溶液复合法制备碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料及相关性能研究

许孔力* 许学伟 李丽英 夏 雨 汪 东

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

摘要:本研究通过溶液复合法与机械混合法制备不同质量分数(0、1%、2%、3%和4%)碳纳米管改性环氧树脂纳米复合材料.采用扫描电子显微镜分析碳纳米管在树脂基体中的分散情况,并对复合材料的力学性能和电学性能进行研究.结果表明:溶液复合法制备的质量分数为1%和3%碳纳米管的弯曲强度和弯曲模量分别是(98.6±7.2)和(80.9±12.5)Mpa与(2.14±0.12)和(2.45±0.08)Gpa,其力学性能均高于机械共混法所得的样品;当碳纳米管质量分数达到3%时,电导率大幅提升至0.006 S/m,提升幅度超过9个数量级.

关键词:纳米复合材料;碳纳米管;环氧树脂;溶液复合法

中图分类号:O631.2 **DOI**:10.19789/j.1004-9398.2020.02.007

0 引 言

纳米复合材料(nanocomposites)是一种新型的复合材料[1],通过构建纳米尺度有机—无机复合结构,将无机纳米材料的刚度及多功能性与聚合物的高韧性、可加工性等优势融为一体,从而诞生出不同于一般复合材料的聚合物基纳米复合材料,在高强/高模复合材料以及功能一体化材料(如电学、光学、磁学和生物活性等)均具有广阔的应用前景[2-4].而作为一维纯碳材料,自1991年碳纳米管(carbon nanotubes,CNTs)问世以来[5],因其在力学、导电和导热等方面都具备特殊性能,因此,在增强复合材料、导热复合材料、抗静电材料、电磁屏蔽材料、储氢材料、传感器材料和分子器件等领域引起了科研工作者的广泛关注.1994年,Ajayan等[6]首次报道了碳纳米管/环氧纳米复合材料,自此碳纳米管/聚合物纳米复合材料便成为了材料领域的一大热点.

制备碳纳米管/聚合物纳米复合材料的方法主要包括熔融复合法(即机械共混法)、溶液复合法以及原位聚合法.熔融复合法是制备热塑性聚合物纳米复合材料的常用方法,通过加热并辅以剪切分散的方式,将碳纳米管等纳米填料与聚合物熔体进行混合,但由于复合过程中剪切及分散效果有限,碳纳米管在聚合物基体中的分散效果不理想,目前碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的研究常采用此方法[7].溶液复合法是一种简单而又常见的纳米复合材料制备方法,由于溶液的加入,混合物体系的黏度往往较低,因此,该方法得到的纳米复合材料分散更加均匀,因此在制备膜材料方面有非常大的优势和前景,但目前关于该方法制备碳纳米管/环氧体系纳米复合材料的研究报道较少[6].原位聚合法是一种适用于制备多基团类聚合物纳米复合材料的方法,但该方法需要对碳纳米管这种惰性材料进行强酸及强氧化处理,流程较为繁琐[8].

本研究采用一种简单的溶液复合法,制备具有不同碳纳米管含量的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,并与机械共混法制备开展性能对比研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

3068环氧树脂由航天特种材料及工艺技术研究所提供.多壁碳纳米管(MWCNTs)由中国科学院成都有机化学有限公司提供.TX-10表面活性剂购自国药集团化学试剂有限公司.分析纯丙酮和四氢

收稿日期:2019-04-01

*通信作者:xukl@iccas.ac.cn

呋喃购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2　制备方法

溶液复合法.将环氧树脂溶解在丙酮与四氢呋喃体积比为 1∶1的溶液中,调整合适黏度后加入质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4% 碳纳米管与等量的 TX-10 表面活性剂,>3 000 r/min 搅拌 1 h 完成碳纳米管分散;随后在 60℃下挥发溶剂后在 120℃下固化,分别得到质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4% 碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料.而质量分数为 0 的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料(即纯环氧)通过将环氧树脂直接在 120℃下固化得到.

机械共混法.将环氧树脂加热至 80℃,加入质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4% 碳纳米管与等量的表面活性剂,并以 >3 000 r/min 搅拌 1 h 后于 120℃下固化,制备碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,质量分数为 0 的纯环氧树脂直接在 120℃下固化得到.

1.3　微观结构分析

采用日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样断口处碳纳米管的微观形貌,加速电压为 15 kV,试样断面进行喷金处理.

1.4　力学性能测试

依照《纤维增强塑料弯曲性能试验方法:GB/T 1449—2005》[9]测试材料的弯曲强度与模量.试样厚度 4 mm,长度 ≥80 mm,测试时弯曲速度为 10 mm/min,有效结果数量≥5 个.

1.5　电学性能测试

通过四探针法测试材料的电导率,测试仪器为美国 KETHLY-2000 万用表,截面接触点涂抹银胶以减少接触电阻.

电导率计算公式为:$\delta = L/(R \times S)$.其中,δ 为电导率,S/m;L 为试样长度,m;R 为电阻,Ω;S 为试样截面积,m^2.

2　结果与讨论

2.1　分散情况对比

通过 SEM 对溶液复合法所制备不同含量碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的断面进行表征,如图 1 所示.质量分数为 1% 和 3% 的碳纳米管通过溶液复合法制备的样品断面处裸露的碳纳米管分布均匀,存在大量拔出,部分碳纳米管表面有明显的树脂包覆层,可视范围内无明显团聚或者分相,证明经过溶液复合法处理的碳纳米管与树脂基体相容性良好,碳纳米管分散均匀.而机械共混法制备的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料质量分数仅 1% 就会在树脂基体中产生显著的团聚效应(图 2),证明溶液复合法所制备纳米复合材料的分散均匀性要显著优于机械共混法.

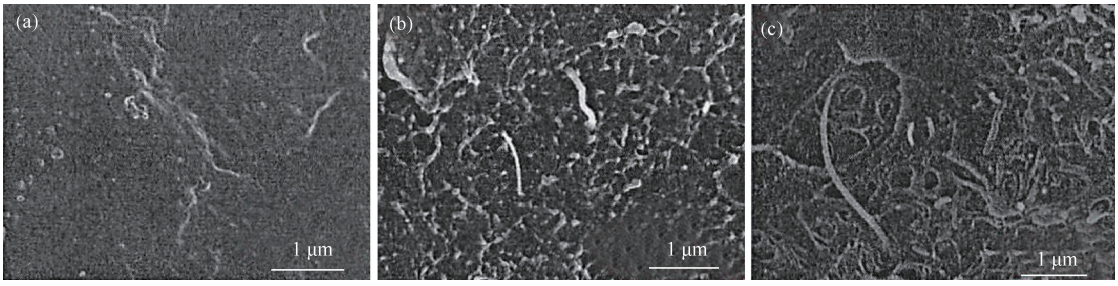


图 1　不同含量的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的断面扫描电子显微镜图

(a)0;(b)1%;(c)3%

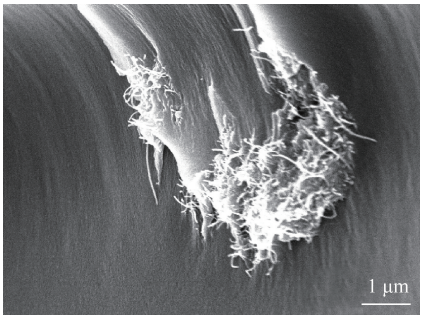


图 2　1% 碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料断面处扫描电子显微镜图

这是因为 TX-10 表面活性剂在有机相中会与碳纳米管形成 π-π 相互作用,依附在碳纳米管的表面,帮助碳纳米管完成分散与解缠结.随着低沸点溶剂的挥发,体系黏度变高,碳纳米管来不及团聚就被固定在树脂体系中,因此,固化后依旧保留着原有的良好分散状态.而机械共混法制备的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料由于树脂黏度较大,再加上碳纳米管与环氧树脂基体相容性较差,存在明显的界面排斥效应,单纯依靠剪切作用难以

实现碳纳米管的均匀分散. 这说明只有通过溶液复合法才能制备分散均匀的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料.

2.2 力学性能对比

不同质量分数碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料弯曲性能列于表 1. 溶液复合法制备的 0、1% 和 3% 碳纳米管的弯曲强度和弯曲模量分别是(89.2 ± 7.1)、(98.6 ± 7.2)和(80.9 ± 12.5)Mpa 与(1.80 ± 0.21)、(2.14 ± 0.12)和(2.45 ± 0.08)Gpa. 当碳纳米管的加入量达到 1% 的时候,材料的弯曲强度与弯曲模量都有一定幅度的提升,其中弯曲强度增强约 11%,弯曲模量增强约 19%. 但是随着碳纳米管含量的进一步增多,当碳纳米管质量分数提高到 3% 时,虽然其弯曲模量还会进一步提升,但是其弯曲强度反而低于纯树脂体系. 同样通过机械共混法制备了碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,并对其弯曲性能开展对比研究. 随着碳纳米管的加入,机械共混法制备复合材料的弯曲强度与模量同样有不同幅度的提升,但提升效果都低于溶液复合法所制备具有相同碳纳米管含量的纳米复合材料.

经分析认为,碳纳米管作为一种高长径比的纳米尺度类纤维材料,可以起到类似短切纤维的增强效果,另外由于碳纳米管比强度和模量都非常高[10],因此,仅 1% 加入量就会产生较为明显的增强效果,不过另一方面因为碳纳米管作为一种微观下刚性的材料,其进一步提高加入量为 3% 时,虽然会导致弯曲模量的提升,但其树脂基体中分散程度可能进一步减弱,出现大量团聚相,导致缺陷的形成,从而导致弯曲强度的大幅下降,反而低于纯树脂的弯曲强度. 而机械共混法由于分散能力有限,不能充分发挥碳纳米管的增强效果,因此提升效果都低于溶液复合法所制备具有相同碳纳米管含量的纳米复合材料.

表 1 不同质量分数碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料弯曲性能

方法	质量分数/%	弯曲性能	
		弯曲强度/Mpa	弯曲模量/Gpa
溶液复合法	0	89.2 ± 7.1	1.80 ± 0.21
	1	98.6 ± 7.2	2.14 ± 0.12
	3	80.9 ± 12.5	2.45 ± 0.08
机械共混法	0	89.2 ± 7.1	1.80 ± 0.21
	1	89.7 ± 7.9	2.10 ± 0.07
	3	77.3 ± 5.7	2.29 ± 0.11

2.3 电学性能对比

2 种方法制备的不同含量碳纳米管的复合材料电导率曲线如图 3 所示. 当碳纳米管含量低于 1% 时,改性环氧树脂的电导率值低于仪器量程下限(1×10^{-12} S/m);当碳纳米管质量分数达到 2% 时,改性环氧树脂的电导率开始出现提升;而当碳纳米管质量分数达到 3% 时,电导率大幅提升至 0.006 S/m,提升幅度超过 9 个数量级. 进一步提升碳纳米管质量分数至 4%,改性环氧树脂的电导率反而有小幅下降.

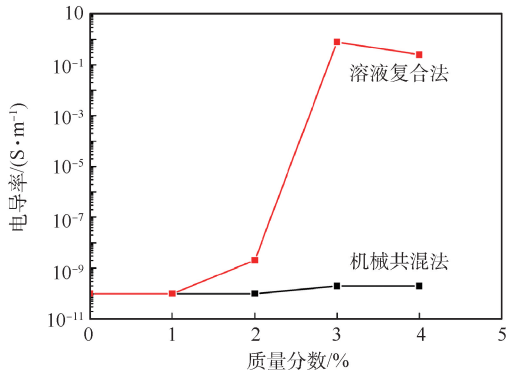


图 3 不同质量分数碳纳米管改性树脂电导率曲线

有研究报导了聚合物/碳纳米管复合材料的电性能,当碳纳米管含量达到逾渗阈值(percolation threshold),电导率数值发生一个明显的飞跃[11-12]. 碳纳米管改性环氧的逾渗阈值应为 2% ~3%. 随着碳纳米管质量分数的进一步提升,碳纳米管在树脂基体中分散程度可能进一步减弱,出现大量团聚相,影响碳纳米管的解缠结以及连续网络的形成,因此,碳纳米管改性树脂的电导率反而有小幅下降. 反观机械共混法,仅当碳纳米管质量分数增至 3% 以上时,其电导率有略微上升,说明树脂体系内并没有导电网络形成,该结果也与 SEM 观测的微观结果相吻合.

3 结 论

本文通过溶液复合法和机械共混法制备了碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料,同机械共混法相比,碳纳米管在树脂基体中分散均匀,与树脂基体相容性良好,未出现明显团聚. 力学性能结果表明,随着碳纳米管的加入,无论是溶液复合法还是机械共混法所制备的碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的弯曲性能都有一定提升,但溶液复合法所制备材料的提升幅度更大. 而且随着碳纳

米管的加入,复合材料的导电性能大幅提升,当碳纳米管质量分数为 3% 时,提升幅度超过 9 个数量级,而机械共混法所制备材料导电性能基本不变.

参 考 文 献

[1] ROY R. Ceramics by the solution-sol-gel route[J]. Science, 1987, 238: 1664 – 1666.

[2] 白春礼. 纳米科学与技术[M]. 昆明:云南科学技术出版社,1995.

[3] 毕耜静,郭春乾,康乐,等. 石墨烯/TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能的研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版),2019,40(1):30 – 36.

[4] 刘立华,栾震,陈梦玉,等. 氢氧化铝阻燃剂的表面改性及在软质聚氯乙烯中的应用研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版),2019,40(2):37 – 41.

[5] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56 – 58.

[6] AJAYAN P M, STEPHAN O, COLLIEX C, et al. Aligned carbon nanotubearrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite[J]. Science, 1994, 265(5176): 1212 – 1214.

[7] BRYNING M B, ISLAM M F, KIKKAWA J M, et al. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single wall carbon nanotube epoxy composites[J]. Advanced Materials, 2005, 17(9): 1186 – 1191.

[8] ZHU J, PENG H Q, RODRIGUEZ-MACIAS F, et al. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(7): 643 – 648.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[10] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(5334): 1971 – 1975.

[11] GRUNLAN J C, MEHRABI A R, BANNON M V, et al. Water based single walled nanotube filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold[J]. Advanced Materials, 2004, 16(2): 150 – 153.

[12] LIANG L, GAO C, CHEN G, et al. Large-area, stretchable, super flexible and mechanically stable thermoelectric films of polymer/carbon nanotube composites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(3): 526 – 532.

Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites by Solution Compound Method

XU Kongli XU Xuewei LI Liying XIA Yu WANG Dong

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Process Technology, Beijing 100074)

Abstract: In this paper, different mass fractions (0, 1%, 2%, 3% and 4%) of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites were prepared by solution compound method and mechanical blending, respectively. Scanning electron microscopy was used to analyze the dispersion of MWCNTs in the resin matrix, and the mechanical properties and electrical properties of the composites were investigated. The results showed that the flexural strength / flexural modulus of 1% and 3% carbon nanotubes prepared by solution composite method were (98.6 ± 7.2) and (80.9 ± 12.5) Mpa, (2.14 ± 0.12) and (2.45 ± 0.08) Gpa, respectively. All mechanical properties were higher than those obtained by mechanical blending. And when the content of carbon nanotubes reached 3%, the conductivity was greatly increased to 0.006 S/m, and the improvement was over 9 orders of magnitude.

Keywords: nanocomposite; carbon nanotubes; epoxy; solution compound method