

# 电子束固化 PVP 非共价功能化碳纳米管/环氧树脂

路雁雁 李 华 刘河洲

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240)

**文 摘** 先制得 PVP 非共价功能化的多壁碳纳米管(MWNTs),而后利用电子束辐射固化制备 PVP 功能化的 MWNTs(PVP-MWNTs)/环氧树脂复合材料。对 PVP-MWNTs 进行 FTIR 光谱表征及热重分析,表明碳纳米管表面有 PVP 包覆,PVP 功能化的 MWNTs 的碳纳米管在环氧树脂中有良好的分散性。对电子束固化的复合材料进行拉伸性能测试,1.0wt% PVP-MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸模量较纯环氧树脂提高 25%。动态力学性能分析表明添加 PVP-MWNTs 提高了环氧基体的储能模量。

**关键词** 复合材料,电子束固化,碳纳米管

## Electron Beam Cured PVP Non-Covalent Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes/Epoxy Composites

Lu Yanyan Li Hua Liu Hezhou

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

**Abstract** In this paper, multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were functionalized with PVP, and then the PVP functionalized MWNTs (PVP-MWNTs)/epoxy composites were prepared by the electron beam in-situ curing. The PVP-MWNTs were characterized by IR spectroscopy and TGA. The results showed that the MWNTs were successfully coated with PVP, and the PVP-MWNTs showed improved dispersion stability in the epoxy resin. The tensile modulus of the 0.1 wt% PVP-MWNTs/epoxy composites was enhanced by 25%. Dynamic mechanical analysis studies also revealed that the addition of PVP-MWNTs can improve the storage modulus of epoxy matrix.

**Key words** Composites, Electron beam curing, Carbon nanotubes

### 0 引言

与传统的热固化方法相比电子束(EB)固化技术具备固化速度快、降低施工能耗与工装成本,减少有害挥发物的释放、低的收缩率、提高复合材料之间的相容性、提高设计的灵活性、方便制备大型结构件等优势,已有广泛应用<sup>[1-2]</sup>。它不仅可以避免热修理中的“热应力”所引起的构件翘曲变形和脱粘,而且还可以忽略不同材料在流动性,线胀系数的差异,可用于粘结性能差异较大的材料<sup>[3]</sup>。

碳纳米管与聚合物材料直接复合时其复合材料性能的改善有时并不太理想,因此复合前,进行碳纳米管表面的功能化就显得十分重要<sup>[4-5]</sup>。

本文先用 PVP 对多壁碳纳米管(MWNTs)进行表面修饰,利用电子束辐射固化制备了 PVP 功能化的 MWNTs/环氧树脂复合材料,并对其性能进行表征分析。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

618 环氧树脂:(环氧当量 184-210 g/eq)天原(集团)上海树脂厂有限公司;光引发剂:江苏省姜堰市嘉晟化工有限公司生产的 4-4'-二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐(CAS No. 60565-88-0),样品纯度>98%,为类白色粉末。多壁碳纳米管(MWNTs):上海华实纳米材料有限公司。聚乙烯基吡咯烷酮:(PVP-

收稿日期:2012-05-22

基金项目:国家自然科学基金(No. 50703023)

作者简介:路雁雁,1982 年出生,博士研究生,主要从事树脂基复合材料的研究

通信联系人:李华,E-mail:lih@sjtu.edu.cn

K30) 国药(集团)化学试剂有限公司。

## 1.2 PVP 功能化碳纳米管制备

将 2.5 g 碳纳米管加入 500 mL 1wt% 的 PVP-K30 水溶液中,超声分散 2 h,然后将此混合物用布氏抽滤装置经孔径 0.22  $\mu\text{m}$  混纤微孔滤膜抽滤,反复用去离子清理后,干燥,得到 PVP 功能化的碳纳米管,记为 PVP-MWNTs。

## 1.3 PVP 功能化碳纳米管/环氧树脂复合材料的电子束固化

先将环氧树脂加热至  $\sim 80^\circ\text{C}$ ,加入一定含量的 PVP 功能化的多壁碳纳米管,机械混合搅拌 15 min 后,再超声分散 30 min;而后加入 2.0wt% 光引发剂,在  $80^\circ\text{C}$  加热下充分搅拌 15min,然后再超声分散 15 min。将上述混合物置于真空箱中保持真空 15 min,脱气。最后将其倒入指定的石膏模槽中,放于电子束辐照设备的传送带上。辐照设备采用上海大学射线应用研究所 GJ-2-II 高频高压电子加速器。能量 1.8 MeV;辐照参数:加速器电流为 2 mA,相应其辐射剂量率为 95 Gy/s,总辐照剂量 250 kGy,辐照时间约为 44 min。待辐照结束后,脱模,得到相应固化样条。

## 1.4 测试方法及仪器

红外分析使用德国 BRUKER 公司 EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪。将样品与溴化钾混合均匀后,压片测试。热重分析(TG)采用美国 Perkin Elmer 公司的 TGA-7 型热重分析仪,氮气气氛,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率,从室温升至  $800^\circ\text{C}$ 。复合材料的拉伸强度和断裂伸长率采用德国 Zwick T1-FR020. A50 万能力学测试机测定。样品尺寸按 ISO 3167 A 标准制作,拉伸速率为  $2\text{ mm}/\text{min}$ 。DMA 测试采用德国 NETZSCH DMA 242 动态黏弹谱仪,单悬臂模式,温度从室温至  $200^\circ\text{C}$ ,升温速率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试频率 1 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVP 功能化碳纳米管的表征

图 1 是纯碳纳米管及 PVP-MWNTs 的红外图谱。纯碳纳米管的红外光谱没有出现明显的活性峰。而 PVP-MWNTs 的则红外图谱出现了一些明显特征峰,其中位于  $\sim 2917.7$  及  $2848.3\text{ cm}^{-1}$  的峰,将其归属于  $\text{CH}_2$  或  $\text{CH}_3$  基团中 C—H 的伸缩振动峰<sup>[6]</sup>。 $1663.2\text{ cm}^{-1}$  的峰对应于 PVP 吡咯烷酮环上的 C=O 键的振动峰。 $1282.4\text{ cm}^{-1}$  的峰对应于 C—N 键的振动峰。PVP-MWNTs 表现出的 PVP 的特征峰表明功能化后碳纳米管表面有 PVP 附着<sup>[7]</sup>。

图 2 是纯碳纳米管与 PVP 功能化的碳纳米管在氮气中的热失重线图。纯碳纳米管在  $550^\circ\text{C}$  开始失重,碳层结构开始分解且至  $658^\circ\text{C}$  时失重为 5%。而 PVP-MWNTs 自  $\sim 130^\circ\text{C}$  开始有失重现象,至  $\sim 340^\circ\text{C}$  出现明显的失重平台;200 ~  $550^\circ\text{C}$  温度区间的存在的明显质量损失区,这主要是由于包覆在碳纳米管表面的 PVP 热分解所致,由此可以估算包覆于碳纳米管表面的有机功能化官能团含量约为 19.1wt%。

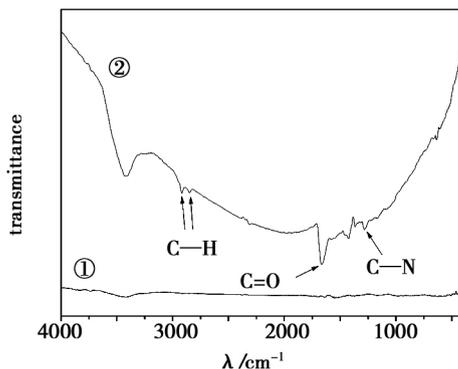


图 1 纯碳纳米管与 PVP-MWNTs 的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of pristine MWNTs and PVP-MWNTs

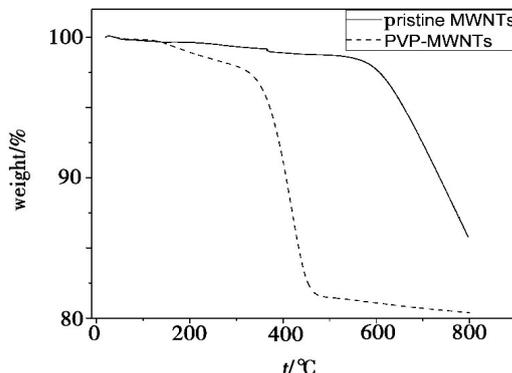
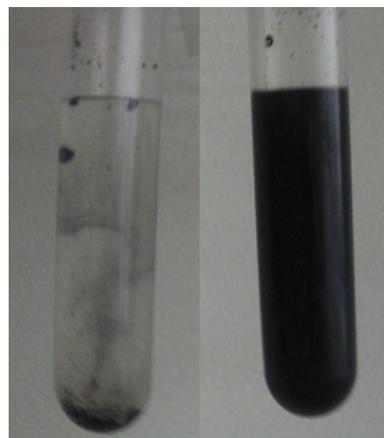


图 2 纯碳纳米管与 PVP-MWNTs 的热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of pristine MWNTs and PVP-MWNTs



纯碳纳米管 PVP 功能化碳纳米管

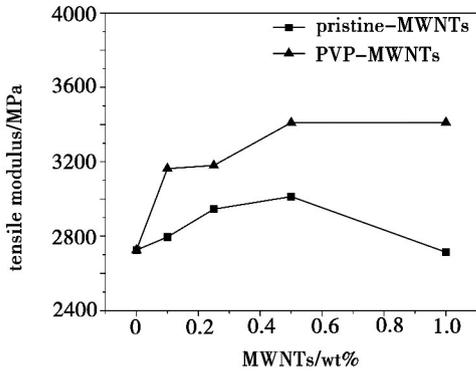
图 3 碳纳米管在环氧树脂中分散性图片

Fig. 3 Photographs of dispersion stability of pristine MWNTs and PVP-MWNTs in epoxy resin for 3 days

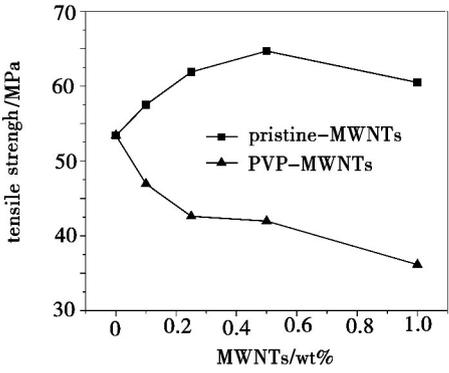
分别将 0.1wt% 纯碳纳米管与 PVP 功能化的碳纳米管与环氧树脂混合,超声分散 30 min 后,再静置 3 d 后观察,分散情况如图 3 所示。纯碳纳米管在静置 3 d 后,大部分沉降于试管底部,而 PVP 功能化的碳纳米管在环氧树脂的分散性较纯碳纳米管有明显改善,3 d 后依然保持着良好的分散状态。PVP 功能化有助于碳纳米管在环氧树脂的分散。

## 2.2 电子束固化的 PVP 功能化碳纳米管/环氧树脂的力学性能

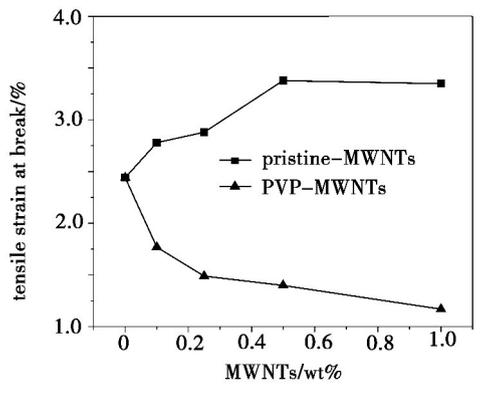
添加纯碳纳米管与 PVP 功能化的碳纳米管对环氧树脂拉伸模量的影响如图 4(a) 所示。添加 PVP 功能化的碳纳米管后较纯碳纳米管对环氧树脂的拉伸模量的改善更为明显。功能化后,碳纳米管在树脂基体中的分散状态有明显改善,可能有助于复合材料拉伸模量的提高。添加 1.0wt% 的 PVP 功能化的碳纳米管,复合材料的拉伸强度较纯环氧树脂提高了 25%。加入纯碳纳米管后,复合材料的拉伸模量当其含量为 0.5wt% 时较纯环氧树脂提高了 10%,而且当其含量继续升高时拉伸模量下降,这可能是由于团聚体的增多引起的。加入纯碳纳米管的复合材料的拉伸模量与断裂伸长率较环氧树脂略有提升,而添加 PVP 功能化的碳纳米管的复合材料的拉伸强度与断裂伸长率较环氧基体有退化,如图 4(b)、(c) 所示。



(a) 拉伸模量



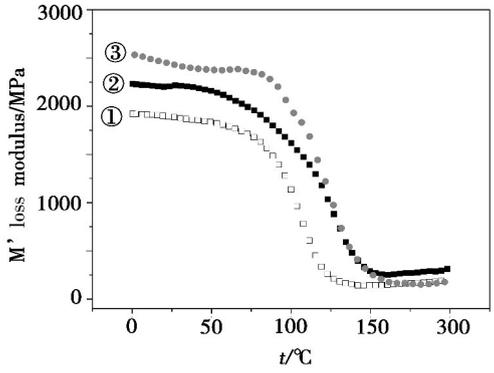
(b) 拉伸强度



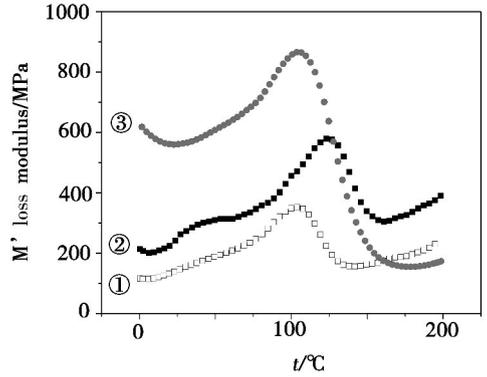
(c) 断裂伸长率

图 4 添加纯碳纳米管与 PVP 功能化后碳纳米管的环氧树脂的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of pristine MWNTs/epoxy and PVP-MWNTs/epoxy composites



(a) 储能模量



(b) 损耗模量

图 5 储能模量与损耗模量随温度变化曲线

Fig. 5 Storage modulus and loss modulus of different samples, as a function of temperature

- ① 纯环氧树脂; ② 0.25wt% 纯碳纳米管/环氧树脂复合材料;
- ③ 0.25wt% PVP 功能化碳纳米管/环氧树脂复合材料。

图 5 是各样品的储能模量与损耗模量随温度的变化曲线。两种碳纳米管的加入均提高了复合材料的储能模量,PVP 功能化碳纳米管对储能模量的提高更为明显。以损耗模量的峰值温度作为该样品的  $T_g$ 。在本文实验的固化条件下,纯环氧树脂的  $T_g$  是 103.7°C,添加 0.25wt% 的纯碳纳米管与 PVP 功能

化碳纳米管的复合材料的  $T_g$  分别为 124.7 和 104.6℃。复合材料的  $T_g$  是多种因素共同作用的结果。PVP 功能化的碳纳米管在环氧树脂中的分散较均匀,因碳纳米管与聚合物链的尺寸是在相近的尺度下,碳纳米管的存在有可能会干扰环氧树脂的固化行为,引起环氧基开环转化率降低<sup>[1]</sup>,从而引起  $T_g$  下降。同时碳纳米管的添加会改变聚合物体系的黏弹性响应,环氧基体链段松弛行为可能会发生变化,碳纳米管存在可能会限制在其周围的聚合物界面层的链段活动,引起损耗模量向高温区移动<sup>[1]</sup>。

### 3 结论

采用电子束固化的方法制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料。为改善碳纳米管在环氧基体中的分散性,选用 PVP 非共价功能化的方法修饰碳纳米管,表面预处理后的碳纳米管在环氧基体中的分散性有明显改善。1.0wt% PVP-MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸模量较纯环氧树脂提高 25%。PVP-MWNTs 的添加也使得材料的储能模量及玻璃态时的损耗模量较纯环氧树脂及碳纳米管复合材料有明显上升。0.25wt% 纯碳纳米管/环氧树脂复合材料的  $T_g$  较纯环氧树脂提高了 21℃(从 103.7 升至 124.7℃),而添加 0.25wt% PVP-MWNTs 的复合材料的  $T_g$  较纯环氧树脂仅升高了 0.9℃。

### 参考文献

[1] Raghavan J. Evolution of cure, mechanical properties, and residual stress during electron beam curing of a polymer composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufactur-

ing,2009,40(3): 300-308

[2] Zsigmond B, Czvikovszky L H T. Electron beam processing of carbon fibre reinforced braided composites[J]. Radiation Physics and Chemistry,2003,67: 441-445

[3] 郑立胜,李远才,董玉祥. 飞机复合材料粘接修理技术及应用[J]. 粘接,2006,27(2):51-52

[4] Hirsch A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition,2002,41: 1853-1859

[5] Ma Pengcheng, Siddiqui N A, Marom Gad, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2010,41:1345-1367

[6] Khare B N, Patrick Wilhite, Meyyappan M. The fluorination of single wall carbon nanotubes using microwave plasma[J]. Nanotechnology,2004,15:1650-1654

[7] Jun Qiu, Guo Jian Wang. Comparative study on modification of multi-walled carbon nanotubes by a hydrophilic polymer with different approaches[J]. Applied Surface Science, 2008,254:5691-5694

[8] Shiren Wang, Richard Liang, Ben Wang, et al. Reinforcing polymer composites with epoxide-grafted carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2008,18:085710

[9] Yang Zhengtao, Elrath Ken Mc, Bahr Jeff, et al. Effect of matrix glass transition on reinforcement efficiency of epoxy-matrix composites with single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphite[J]. Composites: Part B,2012,43:2019-2086

(编辑 任涛)