

# 碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响

袁观明 李轩科 张铭金 吕早生 张光德

( 武汉科技大学, 武汉 430081)

**文 摘** 用浇铸成型法制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料,研究了其力学性能,并探讨了该材料的微观结构与性能之间的关系。结果表明,碳纳米管对环氧树脂具有明显增强增韧作用。在碳纳米管加入量为 3.0% (质量分数)时,复合材料的综合性能较好,拉伸强度、拉伸模量及断裂伸长率较纯树脂分别提高了 90% ~ 100%、60% ~ 70%、150% ~ 200%。

**关键词** 碳纳米管,环氧树脂,复合材料

## Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Resin

Yuan Guaming Li Xuanke Zhang Mingjin Lü Zao sheng Zhang Guangde

(Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081)

**Abstract** Carbon nanotube/ epoxy composites are prepared by cast-molding method. The mechanical properties of the composites and the relationship between the properties and the microstructure of the composites are investigated. The results show that strength and toughness of epoxy resin are obviously improved with the addition of carbon nanotubes in resin. The tensile stress-strain curves indicate that the mechanical property of composites is better than that of pure resin matrix. The composite with 3.0wt% carbon nanotube content has much higher value than that of pure resin, 90% ~ 100%, higher in tensile strength, 60% ~ 70% higher in tensile modulus and 150% ~ 200% higher in breaking elongation. SEM images analyses of the fracture section of the composite display that the addition concentration of carbon nanotubes in resin has a close relation with the mechanical property of carbon nanotube/epoxy resin composites.

**Key words** Carbon nanotubes, Epoxy resin, Composite

### 1 前言

碳纳米管自从 1991 年被日本学者 Iijima 发现以来<sup>[1]</sup>, 10 多年来一直是世界科学研究的热点之一<sup>[2]</sup>。碳纳米管在理论上是复合材料理想的功能和增强材料,其超强的力学性能和热稳定性可以极大地改善聚合物基复合材料的强度和韧性。近年来,碳纳米管/聚合物纳米复合材料的研究已成为碳纳米管应用研究的一个新热点<sup>[3,4]</sup>。

固化后的环氧树脂通常较脆,耐疲劳性、耐热性、耐冲击性比较差,使其应用受到了一定的限制,因此对环氧树脂进行各种改性已成为该领域的重要研究课题<sup>[5~7]</sup>。目前,国外已有不少关于用碳纳米管改善环氧树脂性能的报道。如 Allaoui<sup>[8]</sup>、Schardler<sup>[9]</sup>、Breton<sup>[10]</sup>等用共混法制得了碳纳米管/环氧树脂复合材料,发现添加碳纳米管可以提高基体的力学性能,但是由于碳纳米管的分散性问题未能得

收稿日期: 2004 - 10 - 18

基金项目: 2004 年度湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队资助计划项目; 武汉科技大学优秀中青年科技创新团队资助计划项目

作者简介: 袁观明, 1978 年出生, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管改性及其树脂基复合材料的研究工作

到较好解决,导致复合材料的力学性能的提高幅度不大,甚至有所降低。

本文用浇铸成型法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料,考察了材料的力学性能和断口形貌,并对碳纳米管的增强机理作了初步探讨,以期拓宽碳纳米管的应用研究。

## 2 实验

### 2.1 碳纳米管的纯化

将多壁碳纳米管(实验室采用化学气相沉积法自制)粗产物放在玛瑙研钵中研磨 0.5 h,然后取一定量样品转移至塑料烧杯中,加入一定浓度的氢氟酸超声振荡 1 h;将此混合溶液磁力搅拌 24 h;然后对其进行多次离心、洗涤,直至上层清液呈中性;此时得到的沉淀物在 100 °C 下真空干燥 10 h。最后将所得干燥样品研磨成细粉备用。

### 2.2 碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备

以蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂生产的环氧树脂 F-648、固化剂 593B、稀释剂 660A 为原料。将碳纳米管分散在一定量稀释剂中,先磁力搅拌 0.5 h,然后超声振荡 0.5 h,最后加入 60 °C 熔融的环氧树脂中,机械搅拌 0.5 h 后抽真空脱除气泡。待树脂冷却后加入一定量的固化剂,拌匀后再次抽真空除气泡,最后注入模具,室温固化 24 h。

### 2.3 复合材料力学性能测试

用 WAW-500C 型微机控制电液伺服万能试验机(济南试金集团有限公司济南试验机厂制造),按 GB/T2567—1995 标准测试材料的拉伸性能。恒定 50 kN 外力,按 5% 输出,连续加载直至试样断裂。每个数据取三根拉伸试样测试所得的平均值。

### 2.4 复合材料断口扫描分析

采用 PhilipsXL30TMP 型扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的拉伸断面进行表征。将复合材料的拉伸断面切下,表面喷金后,用 SEM 观察其表面形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 碳纳米管的形貌

图 1 为所用碳纳米管粗产物的 SEM 照片,图 2 为纯化后碳纳米管的 TEM 照片。由图 1 可看出碳纳米管弯曲并且相互缠绕在一起,团聚成网状结构,且碳纳米管端头含有较少催化剂粒子;由图 2 可见纯化后碳纳米管缠绕程度有所降低,平均管径约 10 nm。

~30 nm,长度约 50 μm,且催化剂粒子已基本去除。

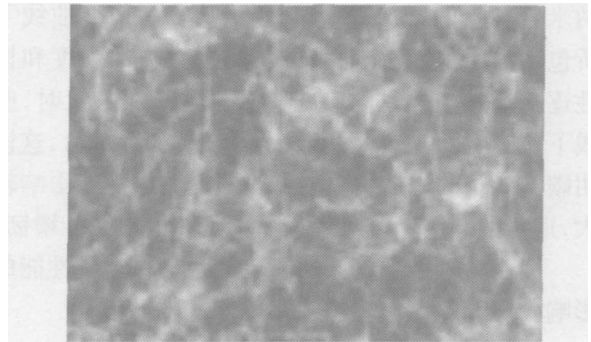


图 1 原始碳纳米管的 SEM 照片

Fig 1 SEM image of raw MWNTs

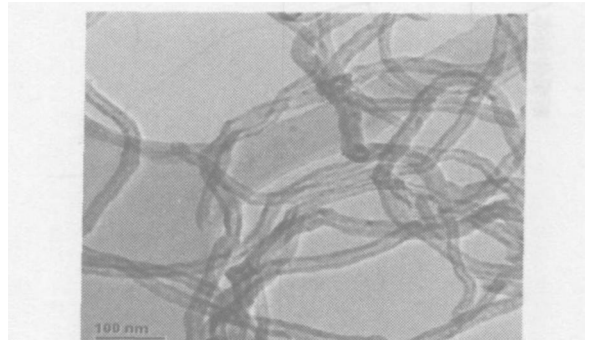


图 2 纯化碳纳米管的 TEM 照片

Fig 2 TEM image of purified MWNTs

### 3.2 复合材料的力学性能

图 3 为添加不同质量分数的碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸应力(载荷)—应变(位移)曲线。

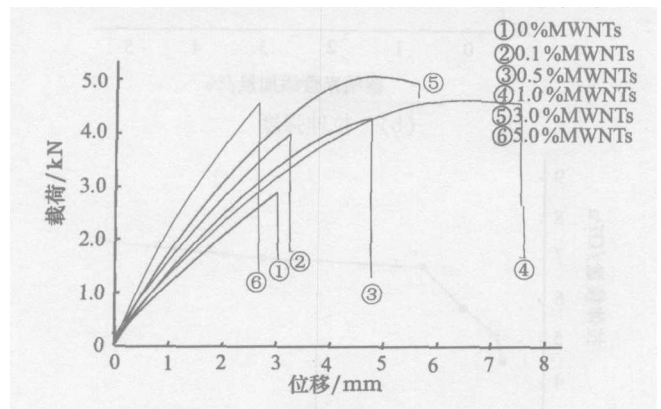


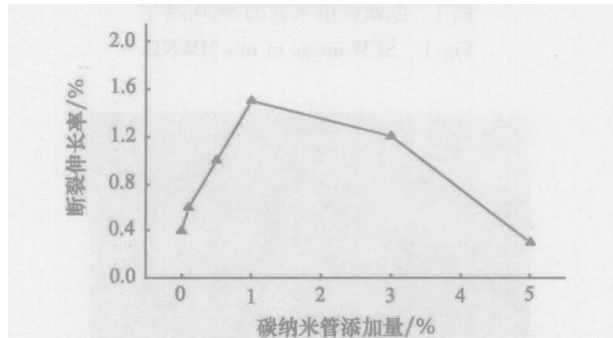
图 3 碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸载荷—位移曲线

Fig 3 Tensile stress-strain curves of carbon nanotube/epoxy composites

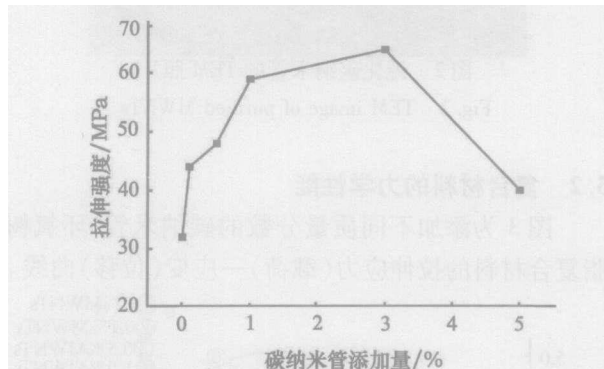
由图 3 可以看出:纯树脂基体(曲线 ①)下所包

围的面积最小,受力后为典型的碎性断裂。随着碳纳米管含量的增加,复合材料的应力—应变曲线下所包围的面积逐渐增大,说明复合材料的强度和韧性逐渐增加。尤其是在 1.0%、3.0%加入量时,曲线下包围的面积较大,出现了较长的韧性平台,这说明碳纳米管的添加量对复合材料的力学性能影响较大,适量的碳纳米管对环氧树脂既能增强又能增韧。

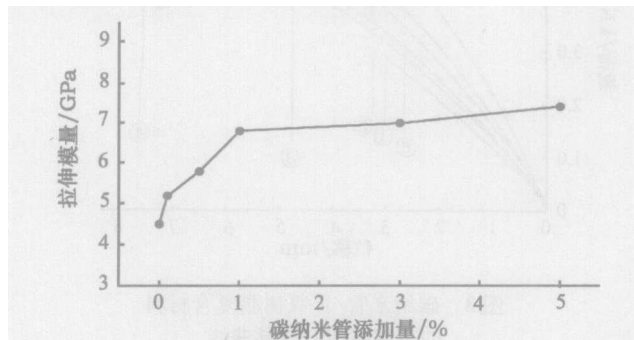
图 4 为碳纳米管添加量对复合材料力学性能的影响。



(a) 断裂伸长率



(b) 拉伸强度



(c) 弹性模量

图 4 碳纳米管添加量对复合材料力学性能的影响

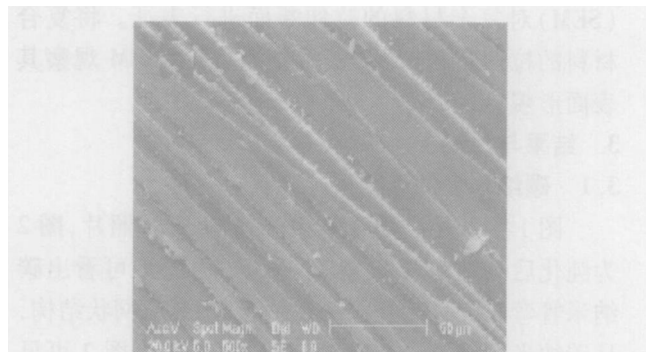
Fig 4 Influence of MWNTs content on mechanical properties of the composites

由图 4 可见,随碳纳米管用量的增加,复合材料的弹性模量逐渐增大,拉伸强度以及断裂伸长率先增加后降低。

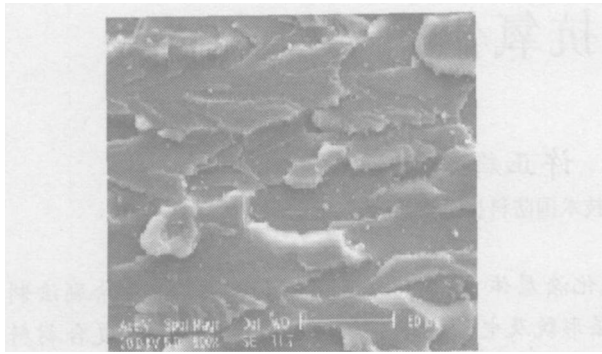
结合图 3 可以看出,在添加量为 0.1% 时(曲线 )就能起到明显的增强效果;在添加量为 3.0% 时(曲线 ),材料的综合性能较好,拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率较纯树脂基体(曲线 )分别提高了 90% ~ 100%、60% ~ 70%、150% ~ 200%;但是在添加量达到 5.0% (曲线 )以后,材料的断裂伸长率降低,拉伸强度与基体相比仍有增大的趋势,因加工方面的原因(如碳纳米管的加入使复合材料的黏度变大,流动性变差,气泡不能完全脱除等),使其增强增韧效果不佳。也可能是随碳纳米管添加量的增大,碳纳米管缠绕在一起,外力作用不能使其在树脂基体中有效分散,局部团聚后形成应力集中点,成为断裂源,使复合材料力学性能降低。

### 3.3 复合材料的断口形貌

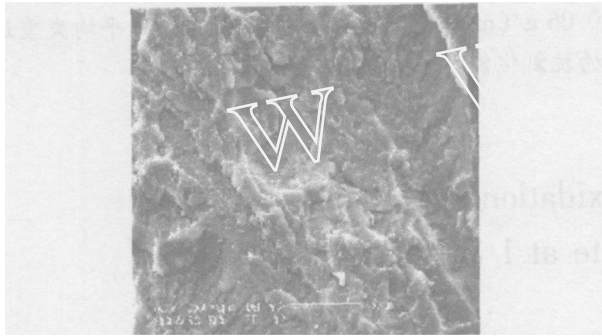
碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸断面 SEM 图如图 5 所示。纯树脂[图 5(a)]发生典型碎性断裂,断口平滑,裂纹呈直线型且有序均匀。添加碳纳米管后,断口呈粗糙的碎云状形貌[图 5(b)],且随碳纳米管含量的增大断口呈现许多高低不平的空洞状形貌[图 5(c)、(d)],裂纹不再有序。可能原因是碳纳米管的加入起到了承担外力且消耗断裂能量并阻止基体裂纹进一步扩展的作用,造成裂纹呈无序状分布。还因为碳纳米管呈纳米级状态,比表面积很大导致与基体的界面连接更充分、更牢固,相互作用较强,从而使拉伸时作用在树脂上的负载通过界面转移到了碳纳米管上<sup>[4,9,11~13]</sup>,最终使碳纳米管/环氧树脂复合体系的力学性能得到大幅度提高。



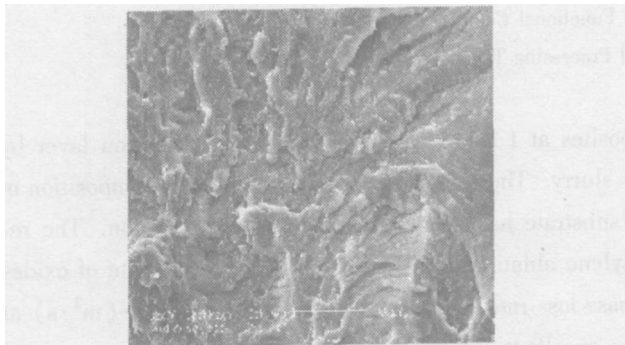
(a) 添加量为 0%



(b) 添加量为 0.1%



(c) 添加量为 3.0%



(d) 添加量为 5.0%

图 5 碳纳米管/环氧树脂复合材料断口 SEM 形貌 500 ×

Fig 5 SEM morphology of fracture surface of composite with different weight MWNTs

#### 4 结论

采用浇铸成型法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料能明显提高环氧树脂的力学性能,适量碳纳米管的添加能起到同时增强增韧基体材料的作用,且碳纳米管的添加量是影响复合材料力学性能的重要因素。在加入量为 3.0% 时,复合材料综合性能最好,拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率较纯树脂基体分别提高了 90% ~ 100%、60% ~ 70%、150% ~ 200%。

#### 参考文献

- 1 Iijima S, Helical microtubes of graphitic carbon Nature, 1991; 354 (6348): 56 ~ 58
- 2 Cook J, Sloan J, Green M L H. Carbon nanotube chemistry. Chemistry & Industry, 1996: 600
- 3 Popov V N. Carbon nanotubes: properties and application Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004; 43: 61 ~ 102
- 4 Andrews R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004; (8): 31 ~ 37
- 5 陈平, 刘胜平. 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 6 王德中. 环氧树脂生产与应用. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 7 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 8 Allaoui A, Bai S, Cheng H M, Bai J B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite Composites Science and Technology, 2002; 62 (15): 1 993 ~ 1 998
- 9 Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites Applied Physical Letters, 1998; 73 (26): 3 842 ~ 3 844
- 10 Breton Y, samot G D, Salvetat J Pet al Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology Carbon, 2004; 42 (2): 323 ~ 329
- 11 Park J M, Kim D S, Lee J R, Kim T W. Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electro-mechanical technique Materials Science and Engineering: C, 2003; 23 (6 ~ 8): 971 ~ 975
- 12 Gojny F H, Wichmann M H G, pke U K, Fiedler B, Schulte K Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content Composites Science and Technology, Article In Press, 2004
- 13 Yu Ren, Feng Li, Hui Ming Cheng et al Tension  $\sigma$ /tension fatigue behavior of unidirectional single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composite. Carbon, 2003; 41 (11): 2 177 ~ 2 179

(编辑 任涛)