

碳纤维上浆剂的研究进展

Development of Carbon Fiber Sizing

北京航空航天大学材料科学与工程学院空天材料与服役教育部重点实验室 代志双 李敏 张佐光
中航工业北京航空材料研究院 石峰晖 张宝艳

[摘要] 综述了碳纤维上浆剂组成,上浆剂对碳纤维表面性能、与树脂的浸润性能和粘结性能影响。

关键词: 碳纤维 上浆剂 表面性质 界面

[ABSTRACT] The component of sizing is described. The effects of sizing on carbon fiber surface properties, wettability and interfacial adhesion between carbon fiber and resin matrix are also summarized.

Keywords: Carbon fiber Sizing Surface properties Interface

碳纤维具有优良的力学性能,被誉为 21 世纪的新型材料。因其具有模量高、强度大、比重小、耐高温、抗疲劳、抗腐蚀等一系列优异的性能,其与先进树脂形成的复合材料在现代航空航天尖端技术领域及体育休闲用品、土木建筑、电子产品、医疗器械等领域有着广泛的应用^[1-2]。

但是,碳纤维是脆性材料,在生产及加工过程中,经机械摩擦容易起毛,或出现单丝断裂等现象,使碳纤维的强度降低^[3-4]。而且,由于毛丝的存在,树脂基体不能充分润湿碳纤维,在复合材料制备中容易产生孔隙,从而影响复合材料的力学性能^[5]。另外,毛丝的存在还会对工作环境产生影响,可能会造成电器设备、仪表等断路事故,严重影响生产和安全,也会对操作人员的健康带来危害^[6-7]。目前,对碳纤维进行上浆处理是解决上述问题的主要方法。上浆就是在经表面处理的碳纤维表面上涂一层保护层,其基本组成为有机物,厚度约为几十至几百 nm,质量分数一般在 0.8%~1.5% 之间。一般认为上浆剂的主要作用是减少纤维起毛断丝现象,使碳纤维集束,改善其加工性能并起到保护作用。

1 碳纤维上浆剂

碳纤维上浆剂可分为两种,一种是溶液型的,是将有机树脂,如聚乙烯醇、醋酸乙烯酯聚合物、丙烯酸的聚合物、聚氨酯、环氧树脂等,溶解在丙酮等有机溶剂中配制而成;另一种是乳液型的,是以一种树脂为主体,配以

一定量的乳化剂,少量或没有交联剂以及其他助剂制成的乳液。溶液型上浆剂需要大量易燃的有机溶剂,有很多缺点,会带来经济、安全、卫生等方面的问题。因而国外广泛采用乳液型上浆剂^[8],它一般不易在导辊上留下树脂,又无溶剂污染环境,而且由于乳液中含有表面活性剂,可以大大提高碳纤维表面的被润湿性。

1.1 主体聚合物

主体聚合物是碳纤维上浆剂的主要成分,选择的原理是要求其制备成的上浆剂对所浆纤维具有良好的粘着性,并能形成良好的浆膜,同时要求浆料的物理、化学性质稳定,浆料来源充足,配方简单。根据“相似相溶”原理,当纤维与上浆剂之间的化学结构和主要基团的极性相似时,两者之间有良好的粘着性。

碳纤维上浆剂的品种很多,主要是与基体树脂相匹配。对于一定的基体树脂,必须选用合适的上浆剂。目前国际上使用的上浆剂主体聚合物主要有环氧树脂、醋酸乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、酚醛树脂等^[9]。

近年来人们对以环氧基团为主体的上浆剂研究较多^[10]。国外以往所使用过的环氧碳纤维上浆剂,有芳香族缩水甘油醚及芳香族缩水甘油胺等。最初的双酚 A 二缩水甘油醚上浆剂,由于使用了和树脂基体同样的化合物,所以与纤维和树脂基体的粘着性较好。但是碳纤维在织造时,所需的抱合力,特别是可挠性,不能满足加工要求,该上浆剂对织造时的起毛断丝现象并没有产生一定抑制作用。采用 OPE 非离子表面活性剂作为乳化剂,将双酚 A 型环氧树脂乳化制成水性乳状液的上浆剂,该上浆剂未使用溶剂,没有毒性及易燃的危险,不污染环境,但乳化剂的种类和用量是特定的,并不能充分达到上浆剂抑制纤维织造时产生毛羽和断丝的作用,以及上浆剂增加复合材料的层间剪切强度的作用。N、N、N、N-四缩水甘油醚基苯二胺作为上浆剂,可使碳纤维和增强树脂的粘结性良好,该上浆剂比双酚 A 二缩水甘油醚更好,可使复合材料的层间剪切强度有所改善。但因其含有胺基,环氧基经常发生变化,使处理的碳纤维随着时间的变化失去可挠性,变成硬态。该碳纤维在织造

时,还会产生起毛断丝等问题^[11-12]。

1.2 乳化剂

上浆剂研制过程中选定了主组分环氧树脂以后,选用乳化剂又是重要的一环。上浆剂中的乳化剂,其用量一般为4%~8%,这主要取决于与之结合的环氧树脂的用量和乳状液的组成。在实际使用中,应尽量减少乳化剂的用量,因为乳化剂是一种不良的粘结剂,它倾向于阻止干胶与碳纤维之间的粘合。同时,乳化剂的使用,又增加了上浆剂的成本。

乳化剂的选择方法有:

(1)以亲水亲油平衡值(HLB值)为依据选择乳化剂^[13]。每一种乳化剂都有其特定的HLB值,而在不同HLB值范围之内的乳化剂用途是不同的。对于不同单体的乳液聚合体系来说,要求其HLB值的范围不同,若所采用的乳化剂在这个范围之内,则可达到最佳效果。若将两种或多种具有不同HLB值的乳化剂混合使用,构成复合乳化剂,使性质不同的乳化剂由亲油到亲水之间逐渐过渡,就会大大增进乳化效果。

(2)以其他特征参数为依据选择乳化剂。

(3)经验法选择乳化剂。经验法选择乳化剂的基本原则如下:参考前人的工作;优先选用离子型乳化剂;选择与单体分子化学结构相似的乳化剂;离子型与非离子型乳化剂复合使用;所选择的乳化剂不应干扰聚合反应;根据乳液聚合工艺选择乳化剂;考虑到聚合物乳液以后的应用选择乳化剂;应选择便宜易得的乳化剂。

1.3 助剂

为了改善上浆剂的性能,增进上浆效果,浆液中还要加入一些助剂,比如增韧剂和渗透剂等,使碳纤维的浆膜达到理想效果。增韧剂的目的是保证碳纤维上浆剂膜有一定的柔韧性,不至于使碳纤维上浆后变得硬挺度很大,不易加工。碳纤维是疏水性纤维,上浆过程中上浆剂难以及时润湿纤维表面,造成浆料不能在纤维表面形成均匀的膜,从而影响纤维的性能。因此,有必要在上浆乳液中加入渗透剂来改善其润湿性。曹霞等^[14]使用非离子表面活性剂JFC作为渗透剂,乳液与纤维的接触角变小,表明乳液对纤维的浸润性增强,但JFC含量过多,会使乳液的起泡现象严重,影响后加工。

2 上浆剂的作用

上浆剂在碳纤维表面只有几十nm的厚度,但是上浆剂却从多个方面对碳纤维及复合材料的性能产生影响,目前的研究主要集中于以下几个方面:碳纤维的工艺性能、纤维与树脂的浸润性能和粘结性能以及复合材料的性能。

2.1 上浆剂对工艺性能的影响

上浆剂可以作为一种粘合剂,具有集束性能,使碳纤维保持在一起,改善其工艺性能,使其便于加工。上浆剂作为一种润滑剂,保护纤维,改善纤维的加工性能,降低纤维之间的摩擦,使其不受损伤。据称纤维束在以大于14m/min的速度移动时,纤维就会被磨损而降低强度。上浆剂影响碳纤维的工艺性能主要体现在对碳纤维断丝起毛和耐磨性的影响。如果上浆剂与碳纤维之间粘合较好,在碳纤维表面形成均匀且光滑的胶膜,碳纤维在后加工中的耐磨次数将大大增加,断丝起毛率将大大减少。

曹霞等^[14]由热塑性聚酰亚胺树脂与热固性环氧树脂618制备了耐高温碳纤维上浆剂。结果显示,上浆碳纤维较未上浆纤维的毛丝量减少96%,耐磨次数增加了5.6倍。

Sugiura、Naoki^[15]等用水溶性热塑性树脂——水溶性尼龙树脂和两性表面活性剂制备了一种碳纤维上浆剂。该上浆剂具有很好的表面涂覆性,使得上浆碳纤维的加工性能和编织性能得到很大的提高。

李阳等^[16]分别以KD2213、YD2128环氧树脂、复合环氧树脂及油酸酰胺改性的复合环氧树脂(改性环氧树脂)为主体的上浆剂对聚丙烯腈基碳纤维(PANCF)进行上浆,并对上浆纤维的加工性能进行了研究。结果表明:上浆剂改善了PANCF的耐磨性、毛丝量和耐水性。其中改性环氧树脂上浆剂为最佳,可在PANCF表面形成一层完整的柔韧性光滑薄膜,上浆后的PANCF的耐磨次数为1887次,毛丝量为0.14mg,吸水率≤0.005%。

张焕侠等^[17-18]研究了聚氨酯型碳纤维上浆剂的上浆工艺及其对碳纤维性能的影响。结果表明:上浆对碳纤维的拉伸性能、耐磨性和毛羽均有所改善,但使其耐水性变差。未预烘碳纤维浆纱的拉伸性能、耐磨性及其表面毛羽都差于预烘碳纤维浆纱,而其耐水性好于预烘碳纤维浆纱,这主要是由于未预烘碳纤维浆纱表面的一层水气阻止了浆料与碳纤维的粘结。因此在上浆工艺中去除水分子的干扰,可提高浆料与碳纤维的粘结性能。

哈工大的张如良等^[19]研究了上浆剂的分子量对碳纤维开纤性、集束性和柔韧性的影响。结果表明:上浆剂的分子量大,使碳纤维的柔韧性、柔软性、集束性降低,进而影响了其织布工艺,不能较好地保护碳纤维的表面,因此较大分子量的上浆剂使用效果不理想;而分子量较小,则会导致单个纤维间的交联度不够,进而影响其集束性能和与树脂的润湿性;而中等分子量上浆剂能同时满足纤维较好的集束性能和开纤性,并且能够使碳纤维增强环氧树脂基复合材料既有较高的层间剪切性能和耐老化性能^[20]。

另外,上浆剂的质量分数对碳纤维的工艺性能也有一定的影响。碳纤维上浆剂的质量分数通常在0.001~0.1,更好的是0.005~0.05。制备预浸料用的碳纤维,特别是制备薄形预浸料时,碳纤维上浆剂质量分数应尽可能低,以利于纤维分散、展开和浸胶。但是上浆剂质量分数过低,会导致碳纤维集束性不好、毛丝多、毛团多,工艺过程中容易断丝,给工艺带来很大的困难。故上浆剂质量分数一般在0.005~0.012较为适宜。用于编织的碳纤维,因纤维相互摩擦较多,上浆剂质量分数相应较高,但是过高的上浆剂质量分数虽然工艺性能良好,却会影响织物的浸润性能,特别是 AEW 大的织物,在纤维搭接处,往往树脂很难浸透。因此在保证工艺可行的前提下,上浆剂质量分数应尽可能低,一般不超过0.02。上浆剂质量分数对碳纤维工艺性能的影响见表1^[21]。

表1 上浆剂质量分数对碳纤维工艺性能的影响

质量分数	毛丝状况	断丝/(次·km ⁻¹)	树脂浸透性
0.001	不合格	28	合格
0.003	合格	3	合格
0.005	合格	1	合格
0.010	合格	合格	合格
0.020	合格	1	有一定问题
0.030	合格	合格	不合格
0.040	合格	合格	不合格

2.2 上浆剂的类型及其树脂基体的相容性

由于复合材料使用环境和条件的不同,使用的树脂基体性能各异。碳纤维上浆剂必须适应不同工作条件下使用的基体,并与其有很好的相容性,才能充分发挥碳纤维的优异性能。各碳纤维厂家都有自己上浆剂系列产品,分别与不同树脂有最佳匹配效果,以满足用户的使用要求。东丽公司碳纤维上浆剂类型与不同树脂的相容性见表2^[22]。常用碳纤维上浆剂类型和用量见表3。

表2 东丽公司上浆剂类型与不同树脂的相容性

上浆剂类型	相容的树脂基体
1	环氧
3	环氧
4	环氧,酚醛,双马
5	通用:环氧,酚醛,聚酯,乙烯基酯
6	环氧
F	乙烯基酯,环氧
9	无上浆剂

表3 常用碳纤维上浆剂类型和质量分数

纤维型号	上浆剂类型	上浆剂质量分数/%	
东丽	T300	40A*, 40B	1.0
		40D	0.7
		50A, 50B	1.0
	T600S	20C, 50C	1.0
		60E	0.3
		F0E	0.3
	T700S	50C	1.0
		60E	0.3
		F0E	0.7
东邦	EP01, EP03		
	F301		
	F402		
	A303		
Hexcel	NS01 未上浆		
	AS4C	环氧(12K) (3K, 6K)	0.3 1.0

注:40A中“4”表示上浆剂类型,“0”表示碳纤维经过表面处理,“A”表示上浆剂质量分数。

2.3 上浆剂对纤维表面特性的影响

碳纤维的表面性能包括表面物理性能和化学性能。表面物理性能包括表面形貌、表面沟槽大小及分布、表面粗糙度、表面自由能等;表面化学性能包括表面化学成分、主要基团种类与含量等。

Nursel Dilsiz等^[23]通过SEM、XPS对未除浆和除浆后的碳纤维表面进行分析,发现除浆前纤维表面更加光滑,除浆后纤维表面呈现明显的沟壑状,且-OH、-COOH等含氧活性基团有所下降。

肇研、段跃新、肖何^[24]等采用SEM对A、B及C3种碳纤维除浆前后的表面形貌进行了观察,发现碳纤维A与碳纤维B经过除浆后,碳纤维表面的点状上浆剂和其他物质消失,纤维表面的沟槽更加明显,说明对于碳纤维A和碳纤维B来说,上浆覆盖了一部分碳纤维表面原有的沟槽,但引入了一些点状物质。而对于碳纤维C来说,上浆剂覆盖了纤维表面的沟槽,使得纤维的表面粗糙度减小。

杨禹等^[25]采用纳米SiO₂改性环氧树脂乳液上浆剂和未改性乳液上浆剂对聚丙烯腈(PAN)基碳纤维进行表面上浆,采用SEM、EDS、AFM和DCAA研究了未上浆、未改性和改性上浆碳纤维的表面性能。结果发现:采用未改性和改性上浆剂上浆的碳纤维表面粗糙度都增大, SiO₂改性上浆剂上浆的纤维表面粗糙度高于未改性上浆剂上浆的纤维,这可能是由沉积在碳纤维表面的纳米粒子的微观效应引起的。未改性和改性上浆剂上

浆的碳纤维表面能也较大,原因可能是环氧树脂中含有环氧基团,较未上浆的碳纤维相比,拥有更高的极性表面能,而 SiO₂ 表面具有多种活性基团(主要是硅羟基),它通过上浆剂沉积在碳纤维表面,提高了碳纤维的表面活性,因此上浆使得碳纤维的表面能增加。

北京航空航天大学的罗云峰等^[26]研究了 J4 和 A436 型乳液上浆剂上浆国产 CCF300 碳纤维以及未上浆碳纤维的表面特性,发现上浆减小了纤维的表面粗糙度,掩盖了纤维表面的部分沟槽;XPS 分析表明上浆减少了纤维表面氧元素以及含氧官能团的含量;动态接触角测试(DCAT)表明上浆使纤维的总表面能和色散表面能减低。

2.4 上浆剂对浸润和粘结性能的影响

作为一种润湿剂,应便于树脂浸润,掩盖碳纤维的浸润性能,减少复合材料的制备时间,提高制品质量。

Palmese 等^[27]研究了上浆剂中的表面活性剂对 RTM 成型过程中树脂湿润纤维速度的影响。肇研、段跃新、肖何^[24]对 A、B 及 C 三种碳纤维的接触角进行了测量,采用去离子水作为液体相。结果表明:当纤维表面的上浆剂被去除后,其接触角均明显增大,这可能是由于上浆剂起到了增大碳纤维表面能的作用,也就是说,碳纤维表面在经过上浆之后,接触角降低,更易被浸润。

Sugiura、Naoki^[28]等制备的碳纤维上浆剂含有两种主体聚合物,均为环氧树脂,每个分子含有两个或两个以上的环氧基团,其中一种环氧树脂的表面能为 17~34mJ/m²(125℃下),另一种的环氧树脂的表面能大于 35mJ/m²(125℃下)。乳化剂为阴离子表面活性剂,活性剂分子中芳氧基作为疏水基团,铵离子作为亲水基团,并加氧烯炔作为助剂。结果表明:该上浆剂上浆碳纤维对多种树脂体系(如自由基聚合环氧树脂、丙烯酸树脂、不饱和聚酯、乙烯基酯树脂和酚醛树脂)有很好的润湿性,并表现出较强的界面粘合。

代志双等^[29]研究了 T300B 和 T700SC 纤维去剂前后的表面特性和其与环氧树脂的界面状况,结果表明虽然去剂之后纤维表面的活性碳原子含量有所减少,但纤维经去剂之后与环氧树脂的界面剪切强度反而增大。

2.5 上浆剂对复合材料性能的影响

性能良好的上浆剂可以作为一种偶联剂,促使纤维和树脂之间化学结合,持久粘接,改变从一根纤维到另一根纤维载荷的转移方式,提高复合材料的界面性能。

Przal 等^[30]对经表面处理及未处理的 A-4 纤维进行了对比研究,结果表明经表面处理后的纤维上浆可提高界面的层间剪切强度。

英国 Sheffield 大学的 Cheng.T.M 等^[31]报道了

Nexoil 系列上浆剂在环氧树脂基复合材料中的不同特性。结果表明:在复合材料成型过程中,上浆剂中分子量较大的主体聚合物链段很难向基体环氧中扩散,不能在纤维和树脂之间形成界面层从而影响其层间剪切性能。相反,分子量较小的主体聚合物链段则可以向基体扩散,形成良好的界面。周南、杨小平等^[32]对 5 种纤维除胶前后复合材料 IFSS 变化进行了研究,IFSS 的结果表明涂覆有上浆剂的碳纤维复合材料的 IFSS 明显高于除胶纤维复合材料。

芙蓉波、杨永岗等^[33]分别对未上浆及由该乳液上浆剂处理的碳纤维所制成的试样进行单丝断裂试验,由临界断裂长度即可求得界面剪切强度。其结果显示,采用环氧树脂 AG-80 乳液上浆后,其界面剪切强度比未上浆的有所提高。这表明上浆剂不仅可保护碳纤维表面,减少起毛和断丝现象,而且可以起到形成一层过渡层的作用,改善碳纤维与基体树脂的相容性,从而改善了复合材料的界面粘结。

曹霞、温月芳等^[14]分别测定上浆前后碳纤维与双马来酰亚胺树脂基体 QY8911 复合的界面剪切强度。结果表明乳液上浆后其复合材料的界面剪切强度较未上浆前提高了 97%。说明该上浆剂在纤维与基体树脂之间起到了很好的“桥梁”作用,使存在较大差异的两相界面达到良好相容,从而有效地改善了复合材料的界面粘结效果。

Nursel Dilsiz 等^[34]通过 SEM、XPS 对未除浆和除浆后的碳纤维表面进行分析,发现除浆前纤维表面更加光滑,除浆后纤维表面呈现明显的沟壑状,且 -OH、-COOH 等含氧活性基团有所下降,通过力学性能测试表明含氧官能团多的碳纤维复合材料界面粘结性能好。

杨禹等^[35]使用纳米 SiO₂ 对环氧型乳液上浆剂进行改性。结果显示,经改性后上浆碳纤维表面羟基(-OH)含量有所增加,且复合材料的层间剪切强度较涂覆未改性上浆剂碳纤维和未上浆碳纤维增强的复合材料分别增加了 9% 和 14%。

Sakata、Hiroaki 等^[36]用柔性环氧树脂 A 和环氧树脂 B(与柔性环氧树脂 A 不相容,一般为含有两个以上环氧基团的脂肪族多羟基醚)制成上浆剂,组分 A 和 B 的比例为 0.6~2.0,上浆含量为 0.3~3.0%。用涂有该上浆剂的碳纤维制成的复合材料表现出良好的拉伸强度、压缩强度和层间剪切强度。

李阳等^[16]分别以 KD2213、YD2128 环氧树脂、复合环氧树脂及油酸酰胺改性的环氧树脂(改性环氧树脂)为主体的上浆剂对聚丙烯腈基碳纤维(PANCF)进行上浆,并对上浆纤维界面剪切强度(IFSS)进行了研究。结果显示,上浆剂纤维增强复合材料的 IFSS 较未上浆

纤维提高 38.5%, 达到 87.26GPa。这表明该上浆剂能够在纤维与基体之间起到应力传递的作用, 改善纤维与基体的粘结性能, 在复合材料中可充分发挥各自特性, 从而提高复合材料的力学性能。

Marumoto、Motoi^[37] 等制备了一种含有异氰酸酯的上浆剂, 但是由于异氰酸酯很容易与水等发生反应, 故将异氰酸酯基团阻断, 阻断剂通常为苯酚、二乙基丙二酸、乙酰乙酸或一系列高聚物 (环氧树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸树脂等)。这种被阻断的异氰酸酯可以称作异氰酸酯衍生物, 上浆后碳纤维在干燥过程 (80~120℃) 中该结构不会分解, 但碳纤维与树脂成型温度下该结构会分解生成异氰酸酯, 而与树脂和纤维本体表面的羟基等基团反应, 从而起到偶联作用, 提高复合材料的界面粘合强度。

Ren P.G. 等^[38] 研究了环氧上浆剂对碳纤维 / 氰酸酯树脂复合材料性能的影响。结果表明: 环氧上浆剂对氰酸酯树脂的固化反应有一定的影响, 能够降低体系的固化温度。而且, 环氧上浆剂能提高 M40J / 双酚 A 型氰酸酯复合材料的弯曲强度和层间剪切性能, 并且减少界面处的缺陷。

3 结束语

碳纤维上浆剂对碳纤维的表面性能、碳纤维的工艺性能、碳纤维与树脂的浸润和粘结性能以及碳纤维增强树脂基复合材料的力学性能均有很重要的影响。上浆后复合材料的力学和界面性能发生了变化, 说明纤维经上浆后, 在复合材料成型过程中所发生的化学反应不仅是纤维表面与树脂基体之间的相互作用, 而且形成了碳纤维 / 上浆剂、上浆剂 / 基体之间的“双界面”。这还需要进一步的研究。

参考文献

- [1] 陈东生, 赵书经. 碳纤维研究与现状. 产业用纺织品, 1995 (1): 23.
- [2] Ogawa H, Shima M. Emulsion type sizing agent for carbon fibres process and its preparation, and method for using Same: US, US 4420512[P]. 1983-12-13.
- [3] 贺福, 赵建国, 王润娥, 等. 碳纤维开发与碳纤维原丝质量. 新型碳材料, 1998, 13(1): 64-74.
- [4] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及应用. 北京: 科学出版社. 1984.
- [5] Minami H. Sizing agents for carbon yarns: US, USP 4751258[P]. 1988-6-14.
- [6] 张凤翻. 国产碳纤维规模化生产及应用值得注意的几个问题. 高科技纤维与应用. 2005, 30(6): 1-7.
- [7] 李超. 水性环氧树脂碳纤维上浆剂[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [8] Donnet J B, Wang T K, Peng J C. Carbon fibers. New York:

Basel, 1998.

- [9] Taniguchi I, Itoh R, Iwatsuki T, et al. Resinous composition for surface-treating reinforcing fibers and surface-treating process:US,USP4129457[P]. 1979-9-11.
- [10] 丛向丰. 碳纤维上胶剂的性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2004.
- [11] 吴庆, 陈惠芳, 潘鼎. 碳纤维表面处理与上浆综述. 材料导报, 2000, 14(6): 41-42.
- [12] 余奇平, 滕翠青, 余木火. 国内外碳纤维上浆剂研究现状. 纤维复合材料, 1997, 2(50): 50-54.
- [13] 曹同玉, 刘庆善, 胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [14] 曹霞, 温月芳, 张寿春, 等. 耐温型碳纤维乳液上浆剂. 新型炭材料, 2006, 21(4): 337-342.
- [15] Sugiura, Naoki, Maki, et al. 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:US. USP20040197555[P].1992-4-28.
- [16] 李阳, 温月芳, 杨永岗, 等. 环氧树脂上浆剂对 PAN 基碳纤维性能的影响. 合成纤维工业, 2009, 32(2): 1-3.
- [17] 张焕侠, 李炜, 罗永康. 碳纤维上浆工艺基其对碳纤维性能的影响研究. 玻璃钢 / 复合材料, 2011, 3: 48-51.
- [18] 陈伟明, 王成忠, 周同悦, 等. T800 碳纤维复合材料界面吸湿性能分析. 玻璃钢 / 复合材料, 2006(5):23-27.
- [19] 张如良, 黄玉东, 刘丽, 等. 上浆剂分子量对碳纤维表现性能及其界面性能影响研究. 材料科学与工艺, 2011, 19(3): 137-143.
- [20] Zhang R L, Huang Y D, Liu L, et al. Effect of molecular weight of sizing agent on the surface of carbon fibers and interface of its composites. Applied Surface Science, 2011, 257: 1840-1844.
- [21] Toho Tenax America Inc. Large Tow Continuous Filament 510-514[Z].
- [22] Hydrosize Technologies Inc. Hydrosize hp3-02 high performance dispersion[Z].
- [23] Nursel D, Wightman J P. Surface analysis of desized and sized carbon fibers. Carbon, 1999, 37(7): 1105-1114.
- [24] 肇研, 段跃新, 肖何. 上浆剂对碳纤维表面性能的影响. 材料工程, 2007, 1:121-126.
- [25] 杨禹, 吕春祥, 王心葵, 等. 纳米 SiO₂ 改性碳纤维乳液上浆剂的性能评价. 2007, 24(2): 38-43.
- [26] Luo Y F, Zhao Y, Duan Y X, et al. Surface and wettability properties analysis of CCF300 carbon fiber with different sizing or without sizing. Mater. Des, 2011, 32: 941-946.
- [27] Palmese G R, Karbhari V M. Effects of sizings on microscopic flow in resin transfer molding. Polymer Composites,1995,4:313-318.
- [28] Sugiura, Naoki, Taguchi, et al. Sizing agent for carbon fiber, Aqueous dispersion of the same, carbon fiber treated by sizing,sheet comprising the carbon fiber, and carbon fiber-reinforced composite material:US,USP2004191511.2004-9-30.
- [29] Dai Z S, Shi F H, Zhang B Y. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. Applied Surface Science 2011, 257: 6980-6985.

本文共有参考文献 38 篇, 因篇幅有限, 未能全部列出, 如有需要, 请向本刊编辑部索取。 (责编 亦非)