

酸化改性碳纳米管增韧双马树脂复合材料的研究

赵 娟

(五邑大学化学与环境工程学院, 江门 529020)

摘 要 使用混酸对碳纳米管表面进行酸化改性,研究了酸化改性碳纳米管(MWCNTs-COOH)在丙酮中的分散稳定性。采用长时超声的方法将 MWCNTs-COOH 分散在双马树脂(BMI)体系中,制备了烯丙基双酚 A 改性双马树脂/酸化改性碳纳米管复合材料(BMI-DBA/MWCNTs-COOH)。通过场发射扫描电镜(FE-SEM)观察 MWCNTs-COOH 在复合材料中的分散性,研究了复合材料的机械性能、热机械性能和耐热性能。结果表明:与 BMI 相比,当加入 0.2%(质量分数)MWCNTs-COOH 时,复合材料的拉伸强度从 61.9MPa 提高到 87.6MPa,提高了 42%;弯曲强度从 77.6MPa 提高到 102.9MPa,提高了 33%;抗冲击强度从 4.84kJ/cm² 提高到 7.04kJ/cm²,提高了约 1.5 倍。MWCNTs-COOH 的引入可有效改善碳纳米管与树脂基体间的界面作用力,显著提高复合材料的模量和玻璃化转变温度(T_g);与 BMI 相比,加入 MWCNTs-COOH 的复合材料在 N₂ 氛围下 800℃ 的残炭率提高了约 8%。

关键词 双马树脂基复合材料,酸化改性碳纳米管,机械性能,耐热性能

Research on carbon nanotube toughening bismaleimide resin composite

Zhao Juan

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020)

Abstract Carbon nanotubes were acidified by mixtural acid and the obtained acidified carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) were dispersed in acetone which the dispersion stability was investigated. Allyl bisphenol A modified bismaleimide resin/acidified carbon nanotubes composite (BMI-DBA/MWCNTs-COOH) was prepared by dispersing acidified carbon nanotubes in bismaleimide resin (BMI) system which using long time sonication method. The dispersion of acidified carbon nanotubes in the composite was investigated by field emission scanning electronic microscope (FE-SEM). The mechanical, thermo-mechanical and heat resistant properties of composite were studied. The results indicated that, comparing with the neat resin system, when 0.2wt% acidified carbon nanotubes were added, the tensile strength of composite was increased by about 42% from around 61.9MPa to 87.6MPa. The flexural strength was increased from around 77.6MPa to 102.9MPa with an increment of 33%, and the impact strength was elevated up to 7.04kJ/m² which was about 1.5 times of 4.84kJ/cm² of neat resin. The addition of acidified carbon nanotubes could improve the interface interaction between carbon nanotubes and resin matrix efficiently, then improved the modulus and T_g of composite obviously. Also, comparing with neat resin, the char yield at 800 °C in nitrogen of composite with acidified carbon nanotubes was increased by about 8%.

Key words bismaleimide resin matrix composite, acidified carbon nanotube, mechanical property, heat resistant

双马树脂(BMI)是一种性能优异的热固性树脂,其优异的耐热性能、介电性能和高机械强度引起了研究者的关注,从而被广泛应用于航空航天、电子电器等工业领域^[1-4]。但 BMI 也有其致命缺点,那就是其刚性的分子结构和高交联密度导致固化后的材料脆性大,耐冲击性能差,大大限制了它的广泛应用^[5]。为了提高 BMI 的韧性,研究者们对其进行了

改性研究,最常见的改性方法是将烯丙基类化合物与 BMI 单体进行共聚改性^[6-7]。最常用的烯丙基类改性剂是二烯丙基双酚 A (DBA)。将它引入到 BMI 中, BMI 既能保持优异的耐热性能,其韧性也可得到大大的提高^[8]。

近年来,有关于将无机纳米填料如碳纳米管、蒙脱土和纳米硅颗粒等引入热固性树脂体系对树脂进

基金项目:广东普通高校青年创新人才项目(2015KQNCX168);五邑大学青年基金(2015zk04);五邑大学青年基金创新团队项目(2015td01)

作者简介:赵娟(1984-),女,博士,讲师,主要从事功能高分子材料及其改性研究。

行增韧改性的研究报道较多,研究发现改性后增韧效果增加显著^[9-13]。然而,这些纳米填料具有巨大的比表面积,极易团聚,难以在树脂中均匀分散,导致材料在受力过程中易发生应力集中而断裂,严重影响了材料的机械性能^[14]。因此,如何让这些纳米填料在树脂中均匀分散是获得优异机械性能的树脂基复合材料的关键。对无机纳米填料进行表面改性,在其表面引入活性官能团如氨基、羧基等,提高其与树脂基体间的作用力,可有效改善填料在树脂中的分散性^[15-16]。

本研究以 DBA 作为增韧剂,引入表面酸化改性的碳纳米管(MWCNTs-COOH)作为纳米填料,对 BMI 进行增韧改性,制备了具有优异耐热性能和机械性能的烯丙基双酚 A 改性双马树脂基双马树脂/碳纳米管复合材料(BMI-DBA/MWCNTs-COOH)。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BMI,工业纯)、二烯丙基双酚 A(DBA,工业纯),湖北洪湖双马新材料有限公司;多壁碳纳米管(MWCNTs,管径 10~20nm,长度 5~20 μ m,纯度>95%),中国科学院成都有机化学有限公司;浓硫酸、浓硝酸,均为分析纯级,市售。

超声波清洗机(JP-030T 型),深圳市洁盟清洗设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Vertex 70 型),德国 Bruker 公司;场发射扫描电镜(SEM,JSM-7600F 型),日本电子株式会社;万能材料试验机(Instron 5567 型),美国 Instron 公司;摆锤式冲击试验机(Model 892 型),美国 Tinius Olsen 公司;热机械分析仪(DMA,Q800 型)、热重分析仪(TGA,Q500 型),美国 TA 仪器公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 MWCNTs-COOH 的制备

称取 5g 碳纳米管倒入带有冷凝管的三口烧瓶中,加入 100mL 浓硫酸和浓硝酸的混合液(浓硫酸和浓硝酸体积比为 3:1),磁力搅拌,加热至 100℃反应 2h。冷却后将混合液倒入烧杯,加入蒸馏水多次泡洗,直至溶液 pH=7,抽滤,干燥,得到 MWCNTs-COOH。

1.2.2 BMI-DBA 的制备

称取 72g BMI 和 36g DBA,充分搅拌后加热至 140℃,待混合物变为可流动的液体后倒入模具,加

热固化(升温程序:140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h;固化程序:240℃/4h),得到 BMI-DBA。

1.2.3 烯丙基双酚 A 改性双马树脂/碳纳米管复合材料(BMI-DBA/MWCNTs)的制备

称取 72g BMI 和 36g DBA 加入 500mL 丙酮中,搅拌均匀,将分散好的 216mg 0.2%(wt,质量分数,下同)碳纳米管丙酮溶液倒入体系中,60℃下超声,待丙酮基本挥发后将半固体倒入模具中,加热固化(升温程序:140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h;固化:240℃/4h),得到 BMI-DBA/MWCNTs。

1.2.4 BMI-DBA/MWCNTs-COOH 的制备

称取 72g BMI 和 36g DBA 加入 500mL 丙酮中,搅拌均匀,将分散好的 216mg 0.2%碳纳米管丙酮溶液倒入体系中,60℃下超声,待丙酮基本挥发后将半固体倒入模具中,加热固化(升温程序:140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h;固化:240℃/4h),得到 BMI-DBA/MWCNTs-COOH。

1.3 性能测试

采用 FT-IR 对微量碳纳米管和 MWCNTs-COOH 进行测试,分别与 KBr 均匀混合后压片;采用 SEM 观察断裂面形貌,试样断裂面表面镀铂 45s;拉伸性能按 ASTM D 638 标准进行测试;弯曲性能按 ASTM D 790 标准进行测试;冲击性能按 ASTM D 256 标准进行测试;采用 DMA 对试样进行测试,单悬臂梁弯曲模式,振动频率 1Hz,温度范围 40~800℃,升温速率 5℃/min;采用 TGA 对试样进行测试,N₂ 气氛,温度范围 40~800℃,升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs-COOH 的性能分析

2.1.1 FT-IR 分析

碳纳米管被浓硫酸和浓硝酸氧化后,其与酸分解形成的自由氧原子相结合而在表面带上羟基和羧基官能团。这些官能团的存在增加了碳纳米管表面的负电荷量,增强了碳纳米管间的静电斥力,从而减少了碳纳米管的团聚,提高了其在溶液中的分散能力^[17]。

图 1 为 MWCNTs 和 MWCNTs-COOH 的 FT-IR 谱图。由图可知,和 MWCNTs 相比,MWCNTs-COOH 在 3510cm⁻¹附近有 1 个宽吸收峰,应为—OH 的伸缩振动峰,在 2916cm⁻¹附近处出现了亚

甲基的 C—H 伸缩振动峰,在 $1750\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 出现的宽吸收峰为羧基 C=O 伸缩振动峰和碳纳米管石墨结构中管壁的红外光活性特征振动模 E_{1u} 重叠形成的吸收峰^[18]。由此可见,羟基和羧基已经成功接枝到碳纳米管表面。

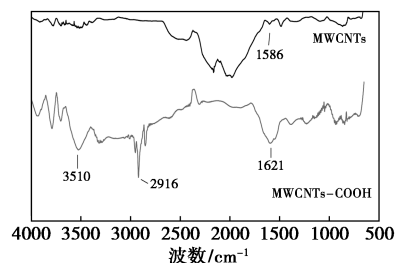


图 1 MWCNTs 和 MWCNTs-COOH 的 FT-IR 谱图

2.1.2 分散稳定性分析

在制备 BMI/碳纳米管复合材料时,先将碳纳米管预分散在丙酮中再与 BMI 的丙酮溶液混合分散,观察了 MWCNTs-COOH 在丙酮中的分散性和分散稳定性。首先,将 MWCNTs 和 MWCNTs-COOH 分别在丙酮中超声分散 1h,其后分别放置 0、2 和 20h,观察试样的分散情况,结果如图 2 所示。

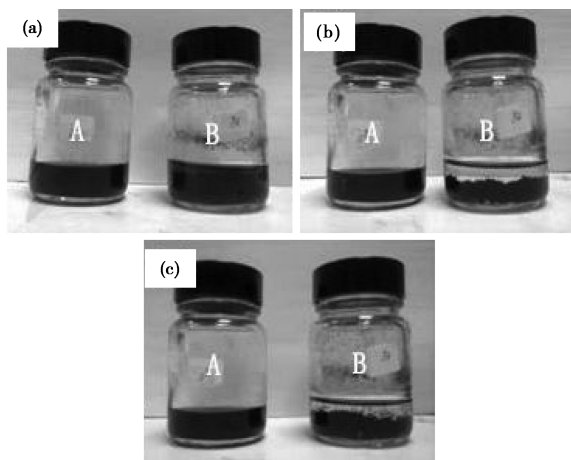


图 2 不同放置时间下试样的分散情况示意图
[A 为 MWCNTs-COOH 的丙酮溶液;B 为 MWCNTs 的丙酮溶液;(a)0h;(b)2h;(c)20h]

由图可知,未经处理的碳纳米管在丙酮中的分散性不好,放置 2h 碳纳米管已经团聚并沉降下来;而 MWCNTs-COOH 在丙酮中即便放置 20h 仍未团聚。可见,碳纳米管表面羧基和羟基的存在有利于碳纳米管在丙酮中的分散。

2.2 BMI-DBA/MWCNTs-COOH 的性能分析

2.2.1 在树脂基体中的分散性分析

BMI-DBA/MWCNTs 和 BMI-DBA/MWCNTs-COOH 的断裂面 SEM 图如图 3 所示。由图可知,

BMI-DBA/MWCNTs 中未经改性的碳纳米管在 BMI 中团聚严重[图 3(a)和(b)],而 MWCNTs-COOH 在树脂基体中分散性良好[图 3(c)和(d)]。由此可见,通过长时超声方法将[图 3(a)和(b)]分散在 BMI 中,可得到分散性良好的 BMI-DBA/MWCNTs-COOH。

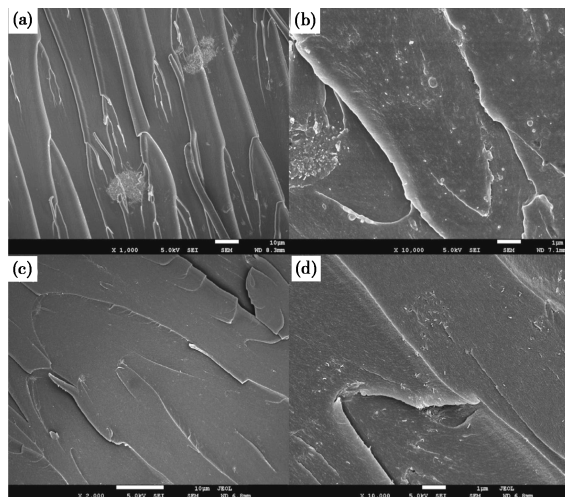


图 3 BMI-DBA/MWCNTs(a,b)和 BMI-DBA/MWCNTs-COOH(c,d)的断裂面 SEM 图
[(a)×1000;(b)×10000;(c)×2000;(d)×10000]

2.2.2 机械性能分析

通过万能材料试验机和摆锤式冲击试验机对 BMI-DBA/MWCNTs-COOH 的拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度进行测试,并与 BMI-DBA 进行对比,结果见表 1。

表 1 BMI-DBA 和 BMI-DBA/MWCNTs-COOH 的机械性能对比

样品	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	抗冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
BMI-DBA	61.9±8.2	77.6±10.5	4.84±1.72
BMI-DBA/MWCNTs-COOH	87.6±9.6	102.9±12.0	7.04±1.84

由表可知,当 MWCNTs-COOH 引入 BMI-DBA 体系后,其拉伸强度从 BMI-DBA 的 61.9MPa 提高到 87.6MPa,提高了 42%;弯曲强度从 77.6MPa 增加到 102.9MPa,提高了 33%;而抗冲击强度则由 4.84kJ/cm² 提高到 7.04kJ/m²,约提高了 1.5 倍。由此可见,在 BMI-DBA 中引入均匀分散的 MWCNTs-COOH,所得复合材料的机械性能得到了显著的提高。据报道,纳米填料表面接枝羧基基团可促进 BMI 与 DBA 间的双键加成反应,从而增强填料与 BMI-DBA 基体间的界面作用力^[19]。

因此,碳纳米管表面经酸化改性后,碳纳米管与BMI-DBA基体间的界面作用力增强。当材料受到外力冲击时,应力从树脂基体经树脂与碳纳米管的界面传导到碳纳米管上,均匀分散的碳纳米管起到很好的应力分散和疏散作用,避免了材料因应力集中而遭到破坏,从而改善了材料的机械性能^[20]。

2.2.3 DMA分析

BMI-DBA和BMI-DBA/MWCNTs-COOH的DMA曲线如图4所示。由图4(a)可知,在40~400℃,BMI-DBA/MWCNTs-COOH的储能模量均比BMI-DBA高出不少,这说明MWCNTs-COOH的引入确实对树脂起到良好的增强作用。另外,图4(b)清楚的反映出了两种材料的玻璃化转变温度(T_g)的变化。BMI-DBA的 T_g 大约为280℃,在树脂中引入 T_g 后,复合材料的 T_g 大幅提高至335℃,这可能是由于均匀分散的MWCNTs-COOH与BMI-DBA间良好的界面作用力,束缚了BMI-DBA链段的自由活动,从而使复合材料的 T_g 大幅提高。

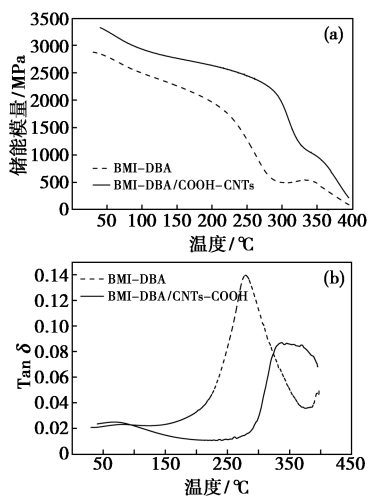


图4 BMI-DBA和BMI-DBA/MWCNTs-COOH的DMA曲线图

[(a)储能模量-温度曲线;(b)Tanδ-温度曲线]

2.2.4 耐热性能分析

BMI-DBA和BMI-DBA/MWCNTs-COOH的TGA曲线如图5所示。由图可知,在 N_2 氛围下,800℃下BMI-DBA/MWCNTs-COOH的残炭率为29.8%,与BMI-DBA相比提高了约8%。这可能是由于碳纳米管本身具有优异的耐高温性能,将耐高温的MWCNTs-COOH均匀分散在树脂基体中,可有效提高材料的热稳定性。

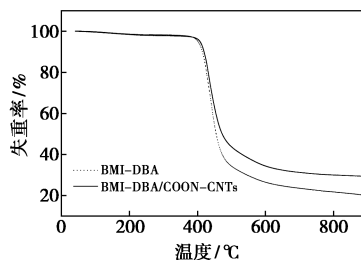


图5 BMI-DBA和BMI-DBA/MWCNTs-COOH的TGA曲线图

3 结论

(1)通过对碳纳米管的酸化表面处理,得到MWCNTs-COOH,其在丙酮中的分散稳定性明显高于未经表面处理的碳纳米管。

(2)通过长时超声分散的方法将MWCNTs-COOH引入BMI-DBA体系,得到了分散性良好的BMI-DBA/MWCNTs-COOH。与BMI-DBA相比,其拉伸强度提高了42%,弯曲强度提高了33%,抗冲击强度为纯树脂的1.5倍。

(3)由于碳纳米管自身优异的耐热性能,在BMI中引入MWCNTs-COOH后,复合材料的 T_g 和 N_2 氛围下800℃的残炭率均有明显提高。

参考文献

- [1] Landman D. Developments in reinforced plastics-5[M]. Netherlands: Springer, 1986, 39-81.
- [2] 梁国正, 顾爱娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 1-19.
- [3] Wu Guanglei, Kou Kaichang, Li Ning, et al. Electrically conductive adhesive based on bismaleimide-triazine resin filled with microcoiled carbon fibers[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 128(2): 1164-1169.
- [4] Zeng Xiaoliang, Yu Shuhui, Sun Rong. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 128(3): 1353-1359.
- [5] Zhang Baoyan, Li Ping, Chen Xiangbao. Studies of modified bismaleimide resins part I: the influence of resin composition on thermal and impact properties[J]. J Mater Sci, 1998, 33(23): 5683-5687.
- [6] Qin Haihu, Mather P T, Baek J B, et al. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI)[J]. Polymer, 2006, 47(8): 2813-2821.
- [7] Tang Haoyu, Li Wanwan, Fan Xinghe, et al. Synthesis, preparation and properties of novel high-performance allyl-maleimide resins[J]. Polymer, 2009, 50(6): 1414-1422.
- [8] Boey F, Xiong Y, Rath S K. Glass-transition temperature in

- [9] Cheng Qunfeng, Bao Jianwen, Park Jingyu, et al. High mechanical performance composite conductor: multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 19(20): 3219-3225.
 - [10] Yao Wei, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Preparation and properties of hollow silica tubes/bismaleimide/diallylbisphenol A composites with improved toughness, dielectric properties, and flame retardancy [J]. *Polym Adv Technol*, 2012, 23(3): 326-335.
 - [11] 吴广荣, 郑建邦, 郝娟. 纳米 SiO₂ 改性 BOZ/BMI/BADCy 共聚物的制备及性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(6): 25-28.
 - [12] Surender R, Mahendran A, Thamarachelvan A, et al. Curing studies of bisphenol A based bismaleimide and cloisite 15a nanoclay blends using differential scanning calorimetry and model-free kinetics [J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(1): 712-724.
 - [13] 郑国栋, 张清杰, 邓火英, 等. 不同官能化碳纳米管对 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 640-648.
 - [14] Xie Xiaolin, Mai Yiuwing, Zhou Xingping. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review [J]. *Mater Sci Eng*, 2005, 49(4): 89-112.
 - [15] Sun Yaping, Fu Kefu, Lin Yi, et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications [J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1096-1104.
 - [16] Liu Lin, Song Jing, Wang Chong. Effects of modified carbon nanotubes on curing and mechanical properties of *N*-phenyl maleimide/bismaleimide composites [J]. *Adv Mater Res*, 2011, 335-336: 285-292.
 - [17] Saito T, Matsushige K, Tanaka K. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2002, 323(1-4): 280-283.
 - [18] Eklund P C, Holden J M, Jishi R A. Vibrational modes carbon nanotubes: spectroscopy theory [J]. *Carbon*, 1995, 33(7): 959-972.
 - [19] Hu Xiao, Meng Jingru. Effect of organoclay on the curing reactions in bismaleimide/diallyl bisphenol A resin [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(5): 994-1006.
 - [20] Hwang G, Shieh Y, Hwang K C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites [J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(5): 487-491.
- 收稿日期: 2016-08-30
修稿日期: 2016-10-14

(上接第 61 页)

电场频率有关,低频段 MWCNTs 含量对复合材料电导率影响较小,高频段随 MWCNTs 含量的增加 PP/MWCNTs 复合材料的电导率增大。

参考文献

- (上接第 61 页)

电场频率有关,低频段 MWCNTs 含量对复合材料电导率影响较小,高频段随 MWCNTs 含量的增加 PP/MWCNTs 复合材料的电导率增大。

参考文献

 - [1] 党智敏,王海燕,彭勃,等.高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料[J].中国电机工程学报,2006,26(15):100-104.
 - [2] 卢鹏荐,王一龙,孙志刚,等.高介电常数、低介电损耗的聚合物基复合材料[J].化学进展,2010,22(8):1619-1625.
 - [3] 朱永军,罗筑,孙静,等.聚偏氟乙烯/钛酸钡高介电复合材料的制备与研究[J].塑料工业,2013,41(8):80-84.
 - [4] 游峰,王东瑞.高介电性能石墨烯/聚合物纳米复合材料研究进展[J].高分子学报,2014(7):878-884.
 - [5] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660-723.
 - [6] Lee S, Zhu L, Maia J. The effect of strain-hardening on the morphology and mechanical and dielectric properties of multi-layered PP foam/PP film [J]. Polymer, 2015, 70 (6): 173-182.
 - [7] Lewis T J. Nanometric dielectrics [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812-825.
 - [8] 田付强,杨春,何丽娟,等.聚合物/无机纳米复合电介质介电性能及其机理最新研究进展[J].电工技术学报,2011,26(3): 1-12.
 - [9] Zhou Y, Hu J, Chen X, et al. Thermoplastic polypropylene/aluminum nitride nanocomposites with enhanced thermal conductivity and low dielectric loss [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2768-2776.
 - [10] Shen Yang, Zhang Xin, Li Ming, et al. Polymer nanocomposite dielectrics for electrical energy storage [J]. National Science Review, 2017, 4(1): 23-25.
 - [11] 李姜,文明,李家丽,等.聚丙烯/碳纳米管微层挤出材料结构与性能[J].武汉理工大学学报,2009,31(21):56-58.
 - [12] Paleo A J, Zille A, Hattum F W V, et al. Dielectric relaxation of near-percolated carbon nanofiber polypropylene composites [J]. Physica B Condensed Matter, 2017, 516(4): 41-47.
 - [13] Baer E, Zhu L. Dielectric phenomena in polymers and multi-layered dielectric films [J]. Macromolecules, 2017, 50 (6): 2239-2256.