

碳纳米管在环氧树脂中的分散性

邓火英¹ 安 瑛² 蒋文革¹ 谭 珏¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 北京化工大学,北京 100029)

文 摘 通过调整工艺条件,制得不同分散性的碳管改性环氧树脂,分别采用静置观察法、黏度法、细度法对分散性进行宏观表征。结果表明:碳管的分散性越好,环氧树脂的黏度越大、细度越低、保存时间越长;三种方法均可以表征碳纳米管的分散均匀性;黏度法和细度法可以实现碳管分散性的快速评价,但均需找出具体的评价标准。通过建立刮板细度与碳管分散性的对应关系,可以快速表征碳管的分散性,简便易行。

关键词 碳纳米管,分散性,宏观,表征

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.008

Dispersion of Carbon Nanotubes in Epoxy Resin

DENG Huoying¹ AN Ying² JIANG Wenge¹ TAN Jue¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The dispersion of carbon nanotubes in epoxy resin fabricated in different technological conditions was macroscopical characterized by stewing observation, viscosity and fineness respectively. The results reveal that as the dispersion of carbon nanotubes is good, the viscosity of epoxy is big, the fineness is low, and the conserving time is long. There are three means could all characterize the dispersion uniformity of carbon nanotubes, viscosity and fineness could characterize the dispersion of carbon nanotubes quickly, but the specific evaluation criterion should be found before. In this paper, the dispersions of carbon nanotubes were characterized quickly by establishing the corresponding relation of scraper fineness and the dispersion. This method is quick, direct, accurate and easily operated, compared to conventional micro-characterization technique.

Key words Carbon nanotubes, Dispersion, Macroscopy, Characterization

0 引言

碳纳米管(CNTs)自发现以来因其优良的力学、电学和热学性能受到广泛关注。目前,利用碳纳米管制备聚合物基复合材料已成为重要研究领域。但是由于碳纳米管在聚合物基体中的分散状态及其对复合材料结构和性能的影响难以用常规测试手段加以表征,这严重阻碍了碳纳米管的实际应用^[1]。现在国内虽已对碳纳米管的分散进行了一定的探索,但却未能达到系统化、量化的程度^[2]。对于分散性的表征,主要采取 SEM、TEM 等微观手段^[3],但只能对局部分散情况有一个定性的结论。卢志华等人应用紫外分光光度计表征了碳管悬浮液浓度随时间的变

化和沉降百分比^[4-5],周小平等人通过沉降时间观察碳管分散性,并采用激光粒度仪分析碳管在溶剂中的粒度分布^[6]。

本文通过调整分散的工艺条件,制得不同分散性的碳管改性环氧树脂,并分别采用保存时间、动态黏度、细度对分散性进行宏观表征。

1 实验

1.1 材料

AG-80 环氧,上海合成树脂厂;四氢酸酐,天津津东化工厂;表面活性剂 BYK-9077,市售;MWNT,中科院成都有机化学研究所,管径 20 ~ 30 nm,长度 10 ~ 30 μm ,纯度>95%。

1.2 碳纳米管分散

采用双转子混炼机或者三辊研磨机将碳纳米管按环氧树脂的质量分数分散在环氧树脂中。分散好的环氧树脂加入固化剂,搅拌均匀后在真空烘箱中抽真空排除气泡,升温固化,冷却脱模,制得碳纳米管改性的环氧树脂。

1.3 性能测试

分散好的环氧树脂取样,稀释到丙酮中,静置观察其稳定性。

采用流变仪 RS150 测试树脂体系的动态黏度、采用 MC 型刮板细度计测试树脂体系的细度;采用 TEM、SEM 分别对固化前后的碳纳米管改性环氧树脂的断口进行观察。

2 结果与讨论

2.1 分散液在溶剂中的稳定性研究

将分散液从分散完成至开始出现分层现象的时间定义为分散液的保存时间,表 1 为环氧树脂分散液的静置观察结果,图 1、图 2 为分散液的 TEM 照片。由表 1 可看出,分散时间延长,分散稳定性提高;表面活性剂的增加可改善分散稳定性,碳管含量增加,分散稳定性下降。而由图 1、图 2 可以看出,分散时间延长,表面活性剂增加,分散均匀性提高;碳管含量

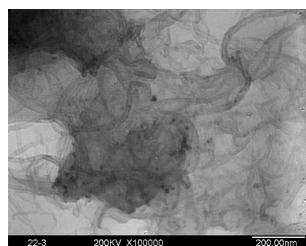
增加,分散均匀性下降;可见碳管的分散稳定性与其分散的均匀性有很好的对应关系。分散性好的体系,在溶剂中的稳定性也较好,保存时间较长,因此可以用分散液的稳定性辅助表征碳纳米管在环氧树脂中的分散性。但这种方法需要有一定的观察期,不能用于对分散性的快速评定。

综上,碳管改性环氧树脂在溶剂中的分散稳定性与分散工艺、碳管含量、表面活性剂的状态密切相关。当分散液采用溶液法制备预浸料时,胶液在配置与制备预浸料之间的时间间隔应在保存时间之内,否则碳纳米管还会重新团聚并沉淀,影响其性能的发挥。

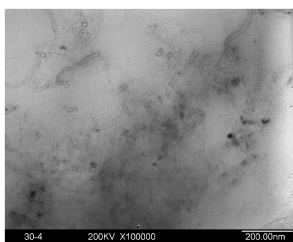
表 1 分散液的静置观察结果

Tab. 1 Stewing observation result of dispersion liquid

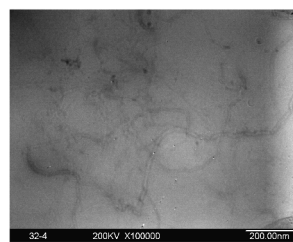
CNT 含量/%	表面活性剂	时间/min	保存时间/h
1	无	30	>120
2	无	15	30
2	BYK-9077	30	72
		15	72
		30	>120
4	无	20	18
		40	72
6	无	40	48



(a) 无表面活性剂,15 min



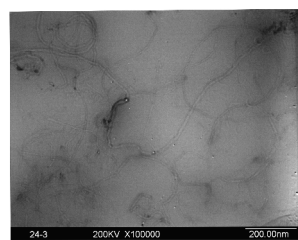
(b) 有表面活性剂,15 min



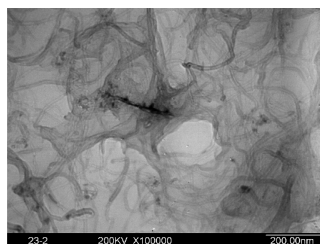
(c) 有表面活性剂,30 min

图 1 表面活性剂和分散时间对分散性的影响

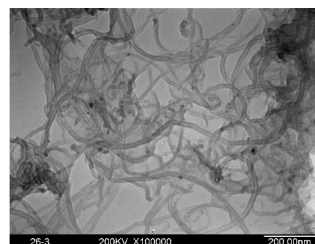
Fig. 1 Influence of surface active agent and dispersion time on dispersion



(a) 1%, 30 min



(b) 2%, 30 min



(c) 4%, 40 min

图 2 碳纳米管含量对分散性的影响

Fig. 2 Influence of CNTs content on dispersion

2.2 分散液的动态黏度

从理论上说,当碳纳米管以团聚方式分散在环氧树脂中时,类似小微球悬浮在环氧树脂中,此时,悬浮颗粒间的相互作用较小,对环氧树脂的黏度影响较

小,环氧树脂的流动性主要受基体的影响。而当碳纳米管被均匀分散后,在环氧树脂中形成网状结构,从而使黏度增大、流动性降低。因此,碳管分散的越均匀,环氧树脂的黏度应该越大。

为验证分散性与黏度之间的关系,采用不同工艺条件将碳纳米管分散在环氧树脂中,并对环氧树脂分散液进行了动态黏度测试。

图3为分散转速、时间、温度对环氧树脂动态黏度的影响。可以看出,转速不同,得到的分散液黏度

不同,高转速下得到的混合物黏度较高,600与800 r/min 转速下的混合物黏度比较接近。可见当转速达到一定值,再提高转速并不能提高分散均匀性,这可能是剪切变稀的缘故。分散时间越长,其动态黏度越高。同时分散温度越高,分散液的动态黏度越高。

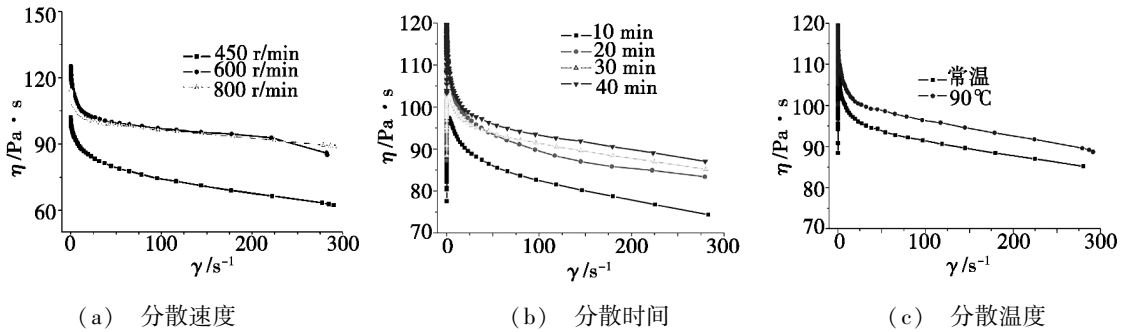


图3 不同因素对动态黏度的影响

Fig. 3 Influence of different factor on dynamic viscosity

图4为碳管含量不同时,分散液黏度的变化。显然随着碳纳米管含量增加,混合物黏度相应增加,而且在低剪切速率下,黏度值差别越大。

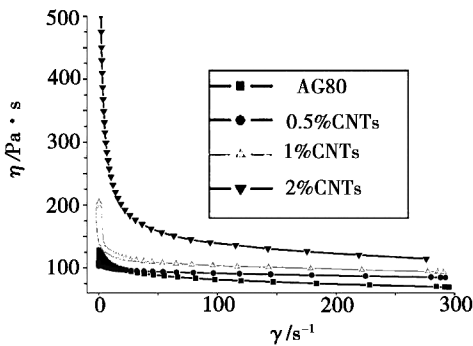


图4 碳纳米管含量对黏度的影响

Fig. 4 Influence of CNT content on viscosity

比较微观表征与动态黏度试验结果可见,当碳纳米管含量相同时,相同条件下碳管分散的越均匀,环氧树脂的黏度就越大。因此,可以采用动态黏度来辅助表征碳纳米管在环氧树脂中的分散均匀性。要想用黏度来定量表征碳纳米管在环氧树脂中的分散性,必须针对具体的碳纳米管、环氧树脂以及碳纳米管在环氧树脂中的含量,通过大量的实验才能找出判断分散性的黏度标准。

2.3 细度表征法

采用刮板细度计来评价碳纳米管改性后的树脂细度,以细度代替 SEM 来表征碳纳米管在树脂中的分散性。

分散的工艺参数直接影响着碳纳米管改性后环

氧树脂的细度(表2),碳纳米管含量在1wt%时,在经过多次研磨后,环氧树脂的细度逐渐降低,从刚开始的>25 μm的细度降低到5 μm的细度。随着碳纳米管含量的增加,树脂的细度也发生了改变。

由于采用此方法需首先建立细度和 SEM 之间的对应关系,才可以在第一时间测试碳纳米管在树脂中的分散性。

表2 研磨次数对细度的影响

Tab. 2 Influence of grinding times on fineness		μm			
CNT 含量/wt%	0次	1次	3次	5次	6次
0.5	>25	25	12	7	7
1.0	>25	25	12	7	7
2.0	>25	25	10	7	5
4.0	>25	25	10	7	5

制备了相同碳管含量的,不同细度下的环氧树脂,固化后在 SEM 下观察分散性,图5是不同细度下的碳纳米管改性环氧树脂的 SEM 照片。由图5可见,细度越低,碳管的分散性越好,在25 μm的细度下,碳纳米管团聚在一起,只有少量的碳管连续的分散在树脂中,细度为17 μm时,依然有碳管团聚在一起,但团簇的粒径减小,分散性变好,当细度为12 μm时,大部分区域分散均匀,局部团簇的粒径约为2 μm,细度降至10 μm时,绝大部分分散均匀,个别团聚体为1 μm,当细度降到7 μm时,碳纳米管的团聚现象基本观察不到,碳纳米管呈现连续分布状态,分散性良好。

对于 1wt% 的碳管含量,当改性后的环氧树脂的细度低于 10 μm 时,基本可以认定碳纳米管在树脂

中连续均匀的分散。与常规的微观表征方法相比,此方法具有快速、直接、准确的优点,简便易行。

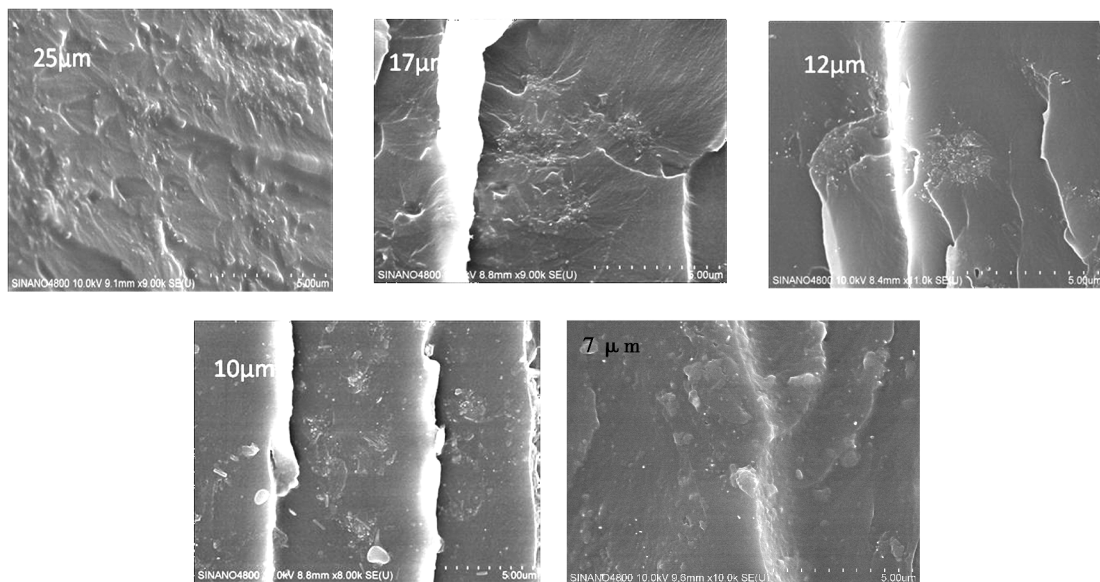


图 5 不同细度的环氧树脂复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of the fractured surface of the epoxy composites at different fineness

3 结论

(1)分散性好的体系,在溶剂中的稳定性也较好,保存时间较长;碳纳米管含量相同时,相同条件下碳管分散的越均匀,环氧树脂的黏度就越大;细度越低,碳管的分散性越好。

(2)静置观察法、黏度法和细度法均可以表征碳纳米管的分散均匀性;静置观察法需要有一定的观察期,不能用于对分散性的快速评定。黏度法和细度法可以实现碳管分散性的快速评价,但均需找出具体的评价标准。

(3)通过建立刮板细度与碳管分散性的对应关系,可以实现碳管分散性的快速评价,与常规的微观表征方法相比,此方法具有快速、直接、准确的优点,简便易行。

参考文献

- [1] 袁观明,李平和,李轩科.用 SEM 和 FESEM 研究碳纳米管/环氧树脂复合材料的拉伸断面[J].物理测试,2006,24(2):1-5
- [2] 龚晓钟,汤皎宁,古坤明.碳纳米管分散性的研究[J].广东化工,2005(4):7-10
- [3] 胡洁,张宇军,李鹏.碳纳米管分散形态的电镜研究[J].电子显微学报,2003,22(5):415-419
- [4] 卢志华,孙康宁,任帅.多壁碳纳米管的表面修饰及分散性研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(3):100-103
- [5] 江琳沁,高镰.化学处理对碳纳米管分散性能的影响[J].无机材料学报,2003,18(5):1135-1138
- [6] 周小平,余腊妹,郭乔辉.多壁碳纳米管的表面修饰及其在溶剂中的分散性[J].化工新型材料,2009,37(6):61-63

(编辑 吴坚)