

碳纳米管改性双马来酰亚胺树脂体系的性能^{*}

张 麟 梁国正 杨莉蓉 何少波

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 采用原位聚合法将碳纳米管(CNTs)与双马来酰亚胺(BMI)复合制备 BMI/CNTs 复合材料,通过差示扫描量热仪分析了 CNTs 的用量对 BMI 树脂体系反应活性的影响。研究了 CNTs 的用量对复合材料静态力学性能、动态力学性能及耐湿热老化性能的影响。结果表明,随着 CNTs 用量的增多,体系的反应活性呈降低趋势,而力学性能、耐湿热性能均有所提高;当 CNTs 质量分数为 1.5% 时,复合材料的冲击强度和弯曲强度分别提高了近 63.1% 和 10%,其后随 CNTs 用量的增大均略有下降。

关键词 碳纳米管 双马来酰亚胺 力学性能 热性能

先进复合材料基体双马来酰亚胺(BMI)树脂具有优良的耐高温、耐辐射、易加工等性能,使其得到广泛关注,但脆性大一直是阻碍其发展的主要因素。BMI 的改性方法主要分为化学改性和物理改性。化学改性即按照分子结构设计原理进行改性,如烯丙基化合物改性 BMI、芳香族二元胺和环氧树脂改性 BMI、热塑性树脂改性 BMI、橡胶改性 BMI、含硫化物改性 BMI、几种不同结构的 BMI 共混改性、链延长型 BMI 及合成新型 BMI 等^[1],其中二烯丙基双酚 A 改性 BMI 是效果较好的改性方法之一。物理改性就是将纤维、晶须、石墨、有机、无机纳米粒子^[2]等微米、纳米材料与 BMI 进行复合,从而达到改性目的。

随着科技的迅猛发展,20 世纪超级纤维的典型代表碳纳米管(CNTs)因其独特的结构而具有优异的电学性能、电磁波吸收特性、良好的柔性、回弹性、化学稳定性、力学性能优异,其弹性模量平均为 1.8 TPa,弯曲强度为 14.2 GPa^[3-4],强度比钢高 100 倍,密度只有钢的 1/6 ~ 1/7,是聚合物理想的改性材料。CNTs 改性热塑性树脂种类较多,如聚甲基丙烯酸甲酯/CNTs、高密度聚乙烯/CNTs、聚乙烯/CNTs、聚丙烯/CNTs 等^[5-8],而用 CNTs 改性的热固性树脂种类相对较少。笔者采用原位聚合法制备了 BMI/O, O'-二烯丙基双酚 A(BA)/CNTs 复合材料,研究了 CNTs 的用量对 BMI 树脂体系反应活性、复合材料力学性能及耐湿热性能的影响,并对 BMI/BA/CNTs 体系增强机理进行初步探讨,以便得到综合力学性能较好的耐高温复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

N, N'-二氨基二苯甲烷型 BMI: 西北化工研究

院;

BA: 自制;

CNTs: 内径为 2 ~ 30 nm, 外径为 5 ~ 60 nm, 长径比约为 1 000, 浙江大学材料物理和微观结构实验室。

1.2 仪器、设备

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 2910 型,美国 TA 公司;

弯曲试验机: ZMG1 型,德国莱比锡公司;

冲击试验机: X CJ - 40 型,德国莱比锡公司;

扫描电子显微镜(SEM): S - 570 型,日本日立公司;

动态力学性能分析(DMA)仪: Instrument DMA Q800 型,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪: TGA2050 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

按质量比 1 0.7 分别称量 BMI 与 BA,将 BA 置入烧杯中加热至 130℃,将 BMI 缓慢加入其中,在此温度下预聚至透明后约 10 min,加入所需量的 CNTs,高速搅拌,继续预聚 20 min,将所得熔体浇入预先清理好并涂有脱模剂的玻璃模具中,于 130℃ 抽真空脱泡 25 min 后,按固化工艺 150℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 进行固化,后处理工艺为 230℃/10 h,再按相关标准要求裁切成标准试样。

1.4 性能测试

弯曲强度按 GB 2570 - 1981 测试;

冲击强度按 GB 2571 - 1981 测试;

^{*} 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目
(20050699034)

收稿日期: 2006-11-14

SEM 观察:固化树脂断面经喷金处理,对断口微观形貌进行 SEM 观察,扫描加速电压为 20 kV;

DSC 测试条件:以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 50°C 扫描至 350°C , N_2 流量 $40\text{ mL}/\text{min}$;

DMA 测试条件:频率 3 Hz , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

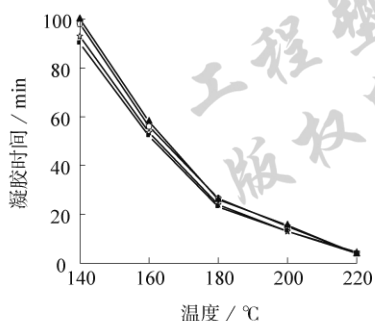
热性能测试条件:升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$, N_2 流量 $40\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BMI/BA/CNTs 体系反应特性

2.1.1 CNTs 对树脂体系凝胶特性的影响

凝胶时间是体系反应活性的表征手段之一。图 1 为不同用量的 CNTs 对 BMI/BA 体系凝胶时间的影响。由图 1 可知,随 CNTs 用量的增加,树脂体系的凝胶时间略有增加,表现为体系的反应活性降低。在 140°C 时,未加 CNTs 及 CNTs 质量分数为 1%、2%、3% 的 BMI/BA 体系的凝胶时间分别为 90、93、98、100 min。但随着温度的继续升高,体系凝胶时间趋于一致。



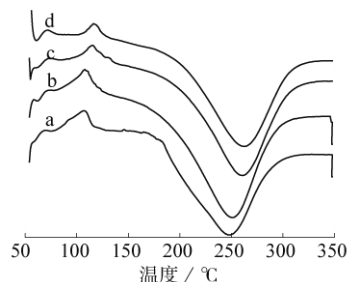
*—1% CNTs; ○—2% CNTs; ▲—3% CNTs; ◆—BMI/BA

图 1 不同 CNTs 用量对 BMI/BA 体系凝胶时间的影响

2.1.2 CNTs 对树脂体系反应活性的影响

图 2 示出 BMI/BA/CNTs 体系的 DSC 曲线。由图 2 可知,未加 CNTs 及 CNTs 质量分数为 1%、2%、3% 时体系的固化反应放热峰的起始温度分别为 169 、 177 、 190 、 192°C , 峰顶温度分别为 248 、 248.5 、 255.3 、 255.8°C , 随 CNTs 用量的增多,体系的固化反应放热峰的起始温度和峰顶温度都向高温方向移动,但移动幅度不大。这表明, CNTs 使 BMI/BA 体系的反应活性降低,并随 CNTs 用量的增多,体系反应活性下降趋势增大。

CNTs 使 BMI/BA 体系反应活性降低的原因在于 CNTs 属惰性物质,处于亚稳态, CNTs 两端是半个富勒烯“帽子”,管壁的化学活性相对较小,由石墨片卷曲而成的无缝管状结构消除了石墨两端大量



a—BMI/BA; b—1% CNTs; c—2% CNTs; d—3% CNTs

图 2 不同 CNTs 用量对 BMI/BA 体系反应活性的影响

的悬键,悬键数量减少,表面又无参与反应的官能团,使 BMI/BA/CNTs 体系的相容性变差,表现为系统总能量相应较低^[9];同时 CNTs 与 BMI/BA 体系共混时阻碍了聚合物分子链的长大,最终导致体系反应活性下降。随 CNTs 用量的增多,惰性物质增加,导致整个体系反应活性下降尤为明显。

2.2 CNTs 用量对 BMI/BA/CNTs 体系静态力学性能的影响

图 3、图 4 分别示出 CNTs 用量对 BMI/BA 体系冲击强度和弯曲强度的影响。由图 3、图 4 可知, CNTs 能明显改善体系的冲击强度和弯曲强度^[10-11]。当 CNTs 的质量分数低于 1.5% 时,体系的冲击强度随着 CNTs 用量的增加而逐渐提高,当 CNTs 质量分数为 1.5% 时,体系的冲击强度达到最大值,从未加入 CNTs 时的 $7.796\text{ kJ}/\text{m}^2$ 提高到 $12.712\text{ kJ}/\text{m}^2$,提高了近 63.1%。当 CNTs 质量分数为 0.5% 时,体系的弯曲强度提高了近 30%,表明少量的 CNTs 即可提高体系的刚性。而图 3、图 4 表明 CNTs 的加入对 BMI/BA 体系起到增韧增强作用。

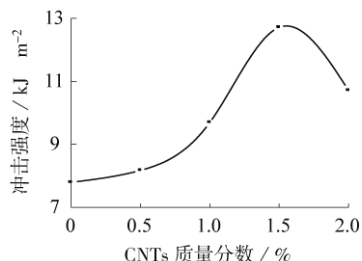


图 3 CNTs 用量对 BMI/BA 体系冲击强度的影响

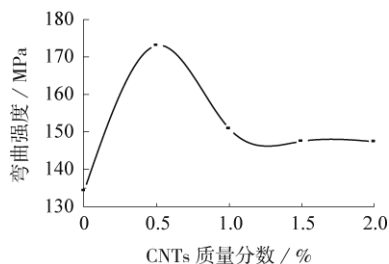


图 4 CNTs 用量对 BMI/BA 体系弯曲强度的影响

2.3 BMI/CNTs/BA 体系的微观形貌

图 5 示出 BMI/CNTs/BA 体系冲击断面的微观形貌。由图 5a 可知, CNTs 质量分数为 0.5% 时, 体系仍有部分区域未被填充, 河流断面上纤维状拔出物少而短, 虽属韧性断裂但韧性较差; 当 CNTs 质量分数为 1.5% 时, CNTs 在体系中分散均匀, 河流状断面上长径比较大的纤维状拔出物数量增加, 此固化体系韧性较高, 见图 5b; 当 CNTs 质量分数为 2.0% 时, 纤维状拔出物数量和长度都减少, 且树脂对 CNTs 的浸润性变差, 使得 CNTs 难以均匀分散, 易发生团聚。这些团聚在一起的 CNTs 可能成为应力集中点或内部缺陷引起应力破坏, 最终导致整个体系的力学性能下降, 见图 5c。

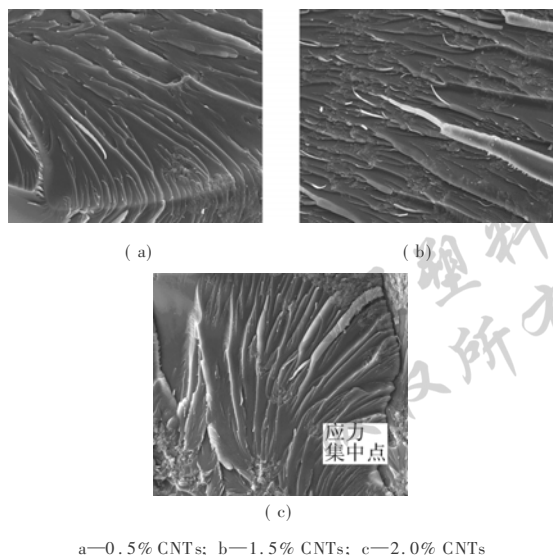
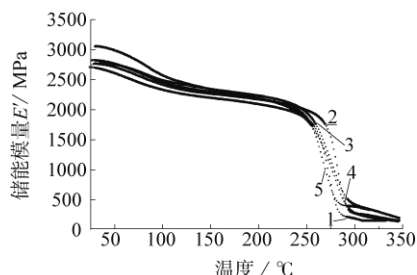


图 5 不同 CNTs 用量的 BMI/BA/CNTs 体系冲击断面 SEM 照片

2.4 CNTs 用量对 BMI/BA/CNTs 体系动态力学性能的影响

图 6 示出 CNTs 用量对 BMI/BA 体系储能模量 E' 的影响。由图 6 可知, 在温度较低的玻璃态, 固化体系的储能模量 E' 随着 CNTs 质量分数的增加而逐渐增大, CNTs 质量分数增加到 2% 时, 储能模量 E' 有所下降, 但均高于 BMI/BA 体系。其原因可能是 CNTs 本身具有较强的刚性, 随着 CNTs 用量的增加, BMI/BA/CNTs 体系刚性增强, 储能模量 E' 增大。但 CNTs 用量较高时, 自身团聚现象严重, 不能均匀分散在 BMI/BA 基体中。当 CNTs 同 BMI/BA 分子链段一同被冻结时形成的缠结网络也分布不均, 从而使得储能模量 E' 降低。温度继续升高, CNTs 与基体间的界面作用力随 CNTs 用量的增加而逐渐降低, CNTs 与 BMI/BA 的界面分子首先开始

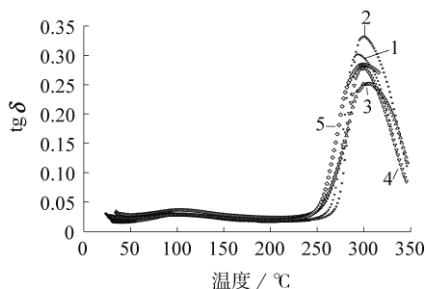
自由运动, 接着 BMI/BA 分子链段也会开始自由运动, 导致 BMI/BA/CNTs 体系的储能模量 E' 急剧下降, 最终达到稳定值。



1—BMI/BA; 2—0.5% CNTs; 3—1.0% CNTs;
4—1.5% CNTs; 5—2.0% CNTs

图 6 不同 CNTs 用量对 BMI/BA 体系储能模量的影响

图 7 为不同 CNTs 用量的 BMI/BA/CNTs 体系的损耗角正切 (内耗) 与温度的关系曲线。其内耗曲线上的峰顶温度即为玻璃化转变温度 (T_g)。由图 7 可知, 与未加入 CNTs 的 BMI/BA 体系的 T_g (293.94 °C) 相比, 加入 CNTs 的体系的 T_g 有不同程度的提高, 分别加入质量分数为 0.5% 和 1.0% 的 CNTs 时, 可使体系的 T_g 分别提高约 6.82 °C 和约 11.51 °C; CNTs 的质量分数分别为 1.5% 和 2.0% 时, 各自的 T_g 分别为 301.24 °C 和 300.84 °C, 较之未加入 CNTs 的 BMI/BA 体系仅分别提高 5.76 °C 和 6.9 °C, 这说明 CNTs 对体系具有一定的增塑作用。



1—BMI/BA; 2—0.5% CNTs; 3—1.0% CNTs;
4—1.5% CNTs; 5—2.0% CNTs

图 7 不同 CNTs 用量对 BMI/BA 体系损耗角正切的影响

根据图 7 和 M. Ashida 提出的公式^[12]:

$$(\operatorname{tg} \delta_{\max})_c = (\operatorname{tg} \delta_{\max})_m - aV_f \quad (1)$$

式中: $\operatorname{tg} \delta_{\max}_c$ ——复合材料力学内耗峰值;

$(\operatorname{tg} \delta_{\max})_m$ ——基体力学内耗峰值;

a ——界面粘结参数;

V_f ——填充剂体积分数。

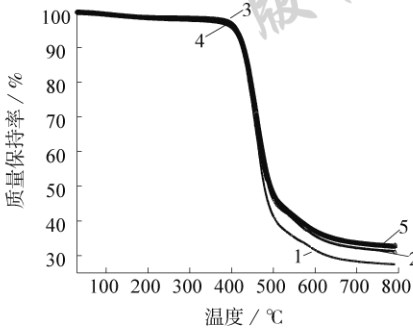
可计算得到界面粘结参数 a 。 a 越大, 表明界面粘结性越好。表 1 列出不同 CNTs 用量的 BMI/BA/CNTs 体系的界面粘结参数 a 。由表 1 可知, 当 CNTs 质量

分数为 1.0% 和 1.5% 时, 体系的界面粘结较好。

表 1 不同 CNTs 用量的 BMI/BA/CNTs 体系界面粘结性能		
CNTs 质量分数 / %	V_f / %	界面粘结参数 a
0.5	25	-0.121
1.0	40	0.121
1.5	50	0.042
2.0	57	0.028

2.4 CNTs 用量对固化体系湿热老化性能的影响

图 8 示出不同 CNTs 用量的 BMI/BA/CNTs 体系的 TG 曲线。由图 8 可知, CNTs 的加入有利于体系的热分解温度 (T_d) 和高温下的质量保持率的提高, 且随 CNTs 用量的增加, 体系的 T_d 先增加后降低, 但总体高于 BMI/BA 体系; 当 CNTs 质量分数为 1.0% 时, 体系的耐热性提高幅度最大, 其起始分解温度比未加入 CNTs 的体系提高了 8.59℃, 质量损失 50% 时的温度提高了 13.38℃, 这与 DMA 法测得的 T_g 变化结果相一致。其原因在于 CNTs 本身具有较好的耐热性, T_d 远高于基体; 质量分数为 1.0% 的 CNTs 与 BMI/BA 基体界面结合较好, 作为增强骨架的 CNTs 受热时可以限制高分子链的大幅度蠕动, 从而使整个体系的耐热性增加^[13]。当 CNTs 用量过高时, CNTs 在基体中的分散性变差, 界面粘结性降低, 高温负载时, 界面间首先发生变形, 导致体系的热稳定性下降。



1—BMI/BA; 2—BMI/BA+0.5% CNTs; 3—BMI/BA+1.0% CNTs;
4—BMI/BA+1.5% CNTs; 5—BMI/BA+2.0% CNTs
图 8 不同体系的 TG 曲线

表 2 列出 BMI/BA/CNTs 体系的性能。由表 2 可以看出, CNTs 在改善体系耐热性的同时可有效降低 BMI/BA 体系的吸水率。随 CNTs 用量的增多, 体系的吸水率下降明显, 当 CNTs 质量分数为 1.5% 时, 体系的吸水率仅为 2.348%, 比未加入 CNTs 时下降了近 16%。当 CNTs 质量分数超过 1.5% 时, 体系的吸水率反而略有增大。原因在于 CNTs 系疏水性物质, 可填充 BMI/BA 体系中的孔隙等缺陷, 有效地阻止水分的进入及其在材料中的滞留, 使耐湿热

性提高。但 CNTs 用量太大时, CNTs 与基体的界面数量增加, 经长时间的水煮后, 水分子侵入到界面之间, 使吸水率增大。水煮 100 h 后, 加入质量分数 0.5% CNTs 的 BMI/BA 体系的冲击强度保持率可达 69.80%, 其后随 CNTs 用量的增加, 力学强度保持率略有下降。这是由于 CNTs 用量的增大使得界面数量增加, 一些界面层粘接强度不够, 经长时间的湿热老化处理后, 体系内部缺陷增多, 从而使力学强度下降。

表 2 CNTs 改性 BMI/BA 体系的性能

CNTs 质量分数 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲强度 / MPa	水煮 100 h 后冲击强度保持率 / %	吸水率 / %	T_d / $^{\circ}\text{C}$	失重 50% 时的温度 / $^{\circ}\text{C}$	T_g / $^{\circ}\text{C}$ (DMA 法)
0	6.22	134.28	61.57	2.718	405.56	479.66	293.94
0.5	8.17	173.08	69.80	2.567	413.05	489.95	300.76
1.0	11.34	150.86	42.40	2.423	414.15	493.04	305.45
1.5	12.71	147.48	44.08	2.348	408.01	491.00	303.24
2.0	10.71	152.83	40.48	2.377	412.63	492.00	300.84

3 结论

(1) 采用原位聚合法制备了 BMI/CNTs/BA 复合材料, CNTs 的加入使 BMI/BA 体系反应活性下降, 并随 CNTs 用量的增加, BMI/BA 体系的反应活性降低趋势增大。

(2) 适量的 CNTs 使体系的冲击强度和弯曲强度提高幅度较大, 质量分数 1.5% 的 CNTs 可使体系的冲击强度比未加入 CNTs 时提高近 63.1%。且 CNTs 在体系中的分散性较好, 固化体系河流状断面上纤维状拔出物长径比较其它体系大, 固化体系表现为韧性断裂且韧性较好。

(3) CNTs 使体系的储能模量 E' 和 T_g 都有不同程度的提高, 且 CNTs 的质量分数为 1.0% 和 1.5% 时, 体系的界面粘结较好, 有利于力学性能的提高。

(4) CNTs 的加入使树脂体系耐热性能提高、吸水率降低, 质量分数 1.5% 的 CNTs 使体系力学性能提高的同时, 耐热温度增加近 10℃, 吸水率约降低 16%, 冲击强度保持率为 44.08%。

参考文献

[1] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酞亚胺树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 16 - 92.

[2] 曲建俊, 罗云霞, 张志谦. 两种无机填料改性双马来酞亚胺的摩擦学性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2002, 10 (2): 152 - 155.

[3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991 (354): 56 - 58.

[4] Man Wu, Leon Shaw. Electrical and mechanical behaviors of carbon nanotube-filled polymer blends [J]. Application Polymer Science, 2006, 99: 477 - 488.

- [5] Yang Zhi, Dong Bin, Huang Yi, et al. A study on carbon nanotubes reinforced poly(methyl methacrylate) nanocomposites[J] . Materials Letters, 2005, 59(17) : 2128 - 2132.
- [6] Tang Wenzhong, Michael H S, Suresh G A, et al. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube /high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films[J] . Carbon, 2003, 41(14) : 2779 - 2785.
- [7] McNally T, Potschke P, Halley P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites[J] . Polymer, 2005, 46(19) : 8222 - 8232.
- [8] Changa T E, Jensenb L R, Sokolova A P, et al. Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube /polypropylene nanocomposite[J] . Polymer, 2005, 46(2) : 439 - 444.

- [9] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录, 等. 碳纳米管[M] . 北京: 机械工业出版社, 2005: 142 - 144.
- [10] Fisher F T, Bradshaw I R D, Brinson L C. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites I: modulus predictions using effective nanotube properties[J] . Composites Science and Technology, 2003, 63(11) : 1689 - 1703.
- [11] Eitan A, Fisher F T. Reinforcement mechanisms in MWCNT-filled polycarbonate[J] . Composites Science and Technology, 2006, 66(9) : 1162 - 1173.
- [12] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M] . 北京: 化学工业出版社, 2002: 56 - 57.
- [13] 苏志强, 刘云芳. 碳纳米管改性酚醛树脂的研究[J] . 炭素技术, 2002(1) : 8 - 11.

PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES MODIFIED BISMALIMIDE RESIN SYSTEM

Zhang Lin, Liang Guozheng, Yang Lirong, He Shaobo

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The bismaleimide (BMI) /carbon nanotubes (CNTs) composites were prepared by in situ polymerization. The influence of CNTs on the reaction activity of the BMI system was studied by DSC. The effects of CNTs content on the static mechanical property, dynamic mechanical property and thermal aging properties of the composites were also investigated through changing the amount of CNTs. The results showed that CNTs slowed the reaction of BMI/BA/CNTs system and greatly improved the mechanical and heat resistance property of bismaleimide resins. When the content of CNTs was 1.5wt%, the impact strength and flexural strength achieved the optimum value and increased 63.1% and 10% accordingly.

KEYWORDS carbon nanotubes, bismaleimide, mechanical properties, thermal properties

欢迎订阅 2006 年《工程塑料应用》增刊

由中国机械工程学会、中国机械工程学会特种加工分会、全国快速成形技术学术委员会等单位主办, 华南理工大学等单位承办的“第四届全国快速成形与快速制造学术会议”于 2006 年 11 月在华南理工大学召开。应华南理工大学等承办单位的委托,《工程塑料应用》杂志社以 2006 年增刊形式编辑、出版了本次会议的论文专辑。该刊物编入连续期刊号(总第 205 期), 已于 11 月 20 日出版。该增刊共收录 39 篇优选会议论文, 内容涉及快速成形新工艺、新设备, 快

速成形软件与数据处理技术等, 定价为 20 元/册。欢迎读者通过邮局或银行汇款订阅。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546

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 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

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