

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.004

EP/CFDSF/CNTs 复合材料的力学性能和电学性能

张鹏飞^{1,2}, 寇开昌¹

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710129; 2. 陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

摘要: 采用浓硝酸和浓硫酸改性碳纳米管 (CNTs), 然后以环氧树脂 (EP) 为基体、碳纤维双层间隔织物 (CFDSF) 为增强体制备了 EP/CFDSF/CNTs 复合材料, 研究了改性 CNTs 含量对 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料力学性能及电学性能的影响。结果表明, 随改性 CNTs 含量增加, 两种复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度均先升高后降低, 当改性 CNTs 的含量为 2.5 份时, 两种复合材料的力学性能最好, EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度分别为 145.18 MPa 和 18 kJ/m², 分别较 EP/CNTs 复合材料提高了 12.5% 和 18.4%。随改性 CNTs 含量增加, 两种复合材料的体积电阻率降低, 当达到渗滤阈值即改性 CNTs 的含量为 2.5 份后下降明显, EP/CNTs 复合材料的体积电阻率为 25.9 Ω·cm, 而 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率为 20.85 Ω·cm。

关键词: 碳纳米管; 碳纤维双层间隔织物; 环氧树脂; 复合材料; 力学性能; 电学性能; 电阻率

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0017-05

Mechanical and Electrical Properties of EP/CFDSF/CNTs Composites

Zhang Pengfei^{1,2}, Kou Kaichang¹

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

Abstract: Using concentrated nitric acid and concentrated sulfuric acid to modify carbon nanotubes (CNTs), then taking epoxy resin (EP) as the matrix and carbon fiber double spacer fabric (CFDSF) as reinforcement, the EP/CFDSF/CNTs composites were prepared, the effect of modified CNTs content on the mechanical properties and electrical properties of EP/CNTs and EP/CFDSF/CNTs composites were studied. The results show that the flexural strength and notch impact strength of the two composites increase first and then decrease with the increase of the content of the modified CNTs. When the content of modified CNTs is 2.5 phr, the mechanical properties of the two composites are the best, and the flexural strength and notched impact strength of EP/CFDSF/CNTs composites are 145.18 MPa and 18 kJ/m² respectively, which are 12.5% and 18.4% higher than those of EP/CNTs composites. Meanwhile, with the increase of the content of the modified CNTs, the volume resistivity of the two composites decrease, it decreases obviously after reaching the percolation threshold (the content of the modified CNTs is 2.5 phr), at the percolation threshold, the volume resistivity of EP/CNTs composites is 25.9 Ω·cm while the volume resistivity of EP/CFDSF/CNTs composites is 20.85 Ω·cm.

Keywords: carbon nanotubes; carbon fiber double spacer fabric; epoxy resin; composite; mechanical property; electrical property; resistivity

环氧树脂 (EP) 具有优良的物理力学性能和成型工艺性, 广泛应用于国防、航空航天和电子电器等领域^[1]。近年来, 为了进一步提高 EP 的力学性能, 最直接和有效的方法就是向其中加入纳米填料, 同

时引入增强纤维, 使 EP 呈现出更为优良的力学性能和特殊的功能性^[2-5], 因此纳米填料对增强聚合物/纤维复合材料力学性能的影响机制已成为研究的热点问题之一。

基金项目: 陕西省创新人才推进计划——青年科技新星项目 (2017KJXX-69)

通讯作者: 张鹏飞, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为纤维增强复合材料制备及性能 E-mail: 120839626@qq.com

收稿日期: 2018-02-07

引用格式: 张鹏飞, 寇开昌. EP/CFDSF/CNTs 复合材料的力学性能和电学性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4): 17-21.

Zhang Pengfei, Kou Kaichang. Mechanical and electrical properties of EP/CFDSF/CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4): 17-21.

碳类纳米填料是一种应用广泛的纳米填料,常见的主要有炭黑、碳纳米管(CNTs)、石墨、石墨烯等,而CNTs由于其特殊的结构组成和优异的表面效应,具有质量更轻以及力学性能和耐热性能更好的特点,可以更好地与聚合物基体相结合,有效地改善聚合物基体的性能^[6-7]。魏小昕等^[8]研究发现,经过改性后的CNTs其分散性要好于未改性的CNTs,同时,随着CNTs含量的逐渐增加,EP/CNTs复合材料的力学性能先增后减,且最大拉伸强度为67.3 MPa,充分说明改性后的CNTs使EP基体材料的性能有较好的提升。K. T. Lau等^[9]发现在EP中加入高比表面积的CNTs后,两者可形成网状结构,从而提高复合材料的拉伸强度。综上所述,CNTs加入可以显著改善EP力学性能,同时相关研究还发现,CNTs/碳纤维(CF)可以充分利用彼此的相互作用和协同作用共同增强EP复合材料,使复合材料的各项性能发生较大的改变,如基体抗裂纹性能的提升^[10-11],复合材料的层间断裂韧性^[12-15]、抗冲击性能^[16-18]以及耐磨性能^[19]等各项性能的改善。

CF双层间隔织物(CFDSF)具有三维的立体结构,其不仅避免了纤维状态的CF在树脂基体中分散不均的问题,还能在多个方向上增强树脂的性能,为此笔者首先通过强酸改性CNTs,然后将CFDSF和改性CNTs共同引入到EP中,制备了EP/CFDSF/CNTs复合材料,对比研究了改性CNTs对EP/CFDSF/CNTs和EP/CNTs复合材料力学性能的影响规律,并阐明了CNTs对复合材料力学性能的作用机制,最后研究了改性CNTs对EP/CFDSF/CNTs电学性能的影响,为同类材料的制备和研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF: 6K, 东莞市碳索复合材料有限公司;

CNTs: 中国科学院成都有机化学有限公司;

EP: JD-919, 湖南嘉盛德材料科技有限公司;

甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA): 北京百灵威科技有限公司;

硝酸: 体积浓度68%, 苏州晶瑞化学股份有限公司;

硫酸: 体积浓度95%, 淄博凯茂化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

半自动小样织机: SGA598型, 江阴市通源纺机

有限公司;

数控超声波清洗仪: KQ-300DE型, 昆山市超声仪器有限公司;

真空干燥箱: DZ-2BC型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9030A型, 上海鸿都电子科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spotlight 400 & Frontier型, Perkin Elmer公司;

摆锤冲击试验机: BC-50型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6303型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): Quanta-450-FEG型, 美国FEI公司;

数字万用表: VC9806型, 深圳市胜利科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) CFDSF的设计及制备。

CFDSF的设计及织造原理和工艺参见文献[20]。根据文献[20]的研究结果,织物的接结纱经向间距为4 mm时复合材料力学性能最优,因此选取接结纱经向间距为4 mm时所织造的CFDSF进行研究。

(2) CNTs的酸化改性。

将2 g CNTs置于240 mL的浓硝酸和浓硫酸的混酸溶液中,其中浓硝酸与浓硫酸的体积比为3:1。室温超声3 h后在混合溶液中加入蒸馏水进行稀释,用滤膜抽滤。过滤后继续加入适量蒸馏水稀释,静置,取上层清液倒掉,抽滤。重复以上操作数次,直至上层清液pH值接近7,将滤膜过滤出CNTs,烘箱干燥,研磨0.5 h,得到酸化改性的CNTs。

(3) EP/CNTs复合材料的制备。

将固化剂MeHHPA、酸化改性后的CNTs和EP以一定比例充分混合,超声震荡一段时间后,将混合液放入真空干燥箱中,在40℃下抽真空15 min,去除混合液中气泡,将混合液浇注入模具中,在40℃的真空干燥箱中继续抽真空30 min;然后将模具放入鼓风干燥箱中,以80℃/2 h+100℃/4 h+140℃/4 h的工艺条件进行固化,制得EP/CNTs复合材料。复合材料中,以EP基体含量为100份,则改性CNTs含量分别为0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5份,MeHHPA含量为30份。

(4) EP/CFDSF/CNTs 复合材料的制备。

将接结纱经向间距为 4 mm 的 CFDSF 放入到自制的方形模具中,然后按照 (3) 中的方法制备 EP 和改性 CNTs 的混合液并浇注入模具中,在常温下固化 24 h 后,在 80℃/2 h+100℃/4 h+140℃/4 h 的工艺条件下固化,然后在 160℃ 温度下保温 4 h,制得 EP/CFDSF/CNTs 复合材料。

1.4 测试与表征

利用 FTIR 表征改性前后 CNTs 的结构,采用 KBr 压片法,测试波数范围为 500~4000 cm^{-1} ;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试,跨距为 60 mm,测试速率为 1 mm/min;

采用场发射 SEM 观察复合材料试样的冲击断面并拍照;

体积电阻率按 GB/T 15662-1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 改性 CNTs 的 FTIR 表征

图 1 为改性前后 CNTs 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, CNTs 的特征峰值主要出现在 3427, 2974, 1636, 1113 cm^{-1} 等处。其中, 3427 cm^{-1} 处为羟基的特征峰, 2974 cm^{-1} 处为甲基的特征峰, 1636 cm^{-1} 处为羰基的特征峰, 1113 cm^{-1} 处为 C—O 键的吸收特征峰。可以发现, CNTs 经强酸改性后, 位于 3427 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 处的吸收峰强度增加, 表明强酸氧化改性在 CNTs 上引入了羟基和羧基, 增加了 CNTs 与 EP 的接触面积。

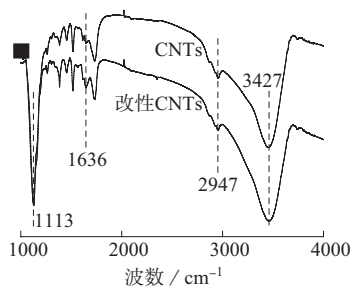


图 1 改性前后 CNTs 的 FTIR 谱图

2.2 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的力学性能对比

图 2 和图 3 分别为不同改性 CNTs 含量下 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度与缺口冲击强度。

从图 2 和图 3 可以看出,随着改性 CNTs 含量的不断增加, EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度均呈现先升后降的

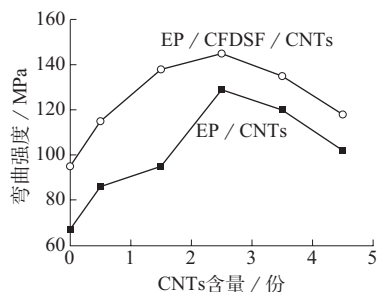


图 2 不同改性 CNTs 含量下 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs

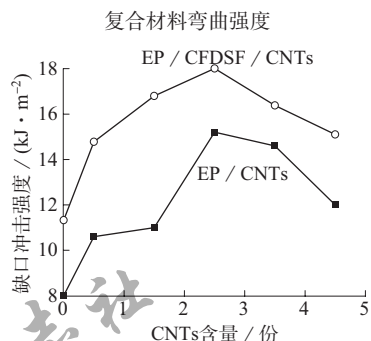


图 3 不同改性 CNTs 含量下 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs

复合材料弯曲强度
复合材料缺口冲击强度

规律。未加入改性 CNTs 时,纯 EP 的弯曲强度和缺口冲击强度分别为 66.7 MPa 和 8 kJ/m^2 ;当改性 CNTs 含量为 2.5 份时, EP/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度分别达到最大,为 129 MPa 和 15.2 kJ/m^2 ,相较未加入改性 CNTs 时分别提高了 93.4% 和 90%。同样,未加入改性 CNTs 时, EP/CFDSF 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度分别为 95.1 MPa 和 11.3 kJ/m^2 ;当改性 CNTs 含量为 2.5 份时, EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度最大,分别为 145.18 MPa 和 18 kJ/m^2 ,相较未加入改性 CNTs 时分别提高了 47.6% 和 59.3%。这是由于经过酸化改性的 CNTs 的表面活化性能较好,随着改性 CNTs 含量的增加,其对 EP 基体有一个明显的增强增韧作用,所以复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度会明显提升;然而过量的 CNTs 加入会在复合材料内部形成应力集中源,从而使复合材料力学性能呈现降低趋势。

另外,还可看出, EP/CFDSF/CNTs 复合材料的力学性能明显优于 EP/CNTs 复合材料,当 CNTs 含量为 2.5 份时,前者的弯曲强度和缺口冲击强度分别较后者提高 12.5% 和 18.4%,这说明改性 CNTs 和 CFDSF 对 EP 强度和韧性的提升有协同作用,从而进一步提高了复合材料的力学性能。

2.3 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的微观形貌

图 4 为 EP/CFDSF/CNTs 复合材料冲击断面

的微观形貌。从图 4a 可以看出,未加入改性 CNTs 的复合材料断面比较平整,且 CF 的断裂也较为平整;从图 4b 可以看出,当改性 CNTs 含量为 2.5 份时,复合材料断面变得凸起不平,且 CF 断裂参差不齐,这表明改性 CNTs 带有的羟基和羧基已经和 EP 及 CF 充分结合,其增强增韧效果明显;从图 4c 和图 4d 可以看出,当改性 CNTs 含量增加到 3.5 份和 4.5 份时,已不易观察到 CF,这表明 CNTs 与 CFDSF 及 EP 进行了充分结合,但 CNTs 含量过大会产生一定的团聚现象,从而形成应力集中源导致力学性能变差,这也与弯曲强度和缺口冲击强度测试结果一致。

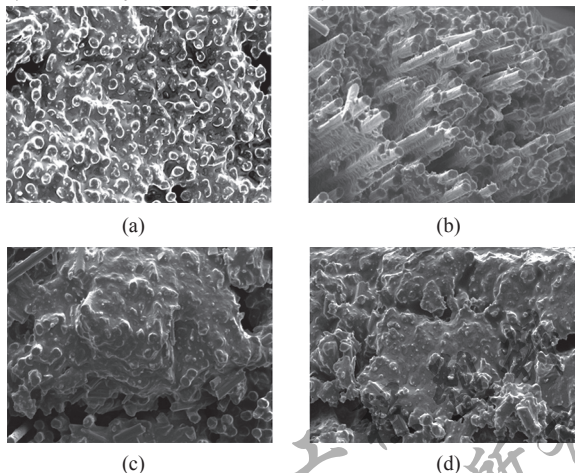


图 4 EP/CFDSF/CNTs 复合材料冲击断面微观形貌

2.4 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的电学性能

图 5 为不同改性 CNTs 含量下 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率。从图 5 可以看出,随着改性 CNTs 含量不断增加,EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率不断降低。当 CNTs 含量较低时,其之间不能形成联系,电子很难在相邻粒子间移动,对 CF 导电网络的协同效应较弱。随着改性 CNTs 含量的进一步增加,当 CNTs 含量达到 2.5 份后,复合材料的电阻率急剧下降,表明 CNTs 含量达到 2.5 份时即已经达到渗滤阈值,此时 EP/CNTs 复合材料的体积电阻率为 $25.9 \Omega \cdot \text{cm}$,而 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率相对更低,为 $20.85 \Omega \cdot \text{cm}$ 。CNTs 含量达到渗滤阈值时,绝大多数 CNTs 之间的间距已经足够小或者已经相互有接触,形成 CNTs 导电网络,对 CF 导电网络的协同效应加强,从而使得复合材料的体积电阻率发生突变。另外,由于 CNTs 和 CF 的共同作用,使 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率相较 EP/CNTs 复合材料更低。

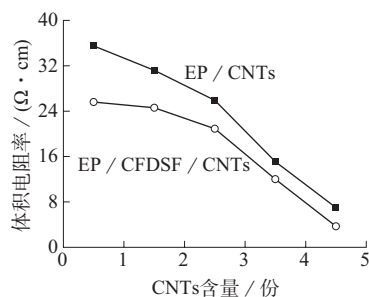


图 5 不同改性 CNTs 含量下 EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率

3 结论

(1) 随着改性 CNTs 含量的增加,EP/CNTs 和 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度呈现先增加后减少趋势。当改性 CNTs 含量为 2.5 份时,复合材料的力学性能最好,EP/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度分别为 129 MPa 和 15.2 kJ/m^2 ,而 EP/CFDSF/CNTs 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度分别为 145.18 MPa 和 18 kJ/m^2 ,分别较 EP/CNTs 复合材料提高了 12.5% 和 18.4%。

(2) 随着改性 CNTs 含量的增加,两种复合材料的体积电阻率逐渐降低,特别是达到渗滤阈值 (CNTs 含量为 2.5 份) 后下降明显,此时 EP/CNTs 复合材料的体积电阻率是 $25.9 \Omega \cdot \text{cm}$,EP/CFDSF/CNTs 复合材料的体积电阻率为 $20.85 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献

- [1] Dao D Q, Luche J, Richard F, et al. Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin / carbon fibre composites in cone calorimeter[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(19): 8 167-8 178.
- [2] Liang J, Xu Y, Wei Z, et al. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 115(1): 209-218.
- [3] Fernández C, Medina C, Pincheira G, et al. The effect of multiwall carbon nanotubes on the in-plane shear behavior of epoxy glass fiber reinforced composites[J]. Composites Part B Engineering, 2013, 55(12): 421-425.
- [4] Lei C, Hao J, Xu Z, et al. Role of a gradient interface layer in interfacial enhancement of carbon fiber / epoxy hierarchical composites[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(1): 112-121.
- [5] Shekar K C, Prasad B A, Prasad N E. Interlaminar shear strength of multi-walled carbon nanotube and carbon fiber reinforced, epoxy-matrix hybrid composite[J]. Procedia Materials Science, 2014, 6: 1 336-1 343.
- [6] Buys Y F, Lokman N A S. Conductive polymer composites from polylactic acid / natural rubber filled with carbon black[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1115: 253-257.

- [7] 王建国. 功能高分子材料[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2006:406.
- Wang Guojian. Functional polymers[M]. Shanghai:East China University of Science and Technology Press, 2006:406.
- [8] 魏小昕. 表面改性碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2009.
- Wei Xiaoxin. Study on mechanical properties of surface modified CNTs / EP composites[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009.
- [9] Bal S, Borah J P, Borgohain C. Microscopic analysis of mechanical properties of aligned carbon nanotube / epoxy composite[M]// Advanced nanomaterials and nanotechnology. Springer Berlin Heidelberg, 2013:347-365.
- [10] Zhang Q, Wu J, Gao L, et al. Dispersion stability of functionalized MWCNT in the epoxy-amine system and its effects on mechanical and interfacial properties of carbon fiber composites[J]. Materials & Design, 2016, 94:392-402.
- [11] 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.
- [12] Hossain M K, Hossain M E, Dewan M W, et al. Effects of carbon nanofibers (CNFs) on thermal and interlaminar shear responses of E-glass / polyester composites[J]. Composites Part B Engineering, 2013, 44(1):313-320.
- [13] Suresh G, Jayakumari L S, Suresh G, et al. Evaluating the mechanical properties of E-Glass fiber / carbon fiber reinforced interpenetrating polymer networks[J]. Polimeros, 2015, 25(1):49-57.
- [14] Lei C, Hao J, Xu Z, et al. Role of a gradient interface layer in interfacial enhancement of carbon fiber / epoxy hierarchical composites[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(1):112-121.
- [15] Zhang H, Liu Y, Kuwata M, et al. Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg[J]. Composites Part A:Applied Science & Manufacturing, 2015, 70:102-110.
- [16] Xu X, Zhou Z, Hei Y, et al. Improving compression-after-impact performance of carbon-fiber composites by CNTs / thermoplastic hybrid film interlayer[J]. Composites Science & Technology, 2014, 95:75-81.
- [17] Sharma S P, Lakkad S C. Impact behavior and fractographic study of carbon nanotubes grafted carbon fiber-reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2015, 69:124-131.
- [18] Papadopoulos A, Gkikas G, Paipetis A S, et al. Effect of CNTs addition on the erosive wear response of epoxy resin and carbon fibre composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2016, 84:299-307.
- [19] Siegfried M, Tola C, Claes M, et al. Impact and residual after impact properties of carbon fiber / epoxy composites modified with carbon nanotubes[J]. Composite Structures, 2014, 111(11):488-496.
- [20] 张鹏飞,寇开昌. 接结纱经向间距对EP/CFSF复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4):39-43.
- Zhang Pengfei, Kou Kaichang. Influence of binder yarn warp direction distance on properties of EP / CFSF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):39-43.

朗盛将在德国建立新的热塑性特种复合材料生产线

特种化学品公司朗盛现已在德国 Krefeld-Uerdingen 工厂投产了一条用于生产特种聚合物的新生产线。该公司已投资约 700 万欧元用于扩大其工程塑料的生产能力。朗盛正在巩固其聚酰胺 6, 聚酰胺 66 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 高性能聚合物供应商和开发商的地位。

新生产线的年生产能力可达 1 万 t。Krefeld-Uerdingen 工厂为 Pocan 品牌的 Durethan 聚酰胺化合物和 PBT 化合物生产补充设计了新的复合生产线。

朗盛高性能材料业务部负责人 Michael Zobel 博士表示, 通过这项投资, 公司特别关注电动汽车等新型交通方式的发展, 同时也关注电气和电子行业的趋势, 如工业 4.0, 这些趋势导致对复杂热塑性聚合物的需求不断增长。

新的生产线包括一台高性能双螺杆挤出机, 其加料精确, 同时具有高效的冷却和分级技术。

高性能材料业务部门化合物负责人 Stefanie Nickel 博士表示, 挤出机提供了经济生产高质量聚合物所需的所有设

备, 该生产线非常适合用于公司的玻璃纤维增强聚酰胺, 这些聚酰胺用于汽车结构轻量化设计。它也适用于生产高矿物质含量的聚合物, 用于导热外壳部件, 例如用于电子组件的小型化。

除了在德国 Krefeld-Uerdingen 和 Hamm-Uentrop 的工厂外, 朗盛还在全球许多地区运营复合材料生产线, 为其国际客户提供服务。例如在中国的无锡, 印度的 Jhagadia, 美国的加斯托尼亚和巴西的费利斯港。2019 年, 朗盛将在中国常州开设另一个复合工厂, 年产能约为 2.5 万 t。

(慧聪塑料网)

日本东丽公司将收购滕卡特先进复合材料公司

日本东丽公司将以 9.3 亿欧元收购荷兰碳纤维加工巨头滕卡特先进复合材料公司。此举旨在强化主要面向飞机的碳纤维业务。这将是东丽有史以来最大一笔收购。滕卡特的年销售额达到 2 亿欧元, 在全球拥有 5 家工厂。面向欧洲空中客车、美国 SpaceX、中国联想集团、美国耐克等供货。

(慧聪塑料网)