

碳纳米管/连续碳纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能研究

赵东林 乔仁海 沈曾民

(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 碳纤维及复合材料研究所 北京 100029)

摘要:用竖式炉流动法,以二茂铁为催化剂,硫为助催化剂,苯为碳源制备了碳纳米管。用 T300 连续碳纤维和多壁碳纳米管为增强体,环氧树脂为基体,制备了单向碳纤维与碳纳米管增强的树脂基复合材料,并研究了复合材料的力学性能,碳纤维的体积分数为 60%。基体中碳纳米管含量为 0 时,复合材料的断裂强度为 1430Mpa,模量为 118GPa;基体中碳纳米管含量为 1wt% 时,复合材料的断裂强度为 1450MPa,模量为 166GPa;基体中碳纳米管含量为 3wt% 时,复合材料的断裂强度为 1780MPa,模量为 164GPa;基体中碳纳米管含量为 5wt% 时,复合材料的断裂强度为 1120MPa,模量为 126GPa。基体中碳纳米管含量为 3wt% 时,复合材料的力学性能最好。

关键词:碳纳米管,连续碳纤维,复合材料

1 引言

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来^[1],碳纳米管引起人们的广泛关注,成为化学、物理和材料等科学领域的研究热点。制备碳纳米管的方法主要有石墨电弧法(又称直流电弧法)、催化裂解法、激光蒸发石墨棒法、热解聚合物法、火焰法、离子(电子束)辐射法、电解法、模型碳化等^[2-9],其中以 Fe、Co、Ni 等金属为催化剂,催化裂解碳氢化合物制备碳纳米管的方法,使碳纳米管的工业化生产成为可能。碳纳米管多种多样的形状和结构,使其具有许多潜在的应用价值,如用于材料的增强、一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂、隧道扫描和原子力显微镜的探头等。碳纳米管具有管径小、长径比大的特点,直径在几十纳米以内,管的轴向长度为微米至厘米量级,是目前最细的纤维材料,这种独特的结构使碳纳米管具有优异的力学性能和独特的电学性能。实验表明,单根多层碳纳米管杨氏模量平均为 1.8 TPa,弯曲强度达 14.2GPa^[10]。总之,碳纳米管的制备及其性能研究已经进行了非常多的研究工作,近年来有关碳纳米管复合材料的研究已成为碳纳米管应用研究的热点之一。本文用 T300 连续碳纤维和多壁碳纳米管为增强体,环氧树脂为基体,制备了连续单向碳纤维与碳纳米管增强的树脂基复合材料,并研究了复合材料的力学性能。

2 实验

2.1 多壁碳纳米管的制备

用竖式炉流动法,以二茂铁为催化剂,硫为助催化剂,苯为碳源制备碳纳米管,反应温度为 1100~1200 。

2.2 碳纳米管/连续碳纤维环氧树脂复合材料的制备

按照一定配比,将环氧树脂与固化剂混合均匀,加入一定量的多壁碳纳米管搅拌,并进行超声分散,抽真空脱泡后注入浸渍槽,把日本东丽公司制造的 T300 碳纤维浸渍树脂后,在模具内固化成型,碳纤维的体积含量为 60%。

2.3 复合材料力学性能测试和微观结构研究

在万能材料试验机 (INSTRON - 1121) 上按照 GB3356 - 82 进行复合材料弯曲力学性能测试。用透射电子显微镜 (TEM): JEOL JEM - 1200EX 型 (工作电压 100KV) 和扫描电子显微镜 (SEM): STEREOSCAN 250 MK3 型 (英国 CAMBRIDGE 公司) 研究碳纳米管和复合材料的微观结构。

3 结果和讨论

3.1 碳纳米管/连续碳纤维环氧树脂复合材料的微观结构

图 1 为制备的多壁碳纳米管透射电镜照片,碳纳米管的外径为 20~50 纳米,内径 10~30 纳米,长度 50~1000 μm 。图 2 和图 3 分别为碳纳米管/连续碳纤维增强环氧树脂复合材料的扫描电镜照片,碳纳米管在复合材料基体中分布比较均匀,在碳纤维与环氧树脂的界面上也有碳纳米管存在(图 3)。

图 1 碳纳米管的透射电镜照片

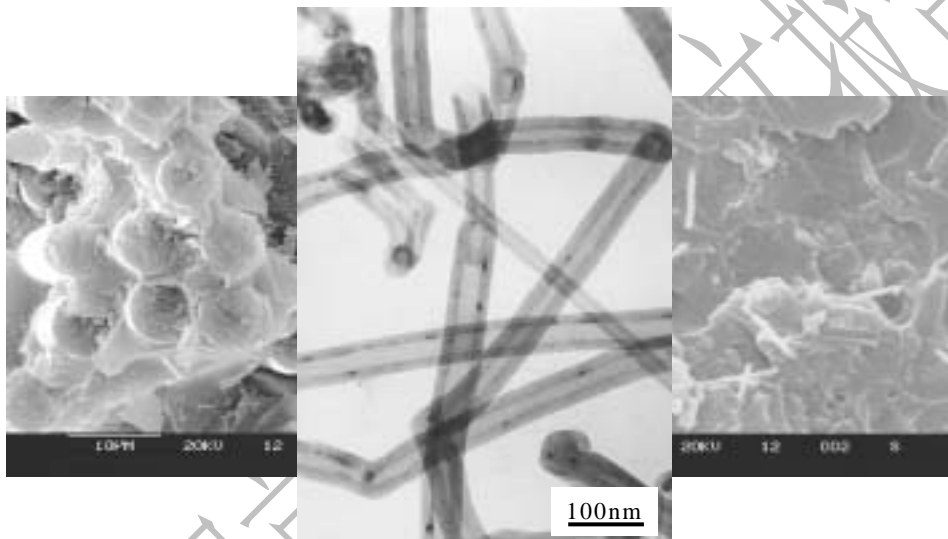


Fig.1 TEM image of carbon nanotubes

图 2 复合材料横断面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of transects of carbon nanotube and carbon fiber reinforced composites

3.2 碳纳米管/连续碳纤维环氧树脂复合材料的力学性能

图 4 为碳纳米管/连续碳纤维环氧树脂复合材料的弯曲断裂强度与模量随环氧树脂基体中碳纳米管含量的变化关系,从图中可以看出,基体中碳纳米管含量为 0 时,复合材料的断裂强度为 1430MPa,模量为 118GPa;基体中碳纳米管含量为 1wt% 时,复合材料的断裂强度为 1450MPa,模量为 166GPa;基体中碳纳米管含量为 3wt% 时,复合材料的断裂强度为 1780MPa,模量为 164GPa;基体中碳纳米管含量为 5wt% 时,复合材料的断裂强度为 1120MPa,模量为 126GPa。基体中碳纳米管含量为 3wt% 时,复合材料的力学性能最好。

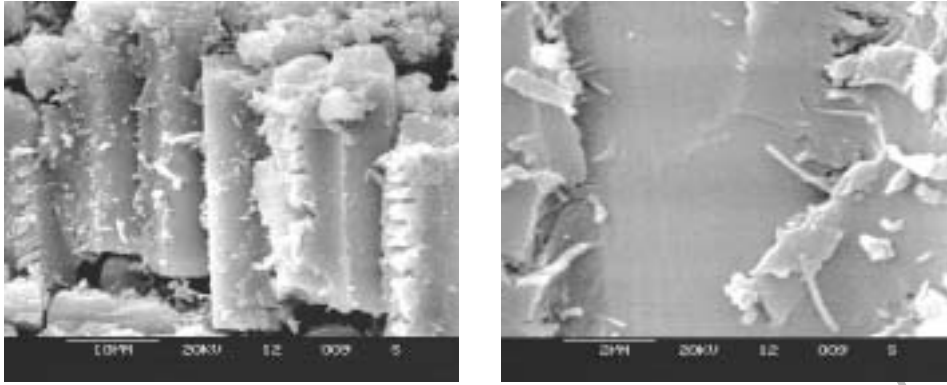


图 3 复合材料纵断面的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of vertical section of carbon nanotube and carbon fiber reinforced composites

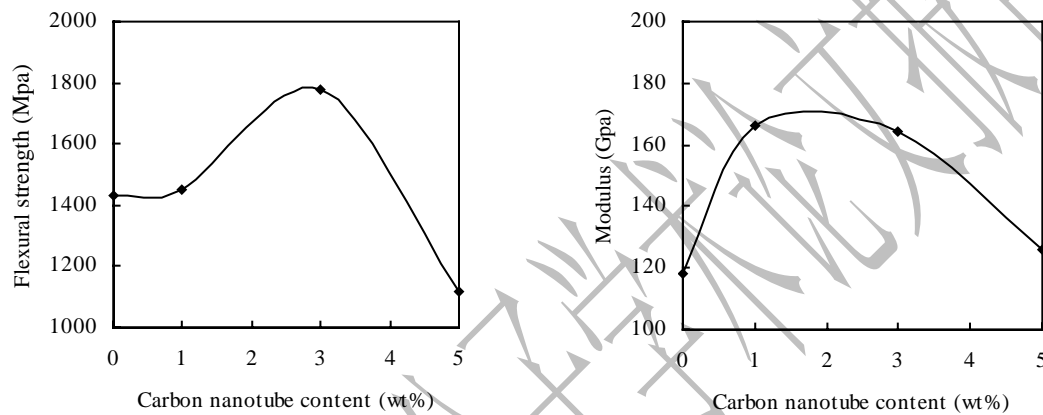


图 4 复合材料的弯曲断裂强度与模量随环氧树脂基体中碳纳米管含量的变化关系

Fig.4 Flexural strength and modulus changes of composites with carbon nanotube contents in epoxy resin matrix

4 结论

用竖式炉流动法，以二茂铁为催化剂，硫为助催化剂，苯为碳源制备了碳纳米管。制备了单向碳纤维与碳纳米管增强的树脂基复合材料，基体中碳纳米管含量为 0 时，复合材料的断裂强度为 1430Mpa，模量为 118GPa；基体中碳纳米管含量为 1wt% 时，复合材料的断裂强度为 1450Mpa，模量为 166GPa；基体中碳纳米管含量为 3wt% 时，复合材料的断裂强度为 1780Mpa，模量为 164GPa；基体中碳纳米管含量为 5wt% 时，复合材料的断裂强度为 1120Mpa，模量为 126GPa。基体中碳纳米管含量为 3wt% 时，复合材料的力学性能最好。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354:56-58.
- [2] Jones J M, Malcolm R P, Thomas K M, et al. The anode deposit formed during the carbon-arc evaporation of graphite for the synthesis of fullerenes and carbon nanotubes. Carbon, 1996, 34(2):231-237
- [3] Yacaman M J, Yoshida M M, Rendon L. Catalytic growth of carbon microtubules with fulleren structure. Appl Phys Lett, 1993, 62(2):202-206

-
- [4] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem Phys Lett*, 1995, 243: 49-56
- [5] Cho W S, Hamada E, Kondo Y et al. Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(2): 278-283.
- [6] Richter H, Hernadi K, Caudano R, et al. Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames. *Carbon*, 1996, 34(11): 427-435
- [7] Chernozatonskii L A, Kosakovskaja I J, Fedorov E A, et al. New carbon tubelite-ordered film structure of multilayer nanotubes. *Physics Letters A*, 1995, 197(1): 40-43
- [8] Hsu W K, Terrones M, Hare J P, et al. Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chem Phys Lett*, 1996, 262(1-2): 161-165
- [9] Kyotani F, Tsai L F, Tomita A. Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum-oxide film. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(8):2109-2115
- [10] Treacy M M J. Yang's modulus of carbon nanotube. *Nature*, 1996, 381: 678-680

Mechanical property of carbon nanotube and continuous carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites

Zhao Dong-lin Qiao Ren-hai Shen Zeng-min

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Reactions BUCT, Ministry of Education, China; Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs) were prepared by catalytic decompose of benzene using floating transition method at 1100 - 1200 . Benzene was used as carbon source and ferrocene as catalyst with thiophene. The carbon nanotubes are straight with diameter 20~50nm, internal diameter 10~30nm and length 50~1000 μ m. The carbon nanotube and continuous carbon fiber (T300) reinforced unidirectional epoxy resin matrix composites was fabricated. The carbon fiber volume fraction was 60%. The mechanical properties of the composites were investigated under bending, shear, and impact loading. The values of flexural strength were 1430 MPa with 0 wt% CNTs and 1450 MPa with 1 wt% CNTs and 1780 MPa with 3 wt% CNTs and 1120 MPa with 5 wt% CNTs at room temperature. The values of flexural modulus were 118 GPa with 0 wt% CNTs and 166 GPa with 1 wt% CNTs and 164 GPa with 3 wt% CNTs and 126 GPa with 5 wt% CNTs.

Key words: Carbon nanotube, continuous carbon fiber, composites, mechanical property