

SWCNTs/环氧/双马来酰亚胺结构胶膜的制备与性能研究

吴家晖, 李伟*, 李娜, 王柏臣, 刘志鹏

(沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 利用环氧树脂对双马来酰亚胺树脂进行增韧改性, 并制备环氧/双马胶膜。在树脂体系中加入单壁碳纳米管(SWCNTs), 研究SWCNTs对环氧/双马胶膜结构与性能的影响。结果表明: 当SWCNTs质量分数为0.007 5%时, 胶膜的拉伸剪切强度达到最大值30.9 MPa, 剥离强度为48.9 N·mm/mm。研究发现, 经SWCNTs改性后, 胶膜的玻璃化转变温度提高, 耐热性上升, 胶膜的断面形貌由改性前的脆性断裂转变为韧性断裂。

关键词: 单壁碳纳米管; 双马来酰亚胺树脂; 环氧树脂; 结构胶膜

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0048-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.009

Preparation and Properties Study of SWCNTs/Epoxy/Bismaleimide Structural Adhesive Films

WU Jiahui, LI Wei*, LI Na, WANG Baichen, LIU Zhipeng

(Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Epoxy resin was used to toughen bismaleimide resin and to prepare epoxy/bismaleimide adhesive films. Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were incorporated into the resin system to investigate their effects on the structure and properties of the epoxy/bismaleimide adhesive films. The results showed that when the mass fraction of SWCNTs was 0.007 5%, the tensile shear strength of the adhesive film reached a maximum value of 30.9 MPa, and the peel strength was 48.9 N·mm/mm. It was found that after modification with SWCNTs, the glass transition temperature of the adhesive film increased, and its thermal resistance improved. The fracture morphology of the adhesive film changed from brittle fracture before modification to ductile fracture.

Keywords: SWCNTs; Bismaleimide resin; Epoxy resin; Structural adhesive film

胶接作为一种有效的连接方式, 相较于传统的焊接和铆接, 具有操作简便、工艺性强、适用范围广、质量轻等优点^[1-2]。与普通胶黏剂相比, 胶膜能够根据具体需求精确控制胶层厚度, 避免材料浪费, 且具有操作方便、工艺简单、安全卫生等优势, 因此在航空航天、制造业和电子信息产业等领域得到广泛应用^[3-6]。高分子胶膜的种类繁多。双马来酰亚胺树脂^[7-9]因其优异的耐热性能和力学性能而备受关注。然而, 该树脂本身不具备成膜能力, 固化温度高, 脆性大^[10-13], 这限制其在胶膜领域的应用。环氧树脂则具有卓越的黏接性能和良好的工艺性^[14-15], 但采用环氧树脂改性后的双马来酰亚胺树脂虽然改善了工艺性和成膜

性^[16], 却导致其耐热性能有所下降。

碳纳米管(CNTs)具有优异的力学性能^[17-19], CNTs在一定范围内的形变可以自主恢复, 在多次弯曲后不会产生明显裂纹。将CNTs分散于树脂基体中, 可有效提升树脂的力学性能和耐热性能^[20]。CNTs的大长径比和高比表面积使其在与树脂结合后能够有效抑制外力作用下材料内部裂纹的扩展, 从而起到增韧作用^[21-22]。YANG等^[23]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对单壁碳纳米管(SWCNTs)进行非共价表面修饰, 制备SWCNTs/双马来酰亚胺复合材料。结果表明, 当SWCNTs质量分数为0.015%时, 复合材料的冲击强度和弯曲强度分别提高52.9%和24.2%。NAJMI等^[24]利

收稿日期 Submitted date 2025-03-25; 修回日期 Revised date 2025-04-20; 录用日期 Accepted date 2025-05-23

基金项目: 辽宁省重点研发项目(2024JH2/102400037)

*联系人, liwei@sau.edu.cn

引用本文: 吴家晖, 李伟, 李娜, 等. SWCNTs/环氧/双马来酰亚胺结构胶膜的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 48-51.

Citation: WU J H, LI W, LI N, et al. Preparation and properties study of SWCNTs/epoxy/bismaleimide structural adhesive films[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 48-51.

用CNTs对环氧树脂进行改性,结果发现,纳米复合材料的储能模量和损耗模量均显著提高,且热分解温度升高,耐热性增强。

本研究利用SWCNTs对环氧/双马胶膜进行改性,考察其对胶膜黏接性能和耐热性能的影响,并对其作用机理进行分析,从而为高性能结构树脂的研究提供新的途径。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂,E-51、E-20,南通星辰合成材料有限公司;SWCNTs,质量分数 $\geq 98.5\%$,平均直径7.0~11.0 nm,长度5~20 μm ,江苏纳诺科技有限公司;聚砜(PSU),P160S,华昌聚合物有限公司;4,4'-二氨基二苯基甲烷双马来酰亚胺(BDM)、O,O'-二烯丙基双酚A(DBA),O-DADBA,洪湖市双马新材料有限公司;4,4'-二氨基二苯砜(DDS),BMI-01,上海易恩化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

场发射扫描电子显微镜(SEM),TESCAN MIRA LMS,捷克MIRA公司;动态热机械分析仪(DMA),TA-Q800,美国TA公司;热重分析仪(TG),TGA550,美国TA公司;旋转流变仪,MCR302,奥地利安东帕公司;万能试验机,DDL50,长春机械研究所;万能试验机,WOW1000,深圳市祥敏仪器设备有限公司;双辊混炼机,实验室自组装;双辊压延机,实验室自组装。

1.3 样品制备

1.3.1 环氧/双马胶膜的制备

将一定量的BDM和DBA按照物质的量比为1.0:0.7加入三口烧瓶中,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下进行预聚,直至体系呈现均匀透明状。另将E-51加入烧杯中,然后升温至190 $^{\circ}\text{C}$ 后,在机械搅拌的条件下加入PSU与E-20,降温后加入上述BDM和DBA的反应预聚物进行保温搅拌30 min,取出冷却至室温。利用双辊混炼机将胶料与固化剂DDS混合分散均匀后,在双辊压延机上制备出厚度为0.2 mm的环氧/双马胶膜。表1为环氧/双马胶膜的配方。

表1 环氧/双马胶膜的配方

Tab.1 Formula of epoxy/bismaleimide adhesive film单位:phr

组分	添加量
E-51	100
PSU	24
E-20	9
BDM/DBA	30
DDS	36

1.3.2 SWCNTs/环氧/双马胶膜的制备

将不同含量的SWCNTs加入E-51中,在均质仪中均质30 min后,对混合物进行超声分散处理,每次超声时间为20 min,共超声3次,得到均匀的SWCNTs和环氧树脂的混合物,按照环氧/双马胶膜的制备方法制备SWCNTs/环氧/双马胶膜。

1.3.3 黏接样品的制备

按照GB/T 7124—2008制备拉伸剪切试样。拉伸剪切试样的标准尺寸为100.0 mm \times 25.0 mm \times 1.6 mm,黏接面积为(12.50 \pm 0.25) mm \times 25.00 mm。按照GJ B446—88制备剥离试样,铝合金上下基板尺寸分别为200.0 mm \times 20.0 mm \times 0.3 mm与200 mm \times 20 mm \times 3 mm,黏接长度为120 mm \times 20 mm。首先,按照GB/T 21526—2008对铝合金进行表面处理。将0.2 mm厚度的胶膜均匀粘贴在试样黏接处,将两片铝合金合拢,放置于烘箱中升温固化,固化制度为135 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+185 $^{\circ}\text{C}$ /2 h+220 $^{\circ}\text{C}$ /2 h。

1.4 性能测试及表征

旋转流变测试:采用旋转流变仪对胶膜的黏度进行分析表征,测试温度范围80~180 $^{\circ}\text{C}$ 。

拉伸剪切强度测试:依照GB/T 7124—2008对胶膜进行拉伸剪切强度测试,测试速率1 mm/min。

剥离强度测试:根据GJ B446—88对胶膜进行剥离强度测试,测试速率100 mm/min。

SEM测试:对胶膜的断口进行SEM形貌表征,测试电压30 kV,放大倍数在50~100 000。

TG测试:采用热失重分析仪对胶膜的热性能进行测试表征。取5 mg样品放于坩埚中,在氮气条件下,测试温度区间为室温至800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

DMA测试:将胶膜浇筑成宽度10.0 mm、长度30.0 mm、厚度2.5 mm的固化样条,在单悬臂空气气氛下进行DMA测试,测试温度25~350 $^{\circ}\text{C}$,升温速率5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率1 Hz,振幅5 μm 。

2 结果与讨论

2.1 胶膜的旋转流变分析

图1为胶膜的黏度曲线。从图1可以看出,随着温度的升高,胶膜的黏度下降,胶膜逐渐由固态变为液态,为基材的黏接提供更好的流动性与浸润性。在100 $^{\circ}\text{C}$ 时,环氧/双马胶膜的黏度为12.0 Pa \cdot s。在加入SWCNTs后,SWCNTs/环氧/双马胶膜的黏度上升至12.9 Pa \cdot s。分散均匀的SWCNTs阻碍了大分子链段的运动,使胶膜的黏度上升,但仍表现出良好的工艺性。随着温度的继续升高,由于树脂发生了交联反应,胶膜黏度增加。

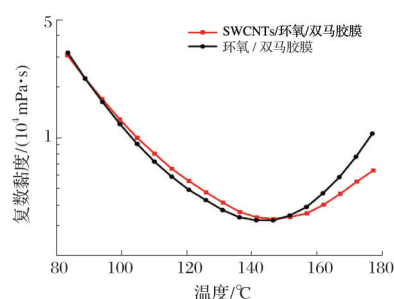


图1 胶膜的黏度曲线

Fig.1 Viscosity curves of adhesive films

2.2 胶膜的黏接性能分析

图2为胶膜的拉伸剪切强度和剥离强度。从图2可以看出,随着SWCNTs含量的增加,胶膜的拉伸剪切强度与剥离强度呈现先上升后下降的趋势。当SWCNTs质量分数为0.007 5%时,胶膜的拉伸剪切强度达到最大值30.9 MPa,剥离强度为48.9 N·mm/mm。这是由于适量SWCNTs在树脂中分散均匀,其自身的大长径比,使SWCNTs在受到外力作用时,起到分散应力和阻碍裂纹扩散的作用,进而提高胶膜的黏接性能。随着SWCNTs含量的继续增加,胶膜的拉伸剪切强度呈现下降趋势。其原因是SWCNTs含量过多,会导致分散不均匀,在胶膜体系中出现团聚现象,从而产生应力集中,加速裂纹的扩散。

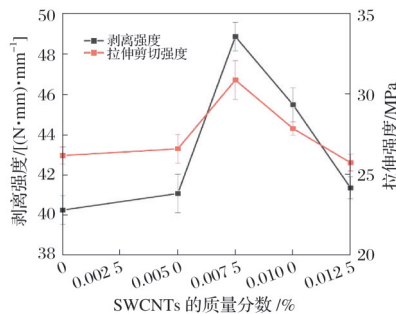


图2 胶膜的拉伸剪切强度和剥离强度

Fig.2 Tensile shear strength and peel strength of adhesive films

2.3 胶膜的断口形貌分析

图3为胶膜的断口形貌SEM照片。从图3可以看出,不同尺度下环氧/双马胶膜的断面形貌较为平整光滑。这是由于胶膜在受到外力的作用下,产生的裂纹在扩展过程中受到的阻碍小,因此发生明显的脆性断裂。相较于环氧/双马胶膜,SWCNTs/环氧/双马胶膜的断口形貌表现出更为明显的沟壑状裂纹,其破坏形式由界面破坏转变为内聚破坏,表现为明显的韧性断裂特征。SWCNTs穿插在树脂基体中,SWCNTs与树脂基体之间结合紧密,均匀分散的SWCNTs增强了树脂和SWCNTs的界面结合力。在外部力的作用时,部分载荷会转移到SWCNTs上,SWCNTs吸收大量的能量且有效分散应力,阻止裂纹的迅速扩散,表现为典型的桥接机制^[25]。

2.4 胶膜的动态热力学分析

图4为胶膜的DMA曲线。从图4a可以看出,SWCNTs/环氧/双马胶膜在玻璃态下的储能模量明显高于环氧/双马胶膜,温度为50℃时,SWCNTs/环氧/双马树脂胶膜的储能模量为2 241 MPa,相较于环氧/双马树脂胶膜1 583 MPa的储能模量提升41.6%。这是由于SWCNTs均匀分散在胶膜基体中,SWCNTs在树脂分子之间形成物理交联点,有效地抑制了大分子链段的运动,显著提高胶膜的储能模量。从图4b可以看出,损耗因子(tan δ)曲线中存在两个峰,191.6℃的峰为PSU的玻璃化转变温度,因为胶膜中树脂在固化过程中形成交联网络,PSU大分子并没

有参与树脂的交联反应,而是穿插在分子的网络结构中。208℃左右的tan δ峰对应为环氧/双马树脂的玻璃化转变温度,未加入SWCNT之前树脂的玻璃化转变温度为208.1℃,加入SWCNT改性后升高到209.7℃。除PSU树脂在较低温度下表现出的玻璃化转变温度外,整个胶膜体系仅有一个明显的tan δ峰值。这是因为胶膜基体中的双马来酰亚胺和环氧通过二元胺的加成反应形成一个交联网络^[9],没有相分离。另外,SWCNTs的加入使树脂的tan δ下降,这说明均匀分散的SWCNTs使树脂的储能模量上升,损耗模量下降。

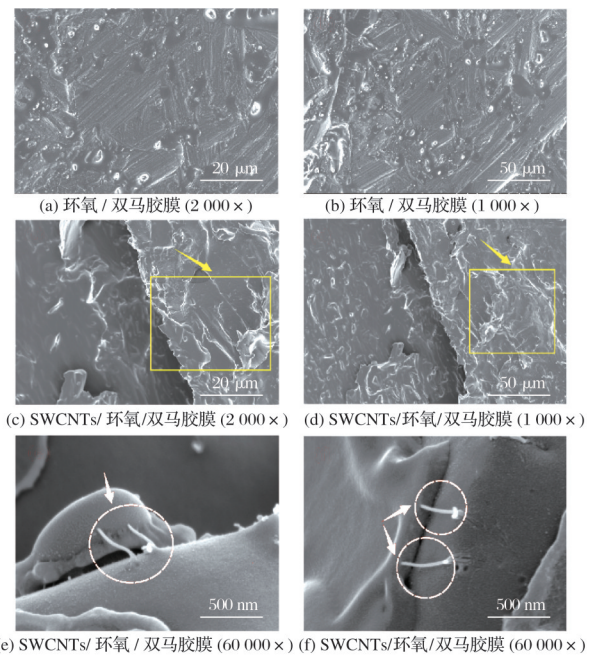
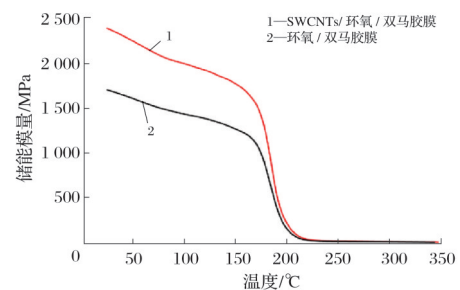
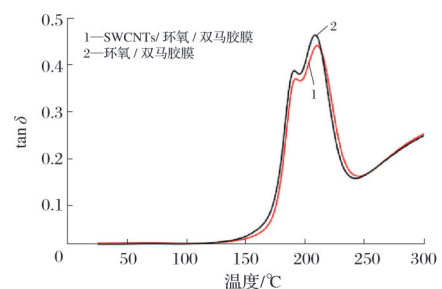


图3 胶膜的断口形貌SEM照片

Fig.3 SEM images of fracture morphology of adhesive films



(a) 储能模量



(b) tan δ

图4 胶膜的DMA曲线

Fig.4 DMA curves of adhesive films

2.5 胶膜的TG分析

图5为胶膜的TG曲线,表2为胶膜的TG数据。从图5和表2可以看出,在5%热分解温度($t_{5\%}$)时环氧/双马胶膜和SWCNTs/环氧/双马胶膜的热分解温度分别为384.9 °C和386.4 °C,说明两种胶膜均具有很好的耐热性。SWCNTs/环氧/双马胶膜的热分解温度($t_{5\%}$ 、 $t_{10\%}$ 、 $t_{20\%}$ 、 $t_{50\%}$)均高于环氧/双马胶膜。这表明SWCNTs的加入使胶膜的热稳定性提升,主要是由于SWCNTs在交联网络结构中抑制分子链段的运动和热分解反应,提高了胶膜的热分解温度。

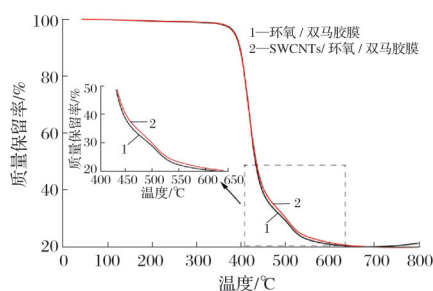


图5 胶膜的TG曲线

Fig.5 TG curves of adhesive films

表2 胶膜的TG数据

Tab.2 TG data of adhesive films

单位:°C

样品	$t_{5\%}$	$t_{10\%}$	$t_{20\%}$	$t_{50\%}$
环氧/双马胶膜	384.9	396.6	407.5	431.6
SWCNTs/环氧/双马胶膜	386.4	397.8	408.5	433.4

3 结论

本研究利用SWCNTs对环氧/双马胶膜体系进行改性,并对其黏接性能和热性能进行评价。当SWCNTs的质量分数为0.007 5%时,SWCNTs/环氧/双马胶膜的拉伸剪切强度达到30.9 MPa,剥离强度达到48.9 N·mm/mm。同时,SWCNTs的加入使环氧/双马胶膜的热分解温度提高,玻璃化转变温度由208.1 °C上升至209.7 °C。SEM分析结果表明,胶膜性能提升的主要原因是均匀分散的SWCNTs在胶膜中起到桥接作用,使SWCNTs与树脂之间形成良好的界面强度。

参考文献

- [1] 乔海涛,梁滨,张军营,等. 先进复合材料结构胶接体系的研发与应用[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 38-47.
- [2] BORGES C S P, AKHAVAN-SAFAR A, TSOKANAS P, et al. From fundamental concepts to recent developments in the adhesive bonding technology: A general view[J]. Discover Mechanical Engineering, 2023, 2(1): 8.
- [3] TIAN Y L, HUANG X, CHENG Y, et al. Applications of adhesives in textiles: A review[J]. European Polymer Journal, 2022, 167: 111089.
- [4] 张立国. 耐高温有机结构胶膜发展现状[J]. 化学与黏合, 2016, 38(4): 286-289.
- [5] LI G M, WU Y P, CHEN Z T, et al. Biomimetic epoxy adhesive capable of large-scale preparation: From structural underwater bonding to hydrothermal durability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134011.
- [6] BERNARDI C, TOURY B, SALVIA M, et al. Effects of flaming on

polypropylene long glass fiber composites for automotive bonding applications with polyurethane[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022, 113: 103033.

- [7] 王汝敏,蓝立文. 先进复合材料用热固性树脂基体的发展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(1): 36-38.
- [8] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007(1): 1-12.
- [9] 曹魏,熊艳丽,凌辉,等. 耐高温双马树脂体系[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(2): 61-63.
- [10] KARBHARI V M, XIAN G J. Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: Moisture uptake[J]. Composites Part B: Engineering, 2009, 40(1): 41-49.
- [11] JIANG X, CHU F K, ZHOU X, et al. Construction of bismaleimide resin with enhanced flame retardancy and mechanical properties based on a novel DOPO-derived bismaleimide monomer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 614: 629-641.
- [12] 杨海冬,王德志,曲春艳,等. 航空航天用双马来酰亚胺胶黏剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(10): 10-14.
- [13] 吕燕,常刚,黄春江,等. 双马来酰亚胺树脂增韧改性剂的合成[J]. 热固性树脂, 2014, 29(6): 51-55.
- [14] 武杨,巫辉,原晔. 耐高温环氧树脂胶黏剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(10): 55-58.
- [15] 陆逢. 碳纳米管和环氧树脂改性双马来酰亚胺树脂的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [16] ZHAO L W, XU X, XIAO W B, et al. Epoxy-modified bismaleimide structural adhesive film toughened synergistically with PEK-C and core-shell polymers for bonding CFRP[J]. Polymers, 2023, 15(6): 1436.
- [17] WANG X Y, YANG Z D, WANG B Y, et al. Effect of epoxy resin addition on properties and corrosion behavior of sintered joints in power modules serviced offshore[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 6593-6612.
- [18] MAHESWARAN R, SHANMUGAVEL B P. A critical review of the role of carbon nanotubes in the progress of next-generation electronic applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51(6): 2786-2800.
- [19] HAMID N H, JAWAID M, WAN BADERUL HISAN WAN SULWANI IZZATI, et al. Effect of tetraethoxysilane on the dimensional stability and static bending properties of nanocellulose, tannin, and activated carbon mixed with epoxy resin[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 416-426.
- [20] LIU S, CHEVALI V S, XU Z G, et al. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 136: 197-214.
- [21] WANG X E, ZHU T X, DENG Z Y, et al. Ultimate tensile behavior of short single-wall carbon nanotube/epoxy composites and the reinforced mechanism[J]. Polymer Composites, 2023, 44(4): 2545-2556.
- [22] WENG Y T, WU L Q, OU Y F, et al. Short carbon nanotubes: From matrix toughening to interlaminar toughening of CFRP composites[J]. Composites Communications, 2023, 41: 101652.
- [23] YANG C, LI W, LI Q W, et al. Use of non-covalently modified SWCNTs for enhancing the properties of BMI composites with a low loading[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 137: 110089.
- [24] NAJMI L, HU Z. Effects of carbon nanotubes on thermal behavior of epoxy resin composites[J]. Journal of Composites Science, 2023, 7(8): 313.
- [25] WICHMANN M H G, SCHULTE K, WAGNER H D. On nanocomposite toughness[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 329-331.