

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

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

(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. 中航复合材料有限责任公司复合材料中心先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095; 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: 采用湿法预浸技术和模压工艺, 制备了氧化石墨烯(GO)改性碳纤维/环氧树脂(CF/E54-DDS)混杂复合材料, 利用差示扫描量热分析(DSC)、动态热机械分析(DMTA)、无损 C 扫描等开展了 GO 对复合材料的热固化性能、凝胶工艺性、动态热机械性能以及抗冲击损伤性能等的影响研究。结果表明, GO 结构中的羟基、羧基会促进改性树脂体系的固化反应, GO/E54-DDS 的固化反应比 E54-DDS 的提前, 反应变得和缓, 且会加速固化反应的进行; 在 GO 含量小于 0.5% 时, GO 的活性基团可增加改性体系的交联密度而提高复合材料的玻璃化转变温度, 但 GO 含量大于 0.8% 时, 会因 DDS 在固化网络结构中的占比下降较大, 反而降低复合材料的玻璃化转变温度; GO/CF/E54-DDS 预浸料比 CF/E54-DDS 表现出更好的浸润效果; CF/E54-DDS 复合材料破坏后碳纤维表面光洁, 破坏主要发生在碳纤维与树脂基体的界面, 而 GO/CF/E54-DDS 复合材料破坏后, 碳纤维表面紧密粘附着 GO/E54-DDS 固化物, 破坏主要发生在碳纤维织物层间的 GO/E54-DDS 区域; GO 的存在提高了 GO/CF/E54-DDS 复合材料抵抗横向裂纹和纵向裂纹扩展的能力, 复合材料的损伤投影面积和凹坑深度减小, 提高了冲击后压缩强度。

关键词: 氧化石墨烯; 碳纤维; 树脂基复合材料; 热性能; 微观形貌

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

收稿日期: 2018-06-08 **录用日期:** 2019-08-19

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); 福建省自然科学基金(2015J01222); 厦门大学石墨烯工业技术研究院资助项目(2014I2005)

***通信作者:** xlhu@xmu.edu.cn

碳纤维(CF)增强环氧树脂(EP)基复合材料具有质轻,比强度和比模量高,整体设计性好等特性,广泛应用于航空、航天复合材料等领域。石墨烯作为一种新兴的二维碳纳米材料,具有极高的模量和断裂强度,对环氧树脂的力学性能、电性能等显示出良好的改善作用^[1-2]。但石墨烯表面能低,在有机树脂基体中的分散性较差,且与树脂基体的反应性较小,会影响其在复合材料中的性能发挥。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物,含有羟基、羧基、羰基和环氧基团等活性基团,这些含氧基团使其易于分散在水和极性溶剂中^[3-4]。虽然与石墨烯相比GO的碳六环结构不够完整,力学性能和电性能等稍差,但GO的大比表面积、表面褶皱形貌和丰富的含氧基团,可以增强GO和树脂基体间的相互作用(共价键和非共价键)^[5],将GO应用于树脂基体中,亦可有效改善材料的力学性能、耐热性能、电性能等^[6-10]。

而GO中的含氧基团也可以提高其与碳纤维之间的物理、化学相互作用^[11-12],因此,GO在改性CF/EP复合材料性能方面也表现出良好的效果。Watson等^[13]利用真空辅助树脂灌注工艺制备了GO改性的CF/EP复合材料,发现0.5%GO/CF/EP复合材料的弯曲强度和杨氏模量均比未改性的提高了约10%。Kostagiannakopoulou等^[14]在碳纤维预浸料的层间插入GO改性预浸料后,发现GO在裂纹尖端的分叉、层间的钉扎以及被拉出和分离等有利于复合材料的增韧作用。Adak等^[15]发现0.2%GO改性的CF/EP复合材料和未改性的相比,其层间剪切强度、断裂韧性和冲击韧性分别提高了67%,62%和93%。

EP作为碳纤维增强复合材料的重要基体,品种多,性能各异,其中耐高温EP基碳纤维复合材料是航空、航天等领域应用的重要品种。虽然,目前对GO改性EP基体的研究众多,但较集中于中高温树脂基体,针对高温EP树脂基体的研究较少。EP因结构组成不同,固化机理各异,会使GO改性EP表现出不同的固化机理和性能,尤其针对碳纤维增强复合材料体系,不同的树脂基体表现出来的复合材料性能差异明显。EP(E54)和二氨基二苯砜(DDS)体系是典型的航空复合材料用高温环氧树脂基体,应用E54-DDS作为改性基体树脂,可以更加有益于对现役航空复合材料的改性研究。为了更好地理解和实现GO对高温E54-DDS基体及CF/E54-DDS复合材料的改性效果,本文采用湿法预浸技术和模压工艺,利用GO制备了GO/CF/E54-DDS混杂复合材料,并对其热固化性能、凝胶工艺性、热分解性能、动态热机械性能、抗冲击损伤性能以及微观形貌进行了分析。

1 实验部分

1.1 原材料

石墨粉, 纯度为 99%, 325 目, 青岛华泰润滑密封科技有限公司; 双酚 A 型环氧树脂(E54), 江苏无锡南通星辰合成材料有限公司; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), 粉末状固体, 纯度 99.5%, 北京化工厂; 国产 CCF300 碳纤维缎纹织物, 织物单层面密度(220±7)g/m², 威海拓展纤维有限公司。

1.2 GO 丙酮分散液的制备

采用 Hummers 方法^[16]制备 GO, 得到浓缩 GO 水溶液。将 GO 水溶液, 加乙醇搅拌均匀, 超声 3 min, 再以 6000 r/min 离心 30 min, 除去上层清液, 重复操作 3 次。最后, 加入丙酮以 6000 r/min 离心 30 min, 倒出上层较浅的清液, 取下层, 得到浓度约为 5.8 mg/mL 的 GO 丙酮分散液。

1.3 GO/碳纤维/环氧树脂复合材料的制备

E54 和 DDS 按质量比 100:33 配制 E54-DDS 环氧树脂。按照 E54-DDS 质量的 0.2%, 0.5%, 0.8%, 1.0% 计算所需 GO 的质量, 将 GO 丙酮分散液加入到 E54-DDS 的丙酮溶液中, 搅拌均匀后超声 15 min, 得到 GO-E54-DDS 丙酮分散液。然后将 GO-E54-DDS 丙酮分散液均匀涂刷于 CCF300 碳纤维织物上, 并置于空气中晾置 72 h, 之后在真空烘箱中于 80 °C 下烘干 2 h, 得到树脂含胶量约为 70% 的 GO/CF/E54-DDS 预浸料。将预浸料按模具尺寸进行裁切, 按[0°]₁₀铺层方式铺放于模具中。模压成型中采用两种固化工艺, 分别为: 1) 140 °C, 1 h; 160 °C, 1 h; 180 °C, 3 h 和 2) 140 °C, 1 h; 160 °C, 1 h; 180 °C, 1 h。按相应固化工艺进行升温固化, 保温保压, 之后冷却脱模, 得到试样厚度为 2.0 mm, 碳纤维体积分数为 60%~65% 的 GO/CF/E54-DDS 复合材料。

冲击后压缩强度 (Compression After Impact, CAI) 测试的样品铺层方式为[45°/0°/-45°/90°]_{3S}, 按照: 140 °C, 1 h; 160 °C, 1 h; 180 °C, 3 h 工艺固化。保压冷却后脱模, 得到试样厚度为 5.0 mm, 碳纤维体积分数为 60%~65% 的 GO/CF/E54-DDS 复合材料。

按照上述过程制备不含 GO 的 CF/E54-DDS 复合材料样品作为对比体系。GO/E54-DDS 浇铸体按照: 140 °C, 1h; 160 °C, 1h; 180 °C, 3h 工艺固化。

1.4 测试与表征

采用德国 NETZSCH 公司 DSC 204 差示扫描量热仪进行样品的热分析, 升温速率为 10 °C/min。按照 ASTM D 7028-2007e¹ 标准^[17]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 mm×10 mm×2 mm, 频率 1.0 Hz, 升温速率 5 °C/min, 温度范围 30~300 °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观察试样断面的形貌。采用德国

NETZSCH 公司 STA 409 EP 热失重分析仪研究 GO 的含量对环氧树脂热稳定性的影响, N₂ 保护, 升温速率为 10 °C/min。凝胶时间采用手工拔丝法测定, 用试管盛装 GO-E54-DDS 胶液, 将胶液升温至一定温度, 保持搅拌, 出现拔丝状态的时间记为凝胶开始时间, 出现不能拔丝时的时间记为凝胶结束时间。冲击后压缩强度(CAI)测试参照测试标准 ASTM D7137/D7137-17^[18], 试样尺寸为 150 mm×100 mm×5 mm, 以直径 16 mm 的钢质冲头冲击固定在卡具上的试样, 冲击能量为 6.67 J/mm; 然后在有左右边缘支持条件下对冲击后的层合板试样进行压缩试验, 压缩速率 1.0 mm/min。采用美国物理声学公司 UC-120 超声波 C 扫描仪对测试前后的样品进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 差式扫描量热分析

图 1 为 GO/E54-DDS 体系的差示扫描量热分析 DSC 曲线。从图 1 中纯树脂基体 E54-DDS 的 DSC 曲线来看, 反应起始温度为 181.5 °C, 最大反应放热峰在 225.9 °C。由于 DDS 是芳香族胺类固化剂, 其伯胺上的氢与环氧基团的反应活化能较低, 约 47 ~ 55 kJ/mol^[19], 在较低温度下, 基于伯胺的链增长反应占据主要优势。而 DDS 上的仲胺需要更大的活化能(约 60 ~ 95 kJ/mol)才会进一步反应生成叔胺^[20-21]。而添加 GO 可以降低环氧树脂固化体系的反应活化能^[22-23]。

从图 1 可以看出, 随着 GO 添加量的逐渐增大, 反应起始温度逐渐降低, 反应放热也比纯 E54-DDS 的减少。0.5% GO/E54-DDS 的 DSC 曲线中已能观察到 2 个反应放热峰形, 5.0 % GO/E54-DDS 的 DSC 曲线中则观察到了 3 个反应放热峰, 分别在 143.3, 211.8 和 241.8 °C。在环氧基与氨(胺)基加成固化反应时, 羟基、羧基的存在可以促进反应加快^[24], GO 结构中的羟基、羧基可以起到类似作用, 加速了体系中活性反应物之间的相互作用, 使得 GO/E54-DDS 的反应进程比 E54-DDS 加快了。并且, 随着 GO 含量的增加, 固化反应达到最大反应速率的时间逐渐减小, 初始反应速率也逐渐增大^[25-26]。如图 1 所示, 当 GO 添加量较大时(如 5.0 %), 这种现象更为明显, 在 143.3 °C 还出现了一个小的放热峰, 反应的最大放热峰温也从 225.9 °C 提前至 211.8 °C。环氧基与醇类羟基的反应, 在无催化剂存在时, 温度低于 200 °C 通常是不会进行的, 但在叔胺等碱性化合物存在下, 醇羟基可使环氧基开环, 反应在 100 °C 左右就能快速进行^[27-28]。这使得添加 GO 的改性树脂体系的固化反应提前。

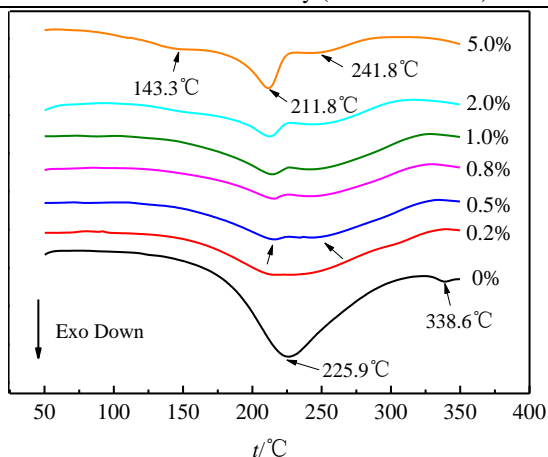


图 1 GO/E54-DDS 体系的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of GO/E54-DDS

结合表 1 中 GO/E54-DDS 体系在 120℃ 下的凝胶时间, 可以更加宏观地观察到, 在 120℃ 时, 纯 E54-DDS 开始出现凝胶拔丝的时间为 28.6 min, 凝胶结束的时间为 155.1 min。添加了 GO 后, GO/E54-DDS 的凝胶开始时间和凝胶结束时间均提前了, 并且凝胶开始时间和凝胶结束时间之间的间隔也随 GO 添加量的增大越来越短。120℃ 时, 0.5%GO/E54-DDS 的凝胶开始至凝胶结束时间的间隔从 E54-DDS 的 126.5 min 缩短到了 88.5 min。这也说明, GO 加快了 GO/E54-DDS 体系的反应进程, GO 不仅缩短了 GO/E54-DDS 体系达到一定交联程度所需时间, 同时也缩短了 GO/E54-DDS 体系由线性分子向交联网状结构转变所需的时间。

表 1 GO/E54-DDS 体系在 120℃ 下的凝胶时间
Tab.1 Gelation time of GO/E54-DDS at 120℃

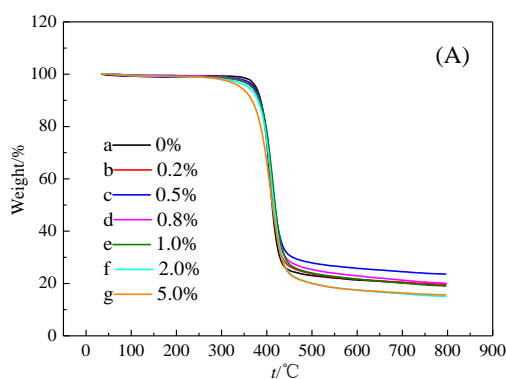
体系	凝胶开始时间 t_1/min	凝胶结束时间 t_2/min	持续时间 $\Delta t/\text{min}$
E54-DDS	155.1	28.6	126.5
0.2%GO/E54-DDS	125.5	16.5	109.0
0.5%GO/E54-DDS	100.2	11.7	88.5
0.8%GO/E54-DDS	86.5	10.2	76.3
1.0%GO/E54-DDS	78.6	9.8	68.8
2.0%GO/E54-DDS	64.5	7.4	57.1
5.0%GO/E54-DDS	47.9	5.5	42.4

2.2 热失重分析

图 2 是 GO/E54-DDS 的热分解性能。表 2 是 GO/E54-DDS 体系热失重情况。从图 2A 和表 2 结果可知, 随着 GO 添加量的提高, GO/E54-DDS 的起始热分解温度明显降低, 5.0%GO/E54-DDS 失重 5%时的温度($T_{d5\%}$)甚至从纯 E54-DDS 的 375℃降至 341℃。由于 GO 的耐热性能好于 E54-DDS 树脂, GO/E54-DDS 分解温度降低, 应该是 GO 结构中的羟基、羧基等在较低温度下反应形成的固化网络, 亦在相应较低的温度下反生分解所致。GO 添加量越高, 这一现象越明显。这和前述 DSC 结果是一致的。

而从图 2B 和表 2 中最大热分解温度随 GO 含量的变化来看, 在 GO 含量低于 1.0%时, 改性树脂体系的最大热分解温度从纯 E54-DDS 的 405℃提高到了 416℃。之后, 最大热分解温度则出现了一定的下降。在 GO 的含量低于 1.0%时, GO 结构中的羟基、羧基、环氧基等参与到改性树脂体系的固化网络中, 会提高 GO/E54-DDS 体系中的三维网络的交联点密度, 使体系的最大热分解温度提高。随着 GO 含量继续提高, 由于 GO/E54-DDS 中交联点总量是由 E-54 结构中的环氧基起决定作用, 而 GO 含量增大后, 会降低 DDS 参与到固化网络中的完整度, DDS 的耐热结构在网络中的占比下降, 反而使改性体系的最大热分解温度有所降低。

从图 2C 和表 2 中 GO/E54-DDS 的高温残炭情况来看, GO 含量低于 0.5%时, 改性体系的残炭从纯树脂基体的 20%提高到了 24%。说明在 GO 含量较低时, GO 有助于改性体系残炭的提高。但 GO 含量进一步提高, 改性体系的残炭反而下降, 这也应是 GO 结构中的羟基和羧基等与 DDS 结构中活泼氢存在竞争反应, 致使 DDS 不能较为充分地参与到改性体系的三维网络结构中, 反而影响了改性体系在燃烧过程中形成有效炭层。



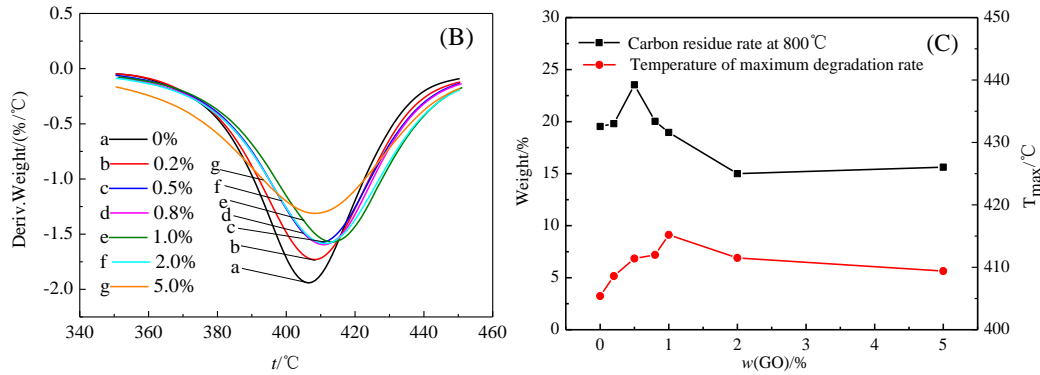


图2 不同 GO 含量的 GO/E54-DDS 体系的热失重 TGA 曲线(A)、微商热重 DTG 曲线(B)、
800 °C 的残碳率和最大失重速率温度 T_{max} (C)

Fig.2 The TGA curves (A), DTG curves (B), carbon residue rate at 800 °C and temperature of maximum degradation rate (C) of
GO/E54-DDS

表 2 不同 GO 含量的 GO/E54-DDS 体系热失重数据
Tab.2 TGA data of GO/E54-DDS with different GO content

体系	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10\%}/^{\circ}\text{C}$	800 °C 残炭率/%	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$
E54-DDS	375	386	20	405
0.2%GO/E54-DDS	373	386	20	409
0.5%GO/E54-DDS	371	385	24	411
0.8%GO/E54-DDS	367	383	20	412
1.0%GO/E54-DDS	367	384	19	416
2.0%GO/E54-DDS	359	380	15	412
5.0%GO/E54-DDS	341	366	16	409

2.3 动态热机械分析

E54-DDS 是一个已经得到良好应用的树脂体系, 固化工艺为(a) 140 °C, 1 h; 160 °C, 1 h; 180 °C, 3 h 时可得到良好的固化体系。图 3 是在不同固化工艺条件下, 由不同 GO 含量而得的 GO/CF/E54-DDS 复合材料的动态热机械分析 DMTA 曲线中玻璃化转变温度 T_g 的结果。由图 3 曲线 a 可见, CF/E54-DDS 的 T_g 为 196.3 °C, 0.2%GO/CF/E54-DDS 体系的 T_g 为 201.5 °C, 0.5%GO/CF/E54-DDS 的 T_g 与 0.2%GO/CF/E54-DDS 的相当, 后两者比 CF/E54-DDS 的 T_g 约提高了 5 °C。之后随着 GO 含量的提高, 复合材料的 T_g 呈下降趋势。这说明在 GO 含量低于 0.5%时, GO 结构中的羟基、羧基、环氧基等参与到树脂体

系的固化网络后, 提高了三维网络的交联点密度, 复合材料的 T_g 相应提高。此外, 环氧树脂分子链的热运动亦会受到 GO 片层的限制, 对 GO/CF/E54-DDS 体系的 T_g 也有一定程度的影响^[27]。但 GO 含量大于 0.8% 时, 数量大增的羟基、羧基减小了具有良好刚性结构的 DDS 较为完整地参与到固化网络中的机会, 反而降低了复合材料的 T_g 。一方面, GO 结构中活性基团的参与, 可提高交联网络密度^[29], 从而提高复合材料的耐热性; 另一方面, 固化网络结构中 DDS 耐热结构的占比下降, 则会引起复合材料的耐热性下降。在 GO 含量的不同阶段, 起决定作用的因素不同, 导致复合材料的耐热性发生变化。此外, GO 含量较大时在树脂基体中的分散困难, 易产生团聚, 也会导致参与整个三维网络体系反应的实际 GO 数量变少。

DDS 结构是否能够较为完整地参与到 E54-DDS 的固化网络中, 180°C 阶段的固化很重要。当减少 E54-DDS 在 180°C 阶段的固化时间为 1h 时, 如图 3 曲线 b 所示, CF/E54-DDS 的 T_g 仅为 173.2 °C。此时因高温阶段固化时间短, DDS 和 E54 反应不够充分, DDS 未能与 E54 形成较完整的网络结构, 致使 CF/E54-DDS 的 T_g 降低。但添加 GO 后, 0.2%GO/CF/E54-DDS 的 T_g 提高到了 197.6 °C, 0.5% GO/CF/E54-DDS 的 T_g 也与之相当, 为 197.5 °C。这说明 GO 上的羟基、羧基和环氧基在较低温度下就可与 E54 发生的反应, 补充了 CF/E54-DDS 体系由于高温时间短后固化不足而导致的三维网络缺陷, 使得 GO/CF/E54-DDS 三维网络的交联点密度提高, 进而提高了复合材料的 T_g 。图 3 曲线 b 亦显示, 随着 GO 添加量的进一步提高, 复合材料的 T_g 出现降低。这也进一步说明, 少量的 GO 通过提高交联密度可以提高复合材料的 T_g , 而当 GO 含量继续增大时, 交联密度提高带来的 T_g 增量不及交联网络中 DDS 耐热结构占比减少带来的耐热性下降, 反而引起复合材料的 T_g 降低。

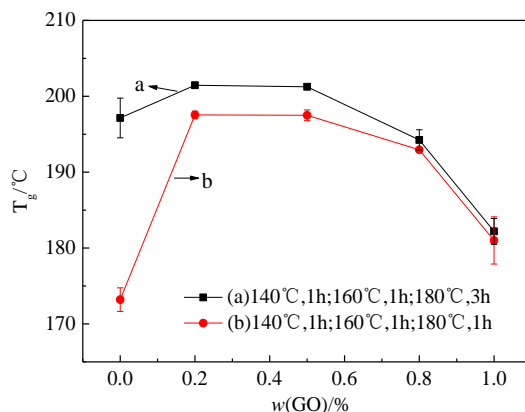


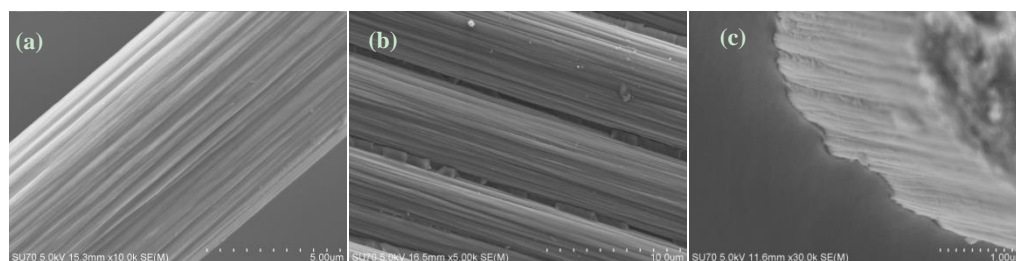
图 3 不同固化条件下动态热机械分析法得到的 GO/CF/E54-DDS 玻璃化转变温度(T_g)结果

Fig.3 The T_g results of Dynamic thermo-mechanical analysis (DMTA) of GO/CF/E54-DDS under different curing conditions

2.4 复合材料微观形貌分析

图 4a 是国产 CCF300 碳纤维织物的碳纤维表面 SEM 照片，可见碳纤维表面沿纤维纵向分布着大量沟槽，这些沟槽可增大纤维的表面能，且碳纤维表面有一定的粗糙度，这有利于增加纤维和树脂的机械啮合作用^[30-31]。同时，该碳纤维的氧碳原子比高达 0.25，碳纤维表面含氧活性基团所占比例也较高，达到了 25.9% 左右^[32]，这些都有利于提高碳纤维与树脂间的界面粘接。将 GO 改性前后的碳纤维复合材料在液氮中脆断，分别观察其表面形貌特征。从图 4b 和图 4c 中 CF/E54-DDS 的断面微观形貌来看，复合材料中碳纤维和 E54-DDS 形成的界面结合较弱，复合材料破坏时主要沿着碳纤维和树脂基体的界面进行破坏，破坏后碳纤维表面比较光洁，沟槽上几乎未见树脂基体粘附。

从图 4d 和图 4f 中 GO 改性后 GO/CF/E54-DDS 复合材料的微观形貌来看，此时碳纤维表面上粘附着大量改性树脂 GO/E54-DDS 的固化物，此外从图 4e 碳纤维的截面角度也能观察到，GO/E54-DDS 和碳纤维的界面结合处的缝隙也相对图 4c 中 E54-DDS 与碳纤维的更为紧密，GO/E54-DDS 紧密粘附着碳纤维的表面。由此可见，GO/CF/E54-DDS 的破坏并非发生在碳纤维与 GO/E54-DDS 的界面处，而是从 CF/E54-DDS 复合材料的碳纤维的表面逐渐过渡到了碳纤维的层间 GO/E54-DDS 区域。从图 4f 中 1.0% GO/CF/E54-DDS 的破坏形貌就能更清楚看到这一点。这与 CF/E54-DDS 的破坏界面形貌完全不同。由图 4 结果可知，CF/E54-DDS 中最为薄弱之处是碳纤维和树脂基体的界面处，而 GO/CF/E54-DDS 中最为薄弱之处应是 GO/E54-DDS 内部。由此可知，GO/CF/E54-DDS 中碳纤维与 GO/E54-DDS 形成的界面，已经强于 GO/E54-DDS 的内聚强度。已有的研究表明^[6-10]，GO 作为改性剂添加到环氧树脂中后，GO/E54-DDS 复合材料的力学性能如拉伸强度、弯曲强度等均有不同程度的提高，说明加入 GO 后，GO/E54-DDS 的内聚强度比纯 E54-DDS 的提高了。由此可以推测，GO 的存在使 GO/CF/E54-DDS 复合材料的界面性能有了显著的改善，才能使 GO/CF/E54-DDS 的破坏发生在了 GO/E54-DDS 内部，而不是在碳纤维与 GO/E54-DDS 形成的界面处。



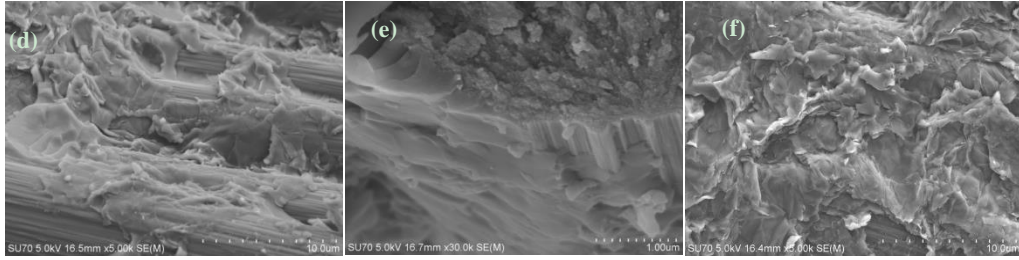


图 4 CF(a)、CF/E54-DDS(b,c)、0.5%GO/CF/E54-DDS(d,e)和 1.0%GO/CF/E54-DDS (f)的 SEM 图
Fig.4 SEM images of CF(a) ,CF/E54-DDS(b,c),0.5%GO/CF/E54-DDS(d,e) and 1.0%GO/CF/E54-DDS(f)

从图 5 中 E54-DDS 和 GO-E54-DDS 对碳纤维的浸润情况来进一步探讨 GO/CF/E54-DDS 的界面问题。图 5a-5c 为利用纯 E54-DDS 丙酮溶液对碳纤维进行预浸后的表面形貌 SEM 照片。从图 5 中可见，纯 E54-DDS 对碳纤维具有一定的浸润效果，碳纤维可以被纯树脂基体包覆，但碳纤维表面出现树脂积聚，形成了很多形状不规则的类球状树脂凝滴，附着在纤维的表面。而从图 5d-5e 中可见，利用 GO-E54-DDS 丙酮溶液对碳纤维进行预浸后，GO-E54-DDS 对碳纤维具有很好的润湿性，在 GO 的作用下，GO-E54-DDS 与碳纤维形成了非常好的浸润效果。从这点也可以说明，GO 增强了碳纤维与树脂之间的相容性。一方面，GO 通过自身的碳骨架结构，和碳纤维具有良好的物理相容性，同时又通过 GO 结构中的羟基、羧基、羰基、环氧基等活性基团，和环氧树脂基体形成了很好的相容性。从这种意义上来说，GO 可以理解为碳纤维和环氧树脂基体之间的“偶联剂”。

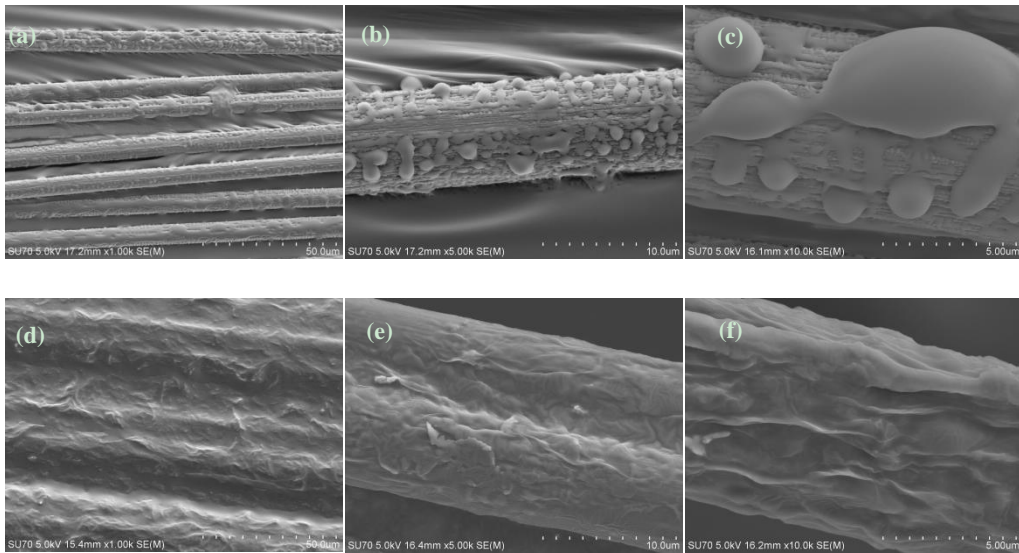


图 5 CF/E54-DDS(a,b,c)预浸料和 0.5%GO/CF/E54-DDS(d,e,f)预浸料的 SEM 图
Fig.5 SEM images of CF/E54-DDS preprep (a,b,c) and 0.5%GO/CF/E54-DDS preprep (d,e,f)

2.5 复合材料层合板冲击后压缩测试

由于纤维增强树脂基复合材料的层合结构特点和树脂基体的本征脆性,对冲击特别敏感,尤其是遭受低速冲击时容易产生内部损伤和缺陷,从而导致复合材料层合板结构的可靠性降低,因而复合材料层合板的抗冲击损伤的能力一直备受关注。提高复合材料的层间韧性是改善复合材料抗冲击损伤能力的重要方法。三维编织、Z-pin 结构等是提高复合材料层间韧性的非常有效的方法,但成本太高。热塑性树脂层间增韧可以有效提高复合材料的层间韧性,但这一方法无法适用于大型结构的制备。纳米材料(纳米硅、纳米粘土、碳纳米管等)也可以在一定程度上提高复合材料的层间韧性,但效果较为有限^[33]。图 6 和表 3 是复合材料层合板经过低速冲击及压缩后的相关性能。结果可知,CF/E54-DDS 层合板冲击后的损伤投影面积为 1412 mm²,0.2%GO/CF/E54-DDS 层合板的损伤投影面积为 1089 mm²,GO 的存在使 GO/CF/E54-DDS 损伤投影面积减少了约 23%。同时 0.2%GO/CF/E54-DDS 层合板的冲击后凹坑深度也从 CF/E54-DDS 层合板的 1.12 mm 减小到了 1.01 mm,减小了约 10%。通常复合材料层合板在受到低速冲击过程中会因高剪切应力的作用,产生层合板内的分层和基体的开裂,从而引发裂纹横向和纵向的扩展,形成如图 7 的类似锥形的损伤形貌^[34],而在冲击后的压缩过程中,张开型裂纹的扩展则起主导作用。从图 8 中复合材料的冲击后压缩(CAI)破坏的正面和背面的照片可以看到,复合材料层合板在低速冲击和压缩载荷的作用下,试样的正面现出凹坑的损伤,在试样的背面则出现了分层、树脂基体的开裂和少量的碳纤维断裂,以及在压缩过程中造成的局部屈曲等损伤。

从图 9 复合材料层合板冲击后压缩破坏试样的微观形貌来看,CF/E54-DDS 复合材料在经历冲击及压缩载荷时,因复合材料中碳纤维织物的层间仅为环氧树脂,而 CF 和环氧树脂之间的界面相互作用较弱,裂纹横向扩展时引起复合材料的分层和基体开裂相对较容易,裂纹横向扩展时的偏转少,形成了如图 9a 和图 9b 的破坏形貌。而 0.2%GO/CF/E54-DDS 复合材料的层间区域是 GO/E54-DDS 复合物,由前面的分析及图 9c 复合材料 CAI 测试后的微观形貌照片来看,因 GO 的存在使 GO/E54-DDS 和 CF 间形成了良好的粘接,复合材料在冲击及压缩破坏时,裂纹在 GO/E54-DDS 区域扩展,没有像 CF/E54-DDS 那样发生 CF 和环氧树脂之间的大面积界面剥离,而是使复合材料中裂纹的横向扩展发生了一定的偏转,GO 片层起到了相当于裂纹能量分流器的作用,从而导致复合材料的横向裂纹扩展路径增加、路线延长,增加了裂纹能量的消耗。此外,GO 的大面积片层结构特征对于阻滞裂纹纵向扩展、消耗纵向裂纹能量亦起到了很好的作用,导致了 0.2%GO/CF/E54-DDS 复合材料显示了比 CF/E54-DDS 复合材料更小的损伤投影面积及裂纹凹坑深度,从而也促成了 0.2%GO/CF/E54-DDS 复合材料的冲击后压缩强度的提高。

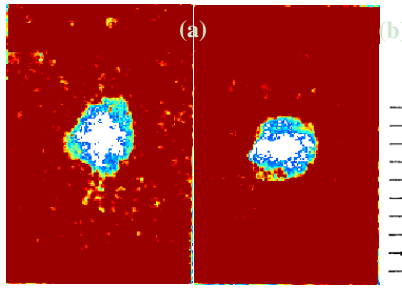


图 6 CF/E54-DDS(a)和 0.2%GO/CF/E54-DDS(b)冲击后 C 扫描图
Fig.6 The C scan result of CF/E54-DDS(a) and 0.2%GO/CF/E54-DDS(b) after impact

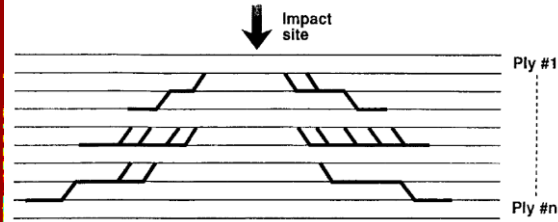


图 7 复合材料层合板冲击后锥形损伤示意图^[34]
Fig.7 Schematic of cone of damage due to impact^[34]

表 3 复合材料的冲击后压缩强度 CAI 测试结果
Tab.3 Compression strength after impact (CAI) of laminates

材料	凹坑深度/mm	损伤面积/mm ²	CAI/MPa
CF/E54-DDS	1.12	1412	168
0.2%GO/CF/E54-DDS	1.01	1089	180

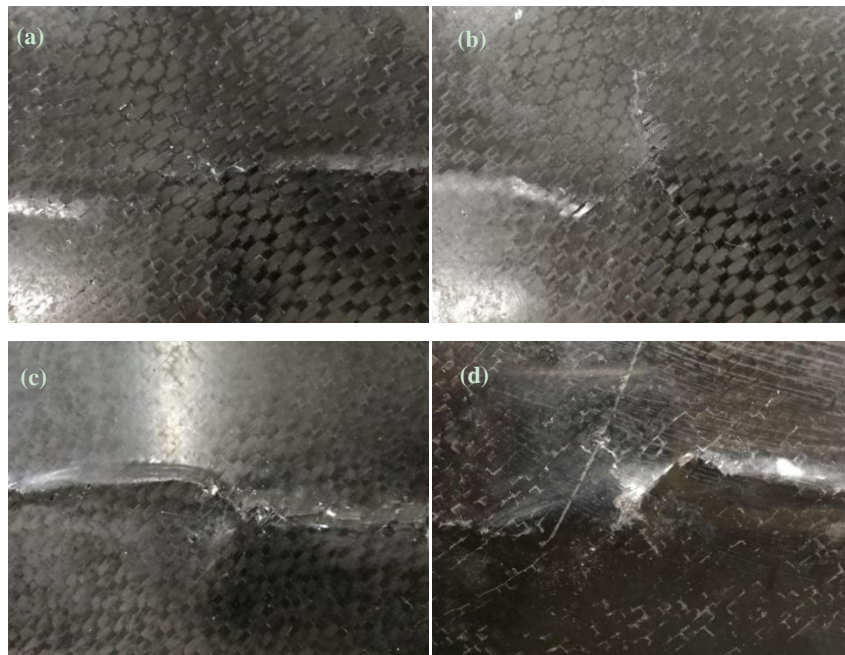


图 8 复合材料冲击后压缩测试破坏形貌照片，CF/E54-DDS 的正面(a)和背面(b)，0.2%GO/CF/E54-DDS 的正面(c)和背面(d)
Fig.8 Appearance of the laminates on the face-(a) ,back-side (b) of CF/E54-DDS and the face-(c) , back-side(d) of 0.2%GO/CF/E54-DDS after CAI test

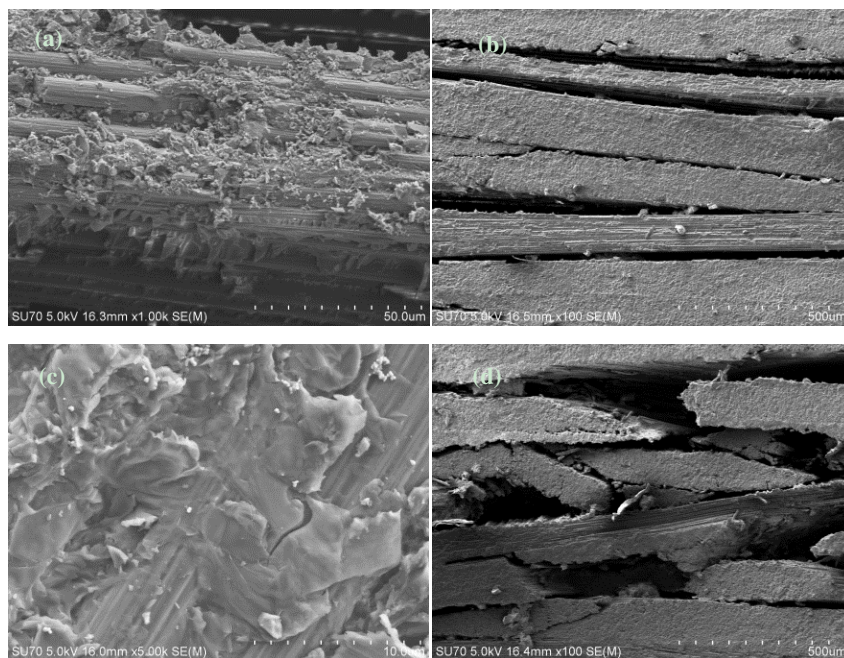


图9 CF/E54-DDS(a,b)和0.2%GO/CF/E54-DDS(c,d)复合材料CAI测试后的SEM图
Fig.9 SEM images of CF/E54-DDS(a,b) and 0.2%GO/CF/E54-DDS(c,d) after CAI test

3 结论

通过湿法预浸料技术和模压工艺,制备了氧化石墨烯(GO)改性碳纤维/环氧树脂(CF/E54-DDS)混杂复合材料,研究了GO对CF/E54-DDS复合材料热性能和抗冲击损伤性能的影响。结果表明,GO上的羟基、羧基会促进GO/E54-DDS体系的固化反应,使反应变得和缓,加速固化反应的进行;GO含量小于0.5%时,GO与环氧树脂的反应有利于提高树脂体系的交联密度,0.2%GO/CF/E54-DDS复合材料的玻璃化转变温度由CF/E54-DDS复合材料的196.3℃提高到了201.5℃,但GO含量继续增大会使得固化网络结构中DDS的占比下降较大,反而降低玻璃化转变温度;冲击后压缩强度测试表明,GO的存在使GO/CF/E54-DDS复合材料抵抗横向裂纹和纵向裂纹扩展的能力提高,添加0.2%GO使得复合材料的冲击后损伤投影面积和冲击凹坑深度分别减小了约23%和10%,冲击后压缩强度提高了7%。微观形貌分析表明,GO的存在改善了树脂对碳纤维的浸润性,GO/CF/E54-DDS混杂复合材料的破坏主要发生在层间GO/E54-DDS区域,GO的加入改善了CF和E54-DDS的界面相容性。

参考文献:

- [1] HU K, KULKARNI D D, CHOI I, et al. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(11): 1934-1972.
- [2] DU J, CHENG H M. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2012, 213(10-11):1060-1077.
- [3] CAI W, PINER R D, STADERMANN F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide[J]. *Science*, 2008, 321(5897):1815-1817.
- [4] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [5] Wang S, Chia P J, Chua L L, et al. Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(18):3440-3446.
- [6] SHAH R, KAUSAR A, MUHAMMAD B, et al. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2015, 54(2): 173-183.
- [7] 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.
- [8] WANG T Y, TSAI J L. Investigating thermal conductivities of functionalized graphene and graphene/epoxy nanocomposites[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 122:272-280.
- [9] 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.
- [10] ZHOU T, NAGAO S, SUGAHARA T, et al. Facile identification of the critical content of multi-layer graphene oxide for epoxy composite with optimal thermal properties[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(26):20376-20385.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] WATSON G, STAROST K, BARI P, et al. Tensile and Flexural Properties of Hybrid Graphene Oxide / Epoxy Carbon Fibre Reinforced Composites[J]. 2017, 195(1): 012009.
- [14] KOSTAGIANNAKOPOULOU C, LOUTAS 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.
- [15] ADAK N, CHHETRI S, MURMU N, et al. Effect of Thermally Reduced Graphene Oxide on Mechanical Properties of Woven Carbon Fiber/Epoxy Composite[C]// *Materials Science and Engineering Conference Series. Materials Science and Engineering Conference Series*, 2018:111.
- [16] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.

- [17] 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.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM D7137/D7137-17 Standard test method for compressive residual strength properties of damaged polymer matrix composite plates[S]. West Conshohocken, America: American Society for Testing and Materials International, 2017.
- [19] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 126-129.
- [20] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014, 52-54.
- [21] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 115-117.
- [22] 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).
- [23] Ryu S H, Sin J H, Shanmugaraj A M. Study on the effect of hexamethylenediamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 52(1):88-97.
- [24] 胡玉明, 吴良义. 固化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 9-14.
- [25] QIU S L, WANG C S, WANG Y T, et al. Effects of graphene oxides on the cure behaviors of atetrafunctional epoxy resin[J]. *Express Polymer Letters*, 2011, 5(9):809-818.
- [26] 仇士龙, 王玉婷, 王成双, 等. 环氧树脂/氧化石墨纳米复合物的等温固化行为研究[J]. *高分子学报*, 2012(1):25-32.
- [27] 李广宇, 李子东, 吉利, 等. 环氧胶黏剂与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 138-140.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 陈淙洁, 张明, 王春红, 等. 四种碳纤维表面理化特性研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(s1): 73-80.
- [32] 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.
- [33] TANG Y, YE L, ZHANG Z, et al. Interlaminar fracture toughness and CAI strength of fibre-reinforced composites with nanoparticles – A review[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 86(7):26-37.
- [34] SRINIVASAN K, JACKSON W C, SMITH B T, et al. Characterization of damage modes in impacted thermoset and thermoplastic composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1992, 11(10): 1111-1126.

Thermal and Mechanical Properties of Graphene Oxide Modified High Temperature Epoxy Resin Based Carbon Fiber Composites

DAI Shaowei¹, LI Weidong², QIU Hong¹, ZHANG Ying¹, ZHOU Chuan¹,

LIU Wenjun¹, HU Xiaolan^{1*}, BAI Hua¹, ZHOU Yujing³

(1. College of Materials, Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Key Laboratory of Advanced Composites, Composites Center, AVIC Composites Corporation Ltd, Beijing 100095, China ; 3.

Beijing National Innovation Institute of Lightweight Co., Ltd., Advanced Manufacture Technology Center China Academy of Machinery Science & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) modified carbon fiber / epoxy (CF/E54-DDS) hybrid composites were prepared by wet prepreg technology and molding process. And the effects of GO on the thermal curing properties, gelation process, dynamic thermal mechanical properties, and anti-impact damage property of the hybrid composites were tested with differential scanning calorimetry analysis (DSC), dynamic thermal mechanical analysis (DMTA), ultrasonic C scanning and so on. Results showed that hydroxyl groups and carboxyl groups of GO could promote the curing reaction of the modified resin system, and the curing reaction of GO/E54-DDS occurred earlier than that of E54-DDS. GO made the reaction become gentle and accelerates the process of curing reaction. When the content of GO was less than 0.5%, the active group of GO could increase the cross linking density of the modified system and improve the glass transition temperature (T_g) of the composites. However, when the content of GO was greater than 0.8%, it would decrease the proportion of DDS in the structure of the solidified network, while the T_g of the composites decreased. Microstructure analysis showed that GO/CF/E54-DDS prepreg had better infiltration effect than CF/E54-DDS. And the failure of the CF/E54-DDS composites mainly occurred along the interfaces between the carbon fiber and the resin matrix, and the carbon fibers had a smooth surface. In contrast, the failure of the GO/CF/E54-DDS mainly occurred in the interlaminar GO/E54-DDS region benefited by the close adhering of cured GO/E54-DDS onto the carbon fiber surfaces, indicating effectively improved interfacial property of the GO/CF/E54-DDS hybrid composites. Compression after impact (CAI) indicated that GO enhanced the ability of GO/CF/E54-DDS composites to resist transverse crack and longitudinal crack growth. The damage projection area and pit depth decreased, and the CAI improved.

Key words: graphene oxide; carbon fiber; epoxy matrix composites; thermal properties; microstructure