

勃姆石/石墨烯多尺度增韧改性碳纤维环氧树脂复合材料

刘蓉 陈杰 龚璋灏 赵伟 马明硕 刘治刚

Boehmite/graphene multiscale toughening modification of carbon fiber/epoxy composites

LIU Rong, CHEN Jie, GONG Zhanghao, ZHAO Wei, MA Mingshuo, LIU Zhigang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240718.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能

Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2862–2868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005>

电泳沉积氧化石墨烯的碳纤维表面改性及其增强环氧树脂复合材料界面性能

Surface modification of carbon fiber(CF) deposited graphene oxide(GO) by electrophoretic deposition and interfacial properties of GO-CF/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1571–1580 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.001>

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

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

复合材料学报. 2020, 37(5): 1070–1080 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.001>

勃姆石溶胶改性HGMs的制备及其水性复合涂层的性能

Preparation of boehmite sol modified HGMs and properties of water-based composite coatings

复合材料学报. 2024, 41(2): 775–786 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.007>

微波辅助MgO改性碳纤维增强增韧环氧树脂复合材料

Investigation of microwave-assisted MgO-modified carbon fiber-reinforced and toughened epoxy resin composites

复合材料学报. 2024, 41(5): 2417–2424 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231017.004>

氧化石墨烯-碳纳米管复合膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料

Interlaminar toughening of carbon fiber/epoxy composites with graphene oxide-carbon nanotube composite film

复合材料学报. 2023, 40(7): 3862–3873 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240718.003

勃姆石/石墨烯多尺度增韧改性碳纤维 环氧树脂复合材料



分享本文

刘蓉¹, 陈杰^{*1,2}, 龚璋灏¹, 赵伟¹, 马明硕^{1,2}, 刘治刚^{1,2}

(1. 吉林化工学院 化学与制药工程学院, 吉林 132022; 2. 吉林化工学院 分析测试中心, 吉林 132022)

摘要: 碳纤维 (CF) 与聚合物基体之间界面结合强度较弱的问题严重限制了碳纤维复合材料在汽车轻量化等领域的实际应用。为解决这一问题, 采用水热法制备了不同质量比的勃姆石/石墨烯复合粉体 (BG), 并通过自组装的方式成功负载到碳纤维表面, 实现了对碳纤维/环氧树脂复合材料 (CF/EPs) 界面的改性。通过一系列综合测试对改性前后碳纤维复合材料的力学性能进行了研究, 发现当勃姆石/石墨烯质量比为 2 : 1 (BG-2) 时, 各项性能最佳。与未经改性的复合材料相比, BG-2 改性后复合材料的界面剪切强度、层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度分别提升了 116.1%、56.0%、61.1% 和 30.4%。最后, 根据扫描电镜和接触角测试结果进一步分析了复合材料力学性能提升的多尺度界面修饰原理。

关键词: 碳纤维; 勃姆石/石墨烯; 聚合物复合材料; 界面改性; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1922-10

Boehmite/graphene multiscale toughening modification of carbon fiber/ epoxy composites

LIU Rong¹, CHEN Jie^{*1,2}, GONG Zhanghao¹, ZHAO Wei¹, MA Mingshuo^{1,2}, LIU Zhigang^{1,2}

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Center of Characterization and Analysis, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The weak interface strength between carbon fiber (CF) and polymer matrix severely limits their practical application in fields such as automotive lightweighting. To address this issue, a series of boehmite/graphene (BG) with different contents were prepared by hydrothermal method and successfully introduced to the surface of CF via self-assembly method to modify the interface of carbon fiber/epoxy resin composites (CF/EPs). A series of tests were conducted to investigate the mechanical properties of the composites before and after modification and the results showed that the best performance was achieved when the boehmite/graphene mass ratio was 2 : 1 (BG-2). Compared with CF/EP, the modified BGCF/EP-2 showed significant enhancements in interfacial shear strength (116.1%), interlaminar shear strength (56.0%), tensile strength (61.1%), and flexural strength (30.4%). Finally, the schematic diagrams of the possible multiscale interfacial modification mechanism in the CF/EPs were further analyzed based on the results of SEM images and contact angle tests.

Keywords: carbon fiber; boehmite/graphene; polymer composites; interfacial modification; mechanical performance

碳纤维复合材料具有高比模量、高机械强度、耐腐蚀等优异特性, 已被广泛应用于汽车轻量化、体育用品及风力发电等多个领域^[1-4]。众所周知, 碳纤维与聚合物基体之间界面性能的好坏对

收稿日期: 2024-05-13; 修回日期: 2024-06-28; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-19 15:22:18

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240718.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51902125); 吉林市科技发展计划资助项目 (20210103092); 第七批吉林省青年科技人才托举工程 (QT202316)

National Natural Science Foundation of China (51902125); Science and Technology Development Plan of Jilin City (20210103092); Seventh Batch of Jilin Province Young Science and Technology Talents Promotion Project (QT202316)

通信作者: 陈杰, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料的开发与应用 E-mail: jiechendr@163.com

引用格式: 刘蓉, 陈杰, 龚璋灏, 等. 勃姆石/石墨烯多尺度增韧改性碳纤维环氧树脂复合材料 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1922-1931.

LIU Rong, CHEN Jie, GONG Zhanghao, et al. Boehmite/graphene multiscale toughening modification of carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1922-1931(in Chinese).

碳纤维复合材料的力学性能起着至关重要的作用^[5-6]。然而,由于碳纤维表面大多光滑且呈化学惰性,导致其与聚合物基体之间常常存在界面结合强度不足和润湿性差等问题,在外部载荷作用下极易发生脱粘现象并产生不稳定裂纹,严重限制了其实际应用。针对这种情况,近年来研究者们提出了各种方法以增强碳纤维与聚合物基体之间的界面结合性能,如物理上浆法、氧化处理法、化学接枝法、等离子处理法和多尺度改性法^[7-11]。其中,多尺度改性技术由于能够在纤维与聚合物基体之间形成稳定的界面层,有效分散应力并产生裂纹偏转效应,是目前提高碳纤维复合材料界面强度的有效方法。通常,多尺度改性技术主要是向碳纤维复合材料中加入纳/微米级无机组分,使其成为促进纤维和基体之间载荷传递的“桥梁”,进而增强界面结合强度,提升复合材料的力学性能。

勃姆石是 γ 相氧化铝的前驱体,因其表面具有大量羟基基团和良好的生物相容性、耐腐蚀性和商业可用性等优点,可作为改性碳纤维复合材料界面性能的理想纳米颗粒之一^[12]。然而,由于金属纳米颗粒的表面能很高,极易团聚,采用常规的加工方法很难获得分散良好的复合材料,且生成的纳米团聚体尺寸较大、结构松散,反而会对复合材料的性能产生负面影响。因此,亟需寻找一种新方法促进勃姆石在碳纤维与聚合物界面处的均匀分散,以提高复合材料的力学性能。

石墨烯是一种具有波纹结构的单层碳材料,其特殊的二维蜂窝状结构可以增加金属纳米颗粒的空间尺度效应并有效抑制其团聚,促进纤维与基体之间的机械互锁,从而获得高性能的碳纤维复合材料。例如,Wang等^[13]发现当Ag纳米颗粒和石墨烯同时引入到碳纤维/树脂界面时,石墨烯特殊的二维蜂窝状结构有效抑制了Ag纳米颗粒的团聚,在很大程度上提高了碳纤维复合材料的界面结合强度。Li等^[14]也指出在碳纤维表面同时引入 SnO_2 纳米颗粒与石墨烯可以显著提高 SnO_2 纳米颗粒的分散性。然而,现有的研究大部分都集中在金属纳米颗粒作为改性剂,针对金属纳米片改性碳纤维表面的研究鲜有报道。因此,利用价格低廉的勃姆石纳米片与石墨烯多尺度改性碳纤维与环氧树脂之间的界面性能对提高碳纤维复合材料力学性能具有重要意义。

因此,本文采用水热法制备了一系列不同质量比的勃姆石/石墨烯复合粉体,并通过自组装法成功将其负载到碳纤维表面,利用模压成型工艺合成了勃姆石/石墨烯多尺度增韧改性碳纤维环氧树脂复合材料。同时,采用XRD、SEM和FTIR分析了样品的化学组分和表面形貌,并通过一系列综合测试评估了改性前后复合材料的界面性能和力学性能。最后,通过对微观形貌分析,详细探讨了勃姆石/石墨烯多尺度改性复合材料的可能多尺度界面修饰原理,为其在汽车轻量化等领域的应用提供了重要参考价值。

1 实验材料及方法

1.1 实验试剂

不含上浆剂的聚丙烯腈基碳纤维(CF, T400-35 K)由吉林国兴碳纤维有限公司提供, E51型环氧树脂(EP, WSR618)购自南通星辰合成材料有限公司。甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA, 98%)和异丙醇(IPA, 纯度 $\geq 99.5\%$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。石墨烯(Graphene, 纯度 $> 90\%$)和异丙醇铝(AIP, 纯度 $\geq 98\%$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(DMP-30, 纯度 $\geq 95\%$)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 纯度 $\geq 99.7\%$)购自国药集团化学试剂有限公司。十二烷基磺酸钠(SDS, 纯度 $\geq 99.7\%$)购自天津市大茂化学试剂厂。

1.2 勃姆石/石墨烯的制备

采用水热法合成了一系列不同质量比的勃姆石/石墨烯。(i)勃姆石的制备:将10 g AIP加入到40 mL异丙醇中,置于80℃水浴条件下磁力搅拌溶解。随后,向混合液中缓慢滴加水解液(2.6 mL H_2O 和20 mL异丙醇),滴加时间至少30 min,冷凝回流6 h。将沉淀用无水乙醇离心洗涤3次后,在95℃下干燥16 h,得到片状勃姆石白色粉末;(ii)勃姆石/石墨烯(BG)的制备:将50 mg石墨烯充分分散于50 mL H_2O 中,在超声条件下向上述溶液中加入不同含量的SDS和勃姆石(其中,SDS和勃姆石的质量比为1:1,勃姆石与石墨烯的质量比分别为0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1和3:1)。然后,将溶液置于高压反应釜中,在180℃下反应10 h。最后,沉淀用去离子水离心洗涤3次,并在80℃下干燥6 h,得到BG-0.5、BG-1、BG-1.5、BG-2、BG-2.5和BG-3,见表1。

表 1 各样品缩写命名
Table 1 Abbreviations used for various samples prepared

Sample code	Details
BG-0.5	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 0.5 : 1
BG-1	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1 : 1
BG-1.5	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1.5 : 1
BG-2	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2 : 1
BG-2.5	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2.5 : 1
BG-3	Sample with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 3 : 1
CF	Unmodified commercial carbon fiber
BGCF-0.5	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 0.5 : 1
BGCF-1	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1 : 1
BGCF-1.5	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1.5 : 1
BGCF-2	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2 : 1
BGCF-2.5	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2.5 : 1
BGCF-3	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 3 : 1
CF/EP	Unmodified commercial carbon fiber reinforced epoxy (EP) composites
BGCF-0.5/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 0.5 : 1 reinforced epoxy composites
BGCF-1/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1 : 1 reinforced epoxy composites
BGCF-1.5/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 1.5 : 1 reinforced epoxy composites
BGCF-2/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2 : 1 reinforced epoxy composites
BGCF-2.5/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 2.5 : 1 reinforced epoxy composites
BGCF-3/EP	Carbon fiber modified with the mass ratio of boehmite nanosheets to graphene of 3 : 1 reinforced epoxy composites

1.3 勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维及其复合材料的制备

(i) 勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维 (BGCF) 的制备：将不含上浆剂的碳纤维置于含有不同质量比勃姆石/石墨烯的乙醇分散液中，超声分散 0.5 h，然后在 80℃ 条件下干燥 5 h，分别得到 BGCF-0.5、BGCF-1、BGCF-1.5、BGCF-2、BGCF-2.5 和 BGCF-3。不含上浆剂的碳纤维为 CF，见表 1；(ii) 勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维环氧树脂复合材料 (BGCF/EP) 的制备：首先，称取一定量树脂混合液 (其中，环氧树脂、MTHPA 与 DMP-30 质量比为 10 : 7 : 0.01)，磁力搅拌至混合均匀。所制复合材料中碳纤维铺层方式为 [0°]，所有样品均铺层 12 层后将预浸料放入真空烘箱 (DZF-6053 型，上海一恒科技有限公司) 中以去除气泡。随后，经过一系列的模压成型程序后，依次在 90℃ 加热 1 h，130℃ 加热 2 h，150℃ 加热 2 h 进行固化，得到 CF/EP、BGCF/EP-0.5、BGCF/EP-1、BGCF/EP-1.5、BGCF/EP-2、BGCF/EP-2.5 和 BGCF/EP-3，见表 1。其中，拉伸强度试验根据 ASTM D3039^[15] 标准进行测试，试样尺寸 250 mm×15 mm×1 mm，加载速率为 2 mm/min。弯曲强度试验根据 ASTM D7264^[16] 标准进行测试，试样尺寸 80 mm×12.5 mm×2 mm，跨距 64 mm，加载速率为 1 mm/min。层间剪切试验根据 ASTM D2344^[17] 标准进行测试，试样尺寸 24 mm×8 mm×4 mm，加载速率为 1 mm/min。

每组样品测得 5 个有效结果后取平均值。

1.4 表征测试

利用 X-射线粉末衍射仪 (XRD, Empyrean) 分析测试样品晶体结构。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-7610F Plus) 结合能谱 (EDS, Bruker XFlash) 观察所制样品的微观形貌、元素组成和分布状态。利用傅里叶变换原位红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS50) 测定样品的官能团结构。利用动态接触角测量装置 (DCAT25, Dataphysics) 评估碳纤维与环氧树脂基体之间的界面特性，并计算得出纤维改性前后的表面能及其极性分量和色散分量。利用万能试验机 (Z100, ZwickRoell) 和界面性能评估装置 (HM410, Model) 测试所制样品的力学性能和界面性能。最后，利用热重分析仪 (TGA, Mettler Toledo) 检测所制样品的热稳定性。

2 结果与讨论

图 1 依次为不同质量比的勃姆石/石墨烯复合粉体 (BG)、去浆碳纤维 (CF) 及勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维 (BGCF-2) 的 XRD 图谱。对于不同质量比的勃姆石/石墨烯复合粉体 (图 1(a))，可以发现其在 2θ=26.52°处出现了较为尖锐的衍射峰，归属于石墨烯的 (002) 晶面 (JCPDS#41-1487)^[18]。在 2θ=14.51°、28.20°、38.31°、49.11°、55.12°、64.05°、64.99°和 72.03°处出现的一系列衍射峰归属于斜方

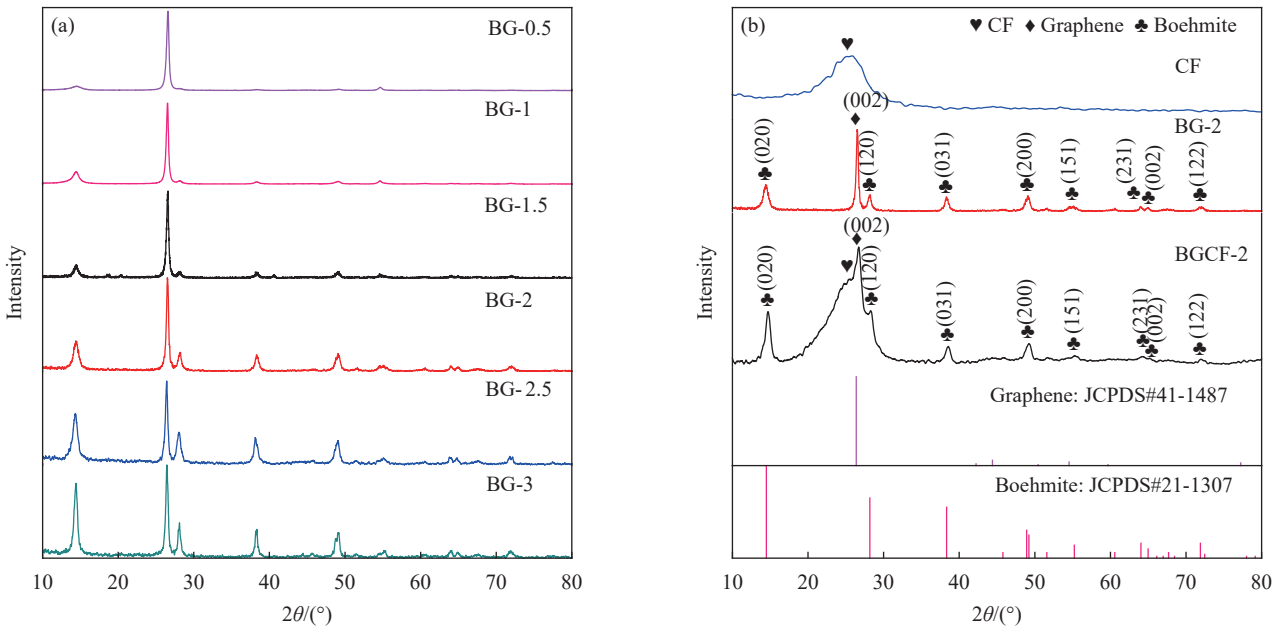


图 1 不同质量比的 BG 样品 (a) 和 CF、BG-2 及 BGCF-2 (b) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of BG samples with different mass ratios (a) and CF, BG-2, and BGCF-2 (b)

晶系勃姆石的 (020)、(120)、(031)、(200)、(151)、(231)、(002) 和 (122) 晶面，与标准卡片 JCPDS#21-1307 相符^[19]。同时，对比可以发现随着样品中勃姆石质量比的增加，其衍射峰强度也逐渐增强，表明通过水热法成功制备出了勃姆石/石墨烯复合粉体。从图 1(b) 可知，对于未经改性的去浆碳纤维，可以发现其在 2θ=25.8°处出现了一个较宽衍射峰，归属于石墨结构中 (002) 晶面^[20]。对于经勃姆石/石墨烯多尺度改性的碳纤维，可以发现其同时出现了碳纤维、勃姆石和石墨烯 3 种物质的衍射峰，并且勃姆石/石墨烯的衍射峰强度较好，所

有物质的衍射峰位置均未发生明显偏移，也没有出现杂峰，表明勃姆石/石墨烯成功负载在碳纤维表面，即用这种方法成功制备出了勃姆石/石墨烯多尺度改性的碳纤维增强体。

图 2 依次为去浆碳纤维 (CF) 和不同质量比勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维 (BGCF) 的 SEM 图像和 EDS 图谱。如图 2(a) 所示，未经改性的碳纤维表面较为光洁，有明显的纵向沟壑。但经勃姆石/石墨烯多尺度改性后 (图 2(b)-2(g))，纤维表面发生明显变化，大量相互交错的片状勃姆石/石墨烯附着在碳纤维表面，增加了纤维表面粗糙度和

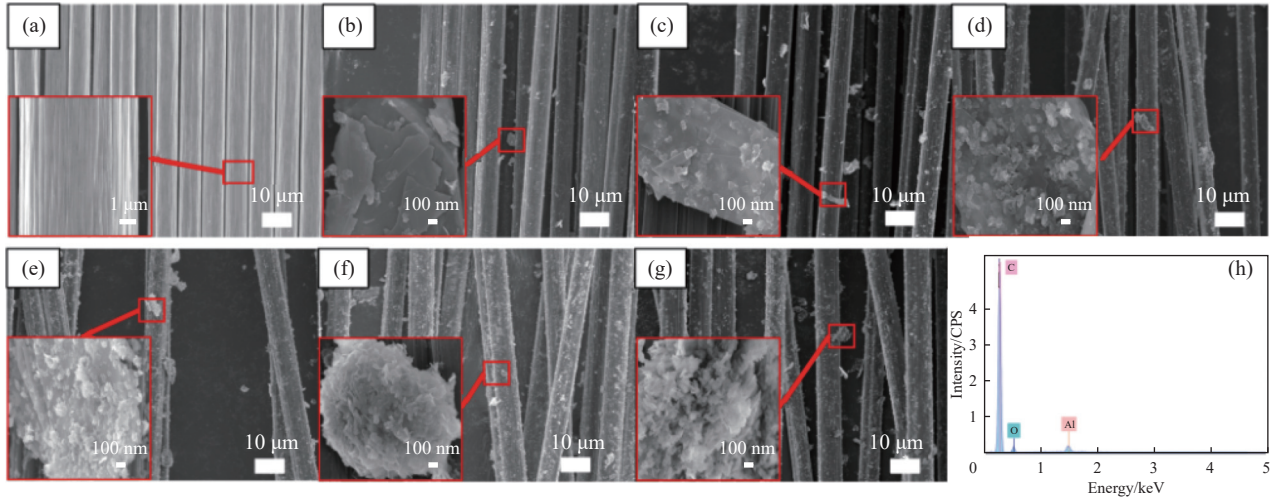


图 2 CF (a)、BGCF-0.5 (b)、BGCF-1 (c)、BGCF-1.5 (d)、BGCF-2 (e)、BGCF-2.5 (f)、BGCF-3 (g) 的 SEM 图像和 BGCF-2 样品的 EDS 图谱 (h)
Fig. 2 SEM images of CF (a), BGCF-0.5 (b), BGCF-1 (c), BGCF-1.5 (d), BGCF-2 (e), BGCF-2.5 (f), BGCF-3 (g) and EDS spectrum of BGCF-2 (h)

表面积,这有利于改善碳纤维环氧树脂复合材料的界面性能^[21-22]。从图中的局部放大图可以看出,石墨烯表面插入了许多勃姆石薄片,形成了独特的分层结构,这表明本实验成功制备了勃姆石/石墨烯复合粉体。同时,随着勃姆石含量的增加,在 BG-0.5 到 BG-2 样品中观察到石墨烯表面插入的勃姆石薄片数量逐渐增加且分散良好,但在 BG-2.5 和 BG-3 样品中则观察到了严重的团聚现象。因此, BG-2 是本实验改性 CF/EP 的最佳候选比例。此外,进一步研究了所制备 BG-2 和 BGCF-2 样品的 EDS 图谱和元素分布情况。如图 3 所示,所有样品中均含有 C、Al 和 O 这 3 种元素,且各元素分布均匀,进一步证明通过水热法和自组装法成功制备出了勃姆石/石墨烯和勃姆石/石墨烯多尺度改性的碳纤维增强体,这与 XRD 和 SEM 的分析结果一致。

图 4 依次为 CF、BG-2 和 BGCF-2 的 FTIR 图谱。对于未改性的去浆碳纤维,其在 3 425、2 925 和 1 635 cm^{-1} 处出现的一系列吸收峰分别归属于纤维表面吸附水的 O—H 键、C—H 键的伸缩振动和 C=O 键的伸缩振动^[23-24]。对于勃姆石/石墨烯复合粉体,其在 3 302、3 110、2 925、1 635、1 172、1 062 cm^{-1} 和 825~425 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 (Al)O—H 键的不对称伸缩振动、(Al)O—H 键的对称伸缩振动、C—H 键的伸缩振动、C=O 键的伸缩振动、Al—O—H 键的不对称弯曲振动和 Al—O—H 键的对称弯曲振动以及 AlO_6 的扭曲、伸缩和弯曲振动^[25],表明本研究成功合成了勃姆石/石墨烯复合粉体。对于经勃姆石/石墨烯多尺度改性后的碳纤维,可以发现其同时出现了去浆碳纤维

和勃姆石/石墨烯复合粉体的吸收峰,并且所有吸收峰位置均未发生明显偏移,表明本研究成功制备出勃姆石/石墨烯多尺度改性的碳纤维增强体,这与 XRD 结果相符。

为了进一步探究碳纤维与树脂基体之间的界面性能,对不同样品进行了接触角测试和表面能计算。如图 5 所示,去浆碳纤维在水和二碘甲烷中的接触角分别为 87.5°和 75.9°,其对应的表面能、极性分量 (γ^p) 和分散分量 (γ^d) 分别为 25.5、5.9 和 19.6 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,较高的接触角和较小的表面能主要归因于碳纤维表面呈化学惰性^[26]。经勃姆石/石墨烯多尺度改性后,所制 BGCF 样品的接触角明显减小,表面能显著增大,说明勃姆石/石墨烯能使纤维表面粗糙度增加,从而改善其与树脂基体之间的界面润湿性^[27]。在所有样品中, BGCF-2 具有最小的接触角和最大的表面能,其在水和二碘甲烷中的接触角分别为 52.2°和 46.0°,明显低于去浆碳纤维,其表面能、极性分量和色散分量明显高于去浆碳纤维,分别增至 54.8、18.3 和 36.5 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。但当勃姆石/石墨烯中的勃姆石质量比大于 2 时,出现了接触角增大且表面能降低的现象,这可能是由于纤维表面纵向沟壑被团聚的勃姆石片覆盖导致的,说明过量的勃姆石片反而不利于提升界面润湿性。综上所述,当勃姆石/石墨烯质量比为 2 : 1 (BG-2) 时,可最大程度增加碳纤维的表面能,从而确保纤维与基体之间的充分渗透,促进力学性能的提升。

为了研究勃姆石/石墨烯对碳纤维环氧树脂复合材料力学性能的增益效果,测试了不同样品的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度和应力-应变曲线。

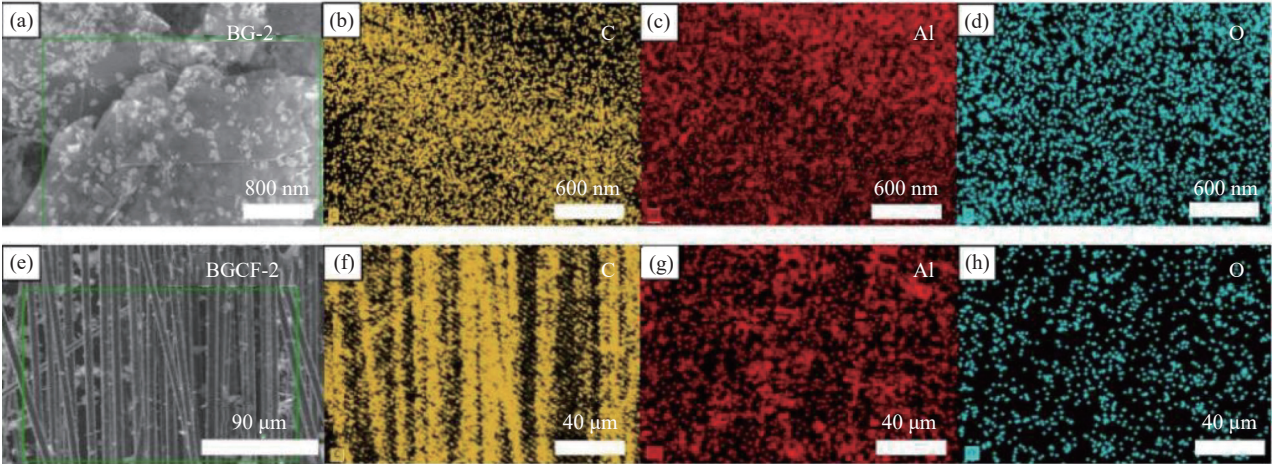


图 3 BG-2 ((a)-(d)) 和 BGCF-2 ((e)-(h)) 样品中 C、Al 和 O 元素分布图

Fig. 3 EDS mapping images of C, Al, and O elements in BG-2 ((a)-(d)) and BGCF-2 ((e)-(h))

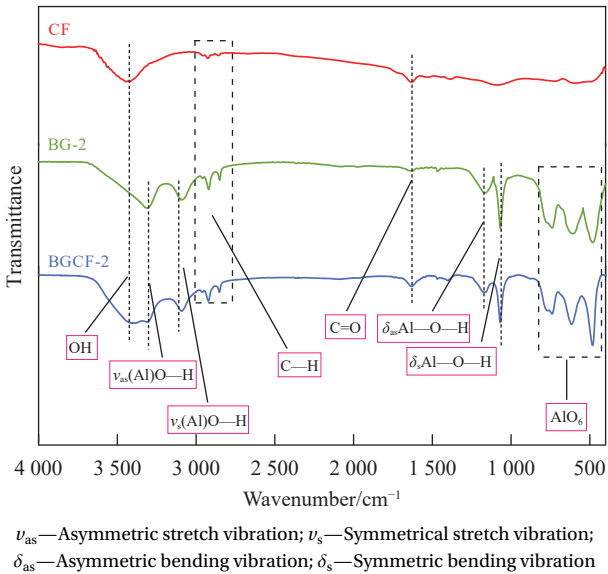


图 4 CF、BG-2 和 BGCF-2 的 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of CF, BG-2, and BGCF-2

如图 6 所示, 未经改性的 CF/EP 样品的界面剪切强度、层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度分别为 (50.3±1.0) MPa、(50.0±0.7) MPa、(404.5±1.3) MPa 和 (551.0±2.1) MPa。而经勃姆石/石墨烯多尺度改性后的 BGCF/EP 样品中, 随着勃姆石含量的增加, 复合材料的各项力学性能呈先增加后减少的趋势, 这与表面能计算结果相符。其中, BGCF/EP-2 样品的界面剪切强度、层间剪切强度、拉伸强度和弯曲强度达到最大值, 分别为 (108.7±1.6) MPa、(78.0±1.0) MPa、(651.7±2.2) MPa、(718.3±2.8) MPa, 与未经改性 CF/EP 相比分别提升了 116.1%、56.0%、

61.1% 和 30.4%, 这种增强是由于大量相互交错的勃姆石/石墨烯增加了碳纤维表面的粗糙度和表面积, 这不仅能改善碳纤维与基体之间的界面润湿性, 还能产生机械互锁效应和裂纹偏转效应, 从而提升复合材料整体的力学性能^[28-29]。然而, 当勃姆石含量过高时, 过量的勃姆石片不仅会影响树脂浸润纤维的程度, 导致界面结合力变弱, 还会使复合材料在受到外力后使局部应力更容易集中在勃姆石团聚体上, 从而对复合材料的力学性能产生不利影响^[30]。此外, 为了进一步观察复合材料力学性能增强的过程, 测量了具有代表性的层间剪切应力-应变曲线和拉伸应力-应变曲线。如图 6(e) 所示, 未经改性的 CF/EP 在经历了一段时间的线性增长后发生断崖式下降, 这是由于纤维与基体之间的界面结合力差导致材料发生脆性断裂^[31]。经勃姆石/石墨烯多尺度改性后, 可以发现 BGCF/EP 样品的线性增长区域逐渐延长, 锯齿状曲线随着应力的增加而出现相应波动, 这表明纤维和树脂之间的界面性能得到了显著改善。但当 BG 复合粉体中勃姆石质量比达到 2.5 后, 逐渐出现脆性断裂特性曲线, 图 6(f) 也展现出与之相同的趋势, 再次证明过量勃姆石引起的团聚现象会在一定程度上降低复合材料的力学性能。上述测试结果更加直观地证实了 BG-2 改性碳纤维的增益效果最佳, 其可通过吸收分裂能和阻碍脆性断裂裂纹生成来改善复合材料力学性能, 这在汽车轻量化领域中具有潜在的应用价值^[32]。

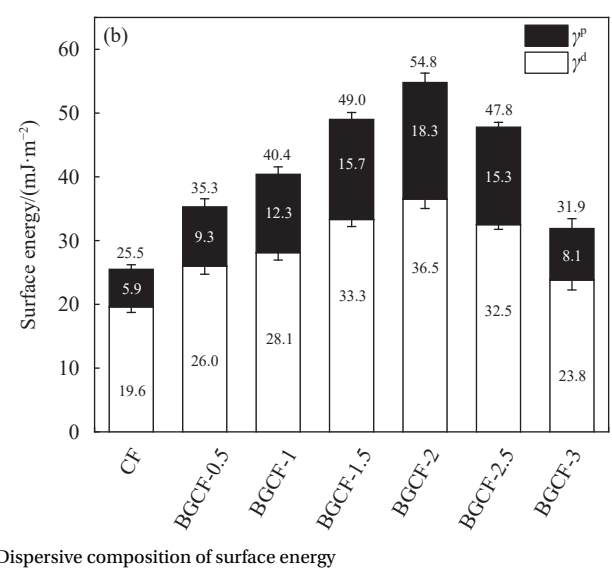
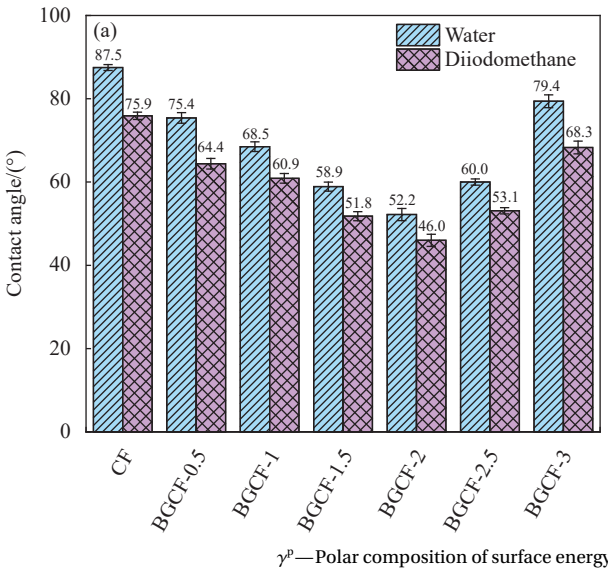


图 5 不同碳纤维样品的界面性能图: (a) 接触角; (b) 表面能
Fig. 5 Interfacial properties of different CFs: (a) Contact angle; (b) Surface energy

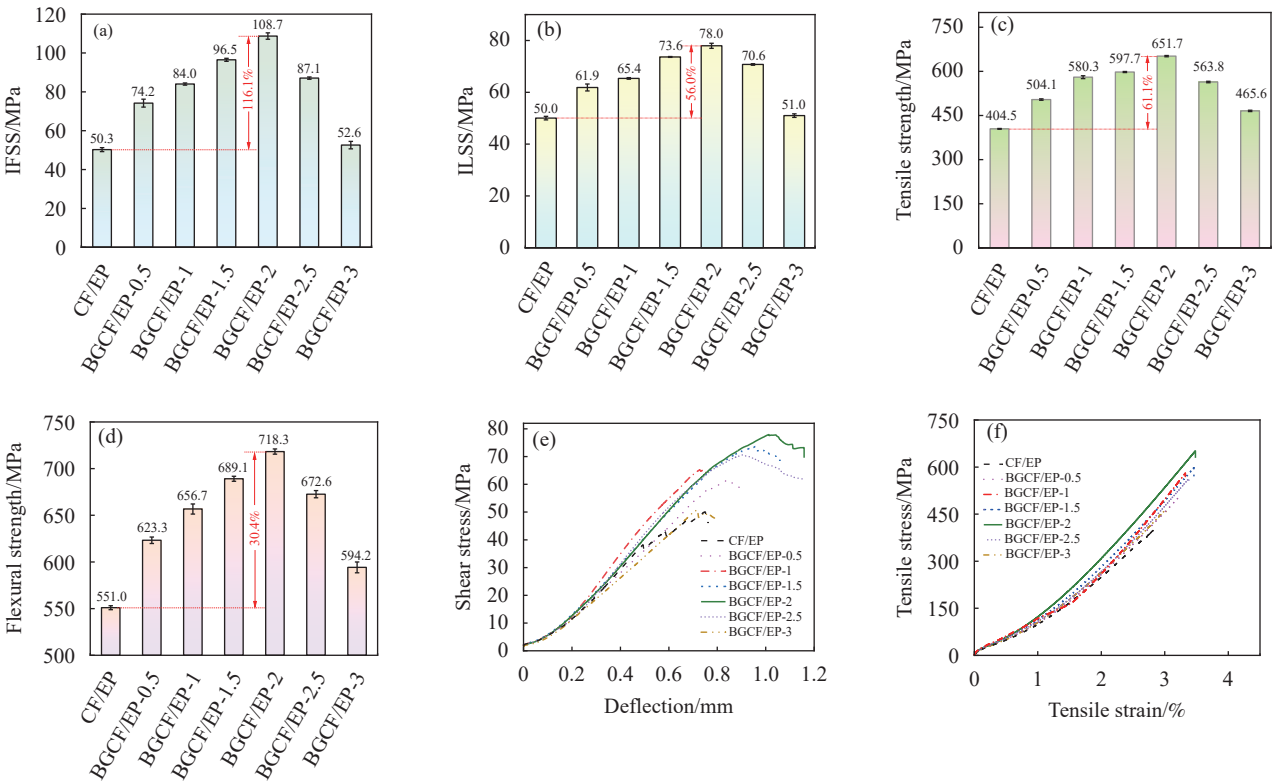


图6 不同碳纤维环氧树脂复合材料的力学性能: (a) 界面剪切强度 (IFSS); (b) 层间剪切强度 (ILSS); (c) 拉伸强度; (d) 弯曲强度; (e) 层间剪切应力-应变曲线; (f) 拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Mechanical performance of different CF/EPs: (a) Interfacial shear strength (IFSS); (b) Interlaminar shear strength (ILSS); (c) Tensile strength; (d) Flexural strength; (e) Interlaminar shear stress-strain curves; (f) Tensile stress-strain curves

为深入了解勃姆石/石墨烯对碳纤维环氧树脂复合材料界面性能的影响,测试了复合材料经界面剪切强度和层间剪切强度测试后的微观形貌,如图7所示。从图中可以发现,未经改性的CF/EP样品在经界面剪切 (IFSS) 测试后,脱粘区域表面十分光洁,没有树脂残留,同时在层间剪切 (ILSS) 断裂面区域出现了大量碳纤维丝脱离树

脂基体而留下的孔洞,这种现象的产生是碳纤维表面呈化学惰性使其与树脂之间界面结合性能较弱导致的。经勃姆石/石墨烯多尺度改性后,从图7(b)~7(g)中可以看出脱粘区域出现了残留的树脂碎片,并且随着勃姆石含量的增加,树脂碎片数量呈先增加后减少的趋势。同时,从图7(i)~7(n)中可以看出,复合材料在经ILSS测试后断裂面上的孔洞和裂纹数量呈先减少后增加的趋势。值得注意的是, BGCF/EP-2在脱粘区域显示出最多的残留树脂(图7(e)),且断裂面区域孔洞消失(图7(l)),这表明 BG-2能有效促进纤维与树脂之间产生范德华力和机械互锁效应,对界面具有良好的修饰效果^[33]。相反,过量的勃姆石片会导致树脂难以完全渗透到碳纤维中,影响复合材料力学性能。上述结果与接触角测试及力学性能测试结果一致,进一步验证了 BG-2在多尺度改性碳纤维环氧树脂复合材料界面结合性能中的重要作用。此外,为了分析所制碳纤维树脂复合材料的热稳定性,测试了不同样品的失重曲线。如图8所示,勃姆石/石墨烯的加入并不会改变 CF/EP 复合材料

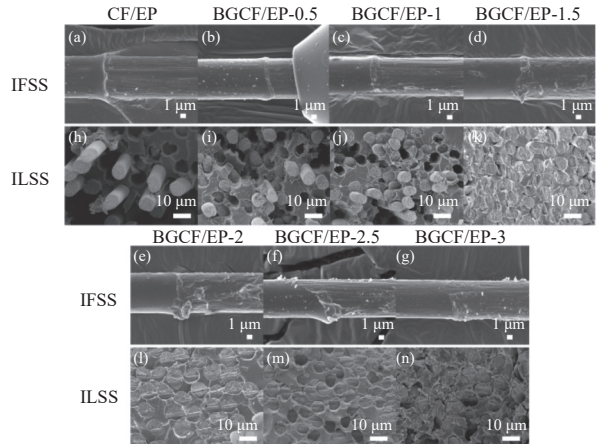


图7 碳纤维环氧树脂复合材料断裂面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of CF/EPs fracture surfaces

的热分解趋势。从插图中可以发现,失重 10wt% 时未经改性的 CF/EP 热分解温度为 389.8℃, 经勃姆石/石墨烯多尺度改性后复合材料热分解温度有所提升,最高达 400.5℃。另外,从 BGCF/EP-0.5 到 BGCF/EP-2, 复合材料在 800℃ 时的失重率持续下降, 分别为 63.8wt%、63.3wt%、62.1wt% 和 60.0wt%, 且均低于未经改性的 CF/EP (68.5wt%)。热稳定性的增强主要归因于在复合材料中良好分散的勃姆石/石墨烯不仅可以限制分子链在树脂基体中运动, 同时还能吸收断裂能^[34]。然而, BGCF/EP-2.5 (63.1wt%) 和 BGCF/EP-3 (66.3wt%) 的最终失重率略有上升, 这可能是由于过量团聚的勃姆石在复合材料体系极容易产生局部热集中, 影响了热量的传导。以上结果表明, BG-2 可以提高碳纤维树脂复合材料界面中的热传导, 一定程度上阻碍树脂分子链的热运动, 从而提升复合材料的热稳定性。

综上所述, 推测了勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维环氧树脂复合材料中可能的多尺度界面修饰原理, 如图 9 所示。对于未经改性的碳纤维环氧树脂复合材料, 由于碳纤维呈化学惰性的表面导致其与树脂基体之间存在结合力弱和浸润性差等问题, 在外加应力的作用下, 复合材料的界面会出现一些缝隙较大的不稳定裂纹, 使碳纤维和树脂基体之间的界面出现分层现象, 最终导致较差的力学性能。但经 BG-2 多尺度改性后, 纤维表面的勃姆石/石墨烯片一方面能增加其表面粗糙度和表面能, 以保证纤维与树脂之间的充分渗透, 产生机械互锁效应; 另一方面还能作为界面处应

力传递的“桥梁”与“纽带”, 当 BG-2 “刺入”树脂基体后裂纹延展方向会变得随机, 产生裂纹偏转效应, 避免应力集中, 从而实现复合材料增韧改性的目的。此外, 从碳纤维表面脱落的少量勃姆石/石墨烯片还可以形成界面过渡层, 使裂纹缝隙变小, 数量增加, 从而有效吸收断裂能。综上所述, 勃姆石/石墨烯片可通过范德华力、机械互锁效应和裂纹偏转效应增强碳纤维与树脂基体之间的界面性能, 从而使改性后碳纤维树脂复合材料的整体力学性能得到了提高。

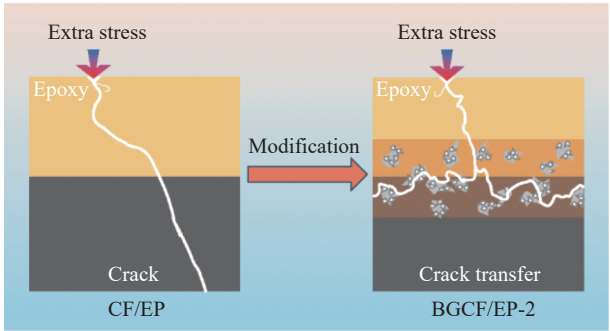


图 9 碳纤维环氧树脂复合材料中可能的多尺度界面修饰原理示意图
Fig. 9 Schematic diagrams of the possible multiscale interfacial modification mechanism in the CF/EPs

3 结论

(1) 本文采用水热法成功合成 6 种不同质量比的勃姆石/石墨烯复合粉体 (BG), 并通过自组装机得到多尺度改性碳纤维增强体, 最后采用模压成型工艺制备一系列碳纤维环氧树脂复合材料。

(2) 通过将片状勃姆石/石墨烯均匀附着在碳纤维表面, 有效增加了纤维表面粗糙度和表面积, 促进了其与基质之间产生机械互锁效应、裂纹偏转效应和范德华力, 对界面具有良好的修饰效果。

(3) 与去浆碳纤维 (CF) 相比, BGCF-2 具有更小的接触角和更大的表面能, 在水和二碘甲烷中的接触角分别为 52.2°和 46.0°, 表面能、极性分量和色散分量分别为 54.8、18.3 和 36.5 mJ·m⁻²。

(4) 与未经改性的 CF/环氧树脂 (EP) 相比, 勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维 (BGCF)/EP 复合材料的界面剪切强度 (IFSS)、层间剪切强度 (ILSS)、拉伸强度和弯曲强度均显著提升, BGCF/EP-2 样品达到最大值, 分别提高了 116.1%、56.0%、61.1% 和 30.4%。

(5) 本研究所制备的勃姆石/石墨烯多尺度改性碳纤维增强体将为高性能碳纤维树脂复合材料

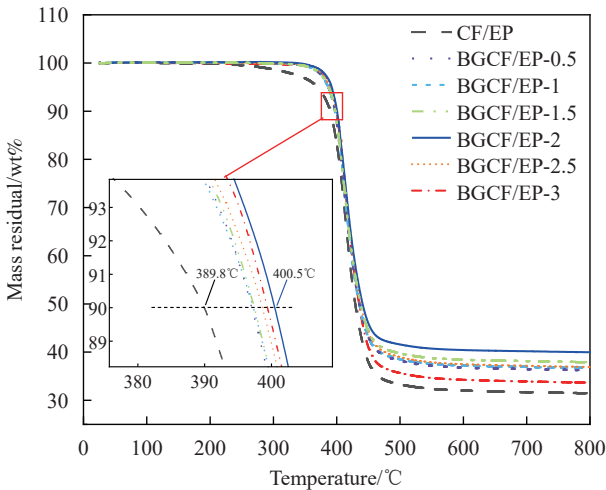


图 8 不同碳纤维环氧树脂复合材料的 TGA 曲线
Fig. 8 TGA curves of different CF/EPs

的开发提供实验验证,在汽车轻量化等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG W, XU J. Advanced lightweight materials for automobiles: A review[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 110994.
- [2] 杨福鸿, 叶姣凤, 柴昌盛, 等. 微波辅助 MgO 改性碳纤维增强增韧环氧树脂复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(5): 2428-2435.
YANG Fuhong, YE Jiaofeng, CHAI Changsheng, et al. Investigation of microwave-assisted MgO-modified carbon fiber-reinforced and toughened epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2428-2435(in Chinese).
- [3] 解江浩. 节能减排背景下汽车碳纤维复合材料应用的关键技术研究 [J]. *小型内燃机与车辆技术*, 2018, 47(5): 87-91.
XIE Jianghao. Research on key technology of automobile carbon fiber composite application under the background of energy saving and emission reduction[J]. *Small Internal Combustion Engine and Vehicle Technique*, 2018, 47(5): 87-91(in Chinese).
- [4] 高华斌. 开启新时代、新征程、新未来——中国碳纤维复合材料应用技术创新联盟成立 [J]. *中国纺织*, 2018(5): 101-103.
GAO Huabin. A new era, a new journey, a new future—China carbon fibre composites application technology innovation alliance[J]. *Chinese Textile*, 2018(5): 101-103(in Chinese).
- [5] ZHENG H, ZHANG W, LI B, et al. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109639.
- [6] 赖鹏辉, 尹洪峰, 张静, 等. 纳米 Al_2O_3 -碳纤维多尺度增强聚酰胺基复合材料的制备及力学性能 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3): 493-500.
LAI Penghui, YI Hongfeng, ZHANG Jing, et al. Preparation and mechanical properties of nano Al_2O_3 -carbon fiber multi-scale reinforced polyamide composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(3): 493-500(in Chinese).
- [7] KIM D K, HAN W, KIM K W, et al. Enhanced interfacial properties of carbon fiber/maleic anhydride-grafted polypropylene composites via two-step surface treatment: Electrochemical oxidation and silane treatment[J]. *Polymers*, 2023, 15(18): 3784.
- [8] DING R, SUN Y, LEE J, et al. Enhancing interfacial properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by grafting MXene sheets (Ti_2C) [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 207: 108580.
- [9] LI J, YANG Z, HUANG X, et al. Interfacial reinforcement of composites by the electrostatic self-assembly of graphene oxide and NH_3 plasma-treated carbon fiber[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152717.
- [10] XING Y, LI M, QIU B, et al. Improving the interfacial property of CF composites through constructing multiscale interfacial nanostructures [J]. *Polymer*, 2023, 283: 126175.
- [11] 邓火英, 梁馨, 顾轶卓, 等. MWCNTs 对环氧树脂及多尺度 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3073-3080.
DENG Huoying, LIANG Xin, GU Yizhuo, et al. Effect of MWCNTs on mechanical properties of epoxy and multi-scale/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3073-3080(in Chinese).
- [12] ZHANG H, ZHOU H, GE J, et al. Boehmite-graphene oxide hybrid filled epoxy composite: Synthesis, characterization, and properties[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2022, 42(5): 428-435.
- [13] WANG C, ZHAO M, LI J, et al. Silver nanoparticles/graphene oxide decorated carbon fiber synergistic reinforcement in epoxy-based composites[J]. *Polymer*, 2017, 131: 263-271.
- [14] LI H, WANG S, FENG M, et al. Self-assembly and performances of wrinkled rGO@carbon fiber with embedded SnO_2 nanoparticles as anode materials for structural lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(16): 11607-11619.
- [15] ASTM. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M—00[S]. West Conshohocken: ASTM, 2000.
- [16] ASTM. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D7264/D7264M—15[S]. West Conshohocken: ASTM, 2016.
- [17] ASTM. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D2344/D2344M—16[S]. West Conshohocken: ASTM, 2015.
- [18] SIOW L T, LEE J R, OOI E H, et al. Application of graphene and graphene derivatives in cooling of photovoltaic (PV) solar panels: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 193: 114288.
- [19] AMRUTE A P, ŁODZIANA Z, SCHREYER H, et al. High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite[J]. *Science*, 2019, 366(6464): 485-489.
- [20] LI Y, SUN J, LI P, et al. High-performance piezoelectric nanogenerators based on hierarchical ZnO @CF/PVDF composite film for self-powered meteorological sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(25): 13708-

- 13719.
- [21] ZHANG X, SUN T, LEI Y, et al. Synergistically optimizing interlaminar behavior of CFRP composites by simultaneously applying amino-rich graphene oxide to carbon fiber and epoxy matrix[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106372.
- [22] GAO B, ZHANG J, HAO Z, et al. In-situ modification of carbon fibers with hyperbranched polyglycerol via anionic ring-opening polymerization for use in high-performance composites[J]. *Carbon*, 2017, 123: 548-557.
- [23] BAI Z, ZHANG H, ZHU H, et al. PVA/sodium alginate multi-network aerogel fibers, incorporated with PEG and ZnO, exhibit enhanced temperature regulation, antibacterial, thermal conductivity, and thermal stability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 317: 121037.
- [24] DAI S, YAN F, MA J, et al. Hybridization of cellulose nanocrystals modified ZnO nanoparticles with bio-based hyperbranched waterborne polyurethane sizing agent for superior UV resistance and interfacial properties of CF/PA6 composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 245: 110328.
- [25] HE F, LI W, PANG T, et al. Hydrothermal synthesis of boehmite nanorods from alumina sols[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 18035-18047.
- [26] QUAN G, WU Y, LI W, et al. Growth of ZnO nanorods/flowers on the carbon fiber surfaces using sodium alginate as medium to enhance the mechanical properties of composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 260: 129457.
- [27] FENG P, SONG G, LI X, et al. Effects of different "rigid-flexible" structures of carbon fibers surface on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 13-23.
- [28] WU D, YAO Z, SUN X, et al. Mussel-tailored carbon fiber/carbon nanotubes interface for elevated interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132449.
- [29] WU Q, YANG X, HE J, et al. Improved interfacial adhesion of epoxy composites by grafting porous graphene oxide on carbon fiber[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151605.
- [30] JIN L, LIU L, FU J, et al. Three-dimensional interconnected nanosheet architecture as a transition layer and nano-container for interfacial enhancement of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 21441-21451.
- [31] CHEN Q, WU F, JIANG Z, et al. Improved interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites by a combination of extrinsic and intrinsic multiscale toughening mechanisms[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 252: 110503.
- [32] HAN S, GUANG X, LI Z, et al. Joining processes of CFRP-Al sheets in automobile lightweighting technologies: A review[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(12): 8622-8633.
- [33] DAI S, YAN F, GUO J, et al. A novel bio-based hyperbranched waterborne polyurethane sizing agent with superior UV-resistance and interfacial properties for CF/PA6 composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 242: 110214.
- [34] LEE S W A, HUANG C Y, CHEN J X, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with Al_2O_3 /boron nitride hybrids for underfill encapsulation materials[J]. *Polymers*, 2021, 13(1): 147.