

碳纳米管/环氧树脂复合材料的研究进展

孔嘉华

华北水利水电大学土木与交通学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年8月27日; 录用日期: 2024年9月20日; 发布日期: 2024年9月26日

摘要

本综述涵盖了碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备方法及其力学和热性能。文中探讨了多种用于制备这类复合材料的技术, 并详细分析了添加碳纳米管如何改变环氧树脂的性能。特别强调了碳纳米管对环氧树脂力学性能的具体影响。此外, 本文还指出了当前研究中面临的一些挑战, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词

环氧树脂、碳纳米管、力学性能、热性能

Research Progress on Carbon Nanotube/Epoxy Resin Composites

Jiahua Kong

School of Civil Engineering and Transportation, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou Henan

Received: Aug. 27th, 2024; accepted: Sep. 20th, 2024; published: Sep. 26th, 2024

Abstract

This review covers the preparation methods and mechanical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy resin composites. The paper discusses various techniques used for preparing these composites and analyzes in detail how the addition of carbon nanotubes alters the performance of epoxy resins. Special emphasis is placed on the specific impact of carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy resins. Additionally, the review highlights some of the challenges currently faced in research and provides an outlook on future development trends.

Keywords

Epoxy Resin, Carbon Nanotubes, Mechanical Properties, Thermal Properties



1. 引言

结合不同组分材料的优点而形成的新材料，被称为复合材料。和组分单一的材料相比，复合材料具有更优异的性能[1]。复合材料的研究已经成为当前新材料研究的重要领域。环氧树脂基纳米粒子复合材料便是其中的一种，因其具备质量轻，力学[2]、热学、电学[3]等良好的性能，受到了广大研究者的关注。环氧树脂(EP)是一种高分子聚合物，是指含有两个或两个以上环氧基团一类聚合物的统称。环氧树脂是一种历史悠久、用途广泛的热固性树脂材料，因其有优良的力学性能、介电性能和耐化学腐蚀性，可以作为工程塑料、层压材料、模压料、涂料等，被广泛应用于航空航天、车辆工程、军工等高新技术领域。但是由于纯环氧树脂固化物普遍存在着脆性大、易开裂、可燃等缺点，并且随着科技的发展，各个应用领域对材料性能的要求越来越高，这使得环氧树脂难以满足日益发展工程技术的要求，近些年来许多研究者都致力于对环氧树脂进行改性，力图解决这个问题，对环氧树脂进行改性是其未来发展趋势之一。纳米材料具有小尺寸效应、表面效应等优点，且由于纳米材料改性用量较少、成本低，所以已成为当下研究的热点。其中，碳纳米管(CNTs)相比于其他的纳米材料具有优异的机械性能，较高的长径比和比表面积等优点，成为了环氧树脂理想的改性材料。

碳纳米管是由单层或者多层类石墨烯片层卷曲而形成的管状纳米材料[4]，碳纳米管弹性模量大、韧性好、轴向抗拉强度高，而且独特的微观管状结构使其具有很强的弯曲性能。除此之外，碳纳米管质量低、热稳定性好、导电性能优异，化学电阻高。这使它成为提升聚合物力学、热学、电学性能的首要选择。1991年，日本的研究人员 Iijima [5]首次发现了碳纳米管，经过对碳纳米管的研究发现，相比于其他纳米材料它具有十分优异的性能，更适用于在工程当中的使用。在碳纳米管被发现的几年后，Ajayan [6]等人首次采用碳纳米管作为聚合物的填料制备出了机械性能更好的碳纳米管/聚合物复合材料。

2. 碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备方法

在众多的高分子聚合物当中，环氧树脂因为其化学稳定性好、黏结性能强，强度高等优点在航空航天、电子电器、涂料等各个领域都得到了广泛的使用。但是环氧树脂固化物脆性较大、易开裂，抗冲击以及耐热性能较差，使它在一些工程应用当中受到了限制，为此众多研究者对环氧树脂进行了大量的改性研究工作。研究表明将碳纳米管作为填料对环氧树脂进行改性制作而成的复合材料其力学、热学，电学性能均有明显的提高。

尽管碳纳米管/环氧树脂复合材料具有很多优点，但是由于碳纳米管具有很大的比表面积和长径比，导致其在粘稠的环氧树脂当中很容易发生聚团现象，分散性较差。要使得碳纳米管在环氧树脂基体中充分分散，选择合适的制备方法是很重要的。目前碳纳米管增强环氧树脂基复合材料的主要制备方法有溶液共混法、原位聚合法和化学改性法等。

2.1. 溶液共混法

溶液共混法是制备碳纳米管/聚合物基体复合材料最常用的方法。溶液共混法制备复合材料工艺简单，易于大规模生产。该方法是将碳纳米管采用超声分散到选定的溶剂中，随后在溶剂中加入环氧树脂，再进行均匀分散，最后进行加热，使溶剂挥发，制备得到复合材料。施雪军等[7]将碳纳米管加入乙醇中，

进行超声分散搅拌后，在悬浮液中加入环氧树脂，再进行磁力搅拌。当温度升高到 60℃时，用减压蒸馏法除去体系内的乙醇，得到了碳纳米管/环氧树脂复合材料。

2.2. 原位聚合法

原位聚合法是将碳纳米管加入到聚合物基体中单体在引发剂的作用下接枝到碳纳米管壁上，然后聚合成复合材料，它是一种碳纳米管均匀分散到热固性基体中的有效方法。原位聚合法最大的优势是在复合材料制备中，碳纳米管和聚合物基体间会被引入共价键，从而增加了基体和填料间的相互作用力。姚美娟[8]采用原位聚合法-沉淀聚合的方法对碳纳米管进行聚丙烯酸功能化，制备出了碳纳米管/环氧树脂复合材料。

2.3. 化学改性法

化学改性法可以提高碳纳米管在环氧树脂中的分散性，从而提高复合材料的性能，首先对碳纳米管进行表面化学改性，之后添加到环氧树脂中制备得到复合材料。高瑞泽[9]按照浓硫酸和浓硝酸 1:1 的比例配制混酸溶液，将一定量的碳纳米管加入到配制好的混酸溶液中，用玻璃棒轻轻搅拌至搅拌均匀，将混合均匀的溶液加热回流处理，使多壁碳纳米管被充分氧化，得到了羧基化碳纳米管。采用这种碳纳米管和环氧树脂进行复合，制备了羧基化碳纳米管/环氧树脂复合材料。

3. 碳纳米管/环氧树脂复合材料的性能

相比于其他常见的纳米填料，碳纳米管具有独特的结构形式，这使得它在增强环氧树脂基体的力学性能、热学性能以及电学性能等方面都表现出了其具有制备高性能和特殊功能复合材料的优势。

3.1. 力学性能

碳纳米管的重量轻、六边形结构连接趋近完美，具有着非常优异的力学性能。在实际使用中，影响碳纳米管/环氧树脂复合材料强度的主要因素是碳纳米管的掺量以及它在环氧树脂当中的分散情况和排布状态。Coleman J.N. [10]等仔细地分析了影响碳纳米管增强聚合物的各个因素。

在 1998 年，Schadler L.S.等[11]首次研究了碳纳米管/环氧树脂复合材料的力学性能。根据试验测试发现掺量 5wt%碳纳米管的拉伸模量较纯环氧树脂从 3.1 GPa 提升到 3.71 GPa，在压缩试验当中，材料的模量较纯树脂从 3.63 GPa 提升到 4.5 GPa。表明了碳纳米管对环氧树脂的力学性能有着很明显的增强作用。

Xu 等[12]人通过微加工工艺制备了多壁碳纳米管增强的环氧树脂复合薄膜，并且采用通过旋涂法实现了碳纳米管的对齐，试验发现与纯树脂薄膜相比，当添加 0.1wt%碳纳米管时，复合材料的弹性模量增加了 20%。对断裂表面进行电子显微镜观察，显示了碳纳米管环氧基体之间存在高界面剪切应力。

Zhuang G.S.等[13]将多壁碳纳米管引入到环氧树脂当中制作出了复合材料，并且研究了碳纳米管含量和固化温度对环氧树脂弯曲性能的影响。经过试验测试在 0.075wt%的多壁碳纳米管含量下达到了最大强度为 154 MPa，比纯环氧树脂的 142 MPa 高出 9%。但是当多壁碳纳米管的掺量到达 0.1wt%后其弯曲强度开始下降，当掺量达到 0.5wt%之后复合材料的弯曲强度较纯环氧树脂的弯曲强度更低。强度下降的主要原因是多壁碳纳米管的团聚和缠绕现象，导致较多掺量的碳纳米管在环氧树脂中难以均匀分散，从而导致了弯曲强度的下降。

Noa Lachman 等[14]研究了环氧树脂基体和多壁碳纳米管之间界面的分子性质对所得纳米复合材料的机械性能的影响。在环氧树脂中添加 0.34wt%的原始多壁碳纳米管、羧基化碳纳米管和氨基化碳纳米管与纯环氧树脂进行对比。研究发现采用羧基化、氨基化多壁碳纳米管和环氧树脂进行复合相较于纯环

环氧树脂和原始多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸韧性、冲击韧性以及断裂韧性等力学性能均有所提高。说明了经过官能团化的多壁碳纳米管对环氧树脂的力学性能增强更为显著，这是由于官能团化的多壁碳纳米管在环氧树脂中更易于分散均匀，减少了团聚现象。

李兵等[15]采用多壁碳纳米管经浓硫酸与浓硝酸(V 浓硫酸:V 浓硝酸 = 3:1)进行表面功能化处理后，与氯化亚砷进行酰氯反应，再与三乙烯四氨进行接枝反应，得到氨功能化的多壁碳纳米管。采用这种碳纳米管制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料，并对其力学性能进行了研究。研究发现，当碳纳米管体积分数为 1%时，氨功能化的多壁碳纳米管与环氧树脂复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别为 119 MPa 和 2.86 GPa，同样与纯固化的环氧树脂相比，此两项性能指标分别提高了 39%和 31%，而与原始多壁碳纳米管与环氧树脂复合材料的弯曲强度和弯曲模量最大值相比，此两项性能指标分别提高了 25%和 21%。

邓火英等[16]采用多壁碳纳米管进行环氧树脂的改性，研究了多壁碳纳米管的改性方法、规格、含量对树脂基体的流变特性和碳纤维复合材料力学性能的影响。结果表明，碳纳米管的管径越小，改性树脂的黏度升高越明显，长径比越大增韧效果越好，长径比较小时增强效果较好。

许孔力等[17]通过溶液复合法与机械混合法制备不同质量分数碳纳米管/环氧树脂复合材料。并采用扫描电子显微镜对碳纳米管在环氧树脂中的分散情况进行了表征。结果显示溶液复合法制备出的复合材料的弯曲强度和弯曲模量均优于机械混合法。溶液复合法制备的 0wt%、1wt%和 3wt%碳纳米管的弯曲强度和弯曲模量分别是 89.2、98.6 和 80.9 Mpa 与 1.80、2.14 和 2.45 Gpa。碳纳米管的掺量为 1wt%的时候，材料的弯曲强度与弯曲模量都有明显的提升。但是当碳纳米管掺量提高到 3wt%时，虽然其弯曲模量还会进一步提升，但是其弯曲强度反而低于纯环氧树脂。

曾利建等[18]进行了一项研究，目的是精确描述碳纳米管(CNTs)增强环氧树脂纳米复合材料的拉伸力学特性。他们结合了实验数据与有限元模拟分析来评估不同类型的 CNTs 增强的 CNTs/EP 复合材料的拉伸性能。考虑到团聚现象对环氧树脂基体性能的影响，研究者提出了一种调整团聚区域中树脂材料参数的方法，并优化了团聚分布的数值分析技术。研究结果显示，在较低的 CNTs 添加量(0.5wt%)时，采用均匀分布的数值分析方法能准确地预测 CNTs/EP 复合材料的拉伸强度及弹性模量。而对于较高浓度(1.5wt%)的 CNTs，通过团聚分析方法能够精确预测复合材料的拉伸力学性能，预测的弹性模量和拉伸强度与实际值之间的偏差不超过 5%。

李璐等[19]采用超支化聚合物对羧基化碳纳米管进行表面修饰，利用其大量的活性端基使碳纳米管表面活化，从而提高碳纳米管与环氧树脂之间的界面结合性。对于掺量为 0.3wt%的碳纳米管，采用光学显微镜对纳米管在环氧树脂中的分散性进行观察发现羧基化碳纳米管在复合材料中分散性较差，经过不同支化度的超支化聚酯接枝修饰以后，在树脂基体中的碳纳米管团聚体明显减少，分散逐渐趋于均匀。对复合材料进行力学性能测试，发现加入 0.3wt%碳纳米管的环氧树脂复合材料的拉伸强度相较于纯环氧树脂提高了 21.8%，而加入 0.3wt%超支化聚酯修饰碳纳米管的环氧树脂，相对纯环氧树脂，拉伸强度变化不大，但却使断裂伸长率显著提高，且随着支化度越高，断裂伸长率提高越大。

3.2. 热性能

由于碳纳米管具有高长径比，沿着其长度方向的热交换性能很高，热导率高达 1000 W/(m·K)以上，将其添加到环氧树脂基体中可以提高其玻璃化温度、熔点和热分解温度。特别是经过改性后的碳纳米管其表面上的化学键能够容易地与高分子链中的某些基团发生反应，形成较牢固的化学作用力，从而能够很大程度地提高复合材料的热分解温度。

Xianhong Chen 等人[20]通过一系列化学反应，包括氧化、羧基烷基自由基添加、酰化和酰胺化步骤，制备了氨基化碳纳米管。他们研究了不同含量的碳纳米管对复合材料热性能的影响。实验结果表明，在

环氧树脂中添加 2.0wt%的氨基化碳纳米管后,复合材料的热分解温度和玻璃化转变温度相较于纯环氧树脂分别提高了 49.3℃和 22℃。

王登武等[21]采用先酸化在空气氧化的方法对碳纳米管进行了纯化处理,并用溶液共混法制备了碳纳米管/环氧树脂导热复合材料。研究了不同含量的纯化碳纳米管对复合材料的导热性能的影响。经过试验测试,纯化处理之后碳纳米管表面的催化剂粒子和无定形碳被去除,得到了纯净碳纳米管。当纯化碳纳米管在环氧树脂中含量为 1.5wt%时,复合材料的热导率可达 1.237 W/(m·℃)。

文放等人[22]通过将原始碳纳米管、羧基化碳纳米管以及氨基化碳纳米管加入到环氧树脂中,并使用超声分散法与溶液共混法制备了三种不同功能化的碳纳米管/环氧树脂复合材料。研究发现,羧基化碳纳米管能够最显著地提高环氧树脂的热性能。具体来说,与纯环氧树脂相比,羧基化碳纳米管复合材料的热分解初始温度提高了 2.11%,同时热释放速率的峰值、比消光面积的峰值以及总的热释放值均有所降低。

董延茂等[23]以含氮、磷、铁的模拟废水和多壁碳纳米管(MWCNT)为原料,采用化学沉淀法制备出了多壁碳纳米管-磷酸铵铁(MWCNT-FAP)。随后将 MWCNT-FAP 和聚磷酸铵(APP)引入环氧树脂(EP)中制备了 MWCNT-FAP-APP/EP 复合材料。采用微尺度燃烧量热法和 UL-94 方法测试了复合材料的热释放率(HRR)和阻燃性。研究表明,加入 MWCNT-FAP 和 APP 后, MWCNT-FAP 与 APP 对 EP 具有良好的协效阻燃性能环氧树脂的 HRR 明显降低,点燃时间延长。

4. 结语

目前碳纳米管/环氧树脂复合材料的研究已经取得了很大程度上的进步,但是依旧存在着很多问题急需解决。1) 碳纳米管在聚合物基体中如何均匀分散是主要问题之一,碳纳米管之间存在较大的作用力导致在聚合物中常常聚团存在这对复合材料的各项性能都有很大的影响。通过表面处理和改性能增加其分散性但是效果依然不够理想。2) 碳纳米管具有极小的尺寸使之在聚合物基体中像其他短纤维一样实现定向排列非常困难,目前尚缺乏有效的控制其定向排列的方法,使碳纳米管在增强聚合物时受到很大限制。3) 碳纳米管虽然对聚合物基体的各项性能都有很多增强,但是碳纳米管的成本较高,距实现工业化还有很长的进程。关于碳纳米管/环氧树脂复合材料的研究前景应当聚焦到以下几个方面:1) 碳纳米管在环氧树脂中的分散性问题,目前对碳纳米管进行改性在其表面形成官能团是一种较为有效的方法,应当继续深入研究,采用更先进的技术和设备,提高碳纳米管在环氧树脂当中的分散性。2) 研究碳纳米管的类型、纯度、长径比、制备方法、添加量以及分散情况和排列情况对于复合材料的性能影响。采用碳纳米管对环氧树脂进行复合增强,可以使其适应更加恶劣工作环境,有着较大的应用潜力,相信这项研究的发展在未来会大放光彩。

参考文献

- [1] Ulus, H., Şahin, Ö.S. and Avcı, A. (2015) Enhancement of Flexural and Shear Properties of Carbon Fiber/Epoxy Hybrid Nanocomposites by Boron Nitride Nano Particles and Carbon Nano Tube Modification. *Fibers and Polymers*, **16**, 2627-2635. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5603-4>
- [2] Salvétat-Delmotte, J. and Rubio, A. (2002) Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: A Fiber Digest for Beginners. *Carbon*, **40**, 1729-1734. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00012-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00012-x)
- [3] Popov, V. (2004) Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **43**, 61-102. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001>
- [4] 辛菲. 碳纳米管改性及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [5] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [6] Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C. and Trauth, D. (1994) Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a

- Polymer Resin—Nanotube Composite. *Science*, **265**, 1212-1214. <https://doi.org/10.1126/science.265.5176.1212>
- [7] 施雪军, 任一丹. 碳纳米管/环氧树脂复合材料的导热及力学性能[J]. 平顶山学院学报, 2020, 35(5): 39-42.
- [8] 姚美娟. 碳纳米管聚丙烯酸功能化及在环氧树脂中的应用[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [9] 高瑞泽. 官能化碳纳米管/连续碳纤维多尺度增强环氧树脂复合材料的制备及力学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [10] Coleman, J.N., Khan, U. and Gun'ko, Y.K. (2006) Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, **18**, 689-706. <https://doi.org/10.1002/adma.200501851>
- [11] Schadler, L.S., Giannaris, S.C. and Ajayan, P.M. (1998) Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites. *Applied Physics Letters*, **73**, 3842-3844. <https://doi.org/10.1063/1.122911>
- [12] Xu, X., Thwe, M.M., Shearwood, C. and Liao, K. (2002) Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon-Nanotube-Reinforced Epoxy Thin Films. *Applied Physics Letters*, **81**, 2833-2835. <https://doi.org/10.1063/1.1511532>
- [13] Zhuang, G.S., Sui, G.X., Sun, Z.S. and Yang, R. (2006) Pseudoreinforcement Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes in Epoxy Matrix Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 3664-3672. <https://doi.org/10.1002/app.24148>
- [14] Lachman, N. and Daniel Wagner, H. (2010) Correlation between Interfacial Molecular Structure and Mechanics in CNT/Epoxy Nano-Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**, 1093-1098. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.023>
- [15] 李兵. 碳纳米管与环氧树脂复合材料的性能研究[J]. 化工时刊, 2017, 31(9): 6-8.
- [16] 邓火英, 方洲, 梁馨, 等. 多壁碳纳米管对 C/E 复合材料力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(1): 46-51.
- [17] 许孔力, 许学伟, 李丽英, 等. 溶液复合法制备碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料及相关性能研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2020, 41(2): 28-31.
- [18] 曾利建, 李仁府, 陈宇轩. 碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸实验与有限元模拟[J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 2909-2922.
- [19] 李璐, 张贤明, 周钊, 等. 基于碳纳米管分子支化增韧技术的环氧树脂复合材料制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(5): 115-119.
- [20] Chen, X., Wang, J., Lin, M., Zhong, W., Feng, T., Chen, X., *et al.* (2008) Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Amino-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, **492**, 236-242. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.044>
- [21] 王登武, 王芳. 环氧树脂/碳纳米管导热复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(4): 54-57.
- [22] 文放, 孙玉昭, 赵微, 等. 不同功能化碳纳米管对环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2020, 49(6): 42-44, 49.
- [23] 董延茂, 赵丹, 朱玉刚. MWCNT-FAP 协效聚磷酸铵阻燃环氧树脂研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(1): 95-101, 108.