

# 碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料进展及其应用

## Development and Applications of Carbon Nanotubes and Continuous Carbon Fiber Reinforced Composites

中航复合材料有限责任公司 张宪华 高艳秋 赵龙 黄峰 吴刚 马金瑞 卓鹏

**[摘要]** 综述了近年来制备碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料成型工艺和应用等方面的进展, 并对碳纳米管和连续碳纤维共同增强复合材料在航空工程领域的应用进行了展望。

**关键词:** 复合材料 连续碳纤维 碳纳米管

**[ABSTRACT]** development of manufacturing process and applications of the carbon nanotubes and continuous carbon fiber reinforced composites is summarized, and the future development of this kind of reinforced composites in the aerospace industry is discussed.

**Keywords:** Composites Continuous carbon fiber Carbon nanotube

先进碳纤维树脂基复合材料由于具有比强度和比刚度高、可设计性强、抗疲劳断裂性能好、耐腐蚀、耐摩擦、结构尺寸稳定性好以及便于大面积整体成型的独特优点, 还有特殊的电磁性能和吸波隐身的作用, 自 20 世纪 60 年代问世以来, 很快获得广泛应用。目前, 先进树脂基复合材料的用量已成为衡量飞机先进性的重要指标。由于碳纤维表面为石墨乱层结构, 表面惰性大、表面能低, 有化学活性的官能团少, 反应活性低, 与基体的粘结性差, 复合材料界面中存在较多的缺陷, 界面粘结强度低, 复合材料层间剪切强度低, 整体性能离散性较

大; 因而引入其他相, 采用多相共同增强复合材料体系则可在一定程度上吸纳了不同增强相的优点, 并弥补其不足, 使得复合材料的性能更加优越和稳定。

1991 年, 日本 NEC 实验室饭岛澄男 (S.Iijima) 博士<sup>[1]</sup>发现了被称为“终极纤维”的碳纳米管。与碳纤维相比, 碳纳米管具有更完整的石墨层结构、更低的密度、更高的强度和模量。此外, 它特有的结构、高的长径比、高表面活性以及优良的力、电、热等特性, 使其成为新一代的轻质、高强、多功能纳米纤维材料, 为多相共同增强复合材料技术的研发开辟了新的途径。而添加的碳纳米管将改善基体的韧性阻止微裂纹, 同时通过桥连作用提高复合材料层间剪切强度<sup>[2]</sup>, 图 1 为碳纳米管结构。

本文综述近年来制备碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料成型工艺和应用等方面的进展, 并对碳纳米管和连续碳纤维共同增强复合材料在航空工程领域的应用进行了展望。

### 1 研究进展

目前, 制备碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料的方法主要有 3 种: 一种是将碳纳米管掺杂到树脂里, 再与纤维复合, 得到碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料; 二是通过气相沉积法在纤维表面生长碳纳米管或通过化学方法在纤维表面接枝碳纳米管; 最后一种是通过将分散的碳纳米管添加到碳纤维表面, 制备碳纳米管 / 连续碳纤维增强树脂基复合材料。

#### 1.1 树脂混合法

北京化工大学的赵东林等<sup>[3]</sup>按照一定配比, 将环氧树脂与固化剂混合均匀, 加入一定量的多壁碳纳米管搅拌, 并进行超声分散, 抽真空脱泡后注入浸渍槽, 把 T300 碳纤维浸渍树脂后, 在模具内固化成型, 碳纤维的体积分数为 60%。当碳纳米管含量为 3% 时, 复合材料的断裂强度提高 24.48%。

同样为北京化工大学的隋刚<sup>[4]</sup>等首先将环氧树脂与固化剂进行混合, 然后加入制好的多壁碳纳米管增强体, 在机械搅拌、超声分散后再用较高的转速机械搅拌后, 经真空脱泡后倒入恒温胶槽, 经六维数控缠绕机进行 NOL 环缠绕成型。

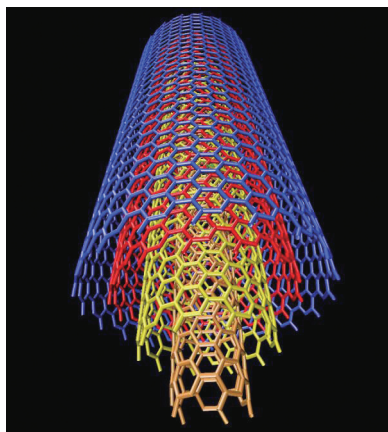


图1 碳纳米管结构

Fig.1 Carbon nanotubes structure

唐玉生等<sup>[5]</sup>将纯化的碳纳米管加入到双马来酰亚胺1033胺中,再与碳纤维复合制备出复合材料。研究显示,当碳纳米管加入量(质量分数)为1时,体系的层间剪切强度和弯曲强度分别提高51.4%和10.1%。这些研究结果表明,碳纳米管的加入,大幅提高了碳纤维/聚合物基复合材料的力学性能。

### 1.2 纤维化学改性法

哈工大早在2005年就提出了利用化学法在碳纤维上接枝碳纳米管的思想,从而实现碳纤维和碳纳米管的化学结合,又经过7年的刻苦攻关,现在他们可以有效的控制碳纳米管的接枝密度,使碳纤维复合材料的界面性能提高一倍以上。

E T Thostenson等<sup>[6]</sup>通过化学气相沉积在碳纤维表面直接生长出一层碳纳米管,其材料的界面应力传递能力得到显著提高; Veedu等<sup>[7]</sup>应用化学气相沉积法在碳纤维布上生长CNTs,制备了三维增强多功能复合材料,在复合材料厚度方向上通过CNTs起到增强作用。该多功能复合材料的层间断裂韧性、硬度、面内力学性能、冲击性能和热、电传导性等都有很大程度的提高,使复合材料真正具备多功能性。Alan M Cassell等<sup>[8]</sup>通过化学气相沉积法在多孔聚苯乙烯微球体表面生长出了相互交联的网络状CNTs,通过改变微球体的直径以及催化剂种类,能够改变网络状CNTs的交联程度,从而改善复合材料的性能。

同济大学研制出一种碳纤维/碳纳米管/双马来酰亚胺树脂混杂复合材料的制备方法。制备原理是将纯化的碳纳米管和干燥的碳纤维经过表面羧基化、酰氯化后,在其上引入具有特征结构的二元胺或多元胺碳纳米管和碳纤维表面上接有大量的二元胺或多元胺,再将接有此胺基的碳纳米管与双马来酰亚胺树脂进行加成反应,从而得到含有碳纳米管的双马来酰亚胺树脂线性嵌段聚合物,再将其作为基体和碳纤维按一定方式复合,最后形成以共价键相连的多维混杂复合材料结构。

### 1.3 纤维物理复合法

Garcia等<sup>[9]</sup>提出了取向碳纳米管增强复合材料模型,先预浸渍碳纤维表面,再通过压扎方法使碳纳米管穿透碳纤维表面聚合物层,碳纳米管将整齐垂直于碳纤维,如此浸渍压扎将得到多层碳纳米管包覆的碳纤维。该模型通过实验得到了很好的证实<sup>[2]</sup>。

刘刚等<sup>[10]</sup>将碳纳米管与表面活性剂及去离子水配成溶液,采用真空抽滤法制备碳纳米管膜。将碳纳米管膜置于每层碳纤维间,采用RTM成型工艺,将纤维预制品放入模具后,将环氧树脂压入闭合模具,完成充模并固化。得到碳纳米管膜层间改性碳纤维/环氧树脂复合材料。研究表明,碳纳米管膜的加入对复合材料的I

型层间断裂韧性没有明显的改性作用,但II型层间断裂韧性从碳纤维/环氧树脂复合材料的1292J/m<sup>2</sup>提高到了2869J/m<sup>2</sup>,提高了120%。碳纳米管的相互交叠、缠结而形成的网络结构有效地阻碍了层间微裂纹的扩展。

综上所述,树脂添加法方法由于受到碳纳米管分散均匀性及树脂粘度的限制,树脂中碳纳米管的加入量不高,且分散时间长、效率低。但由于树脂的存在,该方法能有效地防止分散后的碳纳米管的再次团聚。纤维化学改性法对工艺条件和技术设备要求较高,无法进行大量生产。同时需清除残留的催化剂杂质,否则将严重影响材料界面粘结性能。但该方法通过化学键将碳纳米管连接在碳纤维表面,大大提高了碳纳米管与碳纤维间的结合力。纤维添加法仅将碳纳米管通过聚合物与碳纤维相连,没能有效地将碳纳米管与碳纤维结合在一起。但该方法提高了复合材料中碳纳米管的掺入量。通过以上研究可以看到碳纳米管的掺杂使碳纤维树脂基复合材料性能得到提升,但多数研究只考虑了2种材料间的作用,如碳纤维与碳纳米管结合,或是聚合物基体与碳纳米管作用。如果能将碳纳米管、碳纤维和聚合物基体之间有效联系起来,利用彼此的相互作用和协同作用,则碳纳米管和碳纤维的性能转化率会大大提高<sup>[11]</sup>。

## 2 应用

目前,对于碳纳米管/连续碳纤维增强树脂基复合材料的应用还是比较少,国内尚未见该方面的报道,国外也只有少数方面的应用。

其中,最著名的就是Zyvex Performance Materials(ZPM)公司宣布的一款轻型复合材料船只Piranha水上机器人(USV),如图2(a)所示。Piranha USV是目前使用碳纳米管增强材料的最大型舰艇,几乎全部由Arovex™型碳纳米管增强碳纤维预浸料建造而成。与目前的USV相比,Piranha USV是它们3倍的运载能力和10倍的航行能力。ZPM公司在复合材料市场取得的最大成功就是公司生产的Arovex™型碳纳米管增强碳纤维预浸料。据报道,与未添加碳纳米管(CNTs)的同类



(a) 无人水面舰艇 Piranha

(b) 载人舰艇 LRV-17

图2 碳纳米管增强舰艇

Fig.2 Vessel made by Carbon Nanotubes Reinforced Materials

预浸材料相比,该产品(Arovex™型碳纳米管增强碳纤维预浸料)在硬度和强度上分别有30%到50%的提高。最近,ZyveX公司又推出了Epovex和Nanosolve2种产品。Epovex是一种碳纳米管增强粘结剂,而Nanosolve则是一种分散剂,用以帮助使用者将碳纳米管(CNTs)与水基或溶剂基聚合物系统结合为一体。

LRV-17是在无人水面舰艇Piranha 2010年亮相后推出的第一艘纳米材料制成的载人舰艇,该舰艇仅需2名操作从员,最多可容纳4名非操作人员达5天以上,图2(b)所示。由于采用了纳米技术公司ZyveX Technologies的Arovex™的碳纳米管(CNTs)增强碳纤维预浸料,导致燃油使用率提高,使得该舰艇行驶里程达1500海里,超过同等规模舰艇行驶范围3倍。

Fulcrum公司宣布与法国阿科玛公司合作开发高强度碳纳米管增强复合材料部件。该项目采用纤维化学改性法,目标是将碳纳米管嫁接到二维或三维织布上,如碳纤维织布。这种增强织物将用于制造航空和其他工业领域使用的复合材料部件。

美国麻省理工学院科学家最新研究出一种用碳纳米管“装订”航空材料的技术。该技术采用物理方法将碳纳米管同时与树脂及纤维复合。即在研究过程中使碳纳米管与碳纤维层垂直排列,然后对碳纤维层之间的聚合物粘胶进行加热,液化后的聚合物会将碳纳米管吸收进去,起到“装订”碳纤维层的作用。碳纳米管直径只有几nm,是碳纤维直径的千分之一,在加热后会被每层之间的聚合物粘胶吸收,所以不会破坏碳纤维,而只是填充纤维之间的空隙,使材料变得更坚固。用于“装订”的碳纳米管重量只占复合材料总重的1%,复合材料的成本也只增加百分之几,但强度和抗雷电能力却大大增强。

### 3 结束语

与传统纤维增强树脂基复合材料相比,碳纳米管和连续碳纤维增强复合材料具有更好的性能。但目前还没有一种完善的方法来制备碳纳米管和连续碳纤维增强复合材料。如果能有效解决碳纳米管在复合材料中均匀分散、定向排列及碳纳米管、碳纤维和树脂基体三者间的界面强度低的问题,其预计能更好地满足航空、航天领域对材料轻质、高强、多功能化等方面的需求。

#### 参考文献

- [1] Iijim A S. Helical microtubels of graphitic carbon .Nature, 1991(354): 56-58.
- [2] 邱军. 碳纤维/聚合物复合材料纳米强韧化. 第17届全国复合材料学术会议论文,北京,2012:1029-1038.
- [3] 赵东林,乔仁海,沈曾民. 碳纳米管与连续碳纤维增强树

脂基复合材料的制备及其力学性能研究. 新型炭材料,2001,16(1): 1180-1184.

- [4] 隋刚,梁胜彪,李卓,等. 性碳纳米管增强体对T1000碳纤维复合材料性能的影响. 复合材料性能测试与检测,8:736-741.
- [5] 唐玉生,顾军渭. 碳纳米管改性双马来酞亚胺/碳纤维复合材料力学性能研究. 塑料工业,2007,35(11): 53-56,66.
- [6] Thostenson E T, Li W Z, Ren Z F, et al. Carbon nanotube/ carbon fiber hybrid multiscale composites. Journal of Applied Physics,2002, 91: 6034- 6037.
- [7] Vinodp V, Cao A Y, Li X S, et al. Multifunctional composites using reinforced lamina with carbon-nanotube forests, Nature,2006, 5: 457-462.
- [8] Alan M C, Geoff C M, Hou T N, et al. Carbon nanotube networks by chemical vapor deposition. Applied Physical Letters, 2003.82( 5) :817-819.
- [9] Garcia E J, Wardle B L, Hart A J. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. Composites: Part A ,2008, 39(6):1065-1070.
- [10] 刘刚,胡晓兰,张朋,等. 碳纳米管膜层间改性碳纤维/环氧树脂复合材料. 高分子学报,2013(10):1334-1340.
- [11] 贾晓龙,柳柏杨,李刚,等. 碳纤维/聚合物复合材料纳米强韧化. 第17届全国复合材料学术会议北京,2012:1029-1038.

(责编 圭一)

(上接第70页)

响比较大,含胶量对其的影响比较小。

### 3 结论

单向带预浸料在不可展曲面上铺贴时会发生变形,当变形角度超过变形角度警告值时会产生实际生产能接受的微小铺贴缺陷;当变形角度超过变形角度限制值时会产生实际生产不可接受的严重缺陷;单向带预浸料的宽度对变形角度警告值与限制值的影响最大,其次是长度对其的影响比较大,含胶量对其的影响比较小;含胶量为30%~40%、长度为300mm~900mm、幅宽为50mm~150mm的单向预浸料(T700/QY8911)变形角度警告值大概为7°~12°,限制值大概为11°~16°。

#### 参考文献

- [1] 匡载平,戴棣,王文贵. 单向预浸料在不可展曲面上的铺覆制约规律. 第15届复合材料会议论文集,525-555.
- [2] Kisilak D. A new method of evaluating spherical fabric deformation . Textile Research Journal,1999,69(12):908-913.
- [3] Baillargeon Y, Vu-Khanh T. Prediction of fiber orientation and microstructure of woven fabric composites after forming. Composite Structures, 2001, 52 :475-481.
- [4] Bickerton S, Simacek P. Investigation of draping and its effects on the mold filling process during manufacturing of a compound curved composite part. Composites: Part A, 1997, 28A :801-861.
- [5] Bernardon Ed. Fiber SIM, CAD Integrated Software Tools for Composite Manufacturing and Design. SAMPE Journal, 1998, 34(4):34-39.
- [6] Timothy G. Advanced composites manufacturing. John Wiley & Sons, Inc. 1997.

(责编 亿霖)