



复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
ISSN 1000-3851, CN 11-1801/TB

《复合材料学报》网络首发论文

题目：氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂的微观形貌与动态热力学性能

作者：胡晓兰，周川，代少伟，刘文军，李伟东，周玉敬，邱虹，白华

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.001

收稿日期：2019-06-20

网络首发日期：2019-10-21

引用格式：胡晓兰，周川，代少伟，刘文军，李伟东，周玉敬，邱虹，白华. 氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂的微观形貌与动态热力学性能. 复合材料学报. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.001>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.001

氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂的 微观形貌与动态热力学性能

胡晓兰^{1*}, 周川¹, 代少伟¹, 刘文军¹, 李伟东², 周玉敬³, 邱虹¹, 白华¹

(1. 厦门大学材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 先进复合材料重点实验室, 航空工业复合材料技术中心, 中航复合材料有限责任公司, 北京, 101300; 3. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司, 先进成型技术与装备国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过模压成型, 用氧化石墨烯(GO)对四种碳纤维(CF)(CCF300、T700、CCF800、CCM40J)织物增强环氧树脂(EP)复合材料进行改性, 通过材料的微观形貌、动态热力学性能等研究了GO对这四种不同表面性质的CF/EP复合材料的改性效果。研究表明, 添加GO后, GO-EP对四种CF的浸润性均比EP明显提高, 纤维与GO/EP间的界面黏接比与EP基体间的黏接明显改善; CF/EP复合材料的破坏主要发生在CF与EP的界面, 而GO的存在使GO-CF/EP复合材料的破坏由CF与EP基体的界面向GO/EP区域过渡。CF的表面氧碳比和沟槽均会显著影响复合材料的玻璃化转变温度(T_g), CF中具有最高表面氧碳比的GO-CCF300/EP表现出最高的 T_g , 但沟槽更丰富的CCM40J和CCF300对CF/EP复合材料的 T_g 表现出更好的GO改性效果。

关键词: 碳纤维; 复合材料; 氧化石墨烯; 表面性质; 微观形貌; 动态热力学性能

Micro-structures and dynamic thermal mechanical properties of graphene oxide modified carbon fiber/epoxy resin composites with different fiber surface properties

HU Xiaolan^{1*}, ZHOU Chuan¹, DAI Shaowei¹, LIU Wenjun¹, LI Weidong², ZHOU Yujing³, QIU Hong¹,BAI Hua¹

(1. College of Materials, Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. National Key Laboratory of Advanced Composites, AVIC Composite Technology Center, AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Forming Technology & Equipment, Beijing Jike Guochuang Lightweight Science Research Institute Co. Ltd., Beijing, 100083, China)

Abstract: Four kinds of carbon fiber(CCF300, T700, CCF800 and CCM40J)/epoxy resin (CF/EP) composites modified by graphene oxide (GO) were fabricated using mould pressing. The effects of CF surface properties on GO-CF/EP composites were studied by means of micro-structures and dynamic thermomechanical properties. The results show that EP with GO significantly improves the wettability and the interfacial adhesion between the CF and the EP matrix. Micro-morphologies express that the destruction of the CF/EP composites mainly occurs at the interfaces between CF and EP matrix. However, the presence of GO makes the GO-CF/EP composites destructive form transits from interfacial debonding between CF and EP matrix to the interlaminar GO/EP region of the composites. The surface oxygen-carbon ratio and grooves of the CF affect the glass transition temperature (T_g) of the CF/EP and GO-CF/EP composites significantly. The CCF300/EP composite has the highest T_g because of its highest oxygen-carbon ratio. However, the GO-CCM40J/EP and GO-CCF300/EP composites exhibit better modification effect on T_g for more surface grooves.

收稿日期: 2019-06-20; 录用日期: 2019-08-22; 网络出版时间:

网络出版地址:

基金项目: 航空科学基金(2016ZF68011); 福建省科技创新平台建设计划(2014H2006); 厦门大学石墨烯工业技术研究院资助项目(20142005)

通信作者: 胡晓兰, 博士, 副教授, 研究方向: 高性能树脂基复合材料 E-mail: xlhu@xmu.edu.cn

引用格式: 胡晓兰, 周川, 代少伟, 等. 氧化石墨烯改性不同表面性质的碳纤维/环氧树脂的微观形貌与动态热力学性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37

HU Xiaolan, ZHOU Chuan, DAI Shaowei, et al. Micro-structures and dynamic thermal mechanical properties of graphene oxide modified carbon fiber/epoxy resin composites with different fiber surface properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37 (in Chinese).

Keywords: carbon fiber; composites; graphene oxide; surface properties; micro-morphologies; dynamic thermomechanical properties

氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 是石墨烯的氧化物, 与石墨烯相比, GO 的力学性能、导电性能等稍逊, 但其表面连接有丰富的羟基、羧基、羰基和环氧基等, 这些含氧基团使其更易于在水和极性溶剂中分散^[1-2], 及与有机树脂基体产生良好的化学、物理相互作用, 进而形成比石墨烯更好的界面结合^[3-4], 亦可有效改善材料的力学性能、耐热性能、电性能等^[5-8]。研究表明, 与纯环氧树脂 (Epoxy resin, EP) 相比, 0.25wt% GO/EP 的拉伸模量和拉伸强度分别提高了 13% 和 75%^[9], 冲击强度提高了 87.6%, 断裂伸长率提高了 78%, 由脆性断裂过渡为塑性断裂^[10]。通过动态热机械分析表明, GO 和 EP 具有良好的界面黏结性能^[11-12]。

GO 结构中的含氧基团可以提高其与碳纤维 (Carbon fiber, CF) 之间的物理、化学相互作用^[13-14]。0.5wt%GO-CF/EP 的弯曲强度和杨氏模量比未改性的皆提高了约 10%^[15]。0.2wt% GO-CF/EP 复合材料和未改性的相比, 层间剪切强度、断裂韧性、冲击韧性分别提高了 67%、62%、93%^[16]。而将 GO 作为 CF 表面涂层, 也可以使复合材料的界面剪切强度^[17]和层间剪切强度^[18]得到有效提高。而 GO-CF/EP 复合材料产生破坏时, GO 在裂纹尖端的分叉、层间的钉扎以及被拉出和分离能消耗大量能量^[19]。Nitai Chandra Adak 等^[20]认为, GO 与基体及 CF 之间良好的黏结是复合材料裂纹抵抗能力提高的主要原因。

不同品种 CF 不仅在强度、模量等方面显示差异, 同时还具有不同的表面性质, 进而使复合材料也显示出不同的界面性能及综合性能。GO 的力学性能、耐热性能等优势, 以及与树脂基体良好的物理、化学相互作用, 使其在 CF/EP 复合材料改性方面潜力很大, 而在 GO 对 CF/EP 复合材料改性过程中, 纤维的表面特性会对复合材料的性能产生很大影响。

环氧树脂基复合材料是此类复合材料中一个重要品种, 其中, E54 环氧树脂及二氨基二苯砜 (Diamino diphenyl sulfone, DDS) 固化剂体系是一个典型耐高温环氧树

脂体系, 已经在航空航天等领域得到良好应用。选择国产基础标准型 CCF300、国产高强中模型 CCF800、国产高强高模型 CCM40J, 以及日本东丽 T700 等几种不同表面性质碳纤维, 利用 GO 对这几种环氧树脂基复合材料进行改性, 探索了纤维的表面性质对 GO-CF/EP 复合材料的微观形貌和动态热力学性能的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

石墨粉, 纯度为 99%, 38.5 μm (325 目), 青岛华泰润滑密封科技有限公司。环氧树脂 E54, 江苏无锡南通星辰合成材料有限公司。二氨基二苯砜 (DDS), 粉末状固体, 北京化工厂。CCF300 编织的 CF3031 缎纹织物, 织物单层面密度 $(220\pm 7)\text{g}/\text{m}^2$; CCF800 编织的 U8190 织物, 面密度 $(190\pm 7)\text{g}/\text{m}^2$; CCM40J 编织的 MU6190 织物, 面密度 $(190\pm 7)\text{g}/\text{m}^2$, 威海拓展纤维有限公司。T700 单向织物 U7192, 面密度 $(190\pm 7)\text{g}/\text{m}^2$, 日本东丽碳纤维有限公司。

1.2 GO 丙酮分散液的制备

采用改进 Hummers 方法^[21]制备 GO, 得到浓缩 GO 水溶液。往 GO 浓缩水溶液中加入适量乙醇搅拌均匀, 超声 3 min, 以 6000r/min 离心 30 min, 除去上层清液, 重复操作 3 次。加入丙酮以 6000 r/min 离心 30 min, 倒出上层较浅的清液, 取下层, 得到 GO 丙酮分散液。

1.3 GO-碳纤维/环氧树脂复合材料的制备

E54 与 DDS 按质量比 100:33 配制 E54-DDS 环氧树脂 (EP)。按照 GO 与 EP 的质量比 0.2%、0.5%、0.8%、1.0%, 将 GO 丙酮分散液加入到 EP 的丙酮溶液中, 机械搅拌后超声 15 min, 得到 GO/EP 丙酮分散液。然后将 GO/EP 丙酮分散液均匀涂刷于相应 CF 织物上, 并于空气中晾置 72 h 后, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2 h, 得到相应 GO-CF/EP 预浸料。

采用模压工艺成型 GO-CF/EP 复合材料, 其中, CCF300 复合材料的铺层方式为 $[0^{\circ}]_{10}$, T700/EP、CCF800/EP 及 CCM40J/EP

复合材料铺层方式为 $[0^\circ]_{12}$ 。模压升温制度均为 $140^\circ\text{C}/1\text{h}+160^\circ\text{C}/1\text{h}+180^\circ\text{C}/3\text{h}$ 。按固化工艺进行固化, 保压冷却后脱模, 得到试样厚度约为 2.0 mm , CF 体积分数(Volume fraction/vol%)为 $60\%\sim 65\%$ 的相应GO-CF/EP复合材料。

按照上述过程制备不含GO的相应CF/EP复合材料样品作为对比体系。

1.4 测试与表征

按照ASTM D 7028—2007e¹[22]标准采用德国NETZSCH公司的DMA 242E动态热机械分析仪分析样品的动态热机械行为, 试样尺寸 $60\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$, 频率 1.0 Hz , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $30\sim 300^\circ\text{C}$, 双悬臂模式。采用德国NETZSCH公司SU-70场发射扫描电子显微镜对试样的断面形貌进行观察, 试样经液氮冷冻后脆断, 喷金处理。采用PHI Quantum-2000 XPS电子能谱仪对碳纤维进行测试, 分析CF表面氧碳比。采用德国Elementar公司Vario EL III型元素分析仪对GO粉末进行测试, 得出N、C、H元素的含量, 最后算出GO的氧碳比。

2 结果与讨论

2.1 四种碳纤维的基本特性

所选用的四种碳纤维的基础性质及表

面形貌如表1和图1所示。

CCF300纤维表面进行了一定程度的刻蚀, 具有一定的粗糙度, 表面沿纤维纵向分布着大量沟槽(如图1(a)), 这些沟槽可增大纤维的表面能, 有利于增加纤维和树脂的机械啮合作用, 改善界面黏接^[23-25]。CCF300纤维表面的氧碳比较高, 达到 0.32 。

T700呈现典型的干喷湿纺工艺的表面结构特征, 表面非常光滑^[27], 纤维表面无明显沟槽, 如图1(b), 表面含有C、O、N、Si四种元素^[28], 纤维表面的氧碳比达到 0.24 。

T700纤维石墨化程度较低, 石墨微晶排列比较有序, 纤维内部的层状堆砌趋于规整, 纤维石墨层的碳网层面间距较小, 具有较高的拉伸强度^[29-30]。

CCF800具有较高的强度和模量^[31-32], 较完善的结晶结构使其表面惰性较高^[33-34], 上浆剂处理后的O/C比达到 0.24 。CCF800纤维表面存在沿轴向取向性较好的沟槽(图1(c)), 可以增强与树脂间的结合^[35]。

CCM40J内部的石墨微晶尺寸比T700和CCF800要大, 晶体结构也更加完善, 石墨化程度高^[36], 同时也使其表面呈现惰性碳占据主要地位^[37], 经上浆处理后表面的氧碳比为 0.20 。CCM40J的表面沟槽较深, 沟槽直径较大^[38-40](图1(d))。

表1 四种碳纤维和氧化石墨烯(GO)的基本性质
Table 1 Basic properties of four carbon fibers and graphene oxide(GO)

Materials	Tensile	Tensile	Density	Diameter	O/C ratio
	Strength /GPa	modulus /GPa	/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	/ μm	
CCF300 fiber ^[26]	3.90	220	1.78	7.0	0.32
T700 fiber ^[30]	4.90	230	1.80	7.1	0.24
CCF800 fiber ^[32]	5.49	290	1.81	5.3	0.24
CCM40J fiber ^[36]	4.41	377	1.79	5.0	0.20
GO	/	/	/	/	1.16

Note: In addition to O/C ratio, other data are from the references.

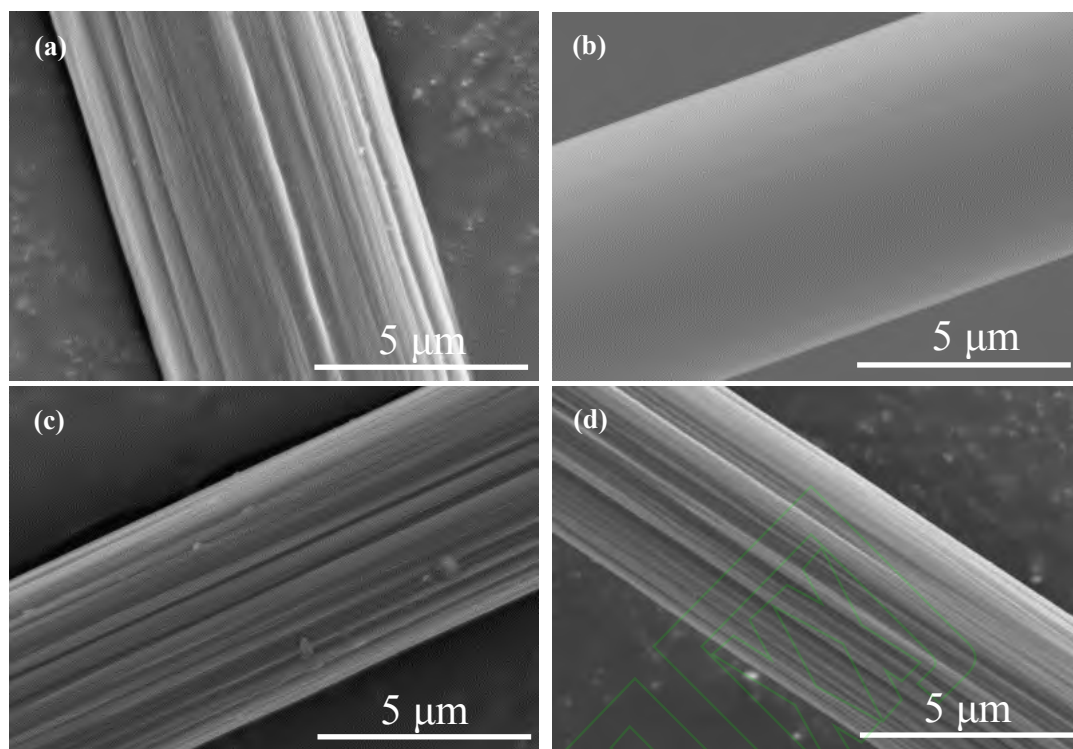


图1 四种碳纤维(CF)的表面微观形貌 SEM 图像((a) CCF300, (b) T700, (c) CCF800, (d) CCM40J)
Fig.1 Surface SEM images of four carbon fibers ((a) CCF300, (b) T700, (c) CCF800, (d) CCM40J)

2.2 GO-CF/EP 预浸料微观形貌

图 2 为四种 CF/EP 预浸料的表面形貌 SEM 图像。由图 2(a)和图 2(b)可见, 纯 EP 对 CCF300 具有一定的浸润效果, 纯树脂基体包覆住了纤维, 但纤维表面树脂出现了一定的积聚(图 2(a)), 甚至如图 2(b)般形成了类球状树脂凝滴。这表明, 虽然 CCF300 经过了一定的表面处理, 但 EP 与 CCF300 之间的浸润效果并不理想。图 2(c)和图 2(d)是 CCF300 经 GO-EP 浸润后的表面形貌 SEM 图像。可见, 与 EP 相比 GO-EP 对于 CCF300 的浸润和附着效果好(图 2(c)); 从图 2(d)可以观察到 GO 与纤维之间具有良好的相容性和吸附。由此可知, GO 的加入

提高了 GO-EP 对 CCF300 的浸润性。

对比图 2(c)~2(h)四种 CF 与 GO-EP 的浸润情况, T700 纤维虽表面光洁, 其表面 O/C 比也不如 CCF300 高, 但 GO-EP 与 T700 显示出了良好的浸润与附着性。CCF800 和 CCM40J 的氧碳比虽也不高, 但它们的表面均有大量的沟槽, 相应增大了表面能, 图 2f 和图 2(g)中显示, GO-EP 对 CCF800 和 CCM40J 亦表现出良好的浸润和附着性, 加之 GO 薄且柔软, 很好地贴合了 CCF800 和 CCM40J 充满沟槽的表面。并且在 GO-EP 稀薄部分, GO-EP 非常贴合地黏附在了纤维的表面(如图 2(h)中椭圆区域标示)。

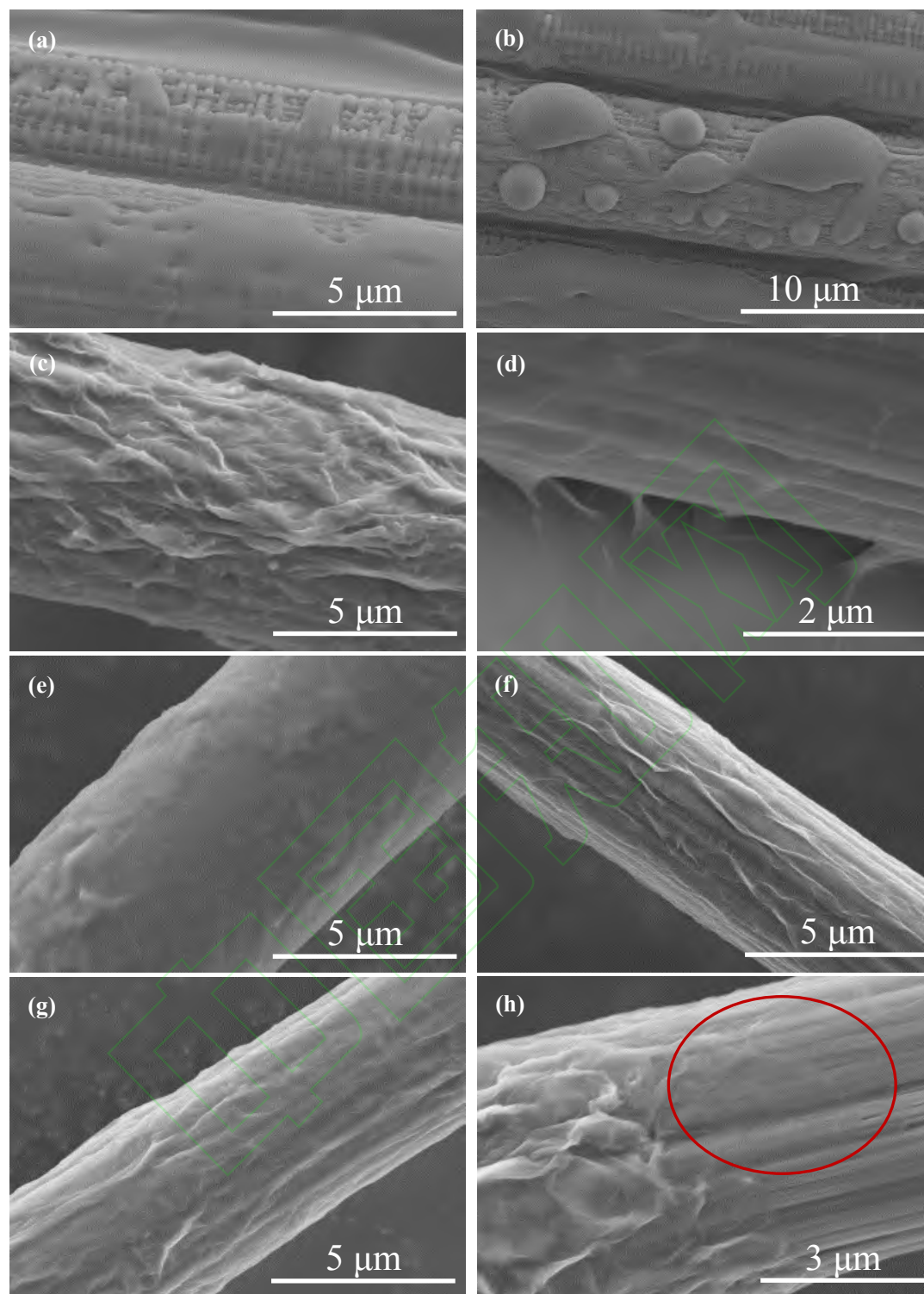


图2 四种 CF/EP 预浸料的表面形貌 SEM 图像

Fig.2 Surface SEM images of four CF/EP prepreps

((a), (b) CCF300/EP; (c), (d) GO-CCF300/EP; (e) GO-T700/EP; (f) GO-CCF800 /EP; (g), (h) CCM40J/EP)

2.3 CF/EP 复合材料的微观形貌

本文作者考察过 GO 对这一 CF/EP 性能的影响^[41], 发现添加 0.2% 的 GO 可使复合材料的动态热力学性能得到较有效的改善。图 3 为 CCF300/EP 和 0.2%GO-CCF300/EP

的断面微观形貌。从图 3(a)、3(b)可见, CCF300/EP 破坏时主要沿着纤维和树脂基体的界面进行, 破坏后的纤维表面比较光洁, 沟槽上黏附/镶嵌的树脂基体很少。从图 3(c)、3(d)中 GO-CCF300/EP 的微观形貌

可见, GO-EP 与 CCF300 形成的界面明显要比图 3(a)中 EP 与 CCF300 形成的界面更为紧密, 当其破坏后, 有 GO 层片紧密黏着在 CCF300 的表面, 同时纤维间的树脂基体也呈现比 CCF300/EP 更为复杂的破坏形貌, 这是由于 GO 引发了裂纹方向的增多, 使裂纹能量得到了有效分散和消耗。

图 4 为 CCF300/EP 和 0.2%GO-CCF300/EP 复合材料的层间剪切性能。从图 4(a)可见, 添加 0.2%GO 后, GO-CCF300/EP 复合材料的层间剪切强度从 CCF300/EP 的 55.6 MPa 提高到了 63.6 MPa, 提高了 14.3%。而从图 4(b)的应力-应变曲线看, 0.2%GO-CCF300/EP 比 CCF300/EP 具有更大的能量吸收。结合图 1 和图 3 中 CCF300 预浸料和 CCF300/EP 复合材料的破坏微观形貌可见, (1) GO-EP 比 EP 与 CF 之间的作用力增加, 因 GO 的碳六环骨架结构

增强了 GO 与碳纤维之间的物理吸附作用, GO 的柔软纳米片层有利于 GO 服帖地与 CF 的表面贴合, 加之 GO 结构中大量的羟基、羧基、环氧基、羰基等增强了与碳纤维及 EP 之间的物理、化学作用力, 使 GO 起到了类似“偶联剂”的作用; (2) GO 的片层结构使其起到了类似于裂纹能量分流器的作用, 有效地分流了裂纹尖端能量, 增加了裂纹能量耗散。

图 5 为 T700/EP 与 GO-T700/EP 复合材料的断面微观形貌。从图 5(a)可见, T700/EP 破坏后, T700 纤维的表面光洁, 且从纤维织物的横向断口 (图 5(b)) 可见, T700/EP 在破坏过程中, 大部分的纤维与 EP 的界面都出现了较大的裂缝。这说明样品破坏时界面发生开裂, 界面对于裂纹能量的吸收和抑制有限, 裂纹沿界面进展的比较顺利。

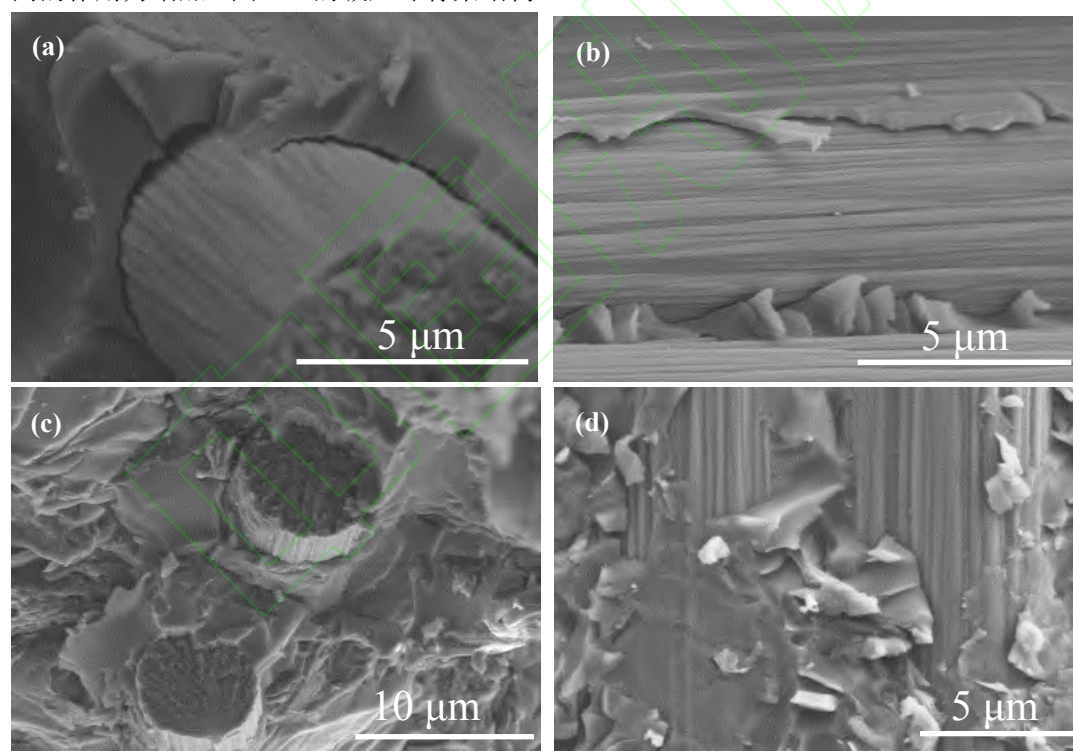


图 3 CCF300/EP(a), (b) 和 0.2%GO-CCF300/EP(c), (d) 复合材料断面微观形貌 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of cross-section microstructure of CCF300/EP(a), (b) and 0.2%GO-CCF300/EP(c), (d) composites

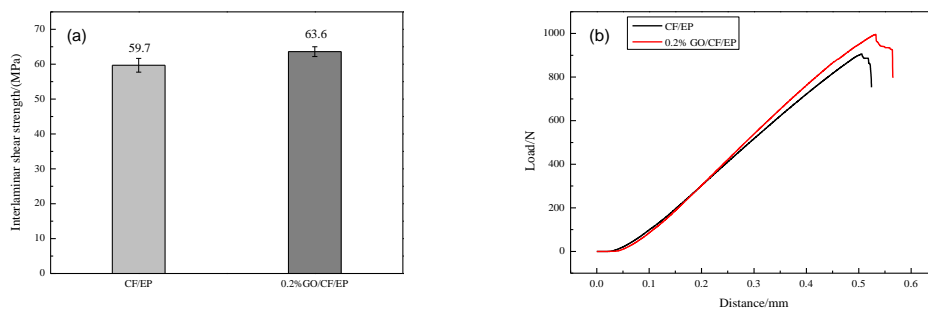


图4 CCF300/EP 和 0.2%GO-CCF300/EP 复合材料的层间剪切性能

Fig.4 Interlaminar shear behaviors of CCF300/EP and 0.2%GO-CCF300/EP composite

从图 5(c)、5(d) GO-T700/EP 的破坏形貌来看, 添加 GO 后, 0.2%GO-T700/EP 复合材料的破坏面中 T700 纤维的表面黏附着 GO/EP 固化物, 且从图 5(d)可见, 复合材料的断面中大部分纤维与 GO/EP 黏结相对比较紧密, 说明此时复合材料的破坏区域发生了从碳纤维的界面到 GO/EP 区域的过渡。

图 6 是 CCF800/EP 和 GO-CCF800/EP

复合材料的断面微观形貌, 由图 6(a)、6(b)可见, CCF800/EP 破坏后, CCF800 纤维的表面黏附的树脂较少, 但纤维的沟槽中镶嵌有部分的 EP 树脂。从图 6(c)、6(d)可见, GO-CCF800/EP 破坏后, 可以观察到有 GO/EP 层片紧密黏着在 CCF800 的表面, 且图 6(d)能明显观察到 GO/EP 与纤维表面的黏着。

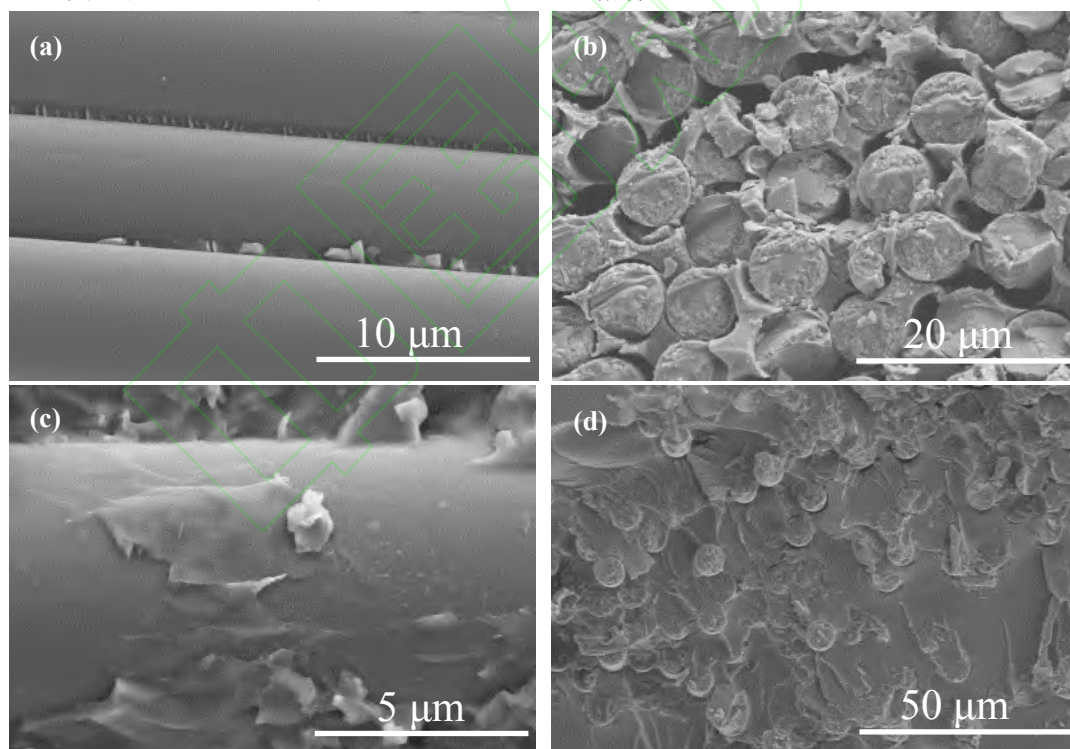


图5 T700/EP ((a), (b))和 0.2%GO-T700/EP 复合材料((c), (d))断面的微观形貌 SEM 图像

Fig.5 SEM images of cross-section microstructure of T700/EP ((a), (b)) and 0.2%GO-T700/EP composite((c), (d))

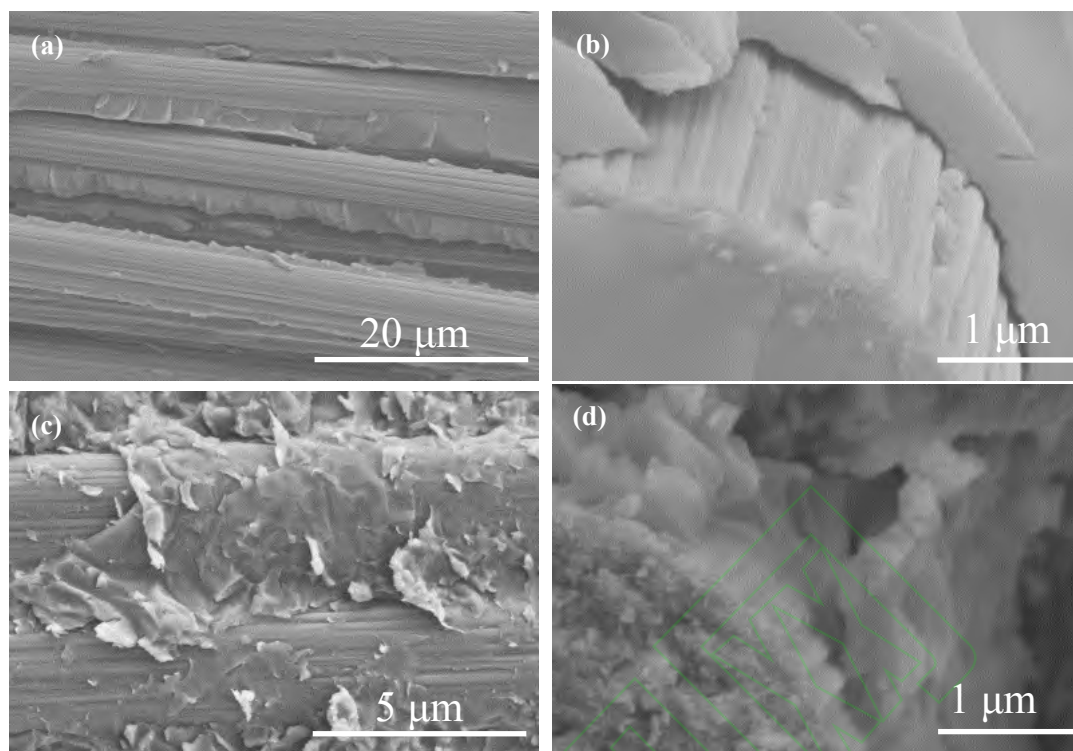


图6 CCF800/EP ((a), (b))和 0.2%GO-CCF800/EP 复合材料((c), (d))断面微观形貌 SEM 图像

Fig.6 SEM images of cross-section microscopic morphology of CCF800/EP ((a), (b)) and 0.2% GO-CCF800/EP composite((c), (d))

图7是 CCM40J/EP 和 GO-CCM40J/EP 复合材料的断口微观形貌, 从图 7(a)、7(b) 可见, CCM40J/EP 的断裂主要从 CCM40J 纤维与树脂基体的界面发生破坏, 纤维表面比较光洁, 在试样破坏的横断面可观察到纤维和树脂基体的界面有较明显的缝隙存在,

以及在破坏过程中的界面脱黏现象。从图 7(c) 0.2%GO-CCM40J/EP 的断口微观形貌可见, 材料破坏后, 纤维的表面依然黏附着大量的 GO/EP 固化物, 且图 7(d)也显示 GO-CCM40J/EP 复合材料的界面脱黏现象更少。

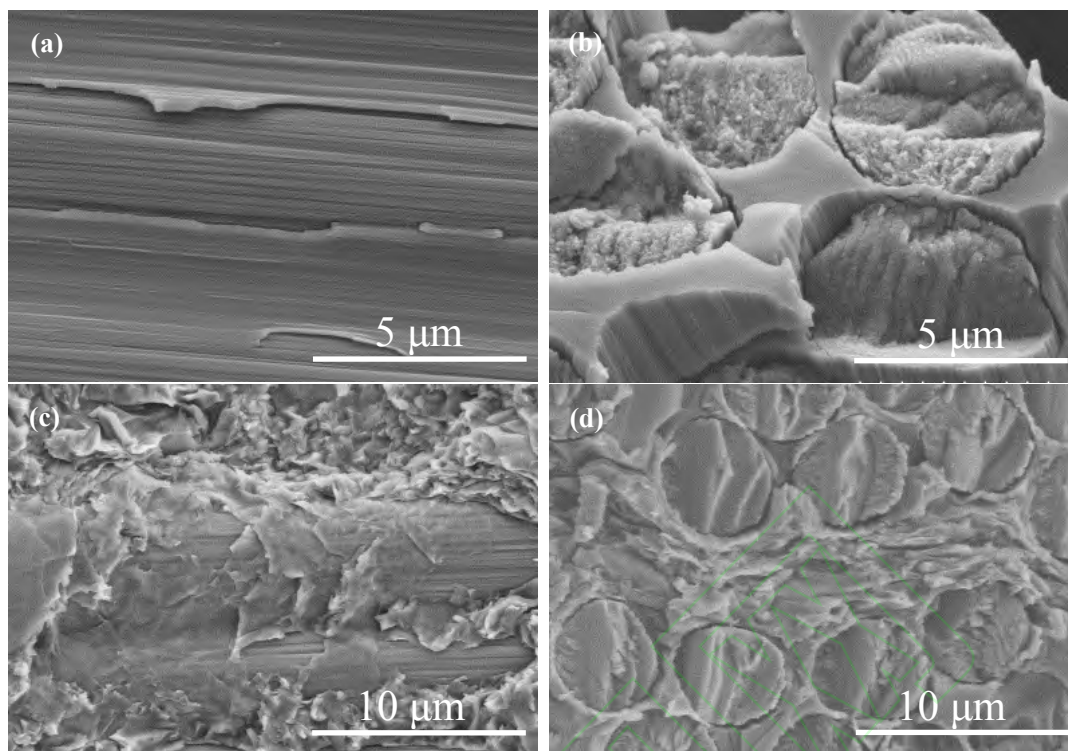


图7 CCM40J/EP((a), (b))和0.2%GO-CCM40J/EP((c), (d))复合材料断面的微观形貌 SEM 图像
Fig.7 Microstructure SEM images of CCM40J/EP((a), (b)) and 0.2% GO-CCM40J/EP((c), (d)) composites

2.4 CF/EP 复合材料的动态热力学性能

图8为GO改性四种CF/EP复合材料的DMA曲线。图9为复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。图8结果显示,CCF300/EP、T700/EP、CCF800/EP、CCM40J/EP四种复合材料的 T_g 分别为196.3℃、195.9℃、187.9℃和191.8℃。CF/EP复合材料的 T_g 不仅与树脂基体的分子链结构、固化程度(交联密度)等紧密相关,同时树脂基体与纤维之间的界面相互作用也会影响材料的 T_g ,因为树脂基体与纤维表面之间的化学、物理相互作用相当于增加了界面区域树脂基体分子链的热运动限制,所以影响到复合材料的 T_g 。

CCF300的表面氧碳比为0.32,有利于其与树脂基体的化学键合,加之CCF300表面还刻蚀有比较多的沟槽,可加强纤维与树脂基体之间的物理作用。而T700的表面氧碳比(为0.24)虽比CCF300低,且表面光滑,但T700/EP的 T_g 和CCF300/EP的相当。究其原因,复合材料的 T_g 主要与树脂基体、界面性质相关,界面主要由纤维的表面形貌和纤维与树脂间的化学反应性决定,而纤维

的表面氧碳比反映的是氧占比情况,不能反映纤维表面官能团的具体种类,而后者会直接影响到复合材料界面的化学反应性,对界面性质产生重要影响。这两者 T_g 间的差异,很可能是T700表面处理剂的化学基团增强了T700和树脂基体间的界面黏接所致。

CCF800和CCM40J作为高强型和高模型纤维代表,原始纤维的表面比CCF300更惰性,而经过表面处理后相应的CCF800/EP和CCM40J/EP的 T_g 均比CCF300/EP的小。其中,CCF800的表面氧碳比为0.24,其复合材料的 T_g 为187.9℃;而CCM40J的表面氧碳比仅为0.20,其复合材料的 T_g 却比CCF800的略高。这也说明,纤维的表面处理剂种类和结构基团种类,以及纤维表面的沟槽数量和深度等,均会对复合材料的 T_g 产生影响。

对比利用0.2%GO改性得到的四种复合材料,GO-CCF300/EP、GO-T700/EP、GO-CCF800/EP和GO-CCM40J/EP的 T_g 分别为201.5℃、198.5℃、191.6℃、200.1℃。图9显示,相比于未改性的相应复合材料,0.2%GO改性复合材料的 T_g 增量分别为

5.2℃、2.6℃、3.7℃、8.3℃。由此可知，四种改性复合材料的 T_g 均有一定的提升，表明 GO 的加入，确实对碳纤维和树脂基体的界面相互作用具有增强效果。其中，CCM40J/EP 的 T_g 提升最明显，T700/EP 复合材料的提升最少，增幅对比如下： $\Delta_{CCM40J}=8.3 > \Delta_{CCF300}=5.2 > \Delta_{CCF800}=3.7 > \Delta_{T700}=2.6$ 。这表明：（1）如前所述，GO 的含氧基团有利于增加 EP 的固化交联点密度，树脂分子链的热运动受到 GO 片层的限制，对 GO-CF/EP 体系的 T_g 有一定程度的提高^[42]。（2）表面光滑的 T700 经 GO 改性后，

GO-T700/EP 复合材料的 T_g 增量最小；而表面具有丰富沟槽的 CCM40J，相应复合材料的 T_g 增量最大。这表明 CF 表面的沟槽更有益于 GO 与 CF 形成更强的界面作用。

对于高模型 CCM40J 纤维，由于其石墨微晶取向度和规整度更高，表面化学惰性更高，表面能进一步下降，纤维与树脂基体间的浸润和界面黏接较弱，GO 的加入很好地实现了 CCM40J 纤维和树脂基体间的偶联过渡作用，从而使 GO-CCM40J/EP 表现出四者中最高界面相互作用增益效果。

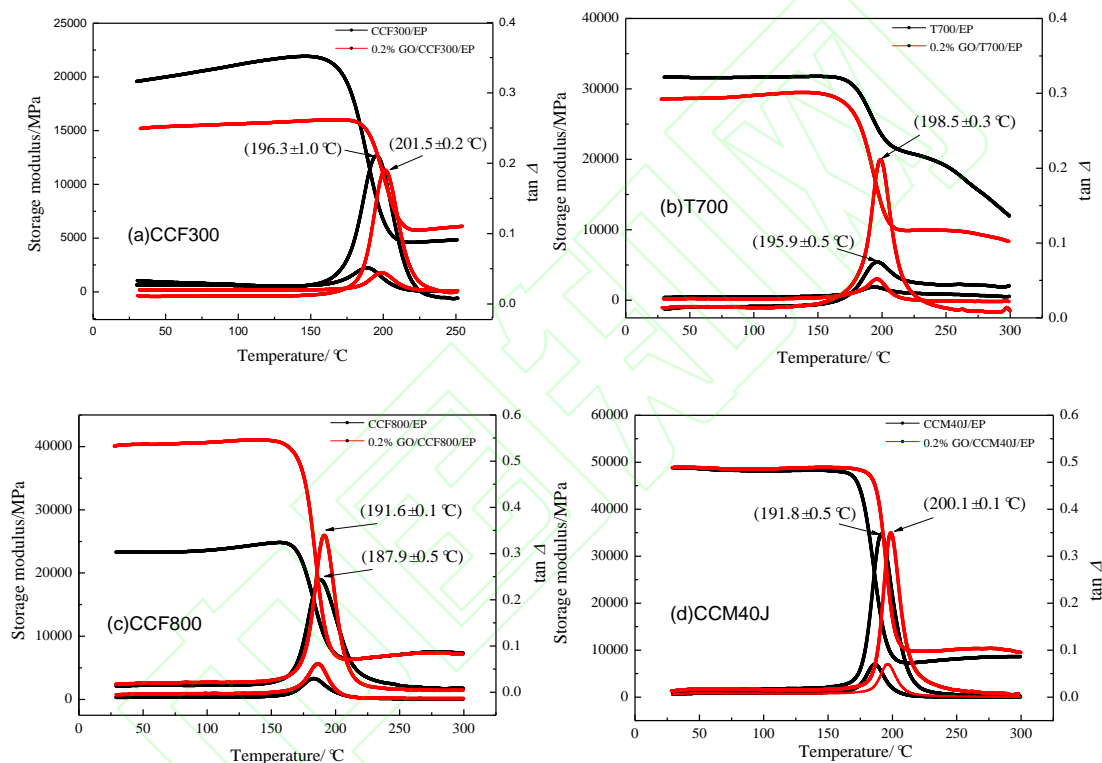


图 8 GO 改性四种 CF/EP 复合材料的 DMA 曲线

Fig.8 DMA curves of GO modified CF/EP composites

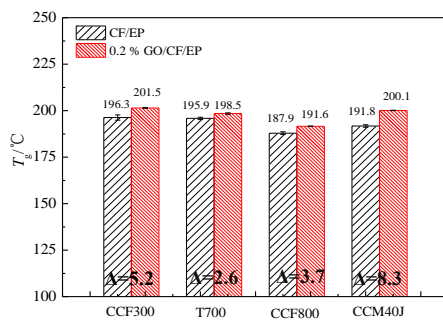


图 9 GO 改性四种碳纤维/环氧树脂复合材料的 T_g 对比

Fig.9 Glass transition temperature (T_g) comparison of four GO modified CF/EP composite

3 结 论

(1) 利用氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 改性环氧树脂 (Epoxy resin, EP) 得到的改性树脂体系 GO/EP 能明显提高对碳纤维 (Carbon fiber, CF) 的浸润性, 改善与碳纤维的界面黏接; CF/EP 复合材料的破坏主要发生在碳纤维与环氧树脂的界面, 而 GO 的存在使 GO-CF/EP 复合材料的破坏由复合材料的界面向 GO/EP 区域过渡。

(2) 分别添加 0.2%GO 时, GO-CCF300/EP、GO-T700/EP、GO-CCF800/EP 和 GO-CCM40J/EP 复合材料的玻璃化转变温度 (Glass transition temperature, T_g) 分别比未改性复合材料的 T_g 增加了 5.2°C、2.6°C、3.7°C、8.3°C。碳纤维的表面氧碳比和表面沟槽均会明显影响碳纤维和树脂基体间界面相互作用, 具有更高表面氧碳比的 CCF300/EP 表现出更高的 T_g ; 而对于 GO 改性复合材料体系, 碳纤维的表面沟槽对纤维与树脂间的界面作用影响更大。

参考文献:

- [1] CAI W, PINER R D, STADERMANN F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide[J]. Science, 2008, 321(5897):1815-1817.
- [2] WAN Y J, TANG L C, YAN D, et al. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process[J]. Composites Science & Technology, 2013, 82(15):60-68.
- [3] HERNÁNDEZ R J J, RAMÍREZ G R E, Escobedo-Morales A, et al. First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide[J]. Journal of Molecular Modeling, 2011, 17(5):1133.
- [4] VACCHI I A, SPINATO C, RAYA J, et al. Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR[J]. Nanoscale, 2016, 8(28):13714-13721.
- [5] SHAH R, KAUSAR A, MUHAMMAD B, et al. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nano composite: A review[J]. Journal of Macromolecular Science Part D: Reviews in Polymer Processing, 2015, 54(2): 173-183.
- [6] AMMAR A, AI-ENIZI A M, ALMAADEED A A, et al. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(2): 274-286.
- [7] WANG T Y, TSAI J L. Investigating thermal conductivities of functionalized graphene and graphene/epoxy nano composites[J]. Computational Materials Science, 2016, 122:272-280.
- [8] SHEN X, WANG Z, WU Y, et al. Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2016, 108:412-422.
- [9] WAN Y J, TANG L C, GONG L X, et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties[J]. Carbon, 2014, 69(2):467-480.
- [10] 周宏, 朴明昕, 李芹, 等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1309-1315.
ZHOU Hong, PIAO Mingxin, LI Qin, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1309-1315(in Chinese).
- [11] ZAMAN I, PHAN T T, KUAN H C, et al. Epoxy/graphene platelets nano composites with two levels of interface strength[J]. Polymer, 2011, 52(7):1603-1611.
- [12] WANG Y, YANG C, MAI Y W, et al. Effect of non-covalent functionalisation on thermal and mechanical properties of graphene-polymer nanocomposites[J]. Carbon, 2016, 102:311-318.
- [13] PATHAK A K, BORAH M, GUPTA A, et al. Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites[J]. Composites Science & Technology, 2016, 135:28-38.
- [14] LI Y, ZHAO Y, SUN J, et al. Mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/graphene nanosheets/epoxy composite[J]. Polymer Composites, 2016, 37(8):2494-2502.
- [15] WATSON G, STAROST K, BARI P, et al. Tensile and flexural properties of hybrid graphene oxide/epoxy carbon fibre reinforced composites[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 195(1): 012009.
- [16] NITAI A, SUMAN C, NARESH M, et al. Effect of thermally reduced graphene oxide on mechanical properties of woven carbon fiber/epoxy composite[J]. Crystals, 2018, 8(3):111.
- [17] CHEN J, 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.
- [18] BHANUPRAKASH L, PARASURAM S, VARGHESE S. Experimental investigation on graphene oxides coated carbon fibre/epoxy hybrid composites: Mechanical and electrical properties[J]. Composites Science & Technology, 2019, 179: 134-144.
- [19] KOSTAGIANNAKOPOULOU C, LOUATAS T H, SOTIRIADIS G, et al. On the interlaminar fracture toughness of carbon fiber composites enhanced with graphene nano-species[J]. Composites Science & Technology, 2015, 118: 217-225.
- [20] ADAK N C, CHHETRI S, SABARAD S, et al. Direct observation of micro delamination in graphene oxide incorporated carbon fiber/epoxy composite via in-situ tensile test[J]. Composites Science & Technology, 2019, 177: 57-65.
- [21] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [22] American Society for Testing and Materials. ASTM D 7028-2007e¹ Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA)[S]. Philadelphia, America: American Society for Testing and Materials International, 2007.
- [23] QIAN X, ZHI J, CHEN L, et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber - reinforced epoxy resin composites[J]. Surface & Interface Analysis, 2013, 45(5):937-942.
- [24] 邹豪, 李伟东, 彭公秋, 等. 高模型碳纤维的发展现状及其在航天领域的应用 [J]. 合成纤维, 2017, 46(6):17-22.
ZOU Hao, LI Weidong, PENG Gongqiu, et al. The development situation of high modulus carbon fiber and its applications in aerospace[J]. Synthetic Fiber in China, 2017, 46(6): 17-22(in Chinese).
- [25] DAI Z S, ZHANG B Y, SHI F H, et al. Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15):6980-6985.
- [26] 李阳, 肇研, 刘刚, 等. 国产 CCF300 碳纤维及其 NCF 织物的性能[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2889-2900.
LI Yang, ZHAO Yan, LIU Gang, et al. Properties of domestic CCF300 carbon fiber and its NCF fabrics [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2889-2900(in Chinese).
- [27] 张敏, 朱波, 王成国, 等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断口形貌 [J]. 功能材料, 2010, 41(10):1731-1733.
ZHANG Min, ZHU Bo, WANG Guocheng, et al. Surface and fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(10): 1731-1733(in Chinese).
- [28] 张冬冬, 杨永岗, 谭松培, 等. 碳纤维表面状态对其复合材料性能的影响[J]. 化工新型材料, 2014(1):73-76.
ZHANG Dongdong, YANG Yonggang, TAN Songpei, et al. Effect of the surface status of carbon fiber on the properties of its composite with epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2014(1): 73-76(in Chinese).
- [29] ZHOU Y, BASEER M A, MAHFUZ H, et al. Statistical analysis on the fatigue strength distribution of T700 carbon fiber[J]. Composites Science & Technology, 2006, 66(13): 2100-2106.
- [30] LI B, ZHANG C R, CAO F, et al. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of T700 carbon fiber reinforced BN-Si₃N₄ composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 471(1): 169-173.
- [31] 李伟东, 张金栋, 刘刚, 等. 国产 T800 碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的界面及力学性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7):1484-1491.
LI Weidong, ZHANG Jindong, LIU Gang, et al. Interfacial and mechanical properties of domestic T800 carbon fiber/bismaleimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1484-1491(in Chinese).
- [32] 钟翔屿, 张代军, 包建文, 等. 热塑性树脂含量对 CCF800H 碳纤维环氧复合材料 I 型层间断裂韧度的影响 [J]. 材料工程, 2017, 45(8): 55-61.
ZHONG Xiangyu, ZHANG Daijun, BAO Jianwen, et al. Influence of content of toughening thermoplastic on mode- I interlaminar fracture toughness of epoxy composite reinforced by CCF800H carbon fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 55-61(in Chinese).
- [33] 陈伟明, 王成忠, 周同悦, 等. 高性能 T800 碳纤维复合材料树脂基体[J]. 复合材料学报, 2006, 23(4):29-35.
CHEN Weiming, WAWNG Chengzhong, ZHOU Tongyue, et al. High-performance resin matrix for T800 carbon fiber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4):29-35(in Chinese).
- [34] 罗云烽, 李阳, 肇研, 等. 国产 T800 级碳纤维表面特性及其复合材料微观界面性能 [J]. 材料工程, 2014(9):83-88.
LUO Yunfeng, LI Yang, ZHAO Yan, et al. Surface characteristics of domestic T800-grade carbon fibers and microscopic interphase properties of composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(9): 83-88(in Chinese).
- [35] WEI S, GU A, LIANG G, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9):4069-4074.

- [36] 刘福杰, 王浩静, 范立东, 等. MJ 系列碳纤维微观结构的剖析[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 41-43.
LIU Fujie, WANG Haojing, FAN Lidong, et al. Analysis on the microstructure of MJ series carbon fibers[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 41-43(in Chinese).
- [37] 徐永新, 顾轶卓, 马全胜, 等. 几种国产高模碳纤维特性实验分析[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9):1905-1914.
XU Yongxin, GU Yizhuo, MA Quansheng, et al. Experimental analysis of properties of several domestic high-modulus carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1905-1914(in Chinese).
- [38] ZHONG Y, BIAN W. Analysis of the tensile moduli affected by microstructures among seven types of carbon fibers [J]. Composites Part B Engineering, 2017, 110: 178-184.
- [39] LI D, LU C, WANG L, et al. A reconsideration of the relationship between structural features and mechanical properties of carbon fibers[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 685: 65-70.
- [40] 李林. T800 级碳纤维及石墨纤维微观结构的表征与性能分析[D]. 四川: 西南科技大学, 2017 : 41-45.
LI Lin. Microstructure characterization and property analysis of T800 carbon fibers and graphite fibers [D]. Sichuan: Southwest University of Science and Technology, 2017: 41-45(in Chinese).
- [41] 代少伟, 李伟东, 邱虹, 等. 氧化石墨烯改性高温环氧树脂基碳纤维复合材料的热性能与力学性能[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2019, 58(3):324-331.
DAI Shaowei, LI Weidong, QIU Hong, et al., Thermal and mechanical properties of graphene oxide modified high temperature epoxy resin based carbon fiber composites[J], J. of Xiamen University (Natural Science), 2019, 58(3):324-331(in Chinese).
- [42] SHEN X J, PEI X Q, FU S Y, et al. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content[J]. Polymer, 2013, 54(3): 1234-1242.