

纳米粒子改性碳纤维上浆剂的研究进展

宦玉强^{1,2} 颜 春¹ 徐海兵¹ 陈 刚¹ 姚友强¹ 吴晓飞¹ 陈明达^{1*} 祝颖丹^{1,2}

(1.浙江省机器人与智能装备技术重点实验室,中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 315201;
2.中国科学院大学材料与光电研究中心,北京 100049)

摘 要 简要介绍了碳纤维的性质、应用以及上浆剂对碳纤维增强树脂基复合材料界面性能的增强作用,并详细阐述了纳米 SiO₂、碳纳米管、石墨烯或氧化石墨烯等纳米粒子改性上浆剂对碳纤维复合材料界面性能的影响。

关键词 上浆剂, 纳米 SiO₂, 碳纳米管, 氧化石墨烯, 界面性能

Research progress of nano-particle modified carbon fiber sizing agent

Huan Yuqiang^{1,2} Yan Chun¹ Xu Haibing¹ Chen Gang¹ Yao Youqiang¹
Wu Xiaofei¹ Chen Mingda¹ Zhu Yingdan^{1,2}

(1.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Robotics and Intelligent Manufacturing Equipment Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The properties and applications of carbon fiber, and the enhancement effect of sizing agent on the interfacial properties of carbon fiber reinforced resin matrix composites were briefly introduced, and the effects of nano-particle modified sizing agents such as nano-silica, carbon nanotubes, graphene or graphene oxide on the interfacial properties of carbon fiber composites were described in detail.

Key words sizing agent, nano-silica, carbon nanotube, graphene oxide, interfacial property

碳纤维(CF)具有轻质高强、耐高温、耐腐蚀和抗蠕变等优异性能,在航空航天、轨道交通、新能源和体育休闲等领域得到广泛应用^[1]。然而,CF是由大量惰性碳的微晶堆叠而成^[2],制造过程中的碳化及石墨化过程,使CF表面光滑、呈现化学惰性、表面润湿性较差^[3],导致CF与树脂基体间的界面粘结性差,从而影响了CF增强树脂复合材料(CFRP)的综合力学性能。因此,必须对CF进行表面改性处理,改善CF与树脂基体间的粘结强度,才能使CF优异的性能得到充分发挥。CF表面处理的方法有很多^[4],上浆剂处理是工艺较为简单,且可以实现连续工业化生产的改性方法。在CF表面涂敷一层上浆剂,不但可以改善其表面浸润性及化学活性,从而提高CFRP的界面粘结强度,还可以集束纤维减少丝毛,保护CF避免外界的机械损伤^[5]。因此,

CF上浆剂一直是CF工业的核心技术之一,受到了学术界及工业界的广泛重视。现阶段,人们越来越倾向于研发纳米粒子改性的复合上浆剂,并重点研究了纳米SiO₂、碳纳米管(CNT)、石墨烯(GR)、氧化石墨烯(GO)等纳米粒子改性的复合上浆剂对复合材料界面性能的影响。纳米粒子经上浆剂引入到CF表面,不仅能通过机械锁合作用提高复合材料的界面粘结强度;同时,还可以通过纳米粒子的增强效应,有效地提高了复合材料的界面性能。笔者详细介绍了国内外有关纳米粒子改性上浆剂的研究工作,并进行了总结和进一步展望。

1 纳米粒子改性上浆剂

1.1 纳米粒子的界面增强机理

纳米增强粒子经上浆剂引入到CF表面,能显

基金项目:国家自然科学基金(U1809218);中国科学院科技服务网络计划(KFJ-STQ-QYZX-022);中科院战略先导专项 A(XDA17020405);宁波市国际合作项目(2017D10025);宁波市自然科学基金(2018A610173 和 2018A610027)

作者简介:宦玉强(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为碳纤维增强树脂基复合材料的界面改性。

联系人:陈明达(1979-),男,本科,高级工程师,主要从事复合材料装备研发相关工作。

著地提高 CF 表面粗糙度,增加 CF 与树脂基体间的机械锁合力;CF 和树脂基体在加工过程中尺寸会发生微变化,会产生热收缩残余应力,纳米粒子的填入能增大这种应力,提高界面粘附力^[6];纳米粒子还能“硬化”上浆剂所形成的界面层,形成力学不同于 CF 与树脂基体的梯度结构,这种中间相结构能有效地转移应力,还能抑制界面区域微裂纹的形成和传播^[7];对于功能化改性的纳米粒子还能在复合材料的界面处发生化学反应,通过形成大量化学键来提高复合材料的界面性能。

1.2 纳米 SiO₂ 改性上浆剂

纳米 SiO₂ 是一种性能优异的无机纳米增强颗粒,具有刚性大、表面可修饰性强、价格低廉等优点,可明显地提高聚合物材料的机械性能,在纳米树脂基复合材料领域应用广泛^[8]。通过上浆法将纳米 SiO₂ 引入到 CF 增强树脂基复合材料(CFRP)的界面,对复合材料的界面性能也有明显的增强效果。

张志谦等^[9]先用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂ 先驱体,再用改性的环氧树脂对纳米 SiO₂ 进行原位改性后分散到丙酮中,制备成上浆剂对 CF 进行上浆处理。结果表明,上浆后 CF 增强环氧复合材料的层间剪切强度提高了 11%,抗冲击性能也得到了提高。Qin 等^[10]用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)改性纳米 SiO₂,再分散到溶有环氧的 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,制备溶剂型上浆剂,经上浆处理后,CF 增强环氧复合材料的层间剪切强度、90°弯曲强度及模量分别提高了 15%、50% 和 22%。这些研究表明,纳米 SiO₂ 改性的上浆剂可以提高 CF 和树脂基体之间的界面粘结强度。

由于乳液型上浆剂安全环保,在工业上应用更为广泛,因此纳米 SiO₂ 改性水乳液型上浆剂受到更多关注。杨禹等^[11-12]采用乳化机通过相反转法制备了纳米 SiO₂ 改性环氧水乳液型上浆剂,并对 CF 进行改性处理。与未上浆处理的复合材料相比,采用环氧上浆剂直接上浆和纳米 SiO₂ 改性上浆处理的 CF 增强环氧复合材料的界面剪切强度分别提高了 41% 和 79%,层间剪切强度分别提高了 9% 和 14%。这一结果表明,纳米 SiO₂ 可以进一步提升上浆剂对复合材料界面的改性效果。不过,应该指出的是,当纳米 SiO₂ 浓度过高时,会在 CF 表面出现团聚现象,导致局部应力集中,界面性能反而有所降低。除了相反转法制备水乳液型上浆剂外,还有另一种制备水乳液型上浆剂的方法^[13],先将环氧树脂

与乙二醇(PEG)在催化剂三苯基磷的作用下聚合得到亲水改性的环氧树脂,再将一定量的纳米 SiO₂ 加入到树脂中,然后缓慢滴加水,同时在高剪切作用下得到稳定的水乳型上浆剂。当上浆剂中纳米 SiO₂ 质量分数为 1% 时,纳米 SiO₂ 可均匀地分布在 CF 表面,改性 CF 增强环氧复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度同时达到最大值,较直接上浆的复合材料相比,分别提高了 30.8% 和 10.6%,复合材料断面的扫描电镜(SEM)形貌分析也表明,经纳米 SiO₂ 改性上浆处理后 CF 与树脂间的界面粘结更优。

纳米 SiO₂ 不仅能有效地提高热固性复合材料的界面性能,对热塑性复合材料界面性能的提升也同样有效。Tang 等^[14]将纳米 SiO₂ 分散在溶有硅烷偶联剂 KH550 的乙醇溶液中,直接涂覆改性 CF 表面提高 CFRP 的界面性能。结果显示,纳米 SiO₂ 可以提高 CF 增强聚甲醛(POM)复合材料的层间剪切强度和抑制微裂纹的萌生和传播。Zhao 等^[15]通过溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 和 Al₂O₃ 质量比为 2:1 的杂化溶胶,再分散到水性聚氨酯(PU)中制备上浆剂。结果表明,上浆处理后的 CF 增强尼龙 6(PA6)复合材料的拉伸和弯曲强度较未上浆的复合材料分别提高了 24.0% 和 17.9%。Zhang 等^[16]用硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)接枝纳米 SiO₂,提高其在 PU 上浆剂中的分散性以及树脂基体的相容性。当纳米 SiO₂ 与 GPTMS 质量比为 10:3 时,纳米 SiO₂ 在 PU 上浆剂中分散最稳定,分布在 CF 表面的纳米 SiO₂ 改善了 CF 与 PA6 间的机械锁合作用,使 CF 增强 PA6 复合材料的界面性能得到明显提升。

综上所述,纳米 SiO₂ 改性溶剂型或乳液型上浆剂,均可有效地提高复合材料中 CF 与树脂基体间的界面粘结强度。对纳米 SiO₂ 表面进行改性修饰,不仅可以提高其在上浆剂中的分散性,还可以改善与树脂的相容性,对复合材料界面性能的进一步提升具有促进作用。

1.3 CNT 改性上浆剂

CNT 因其大比表面积、优异的机械性能、导电性能而被广泛用来作为纳米树脂基复合材料的增强填料,对高分子材料的力学性能有明显的增强作用^[17]。将 CNT 直接涂覆在 CF 表面或将其通过改性上浆剂引入到 CF 表面,增加 CF 的比表面积和表面粗糙度,可提高 CF 与树脂基体间的接触面积与

机械啮合作用,从而改善复合材料的界面性能。

Yao 等^[18]直接将 CNT 分散在乙醇中制备上浆剂,通过控制上浆次数来调节 CF 表面的 CNT 含量。当重复上浆 5 次时,CNT 在 CF 表面分散效果最佳,复合材料的层间剪切强度达到最大值 75.06MPa,较未上浆处理的复合材料提高了 13.54%。但过度上浆也会导致 CNT 在 CF 表面聚集,从而引起复合材料界面性能下降;而且,由于 CNT 表面呈疏水性,过度沉积 CNT 也会导致改性 CF 与树脂基体的相容性变差。Kamae 等^[19]先对多壁碳纳米管(MWCNT)进行轻度氧化,再分散到 4 种聚电解质的 NaCl 水溶液中制成上浆剂,对 CF 进行上浆。由于氧化后 CF 表面带有较强的负电荷,阳离子型聚电解质处理过的 MWCNT 表面带有较强的正电荷,两者通过静电引力相互吸附从而使 MWCNT 沉积在 CF 表面。MWCNT 的引入,使复合材料的界面剪切强度得到了显著提高。

CNT 表面呈疏水性,为了进一步提高 CNT 与树脂基体的相容性,可以对 CNT 表面进行功能化改性,引入羧基、氨基等极性官能团。李娜等^[20]采用“Friedel-Crafts”酰化反应将均苯三甲酸接枝到 MWCNT 表面,再将环氧和功能化改性过的 MWCNT 均匀分散在丙酮中,制备改性上浆剂。结果表明,经上浆处理后,复合材料的层间剪切强度较未上浆的复合材料提高了 34.33%。为了进一步提高 CNT 在上浆剂中的分散稳定性,Wu 等^[21-22]用四乙烯五胺(TEPA)和 3-氨基三乙氧基(APS)分别对 MWCNT 进行化学改性,再将两种胺化处理的 MWCNT 分散到甲基苯基硅树脂(MPSR)的甲苯溶液中,制备上浆剂。结果表明,两种胺化 MWCNT 改性上浆剂处理的 CF 增强 MPSR 复合材料的层间剪切强度较未上浆处理的复合材料分别提高了 42.72%和 46.52%。Li 等^[23]将聚乙烯亚胺(PEI)接枝到 MWCNT 表面,再将胺化处理的 MWCNT 分散到环氧树脂的 NMP 溶液中,制备了改性上浆剂。结果表明,与未上浆处理的复合材料相比,胺化 MWCNT 改性上浆剂处理的复合材料的界面剪切强度提高了 77.01%。

安全环保的水乳液型上浆剂是工业化应用的主流,采用 CNT 改性水乳液型上浆剂受到研究人员的广泛重视^[24-25]。为了提高 MWCNT 在水乳液型上浆剂中的分散性,通常采用羧酸化改性的 MWCNT 分散到水乳液上浆剂中,得到 MWCNT

改性水乳液型上浆剂。研究结果表明,经上浆剂改性后,CFRP 的界面剪切强度提高了 14.7%^[24],层间剪切强度提高了 67.01%^[25]。Wu 等^[26]为了 CNT 和上浆剂中 PU 之间能产生化学键合,将 CNT 经乙烯基官能化处理后再分散到 PU 上浆剂中。研究发现,上浆处理后的 CF 表面形成了一层含有 CNT 的均匀 PU 薄膜,粗糙度明显增加,提高了 CF 和 PU 树脂基体间的机械锁合力,复合材料的层间剪切强度和冲击韧性都得到了提升。

综上所述,CNT 能有效地提高上浆剂的性能,CNT 表面功能化有利于提高 CNT 在溶剂型上浆剂中的分散性,可使 CNT 更加均匀地分布在 CF 表面,从而显著地提高复合材料的界面性能。

1.4 GR 或 GO 改性上浆剂

GR 是一种由碳原子以 sp^2 杂化组成六角型呈蜂巢晶格的二维纳米材料,具有优异的力学性能、高比表面积和独特的几何平板形状^[27]。GR 添加到 CF 上浆剂中,能在 CF 与树脂基体间表现出优异的应力传递行为,可以有效地防止复合材料在弯曲或剪切过程中的裂纹偏转^[28]。GO 不仅具有 GR 的优异结构和性能,还有各种含氧官能团,将 GO 添加到上浆剂中,能牢固地吸附在 CF 和树脂基体的表面,增强界面粘合力。

由于 GO 表面具有大量的含氧官能团,可以很好地分散在水和极性溶剂中。研究人员将聚醚酰亚胺(PEI)溶解在 NMP 中,然后将 GO 分散到 PEI 的 NMP 溶液中制备改性上浆剂^[29],结果表明,当 GO 含量为 PEI 质量分数的 10%时,CF 增强聚醚酰亚胺(PEEK)复合材料的界面剪切强度达到最大值 62.5MPa,较未上浆的复合材料提高了 44%。

目前有关 GO 改性上浆剂的研究,主要都是针对环氧基 CF 复合材料。Wang 等^[30]用 GO 与环氧树脂配成 Perking 乳液作为上浆剂,对 CF 进行上浆改性。研究表明,未上浆的 CF 表面有许多纵向均匀分布的沟槽;直接采用环氧上浆剂处理的 CF,其表面变得光滑;而 GO 改性上浆剂处理的 CF,其表面均匀沉积了一层 GO,提高了 CF 的表面粗糙度。GO 改性上浆剂处理的 CF 增强环氧复合材料的层间剪切强度达到 44.67MPa,较环氧上浆剂改性的复合材料提高了 11.26%。

上浆剂中 GO 含量是影响上浆剂性能的重要因素。Zhang 等^[31]用改进的“Hummers”和“Offeman”法制备 GO,然后将 GO 分散到环氧水乳液中,

制备 GO 改性上浆剂。当上浆剂中 GO 含量为环氧质量分数的 7.5% 时,CF 增强环氧复合材料的界面剪切强度达到最大值 98.1MPa,层间剪切强度为 51.0MPa,较之于直接环氧乳液上浆的复合材料,分别提高了 36.3% 和 12.1%。同样,有研究报道把 GO 分散到环氧上浆剂中,当 GO 质量分数为 1% 时,CF 增强环氧复合材料的层间剪切强度均达到最大值^[28,32]。然而,复合材料界面区域 GO 堆积过多时,也会导致局部应力集中,从而使复合材料的界面性能略微下降。

除了考虑 GO 浓度的影响,还有相关研究综合考虑了其他因素对上浆剂上浆效果的影响。有报道利用环氧树脂和二乙醇胺(EDA)发生开环反应制备水溶性环氧,再将 GO 分散到环氧水乳液中,制备 GO 改性的乳液上浆剂^[33]。随着 EDA 含量的增加,上浆剂的粒度不断减小,分布也更集中,稳定性更好。当上浆剂中 GO 含量为环氧树脂质量分数的 5% 时,上浆处理的 CF 增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)复合材料的层间剪切强度较商业化上浆剂处理的复合材料提高了 22.6%。Li 等^[34]先用没食子酸还原 GO 制备还原氧化石墨烯(RGO),然后将不同尺寸的 RGO 先分散在蒸馏水中,再加入至环氧树脂乳液型上浆剂中,制备改性上浆剂。并通过滴加盐酸或氨水来调节上浆剂的 pH,来研究 pH 对上浆剂性能的影响。结果表明,当上浆剂中环氧树脂浓度为 2%、GR 含量为 20×10^{-6} 、RGO 尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 、pH 为 10.5 时,改性上浆剂的性能最佳。经上浆处理后,CF 增强环氧复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度较直接环氧上浆剂改性的复合材料分别提高了 29.6% 和 21.5%,有效地提高了复合材料的界面粘结性能。

综上所述,由于 GR 及 GO 通过上浆剂引入到 CF 表面,可明显地改善 CF 增强树脂基复合材料的界面性能。目前,有关 GR 或 GO 改性上浆剂的研究,大多都是针对于乳液型上浆剂,更符合实际应用需求,具有重要的研究价值。

2 结语

上浆剂改性对 CF 增强树脂基复合材料的界面性能起着至关重要的作用。研发性能优异的上浆剂,是高性能复合材料研发中重要的一环。上浆剂的性能主要取决于上浆剂中主体树脂与 CF 及树脂基体间的结合强度,通过填加纳米粒子能有效地改

善 CF 与树脂基体的界面结合,提高复合材料的界面性能。纳米 SiO_2 、CNT 和 GO 等纳米粒子在改性 CF 上浆剂方面都取得了重要的研究成果,对提升复合材料的界面性能以及综合力学性能起到了重要的增强作用。为了应对我国航空航天、国防军工、轨道交通等高端工业领域对高性能复合材料的迫切需求,研发纳米粒子改性的上浆剂,依然是未来 CF 增强复合材料领域的重要研究方向,值得进一步深入研究。

参考文献

- [1] 王伟,范军亮,常爱香.碳纤维用双酚 A 型聚酯上浆乳液的制备[J].合成纤维,2018,47(7):31-33.
- [2] Ma Q S,Gu Y Z,Li M,et al.Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite[J].Applied Surface Science,2016,379:199-205.
- [3] 刘立果,杨常玲,孙颖,等.碳纤维热塑性树脂上浆剂及其对复合材料界面的影响[J].高科技纤维与应用,2017,42(6):20-24-29.
- [4] Sun J F,Zhao F,Yao Y,et al.High efficient and continuous surface modification of carbon fibers with improved tensile strength and interfacial adhesion[J].Applied Surface Science,2017,412:424-435.
- [5] 刘沛沛,张寿春,吕春祥,等.碳纤维聚偏氟乙烯水性上浆剂的制备[J].化工新型材料,2017,45(1):216-218.
- [6] Zhang S,Liu W B,Hao L F,et al.Preparation of carbon nanotube/carbon fiber hybrid fiber by combining electrophoretic deposition and sizing process for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites[J].Composites Science and Technology,2013,88:120-125.
- [7] Zhang H,Gn S W,An J,et al.Impact behaviour of GLAREs with MWCNT modified epoxy resins[J].Experimental Mechanics,2014,54(1):83-93.
- [8] Zhang S W,Yu A X,Liu S L,et al.Effect of silica nanoparticles on structure and properties of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites[J].Polymer Bulletin,2012,68(5):1469-1482.
- [9] 张志谦,张春红,曹海琳,等.环氧/纳米 SiO_2 杂化浆料的制备及其对碳纤维复合材料性能的影响[J].航空材料学报,2005,25(2):44-48.
- [10] Qin W Z,Vautard F,Askeland P,et al.Incorporation of silicon dioxide nanoparticles at the carbon fiber-epoxy matrix interphase and its effect on composite mechanical properties[J].Polymer Composites,2017,38(7):1474-1482.
- [11] 杨禹,吕春祥,王心葵,等.纳米 SiO_2 改性上浆剂对碳纤维复合材料界面性能的影响[J].新型炭材料,2005,21(3):211-216.

- [12] Yang Y, Lu C X, Su X L, et al. Effects of emulsion sizing with nano-SiO₂ on interfacial properties of carbon fibers/epoxy composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(15): 6347-6352.
- [13] Zhang Q B, Wu G S, Xie F, et al. Mechanical properties of carbon fiber composites modified with nano-SiO₂ in the interphase[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(21): 2154-2166.
- [14] Tang G, Shao C Z, Hu X, et al. The mechanical properties of carbon fiber-reinforced polyoxymethylene composites filled with silanated nano-SiO₂[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, 29(7): 1020-1029.
- [15] Zhao Y Z, Liu F Y, Lu J, et al. Si-Al hybrid effect of waterborne polyurethane hybrid sizing agent for carbon fiber/PA6 composites[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(8): 1586-1593.
- [16] Zhang T, Song Y X, Zhao Y Q, et al. Effect of hybrid sizing with nano-SiO₂ on the interfacial adhesion of carbon fibers/nylon 6 composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 125-133.
- [17] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1624-1652.
- [18] Yao H W, Sui X H, Zhao Z B, et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 583-590.
- [19] Kamae T, Drzal L T. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase-part I: the development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(9): 1569-1577.
- [20] 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.
- [21] Wu G S, Ma L C, Liu L, et al. Interfacial improvement of carbon fiber-reinforced methylphenylsilicone resin composites with sizing agent containing functionalized carbon nanotubes[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, 29(21): 2295-2310.
- [22] Wu G S, Ma L C, Liu L, et al. Interface enhancement of carbon fiber reinforced methylphenylsilicone resin composites modified with silanized carbon nanotubes[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 1343-1349.
- [23] Li L Z, Wang J W, Liu W B, et al. Remarkable improvement in interfacial shear strength of carbon fiber/epoxy composite by large-scale sizing with epoxy sizing agent containing amine-treated MWCNTs[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(8): 2734-2742.
- [24] 曹莉娟, 杨禹, 吕春祥. 碳纳米管改性乳液上浆剂对碳纤维复合材料界面性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(2): 151-158.
- [25] Fang C Q, Wang J L, Zhang T. Interlaminar improvement of carbon fiber/epoxy composites via depositing mixture of carbon nanotubes and sizing agent[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 1-9.
- [26] Wu Z J, Meng L H, Liu L, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber-reinforced unsaturated polyester composites modified with carbon nanotubes[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(5): 444-453.
- [27] Kim J, Cote L J, Kim F, et al. Graphene oxide sheets at interfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 8180-8186.
- [28] Jiang D W, Liu L, Wu G S, et al. Mechanical properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide in the interphase[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(11): 2425-2432.
- [29] Chen J L, Wang K, Zhao Y. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 175-186.
- [30] Wang C C, Ge H Y, Liu H S, et al. Microstructure and properties of carbon fiber sized with pickering emulsion based on graphene oxide sheets and its composite with epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(29): 1-8.
- [31] Zhang X Q, Fan X Y, Yan C, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1543-1552.
- [32] Zhang Q B, Jiang D W, Liu L, et al. Effects of graphene oxide modified sizing agents on interfacial properties of carbon fibers/epoxy composites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(12): 9807-9811.
- [33] Wang C C, Ge H Y, Ma X L, et al. Effect of graphene oxide mixed epoxy on mechanical properties of carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(4): 2513-2520.
- [34] Li L T, Yan C, Xu H B, et al. Improving the interfacial properties of carbon fiber-epoxy resin composites with a graphene-modified sizing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(9): 1-9.

收稿日期: 2019-02-01