



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

祖梅 王国建 著

碳纳米管纤维的力学性能 及其应用研究

Study on Mechanical Performances of Carbon
Nanotube Fibers and Their Applications



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

祖梅 王国建 著

碳纳米管纤维的力学性能 及其应用研究

Study on Mechanical Performances of Carbon
Nanotube Fibers and Their Applications



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书围绕碳纳米管纤维的力学性能展开研究,分别采用了纤维微滴测试、拉伸回弹测试及拉伸应力松弛测试;并探索性地采用预拉伸-折皱法将纯碳纳米管纤维应用于制备碳纳米管纤维/聚二甲基硅氧复合薄膜,展示了其作为可拉伸导体的潜在应用。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管纤维的力学性能及其应用研究 / 祖梅, 王国建著. —上海: 同济大学出版社, 2017. 8
(同济博士论丛 / 伍江总主编)
ISBN 978 - 7 - 5608 - 6927 - 8

I. ①碳… II. ①祖… ②王… III. ①碳—纳米材料—纤维性能—力学性能—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 090175 号

碳纳米管纤维的力学性能及其应用研究

祖 梅 王国建 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 姚烨铭 胡晗欣

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 9

字 数 180 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5608 - 6927 - 8

定 价 46.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际交流合作,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

自从碳纳米管(CNTs)连续纤维在 2000 年被成功制备出之后,它们就引起了广泛的研究兴趣。现有的碳纳米管纤维的制备方法,如碳纳米管溶液纺丝法、在基体上垂直生长的碳纳米管阵列抽丝法、在化学气相沉积(CVD)反应炉中制备的碳纳米管气溶胶纺丝法以及碳纳米管薄膜加捻/卷绕纺丝法等方法,得以将纳米尺寸的单根碳纳米管优异的力学、电学及热学性能传递到具有微观尺寸的碳纳米管纤维中。研究表明,与传统商业化碳纤维和聚合物纤维相比,由轴向对齐、紧密排列的碳纳米管构成的碳纳米管纤维具有更高的比强度和比模量;此外,它们还具有极高的韧性和较大的断裂吸收能量,以及令人满意的电学性能和热学性能。这些优异的性能使碳纳米管纤维有望在高性能复合材料的增强剂、力学和生物传感器、电力传输线和微电极等众多方面发挥潜在应用。

力学性能是碳纳米管纤维的一个重要的基本问题。然而,现有的大部分与碳纳米管纤维有关的研究主要是采用单纤准静态拉伸试验来表征其短期的拉伸力学性能,而忽略了碳纳米管纤维力学性能的其他方面,如与聚合物基体的界面性能、耐压性能、长期力学性能等。因此,为了能对碳纳米管纤维的力学性能有一个全面的评估并确定今后的研究

需要,本书围绕碳纳米管纤维的力学性能展开研究,分别采用了纤维微滴测试、拉伸回弹测试及拉伸应力松弛测试,对中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所李清文教授领导的课题组采用碳纳米管阵列抽丝法制备出的碳纳米管纤维的力学性能进行了表征,并探索性地采用预拉伸-折皱法将纯碳纳米管纤维应用于制备碳纳米管纤维/聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合薄膜,展示了其作为可拉伸导体的潜在应用。

本研究在以下诸方面进行了开创性的工作。

(1) 采用单纤拉伸测试对 50 根碳纳米管纤维的拉伸性能进行了表征,测得了碳纳米管纤维的平均拉伸强度、杨氏拉伸模量及断裂伸长率分别为 (1.2 ± 0.3) GPa、 (42.3 ± 7.4) GPa 及 $(2.7 \pm 0.5)\%$ 。利用含有两个参数的 Weibull 分布模型对碳纳米管纤维的统计拉伸强度进行了分析。结果表明,本研究所使用的碳纳米管纤维拉伸强度的分散性要小于多壁碳纳米管(MWNTs)和没有经过表面处理的传统碳纤维及玻璃纤维的相应值。

(2) 采用纤维微滴测试对碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料的界面性能进行了表征,测得其有效界面强度的大小为 14.4 MPa。采用扫描电子显微镜(SEM)观察了微滴试样的失效界面,观察结果表明,与传统纤维增强的复合材料不同,碳纳米管纤维/复合材料的界面滑移发生在碳纳米管束与环氧树脂渗透形成的碳纳米管纤维/环氧树脂界面层之间。探讨了在微滴测试中使纤维发生拉伸断裂的累积可能性与纤维自由测试长度(L_f)以及埋入树脂微滴长度(L_e)的关系。实验结果表明, L_e 与 L_f 越大,纤维样品发生拉伸断裂的累积可能性也越大。

(3) 采用浸润法制备了碳纳米管/环氧树脂复合纤维,并利用单纤拉伸测试及拉伸回弹测试分别研究了纯碳纳米管纤维与碳纳米管/环氧树脂复合纤维的拉伸力学性能和耐压性能。当纤维被环氧树脂浸润后,

碳纳米管纤维的力学性能得到了很大提高,其中,拉伸强度提高了26%,耐压强度提高了38%。纤维力学性能的提高要归功于环氧树脂对纤维的有效渗透,这种渗透提高了界面粘结性能及荷载传递到碳纳米管的效率。此外,在扫描电镜下对纤维表面形貌的微观分析表明,折皱的产生是纯碳纳米管纤维发生压缩破坏的主要失效模式,而对碳纳米管/环氧树脂复合纤维来说,由于环氧树脂渗透纤维后使得纤维的脆性提高,从而使得复合纤维展示出既有拉伸破坏也有压缩破坏的弯曲破坏模式。

(4) 采用应力松弛实验研究了碳纳米管纤维具有时间依赖性的行为,特别是在恒定应变条件下的应力松弛行为。全面探讨了纤维类型、初始应变大小、应变速率大小及纤维测量长度大小等众多因素对碳纳米管纤维应力松弛行为的影响。研究发现,在应力松弛实验中,纯碳纳米管纤维及碳纳米管/环氧树脂复合纤维都表现出了较大的应力下降,而在碳纤维中却没有观察到应力松弛行为。其次,对于纯碳纳米管纤维及碳纳米管/环氧树脂复合纤维来说,初始应变水平越高,拉伸应变速率越小,纤维测试长度越长,应力下降的速率就越快。此外,由于在复合纤维的松弛过程中,碳纳米管与环氧树脂的界面滑移与纤维中碳纳米管束之间的相互滑移同时存在,因此,在相同的初始应变条件下,复合纤维的应力松弛速率比纯碳纳米管纤维的相应值较高;而当在一个初始应变条件下保持1 h之后,复合纤维中保留的应力松弛模量仍然要高于纯碳纳米管纤维的相应值。最后,采用拉伸指数函数来模拟碳纳米管纤维的松弛行为。模拟结果表明,该拉伸指数函数与纯碳纳米管纤维及其复合纤维的应力松弛的实验数据相当吻合。

(5) 分别在纤维拉伸测试及应力松弛实验中采用原位拉曼测试对碳纳米管纤维进行了表征。实验结果表明,在纤维拉伸测试中,纯碳纳

米管纤维与复合纤维的 G' 谱带峰位随拉伸应变的增加而降低,且下降速率分别为 $5.07\text{ cm}^{-1}/\%$ 和 $8.51\text{ cm}^{-1}/\%$ 。复合纤维 G' 谱带峰位下降速率的提高可能是由于在纯碳纳米管纤维中引入环氧树脂后,应变传递效率的提高引起的。这意味着与纯纤维相比,复合纤维中的碳纳米管能够在一定的宏观应变下承载更多的外力。而在拉伸应力松弛测试中,碳纳米管纤维 G' 谱带峰位随着松弛时间的增加并没有发生明显的变化。由于拉曼散射对由力学拉伸造成的原子间距离的变化比较敏感,因此,这意味着在松弛实验中观察到的碳纳米管纤维的应力松弛很可能是纤维中碳纳米管束发生滑移引起的。

(6) 采用预拉伸—折皱法制备了碳纳米管纤维/PDMS 复合薄膜。当释放基体中的预应变使其回复到初始长度时,具有高韧性的碳纳米管纤维便会发生侧向折皱。另一方面,当将 T300 碳纤维与同样的预拉伸基体相粘结并释放基体中的预应变后,具有高弯曲模量的碳纤维便断裂成很多小段。在预拉伸应变为 40% 的多次拉伸—回复循环测试中及扭转外力、折叠外力以及压缩外力作用下,本研究制备出的碳纳米管纤维/PDMS 复合薄膜的电阻变化率仅有 1%,这意味着该复合薄膜在作为可伸展导体时具有优良的结构稳定性和可反复变形特性。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 碳纳米管纤维的制备	2
1.2.1 碳纳米管溶液纺丝法	2
1.2.2 碳纳米管阵列抽丝法	7
1.2.3 碳纳米管气凝胶纺丝法	11
1.2.4 碳纳米管薄膜加捻/卷绕法	14
1.3 碳纳米管纤维的性能研究	15
1.3.1 拉伸力学性能	15
1.3.2 物理性能	22
1.4 碳纳米管纤维的潜在应用	25
1.4.1 高强/高韧纤维	26

1.4.2	应变/损伤传感器	27
1.4.3	传输线	27
1.4.4	电化学装置	28
1.5	研究目的及主要研究内容	30
1.5.1	研究目的	30
1.5.2	主要研究内容	31
第2章	碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料界面性能的研究	33
2.1	概述	33
2.2	实验部分	35
2.2.1	碳纳米管纤维的制备	35
2.2.2	单纤拉伸测试	35
2.2.3	微滴测试	36
2.3	结果与讨论	39
2.3.1	碳纳米管纤维的力学性能及其强度分布	39
2.3.2	采用微滴测试表征碳纳米管纤维与环氧树脂基体的界面性能	43
2.3.3	微滴测试中纤维拉伸断裂的可能性研究	49
2.4	本章小结	51
第3章	碳纳米管纤维及碳纳米管/环氧树脂复合纤维耐压性能的研究	53
3.1	概述	53
3.2	实验部分	55
3.2.1	碳纳米管纤维/环氧树脂复合材料纤维的制备	55

3.2.2 拉伸回弹压缩测试法	56
3.3 结果与讨论	57
3.3.1 在碳纳米管/环氧树脂复合纤维中树脂 对纤维的渗透评估	57
3.3.2 纤维的力学拉伸性能	58
3.3.3 纤维的耐压性能	61
3.4 本章小结	72

第4章 碳纳米管纤维及碳纳米管/环氧树脂复合纤维应力松弛

行为的研究	74
4.1 概述	74
4.2 实验部分	76
4.2.1 碳纳米管纤维的制备	76
4.2.2 单纤拉伸测试	76
4.2.3 拉伸应力松弛测试	76
4.2.4 原位拉曼测试	77
4.3 结果与讨论	78
4.3.1 碳纳米管纤维的拉伸性能	78
4.3.2 多种纤维应力松弛行为的比较	81
4.3.3 纤维应力松弛行为的影响因素	82
4.3.4 原位拉曼对纤维拉伸应力传递及应力松弛的 研究	86
4.3.5 纤维应力松弛行为的拟合模型	87
4.4 本章小结	88