复合材料学报 第31卷 第5期 10月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1206-06

碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度及微观结构

任云慧，王 洋，张博明*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 研究了碳纳米管纤维的微观结构和拉伸性能，并进一步分析了其与环氧树脂形成界面剪切强度及微观结构。采用单丝断裂试验测试了碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料体系的界面剪切强度，结合单丝断裂过程中的偏光显微镜照片、复合材料的拉曼谱图和断口扫描电镜照片，研究了碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料界面的微观结构。结果表明：碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度约为 14 MPa；在碳纳米管纤维和环氧树脂形成界面的过程中，环氧树脂可以浸渍纤维，形成具有一定厚度的复合相，这种浸渍过程和界面相的形成都有利于碳纳米管纤维与基体之间的连接。

关键词： 碳纳米管纤维；环氧树脂；拉伸性能；界面剪切强度；微观结构
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Interfacial shear strength and microstructure of carbon nanotube fiber/epoxy composites

REN Yunhui, WANG Yang, ZHANG Boming*
(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The microstructure and tensile properties of the carbon nanotube fibers were studied, and then the interfacial shear strength and microstructure of the interface between carbon nanotube fibers and epoxy matrix were analyzed. The single fiber fragmentation test was used to test the interfacial shear strength of the carbon nanotube fiber/epoxy composites. Combined with the polarized light micrographs during single fiber fragmentation test, Raman spectroscope images of the composites and scanning electron microscope images of fracture surface, the interface microstructure of the carbon nanotube fiber/epoxy composites was studied. The results show that the interfacial shear strength of the carbon nanotube fiber/epoxy composites is about 14 MPa. During the formation of the interface between carbon nanotube fibers and epoxy matrix, epoxy can permeate into the carbon nanotube fibers and form a compound phase with a certain thickness, and this infiltration process and formation of the compound phase are beneficial to the bonding between the carbon nanotube fibers and matrix.

Keywords: carbon nanotube fibers; epoxy; tensile properties; interfacial shear strength; microstructure

自 1991 年日本电镜专家 Iijima 在真空电弧蒸发的石墨电极中观察到碳纳米管以来[1]，碳纳米管就因其独特的结构和优异的性能引起了世界范围内不同研究领域专家们的广泛兴趣[2]。

然而要充分发挥碳纳米管的优越性能，必须将其组装成宏观结构，如碳纳米管纤维等[3]。阵列抽丝法最早由清华大学范守善院士课题组报道[4]，是制备高性能碳纳米管纤维的重要技术。阵列抽丝法制备的碳纳米管纤维杂质含量非常少，所抽出的纤维具有非常好的力学和电学等性能[4-5]。目前，碳纳米管纤维正在成为一个非常具有活力的研究方

收稿日期： 2013-09-03；**录用日期：** 2013-12-03；**网络出版时间：** 2013-12-03 17:27
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131203.1727.001.html
基金项目： 国家“863”计划(2012AA03A202)
通讯作者： 张博明，教授，博士生导师，研究方向为复合材料工艺、健康监测、固化变形、界面性能及力学性能。E-mail：zbm@buaa.edu.cn

引用格式： *任云慧，王 洋，张博明. 碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度及微观结构 [J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1206-1211. Ren Yunhui, Wang Yang, Zhang Boming. Interfacial shear strength and microstructure of carbon nanotube fiber/epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1206-1211.*

向。以碳纳米管纤维为增强体制备的复合材料[6-9]在航空航天、防弹装备和体育器械等领域有着巨大的应用潜力。

由于碳纳米管纤维具有商用高性能纤维的比强度和比模量，并且表现出很好的柔性，人们开始关注由碳纳米管纤维作为增强材料的复合材料的性能[10-12]。碳纳米管纤维作为新型增强材料，其与环氧树脂界面性能的研究极为重要。单丝断裂方法在测试碳纤维增强复合材料界面方面的应用较为广泛[13]。然而，用单丝断裂法研究碳纳米管纤维与环氧树脂之间界面性能的报道却不多。

Deng 等[11]报道了用单丝断裂法测试碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度。本文采用单丝断裂法研究了碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度及界面微观形貌。同时，对比分析了碳纳米管纤维增强环氧树脂复合材料和碳纤维增强环氧树脂复合材料的单丝断裂试验结果和微观结构。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

碳纳米管纤维由复旦大学彭慧胜实验室提供，纤维采用阵列干法纺丝工艺制得，纤维的体密度为 0.54 g/cm^3[14-16]；环氧树脂 E51 从无锡树脂厂购买；固化剂 D400 和 D230 由亨斯迈公司提供。

1.2 单丝拉伸试验

采用电子强力机（LLY－06E）拉伸纤维单丝，得到了 60 根碳纳米管纤维单丝的拉伸性能。将纤维沿着“窗框”形硬纸片的中心线铺覆，并在两端用环氧胶固定。其中窗形硬纸片的中心开孔距离即标距为 25 mm。把制备好的试样放置在 80 ℃的烘箱内固化 2 h。取出制得的试样，在电子强力机上进行拉伸。

1.3 单丝断裂试验

单丝断裂试验装置由北航材料科学与工程学院空天材料与服役教育部重点实验室提供。将纤维沿着具有哑铃型凹槽的模具的中心线悬挂，并在纤维两端分别悬挂应力坠，以保证纤维沿着中心线平直放置。按一定比例混合 E51、D400 和 D230，将其放置到真空烘箱中抽真空 15 min。将配置好的树脂浇注到哑铃型凹槽中，按照 75 ℃/2 h＋110 ℃/2 h＋150 ℃/2 h＋170 ℃/2 h 的固化制度设置加热台。固化完成后，得到哑铃型试样。

将得到的哑铃型试样放置在带有光学显微镜的微型加载台上，将其两端固定，以一定的拉伸速率拉伸试样。一边拉伸，一边观察并记录固定标距内的断点数。当断点数达到饱和时，停止拉伸。

基于 Kelly－Tyson 公式来计算复合材料界面剪切强度：

$$\tau = K\frac{d_f\sigma_f}{2\bar{l}} \tag{1}$$

式中：σ_f、$\bar{l}$ 和 d_f 分别为临界断裂长度时的纤维强度、平均临界饱和断裂长度和纤维直径。由于纤维断裂长度随机分布，K 值一般取 3/4。

1.4 测试与表征

本文采用英国 CamScan 的 Apollo 300 场发射扫描电子显微镜和英国 Renishaw 的雷绍尼 2000 激光拉曼光谱仪对复合材料的微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

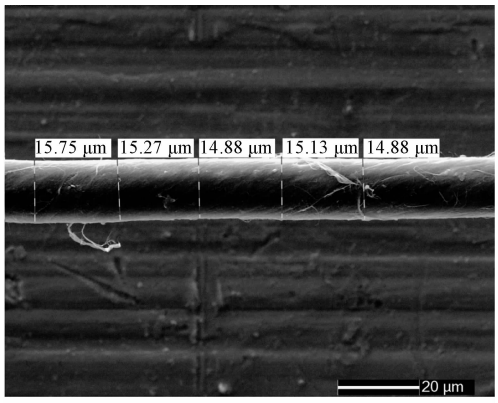
2.1 单丝拉伸试验结果

图 1 为碳纳米管纤维的 SEM 照片及其放大图像，可以看到，碳纳米管纤维的平均直径约为 15.2 μm。直径大小沿着纤维长度方向有一定程度的波动，由此可知，碳纳米管纤维具有一定的不均匀性。由图 1(b)可以看到，碳纳米管纤维由大量的碳纳米管束组成，同时纤维中存在着许多孔隙。用孔隙率 φ 来表征纤维中碳纳米管之间的孔隙含量，孔隙率计算公式[17]为

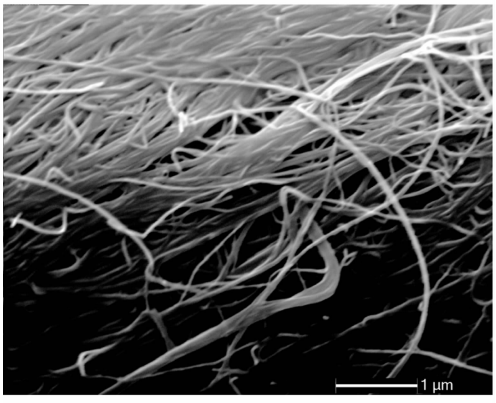
$$\varphi = 1 - \frac{\rho_{\text{fiber}}}{\rho_{\text{CNT}}} \tag{2}$$

式中：ρ_{fiber}为碳纳米管纤维的密度，为 0.54 g/cm^3；ρ_{CNT}为碳纳米管的密度，为 1.76 g/cm^3。由式(2)计算得到本试验中的碳纳米管纤维的孔隙率为0.69。

图 2 为碳纳米管纤维在拉伸过程中的应力-应变曲线。可以看到，碳纳米管纤维的拉伸行为不同于碳纤维，其应力-应变曲线呈现 2 个模量阶段。分析其原因：碳纳米管纤维是由大量的碳纳米管管束组成的，其中碳纳米管管束之间通过范德华力连接[2]。纤维受到拉伸载荷时，一方面，由于拉伸效应，弯曲的碳纳米管管束会被拉直[18]；另一方面，不在拉伸方向上的碳纳米管束之间会产生相对滑移，使得部分碳纳米管朝着拉伸方向排列，这对应着第 1 个模量较小的阶段，其模量 E 为 2.14 GPa。当滑移到了一定的程度，就会有部分碳纳米管束承受拉伸应力而形变，最终导致纤维断裂，这对应着



(a) SEM photograph of cabon nanotube fiber



(b) Enlarged image in figure 1(a)

图 1　碳纳米管纤维的 SEM 照片及其放大图像

Fig. 1　SEM photograph of carbon naonotube fiber and its enlarged image

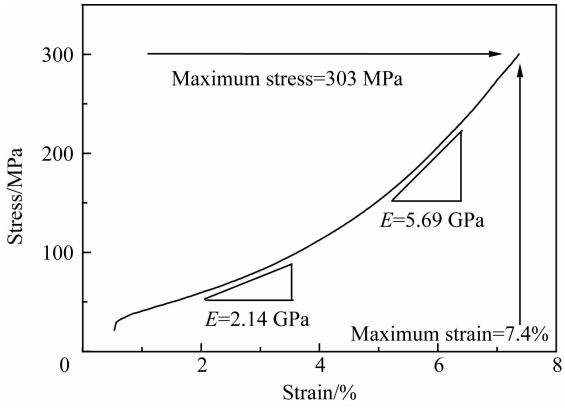
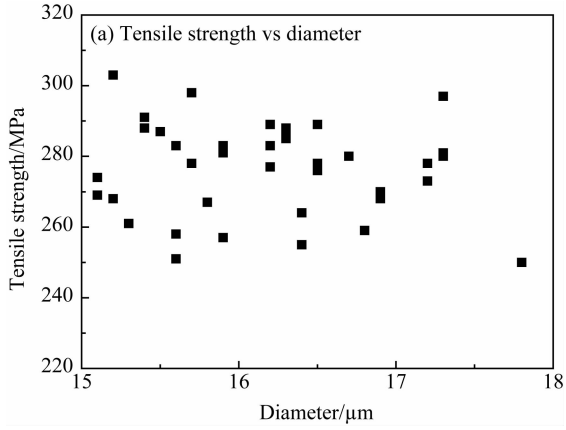


图 2　碳纳米管纤维在拉伸过程中的应力-应变曲线

Fig. 2　Stress - strain curve of carbon nanotube fibers in tensile process

第 2 个模量较大的阶段，其模量 E 为 5.69 GPa。碳纳米管纤维在拉伸过程中的这种应力-应变行为在文献[18]中也有报道。

图 3 为 40 根碳纳米管纤维的拉伸强度及断裂伸长率随直径的变化。可以看出，随着碳纳米管纤维直径的增长，纤维强度在 250～303 MPa 范围内波动，纤维断裂伸长率在 5.3%～7.4%范围内波动。这种统计学上的波动性与纤维的生产工艺等有关[2]，这是由碳纳米管纤维结构的不均匀性造成的。



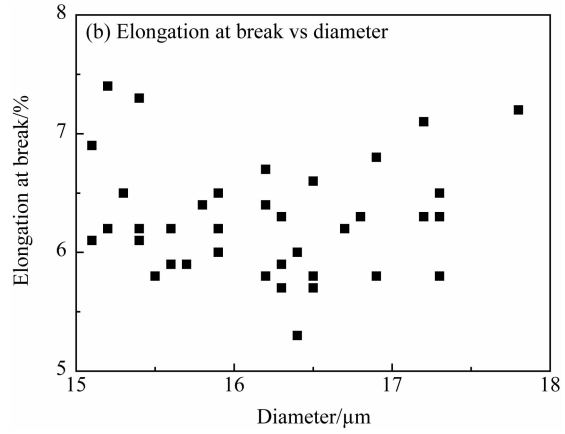


图 3　40 根碳纳米管纤维的拉伸强度及断裂伸长率随直径的变化

Fig. 3　Variation of tensile strength and elongation at break of forty carbon nanotube fibers with the change of fiber diameter

2.2　单丝断裂试验结果

表 1 为碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料单丝断裂试验结果。假设碳纳米管纤维单丝拉伸强度即为临界饱和断裂长度时的强度，根据单丝断裂试验所记录的饱和断点数计算得到临界饱和断裂长度。根据式(1)推算得到的界面剪切强度范围为 11.5～16.3 MPa，与 Deng 等[11]的测量结果相近。同时，其界面剪切强度与未经处理的碳纤维/环氧树脂的界面剪切强度(18.4 MPa)相近[11]。

图 4 为碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料试样在拉伸过程中按时间顺序采集的偏光照片，图中的白色箭头表示饱和断裂长度。由图 4(d)可见，纤维达到了饱和断裂，相邻的2个双折射花纹几乎相

表 1　碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料单丝断裂试验结果

Table 1　Single fiber fragmentation test results of carbon nanotube fiber/epoxy composites

Fiber number	σ_f/MPa	d_f/μm	$\bar{l}$/μm	τ/MPa
1	303	15.2	150	11.5
2	291	15.4	139	12.1
3	268	16.9	114	14.9
4	208	17.3	112	16.3
5	259	16.8	106	15.4

Note: σ_f—Tensile strength of carbon nanotube fibers; d_f—Diameter of carbon nanotube fibers; $\bar{l}$—Average critical length; τ—Interfacial shear strength of carbon nanotube fiber/epoxy composites.

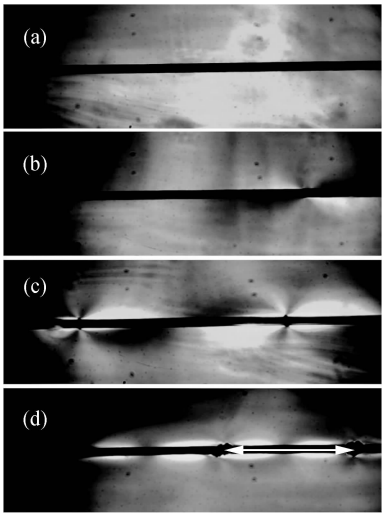


图 4　碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料试样在拉伸过程中按时间顺序采集的偏光照片

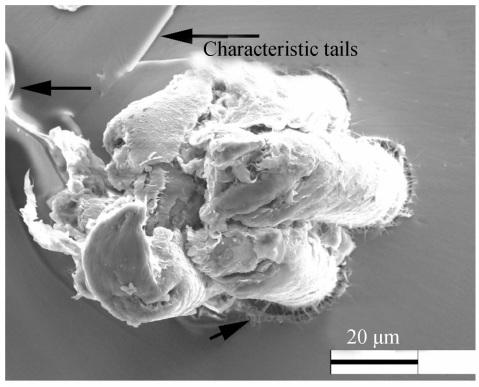
Fig. 4　Polarized light photos of carbon nanotube fiber/epoxy composites arranged in time sequence during the tensile process

接，说明应力沿着整根纤维纵向传递[11]，其中相邻 2 个双折射花纹中心之间的距离即为临界饱和断裂长度，如图 4(d)中白色箭头所示。

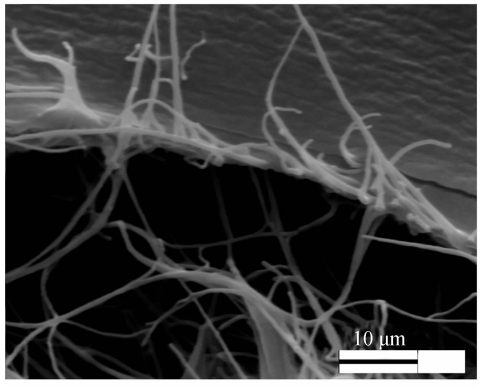
由图 4 可以看到，与碳纤维在树脂中整齐的双折射花纹不同[19]，这些双折射花纹在纤维两侧近似呈对称分布，从断口形貌推测纤维可能是沿着纤维加捻的方向发生破坏。假设界面连接良好，那么纤维失效破坏时，也会给树脂基体带来一定破坏[20]。图4(d)中的纤维双折射断口花纹表明了纤维与树脂基体之间有界面脱粘的现象，并且可以推测纤维的破坏可能引起了基体的形变和破坏。

2.3　碳纳米管纤维单丝/环氧树脂复合材料微观形貌

图 5 为碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的断面 SEM 照片及其放大图像。如图 5(a)所示，复合



(a) Cross-sectional SEM photograph of carbon nanotube fiber/epoxy



(b) Enlarged image in figure 5(a)

图 5　碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的断面 SEM 照片及其放大图像

Fig. 5　Cross-sectional SEM photograph of carbon nanotube fiber/epoxy composite and its enlarged image

材料破坏时，当主裂纹碰到碳纳米管纤维时，发生了偏转和分级，在经过纤维后形成了 2 个次级裂纹，即 2 个特征尾结构，如图 5(a)中黑色箭头所示。这显示了碳纳米管纤维对环氧树脂基体有增韧效果[21]。同时，碳纳米管纤维则在剪切应力的作用下发生了撕扯破坏，从纤维的周边发现类似于环氧树脂包覆部分纤维残片的物质。

Zu 等[12]用微滴脱粘试验测试碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度时，建立了环氧树脂微滴渗入碳纳米管纤维表面的模型。由于碳纳米管纤维是由大量碳纳米管管束组成的多孔结构，可以推断当纤维与环氧树脂形成复合材料时，树脂分子也会通过纤维中的孔隙渗入纤维内部，并形成一定厚度的复合相。

由图 5(b)可以看到，当界面失效时，破坏发生在碳纳米管纤维的内部，由此推测环氧树脂确实浸渍了纤维，从而使得界面破坏发生在被环氧树脂浸渍的纤维束和未被浸渍的纤维束之间。以上论述都

说明碳纳米管纤维和环氧树脂基体之间具有较为良好的相互作用，从而形成了良好的界面结构。

图 6 为碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的拉曼谱图。归属于碳纳米管纤维的拉曼特征峰[2]如图 6(a)中黑色箭头所示，其中，G 峰分裂成了 G^+ 峰和 G^- 峰，它们之间的距离与碳纳米管的直径成一定比例。

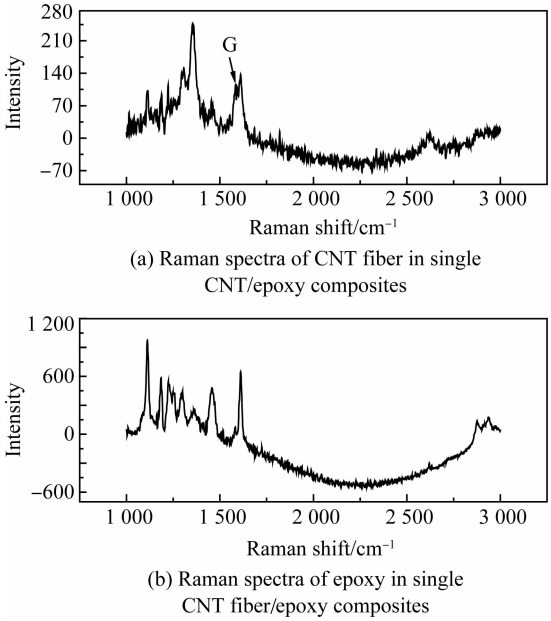


图 6　碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的拉曼谱图

Fig. 6　Raman spectra of carbon nanotube fiber/epoxy composites

对比图 6(a)和图 6(b)可以看到，在碳纳米管纤维的存在下，属于环氧树脂的拉曼峰迅速变宽、变弱。这是环氧树脂大分子链局部运动相移的表现[22]，说明碳纳米管纤维和环氧树脂之间具有强烈的相互作用，也从侧面证实了良好界面的形成。同时，这个现象在多数的碳纳米管增强复合材料中很普遍[23]，从而说明当碳纳米管纤维和环氧树脂形成复合材料时，环氧树脂分子浸渍到纤维内部并形成了复合相，这也证实了 2.3 节的推断。另外，碳纤维/环氧树脂复合材料界面与碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料界面的结合方式不同：碳纤维主要靠表面改性如上浆剂等来提高其与树脂的结合作用[22]；而碳纳米管纤维主要靠碳纳米管与树脂之间的浸渍作用及其形成的更大的接触面积来提高其与树脂的结合作用。

3　结　论

(1)碳纳米管纤维由大量的碳纳米管管束组成，其中存在着许多的孔隙，孔隙率为 0.69。碳纳米管纤维的拉伸行为不同于碳纤维，其应力-应变曲线分成 2 个模量阶段，其拉伸强度和断裂伸长率都表现出一定波动性，这是由其结构的不均匀性造成的。

(2)碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度约为 14 MPa。偏光显微镜观测显示，碳纳米管纤维在树脂中很可能沿其加捻方向发生破坏。碳纳米管纤维与碳纤维的双折射花纹不同，证明了其微观结构的差异。

(3)环氧树脂浸润到碳纳米管纤维中，形成了具有一定厚度的复合相。通过浸润，环氧树脂增强了碳纳米管纤维，同时碳纳米管纤维又增韧了环氧树脂，形成了一个协同体系。这种浸润过程和界面相的形成，有利于纤维和树脂之间形成良好的界面。另外，碳纳米管纤维与环氧树脂之间的结合主要依靠物理作用，而碳纤维与环氧树脂之间的结合既有物理作用又有化学作用。

参考文献：

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56.

[2] Lu W B, Zu M, Byun J H, et al. State of the art of carbon nanotube fibers: opportunities and challenges [J]. Advanced Materials, 2012, 24(14): 1805-1833.

[3] Chou T W, Gao L M, Thostenson E T, et al. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(1): 1-19.

[4] 李　珊，赵静娜，贾晶晶，等. 阵列法制备连续碳纳米管纤维及其性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料，2012(6): 8-12.
Li Shan, Zhao Jingna, Jia Jingjing, et al. The production and properties of carbon nanotube fibers by array spinning method [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012(6): 8-12.

[5] 孟凡成，周振平，李清文. 碳纳米管纤维研究进展 [J]. 材料导报，2010, 24(9): 38-43.
Meng Fancheng, Zhou Zhenping, Li Qingwen. The developments of carbon nanotube fibers [J]. Materials Review, 2010, 24(9): 38-43.

[6] Pham G T, Park Y B, Kramer L, et al. Mechanical and electrical properties of polycarbonanotube buckypaper composite sheets [J]. Nanotechnology, 2008, 19(32): 325705.

[7] Gao Y, Li J Z, Liu L Q, et al. Axial compression of hierarchically structured carbon nanotube fiber embedded in epoxy [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(21): 3797-3803.

[8] Badaire S, Pichot V, Zakri C, et al. Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes [J]. Applied Physics, 2004, 96(12): 7509-7513.

[9] Mora R J, Vilatela J J, Windle A H, et al. Properties of composites of carbon nanotube fibres [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10): 1558-1563.

[10] Hong S, Myung S. Nanotube electronics: A flexible approach to mobility [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(4): 207.

[11] Deng F, Lu W, Zhao H, et al. The properties of dry-spun carbon nanotube fibers and their interfacial shear strength in an epoxy composite [J]. Carbon, 2011, 49(5): 1752-1757.

[12] Zu M, Li Q W, Zhu Y, et al. The effective interfacial shear strength of carbon nanotube fibers in an epoxy matrix characterized by a microdroplet test [J]. Carbon, 2012, 50(3): 1271-1279.

[13] 张博明，孙新杨，李　嘉. 电阻法在单丝碳纤维复合材料体系界面相传载能力评价中的应用 [J]. 哈尔滨工程大学学报，2013，34(3)：455-450.
Zhang Boming, Sun Xinyang, Li Jia. The application on the interfacial load transfer ability evalucation of the single carbon fiber reinforced composite [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2013, 34(3): 455-450.

[14] Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. An integrated energy wire for both photoelectric conversion and storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(48): 1977-1980.

[15] Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. Designing aligned inorganic nanotubes at the electrode interface: towards highly efficient photovoltaic wires [J]. Advanced Materials, 2012, 24(34): 4623-4628.

[16] 丘龙斌，孙雪梅，仰志斌，等. 取向碳纳米管/高分子新型复合材料的制备及应用 [J]. 化学学报，2012，70(14)：1523-1532.
Qiu Longbin, Sun Xuemei, Yang Zhibin, et al. The preparation and the application of the aligned carbon nanotubes fiber/polymer composite [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(14): 1523-1532.

[17] Miao M H. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns [J]. Carbon, 2011, 49(12): 3755-3761.

[18] Jia J J, Zhao J N, Xu G, et al. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes [J]. Carbon, 2011, 49(4): 1333-1339.

[19] 蔡　群，李　敏，罗　辑，等. 单丝断裂能量法研究温度对碳纤维/环氧界面性能的影响 [J]. 复合材料学报，2011，28(4)：17-22.
Cai Qun, Li Min, Luo Ji, et al. Effects of temperature on interfacial property of carbon fiber/epoxy resin using single fiber fragmentation energy method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 17-22.

[20] Feih S, Wonsyld K, Minzari D, et al. Risϕ-R-1483(EN) Testing procedure for the single fiber fragmentation test [S]. Roskilde, Denmark: Risϕ National Laboratory, 2004.

[21] Wang Y, Zhang B M, Ye J R. Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(27): 7999-8005.

[22] 樊序敏，顾亦卓，刘亚男，等. 碳纳米管浸润剂对碳纤维/环氧树脂界面性能的影响[J]. 复合材料学报，2012，29(4)：17-22.
Fan Xumin, Gu Yizhuo, Liu Yanan, et al. Effects of wetting agent containing carbon nanotubes on interfacial property of carbon fiber/epoxy resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 17-22.

[23] Chipara D M, Macossay J, Ybarra A, et al. Raman spectroscopy of polystyrene nanofibers-multiwalled carbon nanotubes composites [J]. Applied Surface Science, 2013, 275: 23-27.