

双马来酰亚胺树脂/碳纳米管复合材料的性能研究

刘琳 王翀

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要 制备了接枝 *N*-苯基马来酰亚胺基团的碳纳米管 (PMI-MWNT), 并采用原位聚合法制备了双马来酰亚胺-二烯丙基双酚 A (BMI-BA) /PMI-MWNT 复合材料。研究了 PMI-MWNT 用量对复合材料力学性能、动态热力学性能的影响。结果表明,随着 PMI-MWNT 用量的增多,体系的反应活性呈上升趋势,且热力学性能显著提高;当 PMI-MWNT 的质量分数为 1.5% 时,复合材料的冲击强度和弯曲强度比 BMI 树脂分别提高了近 291% 和 50%。

关键词 碳纳米管 *N*-苯基马来酰亚胺 双马来酰亚胺-二烯丙基双酚 A 分散性

作为先进复合材料基体之一,双马来酰亚胺 (BMI) 树脂具有优良的耐高温、耐辐射、易加工等性能,但脆性大一直是阻碍其发展的主要因素。尽管许多学者对 BMI 进行了增韧改性[如用二烯丙基双酚 A (BA) 进行改性],但依然不能得到具有足够韧性的材料。环氧树脂 (EP) 作为热固性树脂/多壁碳纳米管 (MWNT) 复合材料的基体已经得到了广泛的研究^[1-2]。研究发现,简单修饰的 MWNT 如氨基 MWNT 可以通过机械搅拌及超声作用均匀分散在 EP 中,从而大幅度提高复合材料的力学性能。因此选用 MWNT 对 BMI 改性也有望提高其各项力学性能。但是简单修饰的 MWNT 在 BMI 这种带有大量芳环结构的高性能树脂中却难以均匀分散,以至于不能充分发挥 MWNT 的优异性能^[3],甚至会降低树脂基体的某些性能^[4]。

笔者制备出一种接枝 *N*-苯基马来酰亚胺基团的 MWNT (PMI-MWNT), 并采用原位聚合法制备了 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料。这种 PMI-MWNT 的基团结构与 BMI 树脂相似,且能参与树脂基体的固化,提高了 MWNT 与树脂基体间的界面强度,对 BMI-BA 树脂体系有明显的增强增韧作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BMI: *N,N*-二氨基二苯甲烷型,西北化工研究院;

BA: 湖北省化学研究院;

羧基化 MWNT (MWNT-COOH): 8 ~15 nm, 羧基含量 2.4%, 成都时代纳米科技有限公司;

其它试剂: 国药化学集团。

1.2 仪器与设备

热重 (TG) 分析仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司;

透射电子显微镜 (TEM): H-800 型, 日本日立公司;

动态力学性能 (DMA) 仪: Instrument DMAQ800 型, 美国 TA 公司;

微机控制万能试验机: DXLL-5000 型, 上海登杰仪器设备有限公司;

简支梁冲击试验机: Charpy X CJ-50 型, 河北承德试验机厂;

场发射环境扫描电子显微镜 (FESEM): S-570 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

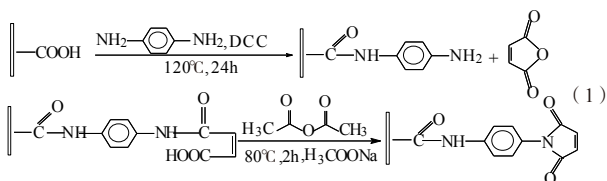
(1) PMI-MWNT 的制备

称取一定量的 MWNT-COOH 置于反应瓶中, 加入一定量对苯二胺及 *N,N*-二环己基碳酰亚胺 (DCC), 以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂均匀混合, 120℃ 下回流 24 h。反应完成后在超声波振荡条件下用无水乙醇洗去多余的胺、DCC 及其它副产物, 用微孔滤膜 (直径为 0.45 μm) 过滤。在 60℃ 下减压烘干, 得到黑色氨基化 MWNT (MWNT-NH₂)。

取少量 MWNT-NH₂ 置于反应瓶中, 加入一定量的马来酸酐 (MAH) 并加入丁酮作为溶剂, 混合均匀后于常温下搅拌 2 h。反应完成后, 在反应瓶中继续加入少量乙酸酐、乙酸钠及三乙胺, 于 80℃ 回流 2 h。反应结束后, 在超声波振荡条件下用丙酮洗去多余的 MAH、乙酸酐、乙酸钠及三乙胺, 用微孔滤膜 (直径为 0.45 μm) 过滤。在 60℃ 下减压烘干, 得到黑色 PMI-MWNT。反应方程式如 (1) 式:

(2) BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料及试样制备

按质量比 1 0.7 分别称量 BMI 与 BA, 先将 BA 置入烧杯中加热至 100℃, 再将 BMI 缓慢加入, 在此



温度下预聚至透明后约 10 min, 加入所需量的 PMI-MWNT, 搅拌 20 min, 将上述体系浇注到预先清理好并涂有脱模剂的模具中, 于 130℃ 抽真空脱泡 10 min 后, 按 150℃/2 h + 180℃/1 h + 200℃/2 h 的工艺进行固化, 后处理工艺为 240℃/4 h。

1.4 性能测试及表征

TG 分析: 升温速率为 20℃/min, N₂ 气氛保护;

TEM 分析: 加速电压 200 kV;

DMA 分析: 频率 1 Hz, 振幅 10 μm, 以 10℃/min

的升温速率由 50℃ 升至 350℃;

弯曲性能按 GB/T 2570-1981 测试;

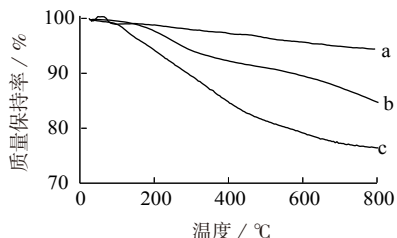
简支梁冲击强度按 GB/T 2571-1981 测试;

固化树脂断面经喷金处理, 对断口微观形貌用 FESEM 进行观察并拍照, 扫描加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 PMI-MWNT 的 TG 分析

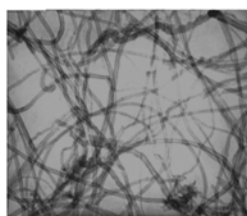
图 1 是 MWNT-COOH、MWNT-NH₂ 和 PMI-MWNT 在 0~800℃ 的 TG 曲线。从图 1 可以看出, MWNT-COOH 在 800℃ 时的失重率约为 5.5%, 而 MWNT-NH₂ 和 PMI-MWNT 在相同温度下的失重率分别达到了 15.5% 和 23.7%, 这说明对苯二胺首先通过缩合剂 DCC 接枝到了羧基 MWNT 表面; 对苯二胺的另一个氨基与 MAH 经过成酸、脱水处理后, 在 MWNT 表面合成了 PMI。



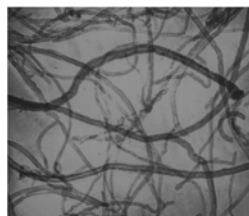
a—MWNT-COOH; b—MWNT-NH₂; c—PMI-MWNT

图 1 MWNT-COOH、MWNT-NH₂ 和 PMI-MWNT 的 TG 曲线

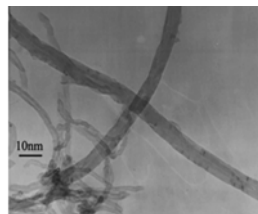
为表征修饰前后 MWNT 的分散效果, 笔者对其进行了 TEM (丙酮溶剂) 分析。图 2 为 MWNT-COOH 和 PMI-MWNT 的 TEM 照片。由图 2 可看出, 在丙酮中 MWNT-COOH 的分散性很差, 而 PMI-MWNT 的分散性很好, 且可以看到 PMI-MWNT 在 MWNT 表面包覆了较厚的物质, 有些端头管芯已经



(a)



(b)



(c)

a—MWNT-COOH 放大 8 万倍;

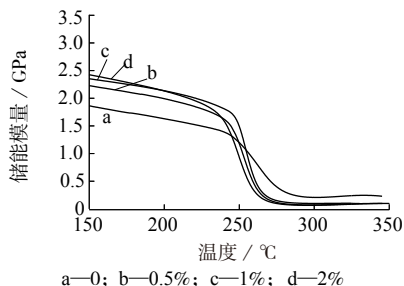
b—PMI-MWNT 放大 8 万倍; c—PMI-MWNT 放大 12 万倍

图 2 MWNT-COOH 和 PMI-MWNT 的 TEM 照片

看不到了。这说明 PMI 的接枝有助于 MWNT 在溶剂中的分散。

2.2 PMI-MWNT 对复合材料动态热力学性能的影响

图 3 为 PMI-MWNT 用量对 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料储能模量的影响。由图 3 可知, 填充少量的 PMI-MWNT 即可显著提高 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料在 150~250℃ 范围内的储能模量。且随着 PMI-MWNT 用量的增加而逐渐增大, 当其质量分数增加到 2% 时, 复合材料的储能模量有所下降, 但均高于 BMI-BA 体系。其原因是: ① PMI-MWNT 本身具有较强的刚性, 随着 PMI-MWNT 用量的增加, BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料的刚性增强, 储能模量增大; ② PMI-MWNT 可以参与树脂体系的固化反应, 从而进一步提高树脂基体的交联密度。但是当 PMI-MWNT 用量较高时, BMI-BA 预聚体的粘度会随着温度的升高而急剧增大, 阻碍了 PMI-MWNT 在树脂基体中的良好分散, 使得 PMI-MWNT 在基体中的某些区域富集, 未能发挥出应有作用。



a—0; b—0.5%; c—1%; d—2%

图 3 PMI-MWNT 用量对复合材料储能模量的影响

图 4 为 PMI-MWNT 用量对 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料损耗模量的影响。损耗模量描述材料产生形变时能量散失(转变)为热的现象,损耗模量的峰值温度可被看作是复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。从图 4 可看出,少量 PMI-MWNT 的加入会显著提高复合材料的损耗模量。这是因为温度升至 T_g 附近时分子链段开始解冻,当试样受到交变应力时,分子链段之间开始互相摩擦并以热的形式散耗能量,而 PMI-MWNT 与树脂基体的摩擦大大加剧了这种效果,使得添加了 PMI-MWNT 的复合材料的损耗模量远远大于纯树脂。此结果与纯 MWNT 用量对 BMI-BA 体系损耗模量的影响相反^[5]。同时,从图 4 可看出,随着 PMI-MWNT 用量的增大,复合材料的 T_g 会略微降低,但降幅并不大。

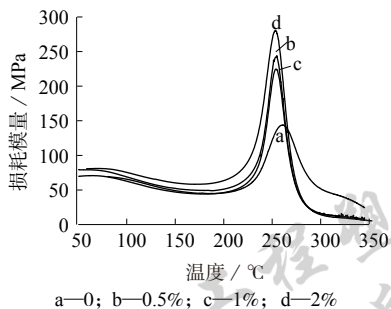


图 4 PMI-MWNT 用量对复合材料损耗模量的影响

2.3 PMI-MWNT 对复合材料力学性能的影响

图 5、图 6 分别示出 PMI-MWNT 用量对 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料冲击强度和弯曲强度的影响。由图 5、图 6 可知,PMI-MWNT 能明显改善复合材料的冲击强度和弯曲强度。当 PMI-MWNT 的质

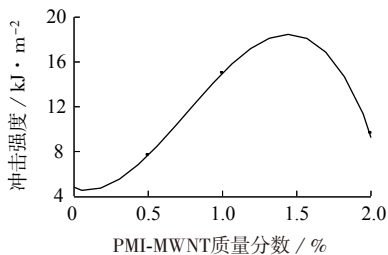


图 5 PMI-MWNT 用量对复合材料冲击强度的影响

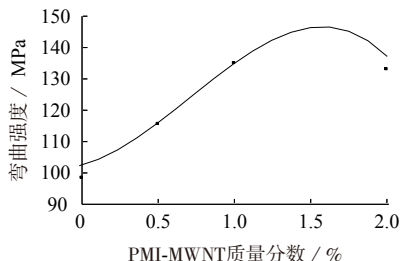
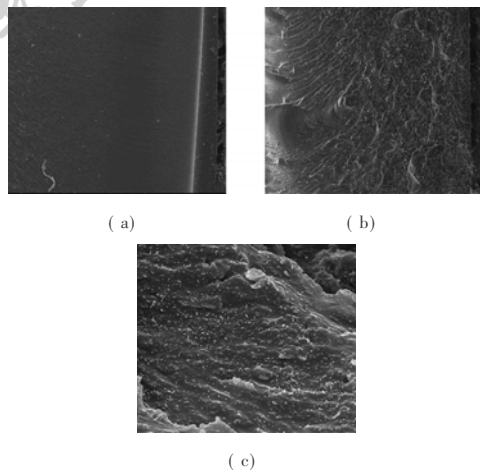


图 6 PMI-MWNT 用量对复合材料弯曲强度的影响

量分数低于 1.5% 时,复合材料的冲击强度和弯曲强度随着 PMI-MWNT 用量的增加而逐渐提高,当 PMI-MWNT 质量分数为 1.5% 时,复合材料的冲击强度达到最大值,比未加入 PMI-MWNT 时提高了 14.3 kJ/m^2 ,提高了 291%;复合材料的弯曲强度由未加入 PMI-MWNT 时的 98 MPa 提高到 147 MPa,提高了 50%,这表明 PMI-MWNT 的加入对 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料起到增韧增强的作用。

2.4 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料的断面形貌

图 7 为纯 BMI-BA 体系与 BMI-BA/PMI-MWNT (99/1) 复合材料冲击断面的 FESEM 照片。由图 7 可以看出,纯树脂的断面光滑平整,呈脆性断面,而添加了 PMI-MWNT 的复合材料冲击断面则比较粗糙,呈韧性断面。由图 7c 可以看出,在高放大倍率下,PMI-MWNT 在树脂基体中获得了良好的分散,没有出现团聚现象。从而更好地体现出 PMI-MWNT 的增强作用,证明了 PMI-MWNT 的加入能显著提高 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料的动态力学性能和力学性能。



a—纯 BMI-BA 树脂(放大 500 倍);
b—BMI-BA/PMI-MWNT 体系(放大 500 倍);
c—BMI-BA/PMI-MWNT 体系(放大 10000 倍)

图 7 纯 BMI-BA 及 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料冲击断面的 FESEM 照片

3 结论

(1) 加入 PMI-MWNT 能显著提高 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料的储能模量和损耗模量,会略微降低 BMI-BA 树脂基体的 T_g ,但不影响其高温条件下的使用。

(2) 加入 PMI-MWNT 能显著提高 BMI-BA/PMI-MWNT 复合材料的力学性能。当 PMI-MWNT 质量分数为 1.5% 时,冲击强度和弯曲强度分别比 BMI-

BA 提高了 291% 和 50%。

(3) 断面形貌分析表明,PMI-MWNT 在 BMI-BA 树脂基体中分散良好,断裂行为为韧性断裂。

参 考 文 献

[1] Lau K T, Lu Mei, Liao Kin. Improved mechanical properties of coiled carbon nanotubes reinforced epoxy nanocomposites [J]. Composite, Part A: Appl Sci Manufact, 2006, 37 (10): 1 837 - 1 840.

[2] Thostenson E T, Chou T. Processing-structure-multi-functional pro-

perty relationship in carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2006, 44(14): 3 022 - 3 029.

[3] 杨莉蓉,何少波,梁国正.多壁碳纳米管改性氰酸酯树脂体系的研究[J].中国胶粘剂,2007,16(3):1 - 4.

[4] u Aijuan, Liang Guozheng, Liang Dan. Bismaleimide/carbon nanotube hybrids for potential aerospace application: I. Static and dynamic mechanical properties[J]. Polym Adv Technol, 2007, 18 (10): 835 - 840.

[5] 张麟,梁国正,杨莉蓉,等.碳纳米管改性双马来酰亚胺树脂体系的性能[J].工程塑料应用,2007,35(2):4 - 8.

STUDY ON PROPERTIES OF BISMALEIMIDE/CARBON NANOTUBES COMPOSITES

Liu Lin, Wang Chong

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Muti-walled carbon nanotubes (MWNTs) were grafted with n-phenyl maleimide(N-PMI), obtaining PMI-MWNT which could be well dispersed in bismaleimide-diallyl bisphenol A(BMI-BA) matrix. PMI-MWNT/BMI-BA composites were prepared by in situ polymerization. The effects of PMI-MWNT content on the mechanical property and dynamic thermal mechanical property of the composites were investigated. The results showed that PMI-MWNT accelerated the reaction of PMI-MWNT/BMI-BA system and greatly improved the thermal mechanical property of bismaleimide resins. When the mass content of PMI-MWNT was 1.5%, the impact strength and flexural strength achieved the optimum value and increased 391% and 150% accordingly.

KEYWORDS MWNT, N-PMI, BMI-BA, dispersion

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www. epa1973. com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531 - 85878057 传真: 0531 - 85947355 E-mail: epa@ epa1973. com

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031