

# 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体研究进展

郭金海<sup>1</sup> 吕春祥<sup>2</sup> 赵鑫<sup>1</sup> 田杰<sup>1</sup> 居建国<sup>1</sup>

(1 上海复合材料科技有限公司,上海 201112)

(2 中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

**文 摘** 连续碳纤维增强树脂基复合材料在航空航天领域是一种关键的结构材料,将性能优异的纳米材料引入复合材料中将有可能提高材料的机械性能。文章介绍了化学气相沉积、化学接枝、电泳沉积等技术在制备碳纳米管-碳纤维多尺度增强体方面的研究进展,并阐述了碳纳米管的引入对复合材料界面性能的影响,提出电泳沉积作为一种经济、有效的技术而具有规模化生产的工业潜力。

**关键词** 碳纳米管,碳纤维,复合材料,界面,强度

中图分类号:TB303, TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.05.002

## Recent Development of Carbon Nanotube-Carbon Fiber Multiscale Reinforcement

GUO Jinhai<sup>1</sup> LU Chunxiang<sup>2</sup> ZHAO Xin<sup>1</sup> TIAN Jie<sup>1</sup> JU Jianguo<sup>1</sup>

(1 Shanghai Composites Science & Technology Co., Ltd, Shanghai 201112)

(2 Institute of Coal and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** Continuous carbon fiber reinforced polymer composites is a key structural material in the area of aerospace and aviation. To add nano materials with excellent properties into composites could upgrade the mechanical performance of the materials. This report introduces the recent development of fabrication method of carbon nanotube-carbon fiber multiscale reinforcement, such as chemical vapor deposition, chemical grafting and electrophoretic deposition. The effect of carbon nanotube on the interface of the composites is also presented. In conclusion, electrophoretic deposition would be a cost-effective, efficient and mass productive method in the preparation of carbon nanotube-carbon fiber multiscale reinforcement.

**Key words** Carbon nanotube, Carbon fiber, Composites, Interface, Strength

### 0 引言

在过去的半个多世纪以来,连续碳纤维增强树脂基复合材料因其具有密度小、刚性好和强度高等特点,被广泛地应用于航空航天和油气工业等特殊领域中,而且随着碳纤维制造成本的降低以及复合材料制备技术的提升将会进一步拓宽碳纤维复合材料的应用领域,诸如风电叶片、汽车制造、体育用品、城市建筑等<sup>[1]</sup>。复合材料的性能主要由碳纤维和树脂基体本身来决定,而其中二者之间的界面粘结性能是材料综合性能的关键性因素。传统的碳纤维表面为石墨乱层结构,表面惰性大,与基体的粘结强度低。因此科研工作者在碳纤维表面改性方面做了大量的工作以通过提高纤维表面能、粗糙度来增加碳纤维与树脂

基体的粘结强度进而提高材料性能。碳纤维表面处理常见的方法主要有:气相氧化法、液相氧化法、聚合物涂层、化学气相沉积、等离子体处理、晶须生长等<sup>[2]</sup>。

碳纳米管自从在1991年被发现以来,其优异的机械性能、良好的导电性能和传热性能引起了科学界的广泛关注。其中,将碳纳米管作为一种纳米增强体添加于复合材料是其重要的一大应用领域<sup>[3]</sup>。通常来讲,制备纳米管增强复合材料主要有两种方法:分别是将碳纳米管分散于复合材料的基体当中以及直接接枝于纤维增强体表面<sup>[4-6]</sup>。对于前者而言,也是最直接方法,是通过各种手段将碳纳米管与基体树脂进行共混,随后注入纤维预制体中经固化形成复合材

收稿日期:2014-07-14

作者简介:郭金海,1985年出生,博士,主要从事碳纤维复合材料成型与加工。E-mail:279162687@qq.com

料。尽管该方法操作简单且易与现有的工厂设备相容,以下三个问题仍未被很好的解决,进而限制了该方法在实际生产中的应用:(1)碳纳米管在树脂基体中易发生团聚而难以均匀分散;(2)碳纳米管改性的树脂基体在浸渍纤维过程中出现的自我过滤现象;(3)添加碳纳米管引起的树脂黏度上升所带来的固化工艺的改变。

针对以上问题,越来越多的工作者的研究兴趣逐渐转移到后者,即将纳米级的碳纳米管与传统微米级的碳纤维结合起来作为多尺度增强体用以增强基体材料(图1)。碳纳米管-碳纤维多尺度增强体这种结构在自然界中广泛存在,如植物的根部、动物骨骼等,它们可以将相对弱的成分通过一系列尺度上的组装,并提高与基体的接触面积,加强相互之间的机械啮合作用来获得较高的机械性能。本文介绍了碳纳米管-碳纤维多尺度增强体这一特殊结构的国内外研究进展,同时结合作者相关工作对目前文献报道中的各种制备方法进行综述和评价。

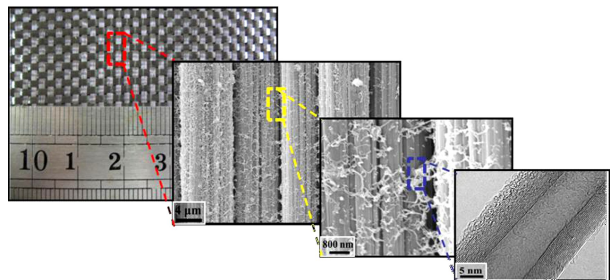


图1 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体的扫描电镜图  
Fig. 1 SEM images of carbon nanotube-carbon fiber multiscale reinforcement

## 1 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体的制备方法

### 1.1 化学气相沉积

化学气相沉积法(CVD)是目前文献报道中涉及最多、最常用的一种制备碳纳米管(碳纳米纤维)-碳纤维多尺度增强体的方法。碳纳米材料的CVD法合成是通过含碳气体分子在高温下借助于催化剂进行热分解并在碳纤维表面沉积来实现的(图2)。

催化剂被用来加快碳源分子在活性位的分解以及碳纳米材料的生长。早在1991年,Downs等人<sup>[7]</sup>就利用CVD技术在碳纤维表面生长出一种具有新颖结构的物质,他们将其命名为碳微米纤维。这些微米纤维在现在看来实际上就是碳纳米纤维。Thostenson等人<sup>[8]</sup>首先利用预沉积金属催化剂的技术在碳纤维表面生长出碳纳米管。之后,更多的研究主要集中在生长条件对碳纳米管形貌方面的影响,其中包括生长温度,催化剂以及碳源的选择<sup>[9-10]</sup>。安锋等人<sup>[11]</sup>系

统地对比研究三种不同形式的CVD工艺,考察了催化剂、碳源、反应温度、时间等因素对碳纳米管沉积形貌和碳纤维物化性能的影响。而对于催化剂沉积,文献中也报道了多种方法,包括等体积浸渍法、聚合物-金属复合沉积、热蒸发以及电沉积技术等<sup>[4]</sup>。

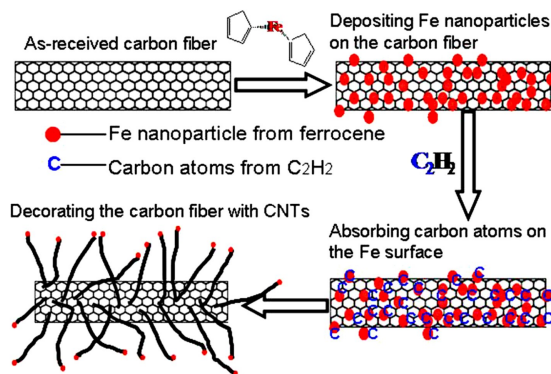


图2 CVD法制备碳纳米管-碳纤维多尺度增强体的过程示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Schematic of carbon nanotube-carbon fiber multiscale reinforcement by CVD

### 1.2 化学接枝

化学接枝(Chemical grafting)是分别将碳纤维和碳纳米管进行化学处理在其表面形成丰富的羧基(-COOH)、羟基(-OH)、胺基(-NH<sub>2</sub>)等基团,进而通过二者官能团之间的酯化、酰胺化等反应形成化学键的结合来制备多尺度增强体<sup>[12]</sup>。哈尔滨工业大学的赫晓东课题组<sup>[13-17]</sup>在以上基础上,采用大分子聚合物(如聚倍半硅氧烷、聚酰胺胺等)作为偶联剂可明显地提高碳纳米管的接枝量和均匀性,同时有效的降低了化学处理对碳纤维强度损伤的影响。并首次采用原位机械测试法在微观视野下直接测量出通过化学反应接枝的碳纳米管与碳纤维之间的粘结强度为5~90 MPa,这为以后制备高性能的多尺度增强体具有重要的参考价值<sup>[18]</sup>。

### 1.3 电泳沉积

自从在19世纪初期被发现以来,电泳沉积(EPD)作为一种胶体处理方法,由于其所需设备工艺简单,制品形貌可控,经济成本低等优势,在过去40多年得到了显著地应用和发展<sup>[19]</sup>。从本质上来讲,EPD包含两个过程。首先,悬浮在液体中的带电粒子在电场作用下进行迁移(称之为电泳);其次,粒子在电极表面沉积形成一个相对密实而均匀的沉积层或膜。EPD根据粒子带电情况不同,可分为阴极EPD和阳极EPD;根据液相介质的不同,可分为水相EPD和有机相EPD;根据所施加电场的种类,可分为直流EPD、交流EPD和脉冲EPD<sup>[20]</sup>。其原理图如图3所示。

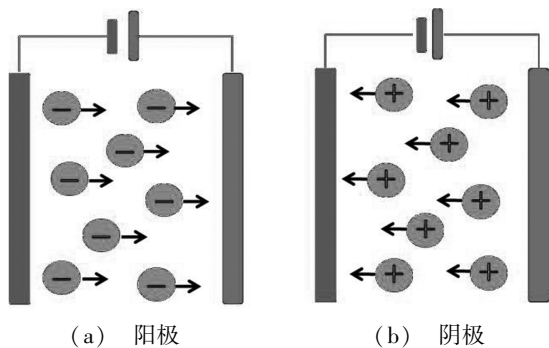


图3 阳极和阴极 EPD 示意图

Fig. 3 EPD schematic of anode and cathode

Bekyarova 等人<sup>[21]</sup>首次利用 EPD 技术将碳纳米管从水相分散液中均匀的沉积到了干态的碳纤维织物表面。其主要原理在于碳纳米管在进行酸处理之后,其表面的含氧表面官能团不仅使得碳纳米管易于分散,也使其在分散液中具有负的动电电势( $\zeta < 0$ ),进而在电场作用下可以朝正极方向移动。类似的,碳纳米管在经过聚乙烯亚胺 (PEI) 等的改性后会荷正

电而向阴极进行迁移<sup>[22]</sup>。郭金海等人<sup>[23]</sup>在水相 EPD 的过程中引入超声波,有效的降低了水电解对碳纳米管沉积形貌的影响,提高了沉积速率和质量。此外,为了实现快速而均匀的沉积,首次采用乙醇作为分散剂,可以在数十秒到数分钟内将碳纳米管很好的沉积到二维的碳纤维织物或连续的碳纤维丝束表面<sup>[24]</sup>(图4、图5)。

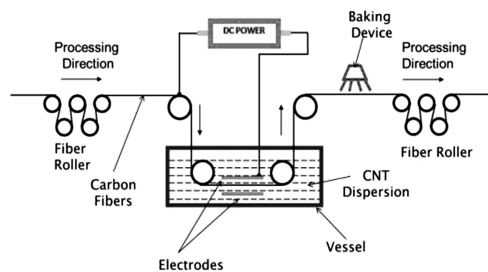
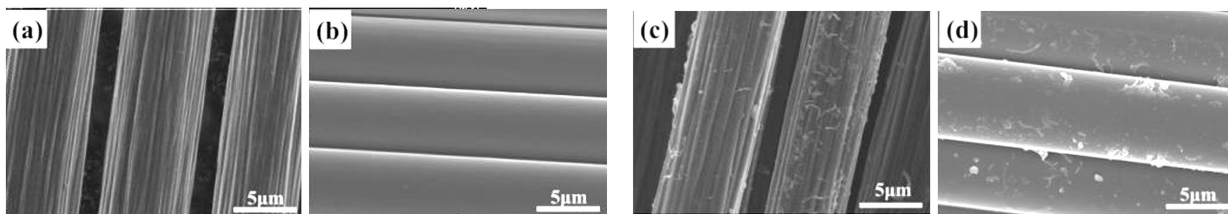


图4 连续 EPD 制备多尺度增强体示意图

Fig. 4 Schematic of continuous multiscale reinforcement by EPD method



(a) T300 EPD 前 (b) T700 EPD 前 (c) T300 EPD 后 (d) T700 EPD 后

图5 不同类型碳纤维经连续 EPD 前后的电镜图

Fig. 5 SEM images of carbon fibers before and after EPD process

#### 1.4 其他方法

除上述提到的三种方法之外,碳纳米管喷涂<sup>[25]</sup>和碳纳米管上浆剂(sizing)也在玻璃纤维的改性中有相关的报道。对于前者,确切的来说是溶剂喷涂法(SST),是近两年兴起的一种简单有效的方法。其主要操作是将处理过的碳纳米管分散到易挥发的溶剂(如乙醇等)中,利用高压喷枪将碳纳米管分散液均匀而等量的喷射在碳纤维织物的两面,待溶剂挥发以后便可得到碳纳米管-碳纤维多尺度增强体。

各种制备方法的评价见表1。

表1 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体不同制备方法的评价

Tab. 1 Assessment of different methods of multiscale reinforcement

methods	force between CNTs and CF	CNTs oritation	efficiency	practical potential
CVD	strong	random or aligned	bad	hard & limited
chemical grafting	strong	random	bad	hard & limited
EPD	weak	random	good	easy & scalable
SST	weak	random	good	easy & scalable
sizing	moderate	random	good	easy & scalable

(1)CVD 尽管可以提供碳纳米管生长形貌的良好控制,但由于高温、催化剂的使用以及处理空间的限制,使其目前仅仅局限于实验室理论性研究而很难大规模化生产和应用;

(2)化学接枝能够实现碳纳米管与碳纤维之间强的化学键结合,但是整个的接枝过程需要大量的酸处理以及其他化学试剂的使用,且整个实验周期长达数天,因此也较难实现工业化;

(3)EPD、喷涂以及纳米上浆剂的使用,尽管碳纳米管与碳纤维之间的结合较差,但是这些方法所需设备简单、成本经济合理且可以控制碳纳米管的沉积量,因而是未来一段时间内作为基础研究的重点。当然这其中也涉及到一些问题,如碳纳米管分散稳定性等。

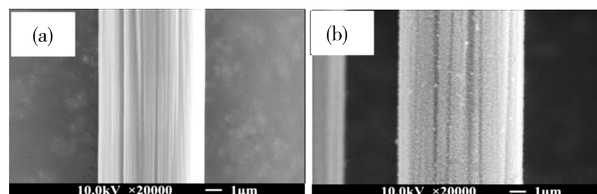
## 2 碳纳米管-碳纤维多尺度增强树脂基复合材料的机械性能

### 2.1 对碳纤维本身性能影响

碳纳米管在碳纤维表面的接枝或沉积在一定程度上都会对纤维本身的强度造成影响(表2)。这是因为在处理过程中不可避免的对纤维原来的上浆剂

进行去除或是纤维表层进行化学处理造成的。

(1)对于 CVD 法:从已报道的文献中来看,绝大多数的 CVD 法制备多尺度增强体均会降低碳纤维的拉伸强度。这是因为在碳纳米管的沉积过程中往往需要较高的温度(500~900℃)以及在碳纤维表面过渡金属(如 Fe、Co、Ni 等)的沉积。Qian 等人<sup>[26]</sup>指出在高温条件下,碳纤维表面的金属催化剂会逐步扩散到纤维本体中与碳元素形成共熔体进而显著地降低纤维强度。鉴于此,也有科研工作者发现在低温条件下或者使用其他催化剂进行 CVD 生长碳纳米管会降低对碳纤维本身的热降解和表面氧化进而减小对纤维的强度损伤。值得注意的是在 Sager<sup>[27]</sup>和 Lv<sup>[28]</sup>的研究中,都发现碳纤维表面生长阵列碳纳米管会比生长无取向碳纳米管更会降低碳纤维的拉伸强度。此外,Natio 等人<sup>[29]</sup>在对 T1000 高强度聚丙烯腈碳纤维和 K13 高模量沥青基碳纤维采用 CVD 法制备碳纳米管-碳纤维增强体时,其强度和模量具有一定的提高。作者认为碳纳米管的生长有效的弥补了初始碳纤维的表面缺陷,而且由于相互交叉的碳纳米管的生长构成了新的导热通路,碳纤维的热导率也到了明显的提升。



(a) EPD 前 (b) EPD 后  
图 6 EPD 碳纳米管前后碳纤维不同倍数的电镜图

Fig. 6 SEM images of carbon fiber before and after carbon nanotube deposition

## 2.2 对碳纤维单丝界面剪切强度的影响

碳纤维与树脂基体之间的界面粘结性能是影响复合材料综合性能的关键因素。采用一些经典的微机械实验,如纤维断裂(fragmentation)、拔出(pull-out)、顶出(push-out)等,将单纤维包埋在聚合物树脂内进行测试分析进而量化碳纤维单丝界面剪切强度(IFSS)。而绝大多数的研究者集中于热固性树脂,对热塑性材料的研究少之又少。

(1)对于 CVD 法:CVD 法生长碳纳米管后,BET 测试结果表明增强体材料的比表面积从初始的不到 1 m<sup>2</sup>/g 可显著地提升到 250~300 m<sup>2</sup>/g<sup>[7]</sup>。Qian 等人<sup>[30]</sup>报道了碳纳米管 CVD 生长对碳纤维增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)热塑性树脂有很好的界面增强效应,其原理在于碳纳米管的生长减小了树脂对纤维的接触角提高了树脂浸润性,同时碳纳米管层的存在增加了应力转移能力。Thostenson<sup>[8]</sup>认为碳纳米管的沉积不仅提高界面剪切强度,而且根据碳纳米管生长长度的不同对树脂基体本身有着不同程度的增强效应。Sager 和 Lv 等人<sup>[27-28]</sup>分别研究了碳纳米管的生长形貌,即无取向碳纳米管和阵列碳纳米管,对界面剪切强度的影响。值得注意的是,Sager 的研究结果表明无取向的碳纳米管和阵列碳纳米管分别提高 71% 和 11%,意味着在碳纤维周围有着完美的垂直取向的碳纳米管并不能保证界面处很好的剪切强度;而 Lv 等人的研究表明阵列碳纳米管的生长远远大于无取向碳纳米管对界面剪切强度的提高程度。

(2)对于化学接枝:得益于碳纳米管和碳纤维表面丰富的官能团,Zhao 等人<sup>[31]</sup>的研究表明碳纳米管的接枝可有效的提高纤维的表面能和粗糙度,加上强的化学键力,可以大幅度的提高界面剪切强度。

(3)对于 EPD:郭金海等人<sup>[32]</sup>采用单丝拔出试验结合纤维表面能、纤维粗糙度等因素评价了水相 EPD 条件下碳纳米管对碳纤维增强环氧树脂的界面影响情况,结果表明该方法得到的多尺度增强体尽管表面能有所降低,但对树脂的浸润性变得更好,加之显著增强的表面粗糙度,其界面剪切强度提高 69% (表 3)。

表 2 碳纳米管沉积对碳纤维单丝拉伸强度的影响

Tab. 2 Effect of carbon nanotube deposition on tensile strength of carbon fiber

carbon nanomaterial	process	handling time/min	change rate of tensile strength/%	gauge length /mm
CNT(random)	CVD	60	-54	25
CNT(random)	CVD	30	-50	-
CNT(aligned)	CVD	30	-55	-
CNT(random)	CVD	30	-12	20
CNT(aligned)	CVD	60	-26	20
CNT(random)	CVD	15	18	25
CNT(random)	CVD	15	27	25
POSS-O-CNT	chemical grafting	~3 d	0	20
O-CNT	EPD	15	16	10

(2)对于化学接枝:尽管在接枝碳纳米管之前要使用强酸对碳纤维本身进行长时间的官能化处理,但由于碳纤维具有很好的耐化学性,因此纤维的强度未收到明显的损伤。

(3)对于 EPD:作者在研究中发现碳纤维的表面状态对碳纳米管的沉积无明显影响,均匀而致密的碳纳米管沉积(图 6)在基本不改变纤维直径的条件下还在一定程度上提高纤维的单丝拉伸强度<sup>[23]</sup>。

表 3 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对于单丝界面剪切强度的提高程度

Tab.3 Effect of multiscale reinforcement on the IFSS

carbon nanomaterial	process	change of rate of IFSS / %	matrix	test type
CNT( random)	CVD	26	PMMA	frag.
CNT( random)	CVD	94	epoxy	pull-out
CNT( random)	CVD	71	epoxy	frag.
CNT( aligned)	CVD	11	epoxy	frag.
CNT( random)	CVD	28	epoxy	frag.
CNT( aligned)	CVD	175	epoxy	frag.
A-CNT	chemical grafting	150	epoxy	pull-out
POSS-O-CNT	chemical grafting	105	epoxy	pull-out
PAMAM-O-CNT	chemical grafting	111	epoxy	pull-out
O-CNT	EPD	69	epoxy	pull-out

### 2.3 对复合材料层间剪切强度的影响

从目前报道的关于碳纳米管-碳纤维多尺度增强体所制备的复合材料来看,绝大多数都是采用 EPD 的技术。这主要是由于诸如 CVD 或者化学接枝所处理的样品有限进而很难进行对复合材料性能的评估。Bekyarova 等人<sup>[21]</sup>的研究表明沉积约 0.25wt% 的碳纳米管在不影响复合材料的面内拉伸性能的基础上,能够提高 29% 的层间剪切强度。Lee 和 Rodriguez 等人<sup>[22,33]</sup>先后采用不同方法制备了含有胺基官能团的碳纳米管-碳布增强体,测试结果与酸化碳纳米管相比略有一定提高。郭金海等人<sup>[34]</sup>采用有机溶剂(如乙醇)作为分散剂,可在几分钟时间内取得与水相电泳几十分钟的沉积效果,并较大幅度的提高层间剪切强度(表 4)。

表 4 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对层间剪切强度的提高程度

Tab.4 Effect of multiscale reinforcement on the ILSS

fiber	carbon nanomaterial	process	reinforced region	change of rate of ILSS/ %
woven plies	O-MWNT	aqueous EPD	fabric surface	27
woven plies	O-CNF	aqueous EPD	fabric surface	9
woven plies	A-CNF	aqueous EPD	fabric surface	10
woven plies	PEI-MWNT	aqueous EPD	fabric surface	13
woven plies	O-MWNT	aqueous EPD	fabric surface	11
woven plies	O-MWNT	alcoholic EPD	fabric surface	23

### 3 结语

总的来说,尽管碳纳米管-碳纤维多尺度增强材料的研究尚处于起步阶段,但将具有优异性能的碳纳米管宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 5 期

米管作为增强材料引入到传统复合材料当中仍显示出很好的前景。其中,电泳沉积技术作为一种简单有效的方法在制备多尺度增强体方面具有规模化生产的工业潜力。目前国外已经有公司开发出商品化的碳纳米管改性的基体材料,包括碳纳米管改性的环氧树脂、预浸料以及上浆剂,这将促进碳纳米管在复合材料领域的应用进程。此外,碳纳米管极佳的导电导热性能使其增强的碳纤维复合材料在作为结构材料的基础上同时具有功能性,从而开发出多尺度多功能复合材料,这也将是复合材料今后重要的发展趋势。

### 参考文献

- [1] Chand S. Review carbon fibers for composites [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(6): 1303-1313
- [2] Tang L G, Kardos J L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix [J]. Polymer Composites, 1997, 18(1): 100-113
- [3] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites [J]. Carbon, 2006, 44(9): 1624-1652
- [4] Qian H, Greenhalgh E, Shaffer M, et al. Carbon nanotube-based hierarchical composites; a review [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(23): 4751-4762
- [5] Lubineau G, Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements [J]. Carbon, 2012, 50(7): 2377-2395
- [6] Wang Y, Xu Z, Chen L, et al. Multi-scale hybrid composites-based carbon nanotubes [J]. Polymer Composites, 2011, 32(2): 159-167
- [7] Downs W, Baker R. Modification of the surface properties of carbon fibers via the catalytic growth of carbon nanofibers [J]. Journal of Materials Research, 1995, 10(3): 625-633
- [8] Thostenson E, Li W, Wang D, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91:6034-6037
- [9] Zhu S, Su C H, Lehoczy S, et al. Carbon nanotube growth on carbon fibers [J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(10):1825-1828
- [10] Hung K H, Tzeng S S, Kuo W S, et al. Growth of carbon nanofibers on carbon fabric with Ni nanocatalyst prepared using pulse electrodeposition [J]. Nanotechnology, 2008, 19(29):295602. 1-8
- [11] 安锋. CNT/碳纤维多尺度增强材料的制备及复合材料界面性能评价[D]. 山西:中国科学院山西煤炭化学研究所, 2012
- [12] Laachachi A, Vivet A, Nouet G, et al. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber [J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 394-397
- [13] Zhang F H, Wang R G, He X D, et al. Interfacial

shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(13):3574-3577

[14] Peng Q, He X, Li Y, et al. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly (amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 5928-5931

[15] Zhao F, Huang Y, Liu L, et al. Formation of a carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube hybrid reinforcement and its effect on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2011, 49(8):2624-2632

[16] Mei L, He X, Li Y, et al. Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(22): 2505-2508

[17] He X, Zhang F, Wang R, et al. Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers [J]. *Carbon*, 2007, 45(13): 2559-2563

[18] He X, Wang C, Tong L, et al. Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber [J]. *Carbon*, 2012, 50(10):3782-3788

[19] Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) [J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(1): 1-61

[20] Boccaccini A R, Cho J, Roether J A, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2006, 44(15):3149-3160

[21] Bekyarova E, Thostenson E T, Yu A, et al. Multi-scale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites [J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3970-3974

[22] Lee S, Choi O, Lee W, et al. Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers [J]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(4): 337-344

[23] Guo J, Lu C, An F, et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition [J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1): 382-384

[24] Guo J, Lu C. Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto

carbon fiber tows [J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 3101-3103

[25] Godara A, Gorbatikh L, Kalinka G, et al. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(9): 1346-1352

[26] Qian H, Bismarck A, Greenhalgh E S, et al. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1862-1869

[27] Sager R, Klein P, Lagoudas D, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7/8):898-904

[28] Lv P, Feng Y, Zhang P, et al. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers [J]. *Carbon*, 2011, 49(14): 4665-4673

[29] Naito K, Yang J M, Xu Y, et al. Enhancing the thermal conductivity of polyacrylonitrile-and pitch-based carbon fibers by grafting carbon nanotubes on them [J]. *Carbon*, 2010, 48(6):1849-1857

[30] Qian H, Bismarck A, Greenhalgh E S, et al. Carbon nanotube grafted carbon fibres: a study of wetting and fibre fragmentation [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(9): 1107-1114

[31] Zhao F, Huang Y. Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane and carbon nanotube grafted carbon fiber hierarchical reinforcing structure [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9):2867-2870

[32] Guo J, Lu C, An F. Effect of electrophoretically deposited carbon nanotubes on the interface of carbon fiber reinforced epoxy composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(6):2831-2836

[33] Rodriguez A J, Guzman M E, Lim C S, et al. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics [J]. *Carbon*, 2011, 49(3):937-948

[34] 郭金海. 碳纳米管-碳纤维多尺度增强体及其环氧树脂复合材料的制备与性能研究 [D]. 山西:中国科学院山西煤炭化学研究所, 2012

(编辑 李洪泉)