

文章编号 1004-924X(2014)09-2458-07

## 碳纳米管增强聚合物复合材料的界面脱黏及应力分布

周丽军<sup>1,2</sup>, 郭建刚<sup>1\*</sup>, 亢一澜<sup>1</sup>

- (1. 天津大学 机械工程学院 天津市现代工程力学重点实验室, 天津 300072;  
2. 天津职业技术师范大学 机械工程学院, 天津 300222)

**摘要:**碳纳米管和复合材料基体间的界面力学行为是影响复合材料宏观力学性能的重要因素,为此本文利用有限单元法对单壁碳纳米管增强聚合物复合材料的界面脱黏、切应力分布及拔出载荷进行了数值模拟。建立了一个轴对称三圆柱壳模型,引入 ABAQUS 中的 Cohesive 单元模拟了单壁碳纳米管和聚合物基体之间的界面层,分析了单壁碳纳米管的长细比、界面强度以及热残余应力等因素对碳纳米管与聚合物基体间的界面切应力以及拔出载荷的影响。模拟结果表明:当单壁碳纳米管的长度变化为 50~100 nm、与基体之间的界面强度为 50~100 MPa、环境温度变化为 100℃ 时,碳纳米管的长细比、界面强度以及由于热失配所引起的残余应力对单壁碳纳米管与聚合物基体间的界面切应力以及拔出载荷有着显著的影响。

**关键词:**碳纳米管;聚合物;复合材料;界面脱黏;残余应力

**中图分类号:** TB332; TB383 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/OPE. 20142209. 2458

## Interfacial debonding and stress characteristics of carbon nanotube reinforced polymer composites

ZHOU Li-jun<sup>1,2</sup>, GUO Jian-gang<sup>1\*</sup>, KANG Yi-lan<sup>1</sup>

- (1. *Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*  
2. *School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China*)  
\* *Corresponding author, E-mail: guojg@tju.edu.cn*

**Abstract:** The interfacial mechanical behavior between Carbon Nanotubes (CNT) and composite matrices has great influence on the mechanical properties of composites, so numerical simulations based on finite element methods were presented to investigate the interfacial debonding, shear stress distributions and pullout forces of Single-walled Carbon Nanotube (SWCNT) reinforced polymer composites. An axisymmetric three-cylinder model was presented, and a cohesive model was applied to simulation of the interfacial layer between the SWCNTs and polymer matrix. The influence of the aspect ratio of SWCNTs, interfacial strength and the residual stress induced by Thermal Expansion Coefficient (TEC) mismatch on the interfacial shear stress and debonding were discussed. The results

收稿日期:2013-10-17;修订日期:2013-12-13.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11372216);国家 973 重点基础研究发展计划资助项目(No. 2012CB937500)

of numerical simulations show that the aspect ratio of SWCNTs, interfacial strength and the residual stress have great influence on the interfacial shear stress and debonding when the length of SWCNT is 50—100 nm, the interfacial strength is 50—100 MPa and the reduction of environmental temperature is 100°C.

**Key words:** carbon nanotube; polymer; composite material; interfacial debonding; residual stress

## 1 引言

碳纳米管具有极其优良的力学性能<sup>[1-2]</sup>和超大比表面积,被认为是复合材料的理想增强相。从理论上讲,碳纳米管能够极大地提高复合材料的强度和韧性,而它和基体之间的界面应力分布及传递效率是影响复合材料整体力学性能的主要因素,也是当前碳纳米管复合材料性能提高和优化设计中的关键问题。

碳纳米管增强复合材料界面应力传递的实验测量方法主要有原子力显微镜技术<sup>[3]</sup>、拉曼光谱测试技术<sup>[4-5]</sup>、原位透射电镜技术<sup>[6]</sup>、扫描电子显微镜技术等<sup>[7-8]</sup>。Barber等<sup>[3]</sup>利用原子力显微镜测量了碳纳米管从聚合物基体中拔出所需的载荷,并计算出碳纳米管和聚合物基体之间的界面强度约为47 MPa,远远小于碳纳米管的拉伸强度。Ajayan等<sup>[4]</sup>对碳纳米管环氧树脂复合材料进行拉伸,直至断裂,并利用拉曼光谱技术分析了断面上的碳纳米管;结果表明,对单壁碳纳米管增强聚合物复合材料的力学性能起作用的并不是单根碳纳米管的轴向模量,而是纳米管束的低模量。Schadler等<sup>[5]</sup>利用拉曼测试方法研究了多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料中的载荷传递问题,发现载荷传递与碳纳米管和基体之间的界面切应力有关;因此,为了提高界面的黏接强度,可以对碳纳米管进行表面修饰。Qian等<sup>[6]</sup>利用原位透射电镜技术观察了多壁碳纳米管增强聚苯乙烯复合材料薄膜的变形机理和界面的载荷传递行为。Tsuda等<sup>[7]</sup>在扫描电镜下借助探针技术测量了多壁碳纳米管从聚醚醚酮聚合物中拔出的载荷以及界面的剪切强度。Guo等<sup>[8]</sup>用等离子体修饰碳纳米管表面,使其形成约3 nm的厚表面层,修饰后的碳纳米管增强三氧化二铝复合材料的力学性能得到了显著提高。

对碳纳米管增强复合材料界面力学行为的理论研究主要采用和纤维增强复合材料类似的分析

方法——剪滞模型(Shear-Lag Model)<sup>[9-16]</sup>。具体思路是:从复合材料中选取一个代表性单元,即两圆柱(壳)模型,两个共轴的圆柱(壳)分别代表纤维/碳纳米管和基体,根据碳纳米管与基体的轴向应力、界面切应力与碳纳米管承受的外加轴向应力之间的平衡关系,以及界面上的位移与应力连续条件,可以推导出碳纳米管轴向应力的微分方程。借助位移和应力边界条件,求解该微分方程即可得到碳纳米管与基体界面切应力的解析表达式。

分子动力学模拟<sup>[17-19]</sup>和有限单元法<sup>[20]</sup>也是研究复合材料界面应力传递的常用方法。Liao和Li<sup>[17]</sup>采用分子动力学方法模拟了碳纳米管从聚苯乙烯基体中拔出时界面的切应力强度。假定界面上只有范德华力,计算出的碳纳米管与基体的界面切应力强度为160 MPa,这个值要高于实验测试结果<sup>[3]</sup>。基于传统拉拔力学模型,Gou等<sup>[18]</sup>运用分子动力学模拟和实验方法模拟了碳纳米管从环氧树脂基体中拔出的过程,并分析了界面的黏接特性。由分子动力学计算得到的单壁碳纳米管与环氧树脂基体间的界面切应力强度约为75 MPa。Yang等<sup>[19]</sup>模拟了多壁碳纳米管从环氧树脂基体中拔出的过程,分析了碳纳米管的几何尺寸对拔出载荷的影响。基于连续介质力学,刘贵立等<sup>[20]</sup>建立了碳纳米管增强镁基复合材料的空间轴对称模型,直接采用有限单元法研究了长径比对纳米复合材料力学性能的影响。实验结果显示,提高长径比可以提高应力传递效率,有利于增强相高弹性模量的发挥,提高复合材料的整体力学性能。

综上所述,碳纳米管增强复合材料界面应力的实验测量比较困难,而且只能给出拔出载荷的近似值,并不能定量测量界面上的应力分布情况和数值大小。因此有必要建立表征碳纳米管界面应力传递的理论模型以及开展数值模拟。本文利用有限单元法对单壁碳纳米管增强聚合物复合材料的界面脱黏和应力传递问题进行了数值模拟,

分析了碳纳米管的细长比、界面强度以及热残余应力对界面切应力以及拔出载荷的影响。

## 2 单壁碳纳米管增强复合材料的有限元模型

为了便于模型简化并不失一般性,这里假定碳纳米管在聚合物基体里保持直线状态,而且在基体里分布均匀、取向一致,因此可以从碳纳米管增强复合材料中选取一个代表性单元作为研究对象。首先,建立一个轴对称的三圆柱壳模型来模拟单壁碳纳米管、界面相与聚合物基体组成的代表性单元;然后,利用该模型研究单根单壁碳纳米管从聚合物基体中拔出时的界面应力传递特性。假定初始状态下,碳纳米管和基体是完全黏接的,即界面上的位移是连续。事实上,为了提高碳纳米管与基体界面的黏接程度,往往会对碳纳米管进行表面修饰或涂层。因此,为了简化分析,可进一步假设具有表面修饰的单壁碳纳米管是连续的。基于经典的连续介质力学,利用模型的轴对称性,建立了如图 1 所示的轴对称模型来模拟代表性单元体。代表性单元体的半径等于基体的半径,即  $R=b$ ,长度  $L$  与基体和纳米管的长度相同。单壁碳纳米管的半径和厚度分别为  $a$  和  $t$ ,界面层的厚度为零。极坐标系如图 1 所示, $z$  坐标轴沿着代表性单元体的对称轴。

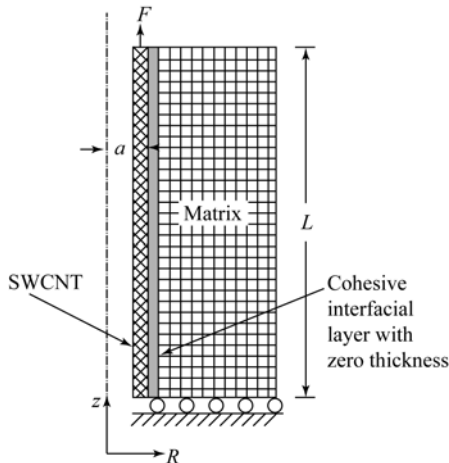


图 1 代表性单元的二维轴对称有限元模型示意图

Fig. 1 Schematic of 2-dimensional axisymmetric finite element model of representative volume element

在单壁碳纳米管的末端,即  $z=L$  处,施加一个拔出载荷  $F$ ,定义该端为载荷端;另一端,即

$z=0$  处,定义为拔出端。在拔出载荷的作用下,模型发生了弹性变形,并且在单壁碳纳米管与基体的界面处会产生切应力,如果界面切应力足够大,界面处将会发生脱黏失效。

利用 ABQUAS 6.10 软件建立如图 1 所示的轴对称模型的有限单元模型,采用厚度为零的 Cohesive 单元(COHAX4)对界面层进行网格划分;单壁碳纳米管和基体均采用传统的四节点轴对称单元(CAX4D)。模型的载荷和边界条件如图 1 所示。Cohesive 单元技术的基础是能量原理。在分析过程中,Cohesive 单元承担载荷把单壁碳纳米管和基体黏接在一起,直到单元达到失效准则。界面脱黏分为法向和切向两个方向脱黏,一般来说,当法向或切向应力达到界面强度极限时,界面开始出现损伤。在本文的研究中,采用混合强度准则来判断界面损伤的起始点,即:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{\max}}\right)^2 + \left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^2 = 1, \quad (1)$$

其中: $\sigma$  和  $\tau$  分别表示界面的法向和切向应力; $\sigma_{\max}$  和  $\tau_{\max}$  分别表示界面沿法向和切向的应力强度。损伤演化基于 Griffith 临界断裂能,判断准则是混合能量准则,即:

$$\left(\frac{G_{\text{I}}}{G_{\text{Ic}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{II}}}{G_{\text{IIc}}}\right)^2 = 1, \quad (2)$$

其中: $G_{\text{I}}$  和  $G_{\text{II}}$  分别表示 I 型和 II 型模态的界面断裂能, $G_{\text{Ic}}$  和  $G_{\text{IIc}}$  分别表示相应的临界断裂能。

## 3 模拟结果及讨论

在碳纳米管增强复合材料中,碳纳米管与基体间的界面切应力是控制应力传递效率与复合材料力学性能(例如弹性模量、拉伸强度和断裂韧性等)的关键因素。因此,本文主要采用数值方法模拟了碳纳米管和基体间的界面切应力,并讨论了碳纳米管的长细比对它们的影响。另外,针对不同的界面强度以及单壁碳纳米管的长细比,还计算了界面的脱黏应力与拔出载荷。

在数值模拟中,单壁碳纳米管的半径保持常数 2 nm,厚度为 0.34 nm,而碳纳米管的长度是随长细比的不同而变化的。模拟时用到的单壁碳纳米管与基体的杨氏模量、泊松比以及热膨胀系数的数值参见表 1。单壁碳纳米管增强聚合物复合材料的界面强度在文献[3]中利用实验方法测得,其值约为 47 MPa,而通过分子动力学模拟<sup>[17-18]</sup>得到的结果约为 100 MPa。因此,本文的

模拟取界面强度值为 50~100 MPa。

表 1 数值模拟采用的几何和物理参数<sup>[3,13-14]</sup>

Tab. 1 Geometric and physical parameters in numerical simulation<sup>[3,13-14]</sup>

	碳纳米管	聚合物基体
材料特性	E	1.0 TPa
	$\nu$	0.34
	$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$-1.5 \times 10^{-6}$
几何尺寸/nm	R	20
	$l$	0.34
	L	60~200
界面强度/MPa	$\sigma_{\max}$	50~100
	$\tau_{\max}$	

单壁碳纳米管从基体中拔出的过程大致可以分为界面完全黏接、界面开始脱黏和碳纳米管从基体中拔出 3 个阶段。在界面完全黏接阶段,界面应力没有达到方程(1)给出的损伤起始应力,此时,界面层只发生弹性变形。对于不同长细比的单壁碳纳米管,图 2 给出了界面切应力随无量纲化的单壁碳纳米管长度变化的曲线,曲线的形状与文献[12]中理论模型得到的结果是一致的。另外,文献[12]得出的结论表明长细比不会影响界面最大切应力,因此在模拟中,由于碳纳米管的体积分数和弹性模量比是不变的,故图 2 中界面的最大切应力只出现在单壁碳纳米管的拔出端,即  $z=0$  处,也就是说,脱黏从单壁碳纳米管的拔出端开始。

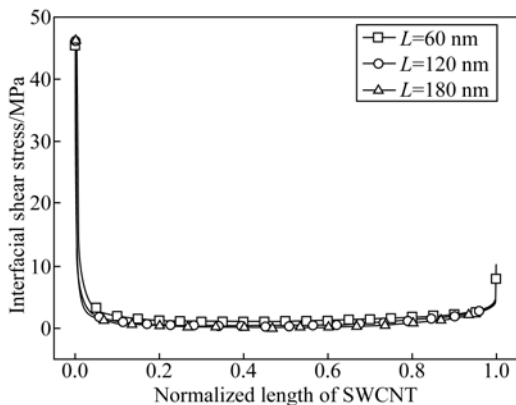


图 2 界面完全黏接时的界面切应力

Fig. 2 Interfacial shear stress of perfectly bonding interface

图 3 显示了在脱黏过程中,单壁碳纳米管(长度  $L=200$  nm)与基体界面上的切应力随时间增量的演化规律。不难看出,界面的最大切应力最早出现在单壁碳纳米管的拔出端,脱黏从拔出端开始。但是,随后载荷端也发生了脱黏现象,并且,一旦载荷端开始脱黏,它的脱黏扩展速度较拔出端的更快。

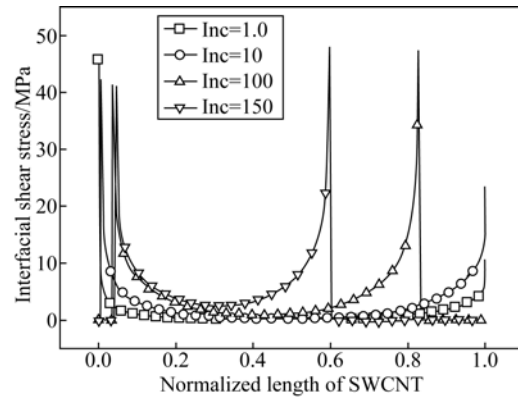


图 3 界面开始脱黏时的界面切应力

Fig. 3 Interfacial shear stress of interface at the beginning of debonding

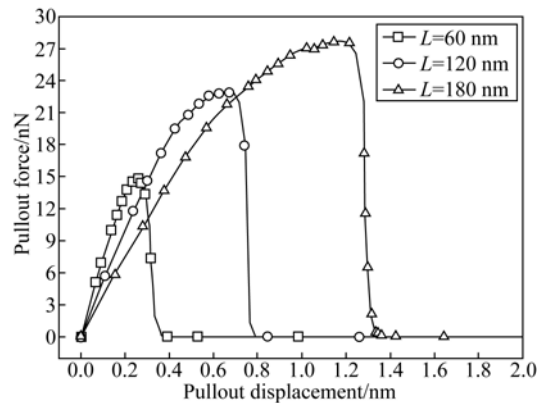


图 4 不同长细比单壁碳纳米管的拔出力-位移曲线

Fig. 4 Pullout force varies with displacement for SWCNT with different slenderness ratios

图 4 与图 5 分别给出了当单壁碳纳米管的长细比和界面强度不同时,拔出载荷随拔出位移的变化曲线。不难看出,碳纳米管的长细比和界面强度对碳纳米管的拔出过程有显著影响。随着碳纳米管长度或界面强度的增加,碳纳米管的拔出载荷和拔出时间也会相应增加,这一结论与文献[19]中对多壁碳纳米管从环氧树脂中拔出的分子

动力学模拟结果是一致的。另外,拔出载荷随拔出位移的变化曲线以及最大拔出载荷的数量级与文献[19]中的模拟结果以及文献[3]中的实验结果也是定性一致的。从这两幅曲线图还可以看出,当拔出载荷达到临界值后会突然急剧下降,这说明界面的脱黏过程是非常短暂的。同时也进一步证明碳纳米管增强复合材料的界面主要是依靠界面相黏接在一起,界面相一旦失效,界面的应力传递能力就会变得很弱。

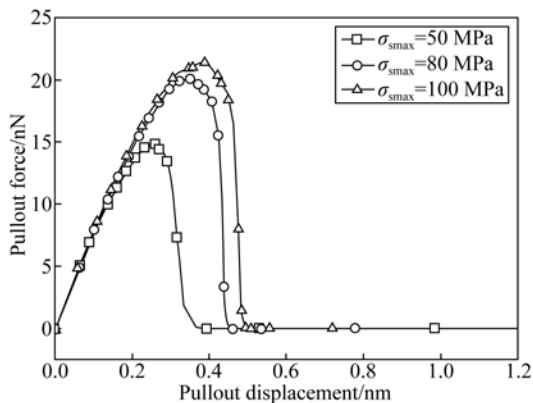


图 5 界面强度不同时单壁碳纳米管的拔出力-位移曲线

Fig. 5 Pullout force varies with pullout displacement for SWCNT with different interfacial strengths

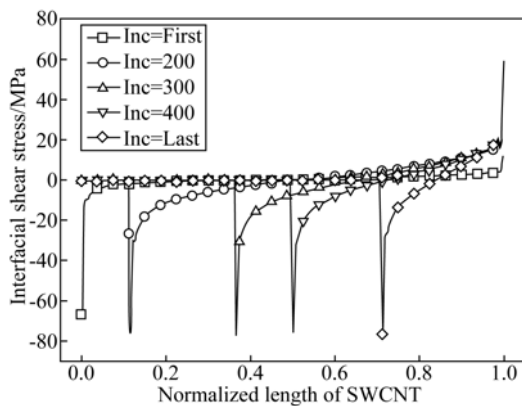


图 6 热残余应力导致脱黏时界面切应力随时间增量的变化  
Fig. 6 Interfacial shear stress varies with time incremental for debonding caused by thermal mismatch

另外,本文还分析了由于单壁碳纳米管与基体热膨胀系数的失配所引起的热残余应力对界面脱黏及拔出载荷的影响。当外界的环境温度降低(例如  $\Delta t = 100^\circ\text{C}$ )时,在热残余应力的作用下,界面切应力沿无量纲化单壁碳纳米管长度 ( $L =$

60 nm)随时间增量的演化规律如图 6 所示。显然,当环境温度降低时,即使没有外加拔出载荷,在残余应力的作用下界面也可能会发生脱黏,而且界面是从拔出端开始一步步脱黏的。进一步,由于单壁碳纳米管会在残余应力的影响下与基体界面发生脱黏,所以拔出载荷的值可以降低约 60%(如图 7 所示)。但另一方面,如果热残余应力引起的界面切应力的最大值没有达到界面强度,那么热残余应力引起的负的界面切应力和拔出载荷引起的正的界面切应力会相互抵消,从而使拔出端的最大切应力值减小。同时,热残余应力引起的单壁碳纳米管的轴向压应力和拔出载荷引起的轴向拉应力时相互抵消也会减小单壁碳纳米管的拉应力值。

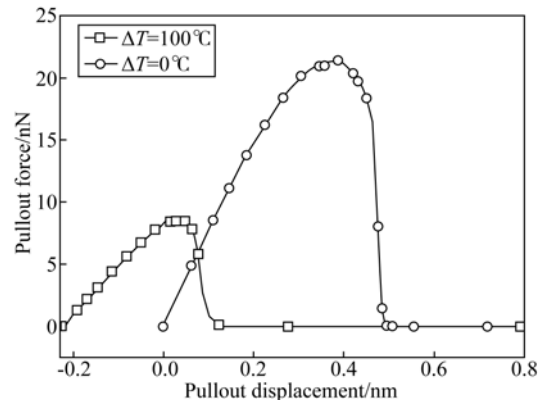


图 7 考虑热残余应力时单壁碳纳米管的拔出力-位移曲线

Fig. 7 Pullout force varies with pullout displacement by taking residual thermal stress into consideration

## 4 结 论

本文数值模拟了单壁碳纳米管从聚合物基体中的拔出过程。分析可知,在界面未脱黏时,界面层将发生弹性变形,此时碳纳米管的长细比不会影响界面最大切应力,界面的最大切应力只出现在单壁碳纳米管的拔出端,脱黏从拔出端开始。但是,随后载荷端也会发生脱黏现象,并且一旦载荷端开始脱黏,它的脱黏扩展速度较拔出端的更快。单壁碳纳米管从聚合物基体中拔出的载荷量级约为 10~100 nN。碳纳米管的长细比和界面强度对碳纳米管的拔出载荷以及脱黏所需时间都有显著影响,随着界面强度和碳纳米管长度的增加,单壁碳纳米管的拔出力 and 脱黏时间都有显著的增加。拔

出载荷达到临界值后会突然急剧下降,这说明界面的脱黏过程很快,碳纳米管增强复合材料的界面主要是依靠界面相黏接在一起,界面相一旦失效,界面的应力传递能力就会变得很弱。

当环境温度降低时,即使没有外加拔出载荷,界面在残余应力的作用下也可能会发生脱黏,而且

界面是从拔出端开始逐渐脱黏的。当  $\Delta t=100^{\circ}\text{C}$  时,拔出载荷的值可以降低约 60%;但另一方面,如果热残余应力引起的界面切应力的最大值没有达到界面强度,那么热残余应力引起的负的界面切应力和拔出载荷引起的正的界面切应力相互抵消,从而会减小拔出端的最大切应力值。

#### 参考文献:

- [1] YU M F, LOURIE O, DYER M J, *et al.*. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load [J]. *Science*, 2000, 287: 637-640.
- [2] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 381: 678-680.
- [3] BARBER A H, COHEN S R, WAGNER H D. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82: 4140-4142.
- [4] AJAYAN P, SCHADLER L, GIANNARIES C, *et al.*. Single-walled carbon nanotube-polymer composites; strength and weakness [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12:750-753.
- [5] SCHADLER L, GIANNARIS S, AJAYAN P. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73:3842-3844.
- [6] QIAN D, DICKEY E C, ANDREWS R, *et al.*. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76:2868-2870.
- [7] TSUDA T, OGASAWARA T, DENG F, *et al.*. Direct measurements of interfacial shear strength of multi-walled carbon nanotube/PEEK composite using a nano-pullout method [J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(10):1295-1300.
- [8] GUO Y, CHO H, SHI D, *et al.*. Effects of plasma surface modification on interfacial behaviors and mechanical properties of carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91:261903.
- [9] HAQUE A, RAMASETTY A. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites [J]. *Composite Structures*, 2005, 71:68-77.
- [10] XIAO K, ZHANG L. The stress transfer efficiency of a single-walled carbon nanotube in epoxy matrix [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 4481-4486.
- [11] NATSUKI T, WANG F, NI Q. Interfacial stress transfer of fiber pullout for carbon nanotubes with a composite coating [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42:4191-4196.
- [12] ZHOU L J, KANG Y L, GUO J G. Phenomenological model of interfacial stress transfer in carbon nanotube reinforced composites with van der Waals effects [J]. *Polymer Composites*, 2011, 32: 1069-1076.
- [13] ZHOU L J, KANG Y L, GUO J G. Theoretical model of double-walled carbon nanotube pullout from a composite matrix [J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2012, 55: 1004-1009.
- [14] ZHANG Y, WANG X. Thermal effects on interfacial stress transfer characteristics of carbon nanotubes/polymer composites [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2005, 42:5399-5412.
- [15] LAU K T. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 370:399-405.
- [16] CHEN Y L, LIU B, HE X Q, *et al.*. Failure analysis and the optimal toughness design of carbon nanotube-reinforced composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70: 1360-1367.
- [17] LIAO K, LI S. Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79:4225-4227.
- [18] GOU J H, MINAIE B, WANG B. Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites [J]. *Computational Materials Science*, 2004, 31(3-4): 225-236.
- [19] YANG L, TONG L, HE X. MD simulation of carbon

nanotube pullout behavior and its use in determining mode I delamination toughness [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 55:356-364.

- [20] 刘贵立, 杨忠华, 栗青. 碳纳米管增强镁基复合材料长径比对力学性能影响的有限元分析[J]. *科学技术与工程*, 2010, 10(23):5630-5633.

LIU G L, YANG ZH H, LI Q. Finite element analysis of mechanics properties of aspect ratio of carbon nanotubes reinforced magnesium matrix composite material [J]. *Science Technology and Engineering*, 2010, 10 (23): 5630-5633. (in Chinese)

#### 作者简介:



周丽军(1975—),女,山西大同人,博士,副教授,2000年、2003年于太原理工大学分别获得学士、硕士学位,2013年于天津大学获得博士学位,主要从事微纳米力学和复合材料力学方面的研究。E-mail:zhoulj\_tj@163.com



郭建刚(1977—),男,山西原平人,博士,副教授,2000年、2003年于太原理工大学分别获得学士、硕士学位,2007年于中国科学院力学研究所获得博士学位,主要从事微纳米力学、表面/界面力学及复合材料力学等方面的研究。E-mail:guojg@tju.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)