

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200805.002

稀土 Ce 接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响

李玮¹, 程先华^{*1,2}

(1. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240; 2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 将马来酰亚胺官能化的多壁碳纳米管 (CNTs) 和碳纤维 (CF) 混合并通过 CeCl_3 处理, 得到 CNTs-CF 多尺度增强体, 采用 FTIR、XPS、SEM 对增强体的表面物理化学状态进行表征; 以环氧树脂 (EP) 为基体, 通过模压法制备 CNTs-CF/EP 复合材料, 对其力学性能和断口形貌进行分析, 探讨 CNTs-CF 多尺度增强体对 CNTs-CF/EP 复合材料界面性能的影响。结果表明: 通过 Ce 的桥接作用, 可以将改性后的 CNTs 化学接枝在 CF 表面, 以同时解决 CF 与树脂基体间界面结合弱及 CNTs 不易分散的问题, 有效改善了增强体与基体间的界面性能。因此 CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度和杨氏模量较 CF/EP 复合材料分别提高了 36.76% 和 71.57%; 较 CeCl_3 改性 CF(RECF)/EP 复合材料分别提高了 24.79% 和 52.17%。采用稀土 Ce 的化学接枝法成功制备出 CNTs-CF 多尺度增强体, 为获得高级轻质树脂基复合材料提供了一种环境友好的新方法。

关键词: 碳纳米管 (CNTs); 碳纤维 (CF); CeCl_3 ; CNTs-CF 多尺度增强体; 界面结合; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)11-2789-09

Effect of rare earth Ce grafted carbon nanotubes-carbon fiber multi-scale reinforcement on interfacial properties of epoxy matrix composites

LI Wei¹, CHENG Xianhua^{*1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. State Key of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (CNTs) functionalized with maleimide and carbon fibers (CF) were mixed and treated with CeCl_3 to obtain CNTs-CF multi-scale reinforcement. These reinforcements were characterized by FTIR, XPS and SEM. The CNTs-CF/epoxy (EP) composite was prepared by the molding method with EP as the matrix. The mechanical properties and fracture morphology of CNTs-CF/EP composite were analyzed to explore the influence of CNTs-CF multi-scale reinforcement on the interfacial properties of EP composite. The results show that the modified CNTs can be chemically grafted on the CF surface through the bridging effect of rare earth Ce to solve the problems of weak interface bonding between CF and resin matrix and CNTs not easy to disperse, effectively improving the interfacial performance between the reinforcement and matrix. Therefore, the tensile strength and Young's modulus of CNTs-CF/EP composite are increased by 36.76% and 71.57% relative to those of CF/EP composite, respectively; 24.79% and 52.17% relative to those of CF modified by CeCl_3 (RECF)/EP composite, respectively. The chemical grafting method of rare earth Ce is successfully used to prepare CNTs-CF multi-scale reinforcement, which provides a new environment-friendly method for obtaining advanced lightweight resin matrix composites.

Keywords: carbon nanotubes (CNTs); carbon fiber (CF); CeCl_3 ; CNTs-CF multi-scale reinforcement; interfacial bonding; mechanical properties

收稿日期: 2020-05-18; 录用日期: 2020-07-29; 网络首发时间: 2020-08-06 08:34:34

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200805.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51975359); 摩擦学国家重点实验摩擦学科学基金(SKLTKF17A02)

通信作者: 程先华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米表面工程及摩擦学 E-mail: xhcheng@sjtu.edu.cn

引用格式: 李玮, 程先华. 稀土 Ce 接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2789-2797.

LI Wei, CHENG Xianhua. Effect of rare earth Ce grafted carbon nanotubes-carbon fiber multi-scale reinforcement on interfacial properties of epoxy matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2789-2797(in Chinese).

航空航天工程、清洁电力等领域的飞速发展对大量采用的树脂基复合材料提出越来越高的性能要求。碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、化学稳定性好、耐候性佳等优点，是制造高性能、轻质量树脂基复合材料的重要增强体^[1-2]。多壁碳纳米管(CNTs)的强度约为CF的15倍，比表面积约为CF的390倍，是树脂基体更理想的增强材料^[3-4]。但CF和CNTs表面呈化学惰性，难以与聚合物基体实现有效的界面结合^[5]，且CNTs还易团聚，难以均匀分散在基体中^[6]，因此CF和CNTs的增强效果有限。近年来，将纳米尺度的CNTs接枝在微米尺度的CF表面形成CNTs-CF多尺度增强体，可以同时解决CNTs团聚及CF与基体接触面积小的问题，进而改善增强体与聚合物的界面结合，最终提高复合材料的整体性能^[7]。

迄今为止，CNTs-CF多尺度增强体的制备方法主要有化学气相沉积法(CVD)、电泳沉积法、涂层法和化学接枝法^[8-13]。其中，CVD工艺条件苛刻，成本较高，且制备过程中的高温环境和金属催化剂扩散都会导致CF强度降低^[14]；电泳沉积法制备的CNTs-CF多尺度增强体中CNTs仅以弱的范德华力接枝在CF表面，无法发挥出多尺度结构的优势^[15]；涂层法是先将CNTs分散在某种材料中，然后涂覆在CF上，因此无法有效解决CNTs的团聚问题，导致复合材料的性能提升不佳^[16]。化学接枝法是通过化学键把CNTs接枝到CF表面，克服了其他方法中CNTs和CF结合弱的缺点，且工艺条件简单、成本低、对CF结构损伤小，成为制备CNTs-CF多尺度增强体的热门研究方向之一^[17-20]。当前的化学接枝法中主要通过以下步骤获得CNTs-CF多尺度增强体：采用浓H₂SO₄和浓HNO₃的混合酸等氧化剂改性CNTs和CF，但会损伤CNTs和CF的表面结构，降低CNTs-CF多尺度增强体的强度，且还存在强酸废液的处理问题；之后通过某种介质，如聚酰胺-胺树状大分子(PAMAM)^[21]、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)^[22]、硅烷偶联剂KH-550^[23]、聚丙烯亚胺(PPI)^[24]等，桥接CNTs和CF，但大部分介质昂贵不易得。

本文通过稀土Ce将多壁CNTs化学接枝在CF表面制备CNTs-CF多尺度增强体，实验方法简单清洁，成本低廉。稀土元素具有高的化学活性和大的配位数，结合之前的研究发现，稀土可使CF官能化^[25]，可以通过形成配位键成为硅基底与CNTs结合的中间介质^[26-27]。本文采用CeCl₃处

理制备CNTs-CF多尺度增强体，以环氧树脂(EP)为基体，通过模压法得到CNTs-CF/EP复合材料，分析其力学性能和断口形貌，探讨CNTs-CF多尺度增强体对CNTs-CF/EP复合材料界面性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯腈基无胶短碳纤维(CF)，直径约为7.3 μm，长度约为0.5 mm，上海新兴炭素有限公司；多壁碳纳米管(CNTs)，直径约为8 nm，长度约为20 μm，中国科学院成都有机化学有限公司；马来酰亚胺，上海阿拉丁生化科技有限公司；环氧树脂双酚A二缩水甘油醚(E-44)、固化剂聚酰胺树脂650，湖南八雄地新材料有限公司；无水CeCl₃，纯度为99.99%，上海麦克林生物化学有限公司；甲苯、乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 马来酰亚胺改性CNTs

配制浓度为0.13 mol/L的马来酰亚胺甲苯溶液，然后将CNTs加入到马来酰亚胺甲苯溶液中，在100℃下加热反应3 h后，通过聚四氟乙烯(PTFE，0.22 μm)滤纸过滤，用无水乙醇洗涤数次，最后在60℃的烘箱中干燥12 h，获得马来酰亚胺官能化的CNTs(M-CNTs)。

1.2.2 CeCl₃处理制备CNTs-CF多尺度增强体

配制浓度为0.015 mol/L的CeCl₃醇溶液，先将CF加入到CeCl₃醇溶液中搅拌一段时间后，再加入M-CNTs，将上述混合物超声处理后在室温下静置数小时。反应完成后过滤，用无水乙醇多次洗涤，以去除过量的M-CNTs，最后在60℃的烘箱中干燥过夜，获得CNTs-CF多尺度增强体。同时，以不添加M-CNTs作为对照组，得到CeCl₃改性的CF增强体(RECF)。

1.2.3 复合材料的制备

按3:97的质量比将CNTs-CF多尺度增强体和EP在容器中混合，以500 r/min的速度机械搅拌30 min后，再在70℃水浴中超声处理30 min。之后加入与EP质量比为1:1的固化剂，快速搅拌均匀后，倒入PTFE拉伸测试样品模具中。将模具放置在真空度为-1 bar的烘箱中30 min，以排空气泡，然后在60℃的烘箱中放置8 h，取出模具冷却后获得CNTs-CF/EP复合材料。为了进行比较，以相同方法制备了EP、CF/EP复合材料

和 RECF/EP 复合材料。

1.3 表征与测试

采用日本岛津生产的 IRAffinity-1 型 FTIR 表征马来酰亚胺官能化的 CNTs (扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}), 分析改性前后 CNTs 表面官能团变化, 样品采用 KBr 压片法制备。

采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 XPS 分析增强体的表面元素组成、含量和化学状态的变化, X 射线源为 AlK α ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$), 阳极电压为 12.5 kV, 284.8 eV 结合能的 C1s 峰用于校准所有元素的峰。

采用美国 FEI 公司生产的 NOVA NanoSEM 450 型 SEM 分析增强体的表面形貌变化及 EP 复合材料拉伸断裂截面的形态, 本实验样品导电性较差, 测试前先进行喷金处理。

根据 GB/T 1040—2006^[28], 在德国 Zwick 公司生产的 Zwick Z100 型通用试验机上对 EP 复合材料进行拉伸实验, 得到样品的拉伸强度和拉伸模量, 所有值均为至少 5 次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 增强体表面化学成分

2.1.1 M-CNTs 的微观结构

CNTs 可以充当二烯或亲二烯体被各种不同的官能团官能化^[29-30], 本文利用马来酰亚胺与 CNTs 发生 Diels-Alder 反应来改性 CNTs, 反应机制如图 1 所示。图 2(a) 为改性前后 CNTs 的 FTIR 图谱。可知, 与未处理的 CNTs 相比, M-CNTs 在 1 710 cm^{-1} 附近出现一个十分明显的吸收峰对应 C=O^[31]; 在 1 150 cm^{-1} 附近出现的吸收峰主要是由 C—O 和 N—H 引起^[27]; 在 1 350 cm^{-1} 附近出现的小吸收峰对应 C—N^[27]。结果表明, 马来酰亚胺官能化使 CNTs 表面接枝了含 O、含 N 基团。图 2(b) 为改性前后 CNTs 的 XPS 图谱。可知, M-CNTs 表面 O 元素相对含量从 CNTs 的 1.91% 增加到 10.82%, 同时其表面 N 元素相对含量达 2.99%。XPS 结果再次验证 M-CNTs 表面已接枝含 O、含 N 官能团, 它们将成为 CNTs 接枝在 CF 表面上的反应活性点。

2.1.2 RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的微观结构

课题组之前的研究已经说明稀土元素对碳材料化学惰性表面的改性效果, 稀土元素优秀的化学活性和高的配位数促使含 O、含 N 基团引入碳材料非极性表面, 提高增强体表面 O、N 含量^[25-27]。表 1 为 CF、RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体表面

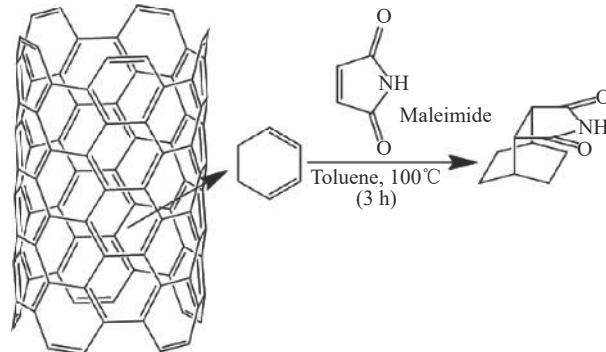


图 1 多壁碳纳米管 (CNTs) 与马来酰亚胺的 Diels-Alder 反应

Fig. 1 Diels-Alder reaction of multi-walled carbon nanotubes (CNTs) with maleimide

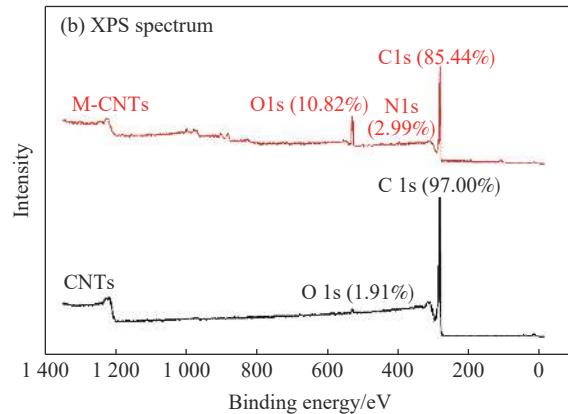
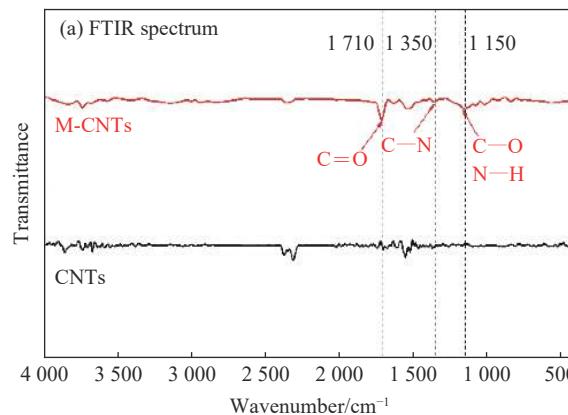


图 2 CNTs 和马来酰亚胺官能化 CNTs(M-CNTs) 的 FTIR 和 XPS 图谱

Fig. 2 FTIR and XPS spectra of CNTs and maleimide functionalised CNTs (M-CNTs)

元素种类和原子分数。可知, 原始无胶 CF 表面含有一定量的 O, 这是由于 CF 表面缺陷较多, 较容易被氧化, 在生产和保存过程中会引入含 O 官能团, 还有可能是测试时空气中水的影响; 另外原始 CF 表面还有少量的 N, 可能来源于 CF 生产过程中不完全碳化的聚丙烯腈前驱体。经 CeCl_3 处理得到的 RECF 表面 O 含量较 CF 提高了 71.43%,

表 1 CF、 CeCl_3 改性的 CF (RECF) 和 CNTs-CF 多尺度增强体表面元素种类和原子分数

Table 1 Types and atomic fractions of surface elements of CF, CF modified by CeCl_3 (RECF) and CNTs-CF multi-scale reinforcement

Element	CF	RECF	CNTs-CF	at%
C	85.59	71.90	77.49	
N	3.21	5.91	3.39	
O	11.06	18.96	16.05	
Ce	0.14	3.23	3.07	

与之前研究结果一致^[25-27], 再次说明稀土元素对非极性碳材料表面的改性作用; 稀土原子还可与 CF 表面的 O 和 N 配位键合, 因此 RECF 表面存在一定量的 Ce 元素。与 CF 相比, CNTs-CF 多尺度增强体表面 O 含量提高了 45.12%, 但与 RECF 相比, CNTs-CF 多尺度增强体表面 O 含量有所降低, 说明表面 O 含量相对较低的 M-CNTs 已成功吸附在 CF 表面; 接枝在 CF 表面上的 M-CNTs 同时也使 CNTs-CF 多尺度增强体表面 N 含量略微降低。M-CNTs 吸附在 CF 表面, 使 CF 表面粗糙度增加, 有利于提高 CNTs-CF 多尺度增强体与树脂基体的机械啮合能力; CNTs-CF 多尺度增强体表面极性官能团和稀土元素可与 EP 形成化学结合, 从而改善复合材料的界面结合^[32]。

图 3 为 CF、RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 O 1s 的 XPS 图谱。图 4 为 RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 Ce 与 O 成键示意图。由图 3(a) 可知, 原始无胶 CF 表面 O 1s 曲线存在两个特征峰, 532.91 eV 处是 C—O 中 O 1s 的特征拟合曲线, C=O 中 O 1s 的特征拟合曲线出现在 531.74 eV 处。由图 3(b) 可知, RECF 表面 O 1s 曲线有三个特征峰, 533.46 eV 和 532.53 eV 处分别对应 C—O 和 C=O 中 O 1s 的特征拟合曲线, 而 529.94 eV 处新出现的拟合峰来自 Ce—O 中 O 元素的贡献^[33], 说明稀土元素通过化学键吸附在 CF 表面; 且氧单键和氧双键的特征峰结合能相对 CF 分别提高了 0.55 eV 和 0.79 eV, 这是由于 O 原子受到 Ce 的影响, 孤对电子有远离的倾向, 因此 O 原子外层电子云密度降低, O 1s 峰位向高能处移动^[34], 推测 Ce—O 键的存在形式如图 4(a) 所示。由图 3(c) 可知, CNTs-CF 表面 O 1s 结合能的移动变化与 RECF 一致, 氧单键和氧双键的特征峰结合能较 CF 分别提高了 0.82 eV 和 0.89 eV, 但与 RECF 相比, 结合能 529.85 eV 处的 Ce—O 中 O 元素特征峰的面积明显增加, 相对

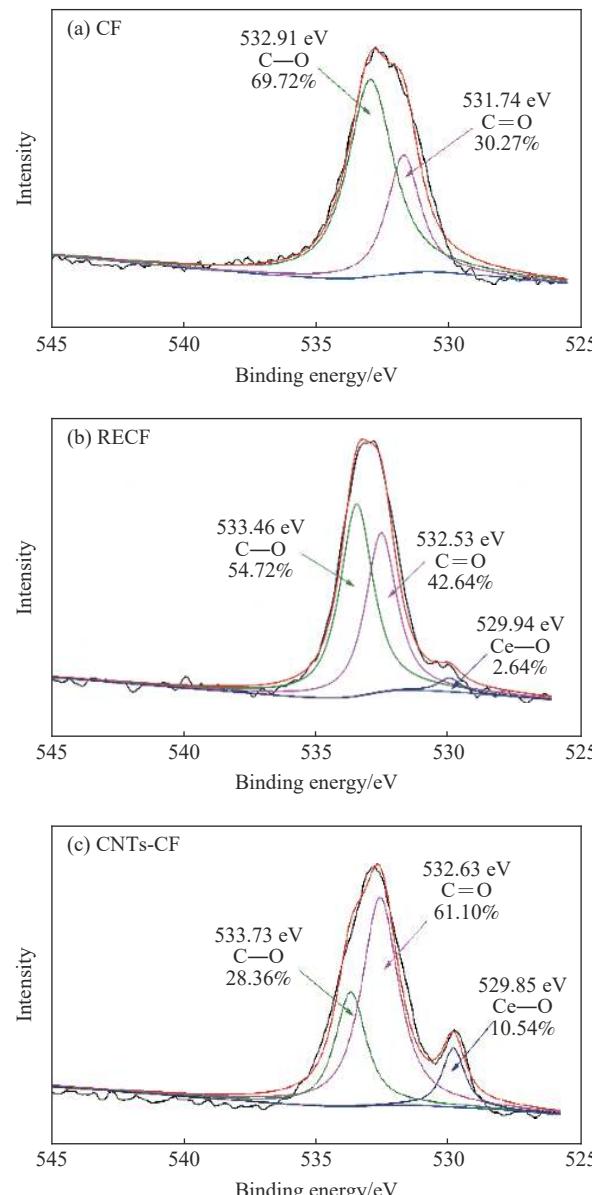


图 3 CF、RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 O 1s 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of O 1s of CF, RECF and CNTs-CF multi-scale reinforcement

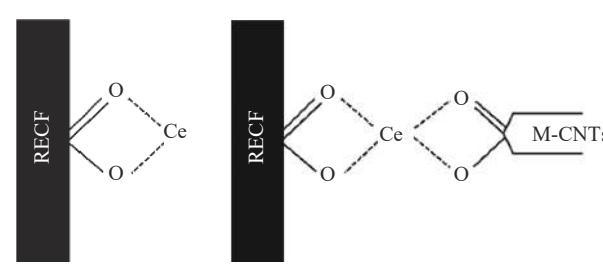


图 4 RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 Ce 与 O 成键示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Ce and O bonding of RECF and CNTs-CF multi-scale reinforcement

含量达到 10.54%，这是由于 CNTs-CF 表面 Ce 元素不仅与 CF 表面的 O 配位，还与 M-CNTs 表面的 O 配位键合，其结构如图 4(b) 所示，Ce 作为中介介质，一端与 M-CNTs 表面 O 原子相连，另一端连接 CF 表面 O 原子，使 M-CNTs 通过化学键吸附在 CF 表面，从而形成 CNTs-CF 多尺度增强体。

2.2 CNTs-CF 多尺度增强体表面形貌

图 5 为 CF、RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 SEM 图像。由图 5(a) 可以看到，原始无胶 CF 表面有沟槽，整体较为平整光滑，但带有少量碎屑，这是由于所用 CF 是由 CF 丝磨切而成；这些沟槽可以略微增加 CF 与 EP 的接触面积，有利于提高 CF 与 EP 的机械啮合，但 CF 表面极性官能团较少，最终只能与基体形成弱的界面结合，不利于载荷从基体转移到增强体，因此无法有效发挥出高强度和高模量 CF 的增强效果。由图 5(b) 可以看到，与原始无胶 CF 相比，经反应后多次洗涤得到的 RECF 表面碎屑已经洗去，除此之外，RECF 表面形貌几乎没有变化；但由 XPS 分析结果可知 RECF 表面化学状态已发生改变，这些变化将有益于 RECF 与 EP 之间的界面结合。由图 5(c) 和图 5(d) 可以看到，经 CeCl_3 处理后，M-CNTs 均匀地接枝在 CF 表面，根据 FTIR 和 XPS 测试结果可以推测出，含 O 基团通过马来酰亚胺官能化接枝到 CNTs 上，为 M-CNTs 与其他活性化学物质反应提供了可能；经 CeCl_3 处理后，含 O 基团被引入 CF 表面，然后 Ce 通过配位化学反应与 CF 和 M-CNTs 表面的 O 结合；通过 Ce 的桥接效应，M-CNTs 可以均匀地分布在 CF 表面，从而形成 CNTs-CF 多尺度增强体。M-CNTs 化学吸附在 CF 表面，不仅能增加增强体的表面积，加强 CF 与树脂基体的机械结合，CNTs-CF 多尺度增强体表面大量的含 O 和含 N 官能团及稀土元素还可以强化增强体与基体之间的化学结合，因此 CNTs-CF 将有效改善复合材料的界面性能，从而获得综合性能优异的 CNTs-CF/EP 复合材料。

2.3 CNTs-CF/EP 复合材料的力学性能和断裂机制

2.3.1 CNTs-CF/EP 复合材料的力学性能

图 6(a) 为纯 EP、CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度。可知，短纤维增强树脂复合材料的力学性能是低强度、低模量基体与高强度、高模量增强体的复合表现，增强体通过帮助基体承担载荷和抵抗弹塑性变形来强化树

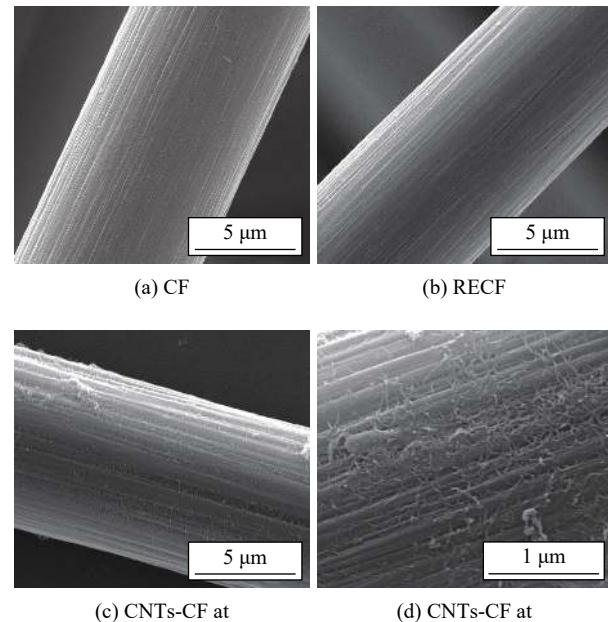


图 5 CF、RECF 和 CNTs-CF 多尺度增强体的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of CF, RECF and CNTs-CF multi-scale reinforcement

脂基体^[35-36]，因此 CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度均高于纯 EP。与纯 EP 相比，CF/EP 复合材料的拉伸强度仅提高了 10.03%，一方面是由于 CF 含量很少 (3wt%)，能够帮助 EP 基体承担载荷的能力小；另一方面是由于原始无胶 CF 表面积较小，极性官能团不多，因此与基体机械咬合面积较小，润湿性较差，有限的 CF 数量和不良的界面结合，最终导致 CF/EP 复合材料拉伸强度提高较小。经 CeCl_3 醇溶液处理后得到的 RECF 表面极性官能团增多，RECF/EP 复合材料的拉伸强度较纯 EP 提高了 20.60%，较 CF/EP 复合材料提高了 9.60%。但 RECF/EP 复合材料性能提高也比较有限。在 CF 表面化学吸附 M-CNTs，使 CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度较纯 EP 提高了 50.49%，较 CF/EP 复合材料提高了 36.76%，较 RECF/EP 复合材料提高了 24.79%。

图 6(b) 为纯 EP、CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的杨氏模量。可知，杨氏模量表征 EP 复合材料抵抗弹性变形的能力，短纤维增强体的加入能显著提高 EP 基体的刚性^[37]，因此 CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的杨氏模量均高于纯 EP，且变化趋势与拉伸强度一致，EP、CF/EP、RECF/EP、CNTs-CF/EP 复合材料的杨氏模量依次增大。添加高模量增强体 CF 后，CF/EP 复合材料的杨氏模量较纯 EP 提高了 32.47%，

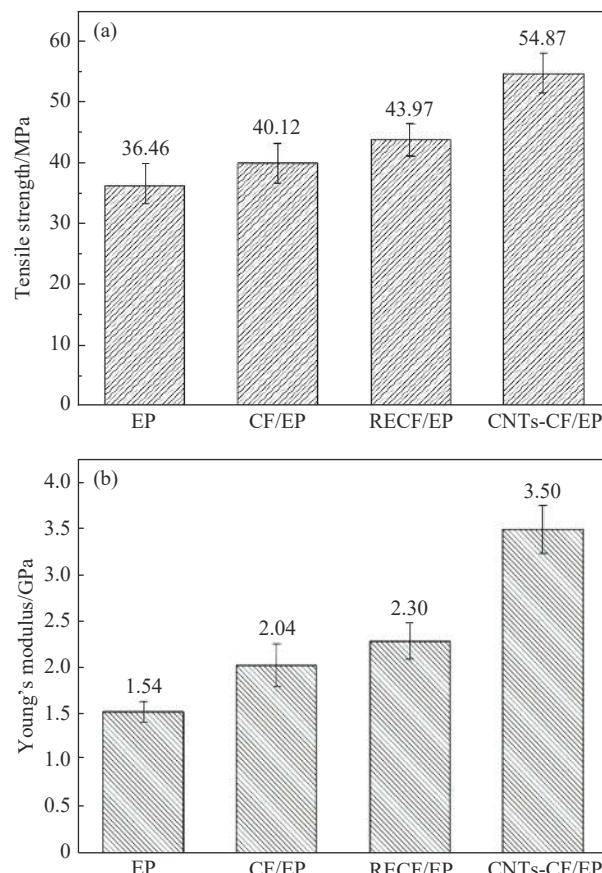


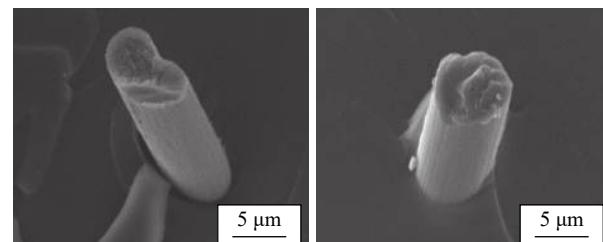
图6 环氧树脂(EP)、CF/EP、RECF/EP和CNTs-CF/EP复合材料的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of epoxy (EP), CF/EP, RECF/EP and CNTs-CF/EP composites

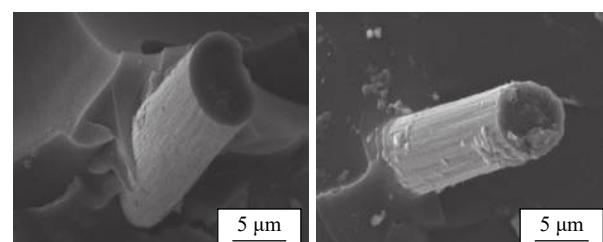
但由于原始无胶CF表面粗糙度较低,且呈化学惰性,与EP基体形成的界面性能较差,不利于载荷从基体向CF转移,因此CF/EP复合材料的杨氏模量提高有限。经稀土处理得到的RECF表面含有更多的极性官能团和稀土Ce,可通过化学键与EP分子中的活性基团结合,进而改善与EP基体的黏结性能,使RECF/EP复合材料的杨氏模量较纯EP提高了49.35%,较CF/EP复合材料提高了12.75%。CNTs-CF多尺度增强体同时解决了CF/基体界面结合弱和CNTs易团聚的问题,进一步提高了增强体与基体间的界面结合性能,有利于载荷从低强度、低模量的EP基体转移到高强度、高模量的CNTs-CF多尺度增强体上。与CF和RECF相比,CNTs-CF多尺度增强体可进一步发挥出对EP基体的增强作用,因此CNTs-CF/EP复合材料的杨氏模量较纯EP提高了127.27%,较CF/EP复合材料提高了71.57%,较RECF/EP复合材料提高了52.17%。

2.3.2 CNTs-CF/EP复合材料断口的微观形貌

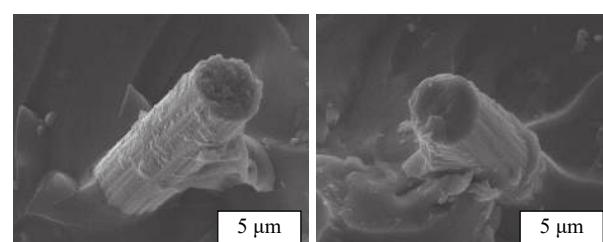
图7为CF/EP、RECF/EP和CNTs-CF/EP复合材料拉伸断裂截面的SEM图像。由图7(a)可以看到,原始无胶CF与EP之间存在明显孔洞,在拉伸断裂过程中,CF直接从树脂基体中拉出,且其表面几乎没有残留的EP,说明表面积较小、极性官能团较少的CF难以与基体形成有效的界面结合,导致CF/EP复合材料的拉伸性能和拉伸模量增加较小^[38],与复合材料力学性能分析结果一致。由图7(b)可以看到,由于RECF表面极性官能团增加,因此较原始无胶CF,RECF与EP之间界面结合得到改善,不仅可以看到RECF根部与基体结合紧密,还可发现RECF表面有少量树脂基体黏结,因此RECF/EP复合材料的力学性能得到改善。由图7(c)可以看到,在CNTs-CF/EP复合材料断裂截面中,CF牢固黏结在EP基体中难以拔出,且纤维表面有大量的EP残留物,表明CNTs-



(a) CF/EP



(b) RECF/EP



(c) CNTs-CF/EP

图7 CF/EP、RECF/EP和CNTs-CF/EP复合材料拉伸断裂截面的SEM图像

Fig. 7 SEM images of tensile fracture cross section of CF/EP, RECF/EP and CNTs-CF/EP composites

CF/EP 复合材料的界面结合得到很大改善。复合材料拉伸断裂截面形貌分析结果表明, 与 CF 和 RECF 相比, CNTs-CF 与 EP 的界面结合最佳, 与力学性能测试结果一致, CNTs-CF/EP 复合材料的力学性能最佳。

2.3.3 CNTs-CF/EP 复合材料的断裂机制

图 8 为 CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的断裂机制模型。可知, 原始 CF 由于表面极性官能团较少、表面积较小, 与 EP 基体的连接处存在间隙和气泡; 当 CF/EP 复合材料承受载荷时, 这些界面缺陷处会形成应力集中, 促使裂纹的产生及扩展; 裂纹沿界面扩展, 最终导致 CF 与 EP 之间脱黏, 甚至使 CF 从 EP 基体中拔出 (如图 8(a) 所示), 因此 CF/EP 复合材料的力学性能较差。经稀土处理得到的 RECF 表面已有大量含 O 和含 N 官能团, 能跟 EP 发生化学反应, 通过化学键使增强体与基体结合起来; 除此之外, RECF 表面的 Ce 也可通过配位键与 EP 基体中的 O 和 N 结合, 进一步加强 RECF 与 EP 之间的化学结合, 改善 RECF/EP 复合材料的界面结合, 阻碍裂纹在界面处扩展, 避免 RECF 从基体中拔出, 进而能有效发挥 RECF 在基体中承担载荷的作用, 提高了 RECF/EP 复合材料的力学性能。在拉伸断裂过程中, RECF/EP 复合材料的失效方式部分转为 EP 基体的内聚破坏, 表现为 RECF 表面上有 EP 基体的黏附; 但 RECF 与 EP 之间的化学结合有限, RECF 仍会从基体中拔出 (如图 8(b) 所示)。经过 CeCl_3 处理后, M-CNTs 均匀地化学吸附在 CF 表面, 从而增加 CF 表面的粗糙度, 促进 CNTs-CF

与 EP 之间的机械啮合; 另一方面, CNTs-CF 表面极性官能团和 Ce 可与 EP 基体发生化学反应, 进一步改善 CNTs-CF/EP 复合材料的界面结合。因此当 CNTs-CF/EP 复合材料受到拉应力时, CF 不再直接从 EP 基体中拔出, CNTs-CF/EP 复合材料的失效破坏很大可能发生在 M-CNTs 和 EP 基体之间的界面处 (如图 8(c) 所示), 因此 CNTs-CF/EP 复合材料的力学性能最佳。

3 结论

(1) Ce 具有大的配位数且对 O 有特殊的亲和性, 可以同时与碳纤维 (CF) 和马来酰亚胺官能化的碳纳米管 (M-CNTs) 上的 O 配位键合, 通过 Ce 的桥接作用将 M-CNTs 化学吸附在 CF 表面, 生成 CNTs-CF 多尺度增强体。

(2) 与 CF/EP 复合材料相比, CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别提高了 36.76% 和 71.57%; 与 CeCl_3 改性 CF(RECF)/EP 复合材料相比, CNTs-CF/EP 复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别提高了 24.79% 和 52.17%。

(3) M-CNTs 的加入增加了 CF 表面粗糙度, 且 CNTs-CF 表面的极性基团和 Ce 可与 EP 基体发生化学反应, 从而促进 CNTs-CF/EP 复合材料的界面结合, 有利于外部载荷转移到高强度、高模量的增强体上, 因此提高了 CNTs-CF/EP 复合材料的力学性能。

(4) 通过简单清洁、成本低廉的方法成功制备出用以提高树脂材料性能的 CNTs-CF 多尺度增强体, 为制造高性能、轻质量的树脂基复合材料提供理论和技术支持。

参考文献:

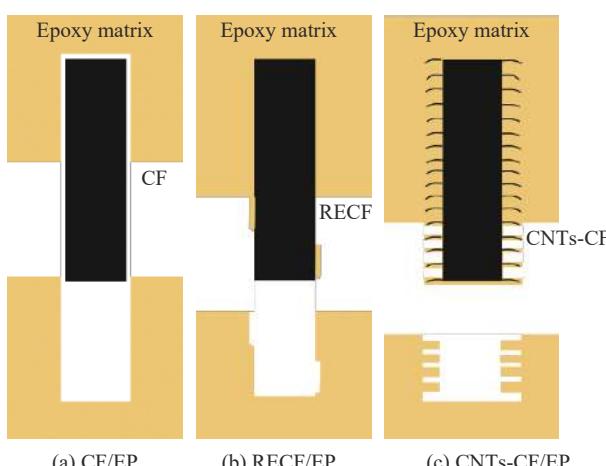


图 8 CF/EP、RECF/EP 和 CNTs-CF/EP 复合材料的断裂机制模型

Fig. 8 Fracture mechanism models of CF/EP,

RECF/EP and CNTs-CF/EP composites

- [1] RHEE I, KIM J H, PARK S H, et al. Mechanical and electrical properties of cement paste incorporated with pitch-based carbon fiber [J]. *Carbon Letters*, 2017, 23: 22-29.
- [2] ANDIDEH M, ESFANDEH M. Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites [J]. *Carbon*, 2017, 123: 233-242.
- [3] HU L, HECHT D S, GRÜNER G. Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 5790-5844.
- [4] COLEMAN J N, KHAN U A, GUN'KO Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 689-706.

- [5] 郑林宝, 王延相, 陈纪强, 等. CF-CNTs多尺度增强体的制备及CF-CNTs/环氧树脂复合材料力学性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2428-2436.
- ZHENG L B, WANG Y X, CHEN J Q, et al. Preparation of CF-CNTs multi-scale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(11): 2428-2436(in Chinese).
- [6] COLEMAN J N, KHAN U, BLAU W J, et al. Small but Strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1624-1652.
- [7] QIAN H, GREENHALGH E S, SHAFFER M S P, et al. Carbon nanotube-based hierarchical composites: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(23): 4751-4762.
- [8] KIM K J, KIM J, YU W R, et al. Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface[J]. *Carbon*, 2013, 54: 258-267.
- [9] GREEF N D, ZHANG L, MAGREZ A, et al. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers[J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 51: 39-48.
- [10] BEDI H S, TIWARI M, AGNIHOTRI P K. Quantitative determination of size and properties of interphases in carbon nanotube-based multiscale composites[J]. *Carbon*, 2018, 132: 181-190.
- [11] YAO X, JIANG J, XU C, et al. Improved interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites through graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon fiber surface[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(7): 1323-1329.
- [12] YAO X, GAO X, JIANG J, et al. Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 132: 170-177.
- [13] ZHENG H, LI Q, YU C, et al. The direct architecture of carbon fiber-carbon nanofiber hierarchical reinforcements for superior interfacial properties of CF/epoxy composites[J]. *Polymers For Advanced Technologies*, 2019, 30(3): 620-630.
- [14] 梁馨, 方洲, 罗丽娟, 等. 碳纳米管改性对碳/环氧复合材料层间性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(4): 56-59, 76.
- LIANG X, FANG Z, LUO L J, et al. Effect of carbon nanotube modification on interlaminar properties of C/E composite[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2016, 46(4): 56-59, 76(in Chinese).
- [15] 齐乐华, 舒扬, 李贺军, 等. 电泳沉积CNTs掺杂C/C复合材料的微观组织与弯曲性能[J]. 无机材料学报, 2016, 31(2): 201-206.
- QI L H, SHU Y, LI H J, et al. Microstructures and flexural properties of C/C composites doped with CNTs by electro-kinetic deposition[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(2): 201-206(in Chinese).
- [16] YAO H, SUI X, ZHAO Z, et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 583-590.
- [17] PENG Q, HE X, LI Y, et al. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amiidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 5928-5931.
- [18] WU G, MA L, LIU L, et al. Interfacially reinforced methylphenyl silicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 82: 50-58.
- [19] WU G, MA L, LIU L, et al. Interface enhancement of carbon fiber reinforced methylphenyl silicone resin composites modified with silanized carbon nanotubes[J]. *Materials & Design*, 2015, 89: 1343-1349.
- [20] ISLAM M S, DENG Y, TONG L, et al. Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage applications[J]. *Carbon*, 2016, 96: 701-710.
- [21] MEI L, HE X, LI Y, et al. Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(22): 2505-2508.
- [22] 王柏臣, 蔡安宁, 李俊杰, 等. HDI接枝碳纳米管/碳纤维混杂多尺度复合材料的制备和性能[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2016, 33(4): 48-54.
- WANG B C, CAI A N, LI J J, et al. Fabrication and properties of HDI grafted carbon nanotube/carbon fiber hybrid multi-scale composites[J]. *Journal of Shenyang Aerospace University*, 2016, 33(4): 48-54(in Chinese).
- [23] CUI H, JIN Z, ZHENG D, et al. Effect of carbon fibers grafted with carbon nanotubes on mechanical properties of cement-based composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 181: 713-720.
- [24] CHEN Q, PENG Q, ZHAO X, et al. Grafting carbon nanotubes densely on carbon fibers by poly(propylene imine) for interfacial enhancement of carbon fiber composites[J]. *Carbon*, 2019, 158: 704-710.
- [25] SHANGGUAN Q Q, CHENG X H. Friction and wear of rare earths modified carbon fibers filled PTFE composite under dry sliding condition[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(22): 9000-9006.
- [26] SUN Z Y, CHENG X H. Investigation of carbon nanotube-

- containing film on silicon substrates and its tribological behavior[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 272-278.
- [27] JIANG M R, ZHOU H, CHENG X H. Effect of rare earth surface modification of carbon nanotubes on enhancement of interfacial bonding of carbon nanotubes reinforced epoxy matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(14): 10235-10248.
- [28] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of tensile properties of plastics: GB/T 1040—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [29] SARKAR S, BEKYAROVA E, NIYOGI S, et al. Diels-Alder chemistry of graphite and graphene: Graphene as diene and dienophile[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(10): 3324-3327.
- [30] 王怡, 冯展彬, 左洪礼, 等. 基于Diels-Alder反应的热可逆高导电硅橡胶/碳管复合材料的制备[J]. *高分子学报*, 2019, 50(5): 485-495.
- WANG Y, FENG Z B, ZUO H L, et al. Preparation of thermally reversible highly conductive silicone rubber/carbon tube composites based on Diels-Alder reaction[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(5): 485-495(in Chinese).
- [31] LIU W, ZHANG S, HAO L, et al. Fabrication of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fiber in industrial scale by sizing process[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 914-920.
- [32] LI L Z, WANG J, LIU W B, et al. Remarkable improvement in interfacial shear strength of carbon fiber/epoxy composite by large-scale sizing with epoxy sizing agent containing amine-treated MWCNTs[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(8): 2734-2742.
- [33] KÜLAH E, MAROT L, STEINER R, et al. Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: Reactions with water and hydrocarbons[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43369.
- [34] 王帅, 钟宏, 张骞, 等. 烷氧羰基硫脲树脂与Ag⁺的螯合机理[J]. *材料导报*, 2010, 24(10): 26-28.
- WANG S, ZHONG H, ZHANG Q, et al. The chelate mechanism of alkoxy carbonyl thiourea resin and Ag⁺[J]. *Materials Herald*, 2010, 24(10): 26-28(in Chinese).
- [35] 张一帆, 王晓钧, 盛浩强, 等. 短切玻纤/低密度不饱和聚酯树脂材料的力学性能[J]. *热固性树脂*, 2017, 32(1): 44-49, 54.
- ZHANG Y F, WANG X J, SHENG H Q, et al. Mechanical properties of the chopped glass fiber/low density unsaturated polyester resin materials[J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(1): 44-49, 54(in Chinese).
- [36] CHEN J X, TUO W Y, WAN C F, et al. Shear test method for and mechanical characteristics of short basalt fiber reinforced polymer composite materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16): 46078.
- [37] 卓航, 李是卓, 韩恩林, 等. 高强高模聚酰亚胺纤维/环氧树脂复合材料力学性能与破坏机制[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(9): 2101-2109.
- ZHUO H, LI S Z, HAN E L, et al. Mechanical properties and failure mechanism of high strength and high modulus polyimide fiber/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(9): 2101-2109(in Chinese).
- [38] 刘静, 陈勃翰, 李刚, 等. 激光改性纤维对其增强环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2708-2714.
- LIU J, CHEN B H, LI G, et al. Effect of laser modified fiber on mechanical properties of fibers reinforced epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2708-2714(in Chinese).