

文章编号: 1000-3851(2003) 02-0025-05

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

沈曾民¹, 杨子芹², 赵东林¹, 陈晓红¹, 郝 宁¹

(1. 北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029; 2. 防化研究院 第一研究所, 北京 100083)

摘 要: 采用竖式炉流动法制备的碳纳米管经液相阳极氧化表面处理后增强 ABS 热塑性工程塑料。复合材料的力学性能研究显示: 碳纳米管的加入有效提高了复合材料的拉伸性能, 但材料的耐冲击性能下降。当碳纳米管含量为 12 wt% 时, 复合材料的拉伸强度由 45.00 MPa 提高到 69.96 MPa, 杨氏模量由 0.75 GPa 提高到 1.93 GPa。对碳纳米管 / ABS 复合材料的反射系数测定表明: 复合材料在一定频率范围内有雷达波吸收性能。

关键词: 碳纳米管; 碳纳米管 / ABS 复合材料; 力学性能; 雷达波吸收性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

MECHANICAL PROPERTIES AND THE RADAR ABSORBING PROPERTY OF CARBON NANOTUBES REINFORCED ABS COMPOSITE

SHEN Zengmin¹, YANG Ziqin², ZHAO Donglin¹, CHEN Xiaohong¹, HAO Ning¹

(1. Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. The First Department, Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100083, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were prepared by the catalytic floating method in a vertical furnace. They were compounded with acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) after surface treatment. The tensile strength and modulus of the CNTs / ABS composite had increased greatly, but the impact strength had decreased for addition of CNTs. The tensile strength increased from 45.00 MPa to 69.96 MPa, modulus from 0.75 GPa to 1.93 GPa when the content of CNTs in composite increased from 0 wt% to 12 wt%. The radar absorbing property of the CNTs / ABS composite was also studied, and it was found that the composite material exhibited the radar absorbing property in some band range.

Key words: carbon nanotubes; CNTs / ABS composite; mechanical properties; radar absorbing property

碳纳米管 (CNTs) 是由类石墨的六角形网格卷绕而成的管状物, 管子一般为单壁或多壁, 管径为纳米级, 管长为纳米至微米级^[1, 2, 3], 有的甚至为毫米级^[4]。碳纳米管独特的结构和其潜在的应用价值使其一经发现就在各种科技领域引起了持续不断的研究热潮。

碳纳米管作为一维材料不仅在介观领域和纳米器件研制方面有重要的应用前景, 例如可用做扫描隧道显微镜 (STM) 的针头、纳米器件和超大集成电路 (ULSIC) 中的连线、光导纤维和微电子学方面的

微型钻头^[5], 它还可用作储氢材料、电极材料、导电材料、隐身材料的吸波剂和高级复合材料的增强剂而有望使现今的材料研究领域获得重大突破^[6, 7, 8, 9]。碳纳米管具有与金刚石相同的热导和独特的力学性能。理论和实验研究估算出单壁碳纳米管的杨氏模量为 1 TPa~5 TPa^[10, 11], 延伸率达百分之几, 并具有好的可弯曲性。对于多壁碳纳米管, M. M. J. Treacy 估算出电弧法制备的外径分布在 5.6 nm~24.8 nm 的多壁管的平均杨氏模量为 1.8 TPa^[12], 化学气相沉积法 (CVD) 制备的碳纳米

收稿日期: 2001-09-24; 收修改稿日期: 2002-11-01

基金项目: 国防科工委军工配套资助项目

作者介绍: 沈曾民 (1933-), 女, 博士, 教授, 主要从事碳纤维、碳纳米管、炭 / 炭复合材料的研究和开发。

通讯作者: 杨子芹, E-mail: ziqinyang@263.net

管含有较多缺陷, 导致其力学性能大幅度降低。目前, 碳纳米管增强高分子和金属材料的应用研究已有陆续报道^[13, 14, 15], 但由于碳纳米管难于分散且外表面光滑, 使它在复合材料中增强效果并不理想。本文作者采用竖式炉流动法催化裂解苯制备出的多壁碳纳米管采用液相阳极氧化法对其进行表面处理, 增加其表面含氧官能团, 并采用 Brabender 密炼混料, 发现碳纳米管在 ABS 树脂中分散得很均匀。我们对此方法制备的碳纳米管/ABS 树脂基复合材料的力学性能进行了详细研究, 并对其雷达波吸收性能进行了初步探索。

1 实 验

1.1 碳纳米管/ABS 复合材料的制备

碳纳米管的制备采用竖式炉流动法, 以苯为碳源, 二茂铁为催化剂前驱体。碳纳米管的外径集中在 80 nm 左右, 内径 7 nm~10 nm, 长 100 μm 以内(见图 1)。为了增加碳纳米管表面含氧官能团, 提高碳纳米管与 ABS 树脂的粘结效果, 采用液相阳极氧化法对碳纳米管进行表面处理并利用 PHI-5300 型 X 射线光电子能谱仪对其处理效果进行测试。工艺参数: 磷酸二氢胺溶液 5%, 电流强度 1.0 A, 电解时间 90 s。处理后用去离子水冲洗至中性, 烘干备用。为了碳纳米管能在 ABS 树脂中分散均匀, 采用 Plasti-Corder Brabender(PLV-151 型, 产地德国)密炼混料, 混料温度 240℃, 转速 30 rpm。混料前 ABS 树脂(牌号 GN095-15-150-2, 兰州化学工业公司生产)在烘箱中 80℃干燥 4 h 以除潮。

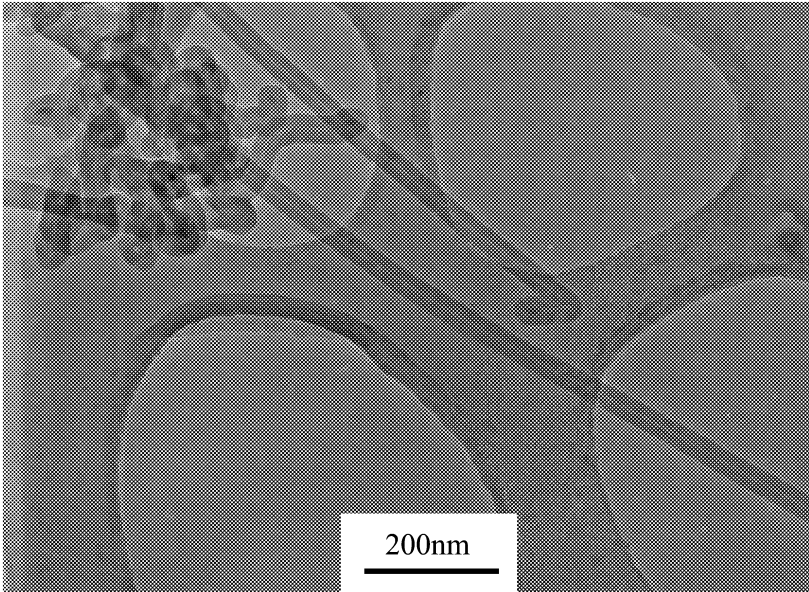


图 1 碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of carbon nanotubes (CNTs)

1.2 复合材料力学性能的测定

经 Brabender 密炼共混得到的碳纳米管/ABS 复合材料用自制多功能注射成型机在料桶温度 240℃情况下注射成型所需的试样后, 按 ASTM D638-V, ASTM D256, GB/T 1043-93-I 在万能材料试验机(Instron 1185 型, 英国 INSTRON 公司制造)和塑料冲击试验机(XJ-40A 型, 吴忠材料试验机厂制造)上分别进行拉伸, Izod 缺口冲击和 Charpy 缺口冲击实验。复合材料的断口经喷金镀膜后, 在 S-250 型扫描电子显微镜下进行观察。

1.3 反射系数的测试

雷达波吸收性能测试采用反射率弓形测试系统, 扫频范围 2 GHz~18 GHz, 最大衰减为 40 dB。吸波材料对电磁波的反射系数以分贝(dB)数为单位给出。利用热压成型将不同含量碳纳米管增强 ABS 复合材料制成 180 mm×180 mm×2 mm 的薄板放入仪器进行测试。

2 结果与讨论

2.1 液相阳极氧化处理对碳纳米管表面性能的影响

表 1 为 XPS 对液相阳极氧化处理碳纳米管前后的分析结果。从分析结果可看出: 液相阳极氧化处理使碳纳米管表面含氧量增加, 由 4.56% 提高到 8.46%。此处理方法使碳纳米管的表面仅引入了 O 元素, 没有引入 N 元素, 说明此方法对碳纳米管的表面改性是有效的。

表 1 XPS 分析结果

Table 1 The results of XPS

Sample	C1s/ %	O1s/ %	N1s/ %	O1s/ C1s/ %
Before treatment	95.62	4.38	0	4.56
After treatment	92.20	7.80	0	8.46

2.2 碳纳米管含量对碳纳米管/ABS 复合材料力学性能的影响

本论文作者考察了不同含量的碳纳米管对复合材料力学性能的影响, 实验结果见表 2。从表 2 可以看出: 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 12 wt% 时, 拉伸强度由 45.00 MPa 提高到 69.96 MPa, 杨氏模量由 0.75 GPa 提高到 1.93 GPa, 分别比纯 ABS 树脂的拉伸强度和杨氏模量提高了 54.4% 和 157%。复合材料的断裂伸长率

表 2 碳纳米管含量对复合材料力学性能的影响
Table 2 The effects of the content of CNTs on mechanical properties of CNTs/ABS composite

CNTs Weight percent	Tensile strength wt%	Young's modulus Et/MPa	Elongation Xt/%	Notch izod impact strength T _K /J·m ⁻¹	Notch charpy impact strength T _H /kJ·m ⁻²
0	45.00	0.75	28.0	244.6	21.3
4.6	56.75	1.53	12.1	27.5	4.4
7.8	58.81	1.69	9.2	23.8	3.6
10	67.23	1.78	4.7	18.3	2.4
12	69.96	1.93	4.7	16.7	2.1

随着碳纳米管含量的增加而下降,但当碳纳米管含量达到一定值时,断裂伸长率下降趋于平缓。从表中还可以看出:碳纳米管的加入使 CNTs/ABS 复合材料的抗冲击性能显著下降。这可能是因为碳纳米管与 ABS 树脂的粘结性不好,碳纳米管的加入破坏了树脂的均一性,形成应力集中区。当复合材料受到冲击时,此应力集中区首先破坏,导致复合材料的冲击强度急剧下降。

图 2 为不同碳纳米管含量的复合材料的应力-应变曲线图。由应力-应变曲线可看出:随着碳纳米管含量的增加,复合材料的应力-应变曲线下所包围的面积逐渐减少,说明复合材料的脆性逐渐增加。当碳纳米管含量为 4.6 wt% 和 7.7 wt% 时,其应力-应变曲线中有比较明显的屈服点,复合材料在屈服点之后断裂,表现为韧性断裂。而当碳纳米管含量大于 10 wt% 时,复合材料在屈服点之前就发生断裂,应力-应变曲线表现为典型的刚而脆材料的特征。

复合材料的性能不仅取决于复合体系自身的特点,也取决于填料在基体中的分布方式及其与基体之间界面的粘结状态。在碳纳米管复合材料研究中,碳纳米管的均匀分散是一个比较困难的问题。本论文作者采用 Brabender 密炼混料,可以使碳纳米管在树脂中分散得很均匀,这样可以有效地阻止来自各个方向的裂纹。从碳纳米管复合材料拉伸断面的 SEM 照片(图 3 所示)可看到:复合材料断裂时,碳纳米管有的从跟部断裂,有的被拔出,有的碳管看起来比原始尺寸稍大,估计是粘有树脂所致。但部分碳管表面光滑,极少有树脂粘附。这是因为碳纳米管中的石墨片层沿纤维轴平行排列,碳管表面光滑,具有憎液性,与 ABS 树脂的粘结性较差。如进一步改进碳纳米管的表面处理工艺,在增加碳纳米管表面含氧量的同时,能使碳管的表面粗糙度适当增加,碳纳米管复合材料的力学性能必将进一步提高。

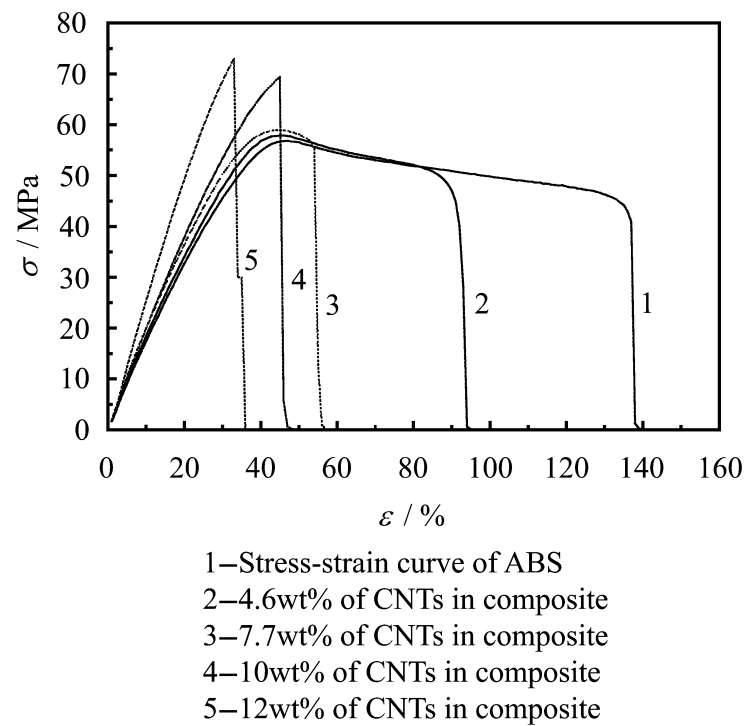


图 2 CNTs/ABS 复合材料的应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of CNTs/ABS composites

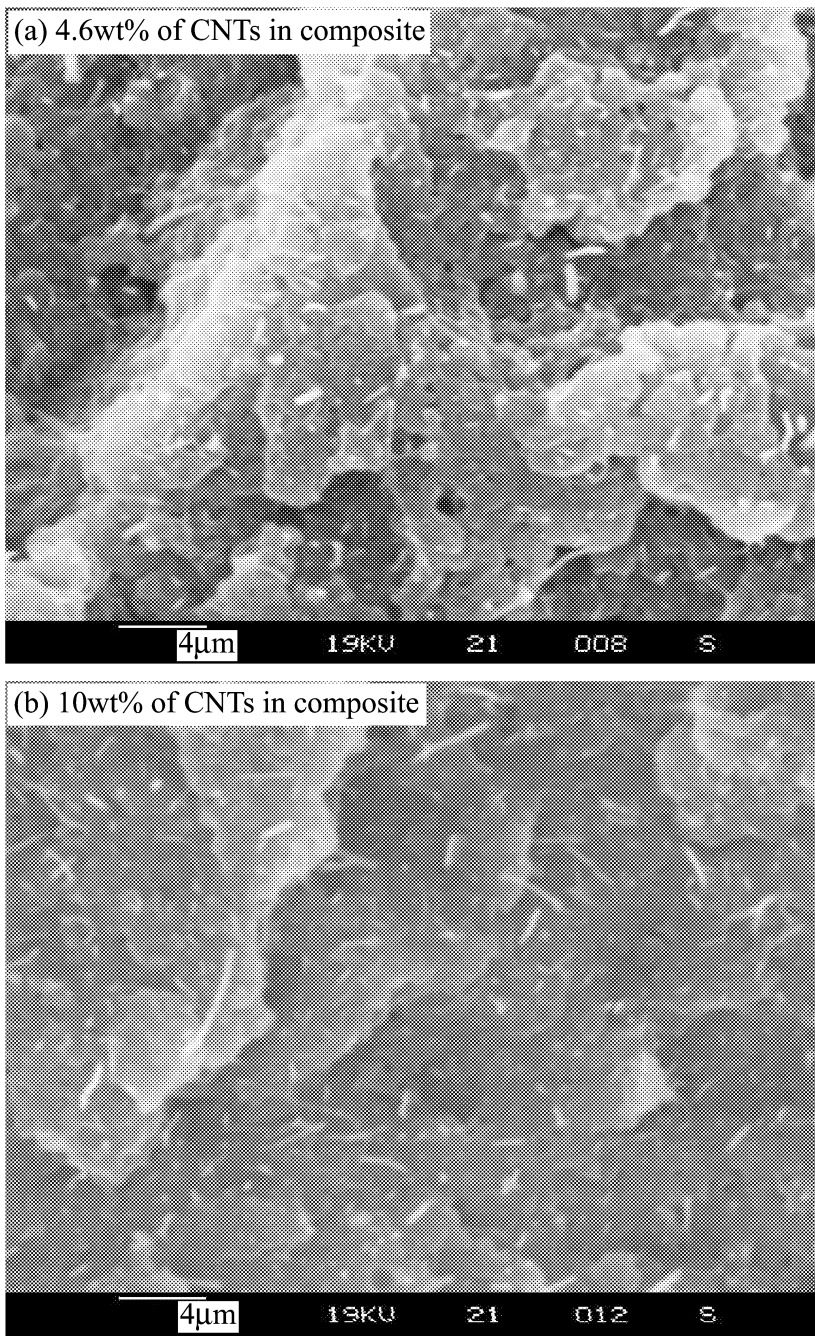


图 3 碳纳米管/ABS 复合材料的拉伸断面的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrographs of tensile fracture of the composites
(a) 4.6wt% of CNTs in composite;
(b) 10wt% of CNTs in composite

2.3 碳纳米管/ABS复合材料的雷达波吸收性能

从图 4 可看出:当碳纳米管含量为 10 wt% 时,在 5.39 GHz 至 7.19 GHz 频率范围内复合材料的反射率小于- 5dB,当在 5.83 GHz 时反射率达到最大值- 10.79dB。在 17.40 GHz 以后反射率又向小于- 5dB 的趋势发展。当碳纳米管的含量为 18 wt% 时,复合材料在低频有吸波性能的频宽和碳纳米管含量为 10 wt% 时基本相同。而在高频区反射率从 15.60 GHz 开始就朝着小于- 5dB 的趋势显著下降。这说明在复合材料中增加碳纳米管的含量,可以使复合材料在高频区较宽频率范围内有吸波性能。我们知道:材料的吸波性能不仅与吸波剂的性能、含量有关,还与基体树脂的选择和材料的设计密切相关。如果以在不同频率范围内有吸波性能的各种形态和各种尺寸分布的碳纳米管作为吸波剂并进行合理的材料设计,在未来有可能制备出既能增强又能在全频范围内进行雷达波吸收的新型吸波材料。

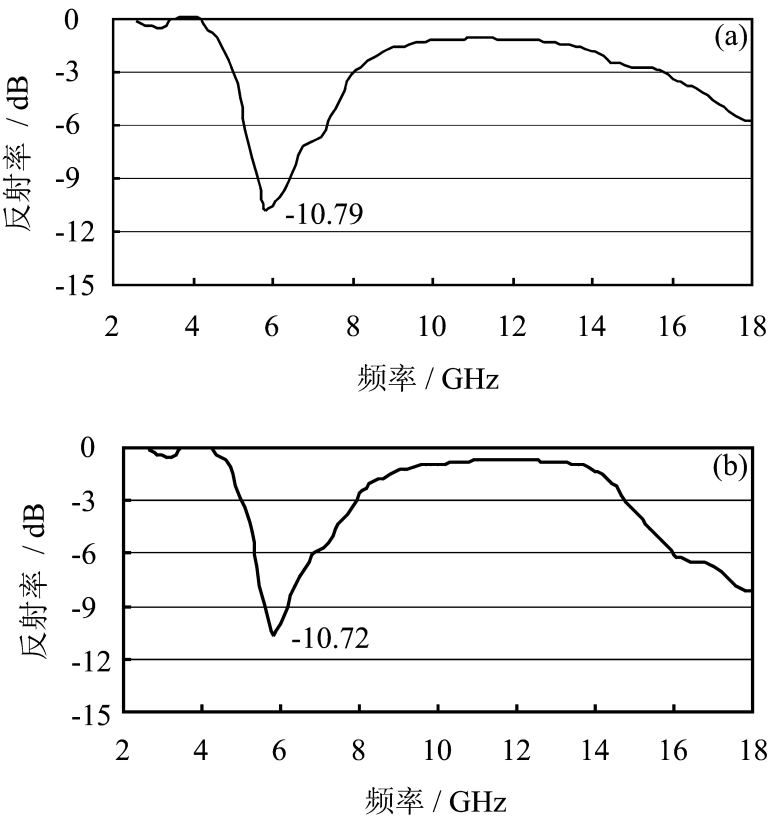


图 4 CNTs/ABS 复合材料的反射率测定曲线
Fig. 4 R-f curves of CNTs/ABS composites
(a) 10wt% of CNTs in composite;
(b) 18wt% of CNTs in composite

3 结 论

(1) 液相阳极氧化法能有效提高碳纳米管的表面含氧量,采用 Brabender 密炼混料,解决了碳纳米管在 ABS 树脂中难均匀分散的难题,此混料方式简单易操作,是一种制备碳纳米管热塑性复合材料的有效方法。

(2) 碳纳米管/ABS 复合材料的力学性能研究显示:复合材料的拉伸强度和杨氏模量随着碳纳米管含量的增加而提高。当碳纳米管含量为 12 wt% 时,复合材料的拉伸强度由原来的 45.00 MPa 增加到 69.96 MPa,杨氏模量由原来的 0.75 GPa 增加到 1.93 GPa,分别比原来增加了 54.4 % 和 157 %。但材料的耐冲击性能随着碳纳米管的加入而下降。

(3) 复合材料的应力-应变曲线表明:随着碳纳米管含量的增加,复合材料由韧性转为脆性,当碳纳米管含量大于 10 wt% 时,材料的断裂表现为典型的脆性断裂。

(4) 对碳纳米管/ABS 复合材料的雷达波吸收性能进行研究显示:复合材料在 5.39 GHz 至 7.19 GHz 频率范围内的反射率小于 - 5dB,有吸波性能,在 5.83 GHz 时材料的反射率达到了- 10dB。而当增加碳纳米管含量时,复合材料在高频区趋于在较宽频率范围内有吸波性能。

参考文献:

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56- 58.
[2] Liu Jie, Rinzler Andrew G, Dai Hongjie, et al. Fullerene pipes [J]. Science, 1998, 280(5367): 1253- 1255.
[3] Ajayan P M. Nanotubes from carbon [J]. Chem Rev, 1999, 99(7): 1787- 1799.
[4] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 274(5293): 1701 - 1703.
[5] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京:北京科学出版社, 2001. 28- 33.
[6] Dillin A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-doped carbon nanotubes [J]. Nature, 1997, 386(6623): 377- 379.
[7] Wu G T, Wang C B, Zhang X B, et al. Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(5): 1696- 1701.
[8] 沈曾民, 赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 1- 3.
[9] Frankland Sarah-Jane, Brenner Donald W. Materials applications of carbon nanotubes: hydrogen storage and polymer composites [J]. Polym Prepr, 1999, 40(2): 721- 722.

[10] Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response [J]. Phys Rev Lett, 1996, 6(14): 2511- 2514.

[11] Salvetat Jean-Paul, Briggs G Andrew D, Bonard Jean-Marc, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotubes ropes [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82(5): 944- 947.

[12] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 381(6584): 678- 680.

[13] Jin L, Bower C, Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(9): 1197- 1199.

[14] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(26): 3842- 3844.

[15] Kuzumaki T, Mjyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite [J]. J Mater Res, 1998, 13(9): 2445- 2449.

(五) 作者简介附在参考文献下方。“作者简介”四字请用小 5 号黑体字左起顶格排, 后空一格, 接排简介内容。作者简介 50 字以内, 包括姓名、出生年月、工作单位、职务职称、专业领域、地址、邮编、电话、传真、E-mail。

(六) 如在学术刊物上公开发表过的文章请在简介下面加注, 注明文章发表日期、题目、刊物名称、出版单位。注文字体用 6 号宋体。

五、征文截止日期及投递方式

论文作者需填写论文摘要登记表, 连同软盘和清样稿各 1 份, 于 2003 年 4 月 30 日前直接送交学术年会各个会场牵头组织单位(各个会场牵头单位地址及联系人见附件 6)。各牵头单位将经审定后所推荐的所有论文摘要软盘 1 张、文章清样稿各一份及录用论文摘要登记表, 于 5 月 15 前送(或寄)至中国科普作家协会(以北京收到邮戳为准)。

六、征文注意事项

- (一) 文稿请用 word 录入排版。
- (二) 请作者提交软盘和 1 份文稿清样。论文摘要未被入选者, 请各牵头单位负责通知或退稿; 论文摘要被入选者, 软盘将不再退还。
- (三) 邮寄件请标明“中国科协 2003 年学术年会征文”字样。

七、联系方式

(一) 中国科协

电话: (010) 68515739 68518822- 21814 联系人: 李慧政 赵崇海

(二) 中国科普作协

地址: 北京海淀区学院南路 86 号 邮编: 100081

电话: (010) 62195493 62103258 传真: (010) 62195493

联系人: 王文静 孟 雄

(三) 各个会场牵头单位

见附件 6。(略)

本次年会中国复合材料学会主办第 18 分会场, 分会场主题: 复合材料与我国的航空工业, 欢迎广大同行积极投稿。

联系人: 苏 志 电话: 010- 82317092