复合材料学报 第31卷 第4期 8月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 4 August 2014

文章编号：1000-3851(2014)04-0931-06

多壁碳纳米管/聚醚砜-环氧树脂复合材料的制备及力学性能

秦 浩，王 洋，孟姗姗，张博明*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 环氧树脂具有优异的热性能及力学性能，但本身脆性较大。为制备低成本、高性能的环氧树脂体系，使用聚醚砜(PES)和多壁碳纳米管(MWCNT)对环氧树脂进行增韧，制备了不同PES含量的PES-环氧树脂共混物，讨论了PES含量对环氧树脂力学性能的影响；采用熔融法，并配合使用机械搅拌、高剪切分散和超声分散制备了MWCNT/PES-环氧树脂复合材料，测试了其拉伸性能及断裂韧性，用SEM观察了MWCNT在树脂中的分散状态以及拉伸试样的断口形貌。结果表明：MWCNT的加入能够提高PES-环氧树脂体系的综合力学性能，且当MWCNT含量为0.7wt%时，树脂体系的综合力学性能最好；低PES含量下，小于1.0wt%的MWCNT的加入使材料力学性能超过用20.0wt%PES改性的环氧树脂；PES与MWCNT对环氧树脂具有协同增韧作用。

关键词： 多壁碳纳米管；聚醚砜；环氧树脂；复合材料；力学性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polyethersulphone-epoxy composites

QIN Hao, WANG Yang, MENG Shanshan, ZHANG Boming*
(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Epoxy has excellent thermal and mechanical properties, but is brittle. Polyethersulphone (PES) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were used to toughen epoxy for the preparation of low cost and high performance epoxy system. PES-epoxy blends of different PES contents were prepared and the influence of PES content on mechanical properties of epoxy was discussed. MWCNT/PES-epoxy composites were prepared by using melting method with mechanical agitatioin, high-shearing agitation and ultrasonic dispersion. The tensile properties and fracture toughness were tested. Both the dispersion of MWCNT in resin and the fracture surfaces of broken specimens were observed by SEM. The results show that the comprehensive mechanical properties of PES-epoxy composites can be further improved by adding MWCNT and arrive at the highest value when the MWCNT content is 0.7wt%. At low PES content, the mechanical properties of epoxy with MWCNT content less than 1.0wt% can exceed that of epoxy with 20.0wt% PES. PES and MWCNT have synergistic toughening effects on epoxy.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; polyethersulphone; epoxy; composites; mechanical properties

环氧树脂由于具有优异的热性能、力学性能和电性能以及低成本、易加工等优点，在航空航天等领域已得到广泛的应用[1]。但环氧树脂本身脆性大，使用时通常需要加入增韧剂提高其断裂韧性和冲击韧性[2]。具有高热稳定性和力学性能的热塑性工程塑料聚醚砜(PES)，已被证明能够较好地对环

收稿日期： 2013-07-23；**录用日期：** 2013-11-22；**网络出版时间：** 2013-11-26 09:16
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131126.0916.001.html
基金项目： 国家"863计划"(2012AA03A202)
通讯作者： 张博明，教授，博士生导师，研究方向为复合材料工艺、健康监测、固化变形、界面性能及力学性能。 E-mail：zbm@buaa.edu.cn

引用格式： 秦 浩，王 洋，孟姗姗，等. 多壁碳纳米管/聚醚砜-环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 复合材料学报，2014，31(4)：931-936. Qin Hao, Wang Yang, Meng Shanshan, et al. Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polyethersulphone-epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 931-936.

氧树脂进行增韧改性[3-5]。据文献报道，在环氧树脂中加入质量分数约8%的PES可以有效提高环氧树脂的拉伸强度和断裂伸长率，并且使用PES增韧环氧树脂体系制备热熔预浸料具有良好的应用前景[6-7]。另外，碳纳米管自1991年被Iijima[8]发现以来，一直在复合材料领域被广泛关注，其强度比普通碳纤维或玻璃纤维高2～3个数量级，而且模量高、韧性极好、电学性能独特，被认为是一种理想的提高树脂基体性能的增强体[9-11]。

近年来，加入2种增韧剂对环氧树脂进行改性被认为能够进一步提高环氧树脂的断裂韧性及其综合性能[12]。Wang等[13]制备了有机黏土/PES-环氧杂化纳米复合材料，证明有机黏土和PES的加入对环氧树脂起到了协同增韧的效果。梅启林等[14]研究了多壁碳纳米管(MWCNT)和有机蒙脱土的混杂对环氧树脂的协同增韧作用，发现均匀分散的MWCNT与蒙脱土片层形成了相互穿插和咬合，协同增韧机制为微裂纹增韧、剪切屈服与纤维拔出。Yang等[15]发现，77 K温度下，MWCNT的加入使PES/环氧体系的拉伸强度、拉伸模量和断裂韧性均得到显著提高。Tang等[16]将MWCNT分别与2种不同尺度的球状颗粒加入到环氧树脂中进行增韧改性，并对其增韧机制进行了详细的探讨。结果表明，MWCNT在三元复合材料体系中的增刚增韧作用拥有广阔的应用前景。张晶和谢续明[17]研究了碳纳米管含量对体系相形貌的影响，表明碳纳米管表面的羟基化以及碳纳米管的存在使得体系黏度增大，这2方面共同起到了有效调控相分离形貌的作用。

本文使用少量的羟基化MWCNT对低质量分数(5.0wt%)的PES-环氧树脂进行改性，以期使其综合力学性能超过高质量分数的PES-环氧树脂体系；并研究其微观结构与宏观力学性能之间的关系，为高韧性环氧树脂的应用领域，如预浸料制造，提供低成本高性能的树脂基体。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

采用的原材料为：环氧树脂E51，无锡仁泽化工产品有限公司；羟基化MWCNT(直径11 nm，平均长度10 μm，比表面积200 m^2/g)，南京继仓纳米科技有限公司；PES(重均分子量约50 000，玻璃化转变温度220 ℃，软化点193 ℃，无熔点，不结晶无定形聚合物)，苏威公司；4,4′-二氨基二苯砜(纯度99%)，上海合成树脂研究所。

1.2　样品的制备

1.2.1　PES-环氧树脂体系的制备

将环氧树脂与PES按一定配比混合(PES含量分别为0、5.0wt%、10.0wt%、15.0wt%和20.0wt%)，100 ℃以上油浴加热并同时机械搅拌1 h，然后将已加热的固化剂倒入混合物，快速搅拌10 min，最后将混合物倒入已预热好的模具中，120 ℃下真空脱气泡0.5 h，120 ℃下预固化2 h，180 ℃下固化2 h，自然冷却至室温。

1.2.2　MWCNT/PES-环氧树脂复合材料的制备

将环氧树脂、PES和羟基化MWCNT按一定配比混合(PES含量为5.0wt%，羟基化MWCNT含量分别为0.2wt%、0.5wt%、0.7wt%、1.0wt%和2.0wt%)，100 ℃以上油浴加热并同时机械搅拌1 h，然后高剪切分散(转速为10 000 r/min)0.5 h，超声分散0.5 h，再将已加热的固化剂倒入混合物中，快速搅拌10 min，将混合物倒入预热好的模具中，120 ℃下真空脱气泡0.5 h，120 ℃下预固化2 h，180 ℃下固化2 h，自然冷却至室温。

1.3　测试方法

1.3.1　力学性能测试

按照标准ASTM D638-10[18]制备拉伸试样，采用WDW-100型电子万能试验机(长春科新试验仪器有限公司)进行拉伸性能测试，拉伸速度为3 mm/min，使用引伸计(精度0.5%，量程5 mm，跨距50 mm)测量树脂块的纵向形变以求得材料弹性模量值。

按照标准ASTM D5045-99[19]制备用以测量材料临界应力强度因子(K_{IC})的三点弯曲试样，试样尺寸为70 mm×10 mm×5 mm。首先在试样中间制出凹槽，然后采用敲击法，使用锋利的刀片在凹槽底部预置出自然裂纹，最后使用WDW-300型电子万能试验机(长春科新试验仪器有限公司)对试样进行三点弯曲试验，试样跨距为40 mm，试验机移动速度为0.5 mm/min。试样断裂后使用游标卡尺测量断口处两端和中间共3个位置处的裂纹长度，取其平均值(每组试验测试最少5个有效试样)，代入下式求得K_{IC}：

$$K_{IC}=\left(\frac{P_Q}{BW^{\frac{1}{2}}}\right)f(x) \tag{1}$$

式中：

$$f(x) = 6x^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{\frac{3}{2}}};$$

$x = \frac{a}{W}$；P_Q 为峰值载荷；B 为试样厚度；W 为试样宽度；f 为形状因子；a 为裂纹长度；x 为裂纹长度与试样宽度之比。

1.3.2　微观形貌测试

为了解 MWCNT 在树脂中的分散情况及拉伸试样断口的微观形貌，对拉伸试样断面进行喷金处理，并使用 Apollo 300 型扫描电子显微镜对试样断口进行观察。

2　结果与讨论

2.1　PES 含量对环氧树脂力学性能的影响

表 1 为不同配比的 PES-环氧树脂共混物的拉伸性能。可以看到，随着 PES 的加入，材料拉伸强度和拉伸模量均有一定程度的提高。图1为PES加入量与断裂韧性 K_{IC} 之间的关系，随着 PES 的加入，树脂断裂韧性提高，PES 对环氧树脂综合性能具有同步增强的作用。

表 1　聚醚砜(PES)-环氧树脂共混物的拉伸性能

Table1　Tensile properties of polyethersulphone (PES)-epoxy blends

PES content/wt%	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa
0	75.62±1.95	2.77±0.19
5.0	76.42±6.65	2.80±0.09
10.0	80.33±0.93	2.92±0.06
15.0	81.33±7.45	3.01±0.15
20.0	83.54±5.91	2.95±0.04

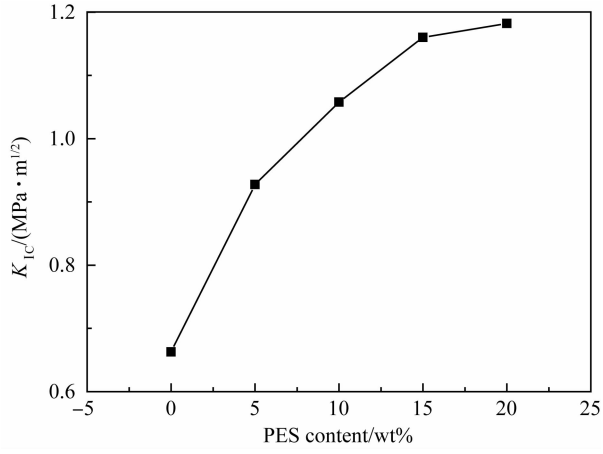


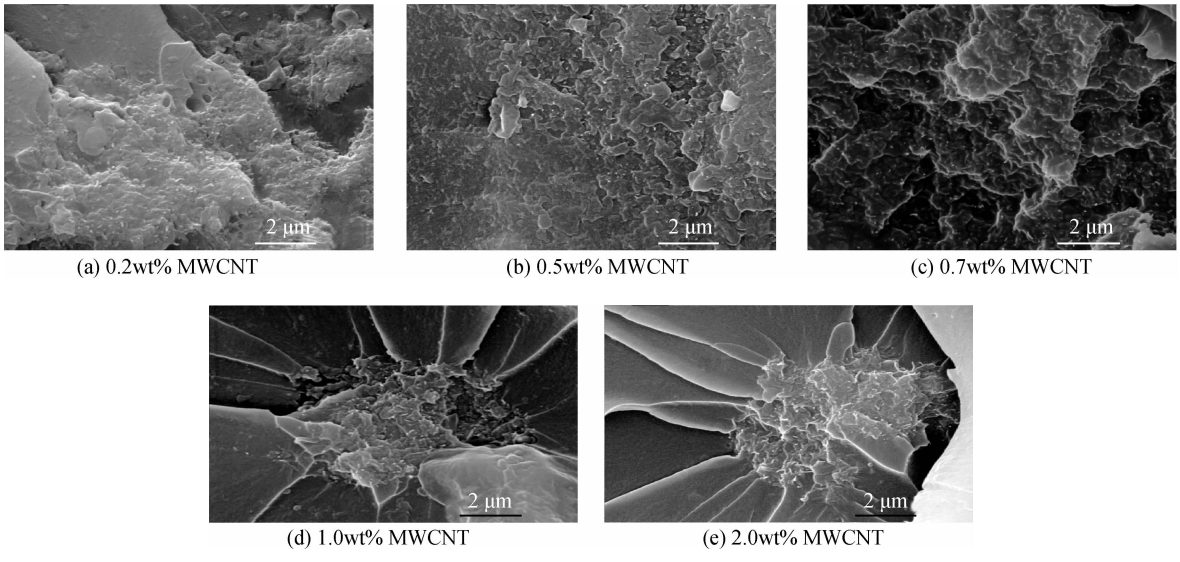
图 1　PES 含量与 PES-环氧树脂共混物断裂韧性 K_{IC}的关系

Fig. 1　Relationship between PES content and fracture toughness K_{IC} of PES-epoxy blends

2.2　MWCNT 对 PES-环氧树脂体系力学性能的影响

2.2.1　MWCNT 的分散情况

图 2 为不同含量的 MWCNT 在 PES(5.0wt%)-环氧树脂中的分散情况。可见，MWCNT 含量为0.2wt%、0.5wt%和 0.7wt%时可以达到相对较均匀的分散，并且可以清楚地看到 MWCNT 从树脂基体中拔出，而 MWCNT 含量升高到 1.0wt%和2.0wt%时，MWCNT 分散不均匀并且存在大量团聚体。



(a) 0.2wt% MWCNT　(b) 0.5wt% MWCNT　(c) 0.7wt% MWCNT

(d) 1.0wt% MWCNT　(e) 2.0wt% MWCNT

图 2　多壁碳纳米管(MWCNT)在 PES-环氧树脂共混物中的分散情况

Fig. 2　Dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in PES-epoxy blends

2.2.2　MWCNT/PES-环氧树脂体系的拉伸性能

图 3 为 MWCNT 的含量与 MWCNT/PES-环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量的关系。可以看到，MWCNT 的加入使材料的拉伸强度有一定程度的提高，当 MWCNT 含量为 0.7wt%时，复合材料强度达到最大值，MWCNT 继续加入，复合材料强度开始下降。

众所周知，MWCNT 具有极高的拉伸强度，MWCNT 在环氧树脂中的分散性越好，越有利于提高环氧树脂的力学性能[17]。从图 2 中可以看到，MWCNT 含量为 0.2wt%～0.7wt%时，其在体系中的分散性相对较好，在 MWCNT 富集区尺寸相同的情况下，其含量越高，材料性能应更好，这与图 3 实验结果相一致。当 MWCNT 含量增加到 1.0wt%和 2.0wt%时，出现了大量大尺寸的 MWCNT 团聚体，这些团聚体形成应力集中点，最终使得材料的拉伸强度降低。从图 3 中可以看到，MWCNT/PES-环氧树脂复合材料的拉伸模量随着 MWCNT 含量的增加而增加，这是由于 MWCNT 具有极高的模量，使得复合材料的模量随着 MWCNT 的加入而得到明显提高。可见，MWCNT 的加入起到了对 PES-环氧树脂复合体系的增刚作用。

表 2 为 PES-环氧树脂共混物与 MWCNT(0.7wt%)/PES-环氧树脂复合材料的拉伸性能和断裂韧性 K_{IC}。可以看出，MWCNT 的加入使 PES 含量为 5.0wt%的 PES-环氧体系拉伸强度显著提高，超过了不加入 MWCNT、PES 含量为 10.0wt%和 15.0wt%的树脂体系的拉伸强度，仅比不加入 MWCNT、PES 含量为 20.0wt%的树脂体系的拉伸强度稍低。另外，MWCNT 的加入，使得 PES 含量为 5.0 wt%的树脂体系模量显著提高，超过了不加入 MWCNT 的其他 PES 含量的树脂体系。

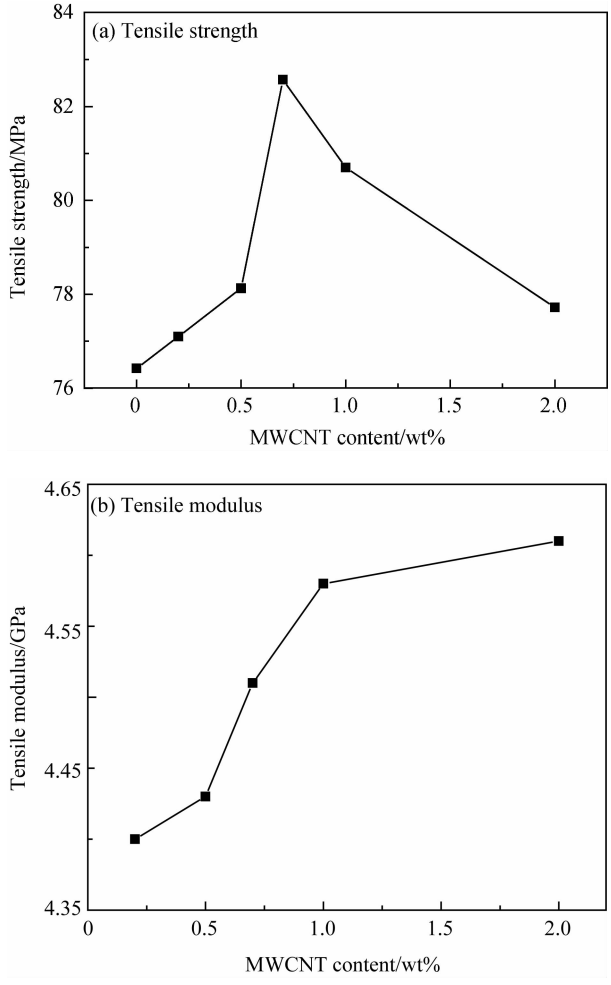


图 3　MWCNT 的含量与 MWCNT/PES-环氧树脂复合材料拉伸强度和拉伸模量的关系

Fig. 5　Relationship between PES content and tensile strength and tensile modulus of MWCNT/PES-epoxy composites

2.2.3　MWCNT/PES-环氧树脂体系的断裂韧性

MWCNT 含量与 MWCNT/PES-环氧树脂复合材料断裂韧性 K_{IC} 的关系如图 4 所示。可以看出，随着 MWCNT 的加入，树脂体系的 K_{IC} 值得到提高，并且在 MWCNT 含量为 0.7wt%时达到峰值 1.33 MPa·$m^{1/2}$，与未加入 MWCNT 的树脂

表 2　PES-环氧树脂共混物与 MWCNT(0.7wt%)/PES-环氧树脂复合材料的拉伸性能和断裂韧性 K_{IC}

Table 2　Tensile properties and fracture toughness K_{IC} of PES-epoxy blends and MWCNT (0.7wt%)/PES-epoxy composite

Material	MWCNT content/wt%	PES content/wt%	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Fracture toughness K_{IC}/ (MPa·$m^{1/2}$)
PES(10.0wt%)-epoxy	0	10.0	80.33	2.92	1.06
PES(15.0wt%)-epoxy	0	15.0	81.33	3.01	1.16
PES(20.0wt%)-epoxy	0	20.0	83.54	2.95	1.18
MWCNT/PES-epoxy	0.7	5.0	82.57	4.51	1.33

体系相比提高了 43.4%，而随着 MWCNT 继续加入至 1.0wt%和2.0wt%时，K_{IC}值有一定程度的下降，但仍比不加入 MWCNT 的树脂体系高。从表 2 中可见，MWCNT 的加入使得低 PES 含量的树脂体系断裂韧性得到显著提高，甚至超过其他 PES 含量的树脂体系。

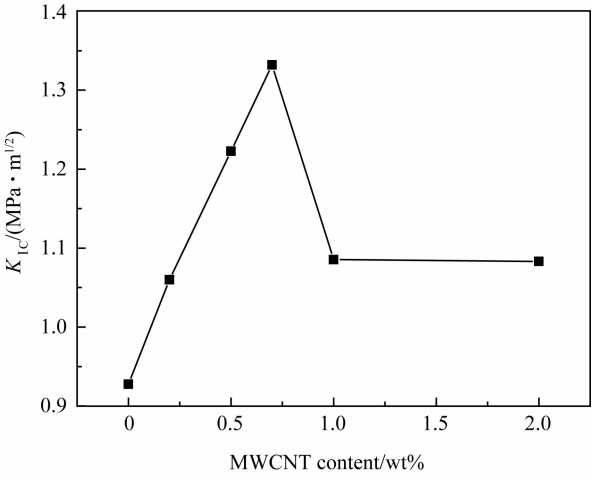


图 4　MWCNT 含量与 MWCNT/PES-环氧树脂复合材料断裂韧性 K_{IC}的关系

Fig. 4 Relationship between MWCNT content and fracture toughness K_{IC} of MWCNT/PES-epoxy composites

当 MWCNT 从树脂基体中被拔出时，拔出所消耗的能量对材料断裂韧性的提高起到了至关重要的作用，而由图 2 可知，低浓度的 MWCNT 在树脂中达到了良好的分散，使 MWCNT 与环氧树脂之间接触更为均匀，从而增强了它们之间的相互作用，使得材料所受载荷能够更有效地传递到 MWCNT 上，进而使材料性能得到提高；而当 MWCNT 浓度更高时(1.0wt%、2.0wt%)，树脂体系中存在更多的尺寸更大的 MWCNT 团聚体，使得 MWCNT 与树脂间的相互作用减弱并且产生了应力集中，从而使材料的韧性有所下降，MWCNT 的增韧作用并不能很好地发挥出来。尽管如此，MWCNT 对 PES-环氧树脂体系的增韧作用仍较为明显。

另外，MWCNT 与树脂脱粘引起基体剪切屈服从而吸收能量，MWCNT 在基体中具有不同取向及 MWCNT 的桥接作用，使得裂纹扩展时会发生分叉和偏转，而 PES 的加入增加了基体的延展性，使基体易于屈服变形。故在 MWCNT 的诱发下，基体更易发生剪切屈服，并且同时增加了裂纹行进路线的长度，进一步消散能量，产生协同作用，使复合材料的断裂韧性比单一体系的高。

综上所述，PES 与 MWCNT 对环氧树脂具有协同增韧效果，低 PES 含量的环氧树脂体系中加入少量的 MWCNT，其拉伸性能和断裂韧性均得到显著提高，综合性能超过高 PES 含量的环氧树脂体系。

3　结　论

(1) 对于聚醚砜(PES)-环氧树脂体系，随着 PES 含量的增加，体系的拉伸强度、拉伸模量和断裂韧性均有一定程度的增加。

(2) 羟基化多壁碳纳米管(MWCNT)含量低于 1.0wt%时，使用机械搅拌、高剪切分散和超声分散的方法能够使 MWCNT 在 PES 含量为 5.0wt%的 PES-环氧树脂体系中较均匀地分散。MWCNT 含量高于1.0wt%时，会在树脂中存在形成大尺寸的 MWCNT 团聚体。

(3) 拉伸试验表明，PES 含量为 5.0wt%时，MWCNT 的加入使树脂体系的拉伸强度得到提高，当 MWCNT 含量为 0.7wt%时达到最大值，继续加入 MWCNT，由于大量大尺寸团聚体的存在，材料拉伸强度开始降低；体系的拉伸模量随 MWCNT 的加入而显著增加。

(4) 断裂韧性试验表明，MWCNT 的加入使树脂体系的断裂韧性 K_{IC}得到提高，MWCNT 的含量为 0.7wt%时，树脂体系的 K_{IC}值较不加入 MWCNT 时增加 43.4%，MWCNT 与 PES 对环氧树脂具有协同增韧作用。

(5) 当 PES 含量为 5.0wt%时，少量 MWCNT 的加入使材料的综合力学性能超过高 PES 含量的环氧树脂体系。

参考文献：

[1] Chen Z K, Yang J P, Ni Q Q, et al. Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties [J]. Polymer, 2009, 50(19): 4753-4759.

[2] Kim B C, Park S W, Lee D G. Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite [J]. Composite Structures, 2008, 86(1): 69-77.

[3] 初增泽，黄鹏程. 聚醚砜改性对环氧树脂室温和超低温韧性及力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程，2005，21(4)：228-231.

Chu Zengze, Huang Pengcheng. Different influences by adding poly (ether sulphone) on the toughness and mechani-

cal properties of epoxy resin at room and cryogenic temperatures [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(4): 228-231.

[4] Andres M A, Garmendia J, Valea A, et al. Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: Influence of stoichiometry on the morphology of the mixtures [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(1): 183-191.

[5] 王惠民，梁伟荣. 聚醚砜/环氧树脂复合体系的研究 [J]. 高分子材料科学与工程，1999，15(6)：155-157.
Wang Huimin, Liang Weirong. Studies on composite systems of polyether sulfone/epoxy resin [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1999, 15(6): 155-157.

[6] 于倩倩，陈　刚，崇　琳，等. PES增韧高性能环氧树脂力学性能研究 [J]. 工程塑料应用，2012，40(9)：22-24.
Yu Qianqian, Chen Gang, Chong Lin, et al. Mechanical properties of high performance epoxy resin toughed by PES [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9): 22-24.

[7] 华幼卿，王惠琼，张西萍. 聚醚砜改性环氧树脂的研究(Ⅱ)力学性能和热性能 [J]. 北京化工学院学报：自然科学版，1992，19(1)：23-29.
Hua Youqing, Wang Huiqiong, Zhang Xiping. Study on the epoxy resin system modified with polyethersulphone (Ⅱ) the mechanical and the thermal properties [J]. Journal of Beijing Institute of Chemical Technology: Natural Science Edition, 1992, 19(1): 23-29.

[8] Iijima S. Helical microtubules of graphite [J]. Nature, 1991, 354(2): 56-58.

[9] 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 [J]. 复合材料学报，2004，21(5)：48-51.
Wang Huafeng, Li Zhenhua, Wang Xinqing, et al. Preparation and mechanical properties of carbon nanotubes/resin epoxy composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 48-51.

[10] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—A comparative study [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15): 2300-2313.

[11] Montazeri A, Javadpour J, Khavandi A, et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites [J]. Materials and Design, 2010, 31(9): 4202-4208.

[12] 张博明，王　洋，叶金蕊. 纳米有机黏土/聚醚砜增韧环氧树脂复合材料研究 [J]. 材料工程，2011，(增刊1)：59-64.
Zhang Boming, Wang Yang, Ye Jinrui. Study on organoclay and polyethersulphone toughened epoxy-based nanocomposites [J]. Journal of Materials Engineering, 2011, (Sup. 1): 59-64.

[13] Wang Y, Zhang B M, Ye J R. Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(27): 7999-8005.

[14] 梅启林，王继辉，黄志雄. 多壁碳纳米管-有机蒙脱土协同增韧环氧树脂 [J]. 复合材料学报，2008，25(6)：146-151.
Mei Qilin, Wang Jihui, Huang Zhixiong. Synergistic effect of multi-wall carbon nanotube and organophilic montmorillonite on toughening epoxy resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6): 146-151.

[15] Yang J P, Chen Z K, Feng Q P, et al. Cryogenic mechanical behaviors of carbon nanotube reinforced composites based on modified epoxy by poly (ethersulfone) [J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(1): 22-26.

[16] Tang L C, Wan Y J, Peng K, et al. Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 45: 95-101.

[17] 张　晶，谢续明. 多壁碳纳米管对环氧树脂/聚醚酰亚胺体系相分离的影响 [J]. 高分子学报，2012(2)：215-222.
Zhang Jing, Xie Xuming. Effects of MWCNTs on phase separation in epoxy resin/PEI blend systems [J]. Acta Polymeria Sinica, 2012(2): 215-222.

[18] American Society for Testing Materials. ASTM D638-10 Standard test method for tensile properties of plastics [S]. West Conshohocken, Pennsylvania, United States: ASTM International, 2010.

[19] American Society for Testing Materials. ASTM D5045-99 Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastics materials [S]. West Conshohocken, Pennsylvania, United States: ASTM International, 2009.