

碳纳米管及碳纤维增强环氧树脂复合材料研究进展

邱 军, 陈典兵

(同济大学材料科学与工程学院, 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要:碳纳米管与碳纤维具有优异的力学、电学等性能, 广泛用做复合材料增强体, 但目前碳纳米管/碳纤维/环氧树脂复合材料的研究具有一定的局限性, 只考虑了两相材料间的作用, 即仅对单一相进行处理而忽略了另一相的改性。本文从碳纳米管/碳纤维协同增强环氧树脂基体复合材料的思路入手, 结合自己的研究成果, 综述了国内外相关研究进展。从研究结果可以看出, 将三相材料之间完全有效地联系起来, 发挥三者间的协同效应, 复合材料的性能可以发生质的飞跃。

关键词:碳纳米管; 碳纤维; 环氧树脂; 三相复合材料

引言

日本科学家 Iijima^[1]在 1991 年首次发现碳纳米管(CNTs)。碳纳米管具有优异的力学、电性能和热性能, 抗拉强度达到 200GPa, 弹性模量可达 1TPa, 并且具有低密度、高长径比等结构特点, 因此成为聚合物复合材料的理想增强材料。碳纤维(CF)具有十分优异的力学性能, 同时耐高温、耐腐蚀、耐摩擦、抗疲劳、低热膨胀系数、导电导性、电磁屏蔽性优良等。碳纤维复合材料同样具有其它复合材料无法比拟的优良性能, 广泛应用于航空航天、汽车、电子电气等领域^[2]。环氧树脂(EP)是一种高性能复合材料基体, 具有优良的机械性能、绝缘性能、耐腐蚀性能、黏接性能和低收缩性能。当前以环氧树脂为基体的高性能复合材料应用广泛, 碳纳米管/环氧树脂复合材料和碳纤维/环氧树脂复合材料凸显了优异的力学和综合性能, 那么如何再进一步提高这两类复合材料的性能呢? 本文在简要综述碳纳米管和碳纤维对环氧树脂复合材料性能改善的前提下, 进一步综述了碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料的研究进展, 并对其可能的发展进行了预测。

1 碳纳米管增强环氧树脂复合材料的研究

碳纳米管在理论上是复合材料理想的增强材料, 其超强的力学性能和热稳定性可极大地改善聚合物基复合材料的强度和韧性。近年来, 碳纳米管/聚合物复合材料的研究已成为碳纳米管应用研究的一个新热点。

从 CNTs 对环氧树脂复合材料强度方面的影响来看, CNTs 高长径比导致容易团聚成束而在复合材料中分散不均匀, 并且其管壁之间只有范德华力作用, 相邻管壁之间很容易产生滑移而影响载荷传递性。通过表面功能化使 CNTs 与聚合物基体之间形成化学键, 可以有效地改进 CNTs 与聚合物基体间的界面粘结与应力传递, 从而改善复合材料的力学性能。Zhu 等^[5]研究了单壁碳纳米管(SWNTs)表面接枝有机化合物正己胺对 EP 基复合材料性能的影响, 研究表明, 当 CNTs 质量分数为 4% 时, 材料的拉伸弹性模量从纯 EP 的 2.02GPa 提高到 3.40 GPa, 拉伸强度也从原来的 83.23MPa 提高到 102.53MPa。Zhu 等^[5]通过先酸化后氟化的方法对 SWNTs 进行处理, 结果表明, 处理后的 SWNTs 可以极好地分散于环氧树脂中, 并可以与环氧树脂反应, 基体的机械性能提高 30%, 拉伸性能提高 18%。

收稿: 2011-04-25; 修回: 2011-07-18;

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2009AA03Z528);

作者简介: 邱军, 男, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为高性能聚合物基复合材料; E-mail: qiu jun@tongji.edu.cn.

Lau 等^[15]研究发现随着碳纳米管含量的增加,碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸强度会提高。这主要是由于高比表面积的碳纳米管在基体中形成网状结构。但这种网状结构并不能提高复合材料的弯曲强度,弯曲强度主要取决于碳纳米管和基体间的界面结合力。另外,使用不同溶剂分散碳纳米管也会对复合材料的硬度产生影响。Li 等^[4]研究了 EP/双壁碳纳米管(DWNTs)复合材料的拉伸性能,发现其拉伸强度与拉伸弹性模量分别比纯 EP 提高 25% 和 75%。当 CNTs 均匀分散在 EP 基复合材料中时,发现其拉伸强度与拉伸弹性模量可分别高达 1.5 GPa 和 2.8 GPa。拉曼光谱表明应力能够有效地从基体传递到 CNTs,这说明 EP/CNTs 有很好的粘结界面,从而改善了复合材料的力学性能。Chen 等^[14]将硝酸酸化接枝 EP 的 CNTs 与 EP 复合制备了纳米复合材料,研究发现纳米复合材料的弹性模量没有降低,而弯曲强度比纯 EP 明显提高。Schadler^[7]等对碳纳米管/环氧树脂复合材料的抗拉和抗压性能进行了研究。测试显示,复合材料的压缩弹性模量高于拉伸弹性模量,并发现在拉伸作用时只有碳纳米管的外层表面传递载荷,而压缩时碳纳米管内外各层都起作用。Allaoui 等^[18]研究了多壁碳纳米管(MWNTs)/环氧树脂复合材料的力学和电学性能,发现加入 1 wt% 的碳纳米管可以使复合材料的杨氏模量和屈服强度提高一倍,4 wt% 的碳纳米管含量时为纯环氧树脂的四倍。Moniruzzaman 等^[16]先将 SWNTs 和环氧树脂的混合物进行热处理,然后高速搅拌,再加入固化剂固化,得到的复合材料在碳管含量为 0.05 wt% 时弯曲模量提高了 17%,弯曲强度提高了 10%。袁观明等^[19]用浇铸成型法制备了 EP/CNTs 复合材料,研究了其力学性能。结果表明,加入质量分数为 3% 的 CNTs 时,复合材料的综合性能较好,拉伸强度、拉伸弹性模量及断裂伸长率较纯树脂分别提高了 95%、65%、175%,CNTs 对 EP 具有明显增强、增韧作用。用 SEM 观察 EP/CNTs 复合材料的拉伸断面,发现纯 EP 发生典型脆性断裂,断口平滑,裂纹呈直线形且有序均匀。添加 CNTs 后其断口呈粗糙的碎云状形貌,且断口随着 CNTs 含量的增加而呈现许多高低不平的空洞状形貌,裂纹不再有序。其原因可能是 CNTs 的加入起到了承载外力且消耗断裂能量并阻止基体裂纹进一步扩展的作用,造成裂纹呈无序状分布。并且由于 CNTs 呈纳米级状态,比表面积很大,导致与基体的界面连接更充分、更牢固,相互作用较强,从而使拉伸时作用于 EP 的负载通过界面转移到了 CNTs 上,最终使 EP/CNTs 复合体系的力学性能得到大幅度提高。

在环氧树脂复合材料韧性方面,碳纳米管的加入对环氧树脂断裂性能有很大的提高。Bright 等^[8]用乙醇分散的 CNTs 所制备的复合材料,其拉伸弹性模量、断裂应力和应变分别比没有用乙醇分散的提高 27%、44% 和 18%。这种性能的提高可以归因于乙醇分散的 CNTs 在 EP 基体中的分散性得到改善的缘故。Zheng 等^[13]采用二乙烯三胺对 CNTs 进行非共价键改性,制备了 EP/CNTs 纳米复合材料。力学性能测试表明,当 CNTs 质量分数为 0.6% 时,EP/CNTs 复合材料的冲击强度提高 100%,弯曲强度提高 100%,弯曲弹性模量提高 58%。林明^[20]等采用溶液共混法制备了硝酸氧化 MWNTs/EP 基复合材料和乙二胺酰胺化 MWNTs/EP 基复合材料,考察了 MWNTs 含量对复合材料力学性能的影响。实验结果显示,“氧化 MWNTs”与“酰胺化 MWNTs”的加入均能起到增韧 EP 基体的作用,使材料的冲击强度和弯曲强度提高,其中以“酰胺化 MWNTs”改性效果较佳,在其添加量为 1.5 wt% 时,冲击强度提高了 92%,弯曲强度提高了 182%。“氧化 MWNTs”无法起到增强 EP 基体的作用,它的加入使复合材料的拉伸强度有所下降;“酰胺化 MWNTs”因为表面接枝上了活性官能团,能够起到增强基体的作用,在其含量为 1.5 wt% 时,拉伸强度达到最大,与纯 EP 相比提高了 51.1%,SEM 结果显示“酰胺化 MWNTs”能够均匀地分散于 EP 基体中。Tiano 等^[9]将表面沉积聚甲基丙烯酸甲酯的碳纳米管与环氧树脂复合,发现添加 1 wt% 的碳纳米管可使得环氧树脂的断裂强度提高 11%,静态模量提高 21%。碳纳米管的加入对环氧树脂弹性行为也有很大的影响,Gong^[10]等利用表面活性剂促进碳纳米管在环氧树脂中的扩散,并改变它在环氧树脂中的界面能,进一步提高了碳纳米管/环氧树脂复合材料的弹性模量。Breton 等^[11]对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的机械性能进行研究,实验表明,在室温条件下,通过次氯酸钠化学交联使多壁碳纳米管表面处理接枝含氧基团,可提高其在环氧基体中的分散性,并且可增强两者之间的界面粘结作用,因此,多壁碳纳米管可以极好地提高聚合物的弹性行为。但是作者实验当中复合材料脆性反而提高,这可能是由于多壁碳纳米管在基体内部各向同性的结果,避免这种行为的方法是往环氧基体中

引入排列整齐的碳纳米管,通过茂金属催化剂催化的方法可以得到排列整齐的碳纳米管。Wang等^[12]采用重氮化方法将环氧树脂的固化剂接枝到SWNTs表面,尽管接枝率只有0.02%,但加入0.5%的功能化SWNTs就可使复合材料的弹性模量提高24.6%,而没有功能化的SWNTs则只能提高3.2%。

通过这些研究,发现适当添加碳纳米管可提高基体的力学性能,特别是强度和韧性的提高,但受限于碳纳米管的表面改性、分散效果以及碳纳米管的类型和分散方法等,碳纳米管超过一定含量后,复合材料的整体性能反而下降。碳纳米管聚合物基复合材料并没有显示出比碳纤维聚合物基复合材料更高的力学性能,未能使聚合物复合材料性能发生巨变。

2 碳纤维/环氧树脂复合材料的研究

碳纤维增强聚合物是一类高性能复合材料,具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变等一系列优异性能,在国民经济各个领域有着广泛应用。但是由于碳纤维表面平滑、活性官能团少、表面能低,呈现表面化学惰性,与树脂基体浸润性差,使得复合材料界面粘合力较弱,严重地影响了复合材料整体优异性能的发挥。因此,通过对碳纤维表面进行处理,改善碳纤维与树脂基体间的粘结性能是复合材料界面设计中的一个重要步骤。对碳纤维进行表面处理的目的是清除表面杂质,提高纤维表面的粗糙度,增加表面积,并在碳纤维表面引入极性 or 反应性官能团,从而改善碳纤维与树脂基体间的界面粘结性能^[21~25]。

对碳纤维进行适当处理可明显提高环氧树脂复合材料的层间剪切强度,国内外在此方面做了很多研究。胡培贤等^[26]利用二乙烯三胺溶液作为涂层液,涂覆在碳纤维表面,发现碳纤维经过氨化处理之后其表面形成了以酰胺类形式存在氨基官能团且,表面微小凸起减少,与环氧树脂和水的接触角分别降低了22%和32%;热处理可使复合材料的层间剪切强度提高6.65%;而氨化处理可使复合材料的层间剪切强度提高24%,实验表明氨基化处理不会影响碳纤维强度。冀克俭^[27]等利用射线光电子能谱研究了碳纤维经臭氧氧化处理后表面相素组成及表面官能团的变化,发现表面处理主要增加了碳纤维表面上的羟基或醚基官能团。结果表明,碳纤维经氧化处理后明显改善碳纤维与环氧树脂间的界面粘结,其复合材料的层间剪切强度明显提高。碳纤维经表面处理明显改善了碳纤维与环氧树脂基体间的界面粘结了使其层间剪切强度大约提高了35%。Varelidis等^[28]在碳纤维表面附着一层尼龙66,使得碳纤维/环氧树脂复合材料的ILSS由原来的37.6MPa提高到47.8MPa。黄玉东等^[29]将碳纤维在空气或环氧溶液用 γ 射线辐照,实验结果表明碳纤维增强复合材料的ILSS增加了37%,碳纤维表面碳、氧相素含量及含氧官能团含量均发生变化,环氧树脂与碳纤维表面发生了化学键合,从而提高界面结合力,使CFRP界面粘合性能增强而碳纤维拉伸强度并未受较大影响。

对碳纤维进行适当的处理也对环氧树脂冲击强度有一定的影响。Rhee^[30]在碳纤维表面接枝了结构相似但与基体存在不同相互作用的聚合物涂层,实验表明能够与基体产生化学键作用的涂层CF/环氧复合材料的冲击强度提高了30%,而界面无化学键合的复合材料仅略微提高了冲击强度。利用 γ 射线对碳纤维进行表面接枝以及纤维内部微纤交联反应,从而提高纤维本体强度及其润湿性的方法,是近年来一种较新型的改性技术。这种方法不需要催化剂或者引发剂,可在常温下进行,是很有发展前途的一种改性技术。国内的王玉果等^[31]对碳纤维在400℃空气氧化处理1h和450℃空气氧化处理1h后制成的三维编织碳纤维/环氧复合材料进行研究,发现其力学性能除冲击强度外均随处理温度的升高而增加,CFRP的整体力学性能得到了明显的改善。

以上研究结果表明,通过对碳纤维表面进行必要的改性,清除表面杂质,提高纤维表面的粗糙度,增加表面积并在碳纤维表面引入极性 or 反应性官能团,从而改善碳纤维与环氧树脂基体间的界面粘结性能,制备CF/EP复合材料,可以很大地提高EP树脂的力学性能,特别是复合材料层间和界面的剪切强度都较纯EP树脂有几倍的增强,但受限于表面处理会对CF造成不同程度的损伤,造成复合材料抗冲击性能明显下降,复合材料层间剪切强度和韧性提高幅度有限。而EP固化后质地脆硬,抗冲击性能和耐热性差。而碳纳米管的出现可能会解决这些问题,这在碳纳米管/环氧树脂两相复合材料的研究中已

有所表现。基于以上各个因素的考虑,目前国内外研究学者在以上两种复合材料的基础上提出了三相复合体系,即碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料体系。

3 碳纳米管/碳纤维/环氧树脂复合材料的研究

相对于两相材料来说,碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料体系,利用彼此的相互作用和协同作用,解决了单一增强相对复合材料性能提升的各种弊端,使得复合材料的性能发生质的飞跃。对于碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料,目前大部分的研究主要有两类,一类是把碳纳米管作为改性剂改性环氧树脂基体后,再用碳纤维增强制备复合材料;还有一类是把碳纳米管碳纤维混杂制备出多尺度增强体,再用此多尺度增强体增强环氧树脂制备复合材料。

近年来,将碳纳米管作为改性剂,用于环氧树脂复合材料的制备中。碳纳米管改性的复合材料可明显延迟形成 EP 基体交联固化而在内部产生的微裂纹。研究表明^[32],碳纳米管的分散导致了复合材料断裂韧性提高和残余热应变的降低,这是导致基体裂纹延迟形成的原因。碳纳米管的分散导致了 CF/EP 复合材料刚度和强度的增加。与未改性的复合材料的断裂韧性相比,碳纳米管改性的复合材料断裂韧性增加。此外,采用 SEM 分析断裂表面的结果显示,碳纳米管对 CF/EP 复合材料中的微裂纹有锚定效果。因此,碳纳米管改性的复合材料可改善基体的抗裂纹性能和提高复合材料的断裂韧性。目前大多数关于纳米材料的改性都集中在两相纳米复合材料体系(如碳纳米管改性的 EP),将纳米填料引入到 CF/EP 中,形成三相复合材料体系,如图 1 所示。

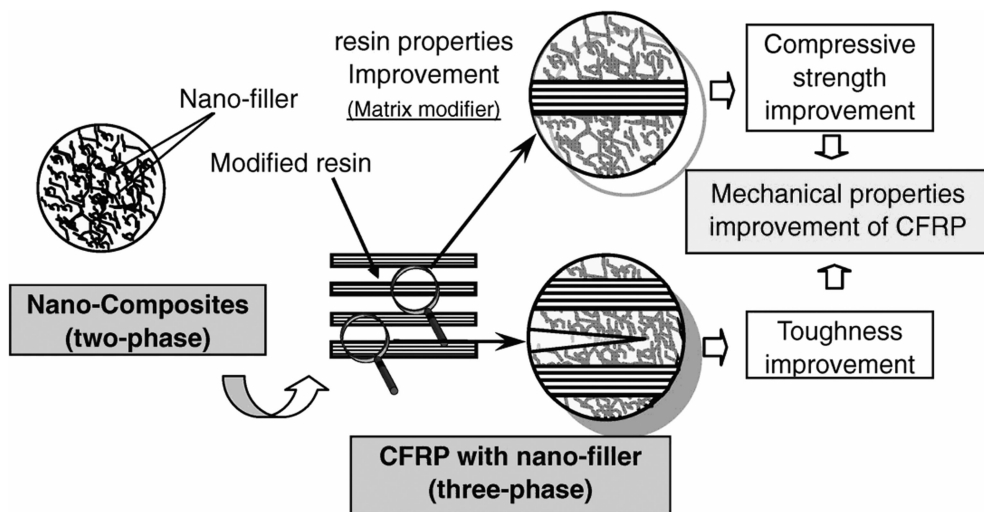


图 1 纳米填料改性 CF/EP 复合材料的示意图

Figure 1 Schematic diagram of modification of carbon fiber/epoxy resin composite

Iwahori^[33]研究小组制备了碳纳米管改性 CF/EP 复合材料结构,他们研究这种结构的机械性能时发现这种三相体系在刚性和强度方面相对于两相体系都有提高。Tomohiro^[34]研究了碳纳米管的加入对三相体系基体裂纹的影响,碳纳米管的加入明显延迟了基体的断裂,复合材料的断裂韧性提高了 40%,降低了耐热应变,从而造成基体结构裂纹变形的延迟。Cho^[35]把碳纳米管改性环氧树脂,提高了由基体控制的性质,如复合材料的玻璃化转变温度提高了 39%,抗压缩力以及层间剪切强度分别提高 39%和 15%。Zhou^[36]采用碳纳米管改性环氧树脂的办法,制备了碳纤维增强含有碳纳米管的环氧树脂,结果表明含有 0.3%重量分数的碳纳米管使得三相体系的抗弯曲强度、 T_g 、热变形温度等得到提高。

作者研究小组以环氧树脂(E-51)为基体,与经己二胺修饰的碳纳米管(MWNTs)复合,制备了胺基化碳纳米管/碳纤维/环氧树脂(MWNTs/CF/EP)复合材料。研究表明,己二胺可以有效地修饰多壁碳纳米管表面,己二胺修饰后的碳纳米管在乙醇有机溶剂中分散性提高。实验结果表明,与未修饰 MWNTs 相比,胺基化 MWNTs 的加入能明显地改善复合材料的力学性能。随碳纳米管用量增加,制备

的 MWNTs/CF/EP 复合材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲模量有明显提高,且全部保持先增长后减小的趋势。当 MWNTs 的添加量为 1wt% 时,MWNTs/CF/EP 复合材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲模量与 CF/EP 复合材料相比,分别提高了 34%、16% 和 53%;通过扫描电镜分析了己二胺修饰的 MWNTs 对复合材料的增韧机理,研究发现,MWNTs 的表面活性中心多,可以与树脂基体充分结合形成相互作用较强的交联体系,对复合材料起到了较好的增强作用。

将碳纳米管/碳纤维多尺度增强体用作复合材料制备中,是另一种三相复合思想。碳纳米管/碳纤维多尺度增强体是指由微米尺度的传统碳纤维与纳米尺度的碳纳米管复合而成的增强材料。一种制备碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的方法是化学反应。碳纤维表面化学接枝技术以及碳纳米管的多胺化学修饰使得制备碳纳米管/碳纤维多尺度增强体成为可能。国内哈尔滨工业大学的张福华^[37]在 70℃ 水浴加热条件下,把经 1,6 己二胺化学修饰的 MWNTs 与经表面酰氯化的 T300 碳纤维在 DMF 环境中反应 48h,可将 MWNTs 接枝到碳纤维表面,制备出碳纳米管/碳纤维多尺度增强体,其中 MWNTs 含量为 1.2wt%。MWNTs 以两种方式接枝到碳纤维表面,一种为 MWNTs 一端胺基官能团与碳纤维表面酰氯官能团发生亲核取代反应,与纤维轴向以一定角度枝接到碳纤维表面;另一种为 MWNTs 两端的胺基官能团分别与两根碳纤维表面的酰氯官能团发生反应,将两根碳纤维连接起来。单纤维树脂微滴复合材料界面评价试验表明,由于在 CF 表面引入了 MWNTs,纳米管/碳纤维多尺度增强体剪切强度较 T300 提高了 150%。碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的比表面积相对碳纤维提高了 36.23%,有利于提高复合材料界面处两相间范德华力。MWNTs 的一端与碳纤维之间以酰胺键结合,其另一端—NH₂ 官能团参与环氧树脂基体的交联固化反应,从而形成较强的具有化学键合的界面,改善了界面性能,提高了界面剪切强度。碳纳米管/碳纤维多尺度增强体表面含氧、氮的极性官能团比 T300 表面含氧、氮相素的极性官能团含量分别提高 4.86%、0.72%,由于表面极性基团含量的提高,纤维浸润性能提高,是复合材料界面剪切强度提高的另一重要因素。利用碳纳米管/碳纤维作为增强体制备的复合材料,其界面处机械啮合力因 MWNTs 的引入,将高于传统碳纤维增强树脂基复合材料。同时,碳纳米管作为准一维增强材料均匀分散在界面层树脂基体中,将起到增强纤维之间树脂基体的作用,同时对复合材料沿纤维径向起到增强作用。

另一类制备碳纳米管/碳纤维多尺度增强体的方法是由 Thostenson 等^[38]在 2002 年提出的,即在碳纤维表面生长出碳纳米管的思想,并通过实验证明这种方法可以提高基体与纤维之间的粘接强度,这一方法也被 De Riccardis^[39]、Bekyarova^[40]、和 Song^[41]等研究组实验证实,应用碳纳米管改性聚合物可以大幅度提高复合材料的各项性能。Thostenson^[42]等通过化学气相沉积在碳纤维表面直接生长出碳纳米管,在碳纤维表面形成一层碳纳米管层。其过程是将碳纤维束在 700℃ 真空条件下热处理,去除纤维表面的聚合物浆料,采用磁控溅射技术(Magnetron Sputtering)在碳纤维束上溅射一层 304 不锈钢作为催化剂,在 660℃ 下通 N₂ 和 H₂ 混合气体将催化剂层转变为催化剂颗粒,然后停止通 N₂ 和 H₂ 混合气体,改通 0.5 h 乙炔气体,即在碳纤维表面得到一层碳纳米管,如图 2 所示。以此作为复合材料的增强体,可以获得多尺度增强体增强的复合材料。断裂试验结果显示,相对于没有采用碳纳米管改性的碳纤维,复合材料的界面应力传递能力得到显著提高,提高幅度达 15%。这是因为增强体与基体的接触面积增大,碳纳米管与基体间的应力传递能力强,且两相间的物理作用加强。同样 Veedu 及其研究者^[43]在纤维布上生长碳纳米管,制备三维增强多功能复合材料,碳纳米管在复合材料厚度方向上起到增强作用,极大地提高了复合材料层间断裂韧性、硬度、面内力学性能、冲击性能和热、电传导性,使复合材料真正具备多功能性。这种方法虽然可以改善材料的性能,但工艺条件、技术设备要求较高,而且需要清除在界面引入的金属催化剂杂质,否则将会严重影响到材料的界面粘结性能。

按照以上两种思路,并结合国内外的研究实践,本文提出一种新的思路,即把两种思路综合起来,将碳纳米管视为一种高强、高韧、活性的聚合物,碳纳米管通过化学功能化方法可控的引入到环氧树脂结构中,形成以活性碳纳米管为端的碳纳米管环氧树脂嵌段聚合物,该嵌段聚合物具有高强高韧和活性的特征。然后采用化学方法功能化碳纤维和碳纳米管,通过合理制备工艺条件,在制备中实现得到三相共价

相连的三维网状结构,制备出高强高韧的碳纳米管/碳纤维/环氧树脂树脂复合材料。相对于两相材料来说,碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料体系,利用彼此的相互作用和协同作用,一方面可以提高基体树脂本身的性能,另一方面增强纤维与聚合物基体的相容性,解决了单一增强相对复合材料性能提升的各种弊端,提高界面粘结强度,可以预测碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相体系复合材料的各项性能将会有质的提高。

4 结 论

从以上研究可以知道,在碳纳米管增强环氧树脂两相复合材料中,发现适当添加碳纳米管可提高基体的力学性能,特别是强度和韧性的提高,但受限于碳纳米管的表面改性、分散效果以及碳纳米管的类型和分散方法等,碳纳米管超过一定含量后,复合材料的整体性能反而下降。在碳纤维增强环氧树脂两相复合材料中,通过对碳纤维表面进行必要的改性,清除表面杂质,提高纤维表面的粗糙度,增加表面积,并在碳纤维表面引入极性或反应性官能团,从而改善碳纤维与环氧树脂基体间的界面粘结性能,制备 CF/EP 复合材料,可以很大地提高 EP 树脂的力学性能,特别是复合材料层间和界面的剪切强度都较纯 EP 树脂有几倍的增强,但受限于表面处理会对 CF 造成不同程度的损伤,造成复合材料抗冲击性能明显下降,复合材料层间剪切强度和韧性提高幅度有限。而 EP 固化后质地脆硬,抗冲击性能和耐热性差。本文结合国内外的研究实践提出一种新的思路,即将碳纳米管视为一种高强、高韧、活性的聚合物,碳纳米管通过化学功能化方法可控的引入到环氧树脂结构中,形成以活性碳纳米管为端的碳纳米管环氧树脂嵌段聚合物,该嵌段聚合物具有高强高韧和活性的特征。然后采用化学方法功能化碳纤维和碳纳米管,通过合理制备工艺条件,在制备中实现得到三相共价相连的三维网状结构,制备出高强高韧的碳纳米管/碳纤维/环氧树脂树脂复合材料。相对于两相材料来说,碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相复合材料体系,利用彼此的相互作用和协同作用,一方面可以提高基体树脂本身的性能,另一方面增强纤维与聚合物基体的相容性,解决了单一增强相对复合材料性能提升的各种弊端,提高界面粘结强度,可以预测碳纳米管/碳纤维/环氧树脂三相体系复合材料的各项性能将会有质的提高。

参考文献:

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56~58.
- [2] 贺福著. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004, 9.
- [3] Guzmán de Villoria R, Miravete A, Cuartero J. Composites, 2006, 37: 273~277.
- [4] Li Y J, Liu J L, Dong S J. Acta Physica-Chimica Sinica, 1995, 5.
- [5] Zhu J, Peng H Q, Rodriguez M F, Margrave J L, Khabashesku V N, Imam A M, Lozano^K, Barrera E V. Adv. Func. Mater, 2004, 14: 643~644.
- [6] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W. Science, 1998, 282: 1105~1107.
- [7] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Appl Phys Lett, 1998, 73(26): 3842.
- [8] Bright I, Koutsos V, Li Q, Cheung R. Microelectron Eng 83, 2006(4-9): 1542~1546.
- [9] Tiano T, Roylance M, Gassner J. Sampe Tech Conf, 2000, 32: 192~199.
- [10] Gong F H, Wichmann M H G, Fiedler B, Schulte K. Compos Sci Technol, 2005, 65(15-16): 2300~2313.
- [11] Breton Y, Desarmot G, Salveta J P, Delpeux S, Sinturel C, Béguin F, Bonnamy S. Carbon, 2004, 42(5-6): 1027~1030.
- [12] Wang J G, Fang Z P, Gu A J, Tong L F. J Appl Polym Sci, 2006, 100(1): 97~104.
- [13] Zheng Y P, Zhang A B, Chen Q H. Mater Sci Eng A, 2006(435-436): 145~149.
- [14] Chen W, Auad M L, Williams R J. Eur Polym J, 2006, 42: 2765~2772.
- [15] Lau J Z, Velagala B S, Schulte K. Compos Sci Technol, 2007, 67(5): 922~928.
- [16] Moniruzzaman J, Shaffer M S, Prasse T. Polymer, 1999, 40: 5967~5971.
- [17] Cooper C A, Young R. Compos Part A, 2001, 32(3~4): 401~41.
- [18] Allaoui A, Bai S, Cheng H M. Compos Sci Technol, 2000, 62: 1993.
- [19] 袁观明, 李轩科, 张铭金, 吕早生, 张光德. 宇航材料工艺, 2005, (2): 38~41.
- [20] 林明. 多壁碳纳米管的功能化及其与环氧树脂复合研究. 湖南: 湖南大学, 2007.
- [21] 陈立军, 武凤琴, 张欣宇, 杨建, 李荣先. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 77~80.

- [22] 黄锦河,林志勇,钱浩. 材料导报,2006,20(6):41~44.
- [23] 刘杰,郭云霞,梁节英. 化工进展,2004,23(3):282~286.
- [24] 杨永岗,贺福. 材料研究学报,1998,12(2):207~211.
- [25] 刘新宇,秦伟,王福平. 航空材料学报,2003,23(4):40~44.
- [26] 胡培贤,温月芳,杨永岗,刘朗. 纺织学报,2009,30(2):18.
- [27] 冀克俭,邓卫华,陈刚,邵鸿飞,张以河,刘元俊,毛如增,汪信,陆路德,杨绪杰. 工程塑料应用,2003,31(5):34~39.
- [28] Varelidis P C, McCullough R L, Papaspyrides C D. Comp Sci Res, 1999, 59(12):1813~1819.
- [29] 黄玉东,张学忠,王天玉,胡立江. 复合材料学报,2006,23(1):105~109.
- [30] Rhee K, Kathi J. Mater Sci, 2008, 43:33 - 37.
- [31] 王玉果,王玉林,万怡灶,赵强,李宝银,韩雅静. 兵器材料科学与工程,2001,24(2):41~43.
- [32] Gojny F H, Wichmann M H, Fiedler B, Bauhofer W, Schulte K. Compos Sci Technol, 2005, 65(15/16):2300~2313.
- [33] Iwahori Y, Yokozeki T, Ishiwata S. Compos; Part A, 2007. 38(3):917~924.
- [34] Tomohiro S, Tsuji Y, Murakami Y, Maruyama S. Appl Phys Lett, 2005. 86(17).
- [35] Boccaccini A R, Cho J, Roether J A. Carbon, 2006:3149.
- [36] Zhou Y X, Farhana P, Lance L, Shaik J. Mater Sci Eng A, 2008:157~165.
- [37] 张福华. 碳纳米管/碳纤维多尺度增强体及其复合材料界面研究, 哈尔滨, 哈尔滨工业大学, 2008.
- [38] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Compos Sci Technol, 2001, 61(13):1899~1912.
- [39] De Riccardis M F, Carbone D, Makris T D, Giorgi R. Carbon, 2006, 44(4):671~674.
- [40] Bekyarova E, Thostenson E T, Yu A, Kim H, Gao J, Tang J, Hahn H T, Chou T W, Itkis M E, Haddon R C. Langmuir, 2007, 23(7):3970~4.
- [41] Song Y S. Polym Compos, 2007, 28(4):458~61.
- [42] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, Ren Z F, Chou T W. Appl Phys, 2002, 91:6034~6037.
- [43] Veedu V, Cao A Y, Li X S, Ma K, Soldano K, Kar S, Ajayan P M, Ghasemi-Nejhad M N. Nature, 2006, 5:457~462.

Research Progress on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers reinforced Epoxy Resin Composites

QIU Jun, CHEN Dian-bing

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University; Key Laboratory of Advanced
Civil Engineering Materials of Education of Ministry, Shanghai 201804, China)

Abstract: Carbon nanotubes and carbon fibers both possess excellent mechanical properties, electrical properties and some other good properties. They have been widely used as reinforcements for the composite materials. However, carbon nanotubes/carbon fiber/epoxy resin composites have some limitations at present. Researches only consider the interaction between two-phase materials, in other words, only consider treatment of a single phase while ignoring the modification of the other phase. This paper firstly overviews research progress about carbon nanotubes/ carbon fiber reinforced epoxy composites, and then research progress of carbon nanotubes / carbon fiber / epoxy three-phase composites is described while combining with our own research results. It can be seen that the performance of the carbon nanotube / carbon fiber / epoxy resin three-phase composite will have greatly improved if making a full and effective linkage between three-phase materials, and making good use of their synergy effects.

Key words: Carbon nanotubes; Carbon fibers; Epoxy resin; Three-phase composites