

# 四嗪处理碳纳米管对环氧树脂固化动力学的影响

张爱波 刘伟 高开元 李明

(西北工业大学理学院,西安 710072)

**文 摘** 采用 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪对多壁碳纳米管(MWNTs)改性处理,使其表面连接氨基或包覆了四嗪有机物,使得复合材料体系的固化反应起始温度和峰顶温度均比纯环氧树脂(EP)低,MWNTs的加入及其表面的接枝或包覆对环氧树脂的固化具有促进作用。由 Kissinger和 Ozawa公式分别计算了 EP/二氨基二苯基砒(DDS)、MWNTs/EP/DDS、四嗪处理 MWNTs/EP/DDS固化体系的表现活化能,分别为 39.6、55.5和 71.9 kJ/mol。MWNTs表面接枝官能团,四嗪处理 MWNTs/EP/DDS复合体系的表现活化能明显增加。

**关键词** 碳管,四嗪改性处理,固化动力学

## Effect of Tetrazine Modified Multiwalled Carbon Nanotube on Curing Kinetics of Epoxy

Zhang Aibo Liu Wei Gao Kaiyuan Li Ming

(School of Natural and Applied Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** A graft-amino functional group was coated or grafted on the surface of MWNTs by the reaction of tetrazine with MWNTs, which made the initial temperature and peak temperature of curing reaction system lower than that of pure epoxy resin. This shows that the addition of carbon and graft-amino functional group or coated tetrazine on MWNTs plays a catalytic role in the curing reaction system of epoxy resin. The activation energy of EP/DDS, MWNTs/EP/DDS and modified MWNTs/EP/DDS calculated by Kissinger and Ozawa is 39.6, 55.5 and 71.9 kJ/mol respectively. Graft-amino functional group or coated tetrazine on MWNTs can make the activation energy increase obviously.

**Key words** Nanotubes, Tetrazine, Curing kinetics

### 1 引言

碳纳米管由于其独特的结构、奇异的性能和潜在的应用价值,在理论上是复合材料理想的增强材料。近年来碳纳米管-聚合物复合材料的研究已成为纳米科学研究中的一个新热点。

由于碳纳米管表面缺陷少,在碳纳米管之间存在着较强的范德华力,而且其巨大的比表面积和很高的长径比,使其形成团聚和缠绕,严重影响了它的使用范围。目前国内外针对碳纳米管的改性主要是碳纳米管的端帽处和侧壁的功能化。改性后的碳纳米管与高分子材料进行复合,可获取具有较高力学性能的改性高分子材料。清华大学的李洪胜<sup>[1]</sup>对多壁碳纳米管(MWNTs)进行聚合物包覆改性,表面接枝了 PS-g-(GMA-co-St),为 MWNTs在聚合物基体中

分散、制备纳米功能材料提供了途径。Qido Chen<sup>[2]</sup>等利用无线电频辉光放电技术活化碳纳米管,得到表面含—CHO和—NH<sub>2</sub>碳纳米管,其中含有—CHO碳纳米管和含氨基的葡萄糖进行反应,经 NaBH<sub>3</sub>CN还原得到亲水性比较好的碳纳米管。Jurewicz<sup>[3]</sup>等也发现,在利用聚吡咯和碳纳米管进行聚合反应时,可以得到包裹的碳纳米管,这种聚合物可用于超级电容,并使电容量大大提高,预计这种碳纳米管在清洁能源方面有潜在的用途。M. Hiroaki<sup>[4]</sup>等将表面进行过氟化处理的与环氧树脂共混,所制复合材料的储能模量较原来有了很大提高。

本文利用 Diels-Alder反应,采用 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪对 MWNTs改性处理,将处理后的 MWNTs加入到环氧树脂中,以 4,4'-二胺基二苯砒

收稿日期:2008-04-28;修回日期:2008-07-17

作者简介:张爱波,1965年出生,博士,副教授,主要从事高分子材料合成、复合材料加工、导电高分子材料制备及纳米碳管改性与应用等研究工作。E-mail: zhab2003@nwpu.edu.cn

(DDS)为固化剂,制备了 MWNTs/EP复合材料,采用非等温 DSC研究四嗪改性处理 MWNTs对环氧树脂固化过程的影响。

## 2 实验

### 2.1 原材料

MWNTs,直径 20~30 nm,纯度 >95%,中国科学院成都有机化学所;DYD128环氧树脂,大连齐化化工有限公司生产;固化剂 DDS,国药集团化学试剂有限公司提供;3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪,国防科技大学航天与材料工程学院提供。

### 2.2 MWNTs/EP试样的制备

(1)将质量分数为 1.5%的 MWNTs加入乙醇溶液超声分散 15 min,加入 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪,进行加热回流,反应一定时间后,将所得黑色溶液用四氢呋喃、乙醇溶液冲洗,过滤,烘干,得处理 MWNTs。(2)将改性 MWNTs加入到 80 预热的环氧烧杯中,机械搅拌 10 min。(3)将烧杯置于超声分散 1~5 h。(4)在 80 加入固化剂 DDS,匀速搅拌至熔融液体,注入模具中,80 下真空干燥箱脱气泡处理。(5)按 130 /0.5 h+150 /1 h+180 /1 h进行固化后脱模。

### 2.3 红外光谱分析

采用 WQF-300 红外光谱仪分析碳纳米管表面管能团性质;光谱分析采用美国 Nicolet ALMEGA Raman 光谱系统。采用激光波长 532 nm He-Ne 激光为光源,测量精度为  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 。位移 100~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,根据实验结果分析碳纳米管经过处理前后表面官能团的变化。

### 2.4 DSC 研究

采用美国 TA 公司 MDSC2901 示差扫描热分析仪进行 DSC 分析,实验条件为在氮气保护下从室温升温至 300,升温速率分别为 5、10、15、20 /min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 四嗪处理 MWNTs 红外和拉曼光谱分析

MWNTs 经过四嗪处理后,其红外吸收光谱如图 1 所示。图 1 中曲线 ① 未处理 MWNTs 在红外光谱上没有吸收峰,2360  $\text{cm}^{-1}$  为空气中  $\text{CO}_2$  吸收峰。曲线 ② 与曲线 ① 相比,红外光谱出现很大变化。在 3100~3500  $\text{cm}^{-1}$  区间出现  $-\text{NH}_2$  较强的伸缩振动吸收峰,在 1630  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰是由  $\text{C}=\text{N}$  伸缩振动引起,在指纹区 700  $\text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{C}-\text{N}$  吸收峰。这表明四嗪处理后 MWNTs 表面连接了氨基四嗪有机物。

四嗪处理 MWNTs 拉曼光谱分析见图 2,正切拉伸模量 ( $G$  模)位于高频区的 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近,它来源于石墨平面的  $E_{2g}$  振动模,对应于 MWNTs 上的石墨

结构,1350  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰为 D 峰,与 MWNTs 管壁上的缺陷有关。对应于 MWNTs 管壁的无序结构, $I_D/I_G$  强度比常用来表示碳纳米管的缺陷密集度<sup>[5]</sup>,从图 2 可定性看出 MWNTs 处理前后,G 峰强度基本无变化,表明在处理前后 MWNTs 结构上保持不变,D 峰强度通过四嗪处理后得到提高,MWNTs 与四嗪进行环化加成反应,破坏了 MWNTs 结构完整性,形成多缺陷部分。

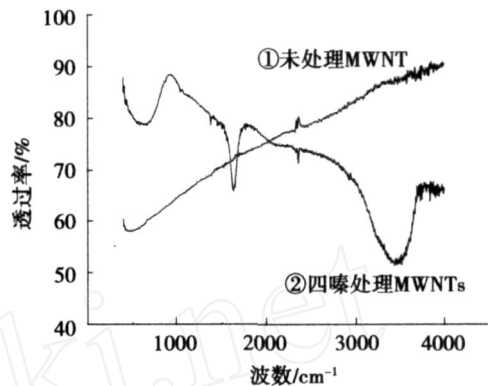


图 1 四嗪处理前、后红外吸收光谱

Fig 1 FTIR spectra of MWNTs

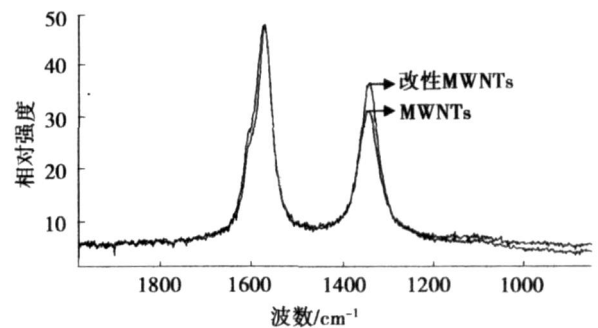


图 2 四嗪处理前、后 MWNTs 的拉曼光谱图

Fig 2 Raman curves of MWNTs and modified MWNTs

### 3.2 四嗪处理对 MWNTs/EP 固化动力学影响

树脂的固化反应是否能够进行是由固化反应的表观活化能决定,其大小直观反映固化反应的难易程度。采用非等温示差量热法研究 MWNTs 四嗪处理后对体系的固化反应动力学。表 1 给出了 EP/DDS、MWNTs/EP/DDS 以及四嗪处理 MWNTs/EP/DDS 三个体系,在 5、10、15、20 /min 不同升温速率 ( ) 下固化反应 DSC 曲线峰的峰值温度 ( $T_p$ )。

由表 1 可以看出,随着升温速率的增加,三个体系的放热峰峰值温度都向高温方向移动,这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。在较低的升温速率下,固化体系有足够的时间反应,因此在较低的温度下就开始发生固化反应。当升温速率过快时,体系来不及反应,因此其固化温度升高。

表 2 是升温速度为 10 /min 时,三个不同体系  
宇航材料工艺 2008 年 第 5 期

固化反应放热峰的起始温度 ( $T_i$ )、放热峰峰值温度 ( $T_p$ )和放热峰终止温度 ( $T_f$ )。

表 1 不同升温速率下 DSC 曲线的峰值温度

Tab 1 Peak temperature of different composites systems at different heating rates

体系	5 /min	10 /min	15 /min	20 /min
EP/DDS	216	239	268	283
MWNTs/EP/DDS	219	235	257	270
四嗪处理 MWNTs/EP/DDS	214	228	241	251

表 2 =10 /min 下 DSC 曲线的特征温度

Tab 2 Temperature of exothermic peak temperature at heating rate of 10 /min

体系	$T_i$	$T_p$	$T_f$
EP/DDS	175	239	341
MWNTs/EP/DDS	161	235	355
四嗪处理 WNTs/EP/DDS	146	228	377

从表 2 可以看出, MWNTs 的添加以及 MWNTs 表面官能团的接枝,使得体系的固化反应起始温度和峰顶温度均比纯环氧树脂低,这说明 MWNTs 的加入以及 MWNTs 表面的接枝对环氧树脂的固化具有促进作用<sup>[6]</sup>。四嗪处理 MWNTs 复合体系的特征温度明显降低。这是因为接枝氨基或氨基包覆碳管表面, MWNTs 上的  $-NH_2$  与环氧树脂基体发生交联反应,对环氧树脂固化的促进作用大。

采用 Kissinger 法、Ozawa 法计算三个体系反应动力学参数<sup>[7]</sup> (表观活化能  $E_a$ 、置前因子  $A$ ),以对比研究四嗪处理对 MWNTs/EP 体系固化动力学影响。

### 3.2.1 Kissinger 法分析三个体系动力学参数

对动力学基本公式进行微分推导得到 Kissinger 方程<sup>[8-9]</sup>:

$$\frac{d[\ln(-1/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R}$$

根据不同升温速率的 DSC 曲线所得到的三个体系的  $T_p$  的值代入 Kissinger 方程,以  $-\ln(-1/T_p^2)$  与  $1/T_p$  作图,如图 3 所示,对所得结果进行线性回归,通过所得直线的斜率  $k$  可求表观活化能  $E_a = -kR$ ,由截距得到置前因子  $A$  (表 3)。

表 3 不同体系动力学参数比较

Tab 3 Comparison of composites systems with kinetic parameters

体系	$E_a$ (Kissinger) /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_a$ (Ozawa) /kJ·mol <sup>-1</sup>	$A$ / 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>
EP/DDS	36.3	42.8	6.79
MWNTs/EP/DDS	52.8	58.3	6.69
四嗪处理 MWNTs/EP/DDS	69.6	74.2	6.08

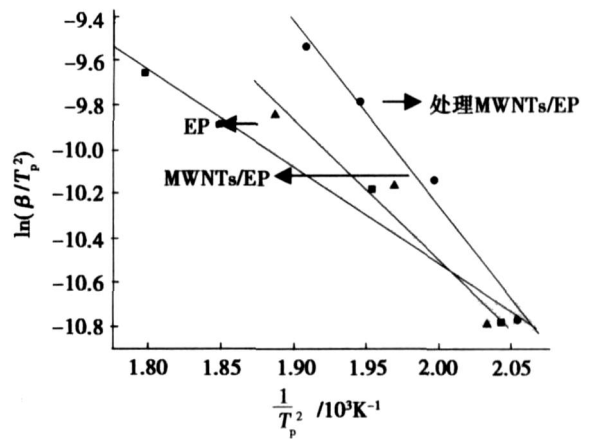


图 3 Kissinger 方法方程曲线

Fig 3 Plots according to Kissinger's method

### 3.2.2 Ozawa 法分析三个体系动力学参数

对动力学基本公式进行一系列的积分法处理后,得到 Ozawa 方程<sup>[10-11]</sup>:

$$E_a = -\frac{R}{1.052} \cdot \frac{\ln}{(1/T_p)}$$

以  $\ln B$  对  $1/T_p$  作图可得图 4。

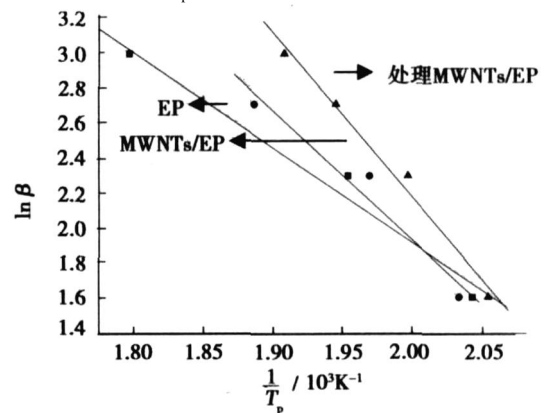


图 4 Ozawa 方程曲线

Fig 4 Plots according to Ozawa's method

### 3.2.3 三个体系动力学参数比较

固化反应的表观活化能的大小对反应速率的影响很大,表观活化能大,反应速率慢且需要在较高温度下进行<sup>[12]</sup>。由上述 Kissinger 和 Ozawa 公式计算的活化能可知,在纯环氧树脂基体中添加 MWNTs, MWNTs/EP/DDS 体系的表观活化能增加。处理 MWNTs/EP/DDS 体系的表观活化能增加更明显。比较表 2 和表 3,添加 MWNTs 和改性 MWNTs 后,环氧树脂体系的凝胶温度都有所降低,说明 MWNTs 和四嗪处理后 MWNTs 在反应初期促进了环氧树脂的固化反应,然而, MWNTs 和四嗪处理后 MWNTs 后,环氧树脂的后固化温度都有所升高,使固化反应的表观

活化能有所提高。

MWNTs的加入使复合体系反应表观活化能增大的原因,在于 MWNTs管间相互作用力较小,呈无规缠绕状,表面无参加反应官能团,只会阻碍聚合物分子链的长大,并与树脂间只是表面上的混合,环氧树脂分子链的运动受到 MWNTs的体积阻碍效应影响,导致体系的反应活性下降,固化反应的表观活化能相应升高。

MWNTs表面经四嗪处理后, MWNTs表面接枝氨基,胺基团与环氧基团在较低温度下能够发生开环反应,但 MWNTs表面的  $-NH_2$  与环氧树脂形成交联结构限制了环氧树脂分子的移动,使得反应速度变慢,因此它的表观活化能最大。

#### 4 结论

(1) 利用 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪对 MWNTs 表面处理,将氨基官能团接枝 MWNTs 表面,可使 MWNTs 表面有机官能团化。

(2) MWNTs 的添加以及 MWNTs 表面接枝氨基官能团,使得体系的固化反应起始温度和峰顶温度均比纯环氧树脂低,这说明 MWNTs 的加入以及 MWNTs 表面的接枝对环氧树脂的固化具有促进作用,且四嗪处理 MWNTs 体系的特征温度降低明显。

(3) 在纯环氧树脂基体中添加 MWNTs, MWNTs/EP/DDS 体系的表观活化能增加,四嗪改性处理 MWNTs/EP/DDS 体系的表观活化能增加更明显。由 Kissinger 和 Ozawa 公式计算的 EP/DDS, MWNTs/EP/DDS, 四嗪改性处理 MWNTs/EP/DDS 固化体系的表观活化能分别为 36.3、52.8、69.6 kJ/mol 和 42.8、58.3、74.2 kJ/mol。

#### 参考文献

1 李洪胜,冯青平,高彦芳等. 聚合物对多壁碳纳米管的

包覆改性研究. 高分子学报, 2006; (7): 588 ~ 592

2 Chen Qido, Dai Lining, Gao Mei Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties J. Am. Chem. B, 2001; 105: 618 ~ 623

3 Jurewicz K, Delpeux S, Bertagna V. Supercapacitors from nanotubes polypyrrole composites Chem. Phys Lett, 2001; 347: 36

4 Hiroaki M, Drzal L T Thermo-physical and impact properties of epoxy nano-composites reinforced by single-wall carbon nanotubes Polymer, 2004; 45: 5 163 ~ 5 170

5 Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes Physical Review Letters, 1997; 79: 1 297 ~ 1 300

6 Puglia D, Valentini L, Amentano I et al Effects of single walled carbon nanotube in coporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy Diam. Related Mater, 2003; 12 (3 (7)): 827 ~ 832

7 Rosu D, Cascaval C N, Mustatd F et al Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data Thermochim. Acta, 2002; 383 (2): 119 ~ 127

8 Choi Y K, Goh Y, Sugimoto K et al Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes Polymer, 2006; 46: 11 489 ~ 11 498

9 Chou Wan jung, Wang Chengchien, Chen Chuhyung Thermal behaviors of polyimide with plasma-modified carbon nanotubes Polymer Degradation and Stability, 2008; 93: 745 ~ 752

10 刘振海. 化学分析手册. 北京: 化学工业出版社, 2000

11 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学. 北京: 科学出版社, 2001

12 李兆敏, 王聪, 韩克清等. 表面官能团化多壁碳纳米管对环氧树脂固化过程的影响. 材料科学与工程学报, 2007; 25 (5): 739 ~ 742

(编辑 吴坚)

## 《粘接》2009年征订启事

《粘接》杂志是全国胶粘剂行业创刊最早(1980年)的科技期刊,为中国胶粘剂工业协会主办刊物,国内外公开发行。及时报道胶粘剂及相关领域的最新理论、研究成果、实用技术和产品;为您提供国内外胶粘剂及相关行业动态、生产设备及原材料等宝贵信息。主要栏目有:研究报告及专论、综述、译文、应用技术、信息、专利等。内容丰富、信息量大,是各大专院校师生、科研院所、胶粘剂生产厂家等相关人员的良师益友。被《美国化学文摘》(CA)、《中国化工文摘》、清华同方《中国学术期刊》(光盘版)、中国核心期刊数据库收录,是中国科技核心期刊、中国科技论文统计用刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊。

2009年本刊为月刊,大16开本,64页,单价10.00元,全年订价120.00元;挂号另加36元一年;国内邮发代号38-40;全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系。

地址:湖北省襄樊市清河路33号《粘接》编辑部

邮编:441003 电话:(0710)3820251-825 3820811(兼传真)

网址: <http://www.zhanjie.com.cn>

E-mail: zhanjzz@263.net