碳纤维增强聚丙烯复合材料界面横晶的分子动力学模拟

祁一信[1],鞠 苏[2]

(1.中北大学材料科学与工程学院,山西 太原 030051;2.国防科技大学空天科学学院,湖南 长沙 410073)

摘 要:碳纤维增强聚丙烯(CF/PP)复合材料具有比强度高、比模量高以及可回收重复利用等优点,其界面横晶结构对复合材料的性能具有显著影响。为了从原子、分子尺度直观地研究CF/PP复合材料的界面特性,文章采用分子动力学模拟软件构建具有不同厚度界面横晶结构的CF/PP复合材料模型,模拟计算其径向分布函数、界面能、剪切模量、体积模量等参数。结果表明:相较于无界面横晶结构,有界面横晶结构的CF/PP复合材料模型的有序性更高,界面能更低,剪切模量和体积模量更大,界面结合性更好,承受拉力时界面不易断开。当界面结晶结构厚度为1.95 nm时,CF/PP复合材料模型的性能达到最优。

关键词:碳纤维增强聚丙烯复合材料;界面横晶;界面能;剪切模量

中图分类号:TQ327.3 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)09-0163-05

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.09.029

Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Transcrystallinity in Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites

QI Yixin[1], JU Su[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Carbon fiber reinforced polypropylene (CF/PP) composites possess advantages such as high specific strength, high specific modulus, and recyclability, and their interfacial transcrystallinity has a significant influence on the composites properties. To investigate the interfacial characteristics of CF/PP composites intuitively from atomic and molecular scales, the study adopted molecular dynamics simulation software to construct CF/PP composites models with different thicknesses of interfacial transcrystallinity and calculated the radial distribution function, interfacial energy, shear modulus, and bulk modulus via simulation. The results showed that, compared with the model without interfacial transcrystallinity, the models with interfacial transcrystallinity exhibited higher order, lower interfacial energy, and greater shear and bulk modulus, leading to better interfacial bonding and a lower tendency for interface debonding under tensile loading. When the interfacial crystalline layer thickness was 1.95 nm, the properties of the CF/PP composites model reached the optimum.

Keywords: Carbon fiber reinforced polypropylene composites; Interfacial transcrystallinity; Interface energy; Shear modulus

碳纤维增强聚丙烯(CF/PP)复合材料具有轻质高强、加工成型周期短、韧性与延展性良好以及可回收重复利用等优点,广泛应用于航空航天、汽车、体育用品等领域[1-2]。界面是增强体和基体间传递应力的桥梁,对CF/

收稿日期Submitted date 2026-02-25;修回日期Revised date 2026-03-21;录用日期Accepted date 2026-04-20

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52303115)

联系人,20200148@nuc.edu.cn

引用本文:祁一信,鞠苏.碳纤维增强聚丙烯复合材料界面横晶的分子动力学模拟[J].塑料科技,2026,54(9):163-167.

Citation:QI Y X, JU S. Molecular dynamics simulation of interfacial transcrystallinity in carbon fiber reinforced polypropylene composites [J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(9): 163-167.

PP复合材料的性能具有重要的影响[3-4]。

界面横晶是CF/PP复合材料特有的结构。聚丙烯(PP)是一种半结晶热塑性聚合物,在碳纤维(CF)表面大量成核时,局部晶核密度增大,限制晶粒向三维空间生长,使其只能沿着垂直于CF表面的方向生长,形成横晶结构[5-6]。界面横晶具有一定的刚性,能够显著提高应力传递效率,进而提升CF/PP复合材料界面性能和机械性能[7-8]。

万海青等[9]在玻璃纤维毡增强PP复合材料中添加质量分数为1%的相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-*g*-MAH)。结果表明:玻璃纤维毡增强复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高25.4%和26.7%,这归因于适宜的界面横晶结构。徐家壮等[10]制备界面横晶含β晶型的玻璃纤维增强复合材料,发现当玻璃纤维质量分数为40%时,该复合材料的模量和韧性高于普通玻璃纤维增强复合材料。刘新领[11]将聚多巴胺(PDA)包覆在CF表面作为功能性涂层,然后原位负载β-成核剂TMB-5至CF/PDA/TMB-5表面,诱导基体产生界面β-横晶。结果表明:由于界面β-横晶的存在,CF(10%)/PP复合材料的弯曲强度和冲击强度分别提高33.3%和75.0%,强度与韧性得到同步改善。

分子动力学(MD)模拟是从原子分子尺度构建复合材料界面横晶结构的有效方法,可以更直观地揭示界面横晶的微观结构、性能及其相互作用关系[12-13]。MD模拟基于经典力学原理,利用模拟原子核的运动轨迹,计算系统的热力学和结构性质,是连接微观机制与宏观性能的重要工具[14-15]。曹晶晶等[16]利用MD模拟软件Materials Studio构建不同尺寸多壁碳纳米管/聚酰亚胺(MWCNT/PI)复合材料模型。结果表明:当MWCNT直径为10~20 nm、长度大于50 μm时,MWCNT/PI复合材料的力学性能得到显著提高,弹性模量和剪切模量(*G*)分别为26.671 0 GPa和9.246 2 GPa。原因是MWCNT长径比增大,使其与PI间的相互作用力增强。罗伟伦等[17]采用Materials Studio构建石墨烯/聚乙烯复合材料模型。结果表明,当拔出速率为1×10^3 m/s、石墨烯倾斜角为0°时,单层、双层和三层石墨烯/聚乙烯复合材料模型的界面剪应力最大值分别为89.20、114.21、129.28 MPa。增加石墨烯层数能够显著提高复合材料的界面剪切性能。

目前,关于复合材料界面横晶结构及其对界面性能影响的模拟研究工作鲜有报道[18-19]。本研究利用MD模拟软件Materials Studio构建CF/PP界面横晶结构,计算不同厚度界面横晶结构对复合材料径向分布函数[*g*(*r*)]、界面能($E_{interaction}$)以及力学性能等的影响,为CF/PP的界面优化提供参考。

1 MD模拟

1.1 模型与参数

在Materials Studio软件中建立尺寸为6.15 nm (长)×6.15 nm (宽)的双层石墨结构来模拟CF表面。构建由50个重复单元组成的单链等规模型,用于表征无定形基体。构建等规PP α型结晶结构来模拟界面横晶结构,图1为不同厚度的等规PP α型结晶结构模型的主视图和俯视图。长度为5.98 nm,宽度为6.29 nm,无界面横晶结构厚度为0 nm,有界面横晶结构的厚度分别为0.65、1.30、1.95、2.60 nm。等规PP α晶型是单斜晶系,晶体结构具有$P2_1/c$空间群的特征,密度为0.936 g/cm^3,晶型稳定[20]。

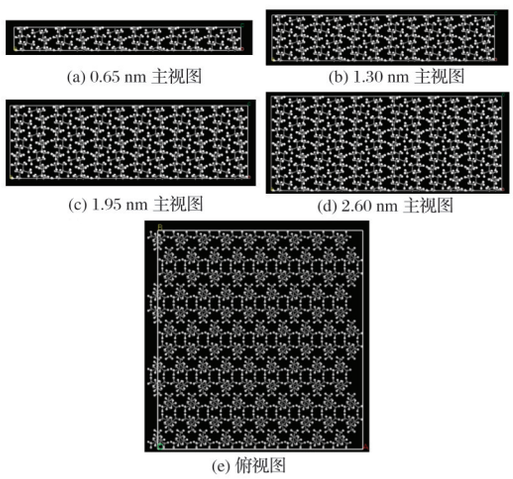


图1 不同厚度的等规PP α型结晶结构模型的主视图和俯视图

Fig.1 Front view and top view of α-crystalline structure models of isotactic PP with different thickness

首先,在不同厚度的双层石墨结构盒子里填充构建好的单链等规PP,密度为0.9 g/cm^3,双层石墨结构盒子的厚度分别为5.95、5.30、4.65、4.00、3.35 nm,其厚度与相应的不同厚度等规PP α型结晶结构的厚度的加和均为5.95 nm,以便后续放入不同厚度的等规PP α结晶结构时盒子厚度一致。然后,经过几何优化、退火、正则系综(NVT)等弛豫过程后,得到平衡状态的石墨/等规PP结构。最后,构建尺寸为5.80 nm×6.64 nm×6.00 nm的盒子,将石墨/等规PP结构复制到盒子中,使等规PP向上移动,分别把厚度为0、0.65、1.30、1.95、2.60 nm的等规PP α型结晶结构放在对应石墨/等规PP结构的双层石墨结构表面,构建界面横晶结构。经过几何优化达到平衡状态,图2为不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型。根据界面横晶结构厚度的不同分别记为CF/PP-0、CF/PP-0.65、CF/PP-1.30、CF/PP-1.95和CF/PP-2.60。

1.2 模拟计算

g(*r*)表示距参考粒子*r*处局域粒子数与均匀分布下粒子数的相对概率密度。*g*(*r*)>1,表示该距离处粒子出现概率高于平均值;*g*(*r*)<1,则表示低于平均值[21-22]。*g*(*r*)的形态直接反映物质的结构有序性。对于理想晶体,*g*(*r*)呈现一系列尖锐的峰;对于液体和非晶态材料,*g*(*r*)表现为随着*r*的增大而衰减的振荡曲线。*g*(*r*)的计算

公式为：

$$g(r)=\frac{N}{\frac{3}{4}\pi[(r+\mathrm{d}r)^3-r^3)]\rho} \tag{1}$$

式(1)中：r为与参照粒子的距离，nm；dr为径向距离微元；N为r~(r+dr)之间的粒子数，个；ρ为总平均粒子密度，个/nm^3。

$E_{interaction}$表征复合材料中基体与增强材料间的界面相互作用，直接测定复合材料的$E_{interaction}$存在较大难度。MD模拟是模拟计算复合材料$E_{interaction}$的简易方法[22-23]。复合材料的$E_{interaction}$越小，基体和增强材料的相互作用越强，界面结合越强。$E_{interaction}$的计算公式为：

$$E_{interaction}=E_{total}-E_{polymer}-E_{surface} \tag{2}$$

式(2)中：E_{total}为复合材料分子模型总能量，kJ/mol；$E_{polymer}$为删除增强材料的复合材料分子模型能量，kJ/mol；$E_{surface}$为删除基体的复合材料分子模型能量，kJ/mol。

G表征复合材料抵抗切应变的能力，可衡量材料的刚性。G越大，刚性越强，材料在相同剪切力作用下发生的形变越小[24-25]。G的计算公式为：

$$G=\frac{\tau}{\gamma} \tag{3}$$

式(3)中：τ为剪切应力，GPa；γ为剪切应变。

体积模量(K)表征在弹性限度内材料在压力作用下抵抗体积变化的能力。K越大，抗体积变形能力越强，材料越难被压缩[26-27]。K的计算公式为：

$$K=-\Delta p/(\Delta V/V_0) \tag{4}$$

式(4)中：Δp为压力变化量，MPa；ΔV为体积变化量，mm^3；V_0为初始体积，mm^3；$\Delta V/V_0$为体积相对变化量。

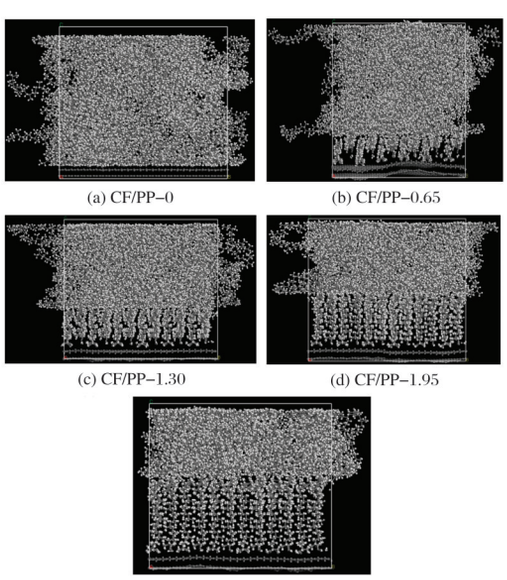


图2 不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型

Fig.2 CF/PP models of interface transcrystalline structure with different thickness

2 结果与讨论

2.1 CF/PP模型的径向分布函数

对不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型进行径向分布函数模拟计算，分别以无定形和等规PP α型结晶结构中的碳原子为中心，计算其径向分布，其中包括分子内/分子间的作用和周期性的镜像。图3为不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的$g(r)$。从图3可以看出，与无界面横晶结构的CF/PP-0相比，有界面横晶结构的CF/PP复合材料的$g(r)$均显著增大。随着界面横晶结构厚度的逐渐增加，$g(r)$的峰值逐渐增大，表明材料有序性显著增强。其原因在于界面横晶结构的高有序性。

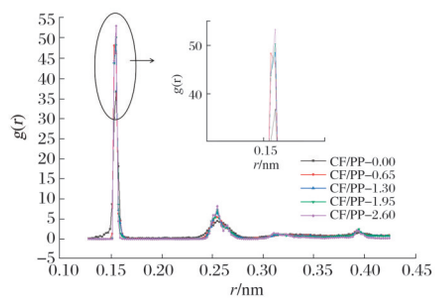


图3 不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的$g(r)$

Fig.3 $g(r)$ of CF/PP models with different thickness of interface transcrystalline structure

2.2 CF/PP模型的$E_{interaction}$

图4为不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的$E_{interaction}$。从图4可以看出，CF/PP-0复合材料的$E_{interaction}$较大，表明无定形基体和CF界面结合较弱，进而导致复合材料的力学性能下降。CF/PP-0.65复合材料的$E_{interaction}$急剧下降，表明等规PP α型结晶结构构成的界面横晶能够使$E_{interaction}$显著降低，界面结合显著增强，进而使复合材料的力学性能显著提高。随着界面横晶结构厚度的逐渐增加，CF/PP复合材料的$E_{interaction}$逐渐下降，表明界面结合增强，能够使复合材料的力学性能提高。

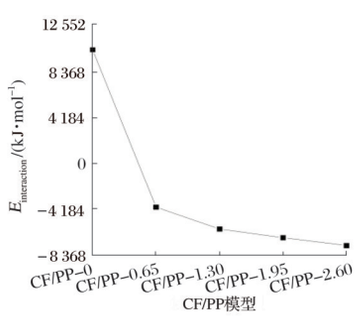


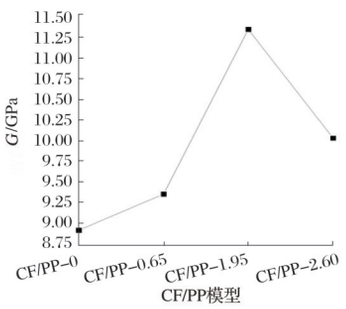
图4 不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的$E_{interaction}$

Fig.4 $E_{interaction}$ of CF/PP model with different thickness of interface transcrystalline structure

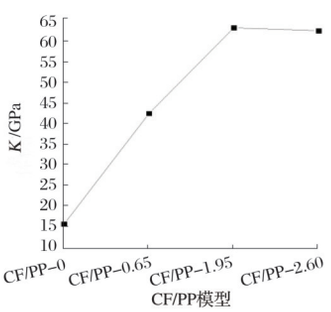
2.3 CF/PP模型的力学性能

图5为不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的G和K。从图5可以看出，在恒应变条件下，与无界面横晶结

构相比，有界面横晶结构的CF/PP复合材料模型的G和K均增大。其原因在于界面横晶结构排列规整，$E_{interaction}$减小，使CF/PP复合材料的刚性和抗体积形变能力均增强。随着界面横晶结构厚度的逐渐增大，CF/PP复合材料的G和K均呈先增大后减小的趋势，即刚性和抗体积形变能力呈先增强后减弱的趋势，CF/PP-1.95的G和K均达到峰值，分别为11.35 GPa和62.86 GPa。这一结果表明，界面横晶结构并非越厚越好，$E_{interaction}$亦非越低越优，适中的界面横晶厚度能够使CF/PP复合材料获得优异的刚性与抗体积形变能力。



(a) G

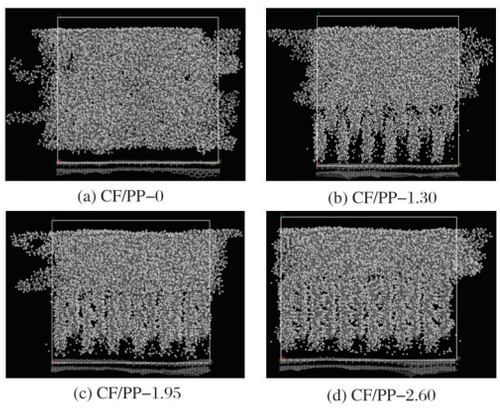


(b) K

图5 不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型的G和K

Fig.5 G and K of CF/PP models with different thicknesses of interface transcrystalline structure

在CF/PP复合材料模型中，沿着Z方向对CF添加2.09×10^{16} N/mol的恒定拉力，同时沿着Z方向对基体和界面横晶结构添加2.09×10^{16} N/mol的恒定拉力。图6为恒定拉力作用下不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型。从图6a可以看出，CF/PP-0复合材料模型在受到拉力作用后，CF和基体连接处出现明显空隙，表明此界面处是薄弱处，受力会先断裂，界面结合较差，与其较低的$E_{interaction}$、G和K相对应。从图6b~图6d可以看出，有界面横晶结构的CF/PP复合材料模型在受到拉力作用后，界面横晶结构的规整性降低，结构变得紧凑，向基体堆叠，说明在受力时，界面横晶结构起到传递和承载应力的作用，界面结合较好，因此G和K较高。与CF/PP-1.30和CF/PP-1.95复合材料模型相比，CF/PP-2.60复合材料模型的CF与界面横晶结构处出现小空隙，表明界面横晶结构厚度过厚时，在拉力作用下，会大幅向基体处堆叠导致界面处出现空隙，反而使G和K降低。



(a) CF/PP–0 (b) CF/PP–1.30

(c) CF/PP–1.95 (d) CF/PP–2.60

图6 恒定拉力作用下不同厚度界面横晶结构的CF/PP模型

Fig.6 CF/PP models of interface transcrystalline structure with different thicknesses under constant tensile force

3 结论

随着界面横晶结构厚度的增加，有界面横晶结构的CF/PP复合材料的$g(r)$峰值逐渐增大，表明有序性逐渐增强，其原因在于界面横晶结构的高有序性。无界面横晶结构的CF/PP-0复合材料的$E_{interaction}$较高，表明无定形基体与CF之间界面结合较弱可导致复合材料力学性能下降。随着界面横晶结构厚度的增加，有界面横晶结构的CF/PP复合材料的$E_{interaction}$逐渐降低，界面结合强度相应提高，复合材料力学性能提高。与无界面横晶结构相比，有界面横晶结构的CF/PP复合材料模型的G和K均显著增大。其原因在于界面横晶结构排列规整，$E_{interaction}$较低，使CF/PP复合材料的刚性和抗体积形变能力增强。当界面横晶结构厚度为1.95 nm时，CF/PP复合材料的G和K分别达到峰值11.35 GPa和62.86 GPa。界面横晶结构的厚度并非越厚越好，$E_{interaction}$亦非越小越好，适宜厚度的横晶结构可在刚性与抗变形性能间实现最佳平衡。此外，有界面横晶结构的CF/PP复合材料模型在受到拉力作用后，界面横晶结构的规整性降低，结构变得紧凑并向基体方向堆叠，表明界面横晶结构在受力时承担应力传递与承载作用，良好的界面结合赋予复合材料较高的G与K。

参考文献

[1] 胡怡玲. 水性上浆剂及其对碳纤维/聚丙烯复合材料性能影响研究[D]. 上海: 东华大学, 2025.

[2] 李思宇. 碳纤维增强聚丙烯复合材料的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.

[3] 毛敬侨. 碳纤维/聚丙烯复合材料用水性上浆剂制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2024.

[4] 李能文. 碳纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2011.

[5] 曹敏华. 连续碳纤维增强聚丙烯树脂的熔融浸渍研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.

[6] 方海东. 碳纤维增强热塑性聚合物基复合材料结晶动力学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

[7] 高佳艺, 杨扬, 阳玉球. 注射成型制备的碳纤维聚丙烯复合材料蠕

变性能[J]. 复合材料科学与工程, 2024(7): 39-44.
[8] 徐胜, 黄雪飞, 杨斌. 碳纤维表面处理对碳纤维/聚丙烯复合材料界面结合性能的影响[J]. 复合材料科学与工程, 2021(1): 65-71.
[9] 万海青, 王君燕, 沈春银, 等. 相容剂含量对玻纤毡增强聚丙烯复合材料力学性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(14): 203-208.
[10] 徐家壮, 钟淦基, 李忠明. 纤维增强聚丙烯复合材料界面结晶研究进展[J]. 中国塑料, 2008, 22(10): 7-12.
[11] 刘新领. 碳纤维增强聚丙烯复合材料的增韧研究及回收碳纤维的功能化应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
[12] 李亚莎, 庞梦昊, 王佳敏, 等. 纳米碳酸钙接枝硅烷偶联剂改性聚丙烯的分子动力学模拟[J]. 塑料科技, 2024, 52(8): 7-11.
[13] 曲家利, 周丽霞, 李齐方. 分子动力学模拟结合实验精确预测聚苯乙烯玻璃化转变温度的研究[J]. 高分子通报, 2020, 33(10): 66-72.
[14] 付一政, 刘亚青, 张丽燕, 等. 不同构型聚丙烯的玻璃化转变温度的分子模拟[J]. 分子科学学报, 2009, 25(1): 1-4.
[15] 辛雪, 汪薪, 徐赛, 等. 基于分子动力学模拟的路面应变自感知复合材料的力-敏响应机理[J]. 材料导报, 2026, 40(7): 114-120.
[16] 曹晶晶, 张玉迪, 邓玉媛, 等. 不同尺寸的碳纳米管接枝聚酰亚胺复合材料的分子动力学模拟[J]. 材料导报, 2022, 36(23): 211-215.
[17] 罗伟伦, 苏广厦, 黄立新. 基于分子动力学方法的石墨烯/聚乙烯复合材料界面剪切力学性能的研究[J]. 功能材料, 2024, 55(5): 5188-5194.
[18] 李闯, 王静, 耿闻, 等. 基于分子动力学的复合材料界面研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(10): 162-170.
[19] 李亚莎, 吴雕, 王福达, 等. 纳米 ZrO_2 改性聚丙烯热力学性能的分子动力学模拟[J]. 材料导报, 2026, 40(2): 253-259.
[20] YAO Z H, QI Y X, LI Z X, et al. Interface structure and characterization analysis of carbon fiber/polypropylene with β-crystals[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2026, 200: 109294.
[21] QIU T, YANG Z R, LIANG L H. Multiscale analysis of the mechanical properties and interface damage mechanisms of carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2025, 46(9): 8307-8317.
[22] YANG H, CHEN Y, LIU Y, et al. Molecular dynamics simulation of polyethylene on single wall carbon nanotube[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(9): 094902.
[23] WEI J, ABDUREXIT A, JAMAL R, et al. Carbon fiber reinforced recycled polypropylene/polyolefin elastomer composites with high mechanical properties[J]. Polymers, 2024, 16(7): 972.
[24] 郑国栋, 张清杰, 邓火英, 等. 不同官能化碳纳米管对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, 2015, 32(3): 640-648.
[25] ZHOU J Q, ZHU B, ZHAO W, et al. Enhancement of interfacial performance of carbon fiber reinforced polypropylene composites by dual action of polyetherimide nanoparticles and coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 689: 133776.
[26] SATOH H, MORITA A, ARAO Y. Differential effects of adding graphene nanoplatelets on the mechanical properties and crystalline behavior of polypropylene composites reinforced with carbon fiber or glass fiber[J]. Materials, 2025, 18(5): 926.
[27] 王晓军, 蒋持平. 混杂纤维复合材料横向剪切模量和体积模量的预测[J]. 常州工学院学报, 2005, 18(3): 1-8.

[启事]

《塑料科技》对稿件的要求如下，仅供作者撰稿时参考

(1) 论文要求论点明确、数据可靠，使用的单位符号和物理量应符合国家标准规定。
(2) 来稿除正文之外，还应包括中英文摘要、中英文关键词、中英文作者名称和单位名称、邮政编码及参考文献等。
(3) 参考文献应采用顺序编码制，按照国家标准 GB/T 7714—2015 规定进行著录，格式如下：
· 期刊：[序号] 主要责任者. 文章题名[J]. 刊名，年，卷 (期)：起止页码.
· 专著：[序号] 主要责任者. 专著题名[M]. 出版地：出版者，出版年：起止页码.
· 论文集：[序号] 主要责任者. 论文集题名[C]. 出版地：出版者，出版年：起止页码.
· 学位论文：[序号] 主要责任者. 学位论文题名[D]. 出版地：出版者，出版年：起止页码.
· 报告：[序号] 主要责任者. 报告题名[R]. 出版地：出版者，出版年：起止页码.
· 专利：[序号] 发明人 (申请人). 专利题名：国别，专利号[P]. 公布日期.
· 标准：[序号] 主要责任者. 标准号 标准名称[S]. 出版地：出版者，出版年：起止页码.
(4) 表格应采用三线表；制图时坐标的名称、单位和刻度值要完整，试验点清楚；照片应画面清晰、层次分明。
(5) 来稿中应注明作者详细通讯地址、联系电话和 E–mail 地址。
(6) 稿件请用 word 排版，并上传至我刊网上投稿平台，网址为：https://slkj.publish.founderss.cn

地址：沈阳经济技术开发区 11 号街　　邮编：110142
电话：024–31701057　　E–mail：slkjmedia@qq.com
QQ：2358250268　　网址：https://slkj.publish.founderss.cn

来稿请勿一稿两投，文责自负。如有侵权事宜本刊不承担相关责任。