

碳纳米管膜层间增韧对碳纤维复合材料力学性能的影响

邓火英¹ 王立敏¹ 冯奕钰² 陈名海³ 蒋文革¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

(3 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州 215123)

文 摘 分别采用两种碳纳米管膜进行层间增韧,应用热压罐工艺成型了碳纳米管膜/碳纤维增强树脂基复合材料,研究了碳纳米管膜的成型工艺、取向、面密度对复合材料力学性能和层间韧性的影响。结果表明: CNT膜平行于碳纤维铺放时复合材料的压缩强度、90°弯曲强度和层剪强度均高于CNT膜垂直于碳纤维铺放时的复合材料性能。面密度较小的CNT膜对复合材料的增韧效果较好。喷涂法成型的碳纳米管膜层间改性的复合材料层间断裂韧性明显优于拉膜法碳纳米管膜层间改性的。CNT无规膜的面密度为0.75 g/m²时,复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 最优,相比改性前分别提高了21%和42%。

关键词 碳纳米管膜,层间增韧,复合材料,力学性能

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.05.006

Effect of Carbon Nanotube Film Interlayer Toughening on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Composite

DENG Huoying¹ WANG Limin¹ FENG Yiyu² CHEN Minghai³ JIANG Wenge¹

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

(2 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(3 Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Suzhou 215123)

Abstract Carbon nanotube film(CNTF)/carbon fiber reinforced resin composite were fabricated via autoclave process with two kinds of carbon nanotube film interlayer toughening respectively. Effect of the molding process, orientation and planar density of the carbon nanotube film on the mechanical properties and interlaminar toughness of composite were investigated. The result reveals that compared to the vertical direction, when the CNTF were layed paralleling to the carbon fiber, the compression strength,90° flexural strength and interlaminar shear strength of composite were better. The toughening effect of the composite enhanced as the planar density of the carbon nanotube film decrease. The interlaminar fracture toughness of composite interlayer toughened by carbon nanotube film sprayed is more outstanding evidently than carbon nanotube film drawn. When the planar density of the carbon nanotube random film was 0.75 g/m², G_{IC} and G_{IIC} of composite were optimum, increased by 21% and 42%, respectively, compared to composite before toughening.

Key words Carbon nanotube film, Interlaminar toughening, Composites, Mechanical properties

0 引言

纤维增强树脂基复合材料存在层间韧性、抗冲击损伤能力不足的缺点,层间增韧技术是提高复合材料韧性、抗冲击能力和抗分层能力的有效途径,层间增韧复合材料也被称为第三代复合材料。层间增韧通常有3种方式:颗粒增韧、纤维增韧和薄膜增韧^[1]。

国内矫桂琼等人采用层间加胶膜^[2-3]或韧性颗粒^[4-6]的方法对现役复合材料进行层间增韧,并研究层间增韧改善层间应力集中、提高层间断裂韧度和冲击损伤容限的问题。国外对层间增韧技术研究较多,主要内容包括层间热塑性胶膜增韧和层间热塑性颗粒增韧,并成功地开发了投入商业使用的层间增韧

收稿日期:2015-02-19;修回日期:2015-08-26

作者简介:邓火英,1981年出生,硕士,主要从事结构及功能复合材料的研究工作。E-mail:35013877@qq.com

复合材料体系,如 Toray 公司的用于 B777、B787 承力结构的 T800H/3900-2, Hercules 公司的用于 V22 的 IM7/8551-7。

面对树脂基复合材料的薄弱层间韧性问题,新的研究思路不断涌现,利用 CNT 的优异性能与碳纤维(CF)混杂增强树脂基复合材料就是其中之一^[7]。刘刚等人采用碳纳米管膜作为碳纤维/环氧树脂复合材料的层间改性材料,应用 RTM 工艺制备了碳纳米管膜/碳纤维/环氧树脂混杂复合材料,发现碳纳米管膜的连续网络结构对于 II 型断裂韧性具有显著的改性效果,提高了 120%^[8]。Arai 等人^[9-10]采用碳纳米纤维层间增韧的方法通过 VARTM 工艺制备了碳纤维织物/环氧层板,发现 MWNT 的面密度为 20~30 g/m²时复合材料的断裂韧性显著提高。

本文分别采用两种方法制备了两种宏观尺度的 CNTF 作为层间改性材料,对这种碳纳米管膜/碳纤维增强树脂基复合材料进行了探索,通过工艺控制碳纳米管膜的规格、取向、面密度,利用复合材料的压缩、层剪等性能和 I 型和 II 型层间断裂韧性评价了复合材料的力学性能和韧性,并对这种复合材料的改性机理进行了初步研究。

1 实验

1.1 材料

T700SC 碳纤维/环氧树脂单向预浸料,自制。胺基化 MWNT,管径 20~30 nm,长度 10~30 μm,纯度大于 95%,中科院成都有机化学研究所产品。

1.2 成型

无规膜的成型和复合(喷涂法):先利用超声波法将 MWNTs 分散在有机溶剂中,后利用喷枪将 CNTs 分散液喷涂在预浸料表面,然后对预浸料进行晾置,将溶剂去除,制得表面复合了无规膜的预浸料。

取向膜的成型和复合(拉膜法):采用化学气相沉积法制备多壁碳纳米管阵列,然后从碳纳米管阵列

的一端通过刀片连续拉出,牵伸取向为薄膜,均匀地铺在预浸料的表面,制得表面复合了取向膜的预浸料。CNT 直径 5~8 nm、长约 100 μm(CNT 表面未进行化学处理);单层碳纳米管取向膜中碳纳米管的面密度为 0.75 g/m²。

将以上两种预浸料分别进行铺叠,采用热压罐固化成型复合材料。

1.3 性能测试

力学性能试验机,美国 Sintech 万能试验机,扫描电镜分析仪,德国 ZEISS EVO 60 型。

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—1996 测试。I 型层间断裂韧性(G_{IC})和 II 型层间断裂韧性(G_{IIC})分别采用 ASTM D5528—2013 和 HB 7403—1996 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CNT 膜的微观形貌

碳纳米管取向膜的微观形貌如图 1 所示。碳纳米管薄膜是基于碳管之间的范德华力和相互纠缠作用力在碳纳米管之间形成首尾相接的连续结构。薄膜中碳纳米管全部朝同一方向排列,取向性较好,如图 1 所示。



图 1 碳纳米管取向膜 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of CNT oriented films
图 2 为喷涂成型的碳纳米管无规膜 SEM 照片。

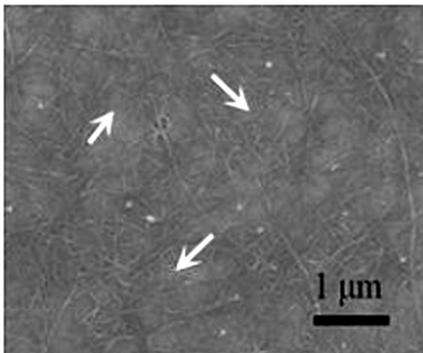
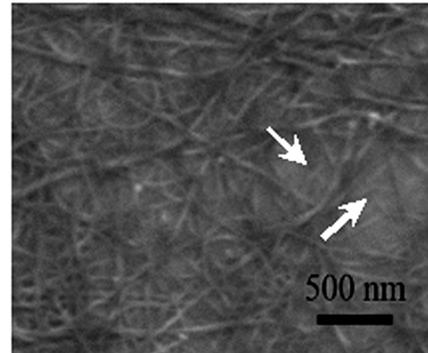


图 2 碳纳米管无规膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of CNT random films

箭头所指的为薄膜中的碳纳米管的分布方向,图 2 显示在薄膜中微米级长度的 MWCNT 无规排列,多层多根碳纳米管交叉叠积而形成三维网状多孔结



构,因此留有多处尺寸不同的空位,这种结构有利于聚合物树脂在复合过程中渗入到 MWCNT 薄膜的空隙中,提高树脂与 MWCNT 之间的界面强度和附着

力,从而提高其力学性能。

2.2 取向膜对力学性能的影响

分别将碳纳米管取向膜沿碳纤维/环氧树脂单向预浸料中碳纤维方向排布和垂直碳纤维方向排布,制备碳纳米管/碳纤维复合材料,研究 CNT 膜的方向对复合材料压缩强度和层剪强度的影响,由表 1 可见,CNT 膜平行于碳纤维时复合材料的压缩强度、90°弯曲强度和层剪强度均优于垂直方向。这可能是由于当 CNT 膜沿碳纤维方向取向时,能更多的吸收裂纹扩展方向的能量,从而达到提高复合材料力学性能的目的。分别在每层预浸料表面复合 1 层、2 层、3 层 CNT 膜,研究了 CNT 膜的层数对复合材料压缩强度和模量、层剪强度和冲击韧性的影响。由表 2 可见随着 CNT 膜层数的增加,复合材料的压缩强度、模量、层剪强度、冲击韧性均呈现先增加后降低的趋势,CNT 膜的层数为 1 层时复合材料的力学性能较优,层剪强度和冲击韧性分别提高了 10.3% 和 70.5%。

图 3 为 CNT 取向膜层间增韧复合材料的 SEM 照片。在复合材料的断口上可见一些较长的碳纳米管丝从复合材料中延伸出来,而不是从断口上直接断裂。当复合材料局部承受载荷发生断裂时,由于 MWCNTs 和环氧树脂之间的界面结合力和 MWCNTs 的力学性能会出现两种情况:当界面结合力很弱时,MWCNTs 会从树脂基体中拔出;相反当界面结合力较强时,会导致 MWCNTs 的完全断裂或者 MWCNTs 的外壁过早失效而使内管拔出。可见在所制备的 CNT 取向膜层间增韧复合材料中,碳纳米管与树脂之间的界面结合力较弱,使得当 MWCNTs 承受载荷时,直接从树脂基体中拔出。

表 1 CNT 取向膜方向对复合材料力学性能的影响

Tab.1 Influence of the direction of CNT oriented films on mechanical properties of composite

取向膜方向	0°压缩强度 /MPa	90°弯曲强度 /MPa	层剪强度 /MPa
无取向膜	1270	66.9	90
取向膜平行纤维方向	1450	101	99.3
取向膜垂直纤维方向	1410	92.8	95.5

表 2 CNT 取向膜层数对复合材料力学性能的影响

Tab.2 Influence of the layer number of CNT oriented films on mechanical properties of composite

取向膜层数	0°压缩强度 /MPa	0°压缩模量 /GPa	层剪强度 /MPa	0°冲击韧性 /J·cm ⁻²
无取向膜	1270	127	90	10.5
1 层	1400	140	99.3	17.9
2 层	1330	135	96.6	12.8
3 层	1200	123	88.9	11.7

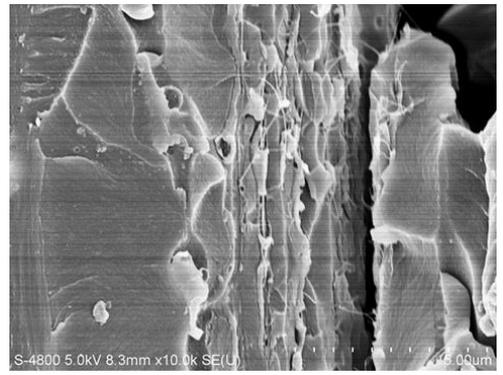


图 3 CNT 取向膜层间增韧复合材料 SEM 照片
Fig.3 SEM micrographs of composite interlayer toughened by CNT oriented films

2.3 无规膜对力学性能的影响

图 4 为碳纤维预浸料表面 CNT 无规薄膜的微观形貌。可以看到预浸料表面均匀分布着颗粒状物质,是溶剂挥发后碳管粘着在预浸料表面形成的,总体看碳管分布比较均匀。

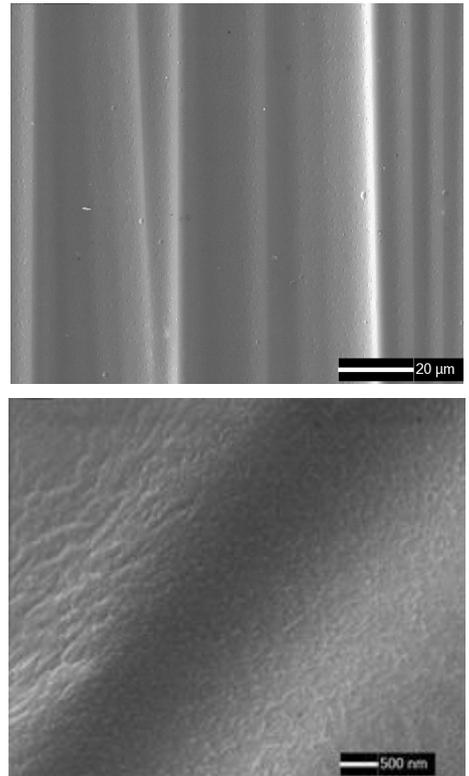


图 4 碳纤维预浸料表面 CNT 薄膜的微观形貌

Fig.4 Microstructures of CNT films on carbon fiber prepreg surface

改变碳纳米管增强层的面密度,对表面层组装 MWCNT 无规薄膜的碳纤维预浸料进行铺层固化,分别测试其复合材料的压缩强度和层剪强度。由表 3 可见,随着 CNT 无规膜的面密度增加,复合材料的压缩强度和层剪强度呈现出与 CNT 取向膜相似的规律,碳纳米管增强层的面密度相对较低时,复合材料的力学性能较好,当碳纳米管增强层的面密度为 3.8 mg/m²时,复合材料的层剪强度提高了 15.6%。

图 5 为 CNT 无规膜层间增韧复合材料的 SEM

照片。可见在复合材料的层间聚集了大量的无规取向的碳纳米管,说明这种 CNT 无规膜在复合材料层间保持了良好的结构完整性。破坏面中 CNT 无规膜与树脂基体的复合层出现明显的受力变形形貌,断面上可见许多碳纳米管断裂的断头,在 CNT 无规膜与环氧树脂的复合层,树脂与 CNT 共同承担载荷,CNT 显示明显的受力后从基体表面断裂的形貌,这说明 CNT 无规膜与环氧树脂的复合层在受到外界应力作用时,吸收了破坏能量,有效地阻碍了裂纹的扩展,起到了非常显著的改性作用,从而对复合材料的力学性能起到增强的作用。

表 3 CNT 无规膜面密度对复合材料力学性能的影响

Tab.3 Influence of planar density of CNT random film on mechanical properties of composite

CNT 无规膜面密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	0° 压缩强度/MPa	层剪强度/MPa
无无规膜	1270	90
0.0038	1450	104
0.75	1380	98.3
10	1050	92.6

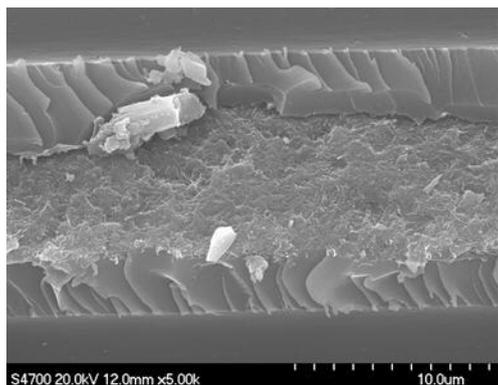


图 5 CNT 无规膜层间增韧复合材料 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of composite interlayer toughened by CNT random films

2.4 CNT 膜对层间断裂韧性的影响

采用 I 型层间断裂韧性(G_{IC})和 II 型层间断裂韧性(G_{IIC})分析了 CNT 膜对复合材料层间抗裂纹性能的影响。由表 4 可见,在相同添加量下,喷涂法的层板层间韧性明显高于拉膜法。从 CNT 的取向角度分析,喷涂法的 CNT 趋向于随机取向,而 CVD 法趋向于沿纤维轴向,即沿裂纹扩展方向取向,因此 CVD 法的 CNT 应有更好的抗裂纹性;从 CNT 与树脂和纤维的界面结合看,由于拉膜法工艺的限制,其未进行化学处理,表面惰性,其界面粘结强度较低,而喷涂法使用的 CNT 为氨基化 CNT,能在复合工艺中与纤维和树脂进行化学反应,得到结合力较强的界面。依据上述分析结合测试结果可知,CNT 与基体、纤维的界面结合力对层间断裂韧性的影响程度要大于 CNT 取向的影响,因此拉膜法的增强效果明显不如喷涂法。图 6、图 7 分别为 CNT 无规膜面密度对断裂韧性的影响和提高率。

表 4 CNT 膜的种类对层间断裂韧性的影响

Tab.4 Influence of the type of CNT film on interlaminar fracture toughness

碳管面密度 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	G_{IC} 初始值/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$		G_{IIC} 初始值/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	
	无规膜	取向膜	无规膜	取向膜
0.75	141	109	2140	1397
1.50	144	90	1812	1344
2.25	130	97	1911	1310

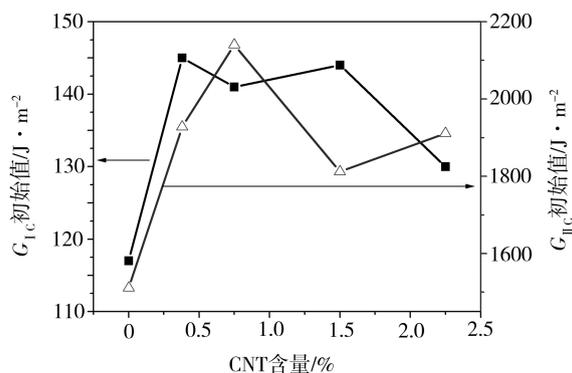


图 6 CNT 无规膜面密度对断裂韧性的影响

Fig.6 Influence of the planar density of CNT random film on fracture toughness

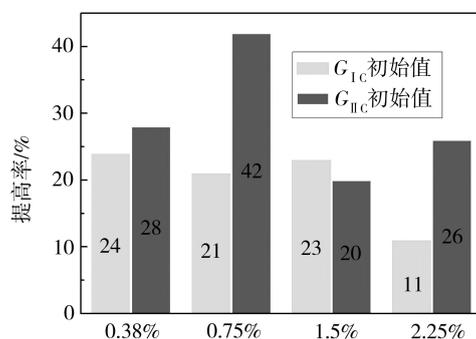


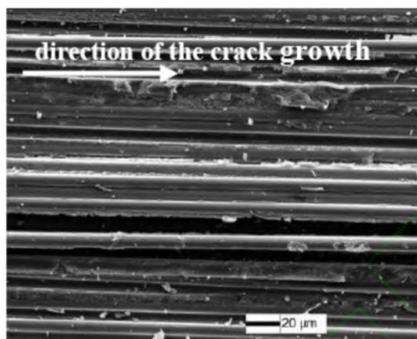
图 7 CNT 无规膜面密度对断裂韧性的提高率

Fig.7 Difference of the fracture toughness with different planar density of CNT random film

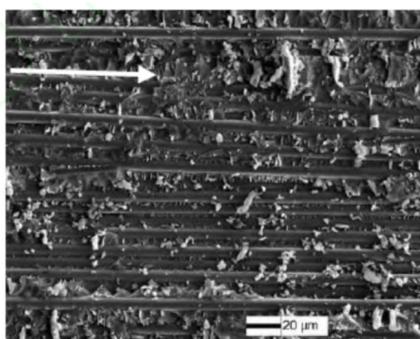
由图 6 可见,喷涂法复合的无规膜无论对 G_{IC} 还是 G_{IIC} ,初始值均随碳管的加入而提高,说明喷涂碳管对层板抗开裂性能有提高作用。如图 7,当 CNT 无规膜的面密度为 $0.38 \sim 1.50 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, G_{IC} 差异不大,提高率约为 20%,当 CNT 无规膜的面密度为 $0.75 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, G_{IIC} 最高,相比增强前提高了 42%,因此,CNT 无规膜的面密度为 $0.75 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, G_{IC} 和 G_{IIC} 最优,抵抗复合材料开裂性能最好,这也说明只有一部分喷涂的碳管对层间韧性起到积极作用。

图 8 和图 9 分别为 CNT 无规膜层间增韧前后碳纤维/环氧树脂层合板试样的 G_{IC} 和 G_{IIC} 断裂形貌对比图。通过对比发现,增韧前试样沿纤维表面形成光滑断面,破坏面裂纹扩展比较顺畅。而通过 CNT 无规膜进行层间增韧的层合板断裂表面粗糙,可以观察到大量树脂不规则分布,纤维表面粘结有部分树脂,这说明 CNT 在复合材料层间所形成的网络结构有

效地增强了纤维与树脂的结合作用,提高了层间富树脂区的性能,在裂纹扩展过程中增加了裂纹扩展的路径,有效地抑制了层间微裂纹的扩展,从而有效地提高了复合材料的层间韧性。



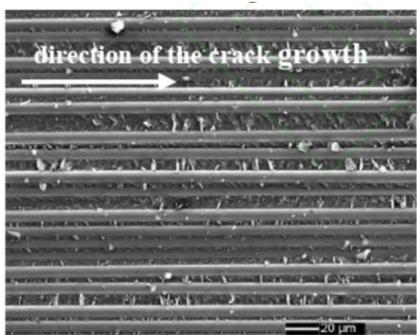
(a) 无 CNT 膜



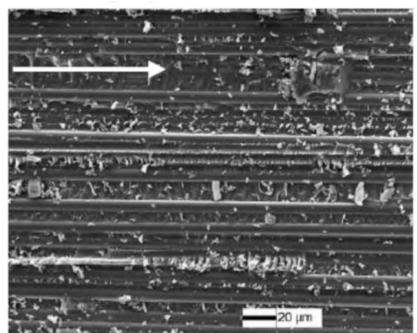
(b) CNT 无规膜

图 8 碳纤维/环氧树脂层合板 G_{IC} 断裂形貌

Fig.8 G_{IC} fractured features of carbon fiber/epoxy laminates



(a) 无 CNT 膜



(b) CNT 无规膜

图 9 碳纤维/环氧树脂层合板 G_{IC} 断裂形貌

Fig.9 G_{IC} fractured features of carbon fiber/epoxy laminates

3 结论

(1) CNT 膜平行于碳纤维时复合材料的压缩强度、90°弯曲强度和层剪强度均优于垂直方向。

(2) 随着 CNT 取向膜层数的增加,复合材料的压缩强度、模量、层剪强度、冲击韧性均呈现先增加后降低的趋势,CNT 膜的层数为 1 层时复合材料的力学性能较优,层剪强度和冲击韧性分别提高了 10.3% 和 70.5%。

(3) 随着 CNT 无规膜的面密度增加,复合材料的压缩强度和层剪强度呈现出与 CNT 取向膜相似的规律,面密度相对较低时,复合材料的力学性能较好,当碳纳米管增强层的面密度为 3.8 mg/m² 时,复合材料的层剪强度提高了 15.6%。

(4) 相同面密度下,喷涂法的层板层间断裂韧性明显高于 CVD 拉膜法,说明 CNT 与基体、纤维的界面结合力对层间断裂韧性的影响程度要大于 CNT 取向的影响。

(5) CNT 无规膜的面密度为 0.75 g/m² 时, G_{IC} 和 G_{IIC} 最优, G_{IC} 和 G_{IIC} 相比增强前分别提高了 21% 和 42%。

参考文献

- [1] 董慧民,益小苏,安学锋.纤维增强热固性聚合物基复合材料层间增韧研究进展[J].复合材料学报,2014(4):273-285
- [2] 矫桂琼,杨宝宁.层间增韧复合材料研究[J].宇航材料工艺,2001,31(4):36-39
- [3] 宋涛,宁荣昌.热塑/热固共混树脂胶膜对复合材料抗冲击损伤性能影响[J].玻璃钢/复合材料,1998(3):10-13
- [4] 高峰,矫桂琼,高艳秋.层间颗粒增韧 HT3/QY8911 的损伤阻抗和损伤容限[J].复合材料学报,2006(2):167-172
- [5] 高峰,矫桂琼,宁荣昌.层间颗粒增韧复合材料层压板的损伤阻抗特性[J].复合材料学报.2005(4):116-120
- [6] 矫桂琼,高峰,龙国荣.层间增韧复合材料在静压痕力下的损伤阻抗和渐进损伤分析[J].机械强度,2007,29(3):399-403
- [7] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites; a review[J]. Compos. Sci. Technol., 2001, 61: 1899-1912
- [8] 刘刚,胡晓兰,张朋.碳纳米管膜层间改性碳纤维/环氧树脂复合材料[J].高分子学报,2013(10):1334-1340
- [9] Masahiro Arai, Jun-Ichi Hirokawa, Yota Hanamura. Characteristic of mode I fatigue crack propagation of CFRP laminates toughened with CNF interlayer[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 65: 26-33
- [10] Masahiro Arai, Yukihiro Noro, Koh-Ichi Sugimoto, et al. Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer[J]. Composites Science and Technology, 2008,68(2):516-525

(编辑 李洪泉)