

Buckypaper/环氧复合材料加压滤渗浸渍法制备工艺研究

Pressurized Resin Infiltration Technology for Fabricating Buckypaper/Epoxy Composites

张鉴炜, 石 刚, 江大志

(国防科学技术大学 材料科学与工程系, 长沙 410073)

ZHANG Jian-wei, SHI Gang, JIANG Da-zhi

(Department of Materials Science and Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: Buckypaper/聚合物复合材料中碳纳米管团聚较少,且含量较高,使得碳纳米管的优异性能得以更加充分的发挥,显著提升了复合材料的各项性能。由于 Buckypaper 结构紧密,传统的滤渗浸渍方法不能满足制备高质量 Buckypaper/环氧复合材料的要求。为提高环氧树脂在 Buckypaper 中的浸渍效率和质量,开发了 Buckypaper 的“加压滤渗”浸渍工艺,将环氧树脂溶液通过 Buckypaper 进行加压过滤,实现对 Buckypaper 的有效、均匀和完全浸渍。Buckypaper/环氧复合材料微观形貌表征结果表明,“加压滤渗”浸渍工艺制备的 Buckypaper/环氧复合材料表面质量良好,且环氧树脂在 Buckypaper 内部充分浸渍,且分布均匀。与溶液浸渍法制备的 Buckypaper/环氧复合材料对比,“加压滤渗”浸渍工艺制备的复合材料具有更加优异的力学性能,更加充分地发挥了 Buckypaper 的增强效率。

关键词: Buckypaper; 聚合物复合材料; 制备工艺; 微观结构; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.07.001

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2016)07-0001-06

Abstract: Buckypaper/polymer composites can take more advantages of the superior properties of carbon nanotubes (CNTs) and possess enhanced properties than traditional CNT/polymer composites, for the aggregation of CNTs is low and the CNT content is high. However, due to the dense structures of Buckypaper, the traditional infiltration technique cannot meet the requirements for fabricating high quality Buckypaper/polymer composites. A pressurized infiltration technique was developed to enhance the infiltration efficiency and quality. The epoxy solution was pressurized infiltrated through the Buckypaper, resulting in a well infused Buckypaper. The micro-structure characterization indicates that the surface and fracture structures of the Buckypaper/polymer composites are even and uniform. What's more, Buckypaper/epoxy composites fabricated by the pressurized infiltration technique possess much higher mechanical properties than that fabricated by the solution soaking technique.

Key words: Buckypaper; polymer composite; fabrication technique; micro-structure; mechanical property

碳纳米管具有十分优异的力学、导电及导热等性能。单根碳纳米管轴向弹性模量可高达 $1 \sim 2 \text{TPa}^{[1]}$, 断裂强度可高达 $50 \text{GPa}^{[2]}$, 碳纳米管轴向导电率可高达 $10000 \sim 30000 \text{S/cm}^{[3]}$, 而轴向导热率则高达 $3000 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (多壁碳纳米管) 及 $6000 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (单壁碳纳米管)^[4,5]。碳纳米管因其众多优异性能, 以及大长径比、低密度、高比表面积等特性受到高性能复合材料研究领域的广泛关注。将碳纳米管添加到聚合物基体中, 可以有效地增强聚合物基体的力学、导电及导热等性能^[6-8], 并赋予聚合物复合材料其他特殊

功能, 如电磁屏蔽、吸波性能、阻燃性能^[9]等。碳纳米管/聚合物复合材料在从传感器件、电极材料到高强度结构/功能材料等众多领域具有广阔应用前景。

然而, 迄今为止, 碳纳米管/聚合物复合材料领域的主要研究工作集中于在聚合物基体中添加少量碳纳米管的复合材料 (约 $0.05\% \sim 5\%$, 质量分数, 下同), 其主要原因之一在于碳纳米管自身的结构及性能特征。碳纳米管由于自身较大比表面积及高表面能, 易于在溶液或聚合物基体中形成团聚, 在溶液或聚合物基体中分散较差, 而碳纳米管的分散状况与其对聚合

物基体性能的增强效率密切相关;并且碳纳米管在基体中含量的增加使得聚合物基体黏度迅速增加,给传统的聚合物纳米复合材料制备工艺,包括溶液(熔融)共混法、浇铸法等带来了巨大的工艺问题^[10],因此聚合物纳米复合材料中碳纳米管一直保持在较低含量,远远低于传统的纤维增强聚合物复合材料(>50%),尚未充分发挥碳纳米管自身的优异性能。

研究者们开发出了多种纳米材料的宏观结构体,包括碳纳米纸 Buckypaper^[11]等,解决了聚合物纳米复合材料所面临的上述困境。Buckypaper 是碳纳米管的多孔网络结构宏观集合体,通过将聚合物树脂基体浸渍到其内部,可以制备出高碳纳米管含量的聚合物纳米复合材料,并且该制备工艺避免了将碳纳米管分散到聚合物基体中的工艺过程,显著降低了工艺难度以及由此带来的碳纳米管团聚^[12]。Buckypaper 中碳纳米管紧密堆积而连续分布,能够比传统分散型碳纳米管/聚合物复合材料中分散的碳纳米管更加有效地传递应力、传输电子与声子等,其复合材料具有更加优异的力学、导电及导热等性能^[13]。

现有的研究表明,Buckypaper 中的碳纳米管紧密堆积,管间孔隙较小,在纳米到微米量级^[14,15],不利于聚合物分子的浸渍。Coleman 等^[16]和 Frizzell 等^[17]在研究中也发现,大分子聚合物聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮等分子量较高,在 Buckypaper 中不能均匀扩散浸渍,呈多种状态分布^[18]。碳纳米管由于自身结构性质,与聚合物基体间界面作用相对其自身优异的力学性能而言较弱,通常由于界面作用限制,碳纳米管/聚合物复合材料不能充分发挥碳纳米管的优异性能。因此,在制备碳纳米管/聚合物复合材料或制备 Buckypaper 时,通常对碳纳米管进行表面化学改性,在其表面引入表面化学官能团,增加碳纳米管与溶剂及聚合物基体间的相容性和界面作用^[19]。而表面改性后的 Buckypaper 中,由于聚合物分子与 Buckypaper 间更强的相容性和界面作用,聚合物分子的浸渍更加困难。为了制备出结构均匀、性能优异的 Buckypaper/聚合物复合材料,对 Buckypaper 实现有效地高质量浸渍至关重要。

环氧树脂固化后具有优良的力学性能、电性能、尺寸稳定性以及耐久性、很强的化学稳定性等多种特性,因而以其为基体的高性能复合材料在航天器、电子产品等众多工业领域中受到广泛应用。本研究采用了一种分子量约为 700 g/mol 的双酚 A 型环氧树脂(Gurit Prime 20LV),其分子链长度及半径也大致在几纳米范围内,与 Buckypaper 中碳纳米管之间孔隙的大小相当,便于浸渍;并开发了一种新型的加压滤渗浸渍工艺

制备了 Buckypaper/环氧树脂复合材料,对不同制备工艺制得的复合材料中环氧树脂浸渍情况、力学性能等进行了对比分析。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

所使用的碳纳米管为由美国 Cheap Tubes 公司提供的通过等离子体表面改性而含有大量表面胺基官能团的多壁碳纳米管,其综合性能参数如表 1 所示。

表 1 碳纳米管性能参数

Table 1 Parameters of the MWCNTs

Parameter	Value
Diameter	13-18nm
Length	1-12 μ m
Purity	>99%
Primary functionality	-NH ₂
-NH ₂ content	7% \pm 1.5%

等离子体改性处理可以在不同气源环境下在碳纳米管表面接枝多种活性官能团,包括羟基、羧基、羰基、胺基、氟等,而对碳纳米管自身结构几乎不造成破坏,从而最大限度保留其原有优异性能。如图 1 中所示为碳纳米管的 TEM 照片,从图 1 中可以看出,碳纳米管结构均匀、完整、连续,且具有较大长径比,杂质含量较低,质量较佳。实验采用的环氧树脂为英国 Gurit 公司提供的 Prime 20LV 树脂及其慢性固化剂(slow hardener)。

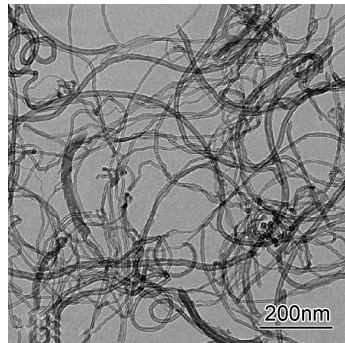


图 1 碳纳米管透射电镜照片

Fig. 1 TEM image of the CNTs

1.2 Buckypaper 及其环氧复合材料制备

根据作者之前研究结果,加压过滤可以提升 Buckypaper 的制备效率和性能^[20],因此本工作采用了与之相同的注射过滤装置制备 Buckypaper,其装置示意及实物图如图 2 所示,其中注射泵为 Aladdin AL-100 型注射泵,注射过滤器为 Supatop 注射过滤器,滤

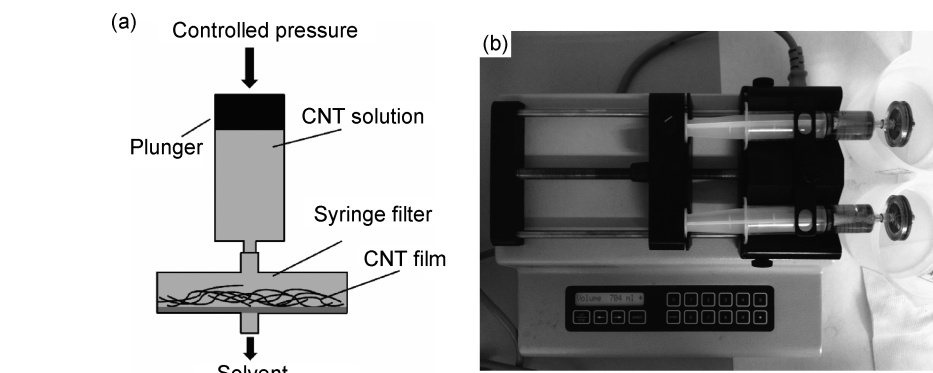


图 2 加压过滤法原理示意(a)及实验装置图(b)
Fig. 2 Schematic (a) and setup (b) for the pressurized filtration process

膜直径约 30mm, 孔径 $0.45\mu\text{m}$, 材质为醋酸纤维素。Buckypaper 的加压过滤制备工艺具体流程与之前采用的相同^[20]。为进行对比, 本工作还制备了溶液中以及就位化学交联的 Buckypaper^[21]。然后, 在制备 Buckypaper/环氧复合材料时, 将按照质量比为 100 : 26 进行配比的环氧/固化剂混合溶液引入加压过滤装置, 通过制备得到的 Buckypaper 过滤, 在过滤过程中实现对 Buckypaper 的加压滤渗浸渍。

1.3 性能测试与表征

Buckypaper/环氧复合材料的表面及断口微观形貌由 Quanta-200 扫描电子显微镜 SEM 表征得到。复合材料拉伸力学性能测试所采用的是 Instron 3343 微力拉伸测试仪, 加载夹头测量上限为 10N, 拉伸速率设定为 0.1mm/min 。Buckypaper/环氧复合材料拉伸测试试样为通过裁剪复合材料片体而得到, 尺寸约为 $3\text{mm}\times 25\text{mm}$, 其拉伸试样实物照片及尺寸示意图如图 3 所示。

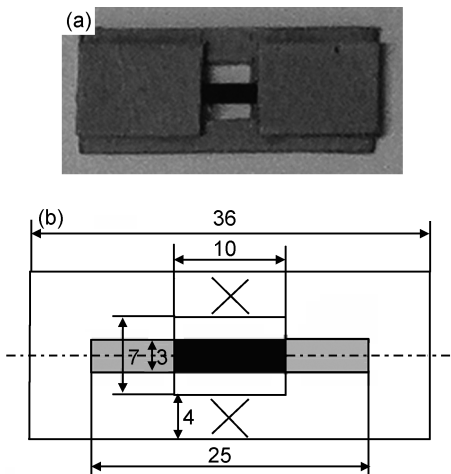


图 3 Buckypaper 拉伸试样照片(a)及尺寸示意图(b)
Fig. 3 Photo (a) and schematic (b) of the Buckypaper specimens for tensile test

2 结果与讨论

2.1 Buckypaper 中环氧树脂浸渍行为

根据达西定律^[22], 要提高聚合物基体在 Buckypaper 中的浸渍效率, 可通过增大 Buckypaper 渗透率、降低树脂黏度或增大渗透压的方法来实现。对于特定的材料体系而言, 其渗透率一定, 因此主要需要通过后两种手段来促进树脂基体的浸渍。

Buckypaper 与传统的纤维毡或纤维布增强体在结构上有相似之处, 可近似看做是“短纤维”的“编织体”, 因而可以借鉴传统的复合材料浸渍工艺。传统的复合材料袋压或 RTM 工艺中, 通常采用真空辅助来提高聚合物树脂的浸渍效率, 其主要原理是真空引发的负压促进了聚合物树脂在纤维中的流动。但 Buckypaper 由于致密性, 其面内渗透率远低于传统的纤维增强材料, 因此传统的真空袋压等工艺无法满足 Buckypaper 浸渍的需求。而 Buckypaper 的厚度较小, 如果在厚度方向对 Buckypaper 进行浸渍, 聚合物树脂的流动路径将明显缩短, 可以极大地提高聚合物树脂的浸渍效率。基于此原理, Wang 等^[12]开发了 Buckypaper 的“滤渗浸渍工艺”, 即采用 Buckypaper 的过滤法制备装置将环氧树脂的丙酮稀释溶液通过 Buckypaper 进行厚度方向的过滤, 在过滤过程中达到浸渍 Buckypaper 的目的。该工艺以真空负压为驱动力促进 Buckypaper 的浸渍, 显著提升了 Buckypaper 的浸渍效率, 制备出了具有优异性能的 Buckypaper/环氧复合材料。但该工艺仍存在如下问题: 一是采用真空过滤装置, 其外加驱动力较小, 浸渍效率仍然偏低; 二是采用树脂/丙酮溶液作为浸渍液, 容易在复合材料中残留丙酮, 从而影响复合材料整体性能。

针对以上工艺中的优点及问题, 开发出了 Buckypaper 的“加压滤渗”浸渍工艺。所采用的 Prime 20LV

环氧树脂常温下(25℃)黏度约为 620mPa·s,慢型固化剂黏度约为 16mPa·s,其混合溶液(质量比 100:26)黏度约为 220mPa·s。环氧树脂/固化剂混合溶液完全浸渍 Buckypaper 所需时间可由式(1)计算(演化自一维达西定律)^[12]:

$$t = \frac{\eta L^2}{K_z P} \quad (1)$$

式中: t 为浸渍时间; K_z 为 Buckypaper 的厚度方向渗透率; η 为树脂黏度; L 为渗流路径长度(即 Buckypaper 厚度,约 110 μm); P 为 z 向渗透压。表面含胺基 Buckypaper 的厚度方向渗透率通过渗透率测试方法测得约为 $1.53 \times 10^{-19} \text{m}^2$,代入式(1),可计算得到在室温真空条件下完全浸渍 Buckypaper 所需时间约为 4h。根据环氧树脂厂商提供的数据,环氧树脂/慢型固化剂混合溶液室温下(25℃)凝胶时间约为 3h 20min,表明在浸渍过程中环氧树脂将部分凝胶,从而增大溶液黏度,增加浸渍难度,并且影响最终复合

材料的结构与性能。本工作提出的“加压滤渗”浸渍工艺,旨在通过提高 Buckypaper 的 z 向渗透压,从而提高环氧树脂在 Buckypaper 中的浸渍效率,在较短时间内完成 Buckypaper 的浸渍,防止浸渍完成前树脂凝胶。根据式(1),当渗透压为 $8 \times 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,环氧树脂在 Buckypaper 中完全浸渍所需时间约为 25min。为确保 Buckypaper 的浸渍效果,控制树脂流动速率,将 Buckypaper 的滤渗浸渍时间设置为 2h。

2.2 Buckypaper/环氧复合材料微观形貌

通过“加压滤渗”浸渍方法对 Buckypaper 浸渍完成后,将完全浸渍的 Buckypaper 从过滤器中取出并在 60℃ 条件下固化约 16h。图 4(a)为环氧树脂完全浸渍的 Buckypaper 照片,图 4(b)为固化后 Buckypaper/环氧复合材料表面微观形貌扫描电镜照片。可以看出, Buckypaper/环氧复合材料微观结构均匀,无明显的树脂富集区,表明浸渍效果良好。

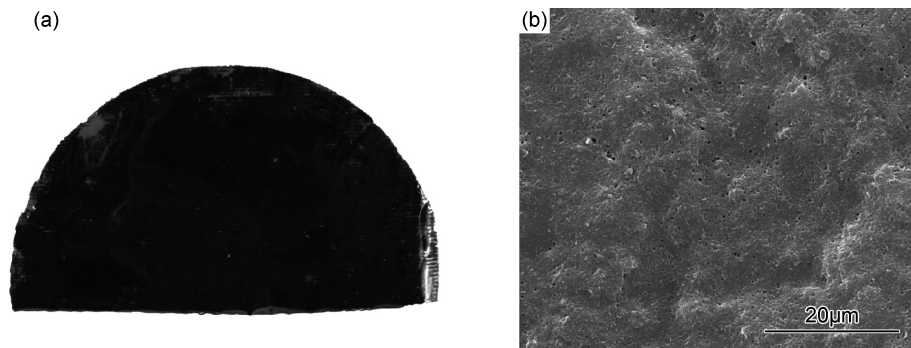


图 4 “加压滤渗”浸渍法制备的环氧树脂浸渍的 Buckypaper (a)典型 Buckypaper/环氧复合材料样品照片;(b)复合材料表面微观结构扫描电镜照片

Fig. 4 Infused Buckypaper/epoxy composites fabricated by the pressurized resin infiltration technology (a)photo of a typical Buckypaper/epoxy composite sample; (b)SEM image of the top surface of the composites

在之前的研究中还发现^[23],如将 Buckypaper 浸渍于树脂的丙酮溶液中,随着浸渍时间的延长,Buckypaper 中浸渍的树脂含量将随之增加,但本工作提出的“加压滤渗”浸渍工艺中,在外界较高的压强作用下,环氧树脂难以在 Buckypaper 的微观多孔结构中充分聚集。黏附于 Buckypaper 中碳纳米管周围的环氧树脂将保留于复合材料中,而位于 Buckypaper 中较大孔隙处的环氧树脂则因压力作用而滤出,因此在图 4(b)中可以观察到 Buckypaper/环氧复合材料表面分布有较小的孔隙。由于环氧树脂自身的导电及导热等性能较差,维持 Buckypaper/环氧复合材料中的基体含量在较低水平,有利于 Buckypaper 优异的导电和导热性能发挥。

图 5 所示为“加压滤渗”浸渍法制备出的 Buckypaper/环氧复合材料拉伸力学性能测试后的断口微观形貌。从图 5 可以清晰地看出碳纳米管均匀且致密的

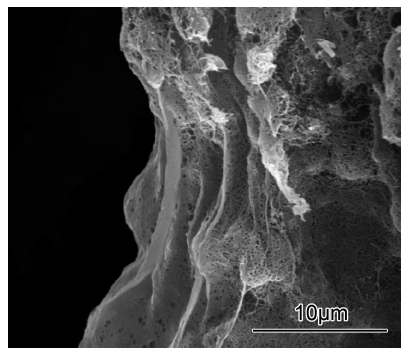


图 5 “加压滤渗”浸渍工艺制备的就位化学交联 Buckypaper/环氧复合材料断口微观形貌 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the fracture of the Buckypaper/epoxy composites fabricated by the pressurized infiltration technology

网络结构,并且碳纳米管网络结构中均匀浸渍有环氧树脂基体,无明显的贫胶或富胶区。

2.3 Buckypaper/环氧复合材料力学性能

由于 Buckypaper 中碳纳米管间仅依靠范德华力相互作用,管间作用较弱,为了提升 Buckypaper 中碳纳米管间的相互作用,溶液中化学交联以及就位化学交联处理方法被分别用来对 Buckypaper 进行改性。溶液中化学交联是通过碳纳米管表面官能团与多官能团交联化合物间的反应,使得碳纳米管在溶液中交联,然后将溶液过滤制得溶液中化学交联的 Buckypaper,而就位化学交联则是首先通过溶液过滤的方法制备出 Buckypaper,然后将交联物溶液通过 Buckypaper 缓慢过滤,在过滤过程中通过同样的化学反应使得 Buckypaper 中的碳纳米管之间形成化学交联^[21]。分别通过溶液浸渍法、真空袋压法以及“加压滤渗”浸渍工艺制备了未化学交联、溶液中化学交联以及就位化学交联的 Buckypaper/环氧复合材料。

由于 Buckypaper 以及环氧树脂自身特性,Buckypaper/环氧复合材料表现出较大的脆性,几种工艺制备出的 Buckypaper/环氧复合材料的极限应变均为 2.0% 左右^[23],因此本工作着重研究不同工艺对 Buckypaper/环氧复合材料拉伸强度的影响规律。图 6 所示为三种工艺制备出的三种不同 Buckypaper 为增强相的环氧复合材料的强度对比图(图中标示为三种不同工艺所对应的复合材料中环氧树脂基体的含量范围)。从图 6 可以看出,溶液浸渍法中由于依靠环氧树脂自身的自发扩散行为来浸渍 Buckypaper,因此环氧树脂含量较低,而真空袋压法中,由于其表面残留有环氧树脂薄层,因此其树脂含量较高,且从图 6 中还可以看出,真空袋压法制备出的 Buckypaper/环氧复合材料强度接近于环氧树脂基体的强度。“加压滤渗”浸渍工艺制备出的 Buckypaper/环氧复合材料中树脂含量较溶液浸渍法高,但由于高压作用将多余的环氧树脂排出,其树脂含量低于真空袋压法,但强度却高于真空袋压法制备的 Buckypaper/环氧复合材料。

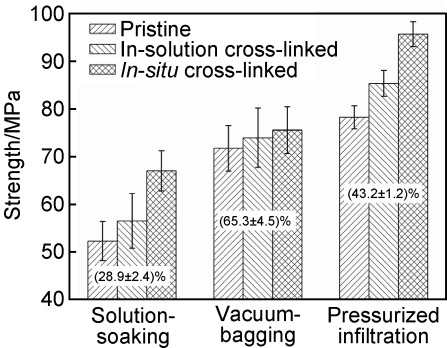


图 6 三种不同工艺制备的 Buckypaper/环氧复合材料强度对比
Fig. 6 Strengths of the Buckypaper/epoxy composites fabricated by three different technologies

由于三种不同工艺制备的 Buckypaper/环氧复合材料中树脂含量有较大差别,复合材料强度的大小难以直接反映出 Buckypaper 对环氧树脂的增强作用,因此定义了新的物理量以考察 Buckypaper 的增强作用。同时,由于真空袋压法制备的 Buckypaper/环氧复合材料中环氧树脂层的存在,本工作仅考察了溶液浸渍法以及“加压滤渗”浸渍工艺对 Buckypaper 增强作用的影响。

定义物理量 σ_{eff} 为:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma_{\text{com}}}{\omega_{\text{BP}}} \tag{2}$$

式中: σ_{com} 代表 Buckypaper/环氧复合材料的拉伸强度, ω_{BP} 代表 Buckypaper/环氧复合材料中碳纳米管的质量分数, σ_{eff} 则代表 Buckypaper/环氧复合材料中单位质量分数 Buckypaper 所提供的有效强度。

溶液浸渍法以及“加压滤渗”浸渍工艺制备的未化学交联、溶液中化学交联以及就位化学交联的 Buckypaper/环氧复合材料中单位质量分数 Buckypaper 的所提供的有效强度如图 7 所示,其中溶液浸渍法对应的是在 20% 的树脂/丙酮溶液中浸泡 5h 之后制备得到的 Buckypaper/环氧复合材料。

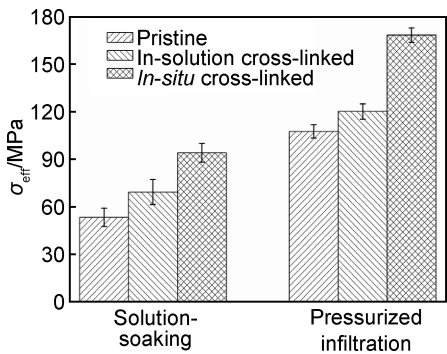


图 7 Buckypaper/环氧复合材料中 Buckypaper 提供的有效强度对比
Fig. 7 Enhancing efficiency of Buckypaper for the Buckypaper/epoxy composites fabricated by two different technologies

从图 7 中可以看出,树脂溶液浸渍法制备出的 Buckypaper/环氧复合材料中 Buckypaper 增强效率较低,表明该工艺方法浸渍效果较差;而“加压滤渗”浸渍法制备出的复合材料中 Buckypaper 增强效率较高,表明该工艺制备出的复合材料中浸渍效果较好,相对于树脂溶液浸渍法,“加压滤渗”浸渍法制备出的复合材料中 Buckypaper 的增强效率分别提升了 101% (未化学交联)、73% (溶液中化学交联) 以及 79% (就位化学交联)。从图 7 中还可以看出,在不同体系的环氧树脂复合材料中,表面改性处理后(就位化学交联)的 Buckypaper 增强效率最高,相对于未表面处理的 Buckypaper/环氧复合材料,两种工艺制备的就位化学交联 Buckypaper/

环氧复合材料中 Buckypaper 的增强效率分别提升了 76%(树脂溶液浸渍法)以及 56%(“加压滤渗”浸渍法),表明碳纳米管表面改性处理显著提升了 Buckypaper 与环氧树脂基体间的界面应力传递能力。

3 结论

(1)为提高环氧树脂在 Buckypaper 中的浸渍效率和浸渍质量,提出了 Buckypaper 的“加压滤渗”浸渍工艺,制备出了浸渍完全、结构均匀的 Buckypaper/环氧复合材料。

(2)“加压滤渗”浸渍工艺制备的 Buckypaper/环氧复合材料表面质量良好,且环氧树脂有效地在 Buckypaper 内部浸渍,且分布均匀。

(3)与溶液浸渍法制备的 Buckypaper/环氧复合材料对比,“加压滤渗”浸渍工艺制备的复合材料具有更加优异的力学性能,更加充分地发挥了 Buckypaper 的增强效率。

参考文献

- [1] 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.
- [2] YU M F, FILES B S, AREPALLI S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(24): 5552—5555.
- [3] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483—487.
- [4] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 215502.
- [5] HONE J, WHITNEY M, PISKOTI C, et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(4): 2514—2516.
- [6] COLEMAN J N, KHAN U, GUN'KO Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2005, 18: 689—706.
- [7] BAUHOFFER W, KOVACS J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(10): 1486—1498.
- [8] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 914—944.
- [9] KNIGHT C C, IP F, ZENG C, et al. A highly efficient fire-retardant nanomaterial based on carbon nanotubes and magnesium hydroxide [J]. *Fiber and Materials*, 2013, 37: 91—99.
- [10] THOSTENSON E T, LI C, CHOU T W. Nanocomposites in context [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(3): 491—516.
- [11] ENDO M, MURAMTSU H, HAYASHI T, et al. Nanotechnology: “Buckypaper” from coaxial nanotube [J]. *Nature*, 2005, 433(7025): 476.
- [12] WANG Z, LIANG Z Y, WANG B, et al. Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(10): 1225—1232.
- [13] LOPES P E, VAN HATTUM F, PEREIRA C, et al. High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: impregnation behaviour composite production and characterization [J]. *Composite Structures*, 2010, 92(6): 1291—1298.
- [14] HONE J, LLAGUNO M C, BIERCUK M J, et al. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials [J]. *Applied Physics A*, 2002, 74: 339—343.
- [15] ZHANG J W, JIANG D Z. Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 43: 469—474.
- [16] COLEMAN J N, BLAU W J, DALTON A B, et al. Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(11): 1682—1684.
- [17] FRIZZELL C, COUTINHO D, BALKUS JR K, et al. Reinforcement of macroscopic carbon nanotube structures by polymer intercalation: the role of polymer molecular weight and chain conformation [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(24): 245420.
- [18] TALLURY S S, PASQUINELLI M A. Molecular dynamics simulations of flexible polymer chains wrapping single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(12): 4122—4129.
- [19] ZHANG J W, JIANG D Z. Interconnected multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer-matrix composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(4): 466—470.
- [20] ZHANG J W, JIANG D Z, PENG H X. A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 184: 127—133.
- [21] ZHANG J W, JIANG D Z, PENG H, et al. Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in-situ cross-linking [J]. *Carbon*, 2013, 63: 125—132.
- [22] PARNAS R S, HOWARD J G, LUCE T L, et al. Permeability characterization part I: a proposed standard reference fabric for permeability [J]. *Polymer Composites*, 1995, 16(6): 429—445.
- [23] ZHANG J W, JIANG D Z, PENG H X. Two-stage mechanical percolation in the epoxy resin intercalated buckypaper with high mechanical performance [J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 15290—15297.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11202231);国防科技大学预研基金(JC12-01-07)

收稿日期:2014-09-17;修订日期:2015-10-25

通讯作者:江大志(1963—),男,教授,博士生导师,研究方向:纳米聚合物基复合材料,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号国防科学技术大学材料科学与工程系(410073),E-mail:jiangdz@nudt.edu.cn