

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.008

# 多壁碳纳米管在国产碳纤维增强环氧树脂复合材料中应用

郑志才<sup>1</sup>,王尚<sup>1</sup>,田雅萍<sup>2</sup>,陈艳<sup>1</sup>,孙士祥<sup>1</sup>,王强<sup>1</sup>,孟祥武<sup>1</sup>,韩军慧<sup>1</sup>

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 中国重汽集团济南橡塑件有限公司, 济南 250001)

**摘要:** 研究了一种简易有效的多壁碳纳米管(MWNTs)分散入环氧树脂的方法,对树脂的工艺性进行试验研究;使用碳纤维复丝的力学性能来表征纤维/树脂界面性能和纤维强度转化效果,制备了含MWNTs的环氧树脂/碳纤维预浸料,并对使用此预浸料制备的复合材料单向板进行力学性能测试。结果表明,当MWNTs的用量为E-51的0.5%时,二者混合球磨8 h后配制的树脂溶液适用期大于24 h,黏度小于0.8 Pa·s,树脂浇铸体拉伸强度78 MPa,弯曲强度106 MPa,断裂伸长率4.3%;添加MWNTs之后纤维/树脂结合良好,复合材料单向板拉伸强度提升了7.2%,弯曲强度提升了9.73%,压缩强度提升了6.82%,层剪强度提升了11.54%。

**关键词:** 多壁碳纳米管;环氧树脂;界面性能;复合材料

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0038-04

## Application of Multi-walled Carbon Nanotubes in Domestic Epoxy Resin/Carbon Fiber Composites

Zheng Zhicai<sup>1</sup>, Wang Shang<sup>1</sup>, Tian Yaping<sup>2</sup>, Chen Yan<sup>1</sup>, Sun Shixiang<sup>1</sup>, Wang Qiang<sup>1</sup>, Meng Xiangwu<sup>1</sup>, Han Junhui<sup>1</sup>

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China; 2. SINOTRUK Jinan Rubber &amp; Plastic Parts Co., LTD, Jinan 250001, China)

**Abstract:** A simple and effective method of the dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) into epoxy resin was studied. The mechanical properties of filament was used to characterize resin/fiber interfacial properties and fiber strength conversion effect. The mechanical properties of composite unidirectional plate made of carbon fiber/epoxy resin prepreg in which MWNTs was contained were tested. The results indicate that when MWNTs mass fraction is 0.5%, the applicable by E-51 epoxy resin mixed ball grinded for 8 h is more than 24 h and the viscosity is less than 0.8 Pa·s, the tensile strength, bending strength and elongation at break of resin casting is 78 MPa, 106 MPa and 4.3% respectively. After MWNTs was added, the combination of fiber/resin was improved and the tensile strength of composite unidirectional plate increased by 7.2%, bending strength increased by 9.73%, compressive strength increased by 6.82% and interlaminar shear strength increased by 11.54%.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes; epoxy resin; interfacial property; composite

多壁碳纳米管(MWNTs)因其管状壳层结构、大长径比的结构特点而具有高强度、高弹性模量的力学性能,而管壁上布满的洞状缺陷可以提高材料的表面活性、增强碳纳米管、树脂和碳纤维(CF)之间粘接的能力<sup>[1-4]</sup>。笔者希望在一种国产CF预浸料的环氧组分中适量添加MWNTs作为增强体,改善增强纤维与树脂基体间界面性能,提高复合材料的强度和韧性,从而达到提升复合材料制品力学性能的目的。

目前在MWNTs的实际应用中,因其同时具有

纳米粉体的强团聚效应和纤维材料的纠缠粘结现象而难以在树脂中分散,限制了它在树脂及复合材料中的应用<sup>[5-6]</sup>。MWNTs的分散方法包括物理分散法及化学分散法两大类,物理分散法主要有碾磨、球磨、超声波等;化学分散法主要有添加表面活性剂、强酸强碱洗涤等<sup>[7-9]</sup>。考虑到批量生产预浸料需要消耗大量原材料,因此必须选择一种简单、高效的分散方法,既能满足生产对环氧/MWNTs混合树脂的需求,又能保证MWNTs在树脂及复合材料中充分发挥应有效能。

**通讯作者:** 王尚,副研究员,主要从事纤维增强环氧树脂复合材料的研究 E-mail: 68750345@qq.com

**收稿日期:** 2018-03-02

**引用格式:** 郑志才,王尚,田雅萍,等.多壁碳纳米管在国产碳纤维增强环氧树脂复合材料中应用[J].工程塑料应用,2018,46(5): 38-41.

Zheng Zhicai, Wang Shang, Tian Yaping, et al. Application of multi-walled carbon nanotubes in domestic epoxy resin/carbon fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 38-41.

笔者使用物理球磨方式将 MWNTs 分散入环氧树脂中,研究了球磨时间对混合树脂的黏度及适用期、树脂浇铸体力学性能的影响,制备了含有 MWNTs 的环氧树脂 / CF 预浸料,并对 CF 复丝性能、预浸料单向板力学性能进行了检测。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

环氧树脂: E-51, 天津合成材料研究所;

固化剂: 自制;

多壁碳纳米管:  $D=10 \sim 30$  nm, 深圳纳米港公司;

CF: 国产 T700 级, 江苏恒神公司。

### 1.2 主要设备及仪器

油浴器: XMTD-9000 智能型, 予华仪器有限责任公司;

数字式旋转黏度计: SNB-3 型, 上海尼润智能科技有限公司;

万能材料试验机: Instron-1185 型, 美国英斯特朗公司;

小型陶瓷球磨机: 景德镇长福陶瓷设备厂;

缠绕机: LA600  $\times$  3000 / 4A 型, 法国 PM 公司;

平板硫化压机: 450 KN 型, 湖州机床厂有限公司;

真空烘箱: DZF-6021 型, 上海恒科有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 环氧 / MWNTs 混合树脂制备。

将 E-51 环氧树脂与 MWNTs 置于球磨罐中, 其中 MWNTs 的用量为 E-51 的 0.5%, 球磨一定时间后将混合环氧组分倒入烧杯, 按比例添加固化剂, 搅拌均匀后得到环氧 / MWNTs 混合树脂。

#### (2) 浇铸体试样制备。

将混合树脂倒入平板模具中, 按相应的固化工艺进行固化, 树脂浇铸体自然冷却后取出, 切割至规定尺寸。

#### (3) 预浸料制备。

按图 1 所示流程制备单向预浸料, 要求树脂含量控制在  $(33 \pm 1)\%$ , 面密度控制在  $(160 \pm 20)$  g /  $m^2$ 。

#### (4) CF 复丝制备。

截取长度为 1 m 的 CF 束浸入树脂胶液中, 待纤维充分浸润树脂后下端挂重物垂直晾晒 24 h, 按相应的固化工艺进行固化, 复丝自然冷却后取出, 剪裁至规定尺寸。

#### (5) 复合材料单向板制备。

将预浸料裁剪成块铺于模具内腔中, 按照给定固化工艺进行固化, 复合材料自然冷却后取出, 切割至规定尺寸。

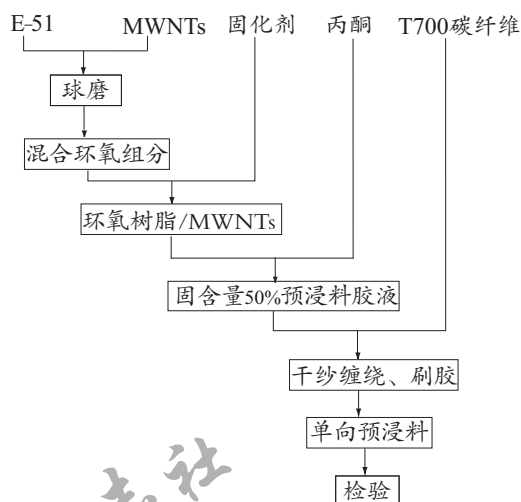


图1 预浸料制备流程图

### 1.4 测试方法

树脂等温黏度测试: 将被测树脂置于恒温油浴器中, 温度保持室温, 在 0, 2, 4, 6, 12, 24 h 时检测并记录树脂黏度。

树脂浇铸体力学性能测试: 采用万能材料试验机, 按照 GB / T 2567-2008 进行测试。

CF 复丝力学性能测试: 采用万能材料试验机, 按照 GB / T 3362-2005 进行测试。

复合材料单向板力学性能测试: 采用万能材料试验机, 拉伸性能按照 GB / T 3354-2014 进行测试; 弯曲性能按照 GB / T 3356-2014 进行测试; 层剪强度按照 JC / T 773-2010 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂 / MWNTs 体系研究

#### (1) 树脂等温黏度测试分析。

为考查环氧添加 MWNTs 后的工艺性及适用期, 对混合树脂进行等温黏度测试。图 2 是不同球磨时间下环氧 / MWNTs 树脂的黏度 - 时间曲线, 由图 2 可以看出, 环氧树脂在添加 MWNTs 前黏度小于  $0.35$  Pa  $\cdot$  s, 适用期大于 24 h; 添加 MWNTs 后树脂黏度有所上升, 球磨 4 h 无法将 MWNTs 充分分散, 导致树脂黏度过高无法使用; 球磨 8 h、12 h 均可较好地分散 MWNTs 于树脂中, 树脂黏度小于  $0.8$  Pa  $\cdot$  s, 混合液适用期大于 24 h, 可用于预浸料树脂体系。

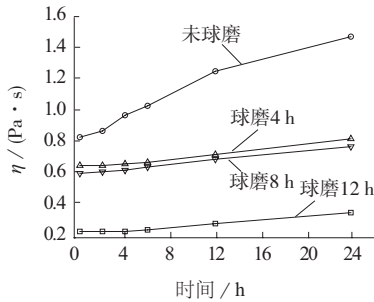


图2 不同球磨时间后环氧/MWNTs的黏度-时间变化曲线

### (2) 树脂浇铸体力学性能测试分析。

将环氧/MWNTs球磨1,2,4,8,12 h后制得的环氧树脂浇铸体进行力学性能测试,图3是拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率的试验结果。

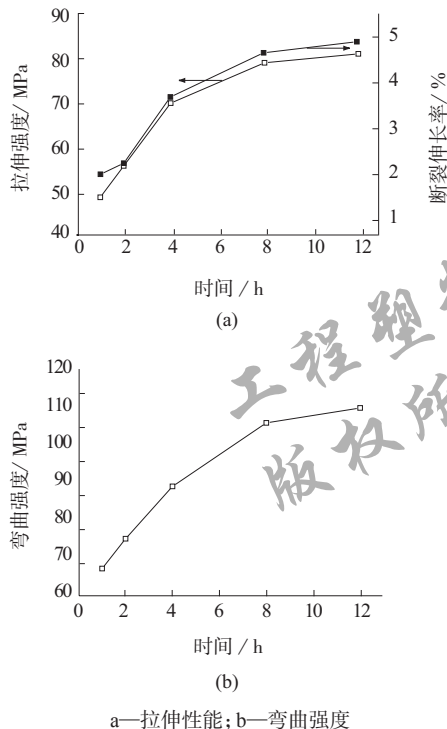


图3 不同球磨时间时树脂浇铸体的性能

试验结果表明,球磨时间过短,MWNTs无法在树脂中充分分散,会对树脂力学性能造成损伤;随搅拌时间增加,树脂性能明显提高,球磨8 h与12 h性能相近,可认为此时MWNTs已在树脂中充分分散,继续搅拌不会再对MWNTs的分散性起到改善。从效率与经济性角度考虑,我们将球磨时间定为8 h。

## 2.2 复合材料性能研究

### (1) CF复丝。

表1是CF复丝力学性能测试结果,从表1中可看出,树脂中添加MWNTs后,复丝的拉伸强度提高3.67%,拉伸模量提高5.93%,断裂伸长率提高

6.93%,结果表明添加MWNTs可提高环氧树脂/CF的界面粘接能力,MWNTs、树脂、纤维之间结合更为紧密,因此复丝在受到拉伸时树脂可传递更多载荷,保护纤维在断裂前承受更大应力,有利于提升纤维强度转化率,从而复丝表现出更高的力学性能。

表1 碳纤维复丝力学性能测试结果

| 项目           | 无 MWNTs | 添加 MWNTs |
|--------------|---------|----------|
| 拉伸强度 / MPa   | 4.9     | 5.08     |
| 拉伸弹性模量 / GPa | 236     | 250      |
| 断裂伸长率 / %    | 2.02    | 2.16     |

### (2) 单向板。

为保证复合材料单向板的力学性能和树脂含量,需控制固化温度、升温时间和加压点等参数的配合关系,制定合理的固化制度<sup>[10]</sup>。图4是依据经验制定的复合材料固化温度、加压曲线示意图。

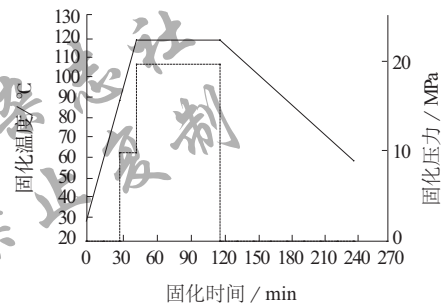


图4 固化制度曲线

表2是单向板力学性能测试结果,其中 $\sigma$ 和 $E$ 分别代表强度和弹性模量。从表2中可看出,复合材料添入MWNTs后拉伸强度提升了7.2%,弯曲强度提升了9.73%,压缩强度提升了6.82%,层剪切强度提升了11.54%,复合材料力学性能得到明显提升,说明MWNTs在树脂中分散良好,与树脂界面结合紧密,在复合材料中发挥其高强、高模、界面性能优良的特性。

表2 单向板力学性能测试结果

| 单向板      | 0° 拉伸    |     | 0° 弯曲    |     | 0° 压缩    |     | 层剪切强度 / MPa | 树脂含量 / % |
|----------|----------|-----|----------|-----|----------|-----|-------------|----------|
|          | $\sigma$ | $E$ | $\sigma$ | $E$ | $\sigma$ | $E$ |             |          |
|          | GPa      | GPa | GPa      | GPa | GPa      | GPa |             |          |
| 无添加      | 2.50     | 148 | 1.85     | 138 | 1.32     | 127 | 104         | 25.1     |
| 添加 MWNTs | 2.68     | 155 | 2.03     | 151 | 1.41     | 143 | 116         | 25.3     |

## 3 结论

(1) 研究了一种MWNTs分散入树脂的方法,结果表明球磨8 h后MWNTs的分散性明显改善,树脂混合液黏度低于0.8 Pa·s,适用期超过24 h。树脂浇铸体力学性能优良,拉伸强度78 MPa,弯曲强度106 MPa,断裂伸长率4.3%。

(2) 通过CF复丝试验来考察MWNTs/增强纤

维/树脂基体之间的界面结合能力及纤维强度转化能力。测试结果表明:添加 MWNTs 后复丝拉伸强度提高 3.67%,拉伸弹性模量提高 5.93%,断裂伸长率提高 6.93%,MWNTs 有助于提升纤维/树脂界面性能。

(3) 制备了添加 MWNTs 的环氧树脂预浸料和复合材料单向板,单向板力学性能测试结果表明:添加 MWNTs 后拉伸强度提升了 7.2%,弯曲强度提升了 9.73%,压缩强度提升了 6.82%,层剪强度提升了 11.54%,MWNTs 的加入可有效提高预浸料制品力学性能。

### 参考文献

- [1] 唐峰,张清杰,高亮,等. MWCNTs-NH<sub>2</sub>/环氧树脂纳米复合材料压缩性能影响机理[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2016,43(2):48-52.  
Tang Feng, Zhang Qingjie, Gao Liang, et al. Modification mechanisms of compressive mechanical properties of MWCNTs-NH<sub>2</sub>/epoxy nanocomposites[J]. Journal of Beijing University of chemical technology: Nature Science, 2016, 43(2):48-52.
- [2] 吴俊青,俞科静,钱坤. 碳纳米杂化材料的制备及其对环氧树脂性能的影响[J]. 化工新型材料. 2016, 44(8):41-43.  
Wu junqing, Yu Kejing, Qian Kun. Strengthening and toughening property of epoxy resin composite with MWCNT / f-GN hybrid material[J]. New Chemical Materials. 2016, 44(8):41-43.
- [3] 郑国栋,张清杰,邓火英,等. 不同官能化碳纳米管对 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报. 2015, 32(3):640-648.  
Zheng Guodong, Zhang Qingjie, Deng Huoying, et al. Effect of different functionalized carbon nanotubes on mechanical properties of MWCNTs-carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta materiae compositae sinica. 2015, 32(3):640-648.
- [4] 胡超,刘虎,曹晓瀚,等. 多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料. 2015, 13(6):68-71.  
Hu Chao, Liu Hu, Cao Xiaohan, et al. Study on preparation and performance of multi-walled carbon nanotube/epoxy resin composites[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(6):68-71.
- [5] 唐峰,张清杰,高亮,等. 胺/环氧当量比对 MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(5):85-90.  
Tang Feng, Zhang Qingjie, Gao Liang, et al. Effects of the epoxy-amine stoichiometry ratio on the properties of MWCNTs-NH<sub>2</sub>/epoxy composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(5):85-90.
- [6] 董晓娜,杨一兵,陈衍华,等. 多壁碳纳米管/有机硅改性环氧树脂复合材料的研制[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(7):31-34.  
Dong Xiaona, Yang Yibing, Chen Yanhua, et al. Study on preparing MWCNTs/organic silicon modified epoxy resin composite[J]. China Adhesives, 2015, 24(7):31-34.
- [7] 赵新福,张清杰,郭健,等. 环氧化合物上浆处理的 MWCNTs 对 MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2):247-255.  
Zhao Xinfu, Zhang Qingjie, Guo Jian, et al. Effect of epoxide sizing treated MWCNTs on the properties of MWCNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2):247-255.
- [8] 沈小军,孟令轩,付绍云. 石墨烯-多壁碳纳米管协同增强环氧树脂复合材料的低温力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):21-26.  
Shen Xiaojun, Meng Lingxuan, Fu Shaoyun. Cryogenic mechanical properties of epoxy composites synergistically reinforced by graphene-multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1):21-26.
- [9] 李娜,路鹏程,王志平. 碳纳米管/碳纤维环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 功能材料, 2017, 48(7):73-78.  
Li Na, Lu Pengcheng, Wang Zhiping. Preparation and mechanical property of MWCNTs/carbon fiber epoxy resin composites[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(7):73-78.
- [10] 张明艳,翟兆辉,李明川,等. 碳纳米管的功能化及其环氧树脂纳米复合材料性能研究[J]. 绝缘材料, 2016, 49(1):15-19.  
Zhang Mingyan, Zhai Zhaohui, Li Mingchuan, et al. Study on functionalization of multi-walled carbon nanotubes and properties of MWCNTs/EP nanocomposites[J]. Insulating Materials, 2016, 49(1):15-19.

## 欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志,订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊,大 16 开本,每月 10 日出版,2018 年定价 15 元/期,全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2018 年定价 15 元/期,全年 90 元。

电话:(0531)85878223 85878057 传真:(0531)85947355