

· 研究论文 ·

## 基于两步溶液浸渍在碳纤维增强杂萘联苯聚芳醚砜酮复合材料层间引入碳纳米管及其层间增韧的研究

程杉<sup>2,3</sup> 刘政辉<sup>1,2</sup> 王宁<sup>2,3</sup> 孙庆枫<sup>2,3</sup> 李楠<sup>1,2\*</sup> 蹇锡高<sup>1,2,3\*</sup>

(大连理工大学<sup>1</sup>化工学院 精细化工国家重点实验室<sup>2</sup>辽宁省高性能树脂工程技术研究中心  
<sup>3</sup>材料科学与工程学院 大连 116024)

**摘要** 本研究基于两步溶液浸渍的方法在复合材料层间引入碳纳米管(CNTs),以解决热塑性复合材料因层间树脂富集,缺乏增强相而导致的层间性能薄弱问题.第一步浸渍确保树脂充分渗透至纤维束内部,第二步则实现CNTs在层间区域的分散.并系统研究了CNTs添加量对复合材料层间断裂韧性及面内力学性能的影响.实验结果表明,当CNTs质量分数为1.0 wt%时,复合材料层间断裂韧性最优,I型起始和扩展断裂韧性分别达到1.23和1.27 kJ/m<sup>2</sup>,相比未处理复合材料显著提高了51.85%和42.70%;II型层间断裂韧性为1.82 kJ/m<sup>2</sup>,增幅达44.80%.同时,该方法未损害材料面内性能,弯曲强度提升至1414 MPa.扫描电子显微镜断口分析显示,改性后的复合材料断面更为粗糙,且呈现微裂纹特征,表明裂纹扩展路径趋于复杂.该方法实现了CNTs在富树脂夹层区域中的分布,为制备高层间性能复合材料提供了一条简便有效的技术路径.

**关键词** 碳纳米管;热塑性复合材料;层间断裂韧性;力学性能

**引用:**程杉,刘政辉,王宁,孙庆枫,李楠,蹇锡高.基于两步溶液浸渍在碳纤维增强杂萘联苯聚芳醚砜酮复合材料层间引入碳纳米管及其层间增韧的研究.高分子学报,2026,57(3),786-793.

**Citation:** Cheng, S., Liu, Z. H., Wang, N., Sun, Q. F., Li, N., Jian, X. G. Study on the introduction of carbon nanotubes into carbon fiber reinforced heterocyclic phthalazinone biphenyl poly(aryl ether sulfone ketone) composite interlaminar regions via two-step solution impregnation and their interlaminar toughening effect. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 786-793.

碳纤维增强热塑性复合材料(CFRTP)层压板因其强大的可设计性、易加工性和良好的成型性而广泛应用于承重部件<sup>[1]</sup>.热塑性树脂基复合材料层压板中的层间结合主要通过树脂熔合实现,这不可避免地导致层间树脂富集现象.层间树脂中缺乏增强相导致其在厚度方向上的承载能力较弱,使其容易发生分层失效,这成为复合板性能的瓶颈<sup>[2]</sup>.

在树脂富集层间区域引入厚度方向增强策略

可以有效减少分层损伤<sup>[3,4]</sup>.受益于显著的尺寸和表面效应,纳米填料在增强复合材料力学等多功能性能上极具前景.将填料引入连续纤维复合材料体系,可有效阻碍裂纹扩展,并优化纤维与基体间的界面结合强度,从而提升层间力学性能<sup>[5,6]</sup>.在众多纳米增强材料中,碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)展现出独特优势<sup>[7]</sup>.其典型的一维纳米结构赋予超高长径比,为裂纹桥接与载荷传递提供理想路径;同时,CNTs的理论拉伸强

2025-10-07收稿,2025-11-12录用,2026-01-04网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号52203081)、中央高校基本科研业务费专项资金(基金号DUT22GF402)和中国科协青年人才托举工程(基金号2021QRNC001).

\*通信联系人, E-mail: polymerlinan@dlut.edu.cn; jian4616@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25258; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7518

度高达 100 GPa、弹性模量接近 1 TPa 的力学性能, 使其成为层间增韧的高效载体<sup>[8]</sup>。

目前, 有多种方法引入 CNTs 以增强复合材料的层间性能<sup>[9]</sup>。例如, 碳纳米管直接喷涂或沉积在碳纤维或预浸料带表面<sup>[10,11]</sup>。在这一点上, CNTs 的均匀性和密度是增强的关键, 因此该方法对设备的要求相对较高。CNTs 可以原位生长或通过化学接枝的方式附着在碳纤维表面, 形成一种多尺度增强结构, 这种结构能够提高纤维与树脂之间的粘合能力, 提供优异的面内性能, 但对层间性能的改善并不显著<sup>[12-14]</sup>。另一种常见的引入方法为制备 CNTs 高韧性树脂复合薄膜, 在成型前将其与预浸带交替层叠<sup>[15-17]</sup>。Wang 等<sup>[18]</sup>通过喷涂和热成型工艺制备了装饰有不同 CNTs 含量的聚醚醚酮(PEEK)薄膜。通过将这种改性薄膜引入单向碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)复合材料层压板中, I 型层间韧性提高了 101%。然而, 热塑性树脂的添加增加了复合材料的树脂含量, 这可能会降低复合材料的面内性能。

层压复合材料的韧性主要由基体决定<sup>[19]</sup>。因此, 直接将 CNTs 掺杂到基体中能有效提高基体的韧性, 从而改善复合材料的层间性能。树脂共混法虽广泛采用, 但在预浸料制备中存在根本性缺陷: 当含 CNTs 的树脂流经致密纤维束时, 纤维的微尺度过滤效应会截留部分 CNTs, 导致层间区域 CNTs 团聚而造成缺陷<sup>[20]</sup>。

为了解决层间树脂富集, 无增强相而导致的复合材料层间性能较差的问题, 同时避免由碳纤维过滤效应引起的填料在表面团聚以及树脂浸渍不足等问题, 本研究提出了一种两步溶液浸渍策略在复合材料层间引入 CNTs。第一步浸渍确保树脂充分渗透到纤维束中, 而第二步浸渍则实现填料在层间富树脂区域的分散。这确保了填料在复合材料富树脂夹层区域中的分布, 而不会影响树脂含量, 为制备具有高层间性能的复合材料提供了一种简单有效的方法。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

本研究所使用的连续单向碳纤维为 Toray T700 CF (12K), 购自日本东丽。树脂基体为 PPESK 树脂, 其核心结构为 4-(4-羟基苯基)-2,3-萘-1-酮(DHPZ)。图 1 展示了 PPESK 聚合物树脂的

分子构型, 该树脂购自大连保利新材料有限公司。树脂溶液的溶剂为 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 购自天津津东化学有限公司。CNTs 购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司, 外径约为 8~15 nm, 长度约为 10~30 μm。

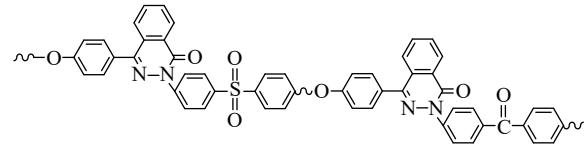


Fig. 1 Chemical structure of PPESK.

### 1.2 CF/PPESK 复合材料制备

由于 PPESK 具有优异的溶解性, 本研究采用 2 步溶液浸渍法制备预浸带, 具体制备过程如图 2 所示。为了提高树脂在纤维束中的浸渍程度, 第一次浸渍使用低浓度树脂溶液(13 wt%), 而第二次浸渍则使用高浓度树脂溶液(18 wt%)。PPESK 在 150 °C 下溶解于 NMP 溶剂中以制备不同浓度的树脂溶液。在第二次浸渍的树脂溶液(高浓度溶液)中, CNTs 的添加量分别为树脂质量的 0.5%, 1.0% 和 1.5%。制备好的树脂溶液被放入浸渍槽中。碳纤维被牵引通过浸渍槽后, 再固定到加热辊上以干燥溶剂。采用阶梯升温程序: 分别在 120、150、180、240 和 280 °C 下各保温 10 min, 最后在 350 °C 下保温 5 min。干燥完成后, 将预浸带切割。随后, 按照要求, 在 330 °C 和 5 MPa 的压力下将预浸带压实 20 min。未添加任何填料的复合材料被命名为纯 CF/PPESK, 而添加了 CNTs 的复合材料分别被命名为 0.5CNTs/CF/PPESK, 1.0CNTs/CF/PPESK 和 1.5CNTs/CF/PPESK。

### 1.3 表征

使用扫描电子显微镜(SEM, SU8220, 日本日立)对复合材料在力学性能测试后的断裂形态进行了观察。在 SEM 测试前, 每个样品都涂覆了导电金层。

用 Instron 5569 万能试验机(美国)对 CF/PPESK 复合材料的力学性能进行了表征。层间剪切强度(interlaminar shear strength, ILSS)测试按照 ISO 14130 标准进行, 采用三点短梁弯曲法, 试样尺寸为 20 mm × 10 mm × 2 mm, 加载速率为 1 mm/min, 同时保持跨厚比为 5:1。每种条件下测试了 3~5 个有效样本。计算公式如下:

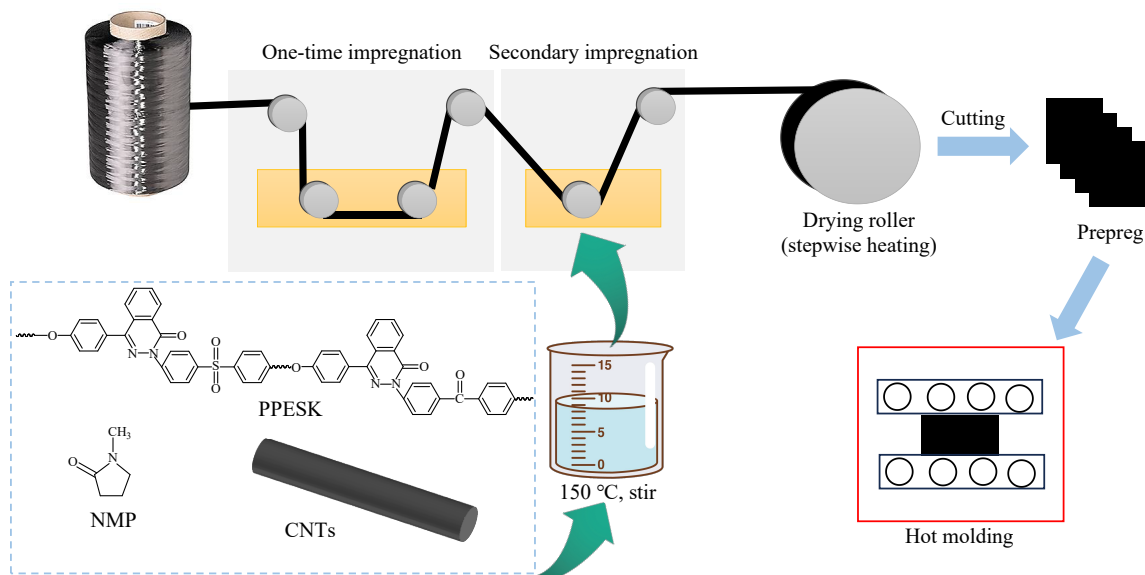


Fig. 2 Schematic diagram of CF/PPEsk composite material preparation.

$$ILSS = \frac{3P_b}{4bh} \quad (1)$$

式中,  $ILSS$  (MPa)、 $P_b$  (N)、 $b$  (mm)和 $h$  (mm)分别表示试件的层间断裂强度、最大破坏载荷、宽度和深度.

弯曲性能根据 ASTM D790-10 标准进行评估, 使用尺寸为  $80 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的样本进行三点弯曲测试, 跨度为样本厚度的 32 倍. 每种条件下测试了 3~5 个有效样本.

复合材料的层间性能通过 I 型(双悬臂梁, DCB)和 II 型(端部缺口弯曲, ENF)层间断裂韧性测试进行表征. 其中, I 型测试(DCB, 装置如图 3(a)所示)所用试样尺寸为  $140 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ; II 型测试(ENF, 装置如图 3(b)所示)所用试样尺寸为  $160 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , 测试跨距设定为  $100 \text{ mm}$ . 为预制标准化的初始分层界面,

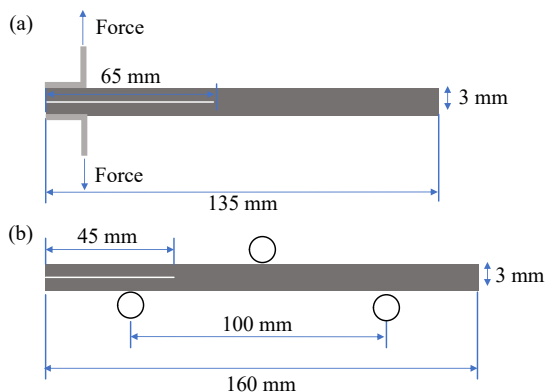


Fig. 3 Schematic diagram of (a) DCB test and (b) ENF test specimens.

2 种试样的内部位置均预置了一片经脱模剂喷涂并在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下完成 3 次干燥循环的  $10 \text{ }\mu\text{m}$  厚铝箔; DCB 试样预制初始分层长度为  $65 \text{ mm}$ , ENF 试样预制初始分层长度为  $45 \text{ mm}$ <sup>[21,22]</sup>.

用于计算 DCB 测试 I 型层间断裂韧性  $G_I$  ( $\text{kJ/m}^2$ ) 的公式如下:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (2)$$

式中,  $P$  为测试期间的载荷(N);  $\delta$  为与载荷对应的位移(mm);  $b$  为样品宽度(mm);  $a$  为分层长度(mm),  $|\Delta|$  为分层长度的校正参数. 定义  $G_{I,ini}$  为载荷达到最大值时对应的  $G_I$ ,  $G_{I,prop}$  为之后记录点的平均值.

用于计算 ENF 测试 II 型层间断裂韧性  $G_{II}$  ( $\text{kJ/m}^2$ ) 的公式如下:

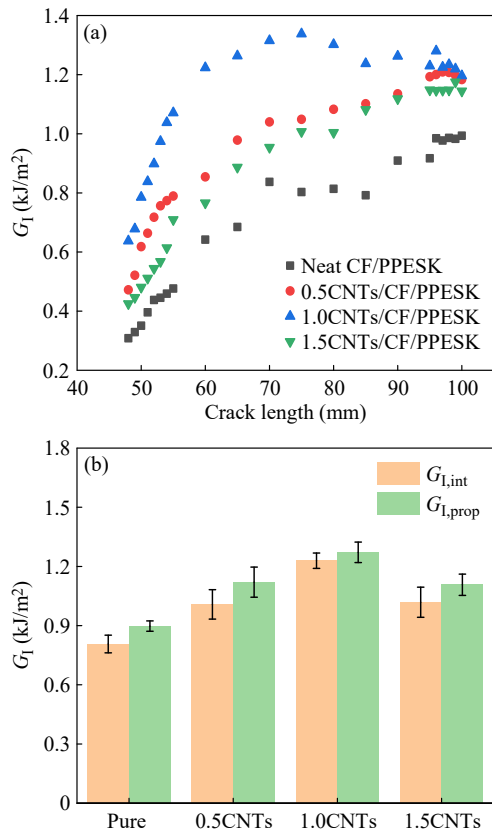
$$G_{II} = \frac{9P\delta a^2}{2B(2L^3 + 3a^3)} \quad (3)$$

式中,  $P$  为裂纹扩展临界载荷(N);  $\delta$  为挠度(mm);  $a$  为有效裂纹长度(mm);  $B$  为试样宽度(mm);  $L$  为跨距的一半(mm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 I 型层间断裂韧性

图 4(a) 为利用二次溶液浸渍在层间引入 CNTs 复合材料的在 I 型断裂韧性实验中获得 R 曲线. 可以反映层间断裂韧性在断裂过程中随裂纹扩展的变化趋势<sup>[23,24]</sup>. 可以发现随裂纹的扩展, 样

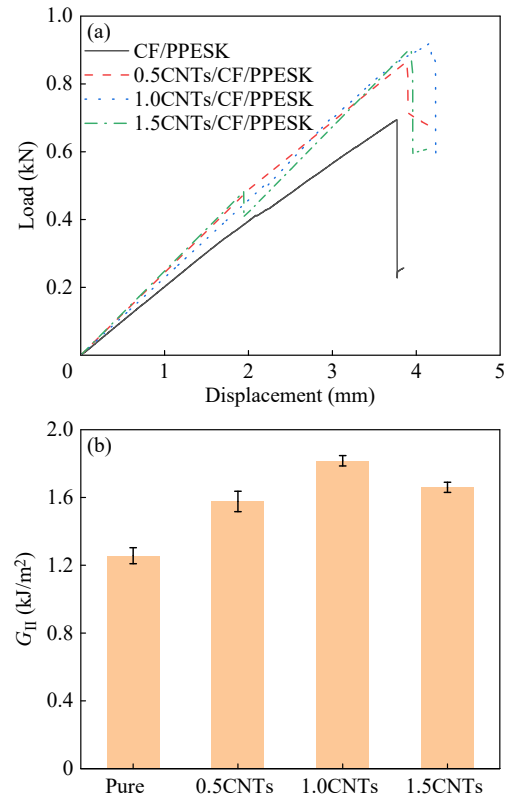


**Fig. 4** (a) R-curve analysis of the composite material; (b) Mode I interlaminar fracture properties of CF/PPEsk composites toughened with different contents of CNTs.

品的  $G_I$  随之增加, 然后趋于平缓. 纯 CF/PPEsk 复合材料的断裂韧性较差, R 曲线位于所有试样的最下方. 而加入 CNTs 后, 在裂纹扩展的初期与后期, 断裂韧性均有明显提升. 图 4(b) 为不同含量的 CNTs 增韧 CF/PPEsk 复合材料的 I 型层间断裂性能. CNTs 的加入对 CF/PPEsk 复合材料的  $G_I$  具有明显的改善效果. 与纯 CF/PPEsk 相比, 复合材料的  $G_I$  随 CNTs 含量的增加先增大后减小. 0.5CNTs/CF/PPEsk 复合材料的  $G_{I,int}$  和  $G_{I,prop}$  相比于纯样品分别提高至 1.00 和 1.12 kJ/m<sup>2</sup>. 当 CNTs 的含量为 1.0 wt% 时, 复合材料的  $G_{I,int}$  和  $G_{I,prop}$  均达到最大值, 分别为 1.23 和 1.27 kJ/m<sup>2</sup>, 相比纯 CF/PPEsk 分别提高了 51.85% 和 42.70%. 而继续增加 CNTs 含量, 复合材料的  $G_{I,int}$  和  $G_{I,prop}$  有明显的下降, 分别为 1.02 和 1.10 kJ/m<sup>2</sup>.

## 2.2 II型层间断裂韧性

使用 ENF 测试测定了纯 CF/PPEsk、不同 CNTs 含量的 II 型层间断裂韧性, 结果如图 5 所示. 纯 CF/PPEsk 复合材料的临界载荷为 0.69 kN. 添加 0.5wt% CNTs 后, CF/PPEsk 层压板的临界载



**Fig. 5** (a) Typical load-displacement curves and (b)  $G_{II}$  in ENF test.

荷增加至 0.86 kN, 显著改善. 复合材料的层间韧性也显著提高, 从 1.25 kJ/m<sup>2</sup> 增加到 1.57 kJ/m<sup>2</sup>, 提升了 25.60%. 此外, 随着 CNTs 的加入, 位移值从 3.75 mm 增加到 3.87 mm. 当 CNTs 的含量为 1.0 wt% 时, 复合材料的  $G_{II}$  达到最大值, 为 1.82 kJ/m<sup>2</sup>, 相较于纯 CF/PPEsk 提高了 44.80%. 其临界载荷提高至 0.92 kN, 位移进一步提升至 4.17 mm. 但进一步增加 CNTs 的含量, 反而使得复合材料的  $G_{II}$  降低至 1.66 kJ/m<sup>2</sup>. 对比 I 型与 II 型断裂韧性的结果可以发现, 引入的 CNTs 对二者均有显著的增韧效果, 且最佳含量均为 1.0 wt%. 然而,  $G_{II}$  的增强幅度略低于  $G_{I,int}$ . 这可能是由于在 I 型起始阶段, 裂纹萌生于富树脂区, CNTs 通过直接的桥联、拔出以及诱发微裂纹等方式, 高效地阻碍了新裂纹的产生, 因此增韧效果最为显著<sup>[25]</sup>. 与此同时, 我们与其他采用碳纳米管增强碳纤维/高性能热塑性复合材料层间断裂韧性的研究进行了对比. 文献[26]中通过在层间引入碳纳米管巴基纸, 其  $G_I$  的提升幅度约为 20%. 相比之下, 本研究通过两步溶液浸渍法引入 1.0 wt% CNTs, 实现了  $G_I$  提升超过 50% 的效果, 证明了二次溶液浸渍法在提升层间韧性方面的显著

优势.

### 2.3 复合材料面内性能

进一步测试了复合材料的层间剪切强度(ILSS)和弯曲性能,以评估其面内性能,结果如图6所示.可以观察到,在二次浸渍溶液中掺杂CNTs可以增强层合板的ILSS和弯曲强度.CNTs

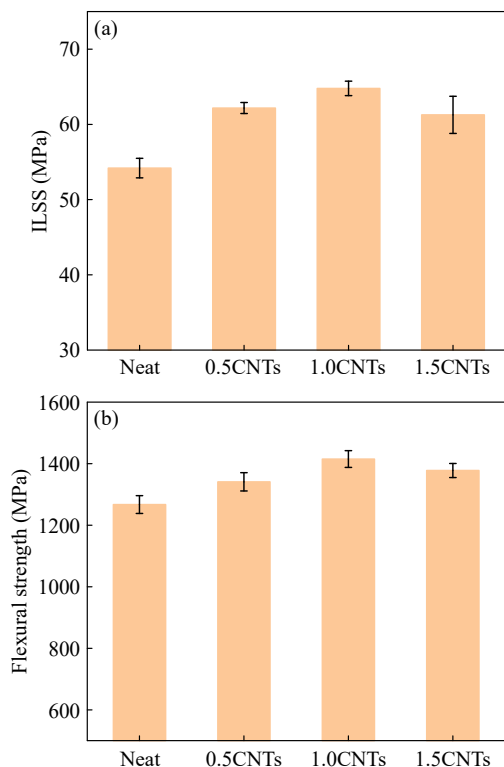


Fig. 6 (a) Flexural strength; (b) Interlaminar shear strength.

的含量为0.5 wt%就可以将ILSS提高至62.18 MPa,弯曲强度提高至1340 MPa.在测试的3种CNTs含量复合材料中,CNTs质量分数为1.0 wt%的样品表现出最优的面内性能,其ILSS增加至64.78 MPa,相较于纯CF/PPESK提高了19.54%,弯曲强度为1415 MPa,相较于纯CF/PPESK提高了11.68%.而进一步提高CNTs的含量会导致CNTs聚集导致ILSS和弯曲强度有所下降(61.26和1377 MPa),但仍高于纯CF/PPESK.CNTs的引入并未损害复合材料的平面内性能.相反,当复合材料受到外部载荷时,CNTs作为微观增强体分担应力,有效提升了其面内性能<sup>[27,28]</sup>.

### 3.4 增韧机制

基于对I型与II型断面的SEM观测(图7),可以清晰地揭示CNTs的增韧机制.如图7(a)所示,未改性复合材料的断面呈现大面积的纤维裸露和明显的纤维-树脂间隙.而引入CNTs后,图7(b)显示纤维表面覆盖着大量树脂残留,界面结合明显改善.在II型断裂模式下,这一现象更为突出:图7(e)和7(f)显示CNTs引入后,复合材料的II型断面存在大量树脂残留,与纯CF/PPESK(图7(c)和(d))断面中清晰的界面缝隙形成鲜明对比.这可能是由于CNTs的物理锚定作用增强了纤维与树脂的界面粘结强度,迫使裂纹消耗更多能量以穿过树脂,而非简单地沿界面扩展<sup>[29,30]</sup>.同时,图7(f)中观察到的微裂纹也表明裂纹扩展路径变

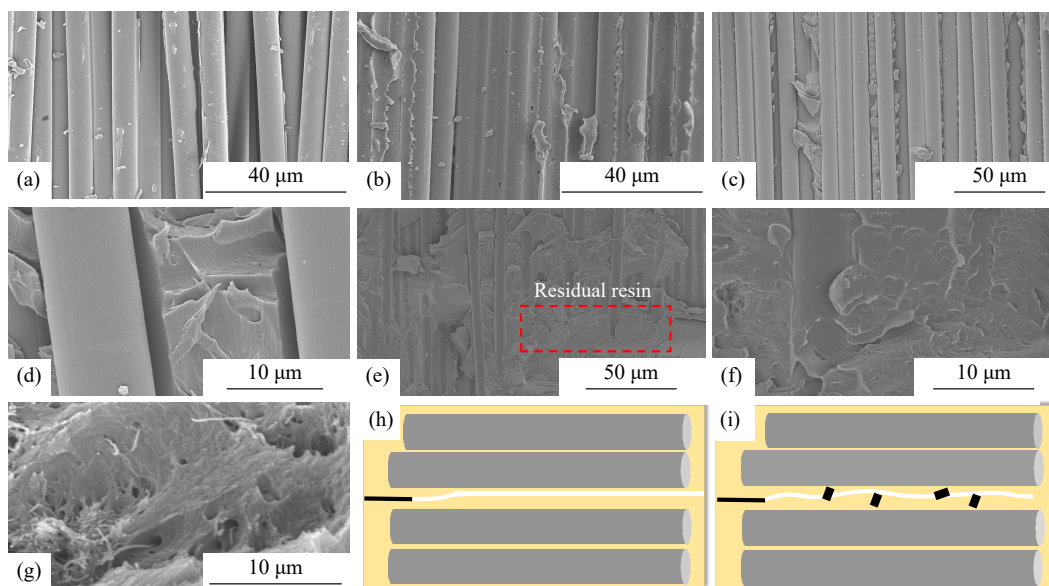


Fig. 7 SEM images of (a) the DCB cross-section of CF/PPESK, (b) the DCB cross-section of CNTs/CF/PPESK, (c, d) the ENF cross-section of CF/PPESK, (e, f) the ENF cross-section of 1.0CNTs/CF/PPESK, (g) CNTs pull-out in 1.0CNTs/CF/PPESK; Schematic diagram of crack propagation mechanism in (h) CF/PPESK and (i) 1.0CNTs/CF/PPESK.

得更加复杂. 在图7(g)中可观察到CNTs从基体中拔出后留下的孔洞, 它们通过桥联应力和拔出过程消耗了大量的断裂能量, 使得复合材料的层间性能得到显著提升<sup>[31,32]</sup>.

### 3 结论

采用两步溶液浸渍法将CNTs分散于复合材料层间富树脂区域, 在不影响面内性能的前提下, 实现了层间断裂韧性的显著提升. 1.0CNTs/CF/PPEK的I型起始断裂韧性为1.23 kJ/m<sup>2</sup>, 扩

展断裂韧性为1.27 kJ/m<sup>2</sup>, 相比纯CF/PPEK分别提高了51.85%和42.70%; II型层间断裂韧性增至1.82 kJ/m<sup>2</sup>, 提高44.80%, 弯曲强度提高至1414 MPa. 本方法的核心创新在于通过工艺设计实现了CNTs在层间区域的分布, 有效诱导裂纹偏转与桥联, 从而在微观尺度上增强裂纹扩展阻力. 与现有研究相比, 该方法不仅工艺简便、易于实施, 更在结构性能协同设计方面展现出独特优势, 为高性能层间增韧复合材料提供了一条新路径, 具备良好的推广应用前景.

### REFERENCES

- 1 Liu, Y. D.; Kumar, S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers. *Polym. Rev.*, **2012**, 52(3), 234–258.
- 2 Dagdag, O.; Kim, H. Advances in flame retardant technologies for epoxy resins: chemical grafting onto carbon fiber techniques, reactive agents, and applications in composite materials. *Molecules*, **2024**, 29(24), 5996.
- 3 赵涵怡, 柯红军, 汪东, 张洋, 李琪. 碳纤维增强树脂基复合材料的层间颗粒增韧技术研究进展. *材料导报*, **2024**, 38(S1), 583–590.
- 4 张代军, 陈俊, 包建文, 钟翔屿, 陈祥宝. 树脂基体中热塑性树脂含量对碳纤维环氧树脂复合材料II型层间断裂韧性的影响. *材料工程*, **2021**, 49(6), 178–184.
- 5 刘新, 陈铎, 何辉永, 孙涛, 武湛君. 热塑性颗粒-无机粒子协同增韧碳纤维增强环氧树脂复合材料. *复合材料学报*, **2020**, 37(8), 1904–1910.
- 6 Bahrami, M.; Del Real, J. C.; Mehdikhani, M.; Butenegro, J. A.; Abenojar, J.; Martínez, M. Á. Hybridization effect on interlaminar bond strength, flexural properties, and hardness of carbon-flax fiber thermoplastic bio-composites. *Polymers*, **2023**, 15(24), 4619.
- 7 余超, 付亚非, 吴晓青, 娄小杰. 层间纤维增韧碳纤维树脂基复合材料研究进展. *纤维复合材料*, **2021**, 38(4), 82–89.
- 8 张丽丽, 李新莲, 王鹏, 魏兴海, 经德齐, 张兴华, 张寿春. 碳纳米管/共聚酰亚胺复合膜增强碳纤维/环氧树脂复合材料的层间断裂韧性和导热性. *新型炭材料(中英文)*, **2023**, 38(3), 566–575.
- 9 陈官, 马传国, 付泽浩, 王静, 王亚珍. 磁场作用下氧化石墨烯包覆羟基氧化铁增强碳纤维/环氧树脂复合材料的层间断裂韧性. *航空材料学报*, **2022**, 42(3), 89–96.
- 10 Chen, Y.; Prasad, V.; Yasar, M.; Murphy, N.; Ivankovic, A. Enhancing interfacial performance and fracture toughness of carbon fibre reinforced thermoplastic composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 187, 108434.
- 11 Wu, F.; Zhang, H.; Wu, C. Y.; Sun, D. W.; Yuan, J. Y.; Zhao, G. Z.; Chen, Q. H.; Liu, Y. Q. Study of synergistic and competitive mechanisms on toughening CFRP composites with intrinsic and extrinsic multiscale interleaves. *Polymer*, **2024**, 309, 127429.
- 12 Lyu, H. X.; Jiang, N. Y.; Li, Y. Z.; Lee, H.; Zhang, D. X. Enhanced interfacial and mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites by hydroxylated PEEK and carbon nanotubes. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 145, 106364.
- 13 Wu, D. L.; Yao, Z. Q.; Sun, X. Y.; Liu, X. D.; Liu, L.; Zhang, R. L.; Wang, C. G. Mussel-tailored carbon fiber/carbon nanotubes interface for elevated interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132449.
- 14 Qian, Y.; Zhong, J.; Ou, J. P. Superdurable fiber-reinforced composite enabled by synergistic bridging effects of MXene and carbon nanotubes. *Carbon*, **2022**, 190, 104–114.
- 15 Too, D. K.; Kumar, S.; Kim, Y. H. Fracture toughness and failure behavior of CF/epoxy composites interleaved with melt-infused PET, PEI, and PEEK film. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(13), 12307–12324.
- 16 Alsharif, M. T. M.; Peng, Y. S.; Yang, Z. H.; Zhao, Q. Z.; Qin, C.; Cai, Z. X.; Jiang, M. Q.; Hassan, E. A. M.; Ma, Y.; Zhang, H. Interlaminar toughening of carbon fiber/epoxy composites via interleaving co-polyamide (Co-PA) veils. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(16), 14549–14565.

- 17 Weng, Y. T.; Liu, K.; Ou, Y. F.; Li, J.; Mao, D. S. Towards developing advanced CFRP with simultaneously enhanced fracture toughness and in-plane properties *via* interleaving CNT/PEI hybrid veils. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(13), 12338–12348.
- 18 Wang, X. K.; Jiang, W.; He, Q.; Chen, C.; Zhang, M. H.; Huang, Z. G.; Zhou, H. M. Enhanced interlaminar fracture toughness of CF/PEEK laminates by interleaving CNT-decorated PEEK films. *Polym. Test.*, **2023**, 126, 108159.
- 19 Jin, Z. A.; Han, Z. Y.; Chang, C.; Sun, S. Z.; Fu, H. Y. Review of methods for enhancing interlaminar mechanical properties of fiber-reinforced thermoplastic composites: interfacial modification, nano-filling and forming technology. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 228, 109660.
- 20 蒋鹏, 王仲奇, 常正平, 杨宗琪, 周旭, 冯征昊. CFRP层间碳纳米管定向喷涂工艺及断裂韧性研究. *复合材料学报*, **2021**, 38(2), 496–505.
- 21 刘坤, 欧云福, 张耘箫, 翁宜婷, 茅东升. 聚醚酰亚胺的微观形貌调控及其层间增韧碳纤维/环氧树脂机理. *中国表面工程*, **2024**, 37(6), 462–472.
- 22 Nagi, C. S.; Ogün, S. L.; Mohagheghian, I.; Crean, C.; Foreman, A. D. Spray deposition of graphene nano-platelets for modifying interleaves in carbon fibre reinforced polymer laminates. *Mater. Des.*, **2020**, 193, 108831.
- 23 de Paula Santos, L. F.; Monticeli, F. M.; Ribeiro, B.; Costa, M. L.; Alderliesten, R.; Botelho, E. C. Effect of carbon nanotube buckypapers on interlaminar fracture toughness of thermoplastic composites subjected to fatigue tests. *Int. J. Fatigue*, **2025**, 195, 108868.
- 24 Liu, X. Q.; Wang, G. D.; Xu, C. Y.; Wang, M.; Bai, L.; Chen, J. Y. Effect of symmetric interleaved/microarray structure films on flexural properties and fracture toughness of carbon fiber reinforced polymer. *Compos. Struct.*, **2025**, 355, 118849.
- 25 Yu, M. M.; Wu, L. H.; Xie, W.; Zhang, O. S.; Liu, X. Q.; Ren, M. S.; Sun, J. L. Improving interlaminar fracture toughness and compression after impact strength of carbon fiber reinforced epoxy composites by interleaving electrospinning polyethersulfone nanofiber. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(6), 5805–5814.
- 26 Jin, Z. A.; Sun, S. Z.; Liu, M. Y.; Joshi, S. C.; Han, Z. Y.; Zheng, Z.; Qiang, G. Y. Forming method, crystallinity, and mechanical performance of buckypaper/carbon fiber/polyether ether ketone multi-scale thermoplastic composites. *High Perform. Polym.*, **2024**, 36(2), 119–129.
- 27 Wang, G. D.; Liu, X. Q.; Wang, M.; Yu, M. C.; Zhang, H. X.; He, L. Enhancing interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites toughened by polyethersulfone resin and hybrid carbon nanotubes/graphene oxide. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(5), 4519–4533.
- 28 Li, N.; Wang, G. D.; Melly, S. K.; Peng, T.; Li, Y. C.; Qi, D. Z.; Ji, S. D. Interlaminar properties of GFRP laminates toughened by CNTs buckypaper interlayer. *Compos. Struct.*, **2019**, 208, 13–22.
- 29 Sehrawat, M.; Rani, M.; Jain, K.; Rani, S.; Bharadwaj, S.; Singh, B. P.; Ladani, R.; Falzon, B. G. Enhancing interlaminar fracture toughness in CFRP composites using ethanolamine-coated CNT sheets. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 195, 108958.
- 30 Bhudolia, S. K.; Gohel, G.; Vasudevan, D.; Leong, K. F.; Gerard, P. On the Mode II fracture toughness, failure, and toughening mechanisms of wholly thermoplastic composites with ultra-lightweight thermoplastic fabrics and innovative Elium® resin. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, 161, 107115.
- 31 Zhang, L. L.; Peng, G. Q.; Jing, D. Q.; Wang, Y. F.; Zhang, S. C. Nano-/micron-scale synergistic toughening of carbon fiber/epoxy composites *via* interleaving co-polyimide film. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 192, 108738.
- 32 Liu, Y.; Wang, G. D.; Shen, Y. C.; Blackie, E.; He, L. Mode-II fracture toughness of carbon fiber reinforced polymer composites interleaved with polyethersulfone (PES)/carbon nanotubes (CNTs). *Compos. Struct.*, **2023**, 320, 117214.

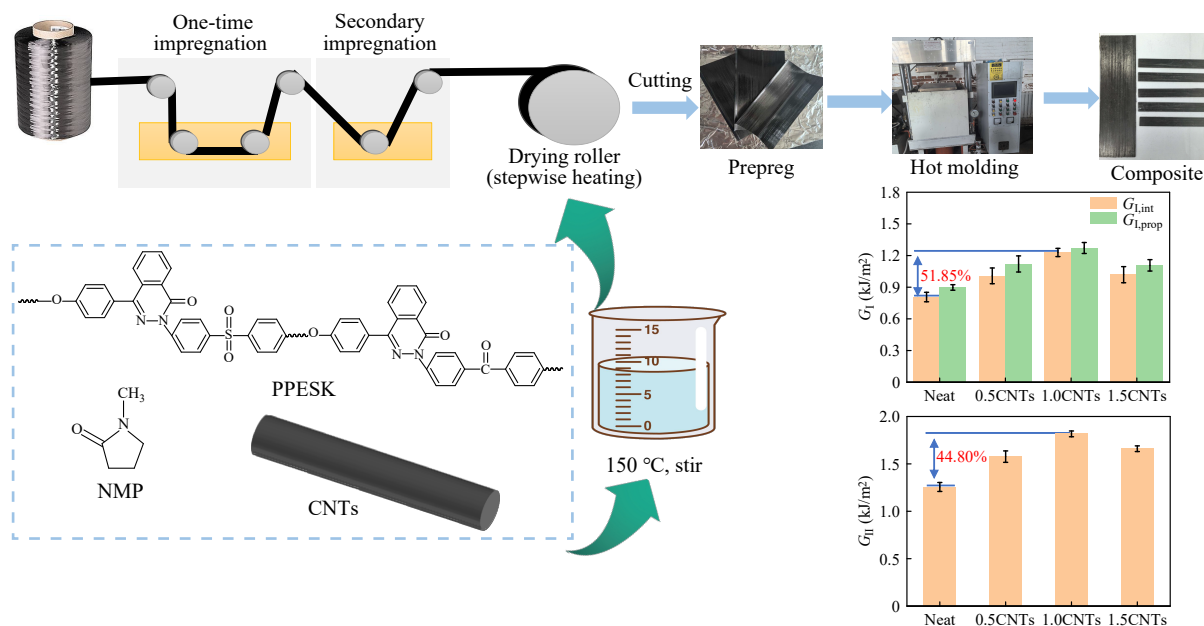
Research Article

# Study on the Introduction of Carbon Nanotubes into Carbon Fiber Reinforced Heterocyclic Phthalazinone Biphenyl Poly(aryl ether sulfone ketone) Composite Interlaminar Regions via Two-step Solution Impregnation and Their Interlaminar Toughening Effect

Shan Cheng<sup>2,3</sup>, Zheng-hui Liu<sup>1,2</sup>, Ning Wang<sup>2,3</sup>, Qing-feng Sun<sup>2,3</sup>, Nan Li<sup>1,2\*</sup>, Xi-gao Jian<sup>1,2,3\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, Frontier Science Center for Smart Materials, School of Chemical Engineering, <sup>2</sup>Technology Innovation Center of High-Performance Resin Materials, <sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract** This study employed a two-step solution impregnation method to introduce carbon nanotubes (CNTs) between composite layers, addressing the weak interlaminar performance of thermoplastic composites caused by resin-rich interlaminar regions lacking reinforcing phases. The first impregnation step ensured thorough resin penetration into fiber bundles, while the second achieved CNTs dispersion in interlaminar zones. A systematic investigation was conducted on how CNTs content affects the composite's interlaminar fracture toughness and in-plane mechanical properties. The experimental results indicated that when the CNTs content reached 1.0 wt%, the composite material achieved optimal interlaminar fracture toughness. The Mode I initiation and propagation fracture toughness values reached 1.23 and 1.27 kJ/m<sup>2</sup>, respectively, representing significant improvements of 51.85% and 42.70% compared to the untreated composite. The Mode II interlaminar fracture toughness measured 1.82 kJ/m<sup>2</sup>, with an increase of 44.80%. Meanwhile, this method did not compromise the in-plane properties of the material, and the flexural strength was enhanced to 1414 MPa. SEM fractographic analysis revealed that the modified composite exhibited rougher fracture surfaces with microcrack characteristics, indicating more complex crack propagation paths. This method achieved the distribution of CNTs in resin-rich interlayer regions, providing a simple and effective technical pathway for preparing high-interlaminar performance composite materials.



**Keywords** Carbon nanotubes; Thermoplastic composites; Interlaminar fracture toughness; Mechanical properties

\* Corresponding authors: Nan Li, E-mail: polymerlinan@dlut.edu.cn

Xi-gao Jian, E-mail: jian4616@dlut.edu.cn