

http://pmse.scu.edu.cn

## 碳纤维复合材料高温界面性能研究进展

王静, 李闯, 耿闻, 何相明, 周杰

(沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:** 碳纤维复合材料以其强度高、耐腐蚀、质量轻、抗疲劳等优良特性被广泛应用于航空航天及国防军工领域。然而, 航空航天用复合材料结构部件在高温、湿热环境中会发生界面损伤和失效。上浆剂是碳纤维复合材料界面相的重要组成部分, 研制可以增强界面强度和耐高温的上浆剂对提高复合材料的热力学性能具有重要意义。文中从碳纤维表面上浆剂的角度出发, 重点介绍了碳纤维复合材料界面特性、上浆剂的作用机理以及高温下复合材料界面的破坏机制。最后, 针对环氧上浆剂耐热性差的缺点, 阐述了碳纤维耐高温涂层改性和纳米粒子改性, 重点介绍了聚酰亚胺、聚醚醚酮、生物活性多巴胺及氧化石墨烯、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米粒子等类型改性上浆剂的研究进展。指出发展环境友好型上浆剂和POSS纳米粒子改性将是下一步工作的重点。

**关键词:** 上浆剂; 碳纤维; 复合材料; 界面性能; 高温

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)03-0163-09

近年来, 碳纤维凭借其耐高温、耐腐蚀、高比强、高比模等优异性能而被广泛应用于航空航天等领域。以碳纤维为增强体、聚合物为基体的复合材料已成为机械工程、航空航天、汽车、船舶等领域的首选材料<sup>[1,2]</sup>。耐高温碳纤维增强聚合物基复合材料由于其质量轻、强度高而广泛应用于飞机、火箭、人造卫星等航空航天器的结构件, 从而降低其质量和能耗, 提高运输能力, 实现航天器的轻量化<sup>[3-5]</sup>。对于如航空发动机、航天飞机等长期在高温环境中工作的复合材料结构件, 其树脂基体会与氧气发生化学反应而降解, 以小分子的形式挥发, 不能满足使用要求。为保证高温下结构的稳定性, 提高航天器的使用寿命和安全可靠, 树脂基体可采用聚酰亚胺、双马来酰亚胺、聚醚酰亚胺或聚醚醚酮(PEEK)等耐热性较好的聚合物<sup>[6,7]</sup>。而增强体碳纤维表面呈化学惰性, 缺少活性官能团, 导致碳纤维与树脂基界面结合力弱。且树脂与碳纤维热膨胀系数差异大, 导致高

温界面局部热应力增加, 出现缺陷裂纹、界面剥离等问题, 致使复合材料强度下降, 严重影响航空航天复合材料的耐高温性能和力学性能<sup>[8,9]</sup>。

纤维与基体之间的界面是影响复合材料热稳定性的重要因素, 复合材料结构件在高温环境中的损坏与纤维/树脂基体界面性能密切相关。作为复合材料界面相重要组成的碳纤维上浆剂涂层, 直接影响着界面性能的好坏。上浆剂将碳纤维集束起来, 保护润滑其表面, 提高了纤维与基体之间的化学键合能力, 便于后续加工成型。目前, 市售的碳纤维大多采用环氧型上浆剂, 然而环氧上浆剂在高温环境中易分解, 导致复合材料的耐热性不好。具有足够黏结强度的完整复合材料界面相可以阻止热氧的侵蚀, 因此在界面相引入热稳定性好且有利于纤维与基体黏合的上浆剂涂层, 可以提高复合材料的耐高温性能<sup>[10]</sup>。本文从碳纤维上浆剂涂层的角度综述了碳纤维复合材料的高温界面研究进展, 重点介绍了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0050

收稿日期: 2023-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51403129); 辽宁省教育厅面上项目(LJKZ0171); 辽宁省大学生创新创业计划训练项目(S202210143012)

通讯联系人: 王静, 主要从事先进树脂基复合材料研究, E-mail: jingwang\_1217@126.com

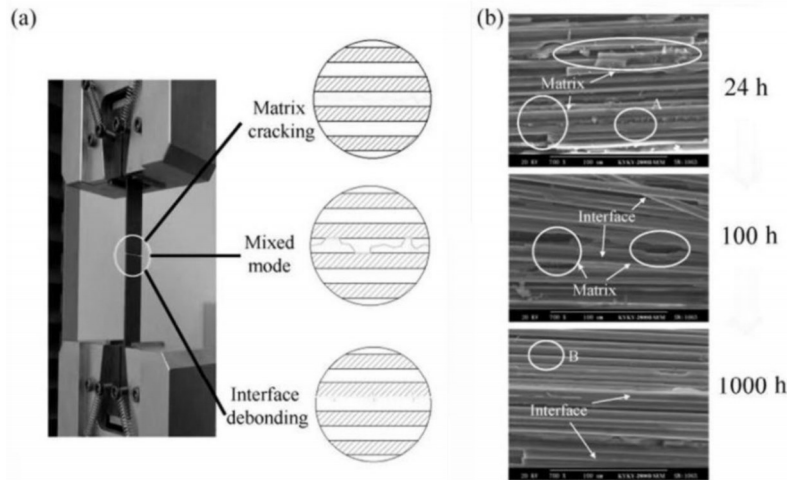


Fig. 1 Change in the transverse tensile failure mechanism of the unidirectional T700/ BMI specimens aged at 200 °C up to 1000 h<sup>[2]</sup>  
(a): schematic of failure models during transverse tension; (b): SEM observations of transverse tensile fracture surfaces

碳纤维复合材料在高温时的界面、界面破坏机制以及不同改性方法对其界面和复合材料耐热性的影响,对碳纤维的耐高温涂层改性和纳米粒子改性进行了展望,提出下一步要重点研究环境友好型和多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米粒子改性上浆剂。

## 1 碳纤维复合材料高温界面

碳纤维增强复合材料的界面是一种由基体和增强体在一系列的物理、化学协同作用下形成的具有一定厚度、且结构与增强体和基体都有明显差别的新相。它是碳纤维与树脂之间的过渡区域,起着传递载荷的桥梁作用,与复合材料新的独特性能直接相关。由于复合材料界面的黏结强度往往低于纤维和树脂基体的本体强度,复合材料的界面在承受载荷时首先受损,因此界面相的结构和性能直接影响复合材料的热力学性能。

通常认为碳纤维表面的粗糙度和活性决定了复合材料的界面性能。碳纤维表面存在着数量不等的沟槽和孔隙,树脂填充固化后和被粘纤维表面啮合固定;同时纤维表面的活性官能团与树脂在界面处发生化学反应形成化学键,通过化学键可将增强材料与基体牢固地连接在一起。纤维与树脂在机械啮合和化学键合的共同作用下形成了稳定的界面相。然而,由于碳纤维的“皮-芯”结构,纤维皮层的石墨晶体尺寸较大,排列比较紧密,缺陷较少,导致碳纤维表面活性碳原子较少,表面能较低,因此不

能与树脂实现良好的浸润,导致复合材料的界面黏结强度不高,故需对碳纤维进行表面处理来提高其表面活性<sup>[1]</sup>。上浆剂涂层是最常用的碳纤维表面处理方法,它可使碳纤维被树脂基体充分地浸润,形成良好的界面结合,进而最大程度发挥复合材料的最佳性能。

### 1.1 复合材料界面高温破坏机理

对于长期在高温条件下工作的复合材料,由于纤维与树脂之间的热膨胀系数不同,界面产生的热应力会导致材料出现裂纹缺陷。同时,材料表面树脂基体会被氧化产生化学键断裂,界面黏结强度降低,最终导致界面脱粘,复合材料结构件整体失效。

Wang等<sup>[12]</sup>研究了高温下碳纤维/双马复合材料随时间的界面热氧老化规律。碳纤维/双马复合材料在未老化的初始状态下,碳纤维被双马树脂完整地包覆黏结,基体开裂为主要的失效机制,破坏失效形式表现为脆性断裂;热氧老化一段时间后,基体裂纹与纤维混合在一起并开始沿界面传播,部分裂纹在纤维周围传播后穿过基体;热氧老化后期,界面脱粘为主要的破坏失效模式,黏附在纤维上的树脂基体很少,丧失了基体向纤维的应力传递作用。碳纤维/双马复合材料破坏失效形式如图1所示。

如图2所示,高温条件下碳纤维与树脂基体热膨胀系数差距较大,造成复合材料界面处产生热应力集中形成缺陷。热老化作用使这些缺陷引发微裂纹,微裂纹在较低的应力作用下会改变传播方向到

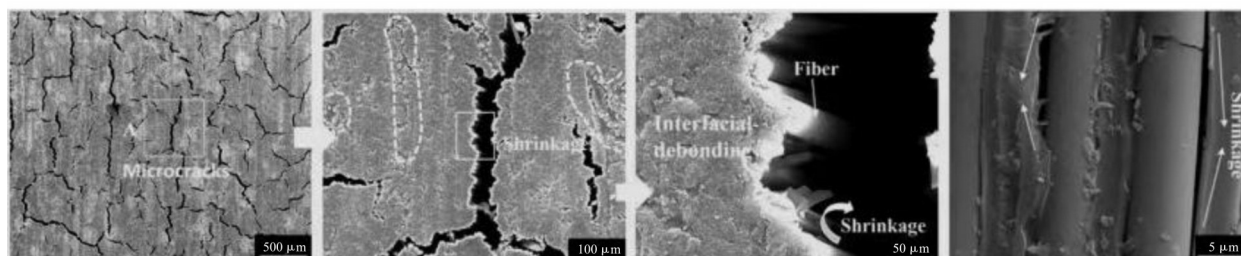


Fig. 2 SEM images of laminate sections of the unidirectional T700/BMI specimen aged at 200 °C for 1000 h<sup>[21]</sup>

不同取向的基体区域层,与此同时树脂会发生解聚和氧化反应,释放出水分和小分子的挥发物,发生较大的体积收缩,进而微裂纹遍布整个材料。随老化时间的延长,氧气可通过微裂纹进入复合材料内部引发进一步氧化,基体的质量损失率增加。在微裂纹和基体降解的共同作用下,基体与纤维发生界面脱粘,导致复合材料最终的失效。

## 1.2 碳纤维上浆剂

上浆是碳纤维生产中必不可少的一道程序<sup>[13]</sup>。上浆剂可保护碳纤维的表面,防止在运输过程中发生损伤;上浆剂能提高碳纤维表面的官能团数量,改善其浸润性;同时上浆剂作为碳纤维复合材料两相界面层的重要组成部分,其化学组成、结构及用量对复合材料界面的物理结构和化学组成都有着重要影响,并最终影响到复合材料的综合性能。

上浆剂根据配制工艺的不同可分为溶剂型、乳液型和水性上浆剂。溶剂型上浆剂是将环氧树脂等主要成分溶于乙醇等易挥发溶剂中配制而成。李伟东等<sup>[14]</sup>对比了溶液型和乳液型2种高温上浆剂处理的国产CCF300碳纤维增强LP-15聚酰亚胺树脂复合材料的热力学性能,发现在250 °C时,溶液型上浆剂复合材料的层间剪切强度(ILSS)达到47.01 MPa,表现出更好的耐热性。溶剂型上浆剂工艺简单且应用范围广,但大多数情况下浆剂中的有机溶剂在高温时易挥发,会在界面处形成缺陷,影响复合材料的力学性能;同时还会造成环境污染,产生安全隐患<sup>[15]</sup>。利用表面活性剂将互不相溶的两相乳化制备的乳液型上浆剂,因其浸润性好且无污染的特点逐渐代替溶剂型成为主流上浆剂。杨常玲等<sup>[16]</sup>制备了聚氨酯乳液上浆剂处理碳纤维/尼龙66复合材料,其ILSS在280 °C达到了78.8 MPa,表现出良好的耐高温性能。表面活性剂遇热易氧化分解,从而对复合

材料界面产生负面的影响。近年来乳液型上浆剂发展为可有效避免有机溶剂弊端的环境友好型水性上浆剂,水性上浆剂的去离子水溶剂安全稳定,得到了广泛的发展与应用。然而,能溶于水的耐高温树脂较少,Yuan等<sup>[17]</sup>利用热亚胺化的PAA水性上浆剂在CF表面连续均匀地涂覆一层PI薄膜,经上浆处理后的碳纤维复合材料在567 °C高温时才开始分解,其界面剪切强度提高了47.9%,上浆剂对耐高温性能产生了积极的作用。

耐高温性能优异的上浆剂可有效避免在高温条件下复合材料界面缺陷的产生,提高复合材料的热学性能与力学性能。毛丽贺等<sup>[18]</sup>合成的硅烷偶联剂改性聚氨酯上浆剂在碳纤维表面引入了大量的活性基团,明显提高了浸润性能,上浆浓度为1%时比未上浆的CF/EP复合材料层间剪切强度提高了16.3%,但聚氨酯耐热较差,高温界面性能有待提高。Li等<sup>[19]</sup>将市售的TG800碳纤维表面涂覆环氧上浆剂制备CF/PI复合材料,研究发现,高温固化过程中上浆剂发生了分解,但依旧在纤维表面提供了大量的活性官能团,在高温下增加了CF/PI的界面黏结强度。环氧上浆剂的热稳定性差,若采用耐热性能更加优异的上浆剂,复合材料的高温界面强度将得到更大的改善。Yuan等<sup>[20]</sup>在T300级碳纤维上涂覆了热稳定性高、抗氧化性好的聚酰亚胺(PI)涂层,PI涂覆的碳纤维复合材料在400 °C空气中热氧化1 h后的拉伸强度仅略有下降6%,表现出良好的热力学性能。

## 2 碳纤维表面上浆剂改性

在实际的碳纤维工业生产中,上浆剂涂层法是主流的表面处理方法,作为碳纤维表面重要组成部分的上浆剂是影响复合材料界面性能的重要因素。



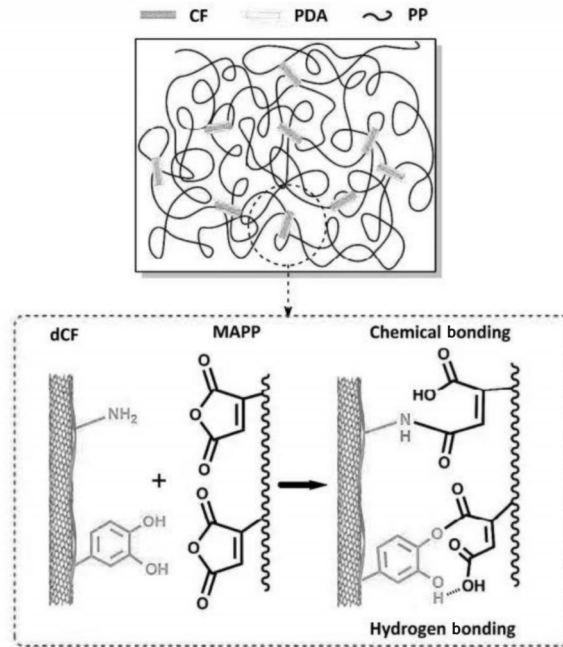


Fig. 3 Schematic of the interfacial interaction in PP/MAPP/dCF composite<sup>[31]</sup>

王新庆等<sup>[21]</sup>结合 SEM 和 XPS 等表征手段发现,上浆剂处理的碳纤维沟槽较深,增大了纤维与树脂之间的机械啮合;同时上浆剂在碳纤维表面引入大量的含氧和含氮的活性官能团,易与树脂基体发生化学键合,利于界面强度的提高。依据相似相容原理,上浆剂应选择与树脂基体化学结构相似的材料<sup>[22]</sup>。然而,商业化的国产碳纤维几乎都使用耐热性能较低的环氧型上浆剂,与高性能耐高温复合材料在 300 °C 以上的使用温度不相匹配,在高温使用时上浆剂易分解成小分子而挥发,形成孔隙缺陷,造成界面破坏,严重影响复合材料的热力学性能<sup>[23]</sup>。针对环氧型上浆剂,雷帅等<sup>[24]</sup>对比研究了上浆与未上浆碳纤维复合材料的热老化性能,发现未上浆的碳纤维复合材料热老化后界面易破坏,裂纹较多,层间剪切强度降低较快。因此,开发新型的耐高温碳纤维上浆剂是十分重要的。

“桥连”理论和能耗理论是目前广泛接受的复合材料界面性能分析理论。根据以上理论设计新型上浆剂,采用耐高温性能和界面黏结性能更好的上浆剂来提高复合材料高温界面强度;或在上浆剂中加入纳米增强体来提高上浆剂层的模量,高模量的上浆剂层会阻止裂纹从树脂扩展到纤维表面,发挥能量消散的作用。所以可以通过设计耐高温上浆剂涂

层或加入纳米增强体的方法提高复合材料的热力学性能。

## 2.1 表面涂层改性

表面涂层改性一般选择热稳定性较高的聚合物以熔融或者溶液状态涂覆于碳纤维表面,来提高碳纤维复合材料界面在高温时的稳定性。碳纤维表面最常用的一种涂层便是上浆剂,上浆剂在保护碳纤维表面的同时起着树脂与纤维过渡层的作用,改善了两者的相容性。耐热性能好的上浆剂在高温下不易分解,防止了界面的失效破坏,提高了碳纤维复合材料可承受的最高温度。

通过优化上浆剂的配方或共混、共聚耐高温树脂来提高上浆剂的耐高温性能是目前主要的方法<sup>[25]</sup>。针对航空航天特殊恶劣的工作环境,日本东丽公司开发了一种芳香族聚酰亚胺共聚物的上浆剂,保证了碳纤维复合材料结构件在高温下的正常使用<sup>[26]</sup>。高艳等<sup>[27]</sup>制备了二乙醇胺改性耐高温环氧树脂乳液上浆剂,通过扫描电镜和层间剪切强度分析,上浆剂降低了碳纤维的表面缺陷,使复合材料层合板在 160 °C 时界面剪切强度最大可达 57.7 MPa。聚酰亚胺具有优异的力学性能和耐热性能,玻璃化转变温度可达 280~500 °C。Wang 等<sup>[28]</sup>制备了 PI 前驱体聚酰胺酸(PAA)溶剂型上浆剂处理的 CF/PEEK

复合材料,加热后热亚胺化的PI膜包裹住碳纤维,复合材料的拉伸和弯曲强度分别达到了143.6 MPa和216.7 MPa,PI膜的热分解温度为525 °C。王成杨<sup>[29]</sup>制备了双二苯甲酮马来酰亚胺乳液型上浆剂处理的复合材料,在250 °C高温时的ILSS为57.1 MPa,与常温的ILSS相比保持61.7%,表现出了较好的高温界面黏结强度。王清清等<sup>[30]</sup>利用合成的水溶性热塑性聚酰亚胺上浆剂处理高强高模碳纤维(HMCF)并制成高模高强碳纤维增强聚醚醚酮树脂基复合材料,其界面剪切强度增幅达54.3%,在554 °C时热失重仅为5%。

最近,具有生物活性的多巴胺因其可以在温和条件下自聚合产生黏性聚多巴胺(PDA)涂层的特点引起了广泛的关注。Liu等<sup>[31]</sup>利用溶液型多巴胺上浆剂在碳纤维表面氧化自聚合形成一层PDA薄膜,改性复合材料的界面剪切强度提高了284.3%。Fig.3为PP/MAPP/dCF复合材料界面相互作用示意图。利用SEM,XPS等研究发现,上浆提高了碳纤维的表面粗糙度、润湿性和极性基团的数量,促进界面处PDA的胺官能团与MAPP树脂的马来酸酐(MAH)生成化学键,导致分子迁移率降低,克服分子链间摩擦所消耗的能量减少,如Fig.4所示,DMA动态力学测试 $\tan\delta$ 峰所代表的玻璃化转变温度增大,进而拥有了更好的热力学性能。上述传统上浆剂改性方法大多都有着工艺繁杂、污染环境等局限性,还可能反应剧烈而破坏纤维本身的结构和强度。因此,开发一种简单高效、绿色环保的CF表面耐高温环境友好型上浆剂涂层是十分必要的。

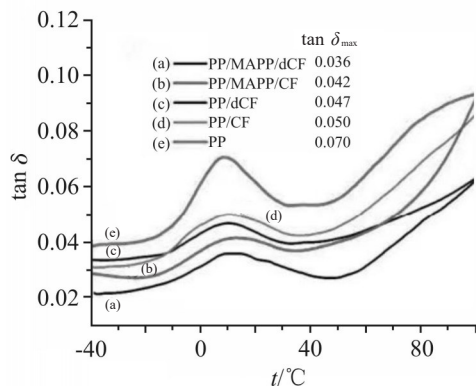


Fig. 4 DMA curves of neat PP and its composites (with 30% CF)<sup>[31]</sup>

## 2.2 纳米粒子改性

在上浆剂中添加纳米粒子增强体可在界面处起

到能量耗散作用,阻止在高温条件下产生的裂纹拓展,从而提高复合材料的界面性能。纳米粒子改性是指在碳纤维表面通过物理或化学的方法沉积单层或多层纳米尺度的耐热改性物质,进而使纳米粒子有规律地吸附于基体表面,形成耐热性较高的界面层结构,能够在增强复合材料界面的同时提高复合材料整体的热稳定性。

纳米级尺寸的碳纳米管具有较大的比表面积和长径比,易于形成良好的界面结合,阻断裂纹的拓展,从而对复合材料的界面实现增强<sup>[32]</sup>。李娜等<sup>[33]</sup>制备了羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs)并将其与环氧树脂、丙酮混合制成上浆剂,该上浆剂提高了碳纤维表面的浸润性,增强了CF/EP复合材料界面的化学键合作用,使CF/EP复合材料的ILSS提高了34.33%。

氧化石墨烯(GO)即石墨烯的氧化物,是一种常用的纳米粒子改性物质,其表面含有丰富的羟基、羧基、羰基等活性基团,这些含氧基团可与有机树脂基体产生良好的化学和物理作用,形成良好的界面结合<sup>[34,35]</sup>,进而有效改善复合材料的热力学性能<sup>[36-38]</sup>。Chen等<sup>[39]</sup>制成了一种新型PEI-GO复合乳液型上浆剂,PEI官能化的GO复合上浆剂在550 °C发生了主要的热分解,0.05%质量分数GO复合上浆剂处理的CF/PEI复合材料的ILSS为83.09 MPa,比未上浆和纯PEI处理的ILSS都有所提高。聚醚醚酮(PEEK)的耐热性好,并且具有优异的力学性能,因此被公认为性能最佳的材料之一<sup>[40]</sup>。田智勇<sup>[41]</sup>制备了氧化石墨烯增强聚醚醚酮(PEEK/GO)复合乳液型上浆剂,经上浆处理的碳纤维表面活性基团提高了27.31%,其复合材料的层间剪切强度增加了61.92%。活性富氧高比表面积的GO增加了基体与纤维的物理化学作用,同时促进了树脂的固化交联,降低分子链的热运动,实现了ILSS和 $T_g$ 的双重增加<sup>[42]</sup>。Fig.5所示为界面处GO作用示意图。

近年来,应用纳米浆料(氧化石墨烯、碳纳米管、纳米二氧化硅等)改性碳纤维增强树脂基复合材料的界面性能取得了较大的进展,然而这些纳米粒子却存在着分散难、易团聚的问题,使工艺流程复杂化<sup>[43]</sup>。为解决纳米粒子易团聚的问题,刘丽等<sup>[44]</sup>利用POSS改性环氧树脂制得耐高温POSS/EP水乳液型

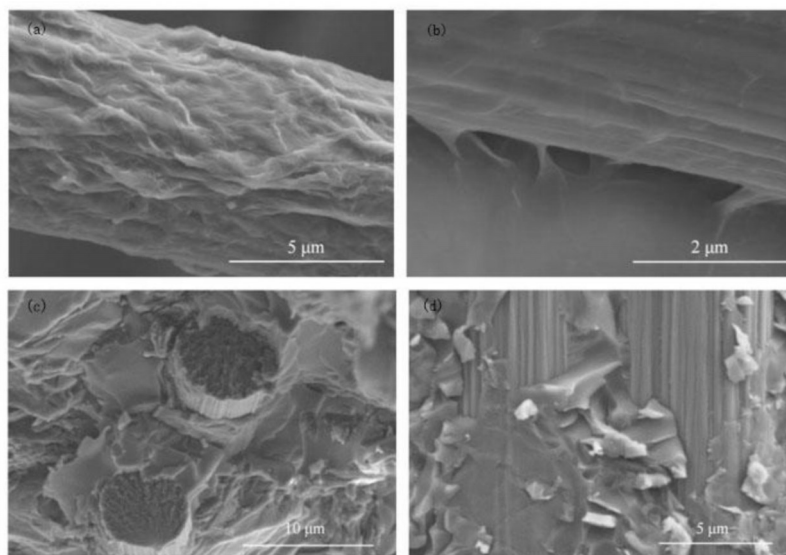


Fig. 5 SEM images of cross-sections of (a, b) CCF300/EP composites and (c, d) GO-CCF300 composites with the GO mass fraction of 0.2%<sup>[42]</sup>

上浆剂,应用于碳纤维上浆生产工艺中可有效提高复合材料的耐高温性能与界面剪切强度。郑晓强<sup>[45]</sup>发现 POSS 改性上浆剂处理碳纤维复合材料的 ILSS 提高了 12.6%,热分解温度提高了 22.5 °C;之后又在 POSS 改性上浆剂中加入纳米 SiO<sub>2</sub>,在 POSS 和 SiO<sub>2</sub> 的共同作用下,热分解温度提高了 31.8 °C,耐热性能得到了进一步的提高。POSS 由于具有良好的结构稳定性、耐热性和易分散的特点成为复合材料界面研究领域一个新的热点。

### 3 结语

近年来,航空航天产业的高速发展带动了复合材料的进步,由于航空航天器工作环境的恶劣性,耐高温碳纤维增强树脂基复合材料的研制越来越受到重视。上浆剂作为碳纤维复合材料界面相的重要组成部分,制备出可以承受高温且能增强界面强度的上浆剂对提高复合材料的热力学性能具有重要的意义。目前主要通过优化上浆剂的配方或共混、共聚聚酰胺、聚醚醚酮等耐高温树脂来提高上浆剂的耐高温性能,但大多数改性方法都有着工艺繁杂、污染环境等局限性,在以后的研究中应从耐热性与相似相容的角度出发设计适用于不同树脂的环境友好型上浆剂。氧化石墨烯、POSS 等纳米粒子上浆剂在改性碳纤维树脂基复合材料的热力学性能上取得了较大的进展。

### 参考文献:

- [1] Zheng H, Zhang W, Li B, *et al.* Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: a review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109639.
- [2] 肖何, 陈藩, 刘寒松, 等. 国产 ZT7H 碳纤维表面状态及其复合材料界面性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2554-2567  
Xiao H, Chen F, Liu H S, *et al.* Surface state of domestic ZT7H carbon fiber and interface property of composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2554-2567
- [3] Parveez B, Kittur M I, Badruddin I A, *et al.* Scientific advancements in composite materials for aircraft applications: a review[J]. *Polymers*, 2022, 14: 5007.
- [4] Tiwary A, Kumar R, Chohan J S. A review on characteristics of composite and advanced materials used for aerospace applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51: 865-870.
- [5] Muhammad A, Rahman M R, Bainsi R, *et al.* Applications of sustainable polymer composites in automobile and aerospace industry[M]//*Advances in sustainable polymer composites*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2021: 185-207.
- [6] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, *et al.* Polymer composite materials: a comprehensive review[J]. *Composite Structures*, 2021, 262: 113640.
- [7] Liu X J, Zheng M S, Chen G, *et al.* High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: theory, design, preparation and properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 56-81.
- [8] Lu J S, Li W W, Kang H L, *et al.* Microstructure and properties of



- polyacrylonitrile based carbon fibers[J]. *Polymer Testing*, 2020, 81: 106267.
- [9] Chu C, Ge H, Gu N, *et al.* Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber composite modified with carbon dots[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107856.
- [10] 王娜娜, 黄李茜, 徐进云, 等. 碳纤维耐高温型上浆剂的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(3): 237-250.  
Wang N N, Huang L Q, Xu J Y, *et al.* Research progress of carbon fiber high-temperature resistant sizing agents[J]. *Advanced Textile Technology*, 2023, 31(3): 237-250.
- [11] Liu F, Wang D, Liu J, *et al.* Reviews on interfacial properties of the carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1637: 012027.
- [12] Wang S Q, Dong S L, Yu G, *et al.* Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 115: 213-223.
- [13] Thomason J L, Adzima L J. Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32: 313-321.
- [14] 李伟东, 王岭, 王云英, 等. 上浆剂对国产碳纤维/聚酰亚胺复合材料界面性能的影响[J]. *失效分析与预防*, 2010(3): 135-139.  
Li W D, Wang L, Wang Y Y, *et al.* Influence of sizing agents on interface properties of domestic carbon fiber/polyimide composites[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2010(3): 135-139.
- [15] 周帅, 魏浩, 马宁, 等. 碳纤维上浆剂的研究进展[J]. *塑料工业*, 2021, 49(S1): 40-48.  
Zhou S, Wei H, Ma N, *et al.* Research progress of carbon fiber sizing agent[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(S1): 40-48.
- [16] 杨常玲, 刘立果, 吕永根, 等. 一种乳液型碳纤维用上浆剂及其制备方法和应用: 中国, 106884330B[P]. 2019-07-26.
- [17] Yuan H, Zhang S, Lu C, *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: 279-284.
- [18] 毛丽贺, 申宏旋, 李嘉禄, 等. 改性聚氨酯上浆剂对碳纤维与环氧树脂界面性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(2): 97-101.  
Mao L H, Shen H X, Li J L, *et al.* Effect of modified polyurethane sizing agent on interfacial properties of carbon fiber [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(2): 97-101.
- [19] Li X, Wu J, Chen W, *et al.* Study on influence of heat treatment on interfacial adhesion of CF/PI composites[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104745.
- [20] Yuan H, Lu C, Zhang S, *et al.* Preparation and characterization of a polyimide coating on the surface of carbon fibers[J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30: 115-121.
- [21] 王新庆, 柳肇博, 刘寒松, 等. 上浆剂对国产 T800 级碳纤维增强热固性复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4393-4405.  
Wang X Q, Liu Z B, Liu H S, *et al.* Effect of sizing agent on interfacial properties of domestic T800 grade carbon fiber reinforced thermosetting composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4393-4405.
- [22] 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.  
Yang G, Pan Y, Meng X Q, *et al.* Research progress of thermoplastic carbon fiber sizing agent[J]. *Advanced Textile Technology*, 2017, 25(5): 62-65.
- [23] 李鹏, 季春晓, 刘瑞超, 等. 国内碳纤维上浆剂技术专利分析[J]. *石油化工技术与经济*, 2018, 34(1): 55-61.  
Li P, Ji C X, Liu R C, *et al.* Study on domestic patent application of carbon fibers sizing[J]. *Technology & Economics in Petrochemicals*, 2018, 34(1): 55-61.
- [24] 雷帅, 付善龙, 邢宇, 等. 碳纤维高温退浆处理对聚酰亚胺复合材料热老化的影响[J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 132-140.  
Lei S, Fu S L, Xing Y, *et al.* Effect of high temperature desizing treatment of carbon fiber on thermal aging of polyimide composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 132-140.
- [25] 郝瑞婷, 张学军, 田艳红. 耐热型热塑性上浆剂研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(S1): 117-124.  
Hao R T, Zhang X J, Tian Y H. Research progress of heat-resistant thermoplastic sizing agents[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(S1): 117-124.
- [26] 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.  
Qi L, Liu Y T, Gao M, *et al.* Development of carbon fiber surface treatment and sizing[J]. *Fiber Composites*, 2016, 33(1): 33-35.
- [27] 高艳, 杨小兵, 廖国峰. 碳纤维用耐高温型环氧树脂上浆剂的制备及性能研究[J]. *高科技纤维与应用*, 2020, 45(4): 15-19.  
Gao Y, Yang X B, Liao G F. The preparation and performance study of high temperature resistant epoxy resin sizing agent for

- carbon fiber[J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2020, 45(4): 15-19.
- [28] Wang T, Jiao Y, Mi Z, *et al.* PEEK composites with polyimide sizing SCF as reinforcement: preparation, characterization, and mechanical properties[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32: 383-393.
- [29] 王成杨. 双马来酰亚胺耐高温碳纤维乳液上浆剂的研制及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- Wang C Y. Synthesis and characterization of a bismaleimide heat-resistant emulsion sizing agent for carbon fibers[D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [30] 王清清, 王飘飘, 钱鑫, 等. 水溶性热塑性聚酰亚胺上浆剂对国产高强高模碳纤维复合材料界面性能的影响[J]. *材料工程*, 2023, 51(5): 174-182.
- Wang Q Q, Wang P P, Qian X, *et al.* Effect of water-soluble thermoplastic polyimide sizing agent on interfacial properties of domestic high strength and high modulus carbon fiber reinforced composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(5): 174-182.
- [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: 107652-107661.
- [32] Wu D, Yao Z, Sun X, *et al.* Mussel-tailored carbon fiber/carbon nanotubes interface for elevated interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132449.
- [33] 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 N, Wang Z P, Liu G, *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.
- [34] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277: 1232-1237.
- [35] Hernández Rosas J J, Ramírez Gutiérrez R E, Escobedo-Morales A, *et al.* First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17: 1133-1139.
- [36] Vacchi I A, Spinato C, Raya J, *et al.* Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 13714-13721.
- [37] Ammar A, Al-Enizi A M, AlMaadeed M A A, *et al.* Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: 274-286.
- [38] Shen X, Wang Z, Wu Y, *et al.* Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2016, 108: 412-422.
- [39] Chen F, Liu X, Liu H, *et al.* Improved interfacial performance of carbon fiber/polyetherimide composites by polyetherimide and modified graphene oxide complex emulsion type sizing agent[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34: 292-309.
- [40] 邢宇, 张代军, 王成博, 等. PEEK 复合材料用碳纤维上浆剂研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(8): 70-81.
- Xing Y, Zhang D J, Wang C B, *et al.* Research progress in carbon fiber sizing agents for PEEK composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(8): 70-81.
- [41] 田智勇. 聚醚醚酮/GO 上浆改性碳纤维及热塑性复合材料性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- Tian Z Y. Study on properties of polyether ether ketone/GO sizing modified carbon fiber and thermoplastic composites[D]. Tianjin: Tiangong University, 2021.
- [42] 胡晓兰, 周川, 代少伟, 等. 氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂复合材料的微观形貌与动态热力学性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(5): 1070-1080.
- Hu X L, Zhou C, Dai S W, *et al.* Micro-structures and dynamic thermal mechanical properties of graphene oxide modified carbon/epoxy composites with different fiber surface properties [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(5): 1070-1080.
- [43] Lee A, Xiao J, Feher F J. New approach in the synthesis of hybrid polymers grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their physical and viscoelastic properties[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 438-444.
- [44] 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: 中国, 201510555516.7[P]. 2015-12-23.
- [45] 郑晓强. 碳纤维上浆用耐热型 POSS 改性环氧树脂乳液的研制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- Zheng X Q. Preparation of thermal resistant POSS modified epoxy resin emulsion for carbon fiber sizing[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.



## Progress of High Temperature Interfacial Properties of Carbon Fiber Composites

Jing Wang, Chuang Li, Wen Geng, Xiangming He, Jie Zhou

*(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)*

**ABSTRACT:** Carbon fiber reinforced resin matrix composites are widely used in the fields of aerospace, national defense and military industry for the superior properties such as high strength, corrosion resistance, lightness and fatigue resistance. However, the interface damage and failure of composite structural components used in aerospace may occur in high temperature and hygrothermal environment. Sizing agent is an important component of the interface phase of carbon fiber composites. It is of great significance to develop sizing agent which can enhance the interface strength and high thermostability for improving the thermodynamic properties of composites. In the research, from the point of view of carbon fiber surface sizing agent, the interface characteristics of carbon fiber composites, the mechanism of action of sizing agent and the failure mechanism of the interface of carbon fiber composites at high temperature were mainly introduced. Finally, aiming at the disadvantage of poor heat resistance of epoxy sizing agent, the modification of carbon fiber high temperature resistant paint-coat and nano particle modification were described, and the research progress of modified sizing agents such as polyimide, polyetheretherketone, bioactive dopamine, graphene oxide and POSS nanoparticles was mainly introduced. It is pointed out that the development of environment-friendly sizing agent and modification of POSS nanoparticles will be the focus of the future work.

**Keywords:** sizing agent; carbon fiber; composite material; interface performance; high temperature