http://pmse.scu.edu.cn

碳纤维用耐高温聚芳醚上浆剂的研究进展

王 静, 高艺铭,杨 爽, 耿 闻, 李 闯
(沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院 辽宁省先进聚合物基复合材料制备技术重点实验室,辽宁 沈阳 110136)

摘要:传统的上浆剂耐热性不足,无法满足热塑性复合材料的高温成型条件以及严苛的工作环境,容易形成界面缺陷。上浆剂是界面相的重要组成部分,开发耐高温的热塑性上浆剂对提高热塑性复合材料的热力学性能具有重要意义。文中从耐高温聚芳醚上浆剂的角度出发,重点介绍了提高聚芳醚上浆剂耐高温性能的改性方法以及改性后对界面性能的影响。根据上浆剂的配置工艺,可将聚芳醚上浆剂分为溶剂型、乳液型和水溶型上浆剂,指出了环境友好型上浆剂,即生物基水溶型上浆剂将是下一步研究的重点。

关键词:碳纤维;耐高温;聚芳醚;上浆剂
中图分类号:TQ342^{+}.742 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0180-11

碳纤维复合材料(CFRP)中,碳纤维(CF)表面呈化学惰性、活性低,难以与高黏度的液态热塑性树脂形成良好的界面黏结作用[1,2]。界面相是树脂基体与纤维之间的“桥梁”,具有连接两相以及传递、分散应力的作用,对复合材料的耐腐蚀、耐高温性能有显著影响。

上浆是在纤维表面涂覆有机薄涂层[3],可以有效弥补纤维的表面缺陷,有利于纤维与树脂之间形成良好的界面结合[4~6]。上浆时,上浆剂浸入纤维表面的沟槽形成机械互锁作用或与改性后 CF 表面基团反应,构成纤维与上浆剂的连接相[7];其次,在复合材料成型过程中,上浆剂与树脂基体之间形成共价键、范德华力等相互作用,构成上浆剂与树脂的连接相[8]。碳纤维界面相的典型结构如 Fig.1 所示,分为纤维相(A)、纤维与上浆剂的连接相(B)、上浆剂(C)、上浆剂与树脂的连接相(D)等。

上浆剂根据配置工艺的不同,可分为溶剂型、乳液型和水溶型三大类[9]。溶剂型上浆剂是有机溶剂直接溶解主浆料配置成的,工艺简单、黏度低、浸润性好,但存在有机溶剂易挥发、容易造成环境污染等问题。乳液型上浆剂的出现减少了有机溶剂的用量,但乳化剂通常为小分子物质,存在上浆剂体系不稳定,高温易分解等问题[10]。为解决这一问题,研究者提出了在主浆料中引入极性基团或在分子链中添加可电离官能团或将乳化剂后期除去,制备出储存稳定、使用安全的水溶型上浆剂。

传统的环氧上浆剂已经发展得十分成熟,但其热分解温度无法适应热塑性树脂基复合材料较高的成型温度,成型过程中上浆剂容易分解产生二氧化碳、水等小分子,产生应力集中区[11]。同时热塑性树脂是线型高分子,本身不带活性交联基团,与环氧上浆剂的化学结构有本质差异。因此,开发既能耐高温又能与热塑性树脂基体具有良好相容性的上浆剂尤为重要。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0187
收稿日期: 2024-10-15
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51403129); 辽宁省自然科学基金面上项目(2025-MS-127); 辽宁省高校基本科研业务费-成果转化能力培养项目(LJ212410143006);
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

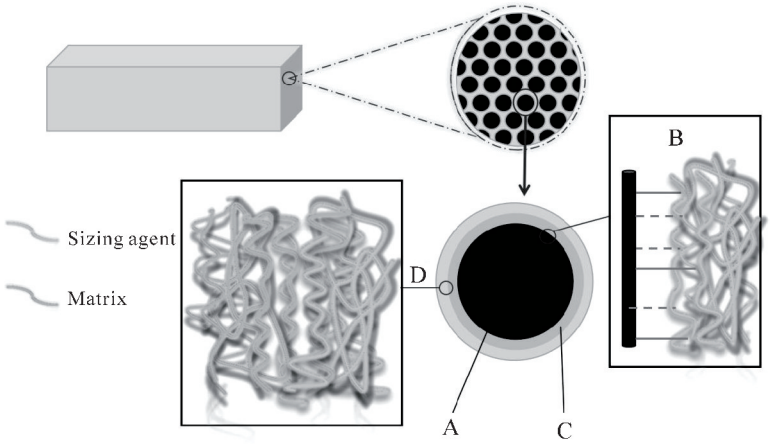


Fig. 1　Typical structure of interfacial phase after sizing treatment

目前,耐高温热塑性上浆剂主要由聚芳醚、聚氨酯(PU)、聚酰亚胺(PI)等树脂[12]组成。其中聚芳醚是一类超高性能的特种聚合物,具有优异热力学性能的同时,也拥有较好的加工性能。本文综述了近年来耐高温聚芳醚上浆剂的研究进展,对不同制备工艺的聚芳醚上浆剂进行了分类总结,并对各类上浆剂的耐高温性能及复合材料界面性能进行了阐述。最后,结合目前国内外上浆剂的研究状况对耐高温水性聚芳醚上浆剂的发展进行了展望。

1　溶剂型聚芳醚上浆剂

溶剂型上浆剂是指将聚芳醚树脂直接溶解于有机溶剂中,对 CF 进行上浆、干燥等工序处理,在纤维表面形成一层与基体具有良好相容性的聚合物薄膜。该方法可以有效降低热塑性树脂黏度,改善其浸润性,增强界面黏结性能。

刚性结构的引入可以大大提高聚合物的热力学性能,潘晓彤等[13]将杂萘联苯聚芳醚砜(PPBES)溶于氯仿:DMAc=2:8 混合溶液中,制备了耐高温溶液型 PPBES 上浆剂。上浆后 CF 接触角显著降低,复合材料层间剪切强度(ILSS)达到 81.4 MPa,玻璃化转变温度从 214 ℃提升至 223 ℃。

聚合物的溶解性受相对分子质量、分子链构型、物理状态等因素的影响,其溶解过程极为复杂。Jia 等[14]提出了将低聚物分散到 NMP 中,制备热塑性上浆剂,其中 PEN 分子结构中苯环含量最高,且极性基团含量高,在界面相形成了极性键、p-π 共轭相互作用,使上浆后的复合材料拥有更好的耐高温性和力学性能。

热塑性低聚物作为上浆剂,虽然具有良好的基体相容性、浸润性和一定的耐高温能力,但上浆剂与纤维之间的界面黏结强度仅基于物理吸附和相对较弱的共轭作用,不足以提供强有力的界面相互作用。因此,Qiao 等[15]合成了一系列酞菁封端的酞嗪酮类化合物(PPEN/S/K-Pc),并将其溶于 DMAc 溶液作为上浆剂。热重分析数据显示,该上浆剂热分解温度在 395 ℃以上;上浆剂中酞菁环(Pc)可以与 CF 表面的芳香族环状结构形成稳健的 π-π 相互作用,构建了“刚柔并济”的界面,IFSS 和弯曲强度分别提高了 32% 和 44%;破坏机理由界面脱黏转变为复合材料基体破坏和纤维断裂,表明在柔性聚合物末端引入酞菁环,可以获得较强的界面作用,如 Fig.2 所示。

Tab. 1 Types and interfacial properties of solvent-based polyaryl ether sizing agents

Sizing agent		Fiber	Matrix	T_d/℃	T_g/℃	ILSS/MPa	Literature
Solvent	Resin						
Chloroform+DMAc	PPBES	CF	PPBES		223	81.4	[13]
NMP	PEN	BF	PPENK		288	57	[14]
DMAc	PPEN-Pc	CF	PPESK	>395		81.8	[15]
DMAc	PPEN-CN	CF	PPESK	>395		71.4	[15]
Acetone+DMF	F-HPAEK	CF	PEEK	410		76.4	[16]
NMP	SPEEK-CNTs	CF	PEEK	300		79.8	[17]
DMF	HPEEK-g-MWCNT	CF	PEEK	300~400		79.1	[18]
DMSO	PAIK	CF	PEEK	510		76.4	[20]
DMSO	PEEKDith-gCNT	CF	PEEK		316	101.4	[20]

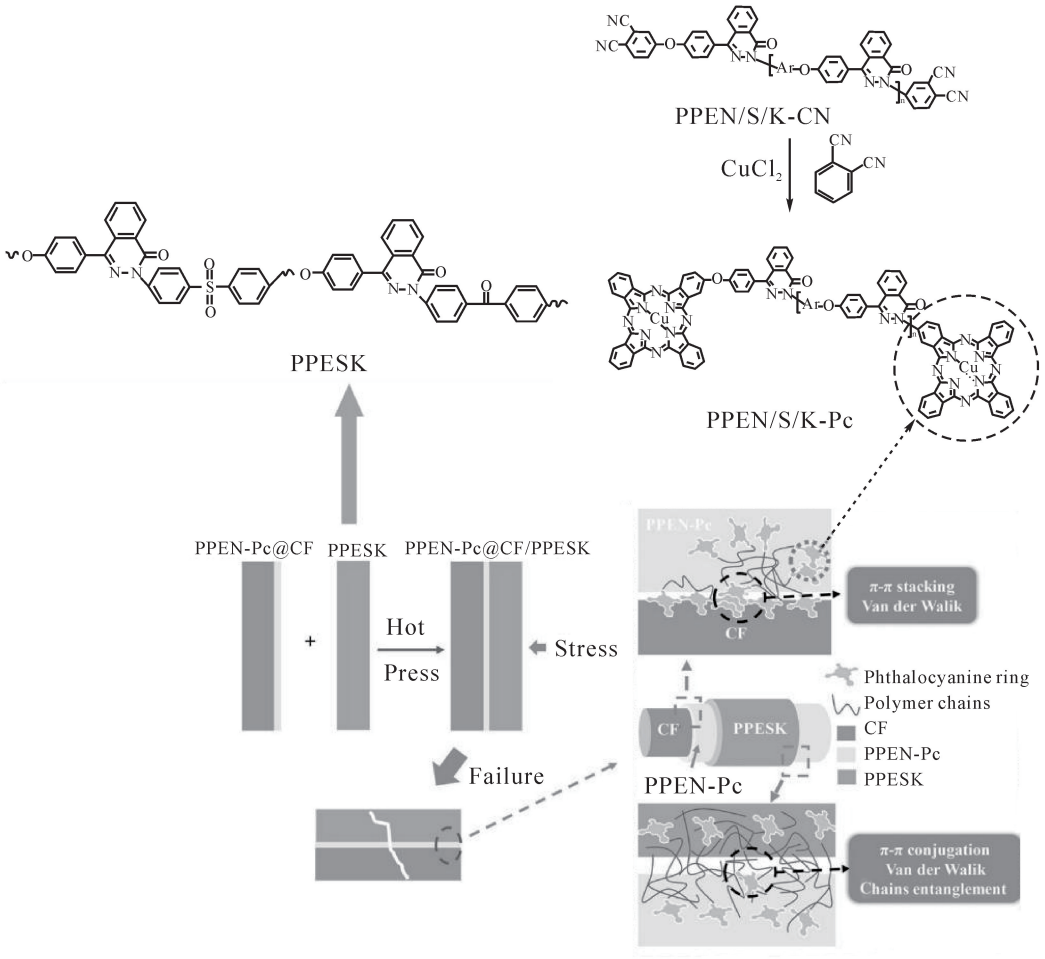


Fig. 2 Illustration of the synthesis of PPEN-Pc@CF/PPESK composites and mechanisms of interface enhancement[15]

通过设计聚合物的分子结构,减少分子链之间的缠结,增大分子链间距,从而降低聚合物黏度。超支化聚合物是一种高度支化的星型聚合物,与线型聚合物相比,含有大量的端基,溶解性能良好,黏度

不随相对分子质量的增加而增大。Ma 等[16]合成了氟封端的超支化聚芳醚酮(F-HPAEK),可溶于丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液。F-HPAEK 的溶剂型上浆剂热分解温度(T_{d5})为 410 ℃,由于存在大量的氟端基,上浆后纤维的表面能极性大幅提升。虽然超支化聚合物上浆剂流动性大,具有优异的加工性能,但降温后制品体积收缩率大,而且上浆剂随温度变化对制品质量影响显著,过高会引起分解;太低则黏度大,加工困难。

针对 PEEK 上浆剂与增强体界面结合能力差的问题,Zhou 等[17]提出了在主浆料中引入活性官能团,在 PEEK 分子中接枝磺酸基团(SPEEK),磺酸基团的引入有利于改善纤维和树脂之间的润湿性,添加的纳米管增大了纤维的比表面积,上浆后表面能提高了 14.2%,但由于磺化后大分子链规整性下降,容易发生热解,导致上浆剂的耐热性降低。尽管如此,成型后的复合材料的弯曲强度和层间剪切强度仍分别提高了 74.2%(904.886 MPa)和 84.2%(79.776 MPa)。此外,Lyu 等[18]通过酯化反应制备了羟基化 PEEK 接枝多壁碳纳米管(HPEEK-g-MWCNT)上浆剂。界面相中氢键效应、π-π 相互作用、共价键的连接,使改性复合材料的弯曲强度和 ILSS 分别比提高了 94.2% 和 55.2%。

近年来,重氮盐的电化学接枝已用于改善 CF 和基体之间的界面性能。首先通过重氮的还原接枝,将反应性小分子接枝在 CF 上[19],其次,基于小分子接枝,提出了 2 种纤维表面接枝聚合物的方法:加入点击化学,将聚合物链接枝在反应性小分子上;利用活性小分子引发原位聚合,在纤维上生长聚合物链。如 Fig.3 所示,Wang 等[20]通过芳基重氮处理在 CF 表面引入磺酸钠基团,合成了新型 PEEK 衍生物-聚芳基吲哚酮(PAIK),并溶解于二甲基亚砜(DMSO)作为上浆剂。热重分析可知,PAIK 的热分解温度为 510 ℃,活化 CF 表面的磺酸钠基团与吲哚基团之间可形成非共价相互作用,即阳离子-π 相互作用,改性 CF/PEEK 复合材料的 ILSS 从 46.86 MPa 提高到了 76.37 MPa。

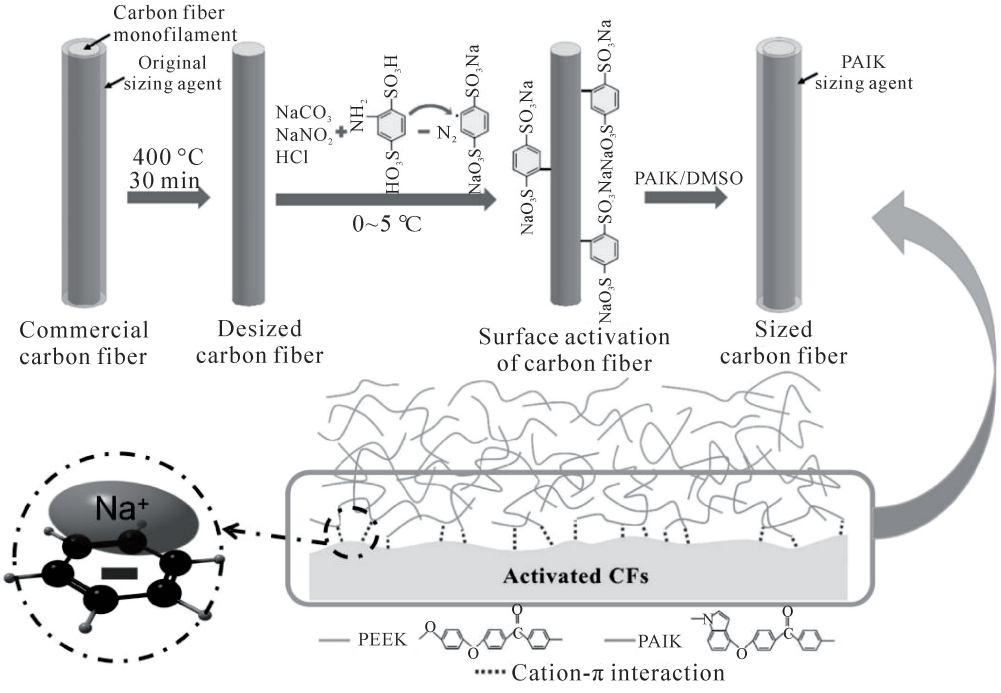


Fig. 3　CFs surface treatment processes and schematic of interfacial reinforcement mechanism of aryl diazonium treatment and PAIK sizing in CF/PEEK composites[20]

随着纳米材料的发展,因其同时增韧补强的独特性能,被广泛应用于基体和界面[21~24],以提高复合材料的界面强度。纳米增强材料的添加虽然对界面性能有显著影响[25],但也降低了材料的耐溶剂性,不利于复合材料在潮湿环境中的应用。为解决这一问题,Wang 等[26]提出了在含二硫杂环戊烷的结晶性 PEEK(PEEKDith)上接枝碳纳米管的解决方法。CF-PEEK-gCNT 和 CF/PEEK 的耐久性明显高于 CF-PEEK-aCNT,主要因为碳纳米管可在界面相诱导聚合物结晶,结晶区更致密,耐化学药剂性更强,可抵消因纳米粒子引入而增大的界面间隙。

综上所述,虽然可以选用合适的溶剂溶解热塑性树脂,或利用低聚物、改性基体树脂等手段提高树脂的溶解性和耐高温性,但热塑性树脂仅能溶解于极少数的有机溶剂,而且所使用的有机溶剂的沸点都比较低,在成型过程中会出现溶剂蒸发,导致上浆剂分布不均匀,无法保证产品的重复性;挥发出的有机溶剂还会带出少量的树脂,残留在纤维导辊上,对纤维上浆效率和性能稳定性产生影响。另一方面,有机溶剂的挥发会造成环境污染、危害人身健康。

2 乳液型聚芳醚上浆剂

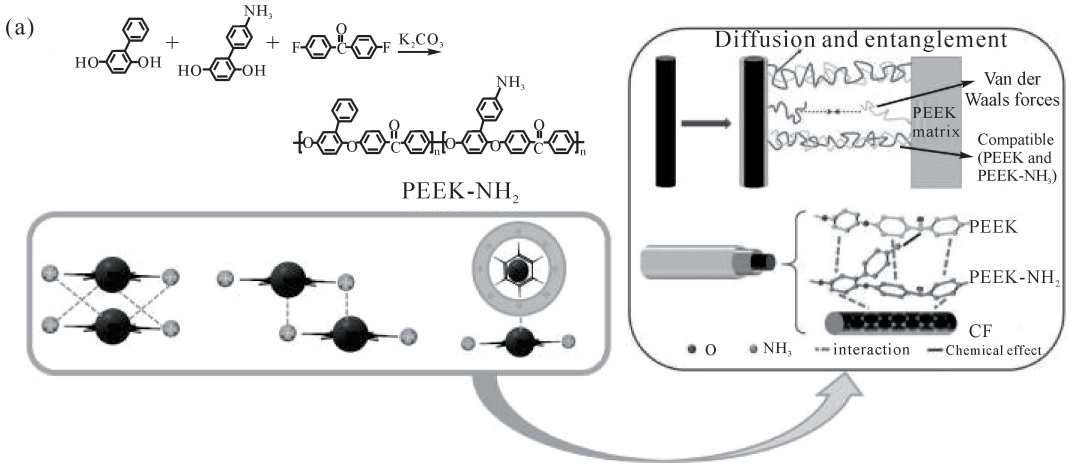
乳液型上浆剂是将主浆料在乳化剂等助剂的作用下均匀分散在水中制成的,乳化剂为两亲性小分子物质,有利于将油溶性聚合物颗粒均匀分散在乳液体系中,不仅可以提高溶解度,而且可以对上浆剂的颗粒大小进行调控。乳液型上浆剂具有黏度低、上浆稳定、渗透率高、浸渍时间短等特点。

Yan 等[27]以 CTAB 为乳化剂,将 PEEK-NH_2 作为疏水微球稳定的分散在水中,在储存超 3 个月后仍没有沉淀,上浆剂具有优异的储存稳定性;如 Fig.4(a)所示,上浆后在界面相产生了范德华力、π-π 相互作用及部分化学键;上浆后的 CF 接触角从 106.1° 大幅下降到 50.5°;PEEK-NH_2 具有优异的耐热性,玻璃化转变温度提高了 30.9 ℃;改性复合材料 ILSS 和弯曲强度分别提高了 43.1% 和 62.2%。

热塑性聚苯硫醚(PPS)是一种具有良好的尺寸稳定性、热稳定性和阻燃性的半结晶聚合物,广泛应用于汽车和电子领域。然而,PPS 树脂的脆性和较低的冲击强度限制了纯 PPS 的应用。Dong 等[28]合成了低分子量的羧基化聚苯硫醚(PPS-COOH)乳液上浆剂。羧基的存在使 PPS-COOH 树脂的热分解温度(396.1 ℃)低于纯 PPS(480.9 ℃),但其热稳定性仍优于大多数上浆剂,足以承受 PPS 加工温度;复合材料的拉伸强度提高到 115.20 MPa;界面剪切强度达到 37.19 MPa。

杨雪勤等[29]通过溶剂置换法制备了微纳米级乳液 SPEKK 上浆剂(Fig.4(b))。由于 SPEKK 在热解过程中不仅有分子链的断裂,还有磺酸基的脱除,SPEKK 耐热性能有所下降,但经 390 ℃的加工成型后,复合材料的弯曲强度和 ILSS 分别提升了 35.5% 和 26.0%。

Lyu 等[30]设计了一种更耐高温的极化 PEEK 上浆剂(Fig.4(c)),即磷酸化的 PEEK(p-HPEEK),它在水中有良好的分散性,在 370 ℃热重损失小于磺化 PEEK 的质量损失;上浆后表面能提高了 18.4%;上浆后复合材料的 IFSS 和 ILSS 分别提高了 27.2% 和 55.2%。



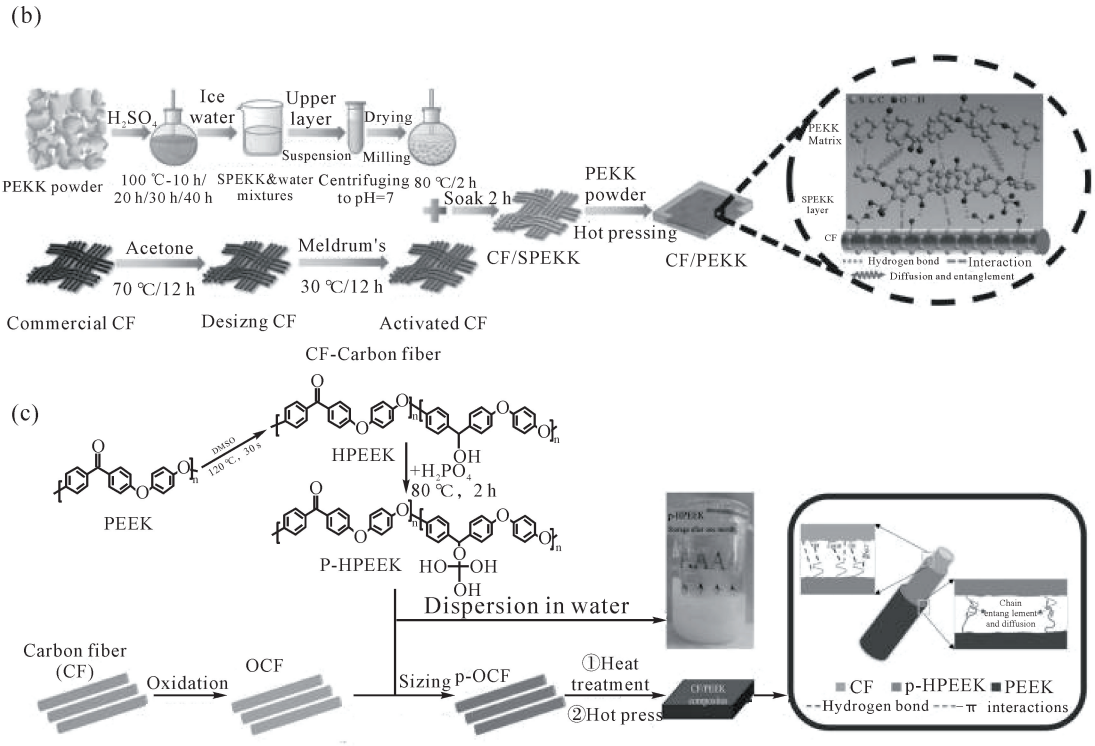


Fig. 4　(a) Illustration of the synthesis and mechanisms of interface enhancement of PEEK-NH_2@CF/PEEK[27], (b) SPEKK@CF/PEKK[29] and (c) p-HPEEK@CF/PEEK[30]

乳液型上浆剂解决了溶剂型上浆剂中大量使用有机溶剂引起的危害和弊端,减少了环境污染和安全隐患。但小分子表面活性剂的加入会降低上浆剂与基体树脂之间的界面黏结力;而且小分子表面活性剂本身通常不耐高温,容易发生氧化分解,在界面处产生局部缺陷,降低复合材料的整体性能;在储存和使用的过程中,乳液型上浆剂还存在破乳、组分析出等稳定性差等问题。

3　水溶型聚芳醚上浆剂

研究者们使主浆料具有水溶性或使其具有自乳化能力,从而避免乳化剂的使用或是在后期将乳化剂完全除去。与乳液型上浆剂相比,水溶型上浆剂在储存稳定性和使用安全性方面有极大的进步,可以现场配置,对环境污染小。

乳液型上浆剂虽然减少了有机溶剂的用量,但在上浆过程中仍然有小分子物质挥发的现象。为解决这一问题,一部分研究者受到乳化溶剂蒸发法的启发,提出将乳化溶剂蒸发法应用于制备水溶型上浆剂,该方法是一种在制药行业中用于制备活性物质递送载体的方法[31],如负载药物的聚合物微粒(PMP)或聚合物纳米颗粒(PNP)等。乳化溶剂蒸发法(水包油 O/W)主要涉及 2 个过程:首先,将聚合物溶解在有机溶剂中,倒入乳化剂的水溶液中;其次,蒸发去除有机溶剂和乳化剂。该方法具有使用条件温和、易于操作的优点。

Hu 等[32]采用乳化溶剂蒸发法制备了侧基为羧基的酚酞型聚芳醚酮(PEKC-COOH)水性上浆剂。研究表明,PEKC-COOH 热分解温度高达 421.5 ℃;上浆后碳纤维表面能明显增大;上浆后复合材料力学性能大幅提高。Liu 等[33]在此基础上,合成了含酚酞环基团的聚芳醚腈(PEN-PPH)交联水性上浆剂。上浆剂在加工前有较高溶解度,在交联反应后恢复了热稳定性和耐溶剂性,实现了“热塑性加工、热固性应用”。PEN-PPH 和交联 PEN-PPH 热分解温度分别为 450.7 ℃和 555.3 ℃;上浆后纤维极性自由能提高了 1 倍以上。

但乳化溶剂蒸发法也存在其本征缺陷,即蒸发后仍然有少量溶剂残留,制备周期长,乳化剂对聚合物颗粒表面影响较大,Ma 等[34, 35]为避免乳化剂的加入,提出了利用点击反应引入可电离季铵盐侧基,合成了自乳化的聚酰亚胺上浆剂(PAI-D),该上浆剂的热分解温度高于 500 ℃。Yan 等[36]直接合成了含芴基的极亲水性磺化 PEEK 上浆剂(S-PEEK-WC),后涂覆在重氮化改性的 CF-NH_2。PEEK-WC 和 S-PEEK-WC 的热分解温度分别为 461.5 ℃和 446.5 ℃,相比纯 PEEK 有所下降,这主要是由于芴基和磺酸钠基团的引入破坏了分子链的规整性,结晶度下降;上浆后复合材料层间剪切强度、弯曲强度和界面剪切强度均提高了约 50%,说明纤维表面的氨基与 S-PEEK-WC 的磺酸钠基团之间可能形成了阳离子/π-π 相互作用。

Wang 等[37]在 CF 重氮化改性的基础上首次提出了 CF 表面的大分子接枝。不管是接枝还是接枝小分子后原位聚合,都需要在溶液中进行。因此,首先要解决的就是 PEEK 的溶解度问题,该团队合成了含有苯胺侧基的 PEEK(An-PEEK),提高了 PEEK 的溶解性,同时,苯胺基团可以酸化水解,使 PEEK 恢复结晶能力;然后在 An-PEEK 端基插入作为充电盐反应位点的氨基,使大分子直接接枝到 CF 表面,如 Fig.5 所示。该项目实现了在温和条件下改性,并保留了 PEEK 原本的耐溶剂和耐高温性能,为其他聚合物和碳纤维的接枝提供了新思路。

水溶型上浆剂不仅可以通过化学改性主浆料制备水溶型上浆剂,也可使用特殊的方法兼顾加工性能和应用性能。赵鹏艳[38]采用泥浆法,把 PEEK 粉末溶于无水乙醇/去离子水混合溶剂形成聚合物基体溶液,借助毛细现象,基体更易于浸润碳纤维,缩短浸润路程,有利于形成完整的界面。上浆后复合材料热分解温度从 591 ℃提升至 598 ℃;平均摩擦系数和磨损率均有所下降。因此,上浆的方法同样对界面性能有显著影响。

虽然上述上浆剂在改善热塑性复合材料界面性能方面均发挥了重要作用,但合成上浆剂的原料大部分来自与石油等不可再生资源。随着环境问题的日益严重和石油天然气等资源的逐渐枯竭,开发环境友好、绿色清洁、可再生的生物质材料以替代传统的煤、石油等不可再生的石化资源已迫在眉睫[39, 40]。2024 年 Ma 等[41]提出了利用呋喃类和酚类生物基材料制备水溶型的生物基聚芳醚酮上浆剂(bio-PAEK),并将低熔点聚芳醚酮(LMPAEK)作为基体。bio-PAEK 质量损失 10% 的温度为 395 ℃,远高于 LMPAEK 的熔点(299.6 ℃);复合材料的破坏模式也由界面脱黏转变为内聚破坏,有效改善了复合材料界面性能。

大多数的聚芳醚树脂都是不易溶的,水溶型上浆剂的制备势必要改善其在水中的溶解度。而溶解性的提高是以耐溶剂性的大幅降低为代价的,使得 CF/PEEK 复合材料不适合在极端环境中应用,同时磺化、羟基化等处理都会使树脂的耐热性降低,吸湿性较强的极性基团也会影响复合材料界面的耐湿热性能。Guo 等[42]首次提出了生物基交联 PEEK 上浆剂(M-PEEK)以及利用点击反应和上浆剂协同作用,这不仅改善了上浆剂和纤维之间的黏结作用,而且提高了上浆剂和树脂之间的界面性能。硫醇-烯点击化学直接与 CF 的惰性石墨表面相互作用,引入巯基;巯基与 M-PEEK 发生第二次点击反应,从而显著增强了上浆剂与纤维之间的相互作用;然后,利用上浆剂中固有的丙烯基自交联反应,成功弥补了 PEEK 因溶解性提高而导致的耐溶剂性损失,为未来上浆剂的研究提供了新思路。

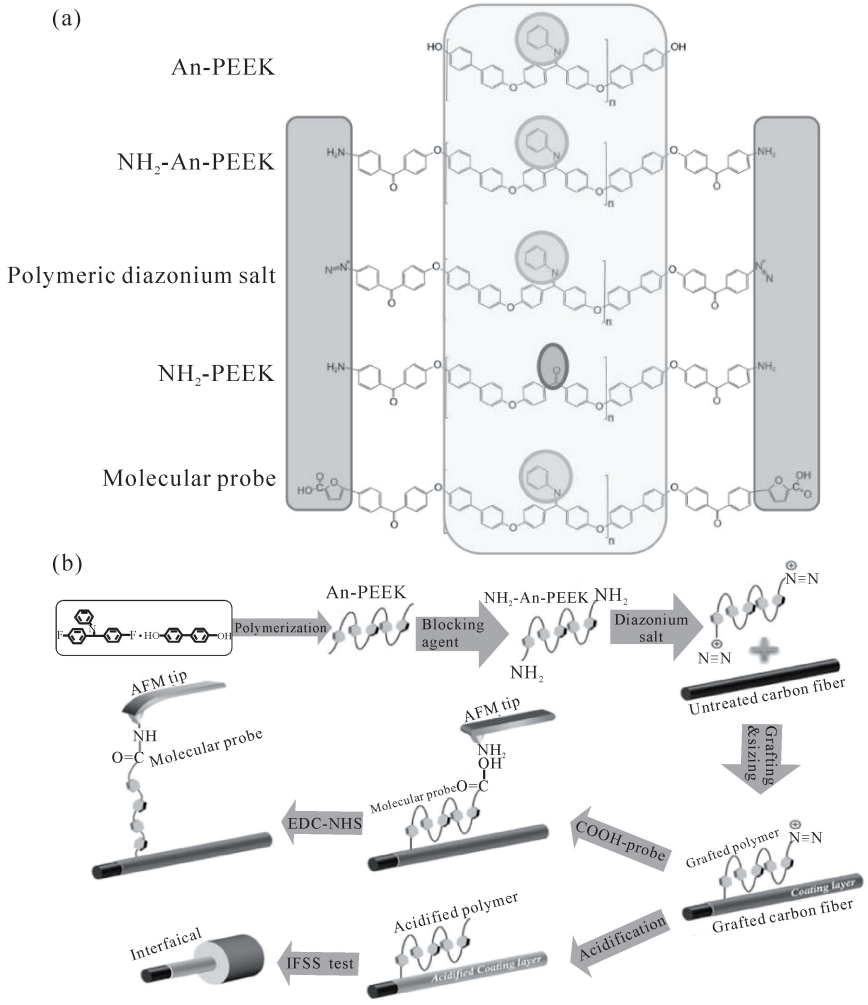


Fig. 5　(a) Synthesis and acidification of the soluble polymer NH_2-An-PEEK, and diazonium salt and molecular probe; (b) illustration of electrochemical grafting and single-molecule force spectroscopy[37]

4　结语

热塑性复合材料应用的逐渐高端化,对复合材料的界面性能要求更为严苛。耐高温热塑性上浆剂的研究集中于对上浆剂和纤维表面接枝活性官能团,以达到提高纤维和上浆剂连接强度的目的,通过选择与聚合物基体结构相似的上浆剂,与基体间的分子链发生缠结,而忽略了上浆剂本身的强度。一些研究者已意识到这点,正在开发可交联的上浆剂,如果界面相全都以刚性的共价键相连,难免丧失了界面本身的意义。未来的上浆剂研究应“刚柔并济”,着重研究上浆剂刚性和柔性的耦合作用,并向智能绿色化材料迈进,如自愈合上浆剂、生物基上浆剂等。

参考文献:

[1] Qi Z, Cai D, Zhang N, *et al*. Experimental and numerical study on the mechanical properties of carbon/aramid intralayer hybrid composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2024, 43: 657-670.

[2] Yang G, Cui J, Zhang S, *et al*. CNT modified chopped ultra-thin CF/PET tapes reinforced PET thermoplastic composite laminates

with elevated interfacial properties and ultra-low porosity[J]. Composites Part B, 2024, 284: 111718.

[3] Yao T T, Liu Y T, Zhu H, *et al*. Controlling of resin impregnation and interfacial adhesion in carbon fiber/polycarbonate composites by a spray-coating of polymer on carbon fibers[J]. Composites Science and Technology, 2019, 182: 107763.

[4] Yao J, Fang Q, Zhang G, *et al*. Effect of hydrophilic-hydrophobic ratio in self-emulsifying amphiphilic epoxy sizing agent on interfacial properties of carbon fibre/epoxy composites [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143: 105621.

[5] Wu Q, Deng H, Li Y T. *et al*. Synergistic interfacial effects of sizing agent containing gradient curing agent and pre-heating treated carbon fibers[J]. Composites Science and Technology, 2024, 247: 110415.

[6] Yang Y, Wang T, Wang S, *et al*. Strong interface construction of carbon fiber-reinforced PEEK composites: an efficient method for modifying carbon fiber with crystalline PEEK[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41: 2000001.

[7] Chen F, Liu X F, Liu H S, *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.

[8] 王静, 李闯, 耿闻, 等. 碳纤维复合材料高温界面性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 163-171.
Wang J, Li C, Geng W, *et al*. Progress of high temperature interfacial properties of carbon fiber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 163-171.

[9] 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]. Modern textile technology, 2023, 31(3): 237-250.

[10] Wang Y, Zhang D, Han X, *et al*. Glass fiber/epoxy composites with improved interfacial adhesion by using cross - linking sizing agent[J]. Polymer Composites, 2024, 45: 27886.

[11] Li Y L, Feng T F, Wang Y F, *et al*. Real-time evaluating temperature-dependent interfacial shear strength of thermoplastic composites based on stress impedance effect of magnetic fibers [J]. Composites Part A, 2024, 176: 107874.

[12] 周典瑞, 高亮, 霍红宇, 等. 热塑性树脂基复合材料用碳纤维上浆剂研究进展[J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 1785-1795.
Zhou D R, Gao L, Huo H Y, *et al*. Research progress of carbon fiber sizing agents for thermoplastic composites[J]. Journal of Composite Materials, 2020, 37(8): 1785-1795.

[13] 潘晓彤, 郭玉洁, 潘雨曦, 等. 耐高温 PPBES 溶液型碳纤维上浆剂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 1-7.
Pan X T, Guo Y J, Pan Y X, *et al*. Preparation and performance of high temperature resistant PPBES solution type carbon fiber sizing agent[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 1-7.

[14] Hang J, Cheng L, Yue Q, *et al*. Highly enhancing the interfacial and mechanical properties of basalt fiber/poly (phthalazinone ether nitrile ketone) composite by thermoplastic sizing agents with different structures[J]. Polymers, 2022, 14: 2947.

[15] Qiao Y, Liu C, Jia H, *et al*. Phthalocyanine-terminated poly (aryl ether) sizing: an efficient strategy in interfacial interactions optimization of CF/PPESK composites with excellent thermal-resistant[J]. Composites Part A, 2024, 179: 108057.

[16] Ma W, Wang X, Chen W, *et al*. Improved the surface properties of carbon fiber through hyperbranched polyaryletherketone sizing [J]. Polymer Composites, 2022, 43: 1948-1960.

[17] Zhou N, Jia J, Zhao S, *et al*. Interfacial enhancement of CF/PEEK composites by coating sulfonated PEEK sizing agent[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 37: 102652.

[18] Lyu H, Jiang N, Li Y, *et al*. Enhanced interfacial and mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites by hydroxylated PEEK and carbon nanotubes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 145: 106364.

[19] Chen J, Zhao Y, Sun M C, *et al*. Functionalized carbon fibers with MXene via electrochemistry aryl diazonium salt reaction to improve the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 3699-3712.

[20] Wang X, Huang Z, Lai M, *et al*. Highly enhancing the interfacial strength of CF/PEEK composites by introducing PAIK onto diazonium functionalized carbon fibers[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145400.

[21] Li Y, Jiang N, Xu N, *et al*. A facile strategy to prepare boron nitride grafted carbon nanotubes coating for CF/ PEEK composites interfacial enhancement[J]. Composites Communications, 2023, 44: 101770.

[22] Xu Q, Qu H, Wu Z, *et al*. Relaxation-enhanced polymer nanocomposites induced by bound polymer loops on the particle surfaces[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 9870-9870.

[23] Zhuang L, Fu Q, Ma W, *et al*. Oxidation protection of C/C composites: Coating development with thermally stabile SiC@

PyC nanowires and an interlocking TaB_2-SiC structure[J]. Corrosion Science, 2018, 148: 307-316.

[24] Rau V A, Lu K. Twice-functionalized montmorillonite nanosheets for polymer-derived MMT-SiOC nanocomposites: phase formation and porosity[J]. Small, 2025, 21: e2408218.

[25] Cao D. Strengthening the interphase of thermoplastic sandwich composites by interleaving carbon nanotube yarns[J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106655.

[26] Wang S, Wang T, Zhang S, *et al*. Enhancing fiber-matrix interface in carbon fiber/poly ether ether ketone (CF/PEEK) composites by carbon nanotube reinforcement of crystalline PEEK sizing[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 251: 110470.

[27] Yan T, Yan F, Li S, *et al*. Interfacial enhancement of CF/PEEK composites by modifying water-based PEEK-NH_2 sizing agent [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108258.

[28] Dong Y, Yu T, Wang X, *et al*. Improved interfacial shear strength in polyphenylene sulfide/carbon fiber composites via the carboxylic polyphenylene sulfide sizing agent[J]. Composites Science and Technology, 2020, 190: 108056.

[29] 杨雪勤, 任宏亮, 骆佳美, 等. 水性 SPEKK 上浆剂改善 CF/PEKK 复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6061-6072.
Yang X L, Ren H L, Luo J M, *et al*. Water-based SPEKK sizing agent for improving the mechanical properties of CF/PEKK composites[J]. Journal of Composite Materials, 2023, 40(11): 6061-6072.

[30] Lyu H, Jiang N, Hu J, *et al*. Preparing water-based phosphorylated PEEK sizing agent for CF/PEEK interface enhancement[J]. Composites Science and Technology, 2022, 217: 109096.

[31] Giraud I, Franceschi M 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.

[32] Hu J, Yan F, Liu H, *et al*. Water-based PEKC-COOH sizing agent for enhancing the interfacial adhesion of carbon fiber/polyether-ether-ketone composites[J]. Composites Part B, 2021, 225: 109279.

[33] Liu L, Hu J L, Zhao L S, *et al*. Construction of solvent-resistant interphase of CF/PEEK composites via introducing water-based crosslinkable polyaryl ether sizing agent[J]. Composites Science and Technology, 2022, 225: 109530.

[34] Ma Z, Pu Y, Huang Y, *et al*. Improvement in interface and mechanical properties of CF/poly(ether-imide) and CF/poly(ether-ether-ketone) by aqueous sizing of reactive cationic poly(amide-imide) with catechol pendant groups on CF[J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109754.

[35] Ma Z, Pu Y, Huang Y, *et al*. Ionic aqueous quaternized poly(amide-imide) sizing on CF for improving interface and mechanical performance of CFRTP[J]. Composites Communications, 2022, 33: 101233.

[36] Yan F, Yan T, Wang G, *et al*. A novel thermoplastic water-soluble sizing agent for the interfacial enhancement of carbon fiber/polyether ether ketone composites[J]. Composites Part B, 2024, 272: 111205.

[37] Wang S, Zhang S, Yang Y, *et al*. Direct electrochemical grafting of crystalline PAEK macromolecule on carbon fiber to enhance the interfacial properties of PEEK/CF composites[J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109262.

[38] 赵鹏艳. 编织碳纤维增强聚醚醚酮复合材料界面调控及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
Zhao P Y. Interfacial modulation and properties study of carbon fiber fabricreinforced poly(ether ether ketone) composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

[39] Feng Y, Li P, Wei J. Engineering functional mesoporous materials from plant polyphenol based coordination polymers[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 468: 214649.

[40] Xu Z, He F, Yu J, *et al*. From common biomass materials to high-performance tissue engineering scaffold: biomimetic preparation, properties characterization, in vitro and in vivo evaluations[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2024, 9: 185-196.

[41] Ma C, Yan F, Dai S, *et al*. Improving the interfacial properties of carbon fiber/low melting point PAEK composites by embellishing of bio-based PAEK sizing agent[J]. Composites Science and Technology, 2024, 256: 110741.

[42] Guo J, Zhuang H, Li D, *et al*. Synergistic cooperation of a Magnolol-based waterborne cross-linkable PEEK sizing agent and click chemistry to construct exceptional solvent-resistance and interfacial properties of CF/PEEK composites[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 108479.

Progress on Research of High Temperature Resistant Polyaryl Ether Sizing Agents for Carbon Fiber

Jing Wang, Yiming Gao, Shuang Yang, Wen Geng, Chuang Li

(*School of Materials Science and Engineering, Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites Manufacturing Technology, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China*)

ABSTRACT: Traditional sizing agents are not suitable for high-temperature processing conditions and harsh working environments of thermoplastic composite material due to insufficient thermal stability, which can easily result in interfacial defects. Sizing agent is an important component of interfacial phase. The development of high-temperature thermoplastic sizing agents is of great significance for improving thermodynamic properties of thermoplastic composite material. This paper started from the perspective of high-temperature polyarylether sizing agents and focused on the modification methods to improve the high-temperature performance of polyarylether sizing agents and the influence of modification on interfacial properties. According to preparation methods, polyarylether sizing agents are divided into solvent-based, emulsion-based and water-soluble sizing agents. Environmentally friendly sizing agents, namely, bio-based water-soluble sizing agents, will be the focus of further research.

Keywords: carbon fiber; high temperature resistant; polyaryl ether; sizing agent