复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0020-07

多壁碳纳米管改性环氧树脂胶黏剂实验研究

肖 杰，顾轶卓*，李 敏，张佐光
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，空天材料与服役教育部重点实验室，北京 100191）

摘 要： 将一种环氧树脂和表面羟基化的多壁碳纳米管（MWCNTs）按照质量比100∶0.1进行配比，以超声波分散法制备MWCNTs/环氧树脂胶黏剂，考察了两种硅烷偶联剂KH550和KH560对MWCNTs改性效果的影响。采用FTIR、DSC、DMA、流变仪研究了MWCNTs对胶黏剂固化行为和流变特性的影响，并结合断口形貌观察，测试分析了MWCNTs对胶黏剂拉伸剪切强度和冲击强度的影响。结果表明：硅烷偶联剂能与MWCNTs表面的羟基发生缩合反应，增强了MWCNTs与环氧树脂基体的亲和性，从而影响胶黏剂固化反应及黏度-剪切速率曲线；经KH550改性的MWCNTs明显提高了胶黏剂与金属的界面粘结性，Al-Al拉伸剪切强度较无MWCNTs的胶黏剂提高了46.4%；添加MWCNTs使胶黏剂的冲击断面更为粗糙，开裂面积更大；添加MWCNTs＋KH550的胶黏剂冲击强度提高了44.1%，说明MWCNTs/环氧树脂间界面性能对发挥MWCNTs的增韧效果非常重要。

关键词： 多壁碳纳米管；环氧树脂；胶黏剂；界面；力学性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Experimental study on epoxy resin adhesive modified by multi-walled carbon nanotubes

XIAO Jie, GU Yizhuo*, LI Min, ZHANG Zuoguang
(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance(Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: A multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/epoxy resin adhesive was prepared with the EP resin and surface hydroxylating MWCNTs by a mass ratio of 100∶0.1 using ultrasonic dispersion method. The effects of two kinds of silane couple agents KH550 and KH560 on the modified degree of the MWCNTs were investigated. The effects of the MWCNTs on curing behavior and rheological property of the adhesives were studied by means of FTIR, DSC, DMA and rheometer. Based on the observation of fracture cross-section, the influences of MWCNTs on the shear strength by tension loading and impact strength were analyzed. The experimental results show that the silane couple agents have the condensation reaction with －OH on the surface of MWCNTs, and can improve the compatibility between MWCNTs and epoxy resin. Thus, the silane couple agents influence the curing reaction and viscosity-shear rate curves of the adhesives. The MWCNTs modified by KH550 can obviously improve the bond property between the adhesives and metal, and the Al-Al shear strengths by tension loading are raised by 46.4% compared with the one without MWCNTs. The impact fracture cross-sections of the adhesives with MWCNTs are much rougher and have larger areas of crack. In addition, the impact strength of the adhesive with MWCNTs＋KH550 is raised by 44.1% compared with the one without MWCNTs, indicating that the interphase property between MWCNTs and epoxy resin is very important for the toughening effect of the MWCNTs.

Keywords: MWCNTs; epoxy resin; adhesives; interphase; mechanical properties

环氧树脂（EP）胶黏剂具有优异的综合性能，在航空航天、交通运输、风力发电等领域得到了广泛的应用，尤其是大型壳体粘结时常使用高性能的环氧胶黏剂，这对胶黏剂的浸润性、触变性、固化特性、粘结性能、韧性等方面均提出了很高的要求。

利用无机纳米颗粒改性EP胶黏剂，可以同时起到增韧、增强、改善流变性的作用，常用的无机

收稿日期： 2010-09-06；**收修改稿日期：** 2010-12-12
基金项目： 国家863计划重点项目（2009AA0345）；北航“领航”基金（YWF-10-01-A03）
通讯作者： 顾轶卓，博士，副教授，主要从事树脂基复合材料研究 E-mail：benniegu@163.com

纳米颗粒包括 SiO_2[1]、TiO_2[2]、碳酸钙[3]等。近年来，碳纳米管(CNTs)增强聚合物基复合材料成为纳米增强材料的研究热点，少量的碳纳米管就能有效地改善 EP 基体的力学性能[4-5]。目前也有研究者开始采用 CNTs 改性 EP 胶黏剂，如 Yu S Z 等人[6]研究发现将 EP 与 MWCNTs 按照质量比 100∶1 的比例混合后，可明显提高 EP 胶黏剂的剥离性能，为胶黏剂的纳米增强改性提供了新途径。

本文作者采用表面羟基化的多壁碳纳米管(MWCNTs)对 EP 胶黏剂进行增强改性。通过超声波分散和机械混合的方法制备出MWCNTs/EP 胶黏剂，测试分析了 MWCNTs 对胶黏剂流变特性、耐热性以及力学性能的影响，探讨了硅烷偶联剂对 MWCNTs/EP 界面性能和胶黏剂性能的影响，研究结果为高性能 EP 胶黏剂的研制提供了重要实验依据。

1　实验部分

1.1　原材料

双酚 F 型环氧树脂，上海树脂厂；改性多元胺固化剂，自制；硅烷偶联剂 KH550(γ-氨丙基三乙氧基硅烷)，北京博利得化工产品有限公司；硅烷偶联剂 KH560(γ-(2，3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷)，盖州市兴达偶联剂化工实验厂；表面羟基化 MWCNTs，拜尔材料科技有限公司，直径 3～30 nm，长度 1～10 μm，如图 1 所示，羟基质量分数为 2.97%；气相 SiO_2，聊城市运昌白炭黑有限公司。

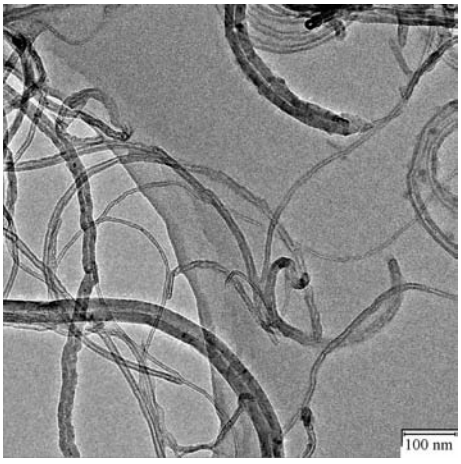

图 1　MWCNTs 的透射电镜照片

Fig. 1　TEM image of MWCNTs

1.2　MWCNTs 的分散与试样制备

1.2.1　MWCNTs 的超声波分散

将 EP、MWCNTs 以及偶联剂按照质量比 100∶0.1∶2的比例在烧杯中混合，并放置于超声波振荡器中，采用 40 kHz、1000 W 的超声波处理 6 h，处理后的样品用于胶黏剂树脂体系的配制。

1.2.2　胶黏剂树脂体系的配制

在高速搅拌下，将超声处理后的 MWCNTs/EP 与气相 SiO_2 按照一定比例混合，搅拌 20 min，使 SiO_2 均匀分散。

1.2.3　测试试样的制备

将混合均匀的 MWCNTs/EP 胶黏剂体系与自制的改性多元胺固化剂按质量比 100∶35 进行混合，用于拉伸剪切试样和冲击试样的制备。试样在 70 ℃下固化 6 h，然后按具体测试要求加工试样。

1.3　测试方法

1.3.1　红外光谱表征

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR，Nicolet 公司，NEXUS-470 型)对偶联剂修饰前后的碳纳米管进行红外光谱表征，采用 KBr 压片制样，扫描波数范围 500～4000 cm^{-1}。首先测试 MWCNTs 的 FTIR，然后将偶联剂与 MWCNTs 混合并进行超声波分散处理，再对 MWCNTs 进行清洗，测试其红外光谱。

1.3.2　胶黏剂树脂体系流变特性测试

采用 Bohlin Gemini200 高级流变仪平行板法测试树脂体系的流变特性。黏度-剪切速率曲线测试采用控制剪切速率模式，剪切速率变化范围 0～200 s^{-1}，线性模式上升。

1.3.3　固化特性测试

胶黏剂固化放热采用 DSC 法(Mettler Toledo 公司，DSC1 型)进行测试，升温速率 10 ℃/min。

胶黏剂的玻璃化转变温度采用 DMA 法(美国 TA 公司，DMTA mark Ⅳ型)进行测试，三点弯曲测试模式，升温速率为 5 ℃/min。

1.3.4　力学性能测试

拉伸剪切强度采用新三思电子万能试验机测试，测试标准 GB/T 7124—2008，选用铝片作为被粘接材料，胶层厚度控制在 0.5 mm。

冲击强度采用电子式简支梁冲击试验机(JC-5D型，承德市精密试验机有限公司)测试，测试标准 GB/T 2567—2008。冲击后试样断裂面采用扫描电子显微镜(SEM，Apollo-300)进行观察。

2　结果与讨论

2.1　MWCNTs 对胶黏剂固化行为的影响

首先采用 DSC 法研究了 MWCNTs 对胶黏剂固化放热行为的影响，测试对象包括不含 MWCNTs胶黏剂、含 MWCNTs 胶黏剂以及分别添加了 KH550、KH560 的含 MWCNTs 胶黏剂。升温 DSC 扫描结果如表 1 所示。

表 1　胶黏剂固化过程 DSC 测试结果(10 ℃/min)

Table 1　DSC results for curing reaction of adhesives (10 ℃/min)

Adhesives	T_I/℃	T_P/℃	T_E/℃	Heat release/(J·g^{-1})
EP	69.0	107.4	135.4	202.1
MWCNTs/EP	69.5	108.1	135.8	201.5
MWCNTs+KH550/EP	64.8	105.8	134.9	169.8
MWCNTs+KH560/EP	69.0	109.2	137.9	178.7

T_I: initial temperature; T_P: peak temperature; T_E: end temperature.

从表 1 数据可以看出，只添加 MWCNTs 的胶黏剂在固化过程中的特征放热温度、放热量与不含 MWCNTs 的情况没有明显差别，说明MWCNTs的加入对树脂的固化反应机制和反应历程没有显著的影响；而同时添加 MWCNTs 和偶联剂后，特征放热温度有一定变化，放热量也有明显的下降。这可能是由于羟基化改性的MWCNTs表面的—OH 在超声波分散过程中与硅烷偶联剂上的 Si—O 键发生了缩合反应(如图 2 所示)[7]，使 MWCNTs 的表面接枝含活性基团(胺基和环氧基)的有机分子链，这样树脂与固化剂混合后接枝在 MWCNTs 上的—NH_2或环氧基参与了固化反应，随着反应程度的提高，大分子链将受到 MWCNTs 的限制，从而对固化反应产生影响[8]。

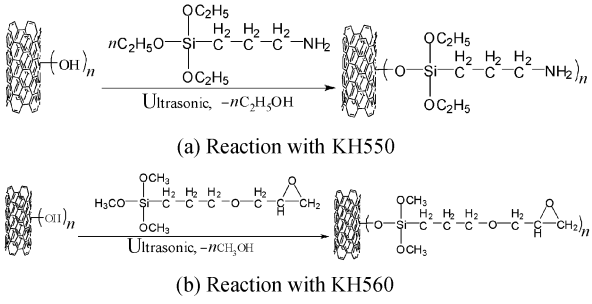

图 2　硅烷偶联剂与 MWCNTs 表面的反应

Fig. 2　Reaction of the silane couple agents with the surface of MWCNTs

为了验证偶联剂是否与 MWCNTs 发生反应，采用红外光谱对偶联剂处理前后的 MWCNTs 进行分析，如图 3 所示。可以看出，羟基化改性的MWCNTs在 3480 cm^{-1}附近有较强烈的吸收，说明在 MWCNTs 表面含有大量的—OH。经偶联剂 KH550 和 KH560 处理后，3480 cm^{-1}处的—OH 吸收峰均明显减弱，同时在 1082 cm^{-1}附近均产生了较强的吸收，说明 MWCNTs 上的—OH 与硅烷偶联剂反应生成 C—O—Si 键，这证明 MWCNTs 与偶联剂超声波分散过程中发生了图 2 所示的化学反应。

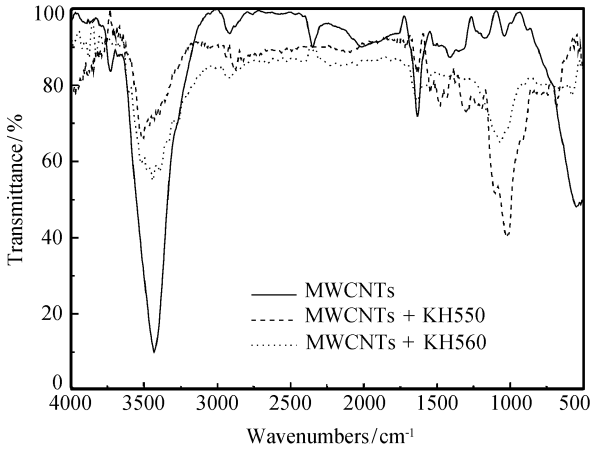

图 3　偶联剂处理前后 MWCNTs 的红外光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of MWCNTs before and after treatment by couple agents

为了考察 MWCNTs 对胶黏剂固化交联网络的影响，测试了胶黏剂的动态力学性能，以损耗因子 tanδ 的峰顶温度作为玻璃化转变温度 T_g，结果如图 4 所示。测试结果表明，不同胶黏剂的

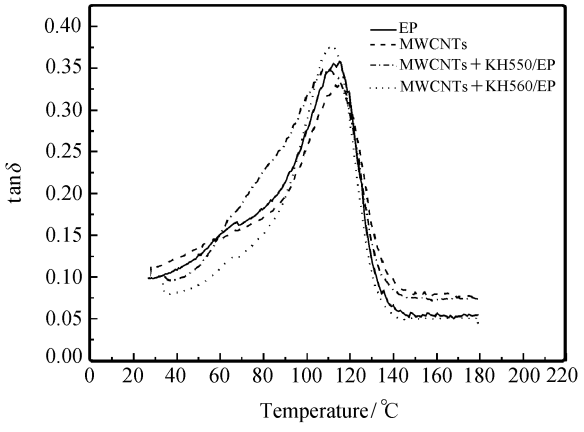

图 4　MWCNTs/EP 胶黏剂的损耗角正切值(tanδ)随温度的变化

Fig. 4　Change of loss angle tangent (tanδ) with temperature of MWCNTs/EP adhesives

tanδ 大小有一定差异，但无规律性；另外MWCNTs的添加对胶黏剂的 T_g 没有明显的影响，即对链段运动影响较小。

2.2　MWCNTs 对树脂体系流变特性的影响

流变特性对于胶黏剂填充被粘物间隙的能力十分重要，为此考察了 MWCNTs 对胶黏剂树脂体系流变特性的影响。四种树脂胶黏剂体系黏度随剪切速率的变化曲线如图 5 所示。可以看出，在低剪切速率下，添加了 MWCNTs 的树脂胶黏剂体系的黏度均有所增加，并表现出剪切变稀特性。这主要是由于 MWCNTs 分散在树脂中，具有大量的随机取向和相互缠绕，因此能够提高树脂胶黏剂体系的黏度。随着剪切速率的增大，MWCNTs 将沿剪切力方向解缠绕、拉伸和取向，重新排列后相互之间能更容易彼此滑过，体系黏度因此降低。添加了经硅烷偶联剂改性后的 MWCNTs 的树脂体系黏度增加幅度更大，并且具有更明显的剪切变稀特性。由于添加硅烷偶联剂后在 MWCNTs 的表面会接枝有机分子链，提高了 MWCNTs 与环氧树脂的亲和性，MWCNTs 与树脂分子链结合力更强[9]，因此黏度显著提高。此阶段 MWCNTs 与树脂还没有发生明显的化学反应，在剪切力的作用下，这种结合会被破坏导致黏度降低。此外，硅烷偶联剂与气相 SiO_2 之间能够形成一定的氢键，也会提高树脂胶黏剂体系的黏度和剪切变稀程度。MWCNTs＋KH550 的树脂胶黏剂体系具有更高的黏度和更明显的剪切变稀特性，说明表面含胺基的 MWCNTs 与环氧树脂的亲和力更强。

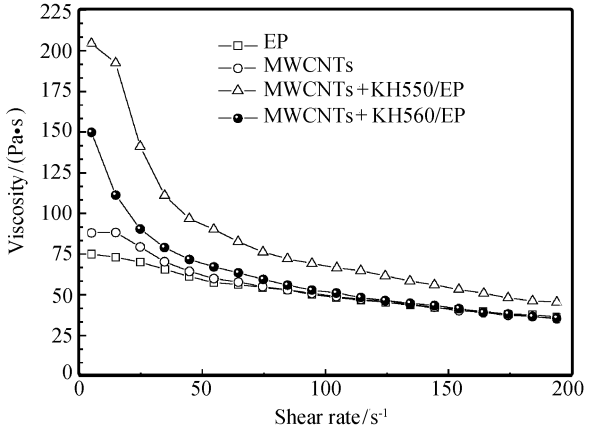

图 5　30 ℃下 MWCNTs/EP 胶黏剂体系黏度-剪切速率曲线

Fig. 5　Viscosity-shear rate curves of the MWCNTs/EP adhesive systems at 30 ℃

2.3　MWCNTs 对胶黏剂力学性能的影响

2.3.1　拉伸剪切强度

拉伸剪切强度能够很好地反映胶黏剂的粘结性能，本文中测试了四种胶黏剂体系的拉伸剪切强度，结果如图 6 所示。可以看出，MWCNTs＋KH550 和 MWCNTs＋KH560 这两种胶黏剂，较无MWCNTs的胶黏剂拉伸剪切强度分别提高了46.4%和31.9%，而只添加 MWCNTs 的胶黏剂拉伸剪切强度没有提高。

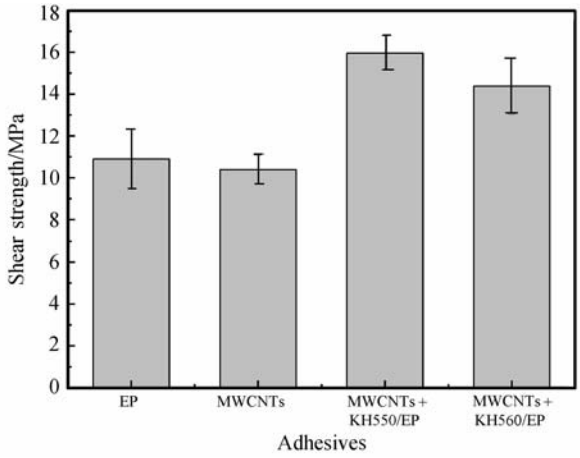

图 6　MWCNTs/EP 胶黏剂的Al-Al拉伸剪切强度

Fig. 6　Al-Al shear strength by tension loading of MWCNTs/EP adhesives

从拉伸剪切试样的典型破坏模式照片(图 7)可以看出，不含偶联剂和 MWCNTs 的体系(图7(a)和图 7(b))主要发生了界面破坏，而含硅烷偶联剂和 MWCNTs 的体系(图 7(c)和图 7(d))，则同时

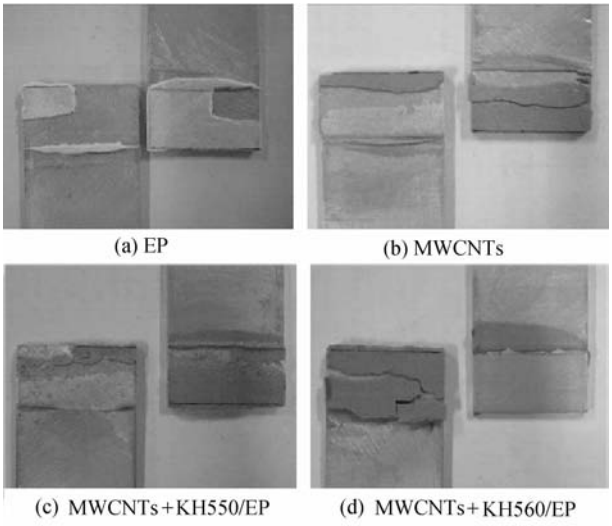

图 7　MWCNTs/EP 胶黏剂的铝-铝剪切破坏模式

Fig. 7　Failure mode of Al-Al shearing of MWCNTs/EP adhesives

发生了内聚破坏和界面破坏，其中 MWCNTs＋KH560/EP 胶黏剂粘接界面破坏的形貌较为平整，被粘金属表面基本没有胶黏剂残留，而 MWCNTs＋KH550/EP 胶黏剂则在被粘金属表面产生了较多毛刺，即胶黏剂与被粘金属之间的界面结合更为牢固。这说明添加了经偶联剂改性的 MWCNTs，胶黏剂和被粘金属之间能有更多的化学键合点，胶黏剂与被粘金属之间的界面结合更为牢固，其界面强度更高，从而不易在界面结合处发生破坏，使胶黏剂的本体性能得到了充分的发挥；同时，由于 MWCNTs 具有优异的力学性能，添加少量 MWCNTs便能较好地提高胶黏剂本体的力学性能[6]，因此，在界面结合得到改善的情况下，MWCNTs 的添加提高了胶黏剂的拉伸剪切强度。而胺基可能与金属的化学键合更为牢固，因此含 KH550 体系的拉伸剪切强度更大。

2.3.2　冲击强度

韧性对于胶黏剂的粘结性能和疲劳性能十分重要，本文中采用胶黏剂浇注体的冲击强度评价胶黏剂的韧性。各种胶黏剂的冲击强度如图 8 所示。可以看出，只添加了 MWCNTs 和 MWCNTs＋KH560 的胶黏剂与无 MWCNTs 的胶黏剂相比，冲击强度略有提高；而 MWCNTs＋KH550 胶黏剂与无 MWCNTs 的胶黏剂相比，冲击强度提高了 44.1%。

图 9 是四种胶黏剂冲击破坏的试样照片。可以看出，没有添加 MWCNTs 的胶黏剂体系为沿着冲击方向的齐口冲断，而添加了 MWCNTs 的三种体系的端口均偏离了冲击的方向，说明基体在受到冲

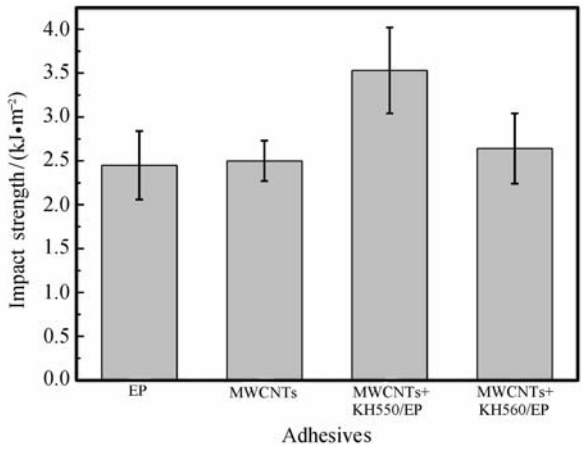

图 8　MWCNTs/EP 胶黏剂的冲击强度

Fig. 8　Impact strength of MWCNTs/EP adhesives

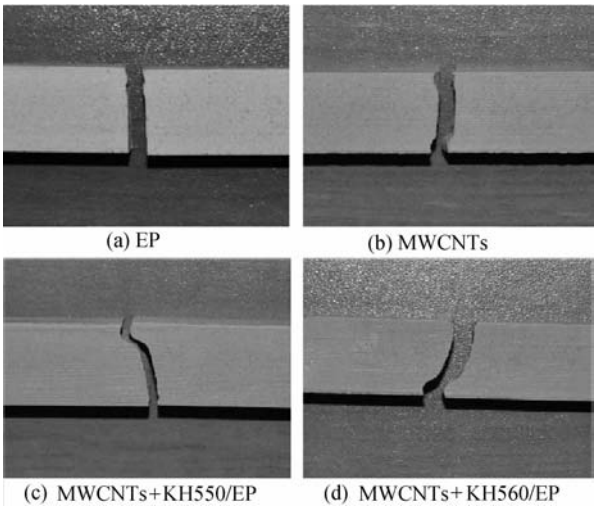

图 9　MWCNTs/EP 胶黏剂冲击后试样照片

Fig. 9　Photos of specimens of MWCNTs/EP adhesives after impact

击荷载时，MWCNTs 诱发的银纹能使胶黏剂浇注体向各个方向开裂，从而增加了开裂的面积和吸收的能量，使冲击强度得到提高。

通过 SEM 对四种胶黏剂冲击试样的断面进行了分析，断面的微观形貌如图 10 所示。可以看出，没有添加 MWCNTs 的胶黏剂体系(图 10(a))发生典型脆性断裂，断面比较平滑整齐，裂纹基本呈直线型且均匀有序，这说明裂纹在扩展的过程中所遇到的阻力很小，扩展容易，能量损耗小，造成冲击强度低。添加碳纳米管后(图10(b)～10(d))，断面呈高低不平的鱼鳞状形貌，裂纹不再有序，而只添加偶联剂不添加 MWCNTs 的体系，其冲击强度和断口形貌与无偶联剂、无 MWCNTs 的体系基本一致，说明纳米碳管的加入确实起到了承载外力且消耗断裂能量的作用[10]，并阻止基体裂纹朝一个方向扩展，造成裂纹杂乱无章排列，冲击韧性较高。

需注意的是，MWCNTs 对胶黏剂韧性的增强效果与 MWCNTs/树脂间的界面强度有密切关联，只有适中的界面强度才能有效地传递载荷，同时较好地吸收能量，充分发挥 MWCNTs 的性能[11]。通过偶联剂改性的 MWCNTs 表面引入了偶联剂有机分子链，且偶联剂分子上的胺基或环氧基可以参与固化反应，从而能够改善 MWCNTs 与环氧树脂之间的界面结合，使冲击试验时作用在树脂上的载荷通过界面有效转移到纳米碳管上，阻止了因应力集中而引起的银纹和微裂纹的扩展[12]。

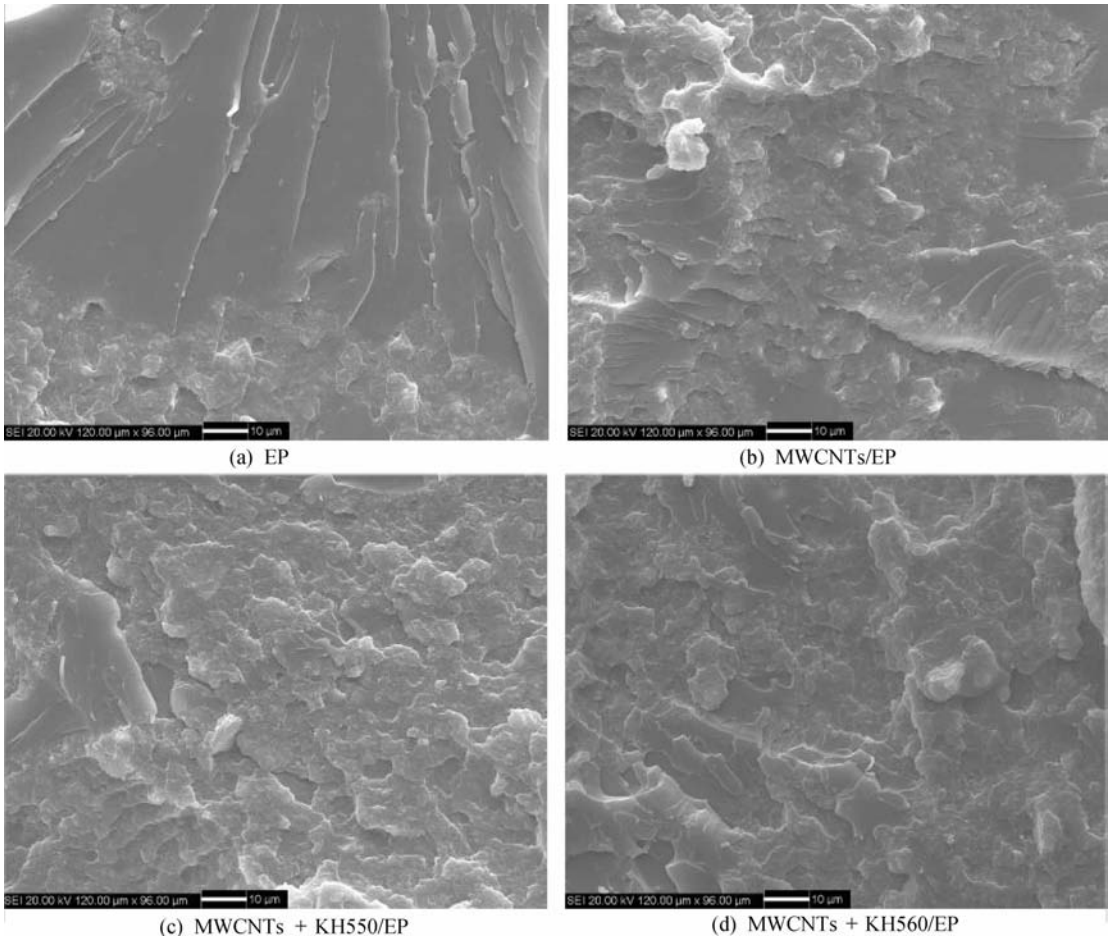

图 10　MWCNTs/EP 胶黏剂的冲击断口扫描电镜照片

Fig. 10　SEM images of impact fracture cross-section of MWCNTs/EP adhesives

MWCNTs＋KH550/EP 与 MWCNTs＋KH560/EP 相比，冲击强度提高的更为明显，说明对于这种环氧树脂胶黏剂体系，KH550 偶联剂能够在 MWCNT与环氧树脂间形成结合强度更为适中的界面，从而能够有效提高胶黏剂的冲击强度。

3　结　论

（1）超声波分散过程中 KH550 和 KH560 可与 MWCNTs 表面羟基发生缩合反应，从而增强了 MWCNTs 与环氧树脂的亲和力，提高胶黏剂树脂体系的黏度和剪切变稀程度。

（2）添加了 MWCNTs＋KH550 的胶黏剂拉伸剪切强度有较大幅度提高，这主要是由于接枝了偶联剂分子的 MWCNTs 能与被粘金属形成较强的化学键合，提高了界面粘结强度，使胶黏剂的本体性能得到更充分的发挥。

（3）添加 MWCNTs 使胶黏剂的冲击断面更粗糙，开裂面积更大，并且添加了 MWCNTs＋KH550 的胶黏剂冲击强度最高，这可能是由于 MWCNTs 表面的胺基与环氧树脂间形成结合强度适中的界面，冲击载荷更高效地传递到 MWCNTs 上，从而提高了胶黏剂的韧性。

参考文献：

[1]　Andreas H，Anddreas L，Jasmin T. Spheroidal nanoparticles in epoxide-based adhesives [J]. Macromolecular Materials and Engineering，2009，294(6/7)：363-379.

[2]　郑亚萍，王　波. TiO_2/环氧树脂纳米复合材料的研究 [J]. 复合材料学报，2002，19(4)：11-13.
Zheng Yaping，Wang Bo. Study on the properties of TiO_2/epoxy nanocomposite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2002，19(4)：11-13.

[3]　李　蕾，陈建峰，邹海魁，王国全. 纳米碳酸钙作为环氧树脂增韧材料的研究 [J]. 北京化工大学学报：自然科学版，

2005，32(2)：1-4.

Li Lei，Chen Jianfeng，Zou Haikui，Wang Guoquan. Mechanical properties of epoxy composite with nano-sized calcium carbonate fillers [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology，2005，32(2)：1-4.

[4] 孟珍珍，顾轶卓，李　敏，张佐光. 高能量超声波改性MWCNTs/环氧树脂特性分析 [J]. 复合材料学报，2010，27(4)：64-69.

Meng Zhenzhen，Gu Yizhuo，Li Min，Zhang Zuoguang. Properties analysis of high energy ultrasonic wave treated multi-walled carbon nanotubes/epoxy resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2010，27(4)：64-69.

[5] Zhu J，Kim J D，Peng H Q，et al. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization [J]. Nano Letter，2003，3(8)：1107-1113.

[6] Yu S Z，Min N T，Gary C. Wedge test of carbon-nanotube-reinforced epoxy adhesive joints [J]. Journal of Applied Polymer Science，2009，111(6)：2957-2962.

[7] 熊　磊，马宏毅，王汝敏，等. 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.

Xiong Lei，Ma Hongyi，Wang Rumin，et al. Study on multi-walled carbon nanotubes modified with KH550 on toughening epoxy resin [J]. Journal of Aeronautical Materials，2009，29(4)：63-66.

[8] 王安之，陈　龙，侯　薇，等. 碳纳米管对环氧树脂固化反应和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程，2007，23(2)：157-160.

Wang Anzhi，Chen Long，Hou Wei，et al. Effect of carbon nanotubes incorporation on the cure reaction of epoxy resin detected by DSC [J]. Polymer Materials Science and Engineering，2007，23(2)：157-160.

[9] Kim J A，Seong D G，Kang T J，et al. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites [J]. Carbon，2006，44(10)：1898-1905.

[10] Zhou X，Eungsoo S，Wang K W，et al. Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites [J]. Composites Science and Technology，2004，15(64)：2425-2437.

[11] Hyungsu K，Keskkula H，Paul D R. Toughening of SAN copolymers by an SAN emulsion grafted rubber [J]. Polymer，1990，31(5)：869-876

[12] Gojny F H，Wichmann M H G，Köpke U，et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites：Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content [J]. Composites Science and Technology，2004，15(64)：2363-2371.