

超声辐照对碳纳米管增强环氧树脂黏度和力学性能的影响

李永哲, 李长青, 宋巍

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

[摘要] 采用超声辐照处理多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料, 分析了超声辐照条件对复合材料的黏度、力学性能及拉伸断口显微形貌的影响。结果表明: 温度一定时, 多壁碳纳米管增强环氧树脂体系的黏度随超声辐照时间的延长而逐渐降低; 超声辐照时间为 5 min 时, 环氧树脂的拉伸强度、弯曲强度、拉伸剪切强度达到最大值, 较处理前分别提高了 37%, 167% 和 86%; 经超声辐照后, 拉伸断口形貌显示出更多的韧性断裂特征。

[关键词] 超声辐照; 碳纳米管; 环氧树脂; 力学性能

[中图分类号] TQ323.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0073-04

Effects of Ultrasonic Irradiation on Mechanical Properties and Viscosity of Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Resin

LI Yong-zhe, LI Chang-qing, SONG Wei

(Department of Equipment Remanufacture Engineering,
Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

[Abstract] The multi-walls carbon nanotubes reinforced epoxy resin was treated with ultrasonic irradiation. The effects of ultrasonic irradiation on the viscosity, mechanical properties and fracture morphologies of composites were investigated. The results show that at the same temperatures, the viscosity of multi-walls carbon nanotubes reinforced epoxy resin gradually decreases with the increasing of ultrasonic irradiation time; When the ultrasonic irradiation time is 5min, the tensile strength, flexural strength and tensile shear strength of epoxy resin reach the highest value, which were increased respectively by 37%, 167% and 86%; Ultrasonic irradiation can make the tensile fracture morphology show more ductile fracture characteristics.

[Key words] ultrasonic irradiation; carbon nanotubes; epoxy resin; mechanical properties

自 19 世纪末到 20 世纪初, 在物理学上发现了压电效应与反压电效应之后, 人们发明了利用电子学技术产生超声波的办法, 从此迅速揭开了发展与推广超声技术的历史篇章。超声效应包括机械效应、空化效应、热效应和化学效应。机械效应可促成液体的乳化、凝胶的液化和固体的分散; 频率高、能量大的特性, 使超声波被介质吸收时能产生显著的热效应; 化学效应可加速许多化学物质的水解、分解和聚合过程; 空化效应能在极短时间内产生局部高温(约 5000 °C)和高压(约 108 Pa), 为反应提供常规条件下无法达到的极端环境和能量^[1]。这四种效应为制备综合性能优异和具有特殊功能的新型材料提供了一条重要途径。近年来, 超声辐照已经成为制备纳米级复合材料非常有效的技术方法之一。文中用超声辐照方法处理多壁碳纳

米管增强环氧树脂体系, 主要分析超声辐照条件对环氧树脂体系黏度和固化后力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

多壁碳纳米管(MWCNTs), 型号 MWNT-1020, 平均直径为 10~20 nm, 平均长度为 5~15 μm, 纯度大于 98%, 深圳纳米港有限公司生产; 双酚 A 型环氧树脂 E-51, 广州市东风化工厂; E-44 环氧树脂, 广州晨易化工有限公司; AG-80 树脂, 上海合成树脂研究所; TDE-85 树脂, 天津市津东化工厂; 奇士增韧剂 CC, 北京清大奇士新材料技术有限公司; 4,4-二氨基二苯砜(DDS), 化学纯, 中国医药集团上海试剂公司; 促进剂

[收稿日期] 2012-04-26; **[修回日期]** 2012-05-24

[作者简介] 李永哲(1984—), 男, 辽宁人, 硕士生, 主攻超声辐照处理碳纳米管增强环氧树脂复合材料。

[通信作者] 李长青(1970—), 男, 吉林人, 博士, 教授, 主要研究方向为复合材料。

为咪唑,日照力德士化工有限公司。

1.2 试样制备

将 E-51, E-44, TDE-85, AG-80 和 CC 按一定比例加热至 110 ℃ 进行熔融混合,机械搅拌均匀,之后降温至 90 ℃ 并加入固化剂 DDS,然后加入多壁碳纳米管,继续机械搅拌直至均匀,再加入咪唑,继续搅拌均匀,获得胶液。

用 BILON-1000Y 超声波材料乳化分散器对制备好的胶液进行超声辐照处理。超声功率设定为 500 W,超声工作 3 s、间歇 3 s,频率 20~25 kHz,超声辐照处理总时间分别为 5, 10, 15, 20 min。

超声辐照处理之后,将环氧树脂体系置于真空干燥箱中脱泡,直至没有气泡,取出并将其浇注到模具中,放入 130 ℃ 烘箱加热固化 2 h,然后在烘箱中自然冷却。

1.3 测试方法及条件

用 NDJ-8s 型旋转黏度仪测定多壁碳纳米管增强环氧树脂体系的黏度,并用 ZNHW 型电子节能控温仪对共混体系进行恒温处理,观察超声辐照处理时间的变化对体系黏度的影响,体系温度分别为 50, 60, 70 ℃。

参照 GB/T 2567—2008《树脂浇注体实验方法》, GB/T 7124—1986《胶粘剂拉伸剪切强度测定方法(金属对金属)》等实验方法,采用 WDW-100 型万能试验机分别测定固化试样的静态拉伸强度、弯曲强度、拉伸剪切强度,加载速率为 4 mm/min,结果取 5 个试样的测试平均值。

采用 s4800 型扫描电子显微镜,观察拉伸断口的形貌。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂体系的黏度

图 1 为多壁碳纳米管增强环氧树脂体系在三个恒

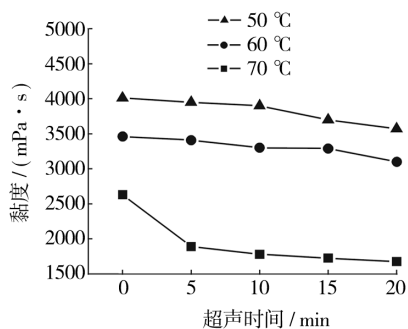


图 1 超声辐照时间对环氧树脂黏度的影响
Fig. 1 The effect of ultrasonic irradiation time on viscosity of epoxy resin

温温度下,黏度随超声辐照时间的变化曲线。从图 1 中的三条曲线可以看出,环氧树脂体系的黏度随温度的降低而升高,随超声辐照时间的延长而逐渐降低,超声辐照对环氧树脂体系黏度的影响远低于温度因素。恒温温度为 50 ℃ 或 60 ℃ 时,随着超声辐照时间的延长,环氧树脂体系的黏度改变不大;恒温温度为 70 ℃ 时,黏度随超声辐照时间的延长而快速降低,5 min 后呈缓慢降低趋势,且该温度下,超声辐照后的黏度较超声辐照前降低显著。从以上分析可见,在 70 ℃ 时,环氧树脂体系黏度受超声辐照时间的影响较显著,温度低于 70 ℃ 时,超声辐照的作用不明显,所以选择 70 ℃ 作为环氧树脂超声辐照处理的温度。

2.2 力学性能

图 2 为树脂体系经不同超声辐照工艺处理后的力学性能测试结果,可以看出,随着超声辐照时间的延长,多壁碳纳米管增强环氧树脂体系的拉伸强度、弯曲强度、拉伸剪切强度呈现递增的趋势。根据 GB/T 2567—2008、GB/T 7124—1986,拉伸实验、弯曲实验和拉伸剪切实验每组有效试样不少于 5 个,可以保证数据的可靠性。在超声辐照时间为 5 min 时,树脂体系的拉伸强度、弯曲强度、拉伸剪切强度分别达到了 66.25 mPa, 198.01 mPa 和 11.52 mPa,较超声辐照前分别提高 37%, 167% 和 86%。随着超声辐照时间的继续延长(延长至 10, 15, 20 min),力学性能降低,并保持在一个比较稳定的较低水平。

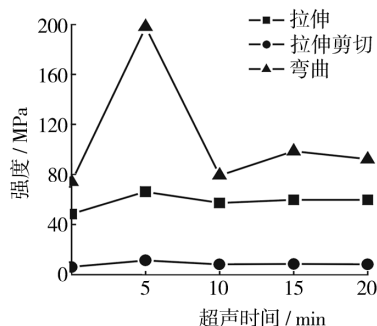


图 2 超声辐照时间对环氧树脂复合材料力学性能的影响
Fig. 2 The effect of ultrasonic irradiation time on mechanical properties of epoxy composites

2.3 显微形貌

图 3 为环氧树脂拉伸断口的显微形貌。由图 3a 可以看出,未经超声辐照的树脂,断口处的裂纹平缓,表面光滑,凸凹面较少,呈现典型的脆性断裂特征。由图 3b 可见,超声辐照 5 min 的环氧树脂,断口处的形貌变得比较粗糙,断裂条纹清晰,且凹凸不平;由图 3c, d 和 e 可以看出,当超声辐照时间为 10, 15, 20 min 时,断口处的表面粗糙程度比超声辐照 5 min 时有所降低,但明显高于未超声辐照的试样。

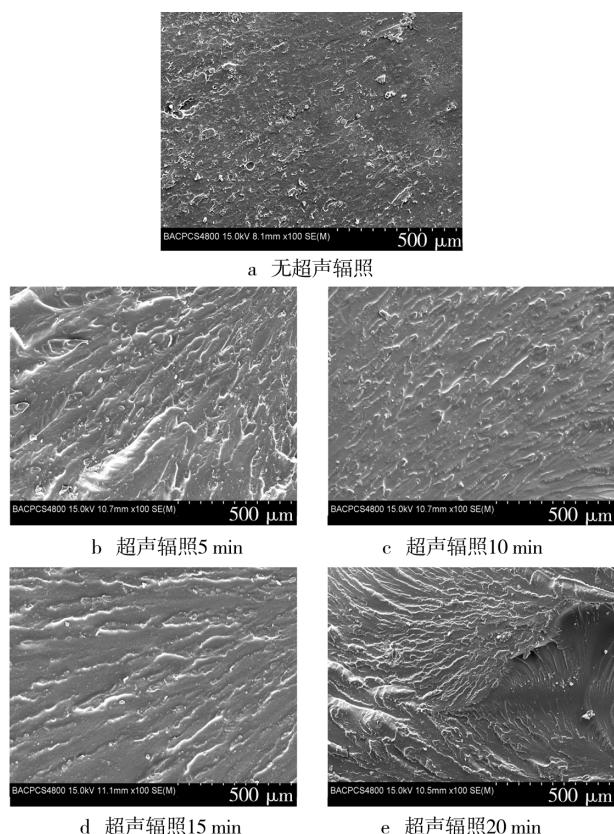


图 3 环氧树脂复合材料断口 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of the fracture surfaces
of epoxy resin composites

对断口进行进一步放大观察,如图 4 所示,发现断口表面存在颗粒状凸起(图上“A”)。图 4a 显示,未超声辐照的多壁碳纳米管增强环氧树脂断口表面比较平坦光滑,呈现典型的脆性断裂特征。图 4b 显示,超声辐照 5 min 的环氧树脂,断口表面比较粗糙,出现的

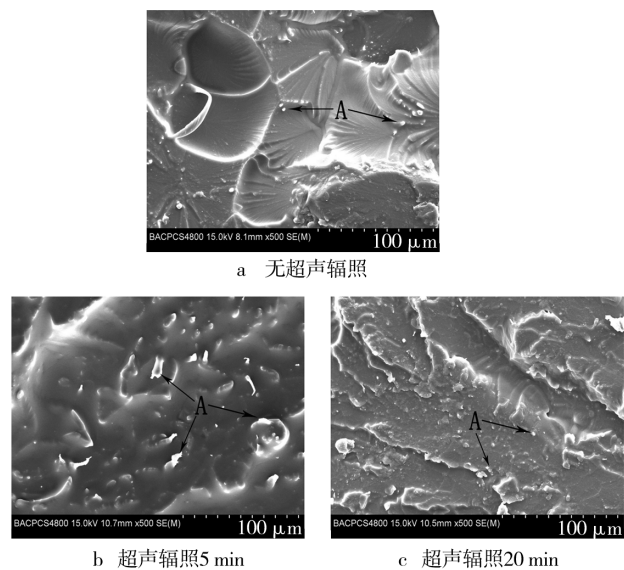


图 4 环氧树脂复合材料断口高倍显微形貌

Fig. 4 The high magnification SEM images
of the fracture surfaces of epoxy resin composites

颗粒状凸起很多。图 4c 显示,超声辐照 20 min 后,颗粒状的凸起形状变小,分布均匀,与图 4b 相比,显得更平滑,韧性特征减少。以上分析表明,超声辐照 5 min 的树脂体系,颗粒状凸起较未超声辐照和超声辐照 20 min 的树脂更为明显。

2.4 讨论

通常来说,环氧树脂体系的黏度随温度的升高呈下降趋势,且在较低温度下较高^[2]。温度因素对环氧树脂体系的黏度有很大影响,所以在考察超声辐照对环氧树脂体系黏度的影响时,必须是在同一温度下。当超声辐照对环氧树脂体系黏度有显著影响时,才能说明超声辐照起到了作用。本实验通过不同的超声辐照工艺处理多壁碳纳米管增强环氧树脂体系,表明超声辐照有降低环氧树脂体系黏度的作用,这是因为:超声辐照的空化效应使吸附在一起的多壁碳纳米管剧烈震动,从而减轻多壁碳纳米管团聚的程度^[3],起到了分散多壁碳纳米管的作用,有利于环氧树脂体系黏度的降低。此外,传统的空化理论认为,空化效应与液体的黏度有关。超声辐照使环氧树脂中的空化泡平均尺寸变大,空化泡的生长及破裂速度加快,因此树脂体系内的气泡减少,也达到降低黏度的目的^[4]。

随着超声辐照时间的延长,碳纳米管在环氧树脂中的分散程度逐渐接近最大化,又因体系温度始终保持一定,所以体系黏度的减小幅度不大,正趋向于平衡。实验中考察温度因素对环氧树脂体系黏度的影响,是为了找到超声辐照环氧树脂的合适温度。在 50 ℃或 60 ℃时,由于体系黏度本身较大,超声效应没有随着超声辐照时间的延长而显著改变体系的黏度;70 ℃时,超声辐照可较为明显地改变体系黏度,所以 70 ℃较为合适。

采用超声辐照处理多壁碳纳米管增强环氧树脂体系,能够显著提高树脂体系的力学性能,并且超声辐照 5 min 时,力学性能最好。这是因为空化产生的瞬时高温和高压引起强烈的冲击波和微射流,使超声辐照同时兼具强烈的分散、粉碎、活化等多重作用^[5],超声辐照作用在碳纳米管表面,可降低碳纳米管的表面能,不仅改善了碳纳米管与环氧树脂的界面相容性,还拆散了碳纳米管之间的粘结,改善了分散性能,在声流的环流和紊流作用下,将碳纳米管推向环氧树脂的各个角落,最终得到均匀分散的共混体系^[6]。

随着超声辐照时间的延长,环氧树脂体系的力学性能先增加,再减小,然后保持在一个较低的水平。这是因为虽然超声辐照时间改变了,但超声功率始终保持为 500 W,超声辐照在树脂中引起的各种效应随时间的延长逐渐达到了极限;再则,超声辐照时间延长,

逐步破坏了结合表面,导致分子链断裂,断裂位置位于C—C键,使得分子量随超声辐照时间的延长先快速下降,然后缓慢下降,最后达到极限值^[7];此外,超声辐照作用于多壁碳纳米管增强环氧树脂体系,时间过长会破坏碳纳米管和树脂的结合表面,从而影响聚合物的力学性能^[8]。

总的来说,超声辐照处理后,树脂的力学性能提高显著。主要是超声辐照引起胶液中的气泡破裂,同时产生高温、高压及局部作用,引起树脂与碳纳米管浸润性能的变化,从而使树脂黏度降低,气泡能够完全排出,树脂内部缺陷减少,受力时可吸收较多的能量,加之提高了多壁碳纳米管增强环氧树脂体系的表面粗糙度,改善了碳纳米管与环氧树脂基体的界面浸润性,从而使得强度和韧性得到提高。但过长时间的超声辐照会降低树脂的力学性能。

3 结论

1) 超声辐照有降低环氧树脂体系黏度的作用,但随超声辐照时间的延长,环氧树脂黏度降低的幅度减小。70℃为超声辐照环氧树脂的较佳温度。

2) 采用超声辐照技术能够提高树脂体系的强度和韧性。超声辐照5 min的环氧树脂体系的拉伸强度、弯曲强度、拉伸剪切强度,分别较未超声辐照的环氧树脂增加了37%,167%,86%。

3) 超声辐照后,多壁碳纳米管增强环氧树脂的断

口表面比较粗糙,断裂条纹清晰,且凹凸不平,超声5 min时,表面颗粒状凸起较超声更长时间时明显。

[参 考 文 献]

- [1] 王章郁,王琪,陈英红,等.超声辐照原位乳液聚合制备聚苯乙烯包覆碳纳米管复合材料的结构与性能[J].高等学校化学学报,2007,28(3):571—574.
- [2] 林琳.碳纳米管增强复合材料贴片的制备及性能研究[D].北京:装甲兵工程学院,2011:1—31.
- [3] 王裕超,丁桂甫,吴惠著,等.超声振荡辅助制备铜基碳纳米管复合电镀层工艺[J].复合材料学报,2006,23(5):29—34.
- [4] 冯若,李化茂.声化学及其应用[M].合肥:安徽科学技术出版社,1992.
- [5] 邱桂花,陈英红,夏和生.超声辐照制备聚苯胺/碳纳米管复合微管[J].四川大学学报(工程科学版),2006,38(3):105—109.
- [6] 潘蕾,吴文明,蔡雷,等.超声辅助分散制备纳米TiO₂/环氧复合材料[J].热固性树脂,2008,23(4):33—36.
- [7] 李姜.聚合物共混物熔体在超声作用下的物理化学反应以及在注射过程中的结构演变[D].成都:四川大学高分子研究所,2005:1—9.
- [8] HE Peng,GAO Yong. Surface Modification and Ultrasonication Effect on the Mechanical Properties of Carbon Nanofiber/Polycarbonate Composites [J]. Composites, 2006(37):1270—1275.

欢迎订阅 2013 年度《材料保护》、《表面工程资讯》杂志

《材料保护》是一本1960年创刊的杂志,走过了50多年的辉煌历程,深受各类读者的喜爱。过去、现在和未来,《材料保护》一贯履行:

1. 专业齐全。每期含有金属、非金属镀覆(电镀、化学镀、转化膜);腐蚀与防护(理论与实际);涂料与涂装(研究与施工);热喷涂技术(成套工程)。报道范围涉及材料表面处理的所有专业。报道的内容具有较好的新颖性及一定的深度,适用于各类读者,读者可以从中获得最新技术成果的基础原理和实用技能。

2. 读者至上。向各类读者提供全方位的信息;从行业发展动向、科研成果,到实际应用、施工技术以及行业活动(会议、招聘)。目标:让读者掌握最新和有效的信息;免费提供一切咨询。

3. 作者有效。发表的文章经济效益和社会效益最好,理由有二:(1)中国核心期刊,发表的文章被国内外众多数据库收录;(2)能快速将作者的成果信息推向全国各行业。

邮局订阅代号:38-30,全国各地邮政局(所)均可订阅,定价:13.00元/册,全年12册,全年价:156.00元(含邮费)。

《表面工程资讯》杂志创刊于2001年,双月刊,国内外公开发行,是国内表面处理行业公开发行的第一本信息类杂志。报道现代表面技术(如表面涂层技术、表面改性技术、表面薄膜技术等)的现状与未来发展趋势,以及与表面处理密切相关的环境保护、清洁生产、节能降耗等热点问题。涉及电镀与化学镀、腐蚀与防护、涂料与涂装、热喷涂与热喷焊、摩擦与磨损、防锈与润滑、激光表面强化、纳米涂层等相关专业的高新技术成果推广与转让、产品性能检测与评价、工艺和质量控制等,同时提供专利、标准、人才交流、会展、市场行情、产品供求及经营管理等信息。

邮局订阅代号:38-34,全国各地邮政局(所)均可订阅,定价:10.00元/册,全年6册,全年价:60.00元。

编辑部订阅 地址:武汉市宝丰二路126号 邮政编码:430030

联系人:王宇 电话:027-83641679 传真:027-83638752