

Nano - Ti - CNFs - MoS₂ 杂化填料增强环氧树脂 纳米复合材料的弯曲性能研究

王新华¹, 赵天赐¹, 张宝军², 孙 明³, 孙 涛¹, 赵泽岭¹, 张 震¹

1. 北京工业大学机械与能源工程学院, 北京 100124;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管分公司, 内蒙古 包头 014010;
3. 中国特种设备检测研究院, 北京 100129)

摘 要: 环氧树脂具有高比刚度和高比强度特性, 广泛应用于航空航天、汽车、建筑和电子等领域。这种材料的主要缺点是其脆性, 导致以其为基体的复合材料弯曲性能降低。有效解决这些问题的一种方法是使用纳米材料作为环氧树脂中的填料。因此, 本文重点研究了添加到环氧树脂中的金属纳米颗粒与无机纳米材料形成的杂化填料对环氧树脂基体弯曲性能的影响。通过显微红外光谱 (FTIR) 测试结果显示纳米钛颗粒 (Nano - Ti)、纳米二硫化钼 (Nano - MoS₂) 和碳纳米纤维 (CNFs) 形成的杂化填料与环氧树脂基体产生物理粘连, 显著改善了环氧树脂基体的弯曲性能。杂化填料由四种不同重量百分比 (2%、4%、6% 和 8%) 的纳米材料制成。其中, 4% 含量的杂化填料对环氧树脂基体弯曲性能的增强效果最佳。通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行弯曲断面形貌表征。这项工作深入分析了不同金属纳米颗粒与无机纳米材料对树脂基体的协同增强效应, 有望为提高树脂基复合材料的弯曲性能提供指导。

关键词: 环氧树脂; 纳米复合材料; 弯曲性能; 协同增强效应

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: B

文章编号: 1009 - 5438 (2026) 02 - 0047 - 06

Study on Reinforcing Bending Property of Epoxy Resin Nanocomposite with Hybrid Filler of Nano - Ti - CNFs - MoS₂

Wang Xinhua¹, Zhao Tianci¹, Zhang Baojun², Sun Ming³,
Sun Tao¹, Zhao Zeling¹, Zhang Zhen¹

(1. School of Mechanical and Energy Engineering, Beijing University of
Technology, Beijing 100124, China;

2. Steel Pipe Branch Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China;

3. China Special Equipment Inspection & Research Institute, Beijing 100129, China)

Abstract: The epoxy resin is with the characteristics of high specific stiffness and specific strength so that it is widely

收稿日期: 2026 - 01 - 15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52275041)

作者简介: 王新华 (1969 -), 男, 山东省德州市人, 教授, 博士生导师, 现从事流体传动与控制、摩擦学与表面工程、管道检测与安全评价等方面的教学与科研工作。

used in such fields as the aerospace, automobile, construction and electronics. Its main disadvantage is brittleness so that the bending property of composite using it as the matrix is reduced. It is one approach for effectively solving this problem to use nano materials as the filler of epoxy resin. Therefore, the effects of hybrid filler composed of metallic nanoparticles and inorganic nanomaterials added into epoxy resin on bending property of epoxy resin matrix are mainly studied in this paper. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) test results showed that the hybrid filler composed of nano - Ti, nano - MoS₂ and carbon nanofibers (CNFs) was physically adhered with epoxy resin matrix so that the bending property of epoxy resin matrix was significantly improved. The hybrid filler is prepared with nano materials of four different weight percentages (2%, 4%, 6% and 8%). Among these, the enhancement effect of hybrid filler with 4% of nano materials on bending property of epoxy resin matrix is optimum. The morphology characterization of crimped section is carried out with scanning electron microscope (SEM). The synergetic enhancement effects of different metallic nanoparticles and inorganic nano materials on resin matrix are deeply analyzed in this paper, which is hopeful to provide guidance for improving the bending property of resin matrix composite.

Key words: epoxy resin; nanocomposite; bending property; synergetic enhancement effect

现代树脂基复合材料因其高导热性、轻质特性、耐腐蚀性及优异的机械性能,已成为替代传统金属及合金的关键材料^[1,2],广泛应用于航空航天、汽车及生物医学等领域^[3,4]。然而,固化树脂基体的脆性限制了其弯曲性能,进而影响其工程应用。为解决该问题,近年来研究多集中于通过引入各类填料制备树脂基复合材料,以提升其弯曲性能。尤其常见的是添加纤维材料^[5,6]和微纳米颗粒^[7,8],这些填料能够与树脂基体形成牢固的界面结合,从而改善复合材料的整体性能。Kesavulu 等^[9]采用不同重量百分比的氧化铝和石墨烯纳米片通过超声波和球磨混合工艺均匀分散在环氧树脂中,结果表明,复合材料比纯环氧树脂显著提升了 43.5% 的弯曲强度和 29.5% 的弯曲模量。Chen 等^[10]通过等离子体处理的多壁碳纳米管与环氧树脂进行混合的方法提升了其弯曲性能,结果表明,含有 0.5% 等离子体聚合多层碳纳米管的环氧树脂的弯曲模量和抗弯曲强度分别提升了约 22%、17%。Amit 等探讨了石墨烯中不同官能团对使用原位聚合法制造的环氧纳米复合材料机械性能的影响,结果显示,与纯环氧树脂相比,OH 功能化石墨烯/环氧纳米复合材料在弯曲强度上提升了 38.05%。上述研究为提升树脂基复合材料的弯曲性能提供了重要的理论及实践基础。

国内外相关研究多集中于单一无机纳米颗粒强化的环氧树脂^[11-14],但其与树脂基体的界面结合往往较差。关于金属纳米颗粒增强环氧树脂的研究仍较为有限,尤其是在微裂纹氧化膨胀填充、材料性能提升及与无机纳米颗粒协同效应方面的探讨较少。开发集成金属纳米颗粒与无机纳米材料的创新型环氧树脂复合材料,应用于多领域工程,具有重要的研

究价值。

本研究通过将钛纳米颗粒、碳纳米纤维及二硫化钼以等质量分数均匀混合,制备不同含量的 Ti - CNFs - MoS₂增强环氧树脂纳米复合材料。采用红外光谱分析功能基团变化,评估其弯曲性能,借助扫描电子显微镜揭示其弯曲断面形貌,旨在开发具有优异弯曲性能的复合材料,并为后续研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与设备

E - 51 双酚 A 型环氧树脂:环氧树脂当量为 0.48 mol/100 g ~ 0.54 mol/g;二硫化钼:分子量 160.07,钼含量(氧化物沉淀)59.0% ~ 60.8%,MoS₂含量 ≥ 98%;碳纳米纤维:外径 50 ~ 200 nm,长度 1 ~ 15 μm,纯度 ≥ 95%,均由中国北京虹湖联合化工产品有限公司提供;固化剂三乙烯四胺:GC 标准品(GC > 95%);C6H18N4:购自中国上海迈瑞尔生化科技有限公司;纳米钛粉:金属基含量 99.8%,粒径 55 ~ 64 nm,购自中国上海麦克林生化科技有限公司。

显微红外光谱仪(Micro - FTIR, LUMOS, BRUKER, 德国)用于分析样品中存在的官能团;使用电子拉伸试验机(CMT - 5255)对试样进行三点弯曲实验;采用扫描电子显微镜(SEM, S - 3400N, Hitachi High - Technologies Corporation, 日本)用于观察样品的表面形貌;使用真空干燥箱干燥样品并消除气泡;电子天平(JT - 3003D)和集热磁力搅拌器(DF - 101T)均购自淘宝平台。

1.2 样品制备

环氧树脂纳米复合材料制备流程如图 1 所示,

使用电子天平将定量的 E-51 环氧树脂作为基材称量到烧杯中,将含有 E-51 环氧树脂的烧杯放在加热器磁力搅拌器上,在 40 °C 下搅拌。选取三乙烯四胺 (TETA) 为固化剂,将 E-51 环氧树脂以 8:100 的质量比加入装有 TETA 的烧杯中,得到混合溶液 A。将等量的 Ti、CNFs 和 MoS₂ 均匀混合,得到 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 混合填料。在混合溶液 A 中加入不同含量的 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 填料

(2%、4%、6%、8%),在 50 °C 下继续搅拌 30 min,最终得到不同填料含量的 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂纳米复合材料。然后将不同含量的 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂纳米复合材料倒入测试成型模具中,成型模具根据国家标准 GB/T 2567—2021《树脂浇铸体性能试验方法》进行定制,最后将其置于真空干燥器(80 °C)中去除气泡,并在室温下固化 12 h 形成测试用的样品。

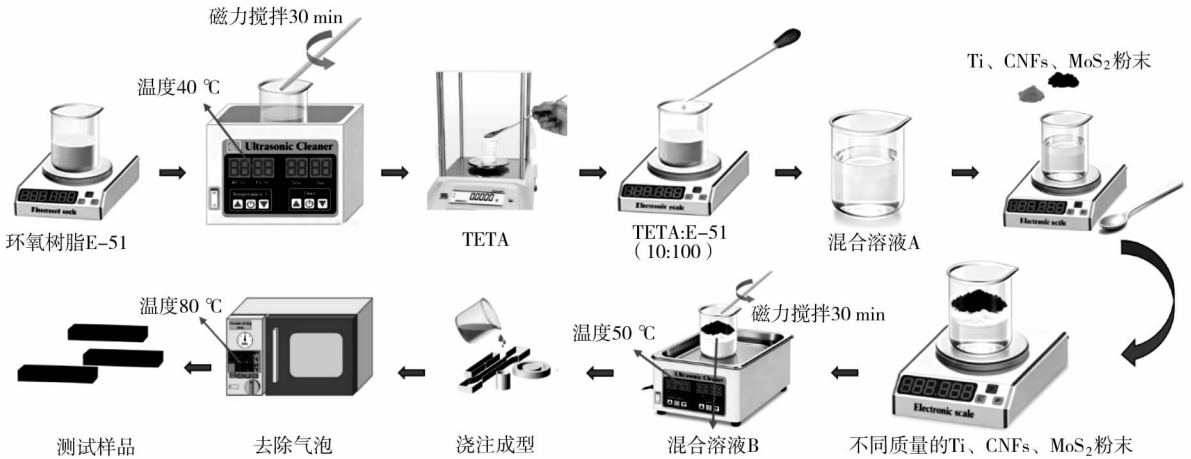


图1 环氧树脂纳米复合材料制备流程

2 测试方法

2.1 红外光谱测试

如图2所示,采用显微红外光谱仪(Micro-FTIR, LUMOS, BRUKER, 德国)研究了 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 填料对环氧树脂基体的化学结构的影响。实验前调整光谱仪的分辨率、扫描范围和信噪比如下:分辨率为 4 cm⁻¹,信噪比为 10 000:1,扫描范围为 600~4 000 cm⁻¹。测试前,样品完全干燥,已经去除水分。

2.2 弯曲强度测试

如图3所示,采用 CMT-5255 型电子拉伸试验机对不同配方的填料增强环氧树脂复合材料进行了三点弯曲强度测试。测试过程严格遵循国家标准 GB/T 2567—2021《树脂浇铸体性能试验方法》中关于抗弯强度测定的相关规定,确保测试方法的科学性和数据的可比性。试验中,施加的弯曲加载速率设定为 2 mm/min,以保证加载过程的均匀性和试样破坏过程的稳定性。为保证数据的代表性和重复性,每个方案至少制备 3 个独立试样,分别进行测试

并记录有效数据,最终计算其平均值作为该方案的弯曲强度指标。试验过程中,对试样尺寸和形状进行了严格控制,并确保夹持装置与试样的接触良好,以减少试验误差。此外,实验环境参数(如温度、湿度)保持恒定,以排除环境因素对试验结果的影响。



图2 显微红外光谱仪测试



图3 三点弯曲测试

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

纯环氧树脂和 4% Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂复合材料的红外光谱如图 4 所示。该红外光谱图提供了有用的数值信息。例如, 3 400 cm⁻¹ 处的峰值是 O-H 的伸缩振动吸收峰, 2 925 cm⁻¹ 是甲基 C-H 的伸缩振动吸收峰, 1 608 cm⁻¹ 和 1 507 cm⁻¹ 是苯环骨架振动的特征吸收峰, 且保持不变, 证实了合成后环氧树脂基体的结构完整性。1 240 cm⁻¹ 是 C-N 的伸缩振动吸收峰, 1 181 cm⁻¹ 是 C-O 伸缩振动吸收峰, 1 033 cm⁻¹ 是伯醇的 C-O 伸缩振动吸收峰。环氧树脂环峰在 824 cm⁻¹ 处的衰减表明环氧树脂基团与填料表面官能团之间存在开环反应^[15]。595 cm⁻¹ 处的 Mo-S 弯曲振动特征证明了填料的成功整合。对比纯树脂和 4% Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂复合材料的红外光谱, 发现光谱中的峰位置基本相似, 没有出现新的吸收峰。这表明环氧树脂和 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 混合填料之间的连接都是物理粘合的。研究还表明, 在环氧树脂中加入 4% 的 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 混合填料后, Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂复合材料的吸收峰增加量明显小于纯环氧树脂。造成这种现象的原因可能是 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 混合填料的加入对红外光有一定的干涉作用, 但没有引入任何新的官能团。

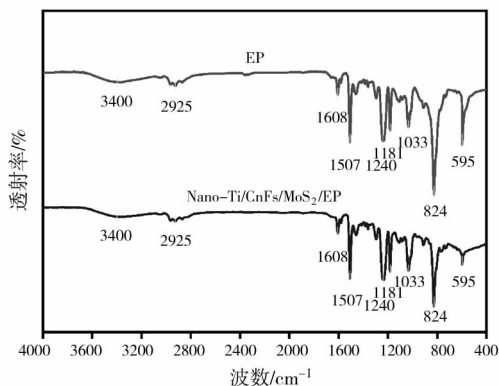


图4 纳米复合材料与纯树脂的红外光谱图

3.2 弯曲性能分析

图 5 展示了不同配比的环氧树脂纳米复合材料的弯曲性能, 随着 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 杂化填料掺杂量的增加, 复合材料的弯曲强度呈现先增强后减弱的趋势。当填料含量分别为 2% 和 4% 时, 复合材料的弯曲强度分别提升至 28.54 MPa 和 36.05 MPa, 较纯 TETA/E-51 环氧树脂体系 (弯曲强度 18.10 MPa) 分别提高约 57.6% 和 99.17%, 显示出显著的增强效果。然而, 当填料含量进一步增加至 6% 时, 复合材料的弯曲强度显著下降至 29.99 MPa。尽管数值有所回落, 但仍高于未添加填料的纯环氧树脂。该现象主要归因于纳米填料的强化机理及其分散状态。Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 杂化填料具有极高的比表面积和优异的机械性能, 其均匀分布于环氧树脂基体中, 有效限制了树脂分子的运动自由度, 提升了基体的抗弯能力。特别是在外加荷载作用下, 金属纳米颗粒沿裂纹扩展路径发生局部氧化反应并伴随体积膨胀, 能够有效填补树脂基体脆性裂纹, 阻碍裂纹扩展, 显著增强材料的韧性和弯曲强度。然而, 当填料含量超过一定阈值 (6%) 时, 纳米填料间的静电相互作用加剧, 导致填料颗粒在基体中发生团聚现象。颗粒聚集不仅降低了填料与基体之间的界面结合质量, 还引入了局部应力集中区, 削弱了应力传递效率, 进而导致复合材料弯曲强度的下降。此外, 团聚现象还降低了纳米填料的有效比表面积, 削弱了其对树脂分子链运动的限制作用, 影响材料整体性能提升。

因此, Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 杂化填料适量掺杂可以通过限制基体分子运动、填补微观裂纹及增强界面粘结等多重机制, 有效提升环氧树脂复合材料的弯曲强度与韧性性能。但过量填料的掺入则会

引发团聚与界面缺陷,限制其力学性能的进一步改善。

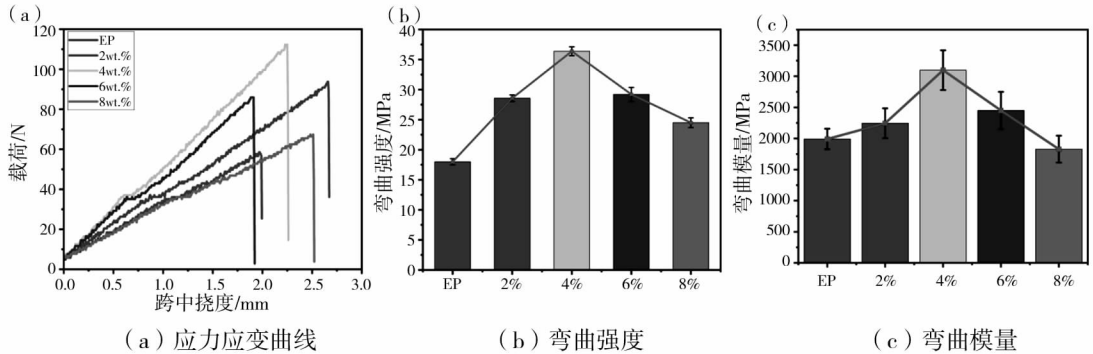
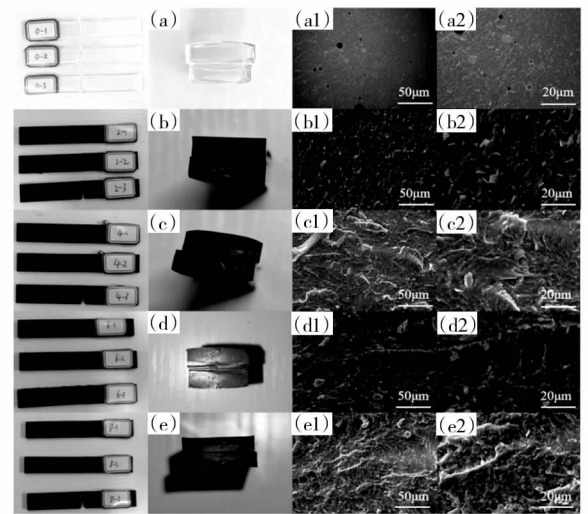


图5 不同配比的环氧树脂纳米复合材料弯曲性能

基于不同含量的 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂复合材料弯曲断口形貌表现出显著差异。图 6(a1) 中的纯 TETA/E-51 环氧树脂复合材料断口表面平滑, 缺乏明显裂纹特征, 呈现典型脆性断裂形态。这表明材料在受力破坏时裂纹快速扩展, 能量吸收较少, 断裂过程相对剧烈且脆性占主导。相比之下, 图 6(b2) 至图 6(e2) 所示的含 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 杂化填料增强的复合材料断口表面均出现明显的鱼鳞状条纹结构。这种断口形貌反映了材料在断裂过程中发生了显著的裂纹偏转和扩展路径的复杂化。多尺寸纳米填料的掺入引起主裂纹的偏斜与分叉, 从而诱发二次裂纹的生成, 促使裂纹扩展路径偏离原有方向, 增加了裂纹扩展的阻力, 显著提升了复合材料的抗拉和抗弯强度。此外, 金属纳米填料的引入赋予了复合材料一定的自修复能力。在裂纹扩展过程中, 填料中的金属纳米粒子与环境中的氧气发生氧化反应, 伴随体积膨胀效应, 有效填补了由于内应力引发的微裂纹, 形成阻裂区, 进一步延缓裂纹扩展, 显著提高了材料的韧性和力学性能。这种机制类似于“自动愈合”效应, 是纳米金属填料在复合材料中发挥功能的一个重要表现。

然而, 如图 6(e2) 所示, 当填料浓度过高时, 断口表面出现大量崩裂碎屑, 断口褶皱呈现以脆断为主的形貌特征。这主要归因于以下两个方面: 首先, 环氧树脂基体与纳米填料之间主要通过物理粘结作用结合, 填料浓度过高导致界面结合力下降, 界面处易形成弱连接区域, 削弱了应力传递效率; 其次, 过高浓度填料易发生团聚和聚集, 产生显著的尺寸不均匀现象和局部缺陷区域, 成为应力集中点, 促进裂

纹的快速扩展和发生断裂, 最终导致复合材料整体弯曲强度的急剧下降。



(a) EP; (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%; (e) 8%

图6 不同含量 Nano-Ti-CNFs-MoS₂ 增强环氧树脂复合材料弯曲断口形貌

4 结束语

在本研究中, 设计并制备了一种含有纳米 Ti-CNFs-MoS₂ 杂化填料的环氧树脂复合材料, 系统研究了其弯曲性能。结果表明, 适量引入杂化填料, 其中 Ti 纳米颗粒氧化生成 TiO₂, 并伴随体积膨胀效应, 有效填充了因内应力引发的微裂纹, 提升了复合材料的弯曲性能。随着填料浓度的增加, 弯曲强度和弯曲模量均呈现先增大后减小的趋势。在最佳填

料浓度(4%)下,复合材料表现出显著提升的弯曲强度和弯曲模量。然而,过多填料的加入导致填料团聚,降低了界面结合强度,不利于弯曲性能的提升。该研究为纳米填料协同增强环氧材料性能提供了理论依据。

参 考 文 献

- [1] Chang L, Friedrich K. Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms[J]. *Tribology International*, 2010, 43(12): 2355-2364.
- [2] Ogbonna V E, Popoola A P I, Popoola O M. A review on recent advances on the mechanical and conductivity properties of epoxy nanocomposites for industrial applications [J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(4): 3449-3487.
- [3] Mirsalehi S A, Youzbashi A A, Sazgar A. Nanomechanical and Tribological Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Nanocomposite: Biomedical Applications[J]. *Polymer Science, Series A*, 2021, 63(1): S75-S84.
- [4] Ahamed M S, Kumar S, Borah L N, et al. Combined self-healing and thermoformability with shape memory effect in epoxy nanocomposite vitrimer from disulfide bond grafted TiO₂ nanoparticles in the presence of a soft phase [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 344: 131149.
- [5] He Y, Chen Q, Liu H, et al. Friction and Wear of MoO₃/Graphene Oxide Modified Glass Fiber Reinforced Epoxy Nanocomposites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(8): 1970018.
- [6] Barrena M I, Gómez De Salazar J M, Soria A, et al. Improved of the wear resistance of carbon nanofiber/epoxy nanocomposite by a surface functionalization of the reinforcement [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 124-128.
- [7] Fouly A, Alkalla M G. Effect of low nanosized alumina loading fraction on the physicochemical and tribological behavior of epoxy [J]. *Tribology International*, 2020, 152: 106550.
- [8] Zhang Y, Yi Y. A molecular dynamics study of 3C-SiC/epoxy nanocomposite as a metal-free friction material [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(8): e54999.
- [9] A K, Mohanty A. Investigation of physical, flexural, and dynamic mechanical properties of alumina and graphene nanoplatelets filled epoxy nanocomposites [J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(5): 2711-2723.
- [10] Chen Z, Dai X J, Magniez K, et al. Improving the mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy nanocomposites using polymerization in a stirring plasma system [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 56: 172-180.
- [11] Feichtenschlager B, Pabisch S, Svehla J, et al. Epoxy Resin Nanocomposites: The Influence of Interface Modification on the Dispersion Structure—A Small-Angle-X-ray-Scattering Study: Surfaces [Z]. 2020; 3, 664-682.
- [12] Lingaiah S, Sadler R, Ibeh C, et al. A method of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocomposites [J]. *Composites*, 2008, 39(1): 196-201.
- [13] Liu H, Liang C, Chen J, et al. Novel 3D network porous graphene nanoplatelets /Fe₃O₄/epoxy nanocomposites with enhanced electromagnetic interference shielding efficiency [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169: 103-109.
- [14] Ullah S, Shen X, Hang G, et al. Nanocomposites of Epoxy with Fe₃O₄ Featuring Dynamic Disulfide Bonds: Fracture Toughness, Reprocessing, and Functional Properties [J]. *Langmuir*, 2025, 41(4): 2443-2457.
- [15] Sugita T, Ito M. Studies of Thermosetting Resin. I. The Infrared Analysis of Cured Epoxy Resins [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan-Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, 38(10): 1620-1627.