

# MWNTs/环氧的吸波与力学性能

刘玲 梁燕民

(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

**文摘** 将不同管径(10~100 nm)的多壁碳纳米管(MWNTs)添加到环氧618与环氧6360的混合物中,经过搅拌分散、除气泡、浇注,并固化成型,研究其在微波频段的吸波性能和对环氧聚合物力学性能的影响。采用波导同轴法测试了复合材料在3.9~12.4 GHz的吸收曲线,并测试了复合材料的拉伸性能。结果表明,不同管径的MWNTs在微波频段均有较好的吸收性能。环氧混合物中加入MWNTs后,拉伸强度略有降低,但拉伸模量显著增加。

**关键词** 碳纳米管,复合材料,吸波性能,力学性能

## Microwave Absorbing and Mechanical Properties of MWNTs/Epoxy

Liu Ling Liang Yanmin

(School of Aeronautics, Astronautics & Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract** Multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) with various diameters (10 - 100 nm) were filled into a mixture of epoxy 618 and epoxy 6360, respectively. The obtained mixtures were stirred, air bubble eliminated, then were cast and cured. Microwave absorbing properties of the resulted products were tested in the range of 3.9 - 12.4 GHz by a reflectivity measuring method. Tensile properties of the corresponding composites were also measured by casting the mixtures into dumb-bell specimens. Results show that the MWNTs with different diameters have fine absorbing performance in the frequency band of 3.9 - 12.4 GHz. Tensile testing indicates that the filling of the MWNTs into the epoxy mixture decreases the tensile strength and increases the tensile modulus to some extent.

**Key words** Carbon nanotube, Composites, Absorbing performance, Mechanical properties

### 1 引言

碳纳米管(CNTs)以其独特的力学性能和电学性能<sup>[1]</sup>,使其在许多领域都具有潜在的应用。如材料的增强、一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、微传感器、扫描隧道和原子力显微镜的探头等<sup>[2]</sup>。由于量子尺寸效应、小尺寸效应及宏观量子隧道效应,CNTs表现出金属或半导体特性<sup>[3]</sup>,并且由于CNTs拥有特殊的螺旋结构和手性特征,导致其特殊的电磁效应<sup>[4]</sup>,在吸波隐身复合材料中具有较强的应用前景。研究表明,将CNTs填充到聚合物中,可以显著改善聚合物的电性能和力学性能。当CNTs的含量较少时,可以显著提高聚合物的电导率<sup>[4-5]</sup>和微波吸收性能<sup>[2,6-7]</sup>,并且可以提高聚合物的模量和断裂韧性<sup>[8]</sup>。在CNTs的添加量很少时,在聚合物中分散良

好,从而使聚合物的强度增加<sup>[9]</sup>,CNTs含量较多时,会降低聚合物的强度<sup>[10]</sup>。因此,将CNTs应用到聚合物中并解决CNTs在聚合物中的良好分散是不可避免的问题。

以往研究应用的CNTs通常直径都比较小,如20~30 nm及30~50 nm<sup>[6-10]</sup>。本文将10~100 nm的多壁碳纳米管(MWNTs)分散到环氧中,浇注成微波吸收测试试样和哑铃形试样,抽真空去除气泡并固化成型。测试了在3.9~12.4 GHz的吸收曲线和拉伸性能。

### 2 实验

#### 2.1 材料

环氧618、环氧6360,上海新华树脂厂;CNTs,深圳纳米港有限公司。采用混合环氧树脂配方,将常温下

收稿日期:2007-07-02;修回日期:2007-10-31

基金项目:国家自然科学基金(10502038)

作者简介:刘玲,1973年出生,博士,主要从事树脂基复合材料及功能复合材料的研究。Email:lingliu@mail.tongji.edu.cn

黏度更低的环氧 6360以一定比例添加到 618中,当各种管径的 MWNTs在混合树脂中的质量分数不超过 4%时,可以保持树脂一定的流动性而实现浇注。

### 2.2 试样制备

将各型号的 MWNTs置于研钵中,加入无水乙醇,研磨 0.5 h,在研磨中加入少量十二烷基苯磺酸钠,然后超声波分散 2 h,再在 80 烘干。重复上述过程一次。称取预处理好的 MWNTs于混合环氧树脂中,使其质量分数约为 4%,采用多功能分散机 (SDF400),以 2 200 r/min 的速度高速搅拌分散 30

min,再在 80 抽真空 2 h 去除气泡,冷却至室温,加入固化剂,缓慢搅拌,再次抽真空 10 min 去除气泡,然后浇注在铝板上 (150 mm × 150 mm) 和哑铃试样浇注钢模具上,室温固化。最后将所有试样在 80 后固化 2 h。经过实验,当 MWNTs 管径超过 20 nm 时,在混合树脂中的质量分数超过 4% 后,混合树脂的流动性变差,不适于浇注。将 MWNTs 10 ~ 20 nm 在混合树脂中的质量分数为 5.02% 的试样标记为 6<sup>#</sup>。相应的试样及其厚度见表 1。

表 1 MWNTs 环氧树脂吸波性能

Tab 1 Microwave absorbing performance of MWNTs/epoxy

试样	MWNTs 直径 /nm	MWNTs 质量 分数 /%	厚度 /mm	吸收峰 /GHz	吸收峰值 /- dB	带宽 /GHz (反射率 < -10dB)
1 <sup>#</sup>	-	-	3.33	11.73	5.5	0
2 <sup>#</sup>	10~20	4.23	3.54	8.70	37.5	7.47~9.92(2.45)
3 <sup>#</sup>	20~40	4.22	2.85	8.68	38.6	7.52~10.14(2.62)
4 <sup>#</sup>	40~60	4.00	2.61	8.09	32.3	7.32~9.78(2.46)
5 <sup>#</sup>	60~100	4.00	2.50	10.25	29.7	8.37~11.60(3.23)
6 <sup>#</sup>	10~20	5.02	3.26	9.14	34.8	8.23~9.88(1.65)

### 2.3 性能测试

采用波导同轴法测试材料的反射率。测量仪器为上海大学自制的便携式测量仪器 (SHU - Y - 1), 分析系统为 AV36261 矢量网络分析仪, 测量频率范围为 3.9 ~ 12.4 GHz。每一型号的 MWNTs 环氧测试两个试样, 使测量误差小于 10%。

根据 GB/T 2568—1995, 在电子万能试验机上 (CSS - 44020, 长春试验机研究所) 测试拉伸性能。试样为标准的哑铃试样, 厚度约为 4.0 mm, 拉伸速度为 2 mm/min, 每组试样数为 3~5 个。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸波性能

图 1 为不同直径的 MWNTs 环氧的吸波曲线。其中 MWNTs 在环氧中的质量分数约为 4%, 浇注试样的厚度为 2.5 ~ 3.5 mm, 如表 1 所示。

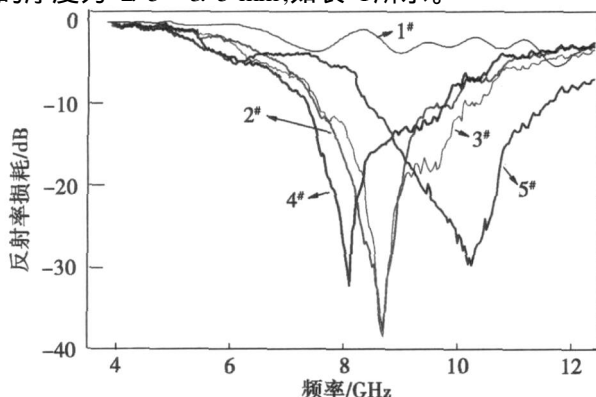


图 1 MWNTs 环氧在 3.9 ~ 12.4 GHz 的吸收曲线  
Fig 1 Absorbing performance of MWNTs/epoxy at frequency of 3.9 - 12.4 GHz

可以看出, MWNTs 在 3.9 ~ 12.4 GHz 均有较好的吸波性能, 最大吸收峰都集中在 8.0 ~ 10.0 GHz。随着 MWNTs 直径的增大, 吸收带宽也出现增大现象。图 2 为 2<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 试样吸收曲线。

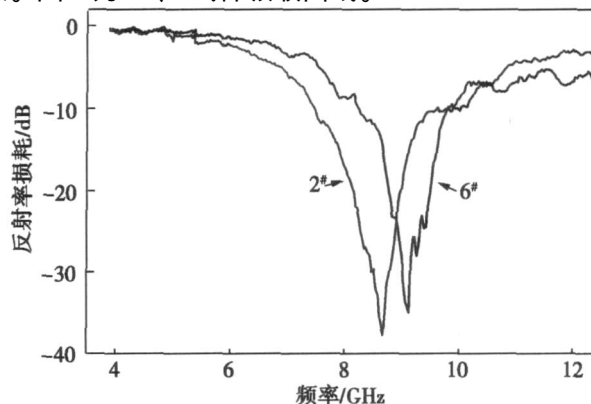


图 2 不同质量分数 MWNTs - 1020 环氧的吸收曲线

Fig 2 Absorbing curves of MWNTs - 1020/epoxy

由图 2 可以看出其吸收性能基本相同。由于碳纳米管的小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等共同作用, 碳纳米管显示出良好的微波吸波性能, 其极大的比表面积以及表面大量的悬挂键, 导致界面极化和多重散射, 加强了吸波性能。其量子尺寸效应使电子的能级发生分裂, 电子分裂后的能级间隔处在微波的能量范围, 从而导致新的吸波通道。而且, 碳纳米管的手性结构也有利于提高其吸波性能<sup>[2,6]</sup>。图 1 表明, 不同直径碳纳米管吸收曲线的位置、形状和面积都有明显不同。一方面因为, 在质量分数相近的情况下, 各试样的厚度有一定差异, 吸波材料厚度对吸收性能有较大的影响; 另一方面, 碳纳

米管管径越大,石墨化的碳管层越多,可极化的偶极子也增多,因此极化强度增大,有利于吸波性能提高。而且,管径越大管层越多,层与层之间的相互作用越大,对外界电磁场的反应越迟钝,对电磁波的吸收都有较大的影响<sup>[2]</sup>。

### 3.2 力学性能

图3为各试样的拉伸应力—应变曲线。可以看出,1<sup>#</sup>试样韧性较好,在拉断前,有明显的塑性变形。当碳纳米管加入后,复合材料的模量明显增大,而且使环氧的脆性增强,在拉断前基本没有塑性变形过程。

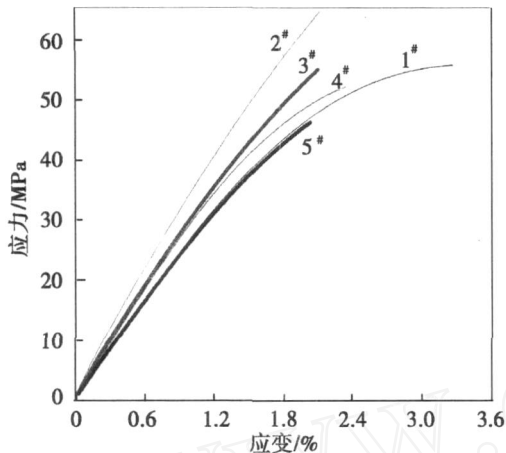


图3 MWNTs/环氧拉伸应力—应变曲线

Fig 3 Tensile stress-strain curves for MWNTs/epoxy

表2为各试样的拉伸性能测试结果。在MWNTs质量分数达到4%时,直径比较大的MWNTs的加入对环氧树脂的拉伸强度和断裂应变有降低作用,对弹性模量有增强作用。2<sup>#</sup>试样的强度和模量均增加。

表2 MWNTs/环氧树脂拉伸性能

Tab 2 Tensile properties of MWNTs/epoxy

试样	MWNTs质量分数/%	强度/MPa	模量/GPa	断裂应变/%
1 <sup>#</sup>	0	55.9	2.6	3.28
2 <sup>#</sup>	4.23	64.9	3.3	2.13
3 <sup>#</sup>	4.22	55.2	2.9	2.11
4 <sup>#</sup>	4.00	52.3	3.0	2.35
5 <sup>#</sup>	4.00	46.4	2.68	2.04

在实验中,可以看到,随着碳纳米管直径的增大,相同质量的碳管的体积变得越来越大,2<sup>#</sup>试样浇注在铝板上时,混合液体很快就流淌平,表面光亮平整。但是,当碳管直径越来越大时(如3<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>试样),其混合液体浇注流淌的越来越慢,但是最后都能流淌平整。这说明,随碳管直径的增大,将越来越影响环氧

树脂的连续性,而对树脂的力学性能有较大的影响。但是,由于碳纳米管的小尺寸效应及表面效应等特点,只要将其含量控制在一定范围内,在改进环氧树脂电性能的同时,对力学性能的影响也可以忽略。

当碳纳米管的添加量很小时,将提高聚合物的强度、韧性及模量,但是当其质量分数较大时(>4%),将降低其强度。研究结果与文献[8]报道基本一致。

### 4 结论

将四种直径范围的碳纳米管添加到环氧618和环氧6360混合液中,当质量分数约为4%时,能顺利浇注成型,其拉伸模量增加,拉伸强度(1<sup>#</sup>试样除外)和断裂应变略有降低。当试样厚度在2.5~3.5mm时,在3.9~12.4GHz具有良好的吸波性能。最大吸收强度均在-30~-40dB,而且反射率小于-10dB的吸收带宽均达到2.5~3.0GHz。

### 参考文献

- Rueckes T, Kim K, Joselevich E et al Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing Science, 2000; 289: 94
- 罗国华,范状军,项荣等.不同结构碳纳米管的电磁波吸收性能研究.物理化学学报,2006;22(3):296
- Esawi A M K, Farag M M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges Materials and Design, 2007; 28(9): 2394~2401
- Allaoui A, Bai S, Cheng H M et al Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite Composites Science and Technology, 2002; 62: 1993
- Ounaies Z, Park C, Wise K E et al Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites Composites Science and Technology, 2003; 63: 1637
- 孙晓刚.碳纳米管吸波性能研究.人工晶体学报,2005;34(1):174
- 廖宇涛,张兴华.多壁碳纳米管电磁参数的研究和吸波性能模拟.材料导报,2006;20(3):138
- Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B et al Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content Composites Science and Technology, 2004; 64: 2363
- Zhou Yuanxin, Farhana Pervin, Lance Lewis et al Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy Materials Science and Engineering A, 2007; 452~453: 657
- Guo Peng, Chen Xiaohong, Gao Xinchun Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites Composites Science and Technology, 2007; 67(15~16): 3331

(编辑 吴坚)