、聚乙二醇等对主浆料改性, 再经过乳化制备乳液上浆剂。乳液上浆剂具有上浆量稳定可控、环境影响小等优点, 但使用亲水性乳化剂会提高上浆剂的吸水性, 导致复合材料的耐湿热性能降低, 使基体树脂在湿热环境下更易发生溶胀, 严重影响复合材料的力学性能<sup>[53-55]</sup>。刘佳<sup>[24]</sup>研究中提到聚醚砜乳液上浆 CF 的吸水率是未上浆 CF 的 3.5 倍, 使 CF/PES 复合材料的界面吸湿性变强, 在潮湿的环境中更容易被破坏。刘建叶<sup>[56]</sup>通过测试得到了 3 种上浆剂的吸湿率的大小顺序为乙烯基酯树脂 (VE) < 日本商品上浆剂 (SA-1) < 中国商品上浆剂 (SA-2)。相对于去浆 CF/VE 复合材料, SA-1 上浆 CF/VE 复合材料的 ILSS 提高了 8.7%, 而吸湿率较大的 SA-2 上浆 CF/VE 复合材料的 ILSS 提高了 5.6%, 这说明上浆剂的吸水性会对复合材料的 ILSS 产生一定的影响。

### 2.3 水性上浆剂

水性上浆剂是将高分子聚合物直接溶解在水中再经过简单的处理制成的。水性上浆剂是一种环境友好型上浆剂, 其溶剂为去离子水, 可以避免有机溶剂带来的各种弊端。近年来, 水性上浆剂得到了广泛的应用。

SUGIURA 等<sup>[57]</sup>选择水溶性尼龙树脂为主浆料, 烷基咪唑啉型甜菜碱型为两性表面活性剂, 并控制两组分的质量比, 制备了一种水性上浆剂。该上浆剂具有优异的加工性能, 可以在很宽的 pH 范围内保持良好的均匀分散性。

水兴瑶等<sup>[58]</sup>通过向水性聚氨酯 (WPU) 中加入无机  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂化粒子, 制备一种适用于热塑性树脂的 CF 上浆剂。该研究通过添加催化剂固体酸, 制备了大小均一的硅溶胶、铝溶胶和硅铝杂化溶胶。水性上浆剂可以在 CF 表面形成含有颗粒的膜, 增加了 CF 表面的粗糙度; 经过该上浆剂涂覆

的CF的单丝强度和CF增强尼龙6复合材料的ILSS都得到了显著的提高。

YUAN 等<sup>[59-60]</sup>在去离子水中直接电离聚酰胺酸(PAA)固体,得到了不含有机溶剂的PAA水性上浆剂。结果表明:PAA水性上浆剂经过热亚胺化反应后能够在CF表面形成连续均匀的PI薄层,上浆后的CF表面能增加了27%;单丝拔出测试表明CF/PES复合材料的界面黏合力提高了47.9%,这主要是因为上浆层与CF表面发生了化学键合反应;该上浆剂具有优良的耐热性能,起始分解温度高达567℃,而且该上浆层对CF/PES复合材料在水热条件下的界面黏附产生了积极的影响。GIRAUD 等<sup>[61]</sup>研究了不同上浆剂对CF/PEEK复合材料耐煤油性和力学性能的影响。聚(醚酰亚胺)和聚(醚醚酮)低聚物水性热塑性上浆剂可以保护复合材料在黏弹区的松弛温度不受煤油的影响,具有更好的耐煤油性能。SEM测试表明环氧上浆剂涂覆后CF与树脂基体的界面连续性较差,而热塑性上浆剂涂覆后CF与树脂基体界面连续性好,能够更好地提高复合材料的机械性能。童元建等<sup>[62]</sup>发明了一种复合型水性聚酰胺酰亚胺/环氧树脂CF上浆剂。该上浆剂可用于PEEK和PI等耐高温热塑性树脂基体,具有通用性和环保性的优点。上浆处理后,CF/PI复合材料和CF/PEEK复合材料的ILSS较未上浆时分别增加了50%和37.6%;这可能是聚酰胺酰亚胺和PI具有相似的结构,上浆后CF与PI树脂基体的相容性更好。

大多数高分子材料较难溶于水,需要预先制备分子量较小的可溶性预聚体,或者让非水溶性聚合物接枝亲水性基团或形成聚电解质溶液,生产工艺较复杂。但水性上浆剂具有环境友好性,可以避免溶剂型上浆剂的弊端,故将来水性上浆剂的研究仍是一个很重要的方向。ZHAO 等<sup>[63]</sup>制备了WPU/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合浆料。力学测试结果证明该杂化浆料上浆后CF/PA6复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别比未上浆处理时提高了24.0%和25.7%。LIU 等<sup>[64]</sup>将WPU与硅烷杂化溶胶的水溶液按照一定比例混合制备了CF用水性上浆剂。当WPU浓度为0.02g/mL时,上浆剂的平均粒径为99.94nm,而且粒径分布较窄。使用该上浆剂上浆后CF的单丝抗拉强度比商用CF提高了4.45%。ZHANG 等<sup>[65]</sup>制备了WPU上浆剂用于CF/PA6复合材料。CF/PA6生产工艺要求把模具加热到240℃,这对上浆剂的耐热稳定性也提出了较高的要求。横向纤维束测试

结果表明WPU上浆剂涂覆的CF/PA6的界面强度明显高于环氧类上浆剂涂覆的复合材料,这说明上浆剂与树脂基体相容性会影响复合材料界面强度。

### 3 结语

近年来,国产CF性能已经接近或达到国外先进水平,CF增强树脂基复合材料的研究越来越受到重视,尤其是CFRTP。从相似相容和耐热性两方面出发,制备适用于国产CF的系列热塑性上浆剂,提高CFRTP的性能是下一步的研究重点。水性上浆剂和乳液上浆剂都具有一定的优势,在以后的研究中应筛选出能够与CF或树脂基体发生化学键合和机械啮合等作用的原料为主浆料,综合考虑乳化剂、上浆剂组成、固含量和高分子分子量等因素,开展系统性的研究,提高CFRTP的耐湿热和力学性能。

### 参考文献

- [1] 贺福,王茂章.碳纤维及其复合材料[M].北京:科学出版社,1995:1.
- [2] 刘化虎,吴相升,宋会青.碳纤维用上浆剂研究进展[J].安徽化工,2016,42(2):11-13.
- [3] JIN L I, FAN Q, CHEN Z H, et al. Effect of electropolymer sizing of carbon fiber on mechanical properties of phenolic resin composites[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals (English Edition), 2006, 16(s1): 457-461.
- [4] 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.
- [5] 徐樛华.高性能PAN基碳纤维国产化进展及发展趋势[J].中国材料进展,2012,31(10):7-13.
- [6] 童元建,童星,张博文.碳纤维研究领域技术制高点—上浆剂[J].高科技纤维与应用,2015,40(5):27-32.
- [7] LUO Y, ZHAO Y, DUAN Y, et al. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing[J]. Materials & Design, 2011, 32(2): 941-946.
- [8] ZHANG R L, HUANG Y D, SU D, et al. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites[J]. Materials & Design, 2012, 34: 649-654.
- [9] 李松荣,胡照会,黄其忠,等.碳纤维热塑性上浆剂研究进展[J].纤维复合材料,2017,34(2):3-7.
- [10] VAIDYA U K, CHAWLA K K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites[J]. Metallurgical Reviews, 2008, 53(4): 185-218.
- [11] 张晓明,刘雄亚.纤维增强热塑性复合材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2007:10.
- [12] CHUN Chiahsu, JI Liangdoong, CHIN Pingfung. Fracture toughness of injection-molded poly(butylene terephthalate) composites[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D — Reviews in Polymer Processing, 2005, 44(2): 335-350.
- [13] HONG Meizhou, KE Qinghan, MU Huoyu. Preparation of long glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites with chemical bonding interphase[J]. Journal of Macromolecular Science:

- Part A — Chemistry, 2006, 43(11): 1835-1851.
- [14] YANG J, XIAO J, ZENG J, et al. Matrix modification with silane coupling agent for carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Fibers & Polymers*, 2013, 14(5): 759-766.
- [15] 齐磊, 刘扬涛, 高猛, 等. 碳纤维表面处理和上浆剂的研究进展[J]. *纤维复合材料*, 2016, 33(1): 33-35.
- [16] 杨刚, 潘洋, 孟秀青, 等. 热塑性碳纤维上浆剂的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2017, 25(5): 62-65.
- [17] LIU W, ZHANG S, HAO L, et al. Fabrication of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fiber in industrial scale by sizing process[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284(10): 914-920.
- [18] BOWMAN S, JIANG Q, MEMON H, et al. Effects of styrene-acrylic sizing on the mechanical properties of carbon fiber thermoplastic towpreps and their composites[J]. *Molecules*, 2018, 23(3): 547.
- [19] THOMASON J L, ADZIMA L J. Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing[J]. *Composites Part A*, 2001, 32(3): 313-321.
- [20] COUSTUMER P L, LAFDI K, OBERLIN A. Imaging of sizing upon carbon fibers[J]. *Carbon*, 1992, 30(7): 1127-1129.
- [21] 代志李, 李敏, 张佐光, 等. 碳纤维上浆剂的研究进展[J]. *航空制造技术*, 2012, 416(20): 95-99.
- [22] 赵康, 朱谱新, 荆蓉, 等. 碳纤维上浆剂的功能和进展[J]. *纺织科技进展*, 2015(5): 4-8.
- [23] QIAN X, CHEN L, HUANG J, et al. Effect of carbon fiber surface chemistry on the interfacial properties of carbon fibers/epoxy resin composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2012, 42(6): 393-401.
- [24] 刘佳. 碳纤维增强聚醚醚复合材料用水性上浆剂的关联性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [25] DAI Z, ZHANG B, SHI F, et al. Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(3): 2127-2132.
- [26] 陆逢. 碳纳米管和环氧树脂改性双马来酞亚胺树脂的研究[D]. 湖北: 华中科技大学, 2015.
- [27] 鲁佳腾, 颜春, 徐海兵, 等. 热塑性碳纤维上浆剂的研究进展[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2017(6): 94-99.
- [28] 王俊峰, 李志鹏, 蒋元力. 国产碳纤维上浆剂的比较[J]. *合成纤维*, 2017, 46(2): 36-38.
- [29] 席玉松, 李艳华, 陈秋飞, 等. 不同种类碳纤维上浆剂的研究[J]. *高科技纤维与应用*, 2011, 36(6): 5-8.
- [30] LIU W B, ZHANG S, HAO L F, et al. Properties of carbon fiber sized with poly(phthalazinone ether ketone) resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(6): 3702-3709.
- [31] LIU Y, FANG Y, QIAN J, et al. Bio-inspired polydopamine functionalization of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(130): 107652-107661.
- [32] LIU Y, ZHANG X, SONG C, et al. An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites[J]. *Materials & Design*, 2015, 88(14): 810-819.
- [33] 刘杰, 周秀燕, 梁节英. 磺化聚醚醚上浆剂对碳纤维/聚醚醚复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 420-426.
- [34] 曹霞, 温月芳, 张寿春, 等. 耐热型碳纤维乳液上浆剂[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(4): 337-342.
- [35] 王成杨. 双马来酞亚胺耐高温碳纤维乳液上浆剂的研制及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2011.
- [36] GIRAUD I, FRANCESCHI-MESSANT S, PEREZ E, et al. Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 94-99.
- [37] TICE T R, GILLEY R M. Preparation of injectable controlled-release microcapsules by a solvent-evaporation process[J]. *Journal of Controlled Release*, 1985, 2: 343-352.
- [38] FREIBERG S, ZHU X X. Polymer microspheres for controlled drug release[J]. *Int. J. Pharm.*, 2004, 282(1): 1-18.
- [39] BAHRI Z E, TAVERDET J L. Preparation and optimization of 2,4-D loaded cellulose derivatives microspheres by solvent evaporation technique[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 103(4): 2742-2751.
- [40] 李晓非. PPEK 乳液上浆剂的制备与性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [41] YUAN H J, ZHANG S C, LV C X. Surface modification of carbon fibers by a polyether sulfone emulsion sizing for increased interfacial adhesion with polyether sulfone[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 737-744.
- [42] HASHIMOTO Y, SHIMIZU Y, NAKAGAWA M. Carbon fiber sizing agent, carbon fiber strand, and fiber-reinforced composite: US20140227516[P]. 2014-08-14.
- [43] 刘丽, 郑晓强, 黄玉东, 等. 一种耐高温型纳米 POSS 改性环氧乳液碳纤维上浆剂的制备方法: CN105178025 A[P]. 2015-12-23.
- [44] 马小龙. 乳液型碳纤维上浆剂的制备与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [45] MA X, GE H, LIU H. Enhanced interfacial adhesion in carbon fiber/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) composite through fiber surface treatment by an emulsion sizing[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(10): 2940-2949.
- [46] OZKAN C, KARSLI N G, AYTAC A, et al. Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: effects of different sizing materials[J]. *Composites Part B*, 2014, 62(3): 230-235.
- [47] CHOI M H, JEON B H, CHUN R I. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites[J]. *Polymer*, 2000, 41(9): 3243-3252.
- [48] KARSLI N G, OZKAN C, AYTAC A, et al. Characterization of poly(butylene terephthalate) composites prepared by using various types of sized carbon fibers[J]. *Materials & Design*, 2015, 87: 318-323.
- [49] KARSLI N G, OZKAN C, AYTAC A, et al. Effects of sizing materials on the properties of carbon fiber - reinforced polyamide 6,6 composites[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(10): 1583-1590.
- [50] ZHANG R L, HUANG Y D, Li N, et al. Effect of the concentration of the sizing agent on the carbon fibers surface and interface properties of its composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 425-432.
- [51] LIU P, ZHANG S, LU C, et al. Increased interfacial adhesion between carbon fiber and poly(vinylidene fluoride) by an aqueous sizing agent[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(13): 1410-1417.
- [52] LUO Y, LEI C, XU R, et al. Carbon-fiber sizing agent used in preparation of carbon-fiber-reinforced polypropylene composite, comprises copolymer emulsion of maleic anhydride, and long-chain olefin e.g. 1-dodecene, and/or long-chain alkyne e.g. 1-nonyne: CN107700213-A[P]. 2017-08-29.
- [53] 张先航, 李曙林, 常飞, 等. BA9916-II/CCF300 复合材料加筋板吸

- 湿特性[J]. 航空材料学报, 2017(5): 63-69.
- [54] JACOBS P M, JONES F R. Diffusion of moisture into two-phase polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(7): 2343-2348.
- [55] 封彤波, 肇研, 罗云烽, 等. 不同上浆剂的国产碳纤维复合材料湿热性能研究[J]. *材料工程*, 2009, 30(10): 36-40.
- [56] 刘建叶. 乙烯基酯树脂乳液碳纤维上浆剂的制备与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2012.
- [57] SUGIURA N, MAKI N. Sizing agent for carbon fiber, method for sizing carbon fiber by said sizing agent, sized carbon fiber and knitted or woven fabric using said carbon fiber: US7135516[P]. 2006-11-14.
- [58] 水兴瑶. 应用于热塑性基体的碳纤维水性上浆剂的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- [59] YUAN H J, ZHANG S C, LV C X, et al. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279(32): 279-284.
- [60] 原浩杰, 吕春祥, 张寿春, 等. 碳纤维表面聚酰亚胺涂层的制备及表征[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(2): 115-121.
- [61] GIRAUD I, FRANCESCHI S, PEREZ E, et al. Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(38): 42550.
- [62] 童元建, 徐樛华, 高爱君, 等. 一种复合型水基碳纤维上浆剂及其制备方法和使用方法: CN107022901A[P]. 2017-08-08.
- [63] ZHAO Y, LIU F, LU J, et al. Si-Al hybrid effect of waterborne polyurethane hybrid sizing agent for carbon fiber/PA6 composites[J]. *Fibers & Polymers*, 2017, 18(8): 1586-1593.
- [64] LIU F, DONG Y, FU Y Q. Preparation and sizing performance of carbon fiber aqueous hybrid sizing agent[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(10): 2156-2163.
- [65] ZHANG T, ZHAO Y, LI H, et al. Effect of polyurethane sizing on carbon fibers surface and interfacial adhesion of fiber/polyamide 6 composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16): 46111.