

纳米碳管 环氧树脂复合材料力学性能研究

李 贞 段跃新 梁志勇

(北京航空航天大学,北京 100083)

文 摘 以纳米碳管增强环氧树脂以及纳米碳管增强玻璃纤维 环氧树脂复合材料为研究对象,研究了纳米碳管在环氧树脂中的分散效果以及碳管含量和分散剂的用量对环氧树脂弯曲性能和热性能的影响,并用扫描电子显微镜 (SEM)观察其微观结构。结果表明,纳米碳管的分散对环氧树脂的弯曲性能影响很大,而加入纳米碳管能够显著提高环氧树脂的耐热性。

关键词 复合材料,纳米碳管,环氧树脂,弯曲强度

Research on Mechanical Properties of Nanotube/Epoxy Composite

Li Zhen Duan Yuexin Liang Zhiyong

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract For the nanotube/epoxy composite, the effects of nanotube and dispersant on bending strength and heat-resistant property of nanotube-reinforced epoxy are investigated. The research results show that the effect of nanotube dispersion on the bending strength of the nanotube-reinforced composite of the composite is great and the heat-resistant of the composite is improved remarkably.

Key words Composites, Nanotube, Epoxy, Bending strength

1 前言

纳米碳管由于纳米中空管及螺旋度的共同作用,具有极高的强度和理想的弹性,弹性模量甚至可达 1 300 GPa,在内外层承受 16%应变情况下,纳米碳管没有断裂,证明其具有非凡的韧性和恢复能力^[1]。纳米碳管长径比在 1×10^4 以上,强度比钢高 100倍,但质量不及钢的 $1/6$ ^[2]。纳米碳管既具有碳纤维的固有性质,又具有金属材料的导电导热性,陶瓷材料的耐热耐蚀性,纺织纤维的柔软可编性以及高分子材料的易加工性,是一种一材多能和一材多用的功能材料和结构材料,可望应用于汽车、飞机及其他飞行器的制造领域。

纳米碳管具有非常大的长径比,是复合材料中理想的增强型纤维材料。纳米碳管的尺寸很小,可以很方便地流过现有的树脂制造设备,从而制造出任何复杂形状的零件。传统的连续纤维增强型纤维材料模量和强度比较好,且密度较低,但是制造成本较高,而且只能制造简单形状的零件,从而在应用上受到了较大的限制。

本文研究了纳米碳管在环氧树脂中的分散效果以及碳管含量和分散剂的用量对环氧树脂弯曲性能和热性能的影响,并用扫描电子显微镜 (SEM)观察其微观结构。

2 实验

2.1 原料

实验中用到的原材料见表 1。

表 1 原料一览表

Tab 1 Raw materials

原料名称	规格	供应商
多壁纳米碳管	90%	深圳市纳米港有限公司
环氧树脂 E51	工业级	无锡迪爱生环氧有限公司
分散剂 BYK	化学纯	BYK - CHEMIE GmbH
2 - 乙基 - 4 - 甲基咪唑	化学纯	天津化学试剂有限公司

2.2 仪器

(1)动态力学分析:美国科学流变仪器公司,测试温度范围 25 ~ 300,升温速率 5 /min。

(2)弯曲实验:MTS810 万能试验机,美国 MTS

收稿日期:2005 - 01 - 24;修回日期:2005 - 06 - 24

作者简介:李贞,1980年出生,硕士研究生,主要从事聚合物泡沫材料的研究工作

公司。

(3)扫描电镜:JSM - 6700F场致发射扫描电子显微镜,日本电子公司。

2.3 试样制备

2.3.1 纳米碳管/环氧树脂复合材料的制备

将纳米碳管与环氧树脂以及分散剂按照实验要求的配比在烧杯中混合,在 80 °C 恒温水浴中利用超声波清洗仪进行分散。然后在分散好的树脂中按照配比加入固化剂咪唑,充分搅拌后浇入模具置于烘箱中。为了减少气泡以及防止试样局部固化,实验中采用高温(80 °C)浇注低温固化,在 45 °C 下进行固化,然后在 120 °C 下进行后固化。

2.3.2 玻璃纤维/纳米碳管/环氧树脂复合材料的制备

将纳米碳管均匀分散在环氧树脂中,再以制得的混合树脂为基体与玻璃纤维布压制成复合材料层压板。将浸润好的玻璃布置于平板模具中,合模后放入压机中,80 °C 时开始加压并保压 15 min,后升温至 120 °C 保压保温 2 h。

2.3.3 复合材料性能的测定

将后固化后的复合材料分别加工到各测试的要求尺寸,测定材料的弯曲性能。在动态力学热分析仪上测定试样的动态力学性能温度谱,主要考察其耐热性能。弯曲强度和弯曲模量的测试按照 GB/T 2570—1995 标准进行,其断口在扫描电镜下进行观

察。

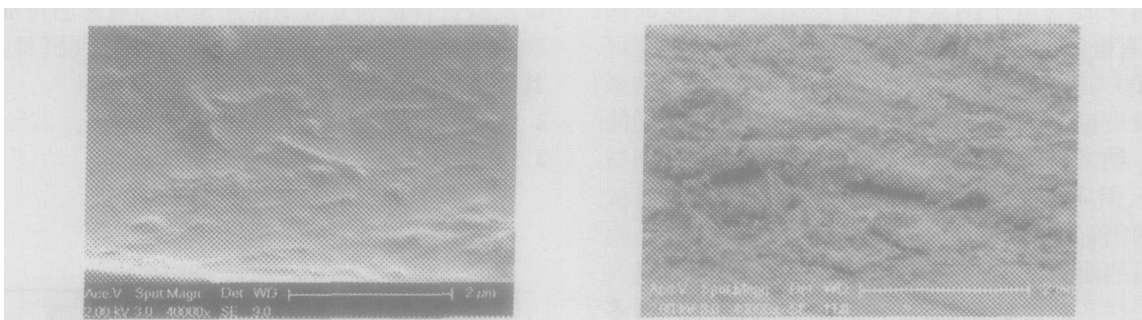
3 结果与讨论

3.1 纳米碳管在环氧树脂中的分散效果

纳米碳管的长径比和表面积都很大,容易在树脂中产生聚团、缠结,分散比较困难。

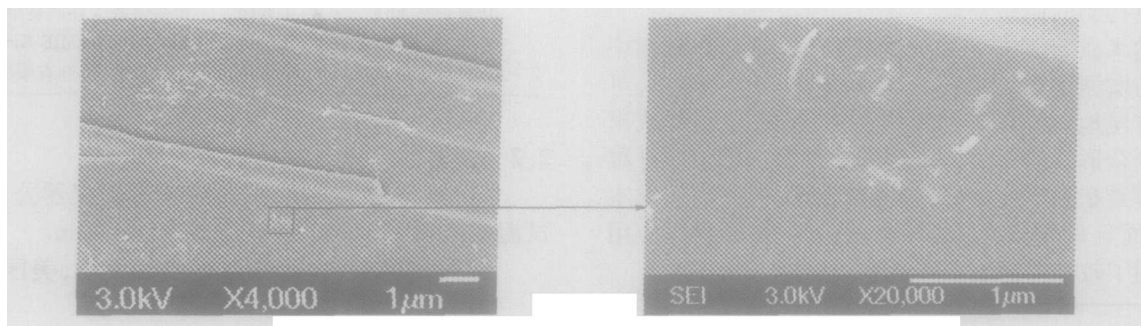
从实验中发现,高含量的纳米碳管很难使其在树脂中分散均匀,容易产生缠结和聚团的现象,和树脂基体的界面结合很差,在复合材料中产生较大的缺陷。从图 1(a)、(b)可以看到,纳米碳管的质量分数为 1% 时分散比较均匀,而质量分数为 5% 时产生大量的聚团,纳米碳管之间的缠结也非常明显,许多地方产生缺胶现象,与基体的结合不好。若要制备高含量的纳米碳管/环氧树脂复合材料还应进一步改进纳米碳管的分散方法以及复合材料的制备工艺。

降低树脂黏度有利于纳米碳管的分散。首先用加入稀释剂丙酮,但是纳米碳管在丙酮的作用下容易产生聚团,分散效果不好。之后提高分散时树脂的温度,将机械搅拌与超声波分散配合使用,并使用分散剂来改善纳米碳管的分散性。分散剂可以降低纳米碳管的表面作用能,使纳米碳管易与环氧树脂结合,降低纳米碳管的团聚和缠结,改善纳米碳管的分散性能。图 1(c)、(d)两种复合材料的纳米碳管含量相同,而使用了分散剂的材料中纳米碳管的团聚较少,分散比较均匀。

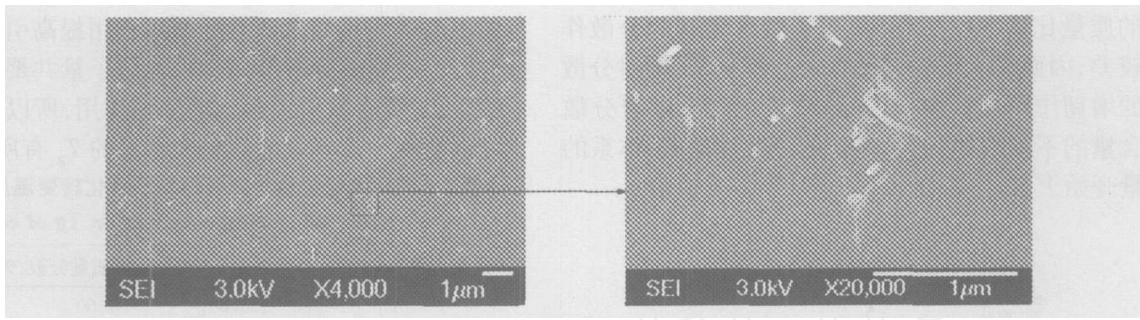


(a) 纳米碳管质量分数为 1%

(b) 纳米碳管质量分数为 5%



(c) 未使用分散剂分散



(d) 使用分散剂分散

图 1 纳米碳管/环氧树脂复合材料 SEM 形貌

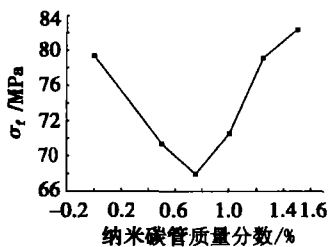
Fig 1 SEM morphology of nanotube/epoxy composite

3.2 纳米碳管对复合材料弯曲性能的影响

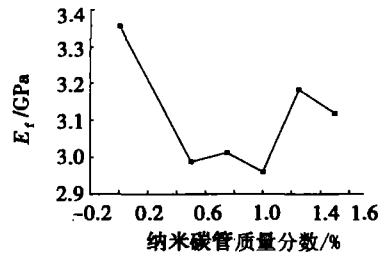
3.2.1 纳米碳管含量对纳米碳管/环氧树脂复合材料弯曲性能的影响^[3-4]

纳米碳管含量对复合材料弯曲强度和模量的影

响见图 2,主要是由于纳米碳管含量较小时,在其周围易产生应力集中,所以弯曲强度和模量都出现了下降的趋势。而随着纳米碳管含量的增加,纳米碳管的增强作用显著提高,因而又出现上升趋势。



(a) 弯曲强度



(b) 弯曲模量

图 2 纳米碳管含量对复合材料弯曲性能的影响

Fig 2 Effect of nanotube content on bending properties

3.2.2 纳米碳管对玻璃纤维/环氧树脂复合材料弯曲强度的影响

从图 3可以看出随着纳米碳管含量的增加复合材料的弯曲强度增大,增幅最大达到 11.72%。当纳米碳管添加量增到 2 g(每 100 g树脂,下同)时,环氧树脂的性能有所提高,含有纳米碳管的玻璃纤维/环氧树脂复合材料也因此在强度上有了一定的提高。

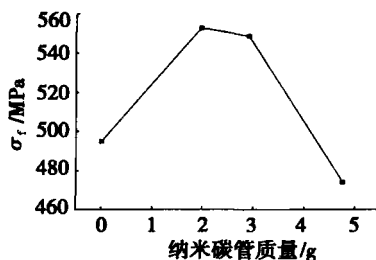


图 3 碳管含量对玻璃纤维/环氧树脂复合材料弯曲强度的影响

Fig 3 Strength of composite with content of nanotube

当添加量达到 3 g时,由于纳米碳管在树脂中

的分散以及与树脂的结合界面并不理想,因此性能的提高程度不是很大。添加量增加至 5 g时,弯曲性能明显下降,主要是由于纳米碳管分散性因含量升高而下降造成的。

3.3 分散剂含量对纳米碳管/环氧树脂复合材料弯曲性能的影响^[5-6]

实验所用分散剂 BYK是一种大分子量共聚物的烷基铵盐,作为表面活性剂使用可降低界面作用能,使纳米碳管被环氧树脂充分包裹,减少纳米碳管间的团聚作用,有利于纳米碳管在树脂基体内的分散,理论上可提高模量。但是 BYK在树脂基体中是作为第二相存在,而且烷基是柔性基团,所以还具有增韧作用,会降低其模量。同时实验中还发现,分散剂的加入使体系中的气泡数量明显增加,也会降低复合材料的性能。这三种作用在加入分散剂后共同发生,模量的变化取决于优势作用。因此从图 4中可以看到复合材料的弯曲强度和模量均随着分散剂含量的增加呈先降后升的趋势。当分散剂与纳米碳

管的质量比为 50 ~ 100 时,对于纳米碳管的分散作用较差,因而纳米碳管的增强效应不显著;同时分散剂的增韧作用比较突出,导致模量下降。随着分散剂含量的不断增加,纳米碳管的分散性提高,体系的模量开始上升。

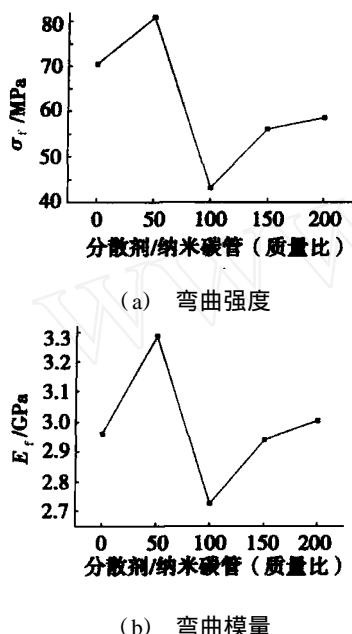


图 4 分散剂含量对复合材料弯曲性能的影响

Fig 4 Effect of dispersant content on bending properties

3.4 纳米碳管和分散剂对纳米碳管/环氧树脂复合材料耐热性的影响^[7]

从表 2 中可以看出加入纳米碳管后,玻璃化转变温度 T_g 有比较明显的提高,纳米碳管长径比很大,比表面积大,与高分子链的接触面积也大,所以它与高分子链之间存在极其强大作用力,很大程度上阻碍了链段的运动。另外纳米碳管表面存在许多缺陷和化学键,这些表面上的化学键极容易和高分子链中的某些基团发生反应,使纳米碳管与高分子链之间的作用力加强,高分子链段的移动变得困难。这些新的化学键的基团还会形成空间位阻,阻滞链段运动。由于纳米碳管含量的提高,纳米碳管与树脂基体之间的接触面积增加,使它与树脂分子链之间的范德华力提高,同时增大了表面的活性化学键与分子链产生的反应几率。两者的作用导致高分子链的链段运动受到阻碍,从而提高了复合材料的 T_g 。

当加入纳米碳管和分散剂后,分散剂的作用使纳米碳管能够比较均匀地分散在树脂基体中,使其分散性有很大的提高,大部分碳管能够和树脂中的高分子充分接触。分散剂带来的 T_g 相对于纯树脂

的提高其实是纳米碳管的增强作用提高引起的。但是因为所用的分散剂是一种大分子量共聚物的烷基铵盐,对复合材料还起到增韧的作用,所以在表 3 中可以发现加入分散剂后复合材料的 T_g 有所下降。

表 2 纳米碳管含量对复合材料玻璃化转变温度的影响

Tab 2 Effect of nanotube content on T_g of composite

纳米碳管质量分数 / %	T_g /	纳米碳管质量分数 / %	T_g /
0	158.8	1.00	189.1
0.50	179.8	1.25	186.1
0.75	186.9	1.50	185.5

表 3 分散剂含量对复合材料玻璃化转变温度的影响

Tab 3 Effect of dispersant content on T_g of composite

分散剂 / 纳米碳管 (质量比)	T_g /	分散剂 / 纳米碳管 (质量比)	T_g /
0	187.0	150	176.5
50	180.9	200	185.5
100	182.4		

4 结论

(1) 随着纳米碳管含量的提高,使材料的弯曲性能、耐热性能均呈现出先降后升的趋势。

(2) 纳米碳管随着分散剂的加入,分散效果逐渐提高,但是结构中依然存在团聚的纳米碳管。

(3) 纳米碳管的加入能够提高复合材料的 T_g ,改善了材料的耐热性。

参考文献

- 朱绍文,贾志杰. 碳纳米管及其应用的研究现状. 功能材料, 2000; 31(2): 1 ~ 2
- 李贺,刘白玲,高利珍等. 高聚物/碳纳米管复合材料研究进展. 合成化学, 2002; 10(03): 197 ~ 199
- Qian D, Dickey E C. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Applied Physics Letters, 2002; 20: 2 868 ~ 2 870
- Fisher F T, Bradshaw R D, Brinson L C. Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymer. Applied Physics Letters, 2002; 24: 4 647 ~ 4 649
- Liao Kin, Li Sean. Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system. Applied Physics Letters, 2001; 25: 4 225 ~ 4 227
- Cui S, Canet R, Derre A et al. Characterization of multiwall carbon nanotube and influence of surfactant in the nanocomposite processing. Carbon, 2003; 41: 797 ~ 809
- Biercuk M J, Laguno M C, Radosavljevic M. Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters, 2002; 15: 2 767 ~ 2 769

(编辑 任涛)