

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.003

EP/MWCNTs 复合材料的制备及其压阻性能

李风^{1,2}, 张密^{1,2}, 于洲^{1,2}, 张瑾^{1,2}, 季志鹏³

(1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心, 山东东营 257000; 2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田检测评价研究有限公司, 山东东营 257000; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 通过对环氧树脂(EP)基复合材料施加载荷并分析由此产生的电学信号的变化, 是未来设备损伤自监测的一个新方向。为了实现EP基复合材料在服役过程中的损伤自监测, 以多壁碳纳米管(MWCNTs)作为EP的填充材料, 利用非离子型分散剂(TritonX-100)对MWCNTs进行非共价处理并将其与EP共混, 同时分别将含有羟基、羧基和氨基的MWCNTs与EP共混, 制得非共价处理和共价处理的EP/MWCNTs复合材料。研究了这两种处理方式对EP/MWCNTs复合材料性能的影响, 并与未处理的复合材料进行了对比, 同时对所制备的EP/MWCNTs复合材料进行力-电协同试验, 测试复合材料的压阻性能, 探索复合材料的损伤自监测潜力。结果表明, 当EP掺入共价处理的MWCNTs时, MWCNTs极性基团会与EP产生化学键, 可以有效改善MWCNTs和EP材料的界面结合从而提升材料的力学性能, 但共价处理破坏了MWCNTs结构, 导致复合材料电导率相对较低。经实验验证, 当EP中掺入非共价处理的MWCNTs时, MWCNTs可以实现单束分散, 且在其质量分数为0.3%时使复合材料的拉伸强度比纯EP提高6.99 MPa, 电导率上升4个数量级。当非共价处理的MWCNTs质量分数达到0.7%时, 复合材料具有最大的压阻灵敏度, 为4.5。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 环氧树脂; 压阻效应

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0014-10

Preparation of EP/MWCNTs Composites and Their Piezoresistive Properties

Li Feng^{1,2}, Zhang Mi^{1,2}, Yu Zhou^{1,2}, Zhang Jin^{1,2}, Ji Zhipeng³

(1. Technical Testing Center of Shengli Oilfield Branch of China Petroleum and Chemical Corporation, Dongying 257000, China;

2. Shengli Oilfield Testing and Evaluation Research Co., Ltd. of China Petroleum and Chemical Corporation, Dongying 257000, China;

3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Analyzing the electrical signals changed by applying loads on epoxy resin (EP) based composites is a new direction for future equipment damage self-monitoring. In order to achieve damage self-monitoring of EP based composites during service, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used as the filler material for EP, which were non-covalently treated using non-ionic dispersant (TritonX-100) and then blended with EP, simultaneously, MWCNTs containing hydroxyl, carboxyl and amino groups were blended with EP, so the EP/MWCNTs composites with non-covalent and covalent treatments were prepared respectively. The effects of the two treating methods on the EP/MWCNTs composites were studied and compared with untreated composites. The mechanical electrical synergistic experiment was conducted on the EP/MWCNTs composites to test the piezoresistive properties and explore the potential of the composite damage self-monitoring. The results indicate that when covalently treated MWCNTs are added to EP, the polar groups of the MWCNTs can form chemical bonds with EP, which can effectively improve the interface bonding between MWCNTs and EP materials, thereby enhancing the mechanical properties of the composite. However, the covalent treatment damages the structure of MWCNTs, resulting in relatively low conductivity of the composites. Through experimental verification, when non-covalently treated MWCNTs are added to EP, MWCNTs can achieve single beam dispersion, and the tensile strength of the composite increases by 6.99 MPa compared to pure EP materials at a mass fraction of 0.3% MWCNTs, and the conductivity increases by 4 orders of magnitude. When the mass fraction of non-covalently treated MWCNTs is 0.7%, the composite has the maximum piezoresistive sensitivity of 4.5.

Keywords : carbon nanotubes ; composite ; epoxy resin ; piezoresistive effect

基金项目: 中国石化股份公司重点实验室项目(KL22001)

通信作者: 季志鹏, 硕士研究生, 主要从事复合材料学的研究

收稿日期: 2023-08-15

引用格式: 李风, 张密, 于洲, 等. EP/MWCNTs 复合材料的制备及其压阻性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 14-23.

Li Feng, Zhang Mi, Yu Zhou, et al. Preparation of EP/MWCNTs composites and their piezoresistive properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 14-23.

双酚A型环氧树脂(EP)基复合材料及制品具有强度高、抗疲劳、耐腐蚀等优点,工业应用日益广泛。但复合材料设备维护和检测却有着检测流程复杂、需要生产设备停机、监测时效性差等缺点。随着科技的不断进步与发展,设备自监测材料逐渐成为众多研究中的焦点。常规检测例如光栅光纤嵌入会导致复合材料产生微小缺陷,在设备服役期间会产生应力集中并加速材料的结构裂纹、分裂、脱黏等损伤形成。近些年国内外分别尝试使用超声波探查、热电偶监测、声发射分析^[1]等方法。这些技术往往受限于材料本身性质或者在服役环境中易受干扰,没有得到大规模应用。而自监测材料不需要常规检测方式所用的复杂传感器,材料本身就具有传感器的性质,当其受到外力影响时可以同步检测出电学信号^[2]。其监测原理相对简单,监测方式不损伤材料,大大降低了采集信号的难度,尤其适用于大型储罐和管道^[3]。

碳纳米管是一种新型纳米碳材料,主要是通过电弧法、激光法、气相沉积法等方法制得。由于其优异的力学、热力学、电学性能,碳纳米管在电化学、工程材料等领域受到了极高的关注。将碳纳米管和EP分散混合之后经过处理的复合材料,可以在内部形成导电网络,通过材料应变产生的电阻变化进行复合材料自监测,即在基体材料通过感知外部应力,再通过力-电压阻性能实现材料健康监测^[4-5]。在复合材料基体中添加碳纳米材料的方式还可以改善复合材料原有的力学性能和其它物理性能。

碳纳米管改性可分为共价改性和非共价改性两种。共价改性指的是通过化学手段破坏碳纳米管上原来的 sp^2 结构,并接枝上目标基团。碳纳米管表面接枝的极性基团可以有效降低碳纳米管的表面能,还可以与基体材料产生共价键反应,使其界面性能提升。常见的碳纳米管共价改性时引入的官能团有 $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ 等。共价改性可以明显提升MWCNTs与基体材料的结合能力,但代价是破坏了MWCNTs的完整性,从而会影响其电学性能^[6]。非共价改性则是利用了分散剂分子和MWCNTs之间的范德华力、 π - π 斥力等,使分散剂分子均匀包裹在MWCNTs表面,提升MWCNTs的分散能力。非共价改性不会破坏MWCNTs的完整性,所以不会影响MWCNTs原有的优异性能,但是非共价改性不稳定,极易受分散液的环境变化而变

化,且分散剂分子不能去除,有可能会影响改性体系的性能。

笔者分别选取非共价改性和共价改性的碳纳米管(MWCNTs),制备两种EP/MWCNTs复合材料,研究MWCNTs添加量和处理方法对材料本身性能影响,为利用EP/MWCNTs材料制作大型自监测设备做好前期研究工作。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型EP:E44,中国台湾长春集团有限公司;

甲基四氢苯酐(固化剂):武汉瞿尔生物科技有限公司;

苕基三乙基氯化铵(促进剂):恒信化工有限公司;

MWCNTs、羟基 MWCNTs (MWCNTs-OH)、羧基 MWCNTs (MWCNTs-COOH)、氨基 MWCNTs (MWCNTs-NH₂):长度为10~20 μm ,纯度>95%,南京先丰纳米有限公司;

无水乙醇、丙酮:中国成都科龙化学试剂公司;

曲拉通(TritonX-100):江苏海安石油化工有限公司;

导电银漆:北京天工配件有限公司;

环氧铜胶:广东品恒胶业有限公司;

紫铜丝:直径1 mm,江苏碧灵铜业有限公司。

1.2 主要仪器和设备

三辊研磨机:S65型,武汉武进八方有限公司;

拉曼光谱测试仪:NICOLET 6700型,美国赛默飞世尔科技公司;

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)仪:SPECTRONIC 200型,美国赛默飞世尔科技公司;

动态力学分析(DMA)仪:DMA Q800型,美国TA公司;

透射电子显微镜(TEM):JSM-IT500LA型,日本株式会社;

扫描电子显微镜(SEM):EVO 15型,德国蔡司公司;

电子万能试验机:AI-7000-SU1型,高铁检测仪器有限公司;

LCR数字电桥:TH 2826型,同辉电子仪器有限公司。

1.3 EP/MWCNTs复合材料的制备

(1)未处理的EP/MWCNTs复合材料制备。

将一定量的EP液加入烧杯中,按照质量分数分别称取0.1%,0.3%,0.5%,0.7%,1.0%的原始MWCNTs加入烧杯中,之后进行三辊研磨3次分散,再将上述混合液与固化剂和促进剂按比例混合,经过搅拌10 min后真空脱气,再将混合溶液倒入不锈钢模具中,160℃加热1 h。

(2)非共价处理的EP/MWCNTs复合材料制备。

按照上述相同的质量分数分别称取原始MWCNTs加入烧杯中,加入100 mL丙酮及适当比例的分散剂曲拉通(TritonX-100),混合后进行超声水浴2 h处理,之后加入100 g EP液搅拌均匀,放入真空烘箱80℃蒸发溶剂2 d,取出后进行三辊研磨3次分散,再将混合液与固化剂和促进剂按比例混合,之后采用相同的方法脱气固化。非共价处理的MWCNTs记为MWCNTs-T。

(3)共价处理的EP/MWCNTs复合材料制备。

分别按照上述相同的质量分数称取MWCNTs-OH, MWCNTs-COOH, MWCNTs-NH₂加入烧杯中,加入100 mL丙酮,混合之后进行超声水浴2 h处理,之后加入100 g EP液搅拌均匀,放入真空烘箱80℃蒸发溶剂2 d,进行三辊研磨3次分散,之后采用相同的方法脱气固化。

(4)EP/MWCNTs复合材料样条处理。

样条脱模后使用无水乙醇清洗,并用砂纸打磨表面,之后涂覆一层导电银漆,然后将紫铜丝和环氧铜胶粘贴在样条表面,放入烘箱80℃固化1 h,以进行下一步电学测量操作。

1.4 测试与表征

SEM表征:采用SEM对样品拉伸断面进行微观形貌扫描,测试前将样品真空喷金处理2 min,设备电压设置为20 kV。

TEM表征:采用50~200 kV电子束,样品厚度控制在100 nm,样品经铜网承载,装入样品台,放入样品室进行观察。

UV-vis测试:分别配置10,20,30,40,50 μg/mL的原始MWCNTs丙酮液、共价改性MWCNTs丙酮液和MWCNTs-T丙酮液,水浴超声处理2 h,分别倒入标准比色皿进行扫描测试,每次测试之前采集背景去除误差。

拉曼光谱测试:取10 mg样品分散在丙酮溶液

中,之后超声处理5~10 min,将分散好的溶液滴在硅片上烘干测试。

DMA测试:选取三点弯曲模式,其中试件尺寸长50 mm、宽10 mm、厚度4 mm,温度扫描区间为20~250℃。

力学性能测试:根据GB/T 1040.2-2006制备哑铃型样条,进行拉伸以及弯曲测试,测试速度1 mm/min。对相同处理条件下的样条,至少取5根进行测试,之后取平均值。

电学性能测试:根据GB/T 1410-2016制备矩形样条,进行交流电测量,测试记录1 min,取数据平均值,并量取尺寸计算体积电导率。

压阻性能测试:同时连接电学性能测试设备和力学性能测试设备,进行拉伸试验,测试速度1 mm/min,电学性能方面采用交流电模式,记录样条在不同应变下的拉伸强度和电阻值变化。

压阻灵敏度按式(1)计算。

$$G = \frac{\Delta R/R}{\Delta \varepsilon} \quad (1)$$

式中:G——压阻灵敏度;

$\Delta R/R$ ——电阻变化率;

$\Delta \varepsilon$ ——应变率。

2 结果与讨论

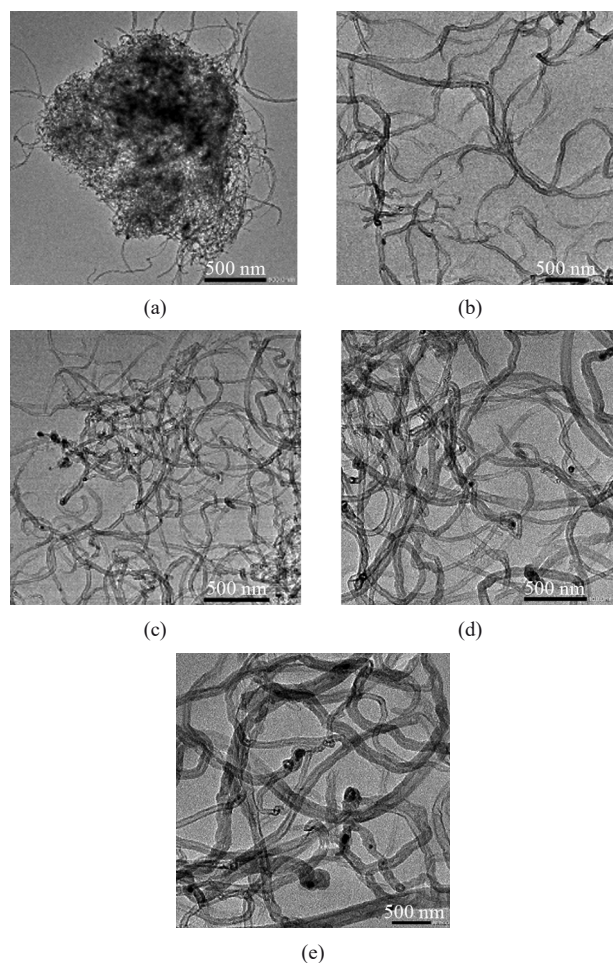
2.1 MWCNTs的结构与性能分析

(1)MWCNTs的形貌分析。

用TEM拍摄的MWCNTs形貌如图1所示。由图1a可以看出,原始MWCNTs团聚现象很严重,分散能力较差,MWCNTs之间作用力较强,管之间缠绕严重。图1b为非共价改性处理之后的MWCNTs-T,观察到MWCNTs-T在丙酮中分散良好,MWCNTs之间的间隙变大,原因可能是分散剂提供的斥力作用增强使得MWCNTs不再相互缠绕,分散有序^[7]。图1c、图1d和图1e分别为MWCNTs-OH, MWCNTs-COOH和MWCNTs-NH₂的样品,共价改性之后MWCNTs表面增加了极性基团,一定程度上提升了MWCNTs在丙酮溶液中的相容性。可以观察到3种共价改性的MWCNTs之间的斥力作用明显,但仍存在少量缠结。

(2)MWCNTs的拉曼光谱分析。

图2为共价处理的MWCNTs-COOH, MWCNTs-OH, MWCNTs-NH₂以及非共价处理的MWCNTs-T的拉曼图谱。图2中位于1338,1567 cm⁻¹的特征峰,分别属于MWCNTs的D带、G带。



a—原始MWCNTs; b—MWCNTs-T; c—MWCNTs-OH;
d—MWCNTs-COOH; e—MWCNTs-NH₂

图1 不同处理方式的MWCNTs的TEM照片

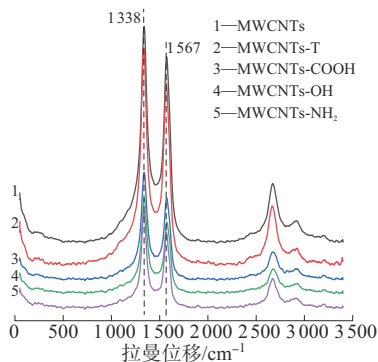


图2 不同处理方式的MWCNTs的拉曼光谱

其中G带代表了MWCNTs有序sp²石墨碳结构,而D带代表了无序sp³碳结构缺陷^[8]。通常使用D带和G带峰值比(I_D/I_G)来表征MWCNTs的完整性,结果见表1。由表1可以看到共价处理后的MWCNTs的 I_D/I_G 值分别为1.28, 1.32, 1.33, 大于未处理的原始MWCNTs的1.16,说明共价处理使3种MWCNTs的完整性受到了破坏。而采用非共价处理法的

MWCNTs-T的 I_D/I_G 值与原始MWCNTs基本没有差异,说明非共价处理保证了原始MWCNTs的完整性。

表1 不同处理方式的MWCNTs的 I_D/I_G 值

MWCNTs样品	I_D/I_G
原始MWCNTs	1.16
MWCNTs-OH	1.28
MWCNTs-COOH	1.32
MWCNTs-NH ₂	1.33
MWCNTs-T	1.19

(3) MWCNTs的UV-Vis分析。

UV-Vis法是一种常见用于确定溶液中物质的性质和浓度的分析技术。根据比尔-兰伯特(Lambert-Bee)定律[式(2)],采用已知浓度生成的校准曲线,即可根据曲线的斜率和已知比色皿长度来确定比消光系数。根据前人的研究^[9],MWCNTs在500 nm处的比消光系数 $\epsilon_{500}=28.6 \text{ cm}^2/\text{mg}$,由此可检验MWCNTs在丙酮中的分散能力。实验中使用水浴式超声仪进行超声处理,之后测量500 nm波长下的吸光度。单束MWCNTs在500 nm处可以检测到吸收,而缠结大块的MWCNTs在紫外-可见光区域不能检测到吸收。原始MWCNTs单个管之间存在强烈的 π - π 相互作用,且不溶于大多数溶剂^[10]。因此,UV-Vis测得的吸光度仅对单束分散的MWCNTs有效,若分散的MWCNTs在实验过程中重新聚集,吸光度将逐渐降低。可以使用UV-Vis来表征MWCNTs在丙酮溶液中的分散程度,并使用Lambert-Beer定律来确定溶解或分散在溶液中的MWCNTs的浓度,即分散浓度,从而根据式(3)计算得到有效分散率。

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

式中: A ——吸光度;

ϵ ——比消光系数, cm^2/mg ;

c ——样品浓度, mg/mL ;

l ——比色皿长度, cm 。

$$Q = \frac{c_1}{c_0} \quad (3)$$

式中: Q ——有效分散率,%;

c_1 ——样品分散浓度(UV-Vis计算得出), mg/mL ;

c_0 ——样品实际浓度, mg/mL 。

记录原始MWCNTs,3种共价处理MWCNTs及非共价处理MWCNTs在丙酮溶液中的吸光度及静置处理6 h后的吸光度,并计算其有效分散率,结果

见表2。利用表2的吸光度值计算溶液中MWCNTs单束的有效分散率,发现随着MWCNTs浓度的增加,原始MWCNTs、3种共价处理MWCNTs以及非共价处理MWCNTs的有效分散率在溶液浓度较高时都产生了下降现象。这可能是因为在低MWCNTs浓度下,分散剂的量足以均匀地涂覆MWCNTs表面,而后当MWCNTs浓度增加到分散剂的量刚好足以分散MWCNTs的值时,再进一步增大MWCNTs浓度,分散剂分子不足以分散足量的MWCNTs,故最终导致有效分散率下降。由表2看出,非共价改性的MWCNTs丙酮溶液在各个浓度下的有效分散率均高于原始MWCNTs,尤其是在浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ 时,其有效分散率达到最大,为54.2%,且经过6 h静置测量之后仍能保持稳定分散。说明了分散剂分子包裹住了MWCNTs管壁,强力的斥力作用让MWCNTs之间相互排斥,更多的MWCNTs解开缠结以单束形式分散在溶液中。表2中的共价

表2 不同处理方式下不同浓度MWCNTs的丙酮溶液
吸光度和有效分散率

样品编号	吸光度	有效分散率/%	静置6 h后有效分散率/%
C-1	0.046	15.1	7.7
C-2	0.095	15.7	8.4
C-3	0.101	11.2	5.3
C-4	0.089	7.4	2.1
C-5	0.065	4.3	0.2
C-OH-1	0.066	21.8	13.4
C-OH-2	0.104	17.3	10.3
C-OH-3	0.203	22.4	11.4
C-OH-4	0.141	12.3	9.2
C-OH-5	0.153	10.1	5.6
C-COOH-1	0.071	23.4	15.7
C-COOH-2	0.161	26.7	16.1
C-COOH-3	0.193	21.3	14.3
C-COOH-4	0.298	24.6	17.2
C-COOH-5	0.267	17.8	10.5
C-NH ₂ -1	0.053	17.6	9.6
C-NH ₂ -2	0.092	15.2	10.8
C-NH ₂ -3	0.119	13.1	10.2
C-NH ₂ -4	0.178	14.7	9.1
C-NH ₂ -5	0.169	11.2	11.6
C-T-1	0.164	54.2	49.3
C-T-2	0.299	49.4	44.1
C-T-3	0.429	47.2	40.9
C-T-4	0.589	48.6	41.8
C-T-5	0.699	46.2	39.7

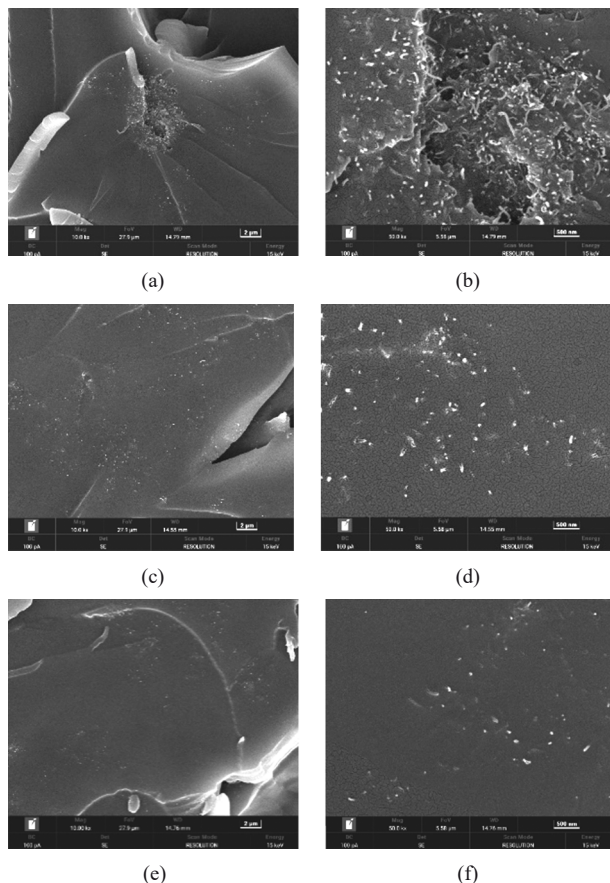
注:样品编号中的C,C-OH,C-COOH,C-NH₂,C-T分别代表原始MWCNTs丙酮溶液,MWCNTs-OH丙酮溶液,MWCNTs-COOH丙酮溶液,MWCNTs-NH₂丙酮溶液和MWCNTs-T丙酮溶液,数字1~5分别代表溶液的浓度为10,20,30,40,50 $\mu\text{g/mL}$ 。

改性的MWCNTs的丙酮溶液有效分散率相较于原始MWCNTs提升有限,另外,虽然MWCNTs管壁上的极性基团提升了极性也增加了在溶剂中的溶解能力,但是在6 h之后大部分MWCNTs仍会聚沉,无法提供稳定的分散状态。

2.2 共价、非共价处理的EP/MWCNTs复合材料形貌和性能分析

(1)微观形貌分析。

MWCNTs在基体中的分散效果直接决定了EP/MWCNTs复合材料的电阻率以及压阻效应,图3分别为MWCNTs质量分数为0.1%的未经处理的EP/MWCNTs复合材料、共价处理EP/MWCNTs-OH复合材料以及非共价处理EP/MWCNTs复合材料的断面SEM照片。图3a所示的复合材料断面处有大量MWCNTs的缠结,未处理的原始MWCNTs无法分散导致其难以在基体中形成可靠的导电网络。在图3b中还观察到MWCNTs拔出现象,说明未处理MWCNTs在基体中具有弱界面结合力,且大块缠结



未处理EP/MWCNTs材料:a—放大10 000倍;b—放大50 000倍
共价处理EP/MWCNTs-OH材料:c—放大10 000倍;d—放大50 000倍
非共价处理EP/MWCNTs材料:e—放大10 000倍;f—放大50 000倍

图3 不同处理方式的EP/MWCNTs材料SEM照片

的原始MWCNTs在基体中充当缺陷点使得材料力学性能下降。图3c显示,在共价处理EP/MWCNTs-OH复合材料中通过引入极性基团可改善MWCNTs的缠结。由图3d可以看到MWCNTs拔出减少,说明共价改性MWCNTs-OH材料与EP基体之间产生化学键提升了界面结合能力。图3e显示,非共价处理后的MWCNTs在EP基体中分散均匀且MWCNTs之间间隙变大,在图3f中也未观察到明显的MWCNTs拔出,说明非共价处理既可以有效分散MWCNTs又能够提升MWCNTs与基体之间的界面结合力。

(2)力学性能分析。

图4为纯EP及不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料力学性能。由图4可知,纯EP材料的拉伸强度为85 MPa,弯曲强度为130 MPa。对于原始MWCNTs来说,随着MWCNTs的添加量上升,EP/MWCNTs复合材料的拉伸强度呈现出先增大后减少的趋势,在MWCNTs质量分数为0.3%时达到最大值,比纯EP材料的拉伸强度增加了3.1 MPa,而弯曲强度随着MWCNTs添加量的增加逐渐减少。由此可见原始MWCNTs在合适的含量下可以有限提升基体材料中的拉伸强度,但是其弯曲强度会大幅度下降,无法满足使用需求。这可能是因为原始

MWCNTs在基体中的弱分散性,导致出现了大量的MWCNTs团聚体,在材料受力时充当缺陷使材料提前断裂^[11]。

共价处理EP/MWCNTs-COOH, EP/MWCNTs-OH, EP/MWCNTs-NH₂复合材料的拉伸强度均随着共价处理的MWCNTs添加量增加呈现而先增大后减少的现象,但是共价处理的EP/MWCNTs-COOH和EP/MWCNTs-NH₂复合材料拉伸强度均要比原始EP/MWCNTs复合材料高。其中在MWCNTs质量分数为0.3%时,EP/MWCNTs-NH₂复合材料的拉伸强度为92.3 MPa,相较于纯EP提升7.3 MPa; EP/MWCNTs-COOH复合材料的拉伸强度为91.7 MPa,相较于纯EP提升6.7 MPa。共价处理的EP/MWCNTs复合材料弯曲强度只有在MWCNTs质量分数为0.3%时高于纯EP材料,但3种共价处理的复合材料在MWCNTs质量分数为0.2%~1%范围内的弯曲强度都要高于原始MWCNTs,这是因为共价处理MWCNTs上的极性基团可以与EP基体反应生成氢键^[12],增加MWCNTs和EP基体的界面相容性,当材料受到外力作用发生形变时,MWCNTs可以作为承担载荷的对象,提升EP/MWCNTs复合材料的力学性能。

非共价处理EP/MWCNTs-T复合材料的拉伸强度随着MWCNTs添加量的增加,也出现先增大后减少的趋势。且在MWCNTs-T质量分数为0.3%时,拉伸强度达到了91.9 MPa,相较于纯EP材料提升6.99 MPa,基本与共价处理EP/MWCNTs-NH₂复合材料所持平。随着MWCNTs的含量上升,非共价改性的MWCNTs无法与EP基体形成有效的界面结合,其下降趋势基本与未处理EP/MWCNTs复合材料相同。非共价处理复合材料的弯曲强度同样也在MWCNTs-T质量分数为0.3%时达到最大值,且在任意MWCNTs-T含量下与共价改性的EP/MWCNTs-NH₂复合材料基本持平。非共价处理的MWCNTs得益于分散剂分子包裹MWCNTs表面提供表面斥力,使得MWCNTs之间相互排斥增加其分散性,同时依靠MWCNTs本身高长径比的特点,有足够的应力传递长度保证复合材料受力时可以将应力有效地传递到MWCNTs上。

(3)电学性能分析。

不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料电导率如图5所示。纯EP材料被视为绝缘体材料,其电导

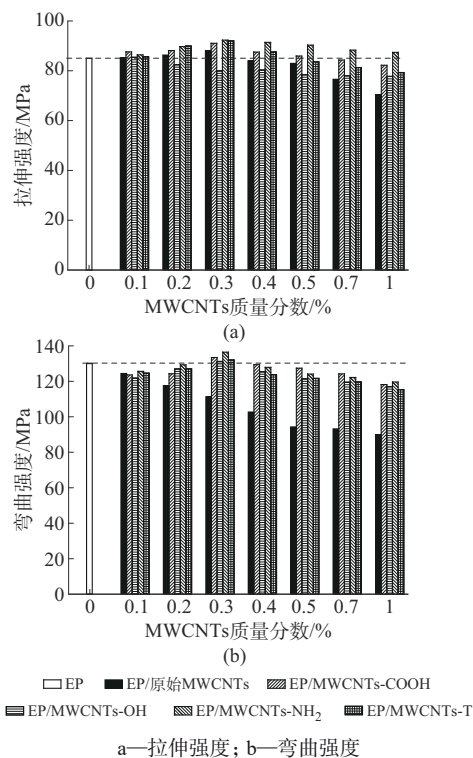


图4 纯EP及不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料力学性能

率为 $7.11 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ 。当原始 MWCNTs 的添加量较少时,相应复合材料导电性能没有得到明显的改善。随着原始 MWCNTs 的添加量增加,复合材料的电导率上升。当 MWCNTs 质量分数为 0.3% 时,复合材料的电导率相比于纯 EP 材料增加了 3 个数量级,尤其在 MWCNTs 质量分数为 0.1%~0.3% 时电导率迅速上升,而 WCNTs 质量分数为 0.7%~1.0% 时电导率上升缓慢。说明在质量分数为 0.1%~0.3% 这个区间内存在着 MWCNTs 的导电渗流阈值。在渗流阈值之前,MWCNTs 含量较少无法在绝缘基体形成稳定的导电通路;达到渗流阈值之后,MWCNTs 形成了稳定的导电通路,其电导率会急剧上升,即形成了 MWCNTs 的导电网络,改善基体内部的导电性能^[13]。

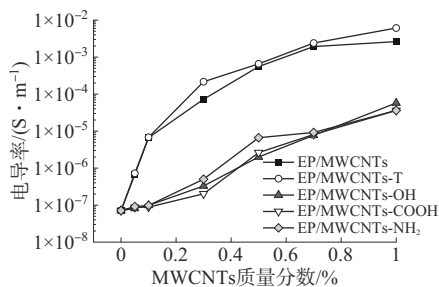


图5 不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料电导率

由图5可看出,3种共价改性的EP/MWCNTs由于其表面的 sp^2 结构被 sp^3 结构代替,影响了MWCNTs的表面完整性,进而影响了MWCNTs传输电子的能力^[14]。3种共价处理的EP/MWCNTs复合材料的电导率均低于未处理EP/MWCNTs,其中MWCNTs-COOH导电能力最差,在其质量分数为0.3%时比未处理EP/MWCNTs的电导率少3个数量级,仅比纯EP材料上升1个数量级。共价处理的MWCNTs材料电学性能较差,其电导率较低不适合应用于自监测材料。

对于非共价处理的EP/MWCNTs-T复合材料,其电导率上升的趋势与未处理EP/MWCNTs大致相同,在MWCNTs-T质量分数为0.3%,0.5%,1.0%时复合材料体积电导率分别为 2.163×10^{-4} , 6.583×10^{-4} , $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/m}$,分别较未处理EP/MWCNTs有所提升,同时MWCNTs-T质量分数为0.3%时,电导率相比纯EP提升4个数量级。非共价处理的复合材料的导电性能较共价处理的复合材料出色,原因是其非共价处理的分散剂分子物理吸附在MWCNTs表面上,提供斥力提升MWCNTs的分散性。良好的分

散性可以让MWCNTs形成更加稳定的导电网络,EP/MWCNTs复合材料的导电性是由MWCNTs的高长径比形成的相互接触、隧穿电阻来实现的^[1]。影响材料电导率除了MWCNTs的添加量,还由MWCNTs本身的完整性和分散性决定的^[15-16]。当MWCNTs的含量较低、MWCNTs本身存在大量缺陷或者MWCNTs大块团聚分散性差时,不足以形成可靠的导电网络,造成复合材料的电导率较低。

(4)热力学性能分析。

根据DMA获得的纯EP及不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料玻璃化转变温度(T_g)见表3。由表3可知,在纯EP材料中添加MWCNTs可以明显增加 T_g ,分别添加质量分数为0.3%的MWCNTs-OH, MWCNTs-COOH, MWCNTs-NH₂, MWCNTs-T的复合材料 T_g 分别提高了6,2,5,2℃。共价处理的MWCNTs通过共价作用和EP结合,限制了MWCNTs之间EP分子的移动,提升了 T_g 。由于大块团聚体无法有效阻碍EP分子链的运动,会导致 T_g 降低。而非共价处理MWCNTs由于良好的分散性,减少了MWCNTs之间的缠结,使MWCNTs得到均匀分散,同样可以提升 T_g 。

表3 纯EP及不同处理方式的EP/MWCNTs复合材料的 T_g /℃

样品	T_g
纯EP	142
EP/MWCNTs-OH	148
EP/MWCNTs-COOH	144
EP/MWCNTs-NH ₂	147
EP/MWCNTs-T	144

(5)压阻性能分析。

EP/MWCNTs复合材料样品的应变和电阻变化之间的关系,又称为力-电压阻效应,实验中的电阻变化率为测试样品的电阻变化除以初始电阻^[4]。由于共价处理的EP/MWCNTs复合材料电导率较低,阻抗仪测量结果误差过大,所以只对EP/原始MWCNTs复合材料和非共价处理的EP/MWCNTs复合材料进行讨论。

图6至图10示出MWCNTs质量分数分别为0.1%,0.3%,0.5%,0.7%和1%的未处理与非共价处理EP/MWCNTs复合材料在0~0.06应变范围内的压阻曲线。由图6可以看出,当MWCNTs质量分数为0.1%时,随着应变的增加,未处理与非共价处理EP/MWCNTs复合材料的电阻变化率数值变化无规律,采集困难,无法对材料的应变有及时的电阻响应。这是由于MWCNTs添加量较少,无法在基体中形成

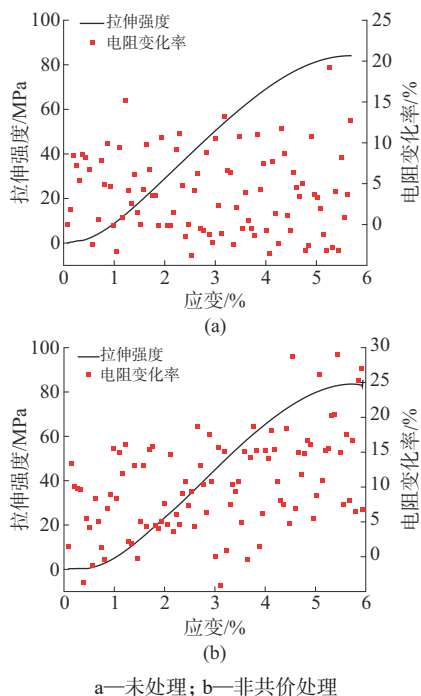


图6 MWCNTs质量分数为0.1%的未处理与非共价处理
EP/MWCNTs复合材料压阻性能

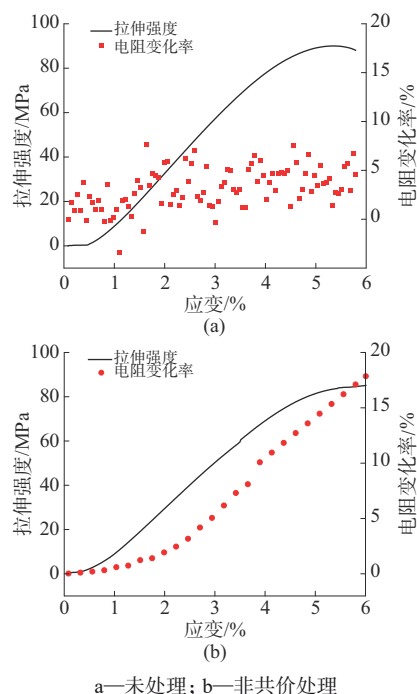


图7 MWCNTs质量分数为0.3%的未处理与非共价处理
EP/MWCNTs复合材料压阻性能

有效的导电网络。图7中,当MWCNTs-T质量分数为0.3%时,非共价处理的EP/MWCNTs复合材料形成了较好的随外部应变同步上升的趋势,而未处理的EP/MWCNTs复合材料在相同的添加量下其电阻变化率仍然无法形成线性曲线。这是由于非共价处理后的MWCNTs的管壁被分散剂分子包裹,增加

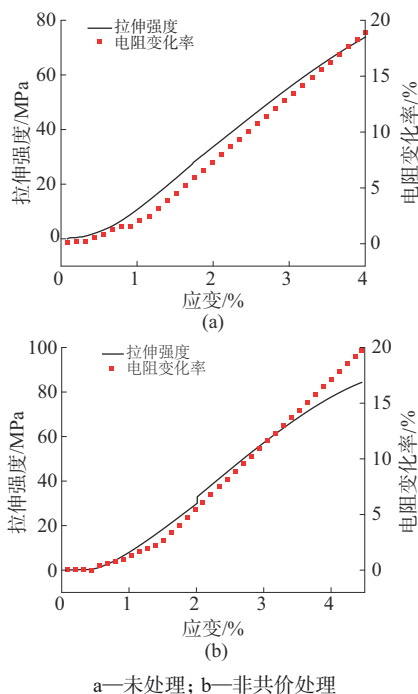


图8 MWCNTs质量分数为0.5%的未处理与非共价处理
EP/MWCNTs复合材料压阻性能

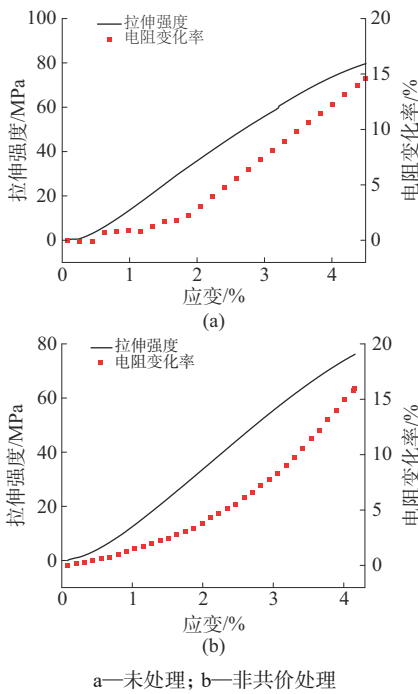


图9 MWCNTs质量分数为0.7%的未处理与非共价处理
EP/MWCNTs复合材料压阻性能

了MWCNTs之间的斥力使其解开缠结,以更分散的状态存在于基体中,提升了材料的压阻效应。由图8至图10可以看出,EP/MWCNTs复合材料的电阻变化率表现出随外部应变同步变化的趋势,表明了导电复合材料对于应变变化具有及时的电阻响应。这一现象主要源自EP基体中有效导电网络的变化,

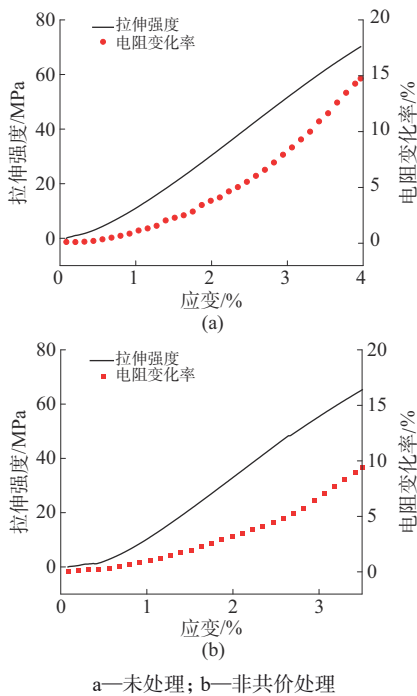


图10 MWCNTs质量分数为1.0%的未处理与非共价处理EP/MWCNTs复合材料压阻性能

而基体中有效导电网络的变化与应变的作用下有效导电路径的构建和破坏有关,从而最终表现为导电复合材料电阻的增加。造成这一结果的主要原因是基体中微裂纹的产生和有效导电路径的破坏,从而导致MWCNTs之间的剧烈分离,进而阻碍了电子的传导^[7]。由图8a、图9a、图10a可知,未处理EP/MWCNTs复合材料的电阻变化率随着MWCNTs含量的增加而下降,且由图8b、图9b、图10b可知,虽然在每个MWCNTs含量上非共价处理的EP/MWCNTs复合材料的电阻变化率要明显高于EP/原始MWCNTs复合材料,但仍然遵循随着MWCNTs含量增加电阻变化率下降的规律。表4为MWCNTs质量分数分别为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%和1%的未处理与非共价处理EP/MWCNTs复合材料的压阻灵敏度。由表4可知,随着MWCNTs含量增加,测试样品的压阻灵敏度逐渐增大,其中当非共价处理的MWCNTs质量分数为0.7%时,复合材料的压阻灵敏度最大,为4.5。当MWCNTs质量分数超过0.7%后,复合材料的压阻灵敏度开始降低。这是由于随着MWCNTs含量增加,增加了更多的管-管接触点,当材料受到应力产生形变时,接触点增加导致其有效导电路径难以破坏,其电阻值变得稳定,从而降低了材料的压阻灵敏度。许多学者也发现,一味增加导电填料含量虽然可以提升基体电

导率,但对提升压阻灵敏度却没有帮助。因此可认为在较低的导电填料含量下,电阻越高,压阻灵敏度也越高。这是由于隧穿导电效应占主导地位,当产生微应变时电阻会急剧增大。当导电填料添加量超过渗滤阈值时,接触导电占压阻效应的主导作用,使得基体中的导电网络更加致密,从而导致材料的压阻灵敏度降低。

表4 未处理及非共价处理的EP/MWCNTs复合材料的压阻灵敏度

处理方式	MWCNTs质量分数/%				
	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
未处理	无	无	3.33	3.9	2.86
非共价处理	无	2.93	4.46	4.5	3.75

3 结论

(1)对共价处理的MWCNTs和非共价处理的MWCNTs与未处理的原始MWCNTs相对比,通过UV-Vis分析法计算得到有效分散率,发现非共价处理后的MWCNTs分散效果优异,其有效分散率最高可以达到29.81%且可以长时间维持分散水平。利用拉曼光谱法验证了共价处理法对MWCNTs的结构产生了破坏,而非共价处理法不会干扰MWCNTs原有状态。

(2)对3种处理方式的EP/MWCNTs复合材料的交流电模式下的电导率和力学性能进行测试,发现经过共价处理后的MWCNTs提升了复合材料的拉伸及弯曲强度,但相较于其它两种处理方式,电导率随着填料含量上升增加缓慢,这是由于共价处理法对MWCNTs的 sp^2 结构造成破坏,阻碍了电子传输。相较于未处理的MWCNTs,非共价处理的MWCNTs既可以有效提升复合材料电导率又能够增加其拉伸强度和弯曲强度,说明非共价处理中的分散剂分子提供了有效的分散斥力,使MWCNTs成单束分散在基体中,构建了可靠的导电渗流网络。

(3)通过力-电压阻测试对比未处理MWCNTs和非共价处理MWCNTs的压阻效应,可以得知MWCNTs分散质量对压阻效应的影响。在相同填料含量下MWCNTs分散越均匀,其复合材料能体现出越好的压阻传感效应。上述结果为EP基热固性复合自监测材料的制备和应用提供了参考。

参考文献

- [1] Gao L, Chou T W, Thostenson E T, et al. In situ sensing of impact damage in epoxy/glass fiber composites using percolating carbon nanotube networks[J]. Carbon, 2011, 49(10):3 382-3 385.
- [2] Gao L, Thostenson E T, Zhang Z, et al. Coupled carbon nanotube network and acoustic emission monitoring for sensing of

- damage development in composites[J]. Carbon, 2009, 47(5): 1 381–1 388.
- [3] 何崑,周艺颖,刘皓,等. 基于碳材料的柔性压力传感器研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2 664–2 671.
He Yin, Zhou Yiyang, Liu Hao, et al. Research progress of flexible pressure sensors based on carbon materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(7): 2 664–2 671.
- [4] Park J M, Kim D S, Lee J R, et al. Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electro-micromechanical technique[J]. Materials Science and Engineering: C, 2003, 23(6–8): 971–975.
- [5] Thostenson E T, Chou T W. Real-time in situ sensing of damage evolution in advanced fiber composites using carbon nanotube networks[J]. Nanotechnology, 2008, 19(21). DOI: 10.1088/0957-4484/19/21/215713.
- [6] 孙俊芬,郑龙,李云华,等. 氨基化多壁碳纳米管的制备和研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2018, 35(1): 119–122.
Sun Junfen, Zheng Long, Li Yunhua, et al. Preparation and research of amino-modified multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(1): 119–122.
- [7] Geng Y, Liu M Y, Li J, et al. Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(12): 1 876–1 883.
- [8] Nan X, Ma J, Liu J, et al. Effect of surfactant functionalization of multi-walled carbon nanotubes on mechanical, electrical and thermal properties of epoxy nanocomposites[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(11): 1 866–1 874.
- [9] Bystrzejewski M, Huczko A, Lange H, et al. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 345(2): 138–142.
- [10] Ghorabi S, Rajabi L, Madaeni S S, et al. Effects of three surfactant types of anionic, cationic and non-ionic on tensile properties and fracture surface morphology of epoxy/MWCNT nanocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(2): 121–130.
- [11] Jin F L, Park S J. Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites[J]. Carbon Letters, 2013, 14(1): 1–13.
- [12] Kathi J, Rhee K Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. Journal of Materials Science, 2007, 43(1): 33–37.
- [13] Ardanuy M, Rodríguez-Perez M A, Algaba I. Electrical conductivity and mechanical properties of vapor-grown carbon nanofibers/trifunctional epoxy composites prepared by direct mixing[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(4): 675–681.
- [14] Song Y S, Youn J R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites[J]. Carbon, 2005, 43(7): 1 378–1 385.
- [15] Wang R, Hughes T, Beck S, et al. Generation of toxic degradation products by sonication of Pluronic® dispersants; Implications for nanotoxicity testing[J]. Nanotoxicology, 2013, 7(7): 1 272–1 281.
- [16] Yu J, Grossiord N, Koning C E, et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution[J]. Carbon, 2007, 45(3): 618–623.
- [17] Vertuccio L, Guadagno L, Spinelli G, et al. Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 107: 192–202.