

碳纳米管改性对碳/环氧复合材料层间性能的影响

梁馨 方洲 罗丽娟 程雷 吴阳

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 研究了在碳纤维织物上生长碳纳米管的改性对环氧树脂基复合材料层间性能的影响,对比了有无碳纳米管的碳纤维复合材料的层间剪切和弯曲性能,并采用碳纤维表面结合碳纳米管膜的方法研究了碳纳米管对碳/环氧复合材料层间性能的影响。结果表明,由于生长的碳纳米管长度过长($>10\ \mu\text{m}$)、末端无序排列为笼状,树脂无法进入碳纳米管内部,碳纳米管无法发挥增强作用,同时由于碳纳米管过长,复合材料内部缺陷增多,使得四种生长碳纳米管的碳纤维复合材料层间性能均有下降;而碳纳米管膜与碳纤维和树脂基体结合较好,使得复合材料层间剪切强度提高12%。

关键词 碳纳米管,复合材料,力学性能,树脂

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.014

Effect of Carbon Nanotubes Modification on Interlaminar Properties of C/E Composite

LIANG Xin FANG Zhou LUO Lijuan CHENG Lei WU Yang

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

Abstract The effects of interlaminar properties of composite with resin and carbon fiber woven modified with carbon nanotubes grown on carbon fiber are investigated. The interlaminar shear strength and flexural strength of carbon-epoxy composite with four kinds of carbon nanotubes grown and without carbon nanotubes are compared. The effects of interlaminar properties of carbon nanotubes on carbon-epoxy composite with the method of the carbon nanotubes film combined with carbon fiber are also studied. It is showed that the interlaminar properties of carbon-epoxy composite with four kinds of carbon nanotubes grown is worse than that without carbon nanotubes because the inner defects increase for overlong carbon nanotubes and the resin can not immerse in the carbon nanotubes because carbon nanotubes are overlong ($>10\ \mu\text{m}$) and form “cage” due to arranging disorderly on the end leading to carbon nanotubes playing no reinforcing effect. The carbon nanotubes film, however well combined with carbon fiber and resin, leading to the interlaminar shear properties improving 12%.

Key words Carbon nanotubes, Composite, Mechanical property, Resin

0 引言

碳纳米管(CNTs)是一种新型功能材料和结构材料^[1-2],具有特殊的导电性、力学性能、韧性和比表面积,可广泛用于各技术领域。当复合材料的碳纤维及树脂种类确定后,提高其力学性能的方法较为有限,而通过碳纳米管作为结构复合材料增强体来增强复合材料力学性能则是较好的途径。

国内外学者对碳纳米管与树脂基体的界面性能进行了研究^[3-4],还有学者对碳纳米管复合材料的力

学性能进行研究,如 Ajayna 等^[5]将纯化后的碳纳米管加入环氧树脂基体中,碳纳米管在基体中平行分布,取向很好,其强度增加;Andrews 等^[6]在石油沥青中掺入5wt%的碳纳米管,拉伸强度提高了90%,弹性模量提高了150%,导电率提高了340%;但 Lua 等^[7-8]研究表明,如果制备工艺不当,碳纳米管及其团聚体就成了基体中的孔洞或裂纹,会引起局部应力集中,此时,碳纳米管不仅没有增强作用,反而会削弱基体的性能。

收稿日期:2016-04-27

作者简介:梁馨,1979年出生,博士,高级工程师,主要从事树脂基功能及结构复合材料的研究工作。E-mail:13810171997@139.com

有关碳纳米管对树脂基体的增强作用研究较多,而有关碳纳米管改性碳纤维对复合材料力学性能的影响报道较少,本文着重阐述了碳纳米管改性碳纤维对复合材料层间性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

环氧树脂 Ag80,上海树脂厂;
T300-1k 碳纤维织物,日本东丽公司;
T300-3k 碳纤维,国产;
碳纳米管,天奈公司。

1.2 制样方法

在碳纤维织物上生长四种不同类型的碳纳米管(生长条件不同),形成四种不同的碳纳米管改性碳纤维织物(编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]),然后采用湿法技术将碳纤维织物浸渍在环氧树脂中,进行预浸料的制备,经过晾置后再进行铺层、固化,固化温度 170℃ 左右,同时制备无碳纳米管生长的碳纤维织物(编号为 0)的复合材料,用于对比。

在热熔法单向碳纤维预浸料上结合碳纳米管薄膜,经过处理后,按照单向板的铺层方式进行铺层,然后进行固化,固化温度 170℃ 左右,同时制备无碳纳米管薄膜的复合材料,用于对比。

1.3 测试方法

采用 GB/T3356—2014 和 DqES279—1997 测试复合材料的弯曲性能和层剪性能,采用扫描电子显微镜(SEM)观察试样断口处碳纤维上碳纳米管的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 生长碳纳米管对复合材料力学性能的影响

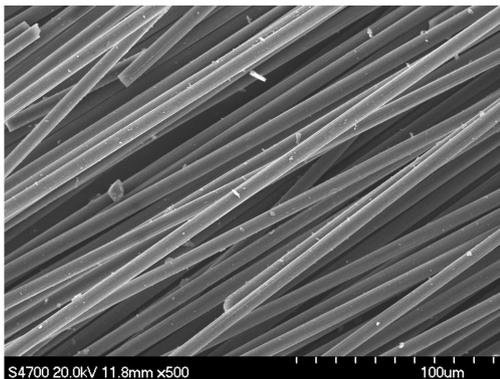
固化后的四种碳纳米管增强复合材料和无碳纳米管增强复合材料的层间强度和弯曲强度如表 1 所示,可以看出生长了碳纳米管的碳纤维织物复合材料的层间强度和弯曲强度均比无碳纳米管生长的碳纤维织物复合材料性能大幅下降。图 1 为有无碳纳米管生长的碳纤维的微观形貌,可以看出,未生长碳纳

米管的碳纤维织物(如 1[#])表面较为光滑,而生长了碳纳米管的碳纤维织物表面则较为粗糙,同时可见大小不一、不均匀的团聚颗粒分布在碳纤维的不同位置,如图 1(b) 所示。图 2 为生长的四种碳纳米管的微观形貌,生长的四种碳纳米管整体形貌较为接近,如图 2(a) 所示,其首端(碳纳米管生长的初始端)呈现有序排列,末端则无序散乱,碳纳米管长径比较大,碳纳米管长度基本大于 10 μm;图 2(b) 为碳纳米管的首端,可见碳纳米管有序生长程度较高,碳纳米管的直径也较为均匀,图 2(c)~(f) 分别为四种碳纳米管的末端(碳纳米管生长的尾端)微观形貌,末端呈现无序生长,且形貌不定,卷曲严重,碳纳米管的直径也有较大差异,在碳纳米管缠绕的空隙间未见有树脂基体的浸润。在复合材料受力过程中,除了纤维本身受力外,树脂基体也承受一定的力,并起到传递力的作用。由于碳纳米管空隙间并未有树脂基体,并且碳纳米管末端严重弯曲缠绕,没有将层间树脂基体所受到的力传递给碳纳米管从而发挥碳纳米管的增强作用,并且由于层间团聚了大量较大尺寸的碳纳米管,反而形成了薄弱区域,使得有碳纳米管增强的复合材料性能下降。国外学者在相关研究中也得到了类似结论,如 Penumadu 等^[9]在用碳纳米管增强环氧树脂基体时,发现材料的拉伸断裂强度、弹性模量和硬度的提高都不明显,分析认为是由于碳纳米管束的弯曲造成的。

表 1 有无碳纳米管生长的复合材料层间性能

Tab.1 Mechanical properties of composites with and without CNTs

样品	层剪强度 /MPa	90°弯曲强度/MPa	样品	层剪强度 /MPa	90°弯曲强度/MPa
0	72.9	854	3 [#]	38	518
1 [#]	37.7	306	4 [#]	38.7	473
2 [#]	41.5	399			



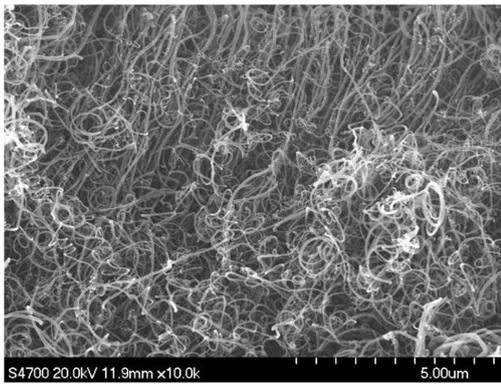
(a) 无碳纳米管



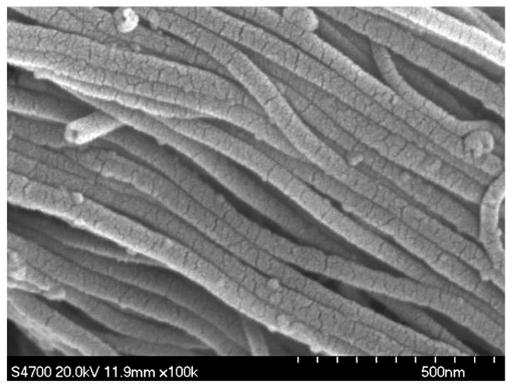
(b) 有碳纳米管(碳纤维织物 1[#])

图 1 有无碳纳米管碳纤维织物微观形貌

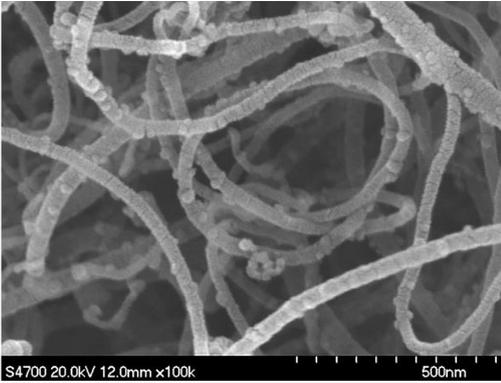
Fig.1 Micrographs of carbon fiber woven with and without CNTs



(a) 碳纳米管形貌



(b) 碳纳米管首端



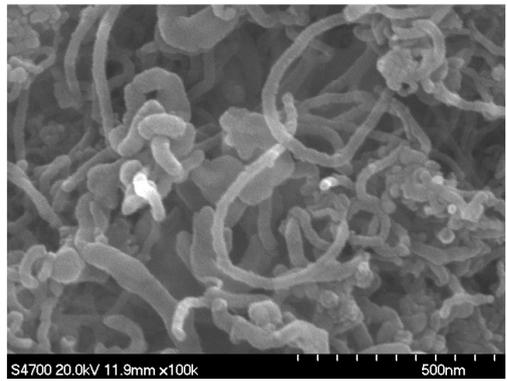
(c) 1#碳纳米管末端



(d) 2#碳纳米管末端



(e) 3#碳纳米管末端



(f) 4#碳纳米管末端

图2 碳纤维织物上生长碳纳米管的微观形貌

Fig.2 Micrographs of the end of growing CNTs in the carbon fiber woven

树脂未能浸入碳纳米管的原因有几种:(1)由于生长的碳纳米管过长,末端的无序排列形成了一定的笼状,而所选择的环氧树脂流动性较差,致使树脂很难通过很小的孔隙进入笼状内部;(2)复合材料的成型虽在真空加压的状态下进行,但复合材料内部仍然存在一定的孔隙,对于碳纳米管内部孔隙气体无法依靠抽真空将气体完全排出,而树脂在固化压力下流动,当树脂流入笼状,笼状内部空气受到压缩而产生的压力增大至与树脂流动压力平衡时,树脂无法再进入笼状内部,原理示意图如图3所示;(3)生长的碳纳米管表面未进行相关处理,影响到树脂对碳纳米管的浸润性,从而影响树脂浸入碳纳米管内部。

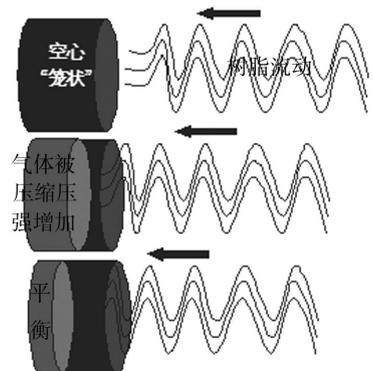


图3 树脂未能浸入碳纳米管内部原理示意图

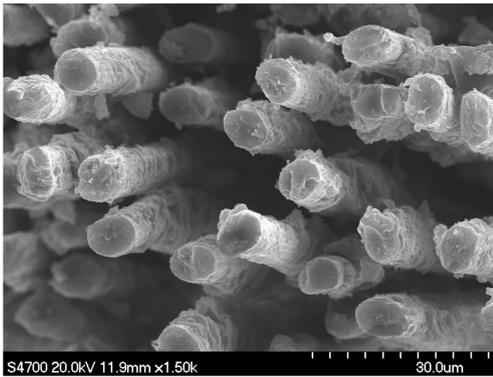
Fig.3 Scheme of mechanism of CNTs inner without resin
虽然在本文中,在碳纤维表面生长碳纳米管并未
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第4期

提高复合材料力学性能,但因为碳纳米管生长在碳纤维表面,其结合力是化学键或者较强的范德华力,因此具有较好的增强潜力,可为碳纳米管改性碳纤维复合材料力学性能提供新的思路。根据现有的工作基础,可在如下方面进行改进:(1)控制碳纳米管生长的长度;(2)控制碳纳米管生长的均匀性和一致性;(3)碳纳米管表面处理以使得其与树脂相匹配;(4)提高复合材料成型压力促进树脂流动。

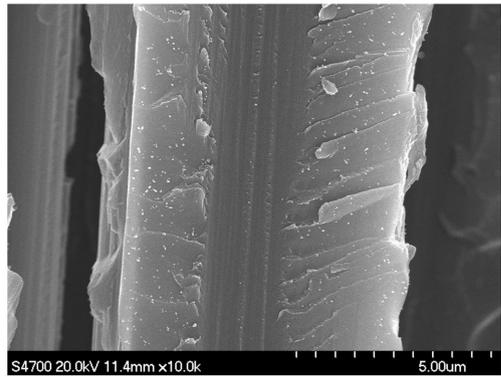
2.2 碳纳米管薄膜对复合材料力学性能的影响

图4为热熔法碳纤维表面结合碳纳米管膜的微观形貌,由图4(a)可见碳纤维表面包裹了较多树脂,这是由于碳纤维预浸料制作中先将碳纤维与树脂基

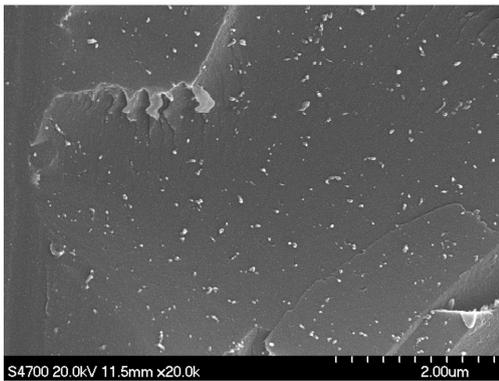
体结合制成;图4(b)可见碳纤维表面的树脂基体上覆有碳纳米管;图4(c)可见碳纳米管较为均匀地分布埋入到碳纤维表面的树脂基体中,碳纳米管的长度在100 nm左右;图4(d)可见树脂的不同区域分布有碳纳米管拔出痕迹(标记处所示)。有无碳纳米管膜的碳纤维复合材料的力学性能见表2,结合碳纳米管膜的复合材料层剪强度提高了12%,90°弯曲强度基本保持不变,可见,碳纳米管的长度变小后,树脂基体浸入碳纳米管,对于提高复合材料的层间强度有一定效果。这也说明在复合材料破坏过程中,碳纳米管起到微观的界面增强作用,碳纳米管从树脂中的拔出提高了复合材料层剪强度。



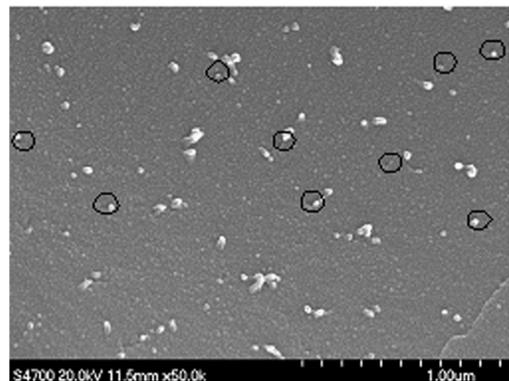
(a) 复合材料断面碳纤维形貌



(b) 碳纤维表面的碳纳米管



(c) 碳纳米管的分布



(d) 碳纳米管的拔出

图4 碳纤维表面结合碳纳米管膜的微观形貌

Fig.4 Micrographs of the CNTs film on the carbon fiber

表2 有无碳纳米管膜的碳纤维复合材料层间性能

Tab.2 Mechanical properties of carbon fiber composite with and without CNTs film

样品	层剪强度/MPa	90°弯曲强度/MPa
无碳纳米管膜	94.5	88
有碳纳米管膜	106	85.8

3 结论

(1)生长的碳纳米管长度较长($>10 \mu\text{m}$),首端有序排列、末端无序排列,形成笼状结构,碳纳米管内宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第4期

部未见树脂浸入。

(2)对于碳纤维表面生长碳纳米管来改性复合材料力学性能,过长的碳纳米管末端无序排列、严重缠绕,致使树脂无法浸入碳纳米管内部,同时碳纳米管过长使得复合材料内部缺陷增多,致使四种生长碳纳米管的碳纤维复合材料力学性能均有下降。

(3)采用长度较小的碳纳米管膜改性碳纤维,其层剪强度提高了12%,90°弯曲强度基本保持不变,说明碳纳米管长度较小时可提高复合材料层间性能。

(下转第76页)