

碳纳米管增强环氧树脂基复合材料的 制备及其力学性能

张 昊 蔡佩芝 赵东林* 沈曾氏

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 通过对多壁碳纳米管进行表面处理,用超声分散和模具浇注成型法制备了碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料。研究了碳纳米管含量和表面处理对碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能和断面形貌的影响,分析了碳纳米管对环氧树脂的增强机理。结果表明,随着碳纳米管含量的增加,碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸强度和弯曲强度及模量先增加后减小;当碳纳米管的质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别达到最大值 69.8 MPa、136.9 MPa 和 3.72 GPa,比纯环氧树脂提高了 33.9%、29.3% 和 4.8%;当碳纳米管的质量分数为 1.5% 时,拉伸模量达到最大值 2050.5 MPa,比纯环氧树脂提高了 7.3%。

关键词: 碳纳米管; 环氧树脂; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332

引 言

碳纳米管自 1991 年被 Iijima^[1] 发现以来,以其独特的力学性能、电学性能和磁学性能等在复合材料领域得到广泛的关注。Treacy 等^[2] 通过测试得到多壁碳纳米管的弹性模量可到 1 TPa,与金刚石的弹性模量处于同一个数量级上。其强度大约是钢的 100 多倍,而密度却只有钢的六分之一;Wong 等^[3] 研究了多壁碳纳米管的轴向力学性能,得到弹性模量大小为 200 ~ 4000 GPa,弯曲强度为 14 GPa,压缩强度为 100 GPa。碳纳米管还具有极高的抗形变能力,在拉伸为 18% 时才会断裂;Iijima 等^[4] 研究了碳纳米管的弯曲强度,通过实际测试和理论分析的对比得到碳纳米管具有很好的韧性,最大的弯曲角度超过 100°。所以碳纳米管被认为是一种理想的复合材料的增强体,有望被用来增强聚合物基体从而提高其性能^[5-7]。

环氧树脂是一种理想的复合材料的基体,其应用领域极其广泛。但是固化后的环氧树脂通常比较

脆,耐疲劳性、耐热性、抗冲击性都比较差,相应地限制了其广泛的应用。利用性能优良的碳纳米管来作为增强相对环氧树脂进行改性研究具有很高的现实意义^[7-10]。

由于碳纳米管表面不活泼,在制备的碳纳米管/聚合物复合材料中与聚合物之间的界面作用力较弱,难以充分发挥碳纳米管优异的性能,因此,需要对其表面进行修饰。碳纳米管的表面修饰方法主要分为物理法和化学法两种,物理法不改变碳纳米管的结构,主要采用表面活性剂或者聚合物来修饰碳纳米管。化学法采用强氧化剂来修饰碳纳米管,在其表面接枝上某些官能团,改变碳纳米管在溶剂或者聚合物基体中的分散性,同时碳纳米管表面的官能团还可以与聚合物基体之间有化学反应,生成强的界面作用力,充分发挥碳纳米管的优异性能,采用强酸处理可对碳纳米管进行切割,利用碳纳米管表面的缺陷将其剪切变短,同时在碳纳米管上接枝一些官能团,从而能够与其他聚合物发生化学反应^[11-15]。

本文采用硝酸沸点回流法对碳纳米管进行表面处理,在其表面接枝官能团,制备碳纳米管增强环氧树脂基复合材料,在低碳纳米管添加量条件下,起到明显的增强效果,制备了力学性能优异的复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

多壁碳纳米管(MWNTs),直径为 40 ~ 60 nm,深

收稿日期: 2010-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(50672004);国家“863”计划(2008AA03Z513)

第一作者: 男,1973 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dlzhao@mail.buct.edu.cn

圳纳米港有限公司;环氧树脂 E-51(EP), 蓝星新材料无锡树脂厂;固化剂甲基四氢苯酐(MTHPA)、促进剂 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30), 北京化学试剂公司。

1.2 MWNTs/环氧树脂复合材料的制备

首先对多壁碳纳米管进行表面处理,用硝酸沸点回流法对碳纳米管进行处理,在 250 mL 的烧瓶中加入适量碳纳米管,然后加入 100 mL 浓硝酸,在沸腾状态下冷凝回流 5 h,冷却后取出,过滤,并用去离子水冲洗至中性,60 °C 烘干 24 h。

将环氧树脂、固化剂和促进剂按照质量比为 100:70:1 的配比分别准确称量 60、42 和 0.6 g 混合后,放入数显恒温水浴仪中在 60 °C 条件下恒温加热 5 min,在加热过程中用玻璃棒不断搅拌溶液来增加溶液的流动性和均匀性。

按以上混合溶液质量的 0.5%、1%、1.5% 和 2% 的比例,分别准确称量碳纳米管 0.513、1.026、1.539 和 2.052 g。将碳纳米管加入环氧树脂中,用玻璃棒搅拌后再用功率为 600 W 超声波分散仪进行超声处理 4 h。超声分散结束后,将其放入真空烘箱中在 60 °C、-0.1 MPa 下排除气泡 0.5 h。排除气泡后,将其取出浇注到已涂好脱模剂并已预热的模具中,拉伸和弯曲试样模具的尺寸分别与 GB2568—81 和 GB2570—81 标准一致,放入烘箱进行加热固化,固化的条件为 90 °C 保温 1 h,130 °C 恒温 2 h,160 °C 恒温 2 h,然后在烘箱中自然冷却。

1.3 测试分析

采用 Hitachi S-4700 型场发射扫描电镜(SEM)和 Hitachi H-800 型透射电镜(TEM)对复合材料和 MWNTs 进行观察。将材料的拉伸断面切下,表面喷金后进行形貌观察。

采用 Instron-1185 万能材料试验机测试复合材料力学性能。分别按照 GB2568—81 和 GB2570—81 测试复合材料的拉伸和弯曲力学性能,拉伸和加载速率均为 10 mm/min,每个数据为 6 个试样测试所得平均值。

2 结果和讨论

2.1 MWNTs 的微观结构

图 1 是未进行表面处理碳纳米管的 SEM 照片,可以看出,由于碳纳米管独特的结构,具有很大的表面能,使其相互缠绕在一起呈网状结构,而且碳纳米管端部含有催化剂粒子。图 2 是用浓硝酸沸点回流

法处理后碳纳米管的 TEM 照片,从图 2 可以看出碳纳米管的直径在 40 ~ 60 nm 的范围内,且催化剂粒子已基本去除,碳纳米管被开口和切短。

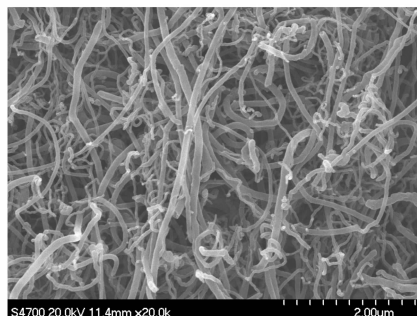


图 1 MWNTs 的电子扫描电镜照片

Fig. 1 SEM image of MWNTs



图 2 MWNTs 的电子透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of MWNTs

2.2 MWNTs 含量对 MWNTs/环氧树脂复合材料力学性能的影响

2.2.1 拉伸性能

图 3 为碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸载荷-位移曲线,可以看出,当碳纳米管的质量分数为 0 时,材料承受的载荷比较小,拉伸载荷-位移曲线下所包围的面积也比较小,其断裂为典型的脆性断

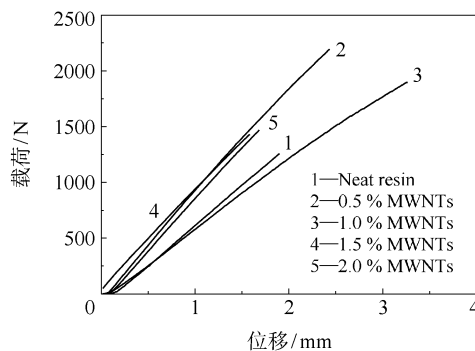


图 3 MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves for MWNTs/epoxy composites under tensile loading

裂。当碳纳米管的质量分数在 0.5% 和 1.0% 时,材料承受的载荷比纯树脂有较大的提高,其拉伸载荷-位移曲线下面所包围的面积较大,说明碳纳米管对复合材料的强度有较大的增强。当碳纳米管的质量分数为 1.5% 和 2.0% 时,材料呈现典型的脆性断裂,其原因可能是随着碳纳米管含量的增多,碳纳米管在树脂中发生团聚,形成的碳纳米管颗粒也变多,这些颗粒在复合材料受到外力作用时,起到了破坏材料的作用,降低了复合材料的拉伸性能。

图 4 为碳纳米管含量对复合材料拉伸性能的影响,从图 4(a)~(c)可以看出,当 MWNTs 的质量分

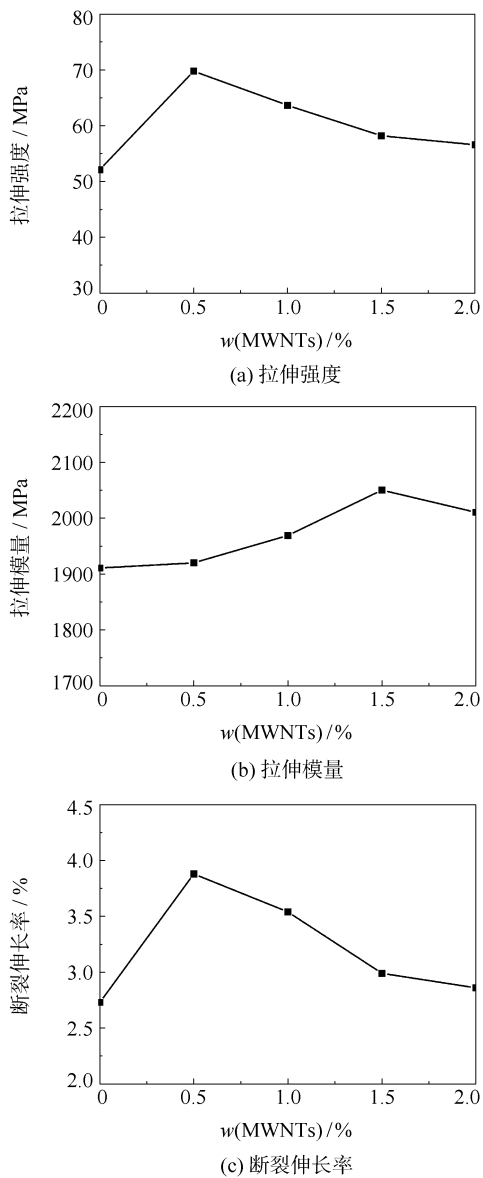


图 4 MWNTs 含量对复合材料拉伸性能的影响
Fig. 4 Effects of MWNTs content on the tensile properties of the composites

数达到 0.5% 时, MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸强度、断裂伸长率都达到了最大值,分别为 69.8 MPa 和 3.88%,比纯环氧树脂提高了 33.9% 和 42.1%,当碳纳米管的质量分数为 1.5% 时,拉伸模量达到最大值 2050.5 MPa,比纯环氧树脂提高了 7.3%。当随着 MWNTs 的含量继续增加时,复合材料拉伸性能都逐渐呈下降的趋势。可能的原因是在制备复合材料时,在树脂基体中加入少量的 MWNTs 时, MWNTs 在树脂中达到了比较好的分散效果,进而提高了复合材料的力学性能。随着 MWNTs 含量的逐渐增加,部分 MWNTs 在树脂中发生团聚,以颗粒的形式存在,起不到增强的作用,这些团聚的颗粒成为复合材料中的缺陷点,复合材料在受到外力作用时,增加了复合材料破坏的程度。

2.2.2 弯曲性能

图 5 是复合材料的弯曲载荷-位移曲线,可以看出,纯树脂的断裂曲线为典型的脆性断裂,随着碳纳米管含量的增加,尤其是在碳纳米管的质量分数在 0.5% 和 1.0% 时,复合材料所承受的载荷比纯树脂有较大的提高,曲线所包围的面积较大,说明碳纳米管对复合材料的弯曲力学性能起到了增强的作用。当碳纳米管的质量分数为 1.5% 和 2.0% 时,复合材料承受的载荷明显降低,与纯树脂相近,曲线下面所包围的面积也比较小。

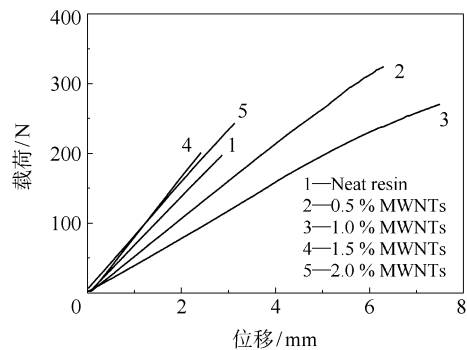


图 5 MWNTs/环氧树脂复合材料的弯曲载荷-位移曲线
Fig. 5 Load-displacement curves for MWNTs/epoxy composites under flexural loading

图 6 是 MWNTs 含量对复合材料弯曲性能的影响,可以看出,当 MWNTs 的质量分数达到 0.5% 时, MWNTs/环氧树脂复合材料的弯曲强度、弯曲模量和弯曲应变分别达到最大值 136.9 MPa、3.72 GPa 和 3.39%,比纯环氧树脂提高了 29.3%、4.8% 和 32.9%。当随着 MWNTs 的含量继续增加时, MWNTs/环氧树脂复合材料的各项性能整体上都呈

下降的趋势,可能的原因是在制备复合材料时,在树脂基体中加入少量的 MWNTs 时,MWNTs 在树脂中达到了比较好的分散效果,从而使碳纳米管与环氧树脂的接触比较均匀,使得碳纳米管与环氧树脂的界面相互作用较强,当复合材料受到压力时,外部载荷可以有效的转移到碳纳米管上,从而提高了复合材料的力学性能。随着 MWNTs 含量的逐渐增加,部分 MWNTs 在树脂基体中发生团聚,以颗粒的形式存在,这些团聚的颗粒成为复合材料中的缺陷点,复合材料在受到外力作用时,增加了复合材料破坏的程度,此时碳纳米管的增强作用和破坏作用同时

存在,所以对复合材料的弯曲性能的增强效果不是很明显,甚至还降低了复合材料的力学性能,如弯曲应变。

2.3 MWNTs/环氧树脂复合材料断面结构分析

MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸断面扫描电镜照片如图 7 所示。

从图 7(a)可以看出,纯树脂断口平滑,裂纹呈直线型且有序均匀,说明纯树脂在发生拉伸断裂时表现为典型的脆性断裂。从图 7(b)可以看出,加入碳纳米管后,断口呈粗糙的碎云状形貌,图中的白点为环氧树脂基体包裹的碳纳米管端部,可以看出 MWNTs 的分布比较均匀,没有出现团聚,可以认为其达到了纳米级的分散,同时说明了超声处理的效果比较好,断口呈现许多高低不平、大小不均的空洞状形貌,这是典型的韧性断裂的特征,这也说明 MWNTs 的添加改善了环氧树脂的韧性,因此可以认为当复合材料受到拉伸作用时,因为碳纳米管呈纳米级分散状态,比表面积很大,导致与环氧树脂的界面连接更充分、更牢固,相互作用较强,应力由树脂基体转移到碳纳米管上,碳纳米管承担负载而且同时消耗断裂能量,阻止微裂纹的进一步生长,造成断口不再平滑,使材料呈现韧性断裂,从而达到利用碳纳米管优异的力学性能来提高复合材料力学性能的目的。从图 7(c)~(d)可以看出,在复合材料的断裂过程中存在着 MWNTs 的拔出现象,当碳纳米管质量分数达到 2% 时,MWNTs 在树脂中的分散很不均匀,出现了明显的团聚现象,这导致了复合材料力学性能的下降。

3 结论

(1) 碳纳米管的含量增加,碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸强度、弯曲强度及模量先增加后减小。

(2) 当碳纳米管的质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别达到最大值 69.8 MPa、136.9 MPa 和 3.72 GPa,比纯环氧树脂提高了 33.9%、29.3% 和 4.8%;当碳纳米管的质量分数为 1.5% 时,拉伸模量达到最大值 2050.5 MPa,比纯环氧树脂提高了 7.3%。

(3) 在低碳纳米管添加量条件下,起到明显的增强效果。

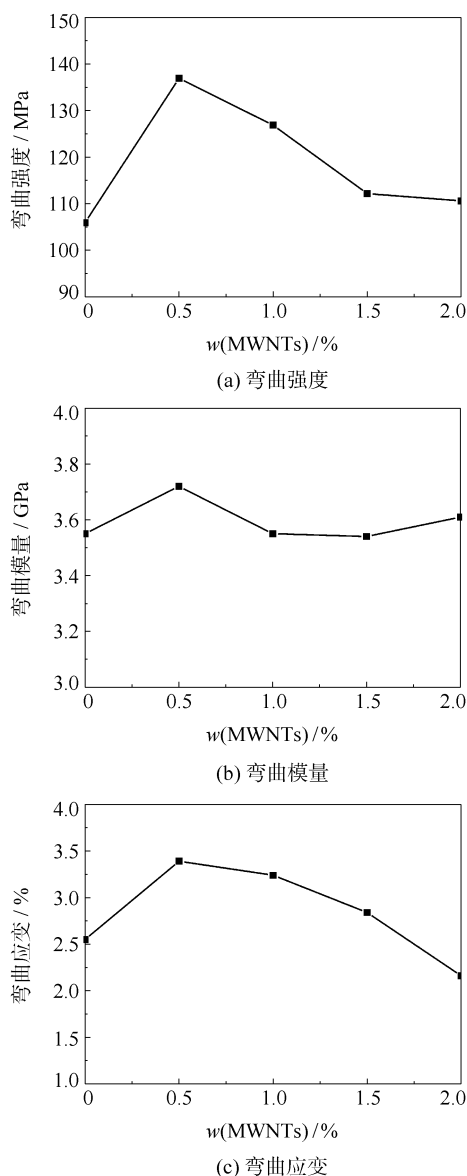


图 6 MWNTs 含量对复合材料弯曲性能的影响
Fig. 6 Influence of MWNTs content on the bending properties of the composites

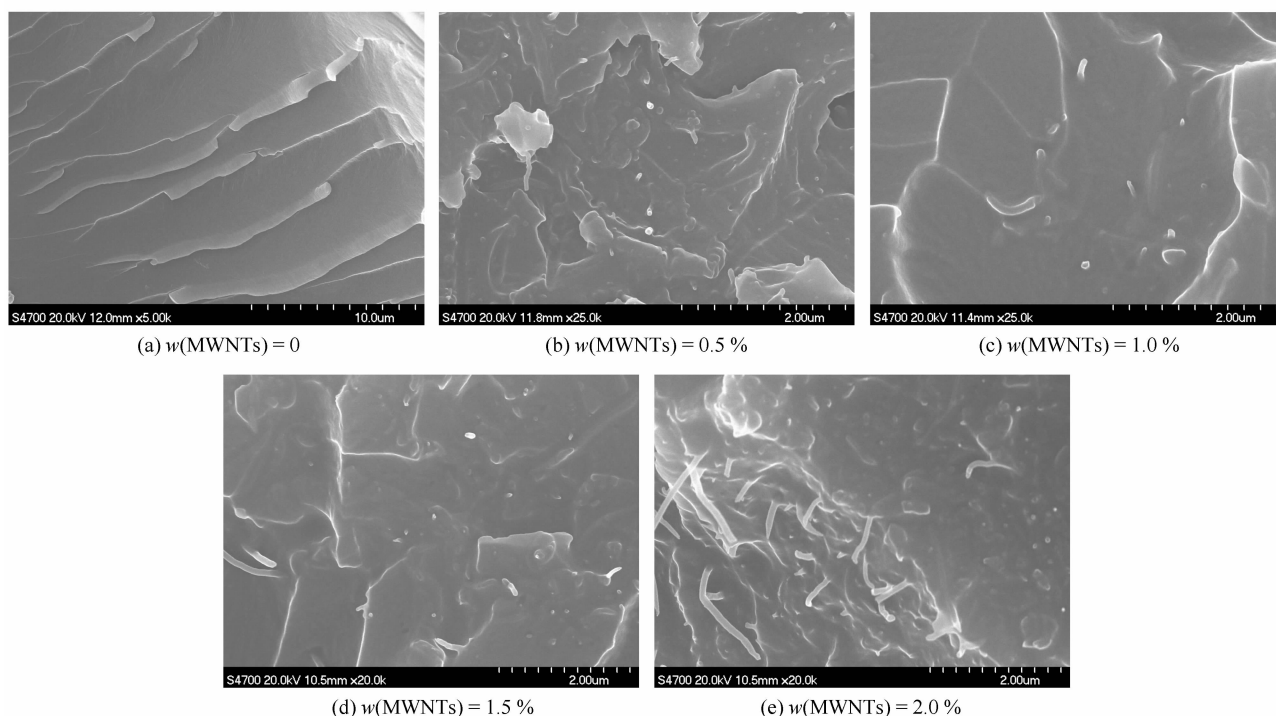


图 7 MWNTs/环氧树脂复合材料断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the fracture surfaces of MWNTs/epoxy composites with different weight lodgings of MWNTs

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [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(6584): 678-680.
- [3] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(5334): 1971-1975.
- [4] Iijima S, Brabec C, Maiti A, et al. Structural flexibility of carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(5): 2089-2092.
- [5] Yu N, Zhang Z H, He S Y. Fracture toughness and fatigue life of MWCNT/epoxy composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 494: 380-384.
- [6] Prolongo S G, Burón M, Gude M R. Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 2722-2730.
- [7] 高新春, 宋怀河, 郭鹏, 等. 碳纳米管添加量对环氧树脂基复合材料性能的影响 [J]. 炭素技术, 2007, 26(2): 13-17.
Gao X C, Song H H, Guo P, et al. Effect of MWCNTs content on the performance of CNTs/epoxy composites [J]. Carbon Techniques, 2007, 26(2): 13-17. (in Chinese)
- [8] Wei Z, Du Z J, Liu Y X. Functionalization of MWNTs using polyacryloyl chloride and the properties of CNT-epoxy matrix nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 3259-3264.
- [9] Guo P, Song H H, Chen X H. Interfacial properties and microstructure of multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 517: 17-23.
- [10] 刘明贤, 郭宝春, 贾德民. 环氧树脂/碳纳米管纳米复合材料的制备与性能研究进展 [J]. 塑料工业, 2007, 35(8): 1-6.
Liu M X, Guo B C, Jia D M. Progress in preparation and study of property of epoxy resin/carbon nano-meter tube nano-meter composite [J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8): 1-6. (in Chinese)
- [11] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes [J]. Nature, 1994, 372(6502): 159-162.
- [12] Lago R M, Tsang S C, Lu K L, et al. Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: The effect of surface acid groups [J]. Chemical Communica-

- tions, 1995, 13: 1355–1356.
- [13] Zhao B, Hu H, Niyogi S, et al. Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of American Chemical Society, 2001, 123(47): 11673–11677.
- [14] Viswanathan H, Chakrapani N, Yang H, et al. Single-step in situ synthesis of polymer-grafted single-wall nanotube composites [J]. Journal of American Chemical Society, 2003, 125(31): 9258–9259.
- [15] Liu Y, Yao Z, Adronov A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with well-defined polymers by radical coupling [J]. Macromolecules, 2005, 38(4): 1172–1179.

Fabrication and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced epoxy resin matrix composites

ZHANG Hao CAI PeiZhi ZHAO DongLin SHENG ZengMin

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWNTs)/epoxy nanocomposites were fabricated by using ultrasonication and the cast molding method. MWNTs were modified by nitric acid and well dispersed in an epoxy matrix. The effects of MWNTs addition and surface modification on the mechanical properties and fracture morphologies of composites were investigated. The reinforcement mechanisms of the MWNT/epoxy composites are discussed according to the fracture morphologies of composites. The results indicated that the tensile and flexural strength and modulus of the MWNT/epoxy composites increased firstly and then decreased with the increasing of MWNTs addition, and when the content of MWCNTs loading reached 0.5wt%, the tensile strength, flexural strength and modulus reached the highest value of 69.8 MPa, 136.9 MPa and 3.72 GPa, respectively, which were increased by 33.9%, 29.3% and 4.8%, respectively. When the content of MWCNTs loading reached 1.5%, the tensile modulus of the MWNT/epoxy composites reached the highest value of 2050.5 MPa, which was increased by 7.3%.

Key words: carbon nanotube; epoxy resin; composites; mechanical properties