

# 三乙烯四胺改性碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响

王芳 肖军 李淑琴 王经文

(南京航空航天大学,南京 210016)

**文 摘** 采用三乙烯四胺(TETA)对多壁碳纳米管(MWNT)改性,红外光谱表明 MWNT 表面成功接枝氨基基团,拉曼光谱表明胺化过程并未改变 MWNT 本身的石墨结构。用胺化前后的 MWNT 与环氧树脂(EP)复合,研究了不同含量 MWNT 对复合材料力学性能的影响。结果表明胺化碳纳米管对 EP 有较好的增强增韧作用,添加量为 0.75% (质量分数)时可以使复合材料的抗拉强度提高 70%,冲击强度提高 61%。复合材料断面场发射扫描电镜照片(FESEM)表明胺化 MWNT 在基体中分散性提高,并且与基体的相容性增强,提高了材料力学性能。

**关键词** 环氧树脂,碳纳米管,纳米复合材料,力学性能

## Influence of Modified Carbon Nanotubes With Triethylene-Tetramine on Mechanical Properties of Epoxy Resin Composites

Wang Fang Xiao Jun Li Shuqin Wang Jingwen

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

**Abstract** Carbon nanotubes(MWNT) were treated with triethylene-tetramine(TETA). FTIR results showed that the amino group was grafted on the surface of MWNT and Raman showed that the functionalization had not affected the graphite structure of the MWNT. The effects of different MWNT contents on the mechanical properties of epoxy resin (EP) were studied. The results show that amino nanotube (TETA - MWNT) can improve the intensity and toughness of the nanocomposites. When the content of TETA - MWNT is 0.75wt% , the intensity strength is increased by 70% and the toughness strength is increased by 61% . FESEM show that the good dispersion and well compatibility of TETA - MWNT with EP matrix can result in the improved mechanical properties of the composites.

**Key words** Epoxy resin, Carbon nanotubes, Nanocomposites, Mechanical properties

### 1 引言

环氧树脂(EP)具有优异的粘接性、电绝缘性、耐腐蚀性和化学稳定性,可作为涂料、电器绝缘材料、胶黏剂及复合材料的树脂基体,而且具有易加工成型、成本低等优点,被广泛应用于建筑、机械、电子、航空航天等领域<sup>[1~3]</sup>。未经改性的 EP 固化后交联密度高、固化内应力大、韧性差,难以满足日益发展的工程技术要求,许多科研工作者致力于对 EP 进行增韧改性的研究,以期拓宽其应用领域。

碳纳米管是一种性能优异的纳米材料,它既具有碳纤维的固有性质,又具有纺织纤维的柔软可编性以及高分子材料的易加工性<sup>[4~5]</sup>。碳纳米管表面非配原子多,特别是经过功能化的碳纳米管,表面可以

接活性官能团,与 EP 基体间形成共价键,增强了两者之间的界面结合,因而具有增强增韧的功能<sup>[6~8]</sup>。关于纳米复合材料的制备,解决其分散性问题是研究的重点<sup>[9~10]</sup>。因此,对多壁碳纳米管(MWNT)的表面改性已成为目前研究的热点。

本文采用化学接枝法用三乙烯四胺(TETA)对 MWNT 进行表面修饰,使 MWNT 表面带有氨基活性官能团,利用改性后的 MWNT 来增强 EP,改善树脂脆性大的缺点,从而满足它作为先进复合材料树脂基体的要求。

### 2 实验

#### 2.1 原料

环氧树脂 E-51:环氧值 0.48~0.54,蓝星新材

收稿日期:2008-09-17;修回日期:2008-12-29

作者简介:王芳,1980年出生,博士研究生,主要从事环氧树脂的改性及其复合材料性能的研究。E-mail:wangfangnuaa@nuaa.edu.cn

料无锡树脂厂。

2-乙基-4-甲基咪唑(EMI):分析纯,深圳佳迪达化工有限公司,用前减压蒸馏 MWNT:直径 10~20 nm,管径 0.5~100  $\mu\text{m}$ ,纯度 99%,深圳纳米港有限公司。

浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :分析纯,上海化学试剂有限公司。

浓  $\text{HNO}_3$ :分析纯,上海化学试剂有限公司。

TETA:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

氯化亚砷( $\text{SOCl}_2$ ):分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

N,N'-二甲基苯甲酰(DMF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,用前减压蒸馏。

四氢呋喃(THF):分析纯,国药集团上海试剂有限公司,用前减压蒸馏。

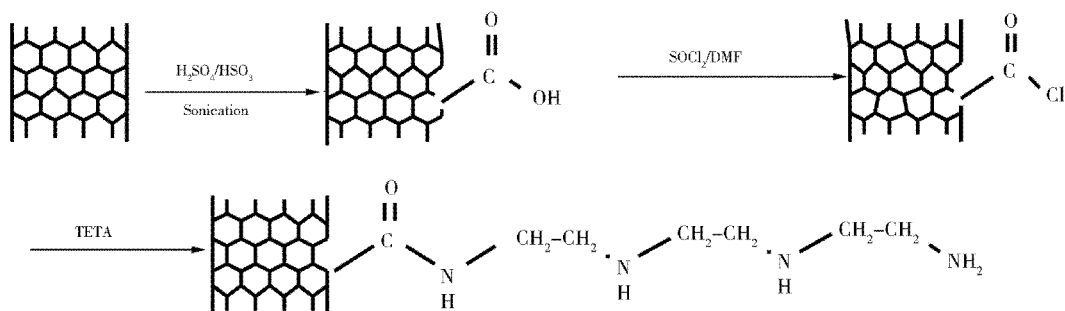


图1 TETA 改性碳纳米管的反应示意图

Fig. 1 Reaction scheme of modification of MWNT with TETA

### 2.3 MWNT/EP 的制备

称取一定含量(0.1%~1%,100 g EP 为标准) MWNT、TETA-MWNT 溶于适量丙酮中超声分散 1 h,滴加在预热的 EP 中,强力搅拌 0.5 h 后放入 60 $^{\circ}\text{C}$  水浴中超声 2 h。冷却至室温后加入化学计量固化剂 EMI,混合均匀,抽真空脱气后倒入模具中,经程序升温固化后冷却脱模。

### 2.4 测试与表征

FTIR 测试:采用 Bruker 公司 Vector-22 型红外光谱仪,溴化钾压片。

Raman 测试:采用 JY-T64000 拉曼。

光谱仪在 1 200~2 000  $\text{cm}^{-1}$  测定。

场发射扫描电镜测试(FESEM):将树脂复合材料拉伸断面喷金后用 LEO1550 场发射扫描电镜进行观察。

抗拉强度试验:用 SANS 微机控制电子万能应力试验机上按照 GB/T1040.2-2006 标准进行实验,测试速率 0.5 mm/min。

冲击强度试验:用 XJ-300A 冲击试验机上按照 GB 1043-1993 标准进行无缺口冲击实验。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TETA-MWNT 的红外分析

图 2 是碳纳米管胺化前后的红外光谱图。

宇航材料工艺 2009 年 第 3 期

### 2.2 MWNT 的表面改性

将 800 mg MWNT 置于 500 mL 烧杯中,用 200 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和浓  $\text{HNO}_3$  (体积比为 3:1) 将其溶解,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$  水中超声 4 h。产物用去离子水稀释过滤并洗至中性,70 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥得到酸化碳纳米管(a-MWNT)。

800 mg a-MWNT,160 mL  $\text{SOCl}_2$  以及 8 mL DMF 置于 250 mL 三口瓶中,70 $^{\circ}\text{C}$  氮气保护下回流反应 24 h。减压蒸馏除去大部分未反应的  $\text{SOCl}_2$ ,产物用 THF 清洗后 70 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥得到酰氯化碳纳米管 MWNT-Cl。

500 mg MWNT-Cl 与 120 mL TETA 在 250 mL 三口瓶中搅拌反应 48 h,体系温度 120 $^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  保护。减压蒸馏除去多余 TETA 后用甲醇清洗,产物在 70 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥得胺化碳纳米管 TETA-MWNT。以上反应过程如图 1 所示。

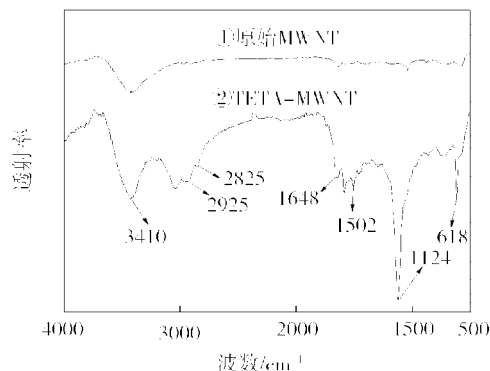


图2 碳纳米管的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of pristine MWNT and TETA-MWNT

从图 2 中看到的 3 410  $\text{cm}^{-1}$  处是 N—H 键的弯曲振动峰,2 925、2 850  $\text{cm}^{-1}$  是烷基中 C—H 键的伸缩振动,1 124  $\text{cm}^{-1}$  处是 C—N 键伸缩振动峰,1 648  $\text{cm}^{-1}$  处是 C=O 特征峰,1 502、618  $\text{cm}^{-1}$  是 N—H 键的伸缩振动,说明 MWNT 表面成功接枝—NH<sub>2</sub> 官能团。

### 3.2 TETA-MWNT 的拉曼分析

图 3 是碳纳米管胺化前后的拉曼谱图。可以看出,TETA-MWNT 与原始 MWNT 均在 1 350 和 1 580  $\text{cm}^{-1}$  处出现特征峰,其中 D 峰(1 350  $\text{cm}^{-1}$ ) 为无定

型石墨结构的特征峰, G 峰( $1580\text{ cm}^{-1}$ )为碳纳米管的卷绕石墨层的特征峰,两个峰的高度比  $I_G/I_D$  可以定性表征碳纳米管的结构完善程度。比较图中 G 峰和 D 峰的相对强度可以看出胺化后碳纳米管  $I_G/I_D$  值变小,说明碳纳米管改性过程对它的结构有一定程度的破坏。

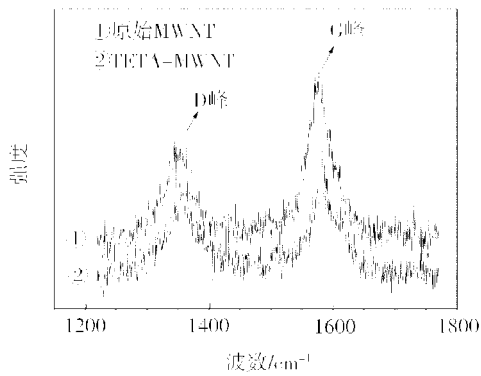


图3 碳纳米管的拉曼谱图

Fig.3 Raman spectra of pristine MWNT and TETA - MWNT

### 3.3 MWNT/EP 的力学性能

图4 是不同含量的碳纳米管对复合材料抗拉强度的影响。可以看出,胺化后碳纳米管的加入提高了复合材料的抗拉强度,并且在 0.75% 含量时抗拉强度比基体树脂提高了 70%,比原始 MWNT 提高了 48%。当纳米碳管含量增大到 1% 时抗拉强度下降,分析原因可能是碳纳米管分散不均匀造成局部缺陷而引起的。

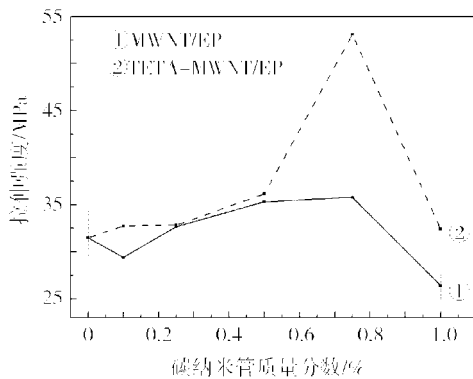


图4 MWNT 含量对复合材料抗拉强度的影响

Fig.4 Tensile strength of epoxy composites with different MWNT contents

图5 是不同含量的碳纳米管对复合材料冲击强度的影响。从图中可以看出,添加一定量的碳纳米管后环氧树脂的韧性有所提高,其中在 0.75% 时冲击强度达到最大,原始碳纳米管比纯树脂提高了 40%,胺化碳纳米管比纯树脂提高了 61%。当含量继续增大到 1% 时,由于碳纳米管的分散性下降导致树脂的冲击强度降低。

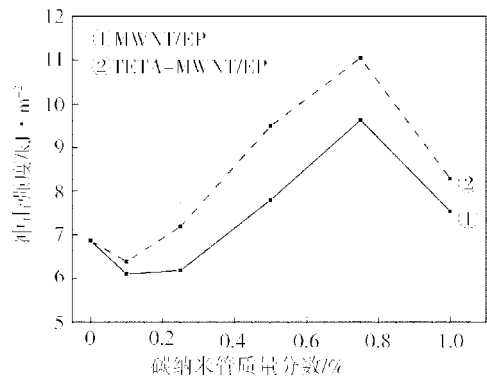
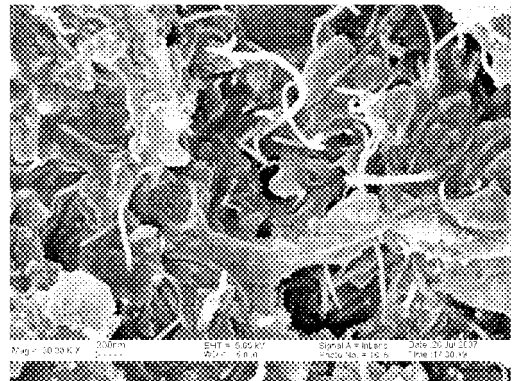


图5 MWNT 含量对复合材料冲击强度的影响

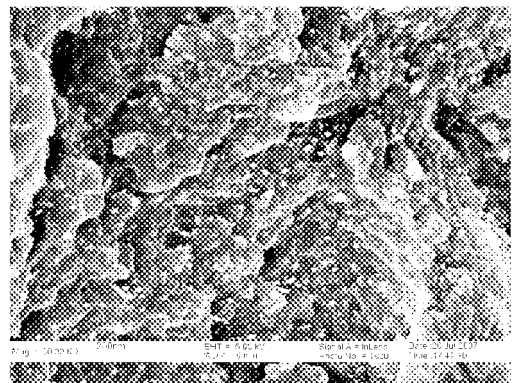
Fig.5 Impact strength of epoxy composites with different MWNT contents

### 3.4 MWNT/EP 的断面形貌

图6 是碳纳米管/环氧树脂复合材料拉伸断面的场发射 SEM 照片,其中 MWNT 含量均为 0.5%,从图中可以观察到 MWNT 在基体中的分散情况。



(a) MWNT/EP



(b) TETA - MWNT/EP

图6 复合材料断面的 FESEM 照片

Fig.6 FESEM micrograph of fractured surface of EP composites

从图6(a)可以看出 MWNT 很容易缠结在一起,在基体中的分散性不好,并且明显观察到有很多碳管被拔出现象,说明两者之间的界面结合力很弱;从图6(b)可以看出胺化后碳纳米管在环氧树脂中分散均匀,断裂的碳纳米管深深地嵌入到树脂基体中,说

(下转第 40 页)