

摘 要

碳纳米管具有独特的微观结构,极大的长径比和比表面积,优异的力学性能与导电性能,与聚合物复合可开发出许多新型复合材料。

本文以环氧树脂为基体,碳纳米管为增强体,用真空浇铸法制备了碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料。研究碳纳米管添加量、分散方式、表面活性剂添加以及碳纳米管镀银处理对制备碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的力学性能及电学性能的影响,用电化学测试仪和电子万能实验机等仪器对材料的性能进行了测试,用 TEM、SEM 等对复合材料结构进行了表征。结果表明:

1. 采用超声波分散及真空浇铸成型法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料具有较好的力学性能和电学性能。
2. 适量碳纳米管的加入有效提高环氧树脂复合材料的力学和电学性能,体系出现两个渗流阈值,分别在碳纳米管含量约为 0.3wt %和 1.1wt %时。
3. 当碳纳米管含量为 0.75wt. %时,复合材料的力学性能最佳,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别提高了 18.3%、20.5%和 92.8%。
4. 对碳纳米管用表面活性剂进行处理后,能更好地提高碳纳米管在复合材料中的分散性,从而提高复合材料的力学和电学性能,体系出现两个渗流阈值,分别是表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 0.5 倍和 3 倍时。当表面活性剂的添加量是碳纳米管的 3 倍时,复合材料的力学性能最好,相对于添加未表面处理的碳纳米管制备的复合材料,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别提高了 21.66%、26.86%和 41.05%。
5. 增塑剂能使复合材料的力学性能下降,随着增塑剂含量的增加,复合材料的拉伸强度和拉伸模量都逐渐下降,断裂伸长率逐渐增加。合适含量的增塑剂能有效提高复合材料的电性能,体系中的两个渗流阈值为增塑剂含量约为 2.5wt %和 7wt %时。
6. 比较不同方法制备银粉改性的碳纳米管/环氧树脂复合材料,结果表明银粉的加入能提高复合材料的综合性能,尤其是化学镀银方法能使银粉更均匀包覆在碳纳米管上,提高了碳纳米管的分散性以及复合材料的综合性能。体系的两个渗流阈值分别出现在银粉

的含量约为 17.5wt% 和 30wt% 时。当银粉的添加量为 25wt% 时，复合材料的力学性能最好，相对于只添加碳纳米管而言，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别提高了 35.11%、36.21% 和 19.95%。

关键词：碳纳米管；环氧树脂；复合材料；力学性能；电学性能

ABSTRACT

Carbon nanotubes have a unique microstructure, very high aspect ratio and specific surface area, excellent mechanical properties and electrical conductivity. Carbon nanotubes are considered as ideal reinforcement for the novel composites with polymer.

In this paper, carbon nanotubes/epoxide resin composites were prepared by ultrasonic dispersion and vacuum casting with carbon nanotubes as reinforcements and epoxy as matrix. The effects of carbon nanotubes' content and surfactant content on mechanical and electrical properties of carbon nanotubes/epoxy composites were studied. To improve the properties of the composites, silver were coated on CNTs by different methods. The mechanical properties and the relationship between microstructure and properties of the composites were investigated by TEM, SEM, electrochemical station and electronic tensile testing machine. According to the research results, the following conclusions were obtained.

1. Carbon nanotubes/epoxide resin composites were prepared by ultrasonic dispersion and vacuum casting. The properties of carbon nanotubes/epoxy composites using this method can be improved obviously.
2. Proper carbon nanotubes content can improve the properties of composites effectively. The percolation threshold values for electrical characteristic transformation can be resulted when CNTs content were about 0.3wt% and 1.1wt%.
3. When the content of carbon nanotubes was 0.75wt%, the mechanical properties of composites was the best. The tensile strength, tensile modulus and ratio of elongation of composites increase 18.3%, 20.5% and 92.8% respectively.
4. Carbon nanotubes treating by surfactant can improve the dispersion of carbon nanotubes in the composites, and then enhance the mechanical and electrical properties of composites. The percolation threshold

values for electrical characteristic transformation can be defined when the surfactant were about 0.5 times and 3 times of CNTs. When the content of surfactant is 3 times of carbon nanotube, the mechanical properties of composites was the best. The tensile strength, tensile modulus and ratio of elongation of composites increase 21.66%, 26.86% and 41.05% respectively.

5. Plasticizers would decrease the mechanical of composites. With the plasticizers increase, the tensile strength and tensile modulus of composites dropped, the ratio of elongation of composites increased gradually. Proper content of plasticizers can effectively improve the conductivity of composites. When the content of plasticizer were about 2.5wt% and 7wt%, the percolation threshold values can be resulted.
6. To increase the properties of the composites, silver were coated on the CNTs by different methods. It can be found that covering silver to CNTs can enhance properties of composites. Especially, silver can be dispersed more uniformly over the CNTs by chemical treatment, and resulting better properties of the composites. The percolation threshold values for electrical characteristic transformation can be produced when the silver content were about 17.5wt% and 30wt% respectively. When silver content is 25wt%, the mechanical properties of composites was the best. The tensile strength, tensile modulus and ratio of elongation of composites increased 35.11%, 36.21% and 19.95% respectively.

Key words: carbon nanotube; epoxide resin; composites;
Mechanical properties; electrical properties

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：贾春燕 日期：2008年6月2日

学位论文版权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：贾春燕 导师签名：贾春燕 日期：2008年06月02日

第一章 文献综述

1.1 前言

纳米材料是指粒子平均粒径在 100nm 以下的材料。由于纳米材料尺寸极小, 表面积特大, 其表面无序排列的原子分数远远大于非纳米尺度材料表面原子所占的百分数, 导致了纳米材料具有传统材料所不具备的许多特殊的基本性质, 如体积效应、表面效应、高表面活性等。因此纳米材料既是一种多组分物质的分散体系, 又是一种新型材料。近年来, 将纳米材料分散于聚合物中以提高高分子材料性能的研究日益活跃, 并取得了许多可观的成果。

纳米复合材料是以树脂、橡胶、陶瓷和金属等基体为连续相, 以纳米尺寸的金属、半导体、刚性粒子和其他无机粒子、纤维、碳纳米管等改性剂为分散相, 通过适当的制备方法将改性剂均匀地分散于基体材料中, 形成一种含有纳米尺度添加材料的复合体系, 这一体系材料称之为纳米复合材料。由于分散相的纳米小尺寸效应, 大的比表面积和强界面结合效应等特性, 使纳米复合材料具有一般工程材料所不具备的优异性能。纳米聚合物复合材料中的纳米单元不仅自身具有特异的表面和体相结构, 而且其聚集结构之间的相互作用, 以及它与高分子基体间的相互作用都具有特异性, 这使得聚合物复合体系呈现出许多特殊性能, 其结构和性能关系的研究已成为当前聚合物材料科学研究的热点之一。与传统的聚合物复合材料相比, 纳米聚合物复合材料具有优异的力学性能, 阻隔性能、热稳定性、电性能及良好的加工性, 纳米聚合物复合材料还具有各向异性的特点。因此, 纳米聚合物复合材料是一种全新的高新技术材料, 具有极其广阔的应用前景和光明的商业开发价值, 也是 21 世纪最富有发展前景的新材料之一。

最早应用的纳米聚合物复合材料是尼龙/黏土纳米复合材料, 它用于丰田车内部件, 但很快由于成本原因放弃了。通用汽车公司在 2002 年的新车上采用了聚丙烯/黏土纳米复合材料制备的脚踏板, 这项技术创新获得了国际塑料工程师协会的大奖, 它标志着经过十几年的研究与开发, 聚合物纳米复合材料开始进入了大规模商业化应用的阶段^[1]。

自从 1991 年发现了碳纳米管^[2], 由于其独特的结构, 卓越的性能, 理论上人们认识到它是一种理想的增强纤维, 聚合物/碳纳米管复合材料日益引起关注, 成为聚合物纳米复合材料科学研究中的一个热点。

1.2 碳纳米管的研究及应用

1.2.1 碳纳米管简介

1991 年日本 NEC 公司的饭岛博士在氩气直流电弧放电后的阴极碳棒上发现一种由碳原子构成的直径几纳米、长微米的中空管，即纳米碳管（CNTs）。后来 Thomas 给碳纳米管（CNTs）定义为：由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管^[3]。碳纳米管结构如图 1-1。

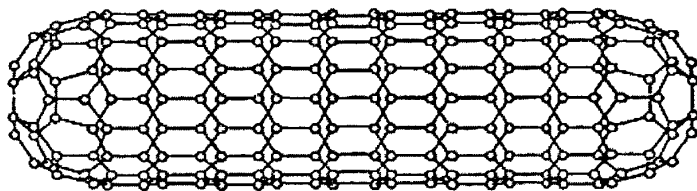


图 1-1 碳纳米管的结构示意图

CNTs 具有一层或多层石墨卷绕而成的中空筒形结构，与金刚石的每个碳原子都与另外四个碳原子键合的三维立方体结构不同，石墨是六边形碳原子环构成的二维片状晶体，其中每个碳原子与另外三个碳原子键合。碳纳米管是典型的富勒烯，基结构与球烯和石墨类似，为 sp^2 杂化的碳构成的弯曲晶面，最短的碳-碳键长 0.142nm，碳纳米管的长径比约为 100~1000。理论计算表明，CNTs 的能量略高于 C_{60} ，稳定性与石墨相似，套管间结合能约为石墨层间结合能的 80%^[4-6]。

CNTs 分为单壁碳纳米管（SWNTs）和多壁碳纳米管（MWNTs）两类。其结构如图 1-2。单壁碳纳米管是由单层石墨卷绕而成，是结构完美的单分子材料。多壁碳纳米管是由多层同心石墨卷绕而成，也可以看作由同轴心的单壁碳纳米管构成，他们之间以范德华力结合。由于层间的相互作用力较弱，碳纳米管各层可沿轴向相互平滑的滑动，并可绕 Z 轴旋转。SWCNTs 的直径多数集中分布在 0.8~2nm 附近；MWCNTs 的直径多在 4nm 以上，有的甚至达数十纳米，各层之间的距离为 0.34nm。此外由于范德华力和大的长径比，碳纳米管经常会团聚成束，几个到几百个 SWCNTs 或 MWCNTs 紧密堆积成二维的晶格，在晶束内部，相邻的管之间的作用力也是范德华力。

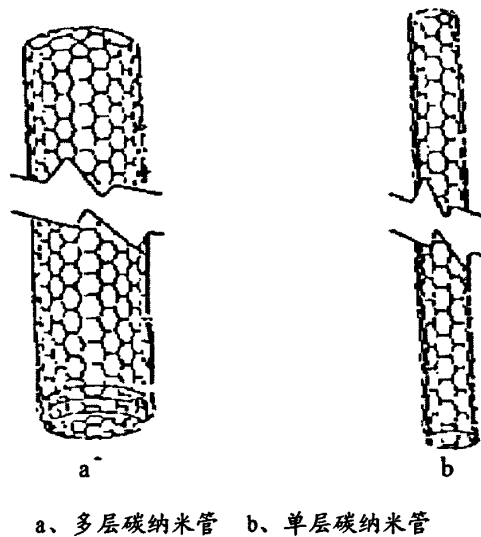


图 1-2 纳米碳管结构图

碳纳米管是管径尺寸只有纳米大小，管长达几个微米，单层管壁或多层管壁嵌套的管状纳米级石墨晶体。石墨碳原子中的4个价电子只有3个成键，形成六边形的平面网状结构。这种排列使石墨中的每个碳原子有一个未成对电子，这个未成对电子围绕着碳环平面高速运转，因而石墨具有较好的导电性。但在石墨的边缘，每个碳原子中的未成对电子一直内外伸展去寻找未成键的原子。如果将石墨加热到1200℃以上，环就会开始重新排列，使得单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而形成了无缝纳米级管。通俗地讲，碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管，层与层之间保持固定的距离，约0.34nm，直径一般为2~3nm。碳纳米管并不像人们想象的那样笔直的，局部也会出现凹凸现象。这多由于碳环重排时出现的五边形和七边形所致^[7-10]。

理想的多层碳纳米管可以看成是多个直径不等的单展管同轴套构而成，其层数可以从二层到几十层，其外径一般为几个至几十个纳米，内径0.5至几个纳米，长度为几个至几十个微米，甚至几个毫米。多层碳纳米管的层间距为0.34nm，比石墨的层间距要大，因而多层碳纳米管的层间相互作用较石墨的要弱。与此同时，层与层之间设有相对固定的位置，也就是说，石墨层间的AB或ABC排列方式在多层碳纳米管中被破坏了，使得多层碳纳米管的结构趋于复杂^[4,5]。

1.2.2 碳纳米管的性能

1. 力学性能

碳纳米管的基本网络和石墨烯一样,是自然界最强的价键之一, sp^2 杂化形成的碳-碳共价键组成。理论证明碳纳米管具有极高的强度和极大的韧性。单层碳纳米管,管壁石墨面上短(0.14nm)而强的碳-碳键阻碍了不纯物及缺陷的介入,使碳纳米管具有极好的抗拉力。碳纳米管的抗拉强度达到 50~200GPa,是钢的 100 倍,密度却只有钢铁的 1/6。多壁碳纳米管的杨氏模量平均值为 1.8TPa,弯曲强度为 14.2GPa。

碳纳米管有很小的直径和相当大的长度,导致了其巨大的长径比(100~1000),另外碳纳米管的长度可以达到 0.1nm,而且不存在限制其长度生长的阻碍因素,碳纳米管的强碳-碳键的无缺陷筒型排布,可能导致其具有独特的强度,所以碳纳米管对六元环网络内的力有很强的抵抗能力,同时,对于六元环网络外的外力,会有相当的依从性,这可赋予碳纳米管两类应用前景,作为结构复合材料的增强体和作为纳米装置中的探针和传感器^[11~16]。

2. 电学性能

碳纳米管由石墨面卷曲而成,4 个价电子中 3 个形成共价键,每个碳贡献一个电子形成金属键性质的离域键,因此,圆柱形碳纳米管轴向具有良好的导电性,对于螺旋形、线圈形、鱼骨形碳纳米管,当层面发生弯曲或不连续时,导电性中断。碳纳米管有导体和半导体两类。碳纳米管的导电性与其直径和结构有关,而二者又由手性矢量决定(是整数),当手性矢量为 3 的整数倍时,单碳纳米管为金属性,否则为半导体。对于管与管之间的电流传导,接触点处的碳纳米管的原子结构是很重要的,根据接触点处的结构和旋转性的不同,接触电阻的变化很大^[17,18],针对碳纳米管的这一特性,对其应用的研究已经涉及到了纳米电子器件、场发射器、电极材料等许多方面^[19~21]。

3. 热学性能

碳纳米管具有很高的长径比,使大部分热沿轴向传导,圆柱形碳纳米管在平行于轴线方向的热传导性与金刚石相仿,而垂直方向又非常低。适当排列碳纳米管可得到非常高的各相异性热传导材料。碳的石墨化程度越高,其导热系数也越大。用化学气相沉积法(CVD)制备的碳纳米管是一种良好的热导体。若将这种碳纳米管改性的酚醛树脂制成耐高温的复合材料,在高温时可将产生的热量通过碳纳米管导出,从而降低树脂的温度,起到一定的保护作用^[22~24]。

1.2.3 碳纳米管的应用

碳纳米管的优异特性使其具有非常广泛的应用领域。研究证明,在今后的基于纳米技术和纳米结构的材料制备过程中,碳纳米管将起到重要的作用。在高精尖技术上,碳纳米管拥有其他材料无法比拟的优越性^[25~28]。

1. 储氢材料

氢气作为一种清洁能源,一直受到世界各国的重视,然而,成本高昂、操作困难的储运方法却制约着氢能的开发和利用,所以开发一种优良的储氢材料势在必行。我国学者对储氢材料的研究已经走在世界前列,所合成的 SWNTs 经适当处理后可在室温下储存氢气。研究发现,重约 500mg 的 SWNTs 室温下储存氢的质量可达 4.2%,这相当于在两个碳原子上就结合了一个氢原子。并且 78.3% 的储存氢在常温常压下可释放出来,剩余的氢加热后也可释放出来。这种 SWNTs 可重复利用^[29]。这一成果为储氢材料的研究开辟了广阔的前景,受到国际的高度重视。

2. 纳米电子器件

SWNTs 不仅提供了最理想的一维电子体系,而且还具有可变的能带结构,使其可应用于制备各种电子器件。碳纳米管独特的物理和化学特性使其成为应用于扫描探针显微镜针尖的理想材料,碳纳米管具有很小的直径,用其制备显微镜探针比传统的 Si 或 Si_3N_4 金字塔形状的针尖分辨率更高,可以探测狭缝和深层次的特性。碳纳米管的尖端由于有极好的力学强度和弹性,比硅尖端有更长的成像和形成纳米线路的寿命^[30]。另外,碳纳米管弹性弯曲性好,可以避免损坏样品及探针针尖,同时,碳纳米管的端部可以有选择性地进行化学修饰,制备有机和生物样品官能团的探针针尖。由于碳纳米管探针针尖的优良特性,所以近年来有关该领域的研究成为热门话题之一。

3. 复合材料改性

由于碳纳米管具有非常高的强度,且耐强酸、强碱,600℃以下基本不氧化,又具有纳米级尺寸,若与工程材料复合,可起到增强作用。因此关于碳纳米管复合材料的研究也成为其应用研究的一个重要领域。

基于碳纳米管的优良的力学性能,可将其作为结构复合材料的增强剂。初步研究表明,树脂和碳纳米管之间可形成数百 MPa 的界面强度^[31]。尽管在加工复合材料时碳纳米管不像纤维那样容易断裂,但如何将缠绕和弯曲的制品在基体聚合物中分散、伸直、发挥大的长径比作用有待探索。多壁碳纳米管在压缩时从基体到碳纳米管的传递负载比拉伸时更好,这可能是拉伸时仅碳纳米管外层受负荷,而在压缩时应力能传递到所有的层中。

除作结构复合材料的增强剂外,碳纳米管还可作为功能增强剂填充到聚合物基体中,提高其导电性、散热性能等。碳纳米管具有纤维状结构,如使之均匀分散在聚合物中,便会在聚合物基体中形成导电通路,添加量小,会成为永久抗静电型材料,添加到一定量,就会成为导电材料。

1.3 环氧树脂简述

环氧树脂^[32~34]是指分子中含有两个或者两个以上环氧基团的一类有机高分子化合物,一般它们的相对分子质量都不大。环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为特征,环氧基团可以位于分子链的末端、中间,或成环状结构,环氧树脂是一种热塑性低聚物,性能很差。除用作聚氯乙烯的稳定剂等之外,没有多少直接使用价值,但是由于环氧树脂分子结构中含有活泼的环氧基团,它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不溶、不熔的三维网络结构的高聚物,呈现出一系列优异的性能,从而具有卓越的实用价值。所以环氧树脂的化学反应性能是环氧树脂应用的基础、核心。这种由预聚体变为高聚物的过程称为固化,为此这种高聚物习惯上被称为环氧树脂固化产物。环氧树脂在固化过程中的行为及固化物的性能取决于环氧树脂的性能、固化剂和其他助剂的性能以及它们与树脂之间的相互影响及合理配合,此外还和它们的固化历程有密切关系,而这些又取决于它们的分子结构。环氧树脂固化后具有优良的力学性能、电性能、尺寸稳定性和耐久性、很强的化学稳定性、抗碱、抗酸、耐溶剂等。环氧树脂最大的特征是含有反应活性很高的环氧基。

1.3.1 环氧树脂的性能

1. 环氧基的反应活性

环氧基是由两个碳原子和一个氧原子组成的三元环,环氧基三元环的两个碳原子和一个氧原子在同一平面上。氧的电负性比碳大,导致静电极化作用,使氧原子周围电子云密度增加。环氧乙烷的电荷偏向氧原子,在环氧基上就形成两个可反应的活性中心:电子云密度较高的氧原子和电子云密度较低的碳原子。环氧环上的电子云密度分布为:当亲电子试剂靠近时就攻击氧原子,而当亲核试剂靠近时则攻击碳原子,并迅速发生反应,引起 C—O 键断裂,使环氧基开环。同时又由于环内键角约 60° ,与正常的键角约 109° 比较,每个键都向内屈挠 24° ,因此环氧环具有很大的张力。正是由于电荷的极化和环氧环的非常大的变形能量,使得环氧基具有极高的反应活性。

2. 环氧基的均聚反应

环氧基虽然有极高的反应活性,在叔胺作用下,环氧基按阴离子逐步聚合反应历程开环均聚。这是由于叔胺的 N 原子外层有一对未共享的电子对,具有亲核性质,是质子接受体。叔胺中烷基的推电子作用使其具有很强的电负性,容易攻击环氧基上的 $C^{\delta+}$ 原子而形成氧负离子。后者能继续不断地与另一个树脂分子的环氧基开环反应,使分子链增长或交联。 BF_3 是环氧树脂的阳离子型催化剂。

由于反应太剧烈，树脂凝块太快（仅数十秒），无法操作，所以通常是与路易斯碱（胺类、醚类等）形成络合物，降低反应活性后使用。 BF_3 胺络合物能引发环氧基按阳离子聚合反应历程开环均聚。聚合历程比较复杂，烃基对它影响很大。对于纯的双酚 A 型环氧树脂而言，首先在一定温度下 BF_3 胺络合物离解释出 H^+ ， H^+ 攻击环氧基开环形成离子结构。此离子结构连续不断地使其他环氧基活化、开环聚合。络合胺类的碱性不同则离解温度也不同，低于此温度时，即使与环氧树脂并存，体系也是很稳定的。因此可作为潜性固化剂。无机碱也是环氧基聚合的催化剂。环氧树脂中残留的微量碱会显著改变树脂固化体系的正常固化速度及树脂的存放期。

3. 环氧基与活泼 H 原子的反应

按照化学性质可把含活泼氢化合物分成碱性化合物和酸性化合物。它们的活泼氢原子与环氧基会产生加成反应。

碱性化合物按亲核机理与环氧基反应，一般说来碱性大的活性大，如脂肪胺 > 芳香胺。酸性化合物按亲电机理与环氧基反应，一般来说酸性大的活性大，如羧酸 > 酚 > 醇。

脂肪族伯胺与端环氧基的反应在室温下就能进行，无需促进剂。但是一系列质子给与体物质（如醇类、酚类、羧酸、磺酸和水等）对此反应有促进作用。而质子接受体物质（如酯类、醚类、酮类等）对它抑制作用。促进效果的顺序为：酸 $\geq$ 酚 $\geq$ 水 > 醇 > 芳烃（苯、甲苯等） > 二氧杂环己烷 > 二异丙基醚。

芳香胺比脂肪胺的活性小，与环氧基的反应速度慢。室温下只有 30% 左右的树脂参加了反应。这是由于芳香胺氮原子上的不对称电子被苯环部分地分散了（苯核的 E 效应），造成碱性降低，以及苯环的立体位阻效应所致。然而芳香胺与脂环环氧基的反应却要比脂肪胺快。这可能是芳香胺的相随酸度大一些的缘故。

氯磺化聚乙烯与环氧酰胺基上氢原子的活性就更小了。室温下与环氧基很难发生反应。需在 KOH, NaOH 或苯二甲酸钠等强碱性促进剂存在下；或在 150℃ 以上的高温下才能产生开环加成反应。此反应，可用于环氧树脂的改性。

4. 环氧基与其他官能团的反应

(1) 环氧基能与 HCl , HBr 中的卤素原子反应；用于环氧当量的测定；聚氯乙烯等氯化聚合物的稳定剂。

(2) 环氧基能与聚氯丁二烯中 1, 2 结合的烯丙基位的氯原子反应而交联。

(3) 环氧基与氯磺酸基的反应。用于树脂的硫化。促进剂有二硫化二苯并噻唑、秋兰姆、二邻甲苯基胍等。

(4) 环氧基与异氰酸基 $-\text{NCO}$ 的反应。异氰酸酯是亲电子试剂，易被亲核试

剂所攻击。因此易与各种活泼氢化合物发生反应。

(5) 环氧基与氨基甲酸酯的反应。此反应经由 β -羟乙基氨基甲酸酯,生成恶唑烷酮。叔胺(如三乙胺)和季铵盐是该反应的有效促进剂。

(6) 环氧基与脲类的反应。

5. 仲羟基与其他官能团的反应

相对分子质量较高的双酚A型等环氧树脂中还含有仲羟基。它与某些官能团的反应如下:

(1) 仲羟基与羟甲基的醚化反应。用于酚醛树脂的改性和固化。

(2) 仲羟基与羧基的酯化反应。用于羧基橡胶的改性及硫化,环氧树脂的增韧及固化等。

(3) 仲羟基与异氰酸基的反应。促进剂有叔胺、有机金属化合物等。用于异氰酸酯的扩链及交联等。

(4) 钛、锆及铝的醇盐能通过下列螯合反应使带羟基的聚合物交联。环氧树脂用烷氧基钛交联可制得涂料和塑料的胶粘剂。平均相对分子质量为3000左右的环氧树脂与三(乙酐乙酸乙酯)铝配得性能很好的涂料。

1.3.2 环氧树脂的固化

环氧树脂未固化前是热塑性线性结构,不能直接使用,必须加入第二组分,在一定温度下发生交联固化反应,才能生成可供使用的体型网状结构的高聚物,加入的第二组分称为固化剂。环氧树脂的固化过程有三种途径:加入固化剂交联;环氧树脂之间交联;环氧基团与芳香和脂肪羟基交联。环氧树脂的固化剂按多元分类法可分为显在型和潜伏型,显在型固化剂为普通使用的固化剂,而潜伏型固化剂则是指:固化剂与环氧树脂混合后,在室温条件下相对长期稳定(一般要求在3个月以上,才具有较大使用价值,最理想的则要求半年或者1年以上),而只需暴露在热、光、湿气等条件下,即开始固化反应。显在型固化剂可分为加成聚合型和催化型。加成聚合型即打开环氧基的环进行加成聚合反应,固化剂本身参加到三维网状结构中去。这类固化剂如果加入量过少,则固化产物连接着未反应的环氧基。因此对这类固化剂来说,存在着一个合适的用量。而催化型固化剂则以阳离子的方式,或者阴离子的方式使环氧基开环加成聚合,最终固化剂不参加到网状结构中去,所以存在等当量反应的合适用量,不过,增加用量会使固化速度加快^[35]。

1.3.3 环氧树脂的应用特点及其固化物的性能

环氧树脂中含有独特的环氧基,以及羟基、醚键等活性基团和极性基团,因

而具有许多优异的性能。与其他热固性树脂相比较,环氧树脂的种类最多,性能各异。环氧树脂固化剂的种类更多,再加上众多的促进剂、改性剂、添加剂等,可以进行多种多样的组合和组配。从而能获得各种各样性能优异的固化物。

1. 环氧树脂固化物的性能特点^[36]

(1) 力学性能高。环氧树脂具有很强的内聚力,分子结构致密,所以它的力学性能高于酚醛树脂和不饱和聚酯等通用型热固性树脂。

(2) 粘结性能优异。环氧树脂固化体系中活性极大的环氧基、羟基以及醚键、胺键、酯键等极性基团赋予环氧固化物以极高的粘结强度。再加上它有很高的内聚强度等力学性能,因此它的粘结性能特别强,可用作结构胶。

(3) 电性能好。是热固性树脂中介电性能最好的品种之一。

(4) 稳定性好。不含碱、盐等杂质的环氧树脂不易变质。

(5) 工艺性好。环氧树脂固化时基本上不产生低分子挥发物,所以可低压成型或接触压成型。配方设计的灵活性很大,可设计出适合各种工艺性要求的配方。

(6) 固化收缩率小。一般为1%~2%。是热固性树脂中固化收缩率最小的品种之一。如果选用适当的填料可使收缩率降至0.2%左右。这一特性使加工制品的尺寸稳定,内应力小,不易开裂。

2. 环氧树脂的应用特性

(1) 具有极大的配方设计灵活性和多样性。能按不同的使用性能和工艺性能要求,设计出针对性很强的最佳配方。这是环氧树脂应用中的一大特点和优点。

(2) 不同的环氧树脂固化体系分别能在低温、室温、中温或高温固化,能在潮湿表面甚至在水中固化,能快速固化、也能缓慢固化,所以它对施工和制造工艺要求的适应性很强。

(3) 在三大通用型热固性树脂中,环氧树脂的价格偏高,从而在应用上受到一定的影响。但是,由于它的性能优异,所以主要用于对使用要求高的场合,尤其是对综合性能要求高的领域。

1.3.4 环氧树脂的应用

环氧树脂优良的物理机械性能和电绝缘性、与各种材料的粘结性能、以及其使用工艺的灵活性是其他热固性塑料所不具备的。因此它能制成涂料、复合材料、胶粘剂、模压材料和注射成型材料,在国民经济的各个领域中得到广泛的应用^[37,38]。

1. 涂料

环氧树脂在涂料中的应用占较大的比例,它能制成各具特色、用途各异的产品。

种。其共性如下：

- (1) 耐化学品性优良，尤其是耐碱性。
- (2) 漆膜附着力强，特别是对金属。
- (3) 具有较好的耐热性和电绝缘性。
- (4) 漆膜保护色性好。

但是双酚 A 型环氧树脂的耐候性差，漆膜在户外易粉化失光又欠丰满，不宜作户外用涂料及高装饰性涂料之用。因此环氧树脂涂料主要用作防腐蚀漆、金属底漆、绝缘漆，但杂环及脂环族环氧树脂制成的涂料可以用于户外。

2. 胶粘剂

环氧树脂除了对聚烯烃等非极性塑料粘结性不好之外，对于各种金属材料、非金属材料以及热固性塑料都有优良的粘接性能，因此有万能胶之称。环氧胶粘剂是结构胶粘剂的重要品种。

3. 工程塑料和复合材料

环氧工程塑料也可以看做是一种广义的环氧复合材料。环氧复合材料主要有环氧玻璃钢（通用型复合材料）和环氧结构复合材料，如拉挤成型的环氧型材、缠绕成型的中空回转体制品和高性能复合材料。环氧复合材料是化工及航空、航天、军工等高科技领域的一种重要的结构材料和功能材料。

1.4 碳纳米管/聚合物复合材料的研究进展

材料是人类用来制造工具等有用器件的一类物质，人类在征服自然、创造文明的过程中，衣食住行都离不开材料。随着人类的不断进步，材料的发展经历了从石器到合成材料的各个阶段。人类使用复合材料已经有几千年的历史，但是以合成材料作为基体、纤维作为增强材料制成的复合材料是20世纪40年代发展起来的一种新材料。

复合材料^[39-41]是指将两种或者两种以上的不同材料，用适当的方法复合成的一种新材料，其性能比单一材料性能优越。一般来说，复合材料是由基体和增强材料组成的。增强材料是复合材料的主要承力组分，特别是拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能主要是由增强材料承担；基体的作用是将增强材料粘合成一个整体，起到均衡应力和传递应力的作用，使增强材料的性能得到充分的发挥，从而产生一种复合效应，使复合材料的性能大大优于单一材料的性能。

复合材料分类方法较多，常见的有以下三种。

(1) 按基体类型可分为树脂基复合材料、金属基复合材料和无机非金属基复合材料等。

(2) 按增强材料类型可分为玻璃纤维复合材料（玻纤增强的树脂基复合材

料，俗称玻璃钢)、碳纤维复合材料、有机纤维复合材料和陶瓷纤维复合材料等。

(3) 按用途可分为结构复合材料和功能复合材料等。

聚合物基复合材料的基体材料一般是高分子材料，高分子材料的应用已经有一个世纪的历史，在工、农业生产和日常生活中得到较广泛的运用。然而，由于高分子材料的拉伸强度较低，且大部分不导电，因此，高分子材料的应用受到一定限制。由于高分子材料具有密度小、加工简单、成本低等优点，因此，利用高分子材料作为基体材料，填充其它种类材料，制备高分子复合材料，以提高高分子材料的力学性能或导电性能的研究被广泛开展。添加的材料有粘土、无定形碳、芳纶纤维等，其中有代表性的有高分子/碳纤维复合材料、高分子/短纤维复合材料和高分子/玻璃纤维复合材料，特别是高分子/碳纤维复合材料取得很大进展，大幅度提高了高分子材料的力学性能，产品被广泛应用于航空、汽车和家用电器等（如表1-1所示）。

表1-1常用材料与纤维增强塑料性能

材料	密度 g/cm ³	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	比强度 ×10 ⁷ cm	比模量× 10 ⁹ cm
钢	7.8	1.0×10 ³	2.1×10 ²	0.13	0.27
铝合金	2.7	0.5×10 ³	0.75×10 ²	0.19	0.28
钛合金	4.5	1.0×10 ³	1.14×10 ²	0.23	0.25
尼龙6	1.13	65	1.1	0.059	0.009
玻璃钢	2.0	1.1×10 ³	0.4×10 ²	0.55	0.20
高强碳纤维/环氧	1.45	1.5×10 ³	1.4×10 ²	1.06	0.99
环氧树脂	1.25	60	1.5	0.048	0.012
高模碳纤维/环氧	1.6	1.1×10 ³	2.4×10 ²	0.69	1.53
SiC纤维/环氧	2.4	1.1×10 ³	1.5×10 ²	0.46	0.63
SiC纤维/铝	2.85	1.0×10 ³	2.0×10 ²	0.35	0.42

碳纳米管展现出许多奇特的物性，在聚合物基复合材料领域具有广泛的应用，其良好的柔韧性和质轻、超高强的力学性能使它成为制备超强聚合物基复合材料的极限结构增强体，并在增强的同时实现了增韧。独特的光电性能可以赋予聚合物复合材料新的光电性能。碳纳米管/聚合物纳米复合材料在航天、光电子、纺织、涂料、汽车等领域具有广泛的应用前景。近年来，碳纳米管/聚合物纳米复合材料已经成为碳纳米管研究中的一个热点。

1.4.1 碳纳米管/聚合物复合材料的制备

以聚合物为基体,碳纳米管为填充物制备复合材料,目的是为了改善聚合物基体的力学和电学等性质。聚合物复合材料的涉及面较宽,制备方法也多种多样,碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法大致分为:液相共混复合法,固相共融复合法、原位聚合法^[42-46]。

1. 液相共混复合法

液相共混是目前制备碳纳米管/聚合物复合材料的主要方法之一,此方法一般是先把聚合物基体溶解于适当的溶剂中,然后加入碳纳米管,利用超声分散的方法使碳纳米管在溶剂中分散混合均匀,除去溶剂使之聚合制得复合材料。这种方法操作简单,方便快捷,当碳纳米管达到一定的含量时,其在聚合物基体中基本分散,所得的碳纳米管/聚合物复合材料具有较高的力学性能和热、电稳定性,但其不足之处是碳纳米管在聚合物中分散均匀性差,其取向性无法控制。

2. 固相共融复合法

熔体共混是将表面处理过的碳纳米管与聚合物基体材料加热到基体材料的熔点以上溶容并均匀混合而得到碳纳米管/聚合物复合材料。新加坡国立大学 Jin 等人首次采用此方法合成了一系列的碳纳米管/聚合物复合膜。此方法优点主要是可以避免溶剂和其他表面活性剂的残留,但仅适用于耐高温、不易分解的聚合物。与溶液共混法一样,也仍然存在着碳纳米管的分散性和取向不能确定等缺点。

3. 原位聚合法

原位聚合法即就地分散聚合。该方法是碳纳米管和聚合物单体混合,在引发剂的作用下,利用碳纳米管表面的官能团参与或利用引发剂打开碳纳米管的 π 键,使其参与聚合反应而达到与有机相的良好相容性,混合液的粘度逐渐增大,完成由液态到固态的聚合反应。碳纳米管均匀分散在聚合物的网络中,碳纳米管的加入不仅对链式聚合物的聚合过程和复合强度有很大的影响,而且影响碳纳米管在聚合物中的分散度。清华大学的贾志杰等认为碳纳米管加入聚合体系前,聚合反应的时间与碳纳米管在聚合物中的分散度成正比,基本呈单管分散。原位聚合最大的特点是可以避免前面两种方法可能引起的碳纳米管在聚合物体系中分散不均匀的现象,但是此方法制备的聚合物由于碳管的封端作用使制备的聚合物长链一般很短,分子量较小。碳管的取向问题仍然没有得到解决。

1.4.2 碳纳米管/聚合物复合材料的性能

1. 影响碳纳米管/聚合物复合材料性能的因素

(1) 分散性的影响

碳纳米管径向的纳米尺寸和高的比表面能,导致其在聚合物中容易团聚,分散性较差,不仅降低了纳米碳管的有效长径比,而且容易造成管与管之间的滑移,当碳纳米管在基体中团聚,在受到外力作用时,碳纳米管之间容易发生相对位移,应力不能有效传递,从而导致碳纳米管增强效果变差。Salvetat 等^[47]首先研究了分散性对碳纳米管/聚合物纳米复合材料力学性能的影响,他们认为碳纳米管之间的团聚和滑移不能使碳纳米管起到有效的增强作用。当碳纳米管在基体中充分分散时,可大幅度增加碳纳米管和基体的结合面积,提高应力从基体向碳纳米管转移的效率,使碳纳米管增强效果变的更明显。因此 CNTs 在聚合物中的应用首先要解决的问题便是纳米碳管的分散性。针对这个问题主要有以下几种解决方法。

a、超声波分散

在CNTs/聚合物复合材料合成过程中,一般常规手段不容易使CNTs在基材中获得良好分散,而超声处理是一种极为重要的手段。超声波所以能产生好的分散效果,一个普遍的原理就是空化现象,这可能是化学效应的关键,即在液体介质中微泡的形成和破裂及伴随能量的释放。空化现象所产生的瞬间内爆有强烈的振动波,液体中空气泡的快速形成和突然崩溃产生了短暂的高能微环境。据计算在毫微秒的时间间隔内可达5000K以上的高温 and 约 10^7 Pa的高压,产生高速射流,使得在普通条件下难以发生的化学变化可能实现。同时通过声的吸收、介质和容器的共振性质引起的二级效应,宏观的加热效应等来促进化学反应的进行。超声波分散是降低纳米粒子团聚的有效方法,利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等,可较大幅度地弱化纳米粒子间的纳米作用能,有效地防止纳米粒子团聚而使之充分分散。但是应该避免使用过热超声搅拌,因为随着热能和机械能的增加,颗粒碰撞的几率也增加,反而导致进一步的团聚。这就体现了超声辐照制备CNTs/聚合物复合材料的极大优点,可较好地解决CNTs在聚合物中分散不均匀的现象。

近年来,国内外许多化学工作者都致力于该方向的研究,并取得了许多成果^[48]。王世凯等^[49]利用超声分散制备了多壁碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,研究了分散程度对复合材料的表面形貌和摩擦磨损性能的影响,研究表明利用高功率超声波发生器能够使得碳纳米管更均匀地分散于环氧树脂中,从而能更好地发挥碳纳米管的增强作用和自润滑作用,改善复合材料的减摩抗磨性能。Qian等^[50]通过高能超声用溶液蒸发法制备了分散性较好的CNTs/聚苯乙烯(PS)复合材料膜,1%(wt)的添加量,使得弹性模量增大36%~42%,断裂应力增长25%,而用碳

纤维增强达到同样效果需添加10%(wt)量。

b、碳纳米管表面改性

CNTs的特殊结构决定了其自身分散能力差，容易发生团聚，很难长时间稳定悬浮在溶液中，并且CNTs与其他基质的结合能力弱，在受到剪切力时容易和基体产生相对滑移，影响材料的使用性能。经表面活性剂(SAA)表面改性处理后，CNTs表现出很好的分散性和可加工性，大大提高了CNTs材料的使用范围和性能。

表面活性剂在碳纳米管表面处理中的作用^[51]是，利用表面活性剂组分在溶液中由亲油亲水基团产生的胶团，构成纳米反应器或在界面(表面)的两亲性，由其一端官能团的吸附或反应与碳纳米管(CNTs)、CNTs微粒表面之间、CNTs微粒与其他材料之间形成“桥”，起到偶联和增容的作用。Wooley^[52]等认为在单壁碳纳米管(SWNT)表面覆盖两性共聚物层的过程首先是形成空的聚合物胶囊的过程。两性共聚物先溶解在二甲基甲酰胺溶液中，溶液中的块状物先被溶剂化，其中的聚合物胶囊还没有形成，用超声方法将SWNT悬浮在溶液中，通过不断地在含有SWNT的溶液中加入溶剂水，两性物质逐渐胶束化，最终将SWNT包覆在胶束中，提高了SWNT在溶液中的分散度，其胶束化过程如图1-3所示。

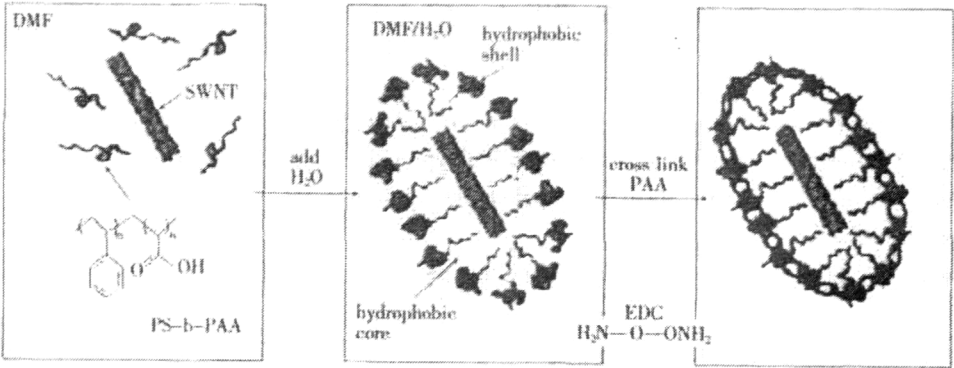


图1-3 SAA 在SWNT表面形成胶束的过程

Gong 等^[53]研究了非离子性表面活性剂($C_{12}EO_8$)对碳纳米管在环氧树脂聚合物中分散性的影响，加入表面活性剂后，添加1%(wt)的碳纳米管可使聚合物的玻璃化温度由63℃提高到88℃，弹性模量增加30%，研究表明表面活性剂起到分散和增塑的效果，活性剂的憎水端靠近碳纳米管而亲水端与环氧树脂形成氢键作用。

添加分散剂也可以使碳纳米管得到有效分散，在碳纳米管悬浮聚合时，为了使聚合体系能够保持稳定的分散珠滴，一般会添加分散剂，高分子分散剂吸附在液滴表面，其分子链或亲油部分进入液滴中，亲水部分伸出在外形成一层保护膜，使液滴不易聚集或破碎。保持分散状态，从而使聚合反应顺利进行。Ajay 等^[54]研究认为，对碳纳米管进行表面化学官能化，使得碳纳米管的力学性能降

低15%左右。所以选用合适的分散剂或加工工艺是提高碳纳米管在聚合物中分散性能的最佳方法。而通过机械拉伸等成形工艺可以有效地提高碳纳米管在聚合物中取向。

李贞等^[55]研究了分散剂对纳米碳管在环氧树脂中的分散效果及碳管含量、分散剂的用量和碳管的分散时间对环氧树脂弯曲性能和热性能的影响,并用扫描电镜观察其微观结构,研究表明,纳米碳管的分散对环氧树脂的弯曲性能影响很大,并能够显著提高环氧树脂的耐热性。

(2) 碳纳米管在聚合物中的取向

除了分散性外,碳纳米管在聚合物中的取向对复合材料的微观力学性能也有较大的影响。Jin等^[56]认为可以通过机械拉伸的方法获得线性取向的纳米复合材料,并用X射线散射研究了碳纳米管的取向程度,结果表明取向程度与拉伸比和碳纳米管含量有关。该研究小组进一步研究了线性取向的复合材料膜中碳纳米管的形变行为,认为断裂应变为碳纤维的10~100倍,并具有很好的载荷转移效率。Haggenmuller及其合作者^[57]认为熔融纺丝工艺可以提高碳纳米管在聚合物中的取向。Andrews等^[58]将5%(wt)的单壁碳纳米管分散到各向同性的沥青中,制备碳纳米管线性取向的沥青基碳纤维,与未添加碳纳米管的沥青碳纤维相比,拉伸强度增加了90%,弹性模量增加了150%,电导率提高了340%,这为设计和制备硬度高又柔软的碳纤维提供一个新的方法。Ajayan^[59]等利用熔融机械混合法将多壁CNTs随机分散在熔融态环氧树脂中,然后切成(50~200)nm的薄片,首次制备了定向排列的CNTs/聚合物复合材料。

以上这些开创性的研究作为提高碳纳米管在聚合物中的分散和取向提供了有益的参考,可见碳纳米管在聚合物中分散与取向对碳纳米管/聚合物纳米复合材料的力学性能有较大的影响,提高碳纳米管在聚合物中分散性的方法主要是高能超声、表面活性剂、碳纳米管的化学修饰和改性以及复合材料的制备工艺,其中高能超声和化学修饰不可避免的会破坏碳纳米管的结构,导致碳管表面缺陷的增多。

(3) 复合材料界面的影响

影响碳纳米管/聚合物纳米复合材料力学性能的另一个重要因素是碳纳米管和聚合物之间的界面作用力。相互作用强,载荷就可以有效转移给碳纳米管;相互作用小,碳纳米管就可能在剪切力作用下从聚合物中被拔出(载荷不能有效转移)。由图1-4^[32]碳纳米管/环氧树脂界面能关系可知:

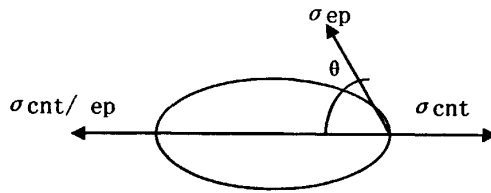


图 1-4 碳纳米管/环氧树脂界面能关系

$$W = (\sigma_{cnt} + \sigma_{ep} - \sigma_{cnt}/ep) \quad (1-1)$$

$$\text{因为 } \sigma_{cnt}/ep = \sigma_{cnt} - \sigma_{ep}\cos\theta \quad (1-2)$$

(1-2) 代入(1-1) 得,

$$W = \sigma_{ep} (1 + \cos\theta) \quad (1-3)$$

式中： W —碳纳米管/环氧树脂界面单位面积结合能

σ_{cnt} —碳纳米管表面的表面张力

σ_{ep} —环氧树脂的表面张力

σ_{cnt}/ep —碳纳米管/ 环氧树脂的界面张力

θ —碳纳米管与环氧树脂的夹角

式(1-1) 是两相界面结合能表达式。说明两相结合能与两相界面能、表面能的关系。根据图1-4可以列出表面能和界面能的关系式(1-2)，最后可得(1-3) 式。从(1-3) 式可知碳纳米管与环氧树脂的夹角 θ 越小，两相结合能越大，相互作用力强，载荷就可以有效转移给纳米碳管；相互作用力小，载荷不能有效转移，就可能使纳米碳管在剪切力的作用下从环氧树脂中被拔出。Gong等^[53]用表面活性剂来增强碳纳米管和聚合物之间的相互作用，以实现载荷的有效转移，取得了良好的效果。

Ajayan小组^[59]首先用Raman光谱研究了5%(wt)碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料在拉伸和压缩载荷作用下的形变行为，观察到管束中单壁碳纳米管的滑移行为。Cooper及其合作者^[60]用Raman光谱谱线变化研究了环氧树脂和碳纳米管复合材料之间的应力转移，研究表明 2619cm^{-1} 的G‘Raman峰向低波长方向移动，对应石墨结构的应变行为，说明应力的有效转移，碳纳米管起到了增强效果。这些开创性的工作为研究碳纳米管和聚合物之间的相互作用提供了一个有效的表征手段。

(4) 溶剂的影响

溶剂对纳米碳管/聚合物复合材料的性能也有一定的影响。溶剂多为丙酮、酒精等稀释剂，他们不参与固化反应。其分子均匀分布在树脂分子中间，其极性部分与树脂互相作用，紧密在一起，而非极性部分则可使树脂分子间的距离加大，作用力减小了，而且极性与非极性之间的作用力小，因而在受力、受热时，树脂

分子的运动都变的容易了,与过渡相容层的作用相反,增加了非相容层,所以表现在宏观上使固化物的热变温度、力学性能等均有所下降。刘建德等^[61]研究了分散纳米碳管的溶剂对复合材料热学、力学行为的影响,溶剂效应被认为是未挥发完的残留溶剂对环氧树脂固化反应的影响,从而导致了固化机理的不同,通过对比不同溶剂分散的复合材料的分子结构,证明了溶剂效应与复合材料中未反应完的环氧树脂及固化反应的完全程度有关,因而导致了不同的热、力学行为。

以上的这些因素对纳米碳管/聚合物复合材料的性能都有较大的影响。纳米碳管在环氧树脂中的分散方法主要有以下几种:高频超声分散、添加表面活性剂、纳米碳管的化学修饰和改性。其中超声分散和化学修饰会破坏纳米碳管的结构,导致碳管表面的缺陷增多。此外,复合材料的制备方法对提高纳米碳管的分散性也有一定的影响。

2、碳纳米管/聚合物复合材料的力学性能

纳米碳管有很好的力学性能,强度高并且韧性也好,单层纳米碳管管壁石墨面上短而强的碳—碳键阻碍了不纯物及缺陷的介入,使纳米碳管具有极好的抗拉力。纳米碳管的抗拉强度达到50~200Gpa,是钢的100倍。与聚合物复合可以增强复合材料的力学性能。在受到外力作用时,碳纳米管加入使作用在聚合物上的载荷有效地转移到碳纳米管上,从而大大提高复合材料的强度和韧性。

碳纳米管具有独特的力学性能,Treacy 等^[62]通过在透射电镜下观察碳纳米管的热振动行为得到碳纳米管的杨氏模量,结果表明碳纳米管的杨氏模量可达110Tpa以上,比一般的碳纤维高一个数量级,大约为钢的一百倍,而密度却只有钢的六分之一。

Walters^[63]利用LFM(lateral force microscopy)研究了在自由悬空条件下单壁管的拉伸弹性,拉伸强度达 45 ± 7 Gpa,是高强钢的20倍。Iijima^[64]等研究了碳纳米管的弯曲性能,他们的试验结果和理论预测表明碳纳米管具有很好的柔韧性,最大的弯曲角度超过 110° ,图(1-5)是实验和理论模拟结果。由于碳纳米管具有这些优良的力学性能,它被认为是理想的聚合物复合材料的增强填料。

碳纳米管超强的力学性能可以极大地改善聚合物复合材料的强度和韧性,是复合材料的理想增强材料。贾志杰等^[65]通过采用原位法复合CNTs与PA6,获得了由C-O-C化学键连接的、理想的CNTs/PA6界面的,且CNTs在基体PA6中分散均匀的CNTs/PA6复合材料,其抗拉强度有较大幅度的提高,同时还保持较高的冲击韧性和延伸率。当CNTs用量为15%时,复合材料的抗拉强度为130Mpa,冲击韧性为 $4.03 \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,延伸率为31%。

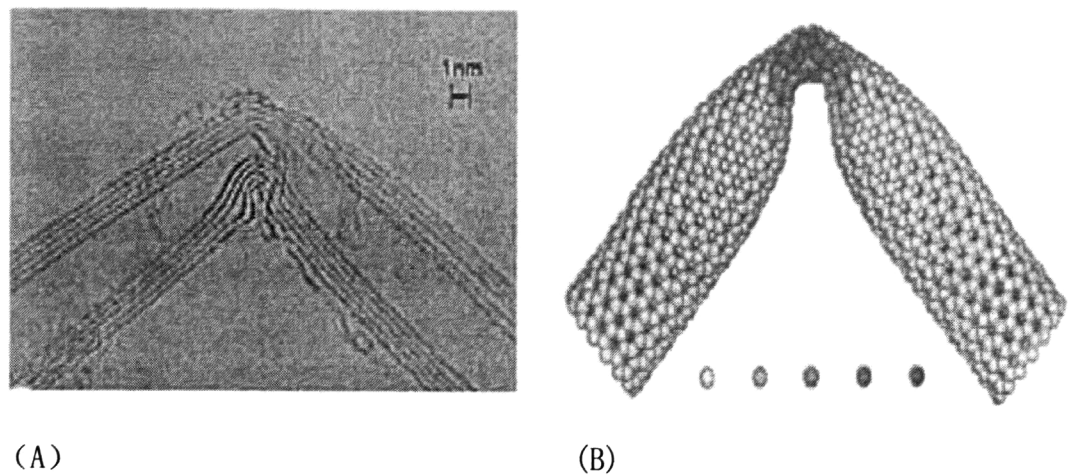


图 1—5 碳纳米管受力弯曲的 TEM 和理论模拟图
(A) TEM 图 (B) 理论模拟图

沈曾民等^[66]经Brabender密炼共混制得碳纳米管/ABS复合材料，在料桶温度240℃情况下注射成型所需的试样后测量该复合材料的力学性能，发现随着碳纳米管含量的逐渐增加，复合材料的拉伸强度和杨氏模量逐渐提高。当碳纳米管在复合材料中的含量达到12wt%时，拉伸强度由45.00Mpa提高到69.96Mpa，杨氏模量由0.75Gpa提高到1.93Gpa，分别比纯ABS树脂的拉伸强度和杨氏模量提高54.4%和157%。

聚苯乙烯（PS）因其质硬、刚性、价格低廉而得到广泛应用，但其性脆和耐热性低，又使其应用受到了一定的限制。余颖等^[67]用原位聚合法合成了CNTs/PS复合材料，其力学性能表明，当CNTs含量为1.0%时，复合材料的力学性能最佳，其中拉伸强度为26.1Mpa，冲击韧性为1.16kJ/m²，断裂伸长率为7.62%。研究其聚合度表明：在苯乙烯的自由基聚合过程中加入CNTs没有阻碍反应的进行，反而使Ps的聚合程度有所增加，原因可能是在引发剂AIBN作用下，不断增大的PS自由基连接到CNTs表面后具有更大的活性，能与苯乙烯单体进一步聚合增长，这也是引起材料力学性能提高的原因之一。

聚四氟乙烯（PTFE）是摩擦学领域中广泛应用的材料，具有优良的热稳定性、化学稳定性和良好的摩擦性能，但是其耐磨性能较差。夏军宝^[68]等为了改善其摩擦学及力学性能，研究了CNTs增强PTFE复合材料，试验结果表明：CNTs的添加可明显改善PTFE的摩擦性能和耐磨性能。当CNTs在PTFE基复合材料中的体积分数为30%时，其摩擦系数比纯PTFE降低了0.03。填充的CNTs改变了PTFE的微观结构，阻碍了PTFE在摩擦过程中带状结构的大面积破坏，从而提高了PTFE 的耐磨性能。当CNTs的体积分数为2.5%，5.0%，15%和20%时，CNTs/PTFE复合材料的磨损率分

别是纯PTFE的1/36, 1/90, 1/240和1/290。

孙晓刚^[69]研究了纳米碳管的加入量对材料的抗拉强度的影响, 研究表明纳米碳管加入量小于3%时可以有效提高复合材料的抗拉强度, 加入量为1.7%, 抗拉强度达到最高值, 比纯环氧树脂提高98.4%。袁观明^[70]研究了纳米碳管对环氧树脂力学性能的影响, 结果表明, 纳米碳管对环氧树脂具有明显的增强增韧作用, 在纳米碳管加入量为3%时, 复合材料的综合性能较好, 拉伸强度、拉伸模量及断裂伸长率较纯环氧树脂都有极大的提高。汪华峰等^[71]利用透射电子显微镜对制备的纳米碳管/环氧树脂复合材料进行了观察表征, 通过拉伸及压缩实验对复合材料的力学性能进行了测试, 实验结果表明, 纳米碳管的加入可以明显地改变环氧树脂基体材料的拉伸及压缩强度, 分别可以提高284%和122%, 同时也可以增强环氧树脂材料的韧性。王世凯等^[49]探讨了影响纳米碳管/环氧树脂复合材料摩擦性能的因素, 结果表明, 随着纳米碳管加入量的提高, 复合材料的摩擦系数和磨损率均呈现降低趋势, 摩擦系数由0.6降到0.22, 磨损率由 $1.11 \times 10^{-4} \text{mg}/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降为 $2.22 \times 10^{-5} \text{mg}/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而且由于MWNTs的增强和自润滑作用, 复合材料的粘着磨损和疲劳剥落显著减轻。Shaffer和Windle^[72]将碳纳米管截断至 $1.1 \mu\text{m}$ 长, 并分散在水中, 制备了碳纳米管/聚乙烯醇复合材料, 认为碳纳米管对聚乙烯醇玻璃化温度影响不大, 碳纳米管的加入使得管周围的聚合物分子的活动能力减弱, 造成高温段玻璃化转化区域变宽。Haggenmuller等^[57]用熔融纺丝和溶液铸膜的方法制备了单壁碳纳米管/PMMA复合材料纤维和膜, 研究表明模量随牵伸比的增加变化不大, 而拉伸强度增长却很大, 熔融纺丝工艺可以促进碳纳米管在PMMA中分散。

Qian等^[50]首先用原位TEM观察了碳纳米管/聚苯乙烯纳米复合材料形变机理和载荷转移, 利用TEM高密度的电子束照射, 使得样品由于局部热应力增大而产生开裂, 观察发现开裂由碳纳米管密度较小的部位首先开始, 碳纳米管的断裂发生在裂缝中, 而不是在PS基体内, 说明碳纳米管和PS之间的作用较强, 载荷被有效的转移到碳纳米管上(见图1-6)。这个方法对直接观察和研究碳纳米管/聚合物复合材料的断裂机理和载荷转移情况具有重要意义。最近, Jian等^[73]用AIBN(2,2-azobisisobutyronitrile)引发打开碳纳米管的 π 键, 制备了碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米复合材料, 他们认为碳纳米管参与了PMMA的聚合, 形成了碳纳米管/PMMA之间强的C—C相互作用从而提高碳纳米管和聚合物的相互作用。Gong等^[53]用表面活性剂来碳纳米管和聚合物之间的相互作用, 以实现载荷的有效转移, 取得了良好的效果增强。

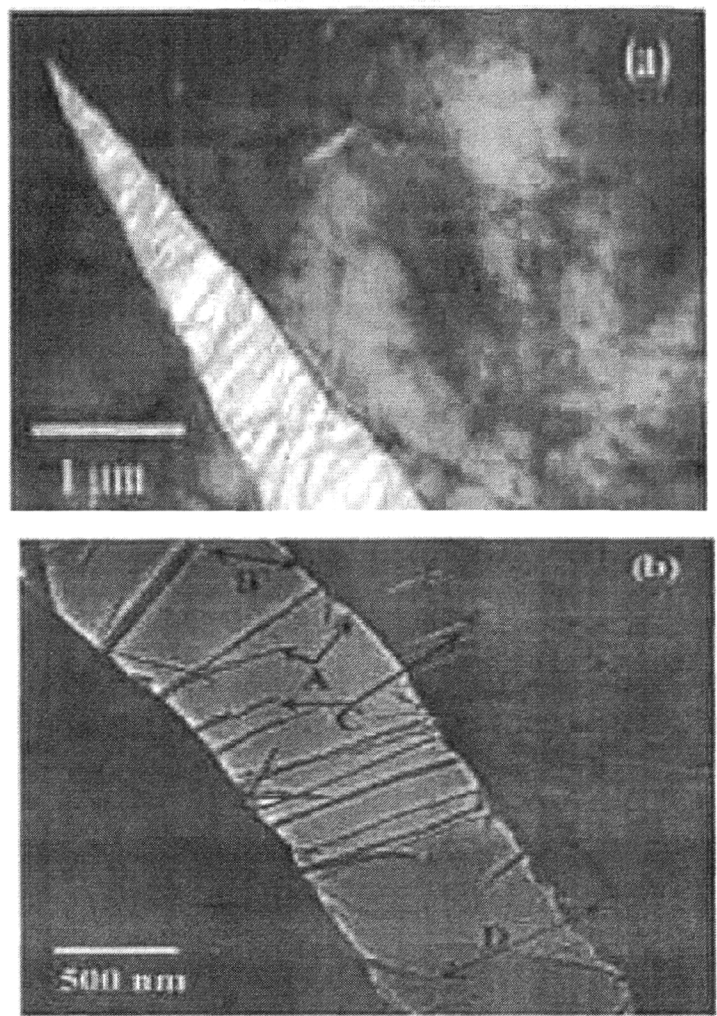


图1-6 原位观察CNTs/PS复合材料断裂行为的TEM图

在实验研究的同时，理论研究也取得了一定进展。Lordi等^[74]用分子力学研究了碳纳米管和聚合物之间的相互作用力，其中包括：(1)相与相之间的化学键合作用；(2)相与相之间的范德华作用；(3)界面的摩擦力。他们惊奇的发现碳纳米管/聚合物纳米复合材料的力学性能主要依赖于聚合物分子螺旋形的构型，而碳纳米管和聚合物之间的相互作用力和界面摩擦力对复合材料的力学性能贡献不大。因为通过化学键合或通过碳纳米管表面官能化增加摩擦力，都会破坏碳纳米管自身的结构，导致石墨层缺陷的增多，所以增加相与相之间范德华吸引力是提高复合材料力学性能的最有效方法，而范德华作用的大小取决于聚合物种类及其构型。另外，Shaffer^[72]，Qian^[50]等还用短纤维增强复合材料的力学模型对碳纳米管/聚合物纳米复合材料的力学性能进行了模拟，并与实验结果进行了比较。Wise和Hinkley^[75]理论计算表明，与石墨/聚合物复合材料相比，碳纳米管和聚合物界面原子之间的相互作用对复合材料的力学性能具有更大的影响。

3、碳纳米管/聚合物复合材料的电学性能

CNTs具有独特的电学性质,它主要是由碳原子的六角点阵二维石墨片卷曲而成的纳米级管,4个价电子中3个形成共价键,由于电子的量子限域所致,大量电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动,使CNTs具有半导体甚至金属性^[76]。CNTs具有纤维状结构,如使之均匀分散在聚合物材料中,便会在聚合物基体中形成导电通道;填充量较小,就会成为永久抗静电型材料;填充到一定量,就会成为导电材料。

目前,对复合材料导电的机理比较流行的有两类理论^[77,78],一类是宏观渗流理论,另一类是量子力学的隧道效应。渗流理论认为当导电分散相在连续相中达到临界浓度以上时,导电材料作为分散相在连续相高分子材料中互相接触构成导电网络,导电网络是导电的主要原因。隧道效应认为当导电粒子接近一定距离时,在热振动时电子可以在电场作用下通过相邻导电电子之间形成的隧道实现定向迁移,完成导电过程。

Sandler等^[79]制备了环氧树脂/碳纳米管复合材料,0.1%(vol)的碳纳米管添加量,复合材料电导率达到 $\sigma = 10^{-2} \text{Sm}^{-1}$,而对聚合物的其他性能没有影响。郑亚萍等^[80]针对纳米碳管对环氧树脂电学性能的影响作了初步的研究,研究表明,纳米碳管能使环氧树脂的体积电阻下降,导电性增加。李宏建等^[81]制备了碳纳米管/石墨/环氧树脂的复合型电磁波屏蔽膜,体积电阻率为 $0.1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$,具有优良的屏蔽性能和加工性能,该屏蔽膜在一定条件下具有负的温度系数。

余颖等^[82]研究了CNTs的加入对三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的电性能的影响,研究结果表明:随着CNTs用量的增加,橡胶的导电性逐渐增大,当CNTs含量继续增加到10份时,体积电阻率(Q_v)和体积电阻(Q_s)发生突变,数值剧减,导电性提高了6个数量级。这是由于在CNTs含量较少时,没有达到“渗滤阈值”^[83],也就没有形成导电通路,当CNTs加入量达到10份左右时,CNTs在胶料中形成导电通道,随着CNTs用量的继续增加,导电通道也更加通畅,导电能力增强,致使 Q_v 与 Q_s 迅速下降。

在解决聚合物抗静电能力差方面,CNTs也具有突出的能力。王起才等^[84]研究了CNTs/丙烯酸酯复合材料的电性能。研究结果表明:在室温下,CNTs/丙烯酸酯复合材料电阻率随CNTs质量分数的增加而减小,并存在电阻率迅速下降的阈值。当CNTs质量分数约小于3.0%时,电阻率在 $(10^7 \sim 10^8) \Omega \cdot \text{cm}$ 范围,并随CNTs质量分数的减小,电阻率急剧提高;当CNTs质量分数约大于3.0%时,电阻率降为 $(10^1 \sim 10^2) \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,且随CNTs含量的进一步增加,电阻率几乎不变。我国对工程材料防静电的电阻率标准是应低于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,对丙烯酸酯材料而言,添加的CNTs质量分数只要在0.2%左右,就能够达到材料防静电的国家标准。

为提高聚吡咯电极容量,理想的解决办法是制备多孔性的具有很大的比表面的

聚吡咯。而CNTs具有很大的比表面积,可以考虑用来实现这个目的。如果大量聚吡咯在碳纳米管的表面沉积,就可以形成具有很大的比表面积的多孔开放结构,这就可以实现很高的充放电速率;而且,碳纳米管 also 具有很高的电导率,这也有利于提高聚吡咯复合膜的电极性能。漆海波等^[85]用化学聚合或电化学聚合方法在CNTs上沉积聚吡咯制得复合材料,用此类复合材料制成的原型超电容器的比容量(23.6F/g)与纯碳纳米管(2.3F/g)或纯聚吡咯(3.9F/g)制成的原型电容器比较,有极大的提高。

4、碳纳米管/聚合物复合材料的光学性能

CNTs从可见光到红外区有广泛的光限幅性能^[86]。人们将CNTs与某些共扼聚合物复合得到良好的光学特性聚合物。Tang等^[87]在苯乙炔(PA)中加入CNTs,原位聚合复合制得PPA/CNTs复合材料,CNTs在复合材料中表现出很强的光稳定性,当激光辐射强度高达 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 时,CNTs能有效地防止聚苯乙炔的光降解,具有有效的光限幅性。Jin^[88]等在研究中发现,CNTs具有显著的非线性光学性质,将CNTs与聚合物反应制备的PEG2-CNTs,PEO-CNTs接枝共聚物能在DMF溶剂中溶解,并以532nm的激光照射发现,两种共聚物均能使线性光透过率下降50%,两种共聚物光限幅性能相似,并几乎与CNTs在DMF中悬浮液的光限幅性相一致,已证明PEG和PEO均聚物并无光限幅性,光学性能源于CNTs。CNTs几乎在各种溶剂中不溶,大部分聚合物具有能溶于溶剂,易加工,易成膜性能,该共聚物将两相材料中CNTs的非线性光学性质与聚合物的可溶性及成膜性结合起来。Curran等^[89]发现PmPv/CNTs复合材料的荧光比纯聚合物微弱,但光致发光效应提高了35%。

另外,Shaffer等研究了PPV/MWNTs复合材料的光学性能。他们发现因为多壁CNTs的影响,复合材料的光致发光效应有大幅度的降低,光致发光谱的振动结构发生改变。Tang Ben Zhong等的研究结果表明:PPA/CNTs表现出很强的光稳定效应,可保护PPA链在强光辐照下不发生光降解。

1.5 本课题的研究目的和主要内容

纳米技术是21世纪的重点技术。随着对原子级制造工艺越来越多的认识,碳纳米管及其相关材料将获得稳定增长的应用市场。如上所述,CNTs以其优异的性能倍受科学界的关注,被认为具有广泛的应用前景。特别是CNTs具有很高的力学性能,因此,碳纳米管作为一种新型的材料,显示出了现有传统纤维无法比拟的优异特性,有望成为先进复合材料的理想增强体。

关于CNTs纳米复合材料的研究有很多的潜力。已取得的金属基和无机非金属材料基CNTs复合材料研究结果,可以看出,在改善基体力学性能方面虽然取得了明显效果,但仍然存在一些问题。而高分子材料虽然已被使用了100多年,因其

力学和电学性能较差，特别是抗拉强度较低，导电性较差，使其应用受到较大限制。由于CNTs的结构与高分子材料类似，将CNT与高分子材料进行复合，可能在CNTs与高分子材料之间形成理想界面，使CNTs与高分子材料产生有机结合，使得CNTs优异的力学性能得以发挥，起到增强高分子基体材料的功能。因此，选择CNT/高分子复合材料作为研究课题，利用CNTs改善高分子材料的力学和电学性能具有重要意义；碳纳米管具有优良的导电性，分散均匀的碳纳米管能够在环氧树脂中形成导电网络，使高分子材料的导电性能获得极大的提高，能够防止高分子材料在使用过程中静电堆积，因而同样具有广泛实用价值，特别是在一些对高分子材料的结构强度和电学性能均有比较高要求的特殊环境下的应用，意义十分重要。本课题是在国家自然科学基金的支持下对碳纳米管/环氧树脂复合材料进行进一步的深化研究，这对制备碳纳米管/环氧树脂复合材料，优化相关工艺，提高产品性能，将起到十分重要的理论知道作用。

本文在现有研究的基础上，为了进一步提高特种导电胶的导电性能以及力学性能，以碳纳米管为增强材料，环氧树脂为基体，采用真空浇铸法制备复合材料，以期获得合格的特种导电胶。本研究的主要内容为：

1. 寻找碳纳米管/环氧树脂复合材料性能最优时的碳纳米管最佳添加量，初步探索碳纳米管/环氧树脂复合材料的增强机理。
2. 寻找最佳的表面活性剂添加量，优化碳纳米管在复合材料中的分散性能。
3. 通过添加银粉，找出银粉的最佳含量以及最佳镀银碳纳米管制备方法，优化复合材料的性能最佳。
4. 利用电子万能实验机、SEM、TEM、电化学测试仪等测试手段，找出影响复合材料性能的主要因素。

第二章 实验部分

本研究工作选用碳纳米管为增强剂，低粘度的双酚 A 环氧树脂为基体，采用分散——排气——浇铸——固化法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料。采用万能材料拉伸仪、SEM、TEM、电化学测试仪等测试分析手段对所制备的样品进行性能分析和结构表征，比较不同碳纳米管含量及不同表面处理对复合材料力学、电学性能及微观结构的影响，分析复合材料的断口形貌及增强机制，并对所制备的碳纳米管/环氧树脂复合材料的抗拉性能和电学性能进行研究。

2.1 实验流程

本实验的流程图如图 2-1 所示：

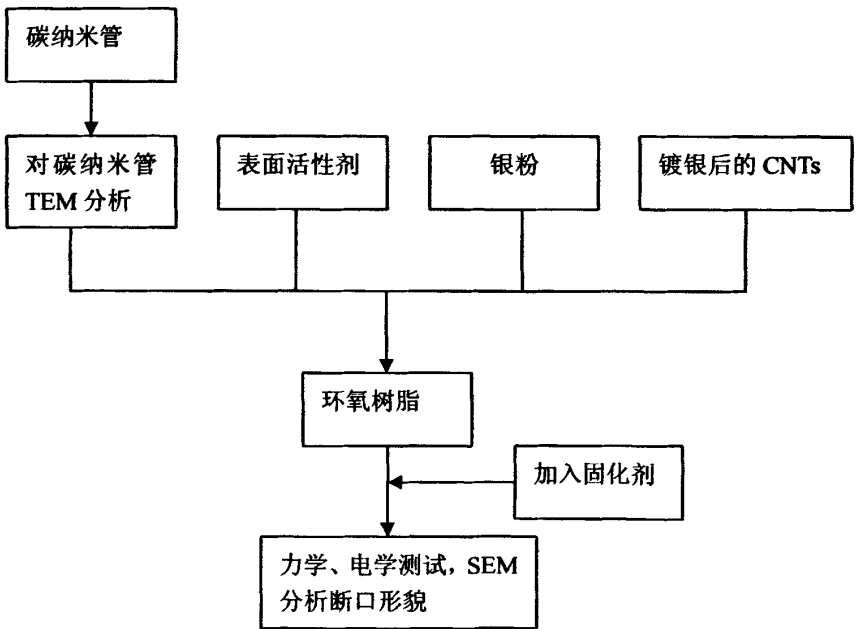


图 2-1 实验流程图

2.2 实验原料及仪器

2.2.1 实验原料的选择

a、碳纳米管：多壁碳纳米管管壁间距与石墨层间距相近，并且片层之间还存在一定角度的扭曲，称为螺旋角，它对碳纳米管的导电性能有很大的影响。单壁

碳纳米管只是最简单的形式,管壁由单层原子组成。并且多壁碳纳米管在环氧树脂中的分散状态较单壁碳纳米管好。单壁碳纳米管由于范德华力作用强,往往成束状分布,不容易分散。

本研究采用的碳纳米管为多壁碳纳米管,由中科院成都有机化学研究所提供,直径为 8~15nm,长度为 50 μ m,纯度大于 95%。

b、环氧树脂:环氧树脂按照化学结构的不同可分为以下几类:(1)缩水甘油醚型树脂;(2)缩水甘油酯型树脂;(3)缩水甘油胺型树脂;(4)酯环族环氧化合物;(5)线状脂肪族环氧化合物。其中最具代表性的是双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),在世界范围内它的产品占环氧树脂总量的 75%以上,其应用涉及国民经济的许多领域。因此,我们选择通用双酚 A 型树脂作为基底。双酚 A 型环氧树脂原料来源丰富,能与多种固化剂及添加剂形成多种性能优异的固化物,几乎能满足各种使用要求,固化时基本上不产生小分子挥发物,可低压成型,能溶于多种溶剂,并且其固化物有很高的强度。形成的复合材料强度高,尺寸稳定性好,电性能好。

本研究采用的环氧树脂为环氧树脂(E-44 型),由江西宜春卓越化工有限公司提供,环氧值为 0.41~0.47。

c、固化剂:我们选取的固化剂为液态低分子量聚酰胺。低分子量聚酰胺树脂是由二聚酸(或酯)与多乙烯多胺等缩聚而成。其分子中含有较长的脂肪烃碳链和极性酰胺集团,能使环氧树脂在室温或者加热的条件下固化,无需加压,配比量要求不严格。另外,由于其有较长的分子链,所以能起到内增韧作用。聚酰胺与环氧树脂混合后不会产生副产物,固化后基本无毒,优于一般胺类或酸酐类固化剂。

本研究采用的低分子聚酰胺由江西宜春远大化工有限公司提供,胺值为 380~420mgKOH/g。

d、表面活性剂:为了提高碳纳米管/环氧树脂复合材料的性能,本实验选用十二烷基苯磺酸钠做为碳纳米管的分散剂,因为在水和碳纳米管的混合物中加入十二烷基苯磺酸钠,由于十二烷基苯磺酸钠的苯环、长碳链和极性基团之间的协同作用在纳米管上形成了一个特殊的结构,阻止了聚集。即使在高浓度下,也不会出现聚集现象。同时十二烷基苯磺酸钠不会和碳纳米管反应,碳纳米管特殊的光、电、热和机械性能都不会受到影响,而且采用十二烷基苯磺酸钠的另一个优势是在加入这个表面活性剂时,在低功率、高频率的剪切作用条件下,碳纳米管不会像使用其他的方法处理时那样被破坏。经十二烷基苯磺酸钠处理后,碳纳米管可以保持 3 个月不聚集,这在使用其他的表面活性剂是无法达到的。

本研究采用的十二烷基苯磺酸钠由天津市科密欧化学试剂有限公司提供。分

子式为 $C_{18}H_{29}NaO_3S$ ，分子量为 348.48。

e、增塑剂：在选择增塑剂时要考虑所用基体及固化剂的种类，邻二甲苯二丁酯与环氧树脂具有良好的相容性，有利于制品结构与品质的稳定，它的加入有利于浸润、扩散和吸附，改进材料性能。本研究选用湖南汇虹试剂有限公司提供的邻二甲苯二丁酯作为增塑剂。

f、银粉：对于添加银粉的复合材料导电性，添加片状银粉的导电性比球形银粉的导电性要好，并且银粉的平均粒径越大越好。本研究采用的银粉由湖南高纯化学试剂厂提供。

g、溶剂：丙酮较乙醇沸点低，易挥发，在复合材料制备残留的溶剂较少，并且考虑到溶剂效应。

其他试剂包括：

硝酸：分析纯，浓度为 65%~68%。

氨水：浓度为 25%~28%。

甲醛：分析纯，浓度为 37%~40%。

无水乙醇：分析纯。

2.2.2 实验仪器

BQ-910 型超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；

电热恒温水浴箱（杭州蓝天化验仪器长）；

电化学测试仪（solarton 公司）；

恒温真空干燥箱（北京永光明医疗仪器厂）；

电子万能实验机（长春实验机研究所）；

Sirion-200 扫描电镜（日本电子公司）；

透射电镜（日立 H-800 型）；

2.3 碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备

2.3.1 碳纳米管的表面处理

CNTs 的特殊结构决定了其自身分散能力差，容易发生团聚，很难长时间稳定悬浮在溶液中，并且 CNTs 与其他基质的结合能力弱，在受到剪切力时容易和基体产生相对滑移，影响材料的使用性能。通过一定的分散工艺或物理、化学改性方法在碳纳米管表面上引入官能团以及包覆一定的表面活性物质等，可改善其加工性，增加碳纳米管与聚合物之间的相容性，并提高其分散性。碳纳米管的表面改性有以下两种方法：

(1) 物理改性 主要是利用各种低分子化合物如表面活性剂 (surface active agent, SAA) 以及含有特定基团的高分子溶液或熔体来对碳纳米管进行物理吸附改性。

(2) 化学改性 主要是通过表面活性剂与碳纳米管发生化学反应来完成, 从而在管的表面形成一定数量的官能团或分子隔离膜, 增强碳纳米管与基体的粘接力, 提高其分散性。

经 SAA 表面改性处理后, CNTs 表现出很好的分散性和可加工性, 大大提高了 CNTs 材料的使用范围和性能, SAA 在 CNTs 表面处理中的作用主要体现在以下两方面:

(1) 控制所分散的 CNTs 的大小与形状。SAA 分子结构特点决定其在溶液中易形成胶团, 而胶团的大小和数目可以通过控制 SAA 的结构来决定。常用的 SAA 形成的胶团直径为 10~100nm, 可以选择不同结构和性质的 SAA, 通过控制胶团结构和大小, 得到尺寸大小、粒子形态可控, 分散性能良好的 CNTs。

(2) 改善 CNTs 表面性能。由于 CNTs 表面效应的作用, 其表面带有较多电荷和官能团, 高表面能使 CNTs 表面倾向于变小而出现团聚现象。采用 SAA 可以控制 CNTs 微粒的亲水性、亲油性或者表面活性, 从而对 CNTs 表面进行改性: 一是亲水基团与 CNTs 表面基团结合形成新结构, 赋予 CNTs 表面新的活性; 二是降低 CNTs 表面能, 使 CNTs 处于稳定状态; 三是 SAA 的长尾端在 CNTs 表面形成空间位阻, 防止 CNTs 再次团聚, 改善其不同介质中的分散性、表面反应活性以及表面结构。

本实验采用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠改性碳纳米管, 其实验方法为: 将碳纳米管和不同配比的十二烷基苯磺酸钠在水溶液中超声分散 1 小时, 得到均匀的悬浮液, 在 60℃ 水浴中蒸发水分, 研磨烘干后备用。

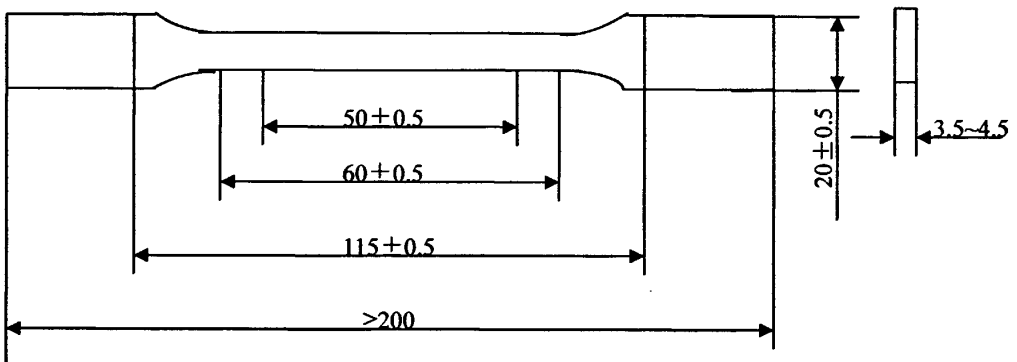
2.3.2 碳纳米管/环氧树脂复合材料样品的制备

制备过程按照以下步骤: (1) 首先将聚集状态的碳纳米管用玛瑙研钵研磨后, 按一定的比例混入溶剂丙酮中, 在塑料杯中搅拌均匀后超声分散 1 小时; (2) 将环氧树脂加入到分散后的碳纳米管悬浮液中, 搅拌均匀, 超声分散 1 小时; (3) 将装有混合物悬浮液的塑料杯放在 60℃ 的水浴中, 搅拌蒸发溶剂; (4) 溶剂蒸发完后, 加入聚酰胺, 搅拌均匀; (5) 将混合物放在真空干燥箱中抽真空除气; (6) 将混合液浇入不锈钢模具中, 放入干燥箱中 60℃ 加热固化 48 小时。

2.4 复合材料拉伸性能的测试

2.4.1 复合材料试样的形状、尺寸

复合材料试样的形状、尺寸见图 2-2。模具的尺寸按照树脂浇铸体拉伸性能试验方法的国家标准 GB/T2568—1995，其样条的形状、尺寸如图 2-2 所示。
单位：mm。



注：每组试样厚度公差为 ± 0.2 mm。

图 2-2 拉伸试样图

2.4.2 复合材料拉伸性能的测试及计算

测定拉伸强度时，常规试验速度为 2~10 mm/min，仲裁试验速度为 2mm/min；测定弹性模量、应力—应变曲线时，取 2mm/min。夹持试样时，使试样的中心轴线与上、下夹具的对准中心线一致，按规定速度均匀连续加载，直至破坏，读取破坏载荷值。

测定拉伸弹性模量时，在工作段内安装测量变形的仪表，施加初载（约 5% 的破坏载荷）检查和调整仪表。然后以一定间隔施加载荷，记录载荷和相应的变形值，至少分五级加载，施加载荷不宜超过破坏载荷的 40%。

复合材料的拉伸性能按以下公式计算：

1 拉伸强度

按式 (2-1) 计算：

$$\sigma_t = \frac{P}{b \cdot h} \quad (2-1)$$

式中： σ_t ——拉伸强度，Mpa；

P——破坏载荷（或最大载荷），N；

b ——试样宽度, mm;

h ——试样厚度, mm。

2 拉伸弹性模量

按式 (2-2) 计算:

$$E_t = \frac{L_0 \cdot \Delta P}{b \cdot h \cdot \Delta L} \quad (2-2)$$

式中: E_t ——拉伸弹性模量, Mpa;

L_0 ——测量标距, mm;

ΔP ——载荷—变形曲线上初始直线段的载荷增量, mm;

ΔL ——与载荷增量对应的标距内的变形增量, mm。

其余同式 (2-1)。

3 试样拉伸破坏时或最大载荷处的伸长率

按式 (2-3) 计算:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L_b}{L_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中: ε_t ——试样破坏时或最大载荷处伸长率, %;

ΔL_b ——试样破坏时或最大载荷处标距内的伸长量, mm;

L_0 ——同式 (2-2)。

2.5 复合材料电学性能的测试

复合材料的电学性能按照国家标准固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法 GB1410—89 测试。电阻率按式 (2-4) 计算:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (2-4)$$

式中: ρ ——电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

R ——电阻值, Ω ;

A ——垂直于电流方向的试样横截面积, cm^2 ;

l ——电位电极之间的距离, cm。

2.6 复合材料的微观结构表征

针对碳纳米管在表面处理前后的分散情况, 及碳纳米管和银粉混合后的分散程度, 采用透射电镜 (TEM) 进行分析, 对复合材料断口形貌采用扫描电镜 (SEM)

进行分析。

2.6.1 透射电子显微镜 (TEM)

将碳纳米管及表面处理后的碳纳米管溶液,在超声波清洗器中超声 15 分钟,取出样品,用滴管滴加在用于观察试样的载体铜网上;微观结构的观察在透射电镜上完成。

2.6.2 扫描电子显微镜 (SEM)

复合材料的断口形貌观察采用 Sirion-200 扫描电镜(日本电子公司)完成,断面经喷金处理,观察碳纳米管在树脂中的分散、断裂和界面粘结情况。

第三章 碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能研究

环氧树脂(EP)是最常用的热固性聚合物材料之一。在用于制造复合材料的热固性树脂中,环氧树脂仍为主体。这是因为它具备以下特点:1)在化学结构方面,除有活性环氧基外,还有羟基、醚基和活泼氢,因而粘接性强;2)在固化成型方面,固化收缩率比较小($<2\%$),挥发物逸放少,孔隙率低;固化后生成交联密度高的网络结构,化学稳定性高,耐腐蚀性强;3)在力学性能方面,具有较高的强度、模量和伸长量,赋予复合材料优异性能;4)在物性方面,它的耐热性和低温性较好,可使用在 $-50\sim 180^{\circ}\text{C}$;5)在工艺方面,环氧树脂的品种多,与此相匹配的固化剂也很多,粘度和固化条件都可调节,可满足不同成型工艺的要求。

碳纳米管具有超强的力学性能、极大的长径比、良好的电学性能、很高的化学和热稳定性等,理论和实验研究都表明碳纳米管可用来制备具有优异性能的碳纳米管/聚合物复合材料。为了扩大环氧树脂的应用范围,增强环氧树脂基复合材料的性能,本章通过添加不同含量及用不同添加量表面活性剂处理后的碳纳米管,采用合适的制备方法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料,并对碳纳米管对复合材料的性能的影响进行了研究,确定同一条件下最优性能下加入碳纳米管的百分比。

3.1 碳纳米管的形貌

图3-1为所用碳纳米管的原始形貌,由图3-1可以看出原始碳纳米管由于高的比表面积,管之间的化学作用强烈,管弯曲并且相互缠绕在一起,团聚成块状结构。

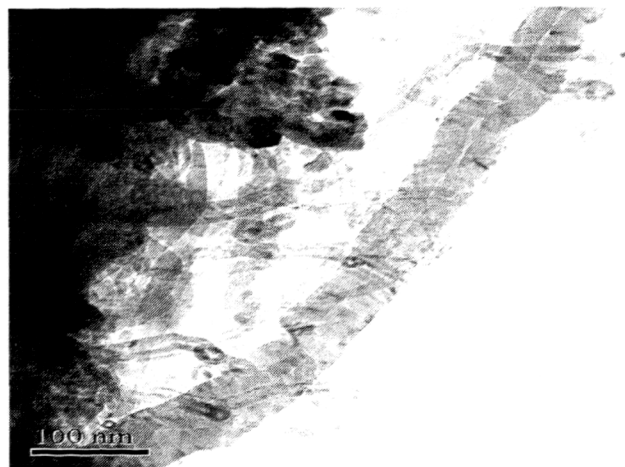


图3-1 碳纳米管的原始形貌

图 3-2 为 CNTs 在溶剂中超声分散后的形貌，由图 3-2 可以看出分散后的碳纳米管缠绕程度明显降低，由此可知，使用超声波分散装置将碳纳米管分散在酒精中，经过一定时间以后，分散效果很好，碳管之间的团聚程度大大降低，可以清晰的看见管状结构。因此，超声波分散可以改善碳纳米管的团聚程度，有助于碳纳米管表现出纳米粒子所拥有的优异特性。

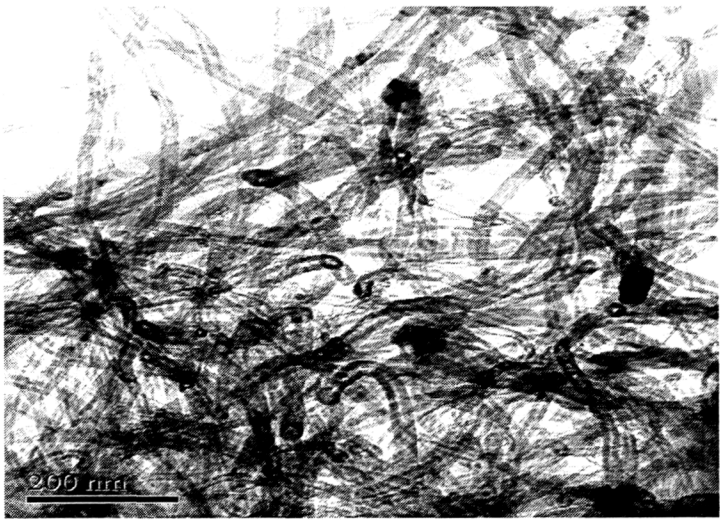


图 3-2 分散后的碳纳米管

图 3-3 为用表面活性剂超声处理后的碳纳米管，由图 3-3 可以看出碳纳米管很大程度地处于较好的分散状态。由此可知，使用表面活性剂结合超声波分散碳纳米管，能够极大的提高碳纳米管的分散程度。因此，使用表面活性剂对碳纳米管进行表面处理可以很好的提高碳纳米管的分散效果，有助于碳纳米管在复合材料中更好的发挥其增强作用。

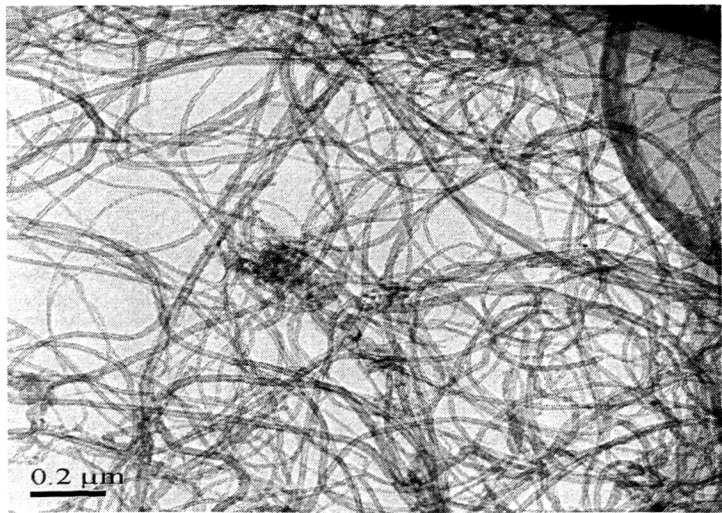


图 3-3 表面活性剂处理后的碳纳米管

3.2 碳纳米管含量对复合材料力学性能的影响

将固化后的复合材料按照拉伸实验的要求制备成一定尺寸的试样，测试其力学性能。表 3-1 添加碳纳米管后复合材料的力学性能数据，图 3-4 是碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量随碳纳米管添加量变化的趋势图，图 3-5 是碳纳米管/环氧树脂复合材料断裂伸长率随碳纳米管添加量变化的趋势图。

表 3-1 添加碳纳米管后复合材料的力学性能实验数据

CNTs 含量/wt%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
0	35.15	1.535	3.183
0.25	36.50	1.556	4.366
0.5	40.81	1.557	5.786
0.75	41.55	1.657	6.136
1.0	37.25	1.813	4.966
1.5	36.35	1.850	3.815
2.0	32.59	1.393	2.365
2.5	30.20	1.068	0.637
最优提高率/%	18.3	20.5	92.8

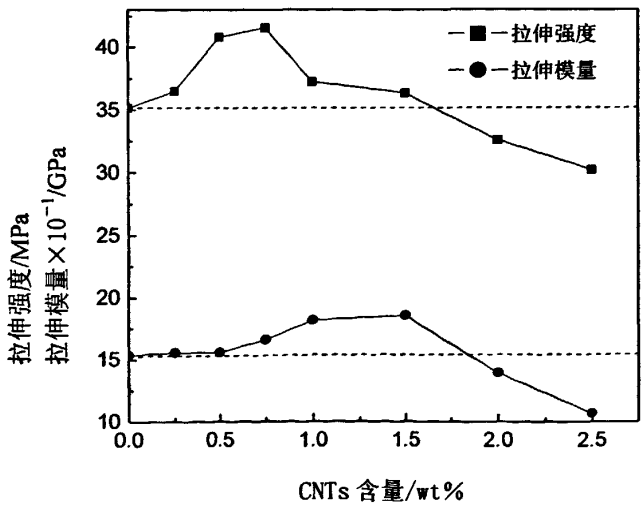


图 3-4 碳纳米管的含量对复合材料抗拉强度和拉伸模量的影响

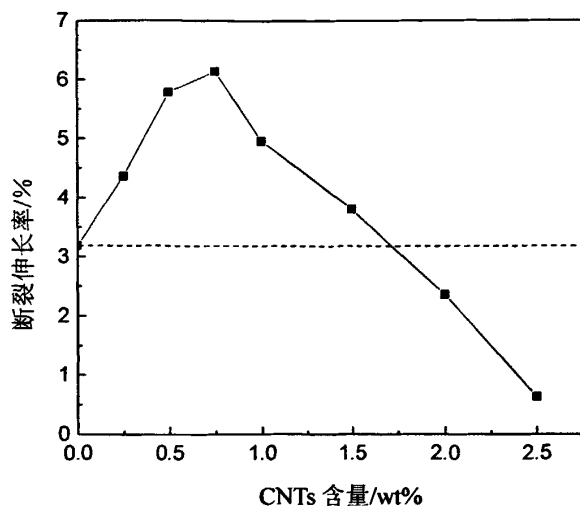


图 3-5 碳纳米管的含量对复合材料断裂伸长率的影响

从图 3-4、图 3-5 可以看出，随着碳纳米管的加入，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率逐渐提高，当碳纳米管含量为 0.75wt% 时，拉伸强度和断裂伸长率最高，复合材料综合性能最好，比纯环氧树脂的抗拉强度提高了 18.3%；拉伸模量提高 20.5%，断裂伸长率提高了 92.8%。随着碳纳米管含量继续增加，拉伸强度、断裂伸长率开始下降，当碳纳米管的含量约超过 1.75wt% 时，过量的碳纳米管导致复合材料的力学性能下降，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率均低于环氧树脂固化物的强度。

加入碳纳米管后，碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸强度随着碳纳米管添加量的增加表现出先增加后降低的性质。这可能是由于碳纳米管本身具有很好的力学性能，不但强度高而且韧性好，与环氧树脂复合后，可以在环氧树脂基体在承受负载的时候，碳纳米管在基体中起到网络效应，分散基体的力学载荷，碳纳米管的加入还起到了钉扎位错、承载外力且消耗断裂能量，并阻止基体裂纹扩展的作用，造成裂纹呈杂乱无章分布，防止裂纹增长过快而导致断裂，当负载超出弹性形变以后，碳纳米管可以发生形变来消除应力。还因碳纳米管是纳米级物质，比表面积很大，导致与基体的界面连接更充分、更牢固，相互作用较强，从而使拉伸时作用在树脂上的负载通过界面有效转移到了碳纳米管上，阻止了因应力集中而引起微裂纹的扩展^[90-97]，从而大大提高了复合材料的强度。

但是当碳纳米管含量增加到一定量的时候，碳纳米管易趋于团聚，在基体中的分散变得不均匀，原针状纤维的网络结构变为互相缠绕、纠结的微米级团簇，限制了其网络应力承载作用的发挥，甚至在基体中形成缺陷，导致复合材料的强

度反而降低。随着碳纳米管含量的继续增加,反而会使复合材料的强度下降。这也可能是由于碳纳米管在基体中分散效果、工艺等各方面的原因,使得其增强增韧效果不佳。比如:碳纳米管的过量加入使得碳纳米管团聚更加严重,碳纳米管在基体中形成缺陷,复合材料粘度变大,流动性变差,气泡不能完全脱出等。

碳纳米管对环氧树脂复合材料的增强作用除了取决于碳纳米管在环氧树脂中的分散程度外,还受到另外两个因素的影响,一是碳纳米管和环氧树脂基体界面的结合程度及两者界面应力的传递;二是碳纳米管自身结晶程度及层间应力的传递。

碳纳米管在环氧树脂基体中的充分分散可防止碳纳米管聚集成团,同时利于增加碳纳米管和基体材料结合界面的面积,提高复合材料的强度。当碳纳米管在基体中团聚在一起,受到拉应力时,在碳纳米管团聚处易产生应力集中,同时碳纳米管之间也容易发生相对位移,应力不能有效地传递,从而导致碳纳米管强度潜力不能充分发挥。未经处理的碳纳米管本身不参加聚合反应,界面依靠分子之间的吸引力结合。因此碳纳米管的强度潜力不能充分发挥。

3.3 表面活性剂对复合材料力学性能的影响

碳纳米管的侧壁可以看成是由石墨片卷曲而成的,在聚合物中不能较好的分散性,考虑将碳纳米管经过表面处理,提高碳纳米管在环氧树脂中的分散性。从前面的实验可以看出当碳纳米管的含量为 0.75wt% 时复合材料的拉伸强度最高,由此我们选择碳纳米管的含量为 0.75wt%,作为下一步制备碳纳米管/环氧树脂复合材料的中碳纳米管的添加量,实验采用表面活性剂对碳纳米管表面处理,研究不同表面活性剂添加量对复合材料力学性能的影响。

3.3.1 表面活性剂的作用机理

由于碳纳米管表面缺陷少、缺乏活性集团,在各种溶剂中的溶解度都很低,并且碳纳米管之间存在较强的范德华力,有巨大的表面积和很高的长径比,这些都使其容易团聚和缠绕,碳纳米管基体中的分散性较差,影响其复合材料的性能,为了提高碳纳米管的分散性,可以通过超声波处理对碳纳米管进行分散,解决分散性差的问题,也可以通过机械研磨的方法将团聚的碳纳米管强制分散,以增强其分散性,但是机械研磨容易破坏碳纳米管自身结构,影响其机械性能,对碳纳米管进行官能团化学改性会使碳纳米管的力学性能降低,所以选用合适的分散剂是提高碳纳米管在聚合物中分散性能的最佳办法之一。

表面活性剂^[98, 99]具有分散作用,表面活性剂分子的亲油基团之间因疏水性存在显著的吸引作用,易相互靠拢、缔合,从而逃离水的包围,在溶液表面的吸

附达到饱和后,他们便在溶液内部由分子或离子分散状态缔合成由无数个乃至数百个离子或分子组成的稳定胶束。在水介质中,表面活性剂将极性的亲水基团朝外形成与水接触的外壳,将朝内排列的非极性基包在其中,使他们不与水接触。可见,胶束的形成是表面活性剂分子为缓和水和疏水基之间的排斥作用而采取的一种稳定化方式,疏水作用导致表面活性剂在表面上的吸附和在溶液内部胶束的生成,其根本的决定因素是活性剂分子的双亲结构。

表面活性剂在纳米复合材料中的作用体现在两个方面:

(1) 偶联作用 表面活性剂的结构特点为一端是疏水基团,另一端为亲水基团。疏水基团吸附在碳纳米管的表面可降低其表面张力,亲水基团吸附在聚合物上,因而降低了两相间的界面张力,增加了两相的结合力。

(2) 分散作用 表面活性剂降低了有机-无机物的界面张力,改善了液体的流动性,使反应物之间可以更加均匀一致。

表面活性剂在 CNTs 表面的吸附,能够增加防止 CNTs 重新聚集的能障,降低了 CNTs 聚集的倾向,提高了分散体系的稳定性。在水介质中,表面活性剂主要通过范德华力以疏水基吸附于 CNTs 表面,而以亲水基伸向水介质,以静电斥力使分散体系稳定,从而达到碳纳米管的分散效果。

尽管表面活性剂对碳纳米管的分散起到积极的效果,但是过量的表面活性剂又会起到负面的效果,表面活性剂吸附在纳米粒子的表面会形成胶团,当胶团过饱和时,胶团之间会结合形成二次颗粒,而对于高分子表面活性剂,当其用量过量时,颗粒表面形成过饱和吸附时,伸向溶液中的长链大分子相互纠缠在一起,也会使粒子团聚而沉降。

3.3.2 表面活性剂的添加量对复合材料力学性能的影响

在碳纳米管含量为 0.75wt% 时,用表面活性剂对碳纳米管进行改性处理,考察表面活性剂对碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响。我们将碳纳米管加入到不同含量的表面活性剂的溶液中,超声分散 1h,蒸发水分,得到经过表面活性剂处理过的碳纳米管。

表 3-2 为添加表面活性剂后复合材料的力学性能实验数据,图 3-6 为表面活性剂的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量的关系图,图 3-7 为表面活性剂的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料断裂伸长率的关系图。

随着表面活性剂含量的增加,复合材料的强度先增加后降低,当表面活性剂的含量是碳纳米管含量的 3 倍时,复合材料的综合力学性能最好,复合材料的拉

伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加表面活性剂时提高 21.66%、26.86%、41.05%。继续添加表面活性剂,复合材料的强度开始下降,当表面活性剂的含量大约超过碳纳米管含量的 8 倍时,复合材料的强度比未加表面活性剂时还要小。

表面活性剂的加入会使复合材料的力学性能呈现先增强后降低的趋势,主要是因为加入表面活性剂后,碳纳米管的分散效果增强,有利于载荷在基体中的均匀分布,使得复合材料的力学性能增强,表面活性剂通过疏水端与碳纳米管作用,同时亲水端与树脂作用,这样在碳纳米管的表面存在相同的电荷,产生电荷相斥,形成静电位阻,使碳纳米管相互之间分开并更稳定地分散在环氧树脂中,提高了碳纳米管在复合材料中的分散程度,从而提高复合材料的力学性能。但是随着表面活性剂的增加,过量的表面活性剂反而不利于分散,这是因为表面活性剂在碳纳米管表面层形成了饱和吸附,增加表面活性剂的含量,表面张力不再降低,只能增多胶束,而胶束的增多甚至会争夺表面层的活性剂分子而使碳纳米管的稳定性下降,甚至造成碳纳米管的重新团聚。另外从制备复合材料的角度,第三相的加入量也应尽可能小^[100~102]。

表 3-2 添加表面活性剂后复合材料的力学性能实验数据

SAA/CNTs	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
0	41.55	1.657	6.136
0.5	45.32	1.715	6.350
1	48.20	1.843	7.120
2	49.71	1.973	8.340
3	50.55	2.102	8.655
5	47.65	1.962	7.850
10	37.28	1.464	5.230
最优提高率/%	21.66	26.86	41.05

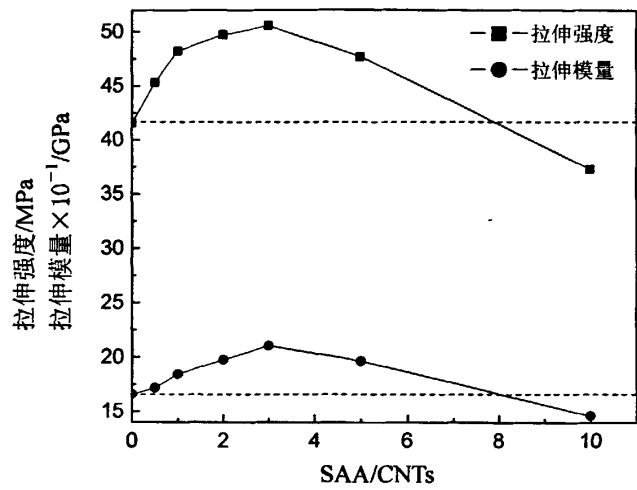


图 3-6 表面活性剂的含量对复合材料拉伸强度拉伸模量的影响

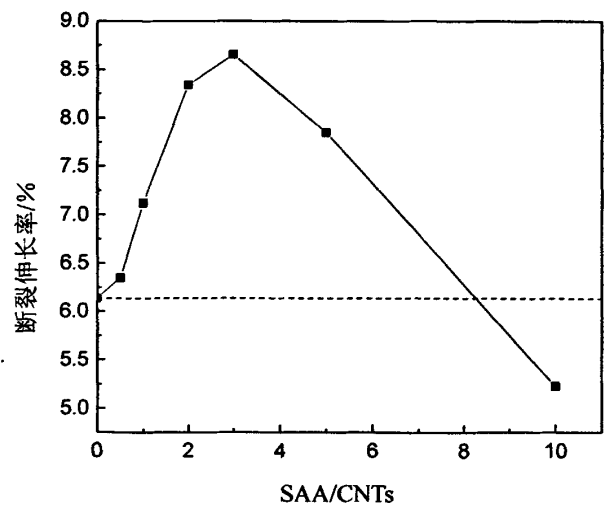


图 3-7 表面活性剂的含量对复合材料断裂伸长率的影响

3.4 增塑剂对复合材料力学性能的影响

3.4.1 增塑剂的作用机理

增塑剂能使树脂产生可塑性、柔韧性，对于增塑作用的理论解释已有润滑理论、凝胶理论、自由体积理论、极性理论等，但都有局限性^[103~104]。润滑理论认为增塑剂的加入能促进聚合物链段和大分子的运动，像润滑剂一

样减小分子间摩擦力,增加大分子链的活动能力,使粘度变小,流动性增加,变形增大。润滑性理论认为,树脂分子间有摩擦作用,因此树脂有刚性,能耐形变。增塑剂在树脂中的作用,就像油在两个物体间起到润滑作用一样,能促进树脂大分子间的相互移动。即增塑剂产生了内部润滑性,减弱了树脂与液体润滑剂间的界面能,减少了内部的抗形变,克服了两固体间粗糙凹凸不平的表面之滑动摩擦和因范德华力、氢键而产生的粘附力。

凝胶理论认为,未增塑树脂的硬度(抗变形能力)是由于树脂内部的三维蜂窝状或凝胶所致。凝胶则是沿着聚合物链在一定间隔上的树脂大分子间有结合程度不一的连接点所形成。在硬而脆的树脂内,因为大分子的连接点很近,晶粒的容积很小,弹性、极性低。所以不能采取物质内部运动的方法使试样变形。增塑剂对沿聚合物链有许多连接点的树脂的作用,是在这些连接点处使聚合物溶剂化,将连接点隔开,同时把聚合物链聚拢在一起的作用力中心遮蔽起来。其结果就像在大分子的链上只有为数很少的连接点一样。

在增塑剂分子隔断聚合物的连接点,遮蔽力作用中心的同时,也有一些增塑剂分子没有与聚合物结合,这些分子能使凝胶溶胀,促使聚合物分子移动,增加他们的柔软性。

自由体积理论认为由于增塑剂进入聚合物分子链间,使间距增大,体系自由体积增加,导致玻璃化温度降低。

实际上增塑作用产生的本质是降低聚合物的分子间力。依靠非极性增塑剂与非极性聚合物的溶剂化“隔离作用”;极性增塑剂与极性聚合物的破坏缠结点“弱化作用”;非极性增塑剂与极性聚合物的遮掩性基团的“屏蔽作用”实现分子间力减弱,从而达到增塑目的。

增塑剂增塑作用主要有六个步骤。

(1) 润湿、表面吸附 增塑剂分子进入树脂的孔隙,并粘附在那里。树脂吸附增塑剂是迅速的,不可逆的。

(2) 表面溶解 增塑剂先溶解或溶胀聚合物表面分子。

(3) 吸收作用 此时树脂与增塑剂的总体积减少,树脂颗粒由外部慢慢向内部溶胀,形成很强的内应力。

(4) 极性基的游离

(5) 结构破坏 在吸收作用结束时,增塑剂大部分或全部与树脂结合。

(6) 重新建立新的结构 当混合物加热到流动态而发生增塑时,再冷却,便会生产某种坚韧的结构。这种现象可能由于范德华力的作用,或是聚合物链段由于氢键连接所致。

3.4.2 增塑剂的添加量对复合材料力学性能的影响

在碳纳米管含量为 0.75wt% 的基础上，添加不同含量的增塑剂，考察增塑剂对复合材料性能的影响。表 3-3 添加增塑剂后复合材料的力学性能实验数据，图 3-8 为增塑剂的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量的关系图，图 3-9 为增塑剂的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料断裂伸长率的关系图。

表 3-3 添加增塑剂后复合材料的力学性能实验数据

增塑剂含量/wt%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
0	41.55	1.657	6.136
2.5	34.67	1.438	6.700
5	23.67	1.107	8.860
7.5	16.39	0.885	11.250
10	13.34	0.738	12.330
15	8.75	0.349	13.780
20	2.89	0.164	15.810
25	2.3	0.027	19.600
最优提高率/%			219.43

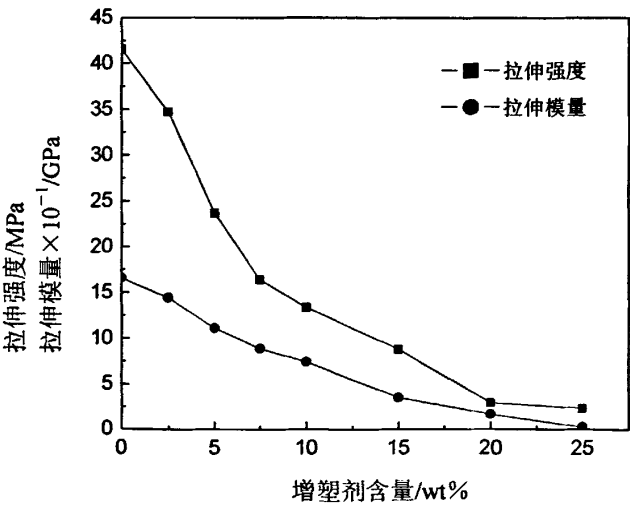


图 3-8 增塑剂的含量对复合材料拉伸强度和拉伸模量的影响

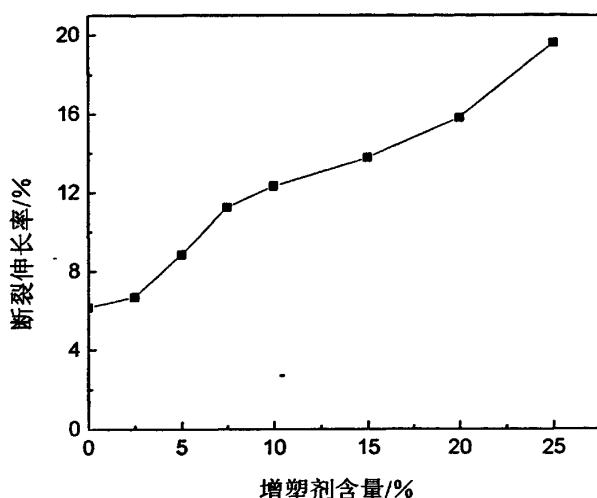


图 3-9 增塑剂的含量对复合材料断裂伸长率的影响

由图 3-8、图 3-9 可以看出，添加增塑剂后，复合材料的拉伸强度和拉伸模量都随着增塑剂添加量的增加而减少，复合材料的断裂伸长率随着增塑剂的增加而增加，这说明加入的增塑剂对环氧树脂起到了稀释作用，减小了分子间作用力。增塑剂小分子的加入，屏蔽了大分子间的作用力，增加了主链移动的机会，复合材料的韧性增加，从而断裂伸长率也增加。另一方面增塑剂具有良好的流动性，它的加入降低了复合材料固化后的内应力，复合材料的拉伸模量降低，拉伸强度总体呈现降低趋势。

3.5 复合材料断面形貌分析

3.5.1 碳纳米管对复合材料断面形貌的影响

纤维增强复合材料的力学性能是由基体和纤维之间的应力转移情况所决定。而应力转移与基体和纤维之间的界面剪切力有关。目前关于基体与增强材料之间的应力转移机理主要有三个：第一是增强材料与基体之间有“微观”摩擦；第二是增强材料与基体之间有化学键合，这种状态一般是很难达到的。第三是增强材料与基体间的范德华力^[105]。

图 3-10 为不同含量碳纳米管的复合材料拉伸断面形貌。当碳纳米管加入量在 1.75wt% 以下时，在基体中分散较均匀，没有明显的团聚，复合材料的强度得到提高。

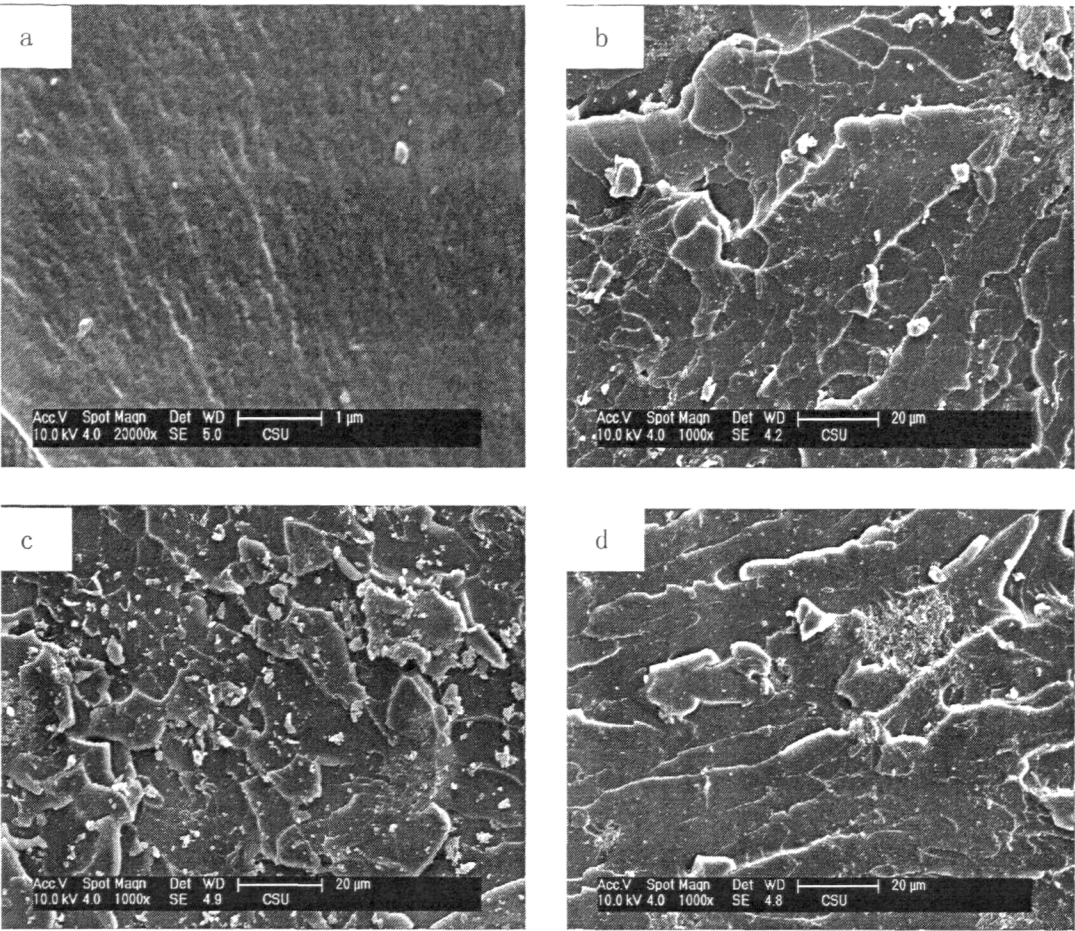


图 3-10 不同含量碳纳米管的复合材料拉伸断面的 SEM 照片

(a) CNTs 0wt% (b) CNTs0.25wt% (c) CNTs0.75wt% (d) CNTs2.5wt%

纯环氧树脂材料拉伸断面的 SEM 图如图 3-10(a)所示。纯环氧树脂断面整齐，裂纹有序均匀，是典型脆性断裂，表明环氧树脂自身很脆。

添加碳纳米管后，环氧树脂复合材料的拉伸断面发生了明显的变化，不同碳纳米管加入量的断面形貌也不同。由图 3-10(b) 可以看出,添加 0.25wt%碳纳米管的复合材料与纯环氧树脂相比断面形貌发生了明显的变化，断面呈细小平滑刻面，刻面中有细小河流状台阶，每个刻面位于不同高度的平面上。这种断裂特征是由于裂纹扩展中受到添加的碳纳米管的阻碍而停止，当应力进一步增加时使另一无碳纳米管区产生裂纹所致。随着碳纳米管含量的进一步增加，断面变得粗糙不平，裂纹也不再有序呈碎云状形貌，而且这种断裂特征随着碳纳米管的增加而增加。随着碳纳米管含量的增加，如图 3-10 (c)，可见碳纳米管的加入起到了承载外力且消耗断裂能量并阻止基体裂纹扩展的作用，造成裂纹呈杂乱无章分布。还因为碳纳米管是纳米级物质，比表面积很大，导致了基体的界面连接更充分、更牢固，相互作用较强，从而使拉伸时作用在树脂上的负载通过界面有效

转移到了碳纳米管上，阻止了因应力集中而引起微裂纹的宏观扩展，因而提高了环氧树脂复合材料的强度和韧性。碳纳米管添加量过多，如图 3—10（d），团聚的碳纳米管会在整个基体材料中成了一个“缺陷”，所以复合材料的力学性能反而没有未加碳纳米管的树脂材料的力学性能好。

3.5.2 表面活性剂对复合材料断面形貌的影响

将碳纳米管用表面活性剂处理后，碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸断面发生了明显的变化，不同表面活性剂添加量的断面形貌也明显不同，图 3—11 为不同表面活性剂添加量的复合材料拉伸断面的 SEM 照片。

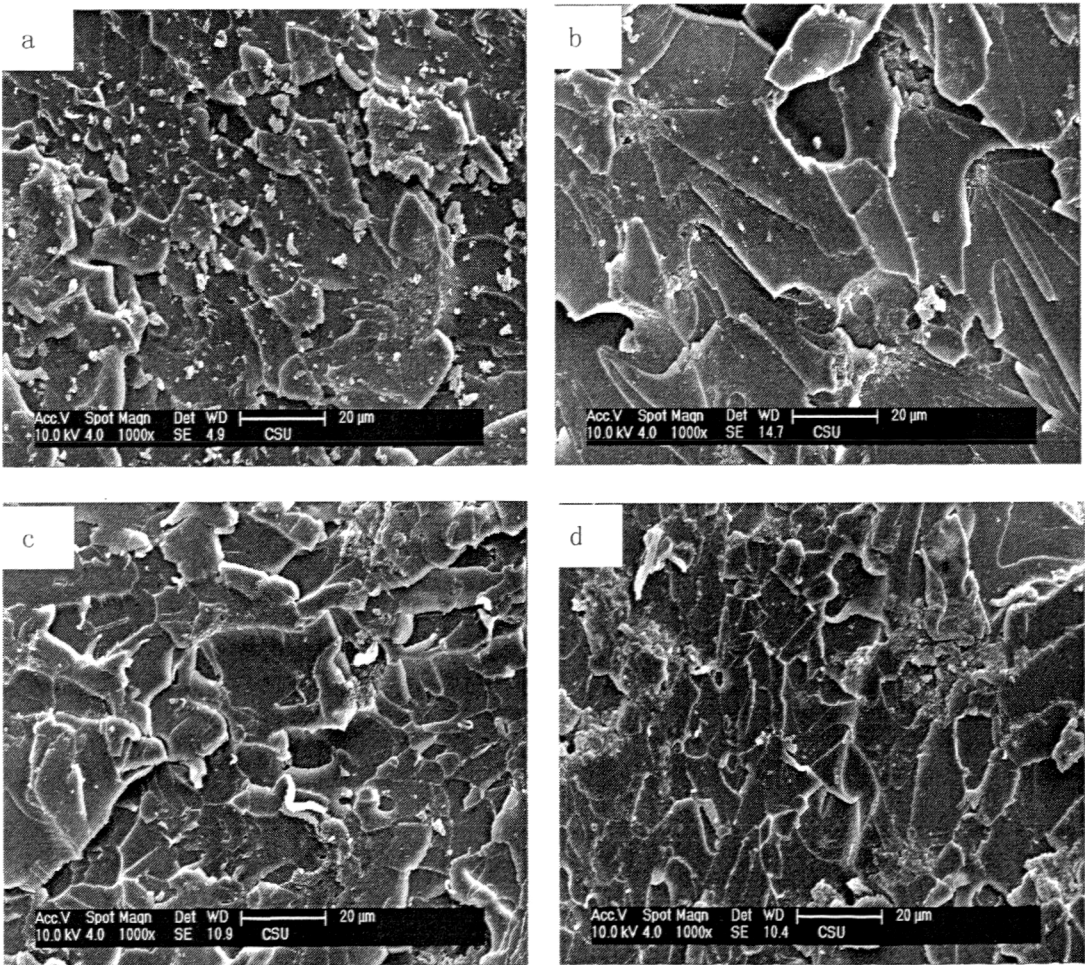


图 3—11 不同含量表面活性剂的复合材料拉伸断面的 SEM 照片

（a）SAA 0 （b）SAA/CNTs0.5 （c）SAA/CNTs 3 （d）SAA/CNTs 10

由图 3—11（b）可以看出，添加表面活性剂后复合材料的断面更加粗糙，平滑的解理断面减少，当表面活性剂的含量是碳纳米管的 3 倍时，如图 3—11(c)，复合材料的断面呈现韧窝状特征，几乎看不到平滑的解理面，可见添加表面活性

剂后,碳纳米管的分散变得更加均匀,复合材料受到拉伸应力的时候,碳纳米管更有效的承载了树脂上的负载,从而提高了复合材料的力学性能。随着表面活性剂的继续增加,过量的表面活性剂反而不利于碳纳米管的分散,复合材料的断面也呈现了小河流状。

由图 3-11 还可以看出用表面活性剂处理后的碳纳米管在复合材料中分散效果较好,团聚的碳纳米管减少,图中白色的亮点为碳纳米管。但是当表面活性剂的含量过多时,胶束的增多,争夺表面层的活性剂分子而使碳纳米管的稳定性下降,造成碳纳米管的重新团聚,由图 3-11 (d) 可以看出图中团聚的碳纳米管团簇明显增多,碳纳米管的分散性降低,从而复合材料的力学性能也下降。

3.6 本章小结

1. 采用超声波分散及真空浇铸成型法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料能明显提高环氧树脂的力学性能和电学性能。
2. 适量碳纳米管的加入有效提高环氧树脂复合材料的力学强度,添加量在 1.75wt% 以下时,抗拉强度、拉伸模量明显提高,当纳米碳管含量为 0.75wt% 时,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率较环氧树脂基体分别提高了 18.3%, 20.5%、92.8%。
3. 对碳纳米管用表面活性剂进行处理后,能有效地提高碳纳米管在复合材料中的分散性,从而提高复合材料的力学性能,表面活性剂的添加量是碳纳米管的 8 倍以下时,复合材料的力学性能有明显的提高,当表面活性剂的添加量是碳纳米管的 3 倍时,碳纳米管在复合材料中的分散效果和力学性能最好,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加表面活性剂时提高 21.66%、26.86%、41.05%。
4. 在碳纳米管/环氧树脂复合材料体系中,增加碳纳米管的含量有助于提高复合材料的强度;添加经表面活性剂预处理的碳纳米管时,复合材料的强度提高的幅度更大。
5. 扫描电镜表征结果显示,随着碳纳米管含量的增加,所得碳纳米管/环氧树脂复合材料的断面形貌更加复杂,裂纹粗糙不平,表明碳纳米管对复合材料的增强效果显著。表面活性剂处理后的碳纳米管在复合材料中的分散程度增加,裂纹更加不平,断面出现韧窝状特征。说明添加表面活性剂处理后的碳纳米管,复合材料的强度更高。
6. 复合材料中加入增塑剂,能使复合材料力学性能下降,随着增塑剂含量的增加,复合材料的拉伸强度和拉伸模量都有所下降,复合材料的断裂伸长率显著增加。

第四章 碳纳米管/环氧树脂复合材料的电学性能研究

通常高分子材料的体积电阻率都非常高, 约在 $10^{10} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 作为电气绝缘材料的使用无疑是非常优良的。但是, 随着科学技术的进步, 特别是电子工业、信息技术等的迅速发展, 对于具有导电功能的高分子材料的需求愈来愈迫切。世界各国无论是学术界还是产业界都在积极地对这一新兴功能材料进行研究与开发。

关于导电高分子材料的定义, 到目前为止国内外尚无统一的标准。一般是将体积电阻率 P_v , 小于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高分子材料通称为高分子导电材料。其中又将 P_v 在 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的高分子材料称为高分子抗静电材料; 将 P_v 在 $10^0 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的称为高分子半导体材料; 将 P_v 小于 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的称为高分子导电材料。

通过掺入导电填料使绝缘的高分子材料获得导电性是一种实用、简便而经济的制备复合材料的方法, 并已在电子、通信、热控、能源等行业中得到了广泛的应用。

复合型导电高分子材料所采用的导电添加剂主要有两类: 一类是抗静电剂, 另一类是各种导电填料。抗静电剂多为极性或离子型的表面活性剂, 分子结构中含有亲水基团和疏水基团。疏水基团的作用是使抗静电剂与聚合物有一定的相容性, 而亲水基团使之具有一定的吸水性。抗静电剂加入到聚合物基体后, 其分子经过向制品表层迁移而在制品表面形成一层水膜, 从而达到防止和消除积累在制品表面的静电电荷的目的。加入这种导电添加剂的优点在于, 制品可以根据需要做成各种色彩, 材料的成型加工性能和力学性能几乎不受抗静电剂加入的影响。缺点在于只能赋予材料较低的导电性能, 使用寿命短(抗静电剂会不断被消耗), 环境条件, 如温度、湿度、摩擦等因素对材料导电性能有较大影响。因此目前复合型高分子导电材料多以加入各种导电填料为主。本章将着重讨论碳纳米管的加入对复合材料的导电性能的影响以及复合型导电高分子材料的导电机理。

4.1 复合材料的导电机理

目前比较流行的复合材料的导电机理有两种理论^[32,106], 一种是宏观的渗流理论, 即导电通路学说; 另一种是微观的量子力学隧道效应和电场发射理论。

1. 渗流理论

渗流理论有时也称为渗透理论、渗滤理论或逾渗理论。该理论认为防静电性能和导电性能是由导电性填料在绝缘性基体中形成的导电通路实现的, 它主要从

复合材料的形态结构（导电网络）解释材料的电阻率—填料浓度之间的关系，从宏观上研究复合材料的导电现象，并不涉及导电的本质。大部分工作是对各种无序介质寻找经验公式，通过数值计算或曲线拟合等方法总结出相应的关系式或参数。

渗流理论的实践基础是导电填料其添加浓度必须达到一定数值后才具有导电性质。导电分散相在连续相中形成导电网络必然需要一定浓度和分散度，只有在这个浓度以上时复合材料的导电能力才会急剧升高，因此这个浓度也称为临界浓度。认为只有在此浓度以上，导电填料粒子作为分散相在连续相高分子材料中互相接触构成导电网络。该理论认为这种在复合材料体系中形成导电网络是导电的主要原因。根据上述理论，导电网络的形成自然要取决于导电颗粒在连续相中的浓度、分散度和粒度大小等内容。因此，形成复合材料的导电能力与导电填料的电阻率、相界面间的接触电阻、导电网络的结构等有关。

典型的渗流曲线如图 4—1。图中有三个重要区域，区域 I 的电阻率非常高，仍属于绝缘体系；随导电填料体积百分数的增加，导电通路在区域 II 开始形成，材料的电阻率急剧下降。因此，区域 II 常被视为复合体系的临界组成区域，其标志是存在渗流阈值，超过该值后体系的物理、化学性质发生突变。在第 III 区域中，填料浓度继续增加时，导电通路已经趋于完善，电阻率不再随填料浓度发生变化。

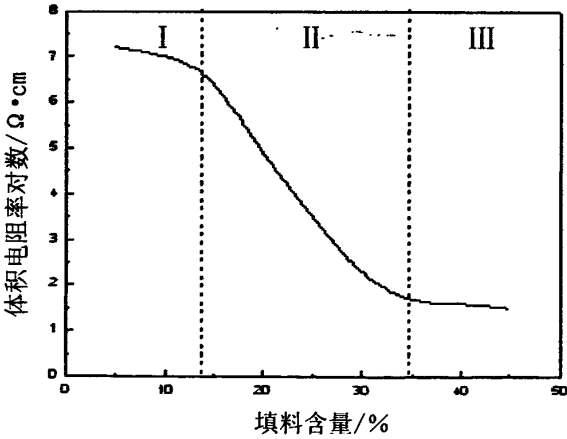


图 4-1 典型的渗流曲线

2. 隧道导电理论

渗流理论认为当填料粒子间隙很小（1nm 以内）时才形成导电通路，材料在宏观上表现为导电现象。虽然导电通道理论能够解释部分实验现象，但是人们在

电子显微镜下发现,在导电分散相的浓度还不足以形成网络的情况下,复合体系也具有一定的导电性能,或者说在临界浓度时导电分散相颗粒浓度还不足以形成完整的导电网络。Polley 在研究炭黑/橡胶复合的导电材料时,在电子显微镜下观察发现在炭黑还没有形成导电网络时已经具有导电能力,因此认为导电现象的产生必然还有其他非接触原因。解释这种非接触导电现象主要有电子转移隧道效应和电场发射理论。前者认为,当导电粒子接近到一定距离时,在热振动时电子可以在电场作用下通过相邻导电粒子之间形成的某种隧道实现定向迁移,完成导电过程。后者认为这种非接触导电是由于两个相邻导电粒子之间存在电位差,在电场作用下发生电子发射过程,实现电子的定向流动而导电。但是在后者情况下复合材料的电阻应该是非欧姆性的,与实验事实吻合不好。

综上所述,导电通路原理、隧道效应和场致发射机理在复合材料的导电性能中是同时存在的,但在不同条件下可以以某一种或某两种为主。显然,温度、电场、填料用量和微观结构等特征均影响材料的导电机理。

在临界体积以上材料以导电通路为主要传导方式,即渗流理论表现为主导;若导电材料用量较低和外加电压较低时,孤立粒子或聚集体的间隙较大而无法参与导电,热振动受激电子则发生跃迁,形成较大的隧道电流;填料浓度较低、粒子间内部电场很强时,树脂隔层相当于内部分布电容,场致发射机理更显著。此外,低填充量的复合材料的导电能力还与频率有关,高频有利于电荷迁移。

4.2 碳纳米管/环氧树脂复合材料的电学性能

4.2.1 碳纳米管对复合材料电学性能的影响

图 4-2 为复合材料中碳纳米管含量与复合材料体积电阻率的对数之间的关系。拟合后的复合材料体积电阻率的对数和碳纳米管含量的定量关系为式(4-1)。

碳纳米管具有独特的电学性能,它主要由碳原子的六角点阵二维石墨片卷曲而成的纳米级管,由于电子的量子限域所致,大量电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动,使碳纳米管具有半导体甚至金属性,并且碳纳米管是典型的一维量子线,导电性很好,电阻率为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。环氧树脂的电阻率为 $10^{10} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$,是绝缘材料。将 CNTs 添加到环氧树脂中,制成环氧树脂/碳纳米管复合材料,碳纳米管在复合材料中有可能构建良好的导电通道,从而改善复合材料的导电特性。根据导电通路学说及隧道跃迁理论,导电粒子相互接触构成的导电网络是复合材料能够导电的重要原因。而且,只要导电粒子之间的距离接近到载流子(电子或空穴)能够发生隧道跃迁效应,就可以认为导电粒子是相互接触的。在

碳纳米管/环氧树脂复合材料中,由图可以看出,当复合材料中 CNTs 质量分数较低时,碳纳米管彼此不能搭接而形成连续网络,自由电子很难在复合材料中移动,复合材料表现出高电阻率特性,随着碳纳米管的加入,开始复合材料的体积电阻率稍微有所下降,此时碳纳米管含量仍然较低,碳纳米管相互之间的间距大,很难形成完整的导电通路。但是由于碳纳米管的纳米尺寸以及其极高的长径比,发射电子的能力很强,在极小的电压下就可以发射电子,虽然碳纳米管之间未形成导电通路,但是少量碳纳米管的间距很近,可以产生隧道电流,因而复合材料的电阻率随碳纳米管的加入缓慢下降。随着 CNTs 含量的继续增加, CNTs 彼此搭接形成连续的通道或导电微区,自由电子便容易通过 CNTs 形成的导电网络,或在导电微区间跳跃运动,复合材料的导电性激增,就表现出电阻率较小,随碳纳米管含量的进一步增加,碳纳米管彼此搭接形成的网络更为完整,导电微区间隙变得更小,导电性也就急剧提高。根据渗流理论,当碳纳米管含量较低时,分布于基体中,导电通路没有形成,此时复合体系的导电性主要取决于基体,为绝缘体。随着碳纳米管含量的增加,填料粒子开始互相接触,聚集,碳纳米管的含量约为 0.3wt% 时,出现了第一个渗流阈值,超过这个渗流阈值后形成连续的导电通路,电阻率发生突变。此后,连续导电通路进一步形成,促使复合材料由绝缘体向半导体转变,当碳纳米管的含量约为 1.1wt% 时,出现第二个渗流阈值,体系内部的导电网络也从不完善趋于完善,复合材料由半导体最终变为导体。因此,碳纳米管加入很大程度上提高了复合材料的导电性。

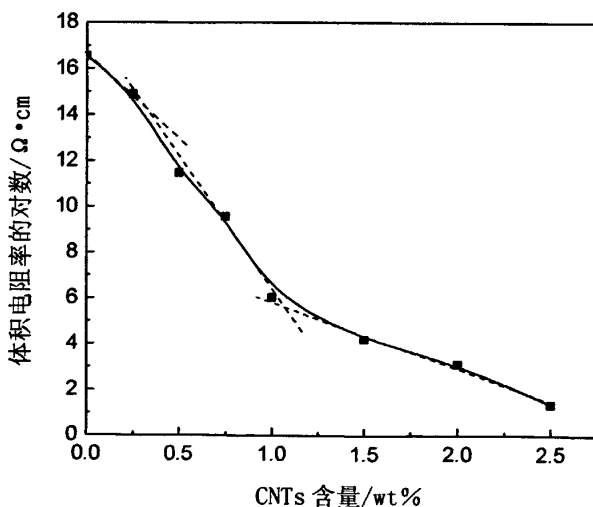


图 4-2 碳纳米管含量对复合材料电阻率的影响

使用最小二乘法拟合出复合材料体积电阻率的对数与碳纳米管含量的定量关系式为式(4-1)。

$$\lg \rho = 17.292 \times \exp\left(\frac{-c}{1.115}\right) + 0.086 \quad (4-1)$$

式中: ρ ——体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;
 c ——碳纳米管的含量; wt%。

4.2.2 表面活性剂对复合材料导电性的影响

表面活性剂能有效的提高碳纳米管在复合材料中的分散效果,使复合材料的性能有很大的提高。图4-3为表面活性剂含量与复合材料体积电阻率的对数之间的关系。

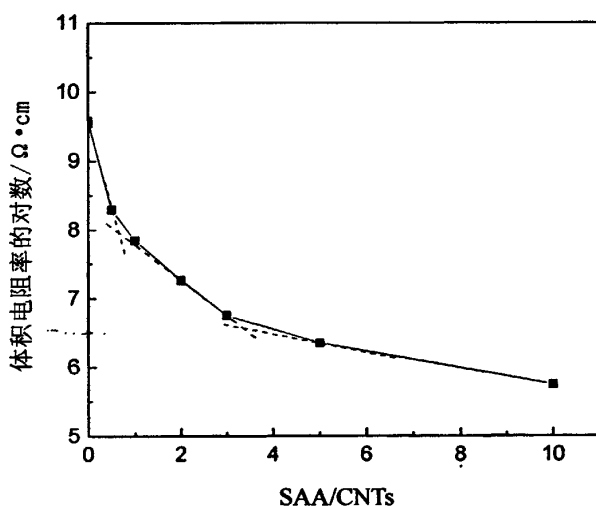


图 4-3 表面活性剂含量对复合材料电阻率的影响

使用最小二乘法拟合出复合材料体积电阻率的对数与 SAA/CNTs 的定量关系式为式(4-2)。

$$\lg \rho = 1.006 \times \exp\left(\frac{-c}{0.245}\right) + 2.945 \times \exp\left(\frac{-c}{3.327}\right) + 5.028 \quad (4-2)$$

式中: ρ ——体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;
 c ——SAA/CNTs 的值。

由图 4-3 及式 (4-2) 可以看出, 使用表面活性剂处理碳纳米管有效的提高了复合材料的导电性。根据复合材料导电理论, 随着表面活性剂含量的增加, 碳纳米管越来越分散, 表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 0.5 倍时, 出现了第一个渗流阈值, 继续添加表面活性剂, 使碳纳米管更加分散, 当表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 3 倍时, 出现第二个渗流阈值, 体系内部的导电网络也趋于完善, 复合材料的导电性增强。

碳纳米管使用表面活性剂处理后, 碳纳米管在复合材料中的分散性明显提高, 能够更好地形成导电通路, 从而在复合材料中形成了比较完善的导电网络结构, 因此, 使用表面活性剂对碳纳米管进行处理很大程度上提高了复合材料的导电性。

4.2.3 增塑剂对复合材料导电性的影响

图 4-4 为增塑剂含量与复合材料体积电阻率的对数之间的关系。

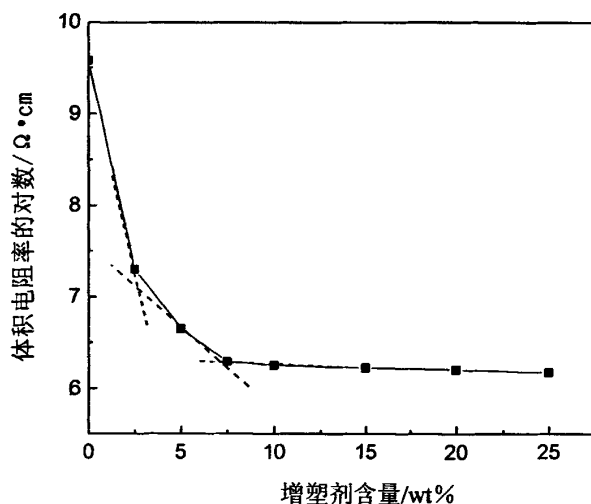


图 4-4 增塑剂含量对复合材料电阻率的影响

使用最小二乘法拟合出复合材料体积电阻率的对数与增塑剂含量的定量关系式为式 (4-3)。

$$\lg \rho = 3.390 \times \exp\left(\frac{-c}{2.331}\right) + 6.182 \quad (4-3)$$

式中: ρ ——体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

c ——增塑剂的含量；wt%。

由图 4-4 及式 (4-3) 可以看出随着增塑剂含量的增加，复合材料的电阻率下降，可能是由于增塑剂本身体积电阻率比环氧树脂小，增塑剂的加入，使环氧树脂分子间的作用力减小，分子间距增大，从而增大了自由体积，使载流子移动的阻力减小，运动度增大，使得电阻率较小，并且碳纳米管在复合材料中的均匀分布也提高了复合材料的电性能，当增塑剂含量约为 2.5wt% 时，体系出现第一个渗流阈值，继续加入增塑剂，体系中载流子移动的阻力继续减小，加上碳纳米管在复合材料中的网络分布，当增塑剂含量约为 7wt% 时，体系出现第二个渗流阈值。

4.3 本章小结

1. 碳纳米管的加入使得复合材料的交流阻抗大幅下降，体系的导电性增强。体系出现两个渗流阈值，在碳纳米管含量约为 0.3wt% 时，表明体系由绝缘体转变为半导体；后一个转变在碳纳米管含量约为 1.1wt% 时，表明体系由半导体转变为导体。
2. 使用表面活性剂对碳纳米管进行表面处理，可以有效地提高碳纳米管在复合材料中的分散程度，从而提高复合材料的导电性。体系有两个渗流阈值，当表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 0.5 倍时，出现了第一个渗流阈值，当表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 3 倍时，出现了第二个渗流阈值，导电网络不断完善，导电性提高。
3. 增塑剂的加入可以使复合材料的电阻率下降，体系的两个渗流阈值出现在增塑剂的含量约为 2.5wt% 和 7wt% 时。

第五章 银改性复合材料的性能

将碳纳米管表面包覆银粉，制备碳纳米管/环氧树脂复合材料，可以提高复合材料的性能。由于采用不同物理机械手段和化学还原方法在碳纳米管表面包覆银粉，制备的碳纳米管/环氧树脂复合材料的性能有所不同，并且银粉的含量也对复合材料的性能有一定的影响，因此本章考察了不同含量的银粉以及不同混合方法对碳纳米管复合材料性能的影响。

5.1 银粉的形貌

为了使银粉变得更细，更容易和碳纳米管混合，将银粉在球磨机上球磨后备用。图 5-1 为银粉球磨前后的形貌，由图可以看出银粉在球磨前为颗粒状和片状的混合银粉，球磨后，银粉均为片状。

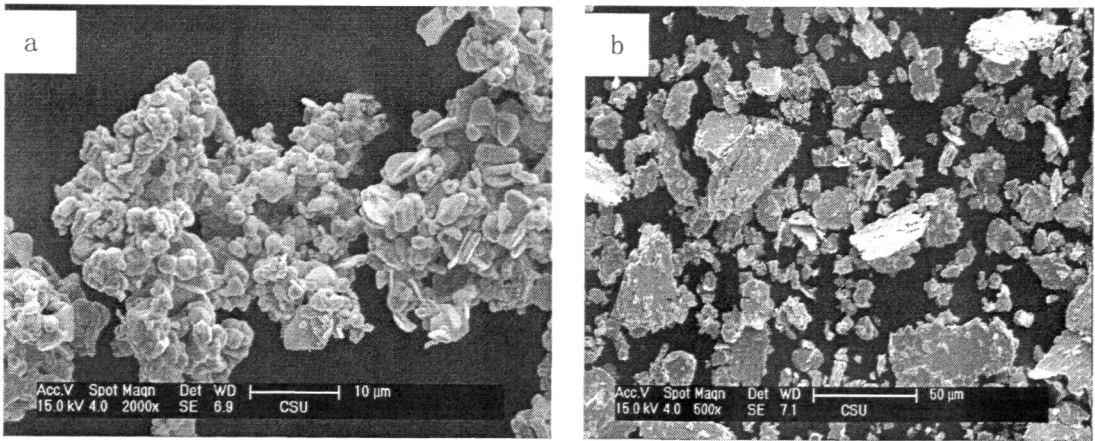


图 5-1 银粉的形貌

(a) 为原始形貌 (b) 为球磨后的形貌

5.2 不同方法制备银粉改性的碳纳米管

5.2.1 机械球磨法制备镀银碳纳米管

用机械合金化法^[107~109]制备的材料可分为三类：

(1) 韧性/韧性系统

机械合金化韧性组元时，引入了冷焊与破碎之间的竞争机制。通过金相观察将粉末机械合金化过程分为五个阶段。最初的微锻造使粉粒变成板状和碎片状，

较脆的组元变成微粒;进一步冷焊形成韧性组元的复合板状结构;较长时间球磨,复合粉末微粒进一步细化,层间距减小,层变得缠绕不清,产生层错,在这个阶段,合金化开始了;借助于球磨产生的热量增加,产生了增加扩散途径的点阵缺陷,同时随着层变薄和进一步层错带来更短的扩散途径;最后,层间距变得很薄以至于用金相显微镜不能分辨。

(2) 韧性/脆性系统

硬的脆性粉末在球磨时被粉碎,韧性粉末发生形变,脆性碎片嵌入到韧性粉末上。随着球磨的进行,它们之间的焊合更紧密,形成复合粉。在球磨初期,冷焊占主导地位。随着球磨的进行,发生加工硬化,颗粒逐渐变硬,承受形变的能力不断下降,因此当发生球/球,球/壁碰撞时,其间的粉末发生裂缝并且分开。最后冷焊与断裂达到平衡,颗粒尺寸也在一定范围内保持恒定。由于塑性变形,冷焊和断裂不断重复进行,复合粉的内部结构被有效地“揉混”,同时,球磨引入大量的点缺陷和晶格缺陷,加快了合金化的动力学过程,使合金化程度越来越高。又由于相互扩散作用,最后形成非常均匀的结构,并且组元之间的相互固溶度在合金化过程中起到一定的作用,足够的固溶度才可能使破碎的硬微粒沿着短程扩散途径进入到韧性组元当中。

(3) 脆性/脆性系统

人们最初预计球磨脆性/脆性材料时不会发生机械合金化,而是简单地减小粒子的尺寸直到其尺寸达到球磨极限。然而结果表明,球磨某些脆性组元也可导致均匀的合金相的形成。脆性材料的机械合金化机制目前尚不清楚。球磨时的微观结构完全不同于韧性组元的层状形貌。这样看来对于脆性/脆性系统,热激活—扩散对于机械合金化是必要的,很显然在脆性组元之间有材料的迁移。这意味着某种形式的冷焊与扩散。

高能球磨法^[110-113]和传统方法不太相同,它靠磨机的转动或振动使介质对粉体进行强烈的撞击、研磨和搅拌,把粉体粉碎成纳米级粒子。高能球磨最早用于合金系统的研究,现在被广泛用于金属基、陶瓷基复合材料的制备以及晶体结构的研究。高能球磨机的工作形式和搅拌磨、振动磨、行星磨的有所不同,它是搅拌和振动两种工作形式的结合(也有人把行星磨归为高能磨)。高能球磨机的搅拌器和研磨介质是高速旋转体和易磨损部件,因此对上述两部件的材质要求极高。在高能球磨机的粉磨过程中需要合理选择研磨介质,不锈钢球、玛瑙球、碳化钨球、刚玉球、聚氨酯球等,并控制球料比、研磨时间和合适的入料粒度。球磨原料一般选择微米级的粉体或小尺寸、条带状碎片。

影响球磨强度的因素有研磨设备、球径、转速或频率、球料比等。通常球磨强度越小,碰撞引起的粉末塑性变形功和应变能及粉末温升越小。球料比是高能

球磨过程中非常重要的因素。球料比较小时，由于球磨中球的数量较少，发生球与球的碰撞次数较少，球间粉末多，球对粉末的碰撞力低，粉末不能获得足够的能量，因而粉末在球间发生变形、冷焊和破断相对困难，机械合金化所需时间较长。球料比比较高时，球磨过程中球与球之间的碰撞次数多，球的碰撞力大，球间粉末相对较少，易于变形和细化，系统内储能增加，混合粉末在较短时间有足够的能量发生变形、焊合等过程，机械化合金所需的时间较短。当装球、料量过多时，球磨过程中小球运动的平均自由程减小，使球间发生碰撞时的动能减小，粉末变形量变小，机械合金化效率低，合金化所需时间反而变长。球磨时球料比的变化也会引起球磨后粉末形貌和粒度大小的变化。

球磨的主要缺点是所制备的纳米颗粒尺寸不均匀，粉磨后期发生严重的团聚，很难做到单分散，并且需要较长的粉磨时间，此外，研磨介质对粉末存在严重的污染的可能性，使用钢球或钢制容器很容易造成铁污染。

本研究在碳纳米管含量为 0.75wt% 时，将银粉和碳纳米管混合，考察银粉对碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响。将碳纳米管加入到不同含量的银粉中，按 5:1~15:1 的球料比将不锈钢球和碳纳米管和银粉的混合物放入球磨罐中，加入助磨剂，在 80r/min 的转速下球磨 4 小时后，除去助磨剂，得到球磨后的银粉和碳纳米管的混合物。

图 5-2 为机械混合后的银粉和碳纳米管，由图可以看出，碳纳米管和银粉能够均匀混合，并且球磨过程中银粉能够包覆在碳纳米管表面。

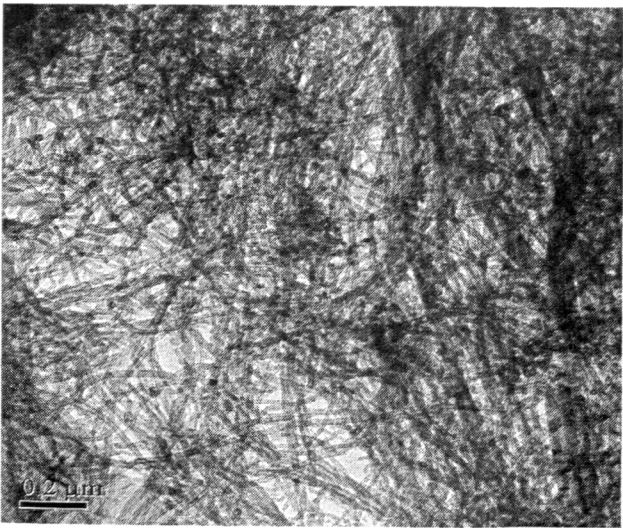


图 5-2 机械球磨后的碳纳米管和银粉的混合物

5.2.2 化学镀法制备镀银碳纳米管

化学镀^[14]是指不需要电源而依靠溶液中还原剂的催化反应放出电子使金属离子还原成金属原子的过程,主要是利用合适的还原剂使溶液中的金属离子有选择地在经催化剂活化的表面上还原析出金属镀层的一种化学处理方法。

化学镀的沉积过程不是通过界面上固液两相间金属原子和离子的交换,而是液相离子通过液相中的还原剂在金属或其他材料表面上的还原沉积。化学镀的关键是还原剂的选择和应用,最常用的还原剂是次磷酸盐和甲醛。

进行化学镀应具备以下一些基本条件:

(1) 被覆表面应具有催化活性,对于不具备表面催化活性的非金属制件,在化学镀前应进行特殊的预处理,使其表面活化而具有催化作用,被还原金属也应具有催化性质,使得沉积过程能自发持续进行。

(2) 溶液本身不应自发发生氧化——还原反应,即金属的还原反应应限定在被覆件的催化表面上进行,以免溶液自行分解。

(3) 可以通过调节参数如溶液 PH 值、温度等,实现自催化沉积过程的人为控制。

虽然化学镀与电镀相比,具有一定的不足,如所用的溶液稳定性较差,且溶液的维护和调整、再生都比较复杂,而且成本较高,但也具有更多的优势:

- (1) 无需外加直流电源,设备简单;
- (2) 在同等厚度下,化学镀镀层比电镀层致密,孔隙率低;
- (3) 无镀液分散能力问题,可在形状复杂表面上沉积出均匀的镀层;
- (4) 使用的基体范围广。

本研究采用化学镀法在碳纳米管表面包覆金属银,从而获得了性能较好的纳米银—碳复合管,并以该复合管为增强体制备碳纳米管/环氧树脂复合材料。

碳纳米管化学镀银时,首先遇到的困难就是碳纳米管直径较小,长径比大,碳纳米管之间存在较强的范德华力作用,因此碳纳米管之间容易相互缠绕,不易分散,镀银时易成团状,另外碳纳米管石墨化程度高,化学活性低,很难被金属或化合物沉积。因此我们在化学镀银前,对碳纳米管进行氧化处理。氧化处理可以改善碳纳米管的分散性,浓硝酸的氧化作用,可以在碳纳米管表面生成高密度的羟基、羧基、羰基等许多很稳定的官能团。这些富集的官能团可以和溶液相溶,具有很好的分散性和较高的能量,这些高能的地方是活化可能发生的位置,官能团越多活化的效果越均匀。

将碳纳米管加入到浓硝酸中,用超声波清洗器超声 5 小时,洗涤至 PH=7,过滤,烘干后备用。

化学镀的镀液组成为:

- (1) AgNO 35g/L 80mL, 氨水 25% 160mL;
- (2) 38%甲醛 12mL, 乙醇 80mL, 去离子水 80mL。

将处理过的碳纳米管加入（2）中混合，将容器置于超声波水槽中，然后将（1）缓缓滴入，保持溶液的 PH 值为 8~9，反应温度为 30℃，得到的产物经固液分离后在 60℃下烘干。

图 5—3 为化学镀银后的碳纳米管，由图可见，化学方法镀银可以有效地将银粉包覆在碳纳米管表面。

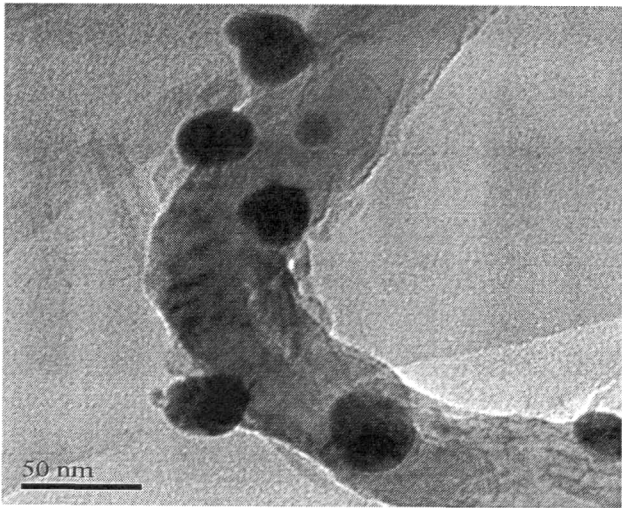


图 5—3 化学方法制备的镀银碳纳米管

5.3 银粉的加入对复合材料性能的影响

5.3.1 银粉的添加量对复合材料力学性能的影响

表 5—1 添加银粉后复合材料的力学性能实验数据，图 5—4 为银粉的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量的关系图，图 5—5 为银粉的含量与碳纳米管/环氧树脂复合材料断裂伸长率的关系图。

由图 5—4、图 5—5 可以看出，随着银粉含量的增加，复合材料的强度先增加后减小，当银粉的含量为 25wt%时，复合材料的力学性能最好，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加银粉时增加 35.11%、36.21%、19.95%，继续增加银粉的含量，复合材料的强度下降，当银粉的含量大约超过 37.5wt%时，复合材料的强度比未加银粉时还要小。

银粉的加入会增强复合材料的力学性能，主要是因为，在球磨的过程中一方面通过球磨使得碳纳米管得到机械分散，增强了碳纳米管的分散效果；另一方面

在球磨过程中使得银粉和碳纳米管混合，甚至包覆在碳纳米管上，阻止了碳纳米管的团聚，从而增强了复合材料的力学性能。但是过量的银粉又会使碳纳米管的增强效果减小，银粉的含量增加，球磨时银粉也会团聚，甚至成片状，同时碳纳米管的机械分散会使碳纳米管部分团聚，这样就减小了碳纳米管的分散和银粉对碳纳米管的包覆效果，使得银粉和碳纳米管在复合材料中的分散性差，降低了复合材料的力学性能。

表 5-1 添加银粉后复合材料的力学性能实验数据

银粉含量/wt%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
0	41.55	1.657	6.136
10	47.69	1.832	6.57
15	52.80	2.011	6.85
20	54.83	2.184	7.27
25	56.14	2.257	7.37
30	51.45	2.129	7.07
40	38.81	1.462	5.66
最优提高率/%	35.11	36.21	19.95

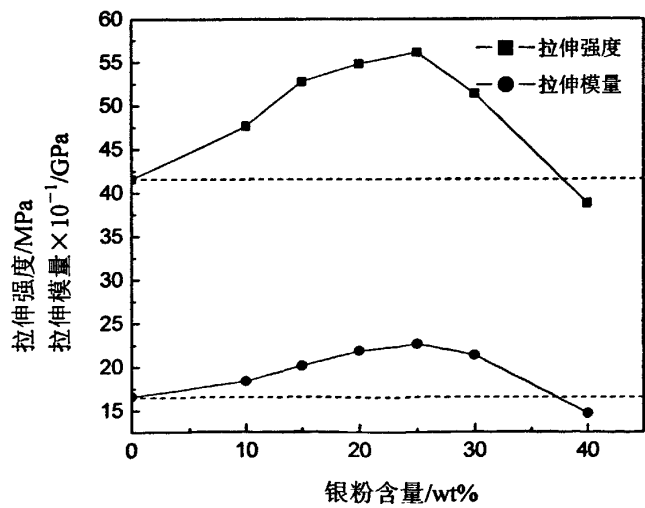


图 5-4 银粉的含量对复合材料拉伸强度和拉伸模量的影响

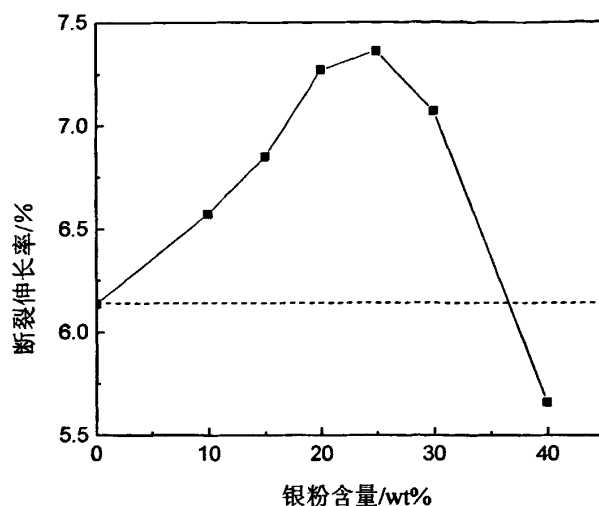


图 5-5 银粉的含量对复合材料断裂伸长率的影响

5.3.2 银粉对复合材料断面形貌的影响

将碳纳米管和银粉混合球磨后，碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸断面发生了明显的变化，不同银粉添加量的断面形貌也明显不同，图 5-6 为不同银粉添加量的复合材料拉伸断面的 SEM 照片。

图 5-6 (a) 可以看出复合材料中碳纳米管部分团聚；随着银粉的逐渐加入，碳纳米管在复合材料中团聚明显减少，当银粉含量达到 25wt% 时，碳纳米管在复合材料中分散较均匀，但是随着银粉的继续加入，碳纳米管重新团聚在复合材料中分散性变差。

添加银粉后，复合材料的断面呈现有规律的变化，主要是因为银粉添加量较少时，在碳纳米管和银粉混合球磨时，银粉不能充分的包覆在碳纳米管表面，并且随着球磨时间的加长，碳纳米管会部分团聚，在复合材料被拉断时不能有效地发挥碳纳米管的增强作用，当银粉含量达到一定的程度，球磨时银粉和碳纳米管能够均匀混合，并银粉能包覆在碳纳米管表面，阻止了碳纳米管的团聚，增强了碳纳米管在复合材料中的分散性，从而提高了复合材料的强度，复合材料的断面也出现韧窝状特征，随着银粉的继续增加，过多的银粉在球磨时团聚，反而影响了碳纳米管的分散，从而降低碳纳米管在复合材料中阻止裂纹扩张的作用。

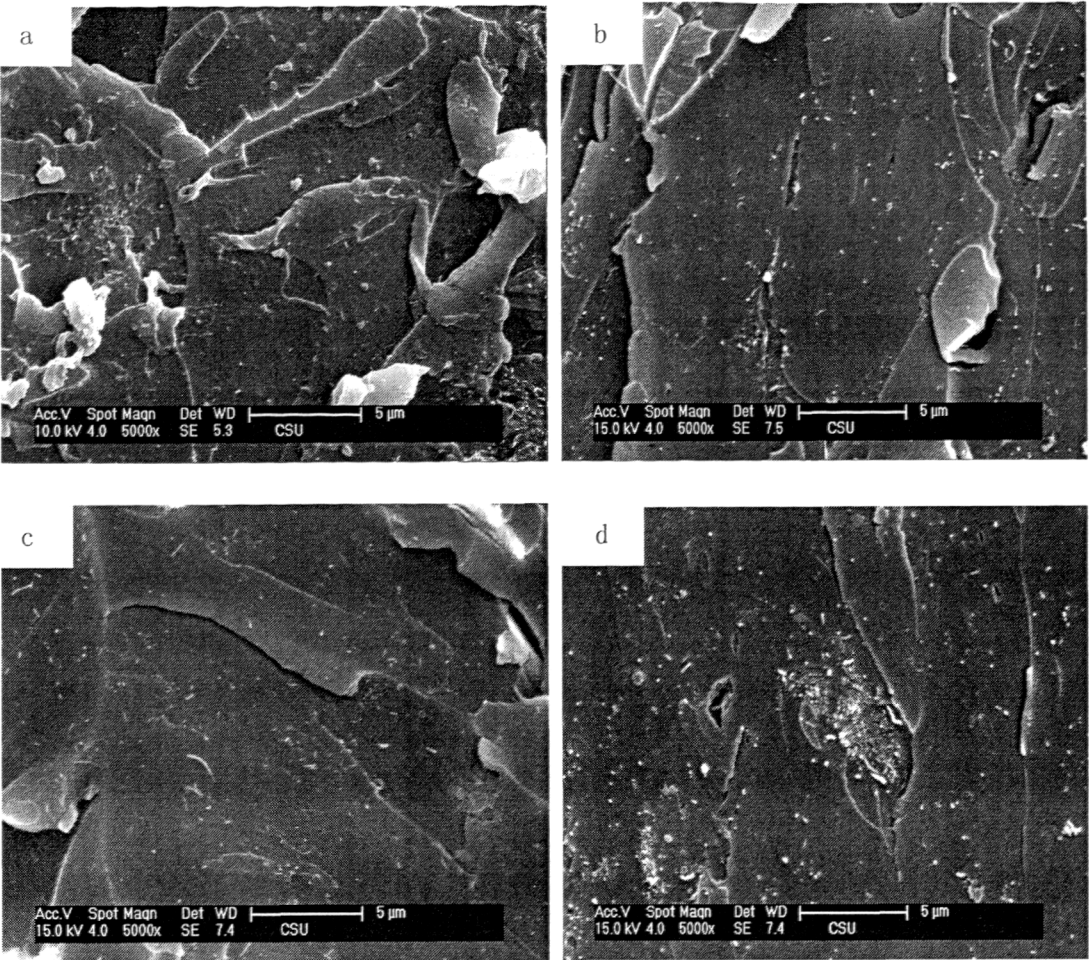


图 5-6 不同含量表面活性剂的复合材料拉伸断面的 SEM 照片

(a) Ag 0wt % (b) Ag 20wt % (c) Ag 25wt % (d) Ag 30wt %

5.3.3 银粉含量的复合材料导电性的影响

为了提高复合材料的导电性，我们将银粉和碳纳米管复合，制得导电性较好的复合材料。实验中将银粉和碳纳米管球磨混合，使得银粉和碳纳米管均匀混合，甚至使银粉包覆在碳纳米管上，并且银粉的电导率高本身也属于导电填料，将银粉包覆在碳纳米管表面，不但可以提高导电性，还可以提高复合材料的导电稳定性。图 5-7 为银粉的添加量与复合材料体积电阻率的对数之间的关系。

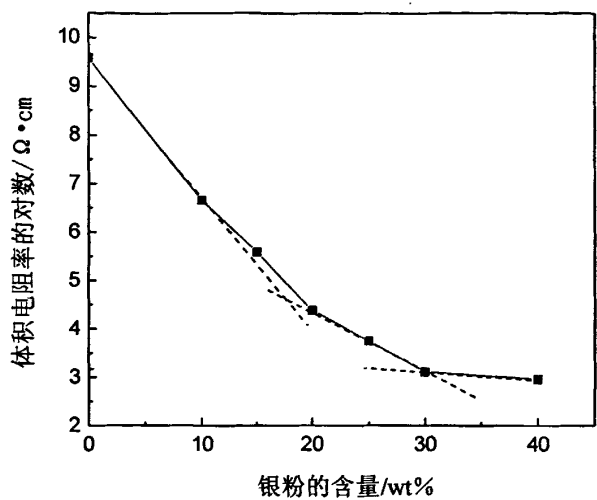


图 5-7 银粉含量对复合材料电阻率的影响

使用最小二乘法拟合出复合材料电阻率的对数与银粉含量的定量关系式为式 (5-1)。

$$\lg \rho = 7.640 \times \exp\left(\frac{-c}{17.800}\right) + 2.049$$

(5-1)

式中： ρ ——体积电阻率， $\Omega \cdot \text{cm}$ ；
 c ——银粉的含量；wt%。

由图 5-7 和式 (5-1) 可以看出，随着银粉含量的增加，复合材料的电阻率明显下降，银粉包覆在碳纳米管上，使得碳纳米管能有效地分散在基体中，并且银粉也属于导电填料，这样填料很容易在复合材料中形成导电通道，当银粉的含量约为 17.5wt% 时，出现第一个渗流阈值，随着银粉含量的继续增加，很快复合材料体系内部的形成了导电网络，在银粉含量约为 30wt% 时，出现第二个渗流阈值，体系内部的导电网络趋于完善。由此可见银粉包覆碳纳米管极大地提高了复合材料的导电性。

5.4 化学镀银碳纳米管对复合材料性能的影响

为了充分利用碳纳米管的纤维状结构来制备高质量的复合材料，采用碳纳米管表面镀银来提高复合材料的性能，表 5-2 是相同碳纳米管含量条件下，三种不同的填料填充环氧树脂制得的复合材料的力学性能及电学性能比较。

从表 5-2 可以看出, 碳纳米管经过化学镀银后, 复合材料的性能得到了改善, 对于相同含量的碳纳米管, 化学镀银后制备的复合材料均比未进行镀银和物理方法镀银的碳纳米管制备的复合材料性能好。在复合材料中, 未经镀银处理的碳纳米管在复合材料中有一定的分散性, 但是分散程度不是很高, 因此复合材料的性能提高不大, 经过物理方法镀银的碳纳米管, 在球磨的过程中对碳纳米管也起到了分散的作用, 并且球磨过程使得银粉和碳纳米管能够均匀混合, 甚至银粉能够包覆在碳纳米管表面, 阻止碳纳米管的团聚, 因而相对与未经处理的碳纳米管, 复合材料的性能有所提高, 但是随着球磨时间的增加, 碳纳米管和银粉都会部分团聚, 因而物理镀银的碳纳米管对复合材料的性能的增强效果没有很大程度的发挥出来。碳纳米管经过化学镀银以后, 改善了碳纳米管在基体中的分散性, 有效地增加了碳纳米管的分散性, 增加了碳纳米管与基体的界面结合力, 使复合材料的性能有很大的提高。

表 5-2 不同填料制备的复合材料的性能比较

填料	碳纳米管	物理镀银碳纳米管	化学镀银碳纳米管
拉伸强度/MPa	41.55	47.69	50.16
拉伸模量/GPa	1.657	1.832	1.924
断裂伸长率/%	6.136	6.57	7.65
体积电阻率的对数/ $\Omega \cdot \text{cm}$	9.58	6.65	4.75

5.5 本章小结

1. 将银粉和碳纳米管混合球磨后, 复合材料的力学性能也有所提高, 银粉的添加量不超过 37.5wt% 时, 能明显提高复合材料的力学性能, 当银粉的添加量为 25wt% 时, 复合材料的力学性能最好, 复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加银粉时增加 35.11%、36.21%、19.95%。
2. 将银粉和碳纳米管混合, 可以提高复合材料的导电性。当银粉的含量为 17.5wt% 时, 出现第一个渗流阈值, 在银粉含量为 30wt% 时, 出现第二个渗流阈值, 体系内部的导电网络趋于完善, 复合材料的导电性明显提高。
3. 填充化学镀银碳纳米管的复合材料, 其力学性能和电学性能均比填充物理镀银碳纳米管的复合材料性能有所提高。

第六章 结 论

本研究采用环氧树脂为基体树脂,聚酰胺为固化剂,碳纳米管为填料,用真空浇铸法制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料。研究了碳纳米管添加量,表面活性剂的含量,以及银粉修饰的碳纳米管对复合材料的力学和电学性能的影响,研究结果表明:

1. 采用超声波分散及真空浇铸成型法制备碳纳米管/环氧树脂复合材料能明显提高环氧树脂的力学性能和电学性能。
2. 适量碳纳米管的加入有效提高环氧树脂复合材料的综合性能,体系出现两个渗流阈值,分别在碳纳米管含量约为 0.3wt% 和 1.1wt% 时。当纳米碳管含量为 0.75wt% 时,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率较环氧树脂基体分别提高了 18.3%, 20.5%、92.8%。碳纳米管的加入使得复合材料的交流阻抗大幅下降,体系的导电性增强。
3. 对碳纳米管用表面活性剂进行处理后,能有效地提高碳纳米管在复合材料中的分散性,从而提高复合材料的力学和电学性能,体系有两个渗流阈值,分别是表面活性剂的含量约为碳纳米管含量的 0.5 倍和 3 倍时。当表面活性剂的添加量是碳纳米管的 3 倍时,复合材料的力学性能最好,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加表面活性剂时提高 21.66%、26.86%、41.05%。
4. 增塑剂的加入使得复合材料的力学性能有所下降,随着增塑剂含量的增加,复合材料的拉伸强度和拉伸模量下降,断裂伸长率逐渐增加。增塑剂可以提高复合材料的电学性能。体系中出现的两个渗流阈值分别为增塑剂含量约为 2.5wt% 和 7wt% 时。
5. 将银粉和碳纳米管混合球磨后,银粉包覆在碳纳米管上,提高了碳纳米管的分散性,复合材料的综合性能也有所提高,体系的两个渗流阈值分别出现在银粉的含量约为 17.5wt% 和 30wt% 时。当银粉的添加量为 25wt% 时,复合材料的力学性能最好,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别比未加银粉时增加 35.11%、36.21%、19.95%。
6. 填充化学镀银碳纳米管的复合材料,其力学性能和电学性能均比填充物理镀银碳纳米管的复合材料性能有所提高。
7. 复合材料的性能强烈依赖于碳纳米管在环氧树脂基体中的分散效果,因此改进碳纳米管处理的方法,提高碳纳米管在基体中的分散效果仍然是今后研究的重点。

参考文献

- [1] 高新春. 多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及其力学性能的研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2006
- [2] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56~58
- [3] 张玉龙. 纳米复合材料手册. 北京: 中国石化出版社, 2005. 115
- [4] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管. 北京: 机械工业出版社, 2003. 110
- [5] 胡文平, 曾鹏举, 周淑琴等. 纳米碳管. 化学通报, 2000, (2): 2~7
- [6] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 78~90
- [7] 孟 哲. 碳家族的新成员——碳纳米管. 化学教学 2002, (6): 30~31
- [8] 吴 敏, 张征林, 丁绍松. 碳纳米管的研究及应用. 化学纵横, 2001, (12): 1~3
- [9] 唐东升, 唐成名, 刘朝晖, 解思深. 碳纳米管的结构、制备、物性和应用. 邵阳高等专科学校学报 2001, 14(2): 82~87
- [10] 朱长纯, 袁寿财, 李玉魁. 碳纳米管及其应用. 微纳电子技术, 2002, (8): 1~6
- [11] 国立秋, 梁吉, 董申等. 碳纳米管原子力显微镜探针对生物样品高分辨率成像的研究. 中国生物医学工程学报, 2004, 23(3): 243~246
- [12] 胡小鹏, 刘庆纲, 匡登峰等. 利用碳纳米管探针进行纳米加工的研究进展. 仪器仪表学报, 2004, (4): 559~562
- [13] 赵铁强, 国立秋, 董申. 碳纳米管原子力显微镜探针的生物学应用. 生物化学与生物物理进展, 2002, 29(2): 176
- [14] 白玉峰, 张云怀, 肖鹏等. 碳纳米管传感器的研究进展. 材料导报, 2006, 20: 109~111
- [15] 罗立新, 王红娟, 彭峰. 碳纳米管修饰酶传感器的评述. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5): 792~795
- [16] 陈卫祥, 陈文录, 徐铸德. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料. 复合材料学报, 2001, 1(10): 1~5
- [17] 王建国. 多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料结构与性能的研究: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2006
- [18] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Quantum wire and dot formation by chemical vapor deposition and molecular layer

- deposition of one-dimensional conjugated polymer. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 220
- [19] Saito S. Carbon nanotubes for next-generation electronics devices. *Science*, 1997, 278: 77
- [20] 邹雪莲, 王田霖, 丁亚平. 分析化学中的碳纳米管修饰电极. *化学世界*, 2007, (30): 179~182
- [21] Frackowiak E, Gautier H, et al. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 1999, 37(1): 61~69
- [22] 安振河, 魏化震, 李莹等. 碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响. *工程塑料应用*, 2006, 34(1): 19~21
- [23] 王彪, 孙广平, 孙国恩等. 聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的热性能和流变性能. *高分子学报*, 2006, (3): 408~412
- [24] 刘建德, 陆梅, 梁天培. 溶剂对碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的影响. *机械设计与研究*, 2005, 21(4): 81~84
- [25] Walther JH, Jaffe R, Halicioqlu T, et al. Carbon nanotubes in water: Structural characteristics and energetics. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(41): 9980~9987
- [26] Ball P. Roll up for the revolution. *Nature*, 2001, 414(6860): 142~144
- [27] 张志, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社, 2000. 73~80
- [28] 李贺, 刘白玲, 高利珍. 高聚物碳纳米管复合材料研究进展. *合成化学*, 2002, 1(10): 197~199
- [29] 周玮, 吴国江. 碳纳米管在储氢上的应用. *制冷技术*, 2007, 35(2): 143~146
- [30] Hafner JH, Cheung CL, Lieber CM. Growth of nanotubes for probe microscopy tips *Nature*, 1999, 398(6730): 761
- [31] 沈曾民, 杨子芹, 赵东林等. 碳纳米管/ABS 树脂基复合材料的力学性能和雷达波吸收性能的研究. *复合材料学报*, 2003, 20(2): 25~29
- [32] 吴培熙, 沈健. 特种性能树脂基复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2001. 26~31
- [33] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料. 北京: 化学工业出版社, 2003. 50~64
- [34] 沃丁柱. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2002. 32~38
- [35] 倪礼忠, 陈麟. 复合材料科学与工程. 北京: 科学出版社, 2002. 102~124

- [36] 倪礼忠, 陈麟. 聚合物基复合材料. 上海: 华东理工大学出版社, 2007. 24~29
- [37] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004. 120~129
- [38] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京: 机械工业出版社, 2002. 135~140
- [39] 周曦亚. 复合材料. 北京: 北京化学工业出版社, 2005. 7~9
- [40] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 3~5
- [41] 吴人洁. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000. 2~4
- [42] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002. 15
- [43] 鹿海军, 梁国正, 张宝艳等. 纳米碳管在聚合物中的应用及其复合材料研究进展. 材料导报, 2003, 17(7): 57~60
- [44] 段春来, 吴唯, 薛扬等. 纳米碳管及其在聚合物中的应用. 合成树脂及塑料, 2003, 20(60): 54~56
- [45] 沈广霞, 庄燕燕, 林昌健. 碳纳米管/聚合物复合材料的研究进展. 化学进展, 2004, 16(1): 21~25
- [46] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君等. 碳纳米管/聚合物功能复合材料的研究进展. 兵器材料科学与工程, 2005, 29(6): 64~68
- [47] Salvetat J P, Briggs G A D, Bonard J M, et al. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. Phys Rev Lett, 1999, 82(5): 944~947
- [48] 李贺, 刘白玲, 高利珍. 高聚物/碳纳米管复合材料研究进展. 合成化学, 2002, 1(10): 197~199
- [49] 王世凯, 陈晓红, 宋怀河等. 多壁碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的摩擦磨损性能研究. 摩擦学学报, 2004, 24(5): 387~391
- [50] Qian D, Dickey E C, Andrews R, Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Appl Phys Lett, 2000, 76(20): 2868~2870
- [51] 杜岩滨, 朱立群, 刘慧丛. 表面活性剂在碳纳米管表面处理中的应用. 精细化工, 2004, 22(10): 1~5
- [52] Huang H Y, Kowalewski T, Remsen E E, et al. Hydrogel-coated glassy nanospheres: A novel method for the synthesis of shell crosslinked knedels. J Am Chem Soc, 1997, 119(48): 11653~11659

- [53] Gong X, Liu J, Baskaran S, Voise R, Young J. Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites *Chem Mater*, 2000, 12(4): 1049~1052
- [54] Ajay, Susan B Sinnott. Molecular dynamics simulations of the filling and decorating of carbon nanotubules. *nanotechnology*, 1998, 10(3): 273~277
- [55] 李贞, 段跃新, 梁志勇. 纳米碳管的分散对其增强环氧树脂强度的影响. *玻璃钢/复合材料*, 2005, (4): 20~23
- [56] Jin L, Bower C, Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(9): 1197
- [57] Rinzler A, Fischer J, et al. Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(8): 2845~2852
- [58] Andrews R, Jacques D, Rao A M, Rantell T, et al. Nanotube composite carbon fibers. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(9): 1329~1331
- [59] A jayan P, Schadler L, Giannaris C, Rubio A. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. *Adv Mater*, 2000, 12(10): 750~753
- [60] Cooper C A, Young R, J, Halsall M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(3~4): 401~411
- [61] 刘建德, 陆梅, 梁天培. 溶剂对碳纳米管/环氧树脂复合材料力热性能的影响. *机械设计与研究*, 2005, 21(4): 81~84
- [62] Treacy M M, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 381(6584): 678
- [63] Walters D A, Ercson L M, Casavant M J, et al. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(25): 3803~23805
- [64] Iijima S, Brabec C, Maiti A, Bernholc J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(5): 2089
- [65] 贾志杰, 王正元. 原位法制取碳纳米管尼龙-6 复合材料. *清华大学学报自然科学版*, 2000, 40(4): 14~16

- [66] 沈曾民, 杨子芹, 赵东林等. 碳纳米管/ABS 树脂基复合材料的力学性能和雷达波吸收性能的研究. 复合材料学报, 2003, 20(2): 25-28
- [67] 余颖, 曾艳, 王卫军等. 聚苯乙烯/碳纳米管复合材料的力学性能与结构. 华中师范大学学报自然科学版, 2002, 36(3): 319-321
- [68] 夏军宝, 陈卫祥, 李飞等. 碳纳米管/PTFE 基复合材料摩擦学性能的研究. 浙江大学学报工学版, 2003, 37(4): 471-474
- [69] 孙晓刚. 碳纳米管/环氧树脂复合材料研究. 机械工程材料, 2004, 28(10): 51~53
- [70] 袁观明, 李轩科, 张铭金等. 碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响. 宇航材料工艺, 2005, (2): 38~41
- [71] 汪华锋, 李振华, 王新庆等. 纳米碳管/环氧树脂复合材料的制备及力学性能. 复合材料学报, 2004, 21(5): 47~51
- [72] Shaffer M S P, Windle A H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. Adv Mater, 1999, 11(11): 937~941
- [73] Jia Z, Wang Z, Xu C, Liang J, et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. Mater Sci Eng A, 1999, 271(1~2): 395~400
- [74] Lordi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube polymer composites. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2770~2779
- [75] Wise K, Gates T S, et al. Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites. Composites Science and Technology, 2003, 63(11): 1671~1687
- [76] 张立得, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 78~82
- [77] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学. 北京: 化学工业出版社, 2003. 86~89
- [78] 赵文元, 赵文明等. 聚合物材料的电学性能及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2006. 58~60
- [79] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Polymer, 1999, 40(21): 5967~5971
- [80] 郑亚萍, 陈青华, 陈立新等. 纳米碳管/环氧树脂纳米复合材料的研究, 高

- 分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 216~218
- [81] 李宏建, 彭景翠, 陈小华等. 填充碳纳米管/石墨的复合型电磁波屏蔽膜. 化学物理学报, 2001, 14 (2) : 211~ 215
- [82] 余颖, 曾艳, 张丽莎等. 碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响. 弹性体, 2002, 12(6): 1~4
- [83] 张洁, 冯圣玉. 导电硅橡胶理论研究进展. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 87~90
- [84] 王起才, 李梦柯, 黄良甫. 丙烯酸酯/碳纳米管复合材料的制备及导电特性研究. 真空与低温, 2003, 9(3): 138~141
- [85] 漆海波, 周啸, 姜翠玲. 碳纳米管/聚吡咯复合材料在超电容器中的应用. 电子元件与材料, 2002, 21(12): 29
- [86] Sun X, YU R Q, XU G Q. Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes. Applied Physics Letter, 1998, 73: 3632
- [87] Tang Benzong, Xu Hongyao. Preparation Alignment and optical propertyes of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes. Macromolecules, 1999, 32: 2569~2576
- [88] Jin Zhaoxiao, Sun Xuan, Xu Guoqin. Nonlinear optical Properties of some polymer/mutiwalled carbon nanotube composites. Chemical Physics Letters, 2000, 318: 505~510
- [89] Curran S, DaveyA P, Coleman J, et al. Evolution and evaluation of the polymer nanotube composite. Synthetic Metals, 1999, 103 (1-3): 2559-2562
- [90] Zhang P H, Lammert P E, Crespi V H. Plastic deformations of carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 1998, 81(24): 5346~5349
- [91] Richard P, Prasse T, Cavaille J Y, Chazeau L, Gauthier C, Duchet J. Reinforcement of rubbery epoxy by carbon nanofibres. Mater Science Engineering: A, 2003, 352: 344
- [92] Zhou X, Eungsoo Shin, Wang K W, et al. Interfacial Damping Characteristics of Carbon Nanotube based composites. Composites Science and Technology, 2004, 15(64): 2425~2437
- [93] Andrews R, WeisenbergerM C. Carbon nanotube polymer composites. Current Op inion in Solid State and Materials Science, 2004, (8): 31~37
- [94] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan PM. Load transfer in carbon

- nanotube epoxy composites. *Applied Physical Letters*, 1998, 73 (26): 3842~3844
- [95] Park J M, Kim D S, Lee J R, Kim T W. Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electromechanical technique. *Materials Science and Engineering: C*, 2003, 23(6~8): 971~975
- [96] Gojny F H, Wichmann M H G, Pke U K, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube reinforced epoxy composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, Article In Press, 2004
- [97] Yu Ren, Feng Li, Hui Ming Cheng, et al. Tension tension fatigue behavior of unidirectional single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composite. *Carbon*, 2003, 41(11): 2177~2179
- [98] 王世荣, 李祥高, 刘志东. 表面活性剂化学. 北京: 化学工业出版社, 2005. 8~27
- [99] 刘程, 米裕民. 表面活性剂理论与应用. 北京: 北京工业大学出版社, 2003. 12~20
- [100] 陈北明, 杨德安. 聚合物基复合材料制备中碳纳米管的分散方法. *材料导报*, 2007, 21: 99~101
- [101] 曹东, 周泽华, 曾效舒. 分散剂对阵列式碳纳米管分散性的影响. *新技术新工艺·材料与表面处理*, 2003, 10: 48
- [102] 龚晓钟, 汤蛟宁, 古坤明等. 碳纳米管分散性的研究. *广东化工*, 2005, 4: 7
- [103] 石万聪, 石志博, 蒋平平. 增塑剂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2009. 534~556
- [104] 李子东, 李光宇, 吉利, 郝向杰. 胶粘剂助剂. 北京: 化学工业出版社, 2005. 195~196
- [105] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letter*, 1998, 73(26): 3842
- [106] 赵文元, 赵文明, 王亦军等. 聚合物材料的电学性能及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2006. 59~62
- [107] 支文. 机械合金化过程中的理论研究. *长春大学学报*, 2007, 17(3): 26~29
- [108] 王德宝, 吴玉程, 王文芳等. 机械合金化制备 Cu-C 纳米晶复合粉末. 武

- 汉理工大学学报, 2007, 29(10): 131~133
- [109]卢希龙, 卢迪芬, 陈森凤等. 机械力化学在纳米无机材料制备中的应用. 硅酸盐通报, 2004, (4): 66~70
- [110]韩兵强, 李楠. 高能球磨法在纳米材料研究中的应用. 耐火材料, 2002, 36(4): 240~242
- [111]邹正光, 李金莲, 陈寒元. 高能球磨在复合材料制备中的应用. 桂林工学院学报, 2002, 22(3): 174~177
- [112]吕卫卫, 谷万里, 庞秋等. 球磨法制备碳纳米管/铜复合材料. 材料热处理, 2007, 36(8): 34~36
- [113]刘芙, 张孝彬, 涂江平等. 碳纳米管的球磨处理及其对储氢性能的影响. 太阳能学报, 2003, 24(1): 116~120
- [114]於留芳. 化学镀碳纳米管/活性炭的微波吸收性能研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2006

致 谢

本论文是在博士生导师梁叔全教授的悉心指导和周密安排下完成的。从论文的选题、研究方案的确定、实验到论文的撰写和修改，自始至终都倾注着老师的无数心血。在整个论文工作期间，梁老师在学业上对我谆谆教导。老师渊博的学识、严谨的治学态度、求实的科研作风、对学科前沿敏锐的洞察力，对科学孜孜不倦的追求和忘我的工作精神都使我受益终生。值此论文付梓之际，谨向我的导师表示崇高的敬意和衷心的感谢！

在论文的研究过程中，中南大学材料学院的徐国富老师、梁英老师、粉冶院张翔老师等在实验中给与了无私的帮助和指导，在此向他们一并表示感谢！

同样，本论文的顺利完成与课题组全体成员的大力协助是分不开的。在此，衷心感谢谭小平博士、唐艳博士、张勇博士、潘安强博士、钟杰博士、毛志伟硕士、张国威硕士等！

最后，感谢我的父母，是他们在生活上给了我无微不至的关怀与体贴，在学习上给与我克服困难的勇气和决心；感谢所以关心和帮助过我的老师、同学、朋友及亲人，正是他们的支持和帮助，才使我的学业得以顺利完成！

2008 年 5 月于长沙

攻读硕士学位期间的主要研究成果

参加项目：

- 1 军品配套项目：晶体谐振器用特种热固化导电胶的研制
- 2 军品配套项目：碱性动力电池铝合金阳极缓蚀剂的研究
- 3 国家 863 项目（2003AA332040）：非晶晶化法制备 Si-Al-Zr-O 系超微细晶复相陶瓷

学术论文：

- 1 Shuquan L, Chunyan J, et al. Mechanical and Electrical properties of carbon nanotube reinforced epoxide resin composites. Transactions of Nanferrous Metals Society of China, 2007, 17(1): s675~s679
- 2 Shuquan L, Chunyan J, et al. Mechanical and electrical properties of Carbon Nanotube /Epoxide resin composites. Journal of Materials Science and Engineering, assessing
- 3 梁叔全, 贾春燕等. 碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的研究. 矿冶工程, 已接收