

分类号: TS103.8

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410105

题 目 碳纤维用接枝 PVA 上浆剂的制备及其应用性能
研究

英文并列

题 目 RESEARCH ON THE PREPARATION OF GRAFTED
PVA SIZING AGENT FOR CARBON FIBERS
AND ITS APPLICATION

学生姓名: 张悦

导 师: 李伟 (教授)

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 先进纺织加工技术

论文答辩日期: 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张悦

日期：2024年6月3日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：张悦

指导教师签名：



日期：2024年6月3日

日期：2024年6月3日

碳纤维用接枝PVA上浆剂的制备及其应用性能研究

摘 要

碳纤维作为增强材料已在航空、纺织等领域得到了广泛使用，但其存在的表面活性基团少，脆性强，加工中容易产生毛丝及单丝断裂等情况，会导致碳纤维与树脂间的界面结合不良，影响其复合材料的使用性能。而上浆剂作为二者之间界面层的重要组成部分，是二者之间产生强连接作用的桥梁。因此，研究高性能碳纤维上浆剂，在提升其后续可加工性、增强复合材料性能及扩大我国碳纤维上浆剂的品种等方面具有重大意义。为此，本课题致力于开发出新型碳纤维用上浆剂，并利用其提升碳纤维环氧树脂复合材料（CFERC）的性能，提供新型碳纤维用上浆剂。由此，开展了新型接枝聚乙烯醇（PVA）上浆剂的制备及性能，上浆剂对 CFERC 性能的影响，以及上浆率对 CFERC 性能的影响等方面的研究工作。

首先，为探明对不同品种接枝改性 PVA 上浆剂的性能差异性，以及改性程度对其性能的影响规律，以丙烯酸羟乙酯（HEA）为接枝单体并固定其用量，利用 Fenton's 引发体系对不同品种 PVA（PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599）分别进行接枝共聚反应，制备出接枝率相近的 4 个品种 PVA-*g*-PHEA 样品，对其进行了化学结构表征、浆液及浆膜力学性能等测试分析，并进一步考察了接枝率对这些性能的影响规律。结果表明，在接枝率相近条件下，PVA1799-*g*-PHEA 浆液的表面张力为 44.6mN/m（PVA1799 为 50.1mN/m），浆膜断裂强度为 43.1MPa、断裂伸长率为 149%，好于其他 3 种 PVA-*g*-PHEA 样品，且具有优异的耐屈曲性能。随着接枝率的增加，PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的断裂强度及断裂伸长率逐渐增加，浆液表面张力逐渐降低。综合以上各指标结果，PVA1799-*g*-PHEA 样品接枝率以 7.34%为宜。

其次，为探明不同品种 PVA-*g*-PHEA 上浆剂对 CFERC 性能影响的差异性，是否与它们本身性能间的差异性一致。使用不同品种 PVA-*g*-PHEA 分别对碳纤维（市场购买并已退浆处理）进行表面上浆处理，并与环氧树脂结合制成 CFERC，并以用市场购买的碳纤维所制备 CFERC(原)作对比，探究了不同品种 PVA-*g*-PHEA 上浆剂对复合材料拉伸、弯曲及剪切等机械性能的影响，并进一步探讨了接枝率对这些机械性能的影响规律。研究结果表明，经 PVA-*g*-PHEA 上浆处理并制成的 CFERC 样品拉伸、弯曲及剪切强度均明显高于 CFERC(原)，且使用 PVA1799-*g*-PHEA 后性能提升相对最高，分别提升了 26.6%、25.5%和 37.7%。表明采用 PVA-*g*-PHEA 上浆剂对复合材料性能的提升均好于市场购买碳纤维表面的上浆剂，且 PVA1799-*g*-PHEA 的提升作用相对最强。此外，随着 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率的提高，CFERC(1799)的拉伸、弯曲及剪切等性能逐渐提升；当接枝率为 7.34%时，机械性能相对最好，这与上一部分的研究结果所呈现的规律性是一致的。

最后，在上述研究基础上，为明确 PVA1799-*g*-PHEA 上浆率对 CFERC(1799)性能的影响，制备了 PVA1799-*g*-PHEA（接枝率=7.34%）上浆率分别为 0.5%、1.0%及 1.5%的碳纤维样品，并进一步制备了 3 个 CFERC(1799)样品，考察了上浆率对 CFERC(1799)性能的影响。研究结果发现，CFERC(1799)的拉伸、弯曲及剪切性能，呈现随着上浆率增加而先增大后降低的趋势，且上浆率为 1.0%时，性能表现最好。进一步选取上浆率为 1.0%的碳纤维纱样品同时为经纬纱进行小样织造，并与已退浆碳纤维纱、原碳纤维纱的小样织造进行对比，对它们的织造效果进行了对比分析。发现，PVA1799-*g*-PHEA 上浆碳纤维纱、原碳纤维纱均能顺利织造，但碳纤维纱织造小样表面产生的毛羽要少于原碳纤维纱织造小样，已退浆碳纤维纱无法进行织造。

关键词：PVA，接枝改性，碳纤维，碳纤维环氧树脂复合材料，机械性能

RESEARCH ON THE PREPARATION OF GRAFTED PVA SIZING AGENT FOR CARBON FIBERS AND ITS APPLICATION

ABSTRACT

Carbon fibers as reinforcing materials have been widely used in aerospace, textile, and other fields. However, issues such as few surface-active groups, smoothness, brittleness, and the tendency to produce hairy filaments and monofilament breakage during processing will result in lower interfacial bonding between carbon fiber and resin, influencing the usability of the composite materials. As an important component of the interface layer between carbon fiber and resin, the sizing agent serves as a bridge for a strong connection between the two. Therefore, developing high-performance carbon fiber sizing agents is significant to improve their subsequent processability, enhance composite material performance, and expand the variety of carbon fiber sizing agents in China. For this reason, this thesis is committed to developing a new type of sizing agent for carbon fibers and using it to improve the performance of carbon fiber epoxy resin composite (CFERC), thereby providing a new sizing agent for carbon fibers. As a result, research has been conducted on the preparation and properties of a new grafted polyvinyl alcohol (PVA) sizing agent, the effects of the sizing agent and sizing percentage on the CFERC performances.

Firstly, to explore the performance variability of different varieties of grafted PVA sizing agents and the influence of the modification level on their performances, hydroxyethyl acrylate (HEA) was used as the

grafting monomer with a fixed amount, and the Fenton's initiation system was utilized for the graft copolymerization of different varieties of PVA (PVA1799, PVA1788, PVA0588, PVA0599). Four PVA-*g*-PHEA samples with a similar grafting ratio were prepared. Their films' chemical structure, paste properties, and tensile properties were evaluated, and the influence of the grafting ratio on these performances was further investigated. The results showed that under a similar grafting ratio, the surface tension of PVA1799-*g*-PHEA paste was 44.6mN/m (50.1mN/m for PVA1799 paste). The film's tensile strength and elongation at break of PVA1799-*g*-PHEA were 43.1MPa and 149%, respectively, which was better than that of the other PVA-*g*-PHEA samples, and the PVA1799-*g*-PHEA film possessed excellent bending endurance. With the increase in the grafting ratio, the film strength and elongation of PVA1799-*g*-PHEA gradually increased, whereas the surface tension of its paste gradually decreased. Based on the above indicators, the appropriate grafting ratio of the PVA1799-*g*-PHEA sample should be 7.34%.

Secondly, to investigate the differences in the effects of different varieties of PVA-*g*-PHEA sizing agents on the CFERC properties, and reveal if they are consistent with the differences in the properties of PVA-*g*-PHEA sizing agents. Different varieties of PVA-*g*-PHEA were used to treat the surface of carbon fibers (purchased from the market and desized before utilized) and combined with epoxy resin to produce the CFERC samples. The effects of different varieties of PVA-*g*-PHEA sizing agents on the mechanical properties of composite materials such as tension, bending, and shear properties were compared with the CFERC (original) prepared with the carbon fibers purchased from the market. The influence of the grafting ratio on these mechanical properties was further explored. The research results indicated that the tensile, bending, and shear strengths of CFERC samples were significantly superior to those of the

CFERC (original), and the property improvement was relatively highest after using the PVA1799-*g*-PHEA sample, with increases of 26.6%, 25.5%, and 37.7%, respectively. This indicated that using the PVA-*g*-PHEA sizing agent improved the properties of composite materials better than the sizing agent that existed on the surface of the carbon fibers purchased from the market, and the PVA1799-*g*-PHEA had the strongest improvement. In addition, as the grafting ratio of PVA1799-*g*-PHEA was increased, the tensile, bending, and shear properties of CFERC (1799) were gradually improved. When the grafting ratio was 7.34%, the relatively best mechanical properties were obtained, which was consistent with the regularity presented in the research results of the previous section.

Finally, based on the above studies, to clarify the effect of the sizing percentage of PVA1799-*g*-PHEA on the properties of CFERC (1799), carbon fiber yarns with the sizing percentages of 0.5%, 1.0%, and 1.5% of PVA1799-*g*-PHEA (grafting ratio=7.34%) were prepared. Three CFERC (1799) samples were further prepared to investigate the effect of the sizing percentage on the properties of CFERC (1799). It was found that the tension, bending, and shear properties of CFERC (1799) showed a tendency to increase and then decrease with the increase in the sizing percentage, and the best properties were achieved at a sizing percentage of 1.0%. The carbon fiber yarns with the sizing percentage of 1.0% were further selected as warp and weft yarns for small sample weaving and a comparison of the weaving effect with small sample weaving of original carbon fiber yarns after desizing treatment and original carbon fiber yarns was conducted. It was found that carbon fiber yarns and original carbon fiber yarns could be woven smoothly, and the surface hairs produced by the weaving sample of the former were less than those of the weaving

sample of the latter. However, the desized carbon fiber yarns could not be woven.

ZHANG Yue (Textile Science and Engineering)

Supervised by LI Wei

KEYWORDS: PVA; graft polymerization; carbon fiber; carbon fiber epoxy resin composites; mechanical properties

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	VII
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 概述.....	1
1.2 碳纤维的改性处理.....	1
1.2.1 碳纤维表面处理方法.....	2
1.2.2 碳纤维上浆的意义及作用效果.....	3
1.2.3 碳纤维上浆用水性上浆剂.....	4
1.3 PVA 在提升碳纤维树脂复合材料性能方面的应用	7
1.4 课题研究意义及内容.....	8
1.4.1 课题研究意义.....	8
1.4.2 课题研究内容.....	9
第 2 章 接枝 PVA 浆料的制备及其性能研究	11
2.1 引言	11
2.2 实验部分	11
2.2.1 主要原材料、试剂与仪器.....	11
2.2.2 PVA- <i>g</i> -PHEA 的制备	12
2.2.3 接枝率测定.....	13
2.2.4 化学结构表征与表观形貌观察.....	13
2.2.5 热重分析（TG）	14
2.2.6 浆液性能测试.....	14
2.2.7 浆膜性能测试.....	14
2.3 结果与讨论.....	15
2.3.1 PVA- <i>g</i> -PHEA 表征分析	15
2.3.2 PVA- <i>g</i> -PHEA 性能分析	17

2.3.3 PVA1799- <i>g</i> -PHEA 表征分析	19
2.3.4 PVA1799- <i>g</i> -PHEA 性能分析	22
2.4 本章小结	24
第 3 章 接枝 PVA 浆料对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响	26
3.1 引言	26
3.2 实验部分	26
3.2.1 主要原材料、试剂与仪器	26
3.2.2 CFERC 样品的制备	27
3.2.3 CFERC 性能测试	28
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 碳纤维纵向表观形貌分析	29
3.3.2 复合材料拉伸性能分析	30
3.3.3 弯曲性能分析	32
3.3.4 剪切性能分析	34
3.4 本章小结	36
第 4 章 PVA1799- <i>g</i> -PHEA 浆料接枝率对 CFERC(1799)性能的影响	37
4.1 引言	37
4.2 实验部分	37
4.2.1 主要原材料、试剂与仪器	37
4.2.2 CFERC(1799)样品的制备与接枝率测试	37
4.2.3 CFERC(1799)性能测试	37
4.3 结果与讨论	38
4.3.1 碳纤维纵向表观形貌分析	38
4.3.2 复合材料拉伸性能分析	39
4.3.3 弯曲性能分析	40
4.3.4 剪切性能分析	41
4.3.5 表面润湿性分析	42
4.4 本章小结	44
第 5 章 碳纤维不同上浆率下 CFERC(1799)性能及其织造效果研究	46

5.1 引言	46
5.2 实验部分	46
5.2.1 主要原材料、试剂与仪器	46
5.2.2 样品的制备	46
5.2.3 CFERC(1799)性能测试	46
5.2.4 经纱上浆	47
5.2.5 小样机织造	47
5.2.6 织物参数测定	47
5.3 结果与讨论	47
5.3.1 复合材料拉伸性能分析	47
5.3.2 弯曲性能分析	48
5.3.3 剪切性能分析	49
5.3.4 经纱小样机织造	50
5.4 本章小结	52
第 6 章 结论与展望	53
6.1 主要结论	53
6.2 展望	55
参考文献	56
攻读学位期间发表论文、专利和获奖情况目录	65
致 谢	66

第1章 绪 论

1.1 概述

碳纤维是一种碳含量高于 90%，经石墨晶片沿纤维轴向堆砌而成的特种纤维材料。碳纤维力学性能优良，作为复合材料增强体，赋予碳纤维增强复合材料比传统材料更高的比强度、耐磨性、比模量等优异性能^[1]，受到了广大学者的关注^[2,3]，已被广泛应用于航天航空、化工等领域^[4,5]。近年来，全球对碳纤维的市场需求呈现逐年增加的趋势。目前，全球碳纤维生产主要集中在日本、美国 and 欧洲。我国碳纤维产品的研发主要集中在聚丙烯腈基碳纤维上，随着技术的进步和产业化的稳步推进，我国潜心研发的一些碳纤维产品的性能已达到国外同类产品水平，带动了我国聚丙烯腈基碳纤维行业的快速发展。

众所周知，碳纤维呈现强的脆性和化学惰性，利用其制备碳纤维增强复合材料的过程中会出现很多问题，如：纤维断丝、起毛、纤维与基体黏结力弱等^[6]。此外，碳纤维表面的化学惰性，活性官能团少，与聚合物（如：树脂）之间的润湿性差^[7]，致使二者之间的界面黏附性较差，界面成为复合材料的薄弱环节，导致碳纤维增强复合材料力学性能降低^[8]。因此，在开发碳纤维复合材料过程中，能够改善碳纤维与聚合物间界面黏附行为的手段或方法，受到学者们的广泛关注^[9]。另外，碳纤维丝束或碳纤维纱作为经纱进行织造时，反复的拉伸、弯曲等机械作用，会使碳纤维发生起毛等问题，造成开口不清，从而导致织造无法顺利进行。

针对上述问题，在碳纤维的生产及使用过程中，纤维表面上浆处理技术是有效解决这一问题的重要手段。为获得良好的上浆效果，增强碳纤维与树脂基体间界面作用的同时又保护碳纤维，开发性能优异、高效的上浆剂具有重要意义和商业前景。

1.2 碳纤维的改性处理

碳纤维增强复合材料的性能取决于弱基体与强纤维界面促进二者之间的应力传递。当界面结合较弱时，韧性得到提高；而基体与纤维结合较强时，则可获得较高的刚度和强度。由于碳纤维表面呈非极性且光滑、缺少活性官能团，

使其与环氧树脂基体间界面结合作用弱，复合材料性能差。因此，在碳纤维制造过程中，为了确保其后期与聚合物基体界面结合时更牢固，对碳纤维表面进行处理至关重要^[10]。常见的表面处理方法如等离子处理法、电化学处理法和上浆处理法等^[7]可以赋予碳纤维表面活性，或增加其表面粗糙度，或提高复合材料力学性能。

1.2.1 碳纤维表面处理方法

1.2.1.1 等离子处理法

等离子处理会刻蚀纤维表面，降低其表面平滑度，提高其表面浸润性，从而影响纤维表面的组成和性能。等离子体处理后，碳纤维表面能够增加部分活性含氧基团，可与环氧树脂分子上的官能团结合形成化学键，同时提升碳纤维与树脂间的浸润性，使二者界面处的结合强度得到增强^[11]。Schneider 等人^[12]对碳纤维粗纱进行等离子体处理后，再进行矿物基涂层，来增强碳纤维-混凝土复合材料的力学性能。研究表明，碳纤维粗纱的等离子体处理是促进碳-混凝土复合材料中纤维-基体结合的一种高效的方法。但其缺点为纤维处理不均和高能耗^[13]。

1.2.1.2 电化学处理法

电化学氧化过程使碳纤维表面发生粗糙度增加、引入含氧官能团等显著变化，从而有效改善碳纤维与树脂基体之间的界面结合作用。但电化学氧化处理会使碳纤维的力学性能显著下降^[14]。为了降低该处理方法对碳纤维性能的损失，Tran 等^[15]开发了一种操作简单的用于短碳纤维表面处理的电解设计方法。基于扫描电镜和单纤维拉伸等试验，明确了该电化学处理方法不会造成表面损伤或机械性能的损失。

这两种方法虽能有效调控碳纤维表面形貌及元素组成，但其表面体系稳定性较差，尤其是碳纤维表面能的增加，导致表面易吸附空气中杂质而受到污染。因此，这两种方法处理后均需尽快进行上浆，形成保护层。

1.2.1.3 上浆处理法

当前，碳纤维生产中均需使用上浆剂进行上浆处理，是确保其后续作为复合材料增强体等使用时具有良好性能的重要处理手段。碳纤维增强聚合物复合材料制备过程中使用的树脂多为环氧树脂^[16]。为了开发出适用于不同树脂基体

的上浆剂，并同时改善碳纤维表面的润湿性，学者们开展了大量的研究^[17,18]。此外，采用上浆剂中添加改性碳纳米材料、电泳沉积与上浆工艺相结合、冷冻干燥与上浆相结合等方法，可提升碳纤维环氧树脂复合材料的性能。改性碳纳米材料可增强碳纤维上浆剂稳定性、改善碳纤维表面特性，以及提升碳纤维复合材料的界面性能^[19,20]。Li 等^[21]制备还原氧化石墨烯，并将其分散到乳液型上浆剂中，成功制备出分散性和稳定性均良好的石墨烯改性碳纤维上浆剂，并使用它改善了碳纤维与树脂基体之间的界面性能。在电泳沉积与上浆工艺相结合方面，Zhang 等^[22]在酸处理的碳纳米管/N,N-二甲基甲酰胺悬浮液中使用环状电极进行电泳沉积处理，将碳纳米管沉积在碳纤维表面，再进行上浆工艺处理，使碳纤维增强热塑性复合材料的界面剪切强度提高了 35.6%。Wu 等^[23]利用冷冻干燥技术将镀银碳纳米管沉积在碳纤维表面，然后结合上浆工艺将镀银碳纳米管紧固的黏附在碳纤维的表面（见图 1-1），明显增强了碳纤维增强环氧树脂基复合材料的机械性能。

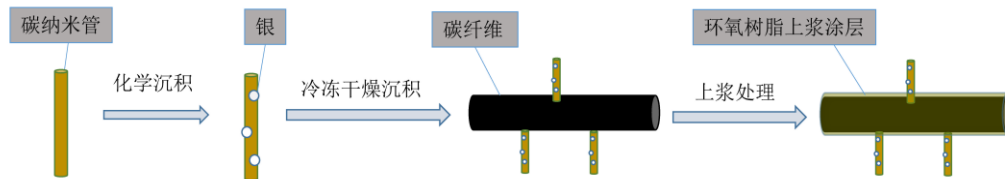


图 1-1 碳纤维改性工艺示意图

Figure 1-1 Schematic diagram of the carbon fiber modification process

1.2.2 碳纤维上浆的意义及作用效果

虽然碳纤维作为增强材料已在航空、纺织等领域得到了广泛使用^[24]。但其存在的表面活性基团少，光滑，脆性强，加工中容易产生毛丝及单丝断裂等情况，会严重影响碳纤维与树脂基体间的润湿性，导致复合材料的界面结合不良。因此，提升二者间润湿性对改善二者间的界面结合强度很重要^[25]。此外，碳纤维能够导电，产生的毛丝，飘入设备存在仪器短路等安全隐患。为避免这些问题，碳纤维生产工艺中（见图 1-2）均存在对碳纤维表面无损伤的上浆处理工序，是碳纤维成品前的最后一道工艺处理。利用上浆剂对碳纤维进行上浆，在碳纤维表面形成一层聚合物膜，可以保护脆性的碳纤维在运输或使用过程中不受损伤，借助黏合性保证丝束完整性等^[26,27]。同时对碳纤维表面处理后形成的活性表面起到保护作用。这就要求上浆剂要具有高的表面活性，呈现低的表

面张力，才能实现自身在碳纤维表面的良好润湿和铺展，进而在碳纤维表面形成连续的保护膜，同时借助黏合性能将纤维相互黏接起来。

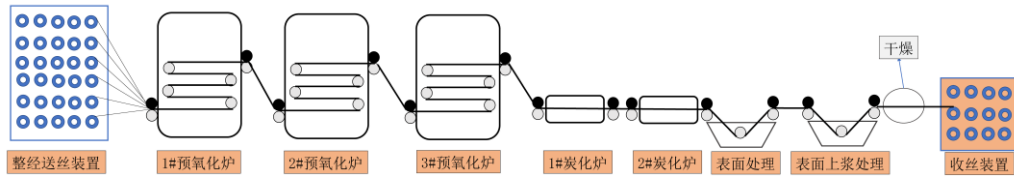


图 1-2 碳纤维生产工艺流程图

Figure 1-2 The production process of carbon fiber

上浆剂是碳纤维与树脂基体界面层的重要组成部分，是碳纤维与基体树脂间产生强连接作用的桥梁。界面层将外力载荷传递给承受外力主体的碳纤维，从而增强复合材料的层间剪切强度等性能。碳纤维上浆的主要作用效果具体见表 1-1。另外，上浆剂是碳纤维研究领域公认的技术制高点^[28]，国内碳纤维上浆剂仍多为进口，严重阻碍了我国碳纤维行业的发展。因此，研究高性能的碳纤维上浆剂，在提升碳纤维成品质量，保证其后续具有良好的可加工性，增强复合材料性能，以及提高我国碳纤维上浆剂的质量与扩大其品种等方面具有重大意义。

1.2.3 碳纤维上浆用水性上浆剂

用上浆剂对碳纤维进行上浆展示出了上述多种重要作用效果，因此，对上浆工序中的最主要材料：上浆剂，进行研究非常关键。经过多年的研究，逐渐形成了溶液型、乳液型与水性上浆剂 3 种类型的碳纤维上浆剂。溶液型上浆剂制备最简单，但需使用大量的有机溶剂（如：丙酮），价格高且易挥发。易挥发会造成上浆过程中上浆率的波动，以及损害操作工人的健康；大量有机溶剂的使用对环境也会造成很大的负担。乳液型上浆剂是由树脂在乳化剂的帮助下分散在水中形成的，多为水包油型乳液，不使用有机溶剂，避免使用有机溶剂产生的系列问题，但存在稳定性差、易破乳缺点。目前，这两类碳纤维上浆剂，正逐渐被具有稳定性优良、污染小等优点的乳液型和水溶型水性上浆剂所取代，成为一个重要的研究趋势，开展的研究主要体现在：水性环氧树脂上浆剂、改性水性聚丙烯酸酯上浆剂等对碳纤维增强树脂复合材料性能的影响方面。

表 1-1 碳纤维上浆剂的主要作用效果

Table 1-1 The main effects of carbon fiber sizing agents

序号	作用效果	详细内容	文献来源
1	集束作用	借助自身的黏附性将碳纤维丝束进行集束，增加可加工性	[4]
2	保护作用	在碳纤维表面形成保护性膜，一方面，减少碳纤维生产收丝、运输等过程中，避免碳纤维束织造过程中的摩擦损伤以提高可织性；另一方面，可以有效降低碳纤维表面活性因外界环境作用而发生的大幅度降低问题	[6,27]
3	桥接作用	作为碳纤维与树脂基体界面层的重要组成部分，借助上浆赋予碳纤维表面含氧活性官能团，可与碳纤维及树脂分子上的活性官能团形成化学键，从而改善复合材料的界面性能	[11]
4	补强作用	上浆后可以一定程度克服碳纤维表面缺陷问题，使其强度有所增加	[6]
5	增加柔韧性和耐磨性，降低断丝与起毛	上浆形成的浆膜可以降低碳纤维的脆性，提升其柔韧性；浆膜作为摩擦作用的主要承受者，提高了碳纤维的耐磨性，大幅度降低织造过程中断丝与起毛	[29]

1.2.3.1 水性环氧树脂上浆剂

为提高树脂基体对碳纤维的润湿性及二者间的黏着力，改善碳纤维与树脂基体间的相容性，提升碳纤维树脂基复合材料的性能，通常采用有机溶剂型环氧树脂上浆剂对碳纤维进行上浆。随着人们环保意识的增强，溶剂型环氧树脂上浆剂的使用逐渐被减少，而具有无毒、环境污染小、生产成本低等优点的水性环氧树脂上浆剂的研究^[6]，逐渐成为重要研究方向。

李超^[6]利用二乙醇胺对环氧树脂进行亲水化学改性制备了水性环氧树脂上浆剂，其具有乳液粒径小、分布范围窄，在碳纤维表面成膜性能优良等特点；以水作为介质，具有环境污染小，经济成本低优点；显著提高了碳纤维的耐磨

性，减少了毛丝量，使碳纤维与树脂基质间的界面剪切强度提高了 30%左右。随着环保意识的加强，二乙醇胺这类具有毒性的试剂不再适合用于制备上浆剂使用，利用聚乙二醇接枝制备环境友好型水性环氧树脂上浆剂受到了重视。杨昆明^[29]利用接枝改性技术将羧基化的聚乙二醇接入到环氧树脂分子上，制备了碳纤维用水性环氧树脂上浆剂。使用这种上浆剂使碳纤维表面含氧活性官能团由 29.0%增加至 42.4%，复合材料的层间剪切强度提升了 22.1%。开发出了一种经济实用、性能良好的新型水性环氧树脂上浆剂。

1.2.3.2 改性水性聚酯上浆剂

改性水性聚酯，作为一种低成本聚酯，因其乳液成膜性好、环保、机械性能好等特点^[30-32]，在碳纤维上浆中已得到部分应用。

为解决碳纤维与环氧树脂基体间黏结力差的问题，Yuan 等^[3]对聚丙烯酸酯进行改性，并将改性水性聚丙烯酸酯乳液作为上浆剂，发现与未上浆的碳纤维相比，上浆后碳纤维表面的润湿性得到改善，有利于提升碳纤维与环氧树脂间的黏结力。为提升碳纤维乙烯基酯树脂复合材料的性能，Liu 等^[33]制备了改性水性聚乙烯基树脂乳液上浆剂。研究发现，这种上浆剂与乙烯基酯树脂具有很好的相容性，使碳纤维乙烯基酯树脂复合材料的层间剪切强度，与未上浆的复合材料相比，提升了 20.7%。

改性水性聚酯上浆剂作为改善碳纤维表面特性及碳纤维增强复合材料界面结合性能的上浆剂，开展的研究还较少，今后研究中可利用化学改性方法，针对碳纤维表面特性及具体树脂种类，结合“相似相容”原理，并考虑上浆剂的润湿性，选用不同改性试剂开展系列化研究。

1.2.3.3 水性聚氨酯上浆剂

聚氨酯具有耐磨性好、拉伸性能强等优点，以乳液、树脂等形式广泛使用于纺织等应用领域中^[34]。对其进行变性处理制得水性聚氨酯，将其作为碳纤维上浆剂来使用，以提升碳纤维增强树脂复合材料的性能，已得到学者们的重视。

为提升碳纤维环氧树脂基复合材料的界面剪切强度，毛丽贺等^[28]使用硅烷偶联剂对水性聚氨酯进行改性，制备出碳纤维用改性聚氨酯上浆剂。研究表

明, 该上浆剂能对提升碳纤维与树脂基体间的润湿性产生积极作用, 进而增强复合材料的界面剪切强度。

为提高碳纤维氰酸酯树脂基复合材料的性能, 杨洁等^[16]自制环氧改性水性聚氨酯上浆剂, 并对碳纤维进行上浆处理。发现上浆处理后的碳纤维表面 O/C 值提升了 39.1%, 表面活性官能团含量增多了 15.0%, 碳纤维氰酸酯树脂基复合材料的单丝界面剪切强度和层间剪切强度得到了明显提升。

在利用水性聚氨酯上浆剂提升碳纤维聚酰胺 6 复合材料性能方面, Fang 等^[35]利用酸碱中和方式对合成的超支化聚氨酯进行处理, 制得不同浓度的水性聚氨酯上浆剂。该上浆剂可使碳纤维聚酰胺 6 复合材料的界面黏合作用得到改善, 含固量为 0.5% 的上浆剂对复合材料的力学性能提升效果最好, 抗弯强度提高了 26.4%; 方岚清^[36]合成非异氰酸酯聚氨酯并对其酸碱中和处理后制得水性聚氨酯上浆剂。研究发现, 该上浆剂显著提升了碳纤维聚酰胺 6 复合材料的弯曲强度和拉伸强度。

1.3 PVA 在提升碳纤维树脂复合材料性能方面的应用

聚乙烯醇 (PVA) 作为一种无毒、对人体无害, 具有良好生物相容性的有机聚合物, 作为纺织上浆剂已得到广泛应用, 因其优异的力学性能和良好的水溶性, 在碳纤维树脂复合材料的性能提升方面也起到了重要作用。Phong 等^[37]研究了纳米聚乙烯醇纤维对碳纤维环氧复合材料力学性能的改善, 验证了静电纺 PVA 纳米纤维适用于环氧基碳纤维复合材料。实验采用静电纺丝技术制备了纳米聚乙烯醇纤维 (nPVA)。并对含有 nPVA 的 CF/EP 复合材料进行了力学性能表征。结果表明, 添加 nPVA 可使材料的抗拉强度和扩展层间断裂韧性显著提高。改性复合材料的寿命比未改性复合材料延长 10-30 倍。基于上述研究, Tanoglu 等^[38]研究了静电纺 PVA 纳米纤维对单向碳纤维环氧复合材料性能的影响。采用静电纺丝法将 PVA 纳米纤维直接沉积在碳织物上, 与参考样品相比, 添加了 PVA 纳米纤维的层压板抗拉强度、抗压强度 (横向)、弯曲模量和弯曲强度分别提高了 12%、35%、21% 和 16%, 有效提高了复合材料的力学性能。此外, Feng 等^[39]研究探讨了 PVA 和聚乙二醇 (PEG) 两种有机聚合物化合物对碳纤维布 (CFC) 性能的影响, 特别是浸渍在 CFC 表面的 PVA/PEG 复合涂层。采用化学交联法制备了 PVA/PEG/CFC 复合材料, 与原 CFC 相比, 复合材料的摩

擦系数和磨损形貌均有所降低，摩擦系数变化趋势稳定。PVA/PEG 的加入提高了复合材料的表面润滑性能，降低了平均摩擦系数。

由上可知，现有研究仅涉及添加或涂层的方式将 PVA 与碳纤维结合，对于利用 PVA 作为上浆剂对碳纤维进行上浆从而改善与树脂基体的界面结合方面，还鲜有研究。

1.4 课题研究意义及内容

1.4.1 课题研究意义

上浆剂是碳纤维与树脂基体界面层的重要组成部分，是碳纤维与基体树脂间产生强连接作用的桥梁。研究高性能的碳纤维上浆剂，在提升碳纤维成品质量、保证其后续具有良好的可加工性、增强复合材料性能、提高我国碳纤维上浆剂的质量与扩大其品种等方面具有重大意义。PVA作为一种多羟基的有机水性上浆剂，具有很强的黏合力、耐磨性及力学性能；具有良好的水溶性，易溶于水，制浆及上浆使用方便。但PVA也存在高温易结皮等问题，结皮容易黏附在纤维或纱表面，对上浆效果产生负面作用。环氧树脂为应用最广泛、最普遍的树脂材料。PVA分子上官能团与环氧树脂上官能团可产生氢键等作用，提升碳纤维与环氧树脂间的结合作用。由前面内容可知，目前使用PVA来提升碳纤维树脂复合材料性能的研究还很少见，仅有采用PVA与其他物质混合提升复合材料性能的研究。众所周知，接枝改性是改变聚合物分子结构，提升其性能的重要手段，可使接枝后聚合物兼具接枝聚合支链及聚合物的优点，从而赋予聚合物优异的性能。因此，为进一步发挥PVA材料的优越性，改善PVA与基体树脂的相互作用，本论文选择接枝改性这一技术手段，来对PVA进行改性，探讨其作为上浆剂对改善碳纤维与树脂基体间的界面性能及碳纤维纱织造性能的影响，阐明碳纤维用接枝改性PVA上浆剂对碳纤维环氧树脂基复合材料性能的影响，并与市场上已经应用的碳纤维上浆剂进行对比，期望能赋予复合材料更高的性能提升，为改善碳纤维与环氧树脂基体界面性能提供一种新的手段，为其他树脂基碳纤维复合材料性能的提升提供借鉴，并有效解决因碳纤维纱进行纺织织造难以顺利进行，而严重降低碳纤维织物产品质量的问题。

1.4.2 课题研究内容

本课题旨在依据分子结构决定性能的关系，围绕上浆剂对碳纤维表面的润湿和铺展作用，上浆剂的成膜性能，以及上浆剂对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响等开展系统化研究，研发出性能优异的碳纤维纱或丝束用新型改性PVA上浆剂。课题采用Fenton's引发体系对PVA进行接枝改性来制备PVA接枝共聚物浆料，采用傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）、X射线衍射仪（XRD）对其进行结构表征，使用显微镜进行形貌观察，采用热重分析法（TG）进行热稳定性分析，并作为上浆剂对碳纤维丝束进行上浆处理，开展上浆剂对碳纤维与树脂间界面作用、碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响，以及碳纤维纱织造作用等方面的详细研究。主要研究内容如下：

1.4.2.1 不同品种接枝 PVA 上浆剂的制备与性能研究

利用Fenton's氧化还原体系对不同品种PVA分别进行接枝共聚反应，制备出接枝率相近的不同品种改性PVA样品，并计算其接枝率等参数。使用FTIR对其进行结构分析，验证接枝改性的成功；借助光学显微镜对其进行表面形貌表征；对其表面张力、PVA浆膜的断裂强度、断裂伸长率等进行测试分析，优选出性能优异的接枝改性PVA品种。开展接枝率对其性能的影响规律，推荐合适的接枝率。

1.4.2.2 接枝 PVA 上浆剂对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响

在1.4.2.1阐明接枝改性PVA浆料本身性能的基础上，用不同品种接枝改性PVA上浆剂分别对碳纤维进行上浆，进一步与环氧树脂结合，制备一系列碳纤维环氧树脂复合材料。借助电子万能试验机、扫描电子显微镜（SEM）、光学显微镜等对复合材料的机械性能、损伤形式进行测试评价，并与所购买国产碳纤维所制备的复合材料性能进行对比，阐明不同品种接枝改性PVA上浆剂对复合材料性能影响的差异性，是否与它们本身性能间的差异性一致。进一步考察不同接枝率的接枝改性PVA对复合材料性能的影响规律，优选出接枝PVA浆料的最佳接枝率。

1.4.2.3 上浆率对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响及碳纤维织造效果研究

在1.4.2.2最佳接枝率条件下，研究接枝PVA浆料的上浆率对碳纤维环氧树脂复合材料机械性能的影响，分析不同复合材料样品间的性能差异性，以此确

定碳纤维用接枝改性PVA上浆剂的最佳上浆率。并使用最佳上浆率下的碳纤维浆纱，进行纺织织造，期望碳纤维纱上浆后能够顺利织造，解决现有碳纤维纱在织造过程中存在易起毛、易黏连、易断头等问题。

第 2 章 接枝 PVA 浆料的制备及其性能研究

2.1 引言

PVA 分子拥有多个重复单元，每个都存在一个羟基，极性強、易形成氢键^[41,42]。PVA 良好的水溶性^[43,44]、渗透性^[45]及表现出的优异化学和物理性能，使其在纺织、涂料等领域均具有一定的吸引力^[46,47]；它作为浆料使用，对纤维具有较好的黏附性。PVA 浆膜强度高、耐磨性好，与其他种类的浆料也具有较好的相容性^[48]，是一种适应性很广泛的纺织浆料^[49]。

然而，PVA 作为纺织浆料使用，存在易结皮等问题，使其在上浆应用中受到一定限制，带来了许多操作上的困难。PVA 的成膜性、水溶性及其对纤维的黏附力^[50]会随着 PVA 聚合度与醇解度的不同而存在较大差异，进而对浆纱质量造成影响，也引起许多浆纱工作者的注意^[49]。一些学者对 PVA 开展了变性研究，且已研制出不少变性产品^[51-53]。但是，他们仅仅针对某一品种 PVA 的变性开展了研究^[54,55]，对于不同品种 PVA 接枝后性能方面的差异研究仍较为少见。因此，在保持 PVA 原有物理化学性能的前提下，通过与单体进行接枝聚合反应，调整其分子结构，研究不同品种接枝 PVA 浆料的性能差异，显得尤为重要。

为此，本章以丙烯酸羟乙酯（HEA）为接枝单体，并固定其用量，以 Fe^{2+} - H_2O_2 为引发体系，对常用的 4 种 PVA（PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599）进行干法接枝，制备出 4 种接枝率相近的 PVA 接枝聚丙烯酸羟乙酯（PVA-*g*-PHEA）样品，对其化学结构进行表征，并对其浆液表面张力与浆膜力学性能进行分析评价，以优选出性能相对最好的接枝 PVA 品种，进而研究接枝率对其浆液表面张力及浆膜力学性能等性能的影响规律，为后续研究奠定基础，并为经纱上浆等应用领域合理使用接枝 PVA 浆料提供参考依据。

2.2 实验部分

2.2.1 主要原材料、试剂与仪器

（1）主要原材料

PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599，挥发分分别为：5.37%、4.27%、1.59%及 4.13%，内蒙古双欣环保材料股份有限公司生产。

(2) 主要试剂与仪器

本章所用到的主要实验试剂见表 2-1，主要实验仪器见表 2-2。

表 2-1 主要实验试剂
Table 2-1 The main chemical reagents

试剂名称	规格	生产厂家
HEA	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
过氧化氢	分析纯	飞净生物科技有限公司
硫酸亚铁铵	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司

表 2-2 主要实验仪器
Table 2-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
高清 CCD 测量显微镜	GP-300C	昆山高品精密仪器有限公司
X 射线衍射仪	D8	德国 Bruker
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS20	美国 Thermo Scientific
热重分析仪	209 F3	德国 Netzsch
电子天平	YP20002	上海越平科学仪器有限公司
多功能电子织物强力机	YG026D	宁波纺织仪器厂
表面张力仪	A60/A80	美国科诺工业有限公司
数字式织物厚度仪	YG1411A	宁波纺织仪器厂
电热恒温鼓风干燥机	DHG-9101.2	上海三发科学仪器有限公司
浆膜耐屈曲测试仪	YG731C	常州德普纺织科技有限公司

2.2.2 PVA-g-PHEA 的制备

在固定 HEA 用量的前提下，采用 Fe^{2+} - H_2O_2 氧化还原体系对上述 4 种 PVA 进行接枝改性处理，来制备 4 种 PVA-g-PHEA 样品，反应方程见图 2-1，具体制备方法如下：

称取经打粉机充分打碎并使用研钵进一步充分研磨的 PVA 样品（120g，干重）于器皿中，将配制好的浓度为 0.5%（质量分数）的硫酸亚铁铵溶液 28g、浓度为 1.0%（质量分数）的过氧化氢水溶液 30g 以及接枝单体 HEA（10g）分

别移入喷雾瓶中，在搅拌的同时均匀的喷洒于 PVA 样品上。喷洒过程中，首先将上述引发剂用量的 2/3 以及全部 HEA 同时均匀喷洒，之后继续喷洒剩余的 1/3 引发剂并持续保持搅拌，喷洒在 30-40min 内完成。喷洒结束后，在 40℃ 下持续反应 3.5h，并保证每半小时将产物进行一次翻动。反应结束后用无水乙醇重新分散，反复抽滤-洗涤产物 3 次后，放入 45℃ 的烘箱中干燥，随后粉碎并过样品筛，得到 PVA-*g*-PHEA 样品。

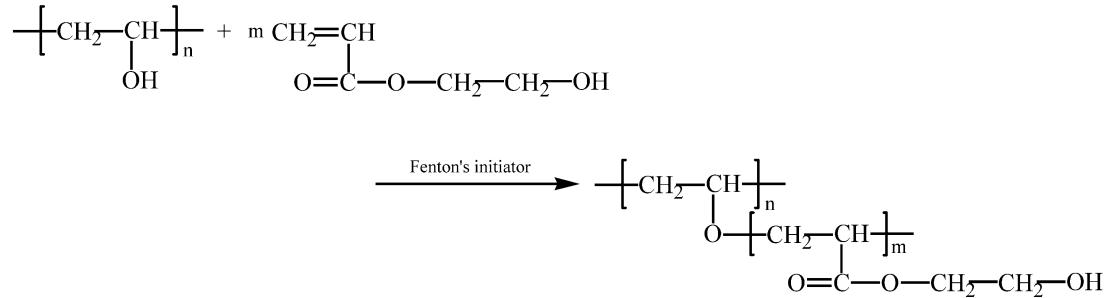


图 2-1 PVA-*g*-PHEA 的合成反应方程

Figure 2-1 Reaction equation for the synthesis of PVA-*g*-PHEA

2.2.3 接枝率测定

通过称重法^[53]测定接枝产物 PVA-*g*-PHEA 中 PHEA 的质量来确定 HEA 的接枝率 (R_g , %), 并按下列公式进行计算:

$$R_g = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中: M_1 —接枝产物 PVA-*g*-PHEA 的质量, g;

M_2 —反应体系中原始 PVA 的质量, g。

2.2.4 化学结构表征与表观形貌观察

利用 KBr 压片法^[56]对 PVA 和 PVA-*g*-PHEA 样品进行红外光谱测试。将样品于测试前充分烘干，然后与一定量的溴化钾混合均匀后进行压片处理。测试使用美国赛默飞 Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪进行扫描分析，波长扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。

采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对 PVA 和 PVA-*g*-PHEA 样品进行 XRD 分析。测试采用铜靶，扫描角度范围 10~60°，扫描速度 10°/min，并按下列公式计算样品的结晶度^[57]。

$$\text{结晶度} = \frac{\text{衍射图中结晶区面积}}{\text{衍射图总面积}} \times 100\% \quad (2-2)$$

采用 GP-300C 型高清 CCD 测量显微镜对 PVA、PVA-*g*-PHEA 颗粒的表观形貌进行观察。

2.2.5 热重分析 (TG)

采用德国 Netzsch 209 F3 型热重分析仪对 PVA1799 及 PVA1799-*g*-PHEA 样品进行 TG 分析, 来反映样品的热稳定性。测试条件: 氮气气氛, 温度范围为 25~800℃, 升温速率为 10℃/min。

2.2.6 浆液性能测试

表面张力测试方法参见文献^[58], 具体实验步骤如下: 称取质量为 1g 的 PVA 样品 (干重), 加入一定量蒸馏水配制成质量分数为 1% 的分散液, 移至提前放置在水浴锅中的 500mL 四口烧瓶中, 在 120r/min 的转速下, 搅拌并加热升温至 95℃, 保温一定时间后, 取出烧瓶中的浆液冷却至室温, 使用 A60/A80 全自动表面/界面张力仪对其表面张力进行测试。每种浆液测试 3 次, 取其平均值。

2.2.7 浆膜性能测试

(1) 浆膜制备^[60]:

分别称取质量为 24g (干重) 的 PVA 和 PVA-*g*-PHEA 样品, 分散于一定量蒸馏水中配制成质量分数为 6% 的分散液, 并转移至已提前固定好的三口烧瓶中。设定转速为 120r/min, 持续搅拌升温至 95℃ 并保温一定时间后, 将 PVA 与 PVA-*g*-PHEA 浆液移入 500mL 烧杯中。待冷却至 75℃ 后, 将其均匀倒在已经铺好聚酯膜并夹有聚酯框的玻璃板上, 等待自然晾干。待浆液干燥变成浆膜后, 使用铝合金模具将浆膜切割成所需条状试样, 置于 65% 和 20℃ 恒温恒湿环境中下平衡 24h 后, 进行下面的测试。

(2) 厚度测试^[61]:

在厚度仪上测试条状试样的厚度 (200mm×10mm), 每种样品测试数据 30 个, 厚度值精确至 0.001mm, 去除异常数据后求取平均值。

(3) 力学性能测试^[62]:

将平衡后的条状试样 (200mm×10mm) 放置于电子织物强力仪上, 并设定

夹距为 100mm，夹头拉伸速度为 50mm/min，测试 PVA 浆膜的断裂强力和断裂伸长率。每组样品测试 20 次，计算除去异常数据后的平均值^[37]。按下列公式对浆膜断裂强度进行计算。

$$Q = \frac{P}{K \times D} \quad (2-3)$$

式中：Q—浆膜断裂强度，MPa；

P—浆膜平均断裂强力，N；

K—浆膜宽度，mm；

D—浆膜平均厚度，mm。

(4) 耐屈曲性测试^[63]：

通常情况下，上浆剂所成膜要具有良好的柔韧性，可通过膜的耐屈曲性来进行评价。将已平衡的条状试样（100mm×5mm）上端固定，下端挂 5.0g 砝码，在 YG731C 浆膜耐屈曲测试仪上进行测试，记录膜断裂时的耐屈曲次数，每种样品测试 15 次，计算除去异常数据后的平均值。

(5) 水溶性测试：

浆膜的水溶性好坏可以评判浆料从被上浆材料上退除难易的程度。这对于碳纤维树脂复合材料中碳纤维的回收具有一定的有益价值。故需对 PVA 样品浆膜进行水溶性测试，测试结果以水溶时间（s）为指标。具体操作步骤如下^[57]：首先，将浆膜试样（100mm×20mm）中部进行标记处理，然后，将质量为 1.0g 的重物悬挂在其下端，垂直放入 80℃ 水中，使水面与标记线重合，浆膜的水溶时间即为其在水中溶胀断掉的时间，重复上述实验 10 次，除去异常数据后求其平均值，并计算变异系数。

2.3 结果与讨论

2.3.1 PVA-g-PHEA 表征分析

2.3.1.1 化学结构分析

以 PVA0588 为例，图 2-2 为接枝前后 PVA0588 样品的红外光谱图。可见，与 PVA0588 红外光谱曲线相比，在 PVA0588-g-PHEA 光谱曲线 1730cm⁻¹ 处的峰强度明显加强，该处为酯羰基的特征吸收峰^[64-66]；另外，3300cm⁻¹ 处所呈现的

羟基特征吸收峰^[62]也明显增强，从而证实了 PVA0588 分子链上成功接入了 PHEA 接枝支链。

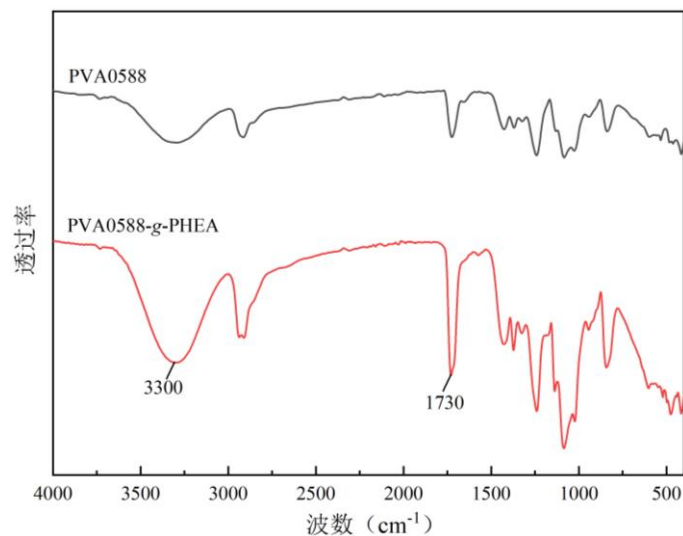


图2-2 PVA0588和PVA0588-*g*-PHEA颗粒的红外光谱图

Figure 2-2 FTIR spectra of PVA0588 and PVA0588-*g*-PHEA granules

2.3.1.2 XRD 分析

选择接枝前后的 PVA0588 样品进行 XRD 分析，评价接枝改性对 PVA0588 结晶结构的影响。图 2-3 为接枝前后的 PVA0588 样品颗粒的 XRD 图。可以看出，PVA0588-*g*-PHEA 的 XRD 曲线与 PVA0588 基本相同，均在衍射角为 19.4° 和 40.5° 处出现了明显的特征衍射峰，但峰值略有减小。经计算，PVA0588 结晶度为 24.3%，PVA0588-*g*-PHEA 样品结晶度为 22.2%，表明 PHEA 的接入能有效减少 PVA0588 的结晶结构，降低其结晶度。

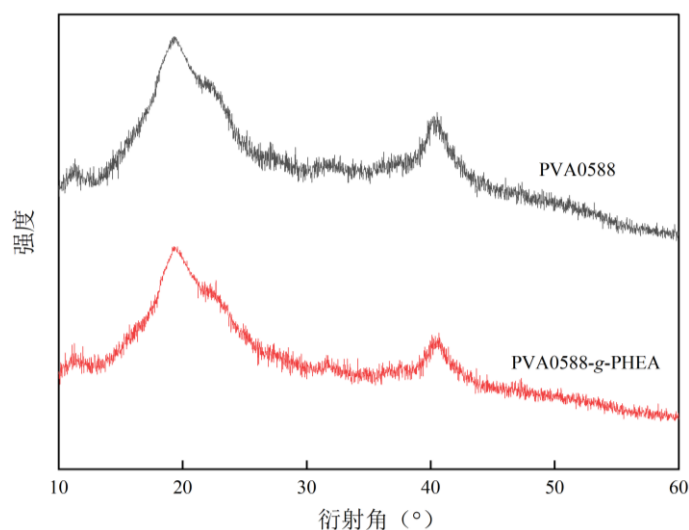


图2-3 PVA0588和PVA0588-*g*-PHEA颗粒的XRD图

Figure 2-3 XRD images of PVA0588 and PVA0588-*g*-PHEA granules

2.3.1.3 表观形貌与接枝率分析

图 2-4 示出了 PVA 及 PVA-*g*-PHEA 颗粒的显微镜图片。由图可见，接枝前 PVA 颗粒呈表面光滑，大小各异的表观形貌（图 2-4a）；接枝后的 PVA-*g*-PHEA 仍保持颗粒态和大小各异的形貌特征（图 2-4b）。

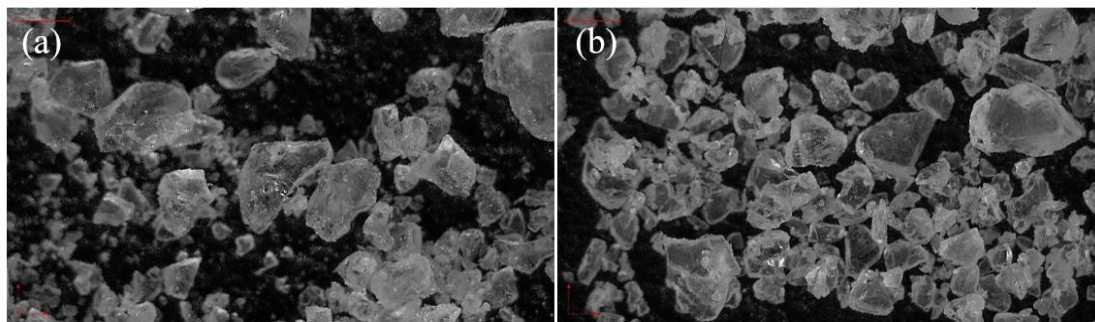


图 2-4 PVA(a)和 PVA-*g*-PHEA(b)颗粒样品的显微镜照片

Figure 2-4 Microscope images of granular PVA(a) and PVA-*g*-PHEA(b) samples

本章中固定接枝单体 HEA 用量为 10g，采用 Fe^{2+} - H_2O_2 引发体系，分别对 PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599 4 种 PVA 进行接枝改性处理，所对应的接枝率如图 2-5 所示。可见，4 种 PVA 接枝后的接枝率接近，分别为 6.74%、6.67%、8.11%和 8.00%。

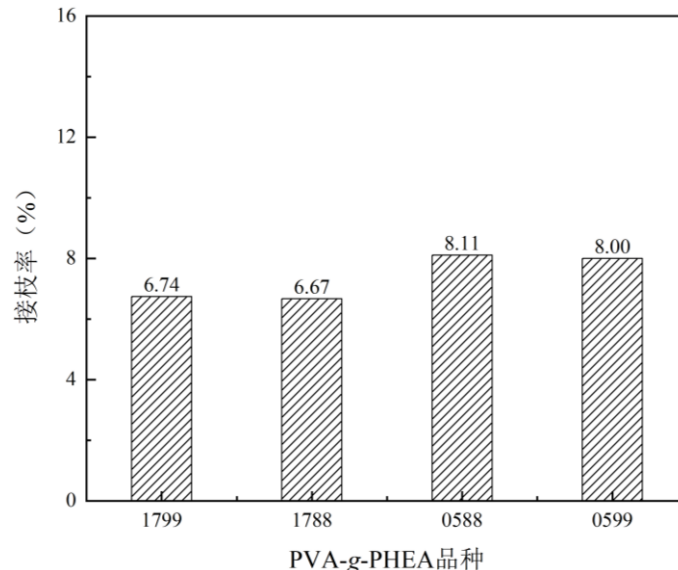


图 2-5 PVA-*g*-PHEA 样品的接枝率

Figure 2-5 Grafting ratios of PVA-*g*-PHEA samples

2.3.2 PVA-*g*-PHEA 性能分析

2.3.2.1 浆液的表面张力

图 2-6 为接枝改性对 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆液表面张力的影响。可以看出，4 种 PVA-*g*-PHEA 浆液均具有较低的表面张力，且含有酯基的部分醇解型 PVA

(1788、0588) 接枝样品, 表面张力较完全醇解型 PVA (1799、0599) 接枝样品低。通常情况下, 表面张力对黏合剂在固体材料表面的润湿和铺展发挥着重要作用^[67], 较低的表面张力有利于改善黏合效果。这对 PVA 接枝样品作为上浆剂应用于碳纤维上浆是有利的。

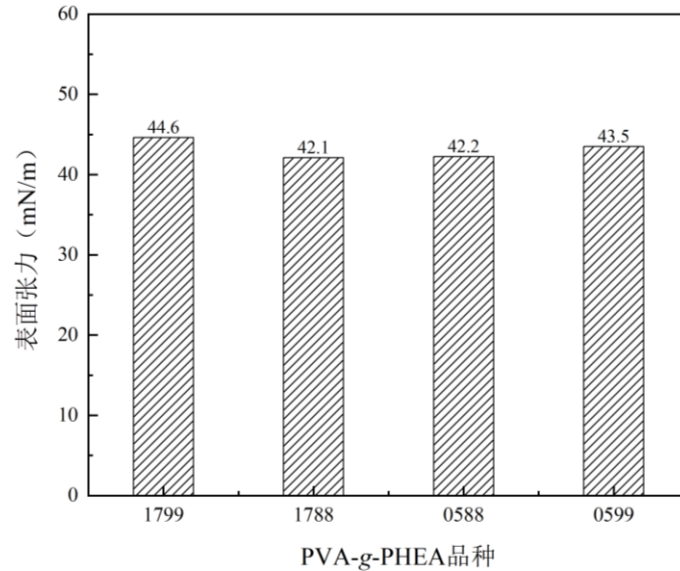


图 2-6 接枝改性对 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆液表面张力的影响

Figure 2-6 Influence of graft polymerization on the surface tension of four PVA-*g*-PHEA pastes

2.3.2.2 浆膜力学性能分析

图 2-7 为接枝改性对 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜断裂强度 (图 2-7a)、断裂伸长率 (图 2-7b) 的影响。由图可见, PVA1799-*g*-PHEA 膜的断裂强度达到 43.1MPa, 相对聚合度低的 PVA0599-*g*-PHEA 提升了 65.1%, 醇解度低的 PVA1788-*g*-PHEA 提升了 51.8%, 相对 PVA0588-*g*-PHEA 提升了 55.6%; 断裂伸长率达到了 149%, 较后三者分别提高了 26.3%、3.47%和 22.1%。结果表明, PVA1799-*g*-PHEA 膜的断裂强度与断裂伸长率明显优于其余 3 种 PVA-*g*-PHEA 膜, 具有更好的延展性。

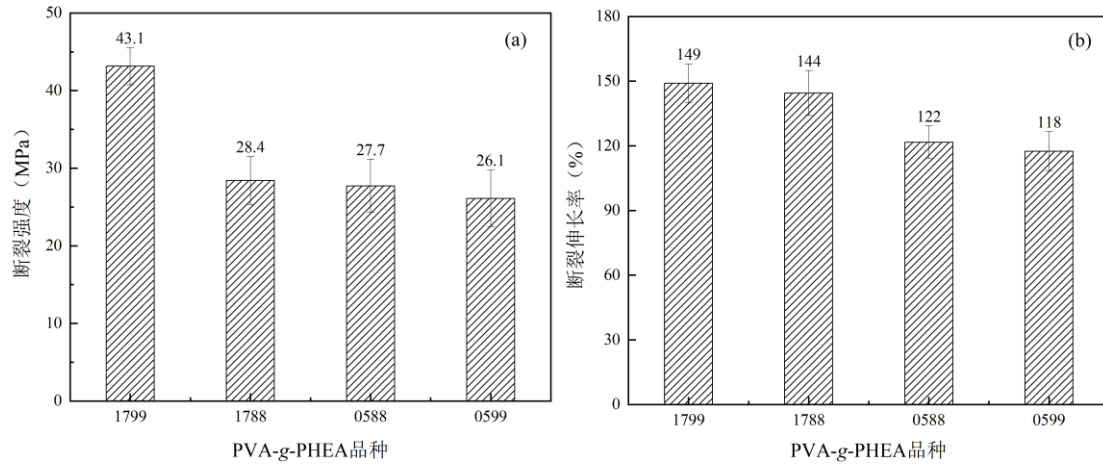


图 2-7 接枝改性对 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜断裂强度(a)和断裂伸长率(b)的影响
Figure 2-7 Influence of graft polymerization on the tensile strength(a) and breaking elongation(b) of four PVA-*g*-PHEA films

PVA 分子主链规整，分子间容易缔合形成氢键，从而形成强韧的薄膜，展示优异的耐屈曲性能^[68,69]。表 2-3 呈现了 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜的耐屈曲性结果。由表可知，4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜均呈现出很高的耐屈曲性，表现为耐屈曲次数均高于 20000 次，这些表明 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜均具有优异的柔韧性。

表 2-3 接枝改性对 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆膜耐屈曲性的影响
Table 2-3 Influence of graft polymerization on the bending endurance of four PVA-*g*-PHEA films

PVA- <i>g</i> -PHEA 品种	接枝率 (%)	耐屈曲性 (次)
PVA1799- <i>g</i> -PHEA	6.74	>20000
PVA1788- <i>g</i> -PHEA	8.11	>20000
PVA0588- <i>g</i> -PHEA	8.00	>20000
PVA0599- <i>g</i> -PHEA	6.67	>20000

综合以上性能指标结果，选择采用 PVA1799-*g*-PHEA 开展下一步接枝率对其性能影响的研究。

2.3.3 PVA1799-*g*-PHEA 表征分析

2.3.3.1 接枝率分析

图 2-8 为 PVA1799-*g*-PHEA 样品的接枝率结果。接枝单体 HEA 的用量分别为 5g、10g、15g、20g，制备出了 4 种不同接枝率的 PVA1799-*g*-PHEA 样品，

所对应的接枝率 R_g 分别为 0、3.53%、6.74%、7.02%和 7.34%。可见，随着 HEA 对 PVA1799 用量的增加，样品的接枝率逐渐增大。

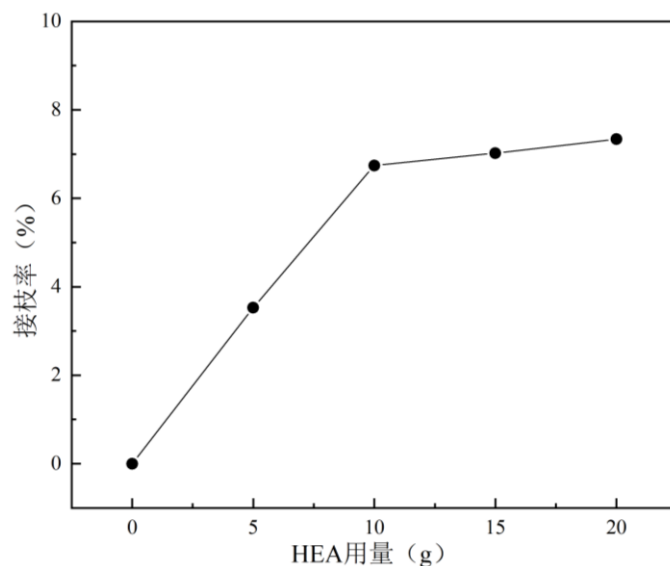


图 2-8 HEA 用量对 PVA1799-g-PHEA 接枝率的影响

Figure 2-8 Influence of the amount of HEA on the grafting ratio of PVA1799-g-PHEA

2.3.3.2 FTIR 分析

图 2-9 为接枝前后 PVA1799 样品的 FTIR 图。由图可见，与 PVA1799 红外光谱曲线相比，在 PVA1799-g-PHEA 光谱曲线 1716cm^{-1} 处的特征吸收峰有所增强，该峰为酯羰基的特征吸收峰^[64-66]；另外， 3427cm^{-1} 羟基的特征吸收峰^[62,70]也明显加强。这些证实了 PVA1799 分子链上成功接入了 PHEA 接枝支链。

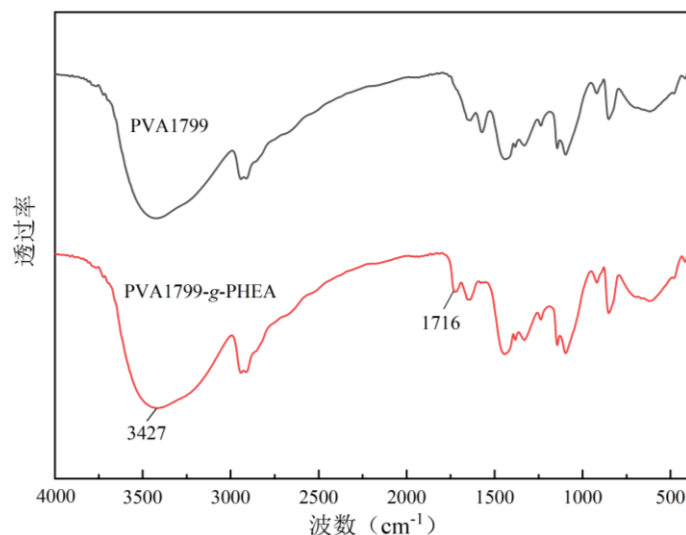


图2-9 PVA1799和PVA1799-g-PHEA颗粒的红外光谱图

Figure 2-9 FTIR spectra of PVA1799 and PVA1799-g-PHEA granules

2.3.3.3 XRD 分析

图 2-10 为接枝前后 PVA1799 样品的 XRD 图，以此评价接枝改性对 PVA1799 结晶结构的影响。由图可以看出，接枝前后样品均在衍射角为 19.6° 和 40.7° 处出现了明显的特征衍射峰；PVA1799-*g*-PHEA 的 XRD 曲线与 PVA1799 基本相同，但特征衍射峰值略有减小。经计算，PVA1799 结晶度为 29.7%，PVA1799-*g*-PHEA 样品结晶度为 28.6%，表明接枝改性对 PVA1799 的分子结晶具有一定的破坏作用。

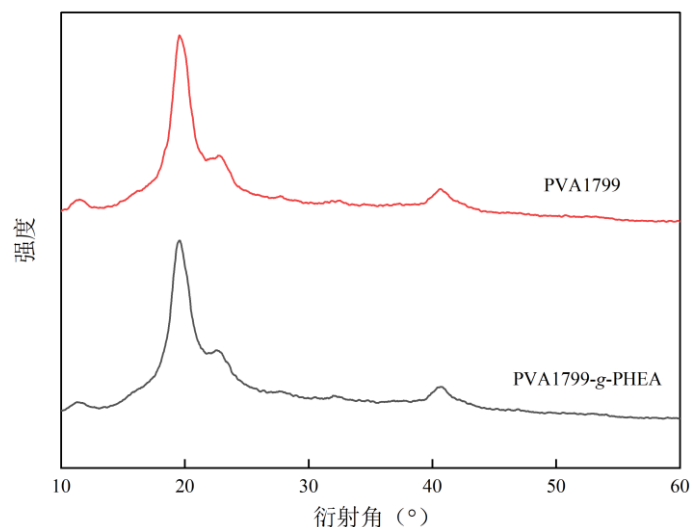


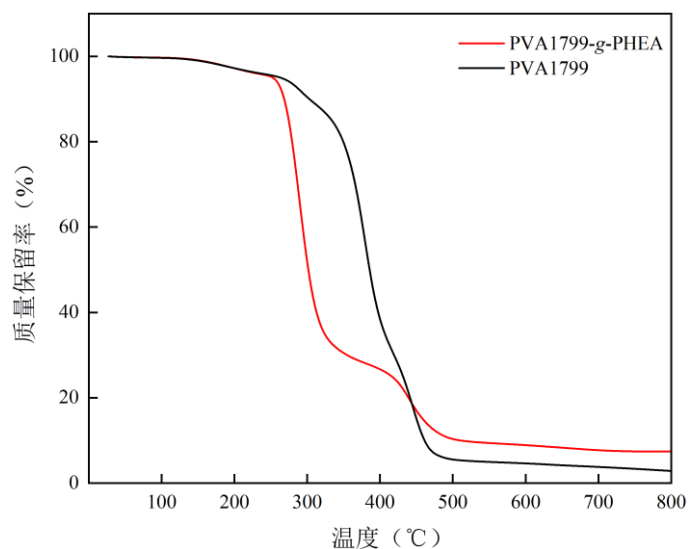
图2-10 PVA1799和PVA1799-*g*-PHEA颗粒的XRD图

Figure 2-10 XRD images of PVA and PVA1799-*g*-PHEA granules

2.3.3.4 TG 分析

TG 分析是研究水溶性上浆剂热力学过程的一种主要方法^[71,72]，可以在受控温度下测量质量、热量和温度的变化^[73,74]。已有研究表明通过 TG 分析可以精确地获得 PVA 上浆剂的热特性^[70]。

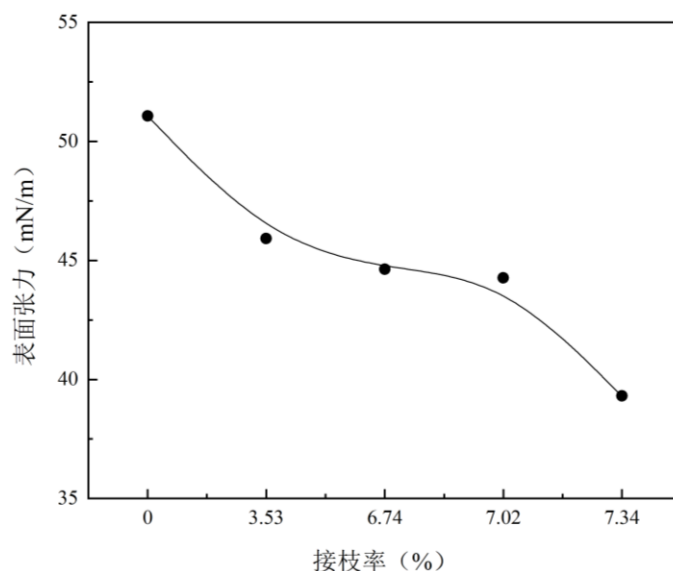
PV1799 和 PVA1799-*g*-PHEA 的 TG 分析结果如图 2-11 所示。由图可知，由于结合水的损失，在初始分解之前 2 种样品均发生了轻微的重量损失。PVA1799-*g*-PHEA 在 250°C 以上开始分解，然后，在 290°C 时羟基间形成的氢键开始断裂，导致 PVA 分子链间的剥离，这一步骤早于 PVA1799 的链剥离 (380°C)，这可能是因为接枝支链阻碍了羟基之间分子内和分子间氢键的形成，导致链剥离容易^[45]。随后，在 445°C 下接枝支链 PHEA 发生降解。由上可知，PHEA 支链的引入降低了 PVA1799 的热稳定性。

图 2-11 PVA1799 和 PVA1799-*g*-PHEA 颗粒的 TG 图Figure 2-11 TG images of PVA1799 and PVA1799-*g*-PHEA granules

2.3.4 PVA1799-*g*-PHEA 性能分析

2.3.4.1 浆液的表面张力

接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆液表面张力的影响见图 2-12。由图可知，PVA1799-*g*-PHEA 样品浆液的表面张力低于 PVA1799 浆液，表明接枝变性能够有效降低 PVA1799 浆液的表面张力，且随着接枝率从 0 增加到 7.34%，浆液表面张力从 51.1mN/m 逐渐降低到 39.3mN/m。表面张力数值的减小能够促进浆液在材料表面的润湿和铺展^[62]，减少界面缺陷的产生，提升界面结合作用。

图 2-12 接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆液表面张力的影响Figure 2-12 Influence of grafting ratio on the surface tension of PVA1799-*g*-PHEA paste

2.3.4.2 浆膜力学性能分析

图 2-13 为接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜断裂强度（图 2-13a）、断裂伸长率（图 2-13b）的影响。由图可见，PVA1799-*g*-PHEA 膜的断裂强度与断裂伸长率明显优于 PVA1799 膜。结果表明，PVA1799-*g*-PHEA 薄膜较 PVA17799 膜更具延展性；将 PHEA 支链引入到 PVA1799 链上可以提升膜的韧性。此外，随着接枝率从 0 增加到 7.34%，PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的断裂强度从 46.7MPa 增至 54.0MPa，断裂伸长率由 152%增加至 195%。表明该支链对 PVA1799 膜的增韧作用逐渐增强。

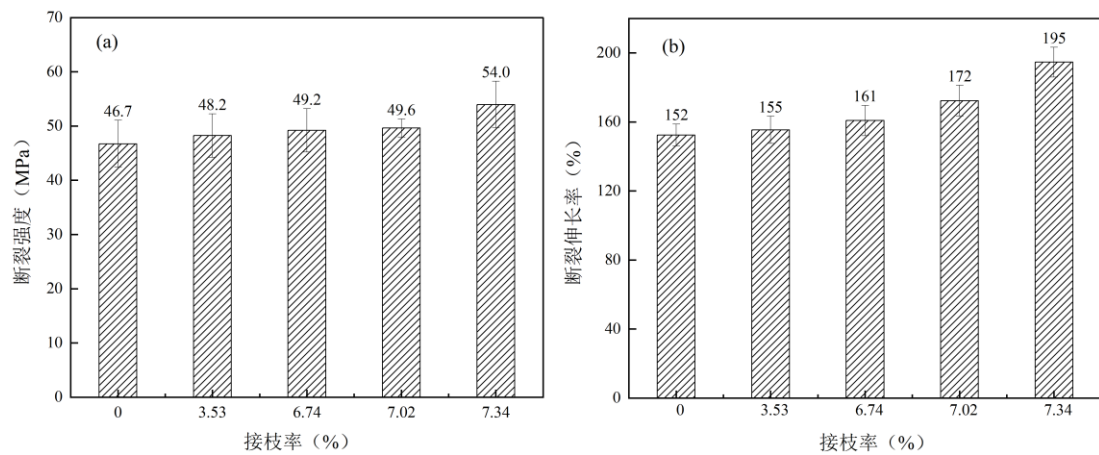


图 2-13 接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜断裂强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

Figure 2-13 Influence of grafting ratio on the tensile strength(a) and breaking elongation(b) of PVA1799-*g*-PHEA film

表 2-4 反映了接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜耐屈曲性的影响。由表可知，随着接枝率的增大，PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的耐屈曲次数均超过 20000 次，表明接枝率的增加不会对膜的耐屈曲性产生负面作用，膜仍具有优异的柔韧性。

表 2-4 接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜耐屈曲性的影响

Table 2-4 Influence of grafting ratio on the bending endurance of PVA1799-*g*-PHEA film

PVA 样品	接枝率 (%)	耐屈曲性 (次)
PVA1799- <i>g</i> -PHEA	0	>20000
	3.53	>20000
	6.74	>20000
	7.02	>20000
	7.34	>20000

接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜水溶性的影响见图 2-14。可见，随着接枝率的增大，PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的水溶时间逐渐减小。这主要是因为 PVA1799 引入 PHEA 接枝支链后，接枝支链的空间位阻作用，增加了分子链间的距离，降低了结晶度，使水分子更容易进入到 PVA1799 分子之间，因而 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜水溶时间缩短。而随着接枝率的增大，空间位阻作用增强，使 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的水溶时间逐渐变短。水溶时间的缩短，对 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂从被上浆材料上去除是有利的。

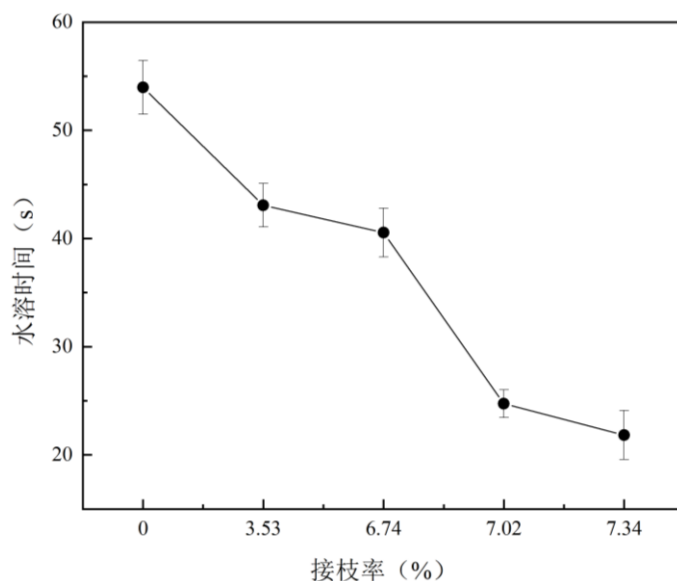


图 2-14 接枝率对 PVA1799-*g*-PHEA 浆膜水溶性的影响

Figure 2-14 Influence of grafting ratio on the time to break PVA1799-*g*-PHEA film in water

2.4 本章小结

本章利用 Fe^{2+} - H_2O_2 引发体系成功合成了 4 种 PVA-*g*-PHEA 样品，并利用 FTIR 分析验证了 PHEA 支链在 PVA 分子链上的成功引入，对它们的表面张力及浆膜性能间的差异性进行了分析评价，实现了 PVA-*g*-PHEA 品种的优选，并开展了接枝率对其性能影响的研究。得出以下结论：

(1) 以 Fe^{2+} - H_2O_2 引发体系，通过固定 HEA 用量为 10g 的方式，分别对 PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599 共 4 种 PVA 进行接枝改性处理，制备出 4 种接枝率相近的 PVA-*g*-PHEA 样品。FTIR 分析确定了 PVA-*g*-PHEA 的成功制备，显微镜显示了接枝前后 PVA 的颗粒形貌，XRD 分析确定了结晶度的变化。PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的断裂强度为 43.1MPa、断裂伸长率为 149%，均优于其他 3 种 PVA-*g*-PHEA 且仍具有优异的耐屈曲性能。

(2) 改变接枝单体 HEA 对 PVA1799 的用量为 5g、10g、15g、20g，制备出 4 种接枝率分别为 3.53%、6.74%、7.02%、7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 样品；与 PVA1799 光谱图进行对比进一步证实了接枝变性的成功。随着接枝率从 0 增加到 7.34%，浆液表面张力从 51.1mN/m 逐渐降低至 39.3mN/m，表明 PHEA 接枝支链的引入，明显减小了浆液表面张力；浆膜的断裂强度从 46.7MPa 增至 54.0MPa；断裂伸长率由 152%增加至 195%，表明 PHEA 支链的接入对 PVA1799 膜展示增韧作用，且增韧作用随接枝率增加而逐渐增强；浆膜水溶时间缩短，对该上浆剂从被上浆材料上去除具有积极作用。此外，接枝率的增加不会对膜的耐屈曲性产生负面作用，膜仍具有优异的柔韧性。综合本章指标结果，推荐 PVA1799-*g*-PHEA 样品适宜的接枝率为 7.34%。

第 3 章 接枝 PVA 浆料对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响

3.1 引言

由于碳纤维的脆性属性，使其在制造过程中易发生机械摩擦，从而产生长丝断裂和起绒等问题^[75]。碳纤维在复合材料中主要起到增强作用^[76,77]。碳纤维对基体树脂的黏合性能主要取决于碳纤维所用的上浆剂。因此，好的上浆剂可以显著改善碳纤维的后续加工，改善碳纤维与基体之间的界面性能^[78]，从而提升碳纤维复合材料的性能。

通过第 2 章对接枝改性后 PVA 浆料的一系列表征与性能测试发现，PVA1799-*g*-PHEA 性能相对表现最好。因此，在第 2 章的研究基础上，本章为验证 PVA-*g*-PHEA 作为碳纤维上浆剂使用时是否仍具有相同规律，采用由不同品种 PVA-*g*-PHEA 上浆处理前后的碳纤维分别制备复合材料的方式，对其性能进行测试分析，进一步分析 PVA-*g*-PHEA 上浆处理对碳纤维环氧树脂基复合材料（CFERC）性能的影响，并优选出性能优异的 PVA-*g*-PHEA 上浆剂。

3.2 实验部分

3.2.1 主要原材料、试剂与仪器

（1）主要原材料

碳纤维 T-300，上浆率为 1%，中复神鹰碳纤维股份有限公司生产；JC-02A 型环氧树脂及 JC-02B 型固化剂，杭摩新材料集团股份有限公司生产，其余原材料见第 2 章 2.2.1。

（2）主要试剂与仪器

丙酮，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司生产，其余试剂见第 2 章表 2-1；主要实验仪器见表 3-1，其余实验仪器参见第 2 章表 2-2。

表 3-1 主要实验仪器
Table 3-1 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
微机控制电子复材专用试验机	LE5105	力试（上海）科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
数码定时加热超声清洗机	DK-615HTD	深圳市得康电器有限公司
复合材料成型模具	/	自制
微机控制电子万能试验机	WDW-20	济南天辰试验机制造有限公司

3.2.2 CFERC 样品的制备

3.2.2.1 碳纤维的预处理

碳纤维退浆：在超声波清洗器中用丙酮对碳纤维处理足够的时间后，用蒸馏水清洗直至无异味，确保碳纤维表面清洁。最后，将已清洁的碳纤维放置于温度为 100℃ 的烘箱中进行烘干备用。

碳纤维上浆处理：称取干重为 3g 的第 2 章制备的 PVA-*g*-PHEA 样品，加入蒸馏水配成质量分数为 0.3% 的分散液，持续搅拌（120r/min）并加热至 95℃ 后，保温一定时间后，将绕有碳纤维纱的长方形金属纱框放到 95℃ 保温的铁盒中浸渍 5min，取出并在恒温恒湿条件下晾干。称量上浆前后碳纤维质量得上浆率为 1.0%，可与原碳纤维作对比。本章将退浆碳纤维、原碳纤维及由 PVA-*g*-PHEA 上浆处理的碳纤维分别命名为 CF(退)、CF(原)和 CF(改)；由 PVA1799-*g*-PHEA、PVA1788-*g*-PHEA、PVA0588-*g*-PHEA、PVA0599-*g*-PHEA 上浆处理的碳纤维分别命名为 CF(1799)、CF(1788)、CF(0588)和 CF(0599)。

3.2.2.2 样品的制备

由 CF(原)和 CF(改)作为增强体，环氧树脂为基体，以类注塑成型复合方式分别制备 CFERC 样品。首先，自制厚度为 1.0mm 的聚四氟乙烯板作为实验模具，将 CF(原)和 CF(改)分别置于模具内部，然后再将环氧树脂浇注于含有碳纤维束的自制模具内，经固化成型后得到 CFERC，具体制备流程如图 3-1 所示。

本章将由 CF(退)、CF(原)和 CF(改)所制成的复合材料命名为 CFERC(退)、CFERC(原)和 CFERC(改)；由 CF(1799)、CF(1788)、CF(0588)和 CF(0599)所制

成的复合材料分别命名为 CFREC(1799)、CFREC(1788)、CFREC(0588)和 CFREC(0599)。

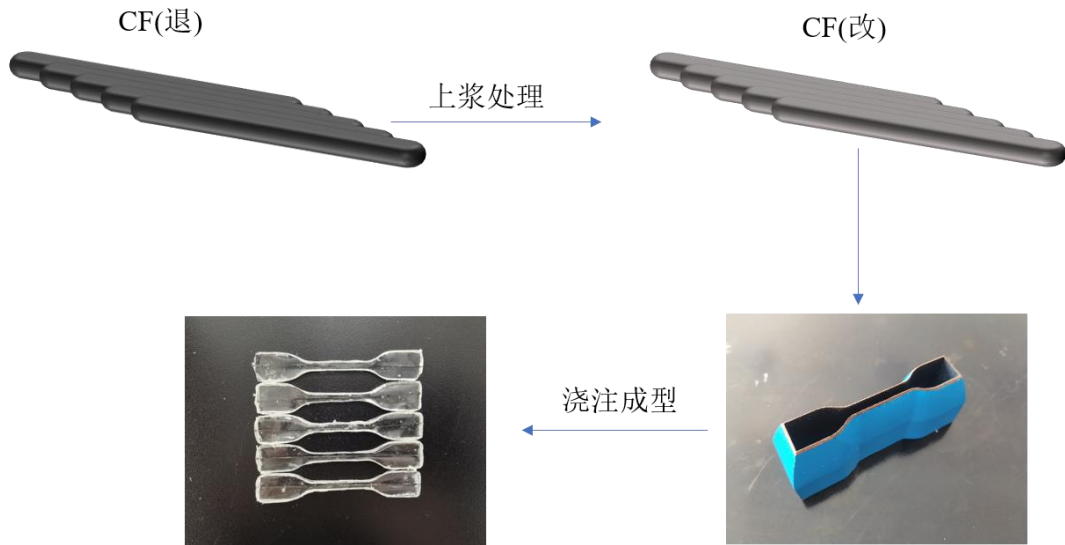


图 3-1 碳纤维环氧树脂复合材料的制备方法

Figure 3-1 Preparation method of carbon fiber epoxy resin composite

3.2.3 CFERC 性能测试

3.2.3.1 拉伸性能

在本章中，根据 ASTM D638 标准在 WDW-20 型微机控制电子万能试验机上测试 CFERC 的拉伸性能，拉伸速度为 2mm/min，测试 5 个有效数据样本。拉伸强度按下列公式进行计算。

$$\sigma = \frac{P_r}{A} \quad (3-1)$$

式中： σ —拉伸强度，MPa；

P_r —破坏前最大载荷，N；

A —复合材料截面积， mm^2 。

3.2.3.2 弯曲性能

弯曲强度是评估复合材料弯曲性能的关键。它数值的大小在一定程度上受碳纤维与环氧树脂基体间界面结合性好坏的影响^[79]。在本章中，按照 ASTM D790 标准对复合材料进行了 3 点弯曲测试。设定加载速度为 1mm/min，跨厚比为 32:1，测试 5 个有效数据样本。弯曲强度按下列公式进行计算：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3-2)$$

式中： σ_f —弯曲强度，MPa；

P —试样破坏时的最大载荷，N；

L —跨距，mm；

b —试样宽度，mm；

d —试样厚度，mm。

3.2.3.3 剪切性能

剪切测试是从宏观角度来表征 CFERC 力学性能的重要手段之一^[79]。在本章中，采用 V 型缺口剪切测试^[80]对碳纤维与环氧树脂基体之间的剪切性能进行评价。根据 ASTM D5379/D5379M-05 标准在复材专用试验机上对复合材料试样（试样尺寸如图 3-2 所示）的剪切性能进行测试。设定加载速度为 1mm/min，测试 5 个有效数据样本。

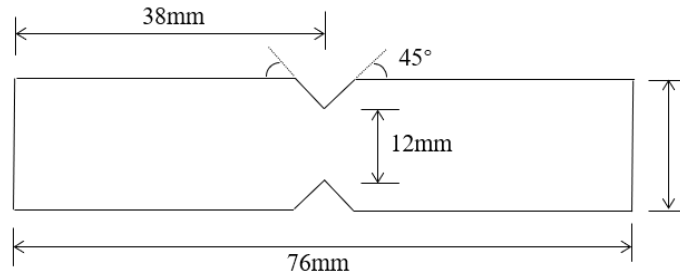


图 3-2 复合材料剪切测试试样尺寸

Figure 3-2 Specimen size for composite shear testing

复合材料剪切强度按下列公式进行计算：

$$F^u = \frac{P^u}{A} \quad (3-3)$$

式中： F^u —极限强度，MPa；

P^u —极限载荷，N；

A —材料的截面积，mm²。

3.3 结果与讨论

3.3.1 碳纤维纵向表面形貌分析

图 3-3 分别为 CF(原)、CF(退)及 CF(改)的 SEM 图。图 3-1a 为购买的原碳纤维，其表面已存在某些杂质或浆料^[81]，故需在 PVA-g-PHEA 上浆处理前将这些物质除去，去除杂质后的碳纤维丝束易分散，单根碳纤维表面有沟槽，如图

3-1b 所示。经 PVA-*g*-PHEA 上浆处理后，单根纤维表面的沟槽已消失，表面附着了由 PVA-*g*-PHEA 构成的聚合物薄膜（图 3-1c），这也体现出了 PVA-*g*-PHEA 的上浆作用。

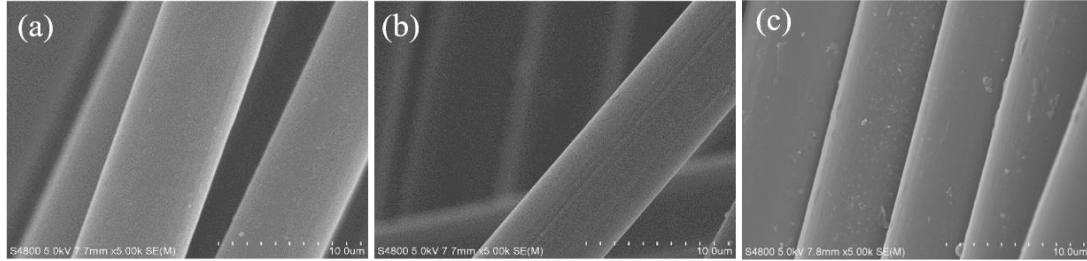


图 3-3 分别为 CF(原, a)、CF(退, b)及 CF(改, c)的 SEM 图

Figure 3-3 SEM images of CF(original, a), CF(desizing, b) and CF(modified, c)

3.3.2 复合材料拉伸性能分析

3.3.2.1 拉伸强度分析

复合材料的力学性能在很大程度上受碳纤维与树脂基体界面相的影响^[82]。图 3-4a 为 CFERC(改)样品的拉伸强度结果。如图所示，CFERC(改)的拉伸强度均得到了提高。其中提高幅度最小的是 CFERC(0599)，拉伸强度为 81.2MPa，较 CFERC(原)增加了 18.9%；提高幅度最大的为 CFERC(1799)，其拉伸强度达 86.5MPa，较 CFERC(原)提升了 26.6%。拉伸强度的显著增加，可能是由于 PVA-*g*-PHEA 膜上的官能团与环氧树脂基体间产生了结合力。结合力让施加在树脂基体上的载荷更有效地转移到碳纤维上^[83]，从而使碳纤维与树脂基体间具有良好的界面作用，复合材料表现出更优异的拉伸性能。

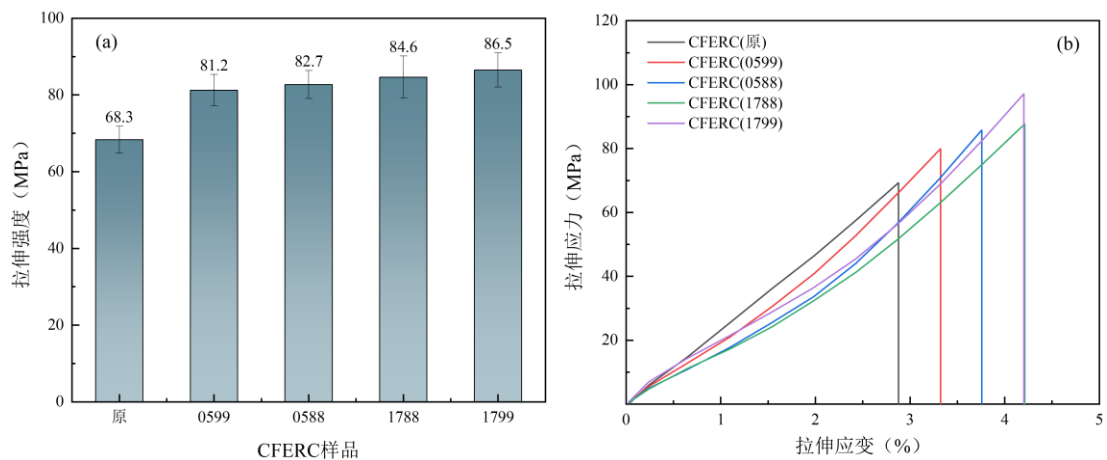


图 3-4 CFERC 样品的拉伸强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 3-4 Tensile strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC samples

图 3-4b 所示为 CFERC 的拉伸应力-应变曲线。由图可知, CFERC(原)的拉伸为脆性断裂, 而 CFERC(改)虽仍为脆性断裂, 但其应力以及应变却较 CFERC(原)有所增大。CFERC(1799)拉伸应变较 CFERC(原)提升了 46.0%, 而最少的 CFERC(0599)也增加了 15.5%。这也说明, 除了碳纤维与环氧树脂基体间的界面结合作用对 CFERC 的拉伸性能会造成影响外, 上浆层的过渡作用对提高复合材料的力学性能也有积极的作用。PVA-*g*-PHEA 上拥有多种官能团, 官能团可将不相容的碳纤维与环氧树脂基体连接起来, 形成强界面相^[3], 从而提升了复合材料的力学性能。

3.3.2.2 拉伸断裂表面分析

基于上述测试结果可知, CFERC(1799)拉伸性能最好, 因此以 CFERC(1799)作为对比例, 对 CFERC 样品的拉伸断裂表面进行了分析。图 3-5 (a-c) 为光学显微镜下 CFERC 的拉伸断裂形态。由图可见, CFERC(退)拉伸断面上有明显裂纹, 拉伸断口不整齐, 呈齿状 (图 3-5a); CFERC(原)已经过上浆处理, 其断口比 CFERC(退)稍微整齐 (图 3-5b); 而 CFERC(1799)的拉伸断面在光学显微镜下无裂纹, 且拉伸断口较整齐 (图 3-5c)。此外, 可以看出, CFERC(退)及 CFERC(原)断口处存在纤维被抽拔现象, 但抽出部分碳纤维与树脂基体结合较差; 而 CFERC(1799)断口处有大量树脂残留, 且未发现明显的裂纹存在与抽拔痕迹, 这也说明 PVA-*g*-PHEA 上浆剂的使用提升了碳纤维与环氧树脂间的界面结合作用。

众所周知, 在碳纤维增强复合材料中, 拉伸断裂截面是分析纤维与周围基体之间界面性能进而预测其力学性能的良好指标^[84], 碳纤维与基体之间的界面黏附程度则会对其产生影响^[85]。因此, 为了进一步表征 CFERC 样品的拉伸损伤情况, 对 CFERC 样品拉伸横断面的表观形貌进行了 SEM 表征, 如图 3-5 (d-f) 所示。可以看出, CFERC(退)及 CFERC(原)的拉伸断裂截面中, 碳纤维和树脂间有明显孔隙存在且孔隙较大 (图 3-5d、图 3-5e)。除此之外, 碳纤维被拉出、纤维断裂、与树脂基体脱黏且从基体中拉伸出的碳纤维表面无树脂黏连。这说明 CF(退)及 CF(原)与环氧树脂基体的界面结合较差^[86]。这种黏结不良则会导致 CFERC 机械性能下降。而 CFERC(1799)的拉伸断裂截面中, 碳纤维与树脂基体间未发现明显的孔隙存在, 碳纤维与基体之间的界面结合更好 (图 3-

5f)。此外，碳拉伸纤维更少，断裂纤维越短，树脂基体黏附在拉伸纤维表面，纤维与基体之间的间隙更小，界面结合效果更好^[87]。

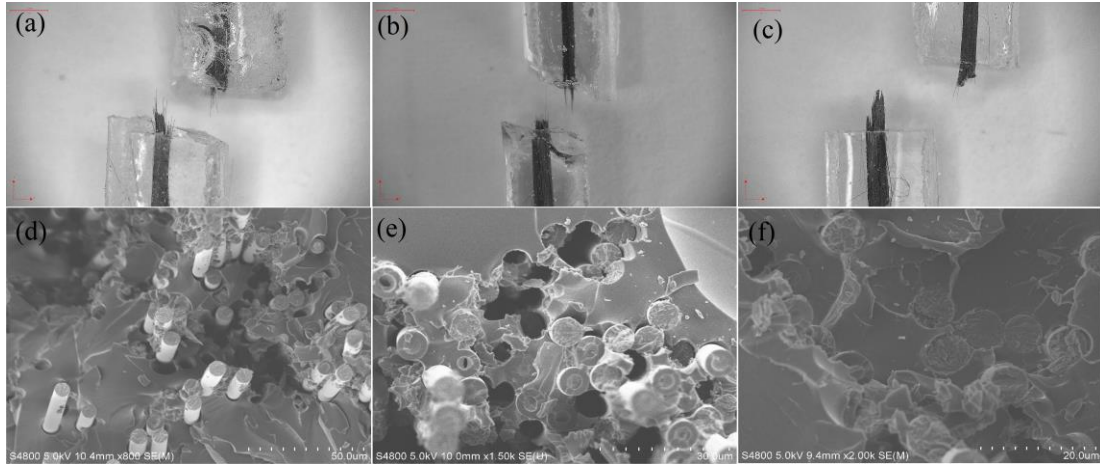


图 3-5 CFERC(退, a)、CFERC(原, b)和 CFERC(1799, c)的拉伸断裂损伤形态图;

CFERC(退, d)、CFERC(原, e)和 CFERC(1799, f)的拉伸截面 SEM 图

Figure 3-5 Tensile fracture damage pattern images of CFERC(desizing, a), CFERC(original, b) and CFERC(1799, c); SEM images of tensile cross-section of CFERC(desizing, d), CFERC(original, e) and CFERC(1799, f)

3.3.3 弯曲性能分析

3.3.3.1 弯曲强度分析

复合材料的弯曲性能受界面结合性能的影响较大。图 3-6a 为 CFERC(改)样品的弯曲强度结果。由图可见，与 CFERC(原)样品的弯曲断裂强度 104MPa 相比，CFERC(改)样品的弯曲断裂强度（124MPa~131MPa）均得到了增强。弯曲强度提升幅度最高达到 26.0%，最低增加了 19.2%。碳纤维表面的 PVA-g-PHEA 上含有的多种官能团可与环氧树脂分子上的官能团产生多种作用力，从而提升了碳纤维与环氧树脂间的结合作用，使二者间形成强界面相，这可能是 CFERC(改)比 CFERC(原)具有更高抗弯性能的一个重要原因。

图 3-6b 所示的为 CFERC 样品的弯曲应力-应变曲线。由图可知，与 CFERC(原)样品相比，CFERC(改)的弯曲应力-应变明显增大，说明 PVA-g-PHEA 对碳纤维的上浆处理，对改善 CFERC 韧性、提高 CFERC 损伤容限具有重要意义。CFERC(原)在达到弯曲载荷应力极限时，会由于弯曲载荷的影响出现明显的脆性断裂现象。相比之下，CFERC(改)在载荷过程中持续发生形变，当达到最大弯曲载荷极限时，虽仍为脆性断裂，但其应力、应变皆较

CFERC(原)有较大提升。究其原因,可能由于 PVA-*g*-PHEA 上浆剂与环氧树脂间具有良好的相容性,对碳纤维与树脂基体之间界面结合产生了积极影响,使得 CFERC(改)表现出优异的弯曲性能。

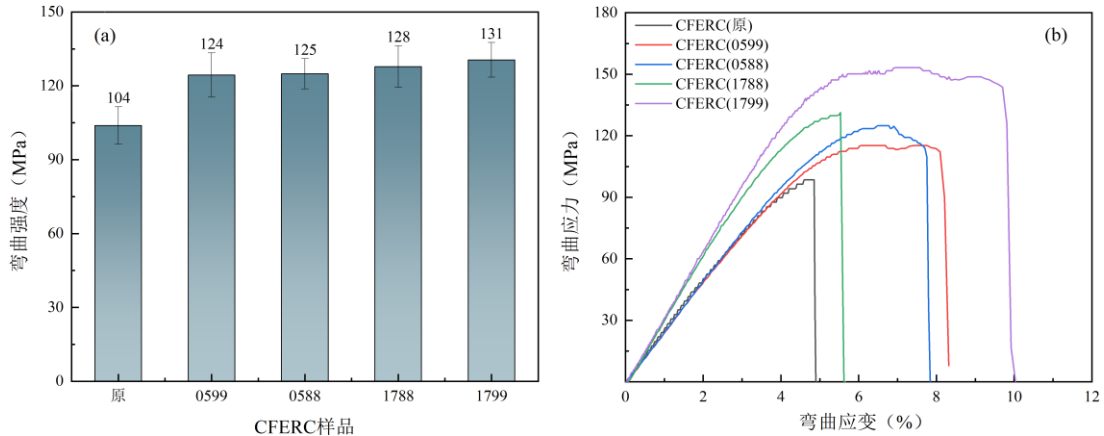


图 3-6 CFERC 样品的弯曲强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 3-6 Bending strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC samples

3.3.3.2 弯曲断裂表面分析

基于上述测试结果可知,CFERC(1799)弯曲性能最好,因此以 CFERC(1799)作为对比例,对 CFERC 样品的弯曲断裂表面进行分析。图 3-7 (a-c) 为光学显微镜下 CFERC 的弯曲断裂形态。由图可看出,CFERC(退)弯曲断面上有明显裂纹,弯曲断口不整齐 (图 3-7a); CFERC(原)由于曾经上过浆处理,其断口较 CFERC(退)稍显整齐 (图 3-7b); 而 CFERC(1799)的弯曲断面在光学显微镜下无裂纹,且弯曲断口较整齐 (图 3-7c)。此外,可以看出,CFERC(1799)的弯曲损伤断面上有明显树脂损伤与微裂纹,而 CFERC(退)与 CFERC(原)的弯曲断面上都没有明显的微裂纹。除此之外,CFERC(退)与 CFERC(原)断口处的大量碳纤维被从树脂基体中拔脱出,且被拔出的碳纤维表面整洁光滑,没有发现明显的树脂残留,这说明碳纤维与环氧树脂之间的界面结合性较差。而 CFERC(1799)在受到弯曲破坏后,碳纤维表面及复合材料断面处有明显的基体树脂残留。这些证实了上浆处理可以提升碳纤维与环氧树脂基体间的结合作用,且经 PVA-*g*-PHEA 上浆处理后的碳纤维与环氧树脂基体间形成了更好的界面结合作用,赋予 CFERC(改)比 CFERC(原)更高的弯曲强度。

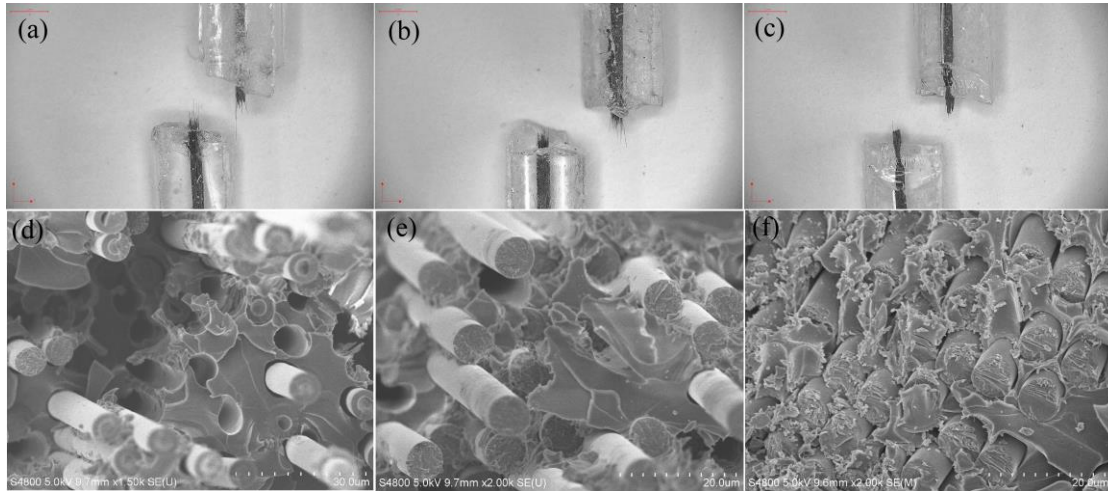


图 3-7 CFERC(退, a)、CFERC(原, b)和 CFERC(1799, c)的弯曲断裂损伤形态图;
CFERC(退, d)、CFERC(原, e)和 CFERC(1799, f)的弯曲截面 SEM 图
Figure 3-8 Bending fracture damage pattern images of CFERC(desizing, a), CFERC(original, b)
and CFERC(1799, c); SEM images of bending cross-section of CFERC(desizing, a),
CFERC(original, b) and CFERC(1799, c)

利用 SEM 技术进一步对 CFERC 样品弯曲断裂横截面的表观形貌进行表征。图 3-7 (d-e) 为分别为 CFERC(退)、CFERC(原)和 CFERC(1799)样品的弯曲断裂截面 SEM 图。可以看出, CFERC(退)及 CFERC(原)的弯曲断裂截面中, 碳纤维和树脂间有明显孔隙存在, 且孔隙较大 (图 3-7a、图 3-7b)。处理后的碳纤维在横截面处断裂, 表明 PVA1799-g-PHEA 位于碳纤维和树脂基体之间, 形成了有效的界面过渡层, 提高了应力传递的效率 (图 3-7c)。在 CFERC(退)弯曲断裂截面中, 碳纤维和环氧树脂之间有很多间隙, 碳纤维的表面没有被树脂覆盖, 从树脂上剥离, 界面强度相对较低且较弱。在 CFERC(1799)的弯曲断裂截面中, 碳纤维没有从树脂上剥离从而在界面处产生间隙。相反, 复合材料断裂后, 碳纤维表面被大量环氧树脂覆盖, 相邻的碳纤维被树脂基体整合在一起, 使碳纤维与树脂界面得到有效改善^[88]。

3.3.4 剪切性能分析

碳纤维复合材料的性能受纤维-基体界面特性的控制。剪切强度是评价碳纤维与聚合物基体界面黏附性的重要指标^[3]。

3.3.4.1 剪切强度分析

图 3-8a 为 CFERC 的剪切强度结果。如图所示, 与 CFERC(原)相比, 所有 CFERC(改)的剪切强度都有所提高, 表明此上浆处理给予了 CFERC 更高的剪切

性能。可能由于原碳纤维表面的惰性基团与环氧树脂基体结合较差，而 PVA-*g*-PHEA 上浆处理后的碳纤维表面存在与树脂基体结合良好的浆膜层，促进了二者间的界面结合作用，从而使 CFERC(改)样品的剪切强度增大。此外，由图可知，与 CFERC(原)相比，CFERC(1799)的剪切强度数值增加了 37.7%，CFERC(0599)、CFERC(0588)以及 CFERC(1788)的剪切强度提高幅度分别为 15.1%、17.2%和 32.1%。

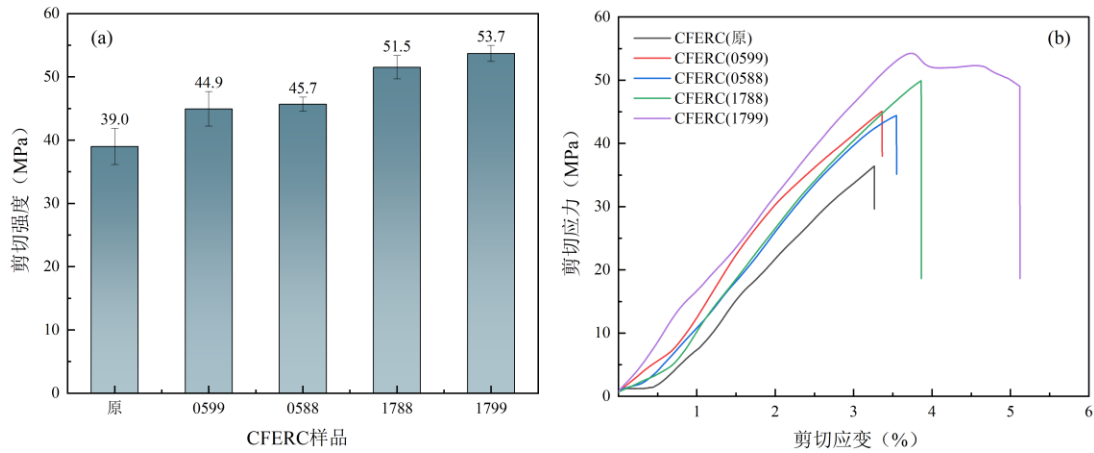


图 3-8 CFERC 样品的剪切强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 3-8 Shear strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC samples

图 3-8b 所示 CFERC 的剪切应力-应变曲线。发现 CFERC(原)最早出现裂纹损伤，且产生裂纹损伤时的剪切应力较小。CFERC(改)不但出现裂纹损伤时间有所滞后，而且所需剪切应力也增大。由图可知，CFERC(0599)的剪切应力增加最小，CFERC(1799)的剪切应力增加最大。说明 PVA-*g*-PHEA 上浆剂有利于 CFERC 界面性能的进一步提高，且 PVA1799-*g*-PHEA 的效果最为明显。究其原因，界面结合力的提高主要由于附着在碳纤维表面的 PVA-*g*-PHEA 上浆剂与碳纤维以及树脂之间存在相容性，能提高应力传递效率，从而提高界面强度。

3.3.4.2 剪切断裂表面分析

图 3-9 所示为 CFERC 的剪切损伤形态照片。由图可见，CFERC(原)的裂纹损伤出现在了碳纤维与环氧树脂的边缘界面结合处，虽仍在树脂面上进行了传递，但伴有碳纤维损伤现象；而 CFERC(改)的裂纹损伤虽然也是发生在试样缺口根部，但是均未发生碳纤维损伤现象。究其原因，可能是因为 CF(原)与环氧树脂基体之间的界面结合能力弱，碳纤维与树脂接触边缘会在外加载荷作用下出现裂纹。当裂纹产生后抵达界面处，直接向界面方向延伸，造成脱黏失效，

碳纤维被损伤破坏。而碳纤维经 PVA-*g*-PHEA 上浆处理后，碳纤维与树脂基体之间的界面结合性能提高，阻碍了裂纹的发生和改变了裂纹的传播方向。因此，CFERC 具有更大的剪切强度。

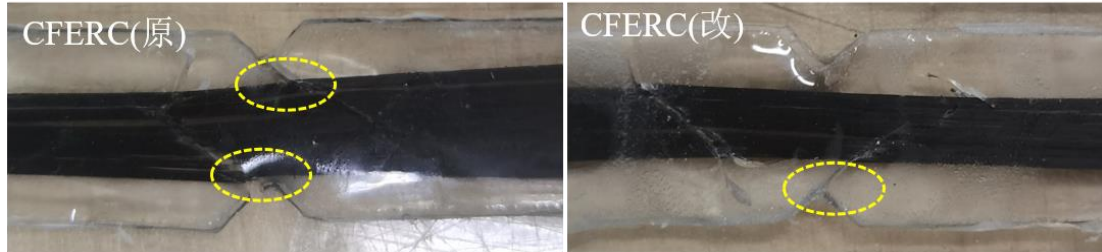


图 3-9 碳纤维环氧树脂复合材料剪切损伤后形态

Figure 3-9 Morphology of carbon fiber epoxy resin composite after shear damage

3.4 本章小结

本章利用 4 种 PVA-*g*-PHEA 浆料分别对碳纤维进行表面上浆处理后，与环氧树脂结合制成 CFERC 样品，对其进行了拉伸、弯曲及剪切性能的测试分析，探明了几种 PVA-*g*-PHEA 上浆剂对 CFERC 性能的影响差异性。得到以下结论：

与 CFERC(原)相比，4 种 CFERC(改)的拉伸强度、弯曲强度及剪切强度均得到了提升，4 种 CFERC(改)中 CFERC(1799)上述 3 种性能的提升最高，较 CFERC(原)分别提升了 26.6%、26.0%、37.7%。这些表明，PVA-*g*-PHEA 对碳纤维上浆处理后，可以明显改善碳纤维与环氧树脂间的结合作用，使 CFERC 的性能得到了明显提升，且 PVA1799-*g*-PHEA 在提升这些性能方面起到的作用最强。因此，在 4 种 PVA-*g*-PHEA 中，推荐 PVA1799-*g*-PHEA 在碳纤维环氧树脂复合材料的制备中进行使用。

第 4 章 PVA1799-*g*-PHEA 浆料接枝率对 CFERC(1799)性能的影响

4.1 引言

第 2 章、第 3 章研究发现,在相近接枝率条件下,PVA1799-*g*-PHEA 浆膜的力学性能等均优于 PVA0599-*g*-PHEA、PVA0588-*g*-PHEA 以及 PVA1788-*g*-PHEA;同时,CFERC(1799)的拉伸、弯曲等性能也优于其他 3 种 CFERC(1788)、CFERC(0588)与 CFERC(0599)样品。因此,在这两章的研究基础上,本章进一步开展 PVA1799-*g*-PHEA 浆料接枝率对 CFERC(1799)性能的影响,探明接枝率对 CFERC(1799)性能的影响规律,明确最适宜的接枝率数值。

4.2 实验部分

4.2.1 主要原材料、试剂与仪器

(1) 主要原材料

本章主要原材料参见第 3 章 3.2.1。

(2) 主要试剂与仪器

本章主要试剂参见第 3 章 3.2.1;OSA-60 型水接触角测试仪,德国 LAUDA-Scientific 公司生产,其余实验仪器参见第 2 章表 2-2 和第 3 章表 3-1。

4.2.2 CFERC(1799)样品的制备与接枝率测试

本章实验样品的具体制备方法参见第 3 章 3.2.2,接枝率测试参见第 2 章 2.2.3。本章将经不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 上浆处理的碳纤维所制成的复合材料分别命名为 CFREC($R_g=3.53\%$)、CFREC($R_g=6.74\%$)、CFREC($R_g=7.02\%$)和 CFREC($R_g=7.34\%$)。

4.2.3 CFERC(1799)性能测试

4.2.3.1 拉伸性能

具体测试参见第 3 章 3.2.3.1。

4.2.3.2 弯曲性能

具体测试参见第 3 章 3.2.3.2。

4.2.3.3 剪切性能

具体测试参见第 3 章 3.2.3.3。

4.2.3.4 浸润性能

采用 OSA-60 型水接触角测试仪进行接触角测试，来反映不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 对碳纤维或环氧树脂膜的浸润性能。具体操作步骤如下^[79]：取适量环氧树脂加入固化剂制成环氧树脂薄膜并选取适量碳纤维丝束，分别平铺到载玻片上并用胶带固定，然后分别滴加不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 浆液（3 μ L）到树脂薄膜或碳纤维上的同时，通过测量装置测量出不同接枝率浆液分别与树脂或碳纤维之间的接触角。图 4-1 为浆液与二者之间接触角示意图。

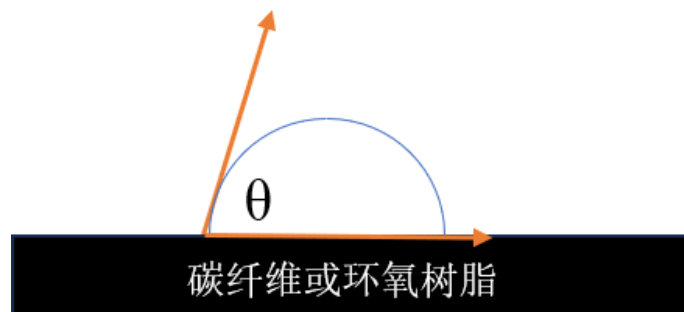


图 4-1 PVA1799-*g*-PHEA 浆液和碳纤维或环氧树脂间接触角示意图

Figure 4-1 Schematic diagram of contact angle of the PVA1799-*g*-PHEA paste on carbon fibers or epoxy resin

4.3 结果与讨论

4.3.1 碳纤维纵向表面形貌分析

图 4-2 示出了 CF(原)和 CF(1799)的 SEM 图像。由图可见，CF(原)表面略平整光滑，纤维束较为松散（图 4-2ab）。通过对 CF(原)退浆再经 PVA1799-*g*-PHEA 上浆处理后，获得 CF(1799)样品，可以发现碳纤维经上浆处理后表面覆盖了一层由 PVA1799-*g*-PHEA 构成的薄膜，使表面变得略微粗糙（图 4-2cd）。

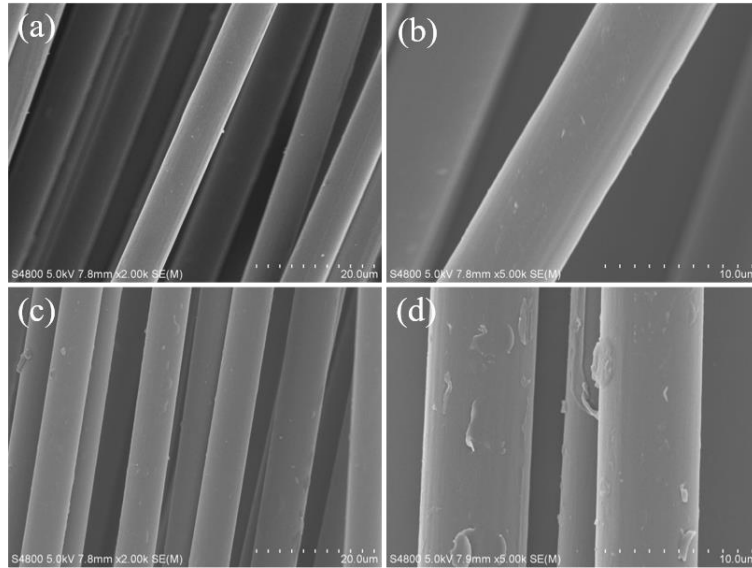


图 4-2 分别为 CF(原, ab)和 CF(1799, cd)的 SEM 图

Figure 4-2 SEM images of CF(original, ab) and CF(1799, cd)

4.3.2 复合材料拉伸性能分析

图 4-3a 为 CFERC(1799)样品的拉伸强度结果，通过拉伸试验可对复合材料的拉伸强度进行评价分析。接枝率 $R_g=0$ 代表使用原 PVA1799 上浆处理的碳纤维所制成的复合材料。可见，当接枝率从 0（代表上浆剂为未接枝的 PVA1799）提高至 7.34%，CFERC(1799)样品的拉伸强度从 80.3MPa 升高至 93.0MPa，表明随着 PHEA 支链引入量的增加，PVA1799-*g*-PHEA 的使用，可以赋予复合材料更高的拉伸性能，使复合材料表现为更好的拉伸强度。

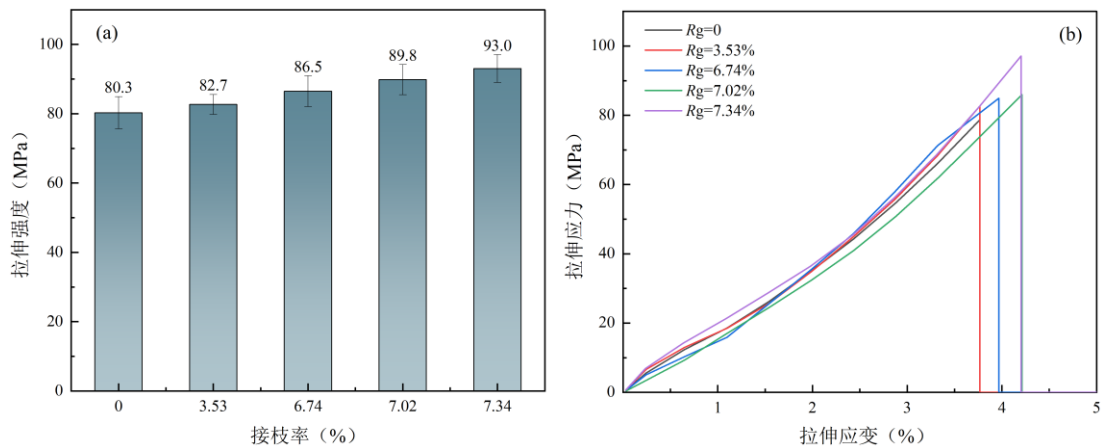


图 4-3 CFERC(1799)样品的拉伸强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 4-3 Tensile strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC(1799) samples

PVA1799-*g*-PHEA 对碳纤维表面上浆后，在碳纤维表面形成的聚合物膜代替了惰性的碳纤维表面，膜上的官能团能与环氧树脂基体产生结合力，且二者间具有良好的相容性，从而使碳纤维与树脂基体间具有良好的界面作用，进而

增强了复合材料的拉伸强度。随着接枝率的增加，PHEA 支链的数量增加，对界面作用的提升更有利，从而使 CFERC(1799)样品的拉伸强度逐渐增大。

CFERC(1799)样品拉伸性能可通过测定它们的应力-应变曲线来揭示，见图 4-3b。可见，所有复合材料样品的拉伸断裂均属于脆性断裂，但可发现随着接枝率的增大，复合材料样品的应力与应变有增大的趋势，揭示 PHEA 支链引入量的增加改善了碳纤维与环氧树脂间的结合性，有效降低了样品的脆性断裂趋势，提高了其拉伸性能。

4.3.3 弯曲性能分析

图 4-4a 为 CFERC(1799)样品的弯曲强度结果。可以发现，CFERC(1799)样品的弯曲强度随着 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率的增加而增大。当接枝率从 0 提高至 7.34%，CFERC(1799)样品的弯曲强度从 112MPa 增加至 149MPa。表明 PVA1799 分子链上引入 PHEA 支链，可以明显提升其对碳纤维上将后与环氧树脂结合所成复合材料的弯曲强度；随着 PHEA 支链引入量的增加，这种提升作用逐渐增强，表现为弯曲强度逐渐增大。

弯曲强度的增强表明纤维与基体之间因产生化学相互作用而具有良好的界面黏附性，减少了纤维与基体间的分离^[89]，强界面作用可增加复合材料抵抗各种载荷下发生断裂破坏的能力^[25]。PVA1799-*g*-PHEA 上的官能团与环氧树脂中官能团通过分子间相互作用，促进了碳纤维与环氧树脂基体间的界面结合作用，进而提升了复合材料的弯曲强度，且随着 PVA1799-*g*-PHEA 样品接枝率的提高，作用越明显。

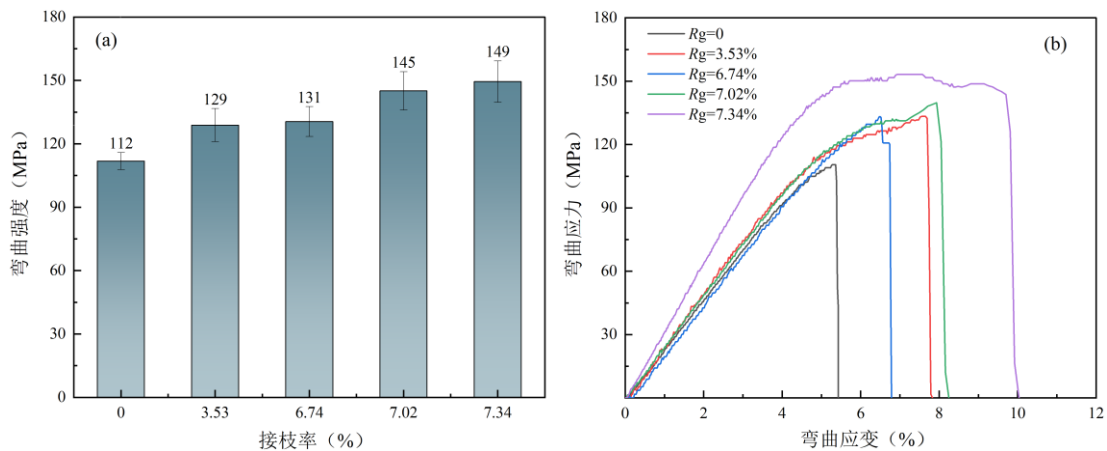


图 4-4 CFERC(1799)样品的弯曲强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 4-4 Bending strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC(1799) samples

图 4-4b 所示为 CFERC(1799)的弯曲应力-应变曲线。由 3.3.3 可知，CFERC(原)在应力极限时，表现为明显的弯曲脆性断裂。而 CFERC(1799)虽发生了弯曲脆性断裂，但其应力、应变皆较 CFERC(原)有较大的提升，且随着接枝率的增加，弯曲应力、应变均逐渐增加，表明 PHEA 支链的引入对复合材料的应力、应变具有积极的提升作用，从而赋予复合材料更高的弯曲强度。同拉伸性能相似，随着接枝率的增大，PVA1799-*g*-PHEA 中引入的官能团增多，将不相容的碳纤维与环氧树脂基体更好的连接起来，从而使碳纤维与树脂基体之间界面结合作用更好，纤维与树脂间更不容易在测试中被剥离分开，从而使复合材料呈现更好的弯曲性能。

4.3.4 剪切性能分析

剪切性能主要取决于基体性能和纤维-基体界面强度，而不是纤维性能^[90]。图 4-5a 为 CFERC(1799)样品的界面剪切强度测试结果。可以发现，CFERC(1799)样品的剪切强度随着 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率的增加而增大。当接枝率从 0 提高至 7.34%，CFERC(1799)样品的剪切强度从 52.1MPa 增加至 56.1MPa。表明 PHEA 支链的引入，可以提升 PVA1799 对碳纤维上浆后与环氧树脂结合所制备复合材料的剪切强度；随着 PHEA 支链引入量的增加，这种提升作用逐渐增强，从而使 CFERC(1799)样品的剪切强度逐渐增大。

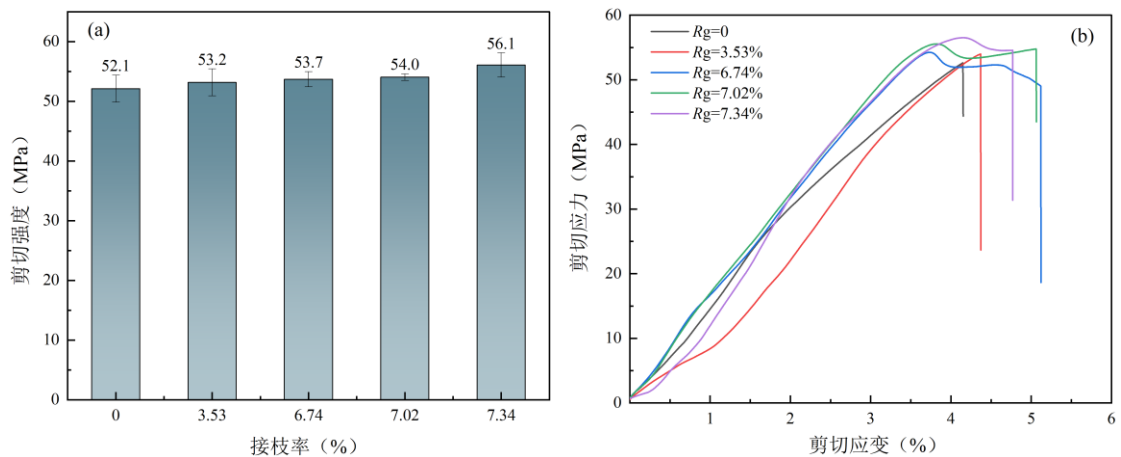


图 4-5 CFERC(1799)样品的剪切强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 4-5 Shear strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC(1799) samples

图 4-5b 所示为 CFERC(1799)的剪切应力-应变曲线。由图可见，随着接枝率的增大，复合材料样品的剪切应力与应变有增大的趋势。其中 CFERC($R_g=7.34\%$)不但出现裂纹损伤时间有所滞后，所需剪切应力也表现最

好，表明 PVA1799 引入 PHEA 支链量的增加有效改善了碳纤维与环氧树脂基体间的结合性，从而使碳纤维与树脂间界面结合更好，对提高复合材料的剪切性能具有积极作用。

4.3.5 表面润湿性分析

4.3.5.1 碳纤维与 PVA1799-*g*-PHEA 浆料的接触角

树脂与纤维良好的润湿性能对改善界面性能起着重要作用^[91]。纤维和树脂的润湿性可以通过接触角的大小来衡量。图 4-6(a-e)分别为接枝率为 0 至 7.34% 的 PVA1799-*g*-PHEA 浆料与 CF(退)接触角的变化情况。图 4-7 为接触角的测试结果图。从两图中可知，退浆后碳纤维表面的惰性化学结构使 PVA1799 与其接触角值高达 90.1°。PVA1799 接枝改性处理后，PVA1799-*g*-PHEA 与 CF(退)试样的接触角值逐渐下降，且随着 PVA1799-*g*-PHEA 样品接枝率从 0 增加至 7.34%，二者的接触角值降低至 28.3°，从而使 PVA1799-*g*-PHEA 浆液对碳纤维表面具有逐渐提升的润湿和铺展作用，使二者间具有逐渐增强的黏合作用。

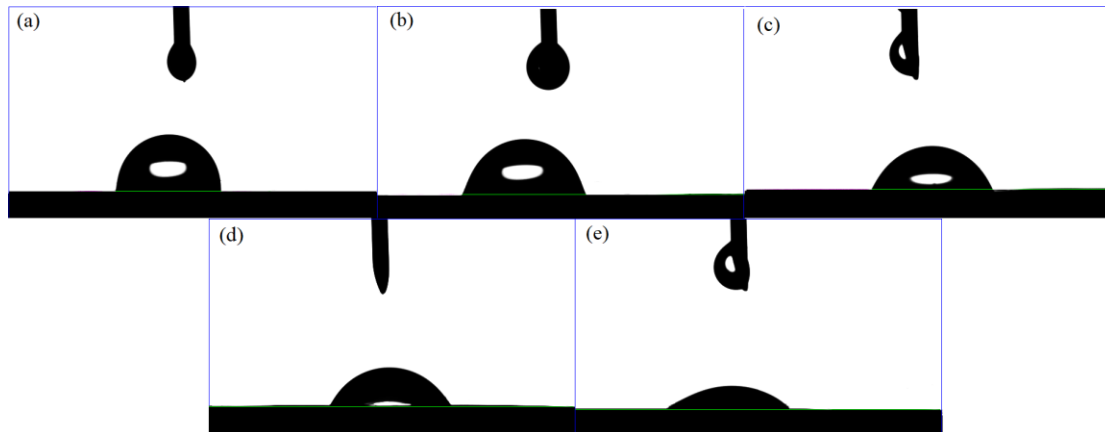


图 4-6 PVA1799-*g*-PHEA 与碳纤维的接触角测试图

(a-e 对应的 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率分别为 0、3.53%、6.74%、7.02%和 7.34%)

Figure 4-6 Contact angle images of PVA1799-*g*-PHEA with carbon fiber

(a-e correspond to PVA1799-*g*-PHEA grafting ratios of 0, 3.53%, 6.74%, 7.02% and 7.34%)

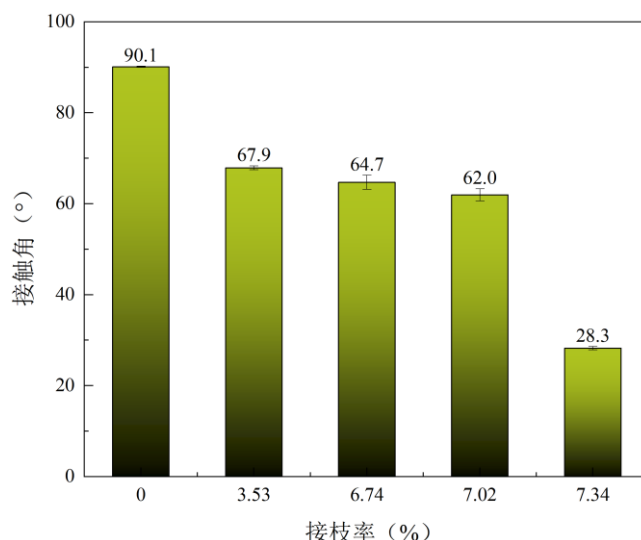
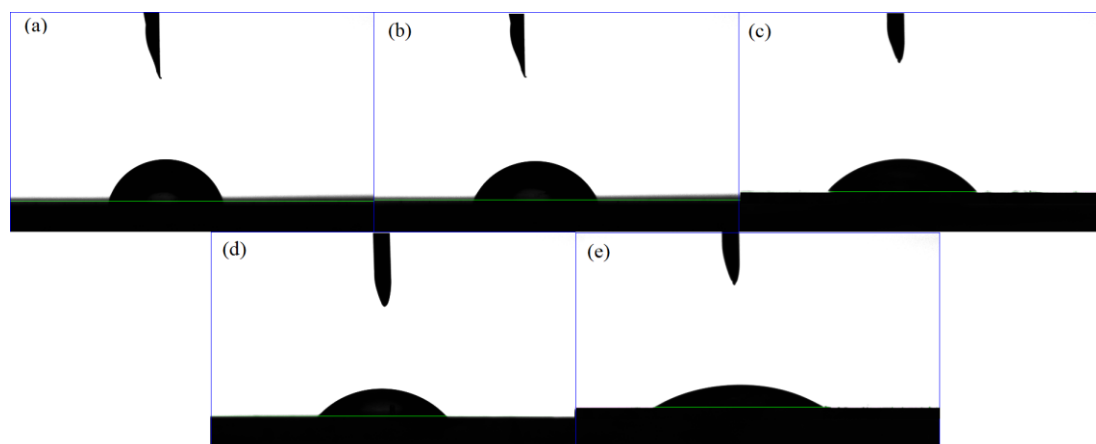
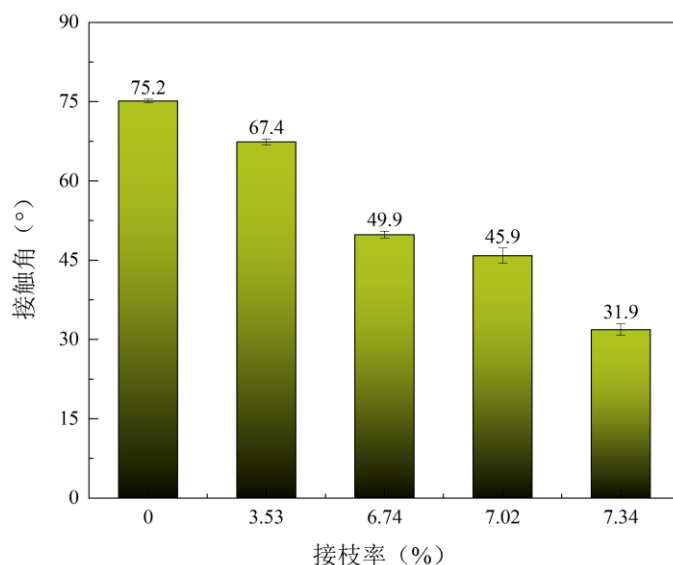
图 4-7 PVA1799-*g*-PHEA 与碳纤维接触角的值Figure 4-7 The value of the contact angle of PVA1799-*g*-PHEA with carbon fiber4.3.5.2 PVA1799-*g*-PHEA 浆料与环氧树脂的接触角

图 4-8(a-e)分别为所制备几种接枝率的 PVA1799-*g*-PHEA 样品浆液与环氧树脂表面间的接触角测试图。图 4-9 为接触角的测试结果图。从两图中可以看出，接触角随着 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率的增大而减小，从 75.2°降低至 31.9°。与接枝率为 0 的 PVA1799 浆液相比，接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 浆液与树脂的接触角减小了 57.6%，表明了 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂对环氧树脂基体有较好的润湿性，且这种润湿性随着接枝率的增大而逐渐增强，从而赋予二者间逐渐增强的结合性能。

图 4-8 PVA1799-*g*-PHEA 与环氧树脂的接触角测试图(a-e 对应的 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率分别为 0、3.53%、6.74%、7.02%和 7.34%)Figure 4-8 Contact angle images of PVA1799-*g*-PHEA with epoxy resin(a-e correspond to PVA1799-*g*-PHEA grafting ratios of 0, 3.53%, 6.74%, 7.02% and 7.34%)

图 4-9 PVA1799-*g*-PHEA 与环氧树脂间接触角的值Figure 4-9 The value of contact angle of PVA1799-*g*-PHEA with epoxy resin

从上述接触角的测试分析,我们可以发现 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂对碳纤维及环氧树脂膜均具有良好的润湿性,那么环氧树脂必然也对经 PVA1799-*g*-PHEA 上浆的碳纤维表面具有良好的润湿性,使 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂表现为类似碳纤维与树脂间的“桥”,使碳纤维与环氧树脂间产生良好的界面作用,将二者牢固连接在一起,从而使 CFERC(1799)呈现良好的上述机械性能,且这些性能随着接枝率的增加而逐渐提升。这是不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂的使用提升碳纤维环氧树脂复合材料性能的一个重要因素。

4.4 本章小结

本章制备了 4 种接枝率不同的 PVA1799-*g*-PHEA 样品,分别对碳纤维进行表面上浆处理并分别与环氧树脂结合制成 CFERC(1799)复合材料样品,通过对其拉伸、弯曲和剪切性能的测试分析,探究了不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 对其性能的影响规律。得出以下结论:

与 CFERC(原 PVA1799, 接枝率=0)相比,4 种 CFERC(1799)样品的拉伸强度、弯曲强度及剪切强度均得到了提升,4 种 CFERC(1799)中 CFERC($R_g=7.34\%$)上述 3 种性能的提升最高,较 CFERC(原 PVA1799)分别提升了 15.8%、33.0%及 7.68%。这些表明,PVA1799 分子链上引入 PHEA 支链,可以明显提升其对碳纤维上将后与环氧树脂结合所成复合材料的性能;随着 PHEA 支链引入量的增加,这种提升作用逐渐增强,CFERC(1799)的性能越

好；当接枝率提升至 7.34%时，在这些性能方面起到的作用最强，此时 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂与碳纤维和环氧树脂膜间的润湿性也表现最好。因此，在 4 种接枝率不同的 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂中，推荐接枝率为 7.34%的上浆剂在碳纤维环氧树脂复合材料的制备中进行使用。

第 5 章 碳纤维不同上浆率下 CFERC(1799)性能及其织造效果研究

5.1 引言

由第 4 章可知,当接枝率为 7.34%时,经 PVA1799-*g*-PHEA 上浆处理的碳纤维与环氧树脂结合制备的复合材料,具有相对最好的性能。基于此,本章选用接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA,进一步进行它对碳纤维的不同上浆率处理,接着探讨上浆率对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响,揭示上浆率对性能的影响规律,提供相对最佳的上浆率,并采用此上浆率对应的碳纤维浆纱,在纺织小样机上进行纺织织造,探讨其织造效果。

5.2 实验部分

5.2.1 主要原材料、试剂与仪器

碳纤维纱的线密度为 200tex;本章用到的主要实验原料、试剂和仪器见 3.2.1,其余仪器参见表 5-1。

表 5-1 主要实验仪器
Table 5-1 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
单纱浆纱机	GA391B	江阴市通源纺机有限公司
半自动小样织布机	SGA598	江阴市通源纺机有限公司

5.2.2 样品的制备

使用接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 分别制备上浆率为 0.5%、1.0%和 1.5%的碳纤维浆纱以供使用,具体实验参见第 3 章 3.2.2。本章将所购原碳纤维以及不同上浆率的碳纤维浆纱分别命名为 CF(原)、CF(0.5%)、CF(1.0%)和 CF(1.5%);所对应的 CFERC 样品编号为 I、II、III、IV,分别表示 CFERC(原)、CFERC(0.5%)、CFERC(1.0%)及 CFERC(1.5%)。

5.2.3 CFERC(1799)性能测试

具体测试参见第 3 章 3.2.3。

5.2.4 经纱上浆

参照文献^[63]的方法进行碳纤维的上浆实验。提前将 GA391B 型单纱浆纱机打开，温度调为 75℃。缠绕好碳纤维纱后，将上浆用的 PVA1799-*g*-PHEA 浆液倒入浆槽，对碳纤维进行上浆。将上浆后的浆纱置于相对湿度为 65%、温度为 20℃的标准条件下平衡 24h 后进行织造。

5.2.5 小样机织造

将碳纤维浆纱作为经纬纱按设定的织物组织规律在织机上相互交织构成织物。具体步骤如下^[92]：将织轴上的经纱绕过后梁，经绞杆或经停装置后，在前方分成上下两层，形成梭口，引纬器将纬纱纳入梭口，然后上下层经纱闭合并进行下一步交换位置，同时钢筘将纬纱推向织口，将经纬纱相互交织，形成织物。退浆碳纤维纱及原碳纤维纱织造小样按上述同样方法进行织造。

5.2.6 织物参数测定

织物厚度（mm）：采用 YG1411A 型数字式织物厚度仪进行厚度测试。

织物面密度（ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）：计算单位面积内织物的质量。

实测密度（根/10cm）：由于碳纤维丝束较宽，本章采用肉眼直接数出织物经向和纬向 10cm 范围内纱的根数，即为实测密度。

幅宽（cm）：直接测量出织物左右两端完整经纱间的距离。

5.3 结果与讨论

5.3.1 复合材料拉伸性能分析

图 5-1 反映了碳纤维不同上浆率对 CFERC(1799)拉伸性能的影响。其中，复合材料的拉伸强度如图 5-1a 所示。由图可知，CFERC(原)样品的拉伸强度为 68.3MPa（I），当 PVA1799-*g*-PHEA 的上浆率从 0.5% 增加到 1.0%，CFERC(1799)的拉伸强度从 90.9MPa（II）增加到 93.0MPa（III），拉伸强度得到了明显增强，这可能是由于 PVA1799-*g*-PHEA 上浆促进了碳纤维与环氧树脂基体之间的界面结合，从而增强了复合材料的力学性能。然而，当上浆率继续增加，CFERC(1799)的拉伸强度发生了下降，上浆率为 1.5% 时，降低到 85.9MPa（IV），这可能是由于 PVA1799-*g*-PHEA 在碳纤维表面的过度积累对碳纤维与树脂基体之间的界面相互作用产生了副作用。

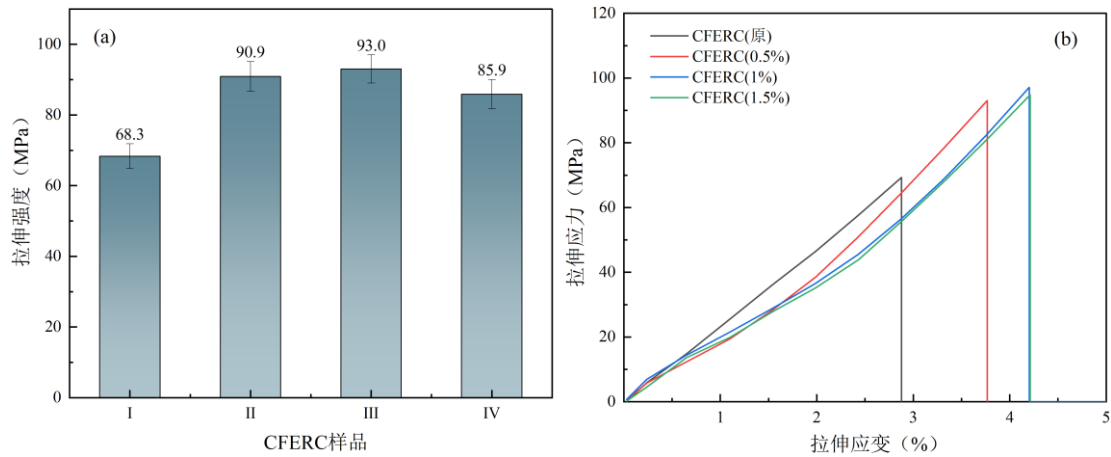


图 5-1 碳纤维不同上浆率下 CFERC 的拉伸强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 5-1 Tensile strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC with different sizing percentages of carbon fiber

图 5-1b 为碳纤维不同上浆率下 CFERC(1799)的拉伸应力-应变曲线。由图可知, CFERC(原)的拉伸为脆性断裂, 而 CFERC(1799)的拉伸断裂虽仍为脆性断裂, 但其拉伸应力-应变比 CFERC(原)有较为明显的增大, 且拉伸应力-应变先随上浆率的增大而增大, 当上浆率为 1.0%时达到最大, 然后当上浆率继续增加至 1.5%时, 应力略微下降。说明 $0.5\% \leq \text{上浆率} \leq 1.5\%$ 有利于 CFERC(1799)样品中碳纤维与环氧树脂界面结合性能的进一步提高, 有效降低了样品的脆性断裂趋势, 提高了其拉伸性能, 但当上浆率超过 1.0%后, 反而会给界面性能产生负面影响, 从而降低了 CFERC 的拉伸强度。

5.3.2 弯曲性能分析

图 5-2 反映了碳纤维不同上浆率对 CFERC(1799)弯曲性能的影响。其中, 对弯曲强度的影响如图 5-2a 所示。由图可以看出, CFERC(原)弯曲强度为 104MPa (I), 随着 PVA1799-*g*-PHEA 对碳纤维的上浆率从 0.5%增加到 1.0%, CFERC 的弯曲强度从 141MPa (II) 增加到最大值 149MPa (III), 比 CFERC(原)增加了 43.3%, 而当上浆率增加至 1.5%时, 弯曲强度下降为 140MPa (IV)。碳纤维上均匀的 PVA1799-*g*-PHEA 浆料增强了它与树脂基体之间的界面结合, 从而改善了从纤维到基体的负载传递。同样, 弯曲性能的变化与拉伸性能变化相似。当 PVA1799-*g*-PHEA (上浆率为 1.5%) 在碳纤维表面的过度积累时, 会对碳纤维与树脂基体之间的界面性能造成负面影响, 从而降低了 CFERC(1799)的弯曲强度。

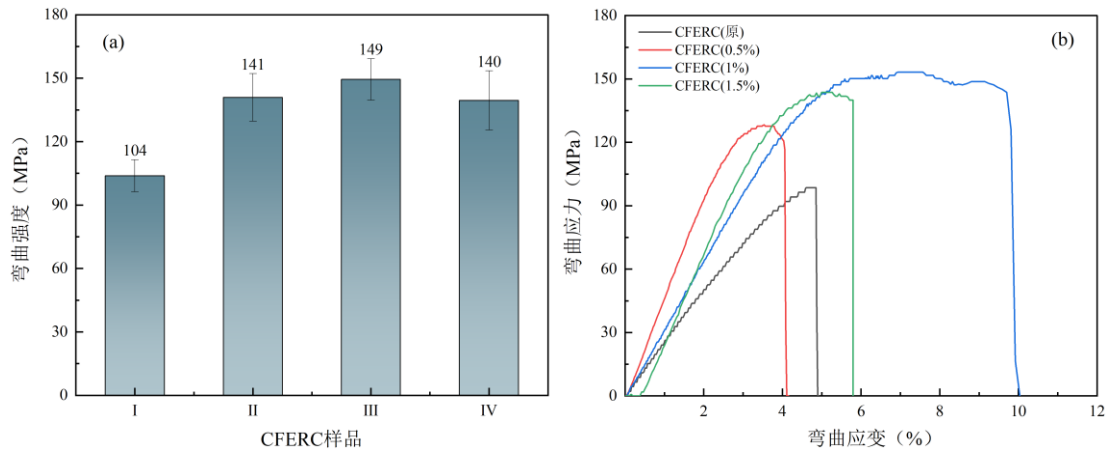


图 5-2 碳纤维不同上浆率下 CFERC 的弯曲强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 5-2 Bending strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC with different sizing percentages of carbon fiber

图 5-2b 为碳纤维不同上浆率下 CFERC(1799)的弯曲应力-应变曲线。由图可知，使用 PVA1799-g-PHEA 上浆后制备的 CFERC(1799)样品，具有比 CFERC(原)更高的弯曲应力、应变，且弯曲应力随着上浆率的增大而呈现先增大后降低的趋势，上浆率为 1.0%时达到最大值，而弯曲应变则随着上浆率的增加而逐渐降低表明上浆处理（上浆率 $\leq 1.0\%$ ）对碳纤维与树脂基体之间界面结合产生了积极影响，弯曲时二者间更不容易发生分离，具有更高的弯曲强度。显然，对界面结合作用产生负面作用的 1.5%上浆率，会使弯曲强度降低。当上浆率继续增大时，反而会降低 CFERC(1799)的弯曲强度。

5.3.3 剪切性能分析

图 5-3a、b 分别示出了碳纤维不同上浆率对 CFERC(1799)剪切强度及剪切应力-应变的影响。由图 5-3a 可见，CFERC(原)剪切强度为 39.0MPa (I)；CFERC(0.5%) (II)、CFERC(1.0%) (III) 与 CFERC(1.5%) (IV) 的剪切强度均明显高于 CFERC(原)，且 CFERC(1.0%)的剪切强度最大，数值为 56.1MPa，比 CFERC(原)增加了 43.8%。说明使用 PVA1799-g-PHEA 浆料对碳纤维上浆后赋予复合材料比市场所购买原碳纤维所制备复合材料更强的剪切强度，且剪切强度与其上浆率相关，在上浆率 $\leq 1.5\%$ 范围内，剪切强度先增大后减小。

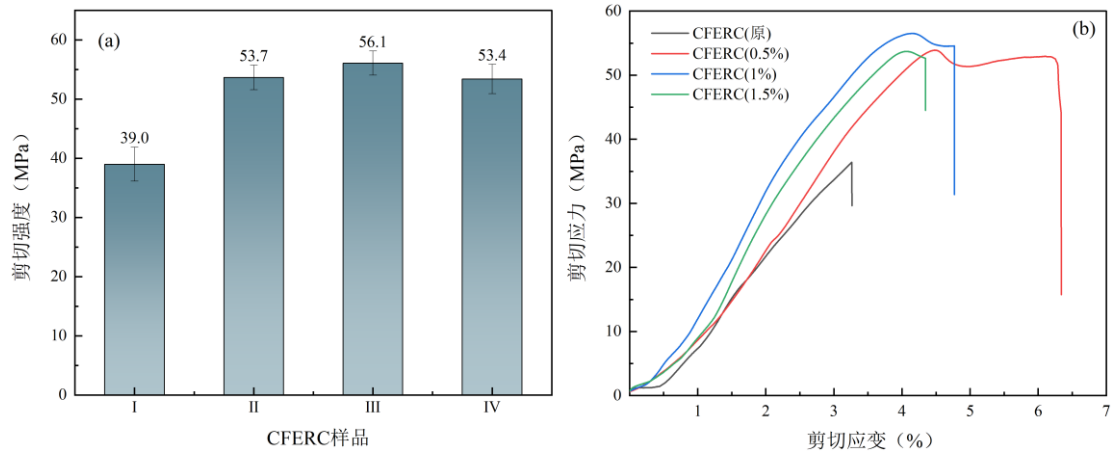


图 5-3 碳纤维不同上浆率下 CFERC 的剪切强度(a)及应力-应变曲线(b)

Figure 5-3 Shear strength(a) and stress-strain curve(b) of CFERC with different sizing percentages of carbon fiber

图 5-3b 为碳纤维不同上浆率下 CFERC(1799)的剪切应力-应变曲线。由图中曲线可以推断出, CFERC(原)最早出现裂纹损伤, 且产生裂纹损伤时的剪切应力最小, 同时剪切应变值也最低。而不同上浆率下的 CFERC(1799)样品不但出现裂纹损伤的时间有所滞后, 而且所需剪切应力随着上浆率的增加而增大, 当上浆率为 1.0%时达到最大值, 继续增加上浆率, 剪切应力略微下降。说明使用 PVA1799-*g*-PHEA 浆料对碳纤维上浆后赋予复合材料更好的剪切性能, 虽然剪切性能与其上浆率相关, 但并不是与上浆率越大越好, 而是上浆率为 1.0%时最适当。

由上述指标结果, 可以得出使用 PVA1799-*g*-PHEA 浆料对碳纤维上浆后所制备的复合材料, 均比使用市场上原碳纤维(生产时已上浆)制备的复合材料, 具有更好的拉伸、弯曲及剪切性能, 且上浆率为 1.0%, 这些性能取得最大值。

5.3.4 经纱小样机织造

由于国产碳纤维在织造过程中存在易起毛、易黏连、易断头等问题, 给国产碳纤维织造技术提出了新挑战^[93,94]。为了更好地研究改性前后碳纤维浆纱的可织造性能, 本实验分别将 CF(退)、CF(原)以及上浆效果最好(上浆率=1.0%, 接枝率=7.34%)的 CF(1799)分别在织布小样机上进行织造。由于 CF(退)容易分散开, 织造过程中出现较为严重的起毛黏连问题, 故而未能织出完整织物, 如图 5-4 所示。

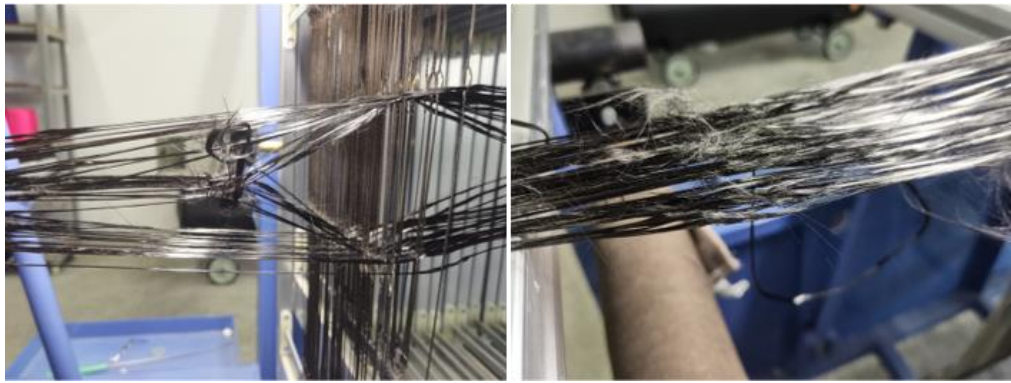


图 5-4 CF(退)织造过程
Figure 5-4 Weaving process of CF(desizing)

图 5-5 分别为小样机织造的 CF(原)和 CF(1799)平纹织物。由图可见，二者虽皆可成功的进行织造，但是 CF(1799)织成的织物表面（图 5-5b、d），较 CF(原)织成的织物表面（图 5-5a、c）更平整，毛羽也相对更少。表 5-2 为两块织物的部分规格数据。

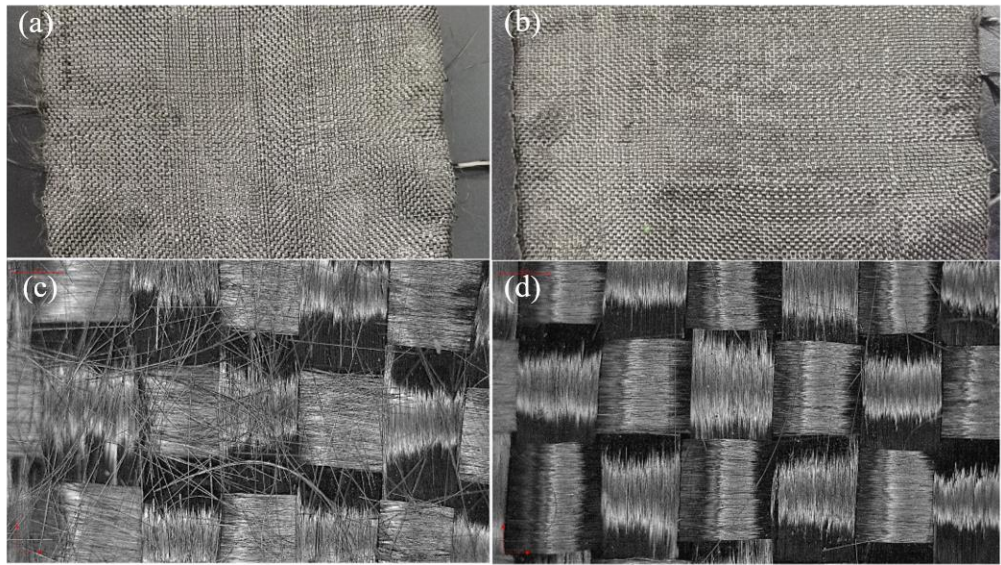


图 5-5 小样机织造的 CF(原，a、c)和 CF(1799，b、d)平纹织物
Figure 5-5 CF(original, a, c) and CF(1799, b, d) plain fabrics for prototype weaving

表 5-2 碳纤维织物规格
Table 5-2 Carbon fiber fabric specification

碳纤维浆 纱品种	织物组织	线密度 (tex)	织物厚度 (mm)	织物面密 度(g·m ⁻²)	实测密度(根/10cm)		幅宽(cm)
					经密	纬密	
CF(原)	平纹组织	200	0.51	363	72	60	16
CF(1799)	平纹组织	200	0.62	386	72	87	15

5.4 本章小结

本章采用接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 样品，对碳纤维进行表面上浆处理并制成 3 种上浆率不同的 CFERC(1799)样品。通过对其拉伸、弯曲以及剪切性能的测试分析，探明了 PVA1799-*g*-PHEA 不同上浆率对 CFERC(1799)机械性能的影响，并在此基础上探讨了碳纤维浆纱的织造效果。得出以下结论：

与 CFERC(原)相比，上浆率分别为 0.5%、1.0%和 1.5%的 3 种 CFERC(1799)样品，它们的拉伸强度、弯曲强度及剪切强度均得到了提升，且 CFERC(1.0%)上述 3 种性能的提升最高，较 CFERC(原)分别提升了 26.5%、43.3%、43.8%。表明上浆处理对碳纤维与树脂基体之间界面结合具有积极影响，且上浆率为 1.0%时复合材料性能表现最好，但当上浆剂在碳纤维表面过度积累反而会产生副作用。将上浆效果最好（上浆率=1.0%，接枝率=7.34%）的 CF(1799)在织布小样机上进行织造，可得到较 CF(原)织造所得织物更少毛羽的平纹织物。因此，在碳纤维环氧树脂复合材料及碳纤维纱织造中，推荐 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂的上浆率以 1.0%为宜。

第 6 章 结论与展望

6.1 主要结论

本文以上浆处理为改性手段，对碳纤维表面进行改性处理，旨在提高碳纤维与树脂之间的界面结合作用，进而提升碳纤维树脂复合材料的性能。为此，本文以 PVA 为原料，HEA 为接枝单体，制备了 PVA-*g*-PHEA 上浆剂，主要开展了 3 个方面的研究内容：（1）不同品种接枝 PVA 上浆剂的制备与性能研究；（2）接枝 PVA 上浆剂对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响；（3）上浆率对碳纤维环氧树脂复合材料性能的影响及碳纤维织造效果研究。得到了以下主要结论：

（1）通过固定 HEA 用量，采用干法、氧化还原体系，分别对 PVA1799、PVA1788、PVA0588、PVA0599 进行了接枝改性处理，制备出了 4 种接枝率相近的 PVA-*g*-PHEA 样品。采用红外光谱分析、显微镜形貌分析确定了样品的成功制备及接枝前后 PVA 的颗粒形貌变化；XRD 分析确定了结晶度的变化。研究发现，PVA1799-*g*-PHEA 浆液具有较低的表面张力，浆膜的断裂强度为 43.1MPa、断裂伸长达 149%，优于其他 3 种 PVA-*g*-PHEA 且仍具有优异的耐屈曲性能。随着 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率从 0 增加到 7.34%，浆液表面张力逐渐降低，浆膜的断裂强度及断裂伸长率逐渐增大，表明 PHEA 接枝支链的引入，明显减小了浆液表面张力，提高了浆膜的力学性能，且随着支链引入量的增多，使表面张力逐渐降低，膜力学性能逐渐增强，同时膜具有优异的柔韧性。推荐 PVA1799-*g*-PHEA 样品适宜的接枝率为 7.34%。

（2）利用 4 种接枝率相近的 PVA-*g*-PHEA 分别对碳纤维进行表面上浆处理，并分别制备了 4 种 CFERC(改)，包括：CFERC(1799)、CFERC(0599)、CFERC(1788)、CFERC(0588)。SEM 形貌分析表明上浆处理对碳纤维表面的缺陷有一定的覆盖修复作用。对 4 种 CFERC(改)拉伸、弯曲及剪切性能的测试分析发现，与 CFERC(原)相比，4 种 CFERC(改)的上述机械性能均得到了提高，CFERC(1799)的拉伸、弯曲及剪切强度提高最多，分别提高了 26.6%、26.0%及 37.7%。这些表明使用 PVA-*g*-PHEA 上浆剂对复合材料性能的提升要好于所购

买国产原碳纤维表面存在的上浆剂；PVA-*g*-PHEA 促进了碳纤维与环氧树脂基体间的结合，使复合材料表现出更优异的性能，且 PVA1799-*g*-PHEA 在提升这些性能方面起到的作用最强。综合考虑，在 4 种 PVA-*g*-PHEA 中，推荐 PVA1799-*g*-PHEA 在碳纤维环氧树脂复合材料的制备中进行使用。

(3) 使用 PVA1799 及 (1) 中制备的 4 种不同接枝率 PVA1799-*g*-PHEA 样品，分别对已退浆处理的碳纤维进行上浆后，再与环氧树脂结合制备了 CFERC(原 PVA1799, 接枝率=0)及 4 种 CFERC(1799)样品，并以对它们进行拉伸、弯曲及剪切强度测试分析发现，CFERC(1799)的这些性能结果均明显好于 CFERC(原 PVA1799)，且性能结果与接枝率密切相关，随着接枝率从 0 逐渐增加至 7.34%，性能结果呈现逐渐增大的趋势；当接枝率为 7.34%时，3 种性能指标结果最大，且与 CFERC(原 PVA1799)相比，拉伸强度、弯曲强度及剪切强度分别提高了 15.8%、33.0%及 7.68%。另外，随着接枝率的增加，PVA1799-*g*-PHEA 浆液分别与碳纤维及环氧树脂膜间的接触角值均逐渐降低。这些表明，PVA1799 分子链上 PHEA 支链的引入，可以改善它对碳纤维的润湿以及环氧树脂对碳纤维表面 PVA1799 上浆剂的润湿作用，有助于提升碳纤维与环氧树脂复合材料间的界面结合作用，从而使碳纤维环氧树脂复合材料的上述机械性能增大，且随着 PHEA 支链引入量的增加，润湿作用增强，促进界面结合作用，从而使机械性能随着接枝率增加而逐渐增强。综合考虑，推荐接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 在碳纤维环氧树脂复合材料 CFERC(1799)的制备中使用。

(4) 选用接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 样品对碳纤维上浆处理，制得上浆率分别为 0.5%、1.0%和 1.5%的 CFERC(1799)样品，机械性能测试结果显示，3 种 CFERC(1799)样品的拉伸、弯曲及剪切性能均明显强于 CFERC(原)，当上浆率从 0.5%增至 1.0%时，CFERC(1799)的 3 种性能逐渐增强，继续增加值 1.5%时，3 种性能有所降低。在上浆率为 1.0%时，CFERC(1799)的拉伸、弯曲及剪切强度最好，分别为 93.0MPa、149MPa 及 56.1MPa。使用上浆率为 1.0%的碳纤维纱进行小样织造，成功制备出了比原碳纤维纱织造小样表面毛羽更少的碳纤维平纹织物。综合以上，推荐使用接枝率为 7.34%的 PVA1799-*g*-PHEA 上浆剂对碳纤维进行上浆率为 1.0%的上浆处理，在碳纤维环氧树脂复合材料的制备及碳纤维纱的织造中使用。

6.2 展望

在本研究中发现, PVA-*g*-PHEA 上浆处理加强了碳纤维与环氧树脂基体的界面结合, 对 CFERC 的性能与韧性增加有积极作用。其中 PVA1799-*g*-PHEA 的作用效果最为明显, 且随着接枝率的增大, CFERC(1799)的性能也逐渐提升。当 PVA1799-*g*-PHEA 接枝率 $R_g=7.34\%$, 上浆率为 1%时, CFERC(1799)的性能效果最好。

但本研究中只讨论了丙烯酸羟乙酯对 PVA 的改性作用以及经 PVA-*g*-PHEA 上浆处理后碳纤维与一种树脂基体的结合性能, 对 PVA 其他的改性方式以及碳纤维与其他树脂的性能作用没有进行相关的研究。后续可以对 PVA 的改性方式继续研究, 进一步分析碳纤维与其他树脂间结合性能的影响规律及影响机理。

参考文献

- [1] Alshammari B A, Alsuhybani M S, Almushaikeh A M. Comprehensive review of the properties and modifications of carbon fiber-reinforced thermoplastic composites[J]. *Polymers*, 2021, 13(15): 2474.
- [2] 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.
- [3] Yuan X M, Zhu B, Cai X, et al. Optimization of interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites via a modified polyacrylate emulsion sizing[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 401: 414-423.
- [4] 唐建华, 张藕生. 碳纳米材料在碳纤维上浆剂中的应用[J]. *合成纤维工业*, 2020, 43(4): 49-53.
- [5] 高奇. 新形势下我国碳纤维产业发展探讨[J]. *合成纤维工业*, 2019, 42(5): 58-63.
- [6] 李超. 水性环氧树脂碳纤维上浆剂[D]. 上海: 东华大学, 2011: 3-11.
- [7] 洪诗婷. T300 碳纤维的表面处理及力学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020: 6.
- [8] Wu B, Zheng G, Wang R, et al. Synergistic modification of carbon fiber by electrochemical oxidation and sizing treatment and its effect on the mechanical properties of carbon fiber reinforced composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(41): 48028.
- [9] Wang Z Y, Guo H J, Zhou H, et al. Effect of the chain structure of self-emulsifying polyester sizing agent on ILSS of carbon fiber/unsaturated polyester resin composites[J]. *Polymers*, 2019, 11(9): 1528.
- [10] Vedrtnam A, Sharma S P. Study on the performance of different nano-species used for surface modification of carbon fiber for interface strengthening[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125: 105509.
- [11] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 282-318.

- [12] Schneider K, Lieboldt M, Liebscher M, et al. Mineral-based coating of plasma-treated carbon fibre rovings for carbon concrete composites with enhanced mechanical performance[J]. *Materials*, 2017, 10(4): 360.
- [13] Sidorina A I, Imametdinov E S. Modification of surface of carbon fiber materials by plasma treatment (review)[J]. *Fibre Chemistry*, 2020, 52(2): 96-99.
- [14] Wen Z P, Xu C, Qian X, et al. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 468: 546-554.
- [15] Tran N T, Patterson B A, Kolodziejczyk A G, et al. Electrochemical surface treatment of discontinuous carbon fibers[J]. *Langmuir*, 2019, 35(38): 12374-12388.
- [16] 杨洁, 吴宁, 潘月秀, 等. 环氧改性水性聚氨酯上浆剂对碳纤维/氰酸酯树脂复合材料界面性能的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(10): 1762-1767.
- [17] Liu J Y, Ge H Y, Chen J, et al. The preparation of emulsion type sizing agent for carbon fiber and the properties of carbon fiber/vinyl ester resin composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 12(4): 864-872.
- [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(30): 583-590.
- [19] 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.
- [20] Yuan X M, Zhu B, Cai X, et al. Effects of particle size and distribution of the sizing agent on carbon fiber/epoxy composites interfacial adhesion[J]. *Polymer Composites*, 2017, 39(4): 2036-2045.
- [21] 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*, 2018, 136(9): 47122.

- [22] 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.
- [23] Wu Y D, Wang Z, Xu L Y, et al. Preparation of silver-plated carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fibers by combining freeze-drying deposition with a sizing process to enhance the mechanical properties of carbon fiber composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 146: 106421.
- [24] 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.
- [25] Florian G, Peter M, Bronwyn F. Interfacial shear strength studies of experimental carbon fibres, novel thermosetting polyurethane and epoxy matrices and bespoke sizing agents[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 133: 104-110.
- [26] 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.
- [27] 肖成龙, 胡艳芬, 叶忠祥, 等. 碳纤维上浆技术对其可织性能的影响[J]. *中国个体防护装备*, 2014(4): 14-17.
- [28] 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.
- [29] 杨昆明. 聚乙二醇的改性及水性环氧树脂碳纤维上浆剂性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019: 53.
- [30] Chen Z X, Cui X J, Jiang W Y, et al. Synthesis and characterization of fluoropolymer modified polyacrylate in emulsion polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 99(2): 558-562.
- [31] Zhang J D, Yang M J, Zhu Y R, et al. Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate[J]. *Polymer International*, 2010, 55(8): 951-960.

- [32] Yoo Y J, Hong G H, Hur S R, et al. Preparation of acrylic copolymers and crosslinking agents and properties as a film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(3): 1587-1594.
- [33] Liu J Y, Ge H Y, Chen J, et al. The preparation of emulsion type sizing agent for carbon fiber and the properties of carbon fiber/vinyl ester resin composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 864-872.
- [34] Guo Y H, Li S C, Wang G S. Properties and application of waterborne polyurethane/starch composite surface sizing agent[J]. Advanced Materials Research, 2011, 317-319: 15-18.
- [35] Fang L Q, Qiu T T, Yang Q, et al. A novel hyperbranched polyurethane/nTiO₂ waterborne sizing agent for improving UV-resistance and interfacial properties of SCF/PA6 composites[J]. Composites Communications, 2021, 23: 100591.
- [36] 方岚清. 碳纤维用水性聚氨酯上浆剂的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021: 22-31.
- [37] Phong N T, Gabr M H, Okubo K, et al. Improvement in the mechanical performances of carbon fiber/epoxy composite with addition of nano-(Polyvinyl alcohol) fibers[J]. Composite Structures, 2013, 99: 380-387.
- [38] Beylergil B, Tanoglu M, Aktaş E. Modification of carbon fibre/epoxy composites by polyvinyl alcohol (PVA) based electrospun nanofibres[J]. Advanced Composites Letters, 2016, 25(3): 69-76.
- [39] Feng Z Q, Hu F, Lv L F, et al. Preparation of ultra-high mechanical strength wear-resistant carbon fiber textiles with a PVA/PEG coating[J]. RSC Advances, 2021, 11(41): 25530-25541.
- [40] 周婷, 陈宁. 改性三叶形聚乙烯醇纤维/环氧树脂复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 45-52.
- [41] 石煜, 沈兰萍, 宋红, 等. PVA 浆料对纯棉纱上浆性能的影响研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(3): 19-23.
- [42] Riza A S, Ryota M, Warinda M J, et al. Modification of poly(vinyl alcohol) fibers with lithium bromide[J]. Polymer, 2020, 213: 123193.

- [43] Gaaz T S, Sulong B A, Akhtar M N, et al. Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites[J]. 2015, 20: 22833-22847.
- [44] Qiu K Y, Netravali A N, et al. A composting study of membrane-like polyvinyl alcohol based resins and nanocomposites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(3): 658-674.
- [45] Kim D H, Park M S, Choi Y J, et al. Synthesis of PVA-*g*-POEM graft copolymers and their use in highly permeable thin film composite membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 739-747.
- [46] Moritani T, Okaya T. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: IV. Self-crosslinkable poly(vinyl alcohol)s[J]. Polymer, 1998, 39(4): 923-931.
- [47] Hai T A P, Sugimoto R. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)-grafted polyvinyl alcohol[J]. Synthetic Metals, 2018, 240: 37-43.
- [48] 黄阳阳, 夏云, 孙晨晓. 纺织浆料发展综述[J]. 丝绸, 2017, 54(7): 29-37.
- [49] 韩世洪. PVA 聚合度和醇解度对涤棉混纺纱上浆的影响[J]. 棉纺织技术, 2008, 36(1): 24-27.
- [50] 祝志峰. 纺织工程化学[M]. 东华大学出版社, 2010.
- [51] 乔静, 常军, 靳梦月, 等. 酯化改性聚乙烯醇酯的制备、表征及耐水研究[J]. 精细与专用化学品, 2021, 11(29): 17-20.
- [52] 王俊卿, 陈岚, 苏致兴. 接枝聚合物 PVA-*g*-PNIPA 的合成[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2001, 37(2): 95-99.
- [53] 马承银, 彭旖, 方荣主, 等. 4-烯丁氧基-2-羟基丙磺酸钠接枝改性聚乙烯醇的研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(2): 150-154.
- [54] 康智慧, 于立娟, 刘圣环, 等. PVA 接枝聚乙烯胺的合成及表征[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2009, 23(1): 30-33.
- [55] 范洁. 聚苯胺接枝共聚改性聚乙烯醇复合导电材料的制备、微观形貌及性能[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.

- [56] 程雪冬. 改性纳米 SiO_2 联合季铵阳离子-丁酸酯化提升淀粉浆料的应用性能研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [57] 李伟. 马来酸酯系淀粉衍生物的制备和低温上浆性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 17-18.
- [58] 张悦, 李伟, 吴宇洁, 等. 丙酸酯化-叔胺化淀粉浆料的制备及其黏附性能[J]. 纺织学报, 2024, 45(01): 146-151.
- [59] 李伟, 张正桥, 徐珍珍, 等. 双亲两嵌段接枝淀粉浆料的制备及其上浆性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(1): 141-146.
- [60] Li W, Zhang Y, Wu Y J, et al. A new starch-based adhesive material containing diblock branches for sizing cotton and cotton/polyester[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 128926.
- [61] 李伟, 祝志峰. 电位和变性程度对季铵阳离子醚化-磺基丁二酸酯化淀粉薄膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(11): 70-74.
- [62] Li W, Liu Q, Cheng X D, et al. Amphipathic combination of poly(sodium allyl sulfonate) and poly(ethyl acrylate) on starch for strong adhesion to cotton fibers and film properties[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 177: 114461.
- [63] 刘倩. 两亲性接枝淀粉浆料的制备及其应用研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [64] Altuna L, Herrera M L, Foresti M L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. a review of recent literature[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 97-110.
- [65] Chang P R, Qian D Y, Anderson D P, et al. Preparation and properties of the succinic ester of porous starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 604-608.
- [66] Wang L L, Shen J N, Men Y J, et al. Corn starch-based graft copolymers prepared via ATRP at the molecular level[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(18): 3480-3488.
- [67] Zhu Z F, Wang M. Effects of starch maleation and sulfosuccination on the adhesion of starch to cotton and polyester fibers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, 28(10): 935-949.

-
- [68] Li W, Wu L J, Xu Z Z, et al. Adhesion-to-fibers and film properties of etherified-oxidized cassava starch/polyvinyl alcohol blends[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29(4): 331-339.
- [69] Qiao Z Y, Zhu Z F. Morphology and mechanical properties of acetylated starch/acrylate copolymer blend film for surface coating application[J]. Journal of Polymer Materials, 2010, 27(1): 29-38.
- [70] Hong W, Meng M W, Xie J L, et al. Properties and thermal analysis study of modified polyvinyl acetate (PVA) adhesive[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32(19): 1-15.
- [71] Qiao L J, Eastal A J, Bolt C J, et al. Improvement of the water resistance of poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesive[J]. Pigment & Resin Technology, 2000, 29(3): 152-158.
- [72] Kim S M, Kim H J. Effect of addition of polyvinyl acetate to melamine-formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(5): 456-461.
- [73] Bahattab M A, García-Pacios V, Donate-Robles J, et al. Comparative properties of hydrophilic and hydrophobic fumed silica filled two-component polyurethane adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(1-3): 303-315.
- [74] Wang B C, Huang Y D, Liu L. Solvent-dependent adsorption of phenolic resin onto silica substrate[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2005, 19(7): 549-563.
- [75] Fernandez B, Abelaiz A, Valea A, et al. A comparative study on the influence of epoxy sizings on the mechanical performance of woven carbon fiber-epoxy composites[J]. Polymer Composites, 2004, 25(3): 319-330.
- [76] 王宇威. 重氮反应修饰碳纤维表面及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

- [77] 陈缘. 基于磁控溅射的碳纤维改性及其复合材料制备[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [78] Dilsiz N, Wightman J P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 164(2-3): 325-336.
- [79] 金琳. 表面修饰对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.
- [80] 吴迪. 针刺 C/C 复合材料双轴载荷力学性能试验研究与失效分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [81] 王力勇. 聚丙烯腈基碳纤维表面处理[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [82] Wang C, Li Y B, Tong L Y, et al. The role of grafting force and surface wettability in interfacial enhancement of carbon nanotube/carbon fiber hierarchical composites[J]. *Carbon*, 2014, 69: 239-246.
- [83] Jiao W W, Liu W B, Yang F, et al. Improving the interfacial property of carbon fiber/vinyl ester resin composite by grafting modification of sizing agent on carbon fiber surface[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 13812-13828.
- [84] Hwang D K, Lee S G, Cho D H. Dual-sizing effects of carbon fiber on the thermal, mechanical, and impact properties of carbon fiber/ABS composites[J]. *Polymers*, 2021, 13: 2298-2319.
- [85] Tekinalp H L, Kunc V, Velez-Garcia G M, et al. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105: 144-150.
- [86] Liu Y, Fang Y C, Qian J H, 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.
- [87] Hassan A, Rahman N A, Yahya R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: Effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, 30(4): 215-224.

- [88] Li J. Effect of sizing agent on interfacial properties of carbon fiber-reinforced PMMA composite[J]. *Composites and Advanced Materials*, 2021, 30(1): 249-267.
- [89] Kore S, Theodore M, Pillai R, et al. Improvement of interfacial adhesion of unidirectional textile grade carbon fiber (TCF) with unsized, epoxy and urethane sizing reinforced in thermoset urethane composites[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28: 102669.
- [90] Ahmed K S, Vijayarangan S. Tensile, flexural and interlaminar shear properties of woven jute and jute-glass fabric reinforced polyester composites[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 207(1): 330-335.
- [91] Yao L R, Li M, Wu Q, et al. Comparison of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber/BMI and fiber/epoxy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263: 326-333.
- [92] 朱苏康, 高卫东. 机织学[M]. 中国纺织出版社, 2014.
- [93] 杨建恒, 侯建荣, 韩笑. 国产碳纤维织物织造工艺技术探讨[J]. *高科技纤维与应用*, 2012, 04: 35-40.
- [94] 李强. 碳纤维经纱织造用乳液浆料研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.

攻读学位期间发表论文、专利和获奖情况目录

发表论文：

- [1] Li W, **Zhang Y**, Wu Y J, et al. A new starch-based adhesive material containing diblock branches for sizing cotton and cotton/polyester[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 128926. (SCI 源刊物)
- [2] **张悦**, 李伟, 吴宇洁, 等. 丙酸酯化-叔胺化淀粉浆料的制备及其黏附性能[J]. 纺织学报, 2024, 45(1): 146-151. (EI 源刊物)
- [3] **张悦**, 李伟, 吴宇洁. 碳纤维表面上浆处理及其水性上浆剂的研究进展[J]. 辽东学院学报 (自然科学版), 2023, 30(2): 88-95.
- [4] Li W, Wu Y J, **Zhang Y**, et al. Introducing the propionate and 2-dimethylammonium chloride ethyl substituents onto cornstarch for acquiring good film properties and easy desizing from sized warps[J]. Fibers and Polymers, 2024, 25: 775-783. (SCI 源刊物)
- [5] 吴宇洁, **张悦**, 李伟, 等. 氧化-叔胺化淀粉的制备及其对羊毛低温性能的影响[J]. 安徽工程大学学报 (已录用)

授权的国家发明专利：

- [1] **张悦**, 李伟, 闫红芹, 等. 同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的淀粉浆料及制备方法及应用[P]. ZL 202211320654.3, 授权日期: 2023-05-26.
- [2] 李伟, **张悦**, 闫红芹, 等. 同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的羽毛蛋白浆料及制备方法和应用[P]. ZL 202211128470.7, 授权日期: 2023-05-16.

获奖情况：

- 1. 安徽工程大学首届研究生科研软件技能竞赛三等奖 1 项；
- 2. 安徽工程大学第十届专利发明与创新大赛三等奖 1 项；
- 3. 安徽工程大学第十二届专利与发明大赛三等奖 1 项。

致 谢

总觉得来日方长，毕业遥不可及，当我执笔至此，却只能感叹时光匆匆。三年的种种，也许难做到永远铭记，却会一生感恩。

盛行千里，师恩难忘。首先，我要由衷地感谢我的导师李伟教授，感谢您对我的细心指导和包容。您的一句欢迎加入我的小团队，让我们的师生缘紧紧结在一起。在此后的三年里，每当我实验遇瓶颈，论文无从下手时您都耐心解答；在我生活遇烦恼，人生迷茫时为我指明方向；在我急躁焦虑，心情低落时促膝谈心极力开导。您不仅在学术上是我的导师，更是我人生路上的导师！其次，还要感谢张寻老师，虽只短暂的相处一年，但您对我关怀备至，亦师亦友，在我实验有困难、论文卡顿时倾囊相授，答疑解惑。承蒙教诲，学生心存感激，愿二位老师今后身体健康，工作顺利，阖家幸福！

人来人往，有幸相遇。感谢浆料实验室的每位朋友。从研一的 204 到现在的 206，不止是门牌号的变化，更是我成长的见证。感谢已经毕业的张正桥、程雪冬学长；吴兰娟、刘倩学姐，感谢你们在我初入实验室时的热情欢迎，在我科研和生活上遇到困难时为我支持鼓励。感谢彭博、李妙龙学弟在我需要帮助时伸出援手；感谢张一帆学妹、程小龙学弟的加入。最后感谢我的同门、我的朋友吴宇洁，同学七年不是亲人甚似亲人，我们一起哭、一起笑，相互鼓励，度过一个个艰难时刻；同时感谢我的朋友程亚玲，虽短暂相识但情谊无价，友谊地久天长。庆幸相遇，不舍别离，惟愿前程似锦，万事胜意。

春晖寸草，难以为报。感谢我的父母和家人，在我求学路上提供支持和帮助。你们是我坚定向前的动力，养育之恩无以为报，唯有继续努力让自己成为你们的骄傲。在此，希望你们身体健康，平安喜乐。

最后，我要感谢愚笨但始终坚持的自己，感谢始终向上、始终勇敢的自己。今年的我二十四岁，何惧道阻且长，请继续保持热忱，坚定前行吧！

毕业快乐，未来可期！