

碳纳米管的氨基化对环氧树脂力学性能的影响

王国建 郭建龙 屈泽华

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 研究了三乙烯四胺(TETA)修饰的多壁碳纳米管(MWNT)对环氧树脂(EP)/MWNT复合材料力学性能的影响。结果显示,氨基化的短MWNT表面的TETA含量较高,修饰效果较好,在EP中分散性较好。添加1%左右的氨基化短MWNT复合材料的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度较纯EP分别提高了163%、345%、80%和31%;氨基化的长MWNT比短MWNT复合材料的冲击强度和断裂伸长率分别高18.4%和10.2%;拉伸强度和弯曲强度则分别低4.2%和5.3%。

关键词 多壁碳纳米管 三乙烯四胺 环氧树脂 复合材料 力学性能

碳纳米管在理论上是复合材料理想的增强材料,其超强的力学性能和热稳定性可以极大地改善聚合物基复合材料的强度和韧性。近年来,聚合物/碳纳米管复合材料的研究已成为碳纳米管应用研究的一个新热点^[1]。

笔者采用缩合剂法制备了三乙烯四胺(TETA)修饰的多壁碳纳米管(MWNT),并将它们分散到环氧树脂(EP)中,通过氨基基团与环氧基团的化学键作用,增强EP与MWNT的界面结合力,提高MWNT在EP中的分散性,进而提高EP/MWNT复合材料的力学性能。还探讨了长MWNT和短MWNT修饰后对EP复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

MWNT: 直径小于8 nm,长度分别为2、50 μm ,中国科学院成都化学有限公司;

EP: E-51,上海新华树脂厂;

TETA、二环己基碳二亚胺(DCC)、二氨基二苯甲烷(DDM): 中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 测试仪器

微机控制万能试验机: DXLL-5000型,上海登杰仪器设备有限公司;

简支梁冲击试验仪: Charpy X CJ-50型,河北承德试验机厂;

红外光谱仪: EQUINOXSS型,德国Bruker光谱仪器公司;

显微拉曼光谱仪: LABRAM-1B型,法国Dior公司;

X射线光电子能谱仪: PHI5000C ESCA System型,美国PHI公司;

场发射环境扫描电子显微镜(SEM): Quanta

200 FEG型,美国FEI公司。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

冲击性能按GB/T 1043-1993测试。

1.3 试样制备

(1) 氨基化MWNT的制备

将100 mg MWNT与150 mL由浓硫酸和浓硝酸组成的混合酸(体积比3:1)混合,在50℃及超声波振荡条件下反应4 h。用蒸馏水稀释后,用微孔滤膜(直径为0.45 μm)过滤,滤饼用蒸馏水淋洗至滤液显中性,烘干得一步酸化产物。将一步酸化产物与50 mL由浓硫酸和双氧水组成的混合液(体积比4:1)混合,于70℃回流搅拌2 h。用蒸馏水稀释后用微孔滤膜过滤,滤饼用蒸馏水淋洗至滤液显中性,烘干得二步酸化产物^[2-6]。

取0.2 g二步酸化MWNT和30 g TETA混合,搅拌均匀后加入5 g DCC,混合均匀,在120℃加热回流48 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TETA、DCC及其它副产物,用微孔滤膜过滤。将滤出的MWNT溶于二氯甲烷,滤去不溶残渣,收集滤液,在60℃蒸干得到黑色的氨基化MWNT^[2-6]。

(2) EP/MWNT复合材料试样的制备

取一定量(质量分数为0.1%~1.0%)氨基化MWNT研成细粉末,加入预热至60℃的30 g EP中,强力搅拌8 h,再用超声波分散4 h;然后加入8.75 g DDM,机械搅拌均匀;置于真空烘箱真空除去气泡,然后浇注固化。固化条件为80℃/2 h+150℃/4 h。

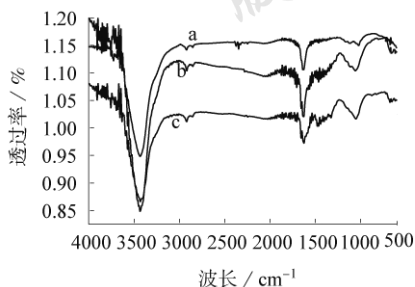
固化成型后脱模得试样。

2 结果与讨论

2.1 氨基化 MWNT 的结构表征

采用缩合剂法用 TETA 对 MWNT(长度分别为 2、50 μm) 进行表面化学修饰,对所得产物的组成和结构用红外光谱、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱进行表征。

MWNT 经氨基化修饰前后的红外光谱如图 1 所示。图 1 中在 a 谱线 1633 cm^{-1} 处的峰为羧基的特征吸收峰,这是在纯化过程中经强酸氧化产生的。而经过氨基化修饰后,羧基吸收峰消失(图 1 中 b、c),同时在 1627 cm^{-1} 处出现伯酰胺氨基的面内变形振动产生的吸收峰, 1660 cm^{-1} 处出现伯酰胺羰基的伸缩振动产生的吸收峰^[6],即酰胺 I 带;在 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处出现由 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动引起的组合吸收峰,即酰胺 II 带;在 1060 cm^{-1} 左右出现由 C—N—H 振动产生的吸收峰,即酰胺 III 带。而在图 1 中 a 谱线 3400 cm^{-1} 处出现的羟基峰,也被图 1 中 b 谱线 $3382,3430\text{ cm}^{-1}$ 处出现的伯酰胺 H—N—H 的伸缩振动产生的吸收峰取代。这些结果与 T. Saito、曹春华等^[4,5] 的实验结果相符,这表明经 TETA 修饰的 MWNT 的表面确实已通过酰胺键引入了氨基基团。

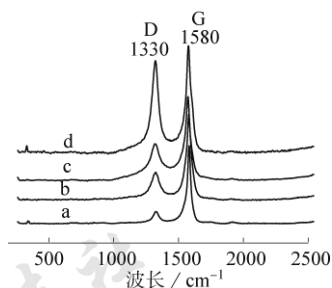


a—酸化长 MWNT; b—氨基化长 MWNT; c—氨基化短 MWNT

图 1 MWNT 氨基化前后的红外光谱图

MWNT 经氨基化修饰前后的拉曼光谱如图 2 所示。图 2 谱线中在 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的两条谱带分别为 MWNT 中碳的 D 峰和 G 峰。其中, D 峰是由 MWNT 结构中非石墨结构的碳原子(sp^3 杂化碳原子)的 C—C 无序振动引起的; G 峰是由石墨结构碳环(sp^2 杂化碳原子)的 C—C 伸缩振动所引起的^[7]。由图 2 看出,在 MWNT 氨基化反应前后, MWNT 的 D 峰与 G 峰的位置基本相同,均在 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} ,说明 MWNT 表面修饰之后,氨基是通过酰胺键连接到 MWNT 的表面,并未改变 MWNT 的根本结构。

以 G 峰为内标,求得 G 峰与 D 峰的强度比值,代表 sp^3 杂化碳原子与 sp^2 杂化碳原子的数量比,可以定量地说明无序与有序(石墨结构)构型的程度,图 2 中的 G 峰与 D 峰比值较大,说明 MWNT 中碳结构的有序程度较好^[5]。经计算,图 2 中 a、b、c、d 各谱线的 G 峰与 D 峰强度比值分别为 7.56、3.55、2.85、1.14。

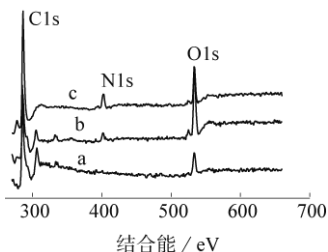


a—长 MWNT; b—酸化长 MWNT;
c—氨基化长 MWNT; d—氨基化短 MWNT

图 2 MWNT 氨基化前后的拉曼光谱图

由图 2 可以看出, a 谱线 G 峰与 D 峰的峰强比明显高于 b 谱线的峰强比,这是因为酸化过程中使得 MWNT 的缺陷增多,破坏了 MWNT 的有序度所致。而 c 谱线峰强比小于 b 谱线,可能是由于 MWNT 在氨基化反应过程和清洗过程中,发生了弯折和断裂,从而导致了 sp^3 杂化碳原子的增多,使 MWNT 的有序度降低。而 d 谱线峰强比小于 a、b、c 谱线,则是因为短 MWNT 的缺陷远高于长 MWNT^[8]。

MWNT 经氨基化修饰前后的 X 射线光电子能谱如图 3 所示。由图 3 可见,酸化后的 MWNT 氧元素含量较高,几乎不含氮元素(图 3 中 a);而经 TETA 修饰后, MWNT 表面氮元素含量明显升高(图 3 中 b、c)。这显然是因为 TETA 通过酰胺键连接到 MWNT 表面,增加了氮元素的含量。



a—酸化长 MWNT; b—氨基化长 MWNT;
c—氨基化短 MWNT

图 3 MWNT 氨基化前后的 X 射线光电子能谱图

通过比较氮元素与氧元素的峰强比,可以表征氮元素和氧元素的含量比。从图 3 中 b、c 谱线可以

看出,与长 MWNT 相比,短 MWNT 经氨基化修饰之后,氮元素含量明显升高,而氧元素含量相对降低。

表 1 是 X 射线光电子能谱对氨基化前后的 MWNT 各元素百分含量的分析结果。从表 1 可以看出,酸化后的长 MWNT 含有羧基基团,氧元素质量分数为 19.44%,不含氮元素。经 TETA 修饰后,长 MWNT 氧元素质量分数降至 10.44%,氮元素质量分数增高至 4.07%;短 MWNT 氧元素质量分数降至 9.28%,氮元素质量分数增高至 7.51%。经计算可知长 MWNT 经修饰后,氮元素与碳元素摩尔比为 4.23 :100,短 MWNT 经修饰后,氮元素与碳元素摩尔比为 7.98 :100,短 MWNT 上的氨基明显较多,是长 MWNT 携带氨基的 1.89 倍。

表 1 氨基化修饰前后 MWNT 中各元素含量 %

MWNT 种类	C	O	N	其它
酸化长 MWNT	77.42	19.44		3.14
氨基化长 MWNT	82.48	10.44	4.07	3.01
氨基化短 MWNT	81.78	9.28	7.51	1.44

由表 1 可见,短 MWNT 经 TETA 修饰后,其氮元素含量高于长 MWNT,这是因为质量相同时,短 MWNT 的端头较多,且在制备过程中导致短 MWNT 的缺陷多,经 TETA 修饰后,MWNT 表面连接的 TE-TA 分子较多。因此,用 TETA 修饰 MWNT 时,短 MWNT 的修饰效果较好。

2.2 氨基化 MWNT 对 EP 力学性能的影响

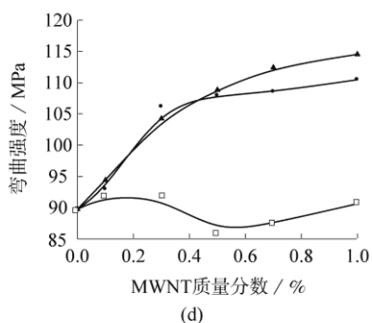
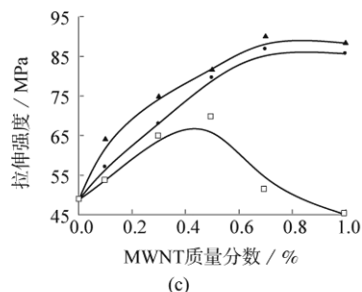
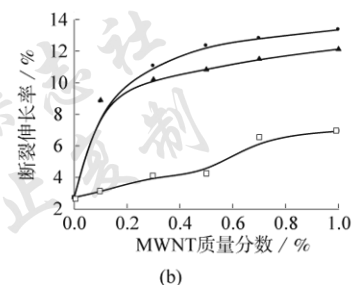
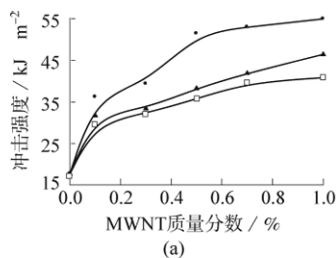
图 4 示出氨基化 MWNT 对 EP 复合材料冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度等力学性能的影响。

从图 4a 和图 4b 看出,随 MWNT 用量增加,EP 复合材料的冲击强度和断裂伸长率均有明显提高。当 MWNT 质量分数为 1% 时,氨基化的长 MWNT 制备的 EP 复合材料冲击强度和断裂伸长率较纯 EP 可分别提高 211% 和 390%;氨基化的短 MWNT 制备的 EP 复合材料冲击强度和断裂伸长率较纯 EP 可分别提高 163% 和 345%。

从图 4c 和图 4d 看出,随 MWNT 用量的增加,EP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有明显提高。当 MWNT 质量分数为 1% 时,氨基化的长 MWNT 制备的 EP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度较纯 EP 可分别提高 72% 和 23%;而氨基化的短 MWNT 制备的 EP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度较纯 EP 可分别提高 80% 和 31%。

经计算,氨基化的长 MWNT 比短 MWNT 制备

的 EP 复合材料冲击强度和断裂伸长率分别高 18.4% 和 10.2%,而拉伸强度和弯曲强度则分别低 4.2% 和 5.3%。由此可见短 MWNT 易于分散在 EP 中,且修饰上的氨基基团较多,因此对 EP 复合材料的增强效果更好,而长 MWNT 则由于可使体系所受的应力分散而对提高 EP 复合材料的韧性有利。

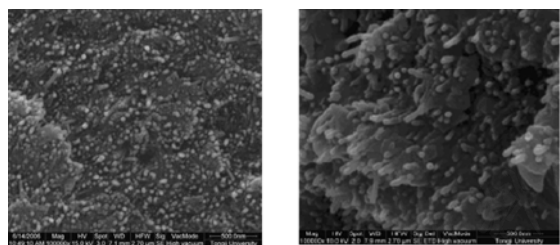


□—长 MWNT; ●—氨基化长 MWNT; ▲—氨基化短 MWNT
a—冲击强度; b—断裂伸长率; c—拉伸强度; d—弯曲强度

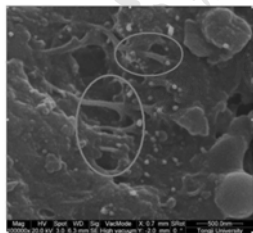
图 4 氨基化 MWNT 对 EP 力学性能的影响

图 5 示出 MWNT 质量分数均为 1.0% 时 EP/MWNT 复合材料的冲击断面的 SEM 照片。从图 5 可以看出,与图 5a 相比,图 5b 和图 5c 中 MWNT 分散性明显变好,且有明显的拔丝现象,这可能是因为

MWNT上的氨基基团与EP以化学键连接,增强了树脂与MWNT的界面粘接力,因而当外力作用于复合材料时,将MWNT及其包覆树脂一起拔出之故。此外,图5b中MWNT有一定取向排列,可能是断面受外力作用时,分散均匀的MWNT沿受力方向被拉长,造成了取向。这显然与TETA修饰过的MWNT与EP基体的界面连接作用有关。与图5b相比,图5c中MWNT在EP中的分散性更好、更加均匀,且当树脂基体撕裂时,中间连接的MWNT部分拉出后未断(圆圈内)。这说明MWNT与EP基体的界面粘接力有所增加,这是由于短MWNT在EP中的分散性好,携带的氨基基团较多,且与EP界面连接结构分布均匀,从而使承力效果加强。



(a) (b)



(c)

a—长 MWNT; b—氨基化长 MWNT; c—氨基化短 MWNT

图5 EP/MWNT 复合材料断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 红外光谱、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱表明,TETA 可以有效地修饰 MWNT 表面,且修饰的短 MWNT 比长 MWNT 的效果更好;在短 MWNT 表面的 TETA 含量较高,其氮元素含量可达 7.51%,与碳元素摩尔比达 7.98 100,是长 MWNT 的 1.89 倍。

(2) 经 TETA 修饰的 MWNT 能够有效地提高 MWNT 在 EP 中的分散性,并通过氨基基团与环氧基团的化学键结合,增强 EP 与 MWNT 之间的结合力,有效地提高了 EP/MWNT 复合材料的力学性能。添加质量分数 1% 的氨基化 MWNT 时,短 MWNT 增强 EP 复合材料的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度较纯 EP 分别提高了 163%、345%、80% 和 31%。

(3) 经 TETA 修饰的短 MWNT 在 EP 中的分散性较好,对 EP 复合材料的增强效果更好,更适于用作复合材料的增强材料,而经 TETA 修饰的长 MWNT 则对提高复合材料的韧性有利。添加质量分数 1% 的氨基化 MWNT 时,长 MWNT 比短 MWNT 制备的复合材料的冲击强度和断裂伸长率分别高 18.4% 和 10.2%;拉伸强度和弯曲强度则分别低 4.2% 和 5.3%。

参考文献

- 1 Andrews R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8 (1): 31
- 2 Dettlaff-Weglikowska U, Benoit J M, Chiu P W, et al. Chemical functionalization of single walled carbon nanotubes. *Current Applied Physics*, 2002, 2(6): 497
- 3 Stevens J V, Huang A Y, Peng H Q, et al. Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 331
- 4 Saito T, Matsushige K, Tanaka K, et al. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B*, 2002, 323 (1-4): 280
- 5 曹春华,李家麟,贾志杰,等.用二胺在 MWNT 上引入胺基团的研究. *新型碳材料*, 2004, 19(2): 137
- 6 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等.现代近红外光谱分析技术.北京:中国石化出版社,2000.
- 7 肖素芳,王宗花,罗国安.碳纳米管的功能化研究进展. *分析化学*, 2005, 33(2): 261
- 8 Anglaret E, Dragin F, Penicaud A, et al. Raman studies of solutions of single-wall carbon nanotube salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 3 949

EFFECT OF CARBON NANOTUBES MODIFIED WITH TRIETHYLENETETRAMINE ON MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN COMPOSITE

Wang Guojian, Guo Jianlong, Qu Zehua

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200029, China)

ABSTRACT The influence of multiwall carbon nanotubes (MWNT) modified with triethylenetetramine on the mechanical properties of composites was investigated. Results showed that the content of TETA on the surface of short MWNT was high, and the modified short MWNT had good dispersibility in epoxy resin. Comparing with the pure epoxy resin, the impact strength, breaking elonga-

tion, the tensile strength and the bending strength of composites increased respectively 163%, 345%, 80% and 31% when the dosage of modified short MWNT in composites was 1.0%. Comparing with the long MWNT of 50 μm , the increase of tensile strength and bending strength achieved 4.2% and 5.3% respectively when the length of MWNT is 2 μm . But the impact strength and the breaking elongation decreased 18.4% and 10.2%.

KEYWORDS multiwall carbon nanotube, triethylenetetramine, epoxy resin, composite, mechanical properties

宁波塑料研究院揭牌

11月7日上午,中国兵器工业集团第五三研究所与中国塑料城管委会开展科技合作的重要成果——中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)举行隆重的揭牌仪式。

浙江省科技厅厅长蒋泰维,中国兵器工业集团科技部副主任、中国兵器科学研究院副院长程军,中国兵器工业集团计划部副主任郭小汀,中国兵器工业集团第五三研究所所长任陵柏,宁波市科技局局长郑瑜,中国科学院宁波材料研究所所长严庆,余姚市市委副书记、代市长陈伟俊,市委副书记王定达,市人大常委会副主任谢建华,市政协副主席干凤苗出席了揭牌仪式。副市长诸晓蓓主持揭牌仪式。

中国兵器工业集团第五三研究所是从事非金属材料应用研究的专业研究所,也是兵器工业非金属材料理化检测中心,是我国塑料应用研究的权威机构。而塑料产业是余姚市的支柱产业之一,也是极具区域特色的优势产业。今年6月,中国兵器工业集团第五三研究所与余姚市政府确定在余姚成立中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院),由五三研究所为该研究院提供技术支持。

据悉,中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)将以塑料产业的发展需求为导向,以军工技术与地方经济合作为契机,以推动余姚塑料工业的发展为目标,努力建设成为一个集研发、服务于一体的技术实力雄厚、检测手段齐全的区域性研究机构和宁波地区乃至浙东地区的塑料技术创新、技术服务和成果转化平台。

业内人士认为,中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)的成立,为中国塑料城向纵深发展提供了科技服务平台,也为提高余姚市的自主创新能力提供了强有力的支撑。

在揭牌仪式上,任陵柏介绍了研究院的筹建过程及今后运作设想。蒋泰维、郭小汀、陈伟俊先后致辞,对中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)成立表示热烈的祝贺。陈伟俊在致辞中说,中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)的成立,不仅是第八届塑博会和中国塑料城的一件大事,更是余姚的一件盛事。塑料研究院的成立,标志着中国塑料城朝科技贸易型市场发展迈出了重要的一步,标志着余姚市塑料及相关产业的自主创新能力将有一个新的提升。市委、市政府将全力支持塑料研究院的各项工作,积极为来姚工作的科研人员创造良好的工作和生活条件。希望研究院的研究人员能够理论联系实际,将科技知识应用到塑料产业中去,为塑料事业的发展建新功立大业,在余姚这片土地上实现人生价值。他同时欢迎海内外的各类人才来余姚创业就业。他表示,有中国兵器工业集团强大的智力支撑为依托,有塑

料研究院研究人员的出色工作为基础,中国塑料城和我市塑料产业的明天一定会更加美好。在热烈的掌声中,程军和陈伟俊为中国塑料城塑料研究院(宁波塑料研究院)揭牌。

(工程塑料网)

智能化是塑机的发展方向

随着塑料制品加工业的进一步成熟,它对于塑料机械产业也提出了越来越高的要求。专家预测,智能化将成为塑机开发的新方向。近年来,国内专业化生产发展迅速,如上料装置、螺杆、机筒、减速器和快速换网装置等零部件都能自行生产。同时,供货期已缩短到6~9个月。并且,产品品种向多样化发展,如各种注塑机、挤出机和吹塑机等。特别是注塑机,大型、超大型的产品相继问世。

但是,生产齿轮箱、线轴、导尿管等微小而复杂的塑料制品的注塑机却是中国市场的一大缺口。近年来,在欧美地区出现的水辅注塑技术、柔环技术等先进技术和全电动注塑机等都是中国所亟需而又严重缺乏的。因而,专家指出,高精密的塑机是研发目标;融入更多的电子技术、网络技术,能实现自动调控的机械将会成为未来市场的主角。(中塑行网)

“十一五”期间 ABS 树脂企业将面临四大制约

在近日召开的第四届中国 ABS 树脂技术研讨会上,中国石油和化学工业协会副会长、中国工程塑料协会会长杨伟才在分析行业形势时向 ABS 树脂生产企业拉响了警报:“十一五”期间 ABS 树脂生产将面临四个严峻问题。

第一,原料瓶颈。“十一五”期间,虽然中石油、中石化新建、扩建一批苯乙烯、丙烯腈装置,但多数又同时在下游安排了聚苯乙烯、丁苯橡胶、腈纶等项目,可供 ABS 树脂使用的原料有限,多数企业还需大量进口。由于石油价格不断上涨,石化行业进入高油价时期,苯乙烯、丙烯腈、丁二烯不仅数量,而且价格都会成为发展 ABS 树脂的瓶颈。

第二,环保制约。生产过程中不仅废水废气需要治理,达标排放,清洁生产,ABS 树脂改性加工过程中也要避免阻燃剂等助剂对环境的污染。最近,欧盟提出生产企业要承担回收废旧电子产品、家用电器中塑料的义务,这无疑提高了生产成本,同时也增加了企业的社会责任。

第三,技术竞争。连续本体法工艺对传统工艺的挑战、改性 PP 和高抗冲 PS 等传统产品的挑战,使得 ABS 生产企业只有不断开发出各种专用料,扩大使用范围,大力降低成本,才能避免陷入困境。

第四,标准接轨。我们的产品必须向国际标准靠拢,逐步与国际标准接轨,从而冲破国外的技术性贸易壁垒对我们产品的限制。

(中石化信息网)