

表面官能化对碳纳米管/环氧复合材料 玻璃化转变温度及韧性的影响*

蒋彩,张鉴炜,尚新龙,林少锋,鞠苏,江大志
(国防科技大学 航天科学与工程学院,湖南 长沙 410073)

摘要:通过碳纳米管的不同表面官能化,构造其与环氧树脂的不同界面。采用动态机械性能分析研究不同表面官能化碳纳米管对环氧树脂复合材料玻璃化转变温度的影响;采用摆锤冲击试验研究环氧树脂复合材料的韧性。结果表明:与纯环氧树脂相比,氨基化碳纳米管/环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度升高,而羧基化碳纳米管/环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度反而有所下降;碳纳米管/环氧树脂复合材料的冲击强度相比纯环氧树脂均提高了近一倍。复合材料性能的这些变化规律主要归因于不同表面官能化碳纳米管与环氧树脂基体间形成了不同的界面。

关键词:碳纳米管;表面官能化;环氧树脂;界面;玻璃化转变温度;韧性
中图分类号:TB332 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2016)01-034-05

Effects of organic functionalization on glass transition temperature and toughness of epoxy resin composites reinforced by carbon nanotubes

JIANG Cai, ZHANG Jianwei, SHANG Xinlong, LIN Shaofeng, JU Su, JIANG Dazhi
(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Different interphases between the carbon nanotubes and the epoxy resin were constructed through the organic functionalization of carbon nanotubes. Effects of different functionalized carbon nanotubes on the glass transition temperature of the epoxy resin composites were investigated by using the dynamic mechanical analysis method; the roughness of epoxy resin composites was studied in the pendulum impact test. Results show that: the glass transition temperature of the composites with amination carbon nanotube is the highest, while that of the composites with carboxylation carbon nanotube is lower than that of the pure epoxy resin; toughness of the composites with embedded carbon nanotubes is doubled. These variation laws in the properties are attributed to the different interphases formed between the functionalized carbon nanotubes and epoxy resin matrixes.

Key words: carbon nanotubes; organic functionalization; epoxy resin; interphase; glass transition temperature; toughness

碳纳米管(Carbon NanoTubes, CNTs)具有独特的表面效应和尺度效应,极高的弹性模量和拉伸强度,优异的导电、导热等性能,在聚合物改性中得到了广泛应用^[1-4]。在聚合物中加入CNTs,一方面,CNTs尺寸与聚合物分子链段尺寸相当^[5],能减缓甚至阻止聚合物分子链段的运动,改变体系对温度的响应,提高聚合物的玻璃化转变温度 T_g ^[6-8];另一方面,CNTs具有较大的长径比,在聚合物承受冲击载荷时能有效传递应力,并通过裂纹偏转、断裂、拔出等机制吸收能量,提高聚合物材料的韧性^[9]。因此,采用CNTs改性聚合物,可望同时提高聚合物材料的 T_g 和韧性,解

决高性能聚合物材料耐温性与韧性不可兼得的矛盾^[10]。已有的研究表明,在聚合物中添加CNTs能显著提高聚合物的韧性,但对聚合物 T_g 有提高也有降低,原因有待进一步研究^[11]。

复合材料由基体、增强体以及两者之间的界面组成。其中,界面状态对复合材料性能具有重要影响^[7, 12-13]。

为了揭示CNTs及不同界面状态对聚合物复合材料 T_g 和韧性的影响规律,通过CNTs的不同表面官能化,构造其与环氧树脂的不同界面。采用通用的环氧树脂CYD-128,分别添加未改性碳纳米管(p-CNTs)、氨基化碳纳米管(NH_2 -CNTs)

* 收稿日期:2015-09-29
基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC11202231);国防科学技术大学科研计划资助项目(JC15-01-03)
作者简介:蒋彩(1987—),女,四川南充人,博士研究生,E-mail:jane19871025@163.com;
江大志(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:jiangdz@nudt.edu.cn

和羧基化碳纳米管(COOH-CNTs),设计并制备碳纳米管/环氧树脂复合材料。由于不同CNTs与环氧树脂基体的反应性不同,在CNTs和基体间将形成不同的结合界面。采用动态机械性能分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)研究不同碳纳米管/环氧树脂复合材料的 T_g ;采用摆锤冲击试验研究其韧性,并与纯环氧树脂CYD-128的性能进行对比分析。讨论CNTs对环氧树脂复合材料 T_g 和韧性的影响规律,重点考察界面的作用和影响效果。

1 实验部分

1.1 实验材料

采用的CNTs均由成都中科院有机化学所提供,长度为50 μm ,直径为8 nm~15 nm,比表面积为233 m^2/g ,质量分数大于95%。其中, NH_2 -CNTs中 $-\text{NH}_2$ 官能团摩尔分数为0.34%,COOH-CNTs中 $-\text{COOH}$ 官能团摩尔分数为1.00%。

环氧树脂CYD-128,中国石化巴陵石化分公司产;对,对'-二氨基二苯甲烷(Diamino-DiphenylMethane, DDM),分析纯,上海三爱思试剂有限公司产;丙酮,分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司产。

1.2 试样制备

1.2.1 碳纳米管的预分散

将0.6 g CNTs加入150 ml丙酮中,搅拌均匀后,在功率为1500 W、占空比为80%、超声波持续时间2.0 s、间隙时间6.0 s及冰水浴下超声乳化分散1 h;称取120.0 g环氧树脂CYD-128,加入100 ml丙酮,在500 W脉冲超声波下分散30 min;混合CNTs和CYD-128,在12 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下剪切分散20 min,再超声乳化分散2 h,得到CNTs均匀分散的树脂混合液。

1.2.2 复合材料的成型与固化

称取31.4 g固化剂DDM,经50 ml丙酮溶解后,加入到上述树脂混合液中,在12 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下剪切分散10 min;将分散好的悬浊液在60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声清洗辅助机械搅拌,蒸发丙酮;将处理过的预混液放入真空干燥箱中,待气泡除尽后取出;把预混液缓慢浇注到70 $^{\circ}\text{C}$ 预热的模具中,将浇注后的模具平放入烘箱,按95 $^{\circ}\text{C}/1\text{h} + 135\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 170\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 的固化制度升温固化。

1.2.3 复合材料试样脱模及后处理

固化完成后,待其自然冷却,脱模,得到CNTs

质量分数为0.4%的碳纳米管/环氧树脂复合材料试样。对试样进行后处理,按DMA和摆锤冲击测试标准加工试样。DMA样品为矩形试样,长 $20 \pm 2\text{ mm}$,宽 $5 \pm 0.5\text{ mm}$,高 $2.5 \pm 0.5\text{ mm}$ 。冲击韧性样品为无缺口矩形试样,长 $120 \pm 2\text{ mm}$,宽 $15 \pm 0.5\text{ mm}$,高 $10 \pm 0.5\text{ mm}$ 。

1.3 测试与表征

DMA采用美国Perkin-Elmer的DMA 8000,三点弯曲加载模式,频率为1 Hz,升温速率2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为从室温到250 $^{\circ}\text{C}$ 。

冲击性能测试采用长春机械科学研究院生产的型号为JS-50的摆锤式冲击试验机,按照国标GB/T 2571-1995测试,每组5个样品,结果取算术平均值。

试样的冲击断面微观形貌表征采用Hitachi公司的S-4800型场发射扫描显微镜。高真空模式,加速电压20 kV,样品表面喷金处理。

2 结果分析与讨论

2.1 界面对复合材料热-机械性能的影响

2.1.1 对储能模量的影响

图1为环氧树脂CYD-128、未改性碳纳米管/环氧树脂复合材料(p-CNT/CYD-128)、氨基化碳纳米管/环氧树脂复合材料(NH_2 -CNT/CYD-128)及羧基化碳纳米管/环氧树脂复合材料(COOH-CNT/CYD-128)在50~250 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的储能模量。

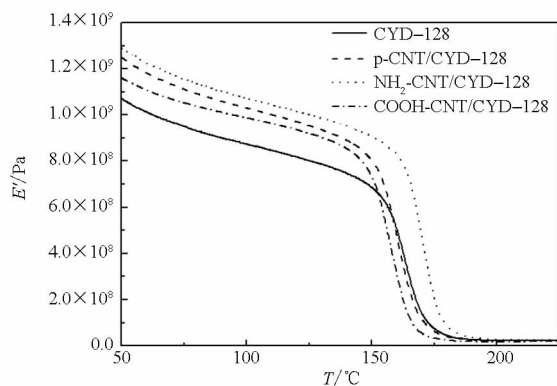


图1 环氧树脂及碳纳米管/环氧树脂复合材料储能模量

Fig. 1 Storage modulus of the CYD-128 and the CNT/CYD-128 composites

由图1可知,在CYD-128中添加CNTs后,碳纳米管/环氧树脂复合材料的储能模量升高。这是由于CNTs本身具有较高的弹性模量,加入到环氧树脂中,复合材料的刚性增大,储能模量增大。

不同表面官能化 CNTs 对环氧树脂储能模量的提高程度不同。其中, $\text{NH}_2\text{-CNT/CYD-128}$ 的储能模量最高, 其次是 p-CNT/CYD-128 , COOH-CNT/CYD-128 的储能模量低于 p-CNT/CYD-128 。由于氨基活性较高, $\text{NH}_2\text{-CNTs}$ 可以参与环氧树脂体系的固化反应, 提高环氧树脂基体的交联密度(采用索氏萃取法测得, p-CNT/CYD-128 和 $\text{NH}_2\text{-CNT/CYD-128}$ 的固化度分别为 97.6% 和 97.9%), CNTs/环氧树脂复合材料刚度进一步增大, 故在所研究的体系中储能模量最大; 而 COOH-CNTs 中羧基的活性不如氨基, 在本文实验条件下, 不能参与到环氧树脂的固化反应中去; COOH-CNTs 的存在, 还阻碍了环氧树脂基体的交联, 降低了复合材料固化度(索氏萃取法测得, COOH-CNT/CYD-128 的固化度为 97.1%), 同时由于 $-\text{COOH}$ 官能团的存在, 且其不与环氧树脂基体成键交联, 故在 COOH-CNTs 与环氧树脂基体间形成了弱界面区, 随温度升高, 刚性下降较快。

2.1.2 对玻璃化转变温度的影响

聚合物的玻璃化转变与聚合物分子链段的运动密切相关。采用 CNTs 的尺度与发生玻璃化转变时交联环氧树脂链段的尺度相当, 加入到环氧树脂中, 将影响环氧树脂链段的运动, 从而改变交联环氧树脂的 T_g , 且不同表面官能团 CNTs 的影响效果不同。图 2 为采用 DMA 方法得到的环氧树脂及不同碳纳米管增强环氧树脂复合材料的 T_g 。

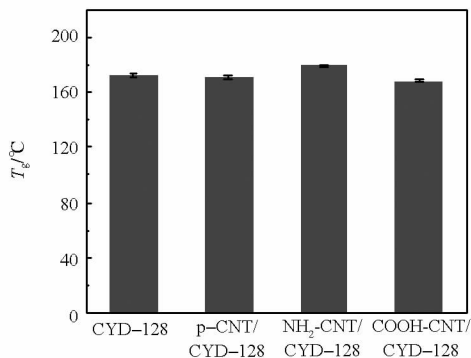


图 2 环氧树脂及碳纳米管/环氧树脂复合材料的 T_g

Fig. 2 T_g of the CYD-128 and the CNT/CYD-128 composites

从图 2 中可以看出, CYD-128 的 T_g 为 $171.9\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 $\text{NH}_2\text{-CNTs}$, 使环氧树脂的 T_g 升高了 $7.2\text{ }^\circ\text{C}$, 达到 $179.1\text{ }^\circ\text{C}$; COOH-CNTs 的加入使环氧树脂的 T_g 降低了 $4.2\text{ }^\circ\text{C}$, 为 $167.7\text{ }^\circ\text{C}$; 而 p-CNT/CYD-128 与 CYD-128 的 T_g 相当, 约为

$171.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

分析认为, 不同 CNTs 加入后, CNTs 与环氧树脂基体间形成了不同结合状态的界面, 对 CYD-128 的 T_g 产生不同的影响效果。 $\text{NH}_2\text{-CNTs}$ 中的一 NH_2 能参与 CYD-128 的固化反应, 使环氧树脂的交联度提高; 同时, 在 $\text{NH}_2\text{-CNTs}$ 与环氧树脂的界面结合区通过共价键相互作用, 界面结合强, CNTs 对环氧树脂分子链段运动的阻碍作用增强, 从而 T_g 提高。而 COOH-CNTs 中的一 COOH 官能团与环氧树脂不能发生反应, COOH-CNTs 与环氧树脂的界面结合区仅靠范德华力相互作用, 界面结合弱, COOH-CNTs 对环氧树脂分子链段运动的束缚作用较弱, 且 COOH-CNTs 的存在阻止了环氧树脂分子链段的缠结, 使基体分子更易于运动; 同时, 由于 $-\text{COOH}$ 官能团本身的位阻效应及其与环氧树脂分子间的排斥力, 在界面处产生较大空隙, 为环氧树脂链段运动提供了更大的自由体积^[7], 两种作用效果均使 T_g 降低。对于 p-CNTs , 一方面, 刚性 CNTs 的加入有利于 T_g 的提高; 另一方面, 由于 p-CNTs 的表面碳原子排列规整, 表面形成大 π 键结构, 呈化学惰性, 与环氧树脂的界面结合区也仅通过范德华力相互作用, 形成弱界面区, 降低 T_g 。两种相反的作用效果相互抵消, 导致 p-CNT/CYD-128 的 T_g 与 CYD-128 的相当。

2.2 界面对复合材料韧性的影响

图 3 为环氧树脂及不同 CNTs 增强环氧树脂复合材料的冲击强度。

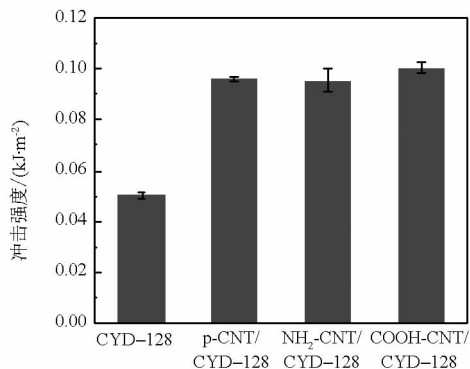


图 3 环氧树脂及碳纳米管/环氧树脂复合材料冲击强度

Fig. 3 Impact strength of the CYD-128 and the CNT/CYD-128 composites

由图 3 可以看出, CYD-128 的冲击强度为 $0.05\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, CNTs 的加入能显著提高环氧树脂的冲击强度, 即提高韧性。 p-CNTs , $\text{NH}_2\text{-CNTs}$ 和 COOH-CNTs 质量分数为 0.4% 的环氧树脂复合材料的冲击强度提高了一倍左右, 分别达到

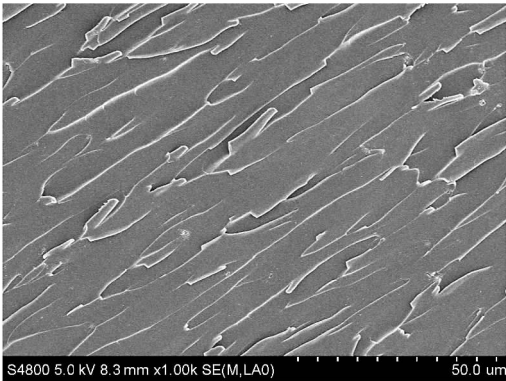
0.096 4 kJ · m⁻², 0.095 7 kJ · m⁻²和 0.103 6 kJ · m⁻², 且不同表面官能化的 CNTs 对环氧树脂冲击强度的影响不显著。当受到冲击载荷时,碳纳米管/环氧树脂复合材料产生裂纹,CNTs 能阻碍裂纹扩展、使裂纹发生偏转,断裂面积增大,消耗更多能量,使环氧树脂冲击强度增大、韧性提高。

相较于 p-CNTs,COOH-CNTs 对环氧树脂韧性的提高效果更好。分析认为:COOH-CNTs 和 p-CNTs 都不能与环氧树脂形成共价键,但由于—COOH官能团的位阻效应及分子间排斥力作用,COOH-CNT/CYD - 128 中的界面结合更弱,形成的弱界面区更宽,界面区能吸收的能量更多,故冲击强度比 p-CNT/CYD - 128 更高。而 NH₂-CNTs 中的一NH₂参与了环氧树脂的固化反应,形成共价键,界面结合强,环氧树脂复合材料的交联密度提高,脆性增加,冲击强度和韧性降低。

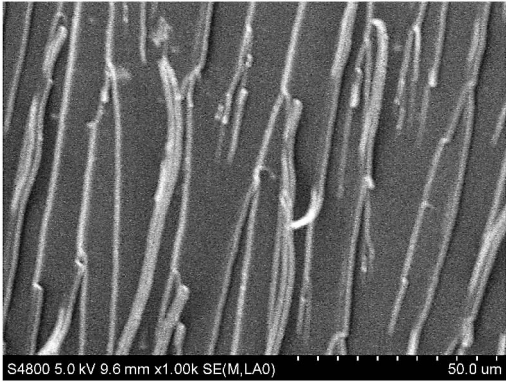
2.3 复合材料冲击断面

图 4 为环氧树脂及不同 CNTs 增强环氧树脂复合材料冲击断面的 SEM 照片。

由图 4(a) ~4(d)可以看出,CYD - 128 的断面光滑平整,呈脆性断面;而碳纳米管/环氧树脂复合材料的冲击断面则较粗糙,呈韧性断面,表明加入 CNTs 使复合材料的韧性提高。



(c) NH₂-CNT/CYD - 128



(d) COOH-CNT/CYD - 128

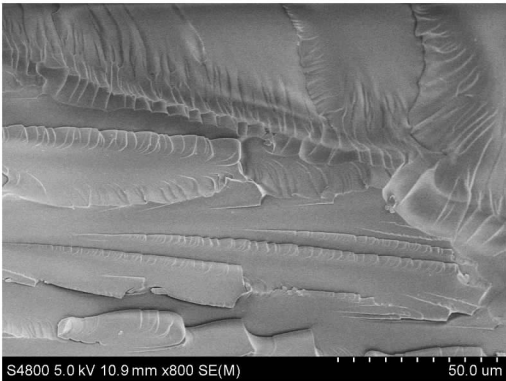
图 4 环氧树脂及碳纳米管/环氧树脂复合材料冲击断面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the CYD - 128 and the CNT/CYD - 128 composites fracture surfaces

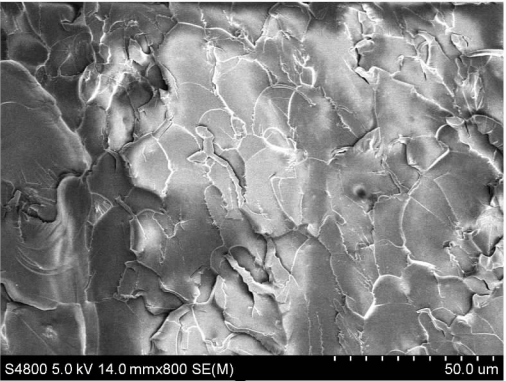
3 结论

采用具有不同表面官能化的 CNTs 增强环氧树脂,得到了具有不同界面结合状态的碳纳米管/环氧复合材料,通过实验研究考察了碳纳米管/环氧复合材料的热 - 机械性能和冲击强度,主要结论包括:

- 1)加入质量分数为 0.4% 的 CNTs 可显著提高环氧树脂的储能模量,且氨基化碳纳米管/环氧树脂复合材料的储能模量最高。
- 2)不同表面官能化 CNTs 对环氧树脂玻璃化转变温度 T_g 的影响不同,氨基化碳纳米管使环氧树脂的 T_g 提高约 7.2 °C,而羧基化碳纳米管使环氧树脂的 T_g 降低了 4.2 °C。该结果表明,强结合界面有利于提高环氧树脂的 T_g 。
- 3)与纯环氧树脂相比,碳纳米管/环氧复合材料的冲击强度提高了约一倍,且冲击断面显示材料呈韧性断裂;而 CNTs 的表面官能化对冲击强度的影响无明显区别,表明碳纳米管/环氧复合材料的冲击强度主要由 CNTs 本身结构决定;弱



(a) CYD - 128



(b) p-CNT/CYD - 128

结合界面有利于提高环氧树脂的冲击强度和韧性。

4) 氨基化碳纳米管可同时提高环氧树脂的 T_g 和韧性。

参考文献 (References)

[1] Han Z D, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites; a review [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7): 914 – 944.

[2] 滕德强, 景惧斌, 田乐, 等. 碳纳米管增强环氧树脂复合材料研究进展 [J]. 塑料科技, 2011, 39(8): 106 – 110. TENG Deqiang, JING Jubin, TIAN Le, et al. Research progress on carbon nanotube reinforced epoxy composites [J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(8): 106 – 110. (in Chinese)

[3] Vajtai R. Springer handbook of nanomaterials [M/OL]. Heidelberg, Germany: Springer, 2013.

[4] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes [J]. Macromolecules, 2006, 39(16): 5194 – 5205.

[5] Rafiee R, Moghadam R M. On the modeling of carbon nanotubes; a critical review [J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56: 435 – 449.

[6] Khare K S, Khare R. Effect of carbon nanotube dispersion on glass transition in cross-linked epoxy/carbon nanotube nanocomposites; role of interfacial interactions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(24): 7444 – 7454.

[7] Khare K S, Khabaz F, Khare R. Effect of carbon nanotube

functionalization on mechanical and thermal properties of cross-linked epoxy-carbon nanotube nanocomposites; role of strengthening the interfacial interactions [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(9): 6098 – 6110.

[8] Chakraborty S, Roy S. Structural, dynamical, and thermodynamical properties of carbon nanotube polycarbonate composites; a molecular dynamics study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(10): 3083 – 91.

[9] Yoonessi M, Lebrón-Colón M, Scheiman D, et al. Carbon nanotube epoxy nanocomposites; the effects of interfacial modifications on the dynamic mechanical properties of the nanocomposites [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(19): 16621 – 16630.

[10] 蒋彩, 江大志. 高性能树脂基体改性的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10): 187 – 190. JIANG Cai, JIANG Dazhi. Progress on modification of high performance resins for composites matrix [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(10): 187 – 90. (in Chinese)

[11] Allaoui A, El Bounia N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? —a review [J]. Express Polymer Letters, 2009, 3(9): 588 – 594.

[12] Rafiee R, Rabczuk T, Pourazizi R, et al. Challenges of the modeling methods for investigating the interaction between the CNT and the surrounding polymer [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013: 1 – 10.

[13] Eslami H, Behrouz M. Molecular dynamics simulation of a polyamide – 66/carbon nanotube nanocomposite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(18): 9841 – 9851.