http://pmse.scu.edu.cn

基于分子动力学的复合材料界面研究进展

李 闯[1,2], 王 静[1], 耿 闻[1], 杨 爽[1], 段福赞[1], 熊需海[1]
(1. 沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110136; 2. 东华大学 民用航空复合材料协同创新中心,上海 201620)

摘要:复合材料界面性能的好坏直接影响其整体力学性能的发挥,故常对碳纤维进行表面改性以增加复材界面剪切强度,从而提高复合材料的综合性能。分子动力学模拟为解决传统的宏/微观力学界面表征存在的问题提供了帮助,可以在微观尺度上表征复合材料的界面强度以及描述界面增强机理。文中从碳纤维表面模型建立、碳纤维表面性质及界面结合能的模拟计算等方面出发对复合材料界面分子动力学模拟的理论和研究现状进行了概述。

关键词:界面;碳纤维;复合材料;分子动力学
中图分类号:TB33 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0162-09

碳纤维增强聚合物基复合材料(CFRP)因其高比强、高比模、耐腐蚀、耐高温及抗疲劳等优异特性而广泛应用于航空航天领域,在军用战机、民航客机、运载火箭和人造卫星等中大量使用,复合材料的用量已经成为评价航空航天器先进性的标准之一。然而碳纤维(CF)表面光滑、化学惰性大、表面能低,难以与树脂产生有效地界面结合,限制了材料综合性能的发挥。界面相作为复合材料应力传递过程中的薄弱环节,呈现出不连续的物化性能,在湿热及外力等因素的共同作用下,树脂基体中的微裂纹逐渐扩展延伸至与界面重合,最终导致界面分层剥离使材料破坏[1,2]。

界面剪切强度(IFSS)作为表征界面性能的重要参数直接影响材料的韧性、强度和破坏模式等宏观力学性能。研究者基于界面剪切强度的提高,利用上浆、氧化、刻蚀等方法对 CF 表面进行粗糙化和功能化处理,提高了界面的物化结合。利用宏观和微观力学实验测试 IFSS 是表征复合材料界面黏结性能的重要方法,但是对于多尺度界面问题,难以通过实验描述界面增强机理,明晰各因素对界面强度的影响[3~5]。

分子动力学(MD)是以量子力学为基础的计算机模拟技术,它将体系的变化与时间和温度联系起来,通过在不同分子力场下计算粒子的动能与势能,利用统计所得粒子运动轨迹解决热力学及动力学各类问题[6~8]。MD 可以在分子尺度上预测 CF 增强体与树脂基体的相互作用,利用建模与仿真的方法探究纤维表面化学基团和粗糙度对界面吸附和界面剪切的影响,为复合材料界面结构与性能的研究提供了一种新的思路[9,10]。

1 CF 模型

CF 是有机纤维在惰性气体中高温碳化形成的纤维状碳化合物,石墨烯层是 CF 最基本的单元,数张石墨烯层组成石墨微晶,沿着一维方向伸展形成原纤,最后由原纤组成 CF 单丝[11,12]。CF 在微观上呈现出一种石墨晶体、无定形碳和孔隙缺陷共存的多晶乱层石墨结构,石墨晶体的结构和结晶度对纤

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0181
收稿日期: 2024-09-26
基金项目: 航空科学基金项目(2024Z048054002); 辽宁省自然科学基金面上项目(2025-MS-127)
通讯联系人: 王静, 主要从事先进树脂基复合材料研究, E-mail: jingwang_1217@126.com

维的力学性能有着很大的影响[13]。CF 的微观结构过于复杂,其 MD 模型通常仅考虑石墨微晶和微孔。Penev 等[14]基于 CF 原子尺度上的结构缺陷设计了 PAN 基 CF 的基本结构单元,通过拉伸模拟在原子级别上揭示了 CF 断裂与微晶界面的错误取向和环境息息有关。普遍存在于 CF 中的无定形碳可视为 C 原子无序排列的各向同性结构。Shi 等[15]使用分子动力学结合蒙特卡洛算法(Kmc-MD),通过在不同单元的不饱和碳原子之间建立键,构建了含有石墨微晶、无定形碳和孔隙缺陷的高保真 CF 的 MD 模型,很好地预测了 PAN 基 CF 的力学性能。

石墨微晶中轴向排列的石墨烯层决定了 CF 的高强度和高模量,为充分发挥复合材料的综合性能,通常需要对 CF 进行表面处理以增加表面粗糙度与活性。复合材料界面 MD 模拟通常不考虑表面粗糙度的影响,直接选取石墨烯层作为 CF 的 MD 模型[16]。氧化 CF 模型比较复杂,需考虑活性官能团与碳原子的连接与分布方式及氧化层数等[17]。Attwood 等[18]基于氧化 CF 的 XPS 数据建立了接枝活性官能团的双层石墨烯模型,首先将石墨烯层中的 C—C 键断开,随后在上层石墨烯上随机接枝羰基(C═O)、羧基(COOH)和环氧(C—O—C)3 种基团,进而探究了改性 CF 表面的吸附能力。如 Fig.1 所示,Allington 和 Attwood 等[19, 20]以接枝羟基(OH)、羰基(C═O)、羧基(COOH)和氮桥(N—N)的单层石墨烯氧化 CF 模型为基础,提出了 SANDWICH 和 STACK 2 种多层石墨烯氧化 CF 模型。SANDWICH 模型为间隔 0.34 nm 的 2 个石墨平面,较小的平面间隔导致了较高的排斥相互作用能。STACK 模型将表面层功能化在同一侧,间距为 0.34 nm 的 2 个功能化表面层之间包含 3 个石墨平面,STACK 模型的官能团不会影响彼此与吸附分子的相互作用,还可以使靠近表面的分子发生分散。

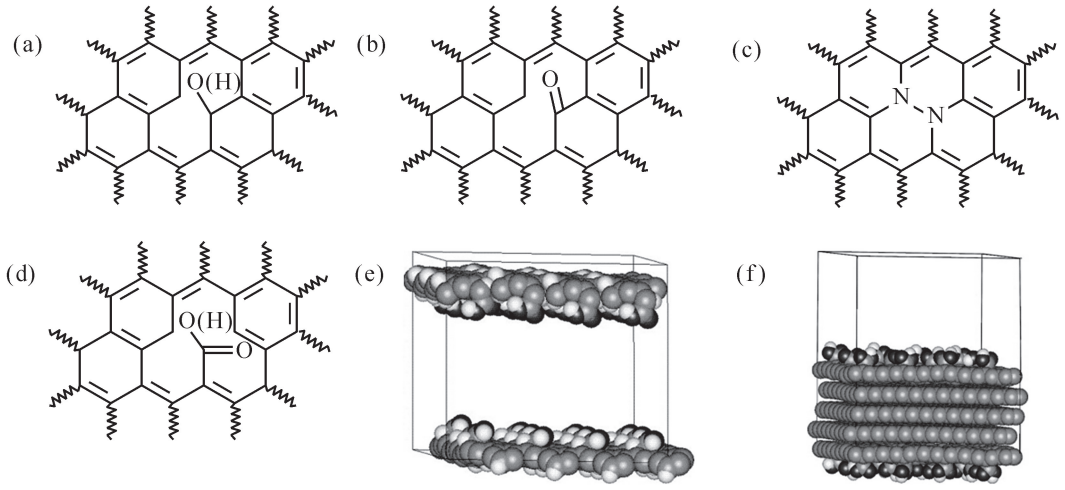


Fig. 1　(a~d) MD models of CF surfaces[19, 20]; CF surface models with grafted hydroxyl, carbonyl, nitrogen bridges and carboxyl groups: (e) SANDWICH model; (f) STACK model

2　CF 表面模拟

良好的界面黏结对复合材料综合性能的发挥起着重要作用,较低的界面强度会使复合材料承受载荷时发生界面剥离或纤维脱黏等,对 CF 进行表面改性是最常用的调节复合材料界面性能的方法,通过对单丝复合体系进行微观力学实验来评估纤维表面改性对复材界面的影响是目前主流的途径[21]。传统实验因为设备精度和测试环境的影响难以探究界面增强的微观机理及详细的损伤过程,MD 模拟是一种利用计算机在分子水平上模拟界面强度的计算方法,可以在微观上探究官能团的种类和分布及纤维表面缺陷对界面增强机制的影响而被广泛应用[22]。

2.1　接触角模拟

树脂和 CF 之间良好的浸润性是获得高质量复

合材料界面的重要条件,通过对 CF 单丝进行接触角的测量便可以反映纤维材料的表面浸润性能。Fig.2 为 MD 模拟计算接触角的机理图,通过分析液体分子团簇在浸润 CF 过程中拟合液滴球体的变化,结合式(1)可计算接触角的变化

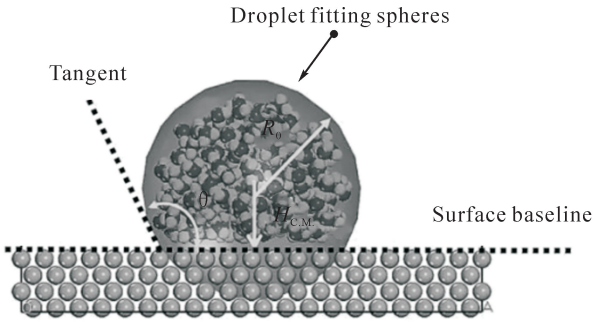


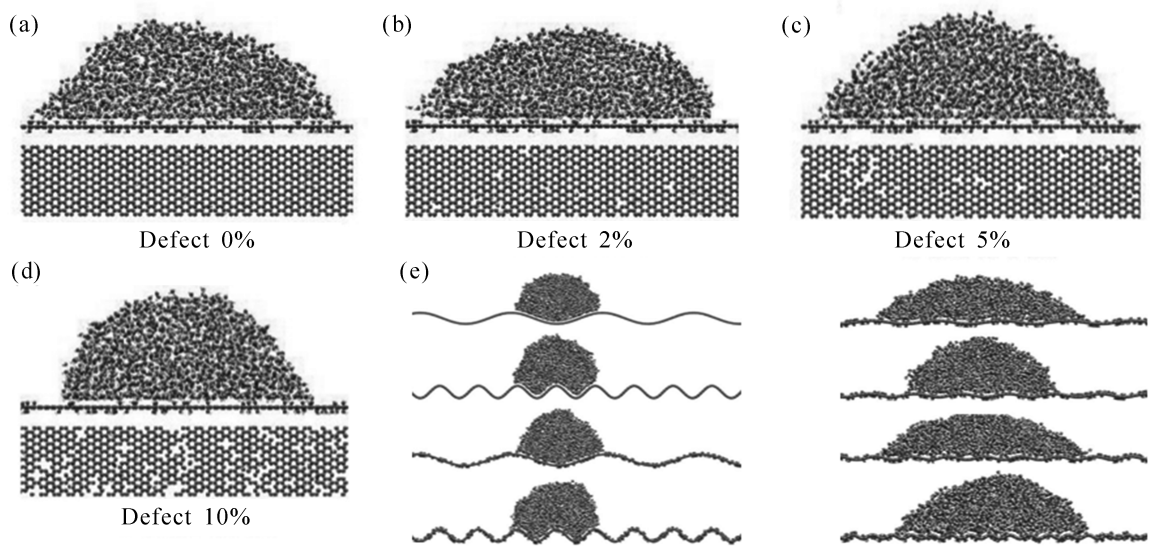
Fig. 2 Mechanism diagram of contact angle calculation by MS simulation

$$\langle H_{C.M.}\rangle = 2^{-\frac{4}{3}} R_0 \left\langle \frac{1-\cos\theta}{2+\cos\theta} \right\rangle^{\frac{1}{3}} \frac{3+\cos\theta}{2+\cos\theta} \qquad (1)$$

式中[23]:$\langle H_{C.M.}\rangle$——液滴质心的高度;R_0——液滴球体的半径;θ——接触角。

复合材料界面的 MD 模拟通常将 CF 近似为没有无定形碳和表面缺陷的纯石墨烯片层。史超等[24]从浸润单层纯石墨烯 MD 模拟发现,距石墨烯表面 0.325 nm 和 0.65 nm 处有 2 层密集的水分子排布,2 层水分子之间形成的氢键闭合网络使大量水分子无法与双层水分子形成氢键,从而使石墨烯表现出微弱的亲水性[25]。纤维表面氧化改性处理会增加其浸润性能,Wei 等[26]在单层和双层石墨烯上接枝羟基和环氧基,经 MD 模拟发现,功能化会破坏石墨烯 sp^2 晶内 C—C 键合性质,从而导致氧化石墨烯呈现“波浪状”(Fig.3(e))。氧化石墨烯的亲水性在化学官能团和波浪状形态的共同影响下,随着化学基团浓度的增加而增加,如 Fig.3(h)所示,接触角从 98°降低到 26.8°。

表面缺陷与无定形碳在 CF 当中是普遍存在的,Xu 等[27]发现,空位缺陷会减少氧化基团和水之间的氢键,进而降低氧化石墨烯的润湿性。如 Fig.3(a~d)所示,当缺陷浓度从 0% 增加到 10% 时,氧化石墨烯的接触角从 70°增加到 82°。Zhang 等[28]发现,水滴大小和模拟温度不会影响石墨烯的润湿行为,其接触角平均值约为 26°。而无定形碳会削弱石墨烯与水分子之间的 H-π 相互作用,形成 Cassie-Baxter 极端润湿状态,使水接触角超过 60°,验证了无定形碳的存在是 CF 表面浸润性差的主要原因之一。Fig.3(f)和 Fig.3(g)为水接触角的变化。



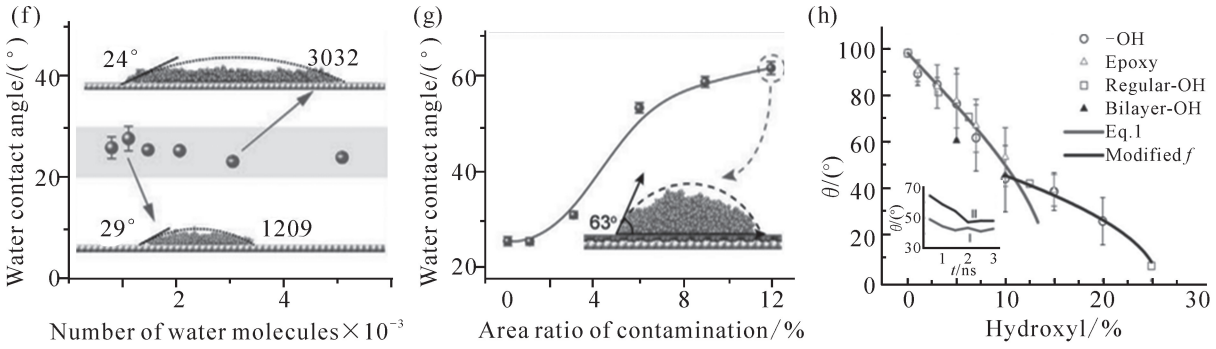


Fig. 3　(a~d) Wetting of water molecules on CF with different defects[27]; (e) wetting of water molecules on CF with different degrees of functionalisation[26]; (f) water contact angle of graphene[28]; (g) water contact angle of graphene containing amorphous carbon[28]; (h) functionalized CF contact angle[26]

2.2　表面能模拟

CF 表面能是描述和决定 CF 表面性质的重要参数,表面能越大越容易被液体润湿。表面理论认为,表面能是由分散力(范德华力)和极性力(氢键力)共同作用的结果,利用表面理论设计实验计算表面能易受测试液体的影响而无法得出准确结果。在 MD 模拟中,表面能计算是基于特定类型和含量的 1 种或多种氧化官能团导致的 CF 非键能的变化而得出,该方法不受外界环境的影响,能计算出 CF 的纯表面能,式(2)为 CF 的表面能计算公式

$$\gamma=\frac{E_{\text{surface}}-E_{\text{bulk}}}{2A} \tag{2}$$

式中:γ——CF 的表面能,J/m^2 或 mN/m;E_{surface}——CF 表面晶胞的能量,J;E_{bulk}——CF 晶胞的能量,J;A——CF 晶胞分裂成 2 个表面产生的表面积,m^2。

Awan 等[29]在未考虑表面粗糙度和孔隙的前提下,将主要影响 CF 表面能的羟基、羰基和羧基接枝到石墨烯片层上,并对其进行表面能 MD 模拟。不同浓度的官能团对 CF 表面能的影响呈现出不同的变化趋势,表面能随羟基含量的增加呈现出先降低为负值后急剧上升的态势;羰基对 CF 表面能没有负作用;随着羧基含量的增加,表面能起初平稳不变,后期急剧增加并趋于平稳。官能团对 CF 表面能的影响如 Fig.4 所示。马媛媛等[30]建立了阳极氧化处理 CF 的表面模型,对其模拟发现,C═O 双键可以弥补 CF 表面 C=C 双键破坏损失的表面共价键能,并且提高了表面非键相互作用能,故羰基和羧基含量的提升有利于 CF 表面能的提高。

CF 在氧化过程中,首先形成羟基,再进一步氧化成羰基和羧基。羟基的氧原子会与 CF 的碳原子形成单键以重排石墨烯表面的电子分布,表面自由能降低,表面能在羟基达到饱和后进一步增加。羰基和羧基只有破坏石墨烯上碳原子的连接才会吸附到 CF 表面,故羰基和羧基改性 CF 使表面能提高。

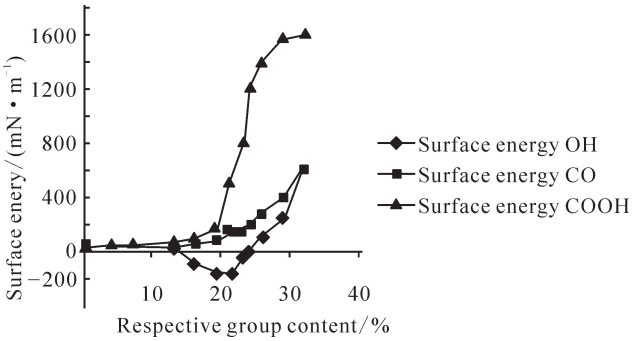


Fig. 4　Effect of surface functional group content on the surface energy of CF[29]

3　CFRP 界面模拟

CFRP 界面是由树脂和 CF 在一系列物化协同反应下形成的用于传递载荷的新相,作为复合材料易受破坏的结构,界面相的改性、损伤及破坏一直是复合材料的重点研究方向[31]。受限于常规宏/微观实验的不足,MD 模拟由于能够更好地探究复材界面强化机理及老化规律而被广泛应用。通过设计合理的纤维表面改性模型,调整反应半径内树脂基体的交联密度,构建精准的 CFRP 界面 MD 模拟体系。在 MD 中设置适当的时间步长、仿真时间、温度和压力等参数,以使 MD 模型在变形及拉拔等仿真中获得更高的准确率[32]。

3.1 界面结合能

复合材料界面相的化学成分与表面结构十分复杂,受到活性官能团、表面粗糙度、氢键、π-π 堆积及分子链相互缠结等诸多因素的影响。CF 和聚合物树脂之间的结合能是评价复合材料界面性能最常用指标之一,界面模型的状态越平衡得到的结果越准确。通过计算增强体、基体及复合材料的相互作用势能可得到复合材料界面结合能,式(3)为复合材料界面结合能计算公式

$$E_{\text{interface}} = E_{\text{total}} - E_{\text{CF}} - E_{\text{resin}} \quad (3)$$

式中:$E_{\text{interface}}$——界面结合能;E_{total},E_{CF},E_{resin}——分别为复材体系、CF 及树脂的总势能。当结合能大于 0 时,两相之间表现为吸附与吸引,树脂与基体趋向于靠近与结合;结合能为负值表现为排斥作用,界面两相趋向于分散和排开。

Jiao 等[33]对丙烯酰胺(AM)改性的上浆 CF 增强乙烯基酯树脂(SCF/VE)复合材料界面进行 MD 模拟(Fig.5(a~c)),发现上浆剂与树脂相互扩散,在 CF 周围形成了厚度为 2.0~2.5 nm 的中间相,中间相内 AM 分子将 CF 与树脂以共价键的形式连接起来,结合能从未上浆的 -8.8×10^3 kJ/mol 降低至 -3.01×10^2 kJ/mol,复合材料界面强度得到了明显提高。Li 等[34]使用 MD 模拟了 PLA 与 CF 在超声处理下的界面结合能,结果表明,超声振动改善了界面结合能,更高的振动幅度会带来更大程度的增强。

不同树脂基体对 CF 的浸润性能不同,导致复合材料的界面黏结强度存在差距。Koyanagi 等[35]利用 MD 模拟了不同树脂基体增强三层堆叠纯石墨烯界面模型的比界面能,模拟结果与实验所得界面强度一致:CF/PI > CF/EP > CF/VE。推测在没有共价键合的界面上,π-π 堆叠在决定界面能和界面强度方面起着重要作用。Yoshizawa 等[36]将 CF 与环氧树脂之间的界面结合能分解为静电、交换排斥、电荷转移和范德华(色散)4 种相互作用,MD 模拟表明,在接枝羟基的 CF 表面,静电/色散的协同作用对复合材料界面结合能具有重要影响,静电作用在界面含氧官能团之间氢键的形成中发挥了关键作用。

航空航天复合材料结构件在使用过程中会受到不间断的载荷变化,从而对复合材料的动态界面强度造成影响。Ju 等[37]应用 MD 模拟研究了复合材料在拉伸载荷下的界面性能变化。从 Fig.5(d~g)中可以发现,最大应力下的界面区域变形并不明显,但 C 和 O 的密度下降;继续增大应变,复合材料界面发生破裂,纤维和树脂之间的孔隙逐渐变大。

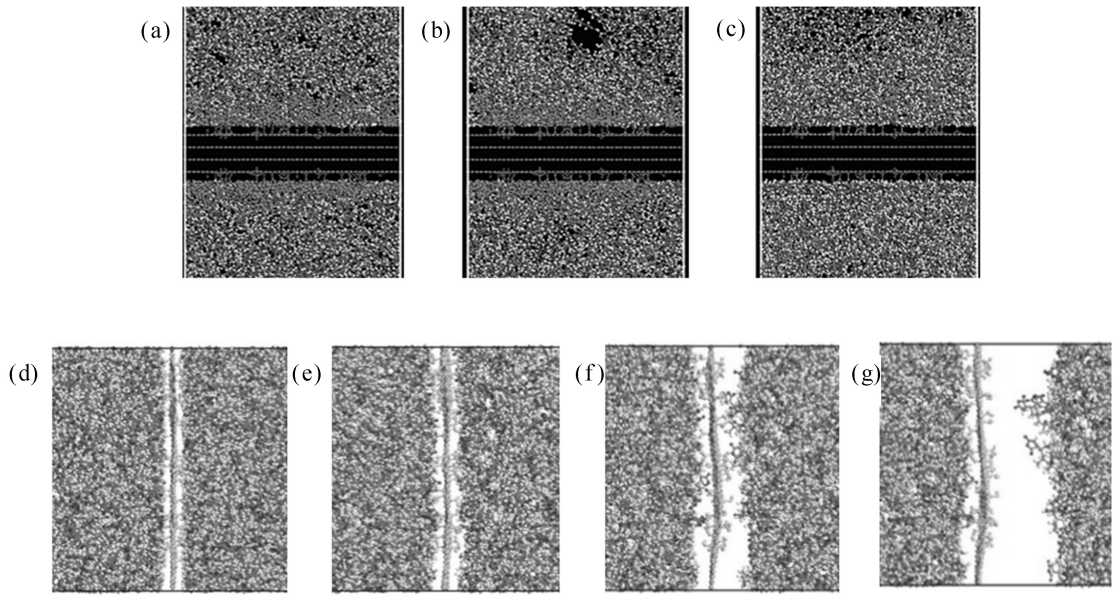


Fig. 5 (a~c) MD model of CF/VE interface[33]; (d~g) PP-MAH/CF-NH interface tensile damage process[37]

3.2　界面剪切模拟

复合材料的界面性能通常采用实验所测 IFSS 来评估。为定量测试 CF 与树脂基体之间的 IFSS,经常使用单纤维拔出和微滴脱黏等实验方法。为更好地反映界面的力学性能与破坏行为,且不受环境与仪器精度的影响,MD 可以在原子尺度上模拟计算各个组分之间的相互作用,纤维拉拔实验结合界面剪切模拟在复材界面设计与预测界面增强机制和损伤过程中发挥了关键作用。

Wang 等[38]对不同酸处理时间的 CF/EP 界面进行了 MD 剪切模拟,研究发现,经酸处理 60 min 的界面剪切能从 3.68 × 10^{20} kJ/(mol · m^2)增加到 5.27× 10^{20} kJ/(mol · m^2),提高了 29.9%。MD 模拟验证了界面增强机理,纤维与树脂之间的范德华力为最主要吸附力,其次为化学键的形成。在 EP 分子吸附到 CF 表面的过程中,带有氧原子的 EP 一端首先积累在 CF 表面,然后整个分子链被带向功能化 CF 表面。Fig.6(a)和 Fig.6(b)分别为 CF/EP 界面剪切模拟过程和对应结合能的变化。Gogoi 等[39]使用 MD 拉拔模拟发现,CF 官能化带来的 IFSS 的提高优于 CNT 涂覆 CF,而 CNT 涂层和表面官能化协同改性 CF 由于 CNT 的存在抑制了 CF 与基体之间的相互作用,反而引起 IFSS 的降低。

Yan 等[40]对改性 CF/PI 复合材料界面进行单纤维拉拔模拟以探究界面结构和力学性能之间的关系,研究发现,界面性能的增强是非键相互作用和表面粗糙度增强协同作用的结果。IFSS 随接枝官能团的增加而大大提高,—C_6H_5 基团与 PI 芳香环的 π–π 相互作用使界面强度得到显著增加;—COOH 和—OH 可以与 PI 之间生成氢键,一定程度上增强了界面键合效应。拉拔模拟及改性前后界面结合能的变化如 Fig.6(c)和 Fig.6(d)所示。Demir 等[41]对 CF/EP 界面模拟得出,表面接枝分子(SGM)增强界面性能不仅因为 SGM 与环氧树脂形成共价键,界面上 SGM 构象的多样性也发挥了重要作用。

MD 模拟在微观层次上解释 CFRP 界面增强机制及损伤过程具有明显的优势,但在探究机械互锁对界面增强的作用存在一定局限性。Pan 等[42]基于密度泛函理论结合有限元建立了 PTFE/CF 的摩擦模型,模拟表明,CF 表面缺陷率对摩擦系数的影响很小,碳纤维在摩擦时越靠近试样上部,损伤越严重。其中无序结构具有最严重的损伤。

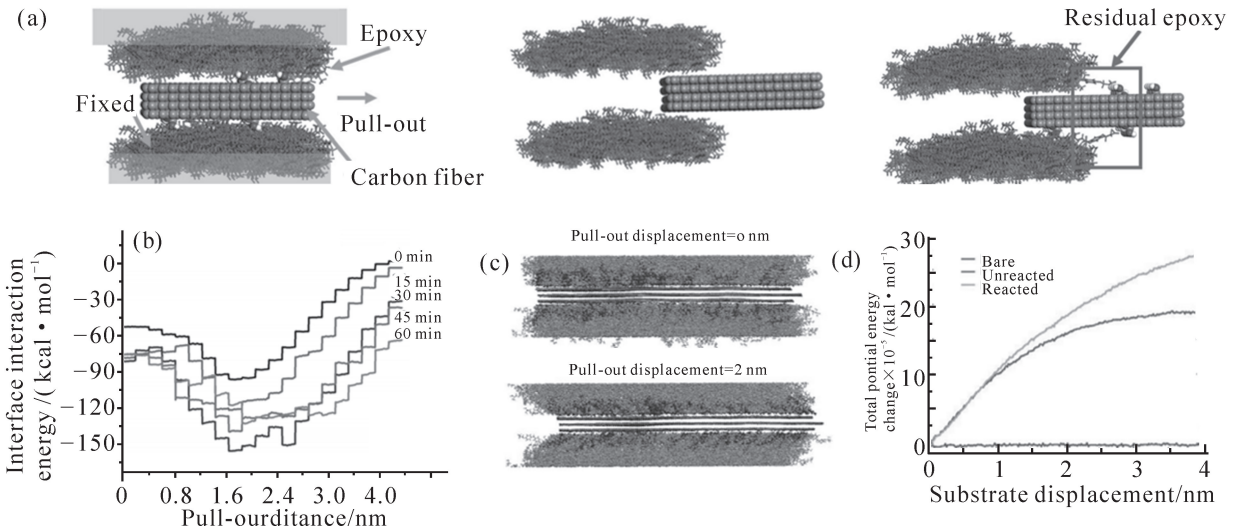


Fig. 6　(a) Shear simulation process[38]; (b) interfacial binding energy change during shear[38]; (c) fibre pulling simulation process[40]; (d) interfacial binding energy change before and after modification[40]

4　结语

碳纤维复合材料界面的微观结构复杂,用传统测试方法表征界面存在一定的局限性。分子动力学是研究复材界面微观结构与力学性能相关性的一种有效方法,能够在原子的尺度反映界面增强机理以及老化、损伤和破坏的规律。由于复合材料界面的

复杂性和微观尺度的限制,仿真模拟与实验测量结果之间存在一定差距,MD 无法真正做到对复材界面的准确模拟。因此,需对 MD 势函数算法进行改进与创新,进一步完善 MD 界面模拟理论,结合有限元等多种手段建立精准有效的界面模型。虽然 MD 模拟对复材界面的研究只能对其设计提供参考,但对进一步研究与发展界面科学具有重大的意义。

参考文献:

[1] He M, Xu P, Zhang Y, *et al*. Phthalocyanine nanowires@ GO/carbon fiber composites with enhanced interfacial properties and electromagnetic interference shielding performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124255.

[2] Wu Y, Wang Z, Xu L, *et al*. Preparation of silver-plated carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fibers by combining freeze-drying deposition with a sizing process to enhance the mechanical properties of carbon fiber composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 146: 106421.

[3] 刘柳薪, 卢晓英, 吴颖, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展[J]. 材料工程, 2024, 52(9): 70-81.
Liu L X, Lu X Y, Wu Y, *et al*. Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9): 70-81.

[4] 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.

[5] Yuan X, Zhang Z, Mu X, *et al*. Recent progress on interface characterization methods of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2024: 156220.

[6] Wang H G, Yang L J, Guo H J, *et al*. Mechanical and thermodynamic properties of unidirectional flax fiber reinforced CNT modified epoxy composites[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20: 1266-1276.

[7] Liu D R, Yang L, He X D, *et al*. Atomistic-scale simulations of mechanical behavior of suspended single-walled carbon nanotube bundles under nanoprojectile impact[J]. Computational Materials Science, 2018, 142: 237-243.

[8] Jiao W W, Liu W B, Yang F, *et al*. Improving the interfacial property of carbon fiber/vinyl ester resin composite by grafting modification of sizing agent on carbon fiber surface[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 13812-13828.

[9] Zhao D, Wang X Q, Tam L, *et al*. Tailored twisted CNT bundle with improved inter-tube slipping performances[J]. Thin-Walled Structures, 2024, 196: 111536.

[10] Tam L, Wu R, Minkeng M A N, *et al*. Understanding creep behavior of carbon fiber/epoxy interface via molecular dynamics simulation[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2023, 30: 4052-4064.

[11] Kaur J, Millington K, Smith S. Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: e43963.

[12] Xu Y, Liu Y, Chen S, *et al*. Current overview of carbon fiber: toward green sustainable raw materials[J]. BioResources, 2020, 15: 7234-7259.

[13] 钟云娇. PAN 基碳纤维微观结构对宏观力学性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Zhong Y J. Study on the effect of microstructure of PAN-based carbon fiber on macro-mechanical properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

[14] Penev E S, Artyukhov V I, Yakobson B I. Basic structural units in carbon fibers: atomistic models and tensile behavior[J]. Carbon, 2015, 85: 72-78.

[15] Shi L Y, Sessim M, Tonks M R, *et al*. Generation and characterization of an improved carbon fiber model by molecular dynamics[J]. Carbon, 2021, 173: 232-244.

[16] Tam L H, He L, Wu C. Molecular dynamics study on the effect of salt environment on interfacial structure, stress, and adhesion of carbon fiber/epoxy interface[J]. Composite Interfaces, 2018, 26: 431-447.

[17] 张宇宙. 碳纤维/环氧树脂界面粘结性能的分子动力学模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
Zhang Y Z. study on the interface bonding performance between carbonfibre and epoxy resin with molecular dynamics simulation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

[18] Attwood D, Marshall P I. Atomistic modelling of the adsorption of epoxy and amine molecules on the surface of carbonfibres[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 1996, 27: 775-779.

[19] Allington R D, Attwood D, Hamerton I, *et al*. A model of the surface of oxidatively treated carbon fibre based on calculations of adsorption interactions with small molecules[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, 29: 1283-1290.

[20] Allington R D, Attwood D, HamertonI, *et al*. Developing improved models of oxidatively treated carbon fibre surfaces, using molecular simulation[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2004, 35: 1161-1173.

[21] 王静, 徐爽, 姚健, 等. 复合材料界面微观力学表征方法及界面细观力学模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 155-162.

Wang J, Xu S, Yao J, *et al*. Progress of micromechanical characterization method and fine mechanical model of composite material interface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 155-162.

[22] 李风, 王乐, 张瑾, 等. 分子动力学模拟在碳材料增强复合材料中的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2024, 40(2): 177-185.
Li F, Wang L, Zhang J, *et al*. Research progress of molecular dynamics simulation in carbon material reinforced composites[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2024, 40(2): 177-185.

[23] Chen S, Wang J, Ma T, *et al*. Molecular dynamics simulations of wetting behavior of water droplets on polytetrafluorethylene surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140: 114704.

[24] 史超, 林晨森, 陈硕, 等. 石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2019, 68(8): 175-188.
Shi C, Lin C S, Chen S, *et al*. Molecular dynamics simulation of characteristic wate rmolecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(8): 175-188.

[25] Akaishi A, Yonemaru T, Nakamura J. Formation of water layers on graphene surfaces[J]. ACS Omega, 2017, 2: 2184-2190.

[26] Wei N, Lv C, Xu Z. Wetting of graphene oxide: a molecular dynamics study[J]. Langmuir, 2014, 30: 3572-3578.

[27] Xu K, Zhang J, Hao X, *et al*. Wetting properties of defective graphene oxide: a molecular simulation study[J]. Molecules, 2018, 23: 1439.

[28] Zhang J, Jia K, Huang Y, *et al*. Intrinsic wettability in pristine graphene[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2103620.

[29] Awan I S, Xiaoqun W, Pengcheng H, *et al*. Developing an approach to calculate carbon fiber surface energy using molecular simulation and its application to real carbon fibers[J]. Journal of composite materials, 2012, 46: 707-715.

[30] 马媛媛, 王江涛, 党建蓉, 等. 碳纤维表面化学结构对其增强环氧树脂基复合材料性能的分子动力学模拟[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(9): 21-26.
Ma Y Y, Wang J T, Dang J R, *et al*. Molecular dynamics simulation of the properties of epoxy resin composite material[J]. China Adhesive, 2023, 32(9): 21-26.

[31] 王静, 李闯, 耿闻, 等. 碳纤维复合材料高温界面性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 163-171.
Wang J, Li C, Geng W, *et al*. Progress of high temperature interfacial properties of carbon fiber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 163-171.

[32] Tam L, Minkeng M A N, Lau D, *et al*. Molecular interfacial shearing creep behavior of carbon fiber/epoxy matrix interface under moisture condition[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2023, 282: 109177.

[33] Jiao W W, Hou C L, Zhang X H, *et al*. Molecular dynamics simulation of the influence of sizing agent on the interfacial properties of sized carbon fiber/vinyl ester resin composite modified by self-migration method[J]. Composite Interfaces, 2021, 28: 445-459.

[34] Li H, Li Z, Wang N, *et al*. Improving the mechanical properties of CCFRPLA by enhancing the interface binding energy and strengthening the anti-separation ability of a PLA matrix[J]. Polymers, 2023, 15: 2554.

[35] Koyanagi J, Itano N, Yamamoto M, *et al*. Evaluation of the mechanical properties of carbon fiber/polymer resin interfaces by molecular simulation[J]. Advanced Composite Materials, 2019, 28: 639-652.

[36] Yoshizawa K, Semoto T, Hitaoka S, *et al*. Synergy of electrostatic and van der Waals interactions in the adhesion of epoxy resin with carbon-fiber and glass surfaces[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2017, 90: 500-505.

[37] Ju S P, Chen C C, Huang T J, *et al*. Investigation of the structural and mechanical properties of polypropylene-based carbon fiber nanocomposites by experimental measurement and molecular dynamics simulation[J]. Computational Materials Science, 2016, 115: 1-10.

[38] Wang H, Jin K, Wang C, *et al*. Effect of fiber surface functionalization on shear behavior at carbon fiber/epoxy interface through molecular dynamics analysis[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 126: 105611.

[39] Gogoi R, Sethi S K, Manik G. Surface functionalization and CNT coating induced improved interfacial interactions of carbon fiber with polypropylene matrix: a molecular dynamics study[J]. Applied Surface Science, 2021, 539: 148162.

[40] Yan Y, Xu J, Zhu H, *et al*. Molecular dynamics simulation of the interface properties of continuous carbon fiber/polyimide composites[J]. Applied Surface Science, 2021, 563: 150370.

[41] Demir B, Henderson L C, Walsh T R. Design rules for enhanced interfacial shear response in functionalized carbon fiber epoxy composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 11846-11857.

[42] Pan D, Wang H, Zhu K, *et al*. Molecular dynamics simulation and finite element method investigation of PTFE/carbon fiber composite tribological properties[J]. Tribology International, 2023, 180: 108241.

Progress of Composite Material Interface Research Based on Molecular Dynamics

Chuang Li[1,2], Jing Wang[1], Wen Geng[1], Shuang Yang[1], Fuzan Duan[1], Xuhai Xiong[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: The quality of interface performance in composite material directly affects the overall mechanical properties. Therefore, surface modification of carbon fiber is often carried out to increase the interfacial shear strength of composite, thereby enhancing the overall performance of the material. Molecular dynamics simulation addresses issues with the traditional characterization of macro/micro mechanical interfaces and can characterize the interfacial strength of composite material at the microscale, as well as describe the interface reinforcement mechanism. This article provided an overview of the theory and current research status of molecular dynamics simulation for composite material interfaces, focusing on the establishment of carbon fiber surface models, the properties of carbon fiber surfaces, and the simulation calculation of interfacial bonding energy.

Keywords: interface; carbon fibre; composites; molecular dynamic