

碳纳米管增强 FRP 复合材料制备方法及其力学、吸波性能研究进展

丁鑫泰 高彦涛 陆赞 胡文锋
上海工程技术大学 纺织服装学院, 上海 201620

摘要:概述了碳纳米管(CNT)增强纤维增强聚合物(FRP)复合材料的制备方法,包括基体/溶液共混、纤维表面生长/接枝及CNT宏观聚集体插层。探讨了CNT增强FRP复合材料的层间力学性能提升效果及电磁波吸收特性,总结了CNT的增强机制,指出了当前面临的主要挑战,包括CNT的分散均匀性、界面结合强度以及成本控制问题。研究旨在为优化CNT增强FRP复合材料的制备工艺提供参考。

关键词:碳纳米管(CNT);纤维增强聚合物(FRP);复合材料;层间性能;吸波性能

中图分类号:TB 33

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)04-0011-12

Research progress on preparation methods, mechanical and microwave absorbing properties of carbon nanotubes reinforced FRP composites

Ding Xintai, Gao Yantao, Lu Zan, Hu Wenfeng

School of Textile and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

Abstract: The preparation methods of carbon nanotubes (CNTs) reinforced fiber-reinforced polymer (FRP) composites were reviewed, including matrix/solution blending, fiber surface growth/grafting, and intercalation of CNTs macroscopic aggregates. The enhancement effect of the interlaminar mechanical properties and the electromagnetic wave absorption capabilities of these composites were discussed. The reinforcement mechanisms of CNTs were summarized, and the challenges currently faced, including the dispersion uniformity of CNTs, interfacial bonding strength, and cost control, were pointed out. The research aims to provide a reference for optimizing the preparation process of CNTs reinforced FRP composites.

Keywords: carbon nanotube (CNT); fiber-reinforced polymer (FRP); composite; interlaminar property; microwave absorbing property

纤维增强聚合物(FRP)复合材料凭借其高强、轻质特性,以及良好的形态可塑性与较强的耐腐蚀性,在工程领域应用广泛。然而,一些FRP复合材

料如橡胶和热固性树脂等,因绝对强度不足和断裂韧性差等问题而应用受限。为解决这些问题,研究者常将聚合物基体与各种填料如炭黑、碳纳米管

基金项目:上海市自然科学基金(24ZR1426400)

收稿日期:2024-11-19

作者简介:丁鑫泰,男,2001年生,在读硕士研究生,主要研究方向为碳纳米管增强纤维复合材料的开发

通信作者:高彦涛,教授,gaoyantao@sues.edu.cn

(CNT)、二氧化硅及一些聚合物颗粒^[1]复合,制备性能更优的复合材料。其中,CNT因低密度(1.8~2.0 g/cm)、杰出的力学强度及优异的电气和热学性能,成为研究热点^[2-5]。常见的CNT增强FRP复合材料主要包括CNT/聚丙烯^[6]、CNT/聚碳酸酯^[7]、CNT/聚乙烯醇^[8]、CNT/尼龙6^[9]及CNT/树脂^[10]等,其中采用树脂作为FRP复合材料基体的居多。常见的FRP复合材料成型技术包括树脂传递模塑(RTM)、真空辅助树脂传递模塑(VARTM)及手工铺层法。

随着电子设备的快速发展,电磁(EM)污染问题日益严峻,对人体健康和电子设备运行构成了潜在威胁^[11-13]。因此,迫切需要解决电磁干扰带来的种种问题,以保障公众健康、信息安全及军事装备的生存能力^[14-15]。基于此,开发高性能的电磁波吸收材料显得尤为重要。CNT凭借其高介电损耗正切与量子效应等特性,在1~40 GHz频率范围内表现出吸波应用潜力^[16]。Bollen等^[17]开发出一种多功能夹芯复合材料,其表层为玻璃纤维(GF)增强环氧树脂材料,内部蜂窝结构填充含CNT的聚合物泡沫。当复合材料厚度为20 mm时,其在2~40 GHz频率范围内的电磁波吸收效率达60%。Liu等^[18]通过化学气相沉积和无电镀的方法,在GF表面生长CNT和镍(Ni)

层,成功制备出一种含CNT和Ni的GF杂化材料。这种材料在1~18 GHz频率范围内的有效吸收带宽为5.6 GHz,且反射损耗低至60 dB。

本文结合国内外研究现状,概述CNT增强FRP复合材料的制备方法,比较分析CNT的多种分散技术与增强机制,探讨FRP复合材料的层间力学性能、吸波特性和其增强机制,分析当前研究的局限性,并对未来研究方向提出展望。研究旨在优化CNT增强FRP复合材料的制备工艺,推动该类材料作为先进结构材料在各领域的应用。

1 CNT增强FRP复合材料的制备

常见的FRP复合材料由聚合物基体和连续纤维如GF、碳纤维(CF)、玄武岩纤维(BF)等组成,具有轻质与高性能特性。近年来,在复合材料界面处引入CNT以实现纤维界面“多尺度”修饰的方法受到研究者的广泛关注^[19-21]。目前,在复合材料中引入CNT的途径主要有基体/溶液共混、纤维表面生长/接枝、CNT宏观聚集体插层^[22-23]3种,具体工艺如图1所示。采用上述方法,能够成功制备融合纳米增强相与连续增强相的FRP复合材料。

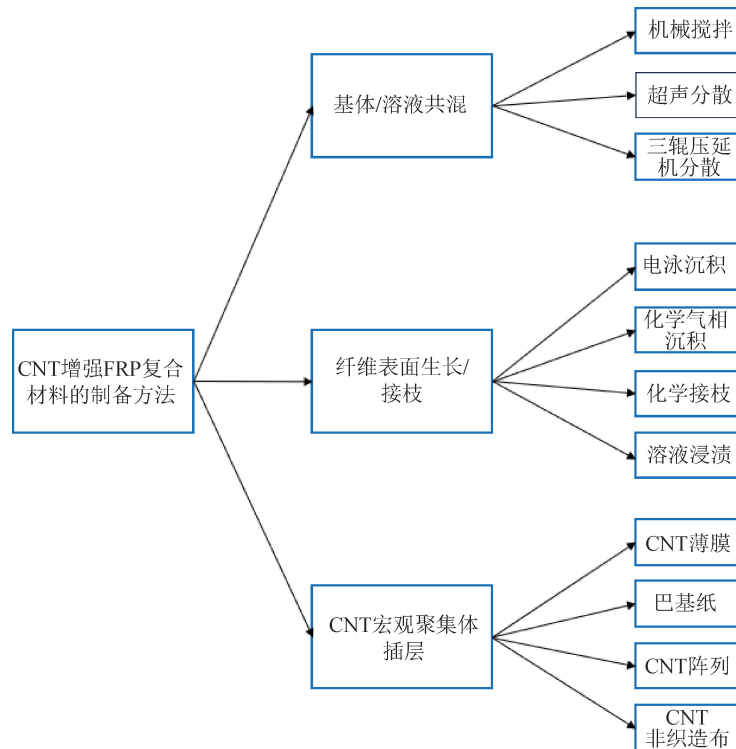


图1 CNT增强FRP复合材料的不同制备方法

Fig. 1 Different preparation methods for CNTs reinforced FRP composites

1.1 基体/溶液共混

基体/溶液共混法是一种将 CNT 引入复合材料的有效方法^[24-25]。该法主要可归纳为两大类:一类是先将 CNT 与基体树脂混合均匀,然后通过真空导入、树脂熔融浸渍或预浸料等工艺,实现 CNT 在复合材料中的均匀分布^[26];另一类是将 CNT 粉末均匀分散于能够溶解树脂的挥发性溶剂(如丙酮、乙醇或苯类溶剂)中,形成均匀稳定的分散液,再通过浸泡、

喷涂或涂刷等工艺,将含 CNT 的分散液引入复合材料基体,随着溶剂的逐渐挥发,CNT 便均匀固着在复合材料中^[27]。图 2 直观地展示了一种基体/溶液共混制备 FRP 复合材料的过程。首先,采用超声分散技术制备 CNT 和聚酰亚胺(PI)混合物,如图 2a)所示;其次,利用三辊压延机混合技术将短切碳纳米管(SCNT)分散于环氧树脂(EP)中,如图 2b)所示;最后,基于这 2 种分散体系,制备 FRP 复合材料。

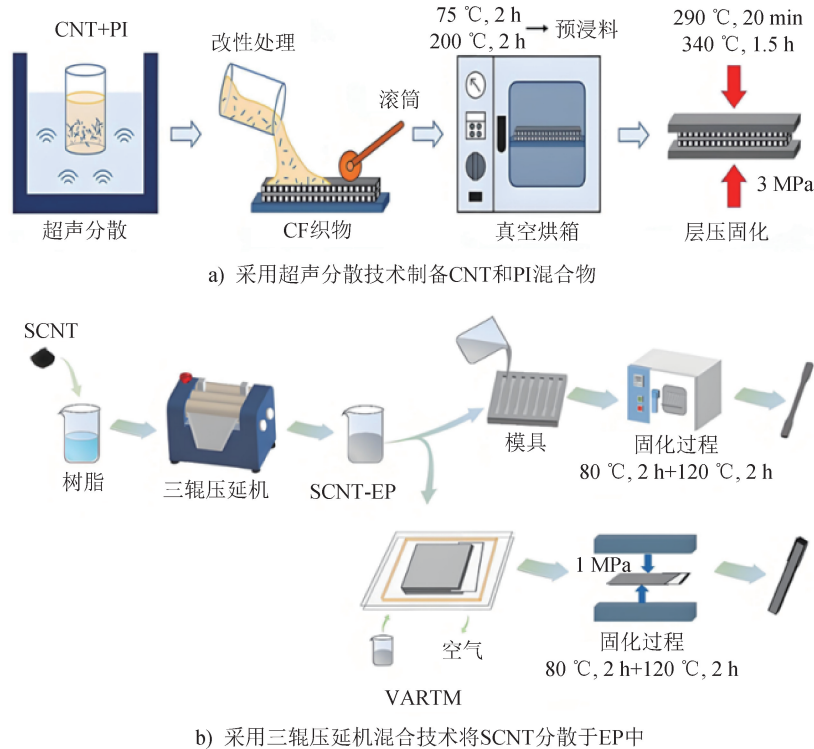


图 2 基体/溶液共混制备 FRP 复合材料示意
Fig. 2 Diagrams of matrix/solution blending for preparation of FRP composites

Avil 等^[28]采用超声分散技术将 CNT 分散到环氧树脂中,再通过树脂灌注技术制备复合材料层压板。研究发现,将质量分数仅为 0.1% 的 CNT 掺入纯 EP 中,即可使 EP 的弯曲强度和模量分别提高 36% 和 28%,同时阻尼比增大 38%。然而,当 CNT 质量分数增大至 0.3% 和 0.5% 时,EP 的弯曲强度和模量并未明显提升,这主要归因于 CNT 在 EP 混合物中发生团聚,导致其分布不均匀,但复合材料层压板的阻尼比分别提高了 47% 和 82%,即增大 CNT 质量分数能够有效提高 EP 基体的阻尼性能。闫民杰等^[29]采用超声共混的方式将 CNT 引入 CF/EP 复合材料基体体系中,制备的 CF/EP-CNTs 复合材料的弯曲强度和弯曲模量相比 CF/EP 复合材料分别提高了 6.3% 和

15.9%;经 40 000 次弯曲疲劳试验后,CF/EP-CNTs 复合材料的弯曲强度和弯曲模量保持率分别为 90.7% 和 93.8%。

CNT 在基体中的均匀分散对于改善复合材料的性能至关重要^[30]。Kamarian 等^[31]聚焦于 CNT 增强复合材料的自由振动,重点分析了 CNT 的团聚现象,发现 CNT 的团聚影响复合材料结构的固有频率。Montazeri 等^[32]基于改进的 Halpin-Tsai 模型^[33]进行研究,结果显示,当 CNT 质量分数超过 1.5% 时,团聚现象导致复合材料的弹性模量下降。Yang 等^[34]研究表明,CNT 的团聚程度影响 CNT/形状记忆聚合物复合材料的性能。Burkov 等^[35]采用质量分数为 0.5%~5.0% 的研磨 CF 或 0.1%~0.5% 的单

壁 CNT 对 CF 增强聚合物复合材料进行改性,结果表明,添加质量分数为 0.3% 的单壁 CNT,复合材料的静态拉伸强度大幅提升,增幅达 8.7% (从 682 MPa 提高至 741 MPa)。相比之下,添加研磨 CF 进行改性虽然能使复合材料的静态拉伸强度提升 3%~9%,但其疲劳性能受到不利影响。

CNT 具有高比表面积和独特的电子特性,能够作为催化剂或催化剂载体,加速自修复树脂中的聚合反应或交联反应。如,在环氧树脂基的自修复复合材料中,CNT 能够通过催化环氧树脂与固化剂之间的反应,促进损伤区域的树脂重新交联。Hasanin 等^[36]制备的含 CNT 的 GF-EP 复合材料,在受子弹冲击测试后,通过扫描电子显微镜 (SEM) 可观察到其自修复现象,证实了 CNT 在增强复合材料韧性和耐久性方面的有效性。Wan 等^[37]通过喷涂法在 CF 表面喷涂 CNT,并通过静电纺丝技术制备含 CNT 的纳米纤维膜,再结合 VARTM 工艺制备 CF 增强复合材料 (CFRP),结果表明,CNT 构建的热导网络提高了复合材料内部的热量传递效率,使得电阻加热修复效率高达

95.2%。Piotr 等^[38]通过在聚氨酯 (PU) 基体中引入 CNT—OH 和 CF 短纤,合成了具有自修复功能的 PU 纳米复合材料。CNT—OH 和 CF 短纤的加入在一定程度上减弱了材料的自修复能力,但加热至 60 °C 后,纳米复合材料的强度可达初始强度的 72%。这一结果表明,在有外部热源辅助情况下,CNT 的引入能够提升复合材料的自修复性能。这种自修复能力对于延长材料使用寿命和降低维护成本具有重要意义。

1.2 纤维表面生长/接枝

当前,树脂基体/溶液共混法在调控 CNT 形貌方面仍存在局限性,针对 CNT 易于团聚及对树脂流动性造成不利影响等问题,研究人员已探索出新的方法来突破这些技术障碍。其中,直接将 CNT 接枝到纤维表面的方法日益受到关注^[39-41]。目前常用的接枝方法包括化学气相沉积 (CVD)^[42-43]、溶液浸渍^[44]、电泳沉积 (EPD)^[45-46] 及化学接枝^[47] 等。图 3 展示了采用 CVD 技术制备复合材料的具体流程,该工艺使用 H₂/N₂ 混合气体作为碳源生长 CNT,其中 V(H₂):V(N₂)=5:95。

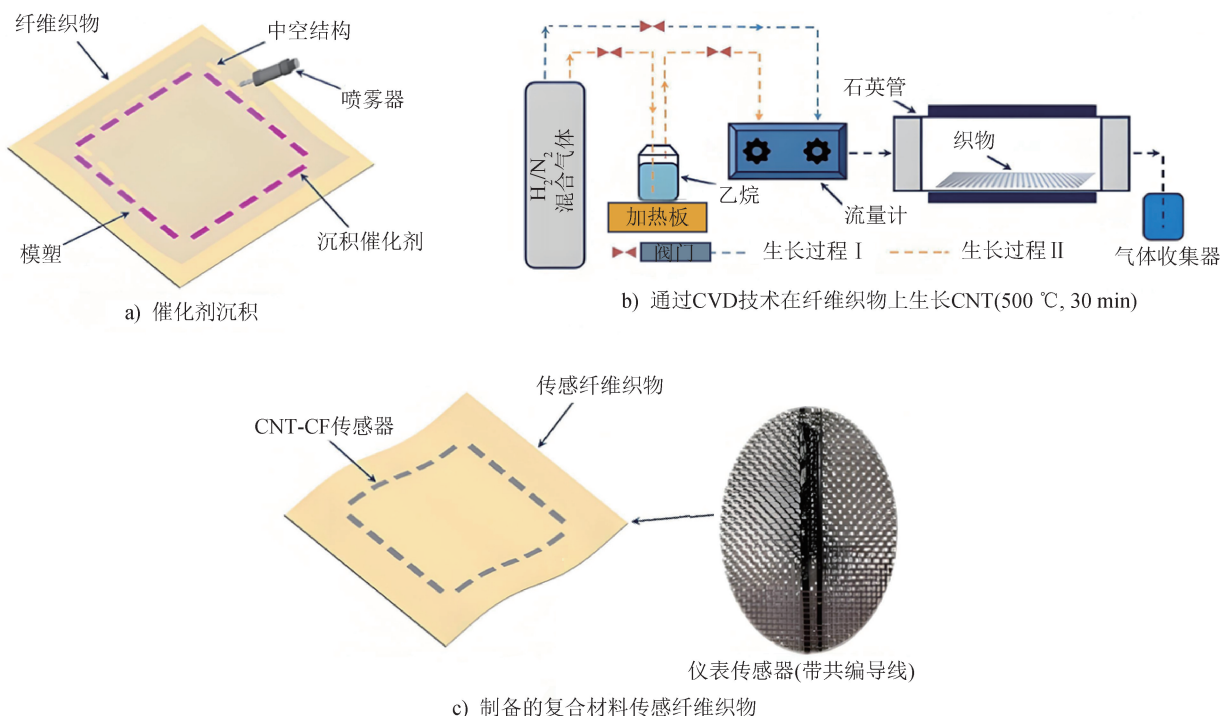


图 3 采用 CVD 技术在 CF 织物上接枝 CNT 制备复合材料^[48]
Fig. 3 CVD technology for grafting CNTs onto CF fabric to prepare composites^[48]

图 4 展示了采用 EPD 技术制备 CFRP 复合材 料的具体流程。该方法利用沉积装置将羧基官能化

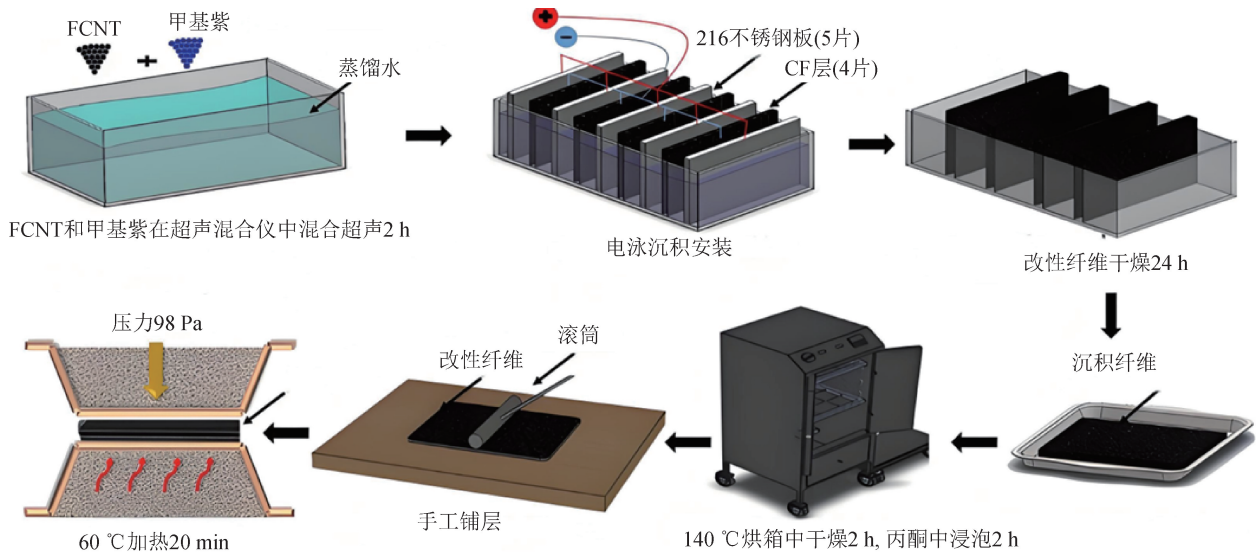


图 4 采用 EPD 技术制备 CFRP 复合材料^[49]
Fig. 4 EPD technology for the preparation of CFRP composites^[49]

多壁碳纳米管(FCNT)和甲基紫沉积在 CF 表面。

在纤维表面引入 CNT 材料,不仅能够显著提高复合材料中 CNT 的含量,还能有效解决 CNT 分散不均、形貌调控不易,以及树脂流动导致的工艺困难等问题。该方法的优势在于,其能够在提升复合材料性能的同时,减少制备过程中的技术难题。Yao 等^[50]通过 CVD 技术在氧化 CF 表面引入 CNT。研究表明,催化剂浓度为 0.05 mol/L、生长时间为 10 min 时,CNT 对复合材料的增强效果最佳,层间剪切强度相比未添加 CNT 的复合材料提高了 30.25%。马源等^[51]在 CF 上原位生长氧化锌纳米线,并沉积 CNT 薄膜,随后采用叠层铺设结合真空辅助树脂浸渍成型技术,制备出叠层混杂 CF/EP 复合材料。该复合材料中,氧化锌纳米线和 CNT 薄膜的引入增强了 CF 与 EP 之间的界面结合,提供了足够的机械锚定点。这种结构设计还提高了复合材料的界面剪切强度,有利于应力在材料内部高效传递,从而提高了复合材料的整体力学性能。

纤维表面生长/接枝 CNT,能够显著提高复合材料的界面剪切强度。然而,当 CNT 的接枝量超出某一临界值时,团聚效应会导致复合材料的剪切强度下降。Liu 等^[52]研究指出,过量的 CNT 可能引发脱黏现象,尤其是在 CNT 与基体之间的界面黏附力不足的情况下,CNT 会过早地从基体中分离,导致应力集中和纤维脱黏,最终诱发复合材料失

效。这表明,尽管 CNT 的引入可以增强复合材料的性能,但需精确控制其用量,避免团聚问题。

1.3 CNT 宏观聚集体插层

将 CNT 宏观聚集体作为插层引入复合材料中,已成为提升材料性能的一种创新策略。这种宏观聚集体,经由物理或化学方法将 CNT 组装而成,不仅保留了 CNT 本身的高强度与高模量特性,其宏观尺寸和网络状结构还能够促进树脂的渗透与浸润。这种插层技术通过在复合材料层间区域构建有效的桥接结构,显著增强了层间的黏接性能,进而提升了材料对冲击载荷的抵抗能力和损伤容限。常见的 CNT 宏观聚集体形态有巴基纸(BP)、CNT 阵列、CNT 非织造布及 CNT 薄膜等。研究表明,引入 CNT 宏观聚集体插层的复合材料,具有优异的层间强度和抗冲击性能^[53-55]。

Xiao 等^[56]采用浮动催化剂化学气相沉积(FCCVD)生长法制备出微米级厚度的 CNT(IMCNT)薄膜。该薄膜在微观弹道冲击中表现出良好的能量吸收能力,其最高比能量吸收(SEA)值达 1.6 MJ/kg。这归因于 IMCNT 薄膜在受力过程中从无序到有序的结构转变,以及 CNT 纤维间的摩擦滑动效应,这些机制共同诱导出高效的能量耗散通道。此外,研究发现 SEA 值随薄膜厚度的增加而显著增大,这主要归因于薄膜厚度增加导致纳米界面数量呈指数级增长,进而提高了能量耗散效率。马

佳赫等^[57]探究了层间分别预埋 CNT 薄膜(图 5)和炭黑薄膜的 GF 增强复合材料(GFRP)层合板,在经历-58 ℃至室温(25 ℃)的低温循环处理后的悬臂梁弯曲性能。研究结果显示,预埋 CNT 薄膜和炭

黑薄膜后,GFRP 的弯曲强度分别提高 66.40%和 42.13%。其中,CNT 薄膜因其紧密的结合结构与较强的抵抗温度冲击能力,增强效果优于炭黑薄膜。

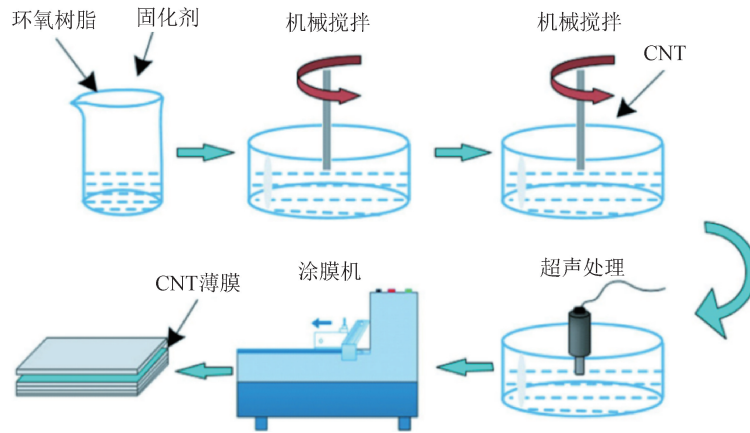


图 5 CNT 薄膜制备流程^[57]

Fig. 5 Flowchart of CNT film preparation^[57]

朱再斌等^[58]通过湿拉伸法和环氧化反应制备了取向 CNT 薄膜(S-CNTF)、环氧化 CNT 薄膜(E-CNTF)和取向-环氧化 CNT 薄膜(S-E-CNTF)。研究结果显示,将 S-E-CNTF 应用于 CFRP 中能够显著提升材料的性能,其中,面内切变模量提高 28.3%,层间剪切强度提高 34.2%,纵向压缩强度提高 35.2%,达 1 416 MPa。此外,S-E-CNTF 在 CFRP 层间区域构建的三维导热网络,使得复合材料的面内导热系数增至 7.8 W/(m·K),相较于初始 CFRP 提高了约 81%。

CNT 宏观聚集体插层工艺因操作简便而在复合材料领域受到广泛关注,尤其是在构建多尺度复合材料方面,展现出巨大的潜力,但该方法也存在一定的局限性。具体而言,CNT 宏观聚集体插入复合材料层间会导致材料整体厚度增加,且其性能提升效果常不及预期。与基体/溶液共混法和纤维表面生长/接枝等增强方法相比,CNT 宏观聚集体插层工艺的增强效果并未实现明显超越,有时甚至出现提升幅度不及其他方法的情况。

2 CNT 增强 FRP 复合材料的层间力学性能

与传统材料相比,FRP 复合材料具有比强度与比刚度高,抗疲劳性能强和可设计性好等优点。然

而,这类复合材料的层合板结构由正交各向异性的单向层合板层铺叠而成,在厚度方向上缺乏足够的增强,往往会导致其层间性能相对较低^[59]。一般而言,FRP 复合材料的损伤机制包括基体开裂、纤维断裂和脱黏/分层。其中,脱黏/分层是复合材料层合板最常见的损伤类型,其本质上是层间界面失效导致的层与层分离^[60-61]。

FRP 复合材料层合板的分层损伤主要涵盖 3 种类型:Ⅰ型(张开型),源自垂直于裂纹面的拉伸应力引起的层间分离;Ⅱ型(滑移型),由平行于裂纹面且垂直于裂纹前缘方向的切应力引起的层间相对滑移;Ⅲ型(撕开型),由平行于裂纹面且平行于裂纹前缘方向的切应力引起的层间沿裂纹前缘方向的相对位移。这些分层损伤模式对复合材料的结构性能与耐久性等具有决定性影响,因此在设计和制造过程中需予以有效控制。

CNT 凭借其极高的长径比与大比表面积特性,在 FRP 复合材料中能够与基体形成更强的界面相互作用,从而有效分散应力。这一特性使得 CNT 成为复合材料增强、增韧及功能化的理想材料^[62]。CNT 在复合材料中主要起桥接作用(图 6)。

Furtado 等^[64]通过 CVD 法在硅晶圆片上生长出高(20±5) μm 的垂直排列的 CNT(VA-CNT),再将

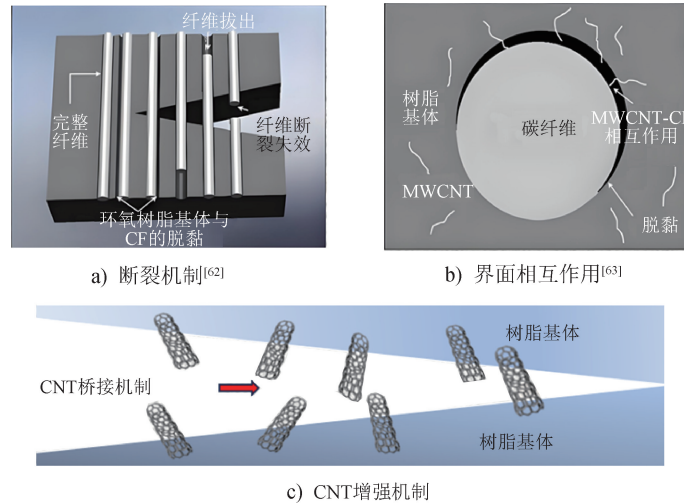


图 6 纤维/CNT 增强 FRP 复合材料的断裂机制、界面相互作用及 CNT 增强机制示意图
Fig. 6 Schematic illustration of fracture mechanisms, interfacial interactions, and CNT reinforcement mechanisms in fiber/CNTs reinforced FRP composites

其引入 CFRP 复合材料的层间。通过 J-积分方法评估薄层 CF 环氧界面的 I 型、II 型和混合型层间断裂韧性发现,与未增强界面相比,VA-CNT 的引入提高了复合材料的断裂强力,并促使裂纹从层间区域持续转向层内区域,进而提高了复合材料的结构性能和抗裂纹扩展能力。其中,复合材料的 I 型和 II 型起始断裂韧性分别提高了 34% 和 62%。Kopp 等^[65]采用对齐 CNT(A-CNT)对 CFRP 层压板进行增强,并对 CFRP 层压板试样进行标准湿热环境下的开孔压缩测试(OHC 测试)。研究结果显示,在-55 °C 干燥条件和 100 °C 干燥条件下,层压板的极限强度较未采用 A-CNT 增强的 CFRP 分别提高了 2.6% 和 5.9%。在相对湿度 50% 的室温潮湿条件下和相对湿度 50% 的 100 °C 潮湿条件下,层压板的极限强度未见变化,表明纳米增强与聚合物脆性增加之间存在关联。Zhang 等^[66]将 CNT/PI 薄膜嵌入 CFRP 层压板中,结果发现,因 CNT/PI 膜在裂纹扩展时形成物理屏障,裂纹发生偏转,裂纹扩展路径延长。此外,CNT/PI 膜还在裂纹界面处形成了桥接,阻碍裂纹进一步扩展,使层压板的 I 型和 II 型层间断裂韧性分别提高了 260% 和 220%,尤其是当薄膜中 CNT 质量分数为 0.5% 时,层压板的弯曲强度提高了 8.3%。值得注意的是,CNT 的引入能够改善 FRP 复合材料的层间性能,但必须控制其用量。过量的 CNT 易产生团聚问题,进而削弱了增强效果。Rafiee 等^[67]开发出一种多尺度建模技术,考虑了

CNT 长度、聚集状态、波纹模式及取向度等因素,进行了全概率多尺度建模,其模型预测结果与试验结果高度一致。同时他们的研究表明,CNT 的分散状态与界面相互作用对提高复合材料的层间断裂韧性至关重要。Azimpour-Shishevan 等^[68]通过 VARIM 法制备出添加 3 种不同质量分数(0、0.1% 和 0.5%)MWCNT 的 CFRP 层内混杂复合材料。研究结果显示,不同质量分数的 MWCNT 在复合材料基体和相间区域的载荷传递及裂纹扩展阻止效果方面存在差异,进一步证实了 CNT 用量对复合材料性能有重要影响。

CNT 增强的 FRP 复合材料在层间性能方面展现出显著优势,但也存在一些不足,限制了 CNT 在复合材料性能提升方面应用潜力的充分发挥。有限元模拟能更准确地获取 CNT 在 FRP 复合材料中的微观分布特征及其对宏观性能的复杂影响,实现从 CNT 的纳米级特性到复合材料宏观结构性能的跨尺度模拟。借助有限元模拟方法,可以更精确地预测 CNT 增强 FRP 复合材料的层间性能,从而为复合材料结构的优化设计提供支持。

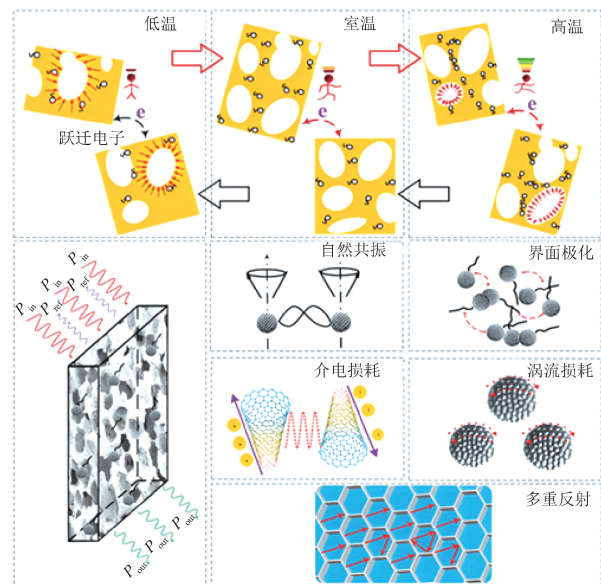
3 CNT 增强 FRP 复合材料的电磁波吸收性能

随着无线电通信和电子设备应用的普及,电磁辐射已成为一种新的环境污染形式。电磁辐射引起的电磁干扰不仅影响电子设备的运行,还可能对人

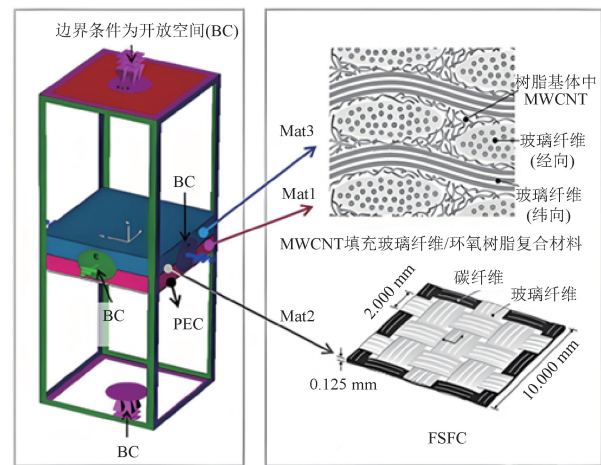
体健康构成潜在威胁,严重时甚至能导致安全设施和关键基础设施的功能失效。在此背景下,聚合物基质中含 CNT 的复合材料,凭借其独特的结构和优异的电磁特性,成为众多研究领域的热点^[69-70]。Ye 等^[71]和 Che 等^[72]设计并制备了几种基于 CNT 的聚合物纳米复合材料,用于微波吸收结构。图 7a) 解释了其吸收机制,其中, P_{in} 、 P_{out} 和 P_{ref} 分别表示入射功率、透射功率和反射功率。Wang 等^[73]通过 CVD 法在 CF 表面成功生长出 CNT,并通过热压成型工艺,制得 CNT-CF/EP 复合材料。该复合材料在 60 kHz 频率下的相对介电常数高达 200 000。由此可知,将 CNT 引入纤维增强复合材料中,不仅能够显著提升材料的导电性能,还能够为电磁吸收材料的研发提供参考。

Li 等^[74]通过真空浸渍法制备出 CNT 纳米纤维泡沫/环氧树脂复合材料。该材料独特的多孔洞结构产生的多次反射及界面效应,使得较低的 CNT 含量(质量分数为 0.92%)即可实现良好的微波吸收效果,最小反射损耗为 42.13 dB(6.6 GHz, 2.9 mm)。值得一提的是,该复合材料在不添加磁损耗材料的前提下,仅凭 CNT 作为增强材料,即实现了无微孔缺陷且电磁波吸收性能优良。原因是 CNT 的引入优化了纤维与基体间的界面相互作用,进而提升了复合材料的电磁波吸收性能。Zhao 等^[75]制备并探讨了 MWCNT/GF/EP 复合材料的力学性能与电磁波吸收性能。研究结果显示,该复合材料在多个频率范围内表现出良好的电磁波吸收性能与高反射损耗,且随着 MWCNT 用量的增加,电磁波吸收率与传输损耗大幅提高,尤其是在频率为 24.5 GHz 时,复合材料的最大反射损耗达 48 dB。可知,MWCNT-GF-环氧树脂复合材料在无需额外涂层的情况下,即具备结构承载与微波吸收的潜力。

Lee 等^[76]使用 CVD 法在 GF 织物表面沉积 MWCNT,制备了 MWCNT 质量分数分别为 0、0.4%、0.7%、1.0%、1.3%和 1.6%的 GF/EP 复合材料,用作介电层[图 7b)上的 Mat1 和 Mat3];在 2 个介电层之间插入集成感应选频碳纤维织物复合材料(FSFC, Mat2);背面材料则采用完美电导体(PEC)设计,由高导电性金属层或 CFRP 构成,其电磁特性能够完全阻隔微波传输穿透。该材料通过反射机制实现对电磁波能量的屏蔽,避免透射损耗,从而成功



a) 吸收机制



b) 吸收结构

图 7 微波吸收机制与结构示意图

Fig. 7 Microwave absorption mechanism and structural schematic

开发出一种宽带微波吸收结构,并通过引入改进的缩放定律描述损耗性 GF 织物的介电行为。该研究提出的功率模型能够精确模拟特定 MWCNT 质量分数下 GF 复合材料的介电常数,为 FSFC 嵌入式微波吸收结构的微波特性评估提供参考。Si 等^[77]通过喷涂吸附工艺制备了 BF-Fe₃O₄/CNT 复合材料,其中,Fe₃O₄/CNT 在 BF 表面构建出一个三维网络结构。研究结果显示,厚 1.5 mm、CNT 质量分数为 7%的 BF-Fe₃O₄/CNT 复合材料即实现了 40.57 dB 的最低反射损耗。该复合材料优异的电磁波吸收性能归因于界面极化、导电损耗、磁共振损耗及 GF 内部多次反射/散射的协同效应。复合材料中的 CNT

作为电子传输通道,与磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒协同作用,提高了电磁能量耗散效率,同时实现了良好的阻抗匹配。

CNT 作为增强材料,在含量较低的情况下,即可显著提升复合材料的电磁波吸收效能,这为轻质、高效且环境适应性强的电磁波吸收材料的研发开辟了新路径。CNT 的引入不仅能提高复合材料的导电性,而且材料的电磁波吸收能力也因界面效应及多次反射/散射机制的协同作用而得以增强。这为电磁波吸收材料的进一步开发与优化提供了重要的理论和试验依据。

4 总结与展望

本文概述了 CNT 增强 FRP 复合材料的研究进展,重点介绍了基体/溶液共混、纤维表面生长/接枝和 CNT 宏观聚集体插层等几种 CNT 增强 FRP 复合材料的制备方法,探讨了 CNT 作为增强材料对 FRP 复合材料层间力学性能的提升作用,以及 CNT 增强 FRP 复合材料的电磁波吸收特性。在过去的 20 多年里,CNT 增强多尺度混杂 FRP 复合材料的制备工艺、加工技术及微观结构调控已日趋完善。随着 CNT 薄膜与巴基纸的广泛应用,CNT 增强的多尺度杂化 FRP 复合材料在宏观结构设计上也取得了显著突破。然而,当前研究仍面临下述挑战:

(1) CNT 的分散性和界面结合力问题仍然是制约其广泛应用的主要难题之一,直接影响复合材料的整体性能。实现 CNT 的均匀分散仍是亟待解决的技术难点。

(2) 尽管 CNT 增强的 FRP 复合材料因其出色的力学性能及电磁波吸收能力而受到广泛关注,但当前研究主要聚焦于试验探索阶段,缺乏对这类复合材料的数值模拟分析。数值模拟能够深入揭示 CNT 在 FRP 复合材料中的分散状态、界面相互作用及其增强机制,对于材料设计优化与性能预测具有重要意义。

(3) 实际生产中,CNT 的大规模制备与应用需要综合考虑成本因素,当前 CNT 的制备成本较高,直接影响了复合材料的市场价格与竞争力。

尽管纳米材料领域已取得一系列重要成果,但仍面临技术瓶颈。此外,CNT 的工业化生产还存在产量不足、成本高昂的问题。未来,要实现 CNT 在

FRP 复合材料领域的大规模应用,必须开发高效率、经济可行且环境友好的 CNT 生产技术。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] ZAMAN I, PHAN T T, KUAN H C, et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength [J]. Polymer, 2011, 52 (7): 1603-1611.
- [2] DEMSKI S, BRZĄKALSKI D, GUBERNAT M, et al. Nanocomposites based on thermoplastic acrylic resin with the addition of chemically modified multi-walled carbon nanotubes [J]. Polymers, 2024, 16(3): 422.
- [3] 穆智超,王兰志,唐子芄,等. Mxene/碳纳米材料复合吸收剂研究进展 [J]. 功能材料, 2024, 55 (12): 12028-12044.
- [4] ZHU S M, XING T Z, XI S B. Experimental investigation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes modified glass fiber-reinforced polymer composites [J]. Acta Mechanica, 2024, 235 (12): 7569-7581.
- [5] 赵振全,商春航,张乐,等. 高性能碳纳米管复合纤维的研究进展 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2024, 50(4):163-182.
- [6] SABET M. Enhancing the thermal and crystallization properties of polypropylene through carbon nanotube integration: a comprehensive investigation [J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 33(6): 727-741.
- [7] YADAV P, SRIVASTAVA A K, YADAV M K, et al. Synthesis and dielectric characterization of polycarbonate/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(3): 440-446.
- [8] LIU X L, LI M, GENG W H, et al. Modified carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite electrothermal films [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102540.
- [9] KIM H S, JIN H J, MYUNG S J, et al. Carbon nanotube-adsorbed electrospun nanofibrous membranes of nylon 6 [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(2): 146-151.
- [10] JIANG C, ZHANG J W, JIANG D Z, et al. Interaction

- between carbon nanotubes with functional groups and epoxy resin and its effect on thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2022, 56(8): 1287-1298.
- [11] WANG L, QIU H, SONG P, et al. 3D $Ti_3C_2T_x$ MXene/C hybrid foam/epoxy nanocomposites with superior electromagnetic interference shielding performances and robust mechanical properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123: 293-300.
- [12] CHEN Y, ZHANG H B, YANG Y B, et al. High-performance epoxy nanocomposites reinforced with three-dimensional carbon nanotube sponge for electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(3): 447-455.
- [13] 纳木尔赛罕. C@SiC 核壳材料的制备及吸波性能 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- [14] 王一帆, 朱琳, 韩露, 等. 电磁吸波材料的研究现状与发展趋势 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(1): 1-12.
- [15] 司甜甜. 玄武岩纤维表面电磁功能化及其吸波性能研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2023.
- [16] SONI S K, THOMAS B, KAR V R. A comprehensive review on CNTs and CNT-reinforced composites: syntheses, characteristics and applications [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101546.
- [17] BOLLEN P, QUIEVY N, DETREMBLEUR C, et al. Processing of a new class of multifunctional hybrid for electromagnetic absorption based on a foam filled honeycomb [J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 323-334.
- [18] LIU Y, HE D L, DUBRUNFAUT O, et al. Hybrids of glass fibers coated with carbon nanotubes and nickel for high-performance electromagnetic wave absorption composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(9): 51727.
- [19] AY SOLAK Z, KARTAV O, TANOGLU M. Enhancement of filament wound glass fiber/epoxy-based cylindrical composites by toughening with single-walled carbon nanotubes [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2022, 30: 09673911221086718.
- [20] 姚志强. 碳纤维表面低温生长碳纳米管及其增强复合材料界面性能的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [21] 吴自琴. 碳纳米管/涤纶导电复合织物的表面微溶解法制备及其应用研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [22] 贺雍律. 碳纳米管定向取向及其碳纤维多尺度复合材料制备技术与性能研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2021.
- [23] LI J B, ZHANG Z F, FU J Y, et al. Mechanical properties and structural health monitoring performance of carbon nanotube-modified FRP composites: a review [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 1438-1468.
- [24] LIU Y, LI J K, KUANG Y, et al. Effect of carbon nanotubes modification on bending fatigue properties of carbon fiber reinforced polyimide composites [J]. *International Journal of Fatigue*, 2023, 175: 107814.
- [25] WENG Y T, WU L Q, OU Y F, et al. Short carbon nanotubes: from matrix toughening to interlaminar toughening of CFRP composites [J]. *Composites Communications*, 2023, 41: 101652.
- [26] DHILIPKUMAR T, RAJESH M. Effect of using multiwall carbon nanotube reinforced epoxy adhesive in enhancing glass fiber reinforced polymer composite through cocure manufacturing technique [J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(8): 3758-3772.
- [27] ZENG S H, SHEN M X, DUAN P P, et al. Tunable mechanical properties of MWCNT-glass fiber fabric reinforced epoxy composites by controlling MWCNTs dispersing conditions [J]. *Composite Interfaces*, 2018, 25(10): 901-918.
- [28] AVIL E, KADIOGLU F, KAYNAK C. Contribution of carbon nanotubes to vibration damping behavior of epoxy and its carbon fiber composites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2020, 39(7/8): 311-323.
- [29] 闫民杰, 陈莉, 梁振江. 碳纳米管基体改性碳纤维增强环氧树脂基复合材料的性能研究 [J]. *产业用纺织品*, 2020, 38(8): 34-39.
- [30] HOSSEINPOUR K, GHASEMI A R. Agglomeration and aspect ratio effects on the long-term creep of carbon nanotubes/fiber/polymer composite cylindrical shells [J]. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2021, 23(4): 1272-1291.
- [31] KAMARIAN S, SHAKERI M, YAS M H, et al. Free vibration analysis of functionally graded nanocomposite sandwich beams resting on Pasternak foundation by considering the agglomeration effect of CNTs [J]. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2015, 17(6): 632-665.
- [32] MONTAZERI A, JAVADPOUR J, KHAVANDI A, et al. Mechanical properties of multi-walled carbon

- nanotube/epoxy composites [J]. *Materials & Design*, 2010, 31(9): 4202-4208.
- [33] HALPIN AFFDL J C, KARDOS J L. The Halpin-Tsai equations: a review [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1976, 16(5): 344-352.
- [34] YANG Q S, HE X Q, LIU X, et al. The effective properties and local aggregation effect of CNT/SMP composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(1): 33-38.
- [35] BURKOV M V, EREMIN A V. Mechanical properties of carbon-fiber-reinforced epoxy composites modified by carbon micro- and nanofillers[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(9): 4265-4276.
- [36] HASANIN M S, EL-HADEK M A, ABDEL-HAMID S M S, et al. Studies on fracture mechanics of self-healing epoxy nanocomposite-based carbon nanotube and glass fibers [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2024, 134(11): 5855-5864.
- [37] WAN W H, SHEN R L, TANG J T, et al. Carbon fiber reinforced composites with self-sensing and self-healing capabilities enabled by CNT-modified nanofibers [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(8): 7301-7315.
- [38] PIOTR S, KINGA P, STANISLAW B. Self-healing polyurethane-based nanocomposites modified with carbon fibres and carbon nanotubes[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 39(1): 4518512.
- [39] YAN H, HU D Q, DAI Y F, et al. Self-assembly of carbon nanomaterials onto carbon fiber to improve the interfacial properties of epoxy composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 161: 44-49.
- [40] TANG H, LI W, ZHOU H, et al. One-pot synthesis of carbon fiber/carbon nanotube hybrid using lanthanum (III) chloride for tensile property enhancement of epoxy composites [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 571: 151319.
- [41] CHEN Q, PENG Q Y, ZHAO X, et al. Grafting carbon nanotubes densely on carbon fibers by poly(propylene imine) for interfacial enhancement of carbon fiber composites[J]. *Carbon*, 2020, 158: 704-710.
- [42] ZHANG L M, DE GREEF N, KALINKA G, et al. Carbon nanotube-grafted carbon fiber polymer composites: damage characterization on the micro-scale [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 126: 202-210.
- [43] YAO Z Q, WANG C G, QIN J J, et al. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using one-step method for grafting carbon nanotubes on the fibers at ultra-low temperatures [J]. *Carbon*, 2020, 164: 133-142.
- [44] DONG L B, HOU F, LI Y, et al. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 56: 248-255.
- [45] LI L Z, LIU W B, YANG F, et al. Interfacial reinforcement of hybrid composite by electrophoretic deposition for vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 187: 107946.
- [46] ZHONG K D, ZHOU J M, ZHAO C T, et al. Effect of interfacial transition layer with CNTs on fracture toughness and failure mode of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107201.
- [47] WANG C, HE X D, TONG L Y, et al. Theoretical prediction and experimental verification of pulling carbon nanotubes from carbon fiber prepared by chemical grafting method [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 50: 1-10.
- [48] SU Y Y, ZHOU H M, GUO X S, et al. Ultrafast-responsive carbon nanotube-grafted fibre textiles [J]. *Composites Communications*, 2023, 38: 101496.
- [49] DE S, SHIVANGI P N, CHOUDHURY S, et al. Effects of fiber surface grafting by functionalized carbon nanotubes on the interfacial durability during cryogenic testing and conditioning of CFRP composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(42): 51231.
- [50] YAO Z Q, ZHANG K N, XIA A Q, et al. One-step *in situ* growth of CNTs on oxidized carbon fiber: effects of catalyst concentration and growth time on mechanical properties of carbon fiber [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(7): 5827-5838.
- [51] 马源,王函,倪忠强,等. 碳纳米管/氧化锌协同增强碳纤维复合材料的电磁屏蔽性能 [J]. *材料研究学报*, 2024, 38(1): 61-70.
- [52] LIU Q, LOMOV S V, GORBATIKH L. When does nanotube grafting on fibers benefit the strength and toughness of composites? [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107989.
- [53] LI Z Y, WANG Z, LU W B, et al. Loading rate

- dependence of mode II fracture toughness in laminated composites reinforced by carbon nanotube films [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 215: 109005.
- [54] LI Z Y, WANG Y, CAO J C, et al. Effects of loading rates on mode I interlaminar fracture toughness of carbon/epoxy composite toughened by carbon nanotube films[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200: 108270.
- [55] XIAO K L, LEI X D, CHEN Y Y, et al. Extraordinary impact resistance of carbon nanotube film with crosslinks under micro-ballistic impact[J]. *Carbon*, 2021, 175: 478-489.
- [56] XIAO K L, ZHANG P F, HU D M, et al. Micron-thick interlocked carbon nanotube films with excellent impact resistance *via* micro-ballistic impact[J]. *Small*, 2023, 19(38): e2302403.
- [57] 马佳赫, 王共冬, 要淞洋, 等. 低温循环下碳纳米管薄膜增强 GFRP 弯曲性能研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2022(10): 44-49.
- [58] 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.
- [59] 李西宁, 王悦舜, 周新房. 复合材料层合板分层损伤数值模拟方法研究现状[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(4): 1076-1086.
- [60] 张寒松. 碳纤维增强复合材料层合板 II 型静力分层扩展行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [61] 赵丽滨, 龚愉, 张建宇. 纤维增强复合材料层合板分层扩展行为研究进展[J]. *航空学报*, 2019, 40(1): 522509.
- [62] 吴龙强, 欧云福, 茅东升, 等. 取向碳纳米管纤维纱插层碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能及增韧机制[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(10): 5611-5620.
- [63] VARGHESE A S, SREEKANTH M S. Investigation on the effect of multiwalled carbon nanotubes in carbon fiber-reinforced epoxy composites manufactured using vacuum infusion process and hand layup process followed by vacuum bagging[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(2): 1600-1618.
- [64] FURTADO C, KOPP R, NI X C, et al. J-integral experimental reduction reveals fracture toughness improvements in thin-ply carbon fiber laminates with aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(16): 20980-20989.
- [65] KOPP R, NI X C, NORDIN P, et al. Hygrothermal progressive damage in open-hole compression of composite laminates with aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement studied by X-ray micro-computed tomography [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 278: 111391.
- [66] ZHANG L L, LI X L, WANG P, et al. Increasing the interlaminar fracture toughness and thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites interleaved with carbon nanotube/polyimide composite films [J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(3): 566-573.
- [67] RAFIEE R, SAHRAEI M. Characterizing delamination toughness of laminated composites containing carbon nanotubes: experimental study and stochastic multi-scale modeling [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201: 108487.
- [68] AZIMPOUR-SHISHEVAN F, MOHTADI-BONAB M A. An experimental study on the effects of introducing carbon nanotube on low velocity impact behavior of carbon/aramid fiber reinforced intra-ply hybrid composites [J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2023, 114(8): 1167-1176.
- [69] SINGH N P, GUPTA V K, SINGH A P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: a review[J]. *Polymer*, 2019, 180: 121724.
- [70] SENOKOS E, OU Y F, TORRES J J, et al. Energy storage in structural composites by introducing CNT fiber/polymer electrolyte interleaves [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 3407.
- [71] YE F C, HE X S, ZHENG J J, et al. Highly stretchable and self-foaming polyurethane composite skeleton with thermally tunable microwave absorption properties [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(22): 225703.
- [72] CHE B D, NGUYEN L T, NGUYEN B Q, et al. Effects of carbon nanotube dispersion methods on the radar absorbing properties of MWCNT/epoxy nanocomposites [J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(11): 1221-1228.
- [73] WANG X H, WANG C G, WANG Z Y, et al. Colossal permittivity of carbon nanotubes grafted carbon fiber-reinforced epoxy composites [J]. *Materials Letters*, 2018, 211: 273-276.

(下转第 42 页)