

酸化碳纳米管/环氧树脂自修复复合材料的制备与表征

刘妙琪,王彦*,诸静,于俊荣,胡祖明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,东华大学材料与科学工程学院,上海201620)

摘要:碳纳米管(CNT)是具有一维管状结构的碳纳米材料,具有优异的导热性能、电学性能及良好的力学性能,常作为理想填料用于制备功能高分子复合材料。以含酯交换反应的动态交联体系环氧树脂为基体,成功制备了具有自修复功能的CNT/环氧树脂复合材料。通过对碳管表面进行酸化处理接枝羧基等官能团改善其分散性。对制备的复合材料的表面形貌、力学性能和自修复性能等进行了测试,结果表明,酸化碳管在环氧树脂基体中分布均匀;酸化碳管质量分数为0.5%的复合材料断裂强度提升了51.5%,模量增加了130.2%,对其进行修复后力学强度恢复率达到了96%。

关键词:自修复;动态交联高分子;酯交换;碳纳米管

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.036

Preparation and characterization of acidified carbon nanotube/epoxy resin self-repairing composites

LIU Miao-qi, WANG Yan*, ZHU Jing, YU Jun-rong, HU Zu-ming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Carbon nanotube (CNT) is a carbon nanomaterial with one-dimensional tubular structure. Due to its superior thermal conductivity, excellent electrical property and good mechanical property, CNT is often used as an ideal filler for functional polymer composites. CNT/epoxy composites with self-repairing function are successfully prepared based on the dynamic cross-linking system epoxy resin containing transesterification reaction. The dispersibility of CNT is improved by grafting functional groups such as carboxyl groups through acidification treatment of CNT surface. The surface morphology, mechanical properties and self-repairing properties of the composites are tested. It is found that the acidified CNTs distribute evenly in the epoxy resin matrix; The tensile strength and modulus of composites with 0.5 wt% of acidified CNT is improved by 51.5% and 130.2% respectively; The composites' mechanical strength rate recovers by 96% after being repaired, indicating that the composites has excellent self-healing properties.

Key words: self-repairing; dynamic cross-linking polymer; transesterification; carbon nanotube

环氧树脂是一种具有三维网络结构的交联高分子,因其良好的尺寸稳定性、机械性能、抗蠕变和耐化学性而应用广泛。但是由于永久性分子结构材料不能重新成形或再加工,并且材料使用过程中出现断裂等情况会造成极大的隐患及浪费。为了解决这一难题,可以在交联网络聚合物中引入动态共价键,使其具有重加工及自修复功能。

Leibler等^[1-2]向环氧/酸体系中添加适当的酯交换催化剂,这种热触发的催化酯交换反应产生了聚酯/多元醇网络,在加热时黏度降低符合阿伦尼乌斯定理,这是首次在热固性材料中出现的特征。在交联聚合物网络中引入可交换的化学键(酯交换反应^[3-5]、转胺反应^[6]、烯炔置换反应^[7]、二硫键交换

反应^[8-11])形成动态交联,在一定的外界(如高温、光照、pH变化等)刺激下,可逆共价键发生断裂,断裂的共价键迅速与其他活性端基发生交联形成新的共价交联点而保持交联网络的完整性。刺激去除后,重新形成稳定的新交联网络。含有这种可交换键的聚合物网络被称为共价适应性网络^[12-14]。在发生交换反应的过程中,交联网络的粘弹性可通过控制共价键交换速度来调节,使得这类新型热固性高分子可通过熔融加工的方式进行再加工处理,从而改变了传统热固性树脂不可后处理的缺陷^[15]。动态交联的特点也使得这类交联高分子具有损伤后可修复、破坏后可重塑并循环利用的性质^[16-17],减轻了处理废弃物所带来的环境污染。

收稿日期:2018-11-12;修回日期:2019-05-19

作者简介:刘妙琪(1995-),女,硕士研究生,研究方向为聚合物纳米复合材料, fmb7187@163.com;王彦(1985-),男,博士,副研究员,研究方向为高性能聚合物、功能性聚合物、聚合物纳米复合材料,通讯联系人, wy@dhu.edu.cn。

对于动态交联高分子的研究还处在起步阶段,大多数研究还集中在开发新的交换反应用于制备动态交联网络,或利用已知交换反应制备新型交联高分子,但是利用动态交联聚合物作为基体制备纳米复合材料目前还研究较少。碳纳米管拥有极高的力学性能和优良的导电、导热性能,是复合材料理想的功能和增强材料,有着巨大的应用潜力。通过 CNT 复合材料的研究,可望获得性能优异的纳米复合材料,从而推动纳米电子学、功能材料、生物医药等学科的发展^[20]。

1 实验部分

1.1 实验原料

多壁碳纳米管,中科时代纳米生产;浓硝酸,国药集团化学试剂有限公司生产;浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,常州市宏盛精细化工有限公司生产;丙酮,上海凌峰化学试剂有限公司生产;双酚 A 二缩水甘油醚,梯希爱化成工业发展有限公司生产;Pripol 1040,禾大化学品(上海)有限公司提供;二水合乙酸锌,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 分析测试仪器

利用日本 Hitachi 公司生产的 JEM-2100 场发射透射电镜对碳纳米管样品酸化前后的微观形貌进行分析。利用场发射扫描电镜观察样条淬断断面,观察不同质量分数碳纳米管在基体中的分布。利用美国 TA 公司生产的 ARES-RFS 流变仪分析复合材料在高温下内应力松弛情况,选用瞬态中的 Stress Relaxation 模式,Strain 为 0.4%。利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 204F1 耐驰差示扫描量热仪测试材料玻璃化转变温度 T_g ;利用 TG 209 F1 热重分析仪分析复合材料热稳定性。利用上海 MTS 有限公司生产的 ZQ2000 万能材料试验机进行复合材料的力学测试。

1.3 实验方法

1.3.1 酸化碳纳米管的制备

取多壁碳纳米管 1 g 与 100 mL 混合酸[V(浓硝酸):V(浓硫酸)=1:3]加入到三口烧瓶中,在 100℃ 油浴中回流加热 0.5 h 进行酸化。用蒸馏水反复抽滤冲洗至中性后干燥,得到酸化碳纳米管。

1.3.2 酸化碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备

将 5 g 脂肪酸[Pripol 1040, 296 g/mol COOH 结构如图 1(a)所示]与催化剂二水合乙酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, 质量分数为 5%) 在 180℃ 真空加

热 2~3 h 至不再有气泡产生。将双酚 A 二缩水甘油醚(环氧当量为 170 g/mol)溶解在丙酮中,加入酸化碳管的乙醇溶液超声 2 h 后除去溶剂。将制备好的酸与催化剂的混合物加入搅拌(羧基与环氧基化学计量比为 1:1),混合均匀后倒入聚四氟乙烯模具,在 130℃ 下固化 6 h。制备了不同质量分数(0.1%、0.3%、0.5%、1%)的 CNT/环氧树脂复合材料。实验中涉及的反应机理如图 1(b)、(c)所示。

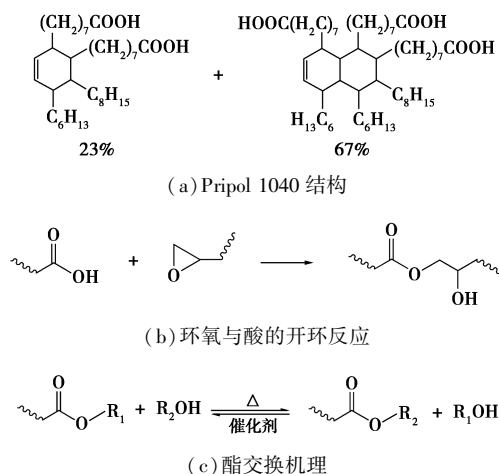


图 1 Pripol 1040 的结构及酯交换反应机理

2 结果与讨论

2.1 酸化碳纳米管的表征

当纳米粒子与基体界面作用力较弱时,纳米粒子很容易发生团聚影响增强效果。为了增强分散性与界面作用力,将碳纳米管进行酸化处理。利用透射电镜观察碳纳米管酸化前后在乙醇中的分散情况,结果如图 2 所示。

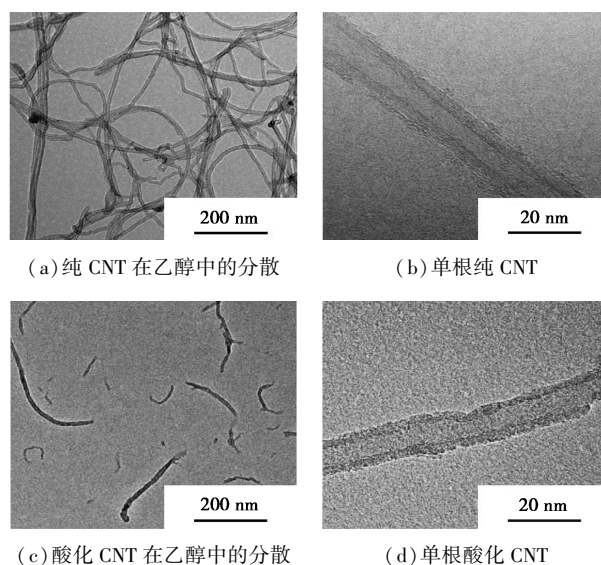


图 2 碳纳米管酸化前后在乙醇中的分散情况

由图2可以看出,长径比大的纯碳纳米管交缠团聚,单根碳纳米管管壁平滑、结构完整,无明显缺损。酸化后碳纳米管变短,在乙醇中的分散效果变好,说明在酸化过程中碳纳米管被刻蚀切断,碳管表面产生的羧基或其他活性基团与乙醇中的羟基亲和,克服了管间的范德华力,团聚程度大大降低。观察单根酸化碳管壁可以看到有明显的由酸化造成的刻蚀痕迹。

碳纳米管质量浓度为1 mg/mL,由酸化前及酸化后的CNT在乙醇中的分散性可知,静置2 h后,酸化前的CNT出现明显沉降,酸化后的CNT保持很好的分散。静置24 h后,酸化CNT依然无明显沉降现象。酸化处理提高了碳纳米管的分散性,有助于其在复合材料中更好的发挥增强作用。

2.2 复合材料 SEM 表征

质量分数分别为0.3%、0.5%及1%的碳纳米管/环氧树脂复合材料 SEM 横截面扫描图如图3所示。

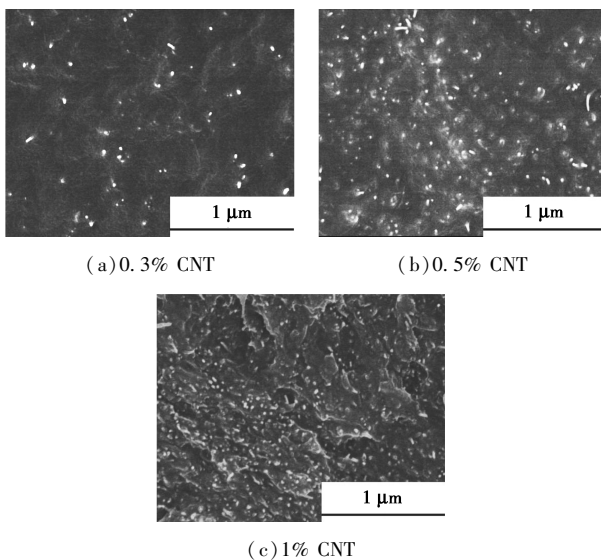


图3 不同质量分数CNT复合材料断面扫描电镜图

由图3可以看出,不同质量分数碳纳米管复合材料中碳纳米管密度不同。碳纳米管在基体中分散均匀、团聚较少,说明酸化碳纳米管与环氧树脂基体之间具有良好的相容性,对于提高材料的力学性能起到了积极的作用。

2.3 复合材料的热学性能表征

不同质量分数CNT复合材料的DSC和TGA图如图4所示。

玻璃化转变温度(T_g)是环氧基材料的重要转变温度。由图4(a)可以看出,纯树脂基体 T_g 大约

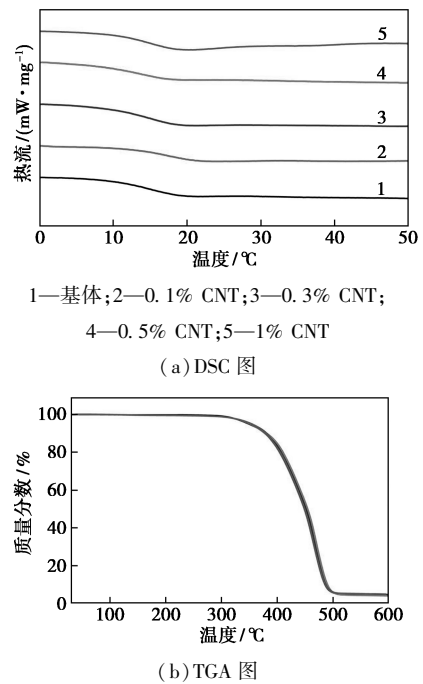


图4 不同质量分数CNT复合材料的DSC和TGA图

为16.5℃,与文献[1]的报道相似,在室温下处于橡胶态。具体的 T_g 如表1所示。碳纳米管质量分数为0.1%时对 T_g 影响不大。随着碳纳米管质量分数的增加, T_g 降低,这是因为加入的碳纳米管增强了材料的导热性,使其对环境温度更加敏感,在较低温度即可发生链段运动。当CNT质量分数为1%时 T_g 升高,这是因为加入的CNT过多限制了链段的运动。由图4(b)可以看出,复合材料的热稳定性好,加入碳纳米管对热稳定性影响不明显。材料在407℃左右开始热分解,490℃左右结束。随着碳纳米管质量分数的增加,残炭率有略微提升。

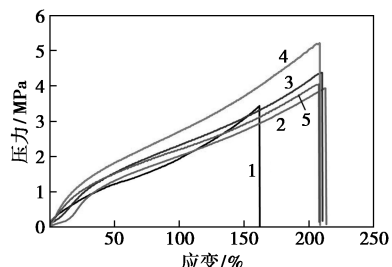
表1 不同质量分数碳纳米管复合材料玻璃化转变温度

CNT 质量分数/%	0	0.1	0.3	0.5	1
玻璃化转变温度/℃	16.5	16.7	14.3	12.8	15.7

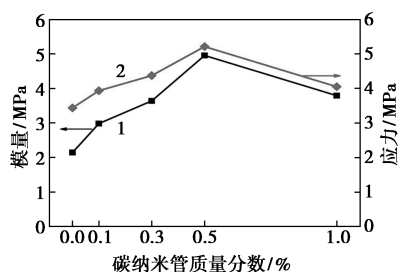
2.4 复合材料力学测试

复合材料的力学性能如图5所示。由图5可以看出,复合材料断裂强度与模量随着碳纳米管质量分数的增加先增加再减小,当碳纳米管质量分数达到0.5%时力学性能最好。树脂基体断裂强度为3.44 MPa,加入0.5%碳纳米管时强度达到5.21 MPa,增加了51.5%,模量也由2.15 MPa增加到4.95 MPa,提升了130.2%。这是由于碳纳米管在基体中分散均匀,与树脂间有较强的界面作用,显著增强了力学性能。当碳纳米管质量分数达到1%

时力学强度下降,这是由于碳纳米管在基体中密度过大破坏交联网络,内部缺陷变多,材料受力时产生的微裂纹会迅速扩散导致断裂。



1—基体;2—0.1% CNT;3—0.3% CNT;
4—0.5% CNT;5—1% CNT
(a) 力学性能



1—模量;2—应力
(b) 断裂强度与模量

图 5 不同质量分数 CNT 复合材料的力学性能、断裂强度与模量

2.5 复合材料的流变表征

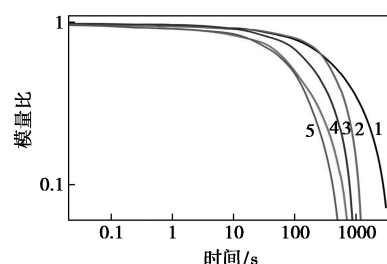
通过应力松弛情况初步确定修复进行的热处理所需的温度及时间。应力松弛是指在恒定的温度和形变保持不变的情况下,高聚物内部的应力随时间而逐渐衰减的现象。基体在不同温度下的应力松弛情况如图 6(a) 所示。由图 6(a) 可以看出,在较高温度下,动态交联高分子应力松弛过程符合 Maxwell 模型,黏度降低遵循阿伦尼乌斯方程:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + Ea/RT$$

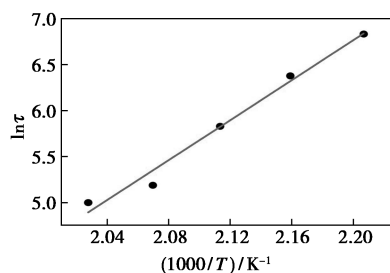
其中: τ 为应力松弛时间; Ea 为活化能。

根据 Maxwell 模型,松弛时间为松弛模量降至初始模量的 0.37 倍的时间,即 $G/G_0 = 0.37$ 。松弛时间与温度的拟合曲线如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可以看出,树脂中酯交换反应活化能为 (90 ± 6) kJ/mol。热处理需要在较高的温度下进行以便尽快发生应力松弛,但处理时间不能过长,温度不能过高,否则加速材料老化。初步选择修复温度为 200℃,时间为 25 min。

为了研究添加碳纳米管对材料的松弛产生影响,对不同质量分数的 CNT/环氧树脂复合材料在 200℃ 下进行流变测试,结果如图 7 所示。

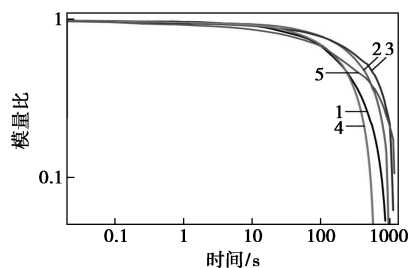


1—180℃;2—190℃;3—200℃;4—210℃;5—220℃
(a) 基体在不同温度下流变性能



(b) 松弛时间与温度的拟合曲线

图 6 基体在不同温度下流变性能及松弛时间与温度的拟合曲线



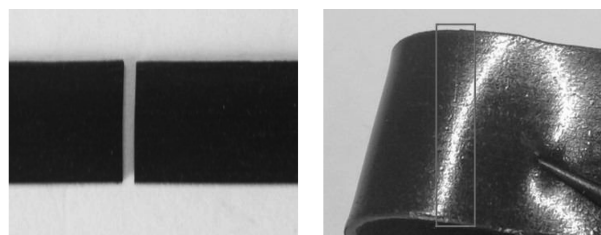
1—基体;2—0.1% CNT;3—0.3% CNT;
4—0.5% CNT;5—1% CNT

图 7 不同质量分数 CNT 复合材料在 200℃ 下的流变性能

由图 7 可以看出,加入碳纳米管后对复合材料流变影响不大,即使酸化碳管质量分数达到 1%,复合材料也能在 1 200 s 内完全松弛。

2.6 复合材料的修复

将断裂的复合材料断口拼合压紧,在 200℃ 下加热 25 min 进行自修复,结果如图 8 所示。

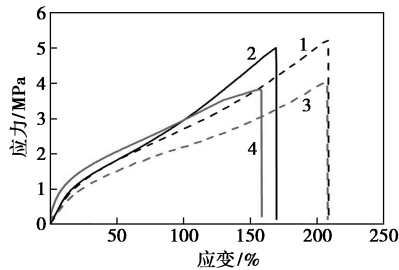


(a) 断裂 (b) 修复后

图 8 断裂样条修复效果

从图8中可以看出,断裂的材料经过修复后重新连接在了一起,连接处表面有一条较浅痕迹。

通过力学性能测试来衡量材料的修复效率,主要关注强度恢复率。修复了CNT质量分数为0.5%、1%的复合材料,结果如图9所示。



1—0.5% CNT 复合材料;2—0.5% CNT 复合材料修复后;
3—1% CNT 复合材料;4—1% CNT 复合材料修复后

图9 复合材料修复前后力学性能

由图9可以看出,0.5% CNT 复合材料修复后强度达到5.0 MPa,恢复率为96%;1% CNT 复合材料修复后强度达到3.83 MPa,恢复率为94.6%。碳纳米管过多阻碍了链段间的交换反应,影响材料的修复效率。

3 结论

动态交联高分子由共价键合的链形成有机网络。此网络能够通过热触发交换反应来改变其拓扑结构,赋予了材料自修复的性能。实验表明,酸化后的碳纳米管与基体间相容性良好,当碳纳米管质量分数达到0.5%时力学性能达到最佳,相对于基体强度提高了51.5%,模量提高了130.2%。通过流变测试确定了修复热处理所需要的温度及时间。完全修复后的0.5% CNT 样条力学强度恢复率为96%,材料具有良好的修复性能。

参考文献

[1] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al.* Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965–968.
[2] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, *et al.* Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7664–7667.
[3] Yang Y, Pei Z, Zhang X, *et al.* Carbon nanotube-vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(9): 3486–3492.
[4] Yang Y, Pei Z, Li Z, *et al.* Making and re-making dynamic 3D structures by shining light on flat liquid-crystalline vitrimer films without mold[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138

(7): 2118–2121.
[5] Pei Z, Yang Y, Chen Q, *et al.* Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 36–41.
[6] Denissen W, Rivero G, Nicolay R, *et al.* Vinylogous urethane vitrimers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(16): 2451–2457.
[7] Lu Y X, Tournilhac F, Leibler L, *et al.* Making insoluble polymer networks malleable via olefin metathesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20): 8424–8427.
[8] Canadell J, Han G, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536–2541.
[9] Li Y, Zhang Y, Rios O, *et al.* Liquid crystalline epoxy networks with exchangeable disulfide bonds[J]. *Soft Matter*, 2017, 13: 5021–5027.
[10] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, *et al.* Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(2): 237–240.
[11] Azcune I, Odriozola I. Aromatic disulfide crosslinks in polymer systems; Self-healing, reprocessability, recyclability and more[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 84: 147–160.
[12] Kloxin C J, Scott T F, Adzima B J, *et al.* Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in crosslinked polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 2643–2653.
[13] Bowman C N, Kloxin C J. Covalent adaptable networks: Reversible bond structures incorporated in polymer networks[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(18): 4272–4274.
[14] Kloxin C J, Bowman C N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7161–7173.
[15] Capelot M, Unterlass M M, Tournilhac F, *et al.* Catalytic control of the vitrimer glass transition[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(7): 789–792.
[16] Shi Q, Yu K, Dunn M L, *et al.* Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5527–5537.
[17] Yu K, Shi Q, Dunn M L, *et al.* Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 6098–6106.
[18] Pei Z, Yang Y, Chen Q, *et al.* Regional shape control of strategically assembled multishape memory vitrimers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(1): 156–160.
[19] Altuna F I, Hoppe C E, Williams R. Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(91): 88647–88655.
[20] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, *et al.* Carbon nanotube-polymer composites; Chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3): 357–401. ■