

MWCNT/E 复合材料的制备及性能

魏晗兴¹ 邓火英² 陈宏源¹ 陈名海¹ 李清文¹

(1 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州 215123)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 利用三辊研磨分散技术制备了 MWCNT/E 复合材料。通过调节三辊研磨机入料辊和中辊的间距,使 MWCNT 在环氧树脂中均匀分散。所制备的 MWCNT/E 复合材料与纯环氧树脂相比,拉伸强度提高了 22%,弯曲强度提高了 15%,导电性和导热性都得到明显改善。

关键词 三辊研磨,MWCNT,纳米复合材料

Preparation and Properties of MWCNT/E Composites

Wei Hanxing¹ Deng Huoying² Chen Hongyuan¹ Chen Minghai¹ Li Qingwen¹

(1 Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionic,CAS,Suzhou 215123)

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

Abstract Nanocomposites consisting of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and an epoxy matrix were produced by three roll mill. A very good dispersion of MWCNT in an epoxy resin could be observed by optimizing the processing conditions. Compared to epoxy, the tensile and flexural strength of the as-processed nanocomposites are increased by 22%, 15%, respectively, and the electrical conductivity and thermal conductivity are significantly improved.

Key words Three roll mill, Carbon nanotubes, Nano-composites

0 引言

MWCNT 具有优良的力学、电学、热学性能,是环氧树脂中的理想增强体^[1-2]。MWCNT 添加到环氧树脂中,在提高其力学性能的同时,可以改善其导电和导热性^[3-4]。然而,MWCNT 巨大的长径比造成其结构极易互相缠绕,因此其在树脂中难以均匀分散是制备 MWCNT/E 复合材料的主要困难^[5-7]。目前,主要采用的分散方法是超声波处理,目前仅限于实验室中使用。此外,超声处理还破坏了 MWCNT 的长度,不利于 MWCNT 良好导电、导热和力学强化网络的构建^[8]。本文利用三辊研磨工艺研究了 MWCNT 在环氧树脂中的分散性以及对其力学、导电的影响。

1 试验

1.1 材料及设备

MWCNT, TNMC5, 直径 20 ~ 30 nm, 长 10 ~ 30

μm; 成都有机化学有限公司; TDE-85 环氧树脂: 天津晶东化学复合材料有限公司; 固化剂(甲基四氢苯酚): 嘉兴东方化工厂; 促进剂(DMP-30): 常州山峰化工有限公司; EXAKT M50 型三辊机: 德国 EXAKT 公司; Instron 3365 万能材料试验机: 美国 Instron 公司; S-4800 扫描电镜: 日本 Hitachi 公司; LABRAM HR800 激光共聚焦拉曼光谱仪: 日本 Horriba-JY 公司; DRL-III 型热导率测试仪: 湘潭市仪器仪表有限公司。

1.2 MWCNT/E 复合材料制备及测试

三辊机转速比为 1:1.8:3.3, 最高转速为 300 r/min, 制备一定质量分数的 MWCNT/E 复合材料, 制成环氧树脂浇注体进行性能测试。拉伸性能按 GB/T2568—1995, 弯曲性能按 GB/T2570—1995。浇注体断口喷金处理后通过 SEM 观察其形貌。电导率测试试样尺寸为: $\Phi 30$ mm, 厚度为 5 mm, 试样上下两面各

收稿日期:2013-06-26; 修回日期:2013-09-18

基金项目:江苏省产学研联合创新项目(BY2011178)

作者简介:魏晗兴,1986 年出生,助理研究员,主要从事碳纳米管在复合材料中的应用研究。E-mail:hxwei2010@sinano.ac.cn

引出一个铜电极,铜电极与试样表面用银胶粘结,电极接在电化学工作两端,在一定电压下稳定 3 min 后进行电阻测试。热导率测试试样尺寸与电导率测试试样相同,测试温度 25℃。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管分散性表征

将三辊机的人料辊间距分别设置为 50、20、10 和 5 μm 时将 MWCNT 分散到环氧树脂中,研磨 5 次,制备 MWCNT 含量为 1wt% 的 MWCNT/E 复合材料,固化后在液氮中脆断,在 SEM 下观察 MWCNT 在环氧

树脂中的分散性(图 1)。可看出,间距为 50 μm 时,可以观察到大面积的团聚在一起的 MWCNT,说明此时的剪切力还不足以将 MWCNT 的团簇打开。随着辊子间距的减小,MWCNT 逐渐分散到环氧树脂中,团簇被打散,间距为 20 μm 时,团簇的粒径为 2~3 μm,间距为 10 μm 时,团簇的粒径更小,处于亚微米级,间距为 5 μm 时,MWCNT 的团聚现象基本看不到。由此可见,当三辊机的人料辊间距足够小时,可以将 MWCNT 均匀地分散到环氧树脂基体中。

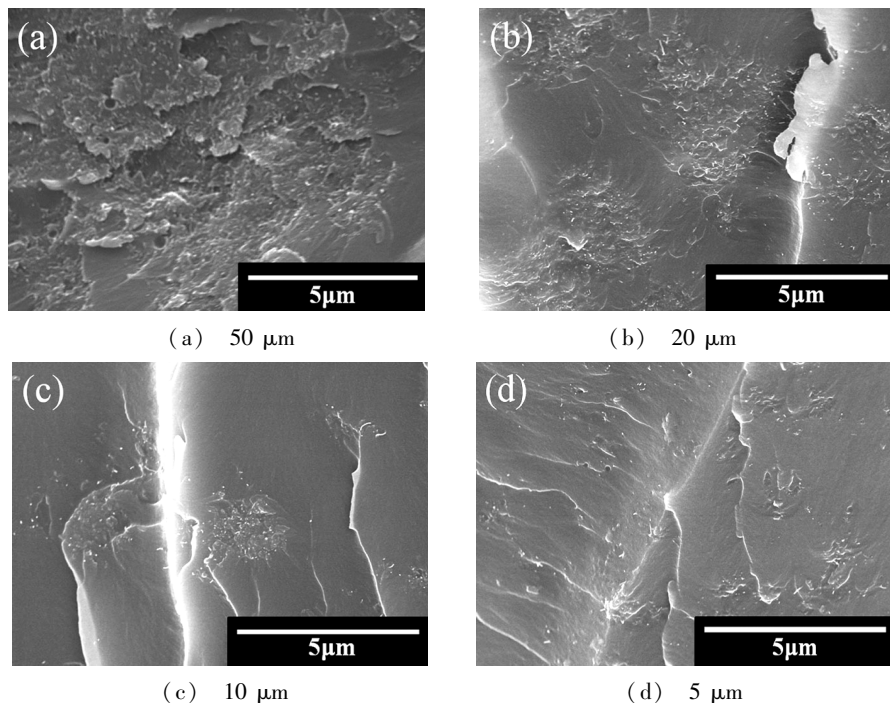


图 1 不同入料辊间距下 MWCNT 在树脂中的分散性

Fig. 1 SEM of MWCNT/epoxy after processing at different gap settings

MWCNT 在研磨前后的结构变化情况见图 2。MWCNT 的特征拉曼图谱包含 1 250 ~ 1 450 cm⁻¹ 的双共振拉曼模式 D 峰和 1 500 ~ 1 605 cm⁻¹ 的切向振动模式 G 峰^[9]。

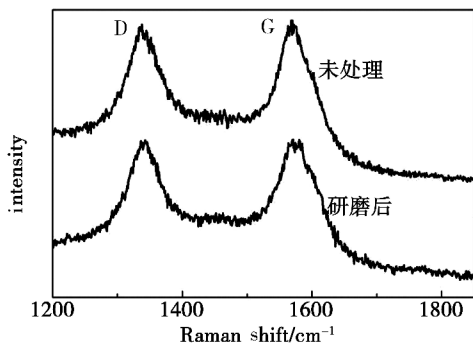


图 2 研磨前后 MWCNT 的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectrum of MWCNT before and after grinding

从图 2 可以看出,研磨前后 MWCNT 的 G 峰和 D 峰的位置和形状基本保持不变,而 MWCNT 经过超声处理后的 D 峰会增加,表明 MWCNT 结构遭到破坏,

缺陷增多^[10]。可见采用三辊研磨设备分散 MWCNT 的同时,并未对其结构造成破坏。

2.2 力学性能

在三辊机入料辊间距为 5 μm 时,制备不同 MWCNT 质量分数的 MWCNT/E 复合材料及树脂浇注体,测试其拉伸和弯曲强度(图 3)。

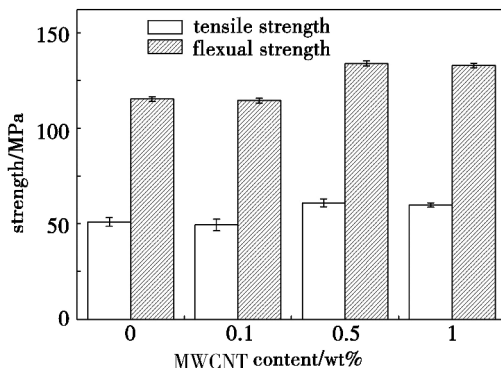


图 3 MWCNT 含量对环氧树脂拉伸和弯曲性能的影响
Fig. 3 Effects of MWCNT content on tensile and flexural strength of MWCNT/epoxy composite

可看出,当 MWCNT 的含量为 0.1wt% 时, MWCNT/E 的力学性能基本不变。当 MWCNT 的含量为 0.5wt% 时,拉伸和弯曲强度分别提高了 22% 和 15%,这和 MWCNT 含量为 1.0wt% 时的相当,说明,含量为 0.5wt% 时最为合适。

2.3 电学性能

图 4 是不同 MWCNT 含量下的 MWCNT/E 复合材料的电导率,可以看出,分散良好的 MWCNT 对环氧树脂的电学性能的改善效果非常显著,含量 0.1wt% 时电导率 2.0×10^{-8} S/m。MWCNT 含量提高至 0.8wt% 时,电导率可达 0.125 S/m,比原始环氧树脂提高了 11 个数量级。对于绝缘的环氧树脂来说,导电填料会改善其电性能,但随着导电填料的增加,接触电阻会增加,对改善基体的电学性能越不利^[11]。采用三辊机将 MWCNT 分散到环氧树脂中,在分散均匀的前提下,而且不会破坏 MWCNT 本身的长径比,像传统的导电填料-炭黑的添加量一般为 20wt% ~ 30wt%,而且大量炭黑的加入会对树脂基体的性能造成影响^[12]。而添加 MWCNT 后,环氧树脂的拉伸和弯曲性能均得到提高。因此,采用三辊机制备的 MWCNT/E 复合材料具有较低的导电阈值。

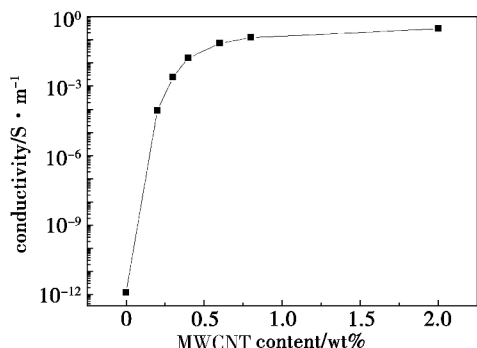


图 4 MWCNT 含量对环氧树脂电导率的影响

Fig. 4 Effects of MWCNT content on conductivity of MWCNT/E composite

2.4 热学性能

图 5 是不同 MWCNT 含量下的环氧树脂的热导率。

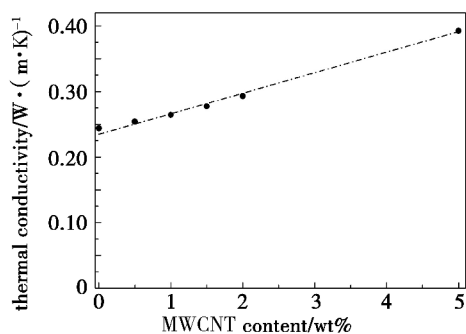


图 5 MWCNT 含量对环氧树脂热导率的影响

Fig. 5 Effects of MWCNT content on thermal conductivity of MWCNT/E composite

可看出,随着 MWCNT 含量增加,热导率上升,在添加量为 2.0wt% 时,热导率为 0.293 W/(m · K),提高了 20%,并且,随着 MWCNT 含量的增加,树脂的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 6 期

热导率不断提高,呈现线性关系。MWCNT/E 复合材料的热性能主要受 MWCNT 本身的结构以及其和树脂间的界面结合两方面影响。因此,采用三辊机分散 MWCNT,不会破坏其自身结构,而且 MWCNT 和环氧树脂基体界面结合良好^[13],有利于改善树脂基体的导热性能。

3 结论

(1) 利用三辊研磨法,可以实现 MWCNT 在环氧树脂中的均匀分散;

(2) 分散良好的 MWCNT/E 复合材料的拉伸强度比原始树脂提高 22%,弯曲强度提高 15%;其电学和热学性能得到良好的改善。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354:56-58
- [2] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites: a review[J]. Compos. Sci., Technol., 2001, 61(13):1899-1912
- [3] Thostenson E T, Chou T W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization [J]. J Phys. D: Appl. Phys., 2003, 36:573-582
- [4] Martin C A, Sandler J, Shaffer M, et al. Formation of percolating networks in multi-wall carbon nanotube-epoxy composites[J]. Compos. Sci. Technol., 2004, 64(15):2309-2316
- [5] Sandler J, Kirk J, Kinloch I, et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites [J]. Polymer, 2003, 44(19):5893-5899
- [6] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite [J]. Compos. Sci. Technol., 2002, 62(15):1993-1998
- [7] Ounaies Z, Park C, Wise K E, et al. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites [J]. Compos. Sci. Technol., 2003, 63(11):1637-1646
- [8] Sandler J, Shaffer M, Prasse T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 1999, 40(21):5967-5971
- [9] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes[J]. Adv. Mat., 1998, 11:154-157
- [10] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A, et al. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy[J]. Raman Spectrosc, 2007, 38:728-736
- [11] Schuler R, Petermann J, Schulte K, et al. Percolation in carbon black filled epoxy resin [J]. Macromol. Sympos., 1996, 104(1):261-268
- [12] Kupke M, Schulte K, Wentzel H P. Electrically conductive glass fibre reinforced epoxy resin[J]. Mater. Res. Innov., 1998, 2(3):164-169
- [13] Thostenson E T, Chou T W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2003, 44(14):3022-3029

(编辑 吴坚)