

碳纳米管膜层间增强增刚碳纤维增强树脂基复合材料的压缩强度与导热性能

朱再斌 凌辉 杨小平 李刚 王超

Study on compressive strength and thermal conductivity of interlayer reinforced and stiffened CFRP composites with CNT films

ZHU Zaibin, LING Hui, YANG Xiaoping, LI Gang, WANG Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

连续纤维增强树脂复合材料纵向压缩强度预测模型的发展及其影响因素

Development of prediction model and influencing factors of longitudinal compressive strength for continuous fiber reinforced polymer composites

复合材料学报. 2020, 37(1): 1–15 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190917.004>

碳纳米管膜层间改性碳纤维/双马来酞亚胺复合材料的结构调控及性能

Structure adjustment and properties of carbon nanotube film interlaminar modified carbon fiber/bismaleimide composites

复合材料学报. 2021, 38(6): 1784–1794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201118.001>

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>

PEK-C膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料的力学性能

Mechanical properties of PEK-C interlayer toughened carbon fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2019, 36(5): 1083–1091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.002>

基于芳纶pulp优化的碳纤维增强树脂基复合材料的抗损伤性能及残余抗压强度

Damage resistance and residual compressive strength of carbon fiber reinforced plastic optimized by aramid pulp

复合材料学报. 2021, 38(11): 3610–3619 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210122.002>

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

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

复合材料学报. 2020, 37(11): 2789–2797 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200805.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳纳米管膜层间增强增刚碳纤维增强树脂基复合材料的压缩强度与导热性能



分享本文

朱再斌¹, 凌辉^{1,2}, 杨小平¹, 李刚^{*1}, 王超^{*2}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 近年来结构功能一体化碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 受到广泛关注, 而高强、高模和高导热的碳纳米管膜的层间增强增刚技术为此提供了新思路。本文基于原始的碳纳米管膜 (P-CNTF), 采用湿拉伸法和环氧化反应制备了取向、环氧化和取向-环氧化碳纳米管膜 (S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF), 分别用于层间增强增刚 CFRP (分别记作 CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF), 分析了碳纳米管膜的物化特性和拉伸性能, 并结合 Jumahat 的联合预测模型和实验验证研究了碳纳米管膜对 CFRP 的纵向压缩强度和失效机制的影响, 同时探讨了 CFRP 的面内导热性能及其导热机制。结果表明: 相较 P-CNTF, S-E-CNTF 膜内碳管呈现高度取向的集束状态, 表面化学活性明显增强, 使其拉伸强度和模量分别提高到 116 MPa 和 6.3 GPa。对比于 CFRP, CFRP/S-E-CNTF 的面内剪切模量和层间剪切强度分别提高了 28.3% 和 34.2%, 表明 S-E-CNTF 能有效增强 CFRP 抵抗剪切变形和裂纹扩展的能力; 模型预测表明 CFRP/S-E-CNTF 的理论弹性压缩应力和塑性压缩应力分别提高了 30.7% 和 32.3%, 并且与实验结果吻合较好; 同时基于 S-E-CNTF 在 CFRP 层间区域构建的三维导热网络, CFRP/S-E-CNTF 的面内导热系数提高到了 7.8 W/(m·K)。

关键词: 碳纳米管膜; 碳纤维增强树脂基复合材料; 层间增强; 层间增刚; 纵向压缩强度; 面内导热性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)03-1235-14

Study on compressive strength and thermal conductivity of interlayer reinforced and stiffened CFRP composites with CNT films

ZHU Zaibin¹, LING Hui^{1,2}, YANG Xiaoping¹, LI Gang^{*1}, WANG Chao^{*2}

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: In recent years, the structure-function integrated carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites have attracted extensive attention, and the interlayer reinforcing and stiffening based on carbon nanotube (CNT) films with high strength, high modulus and high thermal conductivity provided an innovative idea. In this paper, the stretched CNT films (S-CNTF), epoxidized CNT films (E-CNTF) and stretched-epoxidized CNT films (S-E-CNTF) were prepared by wet stretching and epoxidation reaction based on pristine CNT films (P-CNTF), and used for interlayer reinforcing and stiffening CFRP composites (CFRP/S-CNTF, CFRP/E-CNTF and CFRP/S-E-CNTF), respectively. The physicochemical characteristics and tensile properties of CNT films were analyzed, and the effects of S-E-CNTF on longitudinal compressive strength and failure mechanism of composites were studied by combining Jumahat's combined model and experimental verification. Meanwhile, the in-plane thermal conductivity and corresponding mechanism of composites were discussed. In contrast with P-CNTF, the CNTs in S-E-CNTF present highly oriented bunching morphology and the surface chemical activity of S-E-CNTF is observably improved, so that the tensile strength and modulus of S-E-CNTF are enhanced to 116 MPa and 6.3 GPa, respectively. In comparison with CFRP,

收稿日期: 2023-05-10; 修回日期: 2023-07-23; 录用日期: 2023-07-29; 网络首发时间: 2023-08-14 18:13:47

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.005>

通信作者: 李刚, 博士, 研究员, 研究方向为碳纤维树脂基复合材料 E-mail: ligang@mail.buct.edu.cn;

王超, 博士, 研究员, 研究方向为碳纤维树脂基复合材料 E-mail: wangchao711@163.com

引用格式: 朱再斌, 凌辉, 杨小平, 等. 碳纳米管膜层间增强增刚碳纤维增强树脂基复合材料的压缩强度与导热性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1235-1248.

ZHU Zaibin, LING Hui, YANG Xiaoping, et al. Study on compressive strength and thermal conductivity of interlayer reinforced and stiffened CFRP composites with CNT films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1235-1248(in Chinese).

the in-plane shear modulus and interlaminar shear strength of CFRP/S-E-CNTF are increased by 28.3% and 34.2%, respectively, implying that the S-E-CNTF can effectively inhibit delamination and enhance resistance of shear deformation of CFRP. The model prediction also shows that the theoretically elastic and plastic compressive stress of CFRP/S-E-CNTF are increased by 30.7% and 32.3%, respectively, which is in accord with experimental values. Meanwhile, based on the three-dimensional thermal conductivity network constructed by S-E-CNTF in the interlaminar region of CFRP, the in-plane thermal conductivity of CFRP/S-E-CNTF is improved to 7.8 W/(m·K).

Keywords: CNT film; CFRP; interlayer reinforcing; interlayer stiffening; longitudinal compressive strength; in-plane thermal conductivity

当前结构功能一体化已经成为先进碳纤维增强树脂基复合材料的主要发展趋势^[1-2], 然而碳纤维增强树脂基复合材料由于层间富树脂区域刚度低, 在压缩载荷作用下会先于纤维发生塑性剪切失效, 使纤维失去横向支撑而加快微屈曲行为, 同时容易发生分层破坏从而引发塑性失效, 使复合材料层合板的压拉比较低^[3-4]。此外, 层间低导热树脂区域阻碍了热量在纤维层和树脂层之间的传递, 导致碳纤维增强树脂基复合材料的面内导热性能差^[5-8]。因此如何兼顾压缩强度和导热性能制备结构功能一体化的碳纤维增强树脂基复合材料受到了研究人员的关注。

随着“层间相”的提出^[9], 层间区域从碳纤维增强树脂基复合材料之中被独立出来, 通过在此区域引入纳米颗粒、纳米纤维和薄膜等载体材料进行层间增强增刚, 可以增强纤维的横向支撑并抑制层间分层破坏, 进而达到提高压缩强度的目的^[10]。其中碳纳米管薄膜由于内部碳管堆叠赋予了其高拉伸模量的优势^[11], 而且独特的网络结构更容易被树脂浸润^[12], 使复合材料的层间区域能够被紧密“桥接”, 是一种极具潜力的层间载体。Li等^[13]将单层 25 μm 厚的碳纳米管膜嵌入到了碳纤维预浸料中制备了杂化复合材料, 其纵向压缩强度提升了 19.0%。李天舒等^[14]通过对比热塑性树脂增韧和碳纳米管膜层间改性碳纤维/双马树脂复合材料的压缩强度, 结果表明, 相较热塑性树脂增韧的复合材料, 碳纳米管膜/碳纤维混杂复合材料的纵向压缩强度提高了 40.1%。此外, 碳纳米管的高导热特性也赋予了碳纳米管膜优异的导热性能^[15]。因此基于碳纳米管膜的层间增强增刚技术为结构功能一体化碳纤维增强树脂基复合材料的设计和开发提供了一种新的策略。

然而目前通过浮动催化化学气相沉积(FCCVD)法制备的碳纳米管膜内部碳管无序堆砌, 并且惰性表面的碳管与树脂之间的界面结合强度低, 并没有完全发挥碳纳米管膜层间增强增刚的应用潜力。而有研究表明碳纳米管膜的物理化学结构具

有可调控性^[16-17]。基于物理结构调控, 干式拉伸法可以优化碳纳米管膜内部碳管的堆叠密度和取向度, 进而调控其模量和导热率等性能^[18-19], 但是该方法容易诱发未对齐的碳管形成较大尺寸的碳管簇, 且厚度方向也会产生较大间隙^[20]。而采用溶液润湿的湿拉伸法可以解决上述缺陷, 有效提高碳管堆叠密度, 并有利于碳管滑移发生取向重排^[21]。基于化学结构调控, 通用的酸化氧化和辐射处理容易损害碳管的结构^[22-23], 而反应温和且操作简单的环氧化反应对碳管结构几乎没有破坏, 并且可以在碳管表面引入环氧基团增强碳纳米管膜与树脂基体之间的界面结合^[24-25], 进而改善复合材料层间界面以抑制裂纹扩展。

本文通过湿拉伸法和环氧化反应优化碳纳米管膜的物理化学结构, 分析了取向-环氧化碳纳米管膜的物化特性和拉伸性能; 以取向-环氧化碳纳米管膜的层间增强增刚技术制备了结构功能一体化碳纤维复合材料, 基于 Jumahat 联合预测模型^[26]研究了碳纳米管膜对复合材料压缩弹、塑性阶段压缩应力的影响, 并结合实验结果进行验证, 提出了压缩破坏的失效机制; 同时探究了碳纳米管膜对复合材料面内导热性能的影响, 并提出了导热机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碳纳米管膜(面密度为 (5.0 ± 0.5) g/m², 厚度为 (20 ± 2) μm), 山东碳垣纳米科技有限公司; 3-氯过氧苯甲酸(m-CPBA)和二氯甲烷(CH₂Cl₂), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 无水乙醇(EtOH), 北京化工厂有限责任公司; 环氧树脂胶膜(5182 树脂)和碳纤维预浸料(纤维为拓展 QZ5526, 纤维面密度为 (165 ± 2) g/m², 纤维体积含量为 (65 ± 1) vol%, 树脂为 5182), 北京化工大学常州先进材料研究院。

1.2 试样制备

1.2.1 取向-环氧化碳纳米管膜的制备

取向-环氧化碳纳米管膜的制备流程图如图 1

所示。如路线①所示,碳纳米管膜(P-CNTF)经过乙醇/水溶液(质量比为1:1)润湿后,采用自制的小型卧式拉伸机拉伸40%^[21],然后将拉伸处理后的碳纳米管膜放入80℃真空烘箱中干燥1h,得到单独取向碳纳米管膜(S-CNTF);如路线②所示,将200 mm×200 mm的P-CNTF浸入到10wt%的m-CPBA/CH₂Cl₂溶液中,在30℃下反应20h后,依次放入二氯甲烷和乙醇中洗去残留的m-CPBA和CH₂Cl₂,最后将环氧化处理后的碳纳米管膜放入80℃真空烘箱中干燥1h,得到单独环氧化碳纳米管膜(E-CNTF);如路线③所示,参照上述环氧化处理步骤处理S-CNTF制得取向-环氧化碳纳米管膜(S-E-CNTF)。并裁剪成尺寸为25 mm×6 mm的样条用于拉伸性能测试。

1.2.2 碳纤维复合材料层合板的制备

将碳纤维预浸料裁剪成160 mm×160 mm尺寸,并分别按照[0/90]_{7s}和[0]₁₄的铺层结构铺放,其中分别将P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF和S-E-CNTF单独铺放在复合材料层间(每种碳纳米管膜铺放3层,依次位于6层、7层之间,7层、8层之间及8层、9层之间),按照130℃、2 MPa下预固化1h,180℃、6 MPa下固化3h的工艺制度,制备层间增强增刚碳纤维复合材料层合板(依次记为CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF和CFRP/S-E-CNTF)。将[0/90]_{7s}复合材料层合板切割成尺寸为76 mm×56 mm×2 mm的V形缺口试样(缺口尺寸宽25 mm、深12.5 mm),用于面内剪切性能测试。将[0]₁₄复合材料层合板切割成尺

寸为20 mm×10 mm×2 mm和140 mm×10 mm×2 mm的样条分别用于层间剪切强度和纵向压缩强度测试。

为制备用于面内热扩散系数测试的试样,将碳纳米管膜裁剪成直径为25.4 mm的圆片,插入两层直径同样为25.4 mm的碳纤维预浸料之间,按照上述同样工艺制度制得厚度0.4 mm的碳纤维复合材料板材,分别记为CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF和CFRP/S-E-CNTF。

1.3 碳纤维复合材料纵向压缩强度的预测模型

碳纤维复合材料的理论压缩强度由Jumahat联合预测模型^[26]计算,如下式所示:

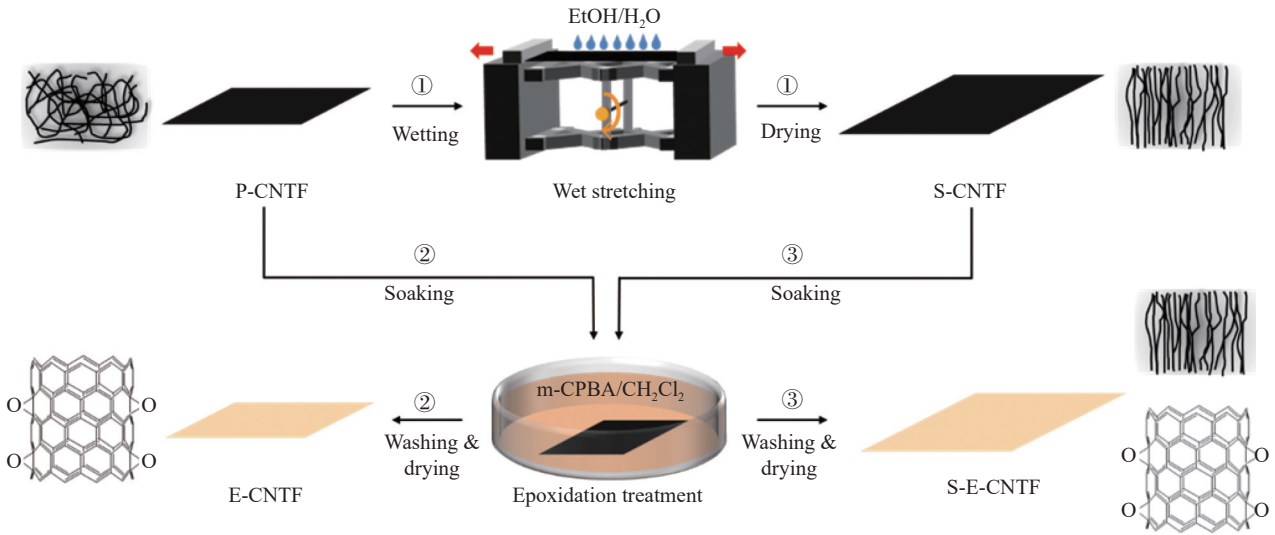
$$\sigma_c = \sigma_{elastic} + \sigma_{plastic}$$
 (1)

其中,通过Berbinau模型计算弹性阶段的压缩应力 $\sigma_{elastic}$ (MPa),如下式所示:

$$\frac{V}{V_0} = \left[1 - \frac{\sigma A_f / V_f}{E_f I (\pi / \lambda)^2 + G^{ep} A_f} \right]^{-1}$$
 (2)

其中:V和V₀分别是初始和压缩阶段的纤维振幅;A_f(μm²)、V_f、E_f(MPa)和I(mm⁴)分别为纤维的横截面积、体积分数、弹性模量和惯性矩;λ(μm)是屈曲纤维的半波长(一般取10d_f,d_f为纤维直径);G^{ep}(MPa)为复合材料的剪切模量。 $\sigma_{elastic}$ 是在σ和V/V₀曲线中发生大规模屈曲的临界强度;σ_c为理论压缩强度;σ为弹性阶段压缩应力。

通过Budiansky模型计算塑性阶段的压缩应力σ_{plastic}(MPa),如下式所示:



S-CNTF—Stretched carbon nanotube (CNT) films; E-CNTF—Epoxidized CNT films; P-CNTF—pristine CNT films; m-CPBA—3-chloroperoxybenzoic acid

图1 取向-环氧化碳纳米管膜(S-E-CNTF)制备流程

Fig. 1 Preparation process of stretch-epoxidation carbon nanotube films (S-E-CNTF)

$$\sigma_{\text{plastic}} = \frac{\tau_{\text{ult}} - \tau_y}{\gamma_{\text{ult}} - \gamma_y + \phi} \tag{3}$$

其中： τ_{ult} (MPa) 和 γ_{ult} 分别是面内剪切极限强度和应变； τ_y (MPa) 和 γ_y 分别是面内剪切屈服强度和应变； ϕ 是纤维的初始错位角。

1.4 实验方法

采用扫描电子显微镜 (S-4800, Hitachi) 观察碳纳米管膜的微观形貌；采用拉曼光谱仪 (inVia Reflex, Renishaw) 并通过计算平行和垂直湿拉伸方向的 G 带峰光谱强度比 ($I_{G\parallel}/I_{G\perp}$) 来表征碳纳米管膜的取向程度^[27]；采用傅里叶红外光谱仪 (IS5, Thermo Fisher Scientific) 和 X 射线光电子能谱仪 (Escalab 250, ThermoFisher Scientific) 分析碳纳米管膜的化学成分；采用动态力学分析仪 (Q800, TA) 的薄膜拉伸模式测试碳纳米管膜的拉伸性能，拉伸速率为 0.5 mm/min，并采用上述扫描电子显微镜观察其断裂形貌。

采用万能材料试验机 (1121 型, Instron) 分别按 ASTM D7078^[28]、JC/T 773—2010^[29] 和 ASTM D3410^[30] 测试复合材料的面内剪切性能 (图 2(a))、层间剪切强度和纵向压缩强度 (图 2(b))，加载速率均为 2 mm/min，并通过上述扫描电子显微镜观察层间剪切测试和纵向压缩测试后的失效模式。

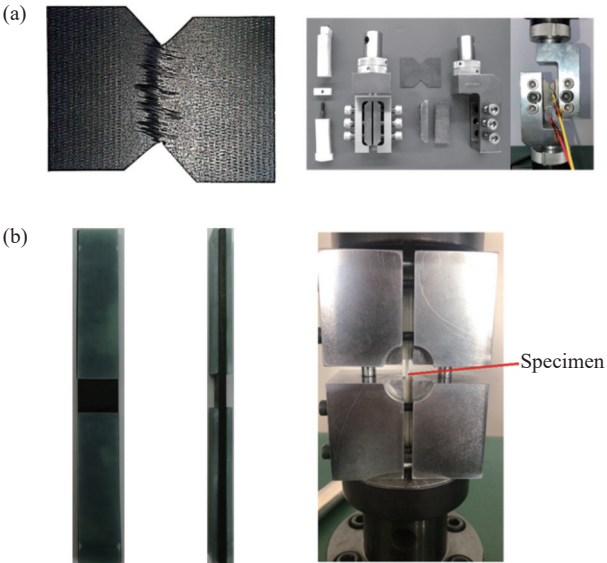


图 2 面内剪切 (a) 和压缩测试 (b) 的样条和模具示意图
Fig. 2 Diagram of specimen and mold for in-plane shear (a) and compression test (b)

采用热红外成像仪 (UTi120 S, 优利德公司) 拍摄复合材料加热过程中不同时间的热红外图像。采用激光导热仪 (LFA467, Netzsch) 测定复合材料的面内热扩散系数，测试温度为 30℃，复合材料

的导热系数 (λ) 计算如下式所示：

$$\lambda = \alpha \rho C_p \tag{4}$$

其中： α (m²/s)、 ρ (kg/m³) 和 C_p (J/(kg·K)) 分别是复合材料的热扩散系数、体积密度和比热容。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管膜的物化特性

2.1.1 取向度

P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的微观形貌如图 3 所示。图 3(a)、图 3(c) 中的碳管均呈现出无序散乱的分布状态且并无明显差异。而图 3(b)、图 3(d) 中可以观察到沿拉伸方向的高取向碳管集束。图 4 为碳纳米管膜的偏振拉曼图谱，图 4(a)、图 4(c) 显示 P-CNTF 和 E-CNTF 的 G 带峰强度比分别为 1.4 和 1.6，较低的强度比表明碳纳米管膜是由碳纳米管无序堆砌而成，这与图 3(a)、图 3(c) 相印证。而图 4(b)、图 4(d) 显示 S-CNTF 和 S-E-CNTF 经过湿拉伸后 G 带峰强度比分别提高到 8.4 和 8.5，这表明通过外加拉伸载荷可以改变碳纳米管膜内部碳管的分布状态，使其发生解绑、波纹状碳管的拉直和重新排列等行为^[31]，呈现高取向程度。

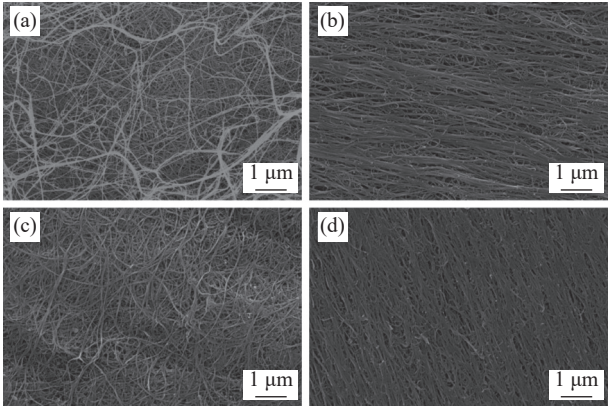


图 3 P-CNTF (a)、S-CNTF (b)、E-CNTF (c) 和 S-E-CNTF (d) 的微观形貌
Fig. 3 Micromorphology of P-CNTF (a), S-CNTF (b), E-CNTF (c) and S-E-CNTF (d)

2.1.2 表面化学特性

图 5 为碳纳米管膜的红外图谱。与 P-CNTF 和 S-CNTF 相比，E-CNTF 和 S-E-CNTF 在 1 210 cm⁻¹ 处出现了强吸收峰^[17,32-33]，证明了环氧基团在碳管表面的成功引入。图 6 为 P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的 XPS C1s 图谱，通过分峰拟合共显示了 5 个特征峰，分别位于 284.4 eV、

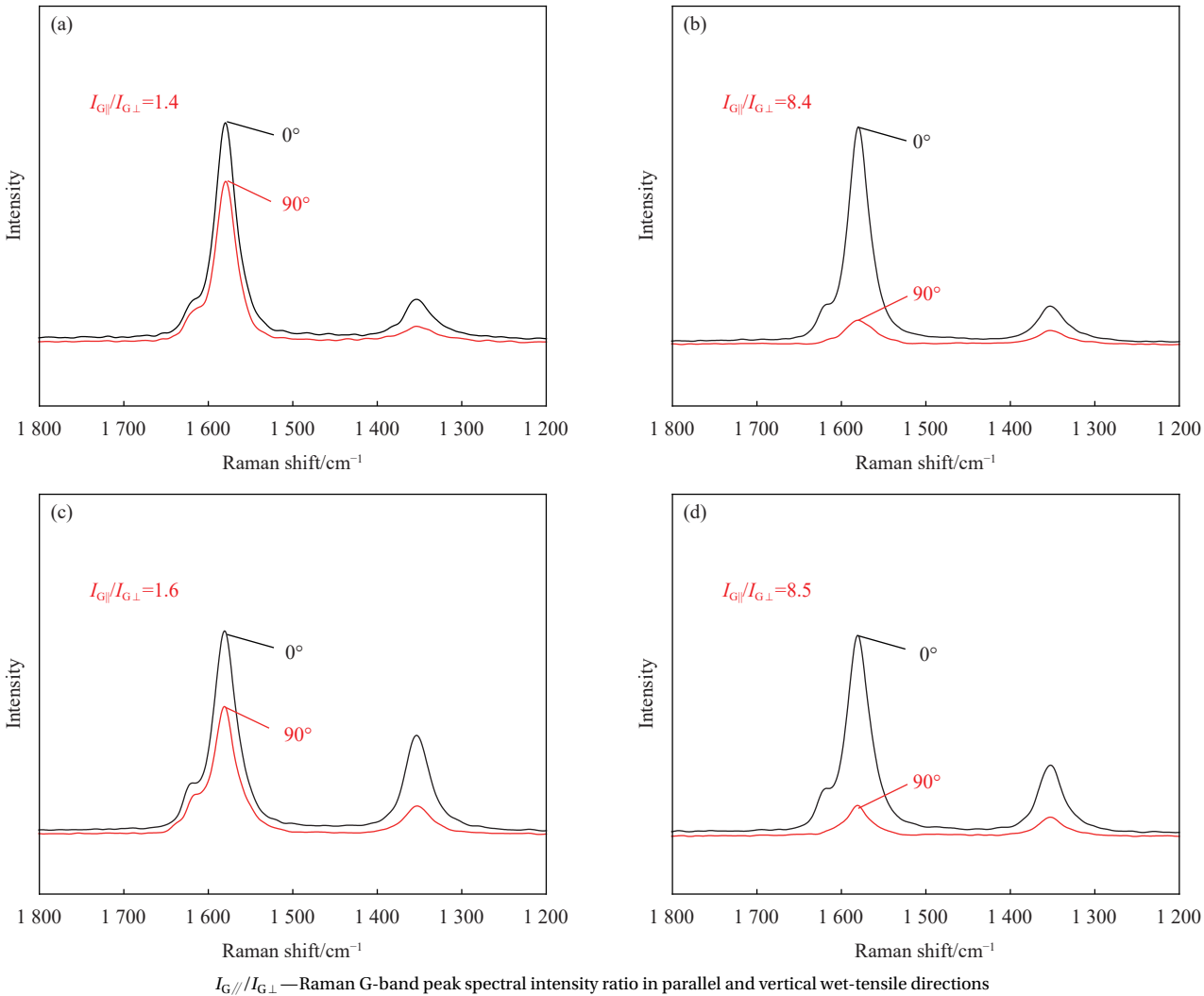


图 4 P-CNTF (a)、S-CNTF (b)、E-CNTF (c) 和 S-E-CNTF (d) 的偏振拉曼图谱

Fig. 4 Polarization raman spectrum of P-CNTF (a), S-CNTF (b), E-CNTF (c) and S-E-CNTF (d)

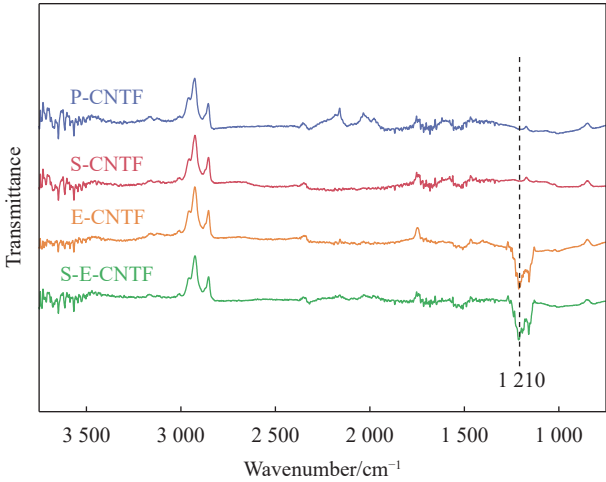


图 5 P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of P-CNTF, S-CNTF, E-CNTF and S-E-CNTF

284.8 eV、286.0 eV、288.0 eV 和 289.0 eV 处，其对应于 C=C 键、C—C 键、环氧化物 (C—O)、羰基

(C=O) 和羧基 (O=C—OH)^[24, 34]。并计算了 C—O 特征峰和 C1s 峰的强度比值^[34](表 1)，E-CNTF 和 S-E-CNTF 的环氧基团含量从 P-CNTF 的 2.2% 分别提高至 13.3% 和 12.2%，表明经过环氧化处理的 E-CNTF 和 S-E-CNTF 的环氧基团含量显著增加，有利于改善碳纳米管膜和树脂之间的界面结合。

2.1.3 拉伸性能

碳纳米管膜的拉伸性能如图 7 所示。与 P-CNTF 的拉伸强度 ((26.8±2.1) MPa) 和模量 ((0.3±0.1) GPa) 相比，S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的拉伸强度分别提高到 (81.2±3.2) MPa、(64.3±1.3) MPa 和 (116.0±2.7) MPa，而模量分别提高到了 (3.1±0.4) GPa、(1.1±0.3) GPa 和 (6.3±0.7) GPa。图 8 为 P-CNTF、E-CNTF、S-CNTF 和 S-E-CNTF 拉伸测试后的断裂形貌。在图 8(a) 中观察到长距

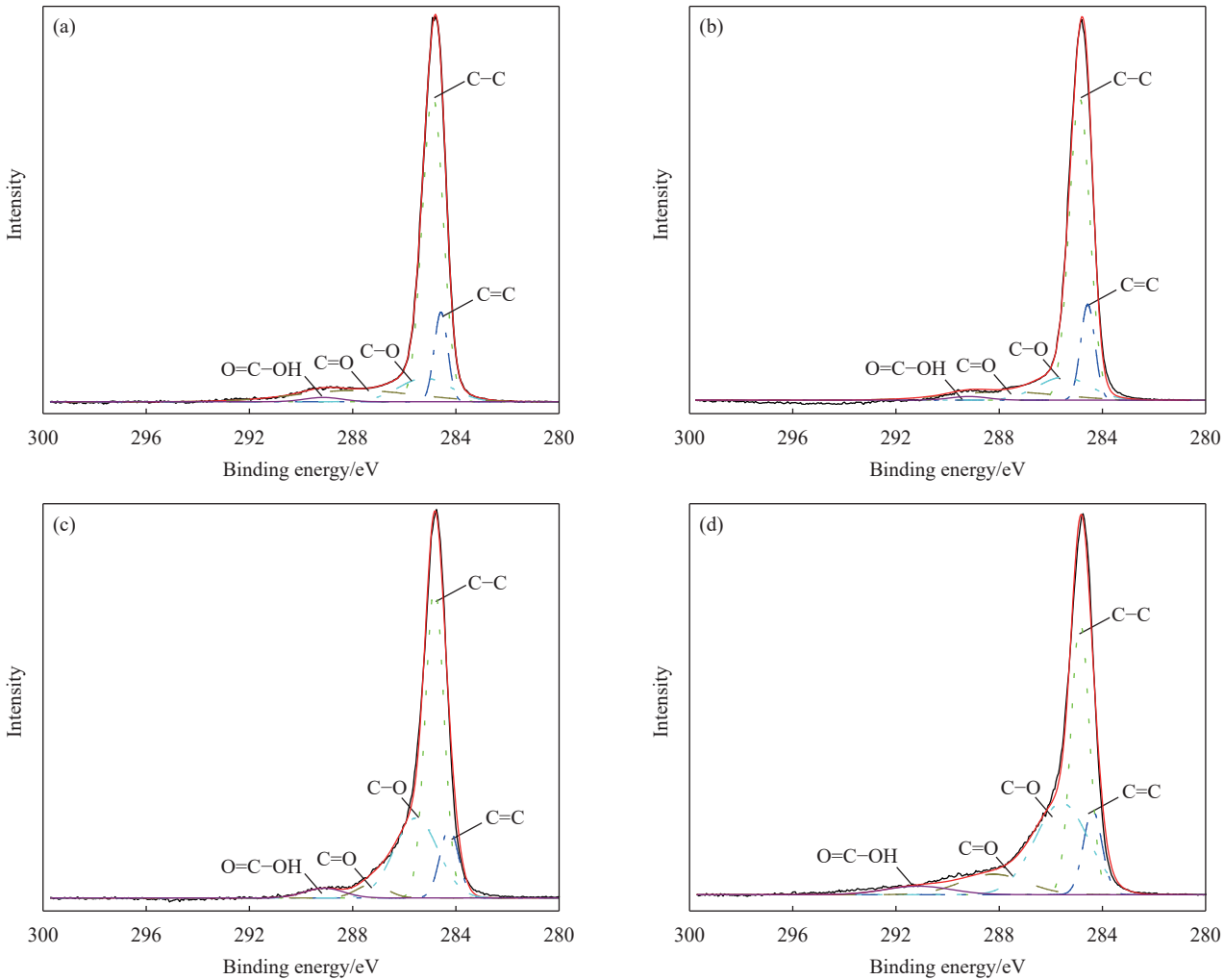


图6 P-CNTF (a)、S-CNTF (b)、E-CNTF (c) 和 S-E-CNTF (d) 的 XPS C1s 图谱

表 1 P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的碳、氧原子和环氧基团的摩尔含量
Table 1 Molar content of carbon, oxygen and epoxy groups of P-CNTF, S-CNTF, E-CNTF and S-E-CNTF

Sample	C/mol%	O/mol%	Epoxides/mol%
P-CNTF	96.8	3.2	2.2
S-CNTF	96.3	3.7	2.8
E-CNTF	85.2	14.8	13.3
S-E-CNTF	87.3	12.7	12.2

离滑移和松散碳管的拉出，归因于碳管的无序排列和碳管间的弱相互作用。而图 8(b) 中碳管呈现出较短的滑移距离，并且拉出端呈现出较大尺寸的碳管集束，表明经过湿拉伸后形成高度取向排列的碳管集束表现出较高的承载能力。图 8(c) 中同样也呈现出相对较短的碳管拉出，但未观察到碳管集束，归因于环氧化处理过程中乙醇浸泡洗涤提高了碳纳米管膜的致密程度，使碳管在拉出

过程中需要消耗更多的能量，从而力学性能得到提高 [18,35]。而图 8(d) 中呈现出更短的碳管拉出，意味着对碳纳米管膜同时进行物理化学结构的优化可以使碳管间具有更出色的负载转移能力，并且其膜内致密程度的提高使碳管的拔出更困难，这也与 S-E-CNTF 的高拉伸强度和模量相对应。而引入高强高模的碳纳米管膜有助于改善复合材料的层间刚度，增强层间区域对纤维的横向支撑，提高复合材料的压缩强度。

2.2 碳纤维复合材料的压缩性能

2.2.1 面内剪切性能

图 9 为 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内剪切测试应力-应变曲线和面内剪切模量。如图 9(a) 所示，CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内剪切强

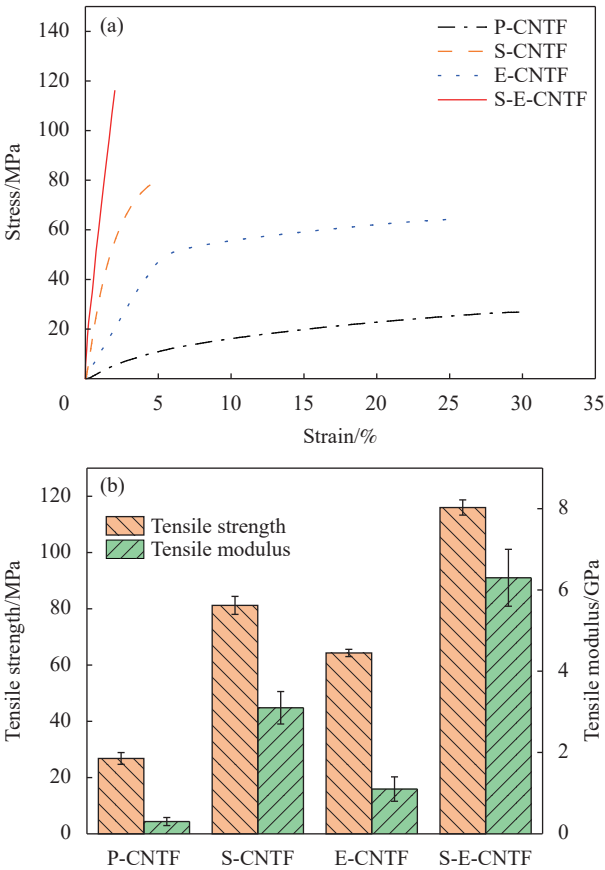


图 7 P-CNTF、S-CNTF、E-CNTF 和 S-E-CNTF 的拉伸应力-应变曲线 (a) 和拉伸强度与拉伸模量 (b)

Fig. 7 Tensile stress-strain curves (a) and tensile strength and modulus (b) of P-CNTF, S-CNTF, E-CNTF and S-E-CNTF

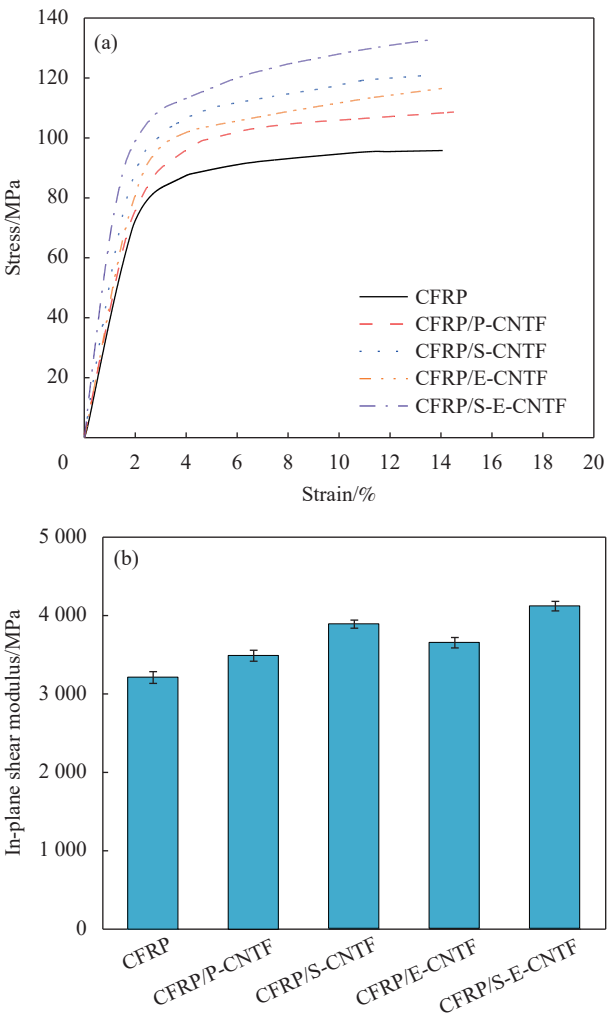


图 9 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内剪切应力-应变曲线 (a) 和面内剪切模量 (b)

Fig. 9 In-plane shear stress-strain curves (a) and in-plane shear modulus (b) of CFRP, CFRP/P-CNTF, CFRP/S-CNTF, CFRP/E-CNTF and CFRP/S-E-CNTF composites

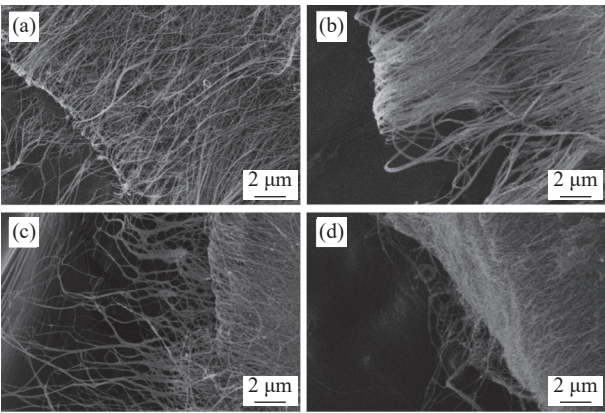


图 8 P-CNTF (a)、S-CNTF (b)、E-CNTF (c) 和 S-E-CNTF (d) 的拉伸测试后断裂形貌

Fig. 8 Fracture morphology of P-CNTF (a), S-CNTF (b), E-CNTF (c) and S-E-CNTF (d) after tensile test

度分别为 (95.8 ± 4.0) MPa、 (108.6 ± 5.2) MPa、 (120.9 ± 3.8) MPa、 (116.0 ± 4.7) MPa 和 (132.8 ± 7.5) MPa。如图 9(b) 所示, 相比较于 CFRP 复合材料的面内剪切模量 $((3\ 210 \pm 75)$ MPa), CFRP/P-CNTF、CFRP/S-

CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内剪切模量分别提高了 8.6%、21.2%、13.8% 和 28.3%, 与碳纳米管膜的模量变化趋势一致 (图 7(b)), 这表明碳纳米管膜的引入有利于提高复合材料抵抗剪切变形的能力, 而经过湿拉伸和环氧化处理后的碳纳米管膜的模量明显提高, 并且与树脂的界面结合能力更强, 使其对剪切变形的抵抗更显著, 更有助于延缓复合材料压缩弹性阶段的纤维屈曲, 进而提高复合材料压缩强度。

2.2.2 层间剪切强度

图 10 为 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内剪切强度。相较 CFRP 复合材料 $((76.8 \pm 2.1)$ MPa)、

CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的层间剪切强度分别提高了 5.3%、7.4%、22.1% 和 34.2%。

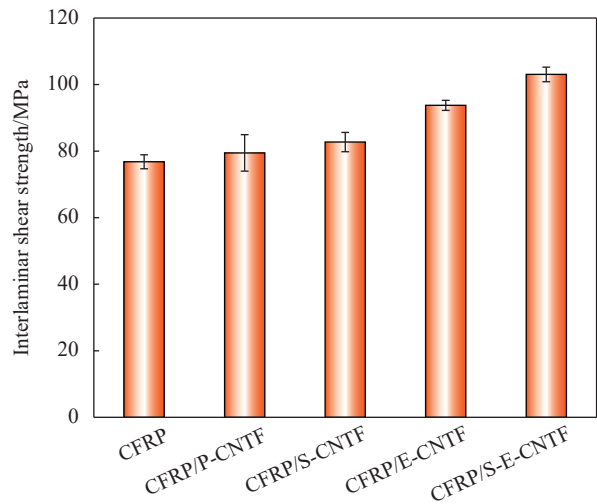


图 10 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的层间剪切强度

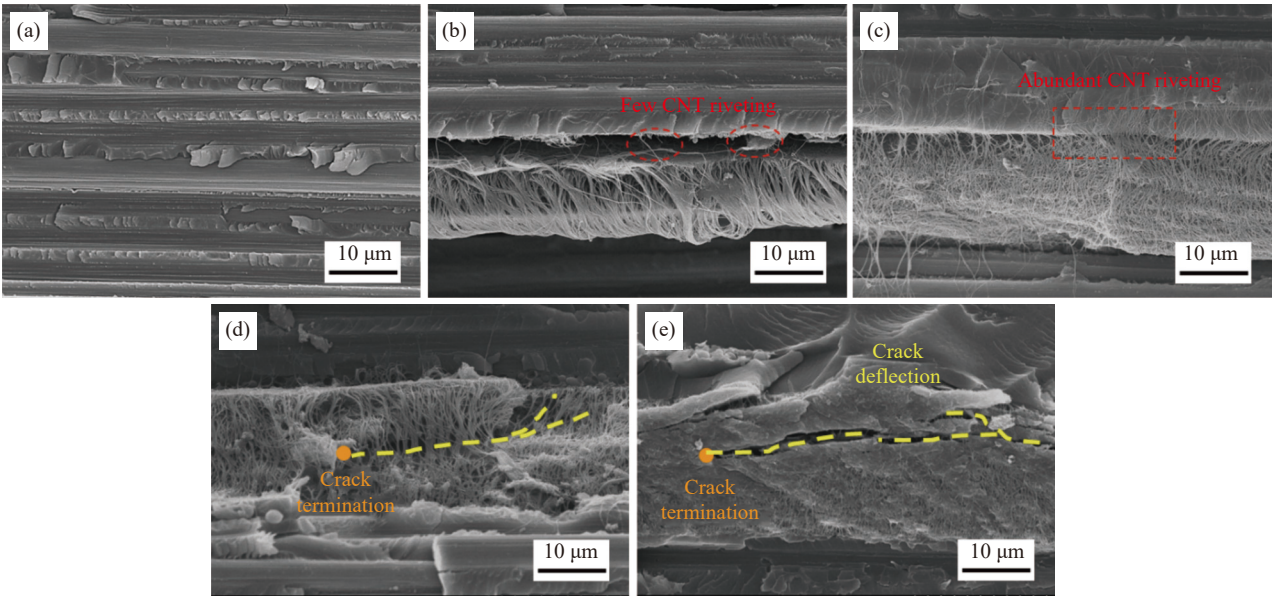
Fig. 10 Interlaminar shear strength of CFRP, CFRP/P-CNTF, CFRP/S-CNTF, CFRP/E-CNTF and CFRP/S-E-CNTF composites

CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料层间剪切测试后的断裂形貌如图 11 所示。图 11(a) 中可以观察到在碳纤维表面残留有不规则断裂的树脂。图 11(b) 中存在沿碳纤维和碳纳米管膜表面扩展的裂纹，这归因于具有惰性表面的碳管与纤维表

面的树脂结合作用差，但是少量的碳管铆接在纤维表面，导致 CFRP/P-CNTF 复合材料的层间剪切强度小幅提高。图 11(c) 中同样可以观察到存在沿碳纳米管膜和纤维表面扩展的裂纹，但是由于 S-CNTF 内部大量沿纤维取向分布的碳管会随着树脂流动而嵌入到了纤维之间并发生铆接，进而限制了裂纹的扩展。而图 11(d) 中，裂纹的扩展主要发生在 E-CNTF 的内部区域并且最终被抑制，这归因于 E-CNTF 中引入的环氧基团改善了其与树脂的界面结合，从而实现层间剪切强度的提升。图 11(e) 中可以观察到 S-E-CNTF 对裂纹扩展的抵抗更明显，经过湿拉伸和环氧化处理后的 S-E-CNTF 兼顾了致密度高和与树脂之间界面结合能力强，导致裂纹扩展过程中产生了更多的能量耗散，限制了进一步的层间损伤，这有利于抑制复合材料压缩塑性阶段中的分层破坏，进而提高压缩强度。

2.2.3 压缩强度及其失效机制

图 12 为复合材料纵向压缩强度的预测和实验值。CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的 $\sigma_{elastic}$ 分别为 (857 ± 39) MPa、 (907 ± 59) MPa、 $(1\ 012\pm51)$ MPa、 (978 ± 36) MPa 和 $(1\ 120\pm42)$ MPa，这归因于剪切模量的提高(图 9(b))导致纤维横向支撑增强，从而延迟了压缩弹性阶段的纤维屈曲。而由于复合材



CNT—Carbon nanotube

图 11 CFRP (a)、CFRP/P-CNTF (b)、CFRP/S-CNTF (c)、CFRP/E-CNTF (d) 和 CFRP/S-E-CNTF (e) 复合材料的层间剪切测试后断裂形貌

Fig. 11 Fracture morphology of CFRP (a), CFRP/P-CNTF (b), CFRP/S-CNTF (c), CFRP/E-CNTF (d) and CFRP/S-E-CNTF (e) composites after interlaminar shear test

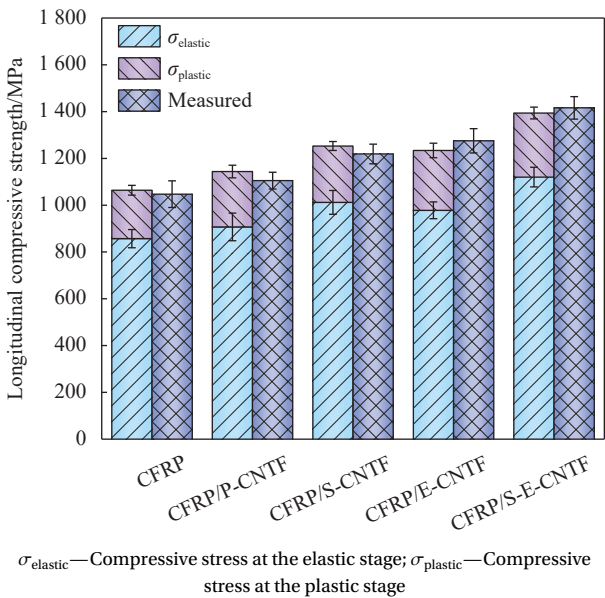


图 12 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料纵向压缩强度预测和实验值

Fig. 12 Predicted and experimental value of longitudinal compressive strength of CFRP, CFRP/P-CNTF, CFRP/S-CNTF, CFRP/E-CNTF and CFRP/S-E-CNTF composites

料层间界面性能的改善(图 10), 相较 CFRP 复合材料 ((207±21) MPa), CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的 $\sigma_{plastic}$ 分别提高到 (237±27) MPa、(241±19) MPa、(256±31) MPa 和 (274±25) MPa。而相比 CFRP 复合材料 ((1 047±57) MPa), CFRP/P-CNTF、CFRP/S-

CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料纵向压缩强度的实验值分别提高了 5.5%、16.4%、21.7% 和 35.2%, 与预测结果基本吻合。

图 13 显示了 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料纵向压缩测试后的断裂形貌。如图 13(a) 所示, CFRP 复合材料的断面严重塌陷, 沿纤维纵向发生分层破坏并伴有大量的扭结带^[36]。而在图 13(b) 所示 CFRP/P-CNTF 复合材料的断面塌陷程度明显减弱, 表明层间 P-CNTF 的引入能够有效提高复合材料对压缩载荷的承受能力。而 CFRP/S-CNTF 复合材料的断面更平整, 只观察到轻微的扭结带(图 13(c-1)), 这表明碳纤维受到了强有力的支撑以承受更高的外部载荷^[13], 归因于层间高模量 S-CNTF 的引入, 但是由于层间剪切强度改善不明显, 在受到更大的压缩载荷时复合材料仍然表现出了明显的分层破坏, 如图 13(c) 所示。而对于 CFRP/E-CNTF 复合材料而言, 只存在轻微的分层行为(图 13(d)), 归因于层间界面性能的改善(图 10)抑制了复合材料压缩塑性阶段的裂纹扩展^[37], 但是由于其抵抗剪切变形的能力弱于 CFRP/S-CNTF 复合材料, 因此仍然能够观察到清晰的扭结带结构(图 13(d-1))。而 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的压缩断面处(图 13(e-1))几乎没有扭结带的存在, 而层间分层也不明显(图 13(e)), 这归因于 S-

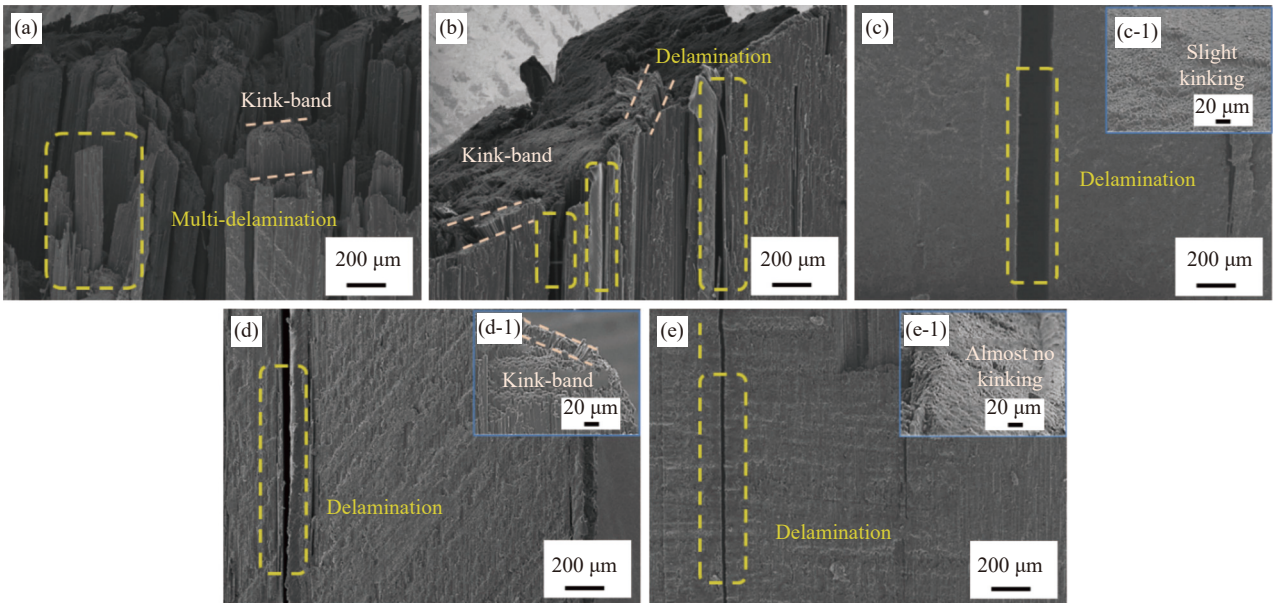


图 13 CFRP (a)、CFRP/P-CNTF (b)、CFRP/S-CNTF (c)、CFRP/E-CNTF (d) 和 CFRP/S-E-CNTF (e) 复合材料的纵向压缩测试后的断裂形貌

Fig. 13 Fracture morphology of CFRP (a), CFRP/P-CNTF (b), CFRP/S-CNTF (c), CFRP/E-CNTF (d) and CFRP/S-E-CNTF (e) composites after longitudinal compressive test

E-CNTF 对层间富树脂区域起到了增强增刚作用，延缓了碳纤维由弹性屈曲演变为塑性剪切破坏的趋势，并抑制了压缩过程中的分层破坏，从而使其纵向压缩强度提高。

图 14 展示了 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的压缩失效机制。如图 14(a) 所示，CFRP 复合材料由于层间富树脂区域刚度低，在压缩弹性阶段无法提供较强的横向支撑，以致复合材料容易发生严重的纤维屈曲，从而过早发生塑性扭结带失效并伴随严重的分层破坏^[3]。CFRP/P-CNTF 复合材料(图 14(b))中 P-CNTF 的引入改善了层间界面，降低了复合材料分层破坏的程度，同时提供对纤维额外的横向支撑，延缓了纤维屈曲。对于 CFRP/S-CNTF 复合材料(图 14(c))，高取向 S-CNTF 的引入增强了初始弹性阶段的横向支撑，抑制了纤维失稳而导致的扭结带失效。对于 CFRP/E-CNTF 复合材料(图 14(d))，环氧化 E-CNTF 的引入提高了碳管和树脂之间的界面结合以减少界面脱粘，限制了压缩塑性阶段中分层破坏的发生，然而相较于 S-CNTF，能够提供的横向支撑较少，纤维发生断裂而导致扭结带失效。而 CFRP/S-E-CNTF 复合材料(图 14(e))由于层间密集取向的碳纳米管提高了层间刚度，并且碳纳米管表面的环

氧基团与树脂之间形成共价键增强了两者间的界面结合，协同作用赋予复合材料强有力的横向支撑及抑制界面脱粘的能力，使其在产生较小压缩失效程度下能承受更大的压缩载荷，从而使纵向压缩强度大幅度提高。

2.3 碳纤维复合材料的面内导热性能

图 15(a) 展示了 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料加热不同时间的热红外图像，图 15(b) 显示了相对应复合材料的温度和时间曲线。与 CFRP 复合材料相比，CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的传热速度均有了明显地提高，这是由于碳纳米管膜在复合材料层间构建了导热网络，有利于热量的传输。而 CFRP/S-CNTF 中定向排列的碳纳米管缩短了热量传输的距离，CFRP/E-CNTF 中由于碳纳米管和树脂之间形成了强的界面结合，有利于热量由树脂向碳纳米管膜传输。而 CFRP/S-E-CNTF 复合材料在相同时间下的传热和温度变化是最明显的，这说明 S-E-CNTF 在复合材料层间构建的完整网络结构能够提供更多有效的导热路径，热量传输更加快速，从而提高复合材料的导热性能。

图 15(c)、图 15(d) 为复合材料的面内热扩散

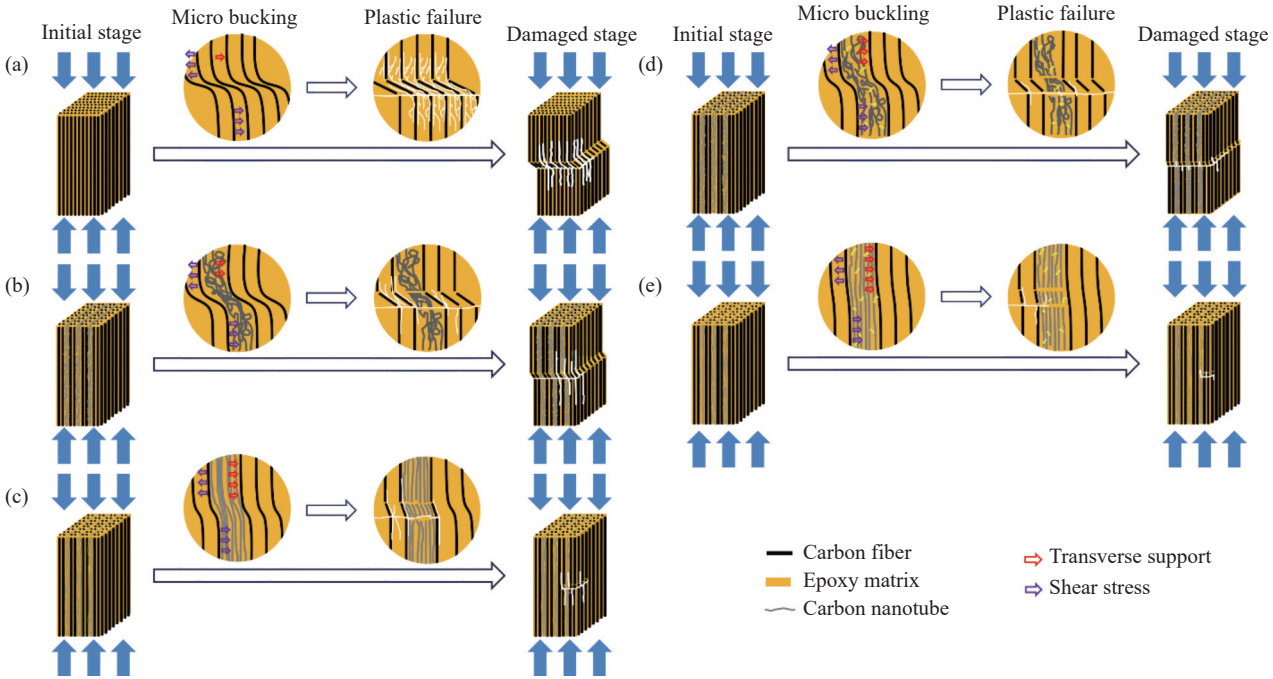


图 14 CFRP (a)、CFRP/P-CNTF (b)、CFRP/S-CNTF (c)、CFRP/E-CNTF (d) 和 CFRP/S-E-CNTF (e) 复合材料纵向压缩失效机制

Fig. 14 Mechanisms of longitudinal compression failure of CFRP (a), CFRP/P-CNTF (b), CFRP/S-CNTF (c), CFRP/E-CNTF (d) and CFRP/S-E-CNTF (e) composites

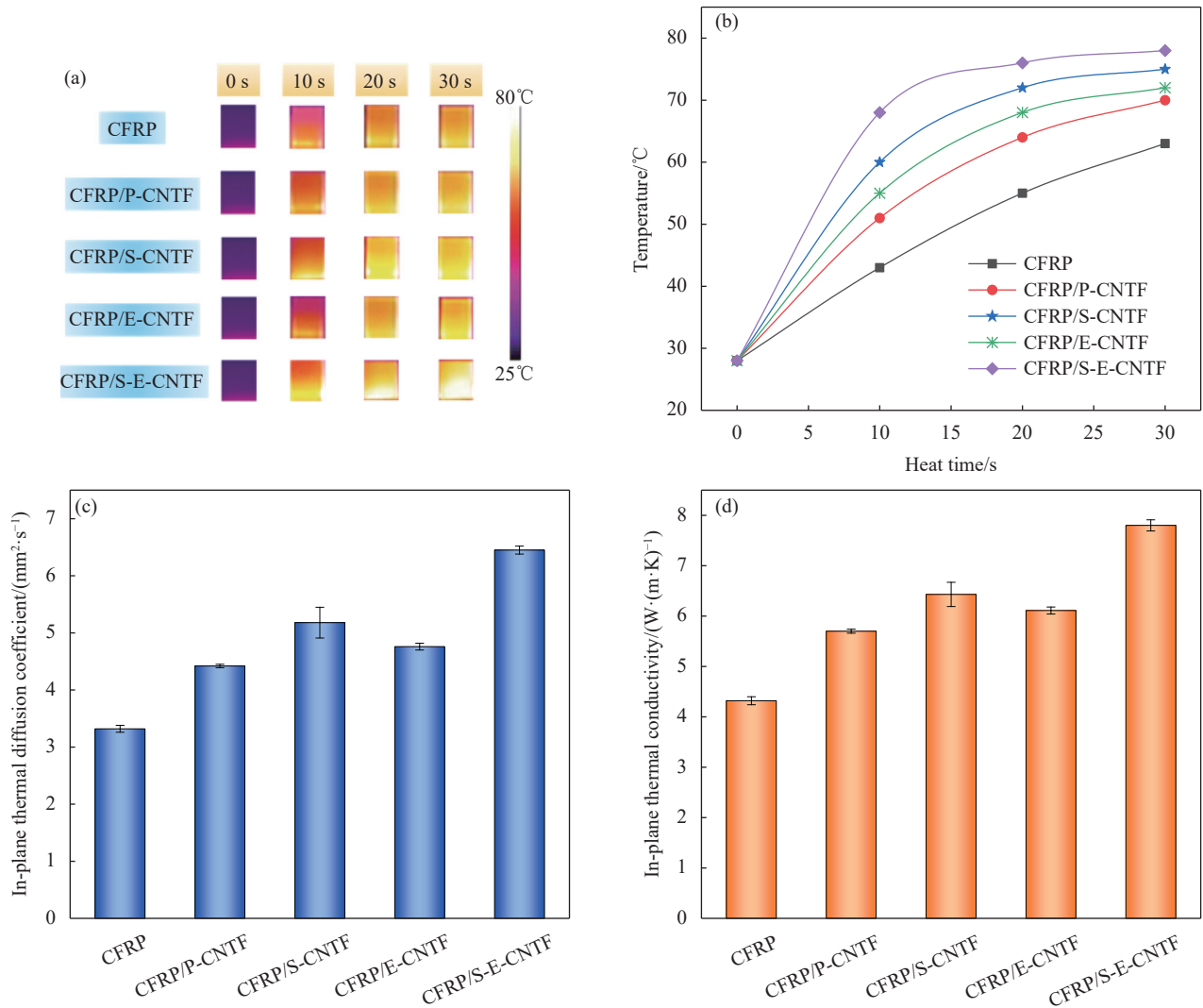


图 15 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的热红外图像 (a)、温度-加热时间曲线图 (b)、面内热扩散系数 (c) 和面内导热系数 (d)

Fig. 15 Thermal infrared images (a), temperature-heating time curves (b), in-plane thermal diffusivity (c) and in-plane thermal conductivity (d) of CFRP, CFRP/P-CNTF, CFRP/S-CNTF, CFRP/E-CNTF and CFRP/S-E-CNTF composites

系数和面内导热系数。相较于 CFRP 复合材料的面内热扩散系数 ((3.32±0.06) mm²/s)，CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内热扩散系数分别提高了 33.1%、56.0%、43.3% 和 94.3%。CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内导热系数由 (4.32±0.08) W/(m·K) (CFRP) 分别提高到了 (5.70±0.04) W/(m·K)、(6.43±0.24) W/(m·K)、(6.11±0.07) W/(m·K) 和 (7.80±0.11) W/(m·K)。这表明层间碳纳米管膜的引入有效改善了碳纤维复合材料的面内导热性能。

图 16 为 CFRP、CFRP/P-CNTF、CFRP/S-CNTF、CFRP/E-CNTF 和 CFRP/S-E-CNTF 复合材料的导热

增强机制。如图 16(a) 所示，CFRP 复合材料由于碳纤维和树脂的导热系数相差较大，两者的声子传输效率不匹配，使热传导过程中产生严重的声子散射^[38]，故面内导热系数低。对于 CFRP/P-CNTF 复合材料，由于 P-CNTF 具有独特的连续网络结构，能够在层间区域构建碳纳米管导热网络，通过碳管桥接纤维提供额外的声子传输路径，如图 16(b) 所示，然而管间接触程度低使声子传输不连贯，碳管间的声子散射仍较严重。对于 CFRP/S-CNTF 复合材料，S-CNTF 由于湿拉伸处理提高了膜内碳管的取向程度和接触程度，在层间区域为声子传输提供了更多连贯有效的导热路径，如图 16(c) 所示。而 CFRP/E-CNTF 复合材料

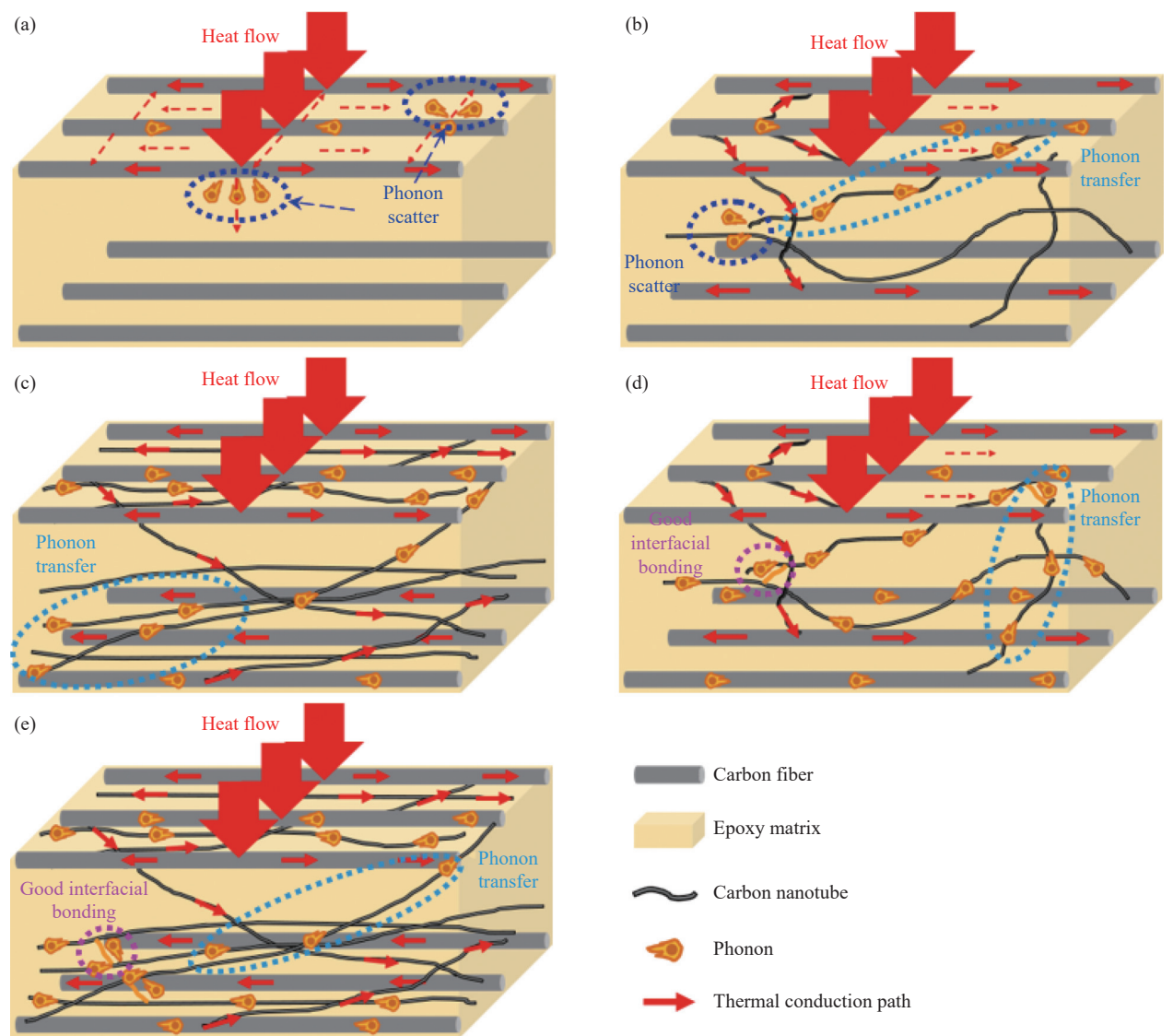


图 16 CFRP (a)、CFRP/P-CNTF (b)、CFRP/S-CNTF (c)、CFRP/E-CNTF (d) 和 CFRP/S-E-CNTF (e) 复合材料的导热机制
Fig. 16 Mechanisms of thermal conductivity of CFRP (a), CFRP/P-CNTF (b), CFRP/S-CNTF (c), CFRP/E-CNTF (d) and CFRP/S-E-CNTF (e) composites

由于引入了含有环氧基团的 E-CNTF，改善了其与树脂之间的界面结合，增强了碳管-树脂-碳管路径的声子传输效率，减弱了碳管和树脂之间的声子散射，如图 16(d) 所示。而对于 CFRP/S-E-CNTF 复合材料(图 16(e))，由于 S-E-CNTF 的引入同时提高了层间区域碳管的接触程度及碳管与树脂之间的界面结合强度，并且通过桥接同层或相邻层的碳纤维在复合材料层间区域构建了完善的三维导热网络，使复合材料的面内导热性能显著改善。

3 结论

(1) 采用湿拉伸和环氧化反应制备了取向-环氧化碳纳米管膜 (S-E-CNTF)，其膜内碳管取向程度的提高和环氧基团的引入使 S-E-CNTF 的拉伸

强度和模量提高到了 116 MPa 和 6.3 GPa。
(2) 采用层间增强增刚技术制备了碳纤维/取向-环氧化碳纳米管膜复合材料 (CFRP/S-E-CNTF)，CFRP/S-E-CNTF 的面内剪切模量、层间剪切强度和纵向压缩强度分别提高到 4 120 MPa、103 MPa 和 1 416 MPa，归因于具有高强高模及良好表面化学活性的 S-E-CNTF 改善了复合材料层间区域的刚度和界面结合强度，进而增强了纤维的横向支撑和抑制分层的能力。
(3) CFRP/S-E-CNTF 复合材料的面内导热系数提高到 7.8 W/(m·K)，归因于 S-E-CNTF 膜内碳管的密集取向排布，同时环氧基团的引入改善了其与树脂的界面结合，在复合材料层间区域构建了完善的三维导热网络。

参考文献:

[1] 王函, 孙新阳, 张建岗, 等. 石墨烯/碳纤维混杂复合材料的结构功能一体化研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2021, 44(6): 737-746.
WANG Han, SUN Xinyang, ZHANG Jiangang, et al. Research progress on the structure-function integration of graphene/carbon fiber hybrid composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(6): 737-746(in Chinese).

[2] 瞿明城, 张礼颖, 周剑锋, 等. 碳纳米管改性CF/PEEK复合材料的力学与电磁屏蔽性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3251-3261.
QU Mingcheng, ZHANG Liying, ZHOU Jianfeng, et al. Effect of carbon nanotube reinforcement on the mechanical and EMI shielding properties of CF/PEEK composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3251-3261(in Chinese).

[3] LU K Y, ZHU W M, SU Q F, et al. Correlation between compression strength and failure mechanism of carbon fiber composite with tailored modulus of amide acid/SiO₂ synergistically stiffened epoxy matrix[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 202: 108593.

[4] LU K Y, WANG Z H, LI G, et al. Enhanced longitudinal compressive strength of CFRP composites through matrix stiffening via flexible/rigid epoxide grafted silica: A combined analysis of simulation and experiments[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 235: 109756.

[5] KANDARE E, KHATIBI A A, YOO S, et al. Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 69: 72-82.

[6] HUANG R Y, DING D L, GUO X X, et al. Improving through-plane thermal conductivity of PDMS-based composites using highly oriented carbon fibers bridged by Al₂O₃ particles[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230: 109717.

[7] LI J, JIANG N, CHENG C X, et al. Preparation of magnetic solvent-free carbon nanotube/Fe₃O₄ nanofluid sizing agent to enhance thermal conductivity and interfacial properties of carbon fiber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 236: 109980.

[8] HAO M Y, QIAN X, ZHANG Y G, et al. Thermal conductivity enhancement of carbon fiber/epoxy composites via constructing three-dimensionally aligned hybrid thermal conductive structures on fiber surfaces[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 231: 109800.

[9] STEVANOVIC D. Delamination properties of a vinyl-ester/glass fiber composite toughened by particulate-modified interlayers[C]. Canberra: Australian National University, 2001.

[10] JIANG H, CHENG F, HU Y, et al. Micro-mechanics modeling of compressive strength and elastic modulus enhancements in unidirectional CFRP with aramid pulp micro/nano-fiber interlays[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 206(2): 108664.

[11] LI Y L, KINLOCH I A, WINDLE A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis[J]. *Science*, 2004, 304(5668): 276-278.

[12] 蒋彩, 车轶, 邢飞, 等. 碳纳米管改性连续纤维增强树脂基复合材料层间性能的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 863-883.
JIANG Cai, CHE Zhe, XING Fei, et al. Research progress on interlaminar property of carbon nanotube-continuous fiber reinforced resin matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 863-883(in Chinese).

[13] LI T S, LI M, GU Y Z, et al. Mechanical enhancement effect of the interlayer hybrid CNT film/carbon fiber/epoxy composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 166: 176-182.

[14] 李天舒, 王绍凯, 顾轶卓, 等. 碳纳米管膜层间改性碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的结构调控及性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(6): 1784-1794.
LI Tianshu, WANG Shaokai, GU Yizhuo, et al. Structure adjustment and properties of carbon nanotube film interlaminar modified carbon fiber/bismaleimide composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(6): 1784-1794(in Chinese).

[15] 蔡瑜, 秦盟盟, 封伟. 具有交联网络的碳纳米管阵列导热材料[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 524-531.
CAI Yu, QIN Mengmeng, FENG Wei. Carbon nanotube arrays with cross-linked networks for thermal conductivity[J]. *Journal of Functional Polymer*, 2022, 35(6): 524-531(in Chinese).

[16] 刘千立, 王晓雷, 李敏, 等. 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[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2653-2660.
LIU Qianli, WANG Xiaolei, LI Min, et al. Fabrication and strengthen mechanisms of aligned carbon nanotube sheet/cyano resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2653-2660(in Chinese).

[17] CHENG Q, WANG B, ZHANG C, et al. Functionalized carbon-nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites: Mechanical and electrical performance beyond carbon-fiber composites[J]. *Small*, 2010, 6(6): 763-767.

[18] WU Y, MA Q, LIANG T, et al. A facile strategy to densify aligned CNT films with significantly enhanced thermal conductivity and mechanical strength[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(12): 2200623.

[19] ZHANG L, ZHANG G, LIU C, et al. High-density carbon nanotube buckypapers with superior transport and mech-

- anical properties[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4848-4852.
- [20] LIU Q, LI M, GU Y, et al. Highly aligned dense carbon nanotube sheets induced by multiple stretching and pressing[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4338-4344.
- [21] WANG S, LIU Q, LI M, et al. Property improvements of CNT films induced by wet-stretching and tension-heating post treatments[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103: 106-112.
- [22] TRAKAKIS G, TOMARA G, DATSYUK V, et al. Mechanical, electrical, and thermal properties of carbon nanotube buckypapers/epoxy nanocomposites produced by oxidized and epoxidized nanotubes[J]. *Materials*, 2020, 13(19): 4308.
- [23] DUAN Q, WANG S, WANG Q, et al. Simultaneous improvement on strength, modulus, and elongation of carbon nanotube films functionalized by hyperbranched polymers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39): 36278-36285.
- [24] TRAKAKIS G, ANAGNOSTOPOULOS G, SYGELLOU L, et al. Epoxidized multi-walled carbon nanotube buckypapers: A scaffold for polymer nanocomposites with enhanced mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 793-803.
- [25] CHENG Q, LI M, JIANG L, et al. Bioinspired layered composites based on flattened double-walled carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1838-1843.
- [26] JUMAHAT A, SOUTIS C, JONES F R, et al. Fracture mechanisms and failure analysis of carbon fibre/toughened epoxy composites subjected to compressive loading[J]. *Composite Structures*, 2010, 92: 295-305.
- [27] DOWNES R, WANG S, HALDANE D, et al. Strain-induced alignment mechanisms of carbon nanotube networks[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(3): 349-358.
- [28] ASTM. Standard test method for shear properties of composite materials by V-notched rail shear method: ASTM D7078-12[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [29] 中国纤维增强塑料标准化技术委员会. 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法: JC/T 733—2010[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2011.
- China Fiber Reinforced Plastics Standardization Technical Committee. Test method for interlaminar shear strength of unidirectional fiber reinforced plastics: JC/T 733—2010[S]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2011(in Chinese).
- [30] ASTM. Standard test method for compressive properties of polymer matrix composite materials with unsupported gage section by shear loading: ASTM D3410/D3410M—16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.
- [31] LI S, PARK J G, LIANG Z, 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.
- [32] ZHANG M S, LI M, WANG S K, et al. The loading-rate dependent tensile behavior of CNT film and its bismaleimide composite film[J]. *Materials and Design*, 2017, 117: 37-46.
- [33] OGRIN D, CHATTOPADHYAY J, SADANA A K, et al. Epoxidation and deoxygenation of single-walled carbon nanotubes: Quantification of epoxide defects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(35): 11322-11323.
- [34] KOUTROUMANIS N, MANIKAS A C, PAPPAS P N, et al. A novel mild method for surface treatment of carbon fibres in epoxy-matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 157: 178-184.
- [35] PAN J, LI M, WANG S, et al. Hybrid effect of carbon nanotube film and ultrathin carbon fiber prepreg composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2017, 36(6): 452-463.
- [36] ZHANG C, ZHANG X Q, ZOU H W, et al. Chitosan-doped carbon nanotubes encapsulating spread carbon fiber composites with superior mechanical, thermal, and electrical properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230: 109755.
- [37] ZHANG C, ZHANG X Q, ZOU H W, et al. Ultra-thin carbon fiber reinforced carbon nanotubes modified epoxy composites with superior mechanical and electrical properties for the aerospace field[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107197.
- [38] CUI W, DU F, ZHAO J, et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 495-500.