

取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征

李强 殷新意 于妍妍 杨文刚 吕卫帮

Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films

LI Qiang, YIN Xinyi, YU Yanyan, YANG Wengang, LYU Weibang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响

Effect of aligned multiwalled carbon nanotubes induced by electric field on properties of multiwalled carbon nanotubes/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2387–2396 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171207.002>

取向碳纳米管膜/氰基树脂复合材料的制备与性能强化机制

Fabrication and strengthen mechanisms of aligned carbon nanotube sheet/cyano resin composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2653–2660 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170323.002>

碳纳米管改性泡沫镍/环氧树脂复合材料阻尼性能

Damping property of Ni foam/epoxy resin composites modified with carbon nanotubes

复合材料学报. 2017, 34(6): 1325–1333 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.001>

多壁碳纳米管-丙烯酸酯嵌段共聚物共改性环氧树脂三元复合材料性能

Properties of multi-walled carbon nanotubes-acrylate block copolymers/epoxy resin ternary composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190617.001>

纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合薄膜的制备及应变响应性能

Preparation and strain sensitive performance of cellulose nanofiber-carbon nanotubes/ thermoplastic polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(11): 2735–2742 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200306.003>

酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能

Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester resin composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 2973–2978 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180326.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003

取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征



分享本文

李强^{1,2}, 殷新意^{2,3}, 于妍妍⁴, 杨文刚², 吕卫帮^{* 2}

(1. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215123; 2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123;

3. 华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510641; 4. 中国商飞上海飞机制造有限公司 复合材料中心, 上海 201324)

摘要: 碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT)/环氧树脂 (Epoxy resin, EP) 纳米复合材料中树脂含量、分布、CNT 取向及其与树脂间界面结合是制备高性能纳米复合材料的关键因素。为了探究树脂分布和 CNT/EP 复合材料性能之间的关系, 采用浮动催化化学气相沉积法制备的 CNT 薄膜和 EP 为原料, 通过浸渍、牵伸、清洗和热压固化工艺制备 CNT/EP 复合薄膜。利用聚焦离子束结合扫描电子显微镜定性表征树脂在复合膜中的分布状态。结果表明, 随着树脂含量增加, 树脂在复合薄膜表面富集程度增加。在最优工艺条件下制备的纳米复合材料中 CNT 含量为 66.14wt%, 拉伸强度和拉伸模量达到 1 405 MPa 和 46.7 GPa。

关键词: 碳纳米管; 取向; 树脂分布; 力学性能; 纳米复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)09-2767-09

Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films

LI Qiang^{1,2}, YIN Xinyi^{2,3}, YU Yanyan⁴, YANG Wengang², LYU Weibang^{*2}

(1. School of Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123,

China; 2. Chinese Academy of Sciences, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Suzhou 215123, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

4. Composites Center, COMAC Shanghai Aircraft Manufacturing Co.Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: In carbon nanotube (CNT)/epoxy resin (EP) nanocomposites, the resin content and distribution, CNT orientation and CNT-resin interfacial strength are the key factors to fabricate the high-performance composites. In order to study the relationship between the resin distribution and the CNT/EP composite properties, CNT films prepared by floating catalytic chemical vapor deposition were impregnated by using EP and then stretched, washed and hot-press cured. The focus ion beam and scanning electron microscope were used to characterize the distribution of resin in the CNT/EP composites. The results show that, with the increase of resin content, the amount of resin on the composite surface is increasing and the average tensile strength and tensile modulus of CNT/EP composite with CNT content of 66.14wt% can be up to 1 405 MPa and 46.7 GPa, respectively.

Keywords: carbon nanotubes; alignment; resin distribution; mechanical property; nanocomposites

大量的理论计算以及实验已经表明, 碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 具有优异的力学^[1-4]、电学^[5-6]、热学性能^[7-8], 被认为是下一代轻质多功能复合材料最理想的增强材料。但是由于纳米级的 CNT 具有较大的比表面积, CNT 之间较强的范

德华力相互作用使其在树脂中存在难分散、易团聚、含量低等挑战^[9]。此外, 分散在树脂中的 CNT 取向无序, CNT 优异的性能在纳米复合材料中不能得到充分的体现。

近年来, 为了克服 CNT 直接分散在树脂中的

收稿日期: 2020-11-05; 修回日期: 2021-01-07; 录用日期: 2021-01-22; 网络首发时间: 2021-02-18 08:57:39

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003>

通信作者: 吕卫帮, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: wblv2013@sinano.ac.cn

引用格式: 李强, 殷新意, 于妍妍, 等. 取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2767-2775.

LI Qiang, YIN Xinyi, YU Yanyan, et al. Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2767-2775(in Chinese).

种种困难,研究人员们将 CNT 预制成一维纤维^[10-11]或二维薄膜^[12]等连续宏观材料,然后与树脂进行复合,制备 CNT/树脂复合材料。碳纳米管薄膜(Carbon nanotube film, CNTF)是由大量互相搭接和缠绕的碳纳米管构成,具有面积大、孔隙率高、以及自支撑等结构特点。将 CNTF 与树脂溶液进行复合,可以制备 CNT 质量分数高于 50% 的纳米复合材料。通过机械牵伸^[12-18]、热压固化等工艺使得 CNT 在纳米复合材料中能够沿着受力方向取向紧密排列,和树脂形成紧密的界面结合。均匀分布且合适的树脂含量、取向密排的 CNT、紧密结合的界面使得 CNT/树脂复合薄膜拥有好的力学性能的同时还拥有优异的导电、导热性能^[19]。因此逐渐成为了近年来的研究热点。

利用浮动催化化学气相沉积法(Floating catalyst chemical vapor deposition, FCCVD)可以直接制备大面积的 CNTF,并且操作简单成本低。利用该法制备的 CNTF 与树脂复合制备的复合膜中存在着 CNT 无序取向、树脂难以充分浸渍 CNT 等现象,严重限制了 CNT 发挥其优异力学性能。通过牵伸、热压等工艺可以将复合膜中无序的 CNT 有序致密化,进而最大程度上发挥 CNT 的各项性能。目前取向 CNT 的方法包括阵列制膜法^[20-21]、机械牵伸法^[12-18]、压滚法^[22-23]等。其中机械牵伸法操作简单、成本低、效率高、利于大面积制备。许多研究人员将薄膜浸渍树脂后进行机械牵伸以获得好的 CNT 取向进而制备高性能纳米复合材料。Wang 等^[24]研究了不同液体在四类巴基纸的全厚度方向上的渗透行为,发现大的孔隙、高的孔隙率、小的比表面积有利于提高巴基纸的渗透率。Cheng 等^[25]将 CNTF 与双马来酰亚胺树脂溶液进行浸渍并且牵伸不同比例,随着牵伸比例的增加,复合膜中 CNT 的取向程度增加。Li 等^[26]将 CNTF 牵伸后与热塑性树脂 Parmax 进行复合,详细考察了 CNT 体积分数、排列程度和长度对复合薄膜力学性能的影响。刘千立等^[15]将 CNT 薄膜与氰基树脂进行浸渍并且进行热牵伸到 40%,探究了热牵伸温度、固化工艺对复合膜力学性能的影响。牵伸完成后的复合膜中的 CNT 沿着取向方向致密化程度增加,小的 CNT 束汇聚成大束。

树脂在复合膜内部的分布情况以及如何改善树脂在复合膜中的均匀分布, CNT 与树脂的组装结构、树脂浸润方式、含量及分布状态对纳米复

合材料性能的影响规律的相关研究亟需开展。本文采用 FCCVD 法制备的 CNTF 和环氧树脂(Epoxy resin, EP)/丙酮溶液为原料,通过浸渍、牵伸、清洗、二次浸渍、热压固化工艺制备 CNT 复合薄膜。利用聚焦离子束(Focused ion beam, FIB),结合扫描电子显微镜(SEM)同步表征复合薄膜表面与内部的 CNT 与树脂组装结构,探究 CNT 取向程度、树脂含量及分布、浸渍工艺条件等因素对复合薄膜力学性能的影响规律。从树脂在 CNTF 中的含量、结构分布等方面探讨复合膜力学性能的强化机制。

1 实验材料及方法

CNTF 厚度为 9~11 μm (苏州捷迪纳米材料科技有限公司提供)。将 CNTF (80 mm×40 mm)35℃ 下浸润于质量分数为 5wt%、10wt%、15wt% 的 EP/丙酮溶液(树脂与固化剂质量配比为 100:34)2 h 后制得预浸膜;将预浸膜放置于 50℃ 真空烘箱中 0.5 h 以去除预浸膜中的丙酮;经热压固化后制备复合膜。对不同质量分数的树脂溶液浸润的预浸膜进行机械牵伸,机械牵伸在万能材料力学试验机(E44.104,美特斯工业系统有限公司)上选择 1 kN 传感器进行,牵伸速率为 0.3 mm/min,试样尺寸为 40 mm×10 mm,跨距为 20 mm。牵伸率为预浸膜初始长度的 20%。复合膜的力学测试在万能材料力学试验机(Instron 3365,美国英斯特朗公司)上进行,选用 10 N 传感器,拉伸速率为 0.5 mm/min,试样尺寸为 20 mm×2 mm,跨距为 10 mm,每组样品为 10 个^[17, 27-29]。采用聚焦离子束显微镜(FEI Scios,美国 FEI 公司)结合热场发射扫描电子显微镜(Quanta 400 FEG,美国 FEI 公司)分析取向前后复合膜的截面、表面微观形貌。

结合力学与 SEM 选择 10wt% 树脂溶液制备预浸膜进行最大比例牵伸到 30%、丙酮清洗表面富集树脂及 5wt% 树脂溶液的再次浸渍、热压固化。复合膜中 CNT 的质量分数采用热重分析仪(209 F1 Libra,德国耐驰仪器制造有限公司)进行表征。丙酮由国药集团化学试剂有限公司提供。环氧树脂 Araldite LY 1564 SP CIN (Huntsman 公司),固化剂 Aradur 3486 Blue CI (Huntsman 公司),固化工艺 100℃ 下恒温 5 h,压力 10 MPa。采用拉曼光谱仪(LABRAM HR,日本 Horriba-JY 公司)表征 CNT 的取向程度。拉曼光谱平行与垂直时 G 峰强度的比值越高,取向度越好^[12, 30-32]。

2 结果与讨论

2.1 不同质量分数 CNTF/EP 复合膜的力学及结构

各工艺下的复合膜名称如表 1 所示。图 1 和图 2 为 CNTF/EP 复合膜的力学性能。可知，经 EP 复合后，复合膜的力学强度较原膜分别提升 122%、215%、166%。其中 CNTF/10%EP 复合膜的强度和模量均达到最高，为 592 MPa、21.2 GPa。随着树脂浓度的增加，复合膜的塑性变形能力下降，断裂伸长率由 17% 降至 5% 左右。由表 1 可知，CNTF/5% EP 复合膜中的树脂含量不足，仅为 27.29wt%，树脂未完全填充 CNT 薄膜中的孔隙实现对 CNTF 网络结构的固定，未能使得 CNT 的强度得到充分发挥。14% 左右的断裂伸长率同样说明了这一现象。随着复合膜中树脂含量的增加，树脂对 CNT 网络结构的固定作用加强，复合膜的断裂伸长率下降。CNTF/10%EP 和 CNTF/15%EP 复合膜的断裂伸长率相近，分别为 6% 和 5%，相应的树脂含量分别为 50.91wt% 和 55.64wt% (见 图 3)，表明合适的树

脂含量能够使得 CNT 的性能得到发挥。

为了进一步说明复合膜中树脂的分布，使用 SEM 对复合膜表面以及内部形貌进行表征。CNTF 表面孔隙大小及分布、CNT 管束的尺寸、错排、缠结等结构差异影响树脂在薄膜中的流动，最终导致复合膜中的树脂分布不均匀。图 4 为 5wt%、10wt%、15wt% 树脂溶液浸渍后 CNTF/EP 复合膜表面形貌和截面形貌。由图 4(a)~4(c) 复合膜表面形貌可知，随着树脂浓度的增加，复合膜表面孔隙逐渐减少。CNTF/5%EP 复合膜表面存在明显的孔隙，CNT 网络清晰可见。CNTF/15%EP 复合膜孔隙很少，但是存在树脂富集。说明复合膜中树脂含量趋于饱和，进一步提高树脂含量将造成树脂在复合膜表面的富集，降低复合膜的力学性能。CNTF/10%EP 复合膜表面未见明显的树脂富集，相比较其他两种复合膜，CNTF/10%EP 复合膜中树脂有效地填充了 CNTF 的绝大部分孔隙，复合膜整体更均匀。

表 1 取向碳纳米管薄膜/环氧树脂 (CNTF/EP) 复合膜树脂含量

Table 1 Resin content of aligned carbon nanotube film/epoxy resin (CNTF/EP) composite film

Name	Sample	Resin content /wt%
CNTF/5%EP	CNTF impregnated 5wt% EP solution	27.29
CNTF/10%EP	CNTF impregnated 10wt% EP solution	50.91
CNTF/15%EP	CNTF impregnated 15wt% EP solution	55.64
CNTF/5%EP (20%S)	CNTF/5%EP stretched 20%	-
CNTF/10%EP (20%S)	CNTF/10%EP stretched 20%	-
CNTF/15%EP (20%S)	CNTF/15%EP stretched 20%	-
CNTF/10%EP (30%S)	CNTF/10%EP stretched 30%	-
CNTF/10%EP (30%S-W)	CNTF/10%EP stretched 30% washed by acetone	18.91
CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP)	CNTF/10%EP (30%S-W) impregnated 5wt% EP solution again	33.86

Notes: “W” means washing; 20%S and 30%S are stretching rates.

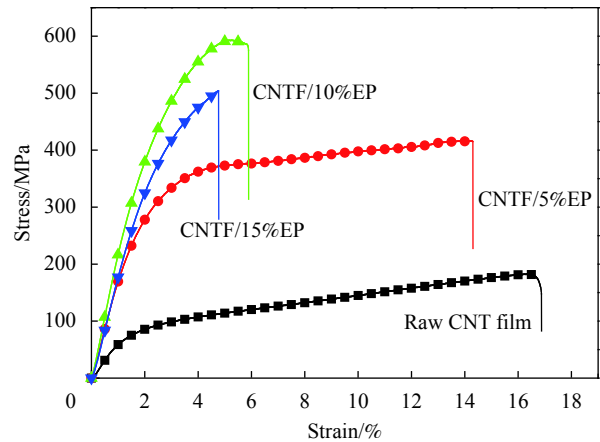


图 1 不同 CNTF/EP 复合膜力学性能代表性拉伸曲线

Fig. 1 Representative tensile curves of mechanical properties of different CNTF/EP composite films

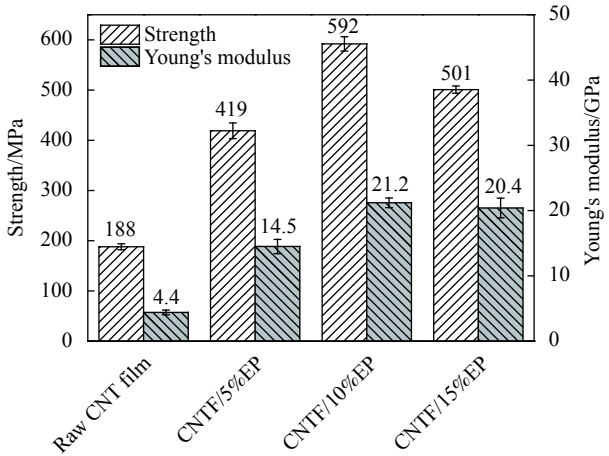


图 2 不同 CNTF/EP 复合膜拉伸强度和拉伸模量柱状图

Fig. 2 Histogram of tensile strength and modulus of different CNTF/EP composite films

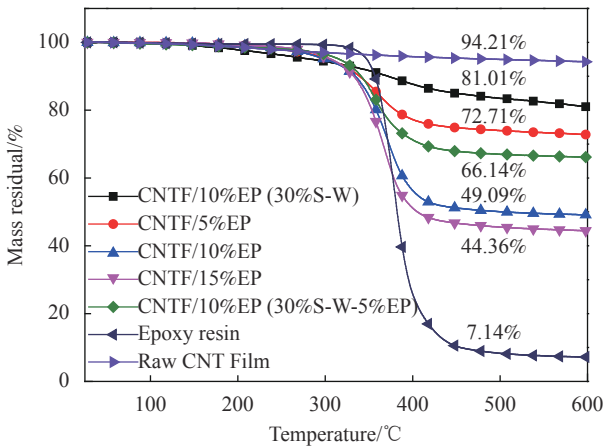


图3 不同CNTF/EP复合膜TGA曲线

Fig. 3 TGA curves of different CNTF/EP composite films

由图4(d)~4(f)不同复合膜截面形貌可知，树脂浸渍浓度对复合膜微观形貌结构影响较大。在浸润过程中，溶液中的树脂分子通过吸附作用富集于CNTF表面，随着浸润时间的增加，表面富集的树脂分子不断向CNTF内的孔隙中渗透，最终达到动态平衡状态。5wt%的树脂溶液浸渍时，单位体积溶液中树脂分子含量较低，不易对CNTF的孔隙造成阻塞，表面树脂富集程度较低，同时通过渗透作用进入CNT薄膜内部的树脂较少，制备的复合材料内部孔隙率较高，存在着较多缺陷，孔隙的形貌多为扁平状，与热压过程中薄膜受到上下压板的压力有关。由于填充树脂含量不足，在后续的热压工艺下孔隙中和CNT壁上的树脂分

子不足以很好的粘合在一起，导致最终复合膜中依旧存在孔隙，表现出较差的力学性能。15wt%浓度的树脂溶液浸渍时，由于溶液中树脂含量较高，单位体积树脂溶液中树脂分子增加，在CNTF中孔隙尺寸相同的情况下，树脂分子易导致浸渍时在孔隙处造成堵塞，阻碍树脂溶液对CNTF的渗透，在表观界面上形成的富集区，呈现表面树脂富集、内部浸胶不均现象。CNT的增强作用得不到充分体现，导致最终力学性能较差。10wt%浓度的树脂溶液浸渍时，树脂含量适中，不会对CNTF的孔隙造成堵塞，能够实现吸附作用与渗透作用的动态平衡，树脂分子可以很好的渗透到CNTF内部，表面树脂不易富集。最终实现对CNT薄膜的均匀浸润。内部CNT及孔隙间有足够的树脂填充，经热压固化后形成均匀度高、缺陷少、力学性能良好的纳米复合材料。局部少量树脂富集，这与CNTF的微观形貌有关。

2.2 机械牵伸CNTF/EP预浸膜树脂溶液浓度的选择及力学性能

图5和图6为CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP牵伸20%后的力学性能。可知，机械牵伸20%后，复合膜的力学性能明显提升，断裂伸长率降低。其中CNTF/10%EP预浸膜牵伸后力学性能最高，拉伸强度为989 MPa，拉伸模量为41.3 GPa。CNTF/5%EP预浸膜牵伸后，断裂伸长率由原来的15%降低至8%，而CNTF/10%EP、

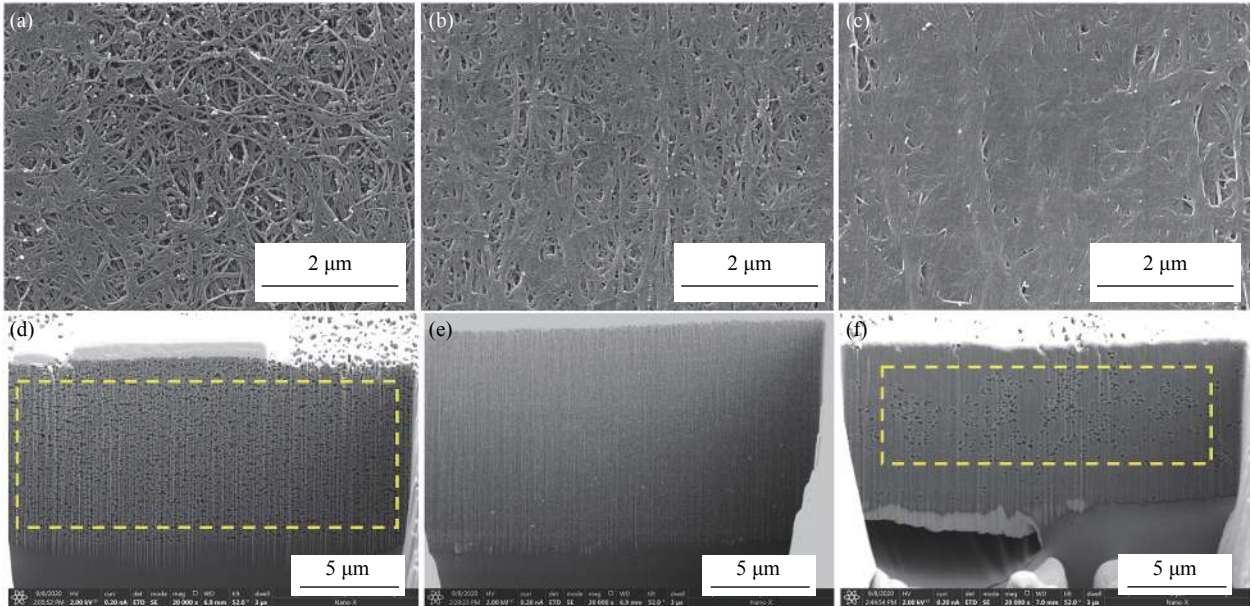


图4 5wt%、10wt%、15wt%树脂溶液浸渍后CNTF/EP复合膜表面形貌((a)~(c))和截面形貌((d)~(f))

Fig. 4 Surface ((a)-(c)) and section morphology ((d)-(f)) of CNTF/EP composite film after 5wt%, 10wt% and 15wt% resin solution impregnation

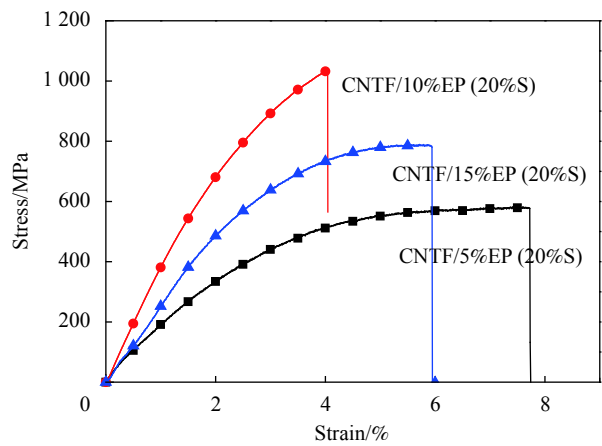


图 5 CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 牵伸 20% 后力学性能代表曲线

Fig. 5 Representative tensile curves of mechanical properties of CNTF/5%EP, CNTF/10%EP and CNTF/15%EP after 20% stretched

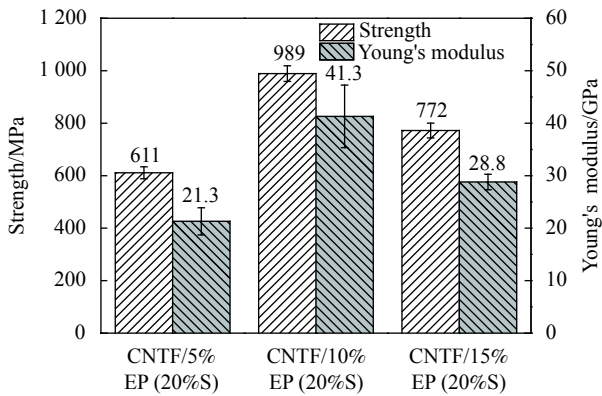


图 6 CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 牵伸 20% 后拉伸强度和拉伸模量柱状图

Fig. 6 Histogram of tensile strength and modulus of CNTF/5%EP, CNTF/10%EP and CNTF/15%EP after 20% stretched

CNTF/15%EP 预浸膜牵伸后的断裂伸长率和未牵伸的复合膜相比相差无几。较长的断裂伸长率说明牵伸后的样品中的树脂含量仍然较低，牵伸过后的复合膜中树脂没能完全固定 CNT。CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 复合膜牵伸后的断裂伸长率和未牵伸的复合膜相比相差无几，说明牵伸后的复合膜中的树脂含量均已达到饱和。在浸渍过程中，使用浓度相对较高的 15wt% 树脂溶液，树脂分子对 CNTF 的吸附作用大于渗透作用，表面富集的树脂阻碍了对内部 CNT 的浸渍，形成表面树脂富集、内部树脂含量不足的缺陷结构。CNTF/15%EP 复合膜牵伸后的断裂伸长率高于 CNTF/10%EP 复合膜，说明在制备复合膜时，预浸膜表面富集的树脂在牵伸的过程中进一步富集在表面，复合膜内部的孔隙没能得到足够的树脂填充，受力时，

内部的 CNT 网络依然能够进行一定程度的形变。对于表面层 CNT，形成一种树脂富集严重现象，而非每一束 CNT 上包裹一层树脂。最终导致复合膜中有效承载的 CNT 比例降低。CNTF/10%EP 复合膜经牵伸后的强度和模量均达到最高。归因于 10wt% 的树脂溶液对 CNTF 有着好的浸润效果，在浸润时，合适浓度的溶液携带着树脂分子进入到薄膜内部包裹住 CNT 的同时填充了孔隙，再进行牵伸热压工艺，使复合膜中 CNT 获得取向，最终受力时载荷能够有效从树脂传递向 CNT，进而表现出好的力学性能。综上，最终选择 10wt% 树脂溶液进行 CNTF 的浸渍过程。

2.3 CNTF/EP 复合膜牵伸最大比例结构性能

图 7 和图 8 为不同 CNTF/10%EP 复合膜经不同处理后的力学性能。可知，将 CNTF/10%EP 牵伸 10%、20%、30% 后，牵伸 30% 的复合膜力学性能下降，拉伸强度和拉伸模量分别为 614 MPa、26.8 GPa。由图 11(a)~11(c) 不同牵伸率下复合膜的 SEM 图像可以看出，复合膜表面树脂富集程度随着牵伸比例的增加而增加。牵伸 10% 后，预浸膜表面仍有大量孔隙存在，树脂未能填满薄膜中的孔隙，包裹着树脂的取向 CNT 清晰可见。牵伸 20% 后，可见孔隙减少，在孔隙中可见取向后的 CNT，树脂较均匀地覆盖在薄膜表面。牵伸 30% 后，可见孔隙极少，树脂大量富集在薄膜表面，取向后的 CNT 几乎不可见。表明随着牵伸率的提高，CNT 管束间距减小，表面树脂富集程度增加，存在于表面的树脂对复合材料内部载荷传递并无贡献，并会造成截面面积增加，导致拉伸性能下降。

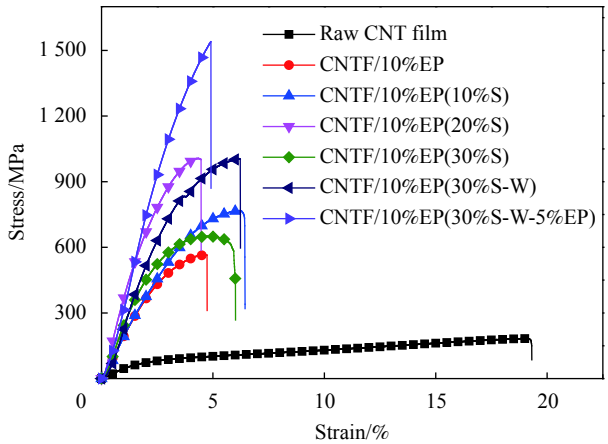


图 7 不同 CNTF/10%EP 复合膜力学性能代表性拉伸曲线

Fig. 7 Representative tensile curves of the mechanical properties of different CNTF/10%EP composite films

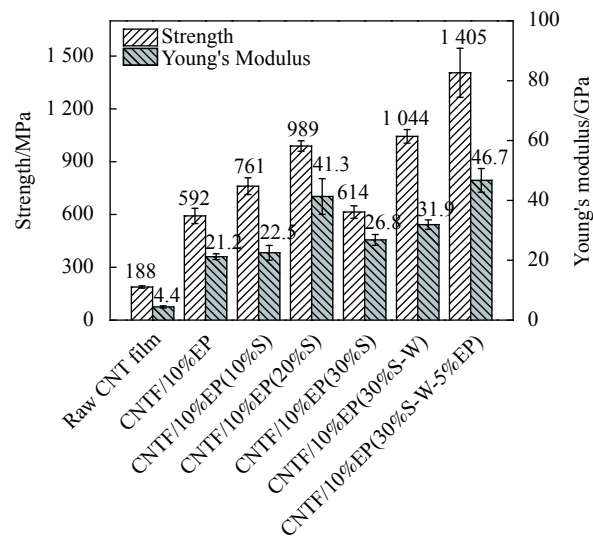


图 8 CNTF/10%EP 复合膜拉伸强度和拉伸模量柱状图
Fig. 8 Histogram of tensile strength and modulus of CNTF/10%EP composite film

不同牵伸率下的预浸膜在丙酮中清洗 24 h 后的偏光拉曼测试结果如图 9 所示。可知：初始的 CNTF 在 0°和 90°的入射光源入射下，G 峰强度之比为 1.37，具有一定的取向。G 峰强度之比随着牵伸率的增加而增加，牵伸率为 30% 时，偏光拉曼之比为 2.71。说明随着牵伸率的增加，复合膜

中 CNT 取向程度增加，致密化程度增加。致密且取向的 CNT，分布均匀、含量适中的树脂，利于载荷传递的树脂/CNT 界面是制备高性能复合材料的重要因素。

对 CNTF/10%EP (30%S-W) 热压固化后进行力学测试。由图 7 和图 8 可知，洗去富集的树脂后，复合膜的力学性能由洗去之前的 614 MPa、26.8 GPa 提升到洗去之后的 1 044 MPa、31.9 GPa，分别提升了 70.0% 和 19.0%。由图 3 复合膜 TGA 曲线可知，洗去富集树脂后，复合膜的树脂含量由 50.91wt% 降低到 19wt%，降低了 62.7%，有效洗去了复合膜中的富集树脂。从图 11(d) 可以看出，CNT 薄膜中管束束径明显变大，在牵伸的过程中 CNT 由无序态转变为取向态并且汇聚成大管束，管束与管束之间间隙较大，大管束内部小管束之间仍然存在着树脂。CNTF/10%EP (30%S-W) 中少量的树脂不能有效固定取向后的 CNT，受力时树脂和 CNT 之间不能有效传递载荷，影响复合膜的力学性能。为进一步提高复合膜的力学性能，将 CNTF/10%EP (30%S-W) 复合膜再次浸润 5wt% 树脂溶液 1 h，热压固化后得到 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜，进行力学性能测试。图 10 为再次浸渍 5wt% 树脂溶液后 CNTF/EP 复合膜应力-应变曲线。由

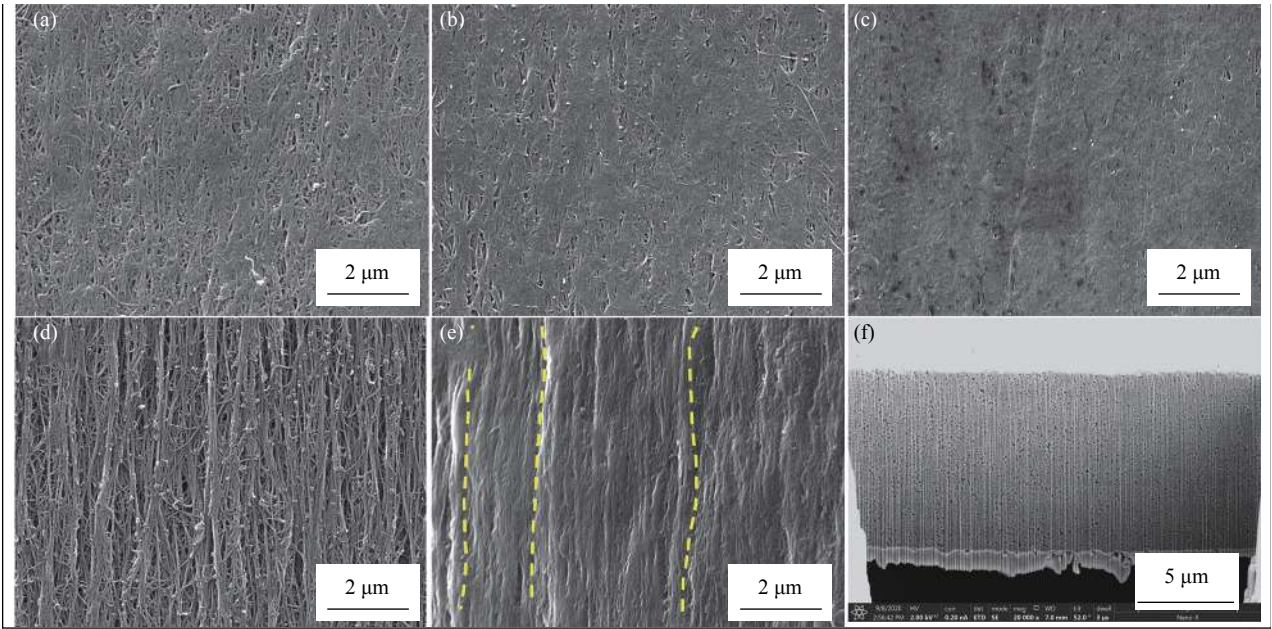


图 9 牵伸率 10%、20%、30% CNTF/EP 复合膜表面形貌 ((a)-(c)); 牵伸 30% 洗去树脂后表面形貌 (d); 再次浸渍 5wt% 树脂溶液 CNTF/EP 复合膜表面、截面形貌 ((e)、(f))

Fig. 9 Surface morphology of CNTF/EP composite film with stretched 10%, 20% and 30% ((a)-(c)); Surface morphology of CNTF/EP composite film with 30% stretched after resin washing(d); Surface and section morphology of the CNTF/EP composite film impregnated with 5wt% resin solution again ((e), (f))

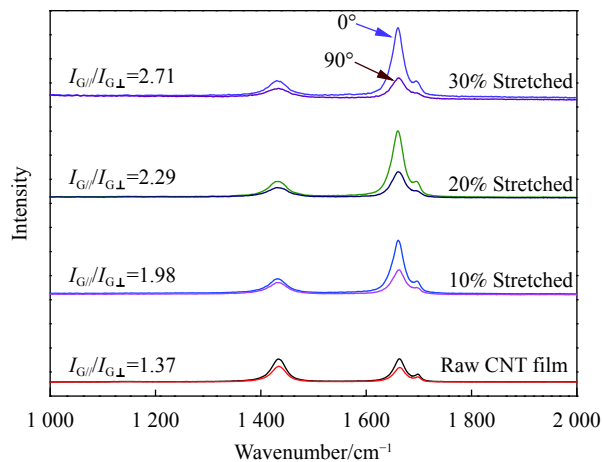


图 10 不同牵伸率 CNTF/EP 复合膜偏光拉曼曲线

Fig. 10 Polarizing Raman curves of CNTF/EP composite films with different stretching rates

图 8、图 10 可知，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜平均强度达到 1 405 MPa，模量达到 46.7 GPa，较初始 CNTF 拉伸强度提升 647%，拉伸模量提升 954%。较 CNTF/10%EP 复合膜，拉伸强度提升 164%，拉伸模量提升 142%。说明复合膜中高度取向且致密的 CNT、合适的树脂含量是制备高性能纳米复合膜的重要影响因素。

由图 3 TGA 曲线可以看出，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜中树脂含量由 18.91wt% 增加至 33.86wt%，再次浸渍 5wt% 树脂溶液有效补充了复合膜中树脂含量，由图 11(e) 也可看出，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜表面树脂得到明显补充，取向 CNT 轮廓清晰可见，复合膜表面树脂分布均匀，有利于载荷传递。由图 11(f) 复合膜的截面 SEM 图像可以看出，复合膜的内部存在明显的孔隙。在机械牵伸过程中，树脂未经热压固化，CNT 网络发生变形，其中的 CNT 发生取向过程，预浸膜发生颈缩现象，横截面上宽度尺寸变小，CNT 致密化，原 CNT 网络孔隙中的树脂部分被挤出到表

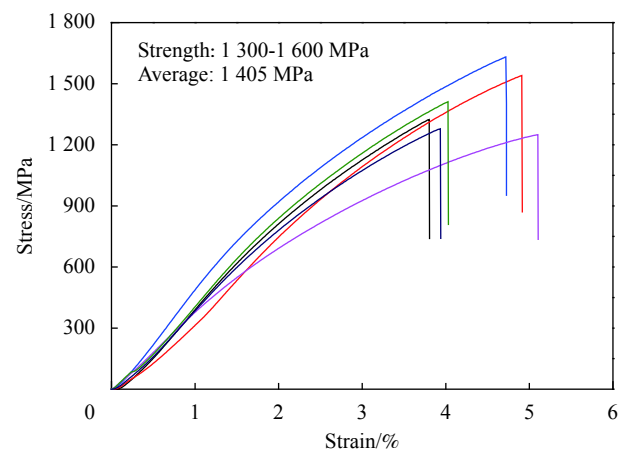


图 11 再次浸渍 5wt% 树脂溶液后 CNTF/EP 复合膜应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of CNTF/EP composite film impregnated with 5wt% resin solution again

面，留下尺寸更小的孔隙。被挤出到表面树脂经后续的丙酮清洗工艺洗去。再次浸渍 5wt% 的树脂稀溶液时高度取向且致密的碳管会阻碍浸渍过程。导致复合膜经热压固化后还是留有部分微小孔隙，牵伸过后再次补充树脂的复合膜中的孔隙较未牵伸直接热压固化的复合膜的孔隙小。再次浸渍低浓度树脂溶液 (5wt%) 后 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜力学性能得到进一步提升，说明 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜中 CNT 管束经牵伸后变得致密取向，复合膜中的缺陷减少，整体更为均匀，载荷能够在 CNT 束之间有效的传递。取向且致密的 CNT、合适的树脂分布、含量 (33.86wt%) 等均有利于复合膜的力学性能的提升。表 2 总结了不同工艺制备得到的 CNT/EP 复合膜拉伸力学性能。

3 结论

(1) 采用浮动催化化学气相沉积法制备的碳纳米管薄膜 (Carbon nanotubes film, CNTF) 和环氧树

表 2 CNTF/EP 复合薄膜力学性能
Table 2 Mechanical properties of CNTF/EP composite films

Sample	Fracture force/N	Strength/MPa	Modulus/GPa	Strain at break/%
CNTF/5%EP	2.88-3.65	400-450	13.5-16	14.30-19.72
CNTF/10%EP	3.9-5.75	570-620	20-22	4.23-5.90
CNTF/15%EP	4.08-5.84	490-510	18-21	3.59-4.77
CNTF/5%EP (20%S)	4.72-5.49	580-650	18-22	5.54-8.48
CNTF/10%EP (20%S)	5.64-6.51	950-1 040	40-49	3.86-4.38
CNTF/15%EP (20%S)	5.27-6.37	750-820	27-31	3.96-4.74
CNTF/10%EP (30%S)	4.36-5.44	581-651	21-24	5.94-6.01
CNTF/10%EP (30%S-W)	5.71-6.99	1 005-1 044	31-33	3.71-6.23
CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP)	6.33-7.06	1 300-1 600	47-54	3.85-4.72

脂 (Epoxy resin, EP) 为原料制备 CNTF/EP 复合薄膜。浸渍时树脂溶液浓度影响树脂在复合膜中的含量, 进而影响复合膜的力学性能。树脂在复合膜中的分布情况由聚焦离子束和扫描电子显微镜表征。适宜的树脂含量 (10wt%) 制备的复合膜中树脂分布均匀, 内部无明显孔隙, 最高复合膜抗拉强度和模量分别为 592 MPa 和 21.2 GPa, 牵伸 20% 后的力学性能为 989 MPa、41.3 GPa。

(2) CNTF/10%EP (30%S)(S 代表牵伸率) 复合膜的拉伸强度较 CNTF/10%EP (20%S) 有所下降。但是偏光拉曼光谱表明牵伸 30% 后的复合膜中 CNT 较 20% 牵伸率复合膜中 CNT 取向程度增加, 说明复合膜高牵伸率下力学性能的下降与复合膜表面的树脂富集有关。

(3) 洗去富集的树脂后, 复合膜力学性能得到提升, 再次浸渍 5wt% 的树脂溶液后, 复合膜的力学性能进一步提升, 拉伸强度达到 1 405 MPa, 拉伸模量达到 46.7 GPa。复合膜内部存在较多微小孔隙, 说明取向后的 CNT 会阻碍低浓度树脂溶液 (5wt%) 的再次浸渍。CNT 的取向程度, 复合膜中树脂含量、分布对提升纳米复合材料的力学性能至关重要。

参考文献:

- [1] PARK J G, SMITHYMAN J, LIN C Y, et al. Effects of surfactants and alignment on the physical properties of single-walled carbon nanotube buckypaper[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(10): 185710.
- [2] YU M F, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. *Science*, 2000, 287(5453): 637-640.
- [3] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [4] LI S, PARK J G, LIANG Z Y, et al. In situ characterization of structural changes and the fraction of aligned carbon nanotube networks produced by stretching[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3859-3867.
- [5] THOSTENSON E T, LI C Y, CHOU T W. Nanocomposites in context[J]. *Composite Science and Technology*, 2005, 65(3-4): 491-516.
- [6] EBBESEN T W, LEZEC H J, HIURA H, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 382(6586): 54-56.
- [7] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [8] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [9] XIE X L, MAI Y W, ZHOU X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review[J]. *Materials Science and Engineering R Reports*, 2005, 49(4): 89-112.
- [10] LIU J L, GONG W B, YAO Y G, et al. Strengthening carbon nanotube fibers with semi-crystallized polyvinyl alcohol and hot-stretching[J]. *Composite Science and Technology*, 2018, 164: 290-295.
- [11] MA W J, LIU L Q, ZHANG Z, et al. High-strength composite fibers: Realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings[J]. *Nano Letter*, 2009, 9(8): 2855-2861.
- [12] JOLOWSKY C, SWEAT R, PARK J G, et al. Microstructure evolution and self-assembling of CNT networks during mechanical stretching and mechanical properties of highly aligned CNT composites[J]. *Composite Science and Technology*, 2018, 166: 125-130.
- [13] WANG X, BRADFORD P D, LIU W, et al. Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching[J]. *Composite Science and Technology*, 2011, 71(14): 1677-1683.
- [14] SEVERINO J, YANG J M, CARLSON L, et al. Progression of alignment in stretched CNT sheets determined by wide angle X-ray scattering[J]. *Carbon*, 2016, 100: 309-317.
- [15] LIU Qianli, WANG Xiaolei, LI Min, et al. Preparation and property strengthening mechanism of carbon nanotube membrane/cyanogen resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2653-2660.
- [16] DOWNES R, WANG S K, HALDANE D, et al. Strain-induced alignment mechanisms of carbon nanotube networks[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(3): 349-358.
- [17] DOWNES R D, HAO A, PARK J G, et al. Geometrically constrained self-assembly and crystal packing of flattened and aligned carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2015, 93: 953-966.
- [18] HUANG C J, CHENG Q F. Learning from nacre: Constructing polymer nanocomposites[J]. *Composite Science and Technology*, 2017, 150: 141-166.
- [19] DIEZ-PASCUAL A M, GUAN J W, SIMARD B, et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper II: Mechanical properties, electrical and thermal conductivity[J]. *Compos Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(6): 1007-1015.

- [20] DI J T, HU D M, CHEN H Y, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5457-5464.
- [21] SUN X M, CHEN T, YANG Z B, et al. The alignment of carbon nanotubes: An effective route to extend their excellent properties to macroscopic scale[J]. *Accounts for Chemical Research*, 2013, 46(2): 539-549.
- [22] WANG J N, LUO X G, WU T, et al. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3848.
- [23] TRAN T Q, FAN Z, LIU P, et al. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods[J]. *Carbon*, 2016, 99: 407-415.
- [24] WANG S, HALDANE D, LIANG R, et al. Nanoscale infiltration behaviour and through-thickness permeability of carbon nanotube buckypapers[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(1): 015704.
- [25] CHENG Q F, BAO J W, PARK J, et al. High mechanical performance composite conductor: Multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(20): 3219-3225.
- [26] LI Z R, LIANG Z Y. Optimization of buckypaper-enhanced multifunctional thermoplastic composites[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42423.
- [27] LIU X H, XU F J, ZHANG K, et al. Characterization of enhanced interfacial bonding between epoxy and plasma functionalized carbon nanotube films[J]. *Composite Science and Technology*, 2017, 145: 114-121.
- [28] MARRIAM I, XU F J, TEBYETEKERWA M, et al. Synergistic effect of CNT films impregnated with CNT modified epoxy solution towards boosted interfacial bonding and functional properties of the composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 110: 1-10.
- [29] ZHANG L, XU W, LUO X G, et al. High performance carbon nanotube based composite film from layer-by-layer deposition[J]. *Carbon*, 2015, 90: 215-221.
- [30] GAO Y, LI L Y, TAN P H, et al. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(35): 3978-3988.
- [31] LEFRANT S, BAIBARAC M, BALTOG I. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(32): 5690-5704.
- [32] ZHAO Q, WAGNER H D. Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362(1824): 2407-2424.