

高性能环氧树脂/碳纳米管复合物的热分析研究*

谢鸿峰¹ 刘承果¹ 袁钻如² 杨 琥¹ 王治流¹ 程镭时^{1, 3**}

(¹ 南京大学化学化工学院 教育部介观化学重点实验室 高分子科学与工程系 ² 南京大学现代分析中心 南京 210093)

(³ 华南理工大学材料学院 广州 510641)

摘 要 用差示扫描量热仪(DSC)、热失重分析仪(TGA)和动态力学热分析仪(DMTA)研究了多壁碳纳米管(MWNTs)/高性能4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)复合物的热性能。Kissinger和Flynn-Wall-Ozawa的非等温固化动力学研究发现,随着MWNTs含量的增加,复合物固化反应的活化能先减小后增大。TGA研究表明,MWNTs的添加对环氧树脂热稳定性影响很小。碳纳米管填充到TGDDM/DDS体系后,复合物的储存模量随着MWNTs含量的增加而增大,而玻璃化温度却随之减小。

关键词 碳纳米管, 复合物, 热分析, 固化反应动力学

4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)是一种缩水甘油胺型环氧树脂,该树脂常用的固化剂为4,4'-二氨基二苯基砒(DDS),由于在固化反应过程中DDS中分子的极性砒基促进了氢的键合和高分子的有序堆积,这样使得TGDDM/DDS体系具有相当高的玻璃化温度($> 200^{\circ}\text{C}$),因此可以在较高的温度下使用。另外,具有4个环氧基团的TGDDM在固化过程中容易得到高密度的交联结构,这样就使得固化后的环氧树脂具有相当高的强度,但这也使得TGDDM/DDS环氧树脂的脆性增大,通常用添加热塑性聚合物或碳纤维来增加TGDDM环氧树脂的韧性^[1~4]。用热塑性聚合物填充到TGDDM/DDS体系虽然可以增加材料的韧性,但不可避免地降低了材料的玻璃化温度。因此,可以添加碳纤维来补强,碳纤维补强的TGDDM/DDS环氧树脂已经广泛地应用于航空航天领域。碳纳米管(carbon nanotubes)是元素碳的一种形态,自从1991年被日本科学家Iijima^[5]发现以来,国内外进行了大量

深入的研究。碳纳米管具有纳米级的粒径和相当大的比表面积,还具有极其优良的力学特性、热学特性、电学特性以及光学特性,它与聚合物组成的复合材料得到极大的关注^[6]。本文利用示差扫描量热仪(DSC)、热失重分析仪(TGA)和动态力学热分析仪(DMTA)研究了多壁碳纳米管(MWNTs)对高性能4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油环氧树脂(TGDDM)/4,4'-二氨基二苯基砒(DDS)环氧树脂热分析性能的影响,并使用扫描电镜(SEM)观察了复合物的形貌。

1 实验部分

1.1 原料

TGDDM环氧树脂由上海树脂研究所提供,AG80,环氧值为119.8,其结构式如图1(a)所示;固化剂DDS由复旦大学石油化工厂提供,分子量248.31,纯度高于99%,结构式如图1(b);MWNTs由深圳纳米港有限公司提供,直径10~40 nm。

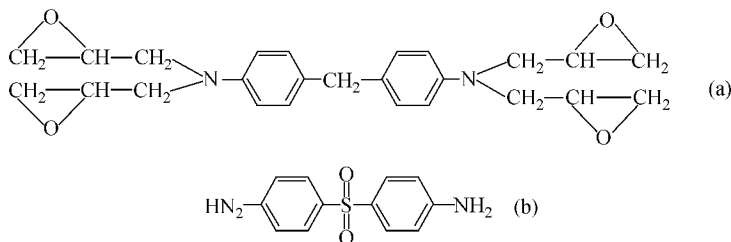


Fig. 1 The chemical structures of TGDDM (a) and DDS (b)

1.2 样品制备

TGDDM 与不同重量的碳纳米管混合后,在超声器内做超声处理 2 h,然后放入油浴内加热到 120℃,慢慢加入固化剂 DDS,搅拌 10 min. TGDDM 和 DDS 的环氧基团和活性氢的摩尔比为 1:1. 取 10 mg 左右混好的复合物样品放入 DSC 专用的铝坩埚锅内,再放入冰箱冷冻后供 DSC 实验用. 其余部分趁热倒入 25 mm × 8 mm × 1 mm 的聚四氟乙烯(PTFE)模具中,放入烘箱中,在 80℃、140℃ 和 180℃ 下分别固化 2 h,然后再在 220℃ 下固化 5 h. 复合物中 MWNTs 的重量比分别为 1 wt% 和 5 wt%.

1.3 DSC

所用的差示扫描量热仪是美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris 1 型 DSC,以铟作仪器校正. 所有试样在实验过程中都是在氩气保护下(20 mL/min)进行的. 非等温固化实验是分别以 2.5, 5, 10 和 20 K/min 的升温速率从 50℃ 升温到 300℃. 等温固化实验的温度是 220℃,在室温下将盛样品的坩埚以 300 K/min 的速率快速升到 220℃,然后在 220℃ 等温固化反应,直到基线平稳时,固化反应才认为结束,再根据反应放热峰利用积分的方法可以计算出固化热, ΔH_i (J/g). 等温固化反应完成后,迅速降温到 50℃,然后以 10 K/min 的升温速率升到 300℃,来计算剩余的反应固化热, ΔH_r (J/g),反应总的固化热, ΔH_t 为 ΔH_i 和 ΔH_r 之和.

1.4 TGA

纯环氧树脂及其复合物的热失重实验是在 Perkin-Elmer Pyris 1 型热失重分析仪上进行的,所有样品测试过程中均在氮气保护中(40 mL/min)进行. 测试温度范围从 20 ~ 800℃,升温速率为 10 K/min.

1.5 DMTA

动态力学实验是在 Rheometric Scientific 公司的 DMTA V 型动态力学热分析仪上进行的. 实验所采用的是拉伸模式,扫描频率是 1 Hz,升温速率是 3 K/min,扫描范围是 30 ~ 300℃. 每个配比的试样测试 4 次,储存模量和玻璃化温度均取平均值.

1.6 SEM

固化后的碳纳米管/环氧树脂复合物样品在液氮中冷冻 30 min 后,进行脆断,得到的脆断横截面固定在铜台上,在真空中喷金,用 Hitachi X650 型扫描电子显微镜观察形貌.

2 结果与讨论

2.1 非等温固化动力学

DSC 是研究环氧树脂固化反应常用的仪器^[7],在环氧树脂固化反应过程中,某一温度下固化反应速率, $d\alpha/dt$,与反应物的浓度, $f(\alpha)$ 成正比,即

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中 $k(T)$ 是速率常数, α 是转化率. 通常假定 $f(\alpha)$ 与反应温度无关, $k(T)$ 遵循阿累尼乌斯方程,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 E 为活化能, R 为气体常数, A 为置前因子.

本文采用 Kissinger^[8] 和 Flynn-Wall-Ozawa^[9, 10] (FWO) 方法来处理不同升温速率下得到的 DSC 数据,这两种方法都是从 DSC 曲线最低点,即峰顶温度 T_p 对应于最大反应速率出发的,其方程可分别表示为:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (3)$$

$$\lg\beta = A' - 0.457 \frac{E}{RT_p} \quad (4)$$

图 2 是 5 wt% MWNTs/TGDDM/DDS 复合物不同升温速率下得到的 DSC 曲线,从图中可以看出,随着升温速率的增大,其放热速率亦增加,同时 T_p 也随着向高温方向移动.

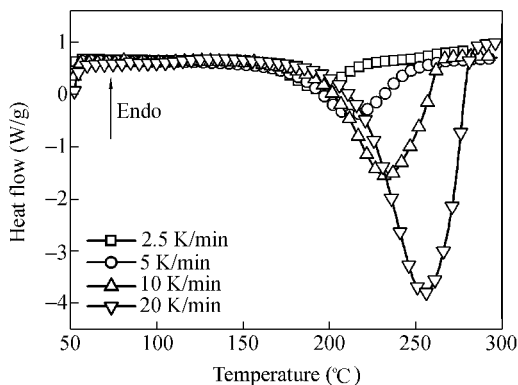


Fig. 2 Dynamic DSC curves for 5 wt% MWNTs/epoxy composites at different heating rates

图 3(a) 和 (b) 分别是纯环氧树脂及其 MWNTs 复合物的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\lg\beta$ 对 $1/T_p$ 做图得到的结果,从图中可以发现,得到的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\lg\beta$ 对 $1/T_p$ 都具有较好的线性关系. 另外,从 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 和 $\lg\beta$ 对 $1/T_p$ 关系图的斜率可以得到环氧

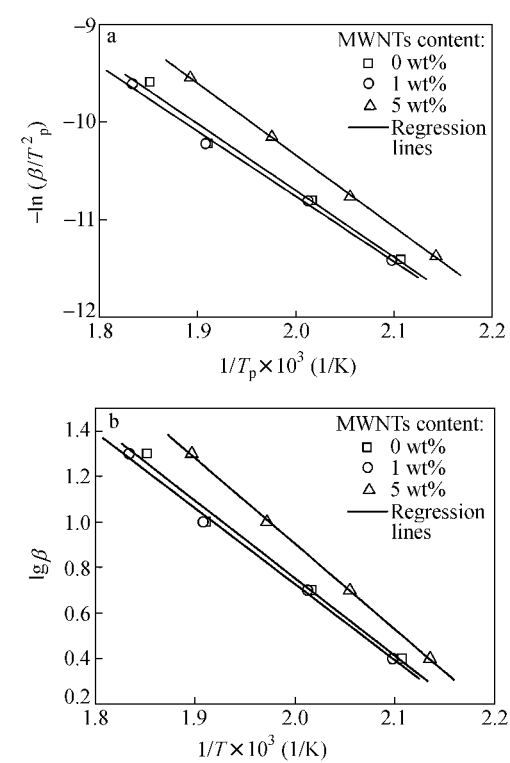


Fig. 3 Plot of $-\ln(\beta/T_p^2)$ (a) and $\lg\beta$ (b) versus of $1/T$ for MWNTs/epoxy composites

树脂形成复合物时的反应活化能 E_a , 如表 1 所示. 从表中可以看出, 对于同一试样, Kissinger 法得到的 E_a 要稍小于 FWO 法得到的结果. 另外, 随着纳米管含量的增加, 复合物的 E_a 先减小后增大. 这说明 MWNTs 在低含量时对 TGDDM/DDS 体系的非等温固化有促进作用, 这是由于 MWNTs 表面所带的羟基加速了固化反应, 与等温固化得到的结果相同^[11]. 但填入 5 wt% MWNTs 时, 由于纳米管的表面能较大, 使得环氧树脂体系的粘度变大, 从而非等温固化过程中羟基的自由运动受到限制, 活化能也随着粘度的增加而增大.

Table 1 The activation energies of cure reactions of MWNTs/TGDDM/DDS composites

MWNTs(wt%)	E_a (kJ/mol)	
	Kissinger	FWO
0	56.9	62.1
1	55.6	60.8
5	61.2	68.5

2.2 热稳定性

图 4 是碳纳米管/环氧树脂复合物的热失重曲线. 表 2 是 800℃ 时环氧树脂及其 MWNTs 复合物的 TGA 实验剩余物的含量, 从表中可以看出,

MWNTs 对 TGDDM/DDS 的热稳定性影响很小. 研究表明, 碳纳米管对聚合物热稳定性的影响, 主要取决于碳纳米管和聚合物的相互作用以及碳纳米管在聚合物中的分散均匀程度^[12], MWNTs 与环氧树脂的相互作用和分散情况将在后文中讨论.

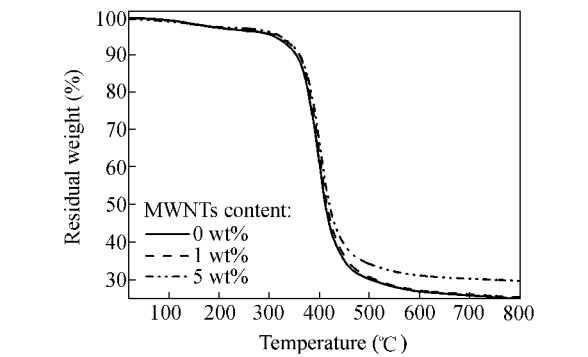


Fig. 4 Thermogravimetric curves of the MWNTs/epoxy composites

Table 2 Char contents of MWNTs/TGDDM/DDS composites at 800℃

MWNTs(wt%)	Char content (%)
0	25.1
1	25.4
5	29.8

2.3 储存模量和玻璃化温度

图 5 是 1 wt% MWNTs/TGDDM/DDS 储存模量 (E') 以及储存模量和损耗模量的比值, 即损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 随着温度的增加, E' 逐渐减小, 并且在玻璃化温度附近出现突变, 玻璃化温度 (曲线中出现最大值的温度) 大于 250℃.

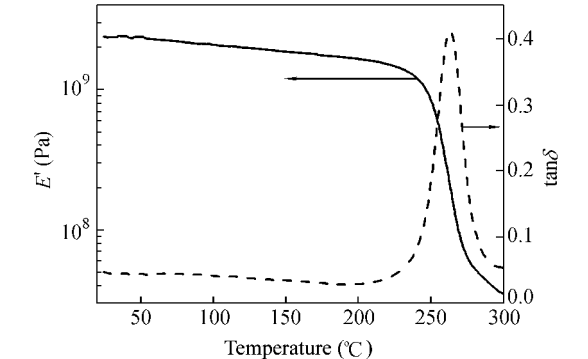


Fig. 5 Dynamic mechanical spectra in terms of storage modulus (E') and for the 1 wt% MWNTs/epoxy composites

不同含量 MWNTs 环氧树脂复合物的 25℃ 时的 E' 和 T_g 如表 3 所示. 从表中可以看出, 随着碳纳米管含量的增加, 复合物的储存模量也随之增大, 即 1 wt% 和 5 wt% MWNTs 分别使环氧树脂的

模量增大 6.3% 和 7.8%。而纳米碳纤维(CNF)填充到 TGDDM/DDS 体系后,1 wt% 和 5 wt% 填充量分别使环氧树脂的储存模量增大 8.2% 和 35.7%^[13]。这一结果表明,碳纳米管和环氧树脂的相互作用的能力要小于纳米碳纤维与环氧树脂的作用能力。另外,如表 3 所示,MWNTs/TGDDM/DDS 复合物的 T_g 随着温度的增加而慢慢减小,而 CNF 填充 TGDDM/DDS 体系后,环氧树脂的 T_g 不随 CNF 含量的变化而变化^[12]。在文献中也发现了这一现象,一般认为, T_g 的减小是由于纳米管表面带有的参与固化反应的官能团(如羟基和氨基),使得固化剂参与反应的官能团多于环氧基团,另外,还与随着纳米管含量的增加,复合物的固化度减小有关^[14, 15]。在我们以前的研究中,发现 MWNTs/TGDDM/DDS 复合物经过 220℃ 等温固化后,复合物的最终固化度随着纳米管含量的增加而逐渐减小^[11],这一结果说明, T_g 减小与环氧树脂复合物的固化度降低有关。

Table 3 Storage modulus, glass transition temperature and final conversion of MWNTs/TGDDM/DDS composites

MWNTs (wt%)	Storage modulus (25℃, GPa)	Improvement (%)	T_g (℃)
0	2.05	—	265.8
1	2.18	6.3	263.4
5	2.21	7.8	261.8

2.4 形貌

1 wt% 和 5 wt% MWNTs/TGDDM/DDS 复合物的 SEM 照片如图 6 所示,从图中可以发现,纳米

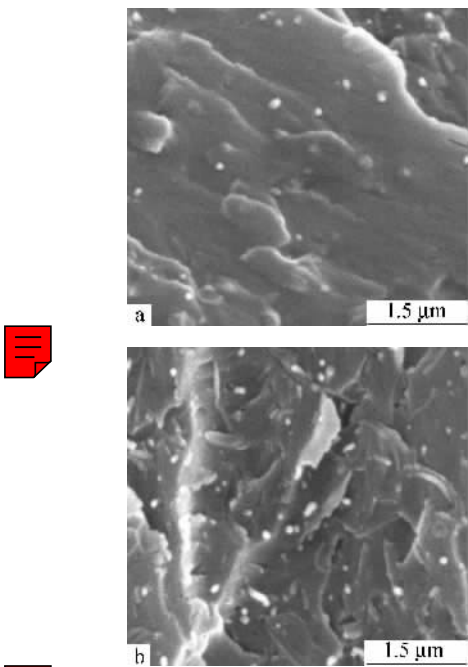


Fig. 6 SEM images showing fracture surface of the MWNTs/epoxy composites :
a) 1 wt% ; b) 5 wt%

管在环氧树脂分散并不均匀,但复合物中纳米管的粒径却远大于纯纳米管的粒径(10 ~ 40 nm),这说明碳纳米管和环氧树脂发生了相互作用,这种作用主要是纳米管表面的羟基与环氧树脂发生了反应^[11],这一作用使得碳纳米管填充到环氧树脂体系后,复合物的储存模量随着纳米管含量的增加而逐渐增大,但由于纳米管表面能较大,易于集聚,在环氧树脂中分散不均匀,最终使得 MWNTs 对 TGDDM/DDS 体系的热稳定性影响很小。

REFERENCES

1 Song X Z,Zheng S X,Huang J Y,Zhu P P,Guo Q P.J Appl Polym Sci,2001,79 598 ~ 607
2 Hourston D J,Lane J M,Zhang H X.Polym Int,1997,42 349 ~ 355
3 Xie Hongfeng(谢鸿峰),Liu Binghua(刘炳华),Sun Qing(孙清),Yuan Zuanru(袁钻如),Shen Jianyi(沈俭一),Cheng Rongshi(程镭时). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) 391 ~ 395
4 Xie H F,Liu B H,Sun Q,Yuan Z R,Shen J Y,Cheng R S.J Appl Polym Sci,2005,96 329 ~ 35
5 Iijima S.Nature 1991,354 56 ~ 58
6 Tasis D,Tagmatarchis N,Bianco A,Prato M.Chem Rev,2006,106 1105 ~ 1136
7 Zhao Weijuan(赵卫娟),Zhang Zuoguang(张佐光),Sun Zhijie(孙志杰),Zhang Daxing(张大兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(4) 564 ~ 568
8 Kissinger H.E. Anal Chem,1957,29 1702 ~ 1706
9 Flynn J H,Wall L A.J Polym Sci Part B,1966,4 323 ~ 328
10 Ozawa T.J Therm Anal,1970,2 301 ~ 324
11 Xie H F,Liu B H,Yuan Z R,Shen J Y,Cheng R S.J Polym Sci Part B Polym Phys,2004,42 3701 ~ 3712
12 Gojny F H,Schulte K.Compos Sci Technol,2004,64 2303 ~ 2308
13 Xie H F,Liu B H,Yang H,Wang Z L,Shen J Y,Cheng R S.J Appl Polym Sci,2006,100 295 ~ 299

14 Wang S, Liang Z, Liu T, Wang B, Zhang C. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1551 ~ 1557

15 Zhu J, Peng H, F. Rodriguez-Macias, Margrave J L, Khabashesku V N, Imam A, Lozano K, Barrera E V. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 643 ~ 648

THERMOANALYTICAL STUDIES OF HIGH PERFORMANCE EPOXY/CARBON NANOTUBE COMPOSITES

XIE Hongfeng¹, LIU Chengguo¹, YUAN Zuanru², YANG Hu¹, WANG Zhiliu¹, CHENG Rongshi^{1,3}

⁽¹⁾ Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

⁽²⁾ Modern Analysis Center, Nanjing University, Nanjing 210093)

⁽³⁾ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) have outstanding characteristics including high mechanical properties, namely tensile strength and elastic modulus, and still remarkable flexibility, excellent thermal and electric conductivities, low percolation thresholds (loading weight at which a sharp drop in resistivity occurs) and high aspect ratios (length to diameter ratio, L/D), while the latter provides the nanotubes with additional advantage over spherical fillers to obtain high property composites. Therefore, CNTs have the potential to act as a reinforcing filler of polymer matrices. The tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) cured with 4,4'-diaminodiphenylsulphone (DDS) and filled with graphite or carbon fibers are commonly used as a polymeric matrix in high performance composites employed in the aircraft and spacecraft industries. In present paper, multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) as a nano-filler were incorporated in the TGDDM/DDS epoxy. The thermal properties of the composites were studied by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermal analysis (DMTA) and thermalgravitimetric analysis (TGA). In addition, the dispersion of MWNTs in the epoxy was also investigated by scanning electron microscopy (SEM). In DSC studies, Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods were used to study the nonisothermal cure kinetics of the MWNTs filled TGDDM/DDS composites at different heating rates. The activation energy (E_a) of cure reactions of the MWNTs filled epoxy composites was obtained by Kissinger and FWO methods. For all composites, the E_a obtained by Kissinger method was slightly less than that of FWO method. With the addition of MWNTs, the E_a of the epoxy composites decreased first and then increased with the increase of the MWNTs contents. These results showed that the incorporation of carbon nanotubes accelerated the cure reaction of the TGDDM/DDS epoxy at lower MWNTs content due to the interaction between the hydroxyl groups on the surface of nanotubes and the epoxy. However, due to the high surface energy of carbon nanotubes, the viscosity of MWNTs/epoxy composites increased at higher MWNTs content. Hence, the mobility of hydroxyl groups was hindered, and the reaction energy of composites increased with increasing MWNTs contents. The influence of carbon nanotubes on the thermal stability of the epoxy was studied by TGA. It is shown that MWNTs had little influence on the thermal stability of the cured epoxy. The storage modulus and glass transition temperature of MWNTs filled TGDDM/DDS were investigated by DMTA. It is seen that the storage modulus of TGDDM/DDS system was enhanced with the increasing of MWNTs content, that is, the modulus increased 6.3% and 7.8% at 1 wt% and 5% MWNTs content, respectively. The glass transition temperature of the epoxy slightly decreased. Furthermore, the DMTA results of MWNTs/TGDDM/DDS composites were compared with that of carbon nanofibers (CNFs)/TGDDM/DDS composites. It was shown that the interactions between CNFs and epoxy were better those between that MWNTs and epoxy. The dispersion of carbon nanotubes in the epoxy was studied by SEM. The SEM results suggest that of MWNTs had poor dispersion in the cured epoxy. However, the radii of carbon nanotubes in the epoxy were greater than those of pure nanotubes. These results show the existence of interaction between carbon nanotubes and epoxy.

Keywords Nanotubes, Composites, Thermal analysis, Cure kinetics