

羟基化多壁碳纳米管对氰酸酯树脂的 复合改性研究

陈帅金 孙 杰 李国明

(江苏恒神股份有限公司, 丹阳 212310)

摘 要 采用经表面修饰产生羟基碳纳米管(CNT-OH)与氰酸酯树脂(CE)发生化学键合作用, 又经超声处理, 克服纳米粒子“自聚”弊端, 增强其与树脂相容性, 制得 CE 树脂体系和 CE/碳纤维增强复合材料(CFRP)(CE/CFRP), 使 CE 树脂体系和 CE/CFRP 宏观性能大为强化增益。测定了不同 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系导热性能和冲击韧性的影响, 采用扫描电子显微镜对冲击断面进行观察。结果表明: 当 CNT-OH 用量小于 5.0%(wt, 质量分数)时, CE 树脂体系的导热系数随 CNT-OH 用量的增加而增高, 当用量大于 5.0%(wt, 质量分数), 导热系数增加趋势变缓。CNT-OH 对 CE 树脂体系有一定的增韧作用, 当用量为 3.0%(wt, 质量分数)时, CE 的冲击韧性最高达到 4.88J/m², 冲击断面呈韧性断裂。同时测定了 CNT-OH 用量为 0% 和 3.0% 的 CE/CFRP 层间剪切强度和压缩强度, 结果表明添加 3.0% CNT-OH 的 CE/CFRP 层间剪切强度达到 84.9MPa, 压缩强度达到 1041.0MPa, 比未改性 CE/CFRP 分别提高了 19.2% 和 15.7%。

关键词 碳纳米管, 氰酸酯树脂, 导热性, 冲击韧性, 碳纤维复合材料, 层间剪切强度, 压缩强度

Study on the modification of cyanate ester resin used hydroxylated multi-walled carbon nanotubes

Chen Shuaijin Sun Jie Li Guoming

(Jiangsu Hengshen Co., Ltd., Danyang 212310)

Abstract Cyanate ester (CE) and CE/carbon fiber composites(CE/CFRP) were made. Macro-scale performance of CE and CE/CFRP were both improved significantly, due to the improved compatibility between hydroxylated multi-walled carbon nanotube (CNT-OH) and CE. This was achieved by avoiding the self-agglomeration via the chemical bonding between hydroxyl group on the CNT and CE, followed by ultrasonic treatment of the resin mixture. Thermal conductivity and impact toughness were determined for CE neat resin plaques with various loading levels of CNT-OH. The cross section of impact specimen was inspected by scanning electron microscope. The results showed that coefficient of the thermal conductivity of CE was increased as the CNT-OH loading level increased, but the increasing tendency slowed when the loading level was more than 5.0wt%. Impact toughness was also improved as CNT-OH loading level increased. The best impact toughness of 4.88J/m² was achieved at 3.0wt% CNT-OH loading level. Fracture surface of the impact specimens showed typical ductile fracture. The mechanical properties, including interlaminar shear strength (ILSS) and compressive strength, were also evaluated on CE/CFRP with 0wt% and 3.0wt% CNT-OH loading level. The results showed that ILSS reached 84.9MPa and the compressive strength 1041.4MPa with 3.0wt% CNT-OH loading level, which were increased 19.2% and 15.7% respectively, compared to unmodified CE/CFRP.

Key words carbon nanotube, cyanate ester resin, thermal conductivity, impact toughness, carbon fiber composite(CFRP), interlaminar shear strength (ILSS), compressive strength

氰酸酯树脂(CE)是一类性能优异的热固性树脂, 具有良好的力学性能、优良的尺寸稳定性、较高的耐热性、优良加工性和极低的吸湿率以及与环境

树脂相近的成型工艺性等, 是高性能树脂基复合材料理想的基体材料之一。CE 复合材料的低挥发分含量、高尺寸稳定性、抗辐射能力和抗微裂纹能力等

优异性能使其在卫星材料中的应用日益扩大,广泛应用于先进通讯卫星构架、抛物面天线、太阳电池基板、支撑结构、精密片状反射器和光具座等领域^[1-2]。纳米材料对 CE 改性研究国内外已有报导,但多侧重单一性能增益改性。碳纳米管(CNTs)中的碳原子是通过 sp^2 杂化键结合的,提供给 CNTs 优异的机械性能。CNTs 具有极高的强度、韧性和弹性模量,其热导率可高达 $2800 \sim 6000 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ ^[3]。CNTs 尺寸小,长径比很大,比表面积、表面能和表面张力远大于常规材料。由于 CNTs 表面活性高、颗粒间具有较高的吸附力、表面分子及原子间很强的静电力和范德华力造成 CNTs 极易缠聚,要发挥 CNTs 的优异性能就必须将 CNTs 均匀分散在介质中。分散 CNTs 的方法主要是增加粒子之间的排斥作用能:(1)强化 CNTs 表面对分散介质的浸润性,改变其界面结构^[4];(2)增大 CNTs 粒子表面双电层的电位绝对值,增强 CNTs 粒子间的静电排斥作用^[5];(3)通过高分子分散剂在 CNTs 粒子表面吸附^[6]。本研究主要探究 CE 在添加碳纳米材料后,导热性和冲击韧性的变化;同时对改性后 CE/碳纤维增强复合材料(CFRP)(CE/CFRP)的性能进行了初步探索,采用易修饰且廉价的多壁 CNTs,运用氧化法对 CNTs 的表面进行羟基的修饰^[7],来消除粒子本身的自聚使其能够更好的分散在 CE 基体中。

1 实验部分

1.1 材料

CE,江苏省江都市吴桥树酯厂;羟基多壁碳纳米管(CNT-OH),苏州恒球纳米材料有限公司;碳纤维(牌号:HF10-3K),江苏恒神股份有限公司;钴盐,SIGMA-ALDRICH 公司。

1.2 仪器

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州国华电器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;激光导热仪(LFA 447 型),NETZSCH 公司。

1.3 试样的制备

1.3.1 CE 树脂体系的制备

CE 和钴盐(记为 M1)制备:CE:钴盐的质量配合比为 50:3,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)70℃搅拌 40min。

CE 树脂体系(CNT-OH 与 M1)制备:称取 M1 50.0g,加入 CNT-OH 1.0%(wt,质量分数,下同)、3.0%、5.0%、7.0%,将混合物采用电动搅拌器

(RW 20 型,德国 IKA 公司)升温至 60~70℃搅拌 30min,然后将混合物采用数显恒温水浴锅(HH-2 型,常州国华电器有限公司)70℃水浴中超声分散 40min,分散后加入钴盐 3.0g,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)70℃搅拌 40min,即制得未固化 CE 树脂体系。

1.3.2 CE 树脂体系浇注体制备

对纯树脂体系和添加 CNT-OH 的树脂体系进行无缺口落锤冲击浇注体样条的制备,在模具中浇注,真空脱泡并根据 DSC 曲线确定树脂体系的固化制度进行固化:从室温开始以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 180℃保温 2h,再以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 230℃保温 2h,最后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 60℃,即制得 CE 树脂体系浇注体。

1.3.3 CE/CFRP 板材制备

采用热熔法制备 CE 树脂体系与 HF10-3K 碳纤维单向布预浸料,然后进行层间剪切强度和压缩强度测试的层压板制备。层间剪切强度层压板的铺层为 $[0^\circ]_{16}$,压缩强度层压板铺层为 $[0^\circ]_6$,固化制度与浇注体固化制度一致。采用模压工艺固化,即制得 CE/CFRP 板材。

1.4 试样测试

按照 ASTM D256 标准对试样进行无缺口落锤冲击韧性测试。按照 ASTM E1461 标准测试试样的热导率,试样尺寸:8mm×8mm×2mm,测量前需预先测量试样的密度(参考标准 ASTM D792),并在试样垂直导热方向的上下表面均匀喷涂一层石墨层,以减少试样与热流传感器之间的界面热阻,然后再将 3 组试样平行放置在激光导热仪(LFA 447 型,NETZSCH 公司)进行测试。按照 SACMA SRM 1R-94 标准对 CE/CFRP 试样进行压缩性能测试,取 5 组试样的平均值。按照 ASTM D 2344 标准对 CE/CFRP 试样进行层间剪切强度和压缩强度测试,取 5 组试样的平均值。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对试样断面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系浇注体导热性能的影响

CNT-OH 用量对 CE 树脂体系导热性能的影响见图 1。从图可以看出,在 25℃、100℃条件下,CE 树脂体系的导热系数随着 CNT-OH 用量的增加呈稳步增长态势,CNT-OH 用量为 3.0%时,CE

树脂体系的导热系数分别为 $0.143 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ 和 $0.148 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$; 随着 CNT-OH 用量继续增加, 纳米材料 CNT-OH 在树脂体系中均匀分布形成导热网络, 并逐渐连接贯穿整个材料, 由于纳米粒子的表面效应和量子效应使 CE 树脂体系的导热系数随着 CNT-OH 用量的增加而增大^[8], 当 CNT-OH 用量达到 12.0% 时, CNT-OH 分散变得困难, 团聚点附近存在大量的空隙, 各团聚点呈现导热传递的孤岛, 导热系数并未随着 CNT-OH 用量的增加而线性增高, 这与欧根的非连续填充复合材料导热系数计算理论相吻合^[9-10]。

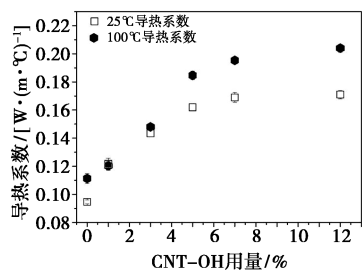


图1 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系导热性能的影响

2.2 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系冲击韧性的影响

CNT-OH 用量对 CE 树脂体系浇注体冲击韧性的影响见图 2。从图可以看出, 随着 CNT-OH 用量的增加, CE 树脂体系的冲击韧性呈先增加后下降的趋势, 当 CNT-OH 用量为 3.0% 的条件下, CE 树脂体系的冲击韧性最高达到 4.88 J/m^2 , 比纯树脂体系增加了 43.0% , 但 CNT-OH 用量大于 3.0% 后, CE 树脂体系的冲击韧性呈下降态势。

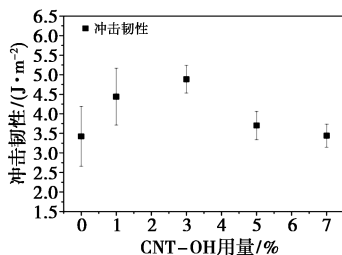


图2 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系浇注体冲击韧性的影响

不同 CNT-OH 用量 CE 树脂体系浇注体的 SEM 图见图 3。从图 3(a) 可以看出, 未加 CNT-OH 的 CE 树脂体系的断面光滑平整, 断裂纹路平行且规整, 断裂形式为脆性断裂。从图 3(b) 可以看出, CNT-OH 用量为 3.0% 时, 无明显团聚点, CE 树脂体系浇注体的断面呈现鳞片状, 断裂纹路不规整, 表面粗糙且裂纹较多, 断裂形式属于典型的韧性断裂^[11], CNT-OH 对 CE 树脂体系有一定的增韧效

果。从图 3(c) 可以看出, CNT-OH 用量为 5.0% , 断裂面再次变得规整, 且能观察到 CE 树脂体系中出现 CNT-OH 的团聚点, 说明 CNT-OH 用量较多时, 分散不均匀的问题制约了 CE 树脂体系性能的发挥, 材料中 CNT-OH 的团聚点成为体系中的应力集中点。从图 3(d) 可以看出, CNT-OH 用量为 7.0% 时, 体系中出现大量的纳米粒子团聚点, 断裂面变得光滑平整, 材料的冲击性能进一步下降^[12], 从而使 CE 树脂体系的断裂形式向脆性断裂过度, 发生该类现象的原因: (1) 随着 CNT-OH 用量的增加, 纳米粒子在基体树脂中的分散性变差, 粒子相互团聚, 团聚点间距离变大, 使得纳米粒子理应发挥的表面效应、尺寸效应和量子效应等增益效应大幅度减弱, 纳米材料的特性得不到有效发挥; (2) 随着 CNT-OH 在体系中的团聚, 团聚点附近树脂难以充分浸润, 增加了 CE 树脂体系内部的初始缺陷, 成为应力集中点, 从而降低了冲击韧性。

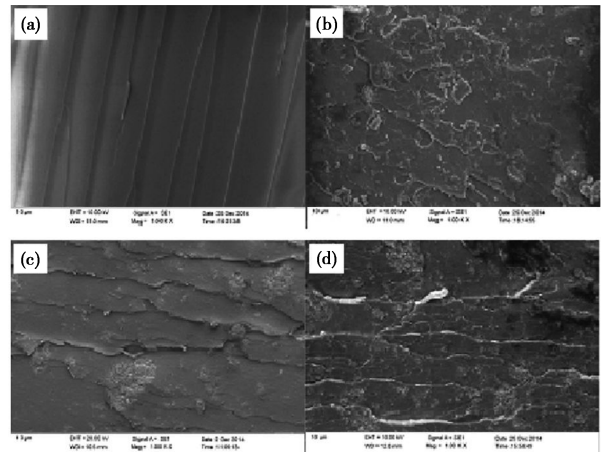


图3 不同 CNT-OH 用量的 CE 树脂体系浇注体 SEM 图
[CNT-OH 用量: (a) 0% , (b) 3% , (c) 5% , (d) 7%]

2.3 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系热性能及物理性能的影响

CNT-OH 用量对 CE 树脂体系黏度及固化前后玻璃化转变温度 (T_g) 的影响见表 1。从表 1 可知, 随着 CNT-OH 用量的增加, CE 树脂体系的黏度增大, 这是因为 CNT-OH 表面效应和小尺寸效应使其在树脂体系中大量吸附基体树脂的分子链段, 粒子附近处形成了交联网状结构, 随着纳米粒子数目的增加, 网状形式变得复杂^[13], 分子间内摩擦力增大, 体系黏度变大, 未固化树脂的 T_g 呈升高态势; 同时改性纳米粒子 CNT-OH 的表面含有大量的羟基, 致使粒子与 CE 形成氢键, 增加了体系的黏度; CE 树脂体系固化后的 T_g 随着 CNT-OH 的加

入出现下降态势,因为 CNTs 的引入会降低固化物交联网络的密度^[13],导致固化后 CE 树脂体系浇注体的 T_g 降低;CNT-OH 用量为 3.0% 的 CE 树脂体系的黏度为 142500MPa·s,固化前后的玻璃化转变温度分别为-8.4℃和 191.2℃。

表 1 CNT-OH 用量对 CE 树脂体系黏度及固化前后 T_g 的影响

CNT-OH 用量/%	黏度@50℃/ (MPa·s)	固化前 T_g /℃	固化后 T_g /℃
0	33006	-11.7	203.8
1.0	103570	-11.4	194.8
3.0	142500	-8.4	191.2
5.0	147600	-7.0	189.9
7.0	168900	4.9	189.4

2.4 CNT-OH 用量对 CE/CFRP 力学性能的影响

CNT-OH 用量对 CE/CFRP 力学性能的影响见表 2。从表 2 可知,对比不添加 CNT-OH 和 CNT-OH 用量为 3.0% 的 CE/CFRP 的测试结果,发现 CE/CFRP 的层间剪切强度(ILSS)平均值从 71.2MPa 增加至 84.9MPa,提高了 19.2%,压缩强度从 899.9MPa 增加至 1041.0MPa,提高了 15.7%,随着 CNT-OH 的加入,树脂体系与碳纤维的界面结合能力得到增强,层间剪切强度提高的主要因素为: CNT-OH 的作用降低了碳纤维/树脂体系的界面能,从而对碳纤维与树脂体系界面粘结性能增大,亦即界面粘结强度增高,同时由于 CNTs 的表面效应和小尺寸效应使树脂体系的剪切模量提升故而提高了复合材料的层间剪切强度^[14];添加 3.0% CNT-OH 能使 CNT-OH 在 CE/CFRP 树脂体系中充分分散为其发挥提高基体抗剪切和抗屈服

表 2 CNT-OH 用量对 CE/CFRP 力学性能的影响

测试项目	层间剪切强度/MPa		压缩强度/MPa	
CNT-OH 用量/%	0	3.0	0	3.0
测试次数				
1	71.2	85.3	934.7	1229.0
2	72.4	84.1	881.2	1010.0
3	69.9	87.6	911.4	985.1
4	75.3	86.3	943.4	998.3
5	67.3	81.2	828.6	984.6
平均值	71.2	84.9	899.9	1041.0
标准偏差	3.0	2.4	46.6	105.4
离散系数/%	4.16	2.87	5.17	10.10
提升率/%		19.2		15.7

性能,为改善复合材料的界面性能创造了条件,从而增强了 CE/CFRP 抗压缩失效即抗纤维微失稳的能力,提高了复合材料的压缩强度^[15]。

不同 CNT-OH 用量 CE/CFRP 分层断裂面的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,没有添加 CNT-OH 的 CE/CFRP 材料,分层断裂面的纤维较光滑,表面含较少的断裂树脂粒。从图 4(b)可以看出,添加了 3.0% CNT-OH 的 CE/CFRP 材料的分层断裂面的纤维表面不仅残留基体树脂的颗粒,同时还在纤维表面形成了一层均匀的树脂膜,复合材料的力学性能得到提高。

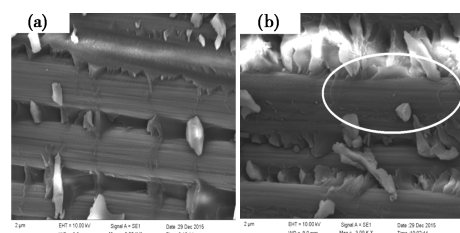


图 4 不同 CNT-OH 用量 CE/CFRP 分层断裂面的 SEM 图

[(a)0% CNT-OH;(b)3% CNT-OH]

3 结论

(1)CNT-OH 对 CE 树脂体系的导热性能有较大影响,在 25℃、100℃条件下,CE 树脂体系的导热系数随着 CNT-OH 用量的增加呈稳步增长态势,CNT-OH 用量为 3.0% 条件下,CE 树脂体系的导热系数分别为 0.143W/m·℃和 0.148W/m·℃。

(2)CNT-OH 对 CE 树脂体系的复合改性大幅度提升了 CE 树脂体系的冲击韧性,当 CNT-OH 用量为 3.0% 时,CE 树脂体系的冲击韧性最高达到 4.88J/m²,比未改性体系提高了 43.0%。

(3)添加 CNT-OH 能够提高 CE/CFRP 的层间剪切强度和压缩强度,CNT-OH 用量为 3.0% 的条件下,CE/CFRP 的层间剪切强度达到 84.9MPa,压缩强度达到 1041.0MPa,比未改性 CE/CFRP 分别提高了 19.2%和 15.7%。

[致谢:本研究得到北京航空航天大学张佐光教授和哈尔滨工业大学谢怀勤教授指导,特此感谢;本项目受恒神公司博士后工作站资助,特此感谢]

参考文献

- [1] Ren P G, Liang G Z, Yang J Y, et al. Laying properties of composite with modified cyanate ester[J]. Aerospace Materials & Technology, 2003(5): 26-34.

- [2] Wang J L, Liang G Z, Ren P G. Modification of bisphenol a di-cyanate ester by carboxyl-terminated liquid butadiene acrylonitrile and its composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 581-587.
- [3] 黄庆华, 严军国, 徐敏, 等. 氧化时间对多壁碳纳米管结构与性能的影响[J]. 应用化学, 2005, 22(1): 59-62.
- [4] Qian Z S, Wang C, Feng H, et al. Well dispersed single-walled carbon nanotubes with strong visible fluorescence in water for metal ions sensing[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 7167-7169.
- [5] Gabriel G, Sauthier G, Casabo J. Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines[J]. Carbon, 2006, 44: 1891-1897.
- [6] Lu C S, Chung Y L, Chang K F. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(2): 304-310.
- [7] Kim S W, Kim T, Kim Y S. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers[J]. Carbon, 2012, 50(1): 3-33.
- [8] 井新利, 李立匣. 石墨-环氧树脂导热复合材料的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(10): 106-108.
- [9] Zheng D, Tang G S, Zhang H B, et al. In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide-6 nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 284-289.
- [10] Socher R, Krause B, Muller M T, et al. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites[J]. Polymer, 2012, 53(2): 495-504.
- [11] Chen P, Cheng Z X, Guo X X. Study of co-curing reaction between epoxy and cyanate ester[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(4): 472-475.
- [12] Dong Z F, Wu Y L. Micromechanics analysis of particulate-reinforced composites and their failure mechanisms[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 4401-4405.
- [13] Yu M F, Files B S, Arepalli S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(24): 5552-5555.
- [14] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advance in the science and technology of carbon nanotubes and their composite[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 1899-1912.
- [15] Coleman J N, Khan U, Blau W J. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. Carbo, 2006, 44(9): 1624-1652.

收稿日期: 2017-01-03

修稿日期: 2018-04-05

(上接第 94 页)

- [8] Zhang X H, Yu X P, Zhao J N, et al. Bio-inspired design and fabrication of super-strong and multifunctional carbon nanotube composites[M]. Croatia: In Tec Open, 2016: 73-93.
- [9] Wang X, Yong Z Z, Li Q W, et al. Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites[J]. Materials Research Letters, 2013, 1(1): 19-25.
- [10] Han Y, Zhang X H, Yu X P, et al. Bio-inspired aggregation control of carbon nanotubes for ultra-strong composites[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 11533.
- [11] Lei C S, Zhao J N, Zou J Y, et al. Assembly dependent interfacial property of carbon nanotube fibers with epoxy and its enhancement via generalized surface sizing[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 18(5): 839-845.
- [12] Qu L T, Dai L M, Stone M, et al. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off[J]. Science, 2008, 322(5899): 238-242.
- [13] Rong Z X, Zhou Y M, Chen B A, et al. Bio-inspired hierarchical polymer fiber-carbon nanotube adhesives[J]. Advanced Materials, 2014, 26(9): 1456-1461.
- [14] Xu M, Du F, Ganguli S, et al. Carbon nanotube dry adhesives with temperature-enhanced adhesion over a large temperature range[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13450.
- [15] Li S, Zhang X H, Zhao J N, et al. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers[J]. Composites Science & Technology, 2012, 72(12): 1402-1407.
- [16] Yu X P, Zhang X H, Zou J Y, et al. Solvent-tunable microstructures of aligned carbon nanotube films[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(17): 1600352.
- [17] Liu W, Zhang X H, Xu G, et al. Producing superior composites by winding carbon nanotubes onto a mandrel under a poly(vinyl alcohol) spray[J]. Carbon, 2011, 49(14): 4786-4791.
- [18] Mouritz A P. Review of z-pinned composite laminates[J]. Composites Part A-Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(12): 2383-2397.
- [19] Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis[J]. Science, 2004, 304(5668): 276-278.
- [20] Zou J Y, Zhang X H, Zhao J N, et al. Strengthening and toughening effects by strapping carbon nanotube cross-links with polymer molecules[J]. Composites Science & Technology, 2016, 135: 123-127.
- [21] Wang H, Lu W B, Di J T, et al. Ultra-lightweight and highly adaptive all-carbon elastic conductors with stable electrical resistance[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1606220.
- [22] 李智, 游敏, 丰平. 胶接接头界面理论及其表面处理技术研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 48-51.

收稿日期: 2017-03-02

修稿日期: 2018-02-27