

# 多壁碳纳米管对 C/E 复合材料力学性能的影响

邓火英 方洲 梁馨 毛科铸 蒋文革

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 采用多壁碳纳米管(MWNTs)进行环氧树脂的改性,并制备了碳纤维热熔预浸料。研究了 MWNTs 的改性方法、规格、含量对树脂基体的流变特性和碳纤维复合材料力学性能的影响。结果表明: MWNTs 的管径越小,改性树脂的黏度升高越明显,加入相容剂可降低工艺上的成型难度。MWNTs 的长径比越大增韧效果越好,长径比较小时增强效果较好。C/E 复合材料的 $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 压缩强度、层剪强度、CAI 性能均随着 MWNT-NH<sub>2</sub>(b)含量的提高呈现先增加后降低的趋势,当 MWNT-NH<sub>2</sub>(b)的含量为 2%(质量分数)时,上述性能最优, $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 压缩模量则呈现逐渐增加的趋势。拔出与断裂、桥联效应、裂纹偏转效应是碳纳米管在 C/E 复合材料中的主要作用机制。

**关键词** MWNTs,碳纤维,环氧树脂,复合材料,力学性能,作用机制

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.009

## Effect of MWNTs on Mechanical Properties of C/E Composites

DENG Huoying FANG Zhou LIANG Xin MAO Kezhu JIANG Wenge

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Epoxy resin was modified by MWNTs and hot-melt prepreg reinforced by carbon fiber was manufactured. The effects of the modification methods, specifications and contents of MWNTs on rheology characteristic of resin matrix and the mechanical properties of carbon fiber composites were investigated. The results show that the viscosity of modified resin increases more evidently when the diameter of MWNTs is smaller, the difficulties of fabricating process reduce as compatibilizer is put in. The toughening effect of high ratio of MWNTs is better than that of low ratio NWNTs. As the content of MWNT-NH<sub>2</sub>(b) increases, the  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  compressive strength, interlaminar shear strength and CAI of carbon fiber/epoxy composites improve primarily and reduce subsequently. When the content of MWNT-NH<sub>2</sub>(b) is 2wt%, the above mechanical properties are optimal, and the  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  compressive moduli-enhance gradually. Pull-out and fracture, bridging and crack deflexion are the main action mechanisms of carbon nanotubes in the carbon fiber/epoxy composites.

**Key words** Multi-walled carbon nanotubes, Carbon fiber, Epoxy resin, Composites, Mechanical properties, Effect mechanism

### 0 引言

碳纳米管(CNTs)由于其高强度、高模量,大长径比成为了聚合物基复合材料的理想增强体<sup>[1]</sup>。为将碳纤维增强聚合物基复合材料与CNTs的性能协同起来,多尺度三相碳纤维/碳纳米管增强聚合物基复合材料随之发展起来了<sup>[2]</sup>。CNTs可以通过与基体、纤维或者基体与纤维二者结合的方式引入到纤维增强聚合物基复合材料中。将CNTs引入到树脂基体中主要是改善树脂主导的一些性能如层间性能、耐冲击性能和横向力学性能<sup>[3]</sup>,但面临着分散的均匀性

和稳定性、界面结合以及工艺性变差的技术难题<sup>[4-6]</sup>。

多增强相共同增强复合材料体系可在一定程度上吸纳不同增强相的优点,并弥补其不足,使得复合材料的性能更加优越和稳定<sup>[7]</sup>。卢婷利等人<sup>[8]</sup>采用MWNTs制备了MWNTs改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料,发现当MWNTs的含量为1份和1.5份时,复合材料的层间剪切和弯曲强度分别提高约31%和23%。GODARA等人<sup>[9]</sup>发现添加0.5%MWNTs并使用一种相容剂改性的C/E复合材料I型断裂韧性提

收稿日期:2018-10-19

第一作者简介:邓火英,1981年出生,硕士,高级工程师,主要从事结构及功能复合材料研究工作。E-mail:35013877@qq.com

高了80%,并且树脂体系的黏度不会显著上升。田继斌<sup>[10]</sup>对MWNTs进行了羧基化处理,采用湿法缠绕工艺制备出T1000碳纤维增强环氧树脂复合材料,当羧基化碳纳米管质量分数为1%时,复合材料的层间剪切强度提高了近29%。

本文采用相容剂对胺基化碳纳米管进行改性,将不同类型的MWNTs添加到环氧树脂中,制备碳纤维热熔预浸料和复合材料,探讨MWNTs的改性方法、规格、质量分数对树脂基体的流变特性和碳纤维复合材料力学性能的影响,采用SEM对碳纳米管的作用机制进行分析。

## 1 实验

### 1.1 材料

MWNTs,纯度大于95%,中科院成都有机化学有限公司;环氧树脂体系,自制;T700SC碳纤维,日本东丽公司。

### 1.2 成型

#### 1.2.1 MWNTs-NH<sub>2</sub>(b)制备

将胺基化的碳纳米管溶于相容剂BGE中,用超声细胞粉碎仪进行超声处理。二者反应后,将混合液置于烘箱中,80℃下将过量的相容剂除去,制得碳纳米管液体增强体[MWNT-NH<sub>2</sub>(b)]。

#### 1.2.2 MWNTs/环氧树脂的制备

采用三辊研磨设备将碳纳米管按质量分数分散在环氧树脂中,然后按比例加入固化剂,搅拌均匀后制得碳纳米管改性的环氧树脂。

#### 1.2.3 MWNTs-C/E层合板制备

采用热熔法制备T700碳纤维单向预浸料,分别按照[0°]<sub>14</sub>和[±45°/90°/0°]<sub>4s</sub>的铺层方式铺层,并在热压罐中固化,成型复合材料单向层合板和准各向同性层合板。

### 1.3 性能测试

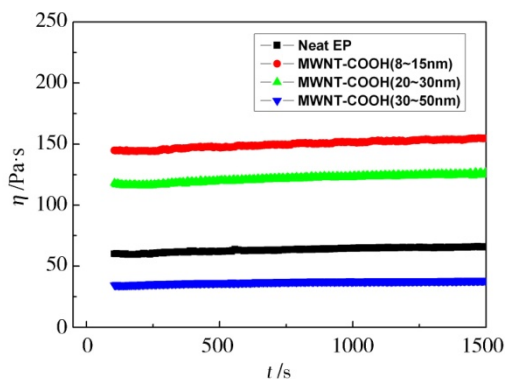
树脂的流变特性采用旋转黏度计NDJ-79进行测试,温度为70℃。复合材料压缩性能按GB/T3856—2005测试,弯曲性能按GB/T3356—1999测试,层间剪切强度按JC/T773—96测试。在ZEISS EVO 60型扫描电镜分析仪上观察微观形貌。

## 2 结果与讨论

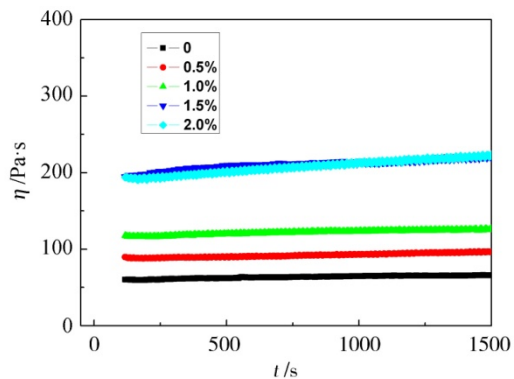
### 2.1 MWNTs对树脂流变特性的影响

研究了MWNTs的引入对环氧树脂体系70℃下的恒温流变特性的影响。图1为MWNTs的规格、质量分数和改性方法对环氧树脂流变特性的影响。图1(a)中所用的均为羧基化的MWNTs,质量分数均为1%。MWNTs的规格特性对树脂体系的流变特性有着显著影响,管径越小的MWNTs平均长度越大,其长径比和比表面积越大,与树脂体系的接触面积就

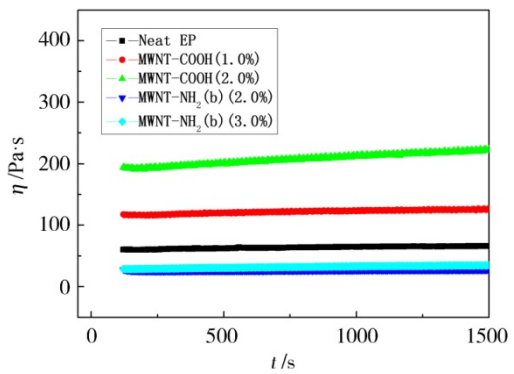
越大,其在树脂体系中形成的交联网络结构就越密,使得改性树脂的黏度升高越明显。尤其是管径为8~15 nm的MWNTs,引入后树脂体系的黏度由60 Pa·s急剧升高至144 Pa·s。



(a) MWNTs 规格



(b) MWNTs 质量分数



(c) MWNTs 改性方法

图1 MWNTs规格、质量分数、改性方法对树脂流变特性的影响

Fig. 1 Effect of specifications, weight fraction and modification methods of MWNTs

由图1(b)可见随着MWNTs含量的增加,树脂黏度逐渐增大,尤其是当质量分数达到1.5%时黏度增加比较明显。

图1(c)中MWNTs的管径均为20~30 nm,可以看到不加相容剂时,随着MWNTs质量分数的增加树脂黏度有明显增大,当MWNTs质量分数增加至2%时,黏度已经增加至约200 Pa·s,这时由于树脂工艺性明

显变差,成型复合材料的难度提高了,而且 MWNTs 的质量分数已经无法再继续增加了。而加入相容剂后,一方面有利于 MWNTs 在树脂中的均匀分散,另一方面相容剂本身的黏度较低,使得树脂黏度没有增大,反而有小幅的减小,这可以降低工艺上的成型难度,有利于 MWNTs 质量分数的继续提升。

## 2.2 MWNTs的改性方法对力学性能的影响

采用热熔法制备了 1% MWNTs 的环氧树脂体系和 T700 热熔预浸料, MWNTs 的管径均为 20~30 nm, 图 2 为成型的碳纤维复合材料力学性能评价结果。

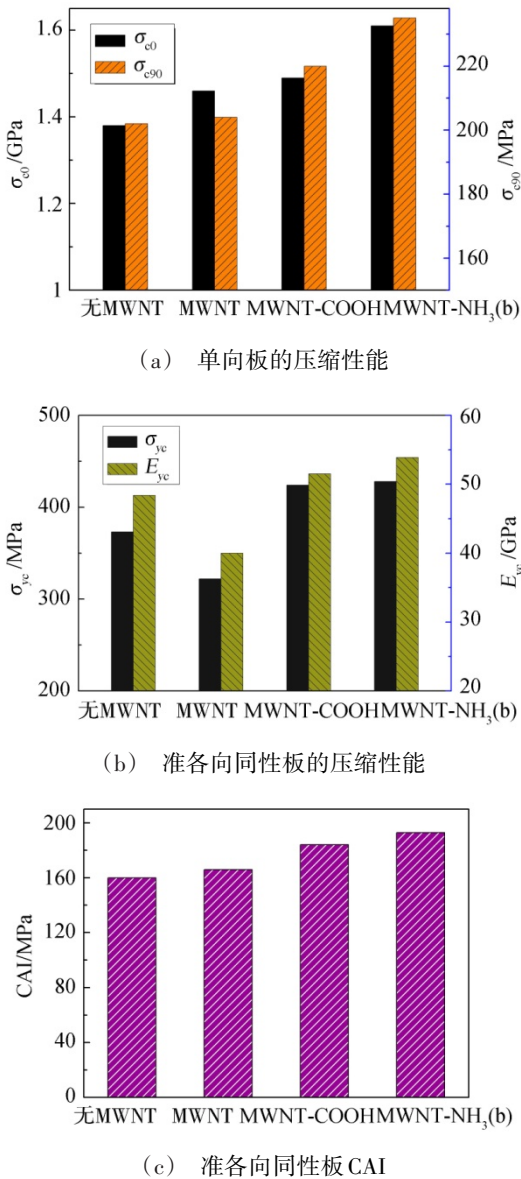


图2 MWNTs 改性方法对复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effect of modification methods of MWNTs on mechanical properties of composite

由图 2 可以看出,表面官能团化的 MWNTs 对复合材料力学性能的提高效果优于普通 MWNTs。对于选定的环氧树脂体系, MWNTs 表面胺基化改性的

增强效果要优于羧基化。当 MWNT-NH<sub>2</sub>(b) 的添加量为 1% 时, C/E 复合材料的 0°、90° 压缩强度, 准各向同性板的压缩强度和模量、冲击后压缩强度相比未添加 MWNTs 的分别提高了 16.7%、16.3%、14.7%、11.4%、20.6%。这是由于碳纳米管接枝的羧基或氨基可与环氧树脂高分子链中的环氧基团发生化学反应, 二者之间存在较牢固的化学结合力, 增强了碳纳米管与基体树脂之间的界面结合, 使环氧树脂承受的应力可以有效地转移给碳纳米管, 加之碳纳米管的比表面积大, 与环氧树脂基体的接触面积也大, 增大了界面传递应力的效应, 从而达到提高复合材料力学性能的目的。图 3 是 MWNTs-碳纤维/环氧树脂断面的 SEM 照片。

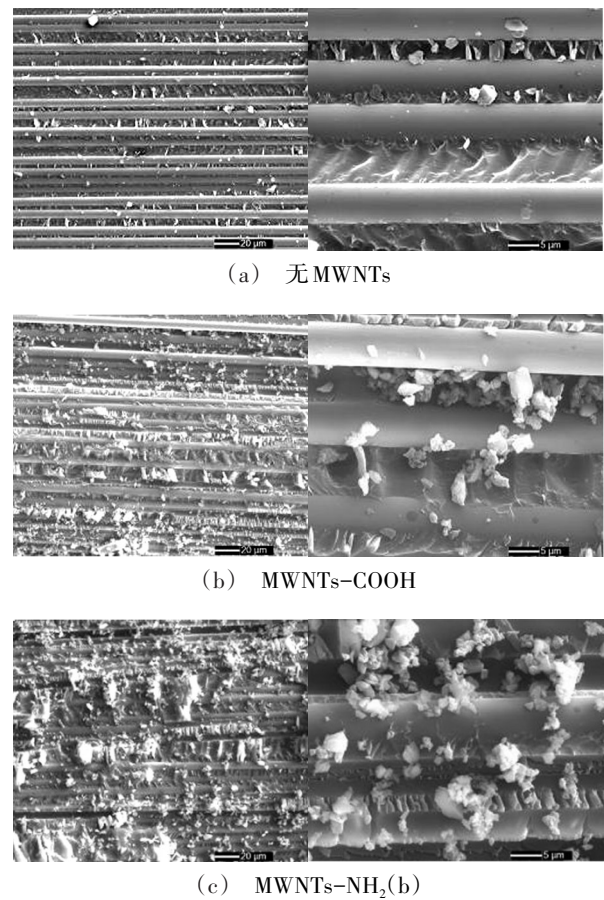


图3 MWNTs-碳纤维/环氧树脂断面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of fracture section of MWNTs-carbon fiber/epoxy

可以看到无 MWNT 的复合材料断面中纤维表面光滑, 树脂粘结很少, 说明纤维与树脂之间的界面粘接较弱; 由含 1% MWNT-COOH 的复合材料试样的断裂形貌可以发现, 发生断裂的纤维表面均粘结较多的树脂, 说明其纤维与树脂之间的界面粘结明显优于无 MWNTs 试样, 发生断裂过程中纤维与树脂的界面破坏吸收了更多能量, 使得其力学性能提高,

MWNT-NH<sub>2</sub>(b)改性的复合材料中纤维之间的间隙完全被树脂填充,树脂与纤维之间的界面结合更好,因此其增强效果更好。

### 2.3 MWNTs的特征对力学性能的影响

所采用的MWNTs参数见表1,由表1可见,两种MWNTs的管径和长度均有所差别,TNMC5管径小、长度大;而TNMC7管径大、长度小。TNMC5的长径比约为TNMC7的2倍。测试得到的复合材料力学性能见图4。

表1 MWNTs的参数  
Tab. 1 Parameters of MWNTs

MWNTs	平均外径 /nm	平均长度 / $\mu\text{m}$	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	改性方法
TNMC5	20~30	10~30	>110	羧基化
TNMC7	30~50	10~20	>60	羧基化

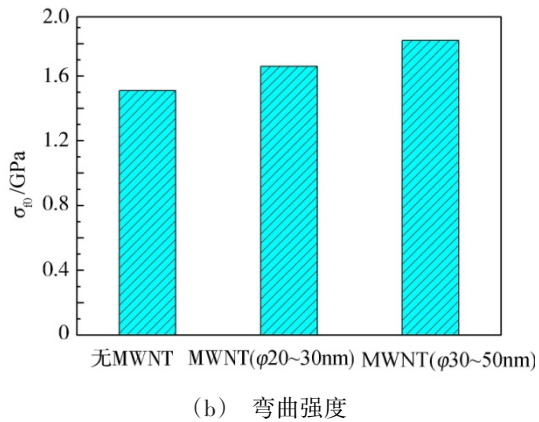
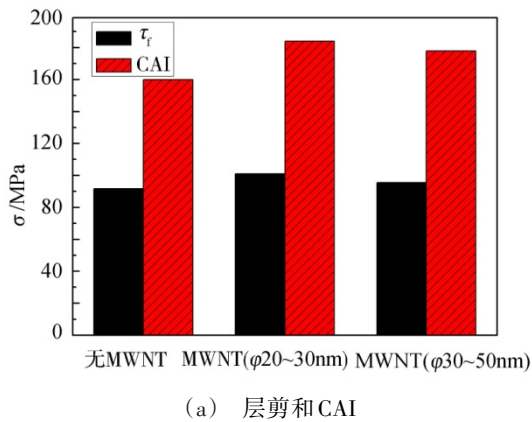


图4 MWNTs长径比对层剪、CAI和弯曲强度的影响  
Fig. 4 Effect of aspect ratio of MWNTs on interlaminar shear strength, CAI and flexural strength

可以看出,MWNTs的长径比较大时,复合材料的层间剪切强度、CAI性能较优;长径比较小时,弯曲性能较优。可见MWNTs的长径比越大,对复合材料的增韧效果越好,长径比较小时,增强效果较好。

### 2.4 MWNTs的质量分数对力学性能的影响

图5为MWNTs质量分数对复合材料压缩强度和

模量的影响。

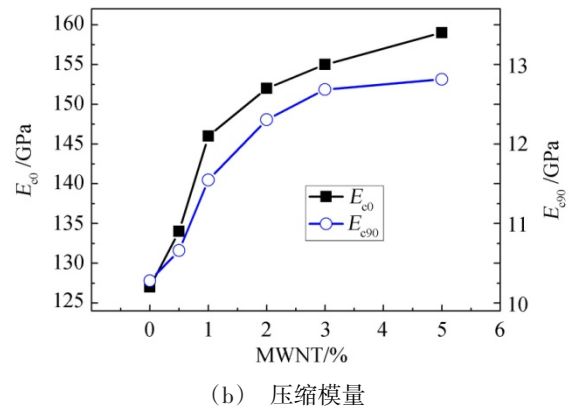
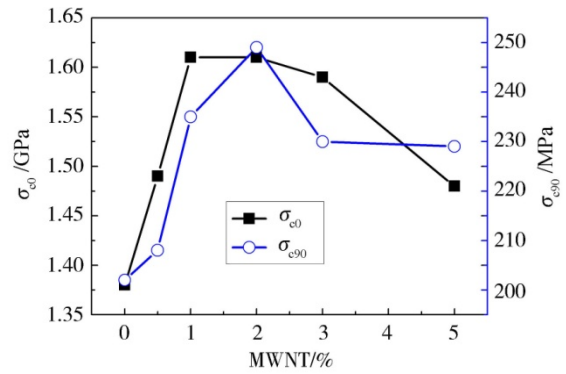


图5 MWNTs含量对压缩强度和模量的影响  
Fig. 5 Effect of MWNTs contents on compressive strength and modulus

图6为MWNTs质量分数对复合材料层剪和冲击后压缩强度CAI的影响。可看出,MWNTs改性的C/E复合材料的0°、90°压缩强度、层剪强度、CAI性能均出现先增加后降低的趋势,当MWNT-NH<sub>2</sub>(b)的质量分数为2%时,上述性能达到最优,相对于未添加MWNTs的C/E复合材料分别提高了17%、23%、14%和28%。而对于0°、90°压缩模量则呈现逐渐增加的趋势,当MWNT-NH<sub>2</sub>(b)的质量分数为5%时,C/E复合材料0°、90°压缩模量分别提高了25%、19%。纤维增强复合材料中纤维为主要承载相,复合材料的纵向性能主要取决于纤维的力学性能,而层间及横向的力学性能则主要受限制于纤维与基体的界面强度和树脂基体的性能<sup>[11-12]</sup>。结果表明:添加MWNTs后,复合材料的层间及横向的力学性能得到了改善。图7为CNTs在复合材料中的界面形貌,由图7(a)可见,在树脂基体的断面可见很多CNTs拔出的孔洞或断头,改性前基体断裂表面较光滑,在CNTs分布的区域断裂表面粗糙度明显增加。CNTs在自身断裂或拔出的过程中消耗断裂功,起到增强增韧的作用。由图7(b)可见,CNTs“桥联”在树脂基体表面或者断

裂面之间。CNTs通过桥联,产生一个使裂纹闭合的力,消耗外加载荷做功而使材料韧性增加。由图7(c)可见,CNTs改性前裂纹沿着纤维与基体的界面扩展,扩展路径几乎平行于纤维方向,而改性后裂纹扩展的路径蜿蜒曲折。这是由于当裂纹扩展通过一个CNT,裂纹尖端由于交联桥接无法打破强大的多壁碳

纳米管,导致尖端被迫停止或者频繁的改变扩展路线,裂纹的萌生和扩展更加困难。因此CNTs在复合材料中主要通过拔出与断裂、桥联效应、裂纹偏转效应等机制发挥其增强增韧作用,从而提高碳纤维复合材料的力学性能。

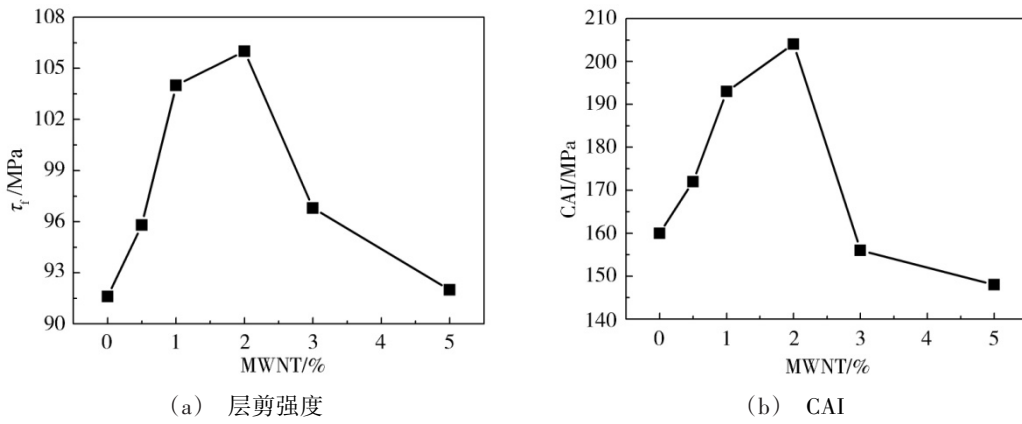
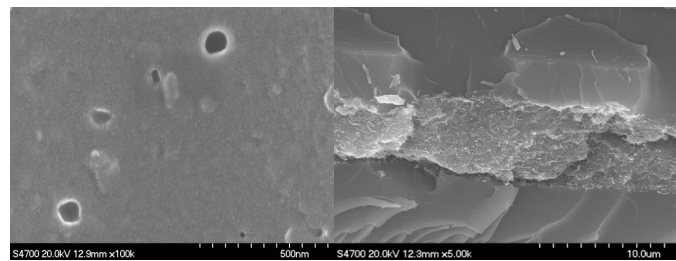
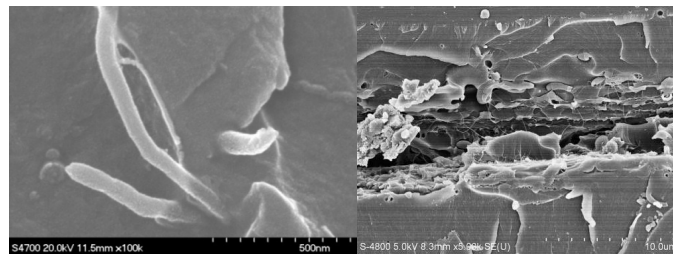


图6 MWNTs含量对层剪强度和CAI的影响

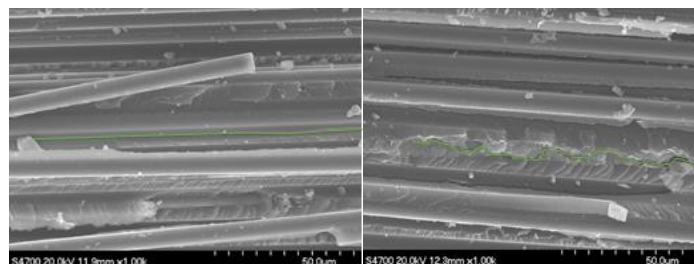
Fig. 6 Effect of MWNTs contents on interlaminar shear strength and CAI



(a) 拔出与断裂



(b) 桥联效应



改性前

改性后

(c) 裂纹偏转效应

图7 CNTs在复合材料中的界面形貌

Fig. 7 Interfacial configuration of carbon nanotubes in composites

### 3 结论

(1) MWNTs的管径越小,其长径比和比表面积越大,改性树脂的黏度升高越明显。当MWNTs质量分数达到1.5%时树脂体系黏度明显增大,质量分数增加至2%时树脂工艺性明显变差,加入相容剂可降低工艺上的成型难度。

(2)对于选定的环氧树脂体系,MWNTs表面胺基化改性的增强效果要优于羧基化。断面的微观照片显示MWNT-NH<sub>2</sub>(b)改性的复合材料中树脂与纤维之间的界面结合更好。

(3)MWNTs的长径比越大,对复合材料的增韧效果越好,长径比较小时,增强效果较好。

(4)添加MWNTs后,复合材料的层间及横向的力学性能得到了改善。MWNTs改性的C/E复合材料的0°、90°压缩强度、层剪强度、CAI性能均出现先增加后降低的趋势,当MWNT-NH<sub>2</sub>(b)的质量分数为2%时,上述性能最优,相对于未添加MWNTs的C/E复合材料分别提高了17%、23%、14%和28%。0°、90°压缩模量则呈现逐渐增加的趋势。

(5)CNTs在复合材料中主要通过拔出与断裂、桥联效应、裂纹偏转效应等机制发挥其增强增韧作用,从而提高碳纤维复合材料的力学性能。

#### 参考文献

- [1] AN F, LU Ch X, LI Y H, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite[J]. *Materials and Design*, 2012, 33: 197-202.
- [2] TEHRANI M, BOROUJENI A Y, HARTMAN T B, et al. Mechanical characterization and impact damage assessment of a woven carbon fiber reinforced carbon nanotube-epoxy composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 75: 42-48.
- [3] 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: 1569-1578.
- [4] DONG L B, HOU F, LI Y, et al. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite[J]. *Composites: Part A*, 2014, 56: 248-255.
- [5] CHANDRASEKARAN V C S, ADVANI S G, SANTARE M H. Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites[J]. *Carbon*, 2010, 48: 3692-3699.
- [6] SHARMA S P, LAKKAD S C. Compressive strength of carbon nanotubes grown on carbon fiber reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205: 350-355.
- [7] 张鉴炜,江大志,曾竟成,等. 碳纳米管及连续碳纤维增强复合材料研究进展[J]. *航天返回与遥感*, 2009, 30(3): 63-69.
- [8] 卢婷利,杨莉蓉,何少波. 碳纳米管改性氰酸酯树脂/碳纤维复合材料研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(4): 15-17.
- [9] GODARA A, MEZZO L, LUIZI F, et al. Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2009, 47: 2914-2923.
- [10] 田继斌,梁胜彪,隋刚,等. 羧基化多壁碳纳米管对T-1000碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2010(1): 36-45.
- [11] BOROUJENI A Y, TEHRANI M, NELSON A J, et al. Hybrid carbon nanotube-carbon fiber composites with improved in-plane mechanical properties [J]. *Composites: Part B*, 2014, 66: 475-483.
- [12] CHANDRASEKARAN V C S, ADVANI S G, SANTARE M H. Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites[J]. *Carbon*, 2010, 48: 3692-3699.