复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第6期 12月 2014年
Vol. 31 No. 6 December 2014

文章编号：1000-3851(2014)06-1402-07

氧化石墨烯改性玄武岩纤维及其增强环氧树脂复合材料性能

叶国锐[1]，晏义伍[1]，曹海琳*[1,2]

(1.深圳航天科技创新研究院 深圳市复合材料重点实验室，深圳 518057；2.哈尔滨工业大学 化工学院，哈尔滨 150001)

摘 要： 为了改善玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的界面性能，通过偶联剂对氧化石墨烯进行改性，并将改性后的氧化石墨烯引入到上浆剂中对玄武岩纤维进行表面涂覆改性，同时制备了氧化石墨烯-玄武岩纤维/环氧树脂复合材料。采用FTIR表征了氧化石墨烯的改性效果；运用SEM分析了改性上浆剂处理对玄武岩纤维表面及复合材料断口形貌的影响和作用机制。结果表明：偶联剂成功接枝到氧化石墨烯表面；玄武岩纤维经氧化石墨烯改性的上浆剂处理后，表面粗糙度及活性官能团含量增加，氧化石墨烯-玄武岩纤维/环氧树脂界面处的机械齿合作用及化学键合作用增强，界面黏结强度得到改善，玄武岩纤维的断裂强力提高了30.8%，氧化石墨烯-玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的层间剪切强度提高了10.6%。

关键词： 氧化石墨烯；表面改性；玄武岩纤维；力学性能；复合材料

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Basalt fiber modified with graphene oxide and properties of its reinforced epoxy composites

YE Guorui[1], YAN Yiwu[1], CAO Hailin*[1,2]

(1. Shenzhen Key Laboratory of Composite Materials, Shenzhen Academic of Aerospace Technology, Shenzhen 518057, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To improve the interfacial properties of basalt fiber/epoxy composites, the graphene oxide modified with coupling agent was introduced into sizing agent, and the modified sizing agent was used to modify basalt fiber and the graphene oxide - basalt fiber/epoxy composites were prepared. The modification effect of graphene oxide was characterized by FTIR. The effect of modified sizing modification on surface of basalt fiber and composites cross-sectional morphologies and reaction mechanism were investigated using SEM. The results show that coupling agent is successfully grafted onto the surface of graphene oxide. Surface roughness and reactive functional groups are increased after basalt fiber being infiltrated in sizing agent modified by graphene oxide, and the mechanical interlocking and chemical bonding of the graphene oxide - basalt fiber/epoxy interface are enhanced, the interface bonding strength is improved, the fracture strength of basalt fibers is improved by 30.8% and the interlaminar shear strength of graphene oxide - basalt fiber/epoxy composites is improved by 10.6%.

Keywords: graphene oxide; surface modification; basalt fiber; mechanical properties; composites

玄武岩纤维是以天然玄武岩矿石作为原料，经高温熔融、拉丝、冷却而得到的一种新型无机纤维[1]，具有突出的力学性能、耐高温、高耐腐蚀与化学稳定性、吸湿性低等优点。以其为增强相的复合材料制品被广泛应用于航空航天、汽车制造、建筑、化工和医学等领域，被认为是21世纪最具发展潜力的新型材料之一[2-4]。复合材料的性能很大程度上依赖于复合材料的界面性能，而界面性能除了取

收稿日期： 2013-09-27；**录用日期：** 2013-11-07；**网络出版时间：** 2014-01-20 09:42
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141202.001.html
基金项目： 深圳市战略性新兴产业发展专项(ZDSY20120619141411025)
通讯作者： 曹海琳，教授，研究方向为复合材料性能设计及开发。 E-mail：caohl@hit.edu.cn

引用格式：叶国锐，晏义伍，曹海琳. 氧化石墨烯改性玄武岩纤维及其增强环氧树脂复合材料性能[J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1402-1408. Ye Guorui, Yan Yiwu, Cao Hailin. Basalt fiber modified with graphene oxide and properties of its reinforced epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1402-1408.

决于纤维与树脂本身的属性外，纤维表面处理也起到至关重要的作用[5]，上浆处理是纤维表面处理常用的方法之一，上浆剂的一个重要作用就是保护纤维表面，使之在其后的加工过程中免受损伤，另一作用是对纤维表面能，如表面粗糙度和化学组成进行设计和控制，以改善纤维与树脂间的结合强度，从而提高复合材料的力学性能[6-8]。目前，玄武岩纤维表面上浆处理多沿用玻璃纤维的上浆技术，而针对玄武岩纤维开发的表面处理剂鲜有报道。

石墨烯具有特殊的二维晶体结构、质量轻且比表面积大，是目前各研究领域中最热门的纳米填料，但石墨烯既不亲水也不亲油，这阻碍了其应用。与石墨烯不同的是，氧化石墨烯表面具有大量活性官能团，如羟基、羧基等，这极大提高了其与聚合物之间的相容性；将氧化石墨烯引入到上浆剂中，再涂覆于纤维表面，可提高纤维表面粗糙度及增加纤维表面活性官能团含量，改善纤维与基体树脂之间的界面性能，达到进一步提高复合材料宏观性能的目的[9]。Zhang 等[10]将氧化石墨烯引入到环氧基上浆乳液中，采用浸渍法对碳纤维进行表面改性。研究结果表明：氧化石墨烯均匀分散在碳纤维表面，改性碳纤维/环氧复合材料的界面剪切强度相比未上浆和未改性上浆的碳纤维/环氧树脂复合材料，分别提高了 70.9% 和 36.3%，且单向改性碳纤维/环氧复合材料的层间剪切强度和拉伸性能也提高明显。姜再兴等[11]将酸化的碳纤维浸泡于氨基化氧化石墨烯的二甲基乙酰胺溶液中，获得表面接枝氧化石墨烯的碳纤维，其复合材料的界面剪切强度较未处理碳纤维/环氧复合材料的层剪性能提高了 25%。此外，刘秀影等[12]利用“Crafting-to”化学修饰法制备了氧化石墨烯接枝国产碳纤维新型增强体。结果表明：氧化石墨烯的接枝修饰使国产碳纤维表面粗糙度提高了 166%，表面能提高了46.3%，改性碳纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度提高了 111.7%。

本文主要以氧化石墨烯作为功能粒子配制具有不同性能的纤维表面上浆剂，研究了上浆剂组成与纤维表面修饰效果的关系，并通过对玄武岩纤维/环氧树脂复合材料界面性能和力学性能的表征分析，揭示氧化石墨烯改性上浆剂对玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的界面增效机制。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

采用的主要原料为：环氧乳液，自制；玄武岩纤维，四川航天拓鑫玄武岩纤维有限公司；石墨微片，厦门凯纳石墨技术有限公司；γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)，南京奥城化工有限公司；环氧E51 树脂，无锡树脂厂；2-乙基-4 甲基咪唑，天津化学试剂有限公司。

1.2 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法[13]制备氧化石墨烯。称取适量石墨片于三口烧瓶中，在冰浴条件下，缓慢加入浓硫酸并机械搅拌 15 min，同时缓慢加入高锰酸钾，反应温度不高于 5 ℃，待物料加完后，常温反应 2 h，再于 35 ℃下恒温反应 2 h，然后缓慢加入去离子水并控制温度为 95～98 ℃，保持 30 min后冷却，最后加入去离子水稀释，滴加30wt%的 H_2O_2 至液体由褐色变为黄色。静置 12 h 后，用 1 000 mL 5wt%的盐酸及适当的去离子水离心洗涤至无 SO_4^{2-}，样品收集待用。

1.3 上浆剂的配制

称取适量的氧化石墨烯于水中超声分散，同时取适量偶联剂，将二者混合搅拌均匀，调节 pH，使其介于 3.5～4.5 之间，恒温水浴反应 12 h，得到改性氧化石墨烯。

在搅拌条件下，将改性的氧化石墨烯缓慢加入环氧乳液上浆剂中，搅拌均匀，得到浅黄色的乳液型上浆剂，待用。

1.4 玄武岩纤维的表面改性

采用自制的上浆剂对玄武岩连续纤维进行上浆处理，上浆速度为 16 cm/min，丝束张力适中，烘干温度为 110 ℃，上浆率控制为 1wt%。

1.5 改性玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的制备

采用热压成型工艺制备改性玄武岩纤维/环氧树脂复合材料。将环氧树脂与咪唑按质量比 100∶7 混合均匀，并对玄武岩纤维进行室温浸胶处理后，放入模具中，在一定压力和温度下保温、保压一定时间，冷却脱模后得到改性玄武岩纤维/环氧树脂复合材料样条。

1.6 性能测试

按照 GB 3357－1982[14]制作复合材料试件，试件规格为 10 mm×6 mm×2 mm；在 CMT7054 型电子万能试验机上进行界面剪切强度测试。

按照 GB/T 7690.3－2001[15] 对玄武岩纤维进行断裂强力测试，采用圆弧形夹具，试验机拉伸速度为 200 mm/min，公称有效长度为 500 mm，每个试样测试 10 个点，取平均值。

采用日立 S－4700 型扫描电子显微镜(SEM)对纤维表面及复合材料的断口形貌进行表征，测试加速电压为 20 kV。

采用美国 Nicolet 公司的 Nicolet－380 型傅里叶变换红外光谱仪，对氧化前后的石墨烯进行表面官能团表征，以干燥的 KBr 粉末为基体，压成薄片，测量其透射谱，测量范围为 370～4 000 cm^{-1}。

2　结果与讨论

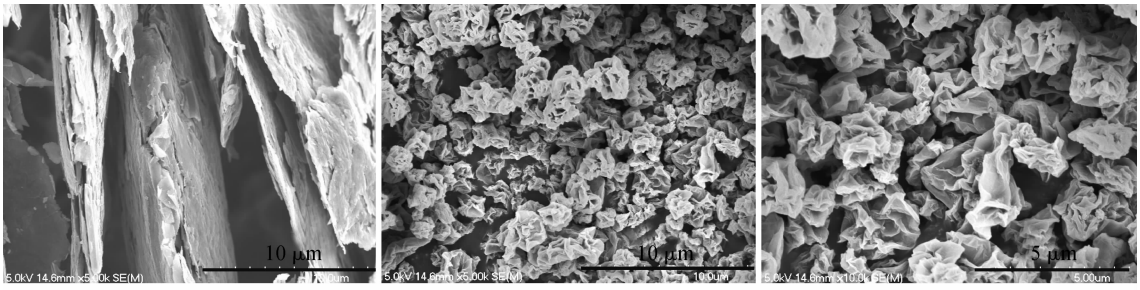
2.1　氧化石墨烯的物理性能

图 1 为自制的氧化石墨烯水分散体系，呈现出透明的黄褐色，说明氧化石墨烯在水中具有良好的分散性，这是由于石墨边缘因氧化而引入大量的含氧官能团如羧基、羟基和环氧基等，这些官能团的存在一方面增加了石墨烯表面的极性成分，有利于与水分子的相互作用，另一方面极性官能团在水中的电离水解使分散于水中的氧化石墨烯带有一定的负电荷，静电排斥作用使氧化石墨烯稳定分散。

图 2 为石墨片氧化前后的 SEM 照片。可以看出，相比于石墨片致密的片层结构，氧化石墨片的层间距有所增大，而且片层尺寸有所减小，不再呈现多层片状的形貌特征，而是呈现出层数少、立体花瓣状形态。这说明氧化处理过程使原本较为完善的石墨片层结构发生了变化，片层发生了一定程度的剥离，而且片层上有明显的褶皱出现，也说明含氧官能团的引入减弱了片层相互间的作用。

图 1　自制的氧化石墨烯水分散体系

Fig. 1　Aqueous dispersion system of homemade graphene oxide



(a) Graphite sheet before oxidation　(b) Graphene oxide (×5 000)　(c) Graphene oxide (×10 000)

图 2　石墨片氧化前后的 SEM 照片

Fig. 2　SEM micrographs of graphite sheet before and after oxidation

2.2　氧化石墨烯的化学状态

图 3 为原始石墨片及氧化石墨烯改性前后的 FTIR 谱图。图 3(a)为原始石墨片的 FTIR 谱图，3 437 cm^{-1}处为石墨中羟基及其吸收水分子中的羟基，1 632 cm^{-1}对应 C＝C 的伸缩振动吸收峰，1 576 cm^{-1}对应芳香环中 C－H 的伸缩振动峰，1 400 cm^{-1}对应 C－O 的吸收峰，石墨表面可能带有少量羟基。图 3(b)为经氧化后石墨片的 FTIR 谱图，3 384 cm^{-1}和 3 175 cm^{-1}对应氧化石墨烯中的缔合羟基和吸附水分子中的游离羟基，1 723 cm^{-1}为羧基中 C＝O 的伸缩振动吸收峰，1 618 cm^{-1}对应 C＝C 的伸缩振动吸收峰，此外，在 1 399 cm^{-1}处所对应的 C－O 峰增强，同时在 1 066 cm^{-1}处也出现了 C－O 单键的吸收峰，说明氧化石墨烯中含有大量的－OH、－COOH 以及 C－O－C等含氧官能团。

图 3(c)为偶联剂 KH550 改性后的氧化石墨烯的 FTIR 谱图，在 3 375 cm^{-1}处出现 N－H 的振动吸收峰，且氧化石墨烯中 1 723 cm^{-1}处的 C＝O 吸收峰基本消失，同时在 1 559 cm^{-1}处出现 N—H 的弯曲吸收峰，说明氨基与氧化石墨烯中的羧基形成了酰胺键，1 403 cm^{-1}处 C－O 键的振动峰减弱，而氧化石墨烯中 1 066 cm^{-1}处的环氧特征吸收峰消失，这说明氨基与环氧基团发生了加成反应，改性

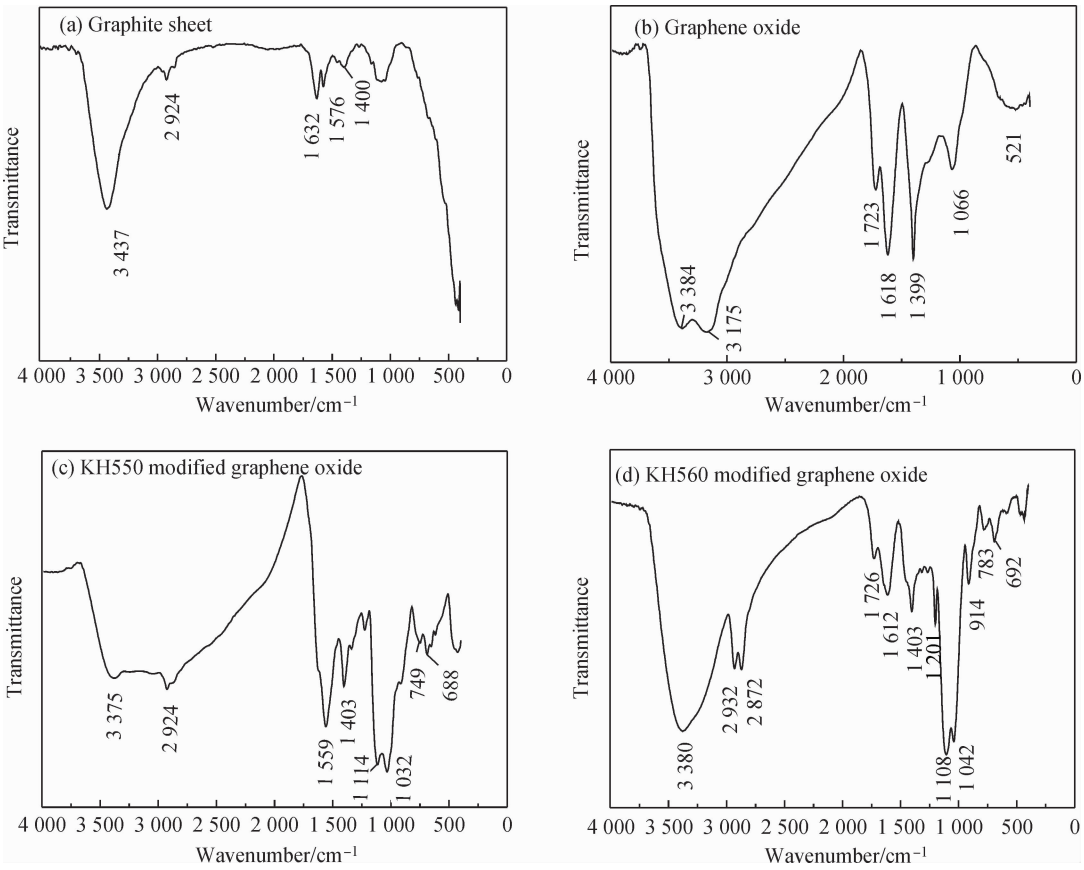


图 3　原始石墨片及氧化石墨烯改性前后的 FTIR 谱图

Fig. 3　FTIR spectra of original graphite sheet and graphene oxide before and after modification

的氧化石墨烯在 1 114 cm^{-1}和 1 032 cm^{-1}处出现了 Si－O－Si 的不对称吸收峰，这是由偶联剂水解缩合形成的。

图 3(d)为经 KH560 改性的氧化石墨烯的 FT-IR 谱图。可见，在 3 380 cm^{-1}处出现了－OH 的吸收峰，2 872 cm^{-1}对应于烷基中 C－H 的吸收峰，1 726 cm^{-1}处仍保留了氧化石墨烯中羧基的 C＝O 振动吸收峰，1 403 cm^{-1}处 C－O 的吸收峰有所减弱，可能是因为干燥过程中氧化石墨烯部分被还原，1 201 cm^{-1}、1 108 cm^{-1}及 1 042 cm^{-1}处分别为 Si－OH 及非对称 Si－O－Si 的吸收峰，系部分偶联剂水解缩合形成，而 1 066 cm^{-1}处的环氧基团吸收峰移至 914 cm^{-1}，这证明了偶联剂成功接枝到氧化石墨烯表面。

2.3　玄武岩纤维的表面形貌

图 4 为玄武岩纤维用氧化石墨烯处理前后的表面形貌。可以看出，裸纤维(见图 4(a))及通用上浆剂处理的纤维(见图 4(b))表面较光滑，而经氧化石墨烯改性的上浆剂处理后(见图 4(c))，纤维表面含有大量的氧化石墨烯微片，这极大提高了纤维的表面粗糙度，且上浆后的纤维经丙酮抽提处理后(见图 4(d))，表面仍含有氧化石墨烯微片，这说明氧化石墨烯与纤维表面是通过化学键连接的。由此可见，氧化石墨烯上浆剂处理可有效改善纤维的表面形貌，增加纤维表面粗糙度。

表 1 为不同上浆剂处理后玄武岩纤维的断裂强力。可见，通用上浆剂上浆后纤维的断裂强力较裸纤维的提高了 23.1%，而添加氧化石墨烯改性上浆剂上浆后，纤维的断裂强力与通用上浆剂涂层的相当。进一步将偶联剂改性的氧化石墨烯添加到上浆剂中，相应纤维的断裂强力较裸纤的提高了 30.8%。说明上浆剂中引入偶联剂改性的氧化石墨烯有利于提高玄武岩纤维的断裂强力，主要原因为氧化石墨烯中含有大量官能团，如羧基、羟基等，可通过偶联剂与纤维形成化学键合，一方面增加集束性，另一方面增加涂层自身的黏结强度。

2.4　氧化石墨烯改性上浆剂对玄武岩纤维/环氧树脂性能的影响

表 2 为采用不同上浆剂处理的玄武岩纤维/环氧复合材料的层间剪切性能。通用上浆剂处理后，

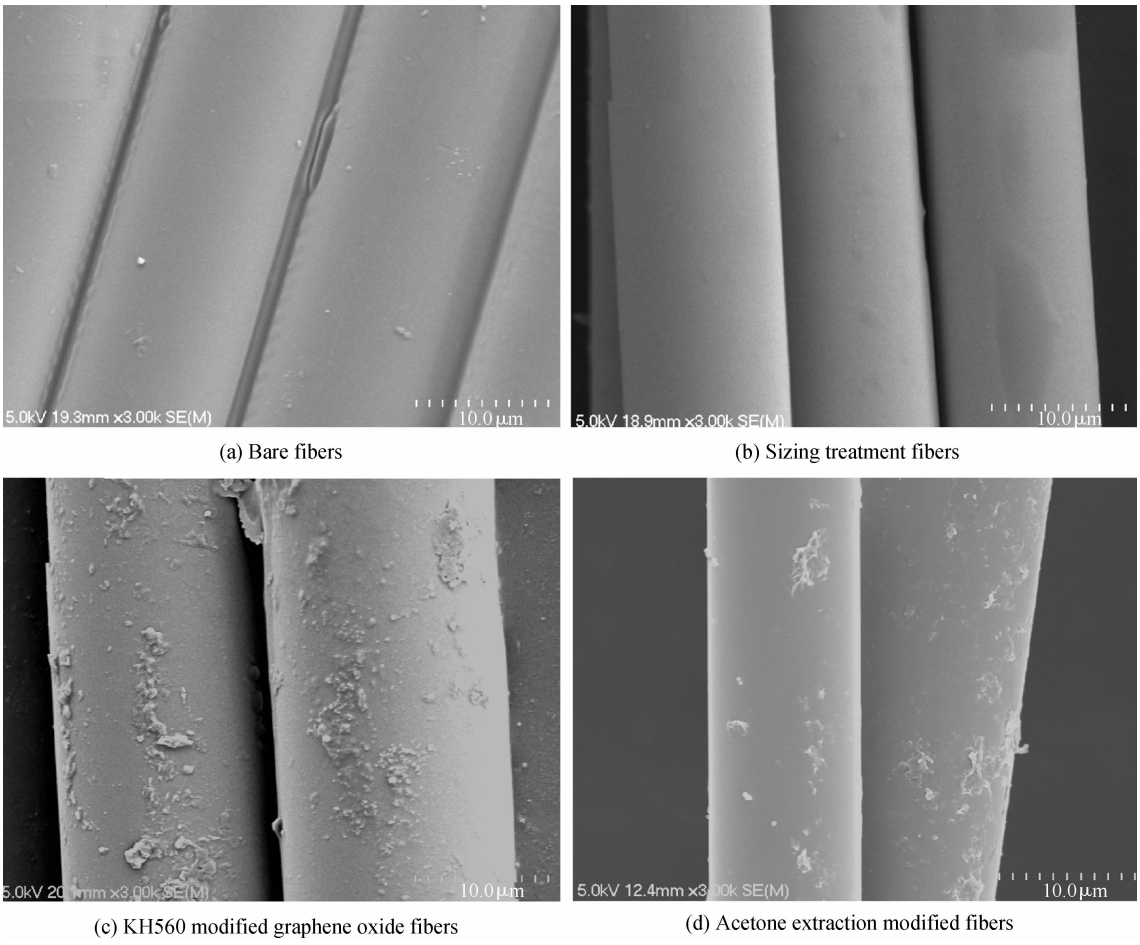


图 4　玄武岩纤维用氧化石墨烯处理前后的表面形貌

Fig. 4　Surface morphologies of basalt fibers before and after treated by graphene oxide

表 1　不同上浆剂处理后玄武岩纤维的断裂强力

Table 1　Breaking force of basalt fiber treated with different sizing agents

Different treatment condition	Sizing percentage/wt%	Breaking force/ (N · tex^{-1})
Bare fibers	0	0.26
Sizing treatment fibers	0.73	0.32
Graphene oxide-sizing treatment fibers	0.73	0.32
KH560 – graphene oxide-sizing treatment fibers	0.73	0.34
KH550 – graphene oxide-sizing treatment fibers	0.73	0.34

表 2　不同上浆剂处理的玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的层间剪切强度

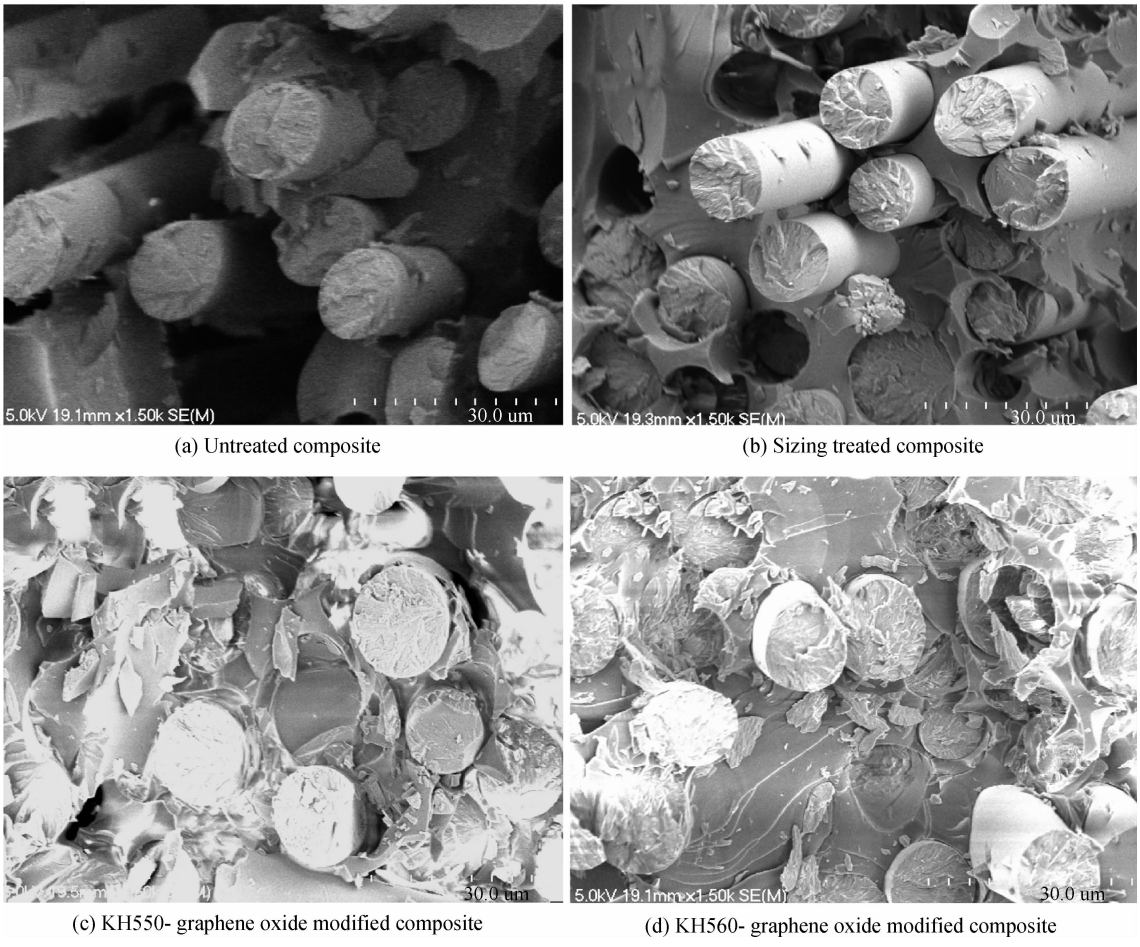
Table 2　Interlaminar shear strength of basalt fiber/epoxy composites treated with different sizing agents

Different treatment condition	Sizing percentage/ wt%	Interlaminar shear strength/ MPa
Bare fibers	0	68.9
Sizing treatment fibers	0.73	73.3
Graphene oxide – sizing treatment fibers	0.73	74.9
KH560 – graphene oxide-sizing treatment fibers	0.73	76.0
KH550 – graphene oxide-sizing treatment fibers	0.73	76.3

玄武岩纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度较裸纤维/环氧树脂复合材料的提高了 6.3%，氧化石墨烯改性上浆剂处理后，玄武岩纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度较通用上浆剂处理的玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的提高了 2.2%，较玄武岩裸纤维/环氧树脂复合材料的提高了 8.6%；进一步将偶联剂改性的氧化石墨烯添加到上浆剂中，玄武岩纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度提高了10.6%，

2 种偶联剂改性效果基本相当。主要原因为纤维上浆处理后，一方面保护纤维免受损伤，保持良好的力学性能[16]，另一方面，在纤维成型复合材料时，提高纤维与树脂基体的相容性与界面结合能力；添加氧化石墨烯改性后，可进一步改善纤维表面的粗糙度(见图 4(c))，而且从氧化石墨烯的 FTIR 谱图看出，氧化石墨烯及改性氧化石墨烯表面含有大量官能团，如羟基、环氧基、羧基等，有利于参与树脂基体的交联反应，形成化学结合界面层，进一步提高其复合材料界面结合强度。

氧化石墨烯处理前后玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的断口形貌如图 5 所示。由图 5(a)可以看出，裸纤维/环氧树脂复合材料断面出现纤维拔出现象，产生不规则断裂面，且拔出纤维表面几乎无树脂，纤维与树脂间缝隙较大；而玄武岩纤维经通用上浆剂处理后，其复合材料断口(见图 5(b))纤维拔出少，纤维与树脂基体间隙减小；而在上浆剂中引入偶联剂改性的氧化石墨烯后，玄武岩纤维/环氧树脂复合材料断口(见图 5(c)和图 5(d))较为平齐，纤维与树脂基体间结合紧密。这说明上浆剂中引入改性的氧化石墨烯后，复合材料的界面黏结强度提高，界面很好地在两相间传递应力，复合材料中纤维与基体树脂共同承担破坏应力。



(a) Untreated composite　(b) Sizing treated composite

(c) KH550- graphene oxide modified composite　(d) KH560- graphene oxide modified composite

图 5　氧化石墨烯处理前后玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的断口形貌

Fig. 5　Cross-sectional morphologies of basalt fiber/epoxy composites before and after treated by graphene oxide

由此可见，采用改性氧化石墨烯上浆剂对玄武岩纤维进行表面处理，玄武岩纤维/环氧树脂复合材料界面增效机制为：一方面氧化石墨烯通过吸附作用和化学键合与玄武岩纤维表面结合，增加纤维表面粗糙度，另一方面改性氧化石墨烯含有的含氧官能团还有利于与环氧树脂基体进行化学反应，使纤维与树脂通过改性氧化石墨烯微片连接起来，从而提高复合材料的性能。

3　结　论

(1) 对偶联剂改性氧化石墨烯进行 FTIR 测试。结果表明：偶联剂 KH560 和 KH550 成功接枝

到氧化石墨烯表面。

(2) 玄武岩纤维涂覆氧化石墨烯改性的上浆剂涂层后，纤维表面引入一定量的氧化石墨烯片，有效地提高了玄武岩纤维的表面粗糙度，纤维断裂强力提高 30.8%。

(3) 经氧化石墨烯改性上浆剂处理的玄武岩纤维/环氧树脂复合材料断口平齐，纤维与树脂界面黏结强度明显提高，层间剪切强度增幅达 10.6%。

参考文献：

[1] Czigany T, Poloskei K, Karger-Kocsis J. Fracture and failure behavior of basalt fiber mat-reinforced vinylester/epoxy hybrid resins as a function of resin composition and fiber surface treatment [J]. Journal of Materials Science, 2005, 33(2): 133.

[2] Kadykova Y U A, Artemenko S E, Vasil'eva O G, et al. Physical and chemical interaction in polymer and composite materials based on carbon glass and basalt fiber [J]. Khimicheskie Volokna, 2003, 6: 39.

[3] 胡显奇. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6): 7-13.
Hu Xianqi. The application of the CBF in war industry & civil fields [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(6): 7-13.

[4] 胡显奇. 我国应大力发展纯天然的连续玄武岩纤维(CBF) [J]. 新材料产业, 2006(6): 65-70.
Hu Xianqi. China should strive to develop natural continuous basalt fiber(CBF) [J]. Advanced Materials Industry, 2006(6): 65-70.

[5] 笪有仙, 孙慕瑾. 增强材料的表面处理 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(3): 42-49.
Da Youxian, Sun Mujin. Surface treatment of reinforcement [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2000(3): 42-49.

[6] 郑劲东, 张兴刚, 杨　勇. 连续玄武岩纤维及其复合材料研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(1): 31-33.
Zheng Jindong, Zhang Xinggang, Yang Yong. Resaerch on continuous basalt fiber and its reinforced composite material [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(1): 31-33.

[7] 傅宏俊, 马崇启, 王　瑞. 玄武岩纤维表面处理及其复合材料界面改性研究 [J]. 纤维复合材料, 2007(9): 11-13.
Fu Hongjun, Ma Chongqi, Wang Rui. Investigation on surface treatment of basalt-fiber and interfacial modification of composites [J]. Fiber Composites, 2007(9): 11-13.

[8] 张笑晴, 范欣愉, 丁江平. 一种石墨烯改性碳纤维乳液上浆剂及制备方法：中国, CN201110102007.0 [P]. 2011-10-05.
Zhang Xiaojing, Fan Xinyu, Ding Jiangping. The preparation of graphite-modified carbon fibers sizing agent emulsion: Chinese Patent, CN201110102007.0 [P]. 2011-10-05.

[9] 沙　金, 谢林生, 马玉录, 等. 氨基改性氧化石墨烯及其与环氧树脂的复合 [J]. 中国塑料, 2011, 25(8): 28-33.
Sha Jin, Xie Linsheng, Ma Yulu, et al. Aminofunctional modification of graphene oxide sheets and its composite with epoxy resin [J]. China Plastics, 2011, 25(8): 28-33.

[10] Zhang X Q, Fan X Y, Yan C, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with grapheme oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012(4): 1543-1552.

[11] 姜再兴, 张晨阳, 刘长瑜, 等. 氧化石墨烯接枝表面改性碳纤维的方法：中国, CN201210268226.0 [P]. 2012-11-21.
Jiang Zaixing, Zhang Chenyang, Liu Changyu, et al. The method of graphene oxide graft surface modification carbon fibers: Chinese Patent, CN201210268226.0 [P]. 2012-11-21.

[12] 刘秀影, 宋　英, 李存梅, 等. 氧化石墨烯接枝碳纤维新型增强体的制备与表征 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(11): 2128-2132.
Liu Xiuying, Song Ying, Li Cunmei, et al. Synthesis and characterization of carbon fibers reinforcement with grafted graphene oxide [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(11): 2128-2132.

[13] Luo Z T, Lu Y, Somers L A. High yield preparation of macroscopic grapheme oxide membranes [J]. Supplemental Information, 2011(8): 1-8.

[14] 全国塑料标准化技术委员会纤维增强塑料分会. GB 3357－1982 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社, 1982.
Fiber Reinforced Plastic Branch of National Standardization Technical Committee. GB 3357－1982 Interlaminar shear strength of unidirectional fiber reinforced plastic [S]. Beijing: Standards Press of China, 1982.

[15] 全国玻璃纤维标准化技术委员会. GB/T 7690.3－2001 增强材料 纱线试验方法 第3部分：玻璃纤维断裂强力和断裂伸长的测定 [S]. 北京：中国标准出版社, 2001.
Glass Fiber Committee of National Standardization Technical. GB/T 7690.3－2001 Reinforcements yarn test methods part 3: the determination for breaking force and elongation at break of glass fiber [S]. Beijing: Standards Press of China, 2001.

[16] Cao H T, Chaud X, Noudem J G, et al. Mechanism of seeded infiltration growth process analysed by magnetic susceptibility measurements and in-situ observation [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 36(4): 1383-1388.