

# 碳纳米管无溶剂纳米流体对环氧树脂力学性能及阻尼性能的影响

王钰登<sup>1</sup>, 刘千立<sup>2</sup>, 姚卓君<sup>2</sup>, 姚东东<sup>1</sup>, 郑亚萍<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学理学院, 陕西西安 710072; 2. 上海复合材料科技有限公司, 上海 201112)

**摘要:**为降低多壁碳纳米管(MWNTs)在树脂基体中的团聚程度,提高树脂基体的机械性能,以酸化多壁碳纳米管为核心,接枝颈状层硅烷偶联剂(KH560)和冠状层聚醚胺(M2070),得到碳纳米管无溶剂纳米流体(MWNTs-C-M2070)。采用傅里叶红外光谱、流变分析和透射电子显微镜对其结构进行表征。结果表明,颈状层和冠状层成功接枝于碳纳米管表面,在测试范围内其损耗模量始终大于储能模量,说明其液体特征。以合成的MWNTs-C-M2070作为改性剂加入环氧树脂基体中,研究其力学性能及阻尼性能。结果表明:当MWNTs-C-M2070加入量为2%~4%(质量分数)时,树脂基体的力学性能和阻尼性能都能得到良好的改善。与传统碳纳米管填料相比,MWNTs-C-M2070无需超声辅助即可在树脂及溶剂中实现稳定的分散,在复合材料的工业生产中有较大应用价值。

**关键词:**无溶剂纳米流体;碳纳米管;纳米复合材料;阻尼性能

**中图分类号:** TB 332      **文献标志码:** A

**DOI:** 10.19328/j.cnki.1006-1630.2019.03.015

## Effect of Carbon Nanotube Solvent-Free Nanofluids on Mechanical Properties and Damping Properties of Epoxy Resin

WANG Yudeng<sup>1</sup>, LIU Qianli<sup>2</sup>, YAO Zhuojun<sup>2</sup>, YAO Dongdong<sup>1</sup>, ZHENG Yaping<sup>1</sup>

(1. School of Nature and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China;

2. Shanghai Composite Technology Co., Ltd., Shanghai 201112, China)

**Abstract:** In order to prevent the aggregation of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) in the resin and improve mechanical properties of the resin, carbon nanotube solvent-free nanofluids (MWNTs-C-M2070) are obtained by grafting silane coupling agent (KH560) and polyether amine (M2070) to carboxylic MWNTs. Carboxylic MWNTs are the core, and KH560 and M2070 are the corona and the canopy, respectively. MWNTs-C-M2070 is characterized by Fourier transform-infrared spectrometer, rheological analysis, and transmission electron microscope. The results show that the corona and the canopy are successfully grafted on the surface of carbon nanotubes, and the loss modulus is always greater than the storage modulus, which indicates the liquid characteristics of MWNTs-C-M2070. The mechanical properties and damping properties of the epoxy matrix with MWNTs-C-M2070 added as the modifier are studied. The mechanical and damping properties of the epoxy matrix are improved well when the mass fraction of added MWNTs-C-M2070 is between 2% and 4%. Compared with traditional carbon nanotube fillers, MWNTs-C-M2070 can be well dispersed in resins and solvents without ultrasonic assistance, so it has great application value in industrial production of composite materials.

**Keywords:** solvent-free nanofluids; carbon nanotube; nanocomposite; damping property

收稿日期:2018-11-27;修回日期:2019-01-02

基金项目:上海航天科技创新基金(SAST2016119)

作者简介:王钰登(1989—),男,学士,主要研究方向为纳米流体、纳米复合材料制备。

## 0 引言

随着科学技术的飞速发展,飞行器、火车、汽车等交通运输工具的速度得到了进一步提升。随之而来的问题就是机械设备高速运行引起的振动与噪声对设备自身及人体带来的不良影响。因此,减振降噪是必须解决的问题<sup>[1]</sup>。传统的黏弹性阻尼材料经过几十年的发展已经比较成熟,但是这类材料的强度、模量等力学性能较差,不能作为结构材料使用。为此,研究人员提出了纳米材料及纤维增强的聚合物基阻尼复合材料<sup>[2-3]</sup>,使复合材料可以在承受载荷的同时拥有较好的阻尼性能。

自 1991 年碳纳米管问世以来<sup>[4]</sup>,其自身优异性能引起了科学工作者广泛的研究兴趣。碳纳米管具有非常好的拉伸性能及弯曲性能,单壁碳纳米管在自由悬空条件下的拉伸强度可达 $(45 \pm 7)$  GPa,且其最大弯曲角度可达 $110^\circ$ 以上<sup>[5-6]</sup>。同时,碳纳米管有极大的长径比及比表面积,这使其成为制备纳米复合材料非常理想的增强材料。

与单纯的聚合物相比,碳纳米管/聚合物纳米复合材料在拉伸、弯曲、冲击等性能方面都有较大提升。袁观明等<sup>[7]</sup>采用浇铸成型法制备了碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,当碳纳米管加入量为 3.0%(质量分数)时,其拉伸强度、拉伸模量及断裂延伸率分别提高 90%,60%,150%以上。熊磊等<sup>[8]</sup>利用偶联剂 KH550 修饰多壁碳纳米管后,制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料,当碳纳米管质量分数为 0.5%时,其冲击强度和弯曲强度分别提高了 85.3%和 21.3%。除了对碳纳米管/聚合物纳米复合材料力学性能的研究,许多科学工作者对其黏弹阻尼性能也产生了浓厚的兴趣<sup>[9-11]</sup>。碳纳米管作为填料加入聚合物基体中,由于其独特的一维形态和极大的比表面积,可以在基体中引入更多的界面;当材料在产生变形时,基体与碳纳米管之间的相对滑移会产生大量的能量耗散,使其黏弹阻尼性能有明显提升。RAJORIA 和 JALILI<sup>[12]</sup>以多壁碳纳米管和单壁碳纳米管作为环氧树脂填料,研究其阻尼性能。结果表明,多壁碳纳米管对环氧树脂阻尼性能的提升效果优于单壁碳纳米管,当多壁碳纳米管质量分数为 5%时,阻尼比提升效果最好。

碳纳米管/聚合物纳米复合材料具备优异性能的前提是碳纳米管可以良好地分散在聚合物中,否则其性能反而会下降<sup>[13]</sup>。研究表明,对碳纳米管进行表面修饰可以有效改善其分散性,同时增强碳纳

米管与聚合物的界面结合<sup>[14-15]</sup>。但强界面结合力会阻碍碳纳米管与基体间的相对滑移,从而使阻尼性能下降。所以,如何保证碳纳米管在聚合物中的分散性以及适当的界面结合强度,是十分值得研究的问题。

本文在碳纳米管表面接枝硅烷偶联剂与聚醚胺分子链,制备了室温下呈液态的碳纳米管流体,改善了其分散性,并研究了其对环氧树脂力学性能及阻尼性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

$\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560),阿拉丁科技股份有限公司;多壁碳纳米管(MWNTs),中国科学院成都有机化学有限公司;聚醚胺(M2070),扬州晨化科技集团有限公司;AG-80 环氧树脂,上海华谊树脂厂;二氨基二苯砜(DDS),上海三爱思试剂有限公司;E-51 环氧树脂,中国石化集团巴陵石化分公司。

### 1.2 MWNTs 的酸化处理

将体积比为 3:1 的  $H_2SO_4/HNO_3$  分别加入 MWNTs 中,60 °C 恒温回流浆式搅拌 3 h,得到黑色悬浮液体。将其缓慢倒入 1000 mL 去离子水中,充分搅拌,静置冷却后利用微滤膜进行真空过滤,得到黑色物质。用去离子水将其洗至中性后,50 °C 真空干燥 12 h,研磨,得到黑色粉末,即酸化 MWNTs。

### 1.3 MWNTs 无溶剂纳米流体的制备

称量物质的量比为 1:1 的聚醚胺 M-2070 和 KH560,将聚醚胺 M-2070 溶于甲醇中,得到聚醚胺 M-2070 溶液,向其中逐滴缓慢加入 KH560,室温下磁力搅拌 12 h,得到无色或淡黄色液体。将酸化 MWNTs 加入甲醇/去离子水的混合液中,超声分散 30 min 后,缓慢将其加入聚醚胺 M-2070 与 KH560 的反应液中,45 °C 下冷凝回流、磁力搅拌反应 5 h。将黑色混合液旋转蒸发除去溶剂甲醇,利用截留相对分子质量为 5000 的透析袋在去离子水中透析 48 h,其间每隔 12 h 换一次去离子水,透析结束后将黑色液体在 50~60 °C 下烘干,得到黑色黏稠流动液体,即用聚醚胺 M-2070 以共价键作用制得的无溶剂 MWNTs 纳米流体,简称为 MWNTs-

C-M2070。

#### 1.4 MWNTs-C-M2070/环氧树脂纳米复合材料的制备

树脂浇铸体所用配方比例为 AG-80/DDS/E-51 质量比为 70 : 45 : 30, 加入不同质量分数的 MWNTs-C-M2070, 搅拌均匀, 抽真空, 直到没有气泡, 浇入模具中, 按照 120 °C/1 h + 130 °C/1 h + 140 °C/1 h + 160 °C/1.5 h + 180 °C/3 h 工艺固化。

#### 1.5 MWNTs-C-M2070 和复合材料的分析表征

采用北京第二光学仪器的 WQF-310 傅里叶变换红外光谱仪, 以 KBr 为载体采用压片法进行测试。测试条件: 扫描范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 1.5  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 8 次, 每次处理时间小于 1 min。

通过日本日立公司的 H-800 透射电子显微镜 (TEM) 分析 MWNTs-C-M2070 的微观形貌, 评估纳米流体的粒径及分散情况。

采用美国 TA 公司的 AR-2000 流变仪测试并分析 MWNTs-C-M2070 的流变行为, 所用夹具为锥板, 板直径为 40.00 mm, 锥角为 1°, 温度变化区间为 25~85 °C, 振动频率范围为 0.1~

600 rad/s。

采用深圳新三思材料检测公司的塑料摆锤冲击试验机 (ZBC-04) 测试树脂基体冲击强度, 测试标准为 GB/T 2567—2008。

采用深圳新三思材料检测公司的电子万能试验机测试树脂基体弯曲强度, 测试标准为 GB/T 2567—2008。

采用以德国米铨激光位移传感器为振幅采集器的振动测试系统测试树脂基体阻尼性能, 测试方法为单悬臂梁自由振动测试, 阻尼比计算方法为对数衰减法, 试样尺寸为 230 mm × 10 mm × 2 mm, 测试悬臂梁长度分别为 8, 10, 12, 14, 16 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MWNTs-C-M2070 合成反应机理分析

图 1 为 MWNTs-C-M2070 的合成反应机理示意图。首先, 颈状层 KH560 上的环氧基团与冠状层 M2070 上的氨基反应, 生成有机外层; 其次, KH560 水解生成的硅羟基与酸化后的碳纳米管上的羧基与羟基脱水缩合; 最终得到无溶剂纳米流体。

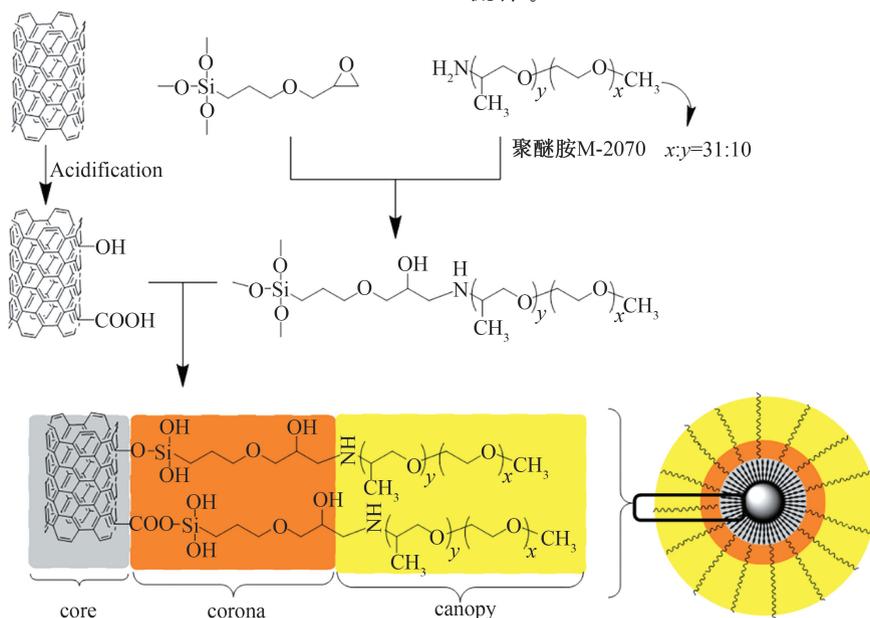


图 1 反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism

### 2.2 MWNTs-C-M2070 红外光谱分析

图 2 为纯 MWNTs, MWNTs-C-M2070 和

M2070 的傅里叶红外光谱图。KH560 通过脱水缩合形成 C—O—Si 或 C—OO—Si 接枝在 MWNTs

表面,  $709\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O—Si 的吸收振动峰。KH560 上的环氧基团与聚醚胺 M-2070 上的端伯胺基通过开环反应接枝, 因此伯胺基团在  $3\ 300\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$  波段内的双峰及在  $1\ 950\text{ cm}^{-1}$  处的中强度吸收峰均消失, 表明伯胺参与反应; 在  $1\ 290\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰则为仲胺特征峰, 说明伯胺反应为仲胺;  $2\ 860\text{ cm}^{-1}$  处为 M2070 分子链上—CH<sub>3</sub> 的特征峰, 也可说明 MWNTs-C-M2070 表面成功包覆有机物。  $1\ 641\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 面内弯曲振动吸收峰;  $1\ 189\text{ cm}^{-1}$  处为脂肪胺吸收峰;  $1\ 120\text{ cm}^{-1}$  处为醚键的 C—O 伸缩振动吸收峰;  $1\ 471\text{ cm}^{-1}$  处为 C—H 键的面内弯曲振动峰。以上红外吸收峰值的存在表明成功制备 MWNTs-C-M2070。

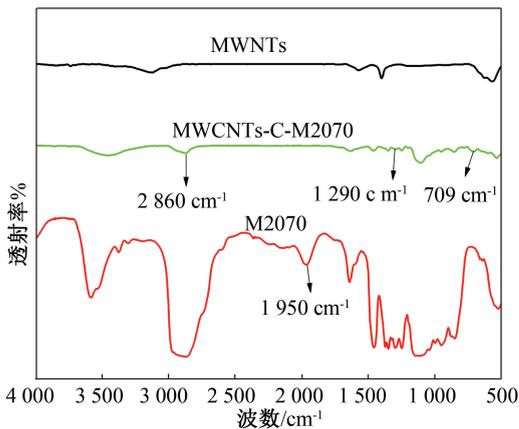


图 2 MWNTs, MWNTs-C-M2070 和 M2070 的傅里叶红外光谱图

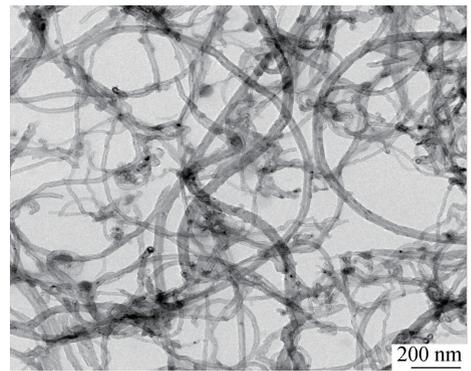
Fig.2 Fourier transform infrared spectra of MWNTs, MWNTs-C-M2070 and M2070

### 2.3 MWNTs-C-M2070 的微观结构分析

图 3(a) 为纯 MWNTs 的透射电子显微镜照片, 可以看出 MWNTs 有很明显的团聚缠绕现象。图 3(b) 为 MWNTs-C-M2070 的透射电子显微镜照片, 可以看出团聚缠绕程度小于纯 MWNTs, 分散良好。

### 2.4 MWNTs-C-M2070 的流变性能分析

图 4 为 MWNTs-C-M2070 在  $10\sim 600\text{ rad/s}$  频率范围内储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  的关系曲线。MWNTs-C-M2070 的  $G'$  和  $G''$  随频率的升高而增大。图 5 为  $25\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内 MWNTs-C-M2070 的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  的变化曲线。



(a) MWNTs



(b) MWNTs-C-M2070

图 3 MWNTs 和 MWNTs-C-M2070 的透射电子显微镜照片

Fig.3 TEM micrographs of MWNTs and MWNTs-C-M2070

当温度升高时,  $G'$  和  $G''$  呈下降趋势。图 4, 5 中 MWNTs-C-M2070 的损耗模量始终大于储能模量, 说明 MWNTs-C-M2070 为液态。

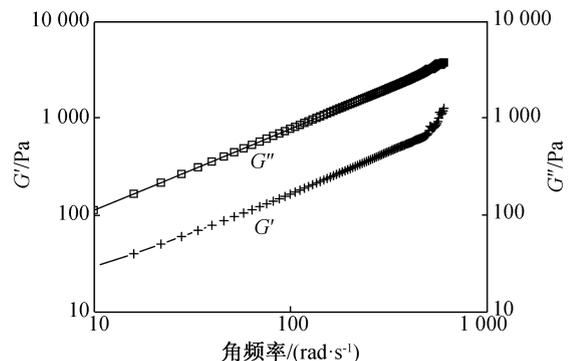


图 4 不同角频率下 MWNTs-C-M2070 的储能模量和损耗模量

Fig.4 Storage modulus and loss modulus of MWNTs-C-M2070 at different angular frequencies

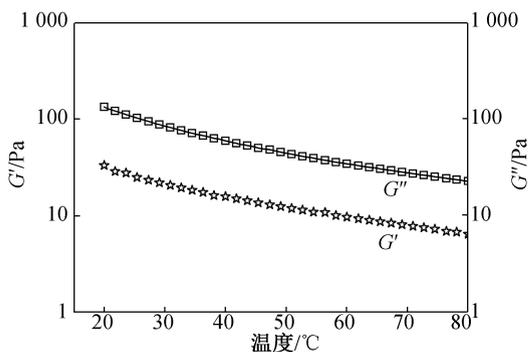


图 5 不同温度下 MWNTs-C-M2070 的储能模量和损耗模量

Fig.5 Storage modulus and loss modulus of MWNTs-C-M2070 at different temperatures

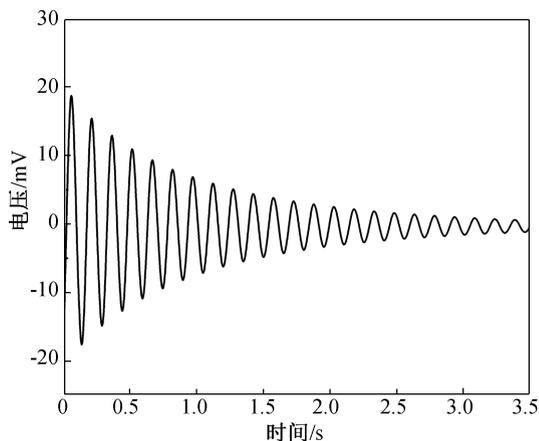


图 6 环氧树脂的时域波形曲线

Fig. 6 Time domain waveform curve of epoxy

## 2.5 MWNTs-C-M2070/环氧树脂纳米复合材料的力学性能分析

不同 MWNTs-C-M2070 含量的纳米复合材料的弯曲强度、冲击强度测试结果见表 1。由表 1 可知,添加不同含量的 MWNTs-C-M2070,可使环氧树脂的力学性能得到一定程度的提高。MWNTs-C-M2070 质量分数为 2%~4% 时,纳米复合材料的力学性能最佳,表现为弯曲强度和冲击强度同时提高。这说明 MWNTs-C-M2070 加入环氧树脂基体中后,可使树脂基体的强度和韧性提高。

表 1 纳米复合材料的力学性能测试结果

Tab. 1 Mechanical property test results of nanocomposites

碳纳米管流体质量分数/%	0	2	4	6	8
弯曲强度/MPa	116.40	134.39	136.23	129.27	116.06
冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )	15.28	38.30	21.14	17.83	17.61

## 2.6 MWNTs-C-M2070/环氧树脂纳米复合材料的阻尼性能分析

通过位移传感器可采集到图 6 所示环氧树脂的时域波形曲线,从图中可以得到不同时间点相应振幅输出的电压信号,将电压信号转换为振幅后可计算阻尼比  $\xi$ ,计算公式为

$$\xi = \left[ \frac{1}{\omega_n (n-1) T_d} \right] \ln \frac{x_1}{x_n} \quad (1)$$

式中: $\omega_n$  为试样的固有频率; $n$  为自由振动的周期数; $T_d$  为第一振动循环的周期; $x_n$  为第  $n$  个振动周期的振幅; $x_1$  为第 1 个振动周期的振幅。

图 7 为不同 MWNTs-C-M2070 含量的纳米复合材料试样的固有频率与悬臂梁长度的关系示意

图。由图可知,纯环氧树脂与纳米复合材料的固有频率随悬臂梁长度的增大而减小。纯环氧树脂与纳米复合材料在相同悬臂梁长度下的频率相差很小。如悬臂梁长度为 8 cm 时,纯环氧树脂的固有频率最小,为 64.52 Hz;MWNTs-C-M2070 质量分数为 8% 时纳米复合材料的固有频率最大,为 66.67 Hz。

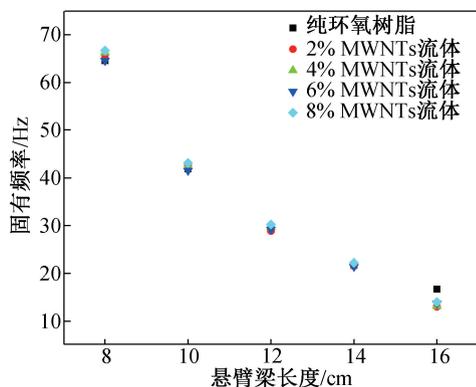


图 7 固有频率与悬臂梁长度的关系

Fig. 7 Relationship between natural frequency and beam length

图 8 为不同 MWNTs-C-M2070 含量的纳米复合材料试样的阻尼比与悬臂梁长度的关系示意图。由图可知,当悬臂梁的长度减小、频率增大时,试样的阻尼比呈上升趋势,且添加 MWNTs-C-M2070 的纳米复合材料的阻尼比始终高于纯环氧树脂。这是由于 MWNTs-C-M2070 分散到环氧树脂基体中时,可以提供大量界面;同时,碳纳米管表面包覆了柔性的有机长链,使其与基体的界面强度降低,在受到很小的外力刺激时即可产生滑移,从而消耗能量。MWNTs-C-M2070 质量分数为 4% 时阻尼比提升效

果最好,当悬臂梁长度为 8,10,12,14,16 cm 时,其阻尼比为 0.025 7, 0.023 6, 0.022 7, 0.020 4, 0.019 9,而纯环氧树脂相应的阻尼比为 0.022 0, 0.020 7,0.018 8,0.018 7,0.017 2。

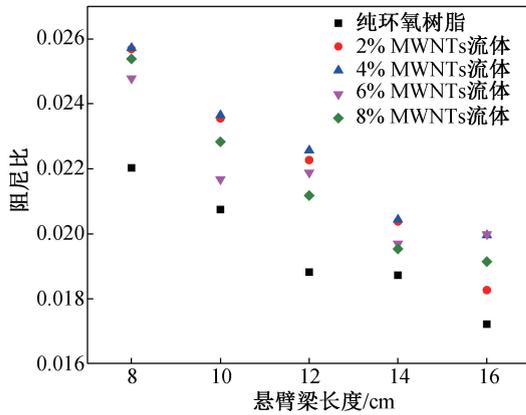


图 8 阻尼比与悬臂梁长度的关系

Fig. 8 Relationship between damping ratio and beam length

### 3 结束语

本文以 MWNTs 为核, KH560 为颈状层, M2070 为冠状层,成功合成了碳纳米管无溶剂纳米流体 MWNTs-C-M2070。MWNTs-C-M2070 加入环氧树脂中,可使环氧树脂的力学性能提高,其质量分数为 2%~4%时,弯曲强度与冲击强度有明显提升;同时,将 MWNTs-C-M2070 加入环氧树脂中可使纳米复合材料的阻尼比提高,当其质量分数为 4%时提升效果最好。本文未研究不同冠状层对碳纳米管无溶剂纳米流体/环氧树脂纳米复合材料的力学性能及阻尼性能的影响,因此后续将研究改变冠状层结构、末端基团等因素制备碳纳米管无溶剂纳米流体,并研究制得的纳米复合材料的力学性能与阻尼性能。

### 参考文献

- [1] 张庆鸿,张启军,姚慧珠. 振动与噪声的阻尼控制[M]. 北京:机械工业出版社,1993:21-37.
- [2] 李亦东,于翹. 阻尼结构与高聚物阻尼材料[J]. 材料科学与工程学报,1995,13(2):1-13.

- [3] SUHR J, KORATKAR N A. Energy dissipation in carbon nanotube composites: a review[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(13): 4370-4382.
- [4] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [5] WALTERS D A, ERICSON L M, CASAVANT M J, et al. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(25): 3803-3805.
- [6] IJIMA S, BRABEC C, MAITI A, et al. Structural flexibility of carbon nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(5): 2089-2092.
- [7] 袁观明,李轩科,张光德. 碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2005,35(2):38-41.
- [8] 熊磊,马宏毅,管静. KH550 修饰碳纳米管增韧环氧树脂的研究[J]. 航空材料学报,2009,29(4):63-66.
- [9] FEREDOON A, KORDANI N, AHANGARI M G, et al. Damping augmentation of epoxy using carbon nanotubes[J]. International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials, 2010, 60(1): 11-26.
- [10] MONTAZERI A. The effect of functionalization on the viscoelastic behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites [J]. Materials & Design, 2013, 45: 510-517.
- [11] TEHRANI M, SAFDARI M, BOROUJENI A Y, et al. Hybrid carbon fiber/carbon nanotube composites for structural damping applications [J]. Nanotechnology, 2013, 24(15): 155704.
- [12] RAJORIA H, JALILI N. Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(14): 2079-2093.
- [13] VILLORIA R G D, MIRAVETE A. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites[J]. Acta Materialia, 2007, 55(9): 3025-3031.
- [14] 刘璐琪,郭志新,朱道本. 碳纳米管的有机化学修饰[J]. 科学通报,2001,46(19):1590-1595.
- [15] FU K, HUANG W, LIN Y, et al. Defunctionalization of functionalized carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2001, 1(8): 439-441.

(本文编辑:姚麒伟)