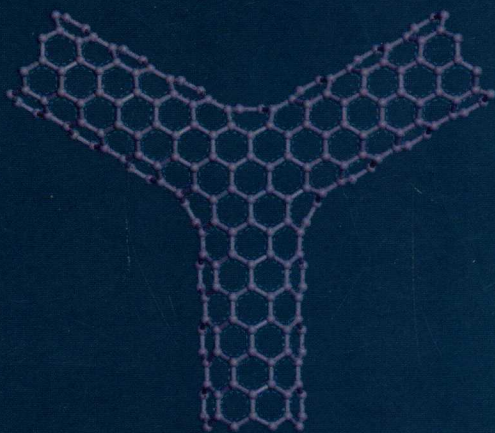


MECHANICS OF
CARBON NANOTUBE ASSEMBLIES
AND THEIR COMPOSITES

碳纳米管集合体 及其复合材料力学

杨庆生 刘 夏 郭士军 著



科学出版社

碳纳米管集合体及其复合材料力学

Mechanics of Carbon Nanotube Assemblies and Their Composites

杨庆生 刘 夏 郭士军 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了作者近几年在碳纳米管集合体及其复合材料力学方面的研究成果。全书分为两部分,共13章,主要介绍采用多尺度力学理论和微纳米力学实验方法,研究碳纳米管集合体的力学行为和碳纳米管纤维增强复合材料的力学性能。本书力求为读者提供本领域研究的全景式概貌和研究进展。

本书可供力学、物理和材料科学领域相关科研人员和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管集合体及其复合材料力学 / 杨庆生, 刘夏, 郭士军著. —北京: 科学出版社, 2014

ISBN 978-7-03-042886-8

I. ①碳… II. ①杨… ②刘… ③郭… III. ①碳—纳米材料—复合材料—材料力学—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 310049 号

责任编辑: 任加林 / 责任校对: 王万红
责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年6月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015年6月第一次印刷 印张: 15 1/4

字数: 288 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换<双青>)

销售部电话 010-62142126 编辑部电话 010-62135517-2028 (BA08)

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

序

碳纳米管被发现以来，迅速引发全球性的研究热潮。碳纳米管具有优良的力学、物理、化学性能，在多个领域已经或将获得广泛应用。碳纳米管的一个重要应用是作为复合材料的增强体。为了发挥碳纳米管的优良性能，提高增强效果，最有效的方式是将碳纳米管做成各种连续的集合体。碳纳米管集合体的形式有：碳纳米管通过原子共价连接形成的空间结构，如超级石墨烯、超级碳纳米管等；碳纳米管束加捻形成的碳纳米管纤维，如干纺或湿纺纤维等；碳纳米管经过无序交缠或自组装形成的碳纳米管海绵、Buckypaper 等。

碳纳米管集合体不仅具有碳纳米管自身的优良性能，而且具有宏观的尺寸，易于操控和应用，是理想的工程复合材料的增强体。利用碳纳米管集合体增强的复合材料，既具有高性能、多功能的优势，又具有可设计性等传统工程复合材料的特点。

碳纳米管集合体及其复合材料是典型的多尺度层级材料，从纳米尺度的单体碳纳米管，到微米尺度的集合体（如碳纳米管纤维具有微米的直径），再到宏观尺度的复合材料连续体，尺度横跨 10 个量级。为了研究碳纳米管集合体及其复合材料的力学行为，如变形与破坏机理、增强增韧机理等，必须进行多尺度的力学分析与设计。

本书作者近年来在碳纳米管集合体的多尺度建模、碳纳米管集合体与基体界面力学行为表征、碳纳米管纤维增强复合材料的宏观力学性能分析方面，进行了卓有成效的研究探索，取得了显著进展。

本书是一本研究国内外学术前沿问题的高水平学术著作，内容新颖、体系完整，具有科学性、先进性和系统性；介绍和总结了本领域的研究成果和进展，具有重要的参考价值。

我愿意向读者推荐这本书，并作序。

中国复合材料学会理事长
中国工程院院士



2014年8月18日

前 言

以碳纳米管 (CNT) 为基本单元, 通过原子间共价连接可形成各种各样的空间结构, 如超级石墨烯、超级碳纳米管等; 或者通过纺捻可制成 CNT 纤维, 包括由多根纤维形成的束或丝。这些 CNT 的集合体性能优良, 易于应用。利用 CNT 集合体增强的复合材料是新型高性能和多功能的多层级非均匀材料。

近年来, 作者一直从事非均匀材料的多尺度力学和智能材料的多场耦合力学研究, 在 CNT 集合体及其复合材料的力学性能研究方面, 取得了一些有价值的研究成果。本书是作者在该领域研究工作的系统总结, 主要包括两部分: 第一部分是 CNT 集合体的力学行为研究, 包括以 CNT 为单元构建的三维纳米结构、超级 CNT、超级石墨烯和 CNT 纤维力学行为的理论与实验研究; 第二部分是 CNT 纤维增强复合材料的力学性能研究, 主要以理论和实验方法研究复合材料界面性能以及复合材料宏观力学性能。

本书由杨庆生、刘夏和郭士军共同撰写, 由杨庆生进行全书的统稿和定稿工作。本书的主要工作是历届研究生刘夏、郭士军和刘健、苏罗丹、李熙等在本领域内持续研究工作的积累, 部分章节是在他们的学位论文基础上整理而成。在本课题的研究中, 得到了香港城市大学何小桥博士的真诚帮助与长期合作。中国复合材料学会理事长杜善义院士欣然为本书作序。在本书的编辑阶段, 研究生李涛和李想进行了细致的编排。作者在此一并表示衷心感谢。

本书的研究工作得到国家自然科学基金的持续资助, 特此致谢。

杨庆生

2014年6月

北京工业大学

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 CNT 的原子结构特征与力学性能	1
1.1.1 直型 CNT	2
1.1.2 异型 CNT	4
1.2 CNT/聚合物复合材料	5
1.2.1 CNT/聚合物复合材料的力学性能	5
1.2.2 CNT/聚合物界面结合和应力传递	6
1.3 CNT 集合体	7
1.3.1 CNT 共价连接网络	8
1.3.2 CNT 薄膜	9
1.3.3 CNT 纤维	11
1.4 本书的主要内容和结构	14
参考文献	15
第 2 章 CNT 集合体的研究方法	24
2.1 经典分子动力学方法	24
2.1.1 基本方程	25
2.1.2 势能函数	26
2.1.3 系综	27
2.1.4 分子动力学的模拟过程与程序	28
2.2 分子结构力学方法	29
2.3 粗粒化分子动力学方法	31
参考文献	35
第 3 章 CNT 共价连接平面网络的变形及破坏行为	37
3.1 推广的分子结构力学方法	37

3.2	共价连接平面网络结构的构建	39
3.3	超级石墨烯的拉伸变形与破坏行为	40
3.4	超级四边形的拉伸变形与破坏行为	46
3.5	超级 CNT 的力学行为分析	52
	本章小结	58
	参考文献	59
第 4 章	三维 CNT 纳米结构及其力学性能	60
4.1	引言	60
4.2	轴向连接三维纳米结构的构建	61
4.2.1	CNT 代表单元体的组装	61
4.2.2	利用第一性原理验证结构的稳定性	65
4.2.3	潜在应用	66
4.2.4	模拟过程和条件	66
4.3	轴向连接三维纳米结构的力学性能	68
4.3.1	轴向连接三维纳米结构的拉伸性能	68
4.3.2	轴向连接三维纳米结构的压缩性能	69
4.4	径向连接三维纳米结构	72
4.5	径向连接三维纳米结构的力学性能	74
4.5.1	径向连接三维纳米结构的拉伸性能	74
4.5.2	径向连接三维纳米结构的压缩性能	76
	本章小结	78
	参考文献	79
第 5 章	SWNT 纤维的拉伸变形及破坏行为	83
5.1	SWNT 粗粒化力场	84
5.2	轴向排布方式对 SWNT 纤维拉伸行为的影响	85
5.2.1	SWNT 薄膜 CGMD 模型	85
5.2.2	SWNT 纤维加捻过程模拟	85
5.2.3	拉伸载荷下的应力-应变关系	86
5.2.4	管间相互作用力对纤维强度的影响	89
5.2.5	微观结构演变	89
5.3	缠绕对 SWNT 纤维力学行为的影响	90
5.3.1	SWNT 薄膜 CGMD 模型	90
5.3.2	SWNT 纤维加捻过程模拟	93

5.3.3 SWNT 薄膜的拉伸变形与破坏行为	93
5.3.4 SWNT 薄膜的微观结构与能量演变	95
5.3.5 SWNT 薄膜内应力分布	98
5.3.6 SWNT 纤维的承载能力	99
5.3.7 SWNT 纤维的微观结构与能量演变	100
本章小结	102
参考文献	102
第 6 章 坍塌 CNT 纤维的力学性能	104
6.1 CDWNT 纤维多层次结构特征	104
6.2 CDWNT 纤维粗粒化模型	105
6.2.1 CDWNT 的粗粒化模型与力场参数	106
6.2.2 CDWNT 纤维的粗粒化分子动力学计算模型	106
6.3 轴向单调拉伸载荷下的变形与破坏行为	107
6.4 循环加载下的变形与破坏行为	111
6.5 CNT 弯曲分支的作用	112
本章小结	113
参考文献	113
第 7 章 CNT 纤维宏观拉伸性能的实验研究	115
7.1 引言	115
7.2 微拉伸测试仪	116
7.3 试样制备	118
7.4 单次加载测试	119
7.5 循环加载测试	124
本章小结	126
参考文献	126
第 8 章 微纳米复合材料力学的分析方法	128
8.1 界面内聚力模型	128
8.2 内聚力有限元法	131
8.3 界面内聚力单元的使用	133
8.4 二尺度展开法	134
8.4.1 位移场的展开	135
8.4.2 弹性细观结构基本方程	136

8.4.3	细观结构的有效性能	137
8.4.4	变分形式	138
8.4.5	有限元公式	139
	本章小结	140
	参考文献	140
第 9 章	CNT 纤维/聚合物界面性能的微滴实验与模拟	142
9.1	引言	142
9.2	CNT 纤维微滴包埋实验方法	143
9.2.1	试样制备与实验装置	143
9.2.2	测试结果分析	144
9.3	微滴包埋实验的有限元模拟	147
9.4	计算结果与讨论	148
9.4.1	微滴脱粘行为	148
9.4.2	内聚力参数的影响	149
9.4.3	热残余应力的影响	152
	本章小结	155
	参考文献	155
第 10 章	CNT 复合材料的界面破坏行为	158
10.1	连续 CNT 复合材料的力学模型	158
10.2	界面性能对复合材料横向性能的影响	160
10.3	非连续 CNT 排列方式对界面破坏方式的影响	161
10.3.1	CNT 在基体中的排列方式和分析模型	161
10.3.2	CNT 排列方式对界面破坏性能的影响	162
10.4	界面强度对 CNT 复合材料破坏方式的影响	165
10.4.1	强界面强度的 CNT 复合材料破坏方式	166
10.4.2	弱界面强度的 CNT 复合材料破坏方式	168
10.5	基体微裂纹对 CNT 复合材料力学性能的影响	170
	本章小结	173
	参考文献	173
第 11 章	碳-铜复合材料界面裂纹的分子动力学研究	175
11.1	引言	175
11.2	碳-铜复合材料模型和计算条件	176

11.3 界面裂纹的分子动力学模拟	176
11.3.1 右端自由情况下的界面裂纹模拟	176
11.3.2 右端固定情况下的界面裂纹模拟	180
11.3.3 与内聚力有限元结果对比	182
本章小结	184
参考文献	184
第 12 章 CNT 共价连接网络复合材料的力学性能	187
12.1 二维 CNT 网络复合材料	187
12.1.1 细观力学模型	187
12.1.2 有效刚度系数	188
12.1.3 局部应力分布	191
12.2 三维网络 CNT 复合材料的有效力学性能	193
12.2.1 细观力学模型	193
12.2.2 有效刚度系数	194
12.3 CNT 网络/聚合物间范德华相互作用力和内聚力模型	197
12.3.1 超级 CNT/石墨烯间范德华相互作用力和内聚力模型	198
12.3.2 超级 CNT/聚合物间范德华相互作用力和内聚力模型	202
本章小结	206
参考文献	206
第 13 章 大变形条件下均匀化方法及其应用	208
13.1 有限变形的基本理论	208
13.1.1 物质描述法与空间描述法	208
13.1.2 功共轭的应力-应变关系	210
13.2 超弹性模型的有限元法	212
13.2.1 超弹性模型中运动学参量的离散	212
13.2.2 平衡方程的离散	214
13.3 大变形条件下均匀化方法的基本理论	216
13.3.1 大变形条件下的虚功方程	216
13.3.2 宏观位移和细观位移	216
13.3.3 大变形条件下的均匀化方程	218
13.4 有限变形有限元程序	220
13.5 纤维增强树脂基复合材料的超弹性模型及变形分析	220
13.5.1 单丝纤维增强树脂基复合材料的超弹性模型及变形分析	221

13.5.2 纤维束增强树脂基复合材料的超弹性模型及变形分析.....	225
本章小结	228
参考文献	229

第1章 绪 论

1991年, Iijima^[1]用高分辨率电镜观察石墨阴极电弧蒸发形成的硬质沉积物时, 发现了长约 $1\mu\text{m}$ 、直径为 $4\sim 30\text{nm}$ 的同心多层管状纳米结构, 命名为多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWNT)。1993年, Iijima^[2]和 Buthume^[3]又各自发现了单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWNT)。作为准一维纳米级材料 (即在长度方向为宏观尺度, 其他两个方向为纳米尺度的材料), 碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 以其独特的原子结构和物理化学性能吸引了不同领域学者的广泛关注, 如高弹性模量、优异的导电性能和良好的吸附能力等。SWNT^[4~8]和 MWNT^[9~11]的大规模生产也日益受到重视。近年来, CNT 集合体 (也称为 CNT 宏观体、组装体等) 的研究与制备工艺迅速发展, 如 CNT 网络、CNT 薄膜、CNT 阵列、CNT 纤维等, 推动了 CNT 在复合材料和多功能器件等方面的应用。CNT 集合体可以将 CNT 的优异性能从纳米尺度传递到宏观尺度, 为高性能、多功能新型材料的开发与应用提供了新的思路。

1.1 CNT 的原子结构特征与力学性能

CNT 的管壁是由碳原子通过 sp^2 和 sp^3 杂化形成的无缝层状结构, 可看成是由石墨片卷曲为圆柱状而形成。根据层数, 可以将 CNT 分为两类, SWNT 和 MWNT。SWNT 只有一层网格, 而 MWNT 含有多层同轴网格, 如图 1-1 所示。CNT 管壁上的碳—碳共价键是自然界中已知的最强化学键之一, 因此, CNT 具有罕见的力学性能, 弹性模量高达 1TPa , 拉伸强度高达 200GPa , 断裂应变约为 $10\%\sim 30\%$ 。此外, 根据结构特征, 还可以将 CNT 分为直型 CNT 和异型 CNT, 下面分别介绍直型 CNT 和异型 CNT 的原子结构特征与力学特性。

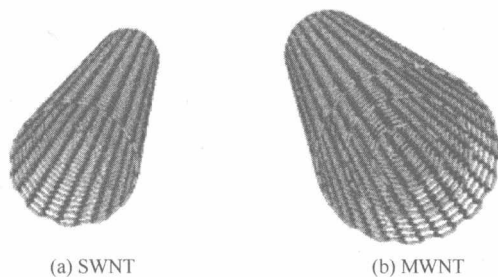


图 1-1 CNT 结构

1.1.1 直型 CNT

若忽略两端帽状结构, SWNT 中间相对均匀的部分可视为均匀的六边形网格。可以用 n 和 m 两个参数来表征 SWNT 的网格结构, 其中 n 代表管的截面周长, m 代表手性角。它们均为整数, 且满足 $0 \leq |m| \leq n$ 。根据 n 和 m 的取值, 可以将直型 SWNT 分为三种类型: 扶手椅型管 ($n=m$)、锯齿型管 ($m=0$) 和手性管 ($n \neq m$), 如图 1-2 所示, 这三种类型 SWNT 都具有关于管轴镜像的严格对称性。如图 1-3 中的扶手型管 (0, 10)、(10, 0)、锯齿型管 (5, 5) 和手性管 (2, 7)、(7, 2)。

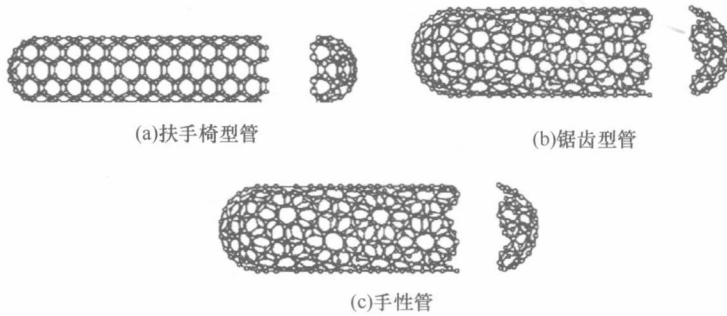


图 1-2 各种类型 SWNT

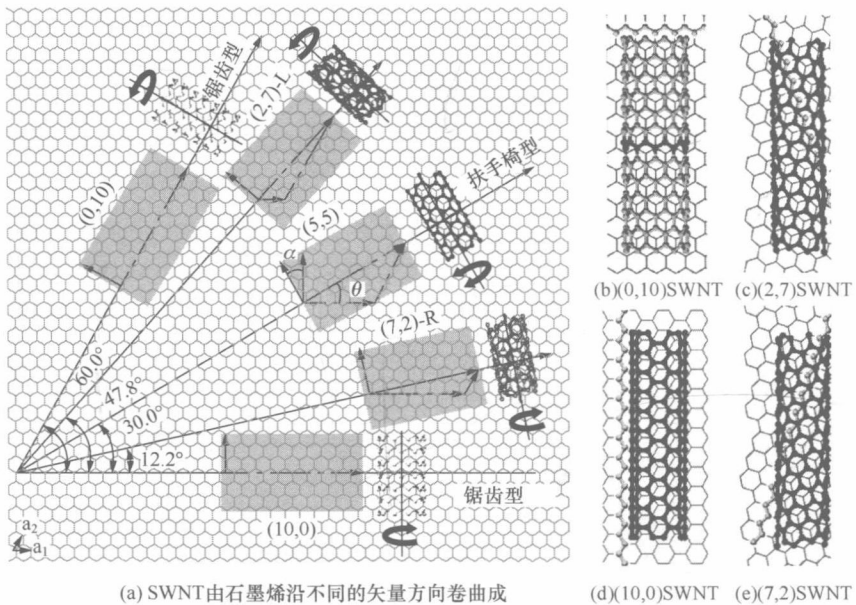


图 1-3 石墨烯螺旋角选择性卷曲成 SWNT^[12]

SWNT 的周长可以表示为^[13]

$$L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{1-1}$$

式中, a 为六元环网格单胞基矢的数值, $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ 。 a_{c-c} 为碳—碳键的长度, 一般取为 1.42nm。

因此, SWNT 的直径为

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1-2)$$

定义 d_R 为 $(2n+m)$ 和 $(2m+n)$ 的最大公约数, d_{nm} 为 n 和 m 的最大公约数, 则按照 Euclid 定律

$$d_R = \begin{cases} d_{nm} & n-m \neq 3ld_{nm} \\ 3d_{nm} & n-m \neq 3ld_{nm} \end{cases} \quad (1-3)$$

式中, l 是任意整数。对于扶手椅型管 (n, n) 和锯齿型管 $(n, 0)$, d_R 的值分别为 $3n$ 和 n 。

因此, SWNT 单胞所包含的六角环数目为

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (1-4)$$

由于每个六元环中包含两个碳原子, 所以扶手椅型管 (n, n) 和锯齿型管 $(n, 0)$ 每个单胞中均含 $4n$ 个碳原子。

相对于 SWNT, MWNT 的结构比较复杂, 除了表征其管壁手性的参数外, 还需要考虑层间距以及不同层的六角环排列关系。最初, 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察发现, MWNT 的管壁层层嵌套, 层间距离大约为 0.34nm^[14, 15]。因此, MWNT 的管间距 d 通常被取为 0.34nm, 相邻管间周长差则为 $2\pi \times 0.34\text{nm} = 2.1\text{nm}$ 。但是, 在后期的实验观察中却得到了不同的层间距数值。例如, Sun 等^[16]通过对 MWNT 的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 照片进行分析, 发现管间距其实是一个变量, 范围为 $0.359\text{nm} \leq d \leq 0.362\text{nm}$ 。另外, Kiang 等^[17]的实验结果显示, MWNT 层间距的范围为 $0.34\text{nm} \leq d \leq 0.39\text{nm}$, 且层间距与管径成反比, 原因是小直径 CNT 管壁曲率大, 具有较大的排斥力。

自被发现以来, 对 SWNT 和 MWNT 力学性能的研究进展迅速。最初, 在实验测量 CNT 的弹性性能时, CNT 常被看作棒、梁或壳等结构。Lourie 和 Wagner^[18]基于棒模型, 用微拉曼光谱仪测得 SWNT 的杨氏模量约为 2.8~3.6TPa, MWNT 的杨氏模量约为 1.7~2.4TPa。Wong 等^[19]根据悬臂梁模型, 用原子力显微镜探针使单根 CNT 发生弯曲, 测得其杨氏模量约为 $1.28 \pm 0.59\text{TPa}$ 。此外, 基于连续梁模型测得 CNT 的杨氏模量的范围也在 0.4~4.5TPa, 均值约为 1TPa^[20~22]。在理论方面, 第一性原理、分子动力学等计算力学响应的方法被用于估算 CNT 的杨氏模量。Overney 等^[23]根据第一性原理计算得到 CNT 的杨氏模量在 1.5~5.0TPa。Lu 等^[24]的分子动力学计算结果给出 CNT 的杨氏模量约为 1TPa, 剪切模量约为 0.5TPa。基于电子能带理论, Zhou 等^[25]计算出 CNT 的杨氏模量为 5.1TPa。因此, 理论计算

得到的 CNT 弹性模量与实验测量结果基本符合。

相对于弹性模量，实验测量 CNT 的拉伸强度是非常困难的任务。Yu 等^[26]对 SWNT 进行拉伸测试，得到 CNT 的强度在 13~52GPa。之后，他们对 MWNT 进行测试，发现只有最外层发生破坏，该层的强度在 11~63GPa^[27]。CNT 束的拉伸测试表明，管间的相互作用非常小，只有接触长度达 1.3 μm 的 CNT 间才能有较好的应力传递^[28]。Pan 等^[29]发现，对于较长的 MWNT (~2mm)，其拉伸强度明显降低，约为 1.72 \pm 0.64GPa。然而，分子动力学计算得到的拉伸强度明显大于实验结果。Yakobson 等^[30, 31]从分子动力学计算结果得到 CNT 的极限应变达 30%，强度为 150GPa。Belytschko 等^[32]报道，CNT 的破坏强度对管壁手性具有中度依赖性，介于 93.5~112GPa，破坏应变为 15.8%~18.7%。

由于 CNT 的尺寸微小，不能使用传统的方式表征其形变行为，拉曼光谱技术逐渐成为探索 CNT 力学行为的有力工具。单根 CNT 在沿轴向外力作用下会发生结构变形，碳—碳键长、键角随之改变，其特征拉曼峰位便会相应发生移动^[33]。在拉伸形变模式下，CNT 拉曼特征峰位向低频方向移动（红移），反之，则向高频方向移动（蓝移）。

1.1.2 异型 CNT

在直型 CNT 的发现引起人们的广泛关注后不久，理论预测 CNT 亦可以呈现为各种异型结构，如 T 型^[34, 35]、Y 型分支结构^[36, 37]和环形^[38]、螺旋形^[39, 40]等。这些异型 CNT 的形成是基于在六元环网格中插入五元环、七元环或者八元环等缺陷。图 1-4 分别给出了弯曲型、螺旋型、Y 型分支 CNT 的结构示意图。1995 年，Zhou 和 Seraphin^[41]首次在实验中观察到了 Y 型、L 型及 T 型等分支 CNT。此后，各种各样的异型 CNT 包括 Y 型 SWNT^[42~44]、Y 型 MWNT^[45~47]、X 型 CNT^[48]、纳米树^[49]等相继在实验中观察到。

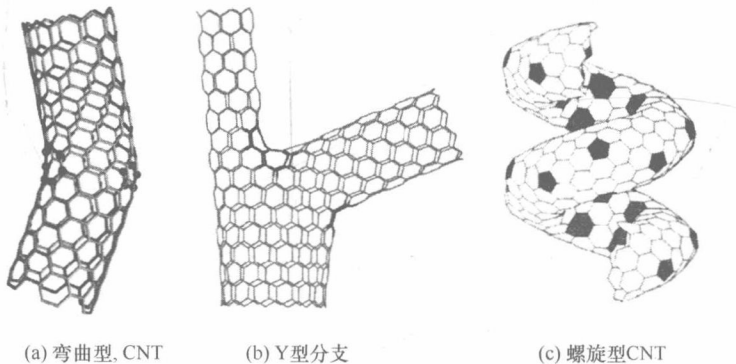


图 1-4 异型 CNT^[69]

为了发展异型 CNT 在微纳米电子器件方面的应用，需要制备出各种符合需要

的异型 CNT 结构。电弧放电法是最早被用于制备异型 CNT 的方法,但由于电弧温度往往高达 3000~3700℃,形成的 CNT 易结为一体,难于控制形态。之后,采用电子束照射^[50]和电场诱导^[51]等方法,将重叠放置的直型 CNT 在接近处产生缺陷,并相互连接成分支 CNT 结构。这些方法易于控制分支 CNT 的结构,但是难以实现批量制备。此外,在 CNT 生长过程中,使用特殊的模板^[52, 53]或者改变流动催化剂^[54]、流动碳源^[55]、碳源分解^[56]等也可促使 CNT 生成分支结构。但是,这些方法所得产物量很少,石墨化程度较差^[57]。相比之下,化学沉积方法工艺简单、不需要使用模板,反应在常压和较低温度下即可进行,易于 CNT 的大规模生产。在国内,很多课题组采用化学沉积方法,进行了一系列的实验,试图寻找制备分支 CNT 的最佳制备条件^[58~60]。

在异型 CNT 中,CNT 分支的几何结构独特,其化学活性和粘附性相对准一维 CNT 明显提高,电子能带结构改变,并且具有荧光性^[58]、整流特性^[59]、弹道开关特性^[60]和二极管特性^[61]等特殊性质,可作为纳米电子器件的连接接头^[62]。此外,CNT 分支可组成网络状增强材料应用于复合材料中,提高其机械性能。因此,成为目前的研究热点。但是,复杂的实验过程,使得仅仅依靠实验测定 CNT 分支结构的性能非常困难。因此,理论方法成为人们理解其形成过程和力学性能的重要手段,包括第一性原理^[63, 64]、分子动力学^[65]、原子有限元^[66]和分子结构力学^[67]等。结果表明,CNT 分支的稳定性次于直型 CNT,具有较低的抗拉强度。王青等^[68]研究了 Y 型 CNT 分支的形成机理和制备工艺参数,并考察了它们的形貌和结构特征。Y 型 CNT 分支的透射电子显微镜显示,在其分支处存在大量的杂质粒子,通过能量散射谱表明杂质离子为催化剂 Fe 和 Co,表明了 CNT 分支的形成和生长依赖于催化剂颗粒,催化剂含量越高,形成 Y 型和其他 CNT 分支结构越多。

1.2 CNT/聚合物复合材料

1.2.1 CNT/聚合物复合材料的力学性能

由于 CNT 具有优异的力学性能和低密度、比表面积大等特性,且具有与高分子材料相似的结构,所以一直被认为是聚合物材料的理想增强体。许多研究者将 CNT 与聚合物复合,发现聚合物的力学^[70~73]、导电^[74~76]、导热^[77~79]等方面性能被显著改善。由于具有广泛的应用,关于 CNT/聚合物复合材料力学性能的研究报道日益增多^[79~82]。

CNT 自身结构及其在聚合物中的含量、方向性等对复合材料的力学性能有显著的影响^[83]。Guo 等^[84]将具有不同比表面积的 CNT 加入聚丙烯腈并溶解,发现复合材料在拉伸强度和杨氏模量上相对于纯聚丙烯腈都有所提高,并且增强效果随着 CNT 的比表面积增加而增加。Hou 等^[85]研究了 CNT/聚乙烯醇复合材料的力

学性能,发现直径为 3~8nm 的 MWNT 填充的聚乙烯醇具有最大的杨氏模量和拉伸强度。Dintcheva 等^[86]发现经过拉伸流动作用, CNT 在复合材料中方向高度一致并且平行于尼龙线,致使 CNT 具有更高的力学性能。在复合材料中的平行取向性可以大大提高复合材料的力学性能。王国建等^[87]研究了 CNT/环氧树脂 (EP) 的力学性能,发现短 CNT 对提高复合材料的增强效果较好,而长 CNT 对提高复合材料的韧性有利; MWNT 能够提供更好的增强效果。戴剑锋等^[88]研究了定向排列 SWNT/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合材料的力学性能,发现 CNT 的增加提高了复合材料的弹性模量、拉伸强度和延伸率。然而,在 CNT 含量为 3% 时,复合材料的延伸率达到峰值,而后随 CNT 含量增加而逐渐减小,原因在于过量的 CNT 引起结构错位,破坏了聚合物本身的结构,使复合材料的性能下降。Gutkin 等^[89, 90]用位错模型分析了 CNT 分支在纳米复合材料中的增强作用,发现 CNT 分支与基体间界面剪切强度高,使分支 CNT 在复合材料中的滑移迟缓,导致复合材料的断裂韧性和刚度的提高。

1.2.2 CNT/聚合物界面结合和应力传递

尽管如此, CNT 自身的优异力学性能并不足以保证其复合材料获得相应的力学性能。这是因为, CNT 与聚合物基体之间界面的结合性质、应力从基体向 CNT 的传递方式以及界面屈服等很大程度上影响着复合材料的整体力学性能。

Copper 等^[91]通过用扫描探针针尖抽出两端搭接在 EP 基体中的 MWNT 和 SWNT 束,测得他们与基体间的剪切强度为 35~376MPa。Barber 等^[92]采用原子力探针将浸入聚乙烯-丁烯基体中的单根 MWNT 抽出,得到它们之间的剪切强度为 47MPa。Lu 等^[93]基于 MWNT 与聚合物间的范德华 (van der Waals) 力 (又称分子间作用力),建立了界面的内聚力法则,描述界面应力与位移的关系,预测了界面强度,有助于研究 CNT 与聚合物间界面的力学性能。

实验观察发现,复合材料中 CNT 的表面并未覆盖聚合物, CNT 内部及其与周围的聚合物之间仅靠静电引力和弱范德华力结合。因此, CNT 无法充分地向基体传递其优异力学性能。实际上, CNT/聚合物界面结合很弱且存在缺陷,容易发生界面破坏或者应力无法传递至 CNT,由于基体材料拉伸强度较低,材料在低负载即发生破坏。另外,如果 CNT 发生团聚,其比表面积减小,与基体的接触面积随之减小,导致在受力过程中, CNT 易发生滑脱而造成应力集中,进一步削弱 CNT 的增强效果^[94]。因此,在分析 CNT/聚合物复合材料的有效力学性能时,需要对 CNT 的界面性能进行研究。

为了提高 CNT 在溶剂中的分散性,增强其与聚合物基体的界面结合力,对其进行表面修饰和功能化成为解决问题的关键^[95]。CNT 的表面修饰和功能化包括非共价方法和共价方法等两种途径。非共价修饰方法是指,将具有共轭结构的大分