



DOPO-HQ 改性碳纳米管/EP 复合材料的制备及性能

孙丽娇, 黄 芽, 辛金菲, 陈晓婷
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用混酸氧化多壁碳纳米管(MWCNTs), 然后与含磷化合物 2-(6H-二苯并<c, e> <1, 2>-5-氧杂-6-磷酰杂-6-苯基)-1,4-对苯二酚(DOPO-HQ)反应, 对 MWCNTs 进行功能化修饰, 并用功能化的碳纳米管(MWCNTs-P)对环氧树脂进行改性. 对比了 MWCNTs 与 MWCNTs-P 对环氧树脂力学性能和阻燃性的影响, 结果表明, MWCNTs 与 MWCNTs-P 的加入均能提高环氧树脂的力学性能, MWCNTs-P 改性效果更好. 当 MWCNTs-P 添加量为 0.5% 时, 环氧树脂的冲击强度提高了 232%; SEM 结果显示, 加入碳纳米管使环氧树脂复合材料的韧性有一定程度的提高. MWCNTs-P 的添加量为 1.0% 时, 复合材料的拉伸性能和弯曲性能最好. 极限氧指数(LOI)测试结果表明, MWCNTs-P 提高了环氧树脂的阻燃性, MWCNTs-P 的添加量为 0.5% 时, 复合材料的 LOI 达到 30.2%.

关键词: 多壁碳纳米管; 含磷阻燃剂; 环氧树脂; 力学性能; 阻燃

中图分类号: TQ323.41

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)06-0041-06

Preparation and Properties of MWCNTs Modified with DOPO-HQ /EP Composites

SUN Lijiao, HUANG Ya, XIN Jinfei, CHEN Xiaoting

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs) were oxidized with mixed acid, and then were functionalized with phosphorus-containing compound 2-(6-oxido-6H-dibenz < c , e > < 1 , 2 > oxa phosphorin-6-yl)-1, 4-dihydroxy phenylene(DOPO-HQ). The functionalized carbon nanotubes(MWCNTs-P) were used to modify epoxy resin. The effects of MWCNTs and MWCNTs-P on the mechanical properties and the flame retardancy of the epoxy resin were compared. The results showed that both MWCNTs and MWCNTs-P can improve the mechanical properties of the epoxy resin, while the modification effect of MWCNTs-P was better. When the MWCNTs-P content was 0.5%, the impact strength of the epoxy resin increased by 232%. SEM images showed that the addition of carbon nanotubes improved the toughness of the epoxy resin. The tests of tensile properties and bending performance of the composites indicated that the best content of MWCNTs-P was 1.0%. Limiting oxygen index(LOI) test revealed that MWCNTs-P can improve the flame retardancy of the epoxy resin, and when MWCNTs-P content was 0.5%, the LOI reached to 30.2%.

Key words: multi-walled carbon nanotube; phosphorous flame retardant; epoxy resin; mechanical property; flame retard

随着纳米技术的发展, 碳纳米管作为一种新型的一维纳米材料得到越来越深入的研究. 碳纳米管是目前可得到的比强度最高的材料, 具有独特的电性能和热性能^[1-3], 因此在聚合物改性方面有很大的潜在应用价值. Beyer 于 2002 年 6 月在第 13 届 BCC 阻

燃会议上首次提出采用碳纳米管来提高复合材料的阻燃性能^[4], 此后碳纳米管对聚合物的阻燃效应也得到越来越广泛地研究^[5-6].

环氧树脂(EP)是重要的聚合物复合材料的基体材料, 应用极为广泛. 然而固化后的环氧树脂通常耐

冲击性比较差,使其应用受到了一定的限制^[7].同时,环氧树脂的极限氧指数(LOI)只有20%左右,属于易燃材料.因此,增韧和阻燃是环氧树脂改性迫切需要解决的问题.

研究^[8-10]表明,碳纳米管与环氧树脂复合能改善环氧树脂的力学性能、电性能、导热性及电磁方面的性能.但是碳纳米管大的长径比和管之间很强的静电作用使其极易聚集成管束,导致碳纳米管在聚合物基体中分散性差,同时,表面惰性使碳纳米管与基体聚合物之间的界面结合很差,不能将基体所承载荷有效地传递到碳纳米管上,难以充分发挥碳纳米管优异的性能.因此,碳纳米管/聚合物复合材料的制备中一个关键技术就是通过碳纳米管表面改性,改善其在聚合物基材中的分散性,提高相界面结合力.本研究将含磷反应型阻燃剂2-(6H-二苯并<c, e><1, 2>-5-氧杂-6-磷酰杂-6-苯基)-1, 4-对苯二酚(DOPO-HQ)通过共价键结合到碳纳米管上,一方面可以提高碳纳米管在环氧树脂基体中的分散性;另一方面,利用碳纳米管与DOPO-HQ的协同作用,可提高环氧树脂的阻燃性能.

1 材料与方法

1.1 原料

多壁碳纳米管(MWCNTs),直径20~40 nm,长度5~15 μm,纯度≥97%,深圳纳米港有限公司;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化物(DOPO),嘉兴阿尔法精细化工有限公司;E-51型环氧树脂,天津市合成材料工业研究所提供;4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃、浓硫酸、浓硝酸、氯化亚砷、吡啶、钠、二苯甲酮、氯化钙、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市江天化工技术有限公司.DMF和吡啶分别经过氯化钙回流脱水,四氢呋喃经钠和二苯甲酮回流脱水,其他试剂均直接使用.

1.2 MWCNTs的功能化

DOPO-HQ按文献^[11]合成,MWCNTs-P合成路线如图1所示.在500 mL三口烧瓶中加2.0 g MWCNTs,240 mL混酸(浓硫酸与浓硝酸,体积比为3:1),30℃强力机械搅拌30 min后,升温至60℃继续搅拌4 h,待反应结束用微孔滤膜过滤,并用去离子水洗涤至中性,70℃真空干燥12 h,得到氧化的MWCNTs.将1.5 g氧化的MWCNTs超声分散于

200 mL氯化亚砷中,加入DMF 2~3 mL作催化剂,搅拌回流24 h.反应结束后,减压蒸馏除去过量的氯化亚砷.产物用四氢呋喃洗涤,70℃真空干燥12 h.将5.0 g DOPO-HQ和0.8 g酰氯化的碳纳米管加入到120 mL四氢呋喃中,加入6 mL吡啶,搅拌回流24 h,冷却后过滤,用四氢呋喃反复洗涤,100℃真空干燥12 h,得到表面接枝含磷阻燃剂的碳纳米管MWCNTs-P.

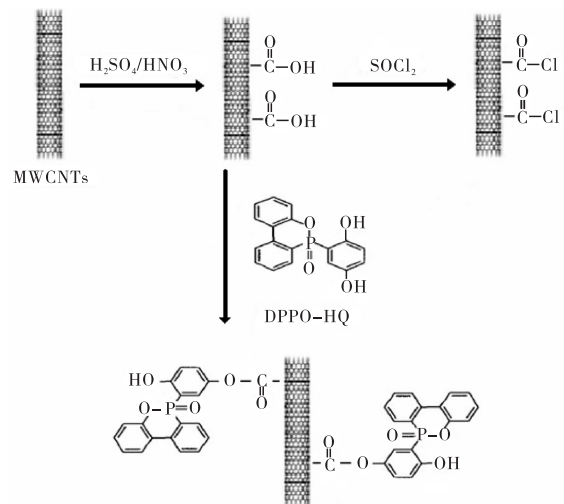


图1 MWCNTs-P的合成路线图

Fig. 1 Synthetic route of MWCNTs-P

1.3 复合材料的制备

将按一定质量分数称取的MWCNTs-P于丙酮中超声分散30 min,加入预热至60℃的环氧树脂中超声分散30 min,再机械搅拌2 h,减压抽除溶剂丙酮,然后加入化学计量的固化剂DDM并搅拌均匀,倒入预先加热的模具中,于60℃真空脱除气泡30 min,然后按110℃固化1 h,140℃固化4 h,160℃固化2 h的工艺固化,得到复合材料MWCNTs-P/EP.MWCNTs-P的添加量分别为环氧树脂的0.25%、0.5%、1.0%、1.25%.MWCNTs/EP的制备方法与MWCNTs-P/EP的制备方法相同.

1.4 表征与性能测试

采用KBr压片,用Vector 22型傅里叶变换红外光谱仪(瑞士Bruker公司)对MWCNTs和MWCNTs-P进行红外分析;使用ZBC-1400-1型简支梁冲击强度测试仪(深圳新三思材料检测有限公司)测定复合材料冲击性能,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,无缺口,跨距为60 mm;冲击断面喷金后用导电双面胶固定在铝片上,用JSM-6380型扫描电子显微镜(日本JEOL公司)观察冲击断裂形貌;

采用 CMT4503 型电子万能试验机(深圳新三思材料检测有限公司)测试材料的拉伸性能和弯曲性能,拉伸性能测试试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 拉伸速率为 5 mm/min , 标距为 25 mm ; 抗弯性能测试试样尺寸 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 加载速率为 2 mm/min , 跨距 64 mm . 极限氧指数 (LOI) 用 HC900-2 型氧指数测定仪(南京艾赛特科技发展有限公司)按照 GB/T 2406—1993《塑料燃烧性能试验方法·氧指数法》进行测定.

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs-P的红外光谱

采用红外光谱表征了 MWCNTs 经接枝改性后的结构变化,结果如图 2 所示. 未经处理的 MWCNTs 只在 1570 cm^{-1} 处出现了很小的吸收峰,为碳纳米管本身 C—C 骨架振动峰. 而经过接枝处理后的样品,在 3350 cm^{-1} 附近有明显的 O—H 吸收峰,在 1700 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 附近出现 C=O、C—O 的吸收峰, 1290 cm^{-1} 是 P=O 的吸收峰, 1450 cm^{-1} 是 P—Ar 的振动峰,与 MWCNTs-P 结构相符,说明 DOPO-HQ 接枝到碳纳米管表面.

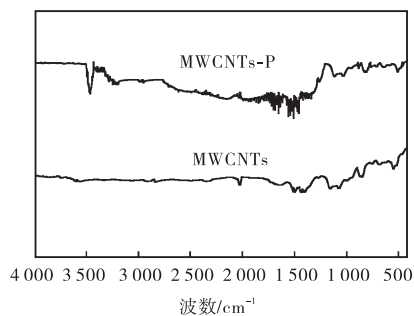
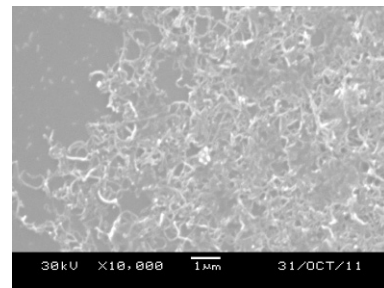


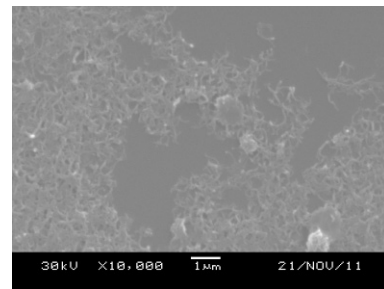
图 2 MWCNTs和 MWCNTs-P的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of MWCNTs and MWCNTs-P

2.2 MWCNTs-P的分散性

多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料是通过溶液混合法制备的,因而碳纳米管在溶剂中的分散性将直接影响其最终在环氧树脂基体中的分散程度. 分别将 5 mg 的 MWCNTs 和 MWCNTs-P 超声分散于 30 mL 无水乙醇中,通过扫描电镜观察分散效果,结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, MWCNTs 由于具有很大的表面能,相互缠绕在一起呈网状结构,经过阻燃剂接枝处理的碳纳米管 MWCNTs-P 相互缠绕现象得到改善,有利于其在基体中的分散.



(a) MWCNTs



(b) MWCNTs-P

图 3 碳纳米管在无水乙醇中分散的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the dispersion of MWCNTs and MWCNTs-P in ethanol

2.3 改性 EP 的力学性能

MWCNTs 和 MWCNTs-P 的添加量对复合材料冲击强度的影响如图 4 所示.

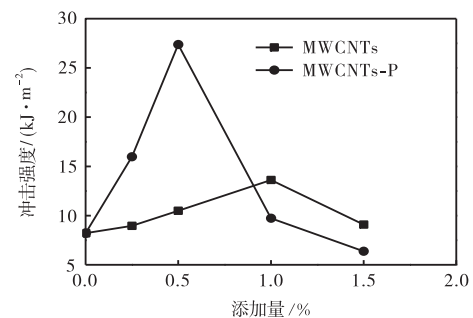


图 4 EP 复合材料的冲击强度
Fig. 4 Impact strength of the EP composites

从图中可以看出,加入 MWCNTs 和 MWCNTs-P 均可提高环氧树脂的冲击性能. 随着碳纳米管添加量的增加,冲击强度表现为先增大后减小的变化趋势. 添加量低于 1.0% 时, MWCNTs-P 对环氧树脂冲击性能的改善明显优于 MWCNTs, MWCNTs-P 添加量为 0.5% 时,复合材料的冲击强度达到最大值,与纯环氧树脂相比,提高了 232% . 当添加量继续增加时,由于碳纳米管的团聚导致分散性变差,复合材料冲击强度下降. 此外, MWCNTs-P 的—OH 在固化过程中可与环氧基反应,使材料交联密度变大,导致用量增

大时环氧树脂冲击强度下降明显。

不同材料的冲击断面扫描电镜照片如图 5 所示。纯环氧树脂断口平滑,表现出脆性断裂特征,添加碳纳米管后,冲击断面变得粗糙,且随着添加量的增加,断面粗糙程度愈加明显,复合材料的韧性有不同程度的提高。碳纳米管对环氧树脂增韧主要是通过裂纹在碳纳米管与树脂基体界面处发生转向实现的,应力由树脂基体转移到碳纳米管上,碳纳米管承担负载同时消耗断裂能量,阻止微裂纹的进一步生长,造成断口不再平滑,使材料呈现韧性断裂,从而达到增韧的效果。碳纳米管良好的分散性以及与树

脂基体较强的界面结合是提高增韧效果的关键。用 DOPO-HQ 表面功能化处理的多壁碳纳米管 MWCNTs-P 能够更为均匀地分散于环氧树脂基体中,从而增加了裂纹遇到多壁碳纳米管而发生转向的几率;其次,表面功能化也使得多壁碳纳米管与环氧树脂基体之间具有较强的相互作用, MWCNTs-P 的 -OH 基团在固化过程中能与环氧基反应,进一步提高了碳纳米管与基材的界面粘接力,使碳纳米管的优异性能得到发挥。综上所述,功能化的多壁碳纳米管 MWCNTs-P 更好地增韧了环氧树脂。

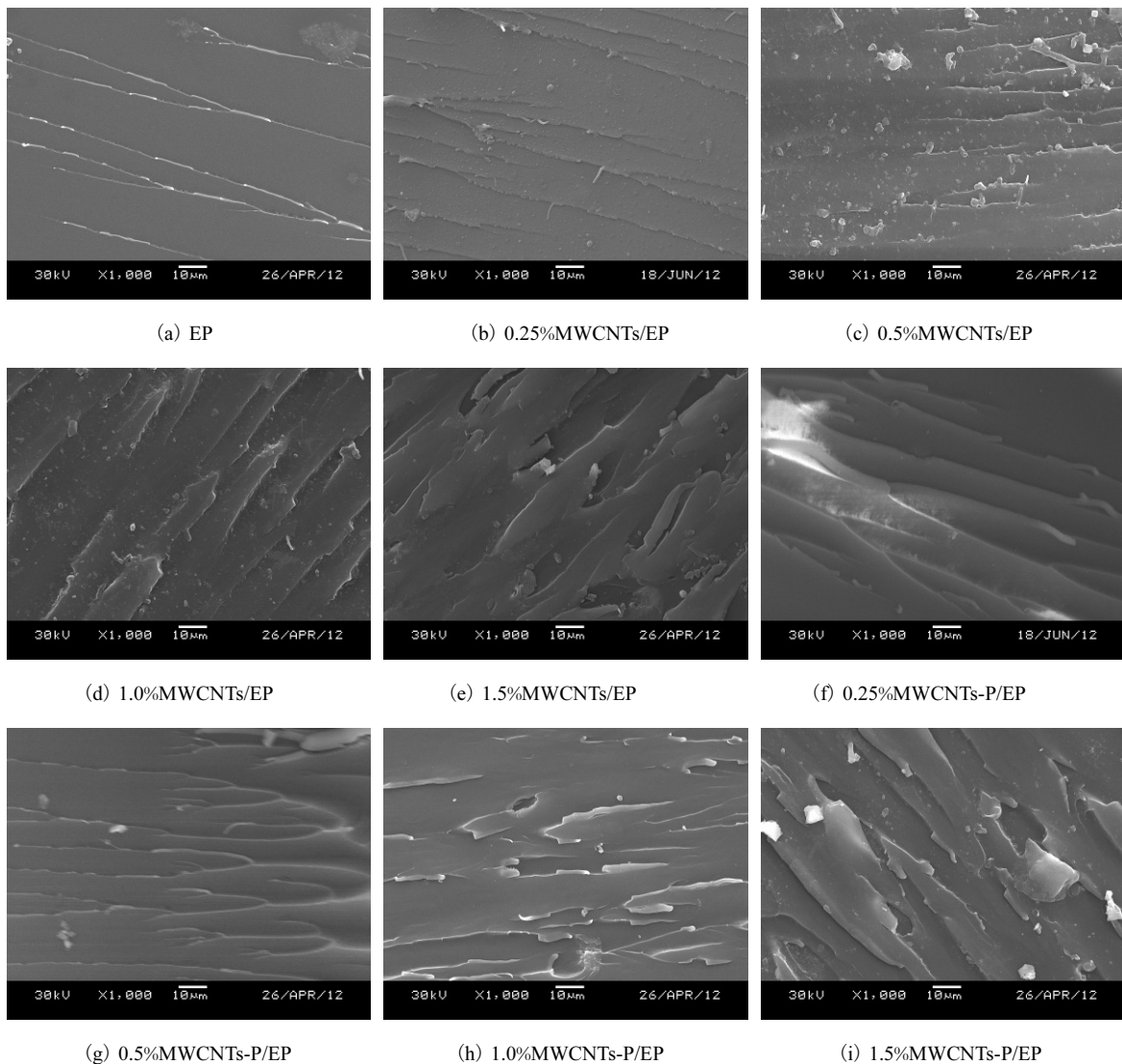


图 5 不同材料断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the fracture surfaces of different materials

碳纳米管添加量对复合材料拉伸性能的影响见表 1。随着碳纳米管添加量的增大,复合材料拉伸性能整体呈现出先提高后降低的趋势。碳纳米管的加

入改善了环氧树脂的拉伸性能,而且 MWCNTs-P/EP 的拉伸性能优于 MWCNTs/EP 体系。当 MWCNTs-P 的添加量为 1.0%时,复合材料的拉伸强度达到最大

值,比纯环氧树脂提高了 58.1%;MWCNTs-P 添加量为 0.5%时,拉伸模量达到最大值 0.65 GPa,比纯环氧树脂提高了 182%。

表 1 EP 复合材料的拉伸性能

Tab. 1 Tensile properties of EP composites

添加物	添加量/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
—	0	35.19	0.23	2.52
MWCNTs-P	0.25	43.19	0.31	3.35
	0.5	51.30	0.65	4.01
	1.0	55.65	0.38	4.78
	1.5	45.57	0.15	4.01
MWCNTs	0.25	41.69	0.26	3.25
	0.5	47.04	0.31	3.77
	1.0	45.01	0.27	3.46
	1.5	43.63	0.20	3.18

碳纳米管的添加量对复合材料的弯曲性能的影响见表 2。

表 2 EP 复合材料的弯曲性能

Tab. 2 Flexural properties of EP composites

添加物	添加量/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
—	0	52.31	2.58
MWCNTs-P	0.25	77.20	2.67
	0.5	85.08	2.69
	1.0	94.66	2.72
	1.5	76.27	2.47
MWCNTs	0.25	61.56	2.64
	0.5	87.30	2.70
	1.0	86.92	2.66
	1.5	73.08	2.58

当 MWCNTs 添加量为 0.5%时,复合材料的弯曲强度、弯曲模量分别达到最大值,比纯环氧树脂提高了 66.9%、4.7%。而当 MWCNTs-P 的添加量达到 1.0%时,材料的弯曲强度、弯曲模量最大,比纯环氧树脂提高了 80.96%、5.4%。当添加量继续增加时,复合材料的弯曲性能呈下降的趋势。

复合材料力学性能的提高与碳纳米管本身优异的力学性能及其在环氧树脂基体中的分散有关。综合力学性能测试的结果表明,MWCNTs-P 对环氧树脂的改性效果更明显。碳纳米管对复合材料的冲击、拉伸和弯曲性能的影响均存在最佳用量,继续增加碳纳米管的用量,力学性能反而下降,这是由于添加量过高时,碳纳米管在环氧树脂中团聚严重,在基体中形成缺陷,改性效果变差。

2.4 改性 EP 的阻燃性

环氧树脂复合材料的 LOI 见图 6。MWCNTs-P 的加入使环氧树脂的极限氧指数有较大提高,阻燃性得到改善,添加量为 0.5%时达到最大值 30.2%。一般认为,碳纳米管具有大的长径比,易于形成连续的网络结构的保护炭层,所以具有阻燃作用。MWCNTs-P 的阻燃效果优于 MWCNTs 体系,说明碳纳米管与常规阻燃剂 DOPO-HQ 具有协同作用。

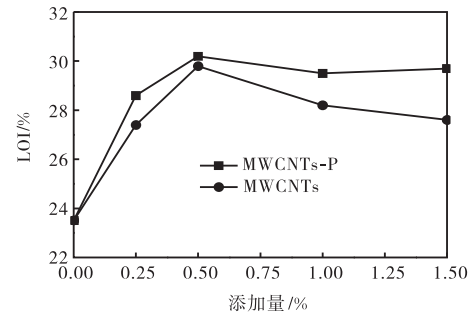


图 6 EP 复合材料的极限氧指数

Fig. 6 LOI of EP composites

3 结论

经氧化、酰氯化和酯化反应,得到了含磷阻燃剂 DOPO-HQ 功能化的碳纳米管 MWCNTs-P。表面功能化提高了碳纳米管的分散性,改善了碳纳米管与树脂基体的界面性质。MWCNTs 与 MWCNTs-P 的加入均能提高环氧树脂的力学性能,MWCNTs-P 的改性效果更好,对环氧树脂同时起到增强和增韧的效果。添加量为 0.5%时,冲击强度提高了 232%。SEM 结果显示,在 EP 体系中加入 MWCNTs-P 后,该材料体系韧性有一定程度的提高。MWCNTs-P 加入量为 1.0%时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度较纯环氧树脂分别提高 58.1%和 80.9%。碳纳米管还能改善环氧树脂的阻燃性,MWCNTs-P 加入量为 0.5%时,极限氧指数达到 30.2%。

参考文献:

- [1] Lau A K T, Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials: Carbon nanotube composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2002, 33 (4): 263-277.
- [2] 欧育湘,许东梅,赵毅. 碳纳米管表面化学改性研究进展[J]. 塑料,2010,39(3):24-25.
- [3] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their com-

- posites: A review [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61 (13) : 1899–1912.
- [4] Beyer G. Improvements of the fire performance of nanotubes. Improvement of the fire performance of nanocomposites[C]// *Proceedings of 13 th annual BCC conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials*. Norwalk (Connecticut) : Business Communications Company, Inc, 2002: 169.
- [5] Kashiwagi T, Du F, Douglas J F, et al. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites [J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 928–933.
- [6] Peeterbroeck S, Laoutid F, Taulemesse J M, et al. Mechanical properties and flame-retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17 (15) : 2787–2791.
- [7] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] 葛鑫, 李碧静, 陈彤, 等. 多壁碳纳米管载体的改性及应用[J]. *材料导报*, 2010, 24 (4) : 11–15.
- [9] Khalkhal F, Carreau P J. Scaling behavior of the elastic properties of non-dilute MWCNT-epoxy suspensions [J]. *Rheologica Acta*, 2011, 50 (9/10) : 717–728.
- [10] Xu Yue, Zheng Weitao, Yu Wenxue, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010, 26 (3) : 491–495.
- [11] 唐旭东, 贺征华, 王艳, 等. 含磷化合物 DOPO-HQ 的合成与表征[J]. *合成技术及应用*, 2005, 20 (2) : 19–21.

责任编辑: 周建军

欢迎作者进入本刊网站在线投稿

随着科技的发展, 出版传媒方式呈现了多样化. 为多渠道宣传期刊, 服务读者和作者, 本刊编辑部于 2006 年创建了《天津科技大学学报》网站, 并不断增加和完善网站的内容和功能. 2011 年, 本刊网站荣获首届“中国高校科技期刊优秀网站”的称号.

欢迎广大读者和作者进入本刊网站 (<http://xuebao.tust.edu.cn>) 了解本刊的办刊宗旨、报道范围、读者对象及论文写作要求. 并且, 自 2009 年的本刊论文已全文上网供读者阅读, 诚邀科研人员阅读后参与探讨科学研究中的学术问题, 展示您的研究成果. 我们期待您的投稿.

本刊编辑部