

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.005

碳纳米管 / 石墨烯杂化材料改性环氧树脂研究 *

吴俊青, 俞科静, 钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:采用物理法和化学多步法合成了碳纳米管 / 石墨烯杂化材料,通过红外光谱表征证明杂化材料的成功合成,通过沉淀实验表明化学多步法合成的碳杂化材料具有良好的分散性和分散稳定性。将碳纳米杂化材料按照质量分数 0.3 % 添加到环氧树脂 (EP) 中制备复合材料,对复合材料的拉伸强度和断裂韧性进行表征,并通过扫描电子显微镜对复合材料的断面进行表征。结果表明,碳纳米管 / 石墨烯杂化材料对 EP 的增强增韧效果较好,尤其是化学多步法合成的杂化材料改性 EP 复合材料,其拉伸强度最大,曲线积分面积最大,弹性模量最小,韧性最好。这可能要归因于化学多步法合成的杂化材料具有更为稳定的三维结构,可以更好地承担和转移外部载荷。

关键词:碳纳米管; 石墨烯; 杂化材料; 环氧树脂; 增强增韧

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0025-05

Study on Epoxy Resin Composites Modified with Carbon Nanotubes / Graphene Hybrid Materials

Wu Junqing, Yu Kejing, Qian Kun

(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract : The successful preparation of hybrid materials through physical and multi-step methods were characterized by FTIR. The sedimentation tests proved that the hybrid materials(multi-step) had excellent dispersion and dispersion stability. The epoxy resin(EP) composites were prepared by adding 0.3% content of carbon nanomaterials into EP. The tensile strength and tensile toughness were tested by tensile experiment. And then the micromorphology of fracture surface of EP composites was characterized by scanning electron microscope. The results indicate that both hybrid materials have strengthening and toughness effect, especially EP composites with multi-step hybrid materials have the biggest tensile strength and tensile toughness with big integral area and smallest elasticity modulus. The reasons may be attributed to that the multi-step hybrid materials have more stable nanostructure to help EP to undertake and transfer more external load.

Keywords : carbon nanotubes ; graphene ; hybrid material ; epoxy resin ; strengthening and toughening

碳纳米材料改性聚合物复合材料具有优异的热学、电学和力学性能,有着非常广泛的应用。这是因碳纳米材料如碳纳米管 (CNTs)、碳纳米纤维、石墨烯特殊的纳米结构和优异的性能可以有效提高聚合物复合材料的物理力学性能和电学性能等^[1-3]。CNTs 由 π 键共轭形成的六边形碳环组成,中空无缝管状结构使其具有较低的密度和良好的结构稳定性,同时管状结构使其呈现很好的韧性,但是 CNTs 彼此之间较强的范德华力作用以及自身较大的比表面积和长径比使其极易团聚^[4-5]。石墨烯是由单层碳原子通过共价键 (sp^2 杂化轨道所形成的 σ 键和 π 键) 结合而成的具有规则六方对称的理想二维晶体,相比 sp^3 杂化, sp^2 杂化中 s 轨道成分比较多,使得石墨烯具有高模量、高强度^[6]。石墨烯突出的力学性能^[7] 和较大的比表面积^[8] 使它在聚合物中

的应用有极为广泛的前景。

环氧树脂 (EP) 作为一种重要的工程聚合物,因在结构材料、防腐涂料和阻燃材料^[9] 方面广泛的应用使其成为研究的热点。但由于 EP 固化后交联密度高,其固化物强度低、韧性差,这些不足在一定程度上限制了它在工程上的应用^[10]。梁叔全等^[11] 研究了 EP/CNTs 复合材料,发现加入适量 CNTs 可有效提高 EP 复合材料的力学强度,其原因可能是 CNTs 使树脂样条在拉伸过程中的裂纹扩展受到阻碍而停止, CNTs 起到承载外力且消

* 国家自然科学基金青年基金项目 (51203062, 51302110),
产学研联合创新资金——前瞻性联合研究项目 (BY2013015-31,
BY2013015-32, BY2014023-14, BY2014023-15)

联系人: 俞科静, 博士, 副教授, 主要从事复合材料研究

收稿日期: 2014-12-25

耗断裂能量的作用。黄东等^[12]研究了氧化石墨烯改性 EP,发现氧化石墨烯表面的大量功能基团能够有效分散在 EP 中,并与树脂发生共价作用,增强界面作用力。卫保娟等^[13]在 EP 中添加石墨烯和多壁 CNTs(MWCNTs)的混合物,发现石墨烯与 MWCNTs 对复合材料有协同增强效果。Liang Yue 等^[14]通过调节 CNTs 和石墨烯的比例,再将混合物添加到树脂中制备复合材料,研究了体系的分散性和复合材料的力学性能。

笔者采用物理法^[15]和化学多步法^[16]将 CNTs 与石墨烯杂化,用于对 EP 进行改性处理,并对比分析了 CNTs 与石墨烯单独添加时的改性效果。在前期研究的基础上,固定碳纳米材料在 EP 中的质量分数为 0.3%(此时复合材料的力学性能最好^[15])。

1 实验部分

1.1 原材料

羟基化 MWCNTs(MWCNTs-OH): 粒径 20~40 nm,纯度 97%,深圳市纳米港有限公司;

石墨烯微片(GnPs): 厦门凯纳石墨烯技术有限公司;

聚丙烯酰氯(PACl): 纯度 97%,百灵威科技有限公司;

氢化双酚 A 二缩水甘油醚型 EP: 苏州市东吴玻璃仪器有限公司;

固化剂(甲基六氢邻苯二甲酸酐)、促进剂(2-乙基-4-甲基咪唑)、浓硝酸(纯度 68%)、浓硫酸(纯度 98%)、四氢呋喃(THF,分析纯): 市售。

1.2 仪器及设备

电子天平: ME204E 型,无锡旭野科技有限公司;

恒温磁力搅拌器: H97-A 型,上海梅颖浦仪器仪表制造公司;

恒速搅拌器: S212 型,上海申顺生物科技有限公司;

数控超声波清洗器: KH-300DB 型,昆山禾创超声仪器有限公司;

循环水式多用真空泵: SHZ-DIII 型,上海予华仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: W1A-4S 型,南京沃环科技实业有限公司;

真空干燥箱: DZF-6210 型,南京沃环科技实业有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET-10

型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU1510 型,日本日立公司;

电子万能试验机: Instron 3385H 型,美国英斯特朗公司。

1.3 试样制备

(1) 混酸氧化石墨烯及杂化材料制备。

称取一定量的 GnPs,采用浓硫酸与浓硝酸体积比为 3:1 的混酸酸化,经过回流、过滤、真空干燥得到混酸氧化的石墨烯(GnPs-OH)。

参考文献[15],通过物理方法制备出 MWCNTs-OH/GnPs-OH 杂化材料,记为物理杂化材料。

参考文献[16],利用 PACl 为桥梁,使其在一定条件下与 MWCNTs-OH 先发生反应,接着将中间产物再与 GnPs-OH 发生接枝反应,通过化学多步法制备出 MWCNTs-OH/GnPs-OH 杂化材料,记为化学杂化材料。

(2) 复合材料样条的制备。

根据树脂浇铸体性能试验方法 GB/T 2567-2008^[17]制备复合材料: 将 EP、固化剂、促进剂按照质量比 100:70:1 配制树脂体系;同时用清洁剂、脱模剂清洗模具 2~3 遍,将模具放入 80℃的烘箱中预热 30 min;在一定温度下对树脂体系进行真空抽滤,将抽滤好的树脂倒入模具中,在 80,120,160℃的条件下分步固化,制备出纯树脂样条。将 GnPs-OH, MWCNTs-OH、物理杂化材料和化学杂化材料按照质量分数 0.3% 添加到 EP 体系中,再将该体系在恒速搅拌器作用下机械搅拌 8 h,然后将该体系在超声波清洗器中超声分散 4 h,之后进行真空抽滤、分步固化,则可制得碳纳米杂化材料改性 EP 复合材料样条。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 取少量碳纳米材料置于研钵中,按照 1:100 的比例加入溴化钾,于红外灯下充分研磨和烘干,以防止水分干扰测试结果。再压片制样,将样品置于 FTIR 仪中测试。

沉淀实验: 按照 0.1 mg/mL 将碳纳米材料分散于四氢呋喃溶剂中,在 50 Hz 条件下超声分散 72 h,再将分散液静置 24 h,进行拍照观察。

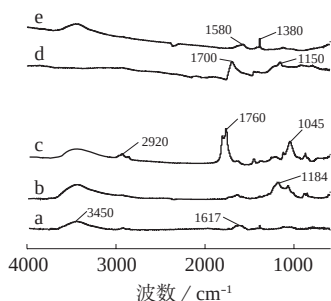
拉伸测试: 速度 2 mm/min,样条有效长度 40 mm,有效宽度 20 mm,有效厚度 4 mm。

SEM 测试: 样条断裂后,截取断面,置于样品台对其进行喷金处理;加速电压 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1是不同碳纳米材料的FTIR曲线。由图1曲线a可看出, 3450 cm^{-1} 处的吸收峰是—OH的吸收峰,这说明经过酸化处理, GnPs表面有很多—OH存在;同时 1617 cm^{-1} 处为羰基的特征吸收峰,说明在对 GnPs 酸化处理过程中也有部分羧基产生。从曲线b可以看出, MWCNTs-OH上也存在着羟基和羰基的特征吸收峰。曲线c为PACl的谱图。曲线d为化学杂化材料的谱图,可以看到在 1700 cm^{-1} 处有特征吸收峰,与曲线b中的吸收峰一致,可以认为是酰氯基团和产物上酯基中的羰基伸缩振动所产生的^[18-19]。同时曲线d在 3450 cm^{-1} 处的羟基特征吸收峰消失,说明 GnPs 中的羟基和 PACl 中的羟基发生了反应。这些特征峰的变化表明通过化学多步法将 GnPs-OH 和 MWCNTs-OH 通过 PACl 成功接枝在一起。产物经 THF 多次洗涤,可以排除产物中有未反应的 PACl,因此可以进一步证实聚合物成功将 GnPs-OH 和 MWCNTs-OH 连接在一起。曲线e为物理杂化材料的谱图,从羟基 3450 cm^{-1} 处的吸收峰来看, GnPs-OH 和 MWCNTs-OH 中的羟基并未完全发生反应,但从羰基吸收峰考虑,相比于曲线a和b,曲线e在羰基吸收峰 1600 cm^{-1} 附近结合了曲线a和曲线b的特征吸收峰,使得羰基吸收峰移动到 1580 cm^{-1} 处,并在 1380 cm^{-1} 附近出现一个相对较尖的峰。这些变化可以说明 GnPs-OH 和 MWCNTs-OH 通过物理作用成功结合在一起。



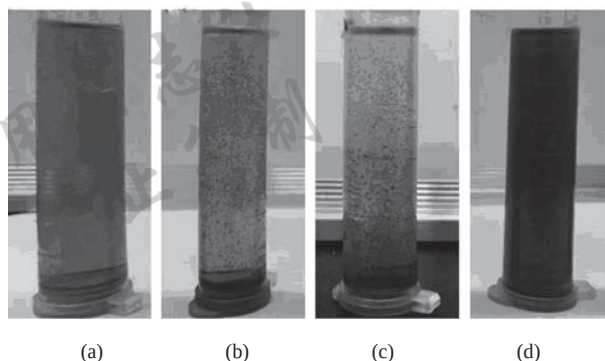
a—GnPs-OH ; b—MWCNTs-OH ; c—PACl ;
d—化学杂化材料; e—物理杂化材料

图1 不同碳纳米材料的FTIR谱图

2.2 沉淀实验

图2是将碳纳米材料按照 0.1 mg/mL 分散在 THF 中先超声分散 72 h 再静置 24 h 的宏观照片。从图2可以很明显看出,静置 24 h 后 MWCNTs-OH (图2b) 几乎全部沉淀到试管的底部,只有少量

的 MWCNTs-OH 以絮状形态分散在 THF 中,这可能是由于 MWCNTs-OH 之间存在的范德华力使它们发生了重团聚。经过静置的 GnPs-OH (图2a) 的颜色呈现为相对较均匀的灰色,这说明石墨烯有相对较好的分散性,这可能是由于石墨烯不同于碳管的表面性能。物理杂化材料 (图2c) 在静置 24 h 后出现类似于 MWCNTs-OH 的情况,大部分物质沉淀在试管底部,这可能归因于 MWCNTs-OH 和 GnPs-OH 没有形成稳定的连接,在继续超声的情况下,它们之间的作用遭到破坏,以致于 MWCNTs-OH 彼此之间重新团聚而发生沉淀。静置 24 h 后的化学杂化材料的分散液 (图2d) 颜色呈黑棕色,并且上下层呈现非常均匀稳定的分散,因此可以得出化学杂化材料在 THF 中有很稳定的分散性。



a—GnPs-OH ; b—MWCNTs-OH ; c—化学杂化材料; d—物理杂化材料

图2 不同碳纳米材料的宏观分散照片

2.3 拉伸性能

图3为不同碳纳米材料改性 EP 复合材料拉伸应力—应变曲线。在拉伸应力—应变曲线中,材料的拉伸强度可以通过最大拉伸应力来反映,材料的韧性可结合曲线的积分面积和曲线斜率来考虑。比较5组曲线,可以看出添加碳纳米材料的 EP 复合材料的强度和韧性都优于纯树脂,说明4种填料对树脂都有增强增韧的效果,但增强增韧的效果有明显差异。纯树脂样条 (曲线a) 的拉伸强度是最小的,单独添加 MWCNTs-OH 或 GnPs-OH 的树脂复合材料样条的强度有部分提高,但效果不是很明显。相比于纯树脂,物理杂化材料改性复合材料的拉伸强度有明显提高。化学杂化材料改性复合材料 (曲线e) 的拉伸强度要明显优于其他曲线。从材料韧性的角度分析,在拉伸应力—应变曲线中,曲线的积分面积以及曲线的弹性模量 (曲线的斜率) 为材料韧性的表征,曲线d和曲线e都具有较大的积分面积,同时在应力—应变曲线中,它们的弹性模量都较小。

这说明杂化材料都具有较好的增强增韧效果,这可能是因为杂化材料制备过程中, MWCNTs-OH 和 GnPs-OH 通过 $\pi-\pi$ 作用或者 PACI 将两者连接在一起形成三维结构。比较曲线 d 和曲线 e 可知,曲线 e 的弹性模量小于曲线 d, 积分面积大于曲线 d, 这说明曲线 e 所对应的杂化材料对 EP 有最好的增强增韧效果,这可能要归因于相比于物理法,化学多步法可以使制备的三维结构杂化材料更稳定,在承受载荷时可以首先承担作用力而结构不易被破坏。

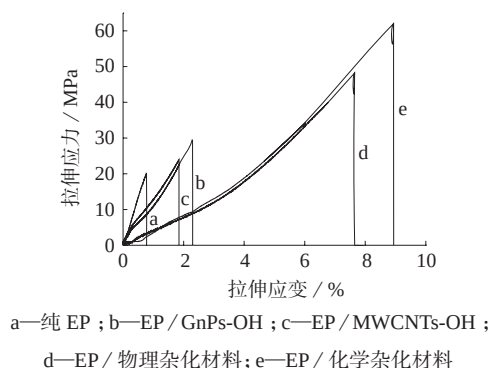


图3 不同碳纳米材料改性 EP 复合材料的拉伸应力-应变曲线

2.4 断面形态

图4为不同碳纳米材料改性 EP 复合材料的拉伸断面 SEM 照片。

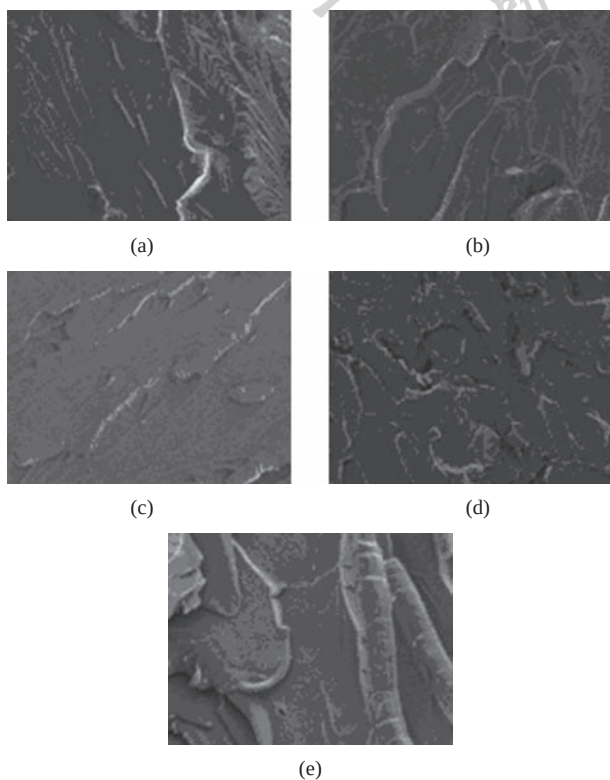


图4 不同碳纳米材料改性 EP 复合材料断面 SEM 照片

纯树脂样条 (图 4a) 的断面比较平滑,裂纹几乎呈直线且断层较少。EP / GnPs-OH 复合材料 (图 4b) 的沟壑较纯树脂深且断面层更多。EP / MWCNTs-OH 复合材料 (图 4c) 断面中有较多较细的沟壑且断层都较浅。EP / 物理杂化材料 (图 4d) 断面中有许多杂乱的断口,而且断层边缘很薄,形成类似旋涡状的断面片层。EP / 化学杂化材料 (图 4e) 断面的缺口大而深,断面粗糙,裂纹呈褶皱型,呈现出类似鱼鳞片层的结构,有撕扯断裂的明显迹象,这些断面形态与拉伸力学性能相一致。这可能是由于在承担外部载荷时,填料可以优先承担外部载荷,再将载荷传递给树脂基体,这样就可以达到增强增韧的效果。对于杂化材料,它是由 MWCNTs-OH 和 GnPs-OH 合成的三维结构,可以更大程度地承担外力,在断裂时形成很多微裂纹吸收能量达到缓冲力的作用。化学杂化材料较物理杂化材料的三维结构更加稳定,在承担外力时化学杂化材料可以承担更大的作用力再将作用力传递给基体,而且在承受较大作用力时三维结构较难遭到破坏。

3 结论

(1) 碳纳米管、石墨烯、物理杂化材料、化学杂化材料 4 种碳纳米材料中,化学杂化材料在 THF 中具有最好的分散性和分散稳定性。

(2) 碳纳米材料添加量为 0.3% 时,对 EP 基体均有增强增韧效果,其中杂化材料对树脂的增强增韧较好,尤其是化学杂化材料改性 EP 复合材料,其拉伸强度最大,曲线积分面积最大,弹性模量最小,说明它的韧性最好。这要归因于化学多步法合成的杂化材料的三维结构更为稳定,可以更好地承担和转移外部载荷。

参考文献

- [1] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442:282-286.
- [2] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites[J]. Carbon, 2006, 44(9):1624-1652.
- [3] Yang Shinyi, Lin Weining, Huang Yuanli, et al. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites[J]. Carbon, 2011, 49(3):793-803.
- [4] Antunes M, Velasco J I. Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 39(3):486-509.

- [5] 姚武,陈雷,刘小艳. 碳纳米管分散性研究现状[J]. 材料导报, 2012,27(5):23-25.
Yao Wu, Chen Lei, Liu Xiaoyan. Research status of the dispersion of carbon nanotubes[J]. Materials Review, 2012, 27(5):23-25.
- [6] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceeding of the National Academy of Science, 2005, 102(30):10 451-10 453.
- [7] Dan Yaping, Lu Ye, Kybert N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors[J]. Nano Letter, 2009, 9(4):1 472-1 475.
- [8] Mc Allister M J, Li J L, Adamson D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(18):4 396-4 404.
- [9] Zhang Xi, Alloul O, He Qingliang, et al. Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets[J]. Polymer, 2013, 54(14):3 594-3 694.
- [10] 郭江涛,何亮,马铁成,等. 无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(12):96-100.
Guo Jiangtao, He Liang, Ma Tiecheng, et al. Research progress on toughening epoxy resin by inorganic nano-particles[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):96-100.
- [11] 梁叔全,贾春燕,唐艳. 碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(5):94-96.
Liang Shuquan, Jia Chunyan, Tang Yan. Mechanical properties of carbon nanotube / epoxide resin composites[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(5):94-96.
- [12] 黄东. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
Huang Dong. Research on preparation and properties of graphene / epoxy resin composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [13] 卫保娟,肖潭,李雄俊,等. 石墨烯与多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5):53-60.
Wei Baojuan, Xiao Tan, Li Xiongjun, et al. Preparation and properties of graphene and MWCNTs reinforced epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5):53-60.
- [14] Liang Yue, Gholamreza P, Seyed A M, et al. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets—Dispersion and synergy effects[J]. Carbon, 2014, 78(2):268-278.
- [15] 吴俊青,俞科静,钱坤,等. 碳纳米管/石墨烯杂化材料改性环氧树脂力学性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(5):82-85.
Wu Junqing, Yu Kejing, Qian Kun, et al. Study on tensile properties of epoxy resin composites with MWCNTs / f-GN hybrid materials[J]. Materials Review, 2014, 28(5):82-85.
- [16] Jia Yuchen, Yu Kejing, Qian Kun. Facile approach to prepare multi-walled carbon nanotubes / graphene nanoplatelets hybrid materials[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1):243-246.
- [17] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 2567-2008 树脂浇铸体性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
National Technical Committee of Standardization of Fiber Reinforced Plastics. GB / T 2567-2008 Standard method of torsion test for resin cast[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [18] Yang Yunsong, Qi Guorong, Qian Jinwen, et al. Acryloyl chloride polymer[J]. Applied Polymer, 1998, 68(4):665-670.
- [19] Park Y H, Kim K W, Jo W H. Preparation and characterization of conducting poly(acryloyl chloride)-g-polypyrrole copolymer[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13(9):670-677.

Arpro 高密度发泡聚丙烯应用于宝马 i8

日本东京发泡制品生产专家 JSP 开发的轻量化材料 Arpro 在汽车行业取得了新突破。其 Arpro 高密度发泡聚丙烯成功应用于宝马 i8 的车门中。

全球汽车零部件供应商麦格纳国际采用 Arpro 来开发一款新型车门板载体。此前, Arpro 已经广泛应用于宝马汽车结构件中, 包括 X5 / X6 的后排座椅和 5 系的座椅靠背。

JSP 欧洲、中东和非洲地区总裁兼首席执行官 Paul Compton 说道:“Arpro 所降低的每一克重量意味着对环境少一点影响, 而 Arpro 对能量的吸收能力使其具备防震功能。”

他补充道:“加大汽车的可持续性和生产一种容易开启且极具风格的车门是我们的一项重大成就, 尤其在我们启动这个项目前, 这样的技术并不存在。”

“我们在宝马 i8 项目中的表现得到了认可。宝马 i8 车门板采用 Arpro, 目前已经带来了其它令人兴奋的进展, 不久的将来将会看到汽车生产实现大的飞越。”

Arpro 高密度发泡聚丙烯是一种性能卓越的高结晶型聚合物复合材料, 以其独特而优越的性能成为目前增长较快的

环保新型抗压缓冲隔热材料。其制品具有超强的抗震吸能性能、形变后回复率高、很好的耐热性、耐化学药品性、耐油性和隔热性。此外, 作为环保材料, Arpro 高密度发泡聚丙烯不仅可以回收再利用, 而且可以自然降解。(中塑在线)

先进注塑成型助力高端家电生产

近日, 由青岛海尔模具有限公司承担的“十二五”国家科技支撑计划项目——先进注塑成型工艺与新型模具结构开发及应用推广, 通过科技部组织的专家验收。

该项目针对高端家电产品对注塑模具生产效率和外观品质要求不断提高的需求, 研发了具有自主知识产权的大型叠层模具和精密双色模具。在两类模具的结构形式、工艺、模拟分析等方面, 攻克了一系列技术难题, 拥有了 CAD / CAE / CAM 一体化设计及数值模拟、叠层模具专用热流道、大型精密叠层模具的中间板组合、双色模具组合等一批模具核心技术, 并开发了专用机械手系统, 实现了自动化生产。

专家认为, 该项目的实施对推动我国零部件制造业向高效生产、绿色制造方向转型, 提升我国高端模具研发能力和国际市场的技术竞争力具有重要意义。(中化报)