

分散方法对碳纳米管 / 环氧树脂性能的影响

赵艳文¹, 徐伟², 陈静¹, 叶宏军¹, 白树城¹, 蒋蔚¹

(1. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300;

2. 驻沈阳飞机工业(集团)公司军事代表室, 沈阳 110034)

[摘要] 使用超声波振荡法和超声波破碎法两种方法制备了不同含量的碳纳米管 / 环氧树脂, 分析了分散前后碳纳米管的形态, 对比了分散方法对环氧树脂固化特性、流变性能、热性能、力学性能的影响, 并研究了产生这种现象的机理。研究表明: 超声破碎分散的 CNTs 形貌发生一定的变化, 分散方法对树脂的固化特性、流变性能影响不明显, 但是对树脂的玻璃化转变温度、力学性能影响较为明显。

关键词: 碳纳米管; 超声振荡; 超声破碎; 环氧树脂

Effect of Dispersing Methods on the Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy

ZHAO Yanwen¹, XU Wei², CHEN Jing¹, YE Hongjun¹, BAI Shucheng¹, JIANG Wei¹

(1. AVIC Composite Corporation LTD, Beijing 101300, China;

2. Military Representative Office of Shenyang Aircraft Industry (Group) Company, Shenyang 110034, China)

[ABSTRACT] In this article, epoxy resin enhanced with carbon nanotubes(CNTs) was dispersed by ultrasonic disruption and ultrasonic agitation. TEM was used to analyze the morphology of CNTs before and after two different dispersing presses. Rheological property, curing behavior, thermal behavior and mechanic behavior was compared using two dispersing method. The results show ultrasonic agitation can shorten the CNTs and improved their dispersion state in the resin, there is barely difference of curing behavior and rheological property between ultrasonic disruption and ultrasonic agitation, but the methods have influence on mechanic behavior and T_g .

Keywords: Carbon nanotubes; Ultrasonic disruption; Ultrasonic agitation; Epoxy

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.04.087

CNTs 拥有碳-碳原子 SP² 杂化形成的 C-C 共价键, 不但自身强度高, 而且容易和树脂基体形成强的界面^[1-3]。有研究表明: 树脂和 CNTs 之间的界面粘结强度可以高达数百 MPa^[4-5], 所以 CNTs 被广泛地用做树脂基体的增强体。

CNTs 拥有高的比表面积和强的表面能^[6], 容易团聚, 难以均匀分散在树脂中。一部分研究表明: 当 CNTs 在树脂中分散良好时, CNTs 能显著提高树脂力学性能和耐温性能^[7-8]; 当 CNTs 在树脂中分散较差时, CNTs 对力学性能和耐温性能影响不明显, 甚至可能由于 CNTs 团聚颗粒过大而降低树脂性能^[9-10]。所以要发挥 CNTs 作为增强体的优秀性能, 使 CNTs 在树脂中均匀分散是关键。

常用的 CNT 分散方法包括物理机械方法、化学处理表面改性法、分散剂处理法等。在实际操作中, 常见的方法是使用物理方法将改性后的 CNTs 分散到树脂基

体中。物理分散法主要包括超声波分散法和高速剪切法, 其中超声波分散法因为操作简单、成本低廉、易于大规模生产等特点被广泛用于 CNTs 分散。

超声波分散法根据设备功率不同又分为超声波振荡法和超声波破碎法, 两种方法主要的差别在于超声波能量的大小, 其中超声波振荡法能量较低, 需要较长的时间才能将 CNTs 分散到树脂中; 超声波破碎法能量较高, 只需要较短的时间即可将 CNTs 分散到树脂中。

研究表明, 使用高速剪切法分散的 CNTs 形貌在分散前后发生了一定的变化: CNTs 在分散后变细、变短^[11]; CNTs 能加快树脂的反应速度^[12]; 加入 CNTs 后树脂的力学性能得到增强, 但是有部分研究结果却与之相反^[13-14]。目前尚无研究表明超声波分散法对 CNTs 形貌会产生影响, 也未有使用不同超声波分散法分散的不同含量 CNTs / 环氧树脂综合性能对比。因此本研究非

常有必要。

本文使用超声波振荡法和超声波破碎法分散 CNTs/环氧树脂体系,研究了分散方法和 CNTs 含量对环氧树脂固化特性、流变性能、热性能、力学性能的影响,并分析了产生这种变化的机理,本研究对 CNTs/环氧树脂体系大规模的应用、降低其生产成本具有一定的推动作用。

1 试验

1.1 原材料与设备

双酚 A 型环氧树脂,无锡树脂厂;改性多元胺固化剂,自制;多壁碳纳米管,拜耳材料有限公司。

设备:力学试验机,Instron 公司;扫描电子显微镜, CamScan 公司;透射电子显微镜,日本精工(JEOL);超声波分散仪,昆山市超声仪器有限公司;超声波破碎仪,宁波新芝生物科技有限公司;差示扫描量热仪, Mettler Toledo 公司;流变仪, Bohlin Instrument 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 CNTs/环氧树脂浇注体制备

将 CNTs 按照质量比为 0.05%、0.1%、0.2% 加入环氧树脂中,搅拌 10min 后置于超声振荡仪中处理 6h 或超声破碎仪中处理 10min,按 100:30 的质量比加入固化剂,混合均匀后将树脂倒入模具中,放入烘箱内固化,树脂固化条件为 70℃,6h。超声波振荡是使用容器将超声波传递到树脂中,产生空化气泡分散 CNTs,而超声波破碎法是将超声探头直接伸入树脂中,通过空化气泡分散 CNTs,后者的超声波空化作用更强,释放能量更大。

1.2.2 性能测试

黏度测试使用旋转流变仪平板法测试,升温速率为 10℃/min;树脂固化特性采用差式扫描量热仪升温扫描法(DSC)测试,升温速率为 10℃/min;浇注体弯曲性能和冲击性能分别按 ISO 178 和 GB/T 1043-93 测试。

浇注体力学性能测试后的试样断面进行喷金处理,置于 20kV 场发射扫描电子显微镜下观察。由于超声波可能会对 CNTs 形貌有影响,将使用不同分散法分散的 CNTs 用酒精冲洗,使用铜网过滤,置于透射电子显微镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 分散方法对 CNTs 形貌的影响

从图 1 (a) 中可以发现:分散前的 CNTs 粗细均匀,能够看见 CNTs 的管壁和空心管状结构,长径比较大^[15]。图 1 (b) 中的 CNTs 使用超声振荡分散,分散

前后 CNTs 形貌没有明显变化, CNTs 粗细均匀。图 1 (c) 中的 CNTs 出现了类似于关节状的黑点,如图 1 (c) 中黑圈所示,这些黑点在图 1 (a)、图 1 (b) 中未曾发现,且黑点处不能看见 CNTs 的管壁和空心管状结构, CNTs 有被截断的趋势。增加超声波破碎的时间,将破碎时间分别增长至 20min 和 30min, CNTs 形貌如图 2 所示。

从图 2 中可以发现:延长超声波破碎时间,关节状的黑点变多, CNTs 有被打断后的痕迹。这表明超声破碎法对 CNTs 形貌有一定的影响,而且破碎时间越长, CNTs 所受影响越明显。

2.2 分散方法对环氧树脂流变及固化特性的影响

图 3 (a) 中的环氧树脂为采用超声振荡法分散,从图 3 (a) 中可以看出:树脂中混入 0.05% (质量分数) 的 CNTs 后树脂的放热峰变窄,放热峰温度升高,4 种树脂固化反应最高放热温度分别为:123.0℃、125.3℃、

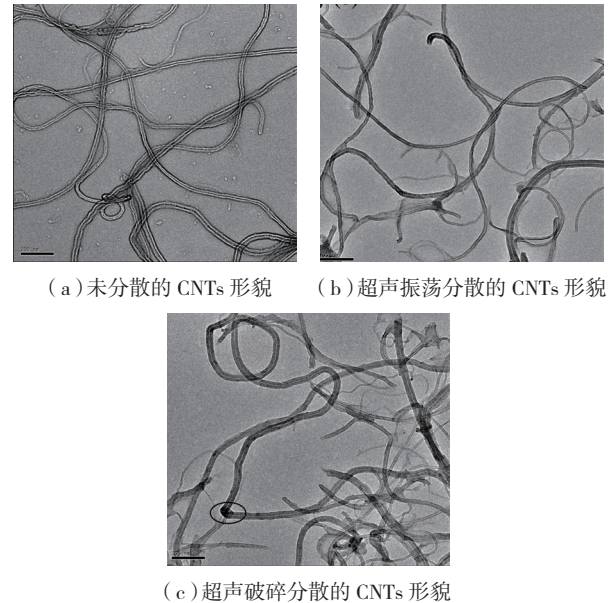


图1 分散前后CNTs形貌
Fig.1 Morphology of CNTs before and after two different dispersing processes

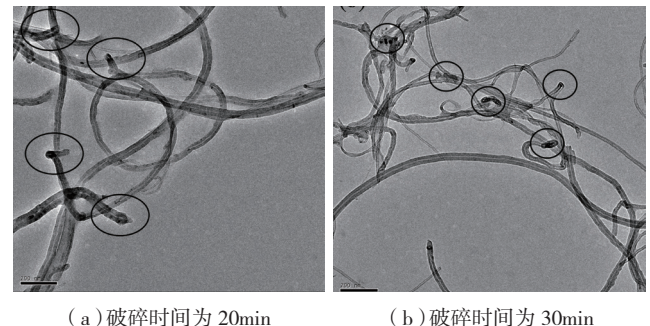
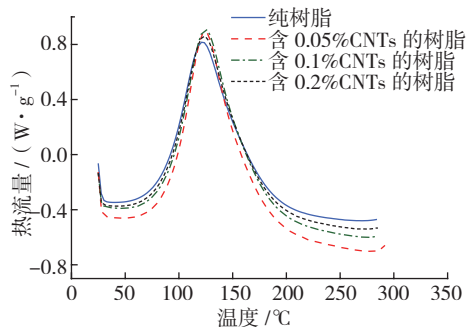


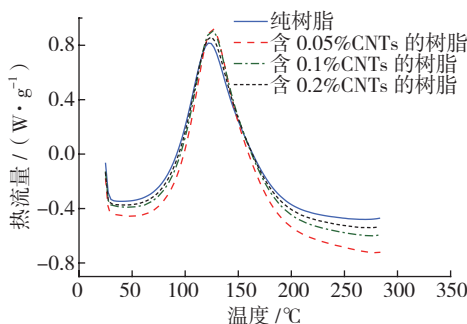
图2 延长超声波破碎时间后的CNTs形貌
Fig.2 Morphology of CNTs increasing the ultrasonic agitation time

124.6℃和124.3℃。单位质量固化放热量分别为439.3 J/g、478.1 J/g、472.4 J/g和467.8 J/g；图3(b)中的环氧树脂为采用超声破碎法分散,从图3(b)可以看出:加入CNTs后,固化反应放热峰变窄,峰值增加。4种树脂固化反应最高放热温度分别为:123.0℃、126.2℃、125.3℃和124.3℃。单位质量固化放热量分别为439.3 J/g、508.1 J/g、482.4 J/g和466.8 J/g。数据表明:CNTs含量为0.05%的环氧树脂拥有最高的固化放热温度和放热量;随着CNTs含量增加,固化反应剧烈程度减小(但都大于环氧树脂体系)。相同CNTs含量两种分散方法分散的树脂固化最高放热温度和单位质量固化放热量差异不大^[16]。

图4(a)中的环氧树脂为采用超声振荡法分散,从图4(a)可以发现:树脂中加入CNTs后树脂的凝胶时



(a) 超声振荡分散 CNTs/环氧树脂固化放热曲线



(b) 超声破碎分散 CNTs/环氧树脂固化放热曲线

图3 各树脂体系固化放热曲线

Fig.3 Cureing exothermic curves of all CNTs/epoxy

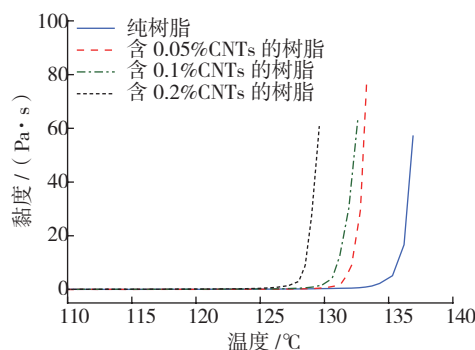
间变短。4种树脂的凝胶温度分别是:136.1℃、133.8℃、131.4℃、128.9℃。相同的规律也可以在图4(b)中发现,图4(b)中的环氧树脂为采用超声破碎法分散,4种树脂的凝胶温度分别是:136.1℃、131.3℃、130.6℃、128.0℃;加入CNTs后树脂固化反应加速、加剧,固化放热量增大,相同CNTs含量两种分散方法树脂固化反应温度差异不大。这是由于CNTs在树脂固化过程中提供了更多的反应中心的缘故^[17],此外CNTs上的-OH也可能会对树脂的固化反应起加速作用,但是分散方法对CNTs加速树脂反应的作用不明显。

图5是树脂体系的玻璃化转变温度(T_g),从图中可以看出:加入CNTs后,树脂的 T_g 提高,增加CNTs含量,树脂 T_g 出现小幅下降,但是仍高于未添加CNTs的。超声振荡分散的树脂玻璃化转变温度要低于超声破碎分散的。

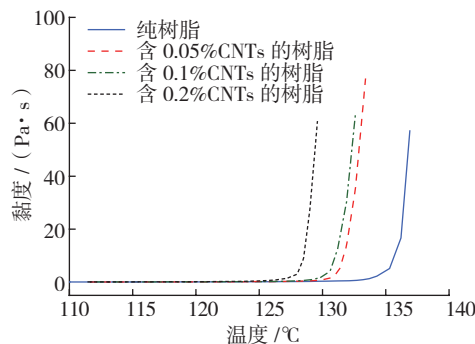
2.3 CNTs对环氧树脂力学性能的影响

图6为CNTs/环氧树脂弯曲模量、弯曲强度、弯曲断裂延伸率、冲击强度的结果。

从图6(a)、(b)、(c)中可以看出:使用超声振荡分散的CNTs/环氧树脂,CNTs含量为0.05%的树脂弯曲性能最高,增加CNTs含量,弯曲性能降低;使用超声波破碎法分散的CNTs/环氧树脂,CNTs含量为



(a) 超声振荡分散树脂黏度-温度曲线



(b) 超声破碎分散树脂黏度-温度曲线

图4 各树脂体系流变曲线

Fig.4 Viscosity curves of all CNTs/epoxy

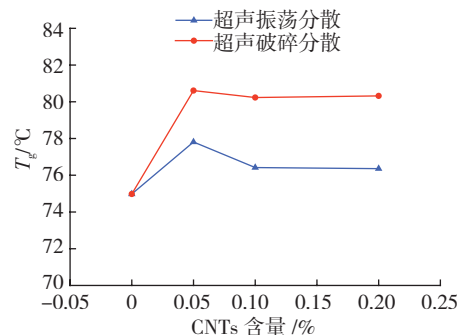
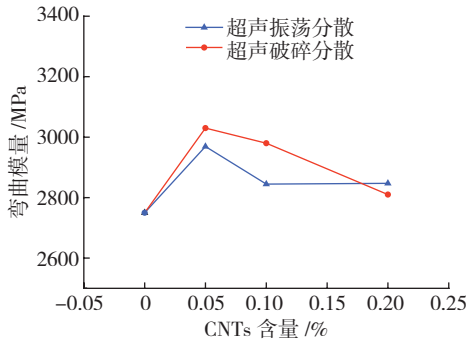
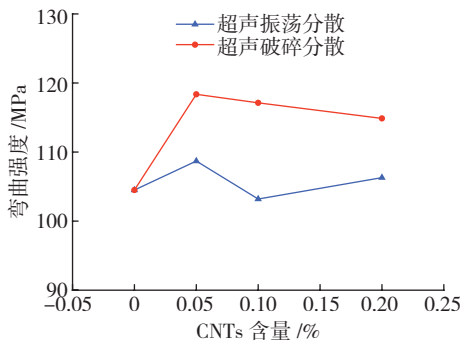


图5 CNTs含量对树脂玻璃化转变温度的影响

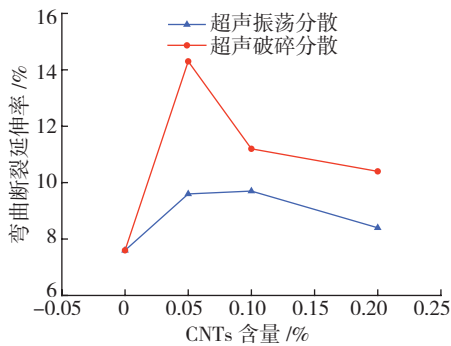
Fig.5 Effect of CNTs on T_g of epoxy



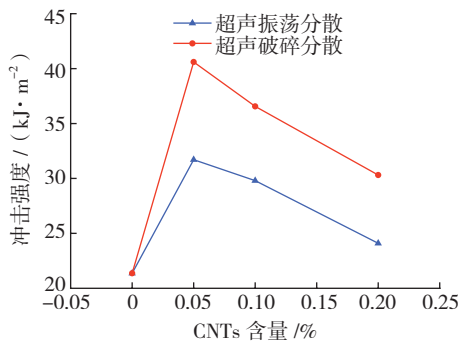
(a) 弯曲模量



(b) 弯曲强度



(c) 弯曲断裂延伸率



(d) 冲击强度

图6 树脂体系力学性能

Fig.6 Mechanic behavior of all CNTs/epoxy

0.05% 的树脂弯曲强度最高,且远高于超声振荡分散的 0.05% CNTs/ 环氧树脂,增加 CNTs 含量,材料的力学性能出现一定程度的降低,但仍高于超声振荡分散的 0.05% CNTs/ 环氧树脂。冲击强度测试的结果与弯曲测

试的结果相似。

从图 7 (a)中可以看出:环氧树脂体系断裂面光滑、平整,断裂裂纹呈现放射的河流状,这是典型的脆性断裂模式;从图 7 (b)中可以观察到:0.05% CNTs/ 环氧树脂体系的弯曲断裂面比较粗糙,存在大量高低起伏的台阶,断裂面上有大量的圆圈状韧窝存在,这是典型的韧性断裂模式;图 7 (c)呈现出和图 7 (b)相同的断裂形貌,但是断裂面更加粗糙,高低起伏的台阶更多、更明显,韧窝更小,这些断裂特征表明树脂在断裂时需要吸收更多的能量,韧性断裂更加明显;而图 7 (d)所呈现的断面和图 7 (a)所呈现的断面相似:断面光滑,呈现放射的河流状断裂条纹。

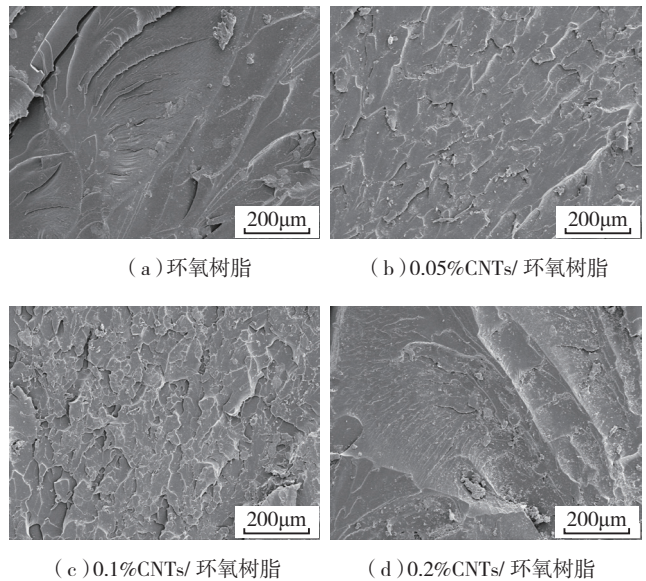


图7 超声振荡树脂弯曲断裂截面

Fig.7 Flexural fracture morphology of CNTs/epoxy dispersed by ultrasonic disruption

综合图 7 的结果和分析可以看出:随着树脂中 CNTs 含量的增加,树脂断裂模式表现出从脆性断裂到韧性断裂,再到脆性断裂的转变:实验使用的 CNTs 经过酸化处理, CNTs 表面嫁接的 -OH 能和树脂发生化学反应,所以当树脂中加入 0.05% CNTs 后, CNTs 能有效地传递载荷,树脂断裂时 CNTs 能吸收更多的断裂能量,树脂呈现出由脆性向韧性的转变;随着 CNTs 含量的增加,这种传递载荷的能力加强,韧性断裂模式愈加明显,表现在树脂断裂面的韧窝变小;当树脂中 CNTs 含量达到 0.2% 时,树脂中过多 CNTs 团聚减弱了传递载荷的能力,树脂呈现出自身脆性的断裂模式。

从图 8 (a)可以看出:环氧树脂体系,弯曲断面光滑、平整,没有高低起伏的台阶,裂纹呈现直线的河流状;从

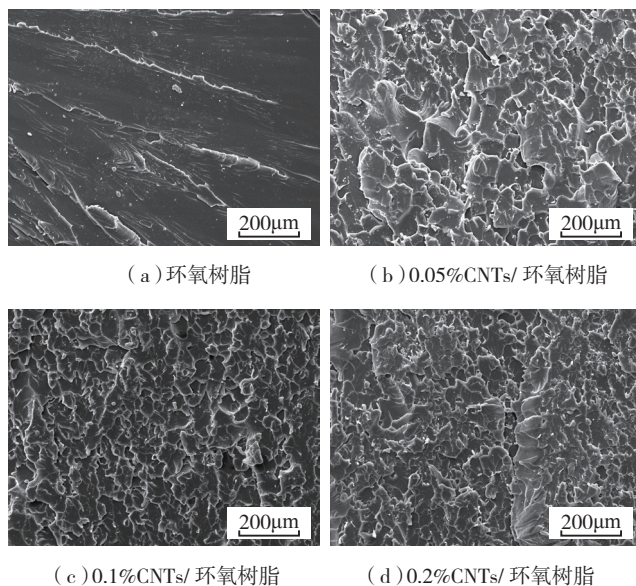


图8 超声破碎树脂弯曲断裂截面

Fig.8 Flexural fracture morphology of CNTs/epoxy dispersed by ultrasonic agitation

图8(b)~(d)中我们可以看出:树脂中加入CNTs后,树脂断面变得粗糙,呈现高低起伏的台阶,断裂裂纹表现出圆形的韧窝状。随着CNTs含量的增加,韧窝变小变密,这表明树脂承载过程中CNTs承受部分载荷,断裂时需要吸收更多的能量,断裂延伸率增加,树脂韧性变强。

3 结论

(1) 超声振荡分散法对CNTs形貌没有影响,超声振荡分散法能量较为集中,分散前后CNTs出现一定数量的断点,超声破碎时间增长,CNTs断点增多;

(2) 加入CNTs后树脂固化放热峰变窄,放热峰温度升高,反应初始温度降低,分散方法对树脂固化特性影响不明显。0.05% CNTs提高树脂玻璃化转变温度最明显,且超声破碎法分散的树脂提高更明显;

(3) CNTs提高了树脂的力学性能,使树脂的破坏模式从脆性破坏转变成韧性破坏,0.05%的CNTs对树脂的力学性能影响最明显,超声破碎法分散的CNTs/环氧树脂力学性能提高效果更显著。

参考文献

[1] TREACY M M, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381(6 584): 678-680.

[2] FENG M Y, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. *Science*, 2000, 237(5 453): 637-640.

[3] COLLINS P G, AVOURIS P. Nanotubes for electronics[J]. *Scientific American*, 2000, 283(12): 62-69.

[4] WAGNER H D, LOURIE O, FELDMAN Y et al. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix[J]. *Application Physical Letter*, 1998, 72(2): 188-190.

[5] LAU K T, SHI S Q, ZHOU L M. Micro-hardness and flexural properties of randomly-oriented carbon nanotube composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2003, 37(4): 365-376.

[6] IJIIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 6348(354):56-58.

[7] UGARTE D, STÖCKLI T, BONARD T M, et al. Filling carbon nanotubes[J]. *Applied Physics A*, 1998, 67: 101-105.

[8] THOSTENSON E T, ZHOU T W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2006, 44: 3022-3029.

[9] SHAO W G, WANG Q, WANG F, et al. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite [J]. *Carbon*, 2006, 44: 2701-2707.

[10] GUO P, CHEN X, GAO X, et al. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 3331-3337.

[11] FU S Y, CHEN Z K, HONG S, et al. The reduction of carbon nanotube (CNT) length during the manufacture of CNT/polymer composites and a method to simultaneously determine the resulting CNT and interfacial strengths [J]. *Carbon*, 2009, 47: 3192-3200.

[12] PUGLIA D, VALENTINI L, ARMENTANO I, et al. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by raman spectroscopy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 827-832.

[13] SCHADLER L S, GIANNARIS S C, AJAYAN P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. *Application Physical Letter*, 1998, 73(26): 3842-3843.

[14] LOURIE O, WANGER H D. Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 975-976.

[15] CHO J, DANIEL M, DIKIN D. A. Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites [J]. *Composites: Part A*, 2008, 39: 1844-1850.

[16] SONG Y. S, YOUN J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites [J]. *Carbon*, 2005, 43(7):1378-1385.

[17] PUGLIA D, VALENTINI L, ARMENTANO I, et al. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by raman spectroscopy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 827-832.

通讯作者: 赵艳文, 工程师, 主要研究方向为树脂基复合材料, E-mail:284955917@qq.com.

(责编 叶枫)