

碳纤维-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及表征

胡小雨^{1,2}, 蒋秋冉², 魏毅^{1,2}, 刘万双^{*1,2}

(1. 东华大学 民用航空复合材料东华大学协同创新中心, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要: 采用改进的 Hummers 法制备了五种具有不同氧化程度的氧化石墨烯(GO)。借助元素分析、X 射线光电子能谱及 FTIR 红外光谱测试对所制备 GO 的组成及结构衍变进行了表征。利用光学显微镜对不同 GO 在固化剂异佛尔酮二胺(IPDA)中的分散状态进行观察, 并将分散效果最佳的 GO 试样用于改性碳纤维/环氧树脂(CF/EP)复合材料。结果表明, 随着氧化剂用量及反应时间的增加, GO 的氧化程度也随之增加。在氧化程度较低时, GO 表面官能团主要以羧基、羰基和酚羟基为主。随着氧化程度的不断提高, GO 表面官能团主要为醚、环氧和醇羟基结构。GO 在 IPDA 中的分散状态与其氧化程度密切相关, 氧化程度最低和最高的 GO 均出现明显的聚集现象。另外, GO 表面在分散过程中可被 IPDA 化学改性。在 EP 基体中加入分散效果最佳的 GO(0.2wt%)后, 与 CF/EP 复合材料相比, CF-GO/EP 复合材料的弯曲强度、层间剪切强度和 II 型层间断裂韧性分别提高了 14%、17%和 14%。

关键词: 氧化石墨烯; 氧化程度; 碳纤维; 环氧树脂; 复合材料

中图分类号: TQ150.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)07-1691-09

Preparation and characterization of carbon fiber-graphene oxide/epoxy composites

HU Xiaoyu^{1,2}, JIANG Qiuran², WEI Yi^{1,2}, LIU Wanshuang^{*1,2}

(1. Donghua University Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Five graphene oxide (GO) with different oxidation degrees were prepared by the modified Hummers method. The composition and structure evolution of prepared GO were studied by elemental analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and FTIR spectroscopy. The disperse states of different GO in the epoxy hardener (isophorone diamine, IPDA) were observed by an optical microscope. The GO sample which showed the best dispersibility was used to modify carbon fiber/epoxy(CF/EP) composites. The results indicate that by increasing the quantity of oxidant and reaction time, the oxidation degrees of GO increase accordingly. At a low oxidation degree, the functional groups on GO surfaces mainly contain carboxyl, carbonyl and phenolic groups. As the oxidation degree increases, the ether, epoxy and aliphatic hydroxyl groups gradually become dominant on GO surfaces. The disperse state of GO in IPDA is closely associated with the oxidation degree of GO. Both GO with the low and high oxidation degrees show clear aggregation. In addition, the GO surfaces can be chemically functionalized by IPDA during the dispersing process. Compared with the control sample with the unmodified EP matrix, the CF-GO/EP composites show about 14%, 17% and 14% increases in flexural strength, interlaminar shear strength and mode II critical strain energy release rate (G_{IIC}), respectively, when the GO(0.2wt%) is added which has the best dispersibility is incorporated in the EP matrix.

Keywords: graphene oxide; oxidation degree; carbon fibers; epoxy resins; composites

收稿日期: 2017-07-12; 录用日期: 2017-09-18; 网络出版时间: 2017-10-26 13:15

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.001>

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (17D128101)

通讯作者: 刘万双, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能环氧树脂及碳纤维增强聚合物复合材料 E-mail: wslu@dhu.edu.cn

引用格式: 胡小雨, 蒋秋冉, 魏毅, 等. 碳纤维-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1691-1699.
HU Xiaoyu, JIANG Qiuran, WEI Yi, et al. Preparation and characterization of carbon fiber-graphene oxide/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1691-1699 (in Chinese).

碳纤维增强环氧聚合物(CF/EP)复合材料由于具有轻质和高强的特点,被广泛应用于航天航空、汽车、风电等领域^[1]。近年来随着交通工具向着轻量化^[2]方向发展,CF/EP正逐渐开始取代传统的金属材料。例如,2013年宝马公司开创性地推出了i3电动汽车,其车身完全由CF/EP复合材料制造^[3]。另外,美国波音公司的787梦幻客机和法国空客公司的A350客机的CF/EP使用量都达到其总重量的近50%^[4-5]。目前在航空领域,CF/EP的使用比例已经成为技术先进性的标志之一。随着CF/EP的使用范围日益广泛,对其性能的要求也越来越高。CF/EP具有优良的面内力学性能,但是其层间由于没有CF承受载荷,且CF的类石墨结构使其表面呈化学惰性^[6],CF复合材料在面外方向上性能较差,在冲击载荷下容易造成分层^[7],导致材料力学性能严重下降。因此,CF/EP层间增韧一直以来是学术界和工业界的一个共同的热点研究课题^[8-9]。

EP由于具有优良的力学性能、粘结性能、尺寸稳定性、耐化学腐蚀性及工艺性^[10-12],是目前CF/EP最主要的基体树脂材料。对CF/EP复合材料进行层间增韧的主要方法之一就是EP基体进行增强改性^[13-15]。Ashrafi等^[16]采用表面功能化的单壁碳纳米管来改性EP基体,进而实现对CF复合材料的层间增韧。结果表明,树脂基体中加入0.1wt%功能化碳纳米管与未改性树脂相比,复合材料的冲击损伤面积减小了5%,冲击后压缩应力增加了3.5%,I型层间断裂韧性增加了13%,II型层间断裂韧性增加了28%。Wang等^[17]研究了采用多壁碳纳米管与石墨烯纳米片协同改性对EP基体及CF/EP复合材料力学性能的影响。结果表明,当多壁碳纳米管与石墨烯纳米片加入量为1.0wt%时,多壁碳纳米管与石墨烯纳米片协同增强EP的效果要比单一多壁碳纳米管或单一石墨烯纳米片的增强效果好。另外,多壁碳纳米管与石墨烯纳米片协同增强效果和多壁碳纳米管与石墨烯纳米片的比例有关,当混合比例为1:9时(填料总量1.0wt%)增强效果较好,树脂基体的弯曲强度与拉伸强度相对未改性时分别提升20.7%和33.7%;CF/EP复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度相对未改性CF/EP复合材料分别提升17.5%、7.7%和40%。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,由

于其具有优良的力学性能、丰富的表面基团以及极高的比表面积^[18-19],作为聚合物纳米增强材料受到了人们的广泛关注。目前国内外已有一些关于GO增强EP的报道^[20-22],但这些工作并未对GO的结构进行优化。本文采用改进的Hummers^[23]法,通过控制氧化剂KMnO₄用量和反应时间,制备了五种具有不同氧化程度的GO,并对其结构进行了表征。通过光学显微镜观察,选出在环氧固化剂中分散最好的GO用于改性EP,并将改性后的树脂作为基体制备CF-GO/EP复合材料。通过三点弯曲、短梁剪切和II型层间断裂韧性测试,研究GO改性树脂基体对最终CF-GO/EP复合材料力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

H₂SO₄(98%),平湖化工试剂厂;KMnO₄、H₂O₂(30%)、HCl(37%)、NaNO₃,国药集团;天然石墨,阿法艾莎化学有限公司;环氧树脂(EP)ML-5417A(环氧当量为170),惠柏新材料科技股份有限公司;异佛尔酮二胺(IPDA),百灵威试剂公司;碳纤维(CF)平纹织物,12 K,面密度为400 g/m²,中复神鹰碳纤维有限责任公司。

1.2 不同氧化程度GO的制备

采用改进Hummers法制备GO:称取1 g NaNO₃和48~96 mL H₂SO₄于烧杯中,在冰浴条件下,缓慢加入1 g天然石墨并混合搅拌30 min,然后缓慢加入1~6 g KMnO₄。移去冰浴,在40℃水浴下恒温反应3~12 h,此时体系逐渐变得浓稠并呈浅棕色,缓慢加入热去离子水80 mL,体系温度升为90℃左右,搅拌15 min后将溶液倾倒入200 mL热去离子水,最后滴加6 mL 30% H₂O₂至反应液由褐色变为鲜亮的黄色。趁热离心分离得到固体GO粗产物,用稀HCl(10%)洗涤及离心机分离(6 000 r/min,30 min)3次,然后再用去离子水洗涤、离心分离2次,将得到的产物经冷冻干燥72 h后即可得到GO粉末。通过控制加入氧化剂KMnO₄的量和40℃水浴下反应时间,制备了五种不同的GO试样,五种GO的制备条件如表1所示。

1.3 GO在EP基体中的分散

将一定量的GO(占树脂和固化剂总重量的0.2wt%)加入到固化剂IPDA中,先用乳化机

表 1 五种氧化石墨烯(GO)的制备条件

Table 1 Experimental conditions of five graphene oxide(GO) samples

Name	Graphite/g	NaNO ₃ /g	Temperature/℃	H ₂ SO ₄ /mL	KMnO ₄ /g	Time/h
GO-1	1	1	40	48	1	3
GO-2	1	1	40	48	3	3
GO-3	1	1	40	48	6	3
GO-4	1	1	40	48	6	6
GO-5	1	1	40	96	6	12

(XHF-DY, 宁波生物科技有限公司)搅拌 30 min (3 000 r/min), 随后将得到的混合物置于水浴超声中超声4 h, 然后在 90℃油浴锅中加热搅拌 6 h。最后, 按固化剂与 EP 1 : 4 的计量比, 在混合物中加入 EP, 混合均匀后在 30℃下脱气 0.5 h。此外, 将 GO-4 在 IPDA 中分散后的混合物, 经过滤丙酮多次洗涤及真空烘箱干燥后, 得到黑色粉末并命名为 IPDA-GO-4。

1.4 CF-GO/EP 复合材料的制备

首先, 在工作台上放置一块面积为 40 cm×40 cm、厚 0.5 cm 的铝板, 并铺上一块 50 cm×50 cm 隔离膜, 将 1 块 25 cm×30 cm 的 CF 布放置在隔离膜正中间, 沿 Z 字形将配好的 EP 倾倒在 CF 布上, 用滚筒将树脂沿一个方向均匀涂覆并浸润 CF 布。重复上述步骤, 当铺到第四层 CF 布时, 在 CF 布的一侧铺一块 10 cm×40 cm 的聚四氟乙烯薄膜作为预制裂纹, 之后继续重复铺层, 直到 8 层碳纤维布铺完。铺完 CF 布后上表面再铺一层 50 cm×50 cm 隔离膜, 在 0.01 MPa 压力下室温固化 24 h, 随后放入烘箱, 在 60℃下固化 2 h, 140℃下后固化 4 h, 制得 CF-GO/EP 复合材料。

1.5 测试与表征

采用 Elementar Vario ELⅢ 元素分析仪进行元素分析测试; 采用 PE PHI-5300 ESCA X 射线光电子能谱(XPS)仪测定试样的 XPS 图谱; 通过 Nicolet 6700 FTIR 仪进行红外光谱测试, 采用全反射模式进行测试, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32;

采用 Olympus CK41 光学显微镜对 GO 在 IPDA 中的分散状态进行观测; 用 Hitachi S4800 SEM 对 GO 及 CF/EP 复合材料断裂面形貌进行观察。GO 试样制备: 将浓度为 0.2 mg/mL 的 GO 水分散液滴于铝箔纸上, 待干燥后进行观测。借助 Renishaw InVia-Reflex 拉曼光谱仪对不同 GO 试样进行拉曼光谱测试, 激光源波长为 633 nm。将分散性最佳的 GO-4 加入到 EP 基体中, 采用手糊和热压工艺制备 CF/EP 复合材料, 根据 ASTM D7264M—07^[24]、ASTM D2344M—16^[25] 和 ASTM D7905M—14^[26] 标准, 通过三点弯曲、短梁剪切及 II 型层间断裂韧性测试对其力学性能进行表征, 并与采用纯树脂为基体的 CF/EP 复合材料进行对比; 纤维体积分量和孔隙率分别依据陈吉平等^[30] 和李建国^[28] 文献中的方法进行测量计算。

2 结果及讨论

2.1 GO 结构表征

表 2 为五种 GO 的元素分析及 XPS 测试数据。可以看到, 随着氧化剂用量及反应时间的增加, GO 的氧化程度不断增加。其中 C 元素的质量分数由 GO-1 的 67.3wt% 降低到 GO-5 的 49.7wt%, 而 O 元素质量分数由 GO-1 的 31.2wt% 升高到 GO-5 的 46.9wt%。通过 XPS 测试得到的 GO 结构组成与元素分析测试结果具有相同的趋势, 其数值上的差别是由于两种测试方法的原理不同, XPS 仅能测得材料表面的结构组成, 而元素分析测试结果为材料整体的结构组成。此外, 所测得的微量 N 和 S 元

表 2 五种 GO 的元素分析及 XPS 测试数据

Table 2 Data of elemental analysis and XPS for five GO samples

Sample	Mass fraction/wt% (Elemental analysis)					Atomic fraction/at% (XPS)			
	C	H	O	N	S	C	O	N	S
GO-1	67.3	1.5	31.2	—	—	67.7	29.4	1.7	1.2
GO-2	59.1	2.1	38.8	—	—	64.9	33.1	0.9	1.1
GO-3	57.5	2.3	40.2	—	—	62.9	34.4	1.4	1.3
GO-4	54.0	2.7	43.1	—	0.2	59.1	36.4	1.6	2.9
GO-5	49.7	2.9	46.9	—	0.5	57.9	37.5	1.4	3.2

素可能来自于残留的 NaNO_3 和 H_2SO_4 。

图 1 为五种不同 GO 的 FTIR 图谱。可以看出,对于氧化程度最低的 GO-1 试样,其 FTIR 图谱中的 $3\,600\sim2\,000\text{ cm}^{-1}$ 处是羧基和羟基中 C—O 伸缩振动峰; $1\,719\text{ cm}^{-1}$ 处是羰基 C=O 伸缩振动峰; $1\,627\text{ cm}^{-1}$ 处是芳香 C=C 伸缩振动峰; $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,225\text{ cm}^{-1}$ 处是羧基和酚羟基中 O—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动峰;而 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 处是醇羟基中 C—O 伸缩振动峰。随着氧化程度的提高,芳香碳 C=C、羰基及酚羟基的特征峰逐渐减弱,而醚键($1\,150\text{ cm}^{-1}$, C—O—C 伸缩振动)、醇羟基($1\,046\text{ cm}^{-1}$, C—O 伸缩振动)和环氧基

($1\,150\text{ cm}^{-1}$ 和 865 cm^{-1} , C—O—C 对称及不对称伸缩振动)的吸收峰成为主要特征峰。这说明随着氧化程度的提高,由最初只在石墨边缘氧化产生羰基、羧基和酚羟基,逐渐过渡到石墨面内 C 原子开始氧化,产生醇羟基。而部分醇羟基可再进一步氧化脱水,生成醚键和环氧键结构。

2.2 GO 的形貌

图 2 为五种 GO 的形貌 SEM 图像。可见,GO-1 由于氧化程度较低,仍存在一定量未被充分剥离的多层片状聚集体,如图 2(a)中插图所示。另外,由图 2(a)可以看到,经剥离的 GO-1 其横向尺寸大多分布在 $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 之间。随着 GO 氧化程度的提高,观测到的未被充分剥离的 GO 聚集体明显减少且剥离后 GO 的尺寸显著增大。由图 2(b)~2(e) 可见,其横向尺寸大多分布于 $40\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 之间。上述结果表明,氧化程度的提高,有利于 GO 的大尺寸剥离。GO 拉曼谱图中 2D 谱带强度(I_{2D})和 G 谱带强度(I_G)的比值(I_{2D}/I_G)与 GO 的层数成正比^[30]。图 3 为五种 GO 的拉曼光谱 I_{2D} 和 I_G 谱带强度比值。可以看出,随着 GO 氧化程度的不断提高, I_{2D}/I_G 比值不断下降,说明 GO 的层数在逐渐减小。再次证明了氧化程度的提高有助于促进 GO 的剥离。

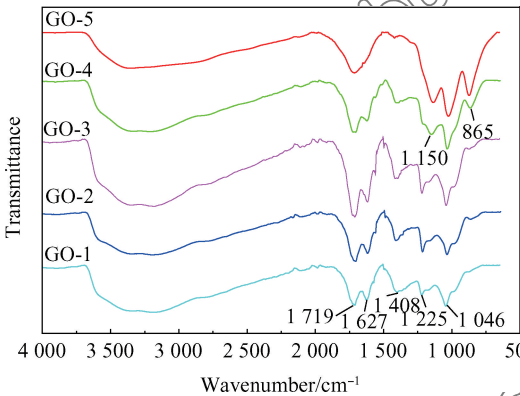


图 1 五种不同 GO 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of five GO samples

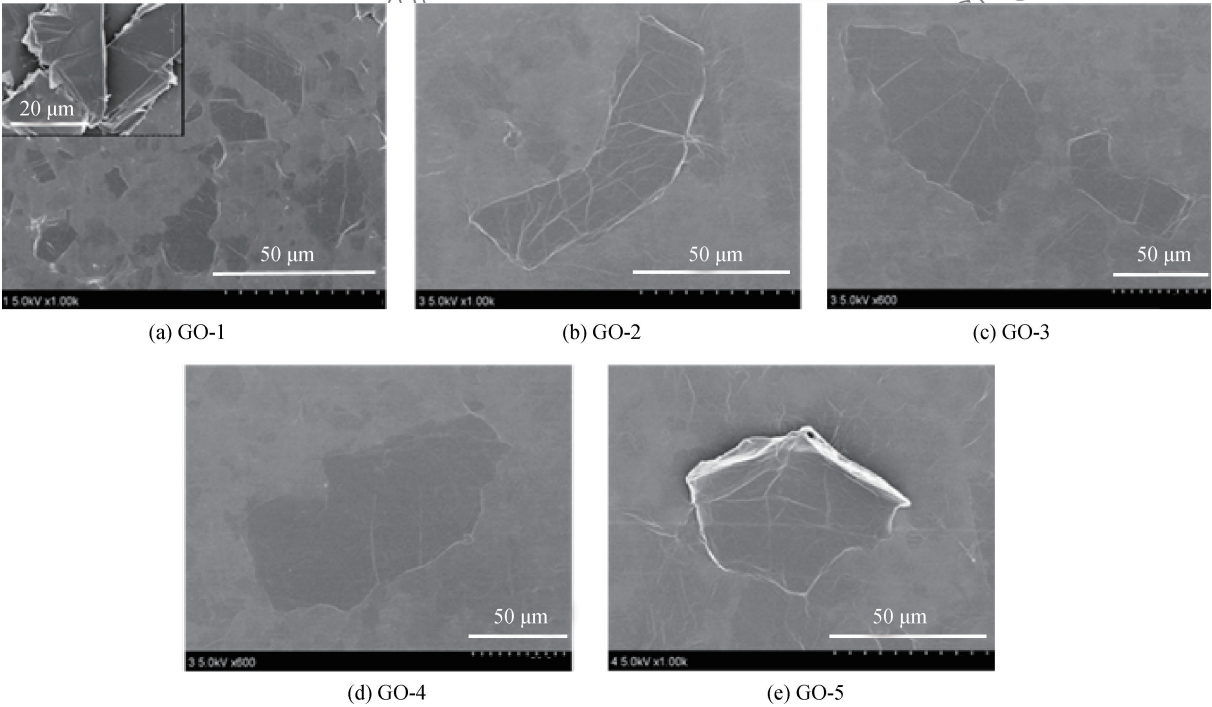


图 2 五种不同氧化程度 GO 的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of five graphene oxide with different oxide degrees

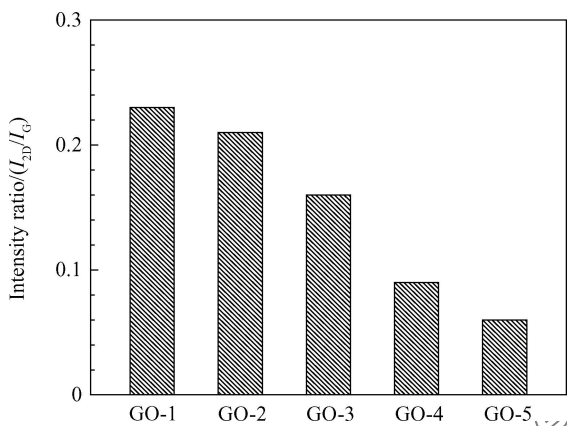


图3 五种GO的拉曼光谱 I_{2D} 和 I_G 谱带强度比值
Fig. 3 Raman spectrum I_{2D}/I_G values of five different GO samples

2.3 GO 的分散及表面改性

GO 对 EP 的增强效果与其在树脂基体中的分散状态密切相关。由于 GO 中的含氧基团可能与胺基发生化学反应，促进 GO 的分散。图 4 为不同 GO 在固化剂 IPDA 分散后的显微镜照片。可以看到，氧化程度最低的 GO-1 试样在 IPDA 中的分散状态最差，这是由于 GO-1 氧化程度过低，仍存在大量未被氧化剥离的石墨结构，因此难以分散。随着氧化程度的增加，GO 在胺固化剂中的分散程度也随之提高，但对于氧化程度最高的 GO-5 试样，其分散再次变得困难。这可能是由于 GO-5 试样的

O 和 H 元素含量最高(表 2)，GO 之间存在氢键和含氧基团之间偶极力作用，易形成团聚，难以分散。基于上述结果，本研究中选择分散最好的 GO-4 试样用于增强 EP 基体。

图 5 为 GO-4、IPDA 及 IPDA-GO-4 的 FTIR 测试结果。可见，相比 GO-4，在 IPDA-GO-4 的图谱中来自羰基(1720 cm^{-1})和环氧基(1150 cm^{-1} 和 865 cm^{-1})的吸收峰消失或者显著减弱，而在 1640 、 1585 cm^{-1} 和 1209 cm^{-1} 处分别出现了来自亚胺(C=N 伸缩振动)、胺(C—N—H 弯曲振动)和酰胺(C—N 伸缩振动)的特征峰。表明 GO 中的羰基与 IPDA 中的胺基发生了席夫碱反应，羧基和环氧基与胺基发生亲核取代反应。与此同时，XPS 测试结果(如图 6 所示)表明了 IPDA-GO-4 中含有 9.9at% 的 N 元素，进一步证实了在分散过程中 GO 与固化剂 IPDA 发生了化学反应。

2.4 CF-GO/EP 复合材料的力学性能

表 3 为 CF-GO/EP 复合材料的弯曲强度和弯曲模量。可以看出，GO-4 的加入使 CF/EP 复合材料的弯曲强度与弯曲模量都有所提升，其中弯曲强度由 437.1 MPa 提高到 497.2 MPa ，提高了近 14%，弯曲模量由 40.9 GPa 提高到 43.4 GPa ，提高了近 6%。表 4 为 CF-GO/EP 复合材料端梁剪切和 II 型层间断裂韧性测试结果。可以看出，采用

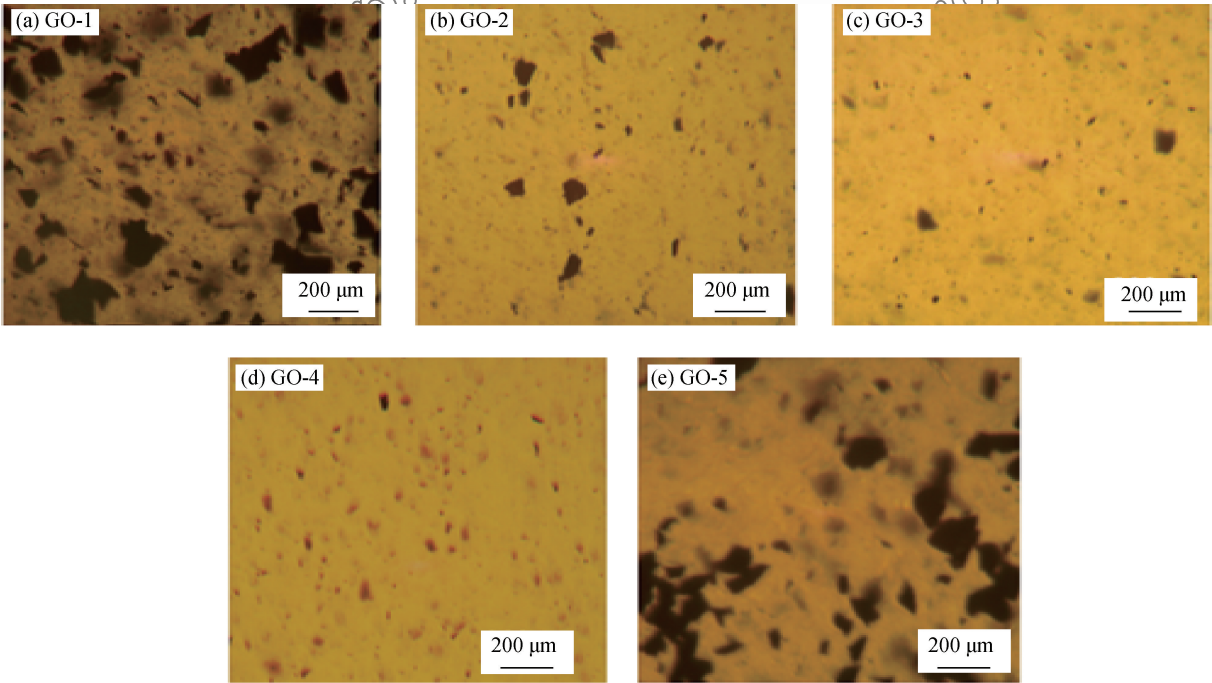


图 4 五种 GO 在固化剂异佛尔酮二胺(IPDA)中分散后的光学显微镜照片
Fig. 4 Optical micrographs of five GO in isophorone diamine(IPDA) after dispersion processes

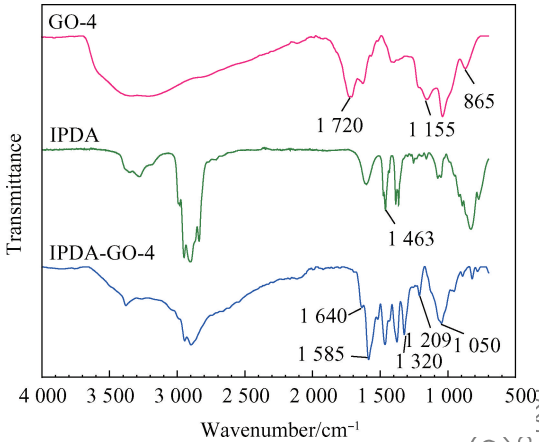


图5 GO-4、IPDA 和 IPDA-GO-4 的 FTIR 图谱
Fig.5 FTIR spectra of GO-4, isophoronediamine and IPDA-GO-4

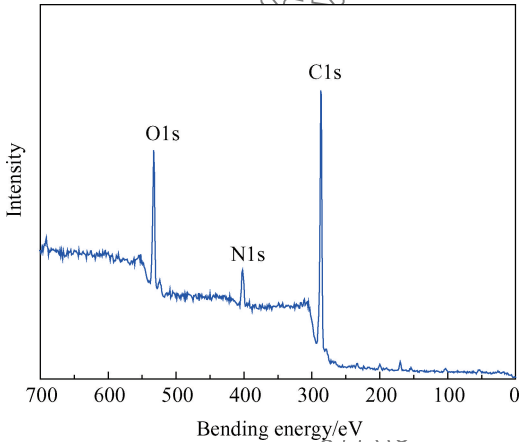


图6 IPDA-GO-4 的 XPS 全图谱
Fig.6 XPS survey spectrum of IPDA-GO-4

表 3 碳纤维-GO/环氧树脂(CF-GO/EP)复合材料的
弯曲强度和弯曲模量

Table 3 Flexural strength and flexural modulus of the
carbon fiber-GO/epoxy(CF-GO/EP) composites

Sample	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
Control sample	431.7±33.7	40.9±2.2
GO-4(0.2wt%)	497.2±20.9	43.4±1.3

GO-4 改性树脂基体时,CF/EP 复合材料的层间剪切强度由原来的 35.3 MPa 提高到 41.2 MPa,提高了近 17%。此外,为了研究加入 GO-4 对 CF/EP 复合材料层间断裂韧性的影响,对基于纯树脂和改性树脂的 CF/EP 复合材料进行了 II 型层间断裂韧性测试,结果如表 4 所示。相比纯树脂,加入 GO-4 后 CF/EP 复合材料的 II 型层间断裂韧性由原来的 2.1 kJ/m² 提高到 2.4 kJ/m²,提高了近 14%。为

表 4 CF-GO/EP 复合材料端梁剪切和
II 型层间断裂韧性测试结果

Table 4 Results of short beam shear and mode II fracture
toughness tests of the CF-GO/EP composites

Sample	Interlaminar shear strength/MPa	G _{IIc} /(kJ·m ⁻²)
Control sample	35.3±2.4	2.1±0.1
GO-4(0.2wt%)	41.3±2.7	2.4±0.2

Note: G_{IIc}—Mode II critical strain energy release rate.

了证明加入 GO-4 改性后 CF/EP 复合材料力学性能的提高不是制备工艺差异造成的结果,对未改性和改性 CF/EP 复合材料的纤维体积含量和孔隙率进行了测试。未改性 CF/EP 复合材料的纤维体积含量和孔隙率分别为 54.1% 和 4.8%;而 GO-4 改性 CF/EP 复合材料的纤维体积含量和孔隙率分别为 53.4% 和 5.3%。上述结果表明,基体中加入 GO-4 改性是复合材料力学性能得以提高的主要原因。树脂基体中加入纳米增强材料是提高 CF/EP 复合材料面内及面外力学性能的一个重要手段^[30-34]。GO 的加入可以提高 EP 基体的力学性能,尤其是断裂韧性^[32]。因此加入 GO 改性后,CF/EP 复合材料的弯曲、层间剪切及层间断裂韧性都能得到了一定的提高。为了进一步探究树脂基体中加入 GO 对 CF/EP 复合材料的层间增韧机制,将 II 型层间断裂韧性测试破坏后的试样进行 SEM 观察如图 7 所示。可以看出,对于基于纯 EP 的 CF/EP 复合材料,在断裂处树脂基体和 CF 发生了大面积的剥离,CF 的表面比较光滑,这表明树脂基体与 CF 的界面作用较弱。而对于基于 GO-4 改性树脂的 CF/EP 复合材料,其断裂面处可以发现树脂和 CF 仍有大面积的粘接部分,除了纤维-树脂基体界面破坏,树脂层内部也发生了一定的破坏。此外,界面处还可以观察到有一些类似 GO 的片状物从纤维表面撕裂和剥离。上述现象表明,树脂基体中加入 GO-4 后改变了 CF/EP 复合材料的层间断裂行为,增强了树脂基体和 CF 的界面作用。这可能是由于树脂基体中的 GO 在 CF/EP 复合材料破坏时一定程度上阻止了裂纹的扩展,并分担了部分载荷。

3 结 论

- (1) 通过元素分析和 XPS 测试,证实了可以通过控制氧化剂用量和氧化时间来调控氧化石墨烯(GO)的氧化程度。
- (2) FTIR 测试结果表明,低氧化程度的 GO

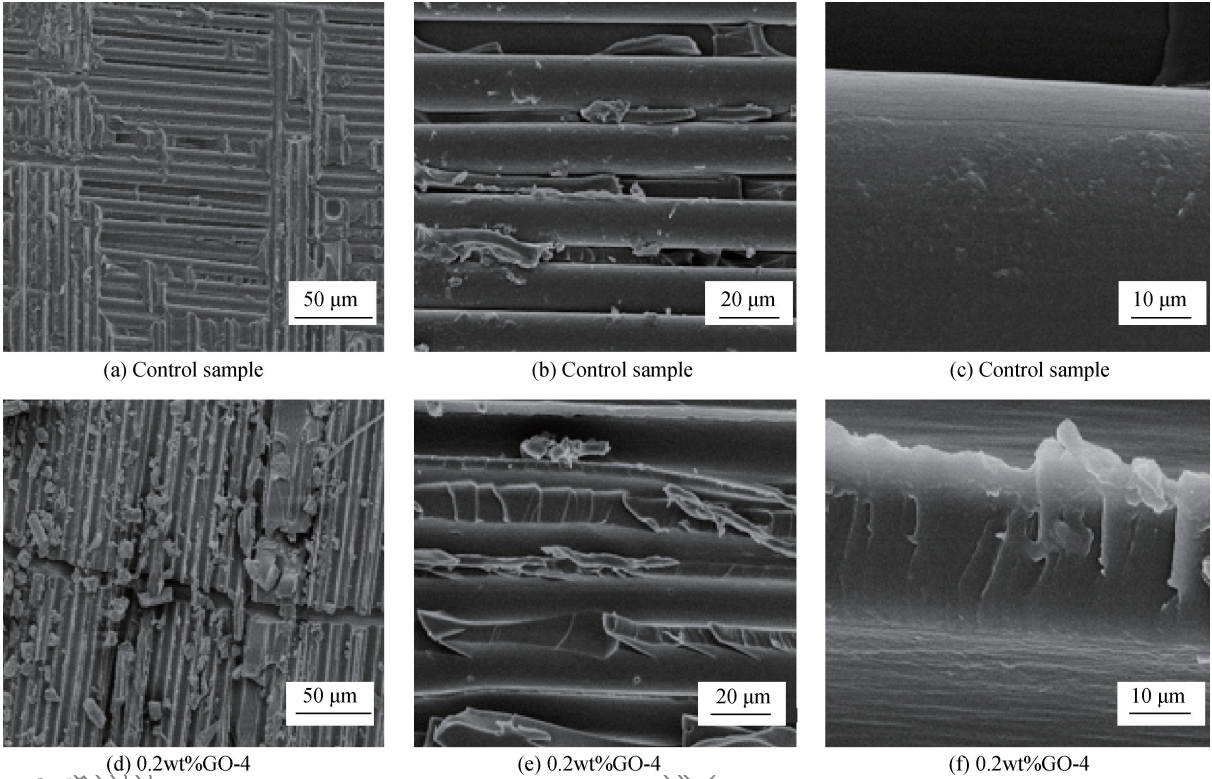


图 7 基于未改性和 GO-4 改性树脂的 CF/EP 复合材料断裂面 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of CF/EP composites with pure epoxy and GO-4 modified epoxy matrices

主要含有羰基、羧基和酚羟基, 随着氧化程度的增加, GO 表面官能团以醚键、环氧键和醇羟基结构为主。

(3) 氧化程度过低或过高均不利于 GO 在异佛尔酮二胺中的分散。

(4) 树脂基体中加入分散效果最佳的 GO 试样 GO-4 改性后, 碳纤维-GO/环氧树脂(CF-GO/EP)复合材料的弯曲性能、层间剪切强度和层间断裂韧性都得到一定的提高。

参考文献:

[1] 张骏华, 盛祖铭, 孙继同. 复合材料结构设计指南[M]. 北京: 北京宇航出版社有限公司, 1999.
ZHANG J H, SHENG Z M, SUN J T. Design guide of composites constructure[M]. Beijing: Beijing Yuhang Publishing Company, 1999 (in Chinese).
[2] 赵云峰. 先进纤维增强树脂基复合材料在航空航天工业中的应用[J]. 军民两用技术与品, 2010(1): 4-6.
ZHAO Y F. Advanced fiber reinforced resin matrix composites in aerospace applications[J]. Dual Use Technologies & Products, 2010(1): 4-6 (in Chinese).
[3] 高科技纤维与应用. 首款量产碳纤维复合材料汽车面世[J].

高科技纤维与应用, 2013(5): 73.
High-Tech Fibers and Applications. The first car of carbon fiber composite material for mass production[J]. High-Tech Fibers and Applications, 2013(5): 73 (in Chinese).
[4] 张新元, 何碧霞, 李建利, 等. 高性能碳纤维的性能及其应用[J]. 棉纺织技术, 2011, 39(4): 269-272.
ZHANG X Y, HE B X, LI J L, et al. Property and application of high-performance carbon fiber[J]. Totton Textile Technology, 2011, 39(4): 269-272 (in Chinese).
[5] 马立敏, 张嘉振, 岳广全, 等. 复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 317-322.
MA L M, ZHANG J Z, YUE G Q, et al. Composites in new generation of large civil aircraft[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 317-322 (in Chinese).
[6] KAFI A, HUSON M, CREIGHTON C, et al. Effect of surfaces functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2014, 94(4): 89-95.
[7] 董大龙, 周翔, 汪海, 等. 分层对复合材料机械连接结构承载能力的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1-9.
DONG D L, ZHOU X, WANG H, et al. The bearing capacity of composite mechanical joint with hole delamination[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5): 1-9 (in Chi-

- nese).
- [8] 范雨娇, 顾铁卓, 邓火英, 等. 碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 332-340.
FAN Y J, GU Y Z, DENG H Y, et al. Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 332-340 (in Chinese).
 - [9] 倪新亮, 金凡亚, 沈丽, 等. 等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 721-727.
NI X L, JIN F Y, SHEN L, et al. Carbon fiber/resin composites treated by plasma[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 721-727 (in Chinese).
 - [10] 宋盛菊, 杨法杰, 褚庭亮, 等. 环氧树脂增韧方法及增韧剂的研究进展[J]. 中国印刷与包装, 2013, 5(5): 9-24.
SONG S J, YANG F J, ZHU W L, et al. Research progress of epoxy resin toughening method and toughening agent[J]. China Printing and Packing Study, 2013, 5(5): 9-24 (in Chinese).
 - [11] 胡少坤. 环氧树脂增韧改性方法研究进展[J]. 粘接, 2008, 29(6): 34-37.
HU S K. Research progress in modification means to improve epoxy resin toughness[J]. Adhesion in China, 2008, 29(6): 34-37 (in Chinese).
 - [12] 沈威, 王小萍, 贾德民. 环氧树脂增韧改性技术研究进展[J]. 热固性树脂, 2010, 25(3): 49-54.
SHEN W, WANG X P, JIA D M. Research progress in toughening modification techniques of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(3): 49-54 (in Chinese).
 - [13] 冯永国, 许伟, 王海龙. 碳纤维环氧树脂复合材料层间增韧研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(s1): 184-186.
FENG Y G, XU W, WANG H L. Studies on interlayer-toughened carbon fiber epoxy[J]. Glass Fiber Reinforced Plastic/Composite Materials, 2010(s1): 184-186 (in Chinese).
 - [14] 沈小军, 孟令轩, 付绍云, 等. 石墨烯—多壁碳纳米管协同增强环氧树脂复合材料的低温力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 21-26.
SHEN X J, SHEN L X, FU S Y, et al. Cryogenic mechanical properties of epoxy composites synergistically reinforced by graphene-multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 21-26 (in Chinese).
 - [15] 卫保娟, 肖潭, 李雄俊, 等. 石墨烯与多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 53-60.
WEI B J, XIAO T, LI X J, et al. Preparation and properties of graphene and MWCNTs reinforced epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 53-60 (in Chinese).
 - [16] ASHRAFI B, GUAN J W, MIRJALILI V, et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1569-1578.
 - [17] WANG P N, HSIEH T H, CHIANG C L, et al. Effects of mechanical properties on graphene nanoplatelet and multi-walled carbon nanotube hybrids reinforced epoxy/carbon fiber composites[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015(7): 838032.
 - [18] GONG L X, PEI Y B, HAN Q Y, et al. Polymer grafted reduced graphene oxide sheets for improving stress transfer in polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 134: 144-162.
 - [19] WANG X, JIN J, SONG M, et al. Effect of graphene oxide sheet size on the curing kinetics and thermal stability of epoxy resins[J]. Materials Research Express, 2016, 3(10): 105303.
 - [20] KANG W S, RHEE K Y, PARK S J. Thermal impact and toughness behaviors of expanded graphite/graphite oxide filled epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 94: 238-244.
 - [21] POUR Z S, GHAEMY M. Polymer grafted graphene oxide: For improved dispersion in epoxy resin and enhancement of mechanical properties of nanocomposite[J]. Composites Science and Technology, 2016, 136: 145-157.
 - [22] LI W, SHANG T, YANG W, et al. Effectively exerting the reinforcement of dopamine reduced graphene oxide on epoxy-based composites via strengthened interfacial bonding[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2016, 8(20): 13037-13050.
 - [23] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
 - [24] ASTM International. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D7264M—07[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.
 - [25] ASTM International. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D2344M—16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

[26] ASTM International. Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites: ASTM D7905M—14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

[27] 陈吉平, 高龙飞, 苏佳智, 等. VARI 工艺中纤维体积分数的影响因素及控制技术研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(3): 78-82.

CHEN J P, GAO L F, SU J Z, et al. Influence and control of parameters on the composite fiber volume fraction by VARI process[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(3): 78-82 (in Chinese).

[28] 李建国. 碳纤维复合材料孔隙率及其检测方法[J]. 纤维复合材料, 2012, 20(4): 20-23.

LI J G. Carbon fiber composite voids and testing methods [J]. Fiber Composites, 2012, 20(4): 20-23 (in Chinese).

[29] TORRES D, PINILLA J L, MOLINER R, et al. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. Carbon, 2015, 81(1): 405-417.

[30] HAN X, ZHAO Y, SUN J M, et al. Effect of graphene oxide addition on the interlaminar shear property of carbon fiber reinforced epoxy composites [J]. New Carbon Materials, 2017, 32(1): 48-55.

[31] ZHU Y, BAKIS C E, ADAIR J H. Effects of carbon nanofiller functionalization and distribution on interlaminar fracture toughness of multi-scale reinforced polymer composites [J]. Carbon, 2012, 50(3): 1316-1331.

[32] BORTZ D R, HERAS E G, MARTINGULLON I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites [J]. Macromolecules, 2012, 45(1): 238-245.