



夏合材料学报

Acta Materiae Compositae Sinica

# 复合材料学报



## Acta Materiae Compositae Sinica



北京航空航天大学 中国复合材料学会 主办



## 《复合材料学报》第8届编辑委员会

## The 8<sup>th</sup> Editorial Board of Acta Materiae Compositae Sinica

顾问委员会主任: 杜善义

编

- 顾 问:陈祥宝 孙晋良 俞建勇 方岱宁 侯 晓 韩杰才 李仲平
- **主** 编:章明秋(中山大学)
- 常务副主编: 孙丽娟(《复合材料学报》编辑部)

副主编:(按姓汉语拼音为序)
 成来飞(西北工业大学)
 (博正义(武汉理工大学)
 李岩(同济大学)
 马朝利(北京航空航天大学)
 开丽英(中航复林东保公司)
 张博明(中国复合材料学会)

委:(按姓汉语 白树林 程先华 段慧玲 陈 利 包建文 戴兰宏 冯 鹏 冯西桥 顾伯洪 覍 利 祖明 顾轶卓 关志东 \*黄玉东 韩小平 贾德昌 矫桂琼 李爱军 李贺军 李 炜 李亚智 李忠明 梁伟 军 罗瑞盈 刘 马宗义 孟令辉 孟松鹤 邱志平 梁 丽 隋 刚 吴 超 吴红丽 武湛君 万怡灶 王继辉 Ŧ. 军 许并社 解孝林 杨继萍 杨庆生 杨勇新 曾庆敦 周储伟 张宝艳 张立群 忠 张

国际编委:(按姓汉语拼音为序)

Guo Zhan Hu(美国)	Ni Qing Qing(日本)	Wang Hao(澳大利亚)
Ye Lin(澳大利亚)	Zhou Li Min(香港)	





目

次

#### 树脂基复合材料

静电纺丝制备金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维
·····································
镧系金属有机骨架/聚酰亚胺复合材料的制备及其性能
·····································
超低温用紫外光快速固化丙烯酸酯树脂体系的制备及性能 张灏,杨继萍,陈功,李红,苏航 (2935)
硅烷化氧化石黑烯/漆酚刑苯并噁嗪-双马来酰亚胺共聚树脂复合材料的制备与性能
世观化书化自至称/你的至平外心染 次与不能正成久采的胎交目的杆的胎苗 JIE肥
制成路,安石杯,于压力,示波,工厂称(2942)
膨胀有型/前硅树脂-汞乙烯時期了硅发百从饭饭的附苗与住肥 <b>以</b>
····································
介扎恢/聚酰亚胺杂化膜原位聚合法制备及具气体分离性症 我们物,主挺,美礼无,戴晓育(2958)
笼状李戊四醇磷酸酯-可膨胀石墨协同阻燃大然橡胶。
酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能····································
激光对碳纤维及碳纤维/环氧树脂复合材料生能影响
纳米 Ag 含量对石墨烯微片/尼龙 6 复含材料激光标志性能的影响。
·····································
基于微波等离子体方法生长的幼米碳对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响
激光烧蚀对石英/氰酸酯透波复合材料电性能的影响 张永强,张黎,陶彦辉,赵剑衡,谭福利 (3001)
深度混炼对纳米 SiO <sub>2</sub> /低密度聚乙烯复合材料分散性与直流电性能影响
无机纳米 ZnO 或蒙脱土颗粒掺杂对低密度聚乙烯介电性能的影响
······ 于广,施云波,程羽佳,张晓虹 (3019)
蒙脱土-SiO,/低密度聚乙烯复合材料结晶行为及电树枝化特性
稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度聚乙烯复合材料性能对比
"们们的周围反来已称受自动和了相见你的周围反来已称受自动和任他们的任
来其_任娶倍半硅菊悰和氛基_任娶倍半硅菊悰对左旋娶到齡结晶行为及执趋完性的影响
平坐 队家们于世刊规和威坐 队家们于世刊规州互顺家北欧和田门乃及然他足口的影响 底团 四季英 拉姆茨 拉目目 固定体 防卫星 召送 (2051)
法 涨 有 配 阳 做 刘 对 取 课 龄 ஸ / A C A 有 会 封 教 阳 做 州 能 及 动 太 力 兴 州 能 的 影 响
住-姆夏即阻燃剂对柔顿散酯/ASA 复合材料阻燃性能及切芯刀子性能的影响
·····································
MWUN1s 刘 坏 氧 树 脂 及 多 尺 度 MWUN1s- 恢 针 维 /
浆醚醚酮和烯内基化合物改性双马来酰业胺复合材料微观结构及力学性能 ····································
·······陈宇飞,郭红缘,耿成宝,岳春艳,滕成君 (3081)



GFRP 复合材料叶片摆振运动表面位移与层间断裂韧性响应 ……… 董平,孙文磊,樊军,

#### 金属和陶瓷基复合材料

Q235 低碳钢表面等离子熔覆 TiB <sub>2</sub> -TiC/Fe 复合涂层及耐磨性
毕文彪,崔洪芝,张新杰,王佳峰,王明亮 (3097)
重熔温度对 WC <sub>P</sub> /Fe 复合材料界面特征及压缩断裂机制的影响
激光选区熔化成形原位自生 TiB <sub>2</sub> /Al-Si 复合材料的微观组织和力学性能
章敏立,吴一,廉清,张暘,李险峰,王浩伟(3114)
高温合金 GH3039 表面 ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合陶瓷涂层抗热震性能
C/C 复合材料的 SiC/Si-B₄C 涂层在 500~1 500℃的抗氧化机制
焦星剑,李同起,张中伟,刘宇峰,冯志海(3130)
其 他 心
碱式硫酸镁晶须/橡胶复合材料的制备
蝶翅精细分级结构纳米 Ag-Au/蝶翅复合材料的可控制备 Q玉,杨诚智,苏慧兰,张荻 (3146)
表面改性离子交换化学镀制备表面覆镍聚酰亚胺纤维 一 南希,田国峰,齐胜利,武德珍 (3154)
秸秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能,

	(3162)
纳米 TiO2/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化复合材料的包备及性能	
,	(3172)
氨基功能化纳米纤维素气凝胶的制备及性能 如	(3180)
可磁分离 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料的制备及其性能	
	(3189)
氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对 Cd(Ⅱ)的吸附	•••••
唐振平,毕玉玺,刘迎九, 滑熠龙, 凌辉, 谢水波	(3196)
金属有机骨架化合物 MIL-101 负载纳米 Ni 的制备及储氢性能	
	(3205)
腐蚀 Al 箔集流体对球状 LiFePO4/C 复合材料电性能的影响	
	(3212)
多孔碳纳米管纸负载中空硅微球作为阳极的高容量锂硅电池 李旭,孙晓刚,陈玮,王杰	(3219)
MnO₂纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极用于苋菜红的检测	•••••
贺全国,刘晓鹏,邓培红,刘军,李广利,梁静	(3227)
<b>《复合材料学报》</b> 征稿简则	(封三)

期刊基本参数: CN 11 - 1801/TB \* 1984 \* m \* A4 \* 316 \* zh \* P \* ¥60.00 \* 700 \* 38 \* 2018 - 11

#### 编辑:李 蓓

审校:万玉敏 孙丽娟

Acta Materiae Compositae Sinica (Monthly) Novembe

#### CONTENTS

#### **Resin Matrix Composites**

Preparation and thermal properties of the diamond/polyacrylonitrile composite fibers generated from electrospinning ..... ZHANG Wangxi, SUN Changhong, WANG Yanzhi, CHENG Xiaozhe, LIANG Baoyan, QIN Qi (2919) Preparation and properties of lanthanide metal-organic frameworks/polyimide composites ..... ..... WANG Tianqi, XIAO Guoyong, LU Yunhua, HAO Jican, CHI Haijun, DONG Yan, HU Zhizhi (2927) Preparation and properties of rapid ultra violet-curable acrylate systems used at ultra-low temperature ..... Preparation and properties of silaned graphene oxide/urushiol based benzoxazine-bismaleimide copolymer resin composites .... Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl buyral composite bipolar plates ..... ...... OUYANG Tao, YIN Shaofeng, XIE Zhiyong, GAO Pingping, TAO Tao, HUANG Qizhong (2950) Fabrication of mesoporous carbon/polyimide hybrid membrane by in the polymerization and their gas separation performance ZHANG vieyang, WANG Ting, WU Liguang, DAI Xiaoqing (2958) Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergicitic flame retarder natural rubber WANG Nang U Fang, WANG Sheng, FANG Qinghong (2966) ..... Properties of acid treated multi-walled carbon nanother cyanate esteries in composition ..... ..... LI Hongfeng, Quichunyan, WANG Dezhi, LIU Zhongliang, SU Kai, XIAO Wanbao (2973) Effect of laser on properties of carbon fibre and carbon fibre epoxy resin composites ..... ...... LIUYing, CAO Yilin, LI Gang, CHEN Bohan (2979) Effect of nano Ag content on laser marking properties of graphene microchip/PA6 composites ..... ..... TAO Shengxi, XIA Yanping, LIU Cherdin, MA Wenzhong, CAO Zheng, TAO Guoliang (2987) Effect of nanocarbon on interfacial properties of carbon fiber/ poxy composites based on microwave plasma enhanced chemical vapor deposition ..... ZHANG Ce, XU Zhiwei, GUO Xingfeng (2994) Effects of laser ablation on electric properties of quartz aber/cyanate resin wave-transmitting composite ..... ..... ZHANG Yongqiang, ZHANG Li, TAO Yanhui, ZHAO Jianheng, TAN Fuli (3001) Effect of deep mixing on dispersion and direct current electrical properties of nano SiO<sub>2</sub> /low density polyethylene composites ..... WU Qiang, YANG Jiaming, ZHAO Hong, ZHENG Changji, WANG Xuan, HAN Baozhong, CHEN Peiyun, ZHANG Tao (3008) Effects of inorganic nano ZnO or montmorillonite inorganic nanoparticles on dielectric properties of low density polyethylene Crystallization behavior and electrical tree resistance property of momtmorillonite-SiO2/low density polyethylene composite Comparison of properties between rice husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites ...... ZHANG Qingfa, YANG Keyan, CAI Hongzhen, KONG Lingshuai, LIU Jianbiao, JIANG Xuya (3044) Effect of phenyl-polyhedral oligometric silsesquioxane and amino-polyhedral oligometric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy (L-Lactic acid) ..... TANG Feng, LUO Chunyan, YANG Minrui, YANG Jingjing, ZHOU Hongwei, CHEN Weixing, QIANG Tao (3051) Flame-retardation synergism and dynamic mechanical properties of polycarbonate/ASA composites modified by silicon and organo-phosphate containing flame retardants ...... LIU Junwei, GAO Shanjun, SHEN Chunhui, WANG Kai, LI Siyu (3062) Effect of MWCNTs on mechanical properties of epoxy and multiscale MWCNTs-carbon fiber/epoxy composites ..... ..... DENG Huoying, LIANG Xin, GU Yizhuo, ZHANG Wenqing, JIANG Wenge, FANG Zhou (3073)



Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composites modified with poly (ether ether ketone

pounds ...... CHEN Yufei, GUO Hongyuan, GENG Chengbao, YUE Chunyan, TENG Response of surface displacement and interlayer fracture toughness of GFRP composite blades shimmy ......

..... DONG Ping, SUN Wenlei, FAN Jun, SU Yakun (3088)

#### Metal and Ceramic Matrix Composites

#### Others

Preparation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers at rubber in posites ..... CHEN Xi HE Huiqing, JIAN Lulu, YANG Fan (3137) Controllable synthesis of nano Ag-Au/butterfly wings completes with minoring fine hierarchical structure of butterfly wings YANG Chengzhi, SU Huilan, ZHANG Di (3146) Fabrication of surface-nickeled polyimide fiber via surface-modification ion-exchang and electroless plating technique ...... Dor Kanxi, TLON Guofeng, QI Shengli, WU Dezhen (3154) ..... Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride tement inorgani hight mass composites ..... ..... WANG Jiao XIAO Junhaa ZUO Yingforg, GUAN Pengfei, LI Wenhao, WU Yiqiang (3162) Preparation and properties of photocalytic composites of nano Tig Tolyester sea-island filament needle punched nonwoven O········ HWHaixia, ZHU Yaofeng, DONG Yubing, FU Yaqin (3172) ..... Preparation and characterization of 3- (2-appinethylamino) propylmethyldimethoxysilane-nano cellulose aerogels ..... ..... LIU Shuang, ZOANG Yang, ZHANG Tianmeng, JIANG Hua, YAO Yuan (3180) Preparation and properties of magnetic separation  $Fe(0_1/g-C_3 N_4 \text{ composites})$ ...... ZHOU Yin, ZHANG Ping, ZOU Sai, KANG Lihui, YANG Zhiwen, QI Hongcun, LI Sikun (3189) Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd( [] ) ..... TANG Zhenping, BI Yuxi, LIU Yingjiu, HUA Yilong, LING Hui, XIE Shuibo (3196) Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-101 loaded with nano Ni ..... LIU Fei, ZHAO Yanliang, LI Peng, LIANG Shujun, WANG Yongzhi (3205) Effect of corrosion for Al foils on electrical performance of sphere LiFePO<sub>4</sub>/C composite ..... ...... KE Xiang, XIAO Rengui, LIAO Xia, WANG Shaodan, MA Zhiming (3212) High capacity lithium silicon battery with hollow Si microspheres loaded with porous carbon nanotubes as anode ..... LI Xu, SUN Xiaogang, CHEN Wei, WANG Jie (3219) Preparation of MnO<sub>2</sub> nanorods-reduced graphene composite modified electrodes and application in detection of amaranth ..... ..... HE Quanguo, LIU Xiaopeng, DENG Peihong, LIU Jun, LI Guangli, LIANG Jing (3227)



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180122. 003

## 静电纺丝制备金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维

载 张旺玺\*1,2,4,孙长红<sup>1,4</sup>,王艳芝<sup>2,3</sup>,成晚哲<sup>1,4</sup>,察宝岩<sup>1,4</sup>,秦琦<sup>1,4</sup>

(1.中原工学院 材料与化工学院,郑州 451191; 2.河南省纺织服装协同创新中心,郑州 451191;3.中原工学院 纺织学院,郑州 451191; 4.河南省金刚石工具技术国际联合实验室,郑州 451191)

**摘 要:** 为了改善金刚石在聚合物中的均匀分散性,并提高导热性能,以不同粒度的金刚石和聚丙烯腈(PAN) 共聚物为原料,采用静电纺丝方法制备得到金刚石/PAN杂化复合纤维。通过改变纺丝溶液中金刚石的添加量, 研究了不同金刚石含量及不同粒度的金刚石对金刚石/PAN杂化复合纤维形态和热性能的影响。研究结果表明, 静电纺丝可以有效解决微米级金刚石在 PAN 聚合物中的分散问题,金刚石的粒度对纺丝的稳定性和连续性影响 很大,粒度为 0.5~1 μm 的金刚石经过纺丝可以有效地包覆在纤维中。当金刚石的粒度大于 1~2 μm 时,纺丝时 稳定性差,纤维中很少或几乎没有包覆金刚石颗粒。当金刚石粒度为 0.5~1 μm、实际质量分数为 38.5 wt%时, 金刚石/PAN 杂化复合纤维热导率最高,达到 1.923 W/(m·K)。

关键词: 静电纺丝;聚丙烯腈共聚物;金刚石;复合纤维;导改率;有机无机杂化 中图分类号: TQ164 文献标志码: A 文章编号: 1000-385 2018)11-2919-08

> Preparation and thermal properties of the diamond/polyacrylonitrile composite fibers generated from electrospinning

ZHANG Wangxi<sup>\*1, 2, 4</sup>, SUN Changhong<sup>1</sup>, WANG Yochi<sup>2, 3</sup>, CHENG Xiaozhe<sup>1, 4</sup>, • LIANG Bacyan<sup>1, 4</sup>, QINOT<sup>1, 4</sup>

### (1. School of Materials and Chemina Engineering, Chongyuan Unorsity of Technology, Zhengzhou 451191, China;

He'nan Province Collaborative Innovation Center of Textiles and Fashion, Zhengzhou 451191, China;
 School of Textiles, Zhongyuan Giversity of Textinology, Zhengzhou 451191, China; 4. He'nan

Joint International Research Laboratory of Diamond Engineering Technology, Zhengzhou 451191, China)

**Abstract:** In order to increase the distribution of diamond particles and the thermal conductivity of polyacrylonitrile (PAN) copolymers, the diamond/PAN hybrid composite fibers were obtained via electrospinning using PAN and different sized diamonds as raw materials. The effects of different contents and various sizes of diamond on the morphology and thermal properties of diamond/PAN composite fibers were studied with changing the mass fraction of diamond addition. The results show that electrospinning can give the ability to deliver microdiamonds in the form of well-dispersed particles into the polymer matrix, and the stability and continuity of the spinning are greatly affected by the particle size of the diamonds. The size of diamond of  $0.5-1 \ \mu m$  can be effectively coated in the diamond/PAN fiber, and the thermal conductivity of diamond/PAN fibers reaches  $1.923 \ W/(m \cdot K)$  when the actual mass fraction of diamond is  $38.5 \ W$ . However, when the size of diamond particles is greater than  $1-2 \ \mu m$ , the stability of the spinning is poor. As a result, it will lead to the diamond being little or not even appearing in the diamond/PAN fibers.

Keywords: electrospinning; polyacrylonitrile copolymers; diamond; composite fibers; thermal conductivity; organic-inorganic hybrid

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180122.003

收稿日期: 2017-10-26; 录用日期: 2018-01-16; 网络出版时间: 2018-01-24 16:55

**基金项目**:国家自然科学基金(51602356);河南省高校科技创新团队项目(151RTSTHN004);教育厅重点项目(18A430035)

通讯作者:张旺玺,博士,教授,硕士生导师,研究方向为碳基复合材料、超硬复合材料、纤维高分子材料 E-mail: 5546@zut.edu.cn

引用格式:张旺玺,孙长红,王艳芝,等.静电纺丝制备金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维[J].复合材料学报,2018,35(11):2919-2926. ZHANG Wangxi, SUN Changhong, WANG Yanzhi, et al. Preparation and thermal properties of the diamond/polyacrylonitrile composite fibers generated from electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2919-2926 (in Chinese).

随着现代电子设备的小型化、高度集成和多功 能化,电子元器件的快速散热问题变得越来越重 要。高分子聚合物具有质量轻、耐腐蚀、绝缘性 能好等优点,成为电子封装及热管理需要的主要 材料之一<sup>[1]</sup>。但是,聚合物的不足之处是导热性 差,经过添加无机填料可改善其导热性能,对于 提高电子器件的性能和寿命具有非常重要的 意义<sup>[2-4]</sup>。

为了提高聚合物的热导率,进行了许多研 究[5-15]。一方面,可以添加高导热填料,提高导热 性能。目前,已采用的导热填料有碳纳米管、石墨 烯、碳纳米纤维、炭黑、金刚石、金属微粒、SiO<sub>2</sub>、 BN、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等<sup>[5-12]</sup>。另一方面,可以施加外力 使分子链有序取向,从而提高聚合物的导热性能。 如, Wang 等<sup>[13]</sup> 通过拉伸聚乙烯纤维, 使分子链定 向排列,增强了热传导性能。Singh 等<sup>[14]</sup>使用了-种多孔的阳极氧化铝模板制备了聚噻吩纳米纤维 在模板被移除后,纳米纤维在孔中生长并保持垂直 排列。聚噻吩纤维的长度是由电荷通过电化单元而 定的,直径可以由模板孔的直径来控制,还方法制 备的聚噻吩纤维导热率达到 4.4 WX(m•K) 外,制备分子链有序排列的复合林果还有层层 装法、外加场诱导组装法、静电纺丝法[15]。在这些 方法中,静电纺丝法是一种简便有效、 制备出 连续超长、有序的微纳米纤维方法□℃而且该方法 还能明显提高粒子在聚合物中分散均匀性。静地纺 丝纤维膜柔韧性良好,是一种优良的界面导热材 料<sup>[17]</sup>。Datsyuk 等<sup>[18]</sup>制备了一种具有核壳结构的 碳纳米管聚苯并咪唑静电纺丝纳米纤维, 当碳纳米 管的质量分数为 1.94wt% 时,导热率高达 18 W/(m•K), 与纯聚苯并咪唑纤维相比, 增加了 近 50 倍。据报道称,静电纺丝法制备的纳米碳纤 维在纤维轴向上的热导率可以高达 700 W/(m· K),由此制备的纤维复合材料还具有良好的力学 性能[19-20]。金刚石具有卓越的导热性能和力学性 能,用途非常广泛[21],而且金刚石不导电,特别适 用于绝缘情况下使用,如电子封装领域。对采用微 米级金刚石与高分子聚合物共混静电纺丝制备纤维 还未见公开报道。本文采用不同粒度的微米级金刚 石和聚丙烯腈(PAN)共聚物为原料,利用静电纺丝 法纺制了金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维,并对纤 维的形态、结构及热性能进行了研究。



#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

PAN 为丙烯腈-丙烯酸甲酯-苯乙烯磺酸钠三 元共聚物, 黏均相对分子质量为 50000, 采用水相 悬浮聚合方法自制。四种不同粒度的金刚石粉末分 别命名为A、B、C、D, 粒度分别对应 0.5~1  $\mu$ m、 1~2  $\mu$ m、3~5  $\mu$ m 和 180~250  $\mu$ m, 纯度为 99%, 由河南省联合磨料磨具有限公司生产。溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 化学纯, 天大化工实验厂 生产。

#### 1.2 试样的制备

表1为金刚石和 PAN 配比方案。按照表1中 金刚石与 PAN 的质量分数,先把金刚石加入到 DMF → 磁力搅拌4 h,再添加适量的 PAN,70℃ 加热搅拌4 h,制备成一系列 PAN 质量浓度为 1%的纺丝溶液。将纺丝溶液加入到5 mL 的针筒 中,静电弦运时纺丝电压为 18 kV,纺丝时注射速 度为2 mL/h,纤维接收距离为 18 cm。

1.30 表征 >>>

3

采用德国 Carl Zeiss Jena 公司的 MERLIN COMPAC 型 FESEM,观察试样的微观形貌,观 察前喷金处理,操作电压为5kV。采用 Image J 软 件,根据文献[22]中的方法测量计算得到金刚石/ AN 杂化复合纤维的直径。

采用英国 RENISHAW 公司的 InVia 型显微激 光拉曼光谱仪分析纤维中的金刚石。扫描范围为  $800~2~100~cm^{-1}$ ,激光器波长为 514.5 nm,光谱 分辨率 $\leq 1~cm^{-1}$ ,室温下采用背散射方式,单色仪 狭缝宽为 24  $\mu$ m。

采用日本理学公司的 Ultima IV 型 XRD 对纤维 物相分析,标准尺寸铜靶(Cu  $K_a$ =0.154 06 nm),管 压为 40 kV,电流为 40 mA,功率为1.6 kW,扫描 速度为 10°/min,测角仪精度为±0.2°,扫描角度 为 10°~100°。

采用美国 NICOLET 5700 FTIR Microscope 对纤维试样化学结构进行分析。

采用德国 NETZSCH 公司 STA 409 PC 型 TG-DSC 分析仪,对纤维试样进行热分析,温度范 围为 30 ~ 1 300℃,升温速率为 20℃/min,Ar 气氛。

纤维中金刚石含量的计算分析方法:设定纤维 试样中金刚石的理论质量分数为 *M*<sub>1</sub>,即表 1 配料 时对应的金刚石质量分数。为测出纤维试样中金刚

#### 金刚石与聚丙烯腈(PAN)配比方案 表 1 Table 1 Scheme design of diamond and polyacrylonitrile(PAN)

Sample	Size of	Mass fraction/w	t %
No.	diamond/ $\mu m$	Diamond	PAN
		0	100.0
A1	0.5-1	23.1	76.9
A2	0.5 - 1	33.3	66.7
A3	0.5-1	44.4	55.6
A4	0.5-1	50.0	50.0
A5	0.5 - 1	60.0	40.0
В	1 - 2	23.1	76.9
С	3 - 5	23.1	76.9
D	180 - 250	23.1	76.9

石实际质量分数 M<sub>2</sub>,取 0.5 g 的电纺纤维,用 DMF 溶解、过滤、水洗、烘干,并称重得  $m, M_2$  计 算如下:

 $M_2 = \frac{m}{0.5} \times 100\%$ 

(1)

纤维的导热率测试计算方法:将纤维试样裁成。 12.7 mm×12.7 mm小方块,采用闪光法导热测试 仪(美国 TA 公司的 DXF500),测出 30℃时的热扩 散系数,则纤维试样的热导率λ可由 式计算 得到:

 $\lambda = \alpha C_{\rm p} \rho$ 

式中: α 和 ρ 分别是不同试样的热扩散系数和密 度,ρ通过称重法测量;C<sub>p</sub>是比热容、通过DSC 测得。



#### 结果与讨论 2

金刚石质量分数对金刚石/PAN 杂化复合纤 2.1 维微观形貌的影响

纺丝电压对所得纤维的纤维直径及静电纺丝工 艺稳定性均有很大影响。电压过低时,难以克服纺 丝溶液的表面张力,无法通过静电纺丝获得纤维。 当电压过高时,又会增加纺丝的不稳定性[22-23]。图 1 为粒度为 0.5~1 μm 的金刚石的质量分数对金刚 石/PAN杂化复合纤维形态的影响。试样 A1、A2、 A3、A4、A5的金刚石/PAN杂化复合纤维直径分 別是( $0.245 \pm 0.062$ )  $\mu$ m、( $0.308 \pm 0.083$ )  $\mu$ m、  $(0.288 \pm 0.072) \ \mu m$ ,  $(0.303 \pm 0.075) \ \mu m$ , (0.273)±0.065) µm。可以看出,纤维试样 A3 纤维直径 最大, G试样 A1 相比, 纤维直径增加了 25.7% 左 右义 金刚石质量分数继续增加时,纤维直径开始

聚合次流体从针头喷出后不是直线运动,而是 不稳定的三维抖动。这种不稳定性主要包括瑞利不 、轴对称入不稳定性、抖动性不稳定性[24], 不稳定时;在纤维上极易形成轮廓曲线圆润的梭子 但它与金刚石表面包覆少量聚合物 粒状物凸节有明显不同。随着纺丝溶液中金刚 ☎质量分数的增加,包覆在纤维中的金刚石数量增 1可以看出,在每根纤维上,金刚石之间



(a) A1





(d) A4

(e) A5

(f) Diamond powders

不同金刚石质量分数的金刚石/PAN杂化复合纤维和金刚石粉末(0.5~1 μm)的 SEM 图像 图 1

Fig. 1 SEM images of the diamond/PAN hybrid fibers with different diamond mass fraction and diamond powders (0.5-1 µm)

的间隔平均距离是几乎相同的,且随着金刚石质量 分数的增大,纤维包覆的金刚石之间平均间隔显著 减小。随着金刚石质量分数的增大,需要适度增加 电压,才能继续正常纺丝,由于绝缘的金刚石增 多,减小了单位体积液滴的电荷密度。在静电纺丝 过程中,随着溶剂的挥发、纤维固化、纤维对金刚 石的包裹拉伸,抑制了填料粒子的团聚,使粒子包 覆在纳米纤维中。

## 2.2 金刚石粒度对金刚石/PAN杂化复合纤维形态的影响

图 2 为纯 PAN 纤维和采用不同粒度的金刚石 为 C = 制备的金刚石/PAN 杂化复合纤维的 SEM 图像。可知,与纯 PAN 电纺纤维相比,加入金刚石后,每根纳米纤维的弯曲度均发生了明显变化,纯 PAN 末端 纤维相对较直,而加了金刚石的纤维发生了显著弯曲。加金刚石的纤维表面粗糙度也有所增加,与Behler 等<sup>[26]</sup>的研究结果相似。与纯 PAN 纤维相比,加了金刚石后的纤维直径增加了约 90 nm 随着金刚石的粒度增加,纤维直径基本没有发生变化,但是可纺性变差。在试样 A1、试样 A 纤维上, 1000 均能看到包覆金刚石的情况,而在金刚石粒度较大 1 000 900~的试样 C、试样 D 纤维上,很难观望包覆金刚石的标况。而在金刚石粒度较大 900~

2000年1月10日 夏合材料学報 1月10日

度相差很大,金刚石颗粒质量较大,包裹金刚石的 聚合物液滴在电场作用下无法克服金刚石的重力, 导致金刚石与纤维相互分离,难以包覆在金刚石/ PAN杂化复合纤维中。

#### 2.3 金刚石/PAN 杂化复合纤维结构

图 3 是金刚石/PAN 杂化复合纤维的 FTIR 图 谱。可知,在3 621 cm<sup>-1</sup>和3 539 cm<sup>-1</sup>处的峰为 —OH 振动峰,是由于多孔纤维膜容易吸收空气中 水分: 2 937 cm<sup>-1</sup> 和 2 870 cm<sup>-1</sup> 处峰是—CH<sub>3</sub>、  $-CH_2$  中碳氢键的伸缩振动峰; 2 244 cm<sup>-1</sup> 处强峰 为 C≡N 的伸缩振动峰; 1 731 cm<sup>-1</sup>处出现的强峰 是丙烯酸甲酯中 C --- O 的伸缩振动峰: 1 632 cm<sup>-1</sup> 处的峰为苯乙烯磺酸钠中苯环的骨架振动或共聚物 末端孤立 C = C 双键的伸缩振动造成的; 1 **(** cm 处 的 峰 为一CH<sub>2</sub> 的 弯 曲 振 动 峰; 处的中强峰为甲氧羰基中—CH。的弯 1074 cm<sup>-1</sup> 处的峰及其右肩上 曲振动 1040 m<sup>-1</sup>左右的峰是 S—O 键的对称伸缩振动和 物长链中分 骨架振动的共同结果。在波数 01 000 以下的峰基本都是苯环上的振动峰,如 范围内的峰为苯环上碳氢键间的面 900 600 cm 外弯曲振动, 此范围以上的峰都是 PAN 共聚物的 而金刚石曲线上1082 cm<sup>-1</sup>处出现了一个宽而 强的峰是 C-C的伸缩振动峰,说明金刚石表

(c) B



(b) A1

(a) Pure PAN fibers



图 2 纯聚丙烯腈(PAN)纤维和添加不同粒度金刚石的金刚石/PAN 杂化复合纤维 SEM 图像 Fig. 2 SEM images of pure PAN fibers and diamond/PAN hybrid fibers with different sizes of diamond





面基团主要是 C—O—C<sup>[27]</sup>。

图 4 是粒度为 0.5~1 µm 的金刚石和采用金 刚石粒度为 0.5~1 µm 的不同金刚石质量分数的 金刚石/PAN 杂化复合纤维的 Raman 图谱。可如, 只有位于 1 332 cm<sup>-1</sup>附近尖锐的散射峰,其峰对应 于金刚石的 sp3 杂化 C—C 振动,而没有石墨 sp2。 说明金刚石/PAN 杂化复合纤维中只含有单晶金配 石晶体结构,且随着金刚石质量分数的增加,金刚 石的特征峰逐渐增强。

图 5 是不同金刚石质量分数的金刚不 PAN 杂 化复合纤维的 XRD 图谱。图 6 是不同粒度金刚石 制备的金刚石/PAN 杂化复合纤维的 XRD 图谱。 图 5 和图 6 中均只出现了对应于金刚石 1111)、 (220)、(311)晶面的分别位于 20 为 43.8°、75.2°、 91.5°的衍射峰。由图 5 可知,随着金刚石/PAN 杂 化复合纤维中金刚石质量分数的增加,金刚石衍射 峰的强度逐渐增强。由图 6 可知,随着金刚石/ PAN 杂化复合纤维中金刚石粒度的增大,金刚石 衍射峰的强度逐渐增强。图 6 中纤维试样 D 的 XRD 图谱都没有出现金刚石衍射峰,说明采用 180~250 µm 粒度的金刚石通过静电纺丝制备的杂 化复合纤维中不存在金刚石,与前面 SEM 观察结 果一致。

#### 2.4 金刚石/PAN 杂化复合纤维的热性能

图 7 是金刚石/PAN 杂化复合纤维的 TG 和 DSC曲线。从图 7(a)可以发现,95~200℃的小失 重区间是试样中残留水份和残余溶剂 DMF 挥发造成的。



图 5 不同金刚石质量分数的金刚石/PAN 杂化 复合纤维的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of diamond/PAN hybrid fibers with different mass fraction of diamond

金刚石/PAN杂化复合纤维的主要分解温度区间是 300~360℃。由于金刚石的热稳定性好于



图 6 纯 PAN 纤维和不同粒度金刚石的金刚石/PAN 杂化 复合纤维 XRD 图谱





- 图 7 不同金刚石质量分数的金刚石/PAN 杂化复合纤维和 金刚石粉末(0.5~1 μm)TG 和 DSC 曲线
- Fig. 7 TG and DSC curves of diamond/PAN hybrid fibers with different mass fraction diamond and diamond powders  $(0.5-1 \ \mu m)$

PAN 聚合物,随着纤维中金刚石的加入,提高了金 刚石/PAN 杂化复合纤维的分解温度。

#### 表 2 金刚石/PAN 杂化复合纤维中

及其热导率

复名

#### Table 2 Mass fraction of diamond and thermal conductivity

of diamond/PAN hybrid fibers

	Mass fraction of	of diamond	
No.	Theoretical mass fraction $M_1/{ m wt}\%$	Actual mass fraction M <sub>2</sub> /wt%	Thermal conductivity/ W(m•K) <sup>-1</sup>
A1	23.1	20.9	$1.564 \pm 0.003$
A2	33.3	28.7	$1.813 \pm 0.003$
A3	44.4	36.6	$1.854 \pm 0.002$
A4	50.0	38.5	$1.923 \pm 0.002$
A5	60.0	43.1	$1.912 \pm 0.002$

对采用粒度为 0.5~1 μm 金刚石纺制的金刚石/ PAN 杂化复合纤维进行了热导率和纤维中金刚石的 实际含量测试分析,结果如表 2 所示。可知,当金刚 石砂际质量分数为 38.5wt%时,金刚石/PAN 杂化 复合纤维的热导率最高,达到了 1.923 W/(m•K), 比纯 PAO的热导率0.048 W/(m•K)<sup>[28]</sup>提高了 40

(1) 分析选用四种不同粒度的金刚石,采用静电纺丝、制备了金刚石/聚丙烯腈(PAN)杂化复合纤维。采用粒度为 0.5~1 μm 的金刚石制备的金刚 (PAN 杂化复合纤维直径在(0.245±0.062)~ (0.308±0.083) μm 范围之间。金刚石的粒度对纺 丝的稳定性和连续性影响很大,粒度为 0.5~1 μm 的金刚石经过纺丝可以有效的包覆在金刚石/ PAN 杂化复合纤维中;粒度为 1~2 μm 的金刚石 也能部分包覆在金刚石/PAN 杂化复合纤维中; 采用粒度为3~5 μm 和 180~250 μm 的金刚石制 备金刚石/PAN 杂化复合纤维,纺丝时稳定性差, 而且金刚石难以包覆在金刚石/PAN 杂化复合纤维,

(2) 粒度为 0.5~1 μm 的金刚石能均匀分散在 金刚石/PAN 杂化复合纤维中, 解决了微米级金刚 石在 PAN 聚合物中的分散问题。当金刚石的实际 质量分数为 38.5wt%时, 金刚石/PAN 杂化纤维的 热导率最高,达到了 1.923 W/(m•K)。

#### 参考文献:

 [1] 吴贺君,董知韵,卢灿辉,等.固相剪切碾磨对 Al/低密度聚
 乙烯导热复合材料结构与性能的影响[J].复合材料学报, 2017,34(3):530-539.

贈別

WU H J, DONG Z Y, LU C H, et al. Effect of solid-state shear milling on the structures and properties of thermally conductive Al/LLDPE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 530-539 (in Chinese).

- ZENG X L, SUN J J, YAO Y M, et al. A combiation of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J].
   ACS Nano, 2017, 11(5): 5167-5178.
- [3] 张旺玺,穆云超,梁宝岩,等. 金刚石先进复合材料的研究及应用[J]. 超硬材料工程,2014,26(3):10-13.
  ZHANG W X, MU Y C, LIANG B Y, et al. Application and development of advanced diamond composites[J]. Superhard Material Engineering, 2014, 26(3):10-13 (in Chinese).
- [4] FENG W, QIN M, FENG Y. Toward highly thermally conductive all-carbon composites: Structure control[J]. Carbon, 2016, 109: 575-597.
- [5] PUNETHA V D, RANA S, YOO H J, et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A com-parison study between CNT and graphene
   [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 67: 1-47.
- [6] WU S, LADANI R B, ZHANG J, et al. Alignin multilayer graphene flakes with an external electric field to improve mult tifunctional properties of epoxy nanocomposites[J]. Carbon 2015, 94: 607-618.
- [7] MOORE A L, CUMMINGS A T, JENSEN I M, et al. Thermal conductivity measurements of nylor 11 carbon nanofiber nanocomposites[J]. Journal of Heat Transfer, 2009, 131(9): 773-776.
- [8] NORKHAIRUNNISA M, AZIZAN A, MARIATI M, et al. Thermal stability and electrical behavior of polydimethylsiloxane nanocomposites with carbon nanotubes and carbon black fillers[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46 (8): 903-910.
- [9] WANG W, BIAN W, YANG Y. Incorporation of nanodiamond into an epoxy polymer network with high thermal conductivity for electrical insulations[C]//IEEE International Conference on Dielectrics. Montpellier: IEEE, 2016: 868-871.
- [10] KHAN W S, ASMATULU R, AHMED I, et al. Thermal conductivities of electrospun PAN and PVP nanocomposite fibers incorporated with MWCNTs and NiZn ferrite nanoparticles[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2013, 71(9): 74-79.
- [11] 陈金,王春锋,王永亮,等.纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /
   PE-EVA 复合材料导热性能与力学性能的影响[J].复合材

料学报,2015,32(5):1286-1293.

CHEN J, WANG C H, WANG Y L, et al. Effcets of nano  $Al_2O_3$  distribution on thermal conductivity and mechanical property of  $Al_2O_3/PE$ -EVA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1286-1293 (in Chinese).

 [12] 刘加奇,卢咏来,杨海波,等. 粒子空间分布与复合材料导 热性能关系的模拟研究[J]. 复合材料学报,2011,28(5): 12-19.

LIU J Q, LU Y L, YANG H B, et al. Numerical investigation of the effect of partical spatial distribution on the thermal conductivity of composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 12-19 (in Chinese).

- [13] WANG X, HO V, SEGALMAN R A, et al. Thermal conductivity of high-modulus polymer fiber[J]. Macromolecules, 269, 46(12): 4937-4943.
- [14] SINGH V, BOUGHER T L, WEATHERS A, et al. High thermal coductivity of chain-oriented amorphous polythiophener Nature Nano-technology, 2014, 9(5): 384-390.
- [15] 吕青,颜红侠,刘超采合物/定向石墨烯复合材料研究进展 [15]. 工程塑料 (1, 2016, 44(2): 140-144.
  - LV Q, YAN H X, LIU C. Research progress in polymer/ alignet grapheme composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2): 140-144 (in Chinese).
  - AIZJ, ZHUC, GUOJ, et al. Electrospun carboxyl multiwalled carbon nanotubes grafted polyhydroxybutyrate composite nanofibers membrane scaffolds: Preparation, characterization and cytocompatibility [J]. Materials Science and Engineering C, 2018, 82: 29-40.
- [17] 王文轩. 基于纳米技术的新型界面散热材料[D]. 上海:上海大学,2008.

WANG W X. New interface heat dissipation material based on nanotechnology [D]. Shanghai: Shanghai University, 2008 (in Chinese).

- [18] DATSYUK V, TROTSENKO S, REICH S. Carbon nanotube-polymer nanofibers with high thermal conductivity[J]. Carbon, 2013, 52(2): 605-608.
- [19] 李智璐, 贺爱华. 静电纺丝法制备聚合物功能纤维的研究进展[J]. 合成纤维, 2015, 44(2): 28-33.
  LI Z L, HE A H. Progress of functional polymer fibers by electrospinning[J]. Synthetic Fiber in China, 2015, 44(2): 28-33 (in Chinese).
- [20] DELAVAR Z, SHOJAEI A. Enhanced mechanical properties of chitosan/nanodiamond composites by improving interphase using thermal oxidation of nanodiamond [J]. Car-Bohydrate Polymers, 2017, 167: 219-228.

 $\lceil 21 \rceil$ 陈燕, 葛恩德, 傅玉灿, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料制 孔技术研究现状与展望[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 301-316.

> CHEN Y, GE E D, FU Y C, et al. Review and prospect of drilling technologies for carbon fiber reinforced polymer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 301-316 (in Chinese).

- [22] SAMBUDI N S, KIM M G, PARK S B. The formation of web-like connection among electrospun chitosan/PVA fiber network by the reinforcement of ellipsoidal calcium carbon-ate [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 60: 518-525.
- [23] ASHRAF A, ELHAMID M. Electrospinning optimization for precursor carbon nanofibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(10): 1681-1687.
- $\lceil 24 \rceil$ RENEKER D H, YARIN A L. Electrospinning jets and pol-
- [25]

复

究,2010,21(3):1-7.

ZHANG W X. Electrospinning prepared polyacrylonitrile carbon nanofibers [J]. Textile Science Research, 2010, 21 (3): 1-7 (in Chinese).

- [26] BEHLER K D, STRAVATO A, MOCHALIN V, et al. Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings [ J ]. ACS Nano, 2009, 3(2): 363-369.
- [27] 朱明华, 胡坪. 仪器分析第 4 版 [M]. 北京: 高等教育出版 社,2008.

ZHU M H, HU P. Instrumental analysis: Version 4[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008 (in Chinese).

[28] 辛东坡, 覃小红, 王善元. 静电纺纳米纤维非织造布的热湿 传递性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2009, 35(2): 148-152.

XOD P, QIN X H, WAGN S Y. Thermal and moisture viransport properties of electrospun nanofiber non-woven fabymer nanofibres[J]. Polymer, 2008, 49; 2387-2425. 张旺玺. 电纺丝制备 PAN 基纳米碳纤维[J]. 纺织科学研认名. POLY 2009 (12): 148-152 (in Chinese). Journal of Donghua University (Natural Science),



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180126. 002

## 镧系金属有机骨架/聚酰亚胺复合材料的 制备及其性能

#### 王天琦,肖困勇\*,鲁云华\*,都继璨,迟海军,董岩,胡知之

(辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

要: 采用水热法合成两种含镧系稀土金属的金属有机骨架: 1,3,5-均苯三甲酸铽(Tb(BTC))和 1,3,5-均苯 摘 三甲酸铕(Eu(BTC)),采用原位法以1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯(6FAPB)和1,2,3,4-环丁烷四酸二酐 (CBDA)为单体,将Tb(BTC)和Eu(BTC)分别引入到聚酰亚胺(PI)中,制备出Tb(BTC)和Eu(BTC)质量分数分 别为 7wt%的 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 两种复合材料膜。利用 FTIR、紫外-可见光谱仪(UV-vis)、TGA、 XRD、SEM、万能拉伸试验机和气体渗透性测试等对 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的结构和性能进行 表征。研究结果表明,Tb(BTC)和 Eu(BTC)含有较少的孔结构、且孔径在介孔范围,但热稳定性较高。 Tb(BTC)和 Eu(BTC)的加入提高了 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/RI 复合材料的热性能和力学性能, 玻璃化转变温 度由纯PI(6FAPB-CBDA)的 351.9℃分别提高到 358.0℃和 350.0℃和 500.0℃,失重 500.000 从热分解温度由 431.6℃分别提高到 447.8℃和 441.1℃, 拉伸强度由 60.8 MPa 分别提高到 777 MPa 和 70.4 MPa, 杨氏模量由 1.54 GPa 分别提高 到2.80 GPa和 2.17 GPa。但 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC) I 复合材料联的光透明性有50降低,500 nm 处的光透过 气体渗透测试结果表明, Tb(BTC)和Eu(BTC)的加入均可提高 率由 82.3%分别下降到 23.0%和 24.2%。 、 和 CO₂ 的渗透性较高,分别为 119.23、15.02、 PI(6FAPB-CBDA)膜的气体渗透性,Eu(TBC、Tr对 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 3. 21 和 90. 35 Barrer, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 为 4. 68, COCK<sub>2</sub> 为 28. 15 关键词: 金属有机骨架;聚酰亚胺;复合材料;热性能力学性能;气 离性能;光学性能 文章编号: 文献标志码 中图分类号: TB332; TQ323.8 1000-3851(2018)11-2927-08

#### Preparation and properties of lanthanide metal organic frameworks/polyimide composites

WANG Tianqi, XIAO Guoyong \* U Yunhua HAO Jican, CHI Haijun, DONG Yan, HU Zhizhi (School of Chemical Engineering, University Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Two kinds of lanthanide metal-organic frameworks such as terbium benzene-1,3,5-tricarboxylate (Tb (BTC)) and europium benzene-1,3,5-tricarboxylate (Eu(BTC)) were synthesized by hydrothermal method. 1,4-bis (2-trifluoromethyl-4-aminophenoxy)benzene (6FAPB) and 1,2,3,4-cyclobutane dianhydride (CBDA) as the monomers of polyimide (PI), the Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites containing 7wt% Tb(BTC) or Eu(BTC) (mass fraction) were prepared by the in-situ polymerization. The structure and properties of the Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites were characterized by FTIR, UV-visible spectrometer (UV-vis), TGA, XRD, SEM, universal tensile testing machine and gas permeabilities testing. These experimental results show that Tb(BTC) and Eu(BTC) contain very few pore structures, belonging to the mesoporous range, and exhibit high thermal stabilities. The introduction of Tb(BTC) and Eu(BTC) improves the thermal and mechanical properties of PI(6FAPB-CBDA). The glass transition temperatures increase from 351.9°C of pure PI(6FAPB-CBDA) to 358.0°C and 354.8°C, and the 5% thermal decomposition temperatures increase from 431.6°C to 447.8°C and 441.1°C. The tensile strengths

鲁云华,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为聚合物基复合材料、气体分离膜材料 E-mail: lee.lyh@163.com

WANG Tianqi, XIAO Guoyong, LU Yunhua, et al. Preparation and properties of lanthanide metal-organic frameworks/polyimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11); 2927-2934 (in Chinese).

收稿日期: 2017-10-20; 录用日期: 2017-12-10; 网络出版时间: 2018-01-29 15:02

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180126.002

基金项目:国家自然科学基金(21406102);辽宁省优秀人才项目(LJQ2015053)

通讯作者:肖国勇,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为有机功能材料 E-mail: xiao\_guoyong@163.com

**引用格式:** 王天琦,肖国勇,鲁云华,等. 镧系金属有机骨架/聚酰亚胺复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11): 2927-2934.



of Tb (BTC)/PI and Eu (BTC)/PI composites increase from 60.8 MPa to 77.7 MPa and 70.4 MPa, and the Young's modulus increase from 1.54 GPa to 2.80 GPa and 2.17 GPa, respectively. However, the optical transmittances at 500 nm of Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites reduce from 82.3% to 23.0% and 24.2%. The results of gas permeability testing show that both of Tb(BTC) and Eu(BTC) can improve the gas permeabilities of the PI-(6FAPB-CBDA) membrane. The effect of Eu(BTC) is better than Tb(BTC). The permeabilities of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> of Eu(TBC)/PI composite are 119.23, 15.02, 3.21 and 90.35 Barrer, respectively, and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is 4.68,  $CO_2/N_2$  is 28.15.

Keywords: metal-organic frameworks; polyimides; composites; thermal properties; mechanical properties; gas separation properties; optical properties

气体膜分离技术具有分离效率高、低能耗、无 污染和设备简单等优点,在天然气净化、H<sub>2</sub>回收、 有机蒸汽回收等领域应用广泛<sup>[1-3]</sup>。膜分离技术的 核心是膜材料,也是发展膜分离技术的关键。聚酰 亚胺(PI)以其优异的力学性能、热稳定性和化学稳 定性及对气体良好的选择性,已受到膜科学工作者 的广泛关注<sup>[4]</sup>。然而,传统 PI 的溶解性较差,且膜 的气体渗透性较低,阻碍了其广泛应用。目前,提 高 PI 膜气体渗透性的方法除了通过分子结构设计 提高聚合物自身的刚性和自由体积外,在聚合

金属有机骨架是近年来新开发出的 种有机-无机多孔材料,其特点是具有较高的比表面积和发 达的孔结构[8]。研究发现,将金属名机骨架引入 中制得的混合基质膜材料具有较好的气体渗透性 段翠佳等<sup>[9]</sup>将三种金属有机骨架微米级、,5-均苯 三甲酸合铜(Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>)、亚微米级Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 和沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-8)分别引入到 PI(TMPDA-ODPA)中,制得金属有机骨架体积分 数为 30vol% 的 混 合 基 质 膜 材 料, 亚 微 米 级 Cu3(BTC)2使渗透系数增加了 1.75 倍, ZIF-8 和微 米级 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 使渗透系数增加了 3 倍左右。 Wang 等<sup>[10]</sup>将 ZIF-8 引入到 PI(TBDA2-6FDA)中, 发现膜材料的 CO2 气体渗透性从 285 Barrer 提高 到1437 Barrer。因此,金属有机骨架的引入可有 效提高 PI 膜材料的气体渗透性能[11-15]。目前,含 镧系稀土元素的金属有机骨架以其特殊的光学特性 多用作光转化材料、有机电致发光器件、荧光探针 材料、有机溶剂传感器等[16]。将此类金属有机骨 架引入 PI 中, 研究其对 PI 膜性能的影响, 对扩大 其应用范围具有重要意义。

含氟 PI 由于引入了氟原子,不仅改善了 PI 的 溶解性,而且赋予其更加优异的光学性能和气体分 离性能<sup>[17-23]</sup>。且经无机组分杂化改性后的 PI 往往 表现出优异的力学性能和热性能<sup>[24-25]</sup>。因此,本文 采用原位聚合法,以1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯 氧基)苯(6FAPB)为二胺,1,2,3,4-环丁烷四酸二 酐(CBDA)为二酐,将自制的两种含镧系稀土金属 的金属有机骨架 1,3,5-均苯三甲酸铽(Tb(BTC)) 和1.3.9-均苯三甲酸铕(Eu(BTC))分别原位引入 到OI(6FAPB-CBDA)中,制备出 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料。研究 Tb(BTC) 和 Eu(BTC)/PI 复合材料。研究 Tb(BTC) 和 Eu(BTC)/PI 复合材料。研究 Tb(BTC)/PI 复 合材料的热性能、力学性能、光学性能以及气体分 离让能的影响

## 华i 实验被料及方法

#### 1.1 原材料

4.2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)和1,4-双(2-氟甲基-4-氨基苯氧基)苯(6FAPB),纯度> 98%,由鞍山华辉光电子材料科技有限公司提供。 1,3,5-均苯三甲酸(H<sub>3</sub>BTC),购自国药集团化学试 剂有限公司。六水硝酸铽(Te(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)、六 水硝酸铕(Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)、乙醇和N,N-二甲基 甲酰胺(DMF)均为分析纯,购自萨恩化学技术(上 海)有限公司。

#### 1.2 Tb(BTC)和 Eu(BTC)的合成

采用水热合成法制备金属有机骨架 Tb(BTC) 和 Eu(BTC)<sup>[26-27]</sup>,制备过程如图 1 所示。首先,将 0.900 g (2.0 mmol)的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O、0.420 g (2.0 mmol)的 H<sub>3</sub>BTC、3 mL H<sub>2</sub>O和 3 mL 乙醇依 次加入到 20 mL 水热合成反应釜中。待其全部溶 解后,置于鼓风干燥箱中,120℃加热 12 h。冷却 至室温后,过滤,用乙醇清洗 3 次,得到白色粉末 Eu(BTC)。Tb(BTC)按照同样方法制得。

#### 1.3 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的 制备

采用原位聚合法制备 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料。首先,将一定量的





Tb(BTC)或 Eu(BTC)加入到 DMF 中,并超声分 散2 h。然后,在上述混合液中加入 0.01 mol 的 6FAPB,机械搅拌 0.5 h,待其完全溶解后加入等 摩尔量的 CBDA,并于室温下继续搅拌 8 h,反应得 到均匀 黏稠的 Tb(BTC)/聚酰 胺酸(PAA)或 Eu(BTC)/PAA 溶液。将该溶液均匀涂布在洁净 的玻璃板上,置于 40℃热台上干燥 24 h,挥发掠大 部分溶剂,再置于干燥箱中,梯度升温,30℃/ 30 min、150℃/30 min、200℃/30 min、和 250℃/ 15 min。降至室温后,脱膜,得到 Tb(BTC)或 Eu(BTC)质量分数为 7wt%的复合材料,制备过程 如图 2 所示。纯PI(6FAPB-CBDA)采用相同的方 法制备,并与Tb(BTC)/PI和 Eu(BTC)、PI 复合材, 料的性能进行比较。





图 2 Tb(BTC)/聚酰亚胺(PI)和 Eu(BTC)/PI 复合材料的制备 Fig. 2 Preparation of Tb(BTC)/polyimide (PI) and Eu(BTC)/PI composites

#### 1.4 测试与表征

采用美国尼高力公司的 Nicolet iS10 型 FTIR 表征 材料的化学结构,扫描范围为4 000~



500 cm<sup>-1</sup>。采用美国 PE 公司的 TG 热稳定性能, N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 升 温范围为室温~700℃。采用美国 PE 公司的 DSC 4000型 DSC 表征聚合物的玻璃化转变温度( $T_a$ ), N<sub>2</sub> 氛围,升温速率为 20℃/min,温度范围为 50~ 400℃。采用荷兰帕纳科公司的 XRD 表征金属有 机骨架及其复合膜的微观结构, CuKα射线, 管电 压为 40 kV, 管电流为 200 mA, 扫描范围为 2θ= 5°~60°。采用美国康塔公司的 Autosorb-1 型全自 动比表面和孔径分布仪表征自制金属有机骨架材料 的孔结构和比表面积,测试气体为 N<sub>2</sub>,测试温度为 77 K。采用美国 PE 公司的紫外-可见光谱仪(UVvis)表征膜材料的光学透明性,扫描范围为 200~ 700 nm 采用上海衡翼 HY-0580 微机控制电子万 能林科试验机测试膜试样的力学性能, 拉伸载荷为 5 000 N, 拉伸速率为 5 mm/min。采用德国 Zeiss-ZIGMA NO 的 FESEM 观察膜材料的断面微观形 貌, 膜试样在液氮 **吃**施断, 断面做喷金处理。在 验室自制的 学校渗透测试仪上,采用恒压力变 体积法测定模材料对 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub> 四种纯 气体的渗发性能,测试温度为30℃,跨膜压力为 0.05 MPa, 根据下式得到膜的渗透性与选择性:  $P = F/(S\Delta p/L)$ (1)

为膜两侧压差(MPa); L 为膜厚度( $\mu$ m);  $P_A$ 、 $P_B$ 分别为气体 A、B 的渗透性;  $\alpha_{A/B}$ 为膜对 A 与 B 气 体的选择性。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 Tb(BTC)和 Eu(BTC)的气体吸附性和热性能

图 3 是 Tb(BTC)和 Eu(BTC)的 N<sub>2</sub> 吸脱附等 温线。可以看出,这两种金属有机骨架均表现出逐 渐弯曲的等温线,在低压区吸附量少,压力越高吸 附量越多。计算可知,Tb(BTC)和 Eu(BTC)的比 表面积分别为 12.7 m<sup>2</sup>/g和 9.5 m<sup>2</sup>/g,孔体积分别 为 0.021 cm<sup>3</sup>/g和 0.042 cm<sup>3</sup>/g,低结晶度和杂晶 的存在可能是比表面积较小的主要原因。从比表面 积可以看出,Tb(BTC)和 Eu(BTC)所含的孔结构 较少,但 Tb(BTC)的孔径在 12 nm 左右, Eu(BTC)的孔径在 5 nm 左右,都属于介孔范围。

图 4 为 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和





Eu(BTC)/PI复合材料的 TGA 和 DSC 曲线,相应 的热性能数据见表 1。由图 4(a)可知, Eu(BTC)和 Tb(BTC)在 520℃之前,质量没有发生明显变化, 说明这两种金属有机骨架不含结晶水,且热稳定性 较高。两者相比, Tb(BTC)比 Eu(BTC)具有更高 的热稳定性。本文制膜过程的热处理终温为 250℃,因此 Eu(BTC)和 Tb(BTC)的结构均能伤 持完整,不会发生热分解。PI(6E PB-CBDA) 含有脂环结构,其热分解温度较全芳香族 PN低,失 重5%热分解温度为431.6℃,失重10%、分解温 度为455.6℃,具有较好的热稳定长。分别加入 7wt%的 Tb(BTC) 和 Eu(BTC)后, Tb(BTC) 个I 和 Eu(BTC)/PI 的热稳定性均有所提高, 失重 5% 热分解温度分别提高到 447.8℃和 441.1℃,失重 10%热分解温度分别提高到 469.1℃和 489.9℃。 这是因为 Tb(BTC) 比 Eu(BTC)具有更高的热稳 定性,所以 Tb(BTC)对 PI(6FAPB-CBDA)的热稳 定性有更明显的提高作用。

由图 4(b)可知, PI(6FAPB-CBDA)的  $T_g$  值在 351.9℃ 左右,分别加入质量分数为 7wt%的 Eu(BTC)和 Tb(BTC)后, $T_g$ 值分别提高到



Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites

354.8℃和 358.0℃,这是由于 Eu(BTC)和 Tb(BTC)的加入阻碍了聚合物分子链段的自由运动。因此,适量 Eu(BTC)和 Tb(BTC)的加入可显 著提高 PI(6FAPB-CBDA)的热性能。

#### 2.2 Tb(BTC)/PI和Eu(BTC)/PI的结构

图 5 为 Eu(BTC)、Tb(BTC)、PI(6FAPB-CB-DA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 的红外图谱。 在 948 cm<sup>-1</sup>处出现了 C—O—Tb 和C—O—Eu的特 征峰,说明镧系稀土金属 Eu 或 Tb 与 H<sub>3</sub>BTC 间已

表 1 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的光学性能、热性能和力学性能 Table 1 Optical, thermal and mechanical properties of PI(6FAPB-CBDA), Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites

Samples	Thickness/ μm	$\lambda_{ m cutoff}/$ nm	$T_{500 \ \mathrm{nm}} / \ \%$	$T_{ m g}/$ °C	$T_{5\%}$ / °C	$T_{10\%} / C$	Tensile strength/MPa	Young's modulus/GPa	Broken elongation/%
PI-(6FAPB-CBDA)	57	309	82.3	351.9	431.6	455.6	60.8	1.54	3.79
Tb(BTC)/PI	62	330	23.0	358.0	447.8	469.1	77.7	2.80	3.82
Eu(BTC)/PI	85	330	24.2	354.8	441.1	459.9	70.4	2.17	3.82

Notes:  $\lambda_{cutoff}$ —UV cutoff wavelength;  $T_{500 \text{ nm}}$ —Transmittance at 500 nm;  $T_g$ —Glass transition temperature obtained from DSC curves;  $T_{5\%}$  and  $T_{10\%}$ —Temperature at 5% or 10% mass loss in N<sub>2</sub>.





经形成骨架结构。在 PAA 经热亚胺化转变成 PI 后,在1709 cm<sup>-1</sup>和1782 cm<sup>-1</sup>处出现的特征峰分 别归属于酰亚胺基团中 C — O 的对称和非对称 动;在1373 cm<sup>-1</sup>处的特征峰归属于酰亚胺,中 C—N 振动,表明经热亚胺化反应成了制得 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI和KUBTC)/PI 复合材料。但由于 Eu(BTC)和 Tb(BTC)的加入 均为7wt%,其特征峰在 Tb(BTC)/ RI 和 Eu(BTC)/PI复合材料中显示较弱。

图 6 是 Eu(BTC)、Tb(BTC)、PICFAPB-CB-DA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 的 XRD 图谱。 可知,典型的宽衍射峰说明 PI(6FAPB-CBDA)为 无定型结构。Tb(BTC)和 Eu(BTC)的衍射峰位置 与文献[26-27]报道结果一致,说明已经得到了目



图 6 Eu(BTC)、Tb(BTC)、PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的 XRD 图谱



标产物。Eu(BTC)/PI和 Tb(BTC)/PI 中分 别观 察到了 Eu(BTC)和 Tb(BTC)的特征衍射峰,说明 Eu(BTC)和 Tb(BTC)在 PI(6FAPB-CBDA)中保持 了比较稳定的结构。

2.3 Tb(BTC)/PI和 Eu(BTC)/PI的光学和力学 性能

图 7 为 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 的紫外-可见光透过曲线,相应的光 学性能数据如表 1 所示。可以看出,由于Eu(BTC) 和 Tb(BTC)的加入,Tb(BTC)/PI 和Eu(BTC)/PI 的光透明性明显降低。500 nm 处的透过率由 82.3%分别下降到 23.0%和 24.2%,紫外截止波 长由 309 nm 增加到 330 nm,且薄膜由无色透明状 向白色不透明状转变。这说明 Eu(BTC)和 Tb (BTC)的加入阻碍了可见光的透过,降低了 PI (CAPB-CBD不)膜材料的光学透明性。

20 图 8 为PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BT )PI 的应力, 空变曲线, 相应的力学性能 数据如表 1 所示: 可知, 加入 Eu(BTC)和 Cu(BTC)/PI和 Tb(BTC)/PI的拉 C)后, 伸强度由如PI(6FAPB-CBDA)的 60.8 MPa 分别 提高到Q70.4 MPa 和 77.7 MPa,杨氏模量由 1、54 CPa分别提高到 2.17 GPa 和 2.80 GPa, 断裂 ●长率由 3.79%分别提高到 3.82%和 3.82%,这 说明金属有机骨架Eu(BTC)和 Tb(BTC)起到了增 强、增韧作用。经比较,Tb(BTC)比Eu(BTC)的 提高幅度更大。力学性能的提高主要源于 Tb(BTC)和 Eu(BTC)在PI(6FAPB-CBDA)中较为 均匀的分散,目这两种金属有机骨架和 PI 之间产生



Fig. 7 Optical properties of PI(6FAPB-CBDA), Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites





了良好的相容性, 使受到的外力载荷得到有效传递。 2.4 Tb(BTC)/PI和 Eu(BTC)/PI的气体分离 性能

PI (6FAPB-CBDA)、Tb (BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 膜材料的气体分离性能见表 2。可 知,PI(6FAPB-CBDA) 膜材料对 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和、 CO<sub>2</sub> 四种气体的渗透通量分别为 52.68、8.6 1.47、45.76 Barrer,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为 4.95,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为 31.13,表现出较好的气体渗透性能。加入 Eu(BTC)和 Tb(BTC) 后,Tb (**DTC**)/PI 和 26 支合材料学報 第

Eu(BTC)/PI 对四种气体的渗透性的用限 (6FAPB-CBDA)有所提高,原因在于Tb(BTC)和 Eu(BTC)本身具有少量介孔结构,且与有机基体间 形成了新的界面,有利于气体分子的透过。尽管这 两种金属有机骨架含有较少的孔结构,但孔径已达 到介孔范围,且Eu(BTC)的孔体积大于Tb(BTC), 因此 Eu(BTC)比Tb(BTC)的提高幅度稍大一些。 Eu(BTC)/PI 对 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的渗透通量分 别为119.23、15.02、3.21、90.35 Barrer,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 为4.68,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为28.15,说明两种镧系金属有 机骨架的加入有效提高了PI(6FAPB-CBDA)的气 体渗透性,同时保持了较高的气体选择性。

2.5 Tb(BTC)/PI和 Eu(BTC)/PI复合材料的微 观形貌

图 9 为 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 B(BTC)/PI 合膜断面的 SEM 图像。可以看出,
纯 PI(65, PB-CBDA) 膜 的 断 面 比 较 平 滑, 而 Tb(BTC)/PI 和 Eu(STC)/PI 膜 的 断 面形貌基本 相似 均比较粗糙 并可观察到白色固体颗粒均匀 均分布在其断面上。表明 Eu(BTC)和 Tb(BTC)比较均匀地分散在 Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复 合材料中,没有发生明显的团聚现象,有利于提高 Tb(FTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的力学性 和热性能。而且,这两种金属有机骨架Eu(BTC) 和 Tb(BTC)与 PI 间有较好的相容性,无明显相界

表 2 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI和 Eu(BTC)/PI复合材料的气体分离性能 Table 2 Gas separation properties of PI(6FAPB-CBDA), Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites

Samplar	Permeability/Barres	rs			Ideal selectivity	
Samples	H <sub>2</sub>	$O_2$	$N_2$	CO <sub>2</sub>	$O_2/N_2$	$\mathrm{CO}_2/\mathrm{N}_2$
PI(6FAPB-CBDA)	52.68	8.62	1.47	45.76	4.95	31.13
Tb(BTC)/PI	104.16	13.66	2.84	84.72	4.81	29.83
Eu(BTC)/PI	119.23	15.02	3.21	90.35	4.68	28.15

Note: 1 Barrer= $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> · cm · cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> · cmHg<sup>-1</sup>.



(a) PI(6FAPB-CBDA)

(b) Tb(BTC)/PI

(c) Eu(BTC)/PI

图 9 PI(6FAPB-CBDA)、Tb(BTC)/PI 和 Eu(BTC)/PI 复合材料的断面 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of PI(6FAPB-CBDA), Tb(BTC)/PI and Eu(BTC)/PI composites

**噌 別** 

面缺陷。此外,Tb(BTC)/PI和Eu(BTC)/PI的断裂面形貌说明两种金属有机骨架的加入还提高了 PI(6FAPB-CBDA)的韧性。因此,利用原位法可以 制得质地较为均匀的Tb(BTC)/PI和Eu(BTC)/ PI复合材料。

#### 3 结 论

(1)采用水热法合成出两种含镧系稀土金属的 金属有机骨架:1,3,5-均苯三甲酸铽(Tb(BTC))和 1,3,5-均苯三甲酸铕(Eu(BTC)),Tb(BTC)和 Eu(BTC)含有的孔结构较少,且孔径在介孔范围, 但热稳定性较高。

(2)以1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯
(6FAPB)和1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)为单体,分别将Tb(BTC)和Eu(BTC)原位引入到聚酰
亚胺(PI)中,制备出Tb(BTC)/PI和Eu(BTC)/PI
复合材料,实现了Tb(BTC)和Eu(BTC)在PI中较为均匀的分散。

(3) Tb(BTC)和 Eu(BTC)的加入提高了 PI(6FPAB-CBDA)的热性能和力学性能, 玻璃化转 变温度由纯 PI(6FAPB-CBDA)的 351.0℃分别提 高到 358.0℃和 354.8℃, 失重 5%热分解温度由 431.6℃分别提高到 447.8℃和 44 P1℃, 拉伸强度 由 60.8 MPa分别提高到 77.7 MPa 和 70.4 MPa, 杨氏模量由 1.54 GPa 分别提高到 2.50 GPa 和 2.17 GPa。

(4) Tb(BTC)和 Eu(BTC)的加入降低了
PI(6FAPB-CBDA)膜材料的光透明性,500 nm 处的光透过率由 82.3%分别下降到 23.0%
和 24.2%。

(5) Tb(BTC)和 Eu(BTC)的加入均可提高
PI(6FAPB-CBDA)膜材料的气体渗透性,Eu(BTC)的提高幅度稍大,Eu(TBC)/PI 对 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>的渗透性分别为 119.23、15.02、3.21、
90.35 Barrer,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为4.68,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为28.15。

#### 参考文献:

- [1] BAKER R W. Future directions of membrane gas separation technology[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [2] HASHIM S S, MOHAMED A R, BHATIA S. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(2); 1284-

1293.

- [3] 陈曦, 王耀, 江雷. CO<sub>2</sub> 选择性透过膜材料的制备[J]. 高等 学校化学学报, 2013, 34(2): 249-268.
  CHEN X, WANG Y, JIANG L. Research progress of preparation methods of CO<sub>2</sub>-favored permeation membranes[J].
  Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(2): 249-268 (in Chinese).
- [4] 鲁云华,郝继璨,李琳,等. 热致刚性膜材料的合成与气体 分离性能研究[J]. 高分子学报,2016(8):1145-1150.
  LUYH, HAOJC, LIL, et al. Synthesis of thermally induced rigid membranes and their gas separation properties
  [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(8): 1145-1150 (in Chinese).
- [5] CHUNG T S, JIANG L Y, LI Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 483-507.
  - NASIR R, MUKHTAR H, MAN Z, et al. Material advancements in fabrication of mixed-matrix membranes [J]. Chenned Engineering & Technology, 2013, 36(5): 717-727
- [7] JUSOH N, YENIG F Y, LAU K K, et al. Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing fonte T and 6FDA-durene polyimide[J]. Journal of Monovane Science, 2017, 525: 175-186.
- [8] HEN B, YANG Y, ZAPATA F, et al. Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules [J]. Advanced Materials, 2007, 19(13): 1693-1696.
- [9] 段翠佳,曹义鸣,介兴明,等.金属有机骨架材料/聚酰亚胺 混合基质膜的制备及气体分离性能[J].高等学校化学学报, 2014,35(7):1584-1589.

DUAN C J, CAO Y M, JIE X M, et al. Preparation and gas separation properties of metal-organic frameworks/polyimide mixed matrix membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(7): 1584-1589 (in Chinese).

- [10] WANG Z G, WANG D, ZHANG S X, et al. Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance[J]. Advanced Materials, 2016, 28(17): 3399-3405.
- [11] VINOBA M, BHAGIYALAKSHMI M, ALQAHEEM Y, et al. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188(29): 431-450.
- [12] 龚金华,王臣辉,卞子君,等. 多孔材料表面修饰聚酰亚胺 非对称混合基质膜对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的气体分离[J].
  物理化学学报,2015,31(10):1963-1970.
  GONG J H, WANG C H, BIAN Z J, et al. Asymmetric polyimide mixed matrix membranes with porous materials-

modified surfaces for  $CO_2/N_2$  and  $CO_2/CH_4$  separations [J].



Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(10): 1963-1970 (in Chinese).

- [13] CHEN X Y, VINH-THANG H, RODRIGUE D, et al. Amine- functionalized MIL-53 metal-organic framework in polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation
   [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (19): 6895-6906.
- [14] NIK O G, CHEN X Y, KALIAGUINE S. Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 413-414; 48-61.
- [15] CASTARLENAS S, TELLEZ C, CORONAS J. Gas separation with mixed matrix membranes obtained from MOF UiO-66-graphene oxide hybrids[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 526(15): 205-211.
- [16] MEDINA-VELAZQUEZ D Y, ALEJANDRE-ZUNIGA B Y, LOERA-SERNA S, et al. An alkaline one-pot reaction to synthesize luminescent Eu-BTC MOF nanorods, highly pure and water-insoluble, under room conditions[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(12): 352.
- [17] TANAKA K, KITA H, OKANO M, et al. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides[J]. Polymer, 1992, 33(3): 585-592
- [18] HAN K, JANG W, RHEE T H. Synthesis of fluorinated polyimides and their application to passive optical waveguides
   [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 77 (19): 2172-2177.
- [19] TONG H, HUC, YANG S. Preparation of flucturated polyimides with bulky structure and their gas separation perform ance correlated with microstructure[J]. Polymer, 2015. 9. 138-147.
- [20] DONG W, GUAN Y, SHANG D. Novel soluble polyimides containing pyridine and fluorinated units: Preparation, characterization, and optical and dielectric properties [J]. RSC

Advances, 2016, 6 (26): 21662-21671.

- [21] NIWA M, NAGAOKA S, KAWAKAMI H. Preparation of novel fluorinated block copolyimide membranes for gas separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 100 (3): 2436-2442.
- [22] DAMACEANU M D, CONSTANTIN C, NICOLESCU A. Highly transparent and hydrophobic fluorinated polyimide films with ortho-kink structure[J]. European Polymer Journal, 2014, 50(1); 200-213.
- [23] LU Y H, HU Z Z, WANG Y F, et al. Organosoluble and light-colored fluorinated semialicyclic polyimide derived from 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2): 1371-1376.
- [24] 崔晓萍,朱光,刘文元. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/聚酰亚胺复合薄膜的介 电与力学性能[J]. 复合材料学报,2016,33(11):2419-2425.、

CUI X P, ZHU G, LIU W Y. Dielectric and mechanical properties of ano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyimide composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2419-2425 (in Chings).

- [25] 吕静,党智敏.低热影胀系数纳米碳化硅/聚酰亚胺复合薄 一次膜的制备与性体().复合材料学报,2011,28(5):41-45.
  - LV J. DANCZ M. Preparation and properties of nano-SiC/ polyiming composite films with low thermal expansion characterme[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):
    - GUO H L, ZHU S J, CAI D N, et al. Fabrication of ITO glass supported Tb-MOF film for sensing organic solvent[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2014, 41: 29-32.
- [27] CAI D N, GUO H L, WEN L, et al. Fabrication of hierarchical architectures of Tb-MOF by a "green coordination modulation method" for the sensing of heavy metal ions[J]. Crystal Engineering Communications, 2013, 15(34): 6702-6708.

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180115.003

## 超低温用紫外光快速固化丙烯酸酯树脂体系的 制备及性能



#### 张灏,扬雅萍\*,陈功,李红,苏航

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天先进材料与服役教育部重点实验室,北京 100191)

在丙烯酸酯体系中加入填料酚酞基聚芳醚酮(PEKC),通过紫外光(UV)固化交联制备出可快速固化且 要: 耐超低温(液氮)的 PEKC/丙烯酸酯体系, 通过考察 PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率及固化收缩率, 确定了其在 UV 固化下的交联程度及固化收缩状况;通过动态热机械分析表征了 PEKC/丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数 (a),研究了其在温度变化下的尺寸稳定性;测试并比较了 PEKC/丙烯酸酯体系在超低温及室温下的剪切强度, 表征了其耐超低温性能。结果表明, PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系可以实现快速固 化,固化5s后树脂的凝胶率可达80%以上。随着PEKC/丙烯酸酯中PEKC质量比从0增加到4%,固化后PE-KC/丙烯酸酯体系在-150~50℃温度范围的线性热膨胀系数由。6.71×10 <sup>-1</sup>降低至 5.29×10<sup>-5</sup>℃<sup>-1</sup>,体收缩 ⁻⁵ °C 率由 25.61%降低至 6.24%,线收缩率由 1.78%降低至 0.40分,而其断裂还伸率逐渐提高,韧性增强。研究发 现,PEKC/丙烯酸酯复配体系的室温拉伸强度都在20 MPA以上,PEKC、与丙烯酸酯质量比为 3%的 PEKC/丙烯 酸酯体系铝-玻璃搭接在室温和液氮温度下的拉伸剪口; 度分别可达 48 MPa 和 1223 MPa。 关键词: 紫外光固化;丙烯酸酯;耐超低温性能、酚酞基聚芳醚,;增韧 1000-3851(208)11-2935-07 中图分类号: TB332 文献标志码: 文童编号

## Preparation and properties of rapid untra violet-cucable acrylate systems used

ZHANG Hao, YANG Jiping<sup>\*</sup>, CHE, Gong, LI Hong, SU Hang (Key Laboratory of Aerospace Avanced Materials and Performance, Ministry of Education,

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Rapid ultra violet (UV)-curable activate resin system used at ultra-low temperature (liquid nitrogen) were prepared by using polyetherketone cardo (PEKC) as the filler, and their curing behavior and tolerance of liquid nitrogen temperature were studied. The gel fraction and curing shrinkage of PEKC/acrylate resin system were measured; then the coefficient of linear thermal expansion ( $\alpha$ ) of the cured PEKC/acrylate resin systems was characterized by DMA to determine its dimensional stability as the temperature varied from -150 to  $50^{\circ}$ C; finally, the tensile properties and lap shear strengths at room temperature and liquid nitrogen temperature were also investigated and analyzed to confirm their ultra-low temperature tolerance. The results indicate that, PEKC/acrylate resin systems with 0-4% (mass ratio to the acrylate resin) PEKC content can be efficiently rapidly cured in 5 s as the gel fraction reaches more than 80%. When the mass ratio of PEKC to acrylate resin systems increases from 0 to 4%, the  $\alpha$  of PEKC/acrylate resin systems decreases from  $6.71 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$  to  $5.29 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$  with decreasing the volume shrinkage from 25.61% to 6.24% and the linear shrinkage from 1.78% to 0.41%. Additionally, the toughness of the PEKC/acrylate resin systems increases as the elongation at break of the acrylate resin systems gradually increases, and the tensile strength of PEKC/acrylate resin systems is more than 20 MPa. The lap shear strength of PE

ZHANG Hao, YANG Jiping, CHEN Gong, et al. Preparation and properties of rapid ultra violet-curable acrylate systems used at ultra-low temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2935-2941 (in Chinese).

收稿日期: 2017-10-20; 录用日期: 2017-12-04; 网络出版时间: 2018-01-17 15:31

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.003

基金项目: 国家自然科学基金(51773006)

通讯作者:杨继萍,博士,教授,博士生导师,研究方向为功能高分子及树脂基体 E-mail: jyang@buaa.edu.cn

**引用格式:**张灏,杨继萍,陈功,等. 超低温用紫外光快速固化丙烯酸酯树脂体系的制备及性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11): 2935-2941.

复合材料学报 temperature and 书

KC/acrylate resin system with 3% (mass ratio to the acrylate resin system) PEKC content at room temperative liquid nitrogen temperature are 17.48 MPa and 17.23 MPa, respectively.

Keywords: ultra violet-curing; acrylates; ultra-low temperature tolerance performance; polyetherketone cardo (PEKC); toughening

伴随着现代工业的飞速发展,复合材料及树脂 体系在航空航天、低温超导等超低温尖端科技领域 中的应用日益广泛<sup>[1-2]</sup>。然而能够在超低温环境(如 液氮为-196℃)使用、且拉伸剪切强度高的紫外光 (UV)快速固化的丙烯酸酯体系却很少见。Chen 等<sup>[3]</sup>合成了一类环氧丙烯酸酯体系却很少见。Chen 等<sup>[3]</sup>合成了一类环氧丙烯酸酯预聚物,通过UV技 术固化后,测得其在-40℃下的拉伸剪切强度仅为 11.2 MPa,但并未测试更低温度下的剪切强度;李 镇江<sup>[4]</sup>合成了一种新型聚氨酯丙烯酸酯体系,可以 在室温与液氮环境下使用,但其拉伸剪切强度较 低,在室温下的剪切强度为6.6 MPa,在液氮环境 下的剪切强度也仅为6 MPa。因此,具有良好耐低 温性能的高性能树脂体系还需进一步研究。

酚酞基聚芳醚酮(PEKC)是一种高性能热塑性体 脂,含有醚键和大量的苯环结构,赋予其良好的低温 柔韧性和耐热性,常作为增韧剂用于树始基体中。 冯浩等<sup>[5]</sup>的研究表明,加入 45wt% PERC 的环氧树 脂体系在室温下的剪切强度明显提高。Li等<sup>[6]</sup>在本 氧树脂、氰酸酯共混体系中加入 PEKC 进行增韧,当 PEKC 含量为 5wt%时即对体系有明显的增韧效果。

本研究在丙烯酸酯体系中加入 4%的PEKQ (PEKC 与丙烯酸酯的质量比),考察了树脂体系积凝 胶率、固化收缩率以及低温拉伸剪切性能等 发现很 少量 PEKC 的加入,可以降低体系的线性热膨胀系数 和固化收缩率,增强 PEKC/丙烯酸酯体系与常见粘接 基材的热膨胀匹配性,提高体系的拉伸剪切强度和低 温韧性,最终获得了能快速固化且在超低温(液氮)环 境下具有高拉伸剪切性能的 UV 固化丙烯酸酯体系。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯预聚物(6201),工业 级,江苏三木化工股份有限公司;聚醚型聚氨酯三 丙烯酸酯预聚物(6318),工业级,江苏三木化工股 份有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,汕头市西陇化 工股份有限公司;苯甲酰甲酸甲酯(MBF),分析 纯,北京英力科技发展有限公司;γ-甲基丙烯酰氧 基丙基三甲氧基硅烷(KH570),分析纯,昆山绿循 化工;酚酞基聚芳醚酮(PEKC),工业级,徐州市 万特化工有限公司。

#### 1.2 PEKC/丙烯酸酯体系的制备

在烧杯中按 6:4 的质量比加入丙烯酸酯 6210 和 6318,随后按与丙烯酸酯的质量比为 0~4%加 入 PEKC,在鼓风烘箱中加热至 120℃搅拌混合, 再将体系降至室温,加入 30%AA、1%MBF 和 2% 的 KH570(与丙烯酸酯的质量比),放置在深圳市 中毅科技有限公司生产的 ZYMC-200V 型均质机中 均匀混合,供后续性能测试使用。具体配方如表 1 所示。

#### · 酚酞基聚芳醚酮(PEKC)/丙烯酸酯体系的配方 Table 1 Formulations of the polyetherketone cardo

(PEKC)/acrylate resin systems

	No	. Acrystie 6201	Acrytate 6318	PEKC	AA	MBF	KH570
	0	¢.	49.	0	30	1	2
	と	<sup>60</sup> 0	$\mathcal{Q}_{\mathcal{O}}$	1	30	1	2
	2	60 A.	40	2	30	1	2
נ	3	60	40	3	30	1	2
	4	60 <b>V</b>	40	4	30	1	2

Note Not-Acrylic acid; MBF-Methyl benzoylformate.

#### 3 性能测试

黏度测试:取混合均匀后的 PEKC/丙烯酸酯 体系,采用特斯特仪器集团公司的 DNJ-8S 型旋转 式黏度计,选用 4 号转子,转速为 60 r/min,测定 温度为 25℃。

凝胶率:取混合均匀后的 PEKC/丙烯酸酯体 系约 0.2 g,均匀涂抹于处理干净的聚丙烯(PP)片 上,PP片的尺寸为 30 mm×30 mm。将 PP片置于 涿州市蓝天特灯发展有限公司的 LT-102 高压汞灯 UV 固化机中固化,固化时间为 5~180 s(固化光 照强度为 15 mW/cm<sup>2</sup>,下同)。固化完后将 PP 片 上的固化膜取下称量( $m_1$ ),用丙酮抽提 24 h,使未 固化的预聚物完全溶解在丙酮中,抽提后的凝胶经 洗涤、干燥后称量( $m_2$ ),直至质量基本恒定。采用 下式计算凝胶率  $G_f$ :

#### $G_{\rm f} = (m_2/m_1) \times 100\%$

收缩率:(1)利用比重瓶法<sup>[7]</sup>在 25℃下测定混合 均匀后的 PEKC/丙烯酸酯体系的密度 ρ,随后将树 脂体系置于 UV 固化机中固化 3 min,测试树脂体系 固化后的密度 ρ,采用下式计算体收缩率 S<sub>v</sub>:



 $S_{\mathrm{V}} = rac{
ho_{\mathrm{s}} - 
ho_{\mathrm{l}}}{
ho_{\mathrm{s}}} imes 100 \, \%$ 

(2)将混合均匀的 PEKC/丙烯酸酯体系倒入40 mm× 10 mm×10 mm 的模具中,置于 UV 固化机中固化 3 min,之后测出其长度方向的实际尺寸 L,采用下 式计算线收缩率  $S_L$ :

 $S_{\rm L} = \frac{40-L}{40} \times 100\%$ 

线性热膨胀系数:将 PEKC/丙烯酸酯体系均 匀涂于 PP 片之上,置于 UV 固化机固化 3 min,制 成薄膜。利用日本岛津制造所的 DSC-60Plus 型 DMA 设备测试线性热膨胀系数,测试温度范围为 -150~50℃,升温速率为 5 K/min。

薄膜拉伸性能:将 PEKC/丙烯酸酯体系均匀 涂在离型纸上,随后置于 UV 固化机中固化3 min, 制成厚度约为 0.2 mm 的薄膜。参照 GB/T 1040.3—2006<sup>[8]</sup>标准,在深圳市美特斯工业系统 (中国)有限公司的5 kN Instron 力学实验机上测定, 树脂薄膜的拉伸性能,加载速度为2 mm/min

红外光谱性能:取不含 PEKC 的液态丙烯酸酯 体系,将其在 UV 固化机中固化 3 min, 保得固态 树脂,使用德国 Bruker 公司的 TENSOR-27 型红 外光谱分析仪分别测试液态、固态时脂体系的在外 吸收光谱。扫描波数范围为 4 00~400 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4 拉伸剪切性能表征

室温拉伸剪切性能:拉伸剪切试样采用铝-玻 璃试样,尺寸遵照 GB/T 7124-2008<sup>[9]</sup>。铝片大质 为 LY12-CZ 型硬质铝合金片,设备为深圳, 支持 斯工业系统(中国)有限公司的 SANS 50 kN 力学实 验机,测试温度为(25±5)℃,加载速率为 5.0 mm/min。采用在玻璃一侧加铝片增强的方法 测定铝-玻璃的粘接剪切强度。铝片和增强片的尺 寸为25.0 mm×100.0 mm×2.0 mm, 玻璃片尺寸 为 25.0 mm×25.0 mm×1.0 mm。粘接过程如 下[10]:(1)分别用砂纸和铬酸对铝片表面进行处 理,将处理后的铝片连同玻璃片洗净烘干后待用: (2) 在铝片规定尺寸处涂胶,待测胶粘接面面积为 25.0 mm×12.5 mm, 盖上玻璃片, 用汞灯(光照强 度为15 mW/cm<sup>2</sup>)辐照 3 min: (3) 固化完毕后在玻 璃的背面粘接铝增强片。增强胶粘接面积为 25.0 mm×25.0 mm。增强胶在室温及超低温环境 下的剪切强度均高于 UV 固化丙烯酸酯体系的强度。

低温拉伸剪切性能:采用实验室设计的低温测 试液氮容器与 SANS 50 kN 型力学试验机配合,在 液氮环境中实时测试 PEKC/丙烯酸 影体系

强度。先将试样上端夹持在力学试验机上,下端夹 持在液氮容器中。在容器中倒入液氮淹没试样, 10 min 后,参照 GB/T 7124—2008<sup>[9]</sup>标准测定铝-玻璃搭接剪切强度,加载速度为 5 mm/min。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 丙烯酸酯体系的结构

图 1 为不含 PEKC 的丙烯酸酯体系固化前后 的红外吸收光谱。可以发现,固化之前,体系在 1 633 cm<sup>-1</sup>和 810 cm<sup>-1</sup>处有明显的 C — C 双键吸 收峰。与固化前相比,固化后丙烯酸酯体系在 1 633 cm<sup>-1</sup>和 810 cm<sup>-1</sup>处 C — C 双键的吸收峰消 失,表明丙烯酸酯中的 C — C 双键有效参与了反 应,且**分**系得到了有效固化。





#### 2.2 PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率

在光固化工艺中,光照时间是影响体系固化程度的重要因素<sup>[11-12]</sup>。图 2 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率与固化时间的关系。结果表明,未添加 PEKC 的树脂体系在初始固化 5 s 后的凝胶率为 86.81%,对比文献[13-14]中的结果,发现这一体系的固化速度很快,可以实现快速固化。随着固化时间延长,PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率先上升后保持平稳,固化 3 min 后凝胶率达 94.91%。

在丙烯酸酯体系中添加不同质量比的 PEKC 后,体系的凝胶率变化也呈现相似规律,随着固化 时间延长,凝胶率先上升后保持平稳。PEKC 与丙 烯酸酯质量比为 1%的 PEKC/丙烯酸酯体系的凝





Fig. 2 Relationship between gel fraction of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio and curing time

胶率几乎不受 PEKC 的影响,固化 5 s 后树脂的凝 胶率仍可达 86.50%,其它 PEKC 含量的丙烯酸酯 体系在固化 5 s 后的凝胶率也超过了 80%,均可以 实现快速固化。

在相同固化时间时,未添加 PEKC 的丙烯酸酯 体系凝胶率最高,随着体系中 PEKC 含量的增加, 系凝胶率略有下降,这可能与体条的黏度变化有关。 图 3 为不同含量 PEKC 的 PEKC/丙烯酸酯体系的黏 度变化。可以发现,添加 PEKC 后,体系的黏度均有 上升,PEKC与丙烯酸酯质量比为 4%的丙烯酸酯体 系黏度比没有添加 PEKC 的体系黏度提高了近2倍, 而黏度的增加在一定程度上会阻碍丙烯酸酯体系中 自由基的运动,致使交联网络密度略有下降<sup>[15]</sup>,从



PEKC to acrylate resin mass ratio

2 复合材料学报 <sup>家政友长</sup>

而导致 PEKC/丙烯酸酯体系凝胶率略

#### 2.3 PEKC/丙烯酸酯体系的收缩率

图 4 是 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 3 min 后的体收缩率与线 收缩率。可以发现,添加 PEKC 的 PEKC/丙烯酸酯 体系的体收缩率和线收缩率都逐渐下降。没有添加 PEKC 的丙烯酸酯体系的体收缩率为 25.61%,线收 缩率为 1.78%, PEKC 与丙烯酸酯质量比为 4%的 PEKC/丙烯酸酯体系的体收缩率为 6.24%,线收缩 率为 0.41%。体收缩率和线收缩率都降低了近 4 倍。

UV 固化树脂体系的体积收缩主要原因在于固 化过程中聚合反应带来的原子间距离的变化, PEKC 本身不会参与到固化交联反应中,可以降低 丙烯酸酰体系中官能度含量,从而可以降低收缩 率;另一方面,固化过程中丙烯酸酯固化物可能会 与PEKC 发生和分离,可以部分抵消固化导致的体 积收缩,有望进一步降低丙烯酸酯体系的内应力。



图 4 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯 体系的体收缩率和线收缩率

Fig. 4 Volume shrinkage and linear shrinkage of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio

#### 2.4 PEKC/丙烯酸酯体系的热膨胀系数

表 2 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 3 min 后在-150~50℃ 的线性热膨胀系数( $\alpha$ )。常见材料的线性热膨胀系 数为: 铝合金为 2.32×10<sup>-5</sup>/℃; 铜为 1.75× 10<sup>-5</sup>/℃; 玻璃为1.15×10<sup>-5</sup>/℃。由表 2 可知,未 添加 PEKC 的丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数 (6.71×10<sup>-5</sup>℃<sup>-1</sup>)与常见材料的线性热膨胀系数相 差较大。而添加 PEKC 的 PEKC/丙烯酸酯体系在 -150~50℃的 $\alpha$ 都有所下降,当 PEKC 与丙烯酸 酯质量分数为 4%时最低,为 5.29×10<sup>-5</sup>℃<sup>-1</sup>,有 助于提高丙烯酸酯体系与常见粘接基材的热膨胀匹 配性,有利于提高体系的粘接性能。 表 2 PEKC/丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数(α)

Table 2 Linear thermal expansion  $\alpha$  of

the PEKC/acrylate resin systems

PEKC to acrylate resin mass ratio/ $\%$	$\alpha/(10^{-5}  ^{\circ} \mathrm{C})$
0	6.71
1	6.13
2	6.05
3	5.79
4	5.29

表 3 为 PEKC/丙烯酸酯体系的玻璃化转变温 度(T<sub>a</sub>),由热膨胀曲线的转折点计算得出。可以发 现, PEKC 与丙烯酸酯的质量比从 0 增加到 4%后, 体系的 T<sub>a</sub>略微上升。未添加 PEKC 的丙烯酸酯体 系 T<sub>a</sub>为 41.08℃, PEKC 本身的 T<sub>a</sub>为 225℃, 远高 于纯丙烯酸酯体系,因此 PEKC 的添加可以提高丙 烯酸酯体系的 T<sub>s</sub>。

表 3 PEKC/丙烯酸酯体系的玻璃化转变温度 T。 Table 3 Glass transition temperature  $T_g$  of

tne	PEKC	/ acrylate	resin	systems

Mass ratio of PEKC to acrylate resin/ $\%$	$T_g/$
0	41.08
1	<b>56</b> .76
2	50.73
3	54.30
4	58.14

50 um

(d) 3% PEKC

PEKC/丙烯酸酯体系的拉伸性能\* 2.5 图 5 为 PEKC 与丙烯酸酯质量 (为 0~4% 的

(a) 0% PEKC





(e) 4% PEKC

32 28 105 **Fensile** strength/MPa Elongation at break/9 24 90 20 75 16 60 Mass ratio of PEKC to acrylate resin/% 图 5 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/

丙烯酸酯体系的拉伸性能 Fig. 5 Tensile properties of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio

PEKC 成烯酸酯体系固化 3 min 后的拉伸强度及断 裂达上率。结果表明,随着 PEKC 与丙烯酸酯质量 %,丙烯酸酯体系的拉伸强度略有 14 MPa 隆到 20.03 MPa, 但都保持在 。拉伸强度的降低可能一方面是由于 20 MRa EKC 会提高丙烯酸酯体系的黏度, 使样品在 备过程中容易产生缺陷。另一方面, PEKC 属于 性剂,添加到丙烯酸酯中后会导致体系 非反应性 下降,可能使拉伸强度下降。进一步的 还在进行中。此外, PEKC/丙烯酸酯体系的断 夏延长率逐渐上升,表明体系的韧性逐渐提高[16]。 图 6 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的



(c) 2% PEKC

图 6 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系拉伸断裂后的断口微观形貌 Fig. 6 Fracture microstructure morphology of the PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio after tensile fracture

PEKC/丙烯酸酯体系拉伸断裂后的断口形貌图像。可知,未添加 PEKC 的丙烯酸酯样品拉伸断裂面比较光滑,断裂方向也很集中,说明产生的韧性形变较少。而在添加 PEKC 后,丙烯酸酯体系的断裂面变得更加粗糙,存在凹凸不平及线状纹理,断裂方向趋于分散,说明裂纹扩展路径曲折,曲折的裂纹扩张需要消耗大量能量。这种形变属于典型的韧性断裂。以上分析也表明,加入 PEKC 后,丙烯酸酯体系的韧性得到提高。

#### 2.6 PEKC/丙烯酸酯体系的剪切强度

图 7 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 3 min 后在室温和液氮环 境下的铝-玻璃搭接剪切强度。可以看出,加入 PEKC后,PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮环境 下的剪切强度逐渐上升。PEKC 与丙烯酸酯质量比 为 3%的 PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮环境 下的剪切强度出现最大值,分别为 17.48 MPa 和 17.23 MPa。说明加入 PEKC 对提高体系的拉伸**交** 切强度有很好的促进作用。

由图 5 可知,在丙烯酸酯体系中加入少量 PEKC后,丙烯酸酯体系的断裂延长率逐渐上升, 韧性逐渐提高。因此在受到拉伸剪切作用时,添加 PEKC的丙烯酸酯体系可以更好地耗散能量,最终 丙烯酸酯体系在室温、液氮环境下的剪切强度得以 提升。与文献[17]结果也是一致的,当然塑性树脂 含量较低时,热塑/热固共混树脂体系的反应诱导 相分离会受到成核-增长相分离机制控制,形成海 (富热固相)/岛(富热塑相)结构。热塑生树脂 PEKC(岛)分散在丙烯酸酯(海)中,"岛"的存在会



图 7 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯 体系在室温和液氮温度下的剪切强度

Fig. 7 Lap shear strengths of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio at room and liquid nitrogen temperature

引发次级裂纹,从而体系抵抗裂纹, 增强。

另一方面,在液氮温度下,丙烯酸酯体系的脆 性急剧上升,收缩严重,树脂强度一般会下降,极 易与粘接基体表面发生脱粘。而由于添加 PEKC 的丙烯酸酯体系的固化收缩率降低,固化收缩得到 改善,体系的线性热膨胀系数也有所降低。说明添 加 PEKC 可以有效降低丙烯酸酯体系的收缩内应 力,也有利于提高体系在液氮温度下的拉伸剪切 强度。

复名

#### 3 结 论

(1)使用酚酞基聚芳醚酮(PEKC)作为增韧剂 制备了一种紫外光固化 PEKC/丙烯酸酯体系,具 备良好的耐低温性能。PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0%的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 5 s 后的凝胶 率都在 80%以上,可以实现有效快速固化。

(2) KC 的加入可以有效降低丙烯酸酯树脂 体系的热膨胀系数和收缩率, PEKC 与丙烯酸酯质 量为 4%的 PC/丙烯酸酯体系的热膨胀系数 为 5. 29×105°C<sup>-1</sup>,体收缩率为 6. 24%,线收缩率 为 0. 41% 相比未添加 PEKC 的丙烯酸酯体系都 有明易降低。

(3) PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4%的 PEKC/丙烯酸酯体系的拉伸强度都在 20 MPa 以 上。PEKC 与丙烯酸酯质量比为 3%的 PEKC/丙烯 酸酯体系在室温和液氮温度下的拉伸剪切强度可达 17.48 MPa 和 17.23 MPa。

#### 参考文献:

[1] 赵培仲,戴京涛,吉伯林,等. UV 光固化玻璃纤维布/EP-PBMA 树脂复合材料的力学性能[J].复合材料学报,2014, 31(5):1186-1191.

ZHAO P Z, DAI J T, JI B L, et al. Mechanical property of UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1186-1191 (in Chinese).

[2] 李学锋,江成,彭少贤,等.碳纳米管/环氧丙烯酸酯紫外光 固化涂层的制备及光阻隔性能[J].复合材料学报,2011,28 (2):10-15.

LI X F, JIANG C, PENG S X, et al. Fabrication and wave shielding behavior of UV curing caoting of carbon nanotubes/ epoxy acrylate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 10-15 (in Chinese).

[3] CHEN Y, ZHANG H, ZHU L, et al. Synthesis and characterization of acrylic modified epoxy prepolymers for UV-cura-



ble adhesives[J]. Rare Metals, 2011, 30(s1): 567-571.

- [4] 李镇江. UV 固化聚氨酯/环氧丙烯酸酯胶粘剂的研制[D].
   绵阳:西南科技大学,2013.
   LI Z J. Study of UV-curable polyurethane/epoxy acrylate adhesive[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [5] 冯浩,曲春艳,王德志,等.PEK-C 增韧环氧树脂的研究 I
  [J]. 化学与粘合,2016,38(5):346-348.
  FENG H, QU C Y, WANG D Z, et al. A study on the epoxy adhesive modified with poly(aryl ether ketone) I [J].
  Chemistry and Adhesion, 2016, 38(5): 346-348 (in Chinese).
- [6] LI J, CHEN P, YU Q, et al. Influence of cyanate content on the morphology and properties of epoxy resins with phenolphthalein poly(ether ketone)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(1): 598-603.
- [7] 魏善智,宋彩雨,孙明明,等.紫外光固化收缩率的研究进展[J].化学与粘合,2016,38(5):373-377.
  WEIS Z, SONG C Y, SUN M M, et al. The research progress in shrinkage of UV-curing [J]. Chemistry and Adhesion, 2016, 38(5): 373-377 (in Chinese).
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.3-2006.塑料立伸 性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件[SC-比京:中 国标准出版社,2006.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of the properties part's: Test conditions for films and sheets: GB/T 1040 3-2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).

[9] 中国国家标准化管理委员会.胶粘剂拉伸发闭强度的测定 (刚性材料对刚性材料):GB/T 7124-2008[S].北京:中国 标准出版社,2008.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Adhesives: Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies: GB/T 7124— 2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[10] 孙龙生,杨继萍,黄鹏程,等.含GMA的丙烯酸酯类胶粘剂的自由基-阳离子混杂光固化[J].高分子材料科学与工程,

2013, 29(9): 23-27.

SUN L S, YANG J P, HUANG P C, et al. Free radicalcationic hybrid UV curing process of acrylate adhesives containing glycidyl methacrylate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(9): 23-27 (in Chinese).

- [11] TAUBER A, SCHERZER T, WEI I, et al. UV curing of a pressure sensitive adhesive coating studied by real-time FTIR spectroscopy and laboratory scale curing experiments [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(927): 41-47.
- [12] CZECH Z, BUTWIN A, GŁUCH U, et al. Influence of selected photoinitiators on important properties of photoreactive acrylic pressure-sensitive adhesives [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1): 118-123.
- [13] 杨传景.紫外光固化环氧丙烯酸酯体系的增韧研究[D].广州:华南理工大学,2011.

YANG C J. Study on modifying flexibility of UV-curable epoxy acrylate system[D]. Guangzhou, South China University of Technology Guangzhou, 2011 (in Chinese).

KIM S, LEP S, LIM D, et al. Fabrication of optically clear acryl pressure-sensitive adhesive by photo-polymerization.
 UV-curing behavior of dhesion performance, and optical properties[J]. Journol of Adhesion Science & Technology, 2013, 27(20): 217 2190.

 LEE Josephild G S, PARK J W, et al. Kinetic and mechancel properties of dual curable adhesives for display bondog process[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2016, 70: 249-259.

沈志军,张晖,刘刚,等.纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及酚酞聚芳醚酮改性 环氧复合材料性能[J].复合材料学报,2014,31(3):617-627.

SHEN Z J, ZHANG H, LIU G, et al. Performance of epoxy matrix composites filled with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and phenolphthalein polyaryletherketone[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 617-627 (in Chinese).

[17] ZHANG J, NIU H, ZHOU J, et al. Synergistic effects of PEK-C/VGCNF composite nanofibres on a trifunctional epoxy resin[J]. Composites Science & Technology, 2011, 71 (8): 1060-1067.

### 复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180123.002

## 

#### 杨成露<sup>1,2</sup>,晏石林<sup>1</sup>,李胜方\*<sup>2</sup>,余波<sup>3</sup>,王仁振<sup>4</sup>

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院 新材料力学理论与运用湖北省重点实验室,武汉 430070; 2. 湖北理工学院 化学与 化工学院,黄石 435003; 3. 湖北黄石汇波材料科技股份有限公司,黄石 435004; 4. 中国一冶集团有限公司,武汉 430070)

摘 要: 以漆酚、糠胺和多聚甲醛为原料合成了新型的漆酚型苯并噁嗪(UB),对其结构进行了表征。进而将硅烷化氧化石墨烯(SGO)与 UB 和双马来酰亚胺共混,热固化制得 SGO/漆酚型苯并噁嗪-双马来酰亚胺共聚树脂(UBB)复合材料。利用 FTIR、XRD 和 SEM 对 SGO/UBB 复合材料的结构和形貌进行了表征,结果表明,SGO 均匀地分散、交联在 UBB 中,且两者界面相容性较好。SGO 可显著提高 UBB 的热稳定性和力学性能。当 SGO 的添加量为 0.5wt%时,SGO/UBB 的热失重 5%时的温度和残炭率(800℃)分别为 441.2℃、44.3%,远高于纯 UBB(399.0℃、39.2%)。当 SGO 的添加量为 0.3wt%时,SGO/UBB 的杨氏模量和拉伸强度相比纯 UBB 分别增 加了 115.4%、309.9%,分别达 962.8 MPa 和 29.1 MPa。SGO/UBB 复合材料,具有低的吸水性。 关键词: 漆酚;苯并噁嗪;双马来酰亚胺;硅烷化氧化乙乙烯;复合材料,

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文革编号: 1000-3651(2018)11-3942-08

## Preparation and properties of silaned graphene oxide/urushiol based benzoxazine-bismaleimide copolymer reson composites

YANG Chenglu<sup>1, 2</sup>, KAN Shilin<sup>1</sup>, Kan Shengfang YU Bo<sup>3</sup>, WANG Renzhen<sup>4</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China; 3. Huangshi Fybo Materials

Technology Co. Ltd., Huangshi 435004, China; 4. Chinese Ye Group Co. Ltd., Wuhan 430070, China)

Abstract: A novel urushiol-based benzoxazin (B) was synthesized from urushiol, furfuryl amine and paraformaldehyde, and its structure was characterized. Subsequently, silaned graphene oxide (SGO) and UB and bismaleimide were blended and cured to prepare SGO/urushiol-based benzoxazine-bismaleimide copolymer resin (UBB) composites. The structure and morphologies of SGO/UBB composite were characterized by FTIR, XRD and SEM. The results show that SGO is uniformly dispersed and crosslinked in urushiol based benzoxazine-bismaleimide copolymer resin, and the interfacial compatibility of the two resins is better. The thermal stability and mechanical properties of the copolymer resin are improved by SGO remarkably. When the additive amount of SGO is 0.5wt%, the 5% mass loss temperature and char yield ( $800^{\circ}$ ) of SGO/UBB composite are 441.2°C and 44.3%, respectively, which are much higher than those of the pure copolymer resin ( $399.0^{\circ}$ C and  $39.2^{\circ}$ ). When the additive mass ratio of SGO is 0.3%, comparing pure copolymer resin, the Young's modulus and tensile strength of SGO/UBB composite increase by 115.4% and 309.9% and reach 962.8 MPa and 29.1 MPa, respectively. The water absorption of SGO/UBB

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180123.002

YANG Chenglu, YAN Shilin, LI Shengfang, et al. Preparation and properties of silaned graphene oxide/urushiol based benzoxazine-bismaleimide copolymer resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2942-2949 (in Chinese).

收稿日期: 2017-10-31 录用日期: 2018-01-23; 网络出版时间: 2018-01-24 15:42

基金项目:国家科技支撑计划课题(2015BAB07B04);教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2014]1685);矿区环境污染控制与修复湖 北省重点实验室开放基金(2017109)

通讯作者:李胜方,教授,硕士生导师,研究方向为生物基树脂复合材料与环境功能材料 E-mail:lishengf\_@163.com

**引用格式**:杨成露,晏石林,李胜方,等. 硅烷化氧化石墨烯/漆酚型苯并噁嗪-双马来酰亚胺共聚树脂复合材料的制备与性能[J]. 复合材料 学报,2018,35(11):2942-2949.



composite is low.

Keywords: urushiol; benzoxazine; bismaleimide; silaned graphene oxide; composites

苯并噁嗪作为一种新型高性能酚醛树脂,具有 体积零收缩率、无固化挥发物、热稳定性高和分子 可设计性等优点[1-2]。一般来说,苯并噁嗪是以酚、 胺和甲醛通过 Mannich 反应制备, 苯并噁嗪具有丰 富的原料来源、灵活的分子可设计性和优良的热力 学性能被广泛用于航空航天和电子等领域[3]。近年 来石油资源日益枯竭,以可再生资源为原料制备苯 并噁嗪树脂具有重要的经济和生态价值[4-5]。生漆, 是一种典型的可再生资源[6],在中国已经有了几千 年的应用历史,主要成分为漆酚(60%~65%)、黏 性物质(5%~7%)、糖蛋白(2%)和水(20%~ 30%)。漆酚是生漆的主要成分,漆酚具有独特的 分子结构(如图 1<sup>[7]</sup>所示),使其具有良好的成膜能 力,经常被用于制备涂料<sup>[7-9]</sup>,但鲜有用漆酚作酚源 制备苯并噁嗪的报道。苯并噁嗪还可以通过共混 共聚或添加无机填料等方法提高耐热性能和力学性 能,以进一步拓宽其应用范围,其中用双马来就亚 胺改性苯并噁嗪已有文献报道[10-12]。

石墨烯是一种优良的无机填料,由于其独特的 二维结构和优异的性能,如优异的方学性能、承诺 温性能、导电性和巨大的比表面积<sup>[13-14]</sup>,受到了科 研工作者的广泛关注。其中,诸多学者将方墨烯及 其衍生物添加到环氧树脂、酚醛树脂和不饱和树脂 等基体中,制备出石墨烯/树脂复合材料,使其在 热性能、力学性能和电性能等方面都有明显的提 升。李琛等<sup>[15]</sup>制备的氧化石墨烯(GO)/呋喃树脂 复合材料玻璃化转变温度比纯树脂提高了36℃,力 学性能也有一定的增加。谢卫刚等<sup>[16]</sup>用超声分散 和模具浇注成型法制备的石墨烯/环氧树脂纳米复 合材料拉伸强度比纯环氧树脂提高了 48.29%。然 而,由于石墨烯表面的活性化学官能团数量有限,



Fig. 1 Chemical structure of urushiol

当它作为无机填料添加到树脂基体中时容易出现团 聚现象。通过硅烷偶联剂对石墨烯表面进行改性, 增加石墨烯表面的活性化学官能团,提高石墨烯与 树脂基体界面的相容性,制备的复合材料性能更加 优异<sup>[17-20]</sup>。

鉴于此,本文先用漆酚作为酚源制备出新型的 漆酚型苯并噁嗪(UB);为提高其耐热性能,用双马 来酰亚胺与其共聚,再用硅烷化 GO 改性漆酚型苯 并噁嗪-双马来酰亚胺共聚树脂(SGO/UBB);SGO 上引入的双键可与 UBB 基体中的双马来酰亚胺发 生交联反应,使无机填料和共聚树脂聚合物结合得 更加紧密,从而制备出热性能和力学性能更优异的 SCO UBB 复合材料。本文探讨了 SGO 在 UBB 基 体中的分散情况,以及 SGO/UBB 固化物的相态、 力学性能, 热性能和在不同 pH 环境下的吸水 性能

#### 。 实验材料及方法

やi.1 原林和

生态,武汉市国漆有限公司。漆酚,用丙酮法 从生产中提取,纯度为95%。根据文献的描述,采 内酮法提纯漆酚,漆酚羟基值的测定按照以下方 法:于100 mL的锥形瓶中加入0.5g漆酚和10 mL 丙酮,磁搅拌均匀后,加入1 mL乙酸酐和3.0 mL 吡啶,于90℃的温度下混合回流1 h;然后用 20 mL蒸馏水和25 mL正丁醇冲洗冷凝器并冷却 至室温,以酚酞作为指示剂,使用0.4 mol/L的 NaOH溶液滴定至终点,空白实验除了不加入漆酚 外,其它条件均相同。根据实验数据计算得出漆酚 中参与反应缩合形成 噁嗪环的羟基为2.80× 10<sup>-3</sup> mol/g。

多聚甲醛、糠胺、三氯甲烷、N,N'-(4,4'-亚 甲基二苯基)双马来酰亚胺,中国上海第一试剂有 限公司。74 μm的天然鳞片石墨,青岛硕丰石墨制 品有限公司。KMnO4、浓 H<sub>3</sub>PO4、浓 H<sub>2</sub>SO4、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HCl、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570)、无水乙醇,天津化学试剂有限公司。以 上药品均为分析纯。去离子水,实验室自制。

#### 1.2 UB的制备

采用无溶剂法合成 UB 单体,具体步骤如下: 将计量的漆酚(0.05 mol)、糠胺(0.05 mol)与多聚 甲醛(0.1 mol)加入到 250 mL 三颈烧瓶中搅拌均 匀,升温至 110℃,搅拌反应 2 h,反应完后将产品 溶于氯仿,将得到的溶液过滤,减压蒸馏除去溶 剂;得到的产品在室温下干燥;采用柱层析进一步 纯化,得到棕黑色产物。UB的产率为 82%。

#### 1.3 SGO 的制备

先采用改进的 Hummers 法制备 GO。再将一 定量上述制备好的 GO 加入到无水乙醇中,超声分 散后形成均匀的分散液,再加入适量的 HCl,调节 分散液的 pH 值至 3~4,使其呈弱酸性。然后将 95%浓度的 10 mL 的 KH570 在搅拌下缓慢加入到 GO 分散液中,并在 60℃下充分反应 24 h。再用无 水乙醇和去离子水对得到的混合溶液进行多次离心 洗涤,除去未反应的 KH570,并使溶液呈中性。然 后进行超声分散即可得到 KH570 功能化 SGO 分 散液,将分散液干燥,得 SGO 粉末。经 FTIR 和 XRD 分析,其结构与文献[21]报道一致。

#### 1.4 SGO/UBB 复合材料的制备

采用溶液共混法制备 SGO/UBB 复合材料 主要步骤为:将 SGO、UB 单体、双马来酰本胺单体 按一定的质量比进行混合(如表 1 所示),然后在室 温下搅拌 1 h,超声 1 h,得到均分分散的混合 液,将其置于 50℃的真空干燥箱中干燥,真空度为 0.06 MPa。最后在普通干燥箱中采取逐分升温固 化:120℃/2 h、140℃/2 h、160℃/2 h、180℃/2 h、 200℃/2 h、220℃/2 h得到 SGO/UBB 复合材料。

#### 表 1 漆酚型苯并噁嗪-双马来酰亚胺共聚树脂(UBB)和 硅烷化氧化石墨烯(SGO)/UBB 复合材料的组成

Table 1 Composition of urushiol-based benzoxazinebismaleimide copolymer resin (UBB) and silaned graphene oxide (SGO)/UBB composites

Sample	UB/g	$\mathrm{BMI}/\mathrm{g}$	SGO mass ratio/%
UBB	50	50	0
SGO/UBB1	50	50	0.1
SGO/UBB2	50	50	0.3
SGO/UBB3	50	50	0.5

Note: UB-Urushiol-based benzoxazine; BMI-Bismaleimide.

#### 1.5 结构及性能表征

采用 Nicolet6700 型 FTIR 溴化钾压片法测定 样品的红外光谱,测试范围为  $400 \sim 4\ 000\ \mathrm{cm}^{-1}$ ;核 磁共振采用瑞士 Bruker AVANCE AV  $400\ 型核磁$ 共振仪, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,四甲基硅烷内标,获得核 磁共振氢谱<sup>1</sup>H-NMR;采用 D8 Advance X 型 XRD



对样品表征; TGA 测试采用美国 TA 公司生产的 TGA Q5000, N<sub>2</sub> 氛围,升温速率为 10 $^{\circ}$ /min; 采 用 SH-1500 型 SEM 观察 SGO/UBB 复合材料的断 面形貌;采用单悬臂弯曲模型分析复合材料拉伸强 度,加热速率为 5 $^{\circ}$ /min,从 25 $^{\circ}$ 加热到 250 $^{\circ}$ , 测试频率为 1 Hz;采用蒸馏水、酸、碱溶液对复合 材料进行了吸水性实验;制备尺寸为 50 mm× 50 mm×4 mm 的标本,干燥之后浸泡在蒸馏水、 酸和碱溶液中,吸水率计算如下:

吸水率= $\frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$  (1)

式中: W。是干燥试样的质量; W<sub>t</sub> 是试样浸泡在 25℃的蒸馏水、酸和碱中 t 天后的质量。

#### 2 结果与讨论

#### 2. 💫 UB 的结构表征

图 3 为 UB 的核磁共振氢谱<sup>1</sup>H-NMR。可知, 噁嗪环的特征质子峰化学位移出现在 3.8 和 5.4 处 (Ar-CH<sub>2</sub>-N 和-O-CH<sub>2</sub>-N-);呋喃环质子







图 3 UB 的核磁共振氢图谱 Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR of UB

峰出现在 6.0~7.4 处<sup>[3]</sup>。此外,亚甲基连接的噁 嗪环和呋喃环的共振质子峰出现在 3.9、6.5 和 7.5 之间的多重峰为芳香环质子特征峰。此外,在烷基 侧基中,0.8~3.0 处的峰为烷基侧基饱和键的质 子吸收峰。

#### 2.2 SGO/UBB 复合材料的结构

图 4 为 SGO、UBB 和 SGO/UBB 复入 FTIR图谱。可以看出,当添加 SGQ 后 UBB 的 FTIR 曲线发生了一定的变化。 5400 cm<sup>-1</sup> O-H伸缩振动峰变窄,同时在↓627 cm-10人的双 键吸收峰强度明显减弱,这是由于 SGOC 的双键 与树脂中的双马来酰亚胺发生交联反应。 同时, 943 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强度明显降低,说明苯并喋喋 发生了开环聚合<sup>[3]</sup>。1 202 cm<sup>-1</sup>处的 C-OCP 缩振 动强度减弱并向低频偏移,在1 560 cm<sup>-1</sup>和  $1014 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,这是由于 SGO 羧基和 UBB 的羟基发生酯化反应形成了新的 C-O-C键,且SGO水解产生了新的Si-O--C 键。





图 5 为 SGO、UBB 和 SGO/UBB 复合材料的 XRD 图谱。可以看出,纯 UBB 在 17.4°附近有一 个宽的衍射峰,当添加 SGO 后,SGO/UBB 复合材 料与纯 UBB 的 XRD 曲线呈现相同的曲线特征,在 17.4°均出现了一个衍射峰,并未在 10.3°附近出现 SGO 的特征衍射峰,表明 SGO 均匀地分散在 UBB 复合材料基体中<sup>[15]</sup>。



#### 2. 3. OSGO/UBB 复合材料的相态

公 图 6 是不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材料断面 SEM 图像。可知,随着 SGO 含量的增加, 复合材料的断面变得越来越粗糙,断面上的微孔数量也在逐渐增加,这是由于 SGO 均匀地分散、交联在 UBB 基体中且与 UBB 基体形成了良好的共价 连接所致。当材料受到外界作用力时,微孔可以吸收大量的能量,防止应力集中,阻止裂纹的扩展, 从而提高 SGO/UBB 复合材料的力学性能。

#### 2.4 SGO/UBB 复合材料的热稳定性能

图 7 为不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材 料的 TG 曲线。可以看出, SGO/UBB 复合材料的 耐热性明显好于纯 UBB。SGO/UBB1 复合材料、 SGO/UBB2 复合材料和 SGO/UBB3 复合材料失重 5%的温度分别为 437.7℃、440.0℃、441.2℃,均 高于纯 UBB 的 399.0℃。而在 800℃的残炭率分别 为 43.0%、43.3%和 44.3%,也均高于纯 UBB 的 39.2%。这主要是由于 SGO 的双键与 UBB 反应, 提高了树脂的交联密度,且 SGO 上硅氧烷键有良 好的热稳定性能。因此, SGO 对 UBB 的热稳定性 改善更加显著。

Mass fraction of SGO/wt%



图 7 在 N<sub>2</sub> 气氛下不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 的 TGA 曲线 Fig. 7 TGA curves of SGO/UBB composites with different SGO mass fraction in N<sub>2</sub> atmosphere

#### 2.5 SGO/UBB 复合材料的力学性能

图 8 为不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材料的应力-应变曲线。可知,SGO/UBB1、SGO/UBB2 和 SGO/UBB3 的应力-应变曲线均在 UBB的应力-应变曲线上方,说明添加 SGO 后的 UBB 抗变形能力增强,且由曲线特征可知 UBB 有一定

图 8 不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材料的应力-应变曲线 Fig. 8 Stress-strain curves of SGO/UBB composites with different SGO mass fraction

的韧性,但在添加 SGO 之后, SGO/UBB 复合材料 属于脆性断裂,材料的韧性下降。

表 2 为不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材料的力学性能。可知, SGO 的加入对复合材料的力学性能改善明显; SGO/UBB1、SGO/UBB2 和SGO/UBB3 复合材料的杨氏模量分别为

710.2 MPa、962.8 MPa 和 848.5 MPa, 远高于纯 UBB的 447.0 MPa。由表 2 还可以发现, SGO/ UBB1、SGO/UBB2 和 SGO/UBB3 复合材料的拉 伸强度分别为 24.9 MPa、29.1 MPa 和 28.8 MPa, 远高于纯 UBB 的7.1 MPa。主要由于 SGO 能够更 加均匀地分散、交联在 UBB 中, 作为增强相的 SGO 充分发挥自身优异的力学性能,起到应力分 散和应力转移的作用[15]。但与酚醛改性苯并噁嗪 树脂固化体系(214 MPa)相比<sup>[12]</sup>,拉伸强度降低, 主要由于 UB 的长柔性链结构降低了固化体系的刚 性。此外, SGO 的加入提高了 UBB 的交联密度, 使其结构更加稳定和坚实。另外,当 SGO 含量达 到 0.3wt%时,SGO/UBB 复合材料的拉伸强度开 始降低,但下降并不明显,可能还有少量 SGO 发 生了团聚。SGO 会降低 UBB 的断裂伸长率,是由 于 SGO 自身的比表面积较大,且 SGO 与 UBB 基 体之间形成了紧密的化学键连接,从而限制了聚合 物分子链的运动。



with different SGO mass fraction				
Sample	Young's modulus/MPa	Elongation of break/ 🖌	• Tensile strength/MPa	)
UBB	447.0±3%	5.2 $\pm$ 0.2	7.1±0.1%	
SGO/UBB1	710.2 $\pm 2\%$	3.5 $\pm$ 0.3	24 9 0. 2%	141
SGO/UBB2	962.8 $\pm1\%$	3.1±0.3	29.1±0.1%	$\langle \rangle$
SGO/UBB3	848.5±2%	3.4±0.1	28.8±0.3%	-

#### 2.6 SGO/UBB 复合材料的吸水性能

图 9 为不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材 料在不同 pH 环境中的吸水性随时间变化曲线。可 知, UBB、SGO/UBB1、SGO/UBB2 和 SGO/ UBB3 复合材料在蒸馏水中浸泡 30 天后的吸水率 分别为 0.70%、0.34%、0.26% 和 0.23%。在 HCl 溶液(质量分数为 10wt%)中 UBB、SGO/UBB1、 SGO/UBB2 和 SGO/UBB3 复合材料的吸水率分别 为 0.66%、0.35%、0.26% 和 0.23%。表明 SGO/ UBB 复合材料在蒸馏水和 HCl 溶液中具有较低的 吸水性。主要是由于漆酚上的侧基烷基脂肪链具有 优良的疏水性,且 SGO 在 UBB 基体中分散、交联 得更加紧密,从而 SGO 的片层结构有效的抑制了 水分子在树脂基体中扩散。但 UBB、SGO/UBB1、 SGO/UBB2 和 SGO/UBB3 复合材料在 NaOH 溶 液(质量分数为 10wt%)中浸泡 30 天后的吸水率分



图 9 不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 在不同环境下的吸水性 Fig. 9 Water absorption curves of SGO/UBB composites with different SGO mass fraction in different chemical environments

别增加到 1.2%、0.95%、0.87%和 0.71%。说明 不同 SGO 添加量的 SGO/UBB 复合材料在碱性溶 液中的吸水性高于在蒸馏水和酸性溶液中的吸水 性,主要由于酚羟基在碱性条件下稳定性较差的 缘故。

#### 3 结 论

(1) 合成了一种新型的漆酚型苯并噁嗪(UB)

树脂,并用 FTIR 和核磁共振氢谱对其结构进行了 表征。通过溶液共混、热固化制备了硅烷化氧化石 墨烯/漆 酚型苯并噁嗪-双马来 酰亚胺共聚树脂 (SGO/UBB)复合材料,SGO 均匀地分散、交联在 UBB 基体中,交联反应使 SGO 与 UBB 聚合物基 体结合得更紧密。

(2) SGO/UBB 复合材料的热性能有明显改善,当 SGO 的添加量为 0.5wt% 时,SGO/UBB 复合材料热失重 5% 时的温度为 441.2℃,高于纯UBB 的 399℃。SGO/UBB 复合材料的残炭率 (800℃)最高可达 44.3%,高于纯 UBB 的 39.2%。

(3) SGO 对 UBB 的力学性能有明显改善,当 SGO 的添加量为 0.3wt%时,SGO/UBB 复合材料 的杨氏模量和拉伸强度分别达到 962.8 MPa 和 29.1 MPa。同时,SGO 的加入明显地降低了 UBB 在不同 pH 环境中的吸水性。

#### 参考文献:

- [1] WANG H Y, ZHU R, YANG P, et al. Study on the main propagation of benzoxazine[J]. Polymer Chemistre 2015, 7 (4): 860-866.
- [2] VAITHILINGAM S, JAYANTHI K P: MUTHUKARUG PAN A. Synthesis and characterization of cardanol based fluorescent composite for optoelectronic and antimicrobial applications[J]. Polymer, 2017, 108: 449-46
- [3] GHOSH N N, KISKAN B, YAGCI Y. Volybenzoxazinesnew high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. Progress in Polymer Science, 2007 22(11); 1344-1391.
- [4] WANG C F, ZHAO C H, SUN J Q, et al. Synthesis and thermal properties of a bio-based polybenzoxazine with curing promoter[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(9): 2016-2023.
- [5] DUMAS L, BONNAUD L, OLIVIER M, et al. Bio-based high performance thermosets. Stabilization and reinforcement of eugenol-based benzoxazine networks with BMI and CNT[J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 494-502.
- [6] XIA J, LIN J, XU Y, et al. On the UV-induced polymeric behavior of Chinese lacquer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(2): 482-489.
- [7] BAI W, ZHUO D, XIAO X, et al. Conductive, mechanical, and chemical resistance properties of polyurushiol/multiwalled carbon nanotube composite coatings[J]. Polymer Composites, 2012, 33(5): 711-715.



- [8] XU Y, CHEN Q, BAI W, et al. Preparation and properties of raw lacquer/multihydroxyl polyacrylate/organophilic montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(4): 983-992.
- [9] XU Y, TONG Z, XIA J, et al. Urushiol-formaldehyde polymer microporous films with acid-alkali resistance property: Effects of formation conditions on surface morphologies[J].
   Progress in Organic Coatings, 2011, 72(3): 586-591.
- [10] 刘锋,赵西娜,陈轶华. 酚醛改性苯并噁嗪树脂及其复合材料性能[J]. 复合材料学报,2008,25(5):57-63.
  LIU F, ZHAO X N, CHEN Y H. Properties of phenolic modified benzoxazine resin and its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5):57-63 (in Chinese).
- [11] WANG Z, RAN Q, ZHU R, et al. A novel benzoxazine/ bigaleimide blend resulting in bi-continuous phase separated

morphology[J]. RSC Advances, 2013, 3(5): 1350-1353.
 刘志华,袁劳龙,黄发荣. 苯并噁嗪共混树脂及其玻璃纤维
 布增充合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30
 (4): 13-21.

- oLIU Z H, YUNO L, HUANG F R. Preparation and properties of benzoxazine blend resin and glass fiber cloth reinforced omposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 30(4): 13-21 (in Chinese).
- [13] PANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342-3347.
  - [14] DIAHAM S, PIZZUTILO E, VIEIRA L D G F, et al. Novel electrical conduction properties obtained in few-layer graphene/epoxy nanocomposites[C]//IEEE, International Conference on Nanotechnology. Rome: IEEE, 2016: 472-475.
  - [15] 李琛,晏石林,杨亚运,等.氧化石墨烯/呋喃树脂复合材料的制备及其性能[J].复合材料学报,2017,34(2):278-283.
    LI C, YAN S L, YANG Y Y, et al. Preparation and properties of graphene oxide/furan resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2):278-283 (in Chinese).
  - [16] 谢卫刚,赵东林,景磊,等.石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与力学性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(9): 129-132.

XIE W G, ZHAO D L, JING L, et al. Preparation and mechanical properties of graphene reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(9): 129-132 (in Chinese).

[17] DAI J, PENG C, WANG F, et al. Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the morphology and properties of


phenolic resins [J]. High Performance Polymers, 2015, 28 (5): 1-7.

「18〕 付俊, 韦春, 黄绍军, 等, 表面改性对酚醛树脂/氧化石墨烯 复合材料的力学性能与摩擦性能的影响[1]. 塑料科技, 2014, 42(3): 43-46.

> FU J, WEI C, HUANG S J, et al. Effect of surface modification on mechanical properties and tribological properties of phenolic resin/graphene oxide composites [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(3): 43-46 (in Chinese).

「19〕 李伟, 岳远志, 朱婷婷, 等. 硅烷修饰的氧化石墨烯对碳纤 维/BMI 复合材料的界面改性研究[1]. 高校化学工程学报, 2017, 31(3): 738-742.

> LI W, YUE Y Z, ZHU T T, et al. Study on interfacial modification of carbon fiber/BMI composites with silane modified

graphene oxide[J]. Chemical Engineering sities, 2017, 31(3): 738-742 (in Chinese).

[20] 周强, 卞军, 王刚, 等. 功能化纳米氧化石墨烯/POE-g-MAH/聚苯乙烯复合材料的制备与性能[J].复合材料学报, 2016, 33(2): 240-248.

ZHOU Q, BIAN J, WANG G, et al. Preparation and properties of functionalized nano graphene oxide/POE-g-MAH/ polystyrene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 240-248 (in Chinese).

[21] 时镜镜,马文石,林晓丹. KH570 功能化石墨烯的制备与表 征[J]. 无机化学学报, 2012, 28(1), 131-136. SHI J J, MA W S, LIN X D. Preparation and characterization of KH570 functionalized graphene[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(1): 131-136 (in Chinese).

# 复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica

第 35 卷 第 11 期 Vol. 35 No. 11



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180316. 002

# 膨胀石墨/酚醛树脂-聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的 制备与性能



# 欧阳涛<sup>1</sup>,尹绍峰<sup>2</sup>,谢志勇\*1,高平平<sup>1</sup>,陶韬<sup>1</sup>,黄启忠<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083; 2. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院,株洲 412007)

采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)对酚醛树脂(PF)进行改性,并以膨胀石墨为第一导电填料,用模压成型法 摘 要: 制备了新型质子交换膜燃料电池用膨胀石墨/PF-PVB复合材料双极板。研究了 PVB 与 PF 质量比、改性树脂含 量及炭黑的添加对膨胀石墨/PF-PVB复合材料双极板电导率、抗弯强度等性能的影响。结果表明,当改性树脂质 量分数固定为 30wt%时,膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板在 PVB: PF=0.5 时表现出最佳的电导率及抗弯强 度,分别为192.3 S/cm、47.25 MPa,与不添加 PVB 的膨胀石墨/PF 复合材料双极板相比,平面内电导率和抗弯 强度分别提高了 12.3%、14.2%。在 PVB 含量固定的条件下(PVB: PF=0.5),当改性树脂的质量分数由 25wt%增加至45wt%时,膨胀石墨/PF-PVB复合材料双极板的电导率下降,而抗弯强度增加。进一步添加炭黑 提高膨胀石墨/PF-PVB复合材料双极板的导电性能,当改性的脂质量分数固定为45wt%时,炭黑添加量为 4wt%的试样表现出最佳的平面电导率和面比电阻,分别为137 S/cm、14. CmΩ·cm<sup>2</sup>。 关键词: 聚乙烯醇缩丁醛;酚醛树脂;复合双极板;平面电导率;面长的阻;抗弯强度 100 3851(2018) 1 3950-08 ● 音编号・ 中图分类号: TB332 文献标志码: A

# Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl butyral composite bipolar places

OUYANG Tao<sup>1</sup>, YIN Shaofeng<sup>2</sup>, XIE Zhiyon<sup>2</sup>, GAO Pingping<sup>1</sup>, TAO Tao<sup>1</sup>, HUANG Qizhong<sup>1</sup>
(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Metallurgy and Material Engineering, Hu'na University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

**Abstract:** A new kind of bipolar place or proton exchange membrane fuel cell was prepared by compression molding method, using polyvinyl butyral (PVB) modifed phenolic resin (PF) as binder and expanded graphite as the first conductive filler. The effects of PVB to PF mass ratio, the modified resin content and addition of carbon black on the conductivity, flexural strength of the expanded graphite/PF-PVB composite bipolar plate were also investigated. The results show that, when the mass fraction of resin is fixed at 30 wt%, the expanded graphite/PF-PVB composite bipolar plate posses the highest in-plane conductivity(192.3 S/cm) and flexural strength(47.25 MPa) with the PVB : PF=0.5, which is increased by 12.3% and 14.2% respectively compared to the expanded graphite/PF PVB composite bipolar plate samples without PVB addition. When PVB : PF=0.5, with the mass fraction of resin increase from 25 wt% to 45 wt%, the conductivity of the expanded graphite/PF-PVB composite bipolar plate, when resin mass fraction at 45 wt%, the sample with 4 wt% carbon black shows the best in-plane conductivity (137 S/cm) and best area specific resistance (14.4 m $\Omega \cdot cm^2$ ).

**Keywords:** polyvinyl butyral; phenolic resin; composite bipolar plate; in-plane conductivity; area specific resistance; flexural strength

收稿日期: 2017-11-30; 录用日期: 2018-01-31; 网络出版时间: 2018-03-19 10:41

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002

基金项目:国家重点研究和发展项目(2016YFB0101310)

通讯作者: 谢志勇, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新能源、催化剂及航空航天用先进碳材料 E-mail: xzy507@csu. edu. cn

**引用格式:**欧阳涛,尹绍峰,谢志勇,等.膨胀石墨/酚醛树脂-聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的制备与性能[J].复合材料学报,2018,35(11): 2950-2957.

OUYANG Tao, YIN Shaofeng, XIE Zhiyong, et al. Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl butyral composite bipolar plates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2950-2957 (in Chinese).

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其低的工 作温度(60~80℃)、高的体积功率密度和低排放, 是小规模固定电站和移动应用非常有希望的电 源<sup>[1]</sup>。双极板是 PEMFC 的关键组件, 它在水和气 体管理、燃料电池的机械稳定性和电气性能方面发 挥主要作用<sup>[2-3]</sup>。目前,PEMFC 双极板主要有石墨 板、金属板和复合双极板。传统石墨双极板由干机 械加工时间长、效率低,导致其成本至少占单电池 成本的 38%<sup>[4-5]</sup>, 且具有脆性高、易受到冲击破坏 等缺点。金属双极板主要有不锈钢[6-7]、铝[8]、 钛<sup>[9]</sup>、块状非晶合金<sup>[10]</sup>双极板等。其中,不锈钢双 极板由于易于制造、低成本, 而受到广泛关注。然 而,金属双极板抗腐蚀性能较差,金属离子可能会 使膜电极组件中的催化剂层中毒[11]。而具有树脂 基体的石墨-聚合物复合双极板在耐腐蚀性和低重 量方面优于金属双极板,虽然复合双极板的电导率 较纯石墨和金属双极板低,但完全能满足美国能源 部(DOE)对双极板性能的要求<sup>[12]</sup>,因此复合材料 双极板成为各国研究的热点。目前,应用天石墨 聚合物复合双极板的聚合物主要有聚丙烯(PP)、聚 苯硫醚(PPS)、聚偏氟乙烯(PVDF)和酚醛树脂 (PF)<sup>[13-16]</sup>。为开发出具备最优化的电导率和文字 性能的复合双极板,目前的方法是在聚合物基体中 掺入增强体(如碳纳米管、碳纤维)和选长度度高的 树脂。另外,通过对树脂进行改性增强其强度也成 为改善双极板性能的重要方法之一。聚乙烯醇级丁 醛(PVB)分子中的羟基可与 PF 分子中的羟甲基发 生脱水反应,形成接枝共聚物,热塑性的 PVB 对 PF 起到有效的增韧作用,减少了 PF 的脆性,可提 高黏附力和力学强度。

本文以 PVB 改性 PF,通过调整 PVB 与 PF 的 比例,确定了 PVB 改性 PF 的最佳配比,将膨胀石 墨作为第一导电填料,采用模压成型方法制备了膨 胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板,对其电导率、抗 弯强度等性能进行了测试分析;另外,研究了第二 导电填料炭黑的添加量对双极板性能参数的影响, 并分析了炭黑的导电机制。

# 1 实验材料及方法

# 1.1 原材料

膨胀石墨(粒径为 48 μm,青岛恒润达石墨制 品有限公司)、热固性酚醛树脂(PF,重庆恒安化工 有限公司)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB,国药集团化学 试剂有限公司)、乙醇(上海翔圣化工有限公司)。 炭黑(XC-72R,粒径为30nm,美国卡博特公司)。

# 1.2 双极板的制备

将 PF 和 PVB 溶于乙醇,分别配成浓度为 0.1 g/mL和 0.05 g/mL 的溶液。按配比将 PVB 溶 液与 PF 溶液在 110℃下混合溶解,超声处理 5 min 使其均匀混合;然后将称量好的导电膨胀石墨、炭 黑颗粒加入到改性后的树脂中,超声处理 5 min, 排除浆料中的气泡,使树脂溶液与膨胀石墨、炭黑 颗粒充分接触润湿,随后在油浴锅中进行搅拌和一 定的干燥处理。将样品置于鼓风干燥箱中,100℃ 条件下脱溶剂处理 2 h。再对物料进行粉碎处理, 倒入已预热的模具中,在平板硫化机上模压成型。 成型条件: 固化温度为 160℃,压制压力为 9 MPa, 压制时间为 300 s,脱模后得到复合材料双极板(尺 分 100 mm 00 mm)。

实验的PVB改性 PF 树脂的总质量分数固定为 30wt<sup>A</sup>,改变 PVC 与 PF 的质量比,PVB:PF 分别 0.5、0.201、1.25、1.5、2,对应的样品记 > S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>、S<sub>5</sub>、S<sub>6</sub>,按同样的工艺制备不添加 PVB 的数极板作为对比样,记为 S<sub>0</sub>。不同 PVB:P<sup>2</sup> 配比的复合双极板的各项性能如表 1 所示,实验制备了 6 种不同炭黑含量的膨胀石墨/
PVB 双极板,炭黑添加量分别为 0wt%、2wt%、4wt%、8wt%、12wt%、16wt%,对应的样品记为 S<sub>7</sub>、S<sub>8</sub>、S<sub>9</sub>、S<sub>10</sub>、S<sub>11</sub>、S<sub>12</sub>,测得的性能列于表 2。

# 1.3 结构表征与性能的测定

采用力学试验机(Instron3369)通过三点弯曲 试验测定样品的抗弯强度,以 0.5 mm/min 的加载 速度测量复合双极板的抗弯强度。样品的尺寸为 40 mm×8 mm,跨距为 20 mm。每组试样测试 5 个,取平均值。采用偏光显微镜(Lei DM4500P)观 察复合双极板样品中树脂和膨胀石墨的分布状况。

双极板的电阻分为平面内电阻率和垂直电阻率。采用四探针电阻仪(ST2258C)测试双极板的平面内电导率,测试装置如图1(a)所示;表征复合材料的垂直电导率的一个有效方法是使用图1(b)<sup>[17]</sup>中的装置来测量面比电阻(ASR)。在该装置中,将样品放置在两块成品气体扩散层之间,从而模拟燃料电池中的接触电阻,再将该夹心物放置在两个铜板之间,模拟燃料电池堆中的压力,以1.5 MPa的恒定压力夹紧该测试样品。通过恒流电源施加1A



• 2952 •



图 1 面内电导率(a)和面比电阻(b)的实验测量设置

Fig. 1 Experimental setup for measuring in-plane conductivity (a) and area specific resistance (b)

的直流电流,并使用数字万用表测定样品两端的电 压降。测量通过该设置的总电压降,当压力增加到 指定压力时,可以根据下式计算对应压力下的总 电阻<sup>[18]</sup>:

 $R = VA_{\rm s}/I$ 

式中: R 为电接触电阻; V 为通过设置的电压降; I为施加的电流;  $A_s$  表示样品接触面积。在该装置 中,厚度方向上的全电阻方程表示为<sup>[17]</sup>  $R_{total} = 2 R_{GDL/Cu} + 2 R_{GDL} + 2 R_{GDL/b} + R_{rotal}$  $R_{sys} = 2 R_{GDL/Cu} + 2 R_{GDL}$  $R_{ASR} = R_{total} - R_{sys} = 2 R_{GDL/b} + R_{rotal}$ 式中:  $R_{total}$  为全电阻;  $R_{GDL/Cu}$  为气体扩散层与铜板 之间的接触电阻;  $R_{GDL}$  为气体扩散层的体电阻;  $R_{GDL/b}$  为样品与气体扩散层之间的两个界面接触电 阻;  $R_b$  为样品的体电阻;  $R_{sys}$  为系统电阻;  $R_{sys}$  为

# 2 结果与讨论

2.1 PVB 与 PF 质量比对膨胀石墨/PF-PVB 双极 板性能的影响

表1为不同 PVB 与 PF 质量比对膨胀石墨/ PF-PVB 双极板性能的影响。可知, PVB: PF=

0.5 时,复合双极板的平面内电导率和抗弯强度均 最佳,分别为192.3 S/cm、47.25 MPa,与不添加 PVB 的双极板样品相比, 平面内电导率和抗弯强 度分别提高了 12.3% 和 14.2%。PVB 分子中的羟 **黎**河与 PF 分**承**中的羟甲基发生脱水反应,形成接 **沙**枝共聚物 合成反应原理如图 2 所示。在固化初 期,两秋子子间以氢铼形式连接,固化后期,PF形 成网络结构,混合物中的极性官能团减少,因此两 和树脂间氢键减少,化学键增加[19-20]。使热塑性的 PF 起到有效的增韧作用,降低了 **PVB**对热**固**性 PF的版建, 提高了其黏附力和力学强度[21]。当 PVIPF=0.5时,平面电导率的增加可能和改性 与膨胀石墨的界面结合有关。 后树脂

复

2.2 树脂含量对膨胀石墨/PF-PVB双极板性能的 影响

2.2.1 树脂含量对双极板电学性能的影响

导电聚合物复合材料的导电机制可由经典渗透 理论<sup>[22]</sup>解释。聚合物复合材料的电导率很大程度 上受到总导电填料含量、填料类型和导电填料在聚 合物基质中分散程度的影响。

图 3 为膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板的 偏光显微镜结构图像,取样位置为双极板样品的中

## 表 1 聚乙烯醇缩丁醛:酚醛树脂(PVB:PF)的质量比对膨胀石墨/PF-PVB双极板性能的影响

Table 1 Effect of polyvinyl butyral : phenolic resin(PVB : PF) mass ratio on performance of

expanded graphite/	PF-PVB	bipolar	plates
--------------------	--------	---------	--------

Sample	Mass fract	Mass fraction/%		In-plane	Flexural strength/
Sample	Resin	Expanded graphite	- 1 VD • 1 F	conductivity/(S• cm <sup><math>-1</math></sup> )	MPa
S <sub>0</sub>	30	70	0	171.2	41.36
$S_1$	30	70	0.50	192. 3	47.25
$S_2$	30	70	0.75	149.3	43.87
$S_3$	30	70	1.00	142.9	42.46
$S_4$	30	70	1.25	139.5	43.16
$S_5$	30	70	1.50	146.7	42.58
$S_6$	30	70	2	153.8	42.88



图 2 PVB改性 PF 的原理 Fig. 2 Mechanism of PF modified with PVB

部区域。可知,当膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双 极板中树脂含量较低时,膨胀石墨只被改性树脂部 分润湿,膨胀石墨颗粒间接触良好,使压制出的样



(a) 25wt% resin

品中导电通路较多,电导率较高。而随着树脂

的增加,更多的树脂润湿在膨胀石墨的表面,越来 越多的膨胀石墨颗粒被"孤立",不利于导电通道的 形成。

图 4 为膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板的 平面内电导率随树脂含量的变化。可知,膨胀石 墨/PF-PVB 复合材料双极板的电导率随着树脂质 量分数的增加而降低,树脂含量从 25wt%增加到 45wt%时,平面内电导率从 259.7 S/cm 降低到 98 S/cm;树脂含量分别为 30wt%、35wt%、



(b) 30wt% resin



(c) 35wt% resin



(d) 40wt% resin



(e) 45wt% resin

图 3 PF-PVB 不同含量时膨胀石墨/PF-PVB 双极板的偏光显微镜图像

Fig. 3 Polarizing microscope images of expanded graphite/PF-PVB bipolar plates with different mass fraction of PF-PVB

40wt%时,平面内电导率分别为 192.3 S/cm、 158.7 S/cm、134.6 S/cm。随着树脂质量分数的增加,导电率呈规律地降低,这是由于更多的树脂润湿在膨胀石墨颗粒的表面,减少了导电通道。

图 5 为膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板在压 实压力为 1.5 MPa 时相对于厚度方向上的面比电阻。 当树脂质量分数分别为 25wt%、30wt%、35wt%时, ASR 较低,分别为 6.8 mΩ · cm<sup>2</sup>、8.4 mΩ · cm<sup>2</sup>、 9.6 mΩ · cm<sup>2</sup>。此时,树脂含量较低,从图 3 可以观 察到,膨胀石墨只被改性树脂部分润湿,膨胀石墨颗 粒间接触良好,容易形成导电通路,随着树脂含量的 增加,面比电阻呈规律上升,但上升趋势缓慢。随着 树脂含量进一步增加,面比电阻上升很快,当树脂质 量分数分别增加到 40wt%、45wt%时,面比电阻分











2.2.2 树脂含量对双极板抗弯强度的影响

图 6 为膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板的 抗弯强度随树脂含量的变化。可知,树脂质量分数 分别为 25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt% 的膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板的抗弯强度分 别为 39.6 MPa、47.25 MPa、55.2 MPa、60.9 MPa、 65.9 MPa, 强度依次增加。随着树脂含量的增 加、新脂越来越富集,更多地润湿在膨胀石墨表 耐,树脂替换膨胀石墨,故而复合双极板的抗弯





# 2.3 炭黑添加量对膨胀石墨/PF-PVB 双极板性能的影响

炭黑具有高的比表面积,平均粒径为34 nm, 炭黑小颗粒能够分散于膨胀石墨颗粒之间,因此, 在石墨-聚合物复合材料中添加炭黑会影响复合双 极板的力学和导电等性能。

导电颗粒的分散程度、颗粒尺寸是影响电导率的主要原因,且导电颗粒的尺寸对整个复合材料中导电通道的建立十分重要,这已被许多研究人员证实<sup>[12,14,23]</sup>。采用偏光显微镜对膨胀石墨/ PF-PVB复合材料双极板样品中炭黑的分布状态进行观察,偏光显微镜结构图像如图7所示,取





(a) No carbon black

(b) 2wt% carbon black



(c) 4wt% carbon black



(d) 8wt% carbon black



(e) 12wt% carbon black

(f) 16wt% carbon black

图 7 不同炭黑含量膨胀石墨/PF-PVB双极板的偏光显微镜图像

Fig. 7 Polarizing microscope images of expanded graphite/PF-PVB bipolar plates with different content of carbonblack

表 2	炭黑添加量对膨胀石墨/PF-PVB 双极板性能的影响				
Table 2         Effect of carbon black content on the properties of expanded graphite/PF-PVB bipolar plates					
Maga fraction / wt %	T]	El l			

Sampla	Mass fraction/wt%			In-plane	$\Delta SP / (mO \cdot am^2)$	Flexural	
Sample	Resin	Expanded graphite	Carbon black	conductivity/(S• cm <sup>-1</sup> )	$ASK/(III42 \cdot CIII^{-})$	strength/MPa	
S <sub>7</sub>	45	55	0	98	23.04	65.9	
$S_8$	45	53	2	118.7	18.53	64.8	
S <sub>9</sub>	45	51	4	137	14.4	60.2	
S <sub>10</sub>	45	47	8	96	19.2	58.3	
S <sub>11</sub>	45	43	12	89.3	24.64	52.3	
S <sub>12</sub>	45	39	16	77.6	26.24	38.5	

样位置为双极板样品的中部区域。可以看到,炭黑 质量分数低于4wt%时,炭黑小颗粒能够均匀分布 于膨胀石墨颗粒之间,有助于形成导电通道,增加 导电性,从而赋予相邻石墨颗粒之间高的平面内和 厚度方向上的导电性。质量分数大于4wt%时,随 着炭黑颗粒的增加,它们不能被树脂均匀润湿,炭 黑发生聚集,导致复合材料双极板不完全压实,使 复合材料的电性能恶化。

添加炭黑的膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极 板样品的平面内电导率如图 8 所示。在压实压力为 1.5 MPa 时,相对于厚度方向上的面比电阻如图 9 所示。由图 8 可以看出,含有 4wt%炭黑的双极板 具有最高的平面内电导率,为 137 S/cm。当炭黑 含量进一步增加时,平面内电导率逐渐降低。由图







9 可知,面比电阻测量结果证实,在底实压力为 1.5 MPa的情况下,炭黑添加量为4wt%的双极板 试样显示出最低的面比电阻,为14.4 mΩ•cm<sup>2</sup>,随

膨胀石墨/PF-PVB 复合双极板的抗弯强度随 炭黑含量的变化如图 10 所示。可知,随着炭黑质 量分数的增加,抗弯强度逐渐下降,但都高于 DOE 的目标值。这是由于炭黑颗粒易于团聚,在混料过 程中尽管采用机械搅拌和超声分散,仍然未能消除 团聚现象,也是抗弯强度下降的关键因素。

着炭黑质量分数进一步增加,面比电阻逐渐升高。



# 结 论

(1) 当树脂质量分数固定为 30wt%, 膨胀石 墨/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)-酚醛树脂(PF)复合材 料双极板在 PVB: PF=0.5(质量比)时具有最佳的 平面内电导率和抗弯强度, 分别为 192.3 S/cm、 47.25 MPa, 与不添加 PVB 的双极板样品相比, 平 面内电导率和抗弯强度分别提高了 12.3%、 14.2%。

(2) 改性树脂的配比固定为 PVB: PF=0.5, 当树脂的质量分数从 25wt%增加至 40wt%时,所 得膨胀石墨/PF-PVB 复合材料双极板的电导率下 降,抗弯强度增加,但其电学性能和力学性能都能 满足美国能源部(DOE)目标值。

(3)树脂质量分数固定为45wt%,炭黑代替膨胀石墨作为第二导电颗粒,质量分数低于4wt%时,炭黑小颗粒能够均匀分布于膨胀石墨颗粒之间,有助于形成导电通道,增加导电性。质量分数大于4wt%时,随着炭黑颗粒的增加,膨胀石墨/PF-PVB复合材料双极板的电性能恶化。



# 参考文献:

- [1] KIM M, LIM J W, KIM K H, et al. Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC[J]. Composite Structures, 2013, 96(4): 569-575.
- [2] HERMANN A, CHAUDHURI T, SPAGNOL P. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(12): 1297-1302.
- [3] ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L, ETT G, et al. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3632-3647.
- [4] KIM K H, LIM J W, KIM M, et al. Development of carbon fabric/graphite hybrid bipolar plate for PEMFC[J]. Composite Structures, 2013, 98(3): 103-110.
- [5] LIM J W, DAI G L. Development of composite-metal hybrid bipolar plates for PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12504-12512.
- [6] YAN W, NORTHWOOD D O. An investigation into the effects of a nano-thick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEM full cells
   [J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(1): 4C48.
- [7] MYUNG S T, KUMAGAI M, ASAISHI R, et al. Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel a bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell ]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(3): 485-484.
- [8] LOPEZ A M, BARRERAS F, LOZANO A, east. Experimental study of the durability of two different coatings for aluminium-based bipolar plates used in PEM fuel cell stacks
   [J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2009, 12(2): 97-102.
- [9] WANG S H, PENG J, LUI W B, et al. Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(1): 486-491.
- [10] JIN S, GHALI E, MORALES A T. Corrosion behavior of 316L stainless steel and Zr 75 Ti 25 bulk amorphous alloy in simulated PEMFC anode environment in a solution containing 12. 5ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.8 ppm HF at 25 and 80°C[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(1): 294-301.
- [11] ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L D, ETT G, et al. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 2945-2961.
- [12] KANG K, PARK S, JO A, et al. Development of ultralight and thin bipolar plates using epoxy-carbon fiber prepregs and graphite composites [J]. International Journal of Hydrogen

Energy, 2017, 42(3): 1691-1697.

- [13] CAGLAR B, FISCHER P, KAURANEN P, et al. Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 256(256): 88-95.
- [14] CUNNINGHAM B D, BAIRD D G. Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(2): 418-425.
- [15] KIM M, LIM J W, KIM K H, et al. Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC[J]. Composite Structures, 2013, 96(4): 569-575.
- [16] 陈惠,刘洪波,夏笑虹,等.石墨/酚醛树脂复合材料双极板的制备与性能[J].复合材料学报,2015,32(3):744-755.
   CHEN H, LIU H B, XIA X H, et al. Preparation and properties of graphite/phenolic resin composite bipolar plate[J].

Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 744-755 (in Chinese).

- YU H LIM J W, SUH J D, et al. A graphite-coated carbon bon ber epoxy composite bipolar plate for polymer electroore membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 986-9875.
  - WANG . SWEIKART M A, TURNER J A. Stainless steel bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115 (2): 243-251.
  - 周书助, 尹绍峰, 谢志勇, 等. PVB 改性酚醛树脂对 PEMFC 碳纸的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2017, 42(2): 32-36.
     ZHOU S Z, YIN S F, XIE Z Y, et al. Effect of PVB modified phenolic resin on properties of PEMFC carbon paper[J].
     Hi-Tech Fiber & Application, 2017, 42(2): 32-36 (in Chinese).
- [20] TAKAHASHI Y. Viscoelastic properties of the phenolic resin-polyvinyl butyral system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1961, 5(16): 468-477.
- [21] 朱春山,孙保帅.聚乙烯醇缩甲乙醛改性酚醛树脂的热稳定 性研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(1): 23-25.
  ZHU C S, SUN B S. Thermal-stability of phenolic resin modified with poly(vinyl formalacetal)[J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(1): 23-25 (in Chinese).
- [22] KARA S, ARDA E, DOLASTIR F, et al. Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 344(2): 395-401.
- [23] LIM J W, KIM M, DAI G L. Conductive particles embedded carbon composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Composite Structures, 2014, 108(1): 757-766.



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180202. 003

# 

# 张雪杨,王挺,吴礼光\*,戴晚青

(浙江工商大学环境科学与工程学院,杭州 310012)

摘要:通过原位聚合法分别将无序介孔碳(DOMC)、有序介孔碳(OMC)掺杂到聚酰亚胺(PI)中制备 DOMC/PI、OMC/PI杂化膜。利用 FTIR、TEM、SEM 和 XRD 等分析表征两种介孔碳材料的结构及其掺杂对杂化膜形 貌和结构的影响,结合 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的渗透实验考评杂化膜的气体渗透性能。DOMC、OMC 均具有孔隙结构,且与 CO<sub>2</sub> 分子之间存在相互作用,通过掺杂 DOMC、OMC 既能提高杂化膜的自由体积,又可促进杂化膜对 CO<sub>2</sub> 的优 先选择吸附。表现为掺杂 DOMC、OMC 可有效改善 PI 膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性。随掺杂 量的增加,杂化膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性的先增大后减小。另外,相较于 OMC,DOMC 具 有更多孔隙结构和更大的比表面积,使 DOMC/PI 杂化膜的 CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub> 渗透性能优于 OMC/PI 杂化膜,但两种杂化 膜的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性相近。

关键词: 介孔碳;聚酰亚胺;原位聚合;杂化膜;气体渗透性 中图分类号: TB332 文献标志码: A 文字编号: 10003751(2018)11-2958-08

# Fabrication of mesoporous carbon/polyimide hybrid membrane by in-situ polymerization and their gas separation performance

ZHANG Xueyang, WANG ing, WU Lispang , DAI Xiaoqing

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gunshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Disorder mesoporous carbon (DOMC) and order mesoporous carbon (OMC) were added into polyimide (PI) to fabricate DOMC/PI and OMC PI hybrid membranes via in-situ polymerization. Many analysis methods, including FTIR, TEM, SEM and XRD were employed to explore the morphology of DOMC or OMC and the effect of their addition on the morphology of the hybrid membranes. The permeation of  $CO_2$  and  $N_2$  was studied using the novel membranes. Due to the porous structure of carbon materials and the interaction between  $CO_2$  molecules and mesoporous carbon, addition of DOMC and OMC does not only increase the free volume of polymeric membrane, but also improve the selective adsorption of membrane for  $CO_2$ . The addition of DOMC or OMC enhances both the gas permeabilities of two pure gases ( $CO_2$  and  $N_2$ ) and the  $CO_2$  selectivity of membranes. With addition content of DOMC and OMC has more porous structures and a larger specific surface area compared with OMC, therefor, both  $CO_2$  and  $N_2$  permeability of DOMC/PI hybrid membrane are better than those of OMC/PI hybrid membrane. The two hybrid membranes show the similar  $CO_2/N_2$  selectivity.

Keywords: mesoporous carbon; polyimide; in-situ polymerization; hybrid membrane; gas permeability

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180202.003

通讯作者:吴礼光,博士,教授,博士生导师,研究方向为环境功能材料与膜分离技术 E-mail: wulg64@mail.zjgsu.edu.cn

ZHANG Xueyang, WANG Ting, WU Liguang, et al. Fabrication of mesoporous carbon/polyimide hybrid membrane by in-situ polymerization and their gas separation performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2958-2965 (in Chinese).

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-20; 网络出版时间: 2018-02-05 10:34

基金项目:国家自然科学基金(21776250;21376218);浙江省膜分离与水处理协同创新中心资助项目(2016YB08)

**引用格式:**张雪杨,王挺,吴礼光,等.介孔碳/聚酰亚胺杂化膜原位聚合法制备及其气体分离性能[J].复合材料学报,2018,35(11):2958-2965.

工业对能源需求的飞速发展, 使大量 CO<sub>2</sub> 排 放到大气中,导致严峻的环境问题。CO。捕获与储 存技术是目前减少 CO₂ 排放、预防温室气体效应、 有效实现 CO2 治理及资源化的最具潜力和发展前 景的技术, CO<sub>2</sub> 的高效分离是其关键技术之一。近 十年来, 膜技术因具有节能、无污染的优点, 而逐 渐成为 CO<sub>2</sub> 等气体分离技术的热点。在 CO<sub>2</sub> 气体 分离膜材料中,聚酰亚胺(PI)由于其高的热稳定 性、理想的气体渗透洗择性和良好的力学性能而被 广泛应用,然而 PI 膜较低的 CO2 渗透性能限制了 其讲一步发展[1-2]。

有机-无机杂化膜为解决聚合物膜 CO2 渗透性 低问题提供了新的方向[3-5]。研究发现,可将多种 纳米材料,如TiO2、SiO2等零维纳米粒子<sup>[6-7]</sup>、单 壁、多壁碳纳米管等一维纳米材料[8]和石墨烯、氧 化石墨烯(GO)等二维纳米材料<sup>[9-10]</sup>掺杂到聚合物 基质中构建新型有机-无机杂化膜。这些纳米材料 的掺杂可显著提升聚合物膜的分离性能。通常认入 CO2 等气体主要以溶解-扩散机制通过致密聚合物 +0<sup>1.2</sup> 膜,因此具有较强 CO2 吸附能力的碳纳米材料的 掺杂,可以显著提升膜对 CO2 的吸附、溶解性,从 而提升膜的 CO2 渗透性能。Hankat等[11]在研究上 于石墨烯膜的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 等分离时发 现,由于石墨烯与 CO<sub>2</sub> 之间存在较强的相互作用, 使膜具有极高的 CO2 渗透性和渗透选择性。赵丽 等<sup>[12]</sup>在前期工作中也发现,由于GO结构中大一键 与 CO<sub>2</sub> 分子之间的有效作用,添加 GO 的杂化膜 CO2 渗透性和渗透选择性是聚合物膜的5倍以上。 而 GO 加入量越大,杂化膜对 CO<sup>2</sup> 气体的溶解系数 越高, CO<sub>2</sub> 渗透选择性的提升作用也就越显著。然 而石墨烯和 GO 都是片状结构的二维纳米材料,该 片状结构材料掺杂到聚合物中对杂化膜自由体积的 贡献有限,因此对促进气体扩散、渗透的作用不 明显。

基于文献分析和课题组前期研究工作成 果[12-14],本文选用具有丰富孔隙结构和较大比表面 积的纳米介孔碳,通过原位聚合法构建介孔碳/PI 杂化膜。利用介孔碳的丰富孔隙结构改善杂化膜的 自由体积,提升杂化膜的气体渗透、扩散性能,利 用介孔碳中存在的 $\pi$ 键与CO<sub>2</sub>之间的相互作用,提 升杂化膜对 CO<sub>2</sub> 的优先选择吸附性。另一方面, 通过原位聚合可以使介孔碳在杂化膜均匀分散,进 而充分利用介孔碳的孔隙结构对 CO<sub>2</sub> 的优先选择

吸附性。

#### 实验材料及方法 1

#### 1.1 原材料

有序介孔碳(OMC)和无序介孔碳(DOMC)均 购自南京先丰纳米材料有限公司,产品参数见表1。 N-N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,购自上海凌 峰化学试剂有限公司。4,4'-六氟异丙烯-二酞酸酐 (6FDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA),均为分析 纯,购自麦克林公司。CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>,纯度不低于 99.9%,购自杭州今工特种气体有限公司。实验用 水为去离子水。

### 表1 介孔碳的特性

### Table 1 Characteristics of mesoporous carbon

		Product	Pore	SSA/	Particle/
	<b>S</b> uppre	model	diameter/nn	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$\mu { m m}$
2	OMC	XFP03	4	900	1-2
	DOMC	<b>C</b> 00-22	<sup>50</sup>	600	1 - 2
	Notes: O	MC—Ordered	nesoporous	carbon; DOM	IC—Disordered
	mesoporto	ıs carbon; SSA	Specific sur	rface area.	

# 杂化膜的制备

分别还取一定量的 DOMC 和 OMC 粉末放入 圆底烧瓶中,加入 13 mL 的 DMAc,超声分散 4 min 得到含有介孔碳的分散液。分别量取一定 体积的含有 DOMC 和 OMC 的分散液放入试样瓶 中密封、静置 24 h。图 1 是含有 1.0wt% DOMC 和 OMC 的 DMAc 分散液静置 24 h 后的照片。可 以看出,分散液静置 24 h 后,DOMC 和 OMC 在 DMAc 中仍能保持较好的分散状态。

在磁力搅拌下分别向含有 DOMC 和 OMC 的 DMAc 分散液中加入 0.9014 g 的 ODA, 待其完全 溶解后再缓慢加入 2.0 g 的 6FDA, 加完后将圆底



(a) OMC

(b) DOMC

- 图 1 OMC、DOMC 在 N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)中的分散性照片 (OMC 或 DOMC 含量为 1.0wt%, 超声分散、置静 24 h 后)
- Fig. 1 Photographs of the dispersion of OMC 和 DOMC in N'Ndimethylacetamide (DMAc) after 24 h (1.0wt% loading)



烧瓶封口,进行聚合反应,至体系黏度达到 300 mPa•s左右时停止搅拌,得到包含 DOMC 的 黏稠液(铸膜液)、OMC 的黏稠液(铸膜液)。将铸 膜液倒置在玻璃板上用匀胶机进行涂膜(湿膜),之 后将涂有湿膜的玻璃板放入 70℃烘箱中处理1h, 再将烘箱升温至 350℃处理2h,自然冷却至室温, 分别得到 DOMC/PI 和 OMC/PI 杂化膜。杂化膜 中介孔碳的掺杂量根据介孔碳与 6FDA 和 ODA 的 总质量之比确定,实验选取 0.5%、1.0%、1.5%、 2.0% 四个比例分别制膜,湿膜厚度控制在(10± 2) μm。

# 1.3 分析测试

利用 Thermo Nicolet IR200 型 FTIR(日本岛 津公司)表征介孔碳、DOMC/PI和 OMC/PI的官 能团种类。利用 JEM-1230 型 TEM(日本电子株式 会社)观察介孔碳、DOMC/PI和OMC/PI的形貌 结构。利用 D8 Advance 型粉晶 XRD(德国 Bruker, 公司)表征介孔碳的结晶度和相纯度。利用 S-47∞ 型 SEM (日本 Hitachi 公司) 表征 DOMC/20和 OMC/PI 杂化膜的微观形貌。利用实验室自制的 气体渗透性测试装置测试 DOMC/PI\和 OMC 杂化膜的气体渗透性[15]。气体透过膜的渗透通 测试及计算方法参见文献[16],将混合基质膜装 到气体渗透测试装置的渗透池中,膜的有效面积为 28.274 cm<sup>2</sup>, 膜上游侧(CO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>、) 压 0.15 MPa, 下游侧为 0.10 MPa, 分别测试 CO  $N_2$  透过膜的渗透通量( $P_{CO2}$ 、 $P_{N2}$ ):

$$P_{\rm A} = \frac{N_{\rm A}l}{p_2 - p_1} \tag{1}$$

)

式中:  $N_A$  为 A 气体稳定透过膜的流量(标准状况下(101 kPa, 25℃)其单位为 cm<sup>3</sup><sub>(STP)</sub>/(cm<sup>2</sup> • s)); *l* 为膜的厚度(cm);  $p_2$  为进口气压(kPa);  $p_1$  为出口 气压(kPa)。通常标准状况下(101 kPa, 25℃)渗透 通量单位为 Barrer,具体表示为 1 Barrer=7.5×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup><sub>(STP)</sub>• cm/(cm<sup>2</sup> • Pa)。

理想分离因子 α 为气体 A 与气体 B 渗透通量 之比:

$$\alpha_{\rm A/B} = \frac{P_{\rm A}}{P_{\rm B}} \tag{2}$$

扩散系数可用下式表达[13]:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \tag{3}$$

式中: l 为膜的厚度(cm);  $\theta$  滞后时间(s)。

2 结果与讨论

# 2.1 介孔碳的结构与形貌

图 2 为 OMC 和 DOMC 的 FTIR 图谱。可以看 出,两种介孔碳的红外吸收图谱一致,说明两者所 含有的功能基团相同。3 450 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是介 孔碳中的 O—H 伸缩振动和吸附的水分子引起 的<sup>[17-19]</sup>。1 620 cm<sup>-1</sup>左右处出现的强吸收峰,应归 属于介孔碳中的 C—C 骨架振动,1 400 cm<sup>-1</sup>左右 处出现的吸收峰由介孔碳结构中的 C—C 键引起。 1 100 cm<sup>-1</sup>和1 160 cm<sup>-1</sup>左右处出现的微弱吸收峰 均归属于介孔碳中的 C—O 振动<sup>[20-22]</sup>。

图 3 为 DOMC 和 OMC 的 XRD 图谱。可以看 出,两种介孔碳的 XRD 图谱非常类似,都有两个 宽峰,它们分别对应于石墨结构的[002]和[100]特 征令 表明 OMC 和 DOMC 都含有少量堆积的石墨 结晶相<sup>[23]</sup>,这种石墨结晶相结构可以促进介孔碳 与 CO<sub>2</sub> 分之间的结合,提升介孔碳对 CO<sub>2</sub> 吸附 性能



# 图 2 OMC 和 DOMC 的 FTIR 图谱





Fig. 3 XRD patterns of OMC and DOMC



图 4 是 OMC 和 DOMC 的 TEM 图像。可以明 显看出,两种介孔碳的微观结构差异非常大。 OMC 存在狭长且规则排列的孔道,其孔道形状与 六边形较类似, 而 DOMC 的微观结构犹如一张无 序的虫洞,显现出较凌乱的网状结构,与相关文献 报道的结果基本一致[17,24]。

减弱。



(a) DOMC/PI

2% DOMC/PI 1.5% DOMC/PI

1% DOMC/PI

0.5% DOMC/PI

图 6 是 OMC/PI 杂化膜、DOMC/PI 杂化膜和 明 ODA 和 6FDA 之间发生了原位聚合反应, 证明 PI 膜的 XRD 图谱。可以看出, OMC/PI、DOMC/ 已成功制得 OMC/PI 杂化膜、DOMC/PI 杂化膜 PI杂化膜的无定形结晶峰明显比 PI 膜宽, 表明少 和 PI 膜。另外,从图 5 还发现,随着杂化膜中 量介孔碳的掺杂能有效提高杂化膜中的无定形结晶 介孔碳掺杂量的增加,杂化膜的特征峰强度稍有 结构比例,从而增加杂化膜的自由体积。另一方面 由于 DOMC 具有更丰富的孔隙结构和更大的比表



面积,掺杂 DOMC/PI 杂化膜较 OMC/PI 杂化膜的 无定形结晶峰更宽,因此 DOMC/PI 杂化膜具有更 大的自由体积。



(a) Surface of 1% DOMC/PI

2.2.2 OMC/PI 和 DOMC/PI 杂化 图 7 是 OMC/PI、DOMC/PI 杂化膜的外形照 片和 SEM 图像。可以看出, 随介孔碳掺杂量的增



(b) Cross-section of 1% DOMC/PI



(c) Surface of 1.5% DOMC/PI



(d) Cross-section of 1.5% DOMC/PI



(e) Surface of 1% OMC/PI





(g) Surface of 1.5% OMC/PI (h) Cross-section of 1.5% OMC/PI 图 7 OMC/PI和 DOMC/PI杂化膜表面的 SEM 图像(内插图为对应杂化膜的宏观照片) Fig. 7 SEM images of the surface of OMC/PI and DOMC/PI hybrid membranes (Inset figure is the corresponding digital photos of OMC/PI, DOMC/PI hybrid membranes) 加,除颜色变得略深之外,杂化膜的外形和透明度 几乎一致。通过膜的 SEM 图像可以更微观地观察 介孔碳在杂化膜中的分散情况,在掺杂量为1%时, OMC/PI、DOMC/PI杂化膜的宏观形貌都呈现均 匀的半透明状,在 SEM 图像中也可以看到介孔碳 均匀地分散于杂化膜中。当介孔碳的掺杂量为 1.5%时,在OMC/PI、DOMC/PI杂化膜表面的 SEM 图像中都出现了明显团聚现象,其宏观形貌 呈半透明状,但有明显的黑点,表明介孔碳在杂化 膜中的分散情况变差。

对应的 OMC/PI、DOMC/PI 杂化膜断面的 SEM 图像也表明, 在介孔碳掺杂量较低时(< 1%),杂化膜形貌显现均匀的均质膜结构,与其表 面和宏观形貌一致。而当介孔碳掺杂量从1%增加 到 1.5%时,OMC/PI、DOMC/PI杂化膜表面和断 面的 SEM 图像中都显现出较明显的团聚现象。

图像。可以看出,介孔碳掺杂量为1%时,OM PI、DOMC/PI杂化膜中OMC、DOMC仍保持较完

(a) 1% OMC/PI

50 nn

整的形貌和结构,并对其部分进行放 发现与图 4 中 OMC、DOMC 的 TEM 图像显示的 形貌、结构相似。表明掺杂对 OMC、DOMC 的整 体结构、形貌影响不大,杂化膜中 OMC、DOMC 的石墨结晶相和丰富孔隙结构得以保持。

#### 2.3 DOMC/PI和 OMC/PI 杂化膜的渗透性能

图 9 为两种介孔碳材料不同掺杂量对杂化膜的  $CO_2$ 、 $N_2$  渗透性能和  $CO_2/N_2$  理想渗透选择性的影 响规律。可以看出, OMC/PI、DOMC/PI杂化膜 的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透性能优于 PI 膜, 尤其是 CO<sub>2</sub> 的渗 透性能得到了显著提高,这是由于 CO<sub>2</sub> 等气体透 过均质膜主要是基于溶解-扩散机制<sup>[12]</sup>,具有孔道 结构的 OMC 和 DOMC 的掺杂首先促进了气体的 扩散过程:另外,两种介孔碳对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力 也改善了杂化膜的 CO<sub>2</sub> 溶解性能。

Ø 対比 OMAN / PI 和 DOMC/PI 杂化膜,由于 图 8 为 OMC/PI、DOMC/PI 杂化膜的 TEM、 DOMC 具 更丰富的孔隙, 使 DOMC/PI 杂化膜的 CO2 渗验性能提升或明显。掺杂量对 OMC/PI、  $DQviC/PI 杂化膜的 CO_2、N_2 渗透性能和 CO_2/N_2$ 



图 8 OMC/PI、DOMC/PI 杂化膜的 TEM 图像 Fig. 8 TEM images of OMC/PI and DOMC/PI hybrid membranes



图 9 OMC/PI、DOMC/PI 杂化膜的 CO2、N2 渗透性能 Fig. 9 Gas permeation properties of OMC/PI and DOMC/PI hybrid membranes for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> 理想渗透选择性也有较大的影响,在掺杂量低于 1.0%时,杂化膜中OMC、DOMC的石墨结晶相和 丰富孔隙结构保持较为完好,且分散均匀,杂化膜 的 $CO_2$ 、 $N_2$  渗透性能和 $CO_2/N_2$  理想渗透选择性 随掺杂量的增加有较大的提高。当掺杂量高于 1.0%后,OMC、DOMC 在杂化膜中团聚,孔隙结 构受损,导致杂化膜的 $CO_2$ 、 $N_2$  渗透性能和 $CO_2/N_2$ 理想渗透选择性降低。

表 2 为介孔碳掺杂量对杂化膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 扩 散系数的影响。可以看出,OMC、DOMC 的掺杂 使 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在杂化膜中的扩散系数显著提升,这是 由于介孔碳的孔道结构促进了气体在杂化膜中扩 散。但表中数据还显示,OMC/PI、DOMC/PI 杂 化膜 CO<sub>2</sub> 扩散系数的提升明显高于 N<sub>2</sub> 扩散系数, 表现出较好的 CO<sub>2</sub> 扩散选择性。另一方面,相较 于 OMC,DOMC 具有更大的孔径,CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在 DOMC/PI 杂化膜中均具有较快的扩散速率,这也 是导致 DOMC/PI 杂化膜的 CO<sub>2</sub> 渗透性好,CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub> 的渗透选择性较低的原因。

表 2 介孔碳掺杂量对杂化膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 扩散杂数的影响 Table 2 Influence of mesoporous carbon content on CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> diffusivity of hybrid membrane

-		•	<b>X</b>			1.	
Content of	Diffus	ivit <b>y</b> (	$\times 10^{-8}$	$cm^2$ , s		_	
mesoporous car	bon/%	0	0.5	1.0	Q1x	2.0	_ <u>,</u> s
OMC/PI	$\rm CO_2$	1.25	2.67	2.89	2.61	2.01	//
	$N_2$	0.52	0.95	1.11	1.01	0.75	
DOMC/DI	$\rm CO_2$	1.25	3.05	4.22	3.55	3×X	_
DOMC/PI	$N_2$	0.52	1.22	1.87	1.54	1.38	_

掺杂纳米碳材料是改善聚合物膜 CO<sub>2</sub> 气体分 离性能的一种有效方法,目前研究较多的掺杂纳米 碳材料是石墨烯。通过与作者前期基于氧化石墨烯 (GO)掺杂的 GO/PI 杂化膜研究结果比较发 现<sup>[12-13]</sup>,介孔碳掺杂 PI 杂化膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 扩散系 数明显高于 GO/PI 杂化膜(GO/PI 杂化膜的 CO<sub>2</sub> 扩散系数最高为 2.56, N<sub>2</sub> 扩散系数最高为 0.69), 但 CO<sub>2</sub> 的溶解和吸附性能则明显低于 GO/PI 杂化 膜,这是由于两种碳材料的结构及特性不同而引起 的。GO 是 C 原子以 sp2、sp3 杂化组合而成,具有 层状结构的二维纳米材料,具有优化选择吸附 CO<sub>2</sub> 作用。而介孔碳尤其是 DOMC 具有丰富的孔道结 构,有利于气体的扩散传递,但对 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的吸附 选择性不高。因此后续研究应通过对介孔碳的孔道 结构进行表面功能化修饰等来提升介孔碳的 CO<sub>2</sub> 吸附性能,以提升介孔碳掺杂膜的 C

# 3 结 论

**参考文献**、

(1)利用介孔碳的丰富孔隙和石墨相结构,通 过原位聚合掺杂介孔碳可以有效改善聚酰亚胺(PI) 膜气体分离性能。

复名

(2) 介孔碳的掺杂能有效提高介孔碳/PI 杂化 膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性, 但介孔碳的结构和掺杂量是影响杂化膜的气体渗透 性能的关键因素。无序介孔碳(DOMC)具有更丰富 的孔隙结构,制备的 DOMC/PI 杂化膜具有较好的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的渗透性能和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性。

(3)随 DOMC 掺杂量的增加,杂化膜的 CO<sub>2</sub>、
N<sub>2</sub> 渗透系数及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性先增大再减小,当 DOMC 在杂化膜中的掺杂量为 1.0%时,杂化膜的O<sub>2</sub> 渗透系数和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 渗透选择性最佳。

- [1] JUM M W, VERMOORTEME F, KHAN A L, et al.
   Modulated UiO16 based mixed matrix membranes for CO2 separation [J.]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (45); 20193-25201.
- [2] ZHOANG Y B, SEONG J G, DO Y S, et al. Intrinsically nicroporous soluble polyimides incorporating Troöger's base for membrane gas separation[J]. Macromolecules, 2014, 47 (10): 3254-3262.
- [3] CHEN X Y, THANG H V, RODRIGUE D, et al. Aminefunctionalized MIL-53 metal-organic framework in polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(19): 6895-6906.
- [4] AROON M A, ISMAIL A F, MATSUURA T, et al. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75(3): 229-242.
- [5] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites: A review[J]. Progress in Polymer Science 2013, 38(8): 1232-1261.
- [6] HUANG F, CORNELIUS C J. Polyimide-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite structural study probing free volume, physical properties, and gas transport[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542: 110-122.
- [7] LIN J Q, LIU Y, YANG W L, et al. Structure and mechanical properties of the hybrid films of well dispersed SiO<sub>2</sub> nanoparticle in polyimide (PI/SiO<sub>2</sub>) prepared by sol-gel process
   [J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(8): 531.



- [8] LIU Y, PENG D D, HE G W, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> permeability of membranes by incorporating polyzwitterion @ CNT composite particles into polyimide matrix[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 13051-13060.
- [9] PARK O K, KIM S G, YOU N H, et al. Synthesis and properties of iodo functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56: 365-371.
- [10] CAO L, SUN Q Q, WANG H X, et al. Enhanced stress transfer and thermal properties of polyimide composites with covalent functionalized reduced graphene oxide[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 68: 140-148.
- [11] HANKEL M, JIAO Y, DU A J, et al. Asymmetrically decorated, doped porous graphene as an effective membrane for hydrogen isotope separation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(11); 6672-6676.
- [12] 赵丽,陈雨霏,王挺,等.氧化石墨烯/聚氨酯杂化膜的原位 聚合构建和气体渗透性能[J].复合材料学报,2015,32(3): 674-682.
   ZHAO L, CHEN Y F, WANG T, et al. In-situ polymerization construction and gas permeabilities of graphenerization.

polyurethane mixed matrix membranes[J]. AccoMateriae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 674-682(it Ouinese).

- [13] WANG T, CHENG C, WU L G, et al. Fabrication of poly imide membrane incorporated with functional graphenetoxide for CO<sub>2</sub> separation. The effects of CO surface modification on membrane performance[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(11): 6202-6210.
- [14] GHIMIRE P, GUNATHILAKE C, WICKRAMARATNEN P, et al. Tetraethyl orthosilicate-assisted synthesis of introgen-containing porous carbon spheres [J]. Carbon, 2017, 121: 408-417
- [15] 陈雨霏,赵丽,丁龙飞,等.碳纳米管/聚氨酯杂化膜的原位 构建及气体渗透性能[J].无机化学学报,2014,30(10): 2301-2307.

CHEN Y F, ZHAO L, DING L F, et al. Gas permeation property of MWCNT/polyurethane mixed matrix membranes prepared by in situ polymerization[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(10): 2301-2<mark>3</mark>07(

- [16] 张颖, 王志, 伊春海, 等. VSA-SA/PS 固定载体复合膜的制备及其 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能[J]. 化工学报, 2006, 57(1): 163-168.
  - ZHANG Y, WANG Z, YI C H, et al. Preparation and performance of VSA-SA/PS fixed carrier membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(1): 163-168 (in Chinese).
- [17] ISMAIL A F, GOH P S, SANIP S M, et al. Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 70 (1): 12-26.
- [18] DESPOINA D A, KOSTAS S T, NIKOLAOS K L, et al. Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons [J]. Micropopole and Mesoporous Materials, 2009, 117(1-2): 257-267.
- [19] ZHAO H Y, QIU S, WU L G, et al. Improving the performance of relyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Monorane Science, 2014, 450: 249-256.
- [20] COATES J. Interpretation of infrared spectra, A practical properties of the spectra of the
  - VALIX M, HEUNG W H, MCKAY G, et al. Roles of the texturned surface chemical properties of activated carbon in the sorption of acid blue dye[J]. Langmuir, 2006, 22(10): 3774-4582.
    - VINU A, HOSSIAN K Z, SRINIVASIN P, et al. Carboxymesoporous carbon and its excellent adsorption capability for proteins[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(18): 1819-1825.
- [23] ZHOU H S, ZHU S M, HIBINO M, et al. Lithium storage in ordered mesoporous carbon (CMK-3) with high reversible specific ennegy capacity and good cycling performance[J]. Advanced materials, 2003, 15(24): 2107-2111.
- [24] MENG Y, GU D, ZHANG F, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(43): 7053-7059.

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180310.001



# 笼状季戊四醇磷酸酯-可膨胀石墨协同 阻燃天然橡胶

# 王娜\*,手芳,王升,方庆红

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要: 以笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA)和可膨胀石墨(EG)构成协同阻燃体系添加到天然橡胶(NR)中制备 EG-PEPA/NR 复合材料。通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)测试、热失重和锥形量热分析、拉伸测试及 残炭的 SEM 观察和 FTIR 检测,考察了不同质量配比的 PEPA 和 EG 对 EG-PEPA/NR 复合材料阻燃性能和力学 性能的影响。结果表明,当 PEPA 与 EG 以 33:7 的质量比添加到 NR 中时,EG-PEPA/NR 复合材料的阻燃性能 和力学性能最好。EG-PEPA/NR 复合材料的 LOI 达到 28.1%,UL-94 达到 V-0级,600℃时残炭量从 27.5%提 高到 33.6%,总热释放量和热释放速率峰值分别为 96.2 MJ·m<sup>-2</sup>和 512.4 kW·m<sup>-2</sup>,相比于纯 NR 分别降低了 22.2%和 40.3%,拉伸强度和断裂伸长率也分别达到 13.8 MPa 和 368%。

关键词: 天然橡胶;季戊四醇磷酸酯;可膨胀石墨;协同阻停 阻燃剂 中图分类号: TQ314 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851,2018)11-2966-07

# Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergistic flame retaindant natural rubber

WANG Na\*, WU Fang, WANG Sheng, WNG Qinghong

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Demical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The synergistic flame retardant system consisting of cage pentaerythritol phosphate (PEPA) and expandable graphite (EG) was added to the neutral rubber (NN) to prepare EG-PEPA/NR composites. The effects of PEPA and EG with different mass ratios on the flame retardancy and mechanical properties of EG-PEPA/NR composites were investigated by limiting oxygen index(LOP) and vertical combustion(UL-94) test, thermogravimetric analysis, cone calorimetry, tensile test and carbon residue SEM and FTIR. The results show that the flame retardancy and mechanical properties of EG-PEPA/NR composites perform the best when PEPA to EG with the mass ratio of 33 : 7 are added to NR. Its LOI reaches 28.1% and the UL-94 reaches V-0 level. The amount of carbon residue increases from 27.5% to 33.6% at 600°C. The peaks of total heat release and heat release rate are 96.2 MJ  $\cdot$  m<sup>-2</sup> and 512.4 kW  $\cdot$  m<sup>-2</sup>, respectively, decreasing by 22.2% and 40.3% compared to the pure NR sample. The tensile strength and elongation of EG-PEPA/NR at break also reach 13.8 MPa and 368%, respectively.

Keywords: natural rubber; pentaerythritol phosphate; expandable graphite; synergistic flame retardancy; flame retardant

天然橡胶(NR)作为一种通用橡胶材料,具有 高弹性、高耐磨性、滞后损失小及生热低等优点, 被广泛应用在轮胎、输送带及胶管等领域。但 NR 的热稳定性较差,极限氧指数(LOI)仅为 17%,属 于易燃材料,不仅在现已应用的领域内存在火灾隐患,还限制了其在其他领域的应用前景。因此, NR的阻燃成为至关重要的研究课题<sup>[1-3]</sup>。

在 NR 中添加阻燃剂可以提高其阻燃性能, 传

收稿日期: 2017-12-11; 录用日期: 2018-02-28; 网络出版时间: 2018-03-12 10:10

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.001

**基金项目:** 辽宁省百千万人才工程([2017]62); 辽财指高端人才([2016]864); 沈阳市科技计划项目(17-51-6-00)

通讯作者:王娜,博士,教授,硕士生导师,研究方向为防腐、阻燃材料 E-mail: iamwangna@sina.com

引用格式: 王娜,于芳,王升,等. 笼状季戊四醇磷酸酯-可膨胀石墨协同阻燃天然橡胶[J]. 复合材料学报,2018,35(11):2966-2972.
 WANG Na, YU Fang, WANG Sheng, et al. Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergistic flame retardant natural rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2966-2972 (in Chinese).

统的添加型阻燃剂主要包括卤系阻燃剂、金属水合 物和磷系阻燃剂。卤系阻燃剂阻燃效果好,但在燃 烧过程中会释放卤化氢等有毒气体及腐蚀性烟雾, 具有潜在的环境危害[4-6]。金属水合物是一种常用 的无卤阻燃剂,其优势在于无毒、低烟、热稳定性 高且价格便宜。但不足之处则在于添加量大且抗表 面迁移能力弱、对材料物理力学性能影响大 等[7-11]。与以上两种阻燃剂相比,磷系阻燃剂具有 无污染、阻燃效率高、添加量小等优点,作为一种 潜在的绿色高效阻燃剂被人们所关注<sup>[12]</sup>。季戊四 醇磷酸酯(PEPA)是磷系阻燃剂之一<sup>[13]</sup>。邱桂花 等<sup>[14]</sup>以季戊四醇和三氯氧磷为原料合成 PEPA 并 证实其热稳定性好,高温残留物多:孙立婧等[15]制 备了 PEPA 改性聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫塑料,其 阻燃性能得到提升。研究表明, PEPA 自身具有阻 燃性能,单独以 PEPA 作为阻燃剂应用到材料中, 可以在一定程度上提高材料的阻燃性能。邓前军、中(胶片的体积稍大于模具的体积),再将模具置于 等<sup>[16]</sup>将磷酸三聚氰胺盐与 PEPA 复配阻燃硬质聚 氨酯泡沫塑料,其阻燃性能得到了较大提升、表明 将 PEPA 与其它阻燃剂并用可达到更好的阻燃效 ,to 果。可膨胀石墨(EG)由于受热膨胀率高、低烟、无 毒、与材料融合性好等特点广泛应用在材料的风险 领域[17-19]。将 PEPA 和 EG 构成协同阻燃体系, EG 遇高温瞬间膨胀形成蓬松的"蠕虫♥"炭层, PEPA 受热分解生成的磷酸类多聚体和填充到膨胀 石墨的孔洞之间,形成相互贯穿的凝聚相嵌合限是 物,更好的起到固相阻燃作用。本文将能够不成高 强度炭层的 PEPA 和能够形成连续炭层的 EG 以不 同质量配比构成协同阻燃体系应用到 NR 中, 旨在 达到双重阻燃效果。同时,研制出阻燃性能和力学 性能兼优的阻燃复合材料。

#### 实验材料及方法 1

#### 1.1 原材料

天然橡胶(NR), SMR-20, 吉林石油化工有限 公司:季戊四醇磷酸酯(PEPA),AR,广州喜嘉化 工有限公司: 可膨胀石墨(EG), EG-X200, 山东金 日来石墨有限公司; ZnO(≥99%), 工业级, 大连 氧化锌厂;硬脂酸(SA),工业级,大连大平油脂化 学有限公司;促进剂,N-环已基-2-苯并噻唑次磺酰 胺(CZ), 天津市有机化工一厂; 促进剂, N, N-四 甲基二硫双硫羰胺(TMTD), 天津市有机化工一 厂;防老剂,N-环己基-N'-苯基对苯二胺(4010),



山东圣奥化工股份有限公司:炭黑, 飞虎炭黑有限公司:硫磺,S-200,山东佳化化工有 限公司:液体石蜡,工业级,国药集团化学试剂有

## 1.2 样品制备

限公司。

混炼胶的基本配方(质量比,下同),NR为 100; ZnO为5; 硬脂酸为4; 炭黑为35: 促进剂CZ 为 0.8: 促进剂 TMTD 为 0.35: 液体石蜡为 1: 防 老剂 4010 为1: 硫磺为2。

塑炼:将开炼机辊距调至2 mm,将 NR 垂直 放入,打包,再垂首放入,塑炼10~15 min。

混炼,加料顺序:ZnO→硬脂酸→防老剂 4010 →炭黑→液体石蜡→促进剂 CZ →促进剂 TMTD→ 硫磺→₽€₽A→EG。

新所有混炼胶在20℃下放置24h,采用橡胶无 软子硫化仪测念硫化时间,取定量的胶片放在模具 平板硫化机中加热、水压成型,经过剪裁制得燃烧 标次式样。工艺交数: 145℃×t<sub>90</sub>。EG-PEPA/NR **②**合材料的样品编号和具体配方见表1。

> 可膨胀石墨-季戊四醇磷酸酯/天然橡胶 (EG-PEPA/NR)复合材料的配方

Formula of expandable graphite-pentaerythritol phosphate/natural rubber (EG-PEPA/NR) composites

Sample	NR/g	PEPA/g	EG/g
NR0	100	0	0
NR1	100	40	0
NR2	100	39	1
NR3	100	37	3
NR4	100	35	5
NR5	100	33	7
NR6	100	31	9

#### 测试分析 1.3

按 GB/T 10707-2008<sup>[20]</sup>采用南京市江宁区分 析仪器有限公司生产的 JF-3 型氧指数仪测定 EG-PEPA/NR 复合材料的 LOI, 试样尺寸为 150 mm×6.5 mm×3 mm。采用南京市江宁区分 析仪器有限公司生产的 CZF-2 型 UL-94 测定仪进 行测试,试样长为(126±3)mm、宽为(13.0± 0.3) mm、厚为(3.0±0.2) mm。采用德国驰耐公 司生产的 STA 449C 型热失重分析仪对试样进行 TG 分析, 在 N₂ 保护下, 以 10℃/min 的速率从室 温升高到800℃,分析材料质量随温度升高的变化。 采用英国 FTT 公司制造的 Stanton Redcroft 型锥

<u></u> 复合材料学報

形量热仪来进行锥形量热测试,试样尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm,辐射强度为 35 kW/m<sup>2</sup>。 采用美国 Instron 2360 型电子万能试验机,在 25℃ 下按照 ASTM D638—99<sup>[21]</sup>标准测试样条的拉伸强 度和断裂伸长率,拉伸速度为 500 mm/min。采用 日本 JEOL 公司生产的型号为 JSM-6360LV 的 SEM 观察橡胶燃烧后的炭层结构。采用高铁检测 仪器有限公司生产的 NEXUS 470 型 FTIR 对橡胶 燃烧后的炭层进行分析。

# 2 结果与讨论

# 2.1 EG-PEPA/NR 复合材料的阻燃性能

表 2 为 EG-PEPA/NR 复合材料的 LOI 和垂直 燃烧(UL-94)等级的测试结果。可知,纯 NR (NR0)的 LOI 仅为 17.0%, 无阻燃级别; 单独添加 PEPA 与 NR 质量比为 40:100 的 PEPA/NR 复合 材料(NR1)LOI 提高到 23.4%,相比于 NR0 提高 了 37.6%, 但仍无阻燃级别。这是由于 PEPA 受 热分解生成 PO•、HPO•等自由基可与 H•或 HQ 反 应生成磷酸多聚体覆盖在材料表面[22],通过 阻隔 热和  $O_2$  来降低 NR 的分解速度,提高其 M燃性能 然而该阻隔层不够连续,出现裂缝, 形成热量和可 燃性气体的传输通道,导致阻燃效果不理想, 添加 少量 EG 的 EG-PEPA/NR 复合材料的 LOI 均有所 提高。当 PEPA 与 EG 以质量比为 3.3 加入到 NR时, EG-PEPA/NR 复合材料(NR5)阻燃效果 最好,其LOI达到28.1%,UL-94 等级为 V-X级 EG 受热膨胀并在材料表面形成松散的"蠕虫状"结 构,阻碍热量和 O<sub>2</sub> 向材料内部传递。同时, PEPA 分解生成的磷酸类化合物弥补了蠕虫状膨胀石墨之 间的孔洞, 二者协同作用, 形成连续且坚固的膨胀 炭层,达到了更好的阻燃效果;继续添加 EG,其 LOI 略有下降, 这是由于随着 EG 用量的增多, 在

# 表 2 EG-PEPA/NR 复合材料的极限氧指数(LOI)和 垂直燃烧(UL-94)等级

 Table 2
 Limiting oxygen index (LOI) and vertical burn

 (UL-94) rating of EG-PEPA/NR composites

(					
Sample	LOI/ %	UL-94			
NR0	17.0	No rating			
NR1	23.4	No rating			
NR2	24.7	V-1			
NR3	25.8	V-1			
NR4	27.4	V-0			
NR5	28.1	V-0			
NR6	27.5	V-0			

基体中发生团聚,破坏了石墨粒子周围的泡孔器构,增加开孔率,形成气体与热量的流通通道,因此将 PEPA 与 EG 以质量比为 31:9 加入到 NR时,EG-PEPA/NR 复合材料(NR6)的 LOI 下降。基于该测试结果,以下测试均选用试样 NR0、NR1和 NR5 进行测试分析。

# 2.2 EG-PEPA/NR 复合材料的热稳定性能

图 1(a)和图 1(b)分别为 EG-PEPA/NR 复合 材料在 N<sub>2</sub>保护下所测得的 TG 和 DTG 曲线。表 3 为 EG-PEPA/NR 复合材料的 TG 测试结果。由表 3 可知, 与 NR1 和 NR5 相比, NR0 的失重 10%的 温度 $(T_{10\%})$ 和失重 20%的温度 $(T_{20\%})$ 最大,分别为 340.9℃和 361.4℃, 600℃ 时的残炭量仅为 27.5% NR1的 T<sub>10%</sub>和 T<sub>20%</sub>分别比 NR0 降低了 23、1℃和 10.9℃, 而 600℃ 时残炭量提高到 301%. 这是小于 PEPA 受热分解生成的磷酸类 **分**多聚体可**长进**橡胶基体形成高黏性熔融玻璃质,起 到固相**2**燃作用; **1**5 的 *T*<sub>10%</sub> 和 *T*<sub>20%</sub> 分别为 31700C 和 352 **、** , 失重 50% 的温度(*T*<sub>50%</sub>)为 **30**6.3 600 论时残炭量提高到 33.6%。这可能是



因为 EG 受热分解生成小分子不可燃气体而迅速形 成蓬松的膨胀炭层,同时,PEPA 在高温下分解生 成的磷酸类多聚体可促进膨胀石墨成炭,并与该炭 层形成更加稳定的凝聚相嵌合炭层结构,降低基体 材料与热源的接触,所以有效保护了基体,表明 PEPA 与 EG 之间发生协同阻燃的作用。阻燃机制 如图 2 所示。

# 表 3 EG-PEPA/NR 复合材料在 N<sub>2</sub> 中的 TG 测试结果 Table 3 TG test results of EG-PEPA/NR composites in N<sub>2</sub> atmosphere

Sample	$T_{10\%}$ / °C	$T_{20\%}$ /°C	<i>T</i> <sub>50%</sub> / ℃	${m W}_{600}/\%$
NR0	340.9	361.4	390.0	27.5
NR1	317.8	350.5	394.8	31.1
NR5	317.6	352.0	396.3	33.6

Notes:  $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$ —Decomposition temperature when the mass loss is 10%, 20% and 50%;  $W_{600}$ —Carbon residual mass fraction of 600%.

# 2.3 EG-PEPA/NR 复合材料的热释放性能

图 3(a)和图 3(b)分别是 EG-PEPA/NR 复入材料 NR0、NR1 和 NR5 在热辐照作用下的热导放 速率(HRR)和总热释放量(THR)变化曲号。表 4 为 EG-PEPA/NR 复合材料锥形量热的测试结果。 由表 4 可知, NR0 的热释放速率峰值(Peak-HRF)和总热释放量均最高,分别为 859.0 kW m 和







123.7 M·m<sup>-2</sup>; NR1的热释放速率峰值和总热释放量比 NR0分别降低了 26.4%和 17.9%, 平均热释放速率(Average-HRR)降低了 35.8%。这是因不放速率(Average-HRR)降低了 35.8%。这是因为 PEPA 分解生成的磷酸类聚合物可促进橡胶基体脱水炭化 形成炭层 起到隔热隔氧的作用,所以减缓火焰的蔓延; Mo 的热释放速率峰值和总热释放 量最低,分别为512.4 kW·m<sup>-2</sup>和96.2 MJ·m<sup>-2</sup>,较 如 NR 分别降低了 40.3%和 22.2%, 平均热释放 速率也降低到 166.1 kW·m<sup>-2</sup>, 达到热释放速率峰 值升前延长了10 s。这是由于 PEPA 与 EG 协同



图 3 EG-PEPA/NR 复合材料的热释放速率和总释放热曲线

Fig. 3 Heat release rate and total heat release curves of EG-PEPA/NR composites

表 4	EG-PEPA/NR 复合材料的锥形量热数据
Table 4	Cone calorie data of EG-PEPA/NR composites

Sample	$Peak-HRR/(kW \cdot m^{-2})$	Average-HRR/( $kW \cdot m^{-2}$ )	$THR/(MJ \cdot m^{-2})$	$t_{\mathrm{Peak-HRR}}/\mathrm{s}$
NR0	859.0	275.1	123.7	105
NR1	632.1	176.5	101.5	105
NR5	512.4	166.1	96.2	115

Notes: Peak-HRR—Peak value of heat release rate; Average-HRR—Average value of heat release rate; THR—Total heat release;  $t_{Peak-HRR}$ —Time to peak value of heat release rate.



作用,形成连续且高强度的隔绝炭层,隔绝可燃性 气体的释放并阻碍热量向基体内部传递,从而起到 凝聚相阻燃的作用。

# 2.4 EG-PEPA/NR 复合材料的残炭形貌

图 4 为 EG-PEPA/NR 复合材料 NR0、NR1 和 NR5 的残炭形貌。由图 4(a)可以看出, NR0 在燃 烧过程中没有形成有效的隔绝炭层,导致 NR0 表 面与空气接触,因此无阻燃效果。由图 4(b)可以 看出, NR1 经过燃烧后形成了比较紧密的炭层,并 出现少量气泡。说明 PEPA 起到了催化基体形成



(a) Pure NR



(b) 40wt% PEPA



 (c) 33wt% PEPA, 17wt% EG
 图 4 不同组成体系的 EG-PEPA/NR 复合材料的 残炭形貌 SEM 图像
 Fig. 4 SEM images of char layer of EG-PEPA/NR composites with different flame retardants

炭层的作用。从图 4(c)可以看出, NR5 经过充分 燃烧后形成的炭层具有大量气泡, 几乎没有孔洞和 裂缝,炭层连续且更加致密。这是由于 EG 受热分 解生成一些不可燃气体,迅速膨胀形成炭层。同 时, PEPA 通过反应生成磷酸类多聚体, 促进橡胶 表面形成高强度的炭层结构。两个炭层相互结合、 相互补充,形成相互贯穿的凝聚相嵌合膜层物,提 高其炭化程度,进而提高其阻燃性能。

# 2.5 EG-PEPA/NR 复合材料的残炭结构

图 5 为 EG-PEPA/NR 复合材料的残炭红外光 图谱。可以看出,1 637 cm<sup>-1</sup>和 1 405 cm<sup>-1</sup>处为 NR0、NR1和 NR5 共有的特征峰,两者为芳香族 类的碳化聚合物典型的吸收峰波段。随着 PEPA 和 EG 的加入,NR1和 NR5 的吸收峰有明显变化。 1 20 cm<sup>-1</sup>处为 PEPA 的 P = O 键的吸收峰; 9 cm<sup>-1</sup>处为 --O 键的特征峰。这些吸收峰都是 PEPA 经试然烧后的残炭生成,表明 EG 和 PEPA 组成的协同阻燃体系在促进材料形成含 P、C、O 的 保护发层,起到**及**相阻燃的作用。



图 5 EG-PEPA/NR 复合材料的残炭 FTIR 图谱 Fig. 5 FTIR spectra of carbon residue of EG-PEPA/NR composites

# 2.6 EG-PEPA/NR 复合材料的力学性能

图 6 为 EG-PEPA/NR 复合材料的拉伸强度和 断裂伸长率的测试结果。可知,添加阻燃剂对 NR 的力学性能有较大影响。NR0 的拉伸强度和断裂 伸长率分别为 20.1 MPa 和 474%。NR1 的拉伸强 度和断裂伸长率分别为 13.2 MPa 和 424%,两者 均有明显下降。加入 EG 后,拉伸强度和断裂伸长 率均先下降再上升,然后又下降,最高可分别达 13.8 MPa 和 383%, NR5 的综合性能量佳,拉伸强 度和断裂伸长率分别为 13.8 MPa 和 368%。这是 由于 EG 添加到 NR 中具有补强作用。同时,EG





表面的 C—C 原子氧化后可生成羧基活性基团。因此,添加少量的 EG 不仅可以提高 NR 的交联密度,且与基体的相容性也较好。随着 EG 添加量的增加,其分散性较差,在 NR 中容易发生团聚而破,坏泡孔结构,导致泡孔尺寸的稳定性降低<sup>[23]</sup>。

# 3 结 论

(1) 季戊四醇磷酸酯(PEPA)与可能石墨 (EG)以质量比为 33:7 加入到天然橡胶(NR)时 EG-PEPA/NR 复合材料(NR5)的阻燃性能量分。 极限氧指数(LOI)达到 28.1% 垂直燃烧(NA-94) 等级为 V-0 级。热释放速率峰值和总热释放量最 低,分别为 512.4 kW·m<sup>-2</sup>和 96.2 M m<sup>-2</sup>。经过 燃烧后所形成的炭层更加连续、致密。

(2) EG-PEPA/NR 复合材料(NR5)的表稳定
性能最好。失重 50%的温度(T<sub>50%</sub>)为 396.3℃,
600℃时的残炭量最高,达到 33.6%。

(3) 与纯 NR 相比,添加 PEPA 和 EG 的 EG-PEPA/NR 复合材料力学性能均有所降低。在所有 阻燃体系中,PEPA 与 EG 以质量比为 33:7 加入 到 NR 中的天然橡胶基复合材料,抗拉性能最好, 拉伸强度达到 13.8 MPa。

# 参考文献:

- [1] WANG N, HU L D, HEERALAL V B, et al. Effect of tea saponin-based intumescent flame retardant on thermal stability, mechanical property and flame retardancy of natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 128(2): 1-10.
- [2] WANG N, WU Y H, MI L, et al. The influence of silicone shell on double-layered microcapsules in intumescent flameretardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal

第二日本

Analysis & Calorimetry, 2014, 118(1):

- [3] WANG N, XU G, WU Y H, et al. The influence of expandable graphite on double-layered microcapsules in intumescent flame-retardant natural rubber composites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(2); 1239-1251.
- [4] CHEN L, WANG Y Z. A review on flame retardant technology in China part I: Development of flame retardants [J].
   Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(1): 1-26.
- [5] 刘继纯,陈权,井蒙蒙,等.有机蒙脱土/聚苯乙烯复合材料的燃烧性能与阻燃机制[J].复合材料学报,2011,28(6): 50-58.

LIU J C, CHEN Q, JING M M, et al. Fire performance and flame-retardant mechanism of organic montmorillonite/polystyrene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 50-58 (in Chinese).

[6] GAO F, TONG L, FANG Z. Effect of a novel phosphorousnitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly (butylene tereproducte)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(6): 1295-1299.

We N, LUAN H H, ZHANG J, et al. Synergistic ffects of mesoporous molecular sieve and  $Cr_2O_3$  with intumesce flame retardant on properties of flame-retarded natural rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5): 963-969 (in Chinese).

[8] 张鑫,杨荣,邹国享,等.含硅阻燃大分子相容剂的制备及 其在无卤阻燃聚乙烯复合材料中的协效作用[J].复合材料 学报,2015,32(6):1618-1624.

ZHANG X, YANG R, ZOU G H, et al. Preparation of silicon-containing flame-retardant macromolecular compatibilizer and its synergistic effects on halogen-free flame-retardant polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1618-1624 (in Chinese).

- [9] YE L, MIAO Y, YAN H, et al. The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(4): 868-874.
- [10] 刘继纯,常海波,李晴媛,等. Mg(OH)<sub>2</sub>/聚苯乙烯复合材料的阻燃机制[J]. 复合材料学报,2012,29(5):32-40.
  LIUJC, CHANGHB, LIQY, et al. Flame retardant mechanism of Mg(OH)<sub>2</sub>/polystyrene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 32-40 (in Chinese).
- [11] 付琬璐, 王娜, 史胜南. 阻燃涂料的产业现状及发展方向
   [J]. 弹性体, 2017, 27(5): 78-82.
   FU W L, WANG N, SHI S N. Recent situation and develop-

ment trend of flame retardant polymeric coatings[J]. China Elastomerics, 2017, 27(5): 78-82 (in Chinese).

[12] 宋艳,许亮,李锦春,等.新型磷氮型阻燃剂的制备及其阻燃聚氨酯泡沫塑料[J].复合材料学报,2016,33(11):2461-2467.

SONG Y, XU L, LI J C, et al. Synthesis of novel flame retardant containing phosphorus and nitrogen and its application in retardant polyurethane foam plastic [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2461-2467 (in Chinese).

- [13] SARANNYA V, SIVASAMY P, MATHAN N D, et al. Study of thermal properties of intumescent additive: Pentaerythritol phosphate alcohol[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 102(3): 1071-1077.
- [14] 邱桂花,姜兴三,于名讯. 含磷阻燃剂 PEPA 的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(8): 55-57.
  QIUGH, JIANGXS, YUMX. Structure and property of flame retardant PEPA[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(8): 55-57 (in Chinese).
- [15] 孙立婧,白静兰,张琪,等. PEPA改性聚氨酯-酰亚胺泡沫 塑料的性能研究[J]. 化工新型材料,2016,44(1):159-161.
  SUN L Q, BAI J L, ZHANG Q, et al. Research of PEPA modified polyurethane-imide foam[J]. New Chemical Prerials, 2016,44(1):159-161 (in Chinese).
- [16] 邓前军,张五一,陈东初,等. PM/PEPA协利相燃硬质聚氨 酯泡沫塑料的性能研究[J]. 塑料工业,2014,42(5):74-76. DENG Q J, ZHANG W Y, CHEN C, et al. Study on properties of synergistic flame-recardant rigid polyurchane foam plastics by PM/PEPA[J]. China Plaston Industry, 2014,42(5):74-76 (in Chinese).
- [17] 吴岩,张素爽. 可膨胀石墨/硬质聚氨酯复合材料的制备。



性能[J]. 黑龙江科技大学学报, 2015, 25(3

WU Y, ZHANG S S. Study on preparation and properties of expandable graphite/rigid polyurethane foam composite[J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2015, 25(3): 251-255 (in Chinese).

- [18] JIN J, DONG Q X, SHU Z J, et al. Flame retardant properties of polyurethane/expandable praphite composites[J]. Procedia Engineering, 2014, 71: 304-309.
- [19] DUAN H J, KANG H Q, ZHANG W Q, et al. Core-shell structure design of pulverized expandable graphite particles and their application in flame-retardant rigid polyurethane foams[J]. Polymer International, 2014, 63(1): 72-83.

[20] 中国国家标准化管理委员会.橡胶燃烧性能的测定:GB/T 10707-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

Standardization Administration of the People's Republic of China: Rubber: Determination of the burning: GB/T 10707—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

American Society for Testing and Materials International. Standard test method for tensile properties of plastics: ASTM D638-99[S]. We Conshohocken: ASTM International,

FENG J, H J, DU J, et al. Flame retardancy and thermal property of solid bisphenol a bis (diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate [J]. Polymer Opegradation and Stability, 2010, 95(10): 2041-2048.

SHI L, LI Z M, XIE B H, et al. Flame retardancy of different-sized expandable graphite particles for high-density rigid polyurethane foams [J]. Polymer International, 2006, 55 (8): 862-871. DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180326.001

11 <u>贈</u>2018 Nov <u>阅</u>218 2 料 2 料 2 料 2 料 2 報

# 酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能



# 李洪峰\*1,曲春艳1,王德志1,到仲良2,宿凯1,肖万宝1

(1. 黑龙江省科学院石油化学研究院,哈尔滨 150040; 2. 东北林业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

采用酸化处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)增强双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯(BCE-NCE)树脂。通 摘 要: 过 SEM、TEM 对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料微观结构进行表征,利用 DSC、DMA 和 TG/DTA 对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料热性能进行研究,采用电子拉力机对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料力学 性能进行测试,采用谐振腔法对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料介电性能进行测试。结果表明, 混酸处理过 的 MWCNTs 在 BCE-NCE 树脂基体中的分散效果较好。MWCNTs 对 BCE-NCE 树脂热力学性能影响不大,当 MWCNTs 添加量为 0.8wt%时, BCE-NCE 树脂玻璃化转变温度( $T_e$ )从 298℃下降到 285℃, 但仍维持较高水平。 当 MWCNTs 添加量为 0.6wt%时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料冲击强度为 11.40 kJ/m<sup>2</sup>,提高了 40.7%。 MWCNTs的加入增加了 BCE-NCE 树脂介电常数和介电损耗,当 WCNTs添加量为 0.8wt%、频率为 1 GHz 时,MWCNTs/BCE-NCE树脂复合材料介电常数为 5.1,介电表能为 0.032。因此,MWCNTs/BCE-NCE树脂复 合材料未来可在耐高温复合材料和电子等行业应用。 关键词: 氰酸酯树脂;碳纳米管;共混改性;韧性;介内全能 文献标志码 🗸 中图分类号: TB332; TQ323.9 文章**统** 1000-38 (2018)11-2973-06

> Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/ cyanate ester resin composites

LI Hongfeng<sup>\*1</sup>, QU Chunyan<sup>1</sup>, WANG Deghi<sup>1</sup>, LIU Zhongliang<sup>2</sup>, SU Kai<sup>1</sup>, XIAO Wanbao<sup>1</sup>
(1. Institute of Petrochemistry, Heitorgjiang Academpoi Sciences, Harbin 150040, China;
2. College of Material Science and Engineering, Northerst Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) reated with mixed acids were used to reinforce the bisphenol A cyanate ester-novolac cyanate ester(BCE-NCE) resin. The microstructure of the MWCNTs/BCE-NCE composites was characterized by SEM and TEM. Thermal performances of the MWCNTs/BCE-NCE composites were investigated by DSC, DMA and TG/DTX. The mechanical properties of the MWCNTs/BCE-NCE composites were investigated by electronic tension machine. The dielectric properties of the MWCNTs/BCE-NCE resin were investigated by cavity resonator method. The results show that the dispersion properties of the treated MWCNTs in the BCE-NCE resin matrix are improved compared with the untreated analogue. MWCNTs have little effect on the BCE-NCE resin thermodynamic properties. Upon addition of 0.8wt% MWCNTs to the BCE-NCE resin, the glass transition temperature(Tg) of the cured MWCNTs/BCE-NCE composites changes from 298°C to 285°C, maintaining a relatively high value. The BCE-NCE resin impact strength of 0.6wt% MWCNTs is 11.40 kJ/m<sup>2</sup>, and the toughness increases by 40.7%. The dielectric constant and dielectric loss of MWCNTs/BCE-NCE composites increase obviously. Upon addition of 0.8wt% of MWCNTs to the resin, the dielectric constant is 5.1 and dielectric loss is 0. 032 under 1 GHz frequency. Therefore, the MWCNTs/BCE-NCE composites may be suitable for future applications involving high performance composites and electronic industry.

Keywords: cyanate ester; carbon nanotubes; blending modification; toughness; dielectric property

引用格式:李洪峰,曲春艳,王德志,等. 酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11):2973-2978. LI Hongfeng, QU Chunyan, WANG Dezhi, et al. Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11):2973-2978 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-30; 录用日期: 2018-01-25; 网络出版时间: 2018-03-27 13:20

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180326.001

基金项目:中国博士后科学基金(2018M640314);黑龙江省杰出青年科学基金(JJ2017JQ0018);黑龙江省科学院杰出青年基金 (CXJQ2017SH01)

通讯作者:李洪峰,博士,副研究员,研究方向为耐高温树脂及胶黏剂 E-mail: lihongfengcn@126.com

氰酸酯(CE)树脂具有较高的玻璃化转变温度、 优异的介电性能、低的吸湿率、低收缩率、优异的 力学性能和胶接性能等<sup>[1-4]</sup>。因此,在树脂基复合材 料、胶黏剂、电子封装、绝缘功能材料等领域具有独 特的应用潜力。但纯 CE 树脂脆性大,对其增韧成为 研究重点。橡胶和塑料改性 CE 树脂韧性增加明显, 但对其玻璃化转变温度和工艺性能影响较大<sup>[5-9]</sup>。

近年来,碳纳米管(CNTs)增强热固性树脂材 料成为新的研究热点<sup>[10-14]</sup>。洛克希德马丁公司透 露 CNTs增强的环氧复合材料将代替碳纤维复合 材料用于 F35 翼尖整流罩。目前,CNTs增韧改性 CE树脂的文献鲜有公开报道<sup>[15-18]</sup>。另外,CNTs可 提高复合材料介电常数,高介电常数复合材料在微 电子领域和电气工程领域具有重要的应用价值。

本文采用工业级多壁碳纳米管(MWCNTs)对 CE树脂进行改性<sup>[19-21]</sup>。双酚 A 型氰酸酯(BCE)树 脂固化温度较低,韧性较好,但该树脂常温下为固态,工艺性能无法满足预浸料树脂要求,因此,太 量研究都是采用环氧树脂对其工艺性进行改任,但 树脂耐热性降低。酚醛型氰酸酯(NCE)、脂常温 下为液态树脂,且该树脂耐热性好,玻璃化转变温 度较高,NCE 改性 BCE 树脂体系,容较好的制体, 耐热性且工艺性能可满足预浸料和胶黏剂的使用。

MWCNTs 缠结比较严重且具有很高的表面 能,为了改善其在基体树脂中的众散性,提高 MWCNTs 与基体树脂之间的界面结合力,需要对 MWCNTs 进行表面改性。本研究选用浓入 SO4-浓 HNO3 的混酸体系对 MWCNTs 进行处理,并对 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的微观形貌进行了 探索,最后研究了 MWCNTs 对 BCE-NCE 树脂热 性能、力学性能和介电性能的影响。

# 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

双酚 A 型氰酸酯树脂 BA3000(BCE),工业级, 瑞士龙沙公司; 酚醛型氰酸酯树脂 PT-30(NCE), 工业级,瑞士龙沙公司;工业级多壁碳纳米管 (MWCNTs),北京博宇高科新材料技术有限公司; 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、浓 HNO<sub>3</sub>、丙酮,分析纯,天津科密欧 化学试剂有限公司。

## 1.2 试样制备

1.2.1 MWCNTs 酸化处理

将 MWCNTs 加入到三口烧瓶中,再加入体积



比为3:1的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-浓HNO<sub>3</sub>混合溶液。将漆 液超声分散30min,然后冷凝回流,60℃磁力搅拌 反应3h。混酸处理的MWCNTs倒入蒸馏水中, 多次洗涤直至滤液呈无色透明且pH值为中性。用 聚四氟乙烯(PTFE)滤纸抽滤混酸处理的MWC-NTs,抽滤得到的产品在60℃的真空烘箱中干燥 12h,用玛瑙研钵研碎酸处理的MWCNTs,即 MWCNTs-COOH。

1.2.2 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的制备

将 MWCNTs—COOH 加入到丙酮溶液中,混 合溶液在超声仪中超声分散 30 min,然后在混合溶 液中加入 BCE 和 NCE 树脂,树脂质量比为 BCE: NCE=90:10。搅拌至全部溶解。把溶液放进超 声仪超分散 30 min 得到混合均匀的 MWCNTs/ BCENCE 的丙酮溶液,将混合液倒入铺垫隔离纸 的线盘中,放了100℃烘箱中干燥 24 h 除去丙酮, 得到 MWWTs/BCE-NCE 复合材料。

1.2.3 MWCNTs/CEE-NCE复合材料浇注体的 制 2000

将 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料放入真空烘 箱中在 12~130℃条件真空脱泡 1.5 h,脱泡后趁 热浇注到涂有脱模剂预热的模具中,按 160℃×2 h +100℃×3 h+220℃×3 h进行固化,在烘箱中缓 设冷却到室温后取出。样品编号如表1所示。

# 表 1 多壁碳纳米管/双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯 (MWCNTs/BCE-NCE)复合材料试样编号及含量

Table 1Specimen number of multi-walled carbon nanotubes/bisphenol A cyanate ester-novolac cyanate ester (MWCNTs/BCE-NCE) resin composites with different MWCNTs contents

No.	0 #	1#	2#	3 #	4 #
Mass fraction of MWCNTs/wt $\%$	0	0.2	0.4	0.6	0.8

# 1.3 性能测试

采用美国 PE 公司 DSC7 型 DSC 测试试样热性能,升温速率为 5℃/min,测试温度范围为 25~350℃, N<sub>2</sub> 气氛。

按照 GB/T 2567—2008<sup>[22]</sup>,采用美国 MTS 公司的 ZBC7000 型塑料摆锤冲击试验机测试试样的冲击强度,无缺口试样,冲击样条尺寸为(80±0.2) mm×(10±0.2) mm×(4.0±0.2) mm,测试5个试样。采用美国 Instron4505 型电子材料试验机对试样进行拉伸和弯曲性能测试,测试5个试样,拉伸试件为哑铃型,拉伸样条尺寸为(170±

0.2) mm×(10±0.2) mm×(4.0±0.2) mm, 弯曲 样条尺寸为(80±0.2) mm×(15±0.2) mm×(4.0 ±0.2) mm。

采用日本精工 DMS6100 型 DMA 进行测试, 玻璃化转变温度( $T_g$ )采用三点弯曲加载法,样条尺 寸为 18 mm×5 mm×1.5 mm,频率为 1 Hz,升温 速率为 5℃/min。采用美国 PE 公司 TGA4000TG 型 TGA 进行测试,采用热失重法,条件: N<sub>2</sub> 气氛, 升温速率为10℃/min,测试温度范围为 25~900℃。 采用日本电子株式会社 JEM-2100 型 TEM 对 MWCNTs 在树脂中的分布情况进行扫描。采用美 国飞利浦公司 FEI Sirion 型 SEM,观察试样固化产 物断面的微观形态。试样经过液氮冷冻后脆断,断 面喷金处理。采用美国 Keysight 公司 N5234A-200 型介电测试仪对试样介电性能进行测试。谐振腔 法,试样形状为圆形,直径为(40±0.2) mm,厚度 为(2±0.2) mm。

# 2 结果与讨论

# 2.1 MWCNTs/BCE-NCE 的微观结构

图 1 为 MWCNTs 酸化处理前后的 WCNTs/ BCE-NCE 复合材料的 SEM 图像。可以看到,酸化 处理前的 MWCNTs 团聚现象严重,在 BCE-CE 树脂基体中的分散情况不理想,断面平滑,呈现典 型的脆性断裂。酸化处理后 MWCNT 在 BCE-NCE 树脂中没有明显的团聚现象。MWCNTs/ BCE-NCE 复合材料断面粗糙,断裂面出现大量切 窝,呈现韧性断裂。图 2 为酸化处理前后 MWC-NTs/BCE-NCE 的 TEM 图像。可以看出,酸化处 理前 MWCNTs 出现缠绕现象,酸化处理后 MWC-NTs 可均匀分散在 BCE-NCE 树脂中。

结果表明,使用混酸处理之后,MWCNTs的 缠绕及团聚情况有所改善,在 BCE-NCE 树脂基体



(a) Before

(b) After

- 图 1 MWCNTs 酸化处理前后 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料 固化后断裂面 SEM 图像
- Fig. 1 SEM images of cured MWCNTs/BCE-NCE composite before and after MWCNTs being treated with acid



(a) Before treated with acid

(b) After treated with acid

200 nm

图 2 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of cured MWCNTs/BCE-NCE composite

中分散效果较好。下文进行的实验都是采用混酸处理后的 MWCNTs。

## 2.2 MWCNTs/BCE-NCE 的固化温度

图 3 为不同含量的 MWCNTs/BCE-NCE 复合 材料的OSC 曲线。可知, BCE-NCE 树脂中加入 MOONTs 后,反应峰顶温度向高温方向移动, 0<sup>4</sup>~4<sup>#</sup>试样不应的峰顶反应温度依次为 241.3℃、 242.7℃ 044.5℃、245.2℃、246.2℃。这是因为 MWGNTs 的加入对 E 分子间的反应起到了阻聚 作时,虽然 MXONTs 中的羟基和羧基可以促进 CE 树脂反应,但 MWCNTs 含量太少,阻聚作用仍 占主导, 00反应放热峰顶温度逐渐升高。



图 3 不同含量 MWCNTs 的 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of MWCNTs/BCE-NCE composite containing different mass fraction of MWCNTs

### 2.3 MWCNTs/BCE-NCE 的力学性能

图 4 为 MWCNTs 含量对 MWCNTs/BCE-NCE 冲击强度的影响。可以看到,随着 MWCNTs 用量增加, MWCNTs/BCE-NCE 冲击强度逐渐增加,当 MWCNTs 用量为 0.6wt%时, MWCNTs/ BCE-NCE 复合材料冲击强度为 11.40 kJ/m<sup>2</sup>,提高 了 40.7%。当 MWCNTs 用量为 0.8wt%时,





MWCNTs/BCE-NCE 复合材料冲击强度增加趋势 放缓,这可能是由于随着 MWCNTs 用量的提高, 在 BCE-NCE 树脂中产生了缠绕现象造成缺陷。

图 5 为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的拉伸性能。可以看出, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的拉伸强度和拉伸模量并未受到太大的影响,当 MWCNTs 的含量为 0.6wt%时, 应伸模量和拉伸强度小幅提高,拉伸强度从 85.6 MPa 增加到 85.9 MPa; 拉伸模量从 4 170 MPa 增加到 4 250 MPa。





图 6 为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的弯曲 性能。可以看出, MWCNTs 的加入对 MWCNTs/ BCE-NCE 复合材料的弯曲模量几乎没有影响,虽 然弯曲强度有所下降,但仍可保持在较高水平。

# 2.4 MWCNTs/BCE-NCE 耐热性能

图 7 为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料固化后 DMA 曲线。可以看出,加入 MWCNTs 后 MWC-NTs/BCE-NCE 的玻璃化转变温度(Tg)有所降低,



图 6 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料弯曲性能

Fig. 6 Flexural properties of MWCNTs/BCE-NCE composites



但降低的幅度不大,仍保持在较高水平,加入 MWCNTs前BCE-NCE树脂的 $T_g$ 为298℃,当加 入0.8wt%MWCNTs时,MWCNTs/BCE-NCE树 脂的 $T_g$ 为285℃,一方面可能是由于MWCNTs的 加入,使树脂在固化时体系黏度增大,凝胶化提 前,影响自由基聚合的碰撞几率;另一方面,虽然 接枝了活性基团,但 MWCNTs表面仍缺少反应基 团,MWCNTs提前诱导BCE-NCE树脂固化反应 链终止。这两方面共同作用影响了反应活性,导致 交联网络结构不完全,降低了BCE-NCE树脂的交 联密度。BCE-NCE树脂加入适量的MWCNTs后, 储能模量稍有提高,这是由于MWCNTs本身为高 模量材料。在温度达到266℃时储能模量几乎没有 降低,表现出非常好的高温力学性能。

图 8 是 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料热失重 曲线。可知,以失重 5%为初始分解温度,0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>、 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>体系的初始分解温度分别为 412℃、 410℃、401℃、397℃、392℃。加入 MWCNTs 后 MWCNTs/BCE-NCE 的初始分解温度有所降低,





但降低幅度不大。可能是由于 MWCNTs 的加入降低了 BCE-NCE 树脂的交联密度。

# 2.5 MWCNTs/BCE-NCE 介电性能

图 9 为频率为 1 GHz 时 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的介电常数和介电损耗。可以看出 MWCNTs质量分数小于 0.4wt%时,复合材料分 电常数与 BCE-NCE 树脂基体基本相似, 略有升 高。MWCNTs质量分数大于 0.4wt% MWC NTs/BCE-NCE 树脂复合材料介电常数明显增加入 MWCNTs 添加量为 0.6wt%时, WWCNTs/BCC NCE复合材料介电常数为 4.2 个电损耗角正切为 0.026; MWCNTs 添加量为 0.8wt% JQ MWC NTs/BCE-NCE 树脂介电常数为 5. 公介电损耗角 正切为 0.032。MWCNTs 含量为 0.4wt 💫 0.6wt%之间时, MWCNTs/BCE-NCE 复合内料出 现渗流阈值,低于该值时介电常数和介电损耗随 MWCNTs 含量的变化很小: 当 MWCNTs 含量高 于渗流阈值时,介电常数随 MWCNTs 含量的增加 迅速增大。



MWCNTs/BCE-NCE composites

# 3 结 论

使用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-浓 HNO<sub>3</sub> 的混酸对多壁碳纳米 管(MWCNTs)进行处理,用酸化后的 MWCNTs 改性双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯(BCE-NCE)树 脂体系。

(1) 从微观结构可以看到, 混酸处理的 MWC-NTs 在 BCE-NCE 树脂中的分散效果较好且呈现一 定韧性。

(2) MWCNTs 的加入降低了 BCE-NCE 树脂 的玻璃化转变温度( $T_g$ ),但降低的幅度不大,仍保 持在较高水平,当加入 0.8wt%的 MWCNTs 后, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的  $T_g$  为 285℃, 5%热失重温度为 392℃。

(30)力学性能结果表明,当 MWCNTs 添加量 为60wt%时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 冲击强度为 6.40 kJ/m<sup>2</sup>,提高了 40.7%。证明 MWCNT CE-NCE 复合材料在保持优异热性能 的同时具有极为优异的韧性。拉伸性能和弯曲性能 变6.47大。

(4) MWCNTs的加入增加了 MWCNTs/BCE-NCE 复合的料介电常数和介电损耗,当 MWCNTs/ 添加量为 0.8wt%、频率为 1 GHz 时, MWCNTs/ BCF-NCE 复合材料的介电常数为 5.1,介电损耗 7 0.032。

# 参考文献:

- [1] WUZ, ZHAOL, QIL, et al. Improved cyanate resin with low dielectric constant and high toughness prepared using inorganic-organic hybrid porous silica[J]. Chemistry Letters, 2016, 46(1): 139-142.
- HAN C, GU A, LIANG G, et al. Carbon nanotubes/ cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9): 1321-1328.
- [3] WANG Y, KOU K, WU G, et al. The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer[J]. Polymer, 2015, 77: 354-360.
- [4] YUAN W, FENG J, JUDEH Z, et al. Use of polyimidegraft-bisphenol a diglyceryl acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24): 6542-6554.
- $\left[ \ 5 \ \right]$  WANG B, QIN D, LIANG G, et al. High-k materials with



low dielectric loss based on two superposed gradient carbon nanotube/cyanate ester composites[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2013, 117(30): 15487-15495.

- [6] LI X, GAO H, SCRIVENS W A, et al. Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites[J]. Nanotechnology, 2004, 15(11): 1416-1423.
- [7] WANG G, FU G, GAO T, et al. Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radome[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 68: 80-86.
- [8] WU H, GU A, LIANG G, et al. Novel permittivity gradient carbon nanotubes/cyanate ester composites with high permittivity and extremely low dielectric loss[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38): 14838-14848.
- [9] 胡松青,吕强,王志坤,等.碳纳米管/聚合物复合材料界面 结合性能的研究进展[J].复合材料学报,2017,34(1): 12-22.

HU S Q, LV Q, WANG Z K, et al. Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1). 12-22 (in Chinese).

 $\mathcal{O}$ 

- [10] FANG Z, WANG J, GU A. Structure and properties of multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composites [J].
   Polymer Engineering & Science, 2006, 46(5): 670-679.
- [11] MA X, SCARPA F, PENG H X, e a Design of a world carbon fibre/carbon nanotube composite for enhanced lightning strike resistance[J]. Aerospace Science and Dechnology, 2015, 47: 367-377.
- [12] GANGULI S, BHUYAN M, ALLIE L, et al. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the gracture behavior of a tetrafunctional epoxy[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(13): 3593-3595.
- [13] 王结良,梁国正,赵雯,等.液体端羧基丁腈橡胶增韧改性 氰酸酯树脂[J].复合材料学报,2005,22(1):1-5.
  WANG J L, LIANG G Z, ZHAO W, et al. Cyanate esters modified by carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile
  [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1):1-5 (in Chinese).
- [14] TANG Y S, KONG J, GU J W, et al. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: Surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(4): 359-366.
- [15] 范雨娇,顾轶卓,邓火英,等.碳纳米管加入方式对碳纤维/ 环氧树脂复合材料层间性能的影响[J].复合材料学报, 2015,32(2):332-340.

FAN Y J, GU Y Z, DENG H Y, et al. Effect of adding

method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 332-340 (in Chinese).

- [16] 邢丽英,蒋诗才,周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. 复合材料学报,2013,30(2):1-9.
  XING L Y, JIANG S C, ZHOU Z G. Progress of manufacturing technology development of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (2):1-9 (in Chinese).
- [17] 刘千立,王晓蕾,李敏,等.取向碳纳米管膜/氰基树脂复合 材料的制备与性能强化机制[J].复合材料学报,2017,34 (12):2653-2660.

LIU Q L, WAGN X L, LI M, et al. Fabrication and strengthen mechanisms of aligned carbon nanotube sheet/cyano resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, -34(12): 2653-2660 (in Chinese).

[18] GJ A, LIANG G, LIANG D, et al. Bismaleimide/carbon nanotube hyprids for potential aerospace application I : Static and dynamic mechanical properties[J]. Polymers for Advance rechnologies, 2007, 18(10): 835-840

- [19] 董慧民,益小苏,安学锋,等.纤维增强热固性聚合物基复 合材料层间增大分式进展[J].复合材料学报,2014,31(2): 273-285.
  - DONG M, YI X S, AN X F, et al. Development of interlease libre-reinforced thermoset polymer matrix composites ]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 273-285 (in Chinese).

赵新福,张清杰,郭健,等.环氧化合物上浆处理的 MWC-NTs 对 MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2017,34(2):247-255.

ZHAO X F, ZHANG Q J, GUO J, et al. Effect of epoxide sizing treated MWCNTs on the properties of MWCNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 247-255 (in Chinese).

[21] 曲春艳,肖万宝,王德志,等.乙炔基聚酰亚胺/氰酸酯互穿 网络结构的固化动力学及性能[J].高分子材料科学与工程, 2016,32(2):83-89.

QU C Y, XIAO W B, WANG D Z, et al. Curing kinetics and properties of ethynyl terminated polyimide and cyanate ester sequential interpenetrating polymer network system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(2): 83-89 (in Chinese).

[22] 中国国家标准化管理委员会、树脂浇注体性能试验方法: GBT 2567—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting boby: GBT 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese). **DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180428. 001



# 激光对碳纤维及碳纤维/环氧树脂 复合材料性能影响

# 刘静\*,曹意林,李刚,陈勃翰

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 12300)

摘 要: 采用高能激光束对聚丙烯腈(PAN)基碳纤维进行表面改性。利用 SEM、EDS、FTIR、XRD、万能试验 机等表征手段,对改性前后碳纤维微观形态、成分变化、物相结构、力学性能进行表征,系统地研究了激光束对 碳纤维微观组织变化、性能变化等的影响规律,探索激光束对碳纤维的作用机制。结果表明,碳纤维经激光表面 改性后,其表面的粗糙度和比表面积增加,碳纤维的浸润性得到提升,且激光束的功率越高、扫描速度越低,碳 纤维浸润性越好。改性后的碳纤维化学成分、微观结构及官能团种类没有改变;改性后的碳纤维官能团种类没有 改变,说明激光改性过程主要以物理过程为主;激光改性没有改变碳纤维的微观结构,改性后微晶尺寸略有减 小,有利于改善碳纤维与环氧树脂的界面黏结性能。激光表面改性碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸强度和冲击 强度均有不同程度的提高,当碳纤维质量分数为 0.2 wt%、激化效性功率为 160 W 时,碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸强度和

关键词: 高能激光;表面改性;碳纤维;浸润性;复分为料 中图分类号: TB324 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018

# Effect of laser on properties of carbon fibre and carbon fibre/epoxy resin composites LIU Jing, CAO Yinn, LI Gang, HEN Bohan

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Tennical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The surface of polyacrylonitrile PAN)-based whon fibre was modified by high energy laser beam. SEM, EDS, FTIR, XRD, and tensile testing machine were used to characterize the morphology, change of composition, phase structure, and mechanical properties of carbon fibre before and after modification. The effect of laser beam on changes of carbon fibre microstructure was systematically studied to explore the mechanisms of laser beam on carbon fibre. The results show that arface roughness, specific surface area and infiltration of carbon fibre are improved after laser surface modification. When the power is higher, scanning speed becomes lower, carbon fibre wettability exhibits better. There are no changes in chemical composition, microstructure and type of functional groups of the modified carbon fibre. The type of functional group of modified carbon fibre is not changed, which indicates that process of laser modification is mainly based on physical process. The laser modification does not change the microstructure of carbon fiber. A slight decrease in microcrystalline size is beneficial to improve to the interfacial adhesion properties between carbon fiber and epoxy resin. The tensile strength, impact strength of modified carbon fibre/epoxy resin composites are also improved. When the mass fraction of carbon fibre is 0.2wt% and modified power is 150 W, the tensile strength of carbon fibre/epoxy resin composite increases by 59%, and the impact strength increases by 52%.

Keywords: high energy laser; surface modification; carbon fibre; wettability; composites

收稿日期: 2018-01-28; 录用日期: 2018-03-14; 网络出版时间: 2018-05-02 13:28

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.001

基金项目:辽宁工程技术大学大学生创新创业训练计划项目(201710147000268)

通讯作者:刘静,硕士,讲师,研究方向为复合材料、功能高分子材料 E-mail: liujing01680@163.com

引用格式:刘静,曹意林,李刚,等.激光对碳纤维及碳纤维/环氧树脂复合材料性能影响[J].复合材料学报,2018,35(11):2979-2986. LIU Jing, CAO Yilin, LI Gang, et al. Effect of laser on properties of carbon fibre and carbon fibre/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2979-2986 (in Chinese).

碳纤维/环氧树脂基复合材料具有优异的力学 性能,在航空航天、交通运输、运动器材、土木建 筑和其他工业化工领域得到了广泛应用。但由于碳 纤维表面光滑,使其难以与环氧树脂间形成有效的 机械嵌合作用,从而导致碳纤维/环氧树脂复合材 料界面结合强度低。为了解决这个问题,对碳纤维 的改性是一个突破口。目前国内外学者对碳纤维的 改性研究较多,主要分为氧化法[1-5]和非氧化法[6-14] 两大类,但与等离子体[15]同一分类的高能束激光 改性方法却未见公开报道。激光加工是指将激光作 用于材料的表面,利用激光束与物质相互作用的特 性,进行切割、焊接、微加工或表面处理的过程。 激光加工原理是,激光束中的电磁能转化为电子激 发能,再转化成热能、化学能、机械能等,被作用 材料的分子结构和材料的形状会以多种方式发生变 化。激光在精密测量、信息处理、医学、国防、机 械加工等许多领域得到了广泛应用,尤其在金属加 父 工上用于处理固体表面的技术已经应用得非常济 入,但对高分子表面处理的研究则是近 30 年末才 开始[16-17]。短切纤维是各向同性随机取应的材料 其制备的复合材料相比于连续纤维增强树脂基复合 材料,具有成本低、制备工艺简单、便于自动公主 产的优点,同时也可提高材料本身的可设计 性[18-19]。本文研究了高能激光束对短切碳纤维表 面改性后,纤维的微观组织变化、性能变化和碳纤 维/环氧树脂复合材料性能的影响规律。

# 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

聚丙烯腈基碳纤维(PAN 基 T300,直径为 7  $\mu$ m,线密度为 360 g/km,体密度为 1.74 ~ 1.79 g/cm<sup>3</sup>,日本东丽(TORAY)公司),使用前须 经丙酮与去离子水清洗并干燥,以除去其表面原有 的上浆剂;环氧树脂(E-44)、固化剂,沈阳正泰反 腐材料有限公司,树脂相对分子质量为 350~450, 环氧当量为 210~240 g/mol,有机氯(当量/100 g) ≪0.02,无机氯(当量/100 g)≪0.01,挥发分≪ 1%,软化点为 12~20℃。

# 1.2 表面改性方法

采用 HL1500 型无氦横流 CO<sub>2</sub> 激光加工机对 碳纤维表面进行处理。为保证纤维能均匀受到激光 改性,确定激光加工机的焦距,调整激光加工机镜 头位置与工作台距离。将碳纤维束裁剪为 60 cm



长,并将纤维束打散,控制纤维束宽度为3mm,两端用胶布粘于玻璃板上,并标记正反面。在不同的

端用放印柏了玻璃板上,开标比正及面。在不问的 激光处理功率和不同的扫描速度下对碳纤维进行改 性处理。

# 1.3 复合材料制备

采用浇注法制备碳纤维/环氧树脂复合材料, 先将预处理后的碳纤维切成 2 mm 长的短切丝待 用,将环氧树脂、固化剂按照 3:1 的质量比混合搅 拌均匀,之后分别将一定质量分数的短切碳纤维加 入环氧树脂中,搅拌均匀后缓慢浇注到模具中,排 气,在室温下固化 24 h 后脱模。

### 1.4 性能的表征

采用 Ultra plus 型 FESEM 对碳纤维进行表面 形貌观察;使用离子溅射仪(JFC-1600)对其表面进 行既全处理,扫描环境为低真空。采用 MultiMode 8型高分辨扫齿探针显微镜,分析碳纤维形貌的变 化。采用XRD-6100型 XRD 对碳纤维进行表征, 将纤维矿制成粉末 野子 XRD 的样品台上,铜靶、 管心压为 40 kV 管电流为 30 mA 条件下进行测 试,扫描角度为5°~70°,扫描速度为6°/min。采 用 FTIR 数型 FTIR 对碳纤维进行红外光谱分 析, 将纤维研成粉末, 过 150 μm(100 目)筛后, 取 少量与 KBr 粉末均匀混合, 压片, 测试, 扫描范围 𝔥 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。将碳纤维放入去离子水中5 h 后烘干,测量吸水前后的质量,并计算其饱和吸水 率。采用 XSP-13CC 型生物显微镜测试碳纤维在环 氧树脂中的接触角<sup>[20-25]</sup>。采用 AG-10 型万能拉伸 试验机对碳纤维单丝进行强度测试,参照 GB/T 3362-2005<sup>[26]</sup>,试验次数为20次,拉伸初始长度 为 20 mm, 拉伸速率为 20 mm/min, 温度为 20℃, 湿度为 35%, 纤度统一为 32.5 dtex。采用 XLD-IKN 型高分子材料拉伸试验机和 XII-5 型简支梁式 摆锤试验机,参照 GB/T 2567-2008<sup>[27]</sup> 测定碳纤 维/环氧树脂复合材料的拉伸强度和冲击强度。

### 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维表面物理特性

图 1 为不同改性功率下碳纤维的 SEM 图像。 可以看出,未改性的碳纤维表面比较光滑平整,色 泽均匀(如图 1(a)所示);而改性后的碳纤维表面都 被不同程度的刻蚀。激光功率为 30 W 条件下,碳 纤维表面形貌的变化不太明显(如图 1(b)所示); 随着激光功率的增加,激光刻蚀的程度越明显,碳



(a) Unmodified carbon fiber

(b) Modified carbon fiber (30 W)

(c) Modified carbon fiber (90 W)



(d) Modified carbon fiber (180 W)

<sup>4</sup>M<sup>1</sup> 3.000 35.000 at 1 µm<sup>2</sup> at 2000 11/01/31 (e) Modified carbon fiber (210 W)

图 1 不同改性功率下碳纤维的 SEM 图像 Fig. 1 SEM images of whom fiber with otherent modified of wers

纤维表面新增了一定数量、大小不一的快状突起、 凹槽和斑痕,从而出现了明显的突起和沟槽的凹凸 不平现象(如图1(c)~1(e)所示。在激光束对碳 纤维进行表面改性的过程中,激光束所携带能量会 引起纤维表面的侵蚀作用。由于碳纤维的结晶部分 与非晶部分被激光束侵蚀程度存在差异,因此会在 SEM 显现出凹凸不平的结构。碳纤维表面的短痕 和突起等数量越多越密集,碳纤维比表面积和表面 粗糙度就越大,从而提高了碳纤维的浸润性。激光 改性纤维的机制可能为:激光束携带一定能量轰击 碳纤维表面时,根据能量守恒原理,造成纤维表层 部分位置纤维剥落,碳纤维表层产生刻蚀,增大了 碳纤维的比表面积和表面粗糙度,使碳纤维表面得 到了有效改性。

# 2.2 碳纤维表面元素

表1为由 EDS 得出的不同改性功率下碳纤维 表面元素组成数据。可以看出,碳纤维表面主要含 有 C、O 两种元素和少量的 Si 元素(Si 可能是纤维 制备过程中引入的杂质元素)。激光表面改性前后 纤维的元素种类一致,激光表面改性没有改变纤维 的元素种类。表面改性后碳纤维的 C 元素含量随 着改性功率的增加而逐渐降低,而 O 元素的含量不 断增加。造成这种现象的原因可能是:碳纤维是由 含量大于 90%的 C 元素所组成,由于激光束对其 刻蚀作用。使纤维表面部分位置剥落,造成表面改 性后 元素质量分数降低。O 元素含量的增加也 步形成 C —O 活性基团创造可能性,使碳纤维与基 体的界面结合性能得到提高的可能性增加,在一定 程度上有利于碳纤维与环氧树脂的结合。

表 1 不同功率下碳纤维表面元素组成 Table 1 Surface element composition of carbon fiber with different modified powers

Method of fiber	Mass fraction/wt%					
surface treatment	С	0	Si			
Unmodified	98.39	1.57	0.11			
Modified (90 W)	98.13	1.81	0.06			
Modified (150 W)	96.95	2.90	0.15			
Modified (180 W)	92.08	7.92	0.07			
Modified (210 W)	83.20	16.71	0.09			
Modified (240 W)	75.86	24.09	0.05			

# 2.3 碳纤维的结晶结构

图 2 为改性前后碳纤维的 XRD 图谱。可以看 出,改性前后碳纤维的图谱峰型与未改性的碳纤维 图谱相似。碳纤维在 2*θ*=25°附近出现一个明显的 衍射峰,属于石墨结构的(002)晶面衍射所致;碳 纤维在 2*θ*=44°附近处出现一个较弱的峰,为石墨 的(100)晶面衍射峰所致。表 2 为碳纤维的微观结



图 2 改性前后碳纤维的 XRD 图谱





构参数。可以看出,改性前后碳纤维(002)峰的最 面间距 d<sub>002</sub>(d<sub>002</sub>分别为 0.3457 nm 和 0.3469 nm) 均大于理想石墨单晶(d<sub>002</sub>为 0.3354 nm),说明碳 纤维石墨结构还不够完善<sup>[28]</sup>。碳纤维经过激光改 性后,晶面间距和晶面厚度值都略有降低,即微晶 尺寸稍有减小。郭云霞等<sup>[29]</sup>研究表明,激光改性 可能导致碳纤维表面晶体取向紊乱的作用超过了其 细晶化作用,使碳纤维的强度降低。但小的微晶尺 寸,使结晶边界增加,处于碳纤维表面边缘和棱角 位置的活性碳原子数也相应增加,有利于改善碳纤 维与环氧树脂的界面黏结性能,从而为提高改性碳 纤维/环氧树脂复合材料的力学性能创造了良好的 条件。

	表 2 碳纤维的微观结构参数
Table 2	Microstructure parameters of carbon fibe

				<u> </u>	C			
Sample	$2 heta_{002}/(\degree)$	$eta_{002}/(\degree)$	$d_{002}/\mathrm{nm}$	$L_{002}/m^{*}$	$2\theta_{100}/(2)$	$eta_{100}/(\degree)$	$d_{100}/\mathrm{nm}$	$L_{100} / {\rm nm}$
Unmodified	25.649	0.0808	0.3457	1. 70	44. 1	0.0449	0.2048	3.331
Modified	25.740	0.0813	0.3469	<b>Q7</b> 60	44.48	0.0451	0.2034	3.320

Notes:  $2\theta$ —Diffraction angle;  $\beta$ —Full width at half maximum  $\lambda$ —Interplanar  $\beta$  ance; L—Aucrosse lamellar thickness of crystal surface.

# 2.4 碳纤维的浸润性

碳纤维的浸润过程也就是纤维表面与溶液分子 之间发生相互作用的过程<sup>[30]</sup>,此又程中的相反作 用力主要是范德华力与分子间、键。图 3(3)为改 性功率对碳纤维吸水率的影响。可以看起随着激 光束功率的增加,碳纤维的吸水性得到提升;且打 描速度越小,碳纤维的吸水率越高。原因是经减光 表面改性后,纤维表面形貌变得复杂,其表面的粗



图 3 不同改性功率的碳纤维吸水率和碳纤维与环氧树脂的接触角 Fig. 3 Water absorption of modified carbon and contact angles of modified carbon fiber and epoxy resin with different modified powers

糖程度和比赛面积变大,碳纤维与溶液的接触面积 增加,水子能够更多的附着在纤维表面,增加了 其浸润性能。总之,随着高能激光束处理功率的增 或激光改性时间的增加,碳纤维表面粗糙度和 化表面积也随之增加,其吸水性越好。

图 3(b)为改性功率和速率对碳纤维与环氧树 脂接触角的影响。结果表明,改性后碳纤维的接触 角较改性前下降,激光改性使纤维的表面粗糙度增 加,导致碳纤维在环氧树脂中的接触角下降。同一 改性速率下,随着改性功率的增加,碳纤维表面被 侵蚀的程度越大,与环氧树脂的浸润性越好;同一 激光功率下,改性速率越慢,即激光作用的时间越 长,接触角下降的趋势越明显,碳纤维与环氧树脂 的浸润性越好。说明激光改性增加了碳纤维与环氧 树脂的浸润性,从而为改性碳纤维/环氧树脂复合 材料力学性能的提高创造了良好的理论基础。

# 2.5 碳纤维的化学结构

图 4 为激光改性前后碳纤维的红外光图谱,其 中内插图为波数 2 000~2 400 cm<sup>-1</sup>区域的局部放 大图。可以看出,激光束处理前后碳纤维吸收峰的 位置基本没有变化,但在 2 324.10 cm<sup>-1</sup>处的 C≡N 吸收峰有小幅度增强,腈基作为吸电子基团,能够 吸收高能激光束携带的电子,使纤维中C≡N 键的





图 4 改性前后碳纤维的红外光图谱 Fig. 4 FTIR spectra of carbon fiber before and after modification

相对含量有所增加。2 050.77 cm<sup>-1</sup>附近的 C≡C 吸 收峰强度基本相同。尽管在 EDS 表征元素含量时, 碳纤维的 O 元素含量有所提升,但在红外检测时并 未发现 C ==O 活性基团,造成这种现象的原因可能 是改性后碳纤维中的 O 元素由于形成的羧基较好, 未能在红外光谱中体现出。即激光表面改性没有改 变碳纤维的官能团种类,且激光处理功案的不同对 官能团造成影响不大。

2.6 碳纤维单丝断裂强度

图 5 为不同改性功率和速率对于碳纤维单丝断 裂强度的影响。可以看出,通过激光表面改性处 理,导致碳纤维单丝的断裂强度降低,并且随着高 能激光束处理功率的增加,下降幅度越来越大。由 于碳纤维在高能量的激光束轰击下,其表面受到不 同程度的刻蚀,从而造成了纤维本身的强度下降; 与此同时,碳纤维所受到的刻蚀效果越明显,其断





裂强度下降越大。此外,高功率高能数光束如 明条 件下,或扫描速度较低条件下,有可能会导致碳纤 维内部结构受到一定程度的损伤,因此碳纤维断裂 强度更低。虽然在碳纤维表面改性中大部分方法都 可能造成碳纤维自身力学性能的降低,但如果纤维 自身性能降低过大,也会无法达到增强树脂基体复 合材料的效果。因此,激光改性的前提是控制碳纤 维自身性能的降低要在一定的范围之内,研究改性 工艺参数对碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响, 使碳纤维自身性能降低较小的同时又能提高碳纤维 增强环氧树脂复合材料的性能。

# 2.7 改性后碳纤维/环氧树脂力学性能

图 6 为不同碳纤维质量分数的碳纤维/环氧树 脂复合材料拉伸强度和冲击强度曲线。由图 6(a) 可见 随着激光功率增加,碳纤维/环氧树脂复合 材料拉伸强度分升高后降低。由于在低功率时,碳 纤维表面改建效果不明显,纤维与基体的结合性能 差,碳纤维/环氧树脂复合材料在受到拉伸应力时,





Fig. 6 Effect of carbon fiber mass fration on mechanical property of carbon fiber/epoxy resin composites 易产生应力集中,因此拉伸强度提高不大。随着功 率的增加,碳纤维表面粗糙度和比表面积增加,在 与环氧树脂复合时,树脂能浸入碳纤维表面的凹槽 和缺陷中,增加了"机械锚定"作用,碳纤维在其复 合材料内部集中部分互相交叠,对基体树脂起到增 强作用, 使增强体纤维与基体之间的界面结合能力 得到提高,碳纤维/环氧树脂复合材料具有更高的 强度和模量。当激光改性功率为 150 W 时,碳纤 维/环氧树脂复合材料的拉伸强度最大值可达 97.72 MPa; 当碳纤维添加量为 0.2wt%、改性功 率为150W时,其复合材料拉伸强度较未改性前提 高了 59%。理论上,功率越大,碳纤维与基体环氧 树脂的结合能力越高,碳纤维/环氧树脂复合材料 的力学性能越好;但随着功率的增大,改性后碳纤 维的自身力学性能逐渐下降,导致其复合材料的拉 伸强度降低。同时,在扫描速度相同的情况下,随 着碳纤维添加量的增加,其复合材料的拉伸强度先, 升高后降低。由于随着增强体碳纤维含量增加, 复合材料拉伸强度增加,但碳纤维添加量过高时, 过多的纤维会使树脂基体的割裂作用加强、使孔洞 等缺陷增加,且过高的添加量也会使碳纤维与基体 混合时出现团聚,导致在基体中分散不均匀,以而 造成碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸性能逐渐降 低。由图 6(b)可见,随着激光功率的增加 冲击强 度先升高后降低。改性功率在150 W 时,碳纤维的 改性效果较好,碳纤维与环氧树脂之间有较好的结 合,且碳纤维自身的力学性能损失较低, 使碳纤 维/环氧树脂复合材料冲击强度最大值可达 49.4 kJ·m<sup>-2</sup>;碳纤维添加量为 0.2wt%、改性功 率为150W时,冲击强度较未改性前提高了52%。 而当功率继续升高,碳纤维自身的力学性能下降是 影响碳纤维/环氧树脂复合材料冲击性能下降的主 要原因。

### 3 结 论

(1)激光改性处理能够对碳纤维表面产生刻蚀 作用,增加碳纤维的比表面积和表面粗糙程度,在 同等扫描速度条件下,激光功率越高,刻蚀作用越 明显。

(2)激光表面改性后碳纤维的C元素质量分数 有所降低,O元素质量分数有所增加。激光处理没 有改变碳纤维的微观结构,碳纤维微晶尺寸略有减 小,有利于改善碳纤维与环氧树脂的界面黏结性



能。激光处理没有使碳纤维引入新的**官能因,激光** 扫描速度和功率对碳纤维的化学成分、微观结构及 表面官能团的影响效果不明显。因此激光表面改性 碳纤维的过程是以物理过程为主,涉及少量的化学 过程。

(3)激光改性处理使碳纤维与水和环氧树脂浸 润性得到改善;在同等扫描速度条件下,随着激光 功率的增加,提升效果更优异;同等激光功率条件 下,扫描速度越小,提升效果越好。

(4)激光改性使碳纤维的单丝断裂强度降低, 随着激光扫描速度的降低与功率的提高,碳纤维单 丝断裂强度下降程度越大。碳纤维单丝断裂强度下 降是其经表面改性后的正常现象,但为保证纤维能 够对环境基体起到有效的增强作用,也应确保碳纤 维莫纶断裂强度不宜下降过多。

 ◆ (5)激光、性处理碳纤维/环氧树脂复合材料, 其拉伸强度和冲击强度均有所提高。激光功率为 150 W、碳纤维添加量为 0.2wt%时,碳纤维/环氧 树脂发合材料的发伸和冲击性能增加最大,较未改 一碳纤维/环氧树脂复合材料的拉伸强度提高了
 ◆ 59%,冲式强度提高了 52%。

参考这献:

NC)

易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合 材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 67-74.
YIZB, FENGLB, HAOXZ, et al. Effect of surface treatment on properties of carbon fiber and reinforced composites
[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(1): 67-74 (in Chinese).

- [2] LINDSAY B. ABEL M L, WATTS J F. A study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS
   [J]. Carbon, 2007, 45(12): 2433-2444.
- [3] CHOI M H, JEON B H, CHUNG I J. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/ phenolic resin composites[J]. Polymer, 2000, 41(9): 3243-3252.
- [4] HARRWELL M G. Investigation of bond strength and failure mode between SiC-coated mesophase ribbon fiber and an epoxy matrix[J]. Carbon, 2000, 38: 1111-1121.
- [5] GUO J H. Effect of electrophoretically deposited carbon nanotubes on the interface of carbon fiber reinforced epoxy composite[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(6): 2831-2836.
- [6] WANG B, DUAN Y, ZHANG J, et al. Microwave radiation


effects on carbon fibres interfacial performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 99: 398-406.

[7] 王源升,朱珊珊,姚树人,等.碳纤维表面改性及对其复合 材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2): 16-20.

> WANG Y S, ZHU S S, YAO S R, et al. Surface modification of carbon fiber and its effect on the performance of composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2): 16-20 (in Chinese).

[8] 贾玲,周丽绘,薛志云,等.碳纤维表面等离子接枝及对碳 纤维/PAA 复合材料 ILSS 的影响[J].复合材料学报,2004, 21(4):45-49

> JIA L, ZHOU L H, XUE Z Y, et al. Surface of carbon fiber grafted by plasma technology and its influence on the C/PAA composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21 (4): 45-49 (in Chinese).

- [9] ZHAO F, HUANG Y. Improved interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites through grafting polyhedral oligomeric silsesquioxane on carbon fiber surface[J]. Mater als Letters, 2010, 64(24): 2742-2744.
- [10] YAO X, JIANG J, XU C. Improved interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites through grafting polyhedral oligomeric silsesquioxane on carbon fiber surface[J]. Fiber & Polymers, 2017, 18(7): 1323-1629.
- [11] TANG X, YU B, HANSEN R V, et al. Grafting low contents of branched polyethylenimine onto carbon libers to effectively improve their interfacial shear strength with an epoxy matrix[J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(12): 1-5.
- [12] MAO L, WANG Y, ZANG Z, et al. Amino-functionalization of carbon fibers through electron-beam irradiation technique
   [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10): 376-418.
- [13] ZHANG H X, LI W. Plasma-grafting polymerization on carbon fibers and its effect on their composite properties[J] Applied Surface Science, 2015, 356: 492-498.
- [14] TIWARI S. Polyetherimide composites with Gamma irradiated carbon fabric: Studies on abrasive wear[J]. Wear, 2011, 270(9-10): 688-694.
- [15] 倪新亮,金凡亚,沈丽如,等. 等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J]. 复合材料学报,2015,32(3):721-727.
  NI X L, JIN F Y, SHEN L R, et al. Carbon fiber/resin composites treated by plasma[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015,32(3):721-727 (in Chinese).

[16] 张运海.聚合物材料表面激光改性与刻蚀研究[D].济南:

山东师范大学,2005.

ZHANG Y H. Surface modification and etching of polymer by excimer laser irradiation[D]. Ji'nan: Shandong Normal University, 2005 (in Chinese).

- [17] WIENER J, SHAHIDI S. Morphological and mechanical changes of glass fibers mat by CO<sub>2</sub> laser[J]. Journal of the Textile Institute, 2014, 105(2): 187-195.
- [18] 赵玉飞,袁剑民,费又庆.碳纤维网络增强环氧树脂基复合 材料的制备与表征[J].复合材料学报,2015,32(6):1611-1617.

ZHAO Y F, YUAN J M, FEI Y Q. Fabrication and characterization of carbon fiber network reinforced epoxy matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (6): 1611-1617 (in Chinese).

- [19] 哭云: 纤维表面处理及增强环氧树脂复合材料的研究[D]. 、 说: 湖南大学, 2016.
  - LUO Y. Surly on fiber surface treatment and reinforced epoxy representation composites [D]. Changsha: Hu'nan University, 2016 (in Chinese).
  - 20 SONG B, BISMARCK A, TAHHAN R, et al. A generalized drop length-height method for determination of contact angle (Grop-on-fiber systems[J]. Journal of Colloid & Interne Science, 1998, 197(1): 68-77.
- A. Droplet on a fiber: Geometrical shape and contact angle[J]. Acta Mechanica, 2006, 185(3-4): 215-225.
- [22] 钟新辉, 余英丰, 詹国柱, 等. 一种纤维接触角在线测量方法与装置. 中国, 200810034892.1[P]. 2008-08-20.
  ZHONG X H, YU Y F, ZHAN G Z, et al. A method and device for on-line measurement of fiber contact angle. China, 200810034892.1[P]. 2008-08-20 (in Chinese).
- [23] 王宜,胡健,张英东,等. 液滴形状法测量纤维接触角的研究[J]. 合成纤维工业,2004,27(2):12-14.
  WANG Y, HU J, ZHANG Y D, et al. Study on droplet profile method for determination of contact angle in drop-on-fiber systems[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(2): 12-14 (in Chinese).
- [24] 刘丹丹,王宜,胡健,等. PBO 纤维表面等离子改性及界面性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(3):
   10-14.

LIU D D, WANG Y, HU J, et al. Plasma modification on PBO fiber surface and interfacial properties of PBO fiber[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(3): 10-14 (in Chinese).

[25] 水兴瑶,刘猛,朱曜峰,等.水性上浆剂对碳纤维表面及碳



纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报,2017,34(6):1237-1244.

SHUI X Y, LIU M, ZHU Y F, et al. Effect of waterborne sizing agent on carbon fiber surface and properties of carbon fiber/epoxy composites interface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(6); 1237-1244 (in Chinese).

[26] 中国国家标准化管理委员会.碳纤维复丝拉伸性能试验 方法:GB/T 3362-2005[S].北京:中国标准出版社, 2005.

> Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for tensile properties of carbon fiber multifilament: GB/T 3362—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).

[27] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2009. Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting boby: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (A) (HENG R, IIANG S C, on carbon Wr[J]. Acta 357 (A) hinese).

(in Chinese).

[28] 徐永新,顾轶卓,马全胜,等.几种国产高模碳纤维特性实验分析[J].复合材料学报,2016,33(9):1905-1914.
XUYX,GUYZ,MAQS, et al. Experimental analysis of properties of several domestic high-modulus carbon fibers[J].
Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1905-1914 (in Chinese).

- [29] 郭云霞,刘杰,梁节英. 电化学改性对 PAN 基碳纤维表面状态的影响[J]. 复合材料学报,2005,22(3):49-54.
  GUO Y X, LIU J, LIANG J Y. Effect of electrochemical modification on the surface state of PAN-based carbon fibers
  [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3):49-54 (in Chinese).
- [30] 成荣,蒋世春,安立佳.环氧树脂在碳纤维表面的浸润行为 [①高分子学报,2009(4):352-357.

on carbon [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(4): 352-

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180130.002



# 纳米 Ag 含量对石墨烯微片/尼龙 6 复合材料激光标记性能的影响



### 陶至熹,夏艳平,刘春林,马文中,曹峥,陶固良\*

(常州大学 材料科学与工程学院 江苏省光伏科学与工程协同创新中心 江苏省环境友好高分子材料重点实验室,常州 213164)

摘 要: 以尼龙 6(PA6)为基体,石墨烯微片(GNPmc)为导热填料,纳米 Ag 作为协效激光标记添加剂,通过转 矩流变仪制备纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料,采用 16.2 W 激光对其表面进行激光处理。研究了纳米 Ag 的添加 量对 Ag-GNPmc/PA6 复合材料导热性能及激光标记前后元素的组成成分、含量和残炭率的影响。研究发现,当 纳米 Ag 添加量为 1.5 g 时,纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料热导率为 0.55 W/(m•K),激光标记图像最清晰,激 光深度达到 414.9 μm,C含量减少至 82.17%,O含量增加至 14.27%,无定形C含量最多,激光标记物质残炭率 达到 6.27%。

关键词: 尼龙 6; 石墨烯微片; 纳米 Ag; 复合材料; 激光标记 中图分类号: TQ316.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-385€ 2018)11-2987-07

# Effect of nano Ag content on laser marking properties of graphene microchip/PAgeomposites

TAO Shengxi, XIA Yanping, LIU Ohunlin, MA Wenzhong, AO Zheng, TAO Guoliang<sup>\*</sup> (Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materiator Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovolatic Science and Engineering, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changshou 213164, Owna)

Abstract: The composite, with polyamide O(PA6) as the matrix, graphene microchip(GNPmc) as the thermal filler, nano Ag as the laser reinforced filler, was prepared using torque rheometer and marked by 16.2 W laser power on the surface. The effect of amount of nano Ag on the thermal conductivity of GNPmc/PA6 composites and composition and content of the elements and residual carbon before and after laser marking were researched. The study finds that when the content of nano Ag is 1.5 g, the thermal conductivity of nano Ag-GNPmc/PA6 composite is 0.55 W/(m•K), the laser marker image is the clearest, the depth of laser marker image is 414.9  $\mu$ m, the content of C decreases to 82.17% and O increases to 14.27%, amorphous C content increases a lot and residual C rate is 6.27%. Keywords: polyamide 6; graphene microchip; nano Ag; composites; laser marking

石墨烯具有极大的比表面积、优异的导热性, 烯; 同时对近红外光谱的激光有很强的吸收能力。因 混 此,石墨烯在激光领域的探索和应用逐渐广泛和深 10 入。至今,激光标记已经在金属<sup>[1]</sup>、陶瓷<sup>[2]</sup>和塑 添

烯为基体、石墨烯为激光标记添加剂,通过机械共 混的方法制得石墨烯/聚丙烯复合材料,将其在0~ 10 W条件下进行激光标记。研究发现,当石墨烯 添加量为 0.005wt%时激光标记效果最好,激光深 度可以达到 221~348 µm,生成较多的无定形碳。

料<sup>[3]</sup>等领域得到广泛的应用<sup>[4]</sup>。Wen 等<sup>[5]</sup>以聚丙

收稿日期: 2017-11-02; 录用日期: 2018-01-11; 网络出版时间: 2018-01-31 13:53

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180130.002

通讯作者: 陶国良,博士,教授,研究方向为聚合物功能化改性及废旧胶粉的回收再利用 E-mail: taogl306@163.com

**引用格式:** 陶圣熹, 夏艳平, 刘春林, 等. 纳米 Ag 含量对石墨烯微片/尼龙 6 复合材料激光标记性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35 (11): 2987-2993.

TAO Shengxi, XIA Yanping, LIU Chunlin, et al. Effect of nano Ag content on laser marking properties of graphene microchip/ PA6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica. 2018, 35(11): 2987-2993 (in Chinese).

石墨烯由于生产工艺繁琐、难于存储等缺点较 难得到大批量应用。但石墨烯极大的比表面积理论 上可以负载各种分子<sup>[6]</sup>。纳米 Ag 作为一种能够较 好吸收和传递热量的纳米级金属材料[7],其较高的 生产效率可以为石墨烯在诸多技术领域提供更广泛 的应用<sup>[8]</sup>。Wang 等<sup>[9]</sup>将纳米 Ag 添加到含有 BN 的复合材料中,发现当纳米 Ag-BN 的体积分数为 25.1vol%时,纳米 Ag-BN-石墨烯微片(GNPmc)/ 尼龙 6(PA6)复合材料的热导率可以达到 3.06 W/(m•K),相比未添加纳米 Ag-BN-GNPmc/PA6 复合材料的热导率(1.63 W/(m•K))增加了约 87%。纳米 Ag 的电子可以与特定的激光波长发生 共振,从而降低激光照射到物体表面的能量损失, 起到激光增强的目的[10-11]。刘顺彭[12]研究了不同 纳米 Ag 形貌对拉曼光谱强度的影响,发现树叶状 纳米 Ag 的增强效果最为显著,可以清晰看到罗丹 明 B 的特征峰。姜交来等<sup>[13]</sup>通过悬空自助转移法 制备了纳米 Ag/石墨烯基底。相比普通基底,纳米 Ag/石墨烯基底可以有效降低 UO2+ 峰在拉曼图谱 上的偏移。Lei 等<sup>[14]</sup>研究制备了一种可入外NA 甲 Ag 线传 基化进行跟踪检测的石墨烯包覆纳米 感器。

本文以 PA6 为基体、GNP cc 为导热填料、纳 米 Ag 作为协效激光标记添加剂,采用微读法制备 纳米 Ag-GNPmc 材料,用熔融共混法制备得到 Ag GNPmc/PA6 复合材料,以较少的纳米 Ag 添加量 得到更好的激光标记效果。

#### 1 实验材料及方法

1.1 原材料

尼龙 6(PA6), 宇部兴产; 纳米 Ag, 自制; 石



墨烯微片(GNPmc),常州烯晨新材料科技有限公司,乙二醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料的制备

1.2.1 纳米 Ag-GNPmc 的制备

以AgNO<sub>3</sub>为Ag源、乙二醇为还原剂和溶剂、 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂,采用氧化还 原法制备得到纳米Ag。分别将0.3、0.6、0.9、 1.2、1.5g纳米Ag与2g的GNPmc在乙二醇溶 液中超声分散1h,再将超声分散的液体放入微波 反应器中,利用GNPmc较大的反应面积和纳米 Ag在微波环境下的生长特点,在800W功率下反 应5min,使纳米Ag物理附着在GNPmc上,制备 得到纳米Ag-GNPmc材料<sup>[15]</sup>。制备示意图如图1 所示。最后将所得产物冷却至室温,干燥,得到五 种不同配比的纳米Ag-GNPmc材料。

✔ 将所制备得到的六种不同配比的 Ag-GNPmc/ PA6 复合材料样品用苏州开泰激光科技有限公司 的半导体激光打标机(KDD-50),在功率为 16.2 W、波长为1064 nm、激光间隔为0.06 mm 条件下进行激光标记。

#### 1.3 表征与测试

将粉末状的测试样品放入 XRD 中进行测试, 扫描速度为 5°/min, 扫描角度为 20 角。



Graphene microchip



Fig. 1 Preparation process of nano Ag-graphene microchip(GNPmc)

导执系数测试, 先将各组分样品分别制备成 2 份尺寸为 $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的板材,利用西安 夏溪电子科技有限公司的 TC300E 型热线法导热系 数仪进行测量,每组样品测试5次,每次3min。

将激光标记得到的样品分别放入 Thermo Scientific型 Raman 仪,在激光波长为 780 nm、激光 强度为7mW、曝光次数为20次的条件下进行 测试。

将样品放入美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific) ESCALAB 250Xi 型 XRD 中进行测 试。测试条件: 单色 Al Kα(hν=1 486.6 eV), 功率 为150 W, 東斑为 500 µm; 结合能以 C1s 284.8 校准。

将激光标记样品制备成尺寸为5 mm×5 mm× 130.ed 2 mm 的样品,进行表面喷金。将激光标记样品放 入液氮中进行脆断,对断面进行喷金,放入德国蔡 司的 SUPRA55 型 FESEM 中进行测试。

采用美国 TA 的 Q500 型热重分析仪对标记前 后的 PA6 基体进行测试。测试条件:称取3、 mg ,c170 样品,在 N₂ 气氛下,以 20℃/min 升温

#### 结果与讨论 2

#### 纳米 Ag-GNPmc 组成成分 2.1

图 2 为纳米 Ag-GNPmc 的 XRD 图谱 图3为 纳米 Ag-GNPmc 的 TEM 图像。由图义可知,纳米 Ag 四个衍射峰所在的位置分别出现在 2θ 为 38.4 43.88°、65.12°、76.88°时, 与标准 JCPDS 卡公 (111)、(200)、(220)和(311)晶面衍射峰位一致, 通过 XRD 表征发现, 纳米 Ag 存在沿[111] 晶面生 长趋势<sup>[16]</sup>。2θ为23.8°、26.5°是GNPmc的衍射 峰。根据公式  $2d\sin\theta = n\lambda$ , 计算得到 GNPmc 的层







图 3 纳米•Ag-GNPmc 的 TEM 图像 Fig. 3 Fig. 3 Fig. 3

由图 3 可以看出,透明的片层材料 图中标注部分为长径比约 20 的纳米 说明纳米 Ag 已成功附着在 GNPmc 中。

#### 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料导热性能

图 4 为不同纳米 Ag 含量对 Ag-GNPmc/PA6 复合材料热导率的影响。可以发现,随着纳米 Ag 含量的逐渐增加, Ag-GNPmc/PA6 复合材料热导 率逐渐提高。当纳米 Ag 含量为 1.5 g 时,纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料的导热系数达到最大



Fig. 4 Effect of nano Ag content on thermal conductivity of Ag-GNPmc/polyamide 6(PA6) composites

值,为 0.55 W/(m•K)。导热系数的提高说明纳 米 Ag 的加入提高了 PA6 复合材料对外界热量吸 收和放出的能力,提高了石墨烯片层之间热流密 度,加快了热流传递。

2.3 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料无定形碳 分析

图 5 为不同纳米 Ag 含量对 Ag-GNPmc/PA6 复合材料表面经过激光标记后的 Raman 图谱,截 取 750~2 500 cm<sup>-1</sup>进行分析。在同一输出功率下, Raman 图谱峰强的大小可以反映复合材料对激光 吸收能力的强弱。可以看出,当纳米 Ag 含量 0 g 时,无定形碳在1450 cm<sup>-1</sup>处对应的宽峰<sup>[17]</sup>并不明 显,但此时在1 308 cm<sup>-1</sup>、1 443 cm<sup>-1</sup>、1 636 cm<sup>-1</sup> 处出现明显特征峰,其中1308 cm<sup>-1</sup>和1636 cm<sup>-1</sup> 为酰胺键伸缩振动的特征吸收峰,1443 cm<sup>-1</sup>为亚 甲基弯曲振动的特征吸收峰。随着纳米 Ag 含量的 增加, 无定形碳 对应的宽峰逐渐增强, 同时在 1 308 cm<sup>-1</sup>、1 443 cm<sup>-1</sup>、1 636 cm<sup>-1</sup>处的特征峰逐 渐减弱。这是因为当激光照射材料表面时, 2g-GNPmc/PA6 复合材料中纳米 Ag 粒子吸收了激光 产生的能量,并将其转化为热量,使周围的 PA6 体发生热解,同时产生无定形碳类物质,所以特征 峰强度减弱,无定形碳宽峰出现。且随着纳米Ag 含量的增加,纳米 Ag 颗粒对激光的吸收量 使 PA6 基体发生更剧烈的热解,无定形碳程度加 深。Raman 图谱表现为在 1 000~2 250 cm 内曲线逐渐抬高,特征宽峰更加明显。 长1 000~2 125 cm<sup>-1</sup>算得六组无定形碳峰面积, 如表1所示。



# 复合材料学报 <sub>材料无定形碳</sub> 报

### 表 1 Ag-GNPmc/PA6 复合材料无

拉曼峰面积

Table 1 Raman peak area of amorphous carbon in Ag-GNPmc/PA6 composites

Mass of nano Ag/g	Mass of PA6/g	Mass of GNPmc/g	Peak area
0	50	2	13207
0.3	50	2	78053
0.6	50	2	88772
0.9	50	2	133739
1.2	50	2	189820
1.5	50	2	257909

#### 2.4 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料 C 元素分析

图 6 为纳米 Ag 添加量分别为 0 g、0.3 g、 1.5g时的 Ag-GNPmc/PA6 复合材料激光标记后 的C谱图。表 2为 Ag-GNPmc/PA6 复合材料 C、 ONG、N元素残留量的 XPS 数据。从图 6 可以看 以将 C 健分成三部分, 284.8 eV 处对应的是 可 H 官能团, 288.5 eV 处对应的是 和义 Q官能团,285. CV处对应 C—N 官能团<sup>[18]</sup>。 对 w纳米 Ag 改产前后的 C 谱图, 纳米 Ag 改性后 韵C-O官能的修强略有提高。这是由于纳米 Ag的加入提高了 Ag-GNPmc/PA6 复合材料对激 光的吸收能力,使 PA6 基体分子链产生热氧降解, 生成更多的 C — O 官能团。同时,由于激光的热量 PA6 基体分解发泡,石墨烯附着的基体减少,而 纯 PA6 对激光的吸收能力弱,不能有效利用激光 产生的热量发生剧烈碳化,因此,对应的 C-C 和 C-H 官能团含量减少。另外从表 2 可以看出,随 着纳米 Ag 含量的增加, C 残留量从 91.83% 降至 82.17%, O 残 留 量 从 7.44% 升 至 14.27%。由于 纳米 Ag 含量的增加, Ag-GNPmc/PA6 复合材料 对激光的吸收能力增加,使材料表面发生的热氧降 解程度加深,碳氢键更易发生氧化,O含量增加。

表 2 Ag-GNPmc/PA6 复合材料 C、O、Ag、N 元素残留量 Table 2 Content of C, O, Ag, N elements in Ag-GNPmc/PA6 composites

Sample	C/wt %	O/wt %	$\mathrm{Ag}/\mathrm{wt}\%$	N/wt%
0 Ag-GNPmc/PA6	91.83	7.44	0	0.73
0.3 Ag-GNPmc/PA6	88.34	10.11	0.52	1.03
0.6 A-GNPmc/PA6	86.82	11.05	1.10	1.03
0.9 Ag-GNPmc/PA6	85.43	12.06	1.64	0.87
1.2 Ag-GNPmc/PA6	83.86	13.17	2.20	0.77
1.5 Ag-GNPmc PA6	82.17	14.27	2.72	0.84

2.5 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料激光标记

图 7 是 Ag-GNPmc/PA6 复合材料激光标记前





图 6 添加不同含量纳米 Ag 的 Ag-GNPmc/PA6 复合材料 C 谱图 Fig. 6 C peaks of XPS in Ag-GNPmc/PA6 composites with different Ag mass

后的数码照片,表面标记的图案是常州大学校徽。 可以看出,在未加纳米 Ag 时,GNPmc/PA6 复合 材料经过激光标记后得到的图像比较模糊,标记处 呈现灰黑色。当纳米 Ag 添加量为 0.3 g 时,激光 标记效果提升较为明显,标记处颜色比较白,轮廓 比较清晰。随着纳米 Ag 的加入量增加到 1.5 g,激 光标记后的颜色对比度最明显,轮廓最为清晰。同 时随着纳米 Ag 含量的增加,Ag-GNPmc/PA6 复 合材料表面由光滑变得粗糙。产生黑白色差的主要 原因是,激光标记过程是一个热反应过程、PA-提 体经过激光照射后发生气化,在内部产生分解形成 气态分子,出现发泡现象,在发泡处形成浅色标 记,获得较高的折射率<sup>[19]</sup>,与黑色 GNPmc 产生强 烈的颜色反差。随着纳米 Ag 的加入量增多,Ag-GNPmc/PA6 复合材料对激光的吸收能力增强,光 热转变加剧,PA6 基体发生更加剧烈的热反应,生 成更多的气态分子,气泡逐渐变大,形成更多的浅 色标记。

图 8 为 Ag-GNPmc/PA6 复合材料激光标记处 的表面和断面 SEM 图像。可以看出, 未加纳米 Ag 时,激光标记的表面较为平整,没有出现破损,只 出现微小的突起,激光印记并不明显。当纳米 Ag 添加量次 0.3 g 时, Ag-GNPmc/PA6 复合材料表 面出现明显激光标记的痕迹,且痕迹规整,与未经 标记的材料相比有很明显的界面,同时激光标记处 All 现破损入国破损程度并不严重。当纳米 Ag 添加 量为 1. Sg 时, Ag-GNPmc/PA6 复合材料表面规 整的激光标记点说失,表面破损明显严重,出现更 因此,从上述标记效果可以发现,随着 Ag. 加入量的增加, Ag-GNPmc/PA6 复合材 纳米 料受到激光标记的影响程度加深,表面形貌更加粗 的增加,激光对试样造成的标记深度也随着增加, 分别为 129.8 μm、138.2 μm、414.9 μm。造成上 述现象的原因是:(1)物理方面,由于当纳米 Ag进 入电磁场中时,纳米 Ag 的电荷受电磁场的干扰而 产生额外的能量,从而引起了电荷背景的振动,产 生表面等离子体振荡<sup>[20]</sup>。而且纳米 Ag 的尺寸远小 于激光波长, 使激光波长可以完全涵盖纳米 Ag 的 表面等离子体振荡,产生局部表面等离子体共振; (2)化学方面,由于激光能与纳米 Ag 内部电子跃 迁能量相互匹配,从而引起共振增强[21]。以上两 种共振微观上表现为电子或电子云的迁移,造成材 料的局部分子运动加剧, 宏观上表现为材料吸收激 光能量,在激光标记处材料发生热氧降解,在标记 处产生气泡并破裂,原本附着在 PA6 基体的石墨 烯也随之脱落,造成纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材 料表面粗糙的现象。

#### 2.6 纳米 Ag-GNPmc/PA6 复合材料热稳定性

图 9 为激光表面物质与纯 PA6 的 TG 和 DTG 曲线,其中 PA6-LM 表示纳米 Ag 添加量为 1.5 g 的复合材料经过激光标记后的物质。可以看出,经





(a) Before laser marking

(b) 0 g Ag

(c) 0.3 g Ag

(d) 1.5 g Ag

图 7 激光标记前的效果(a)和纳米 Ag 添加量分别为 0 g(b)、0.3 g(c)、1.5 g(d)时激光标记后的效果 Fig. 7 Picture before laser marking (a), picture after laser marking with nano Ag content of 0 g(b), 0.3 g(c), 1.5 g(d) respectively



(d) 0 g Ag

(e) 0.3 g Ag

(f) 1.5 g Ag







Fig. 9 TG and DTG curves of PA6 before and after laser marking

过激光标记的表面物质热失重最大速率的温度为445℃,相比纯 PA6 的453℃ 有一定程度的降低。

在残炭率方面,激光标记后的物质最后残炭率为 6.27%,而纯 PA6 残炭率为 2.26%。这可能是由 于纳米 Ag 的加入加强了纳米 Ag-GNPmc/PA6 复 合材料对激光的吸收能力,导致更多的热量被复合 材料吸收,使复合材料发生更加剧烈的热氧降解, PA6 基体的大分子链发生断裂,降低了热分解温 度。由图 5 的 Raman 图谱可知,激光标记处的无 定形碳含量增加,PA6 基体经过激光标记后发生局 部碳化,因此材料最后的残炭率增加。

#### 3 结 论

(1) 以 AgNO<sub>3</sub> 为 Ag 源、乙二醇为还原剂和溶 剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂,采用氧 化还原法成功制备了纳米 Ag。利用微波法制备了

<u>パックの</u> 整合材料学报

纳米 Ag-石墨烯微片(GNPmc)及 Ag-GNPmc/尼龙 6(PA6)复合材料。

(2)纳米 Ag 提高了 Ag-GNPmc/PA6 复合材料
 的导热系数。当纳米 Ag 添加量为 1.5 g 时, Ag-GNPmc/PA6 复合材料导热系数为0.55 W/(m•K)。

(3)当纳米 Ag 添加量为 1.5 g 时, Ag-GNPmc/PA6 复合材料的标记效果最清晰,标记深度达到 414.9 μm,表面破损最严重。此时激光标记后的物质 C 残留量降至 82.17%,O 残留量提高至 14.27%,无定形碳含量最多,残炭率提高至 6.27%,热失重最大速率的温度为 445℃。

#### 参考文献:

- [1] AMARA E H, HAID F, NOUKAZ A. Experimental investigationson fiber laser color marking of steels [J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 1-12.
- [2] PENIDE J, QUINTERO F, RIVEIRO A, et al. High contrast laser marking of alumina[J]. Applied Surface Science, 2015, 336: 118-128.
- [3] SANTO L, TROVAUSCI F, DAVIM J P. Laser applications in the field of plastics[J] Comprehensive Materials Processing, 2014, 9: 243-260.
- [4] JAUREGUI C, LIMERT J, TUNNERMANN A. Highpower fibrelasers[J]. Nature Photonics, 2013, 7: 861-867.
- [5] WEN L, ZHOU T, ZHANG J H, etc. Local controllate laser patterning of polymers induced by graphene material
   [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (41): 28077-28085.
- [6] 任芳,朱光明,任鹏刚.纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J].复合材料学报,2014,31(2):263-272. REN F, ZHU G M, REN P G. The latest advances in preparation and application of nano graphene composite[J]. Atta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 263-272 (in Chinese).
- [7] 顾善群,李金焕,王海洋,等.石墨烯/纳米Ag复合材料的 制备、微结构及其导电性能[J].复合材料学报,2015,32
   (4):1061-1066.

GU S Q, LI J H, WANG H Y, et al. Preparation of graphene/nano-Ag composite, microstructure and electrical property[J]. Acta Materiae Compositae Sincia, 2015, 32 (4): 1061-1066 (in Chinese).

- [8] KUILA T, BOSE S, MISHRA A K. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress Materials Science, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [9] WANG F F, ZENG X L, YAO Y M, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19394.
- [10] SIDOROV A N, SLAWINSKI G W, JAYATISSA A, et al. A surface-enhanced raman spectroscopy study of thin graphene sheets functionalized with gold and silver nanostructures by seed-mediated growth[J]. Carbon, 2012, 50(2):

699-705.

- [11] ZHANG Y, LIU S, WANG L, et al. One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and glucose sensing[J]. RSC Advances, 2012, 2(2): 538-545.
- [12] 刘顺彭. 纳米 Ag 粒子的制备与拉曼光谱研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
   LIU S P. Study on preparation of silver nanoparticles and its

Raman spectroscopy[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014 (in Chinese).

[13] 姜交来,张靖,贾建平,等.纳米 Ag/石墨烯复合 SERS 基底的制备及对铀(VI)的拉曼光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(11):3563-3567.
JIANG J L, ZHANG J, JIA J P, et al. Design and fabrication of silver nanoparticles/graphene complex substrate and its applications for determine University (VI)[J]. Superscreeness

its application for detecting Uranium (VI) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(11): 3563-3567 (in Chinese).

- [14] LELQ Y, HU Y W, ZHU L H, et al. A reusable laser whepped graphene-Ag array based SERS sensor for trace detection of genomic DNA methylation[J]. Biosensors and Bioelectronics 2017, 92: 755-762.
- YI L. BIGGETT D W, KIM J W, et al. Instantaneous formation of metal and metal oxide nanoparticles on carbon nanotubes and graphine via solvent-free microwave heating []. ACS Approviaterial & Interfaces, 2011, 3(5): 1652-1664.
- KIM H ATTEVI C, CALVO M R, et al. Activation energy aths for graphene nucleation and growth on Cu[J]. ACNano, 2012, 6(4): 3614-3623.
  - 17] YOH K, KUDRYASHOV I, YAMAGATA J, et al. Raman microspectroscopic study on polymerization and degradation processes of a diacetylene derivative at surface enhanced Raman scattering active substrates 2: Confocal Raman microscopic observation of polydiacetylene adsorbed on active sites[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(1): 271-276.
  - [18] CHEN H R, MA W Z, XIA Y P, et al. Improving amphiphilic polypropylenes by grafting poly(vinylpyrrolidone) and poly (ethylene glycol) methacrylate segments on a polypropylene microporous membrane [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 259-268.
  - [19] 封驰,吴文敬,李思源,等.激光标记塑料研究进展[J].中 国塑料,2011,25(9):11-15.
    FENG C, WU W J, LI S Y, et al. Research progress in laser marking on plastics[J]. China Plastics, 2011,25(9):11-15 (in Chinese).
  - [20] 龚天诚、石墨烯-银纳米颗粒复合结构表面增强拉曼散射机 理和实验研究[D].重庆:重庆大学,2016. GONG T C. Study on mechanism and experiment of surfaceenhanced Raman scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and graphene[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016 (in Chinese).
  - [21] JENSEN L, AIKENS C M, SCHATZ G C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering
     [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 1061-1073.



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180409.003

# 基于微波等离子体方法生长的纳米碳对碳纤维/ 环氧树脂复合材料界面性能的影响



### **我策,徐志伟\*,郭兴峰**

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300387)

摘 要: 为了提高复合材料的界面性能,采用微波等离子体(MPECVD)方法,通过控制工艺参数,在碳纤维 (CF)表面生长结构形貌各异的纳米碳,将其引入 CF/环氧树脂(EP)复合材料界面微区。采用 FESEM 研究了不 同 MPECVD 工艺参数对沉积纳米碳结构形貌的影响,采用单纤维破碎实验研究了纳米碳形貌对 CF/EP 复合材 料的界面性能影响,探讨了纳米碳-CF/EP 复合材料界面微观结构与其界面性能之间的关系。结果表明:随着 MPECVD 沉积功率的变化,沉积的纳米碳结构形貌变化较大。当沉积功率为 700 W 时,制备得到的多尺度纳米 碳-CF/EP 复合材料界面性能最高,界面剪切强度(IFSS)达到 112.38 MPa,提高了 118.85%。 关键词: 复合材料,界面性能;碳纳米管;无序碳;微观结构;微波气相等离子体 中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号 1000-3851(2018)11-2994-07

## Effect of nanocarbon on interfacial properties of sarbon fiber epoxy composites based on microwave plasma enhanced aremical vapor deposition

ZHANG ( XU Zhiwei , GUO Xingteng (School of Textiles, Tianjin Polytennic University Tianjin 300387)

Abstract: In order to improve the interface properties of composites. nanocarbons with different morphologies were deposited onto the surface of carbon fiber (CF) by controlling the process parameters using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) method. And then the multi-scale reinforcement was introduced into the interface layer of the CF/epoxy (EP) composites. Effects of different MPECVD technological parameters on the structural morphology of nanocarbon were researched by FESEM. The morphologies of nanocarbon on the interfacial shear strength (IFSS) were also studied by single fiber fragmentation test. And then, the relationship between interfacial properties and the micro-structure of interface region of nanocarbon-CF/EP was discussed. The results show that the morphologies of nanocarbon are changed significantly with the increase in deposition power. When the deposited power reaches 700 W, IFSS of nanocarbon-CF/EP composite increases by 118.85%, reaching 112.38 MPa. Keywords: composites; interfacial properties; carbon nanotubes; disordered carbon; microstructure; microwave

plasma enhanced chemical vapor deposition

碳纤维增强环氧树脂(CF/EP)复合材料常被 用作轻型结构中的主承载结构,特别是在航天工 业、汽车工业和国防军工等领域<sup>[1-4]</sup>。同时,界面是 连接增强体与基体之间的桥梁,使应力有效地从基 体传到增强体,因此 CF/EP 复合材料的性能在很 大程度上由界面性能决定。CF由于表面光滑、化 学惰性强等原因不利于与树脂浸润,因此在使用过 程中经常由于界面脱黏导致复合材料提前破坏,影 响复合材料整体性能的发挥<sup>[5]</sup>,而良好的界面性能 可以减少应力集中,阻止内部裂纹的扩展,从而提

引用格式:张策,徐志伟,郭兴峰.基于微波等离子体方法生长的纳米碳对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J].复合材料学报, 2018,35(11):2994-3000. ZHANG Ce, XU Zhiwei, GUO Xingfeng. Effect of nanocarbon on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites based on microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2994-3000 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-30; 录用日期: 2018-02-12; 网络出版时间: 2018-04-10 08:46

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180409.003

基金项目: 国家自然科学基金(11575126)

通讯作者:徐志伟,博士,教授,博士生导师,研究方向为碳纤维复合材料结构设计 E-mail: xuzhiwei@tjpu.edu.cn



高复合材料的整体性能,因此,提高 CF/EP 复合 材料的界面性能就显得尤为重要。

纳米碳具有优异的比表面积和力学传递性 能<sup>[6]</sup>,被越来越多的研究者引入到界面微区,用来 改善 CF 与 EP 之间的界面性能<sup>[7-8]</sup>。目前将纳米碳 引入到界面层的方法主要包含以下三类, 化学接枝 法<sup>[9]</sup>、物理吸附法<sup>[10-11]</sup>、表面生长法<sup>[12-13]</sup>。各种处 理方法都能有效提高 CF/EP 的界面性能, 化学接 枝法是以化学键合的方式将功能化的 CF 和纳米碳 以化学键的方式结合而提高界面强度:物理吸附法 是通过电泳沉积、浸渍、上浆等方式以物理方法将 纳米碳吸附到 CF 表面; 表面生长法是指通过气相 沉积(CVD)法, 使含有碳源的物质裂解, 在催化剂 的作用下,在CF表面气相生长纳米碳。采用 CVD 法可以在 CF 表面原位沉积纳米碳,能有效改善 CF 表面结构,增加与树脂的浸润性,显著增加复合材 料的界面强度,进而提高复合材料的整体性能。 但传统的 CVD 法对生长条件比较苛刻, 生长温度 过高,对CF自身的力学性能影响较大。而微波 等离子体气相沉积(MPECVD)法能有效降低生长 温度,减少沉积时间,保证 CF 自身的全能下降较 少。现阶段有关在CF表面沉积多尺度纳米碳 研究其结构形貌对界面性能的影响,进而研究界 面性能与微观结构之间关系的公开文献报道较 少,本文通过 MPECVD 方法在 CF 表面沉积无序 碳和碳纳米管(CNTs),制备多尺度增强体并与 EP复合,通过 FESEM、单纤维破碎实验、 man、透射、万能强力机等测试分析,系统的研究 了纳米碳的结构形貌对界面性能的影响规律,研 究纳米碳-CF/EP 复合材料界面性能与微观结构 之间的关系。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

聚丙烯腈基碳纤维(CF),型号 T700SC,日本 东丽公司生产;H<sub>2</sub>(纯度为 99.999%)、CH<sub>4</sub>(纯 度为 99.995%),均购买于天津市六方工业气体 经销有限公司;无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司生产, 两颗 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 天津风船化学试剂科技有限公司; 六水硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O), 天津风船化学试 剂科技有限公司; 去离子水, 天津蓝水晶优先公 司; 无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 分析纯, 天津风船化 学试剂科技有限公司; 环氧树脂(EP), JC-02A型, 常熟佳发化学有限责任公司; 促进剂 JH-0511 改性 2-乙基-4-甲基咪唑, 常熟佳发化学有限责任公司; 固化剂四氢邻苯二甲酸酐, 温州清明化工有限 公司。

#### 1.2 催化剂的制备及纳米碳的生长

为了消除商业浆料对 CF 集束的影响,采用丙酮抽提的方法对 CF 进行清洗。水浴温度为 70℃,时间为℃ h。然后浸渍 0.2 mol/L 的硝酸镍溶液, 真实其干。

MPECVD设备型号为 YZ-2010,购买于合肥 字正等离子体设备有限公司。影响纳米碳形貌的因素有很多,主要包括还强、功率、气体比例和催化 剂等。首先将浸着催化剂的 CF 束放进等离子体装置的腔体内,然后用真空泵将腔内压强抽至真空, 再通入还好性气体 H<sub>2</sub>(30 cm<sup>3</sup>/min)并使炉内压强 升至 500 Pa,功率为 300 W,催化剂还原 10 min。 最后通入 CH<sub>4</sub>(13 cm<sup>3</sup>/min),炉内功率分别设置 500 W、600 W、700 W 进行纳米碳沉积。之后 关闭 CH<sub>4</sub>,在 H<sub>2</sub> 氛围内冷却至室温。经过微波 等离子体处理之后的样品如表 1 所示。

#### 1.3 表征方法

为了观察生长碳纳材料前后 CF 表面形貌的变 化,采用高分辨率 FESEM 对 CF 表面 CNTs 和复 合材料断面进行表征。采用拉曼光谱对生长的纳米 碳进行结构表征。采用 JEM-2100 型高分辨透射电 子显微镜对生长的 CNTs 微观结构进行观察。单 纤维破碎实验不同于复合材料的层间剪切强度 (ILSS)测试方法,属于微观测试方法,能精细的观 察界面现象。为了比较 CF 生长纳米碳前后界面性 能的变化,采用单纤维破碎实验<sup>[14-17]</sup>研究纤维与树 脂之间的界面剪切强度(IFSS)。

#### 表 1 微波等离子体气相沉积(MPECVD)处理的碳纤维(CF)

Table 1 Carbon fibers (CF) after treated by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD)

Deposition power/W	$CH_4/(cm^3 \cdot min^{-1})$	$H_2/(cm^3 \cdot min^{-1})$	Samples	Nanocarbon
500	13	30	MPECVD-500	Disodered carbon
600	13	30	MPECVD-600	Disodered carbon(Granular)
700	13	30	MPECVD-700	Carbon nanotubes



#### 2 结果与讨论

#### 2.1 CF 表面形貌

0

0

500

1 000

Raman shift/cm-1

1 500

CF 退浆之前表面非常光滑,且有部分浆料, CF 在生产过程中易断裂,使 CF 在包装、运输和后续使用过程中减小损伤。图 1(a)为退浆后的 CF 表面。可以看到,CF 表面有与纤维方向平行的小沟槽,表明 CF 表面的浆料已经去掉。图1(b)~1(d) 分别为沉积功率 500 W (MPECVD-500)、600 W (MPECVD-600)和 700 W(MPECVD 700)的(F表 面。可以看出,当功率为 500 W时,CF表面沉积 了薄薄的一层碳材料,且相对均匀。当处理功率为 600 W时,在CF表面沉积了均匀的颗粒状纳米碳材 料。当炉内功率为 700 W时,在CF表面生长的纳米 碳为 CNTs。由此可见,MPECVD的沉积功率对纳米 碳的生长形貌有很大影响,并且随着沉积功率的增 大,沉积碳材料的质量有提高的趋势。



2 000

-100

500

1 000

Raman shift/cm-1

1 500

2 000

#### 2.3 纳米碳-CF/EP 复合材料界面性能

经过 MPECVD 处理的 CF/EP 复合材料的 IFSS如图 4 所示。可以看到, 原样 CF 的 IFSS 最 小,为 51.35 MPa, 而经过 MPECVD 沉积之后的 无序碳-CF/EP 复合材料的 IFSS 分别为70.23 MPa (500 W)、90.27 MPa(600 W)和 112.38 MPa(700 W), 分别提高了 36.77%、75.79%和 118.85%, 原因是 退浆后 CF 表面光滑,且化学惰性较强,与树脂的 浸润性较差,导致纤维与基体的黏结性能较弱,限 制了 CF/EP 复合材料界面性能的提高, 目将应力 传递到基体中的能力较差,因此 IFSS 较小。而对 于在 CF 表面沉积纳米碳的样品,由于纳米碳在 CF 表面是原位生长,与CF的结合力较强,因此在与 树脂固化成型过程中不会脱落, 增强了 CF 与树脂 的机械铆合作用。另一方面,在 CF 与树脂复合过 程中,纳米碳会优先接触树脂,进而树脂再与 CF 复合,由于表面纳米材料的存在,较高程度的提高、 了与树脂的接触面积,最终使 IFSS 大幅度提升

随着沉积功率的增大,纳米碳的结构形貌有较 *,to.* 大的变化,当功率为 500 W 时,纤维表面沉积了 层无序碳,无序碳的沉积能极大地增强纤维与树脂 的浸润性,当复合材料成型之后。① 序碳起到 23 层的作用,使应力更好地从纤维传递到树脂中,因 此界面性能有较大提高。当沉积功率为**0**0 W时, 在 CF 表面沉积的纳米碳为颗粒状、全 CF 表面凹 凸不平,在增加与树脂接触面积的同时,也增强了 纤维与树脂的铆合作用<sup>[20]</sup>,增加了纤维与树脂的 摩擦力,进一步提高了 CF/EP 复合材料的界面剪 切性能。当沉积功率增大到 700 W 时,沉积的纳米



碳结构形貌变化较大,为单壁 CN CNTs 为管状物质,因此比表面积较大,且在固化 成型过程中, CNTs 伸到树脂内部(如图 5 所示), 极大的增加了纤维与树脂的接触面积和机械铆合作 用, 使界面剪切性能显著提高。充分证明 MPECVD 法提高了 CF/EP 复合材料的界面性能, 同时表明 MPECVD 法在 CF 界面处理方面有很大 优势。



EP 复合材料微观结构 ucture of MPECVD-700/EP composite

## 纳米碳-CF/EP 界面微观结构 K K 4.1

CF 破碎试样断点处的双折射现象

CF/EP 复合材料断点处的双折射现象结果如 图 6 所示,纤维的断点数越多,表明复合材料的 IFSS 越大。可以看出, 原样 CF 的断点数量最少, 且随着沉积功率的增加,单位纤维长度内纤维的断 点数量增加,这是因为 CF 在经讨 MPECVD 处理之 前表面光滑,且CF本身化学惰性较强,所以与树脂 的界面结合力较弱,界面发生脱黏,因此断点数较 少。但经讨沉积之后, CF 表面生长的纳米碳被引入 到界面微区, 增大了 CF 与树脂的接触面积, 增强了 界面结合力,当单纤维/环氧复合材料界面发生破坏 时,能良好的把力从纤维传到树脂基体,不会在表面 发生脱黏作用,因此断点相对增多。虽然界面是纤 维增强树脂复合材料薄弱部分,但纤维和基体之间 应力传递的效率、断裂纤维上应力恢复和分布是由 界面性能决定的,因此在很大程度上界面性质决定 复合材料宏观力学性能<sup>[21]</sup>。通过引入 CNTs 提高复 合材料的界面性能和力学性能是一个重要手段[22-23]。 2.4.2 单纤维破碎断面微观结构

图 7 为单纤维破碎实验的截面 SEM 图像。由





(a) Virgin-CF/EP



(b) MPECVD-500/EP



(c) MPECVD-600/EP



(d) MPECVD-700/EP 图 6 CF/EP 复合材料断点处的双折射现象 Fig. 6 Birefringence images of CFP composite



(a) Virgin-CF/EP



(b) MPECVD-500/EP



(c) MPECVD-600/EP

(d) MPECVD-700/EP

图 7 CF/EP 复合材料断面 SEM 图像 Fig. 7 SEM images for cross-sections of CF/EP composites



图 7(a)可以看到, 退浆后的 CF/EP 复合材料界面 比较弱, CF 从树脂基体中抽拔出来, 且与树脂的 接触面非常光滑。由图 7(b)可见, 经过 500 W 处 理的样品,由于表面沉积的无序碳起到了界面过渡 层的作用, 增强了 CF/EP 复合材料的界面强度, 界面没有出现脱黏现象。由图 7(c)可见, 经过 600 W的 MPECVD 处理之后样品虽然断裂,但由 于表面颗粒的存在加大了纤维与树脂的机械铆合作 用,纤维与树脂基体之间并没有出现脱黏现象。而 经过 700 W 处理的样品,可以明显看到纤维与树脂 的结合较为牢固,并没有出现界面脱黏和纤维抽拔 现象,反映了界面强度的提升。在试验过程中造成 了树脂断裂, 而界面性能大幅提升的原因主要是由 于 CNTs 与树脂之间形成了机械互锁作用,此外, CF 表面的 CNTs 比表面积较大,提高了与树脂的 接触面积。纤维断面的结果与通过单纤维破碎的实 puad 验结果一致。

#### 3 结 论

基于机械铆合理论,采用微波等离子体又相沉 积(MPECVD)技术,在碳纤维(CF)表面生长出结 构形貌各异的纳米碳,进而将其引入到 CF/环氧树 P[ 脂(EP)复合材料界面微区 用言 ·····

(1) 利用 MPECVD 方法, 以硝酸镍为催化剂, 成功在 CF 表面生长出形貌各异的纳米碳 并与 EP 复合制成纳米碳-CF/EP 复合材料。 🋇

(2) 通过测试纳米碳-CF/EP 复材料的界面剪 切强度(IFSS)发现,随着沉积功率增大,剪切强度 (IFSS)有增大的趋势,且当功率为700W时, IFSS 高达 112.38 MPa, 提高了 118.85%。

(3) 通过研究界面强度与界面微观结构发现, CF/EP 复合材料的界面强度与微观结构中纤维的 脱黏有很大关系,当 MPECVD 的功率为 700 W 时,界面结合最为牢固。

#### 参考文献:

- [1] SU F, ZHANG Z, WANG K, et al. Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods [J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2005, 36 (12): 1601-1607.
- [2] RONG H, DAHMEN K H, GARMESTANI H, et al. Comparison of chemical vapor deposition and chemical grafting for improving the mechanical properties of carbon fiber/epoxy

composites with multi-wall carbon nanotu Materials Science, 2013, 48(14): 4834-4842.

- [3] HE Y, TIAN G, PAN M, et al. Impact evaluation in carbon fiber reinforced plastic (CFRP) laminates using eddy current pulsed thermography[J]. Composite Structures, 2014, 109: 1-7.
- [4] LIU P F, CHU J K, LIU Y L, et al. A study on the failure mechanisms of carbon fiber/epoxy composite laminates using acoustic emission [J]. Materials & Design, 2012, 37: 228-235.
- [5] DVIR H, JOPP J, GOTTLIEB M. Estimation of polymersurface interfacial interaction strength by a contact AFM technique[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(1): 58-66.
- strong: A review of the mechanical properties of carbon nano-tube-polymer omposites [1] C ' [6] COLEMAN J N, KHAN U, BLAU W J, et al. Small but 1652.
- LI XODICHIARA & BAI J. Carbon nanotube-graphene ganoplatelet hybrid as high-performance multifunctional Vreinforcement vepoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 221-227.
- ACHARY M E, QAISS A. Processing and properties of 87 polythylene reinforced by graphenenanosheets and carbon Panotubes[J]. Materials & Design, 2013, 44: 81-89.
  - ISLAM M S, DENG Y, TONG L, et al. Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage applications[J]. Carbon, 2016, 96: 701-710.
- [10] WUG, WANG Y, LID, et al. Direct electrochemical attachment of carbon nanotubes to carbon fiber surfaces [J]. Carbon, 2011, 49(6): 2152-2155.
- [11] SUI X, SHI J, YAO H, et al. Interfacial and fatigue-resistant synergetic enhancement of carbon fiber/epoxy hierarchical composites via an electrophoresis deposited carbon nanotube-toughened transition layer[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 92: 133-134.
- [12] LEE J, LEE T, PARK S, et al. Low-temperature synthesis of thin graphite sheets using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition system[J]. Materials Letters, 2011, 65(7): 1127-1130.
- [13] PENG L, FENG Y, ZHANG P, et al. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers[J]. Carbon, 2011, 49(14): 4665-4673.
- [14] QIAN H, BISMARCK A, GREENHALGH E S, et al. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and



fibrefragmentation[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2010, 41(9): 1107 -1114.

- [15] SAGER R J, KLEIN P, LAGOUDAS D C, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix [J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(7): 898-904.
- [16] LI M, GU Y, LIU Y, et al. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers[J]. Carbon, 2013, 52(2): 109-121.
- 孟松鹤, 阚晋, 许承海, 等. 微结构对碳/碳复合材料界面性 [17] 能的影响[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 129-132. MENG S H, KAN J, XU C H, et al. Relations between microstructure and mechanical properties of fiber-matrix interfaces in C/C composite[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2010, 27(1): 129-132 (in Chinese).
- [18] HATAKEYAMA R, KANEKO T, KATO T, et al. Plasmasynthesized single-walled carbon nanotubes and their applica tions[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, (17): 228-236.
- DRESSELHAUS M, DRESSELHAUSM G, JORTO A [19]

17887-17893.

- [20] HUSSAIN S, AMADE R, BERTRAN E, et al. Growth and plasma functionalization of carbon nanotubes[J]. Journal of Cluster Science, 2015, 26(2), 315-336.
- [21] ZHAO F, TAKEA N. Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites part [ : Experiment results []. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2000, 31(11): 1203-1214.
- [22] 胡小雨,蒋秋冉,魏毅,等.碳纤维-氧化石墨烯/环氧树脂复 合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1691-1699.

HU X Y, JIANG Q R, WEI Y, et al. Preparation and characterization of carbon fiber-graphene oxide/epoxy composites Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1691-1699 (in Chinese).

李长青, 董怀斌. 电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳 纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,  $9) \cdot 2387 - 23$ 

, DONG H BEffect of aligned MWCNTs induced by field of roperties of MWCNTs/epoxy resin composDOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180131.001



# 激光烧蚀对石英/氰酸酯透波复合材料 电性能的影响



### 张永强\*,张黎,陶彦辉,赵剑衡,谭福利

(中国工程物理研究院 流体物理研究所, 绵阳 621900)

要: 研究激光烧蚀对石英/氰酸酯复合材料电性能的影响并揭示其影响机制,对极度恶劣热环境条件下石 摘 英/氰酸酯复合材料透波性能评估分析、热防护设计等具有重要意义。利用激光作为外热流加载手段,对石英/氰 酸酯复合材料进行激光辐照烧蚀实验,对实验前后的介电常数进行了测试。为分析介电常数变化机制,对石英/ 氰酸酯复合材料激光烧蚀前后的表面产物进行了透射红外光谱、XRD测试,对实验后的石英/氰酸酯复合材料表 面进行微观形貌观察,并对氰酸酯和石英纤维进行了热失重测试。结果表明:与初始状态相比,激光烧蚀后的石 英/氰酸酯复合材料在 7~18 GHz 范围内的介电常数为 6 左右, 增大近 1 倍。分析认为激光烧蚀对石英/氰酸酯 复合材料电性能的影响机制为:在激光辐照作用下,材料吸收激光能量升温,使氰酸酯树脂基体发生热分解、裂 解等变化,在表面原位生成具有导电能力和岛链状态的炭黑物质,致使发生烧蚀炭化石英/氰酸酯复合材料的介 电常数增大,将增强对雷达波的吸收。同时烧蚀形成的粉糙表面状态和疏松状态对电磁波的反射、散射作用增 强,可进一步削弱石英/氰酸酯复合材料的雷达波透射的 关键词: 石英/氰酸酯;透波复合材料;激光;烧蚀;电性能 文献标志码 А **中图分类号:** TB332; TN247 (2018)11-3001-07 1000

# Effects of laser ablation on electric properties of quartz fiber/cyanate resin

ZHANG Yongqiang<sup>\*</sup>, ZHANG Li, TAO Zanhui, ZHAO Jianheng, TAN Fuli (Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to obtain the influence of laser ablation on the electrical properties of quartz fiber/cyanate composite and reveal the influencing mechanism, it is great significance for the evaluation and analysis of wave transmission performance and thermal protection design under extreme harsh thermal environment. Using laser as an external heat flow loading method, the laser ablation experiment of quartz/cyanate composite was carried out in this paper, and the dielectric constant before and after the experiment was tested. In order to analyze the change mechanism of dielectric constant, the quartz fiber/cyanate composite surface products after laser ablation and quartz fiber/ cyanate composite were tested by transmission infrared spectroscopy and XRD. The ablation surface of quartz fibers were also tested. The results show that the dielectric constant is about 6 and nearly 1 time higher than the initial state in the range of 7–18 GHz. The influence mechanism of laser energy makes the cyanate thermal decomposition and cracking, the formation of carbon black, which is conductive ability and the chain state in situ on surface, the dielectric constant of the ablation sample increases, the radar wave absorption capacity of quartz fiber/cyanate composite that is ablation state will be enhanced under this condition. At the same time, the rough surface and the loose state

收稿日期: 2017-10-26; 录用日期: 2018-01-11; 网络出版时间: 2018-02-01 17:06

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180131.001

通讯作者:张永强,硕士,副研究员,研究方向为激光与物质相互作用 E-mail: minizhang\_0804@163.com

**引用格式:** 张永强,张黎,陶彦辉,等. 激光烧蚀对石英/氰酸酯透波复合材料电性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(11):3001-3007. ZHANG Yongqiang, ZHANG Li, TAO Yanhui, et al. Effects of laser ablation on electric properties of quartz fiber/cyanate resin wave-transmitting composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3001-3007 (in Chinese).



formed by ablation will enhance the reflection and scattering of electromagnetic wave, which can further radar wave transmission capability.

Keywords: quartz fiber/cyanate; wave-transmitting composite; laser; ablation; electric propertie

透波复合材料是指能够透过一定频率电磁波的 功能型复合材料,在特殊的用途及使用环境中要求 具有优异的介电性能,其中热环境是使用较多的环 境之一,但在高温热环境下透波材料的电性能特 性、影响电性能因素及影响机制研究中以陶瓷类材 料居多,如 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、石英陶瓷、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷 等<sup>[1-6]</sup>。与陶瓷类材料相比,纤维增强树脂基复合 材料耐温性、抗热烧蚀性能相对较差,在某些极度 恶劣热环境或激光类外热源作用下,容易造成纤维 增强树脂基复合材料出现炭化现象<sup>[7-8]</sup>,这种炭化 会导致其材料的化学结构、性能等变化,进一步影 响功能特性。

氰酸酯树脂具有优异的介电性能,在 X-W 波 段内介电性能变化很小,相对于环氧等其它树脂材 料,氰酸酯树脂力学性能和耐热性更好。石英纤维 的化学成分是纯度达 99.5%以上的 SiO<sub>2</sub>,其外电 常数和正切损耗与玻璃纤维相比极为优导、且具有 401 弹性模量随温度升高而增加的罕见特性,可实现宽 频透波。因此,石英/氰酸酯复合材料在遥测、制 导、通信等领域中的透波结构部件中具有极大的应 用潜力。同时,由于激光辐照能够提供精确可测的 外热流参数,包括热流密度和作用时间, 已经成为 材料燃烧和烧蚀特性研究的新型试验加载手 段<sup>[9-10]</sup>。因此,研究激光烧蚀对石英/氰酸酪复 材料电性能的影响并揭示影响机制,对纤维增强树 脂基复合材料在某些极度恶劣热环境或激光作用烧 蚀破坏条件下的透波性能评估分析、热防护设计等 具有重要意义。

纤维增强树脂基复合材料主要包括结构型复合 材料、功能型复合材料,在军事和民用等领域有着 广泛应用。对于以碳纤维增强树脂基复合材料为代 表的结构型复合材料的激光辐照效应研究已有较多 公开报道<sup>[11-13]</sup>。对于树脂基类功能复合材料,如湿 度、温度等环境因素对材料性能的影响,以及光、 热、力载荷作用下材料的损伤特性等方面也有一定 的公开报道。如刘凯等<sup>[14]</sup>采用实验手段研究了湿 度、温度等环境因素对玻璃纤维增强环氧树脂透波 复合材料电性能、力学性能的影响;郭玉明等<sup>[15]</sup>研 究了较低热流密度作用对玻纤/有机硅材料透波性 能的影响;王立君等<sup>[16]</sup>研究了玻璃钢激光烧蚀的 微波透射性能,从烧蚀层、碳化层、热解层和原始 层组成的多层结构角度出发,给出了影响材料透波 能力的分析结果。对于恶劣的高热流密度环境下, 纤维增强树脂基复合材料出现烧蚀炭化破坏造成材 料电性能、自身透波功能特性变化以及对功能性能 影响机制等方面的研究公开报道相对较少。

本研究通过热失重曲线测试,获取了氰酸酯树 脂和石英纤维随温度升高的热损伤演化过程,进行 了连续激光辐照石英/氰酸酯复合材料烧蚀损伤实 验,利用高品质因数(Q值)谐振腔法测得烧蚀后材 料的介子常数。实验后,通过透射红外光谱法和 XIO分别对烧蚀产物的红外吸收谱和晶态物质进 行了测试,结合氰酸酯树脂和石英纤维热失重测试 曲线,分子获取了激光烧蚀条件下影响石英/氰酸 酯材料电性能参数的为理机制。进一步研究了烧蚀 对不英/氰酸酯大种透波性能的影响。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 石英/氰酸酯复合材料制备

之维编织形成的石英纤维布与氰酸酯复合制 成预浸料后,经裁剪和铺贴,按照一定工艺进行固 化,最终成型石英/氰酸酯复合材料。石英/氰酸酯 复合材料厚度为 2.3 mm,直径为 50.5 mm。

#### 1.2 性能测试

激光烧蚀实验:利用波长为 1 μm 的近红外连 续激光作为外热源,进行石英/氰酸酯材料热损伤 实验。为实现石英/氰酸酯复合材料表面的全部烧 蚀炭化,作用于材料表面的激光光束直径为 52 mm,平均功率密度为 226 W/cm<sup>2</sup>,作用时间为 10 s。并在后表面中心位置粘贴热电偶进行激光热 流作用下材料温升数据的测量。

热失重测试实验:利用热分析仪,在空气条件 下对氰酸酯树脂、石英纤维进行了热失重测试。温 度 测 试 范 围 为 室 温 ~ 900℃,升 温 速 率 为 50 K/min。

介电常数测试实验:采用高Q值谐振腔法,对 石英/氰酸酯复合材料初始状态和激光烧蚀后石英/ 氰酸酯复合材料的介电常数进行了测试,频率范围 为7~18 GHz。

物质晶态测试:在激光烧蚀实验前后的石英/

氰酸酯复合材料表面分别取样,进行 XRD 测试及 对比。

红外透射光谱测试:在激光烧蚀实验前后的石 英/氰酸酯复合材料表面分别取样,进行红外透射 光谱测试及官能团变化情况对比。

损伤形貌表征:对石英/氰酸酯复合材料激光 烧蚀后的表面在扫描电镜下进行观察,获取石英/ 氰酸酯复合材料激光烧蚀产物的微观形貌形态。

#### 2 结果与分析

2.1 石英/氰酸酯激光烧蚀损伤宏观形貌与温度

图 1 为石英/氰酸酯复合材料激光烧蚀前后的 表面损伤形貌。可以看到,激光烧蚀后石英/氰酸 酯复合材料的前后表面出现了严重的烧蚀损伤。实 验后样品厚度增大至3.1 mm,这是由于激光热流 作用形成的烧蚀产物为非致密状态,以及作用过程 中氰酸酯热分解、裂解产生气体,使石英纤维层与 层之间不再胶合所致。这种铺层纤维的层与层分离 和表面疏松状态可导致原有透波材料的电厚度发生 变化,最终影响透波能力。

图 2 为激光热流作用下石英/氰酸酯复合材料 后表面中心位置的升温曲线。可以看到,在 0.6 石英/氰酸酯复合材料后表面中心全置就达到分近 200℃,接近氰酸酯适用温度范围的上限温度 220℃<sup>[17]</sup>,随着激光热流持续作用致使好温度不 断升高,后表面将出现热分解响应,它图 1(b)中材 料后表面的颜色变化吻合。





(a) Front surface

(b) Back surface

图 1 石英/氰酸酯复合材料激光烧蚀损伤形貌 Fig. 1 Surface damage pattern of quartz fiber/cyanate composite under laser irradiated

#### 2.2 石英/氰酸酯热稳定性

图 3 为氰酸酯、石英纤维的热失重测试曲线。 可以看到,从室温到 900℃的温度变化范围内,氰 酸酯的失重曲线有四个明显的变化区域(如图 3 所 示),在 900℃时质量损失率达 100%;而石英纤维









在整个温升过程中,质量损失相对较小,变化相对 缓慢,在900℃时质量损失率仅为8.7%。这与石 英纤维的主要成分高纯度SiO<sub>2</sub>的耐高温性有关。 表明在室温至900℃的温度范围内,石英/氰酸酯复 合材料的热损失变化主要是由于随着温度的升高, 氰酸酯发生挥发、热分解、裂解等系列响应所致。

氰酸酯是包含两个或两个以上氰酸酯官能团 (一O—C≡N)的酚衍生物。从室温加热到 256℃ (与其玻璃化转变温度  $T_g > 226 °C$ 接近)的 I 阶段, 基体质量剩余率为 98.4%,原因是氰酸酯经放置 后,表面所带的水等附属物受热挥发所致,与石 英/氰酸酯复合材料通常使用的温度范围较为吻 合<sup>[17]</sup>。从 256℃继续升温到 430℃的 II 阶段,基体 质量剩余率约为 93.1%,质量损失率为 5.3%,原 因是氰酸酯作为高分子有机物,在分子结构中存在 较为容易断裂的化学键,当温度升高,此处会出现 断键现象,导致基体的质量损失。从 430℃继续升 温到 ~ 500℃ 的 II 阶段,氰酸酯质量剩余率为 57.7%,这一升温过程质量损失率为 35.4%,是四 个阶段中单位升温内质量损失最多的阶段,原因是 由于氰酸酯继续升温,发生较为强烈热分解、裂解 等所致。从 ~ 500℃继续升温到 900℃的 N 阶段, 质量损失最多,温度范围跨度最大,氰酸酯质量 剩余率为 0。从该阶段的氰酸酯热失重变化曲线 来看,氰酸酯继续失重且最终将完全失重,主要 是由于氰酸酯作为大相对分子质量的有机化合 物,随着温度升高,吸收的能量越多,分子结构中 键的断裂也将越来越多,形成分子量越来越小的 易挥发物,包括与空气中  $O_2$  发生化学反应形成的  $H_2O(气态)、CO和 CO_2$ 等。

#### 2.3 石英/氰酸酯介电常数

图 4 为激光烧蚀前后石英/氰酸酯复合材料的 介电常数对比结果。可以看到,激光烧蚀前石英/ 氰酸酯复合材料在 7~18 GHz 范围内介电性能较 为稳定,介电常数在 3.13~3.18 之间。石英/氰酸 酯材料激光烧蚀炭化后,介电常数整体增大在 14.5 GHz、18 GHz 处最小,介电常数为6.6,在 13.5 GHz 处介电常数达到最大,为6.56,变化幅 度接近一倍。另外,在 7~14 GHz 范围内较为5 定,介电常数在 6.25~6.3 之间。



图 4 石英/氰酸酯复合材料激光烧蚀前后介电常数对比 Fig. 4 Dielectric constant of quartz fiber/cyanate composite before and after laser ablation

#### 2.4 石英/氰酸酯物质晶态

图 5 为激光烧蚀前后石英/氰酸酯复合材料的 XRD 图谱。可以看出,激光辐照前后物质变化差 异较大,辐照烧蚀形成的炭化产物 XRD 图谱出现 了馒头峰,衍射角 2θ 值为 22.1°。通过与文献[18] 典型炭黑 XRD 图谱中衍射峰对比可见,石英/氰酸





酸复合材料样。表面烧蚀产物中形成了炭黑。由于 炭黑具有微晶准石墨结构,炭黑的出现将使石英/ 氰酸酯复合材料表面实域的导电性能提升。

### 2.5 石英/氰酸酯结构

图 6 为激光烧蚀前后石英/氰酸酯复合材料的 红外透射光增测试结果。可以看到,与石英/氰酸 酯复合补料的初始状态相比,烧蚀产物的吸收峰个 数吨起减少,尤其是在1000~1500 cm<sup>-1</sup>范围内的 010 cm<sup>-1</sup>、1075 cm<sup>-1</sup>、1200 cm<sup>-1</sup>和1500 cm<sup>-1</sup> 四个较强吸收峰消失,说明伯醇(特征吸收峰在 1010~1150 cm<sup>-1</sup>处)、叔醇(特征吸收峰在1130~ 1220 cm<sup>-1</sup>处)及芳香环(特征吸收峰在1500 cm<sup>-1</sup> 处)等官能团在激光烧蚀炭化后消失。烧蚀产物仅在 3445 cm<sup>-1</sup>、1630 cm<sup>-1</sup>、1385 cm<sup>-1</sup>、1100 cm<sup>-1</sup>、 808 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的吸收峰。对比官能团特征



吸收峰<sup>[19-20]</sup>可以看出,烧蚀产物中仍有-OH(羟基 特征吸收峰在 3 100 ~ 3 700 cm<sup>-1</sup> 处)、C = O (1 630 cm<sup>-1</sup> 处是类醌结构、羧基上C==O 伸缩振 动的特征吸收峰)或 C == C(特征吸收峰在 1 610~ 1 680 cm<sup>-1</sup>左右处)、C---CH<sub>3</sub>(对称弯曲振动特征 吸收峰为1 380 cm<sup>-1</sup> 处)、C-O(醚键C-O-C的 收缩特征吸收峰在 1 100 cm<sup>-1</sup> 处)以及 C--C--C (特征吸收峰小于 500 cm<sup>-1</sup>)等。另外, 仅有少量 处),表明该类基团已基本不存在。结合激光作用 实验过程来看,在226 W/cm<sup>2</sup> 激光热流密度作用 下,石英/氰酸酯复合材料表面很快出现热分解、 炭化响应,表面形成烧蚀产物层,使后期激光热流 对石英/氰酸酯复合材料的作用为持续形成表面烧 蚀产物层,造成其快速升温,使烧蚀产物中有机物 分子结构的中价键不断断裂,导致生成 H<sub>2</sub>O、CQ、 或 CO<sub>2</sub> 等易挥发物质。从红外光谱结果来看 蚀产生的炭黑表面附着的官能团种类较多, 13 为 ,c120.10 含氧官能团,由于含氧官能团自身导电比较差,附 着在炭黑表面会降低炭黑的导电性能

#### 2.6 石英/氰酸酯损伤表面微观形貌

图 7 为石英/氰酸酯复合材料激光烧蚀表面 SEM 图像。可以看到, 在图 7(a)和图 2 ℃)中石英 纤维上附着大量的烧蚀产物,图7(公子石英纤维之) 间已处于分离状态。表明二维编织形成的石英叙维 布出现明显的断裂现象,原因是由于激光辐射使石 英/氰酸酯复合材料加热发生气化的热损伤所致。

#### 石英/氰酸酯电性能影响机制 3

通过以上测试结果分析,认为石英/氰酸酯复 合材料在激光辐照作用下,吸收激光能量升温使氰 酸酯发生热分解、裂解等变化,在表面形成了具有 导电能力的炭黑物质,且在其表面附着羰基、羧 基、醌基以及其它螯合、络合等化学结构。同时, 由于石英/氰酸酯复合材料表面烧蚀产物中形成的 热解炭黑相当于原位生成,使炭黑粒子之间接触较 好,在空气载体中分散状况已经不属于"孤岛模 型",为岛链状态,且炭黑的疏松多孔结构容易使 水分凝结,可进一步促进处于该状态下石英/氰酸 酯复合材料的介电常数增大。

由于烧蚀产物中炭黑具有导电性能, 它的出 现等同于在石英/氰酸酯复合材料表面形成吸波







图 7 石英/氰酸脂复合材料激光烧蚀表面 SEM 图像 Fig. 7 SEM images of laser ablation surface of quartz fiber/cyanate composite

层。另外,表面到其内部具有一定的厚度区域, 由于氰酸酯热分解产生气体, 使石英纤维层与层 之间不再为胶合的致密状态,电磁波将在层间多 次反射;同时表面烧蚀产物为疏松状态,使原有 透波材料的电厚度发生变化(如原有半波壁结构 被破坏)。另外,表面烧蚀产物的粗糙表面状态可 造成对电磁波的散射、吸收作用增强。因此,将 导致石英/氰酸酯复合材料制成的透波结构件的 透波性能恶化。

#### 结 论 4

(1) 激光热流作用下, 氰酸酯发生热分解、裂

解等变化,在其表面原位生成的炭黑处于岛链状态,附着羰基、羧基、醌基以及其它螯合、络合等 化学结构的导电炭黑,是发生烧蚀炭化响应石英/ 氰酸酯复合材料介电常数增大的诱因。

(2)石英/氰酸酯复合材料的烧蚀产物中出现 导电炭黑,烧蚀产物表面粗糙,同时材料整体受热 使铺层的石英纤维层与层之间处于分离状态,而表 面烧蚀产物为疏松状态,使烧蚀后的石英/氰酸酯 复合材料对电磁波的散射、吸收作用增强,可削弱 材料的雷达波透射能力。

#### 参考文献:

- [1] CAO M S, HOU Z L, YUAN J, et al. Low dielectric loss and non-debye relaxation of gamma-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic at elevated temperature in X-band[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(10): 3575.
- [2] 李金刚,曹茂盛,张永,等.国外透波材料高温电性能研究进展[J].材料工程,2005(2):59-62.
  [LIJG, CAOM S, ZHANG Y, et al. Research programs in high temperature electric properties of foreign wave mansmitting materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2005 (2):59-62 (in Chinese).
- [3] YUAN J, CUI C, HOU Z L, et al. The multiscale modeling and datamining of high-temperature dielectrics of SO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite[J]. Journal of Harbin Institute & echnology, 2007, 14(2): 202-205.
- [4] 熊兰天,金海波,曹茂盛,等. 烧蚀条件下 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复大材 料中防潮剂的演变行为研究[J]. 材料工程,200(2):11-14.

XIONG L T, JIN H B, CAO M S, et al. Study on evolution behavior of damp-proofing admixture under ablation in  $SiO_2/SiO_2$  composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2007 (2): 11-14 (in Chinese).

- [5] 曹茂盛,张亮,李金刚,等. 硅树脂/二氧化硅高温相变及介 电性能研究[J]. 材料科学与工艺,2006,14(4):420-423.
  CAO M S, ZHANG L, LI J G, et al. Study on high-temperature transfromation and dielectric properties of silicon resin/ silicon dioxide composite[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(4): 420-423 (in Chinese).
- [6] 姚澜,李文斌,邱夷平. 三维正交机织复合材料的拉伸力学性能及介电性能研究[J]. 材料工程,2007(2):23-25.
   YAO L, LI W B, QIU Y P. Study on tensile and dielectric properties of three-dimensional orthogonal woven composites

[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(2): 23-25 (in

Chinese).

- [7] CHEN J K, PEREA A, ALLAHDADI F A. A study of laser/composite material interactions[J]. Composites Science and Technology, 1995, 54: 35-44.
- [8] 张永强,王贵兵,唐小松,等.两种纤维增强复合材料连续 激光烧蚀阈值测量及吸收特性分析[J].强激光与粒子束, 2009,21(2):199-202.

ZHANG Y Q, WANG G B, TANG X S, et al. Ablation threshold measurement and absorption characteristic analysis of two fiber reinforced composites irradiated by CW laser[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 21(2): 199-202 (in Chinese).

[9] BOLEY C D, FOCHS S N, RUBEN C. Large-spot material interactions with a high-power solid-state laser beam [J]. Journal of Directed Energy, 2008, 3: 15-24.

a high-power laser beam with metal sheets [J]. Journal of Applic hysics, 2010, 107(4), 043106.

[11] 陈敏孙,江厚满,焦码光,等.碳纤维增强环氧树脂复合材 种在切向气流动激光作用下的损伤[J].复合材料学报, 2013,30(3):56-62.

CHEVES, JIANG H M, JIAO L G, et al. Damage of carbon ber reinforced resin matrix composite subjected to laser and tangential gas flow loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 56-62 (in Chinese).

张家雷,王伟平,刘仓理.激光辐照下二维编织碳纤维环氧 树脂复合材料的烧蚀特征[J].复合材料学报,2017,34(3): 494-500.

ZHANG J L, WANG W P, LIU C L. Ablation character of 2D braided carbon fiber reinforced composite under laser irradiation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 494-500 (in Chinese).

- [13] 张家雷,王伟平,李昭宁.真空及大气下激光对复合材料的 烧蚀试验对比[J].激光与红外,2016,46(11):1134-1139.
  ZHANG J L, WANG W P, LI Z N. Laser ablation experiments of composites in vacuum and atmospheric environment
  [J]. Laser & Infrared, 2016, 46(11): 1134-1139 (in Chinese).
- [14] 刘凯,陈斌,戴剑雄,等.环境因素对玻璃纤维增强环氧树 脂基透波复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2010,38 (10):64-67.

LIU K, CHEN B, DAI J X, et al. Effect of environment factors on properties of glass fiber reinforced epoxy resin wavetransparent composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10): 64-67 (in Chinese).



- [15] 郭玉明,颜鸿斌,凌英,等.低密度烧蚀防热透波多功能复 合材料的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001(5): 33-36. GUO M Y, YAN H B, LING Y, et al. Study of multi-function composites with low density ablation heat protection and wave transmition[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2001(5): 33-36 (in Chinese).
- 「16〕 王立君, 刘峰, 谌立新, 等. 玻璃钢激光烧蚀的微波透射性 能研究[1]. 功能材料, 2010, 41(1), 39-41. WANG L J, LIU F, ZHAN L X, et al. Investigation on the microwave transmission change of the laser ablation glassfiber resin composite [J]. Journal of Function Materials, 2010, 41(1): 39-41 (in Chinese).
- 「17〕 赵红振,齐暑华,周文英,等.透波复合材料树脂基体的研 究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 65-67. ZHAO H Z, QI S H, ZHOU W Y, et al. Research progress on resin matrix for wave-transparent composites []]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(12): 65-67 (in Chi-

nese).

- [18] 夏维冬,万树德,王大志,等.等离子体热解焦油制备导电 炭黑[J]. 中国科学技术大学学报, 2003, 33(5): 561-566. XIA W D, WAN S D, WANG D Z, et al. Preparation of conductivity carbon black from pyrogenation tar in plasma [J]. Journal of University of Science and Technology China, 2003, 33(5): 561-566 (in Chinese).





DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180122.001

# 深度混炼对纳米 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料 分散性与直流电性能影响

吴强<sup>1</sup>,杨佳明<sup>1</sup>,赵洪\*<sup>1</sup>,郑昌佶<sup>1</sup>,王暄<sup>1</sup>,韩富忠<sup>1</sup>,陈沛云<sup>2</sup>,张涛<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用技术教育部重点实验室,哈尔滨 150080;2. 青岛汉缆股份有限公司,青岛 266102)

要:利用同向平行双螺杆挤出机对纳米 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯(LDPE)复合材料进行深度混炼,采用 SEM、直 流击穿强度试验及变温空间电荷试验研究了该工艺对纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合体系中纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散性、直流击 穿强度和空间电荷特性的影响,综合评估了纳米 SiO,颗粒分散性改善和纳米 SiO,/LDPE 复合材料熔融状态下机 械剪切降解对电性能的影响。结果表明,随着混炼次数的增加,纳米 SiO2颗粒在 LDPE 中分散的更加均匀;深度 混炼与单次混炼相比,SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料直流击穿强度上升,室温下达到 433.1 kV/mm;随着混炼次 数的增加,SiO₂/低密度聚乙烯复合材料低温时抑制空间电荷能力变强,但60℃以上高温时抑制能力变差。混炼 次数的增加改善了纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的分散性,使其与 LDPE 基础的界面增多, 同时,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒还使 SiO<sub>2</sub>/低密 度聚乙烯复合材料的片晶厚度增大,结晶度升高,界面区和力学性能都随着分散性改善而增加和增强,两者共同 ,是由于深度派,引发了材料降解,结构缺陷的增多影响 促进了 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料电学性能的改善 了纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料高温区的空间电荷抑制性能 关键词: 纳米复合材料;分散性;击穿强度; 空间电荷 热刺激 文章编号 18)11-3008-11 中图分类号: TB332 文献标志码: 1000-385

# Effect of deep mixing on dispersion and direct current electrical properties of name SiO<sub>2</sub>/low density polyethylene composites

WU Qiang<sup>1</sup>, YANG Jiaming ZHAO Hong<sup>1</sup>, ZHENG Changji<sup>1</sup>, WANG Xuan<sup>1</sup>, HAN Bachong<sup>1</sup>, CHEN Peiyun<sup>2</sup>, ZHANG Tao<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Their Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. Hanlan Cable Group Co. Ltd, Qingdao 266102, China)

Abstract: The nano  $SiO_2$  /low density polyethylene(LDPE) composites were deep mixing by a parallel twin-screw extruder, the effect of the process on the dispersion and direct current breakdown strength and space charge characteristics of nano  $SiO_2$  particles in nano  $SiO_2$  /LDPE composite system were investigated by SEM, direct current breakdown strength test and variable temperature space charge test, comprehensively evaluated dispersion improvement and the effect of the mechanical shear degradation on the electrical properties of nano  $SiO_2$  /LDPE composites in molten state. The results show that with the increase of mixing times, nano  $SiO_2$  particles are dispersed more uniformly in the LDPE; the direct current breakdown strength of deep mixing increases to 433.1 kV/mm at room temperature compared with single mixing; With the increase of mixing times, the ability to restrain the space charge becomes stronger at low temperature, but the inhibition ability becomes worse at high temperature above 60°C. The increase of mixing times improves the dispersion of nano  $SiO_2$  particles and increases the interface with the LDPE

引用格式: 吴强,杨佳明,赵洪,等. 深度混炼对纳米 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料分散性与直流电性能影响[J]. 复合材料学报,2018,35 (11): 3008-3018.
 WU Qiang, YANG Jiaming, ZHAO Hong, et al. Effect of deep mixing on dispersion and direct current electrical properties of nano

SiO2/low density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3008-3018 (in Chinese).

收稿日期: 2017-10-26; 录用日期: 2017-12-21; 网络出版时间: 2018-01-24 16:19

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180122.001

基金项目:国家自然科学基金(51337002);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2016162)

通讯作者:赵洪,博士,教授,研究方向为复合介质制备与介电性能 E-mail: hongzhao@hrbust.edu.cn



matrix, meanwhile, the nano  $SiO_2$  particles also increase the thickness of the lamellae of the composites, net

crystallinity, increase the interface area and mechanical properties with the improvement of the dispersibility, both of them promote the improvement of electrical properties. However due to the degradation of material caused by deep mixing, the increase of structural defects affects the space charge suppression performance in the high temperature region of nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites.

Keywords: nanocomposite; dispersion; breakdown strength; space charge; thermal stimulation current

诸多研究表明,无机纳米/低密度聚乙烯 (LDPE)复合材料可极大改善空间电荷积聚,降低 电导,提高直流耐电强度<sup>[1-4]</sup>,用无机纳米/交联聚 乙烯(XLPE)复合体系制备高压直流电缆材料具有 工程意义。纳米颗粒在聚合物基体中的分散性及颗 粒尺寸对复合体系的宏观性能有十分重要的影 响<sup>[5]</sup>。相同的填量下,分散性好坏直接影响了界面 区体积,进而影响复合体系的各项性能。Tanaka 等<sup>[6]</sup>通过计算分析认为,当纳米颗粒直径为10 nm、 荷电层厚度为19 nm 时,添加 1wt%的纳米颗粒使 材料中产生 50%的界面区域。

同向平行双螺杆混炼挤出机是制备聚烯烃材 共混物最常用的高效混炼装置,利用同向旋转要杆 的螺纹与螺槽相互啮合对熔融态聚合物进行剪切以 实现高效共混。已有研究表明,相较密炼机,同向 平行双螺杆混炼挤出机对无机纳米/LDPE 有更好 的共混加工效果<sup>[7]</sup>。

在世界范围内,除了日本住友公司, 聚乙烯纳 米复合材料一直没能在直流电缆工程材料方面得到 应用,其中重要的原因就是分散性问题和加工工 问题。日本在试制 MgO/XLPE 电缆料时,采用的 工艺技术是先用一定比例的 LDPE 与纳米 MgO 共 混制备成母料,最后再经过工业化的共混机械完成 全部共混<sup>[8]</sup>,本质上是通过多次混炼提高分散性。 目前的研究中,常常对实验室获得样品进行电性能 试验获得数据,而十分少见仿照制造工艺制备样 品,研究其电性能。在国内,进行产业化制备的研 究中常常通过在双螺杆混炼机中多次混炼来提高分 散性,这种方式看似有效地提高了纳米颗粒在基体 中的分散性,某些电性能也有所提高,但文献[9] 指出,剪切共混时,材料在加工过程中会受到热、力 以及滞留时间等影响而发生降解。虽然多次混炼造 成的材料降解可能不严重,对力学特性的影响不大, 但材料的空间电荷特性是否受影响还未知, 尤其是 高温时空间电荷的变化规律和影响机制还不清楚。

已有研究表明,过高的纳米填量会降低其在基体中的分散性,并使介电性能下降,对于 SiO<sub>2</sub>/

LDPE 复合材料,添加 1wt%的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒填量 更易于获得较好的介电性能[10-12]。未经表面处理 的纳米颗粒不易于分散且电性能改善效果差,还会 因吸潮使材料性能劣化[13-14]。而诸多表面改性工 艺中,六甲基二硅氧烷表面改性处理后的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒不但可获得高分散性和高介电性能,还兼具抵 抗潮气劣化的能力<sup>[15]</sup>。综上,本文最终选定 1wt% 的纳米\_SiO<sub>2</sub>颗粒添加量,并采用六甲基二硅氮烷 作为纳米 SiO2 颗粒表面改性剂。在实验室条件下 用来甲基二硅氮烷表面修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒与 OLDPE 进行混炼,制备出单次混炼和深度混炼的聚 合物基定合材料,研究了纳米颗粒分散性及粒径, 并对如米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料进行介电性能试验 和学性能试验,研究机械共混工艺对纳米 SiO<sub>2</sub>/ PLDPE 复合家家的纳米颗粒分散性及直流电性能的 解对电性的影响进行了综合评估。

# 、安·实验材料及方法

#### 1.1 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的制备

LDPE 基体材料由扬子石化-巴斯夫有限公司 生产,密度为 0.9172 g/cm<sup>3</sup>。纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒标称 粒径为 20 nm。采用同向平行双螺杆混炼挤出机进 行高效共混,长径比为40:1,螺杆直径为 20 mm (哈普电气技术有限责任公司产品,型号: RM-200C),混炼温度为 120℃。

材料混炼及试样制备流程:将1wt%纳米SiO₂ 颗粒与LDPE颗粒经高速搅拌后加入到同向平行 双螺杆混炼挤出机中,挤出的SiO₂/LDPE经水冷 切粒成为单次混炼的复合材料成品颗粒料,将单次 混炼的复合材料成品颗粒料再一次加入到挤出机中 共混,最终获得的成品称为深度混炼颗粒料,将两 种混炼的纳米SiO₂/LDPE复合材料成品利用平板 硫化仪(湖州双力自动化科技装备有限公司,型号: LB25D),在115℃、15 MPa的压力下模压成片状 试样,最后在室温下进行快速冷却。根据二电极系 统,利用真空镀膜机(北京中科科技技术发展有限 责任公司,型号:DMJ-450),蒸镀直径分别为



25 mm、35 mm的铝电极,用于空间电荷测试及热 刺激电流(TSC)测试。根据红外光谱测试、直流击 穿强度测试、空间电荷测试及 TSC 测试的试样厚 度要求,试样厚度分别为 100、100、300、80 μm。 动态热机械分析试验<sup>[16]</sup>和拉伸试验试样的厚度为 1 mm。为了消除试样制备过程中压力和表面的残 余电荷等因素的影响,所有制备的试样都需要放入 真空干燥箱中,在温度为 80℃、真空度为 10<sup>-3</sup> Pa 的环境下短路退火处理 24 h。

#### 1.2 表征测试

SEM 测试: 在液氮环境下对 1 mm 厚度试样进行淬断,采用日立 SU8020 冷场发射高分辨率 SEM 在 1 kV 低加速电压下对纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 LDPE 共 混下的状态及其分散性进行观察。

FTIR 测试:采用佳司科贸易有限公司生产的 FTIR FT/IR-6100型 FTIR 进行测试,测量范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描精度为2 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 30 次。

直流电场击穿强度测试:采用型号为 CS2474C 耐压测试仪器和苏州华电电气股份有限公4生产的 C60/3型直流高压试验器对试样进行测试,使用柱板电极,电极以及试样放在二甲基硅油里进行式 验。升压方式采用线性升压,速度为2 kV/s。每组 材料测量 15 个试样,并采用两参数 Webull 分布 对所得到的数据进行统计分析。

两参数 Weibull 累计击穿概率与击穿场强的关系如下:

 $P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^{\beta}\right]$ (1)

式中: P(E)为累积击穿概率; E 为实际的击穿强 度;  $E_0$  为特征击穿强度,即当 P(E) = 63.2%时的 击穿强度;  $\beta$  为形状参数,表征 Weibull 击穿数据 的分散程度。

变温空间电荷特性测试:采用电声脉冲法 (PEA)测量不同试样的空间电荷分布,试验方法:采 用油浸加温装置,在设定温度和设定场强下对试样 进行加压极化,温度设定为 30~90℃,以 10℃为一 档位,在每个温度下都施加 40 kV/mm 直流场强进 行极化,时间为 30 min,获得不同温度下的极化试 样,之后撤掉电场取出试样,在室温下采用电声脉冲 法对不同温度下极化的试样进行短路测试,获得短 路空间电荷特性,短路测试的取样时刻为短路后 5 s。

热刺激电流(TSC)测试:在真空环境下将试样

加热到 50℃,随后在该温度下施加 40 kV nm 预 流高压进行极化,保持 30 min 使试样充分极化,随 后使用液氮进行快速冷却至一50℃以下,使各类载 流子"冻住",撤掉直流高压,对试样进行短路,时 间大约为 10 min,待电流衰减至接近于 0 时对试样 进行线性升温,接入精准电流表,测量试样两端的 短路电流。

DMA 测试:采用美国 TA 仪器公司 Q800 型 动态热机械分析仪进行测试,试样厚度为 1 mm, 宽度为4 mm,长度为 13 mm;测试频率为 1 Hz, 测试温度范围从 30℃线性升温到 95℃,升温速率 为3℃/min。聚乙烯材料在温度高于 95℃后,弹性 模量降低十分明显,当达到 105℃后,材料即开始 融化,停性模量几乎变为 0。在实际应用中,聚乙 烯式 LPE 绝缘电线电缆的最高工作温度不允许 超出 90℃。即使通过交联反应使聚乙烯转化为热 固性材料 起只能使其不融化,但材料刚性依然变 差。基于此,本文的最高测试温度选定为 95℃。

●SC 测试: 用梅特勒托利多公司的 DSC-1 型差示扫描量热仪测试不同试样在熔融过程中的参数,测试 程在高浓度 N<sub>2</sub> 保护下进行。实验时称取 5~10 mg 试样放入铝制坩埚中,以 20℃/min 的速度由 30℃升温到 150℃,消除热历史对实验分析 的影响,保持恒温状态 3 min,然后以 10℃/min 快速 冷却至 30℃,得到结晶过程曲线,保持恒温状态 3 min;再以 10℃/min 的速度升温至 150℃,得到熔融 曲线,取第二次熔融曲线作为最终的实验分析曲线。

XRD 测试:采用荷兰帕纳科公司生产的锐影 (Empyrean)进行 XRD 测试,扫描角度  $2\theta = 10^{\circ} \sim$  100°,扫描速度为 0.3282°/s,步长为 0.2°,每步扫描时间为 2 s,扫描总时间约为 8 min。

拉伸测试:采用 WDW-10C 型万能试验机进行 测试,每组材料测量5根试样,试样厚度为1 mm, 试样宽度为4 mm,试样标距为20 mm,拉伸速度 为5 mm/min,测试温度为室温。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的分散状况

图 1 为两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样的 SEM 图像。可以看出,随着混炼次数的增加,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径减小,团聚现象降低,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 LDPE 中分散更加均匀。

由于单一图片不具备统计特性,分别选取两种



(a) Single mixing



#### (b) Deep mixing

材料的 SEMY图像 sity polyeth. 图 1 纳米 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯(LDPE)复 Fig. 1 SEM images of nano SiO<sub>2</sub>/low density (LDPE) composites

纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样各 10 张不同区域的 SEM 图像, 对纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒数目和尺寸进行了数 理统计,结果如表1所示。可以看出,深度混炼纳 米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料较单次混炼, 粒径为20~ 50 nm 和 50~100 nm 的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒数目变多, 而粒径为100~200 nm 及以上的纳米 SiO2 颗粒数 目变少。从图1和表1可以看出,在相同的混炼工 艺下,混炼次数的增加可改善纳米 SiO。颗粒在 LDPE 中的分散性。

#### 表1 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒 粒径频数分布

#### Table 1 Nano SiO<sub>2</sub> particle size frequency distribution of nano SiO<sub>2</sub> /LDPE composites

01	nano	5102/	LDPF	compos	sites
0.0	5.0	= -	100	1.0.	

	$20\!-\!50~\mathrm{nm}$	$50\!-\!100$ nm	$100\!-\!500$ nm	Total
Single mixing/counts	19	15	5	39
Deep mixing/counts	48	20	1	69

2.2 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料分子

两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样的红外光 图谱如图 2 所示。可知,在 471 cm<sup>-1</sup>、1 100 cm<sup>-1</sup> 处出现两个变化较大的特征峰,在1727 cm<sup>-1</sup>处出 现一个微弱变化的特征峰,分别是 Si-O 对称伸缩 振动吸收峰、Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收峰及 羰基吸收峰,其他特征峰没有变化。471 cm<sup>-1</sup>和 1 100 cm<sup>-1</sup>处吸收峰的变化较大,分析认为是单次 混炼时团聚现象严重,内部的纳米 SiO2 无法吸收红 外光,只有团聚表面的纳米 SiO。吸收红外光,吸收 率较低:深度混炼时,SiO。颗粒的团聚现象减少,分 散性提高,与基料 LDPE 接触面积增大,有更多的纳 米 SiO<sub>2</sub> 吸收红外光,因此,深度混炼时吸收率升高。 1727 小 处吸收峰是羰基基团振动峰,深度混炼后 峰底路有增加,说明热氧老化产生了影响。





#### 2.3 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料击穿性能

图 3 为纯 LDPE 和两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合 材料在室温下直流击穿强度的 Weibull 分布。可以 看出,纯 LDPE 的直流击穿强度最低,添加纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒后的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的击穿强 度明显提高。深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 的直流击穿场强进一步提高,达到 433.1 kV/mm。 比单次混炼的直流击穿强度提高了 9.3%,比纯 LDPE 的直流击穿强度提高了 21.1%。

图 4 为纯 LDPE 和两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合 材料在不同温度下的直流击穿强度变化。可以看 出, 与纯 LDPE 相比, 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 的击穿强度明显增强。随着混炼次数增加,在所有 测试温度点,深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材 料具有更高的击穿强度。其中,30℃时,深度混炼



的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料具有明显高的击穿强 度;而60℃时,深度混炼与单次混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 复合材料的击穿强度几乎相同,但此温度 下,单次混炼和深度混炼复合材料的击穿强度明显 高于纯 LDPE, 几乎是纯 LDPE 的两倍; 当温度达 到 90℃后,三种材料的击穿强度都明显降低。

2.4 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料变温空间电荷特性

图 5 为纯 LDPE、单次混炼和深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料在不同温度下短路空间电荷 特性分布。随着温度的升高,空间电荷量都有所增 大,从5(b)和图5(c)可以看出,深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的内部空间电荷明显比一次 混炼的少。

图 5 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料不同湿度下的 短路空间电荷特性

Fig. 5 Depolarization space charge characteristics of pure LDPE and nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites at different temperatures

为进一步分析纯 LDPE 和不同混炼次数下纳 米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中空间电荷的变化,采用 平均体电荷密度分析不同温度下试样内部的空间电 荷量,其公式如下:

$$\rho(T; E_{p}) = \frac{1}{x_{2} - x_{1}} \int_{x_{1}}^{x_{2}} \left| \rho(x, T; E_{p}) \right| dx \qquad (2)$$

式中: x1 和 x2 分别为下电极与上电极的位置(不计 入试样和电极界面处的感应电荷); T 为测试温度;  $E_{\rm p}$ 为极化电场(极化场强为 40 kV/mm);  $\rho(x, T;$ *E*<sub>p</sub>)为试样内部的空间电荷密度,本文采用取绝对





nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites at different temperatures

值的方式取值,最终得到的纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 的平均体电荷密度如图 6 所示。可知,在低 温区深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料平均体 空间电荷密度最少,随着温度的升高,电荷密度都 有所增大,纯 LDPE 在 60℃的平均体电荷密度最 大,随后随着温度升高而下降;而纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料平均体电荷密度随温度一直升高,在 60℃ 之前深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料平均体 电荷密度小于单次混炼的纳米·SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材 料,高于 60℃后其比单次混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE

#### 2.5 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料力学特性

图 7 为纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 DMA 测试结果。可以看出, 与纯 LDPE 相比, 纳 米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的存储模量增加,损耗模 量降低。与单次混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料相 比,深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料具有更高 的存储模量和更低的损耗模量。还可发现,掺杂纳 米 SiO<sub>2</sub> 后,复合材料中由片晶内或片晶间缺陷松  $\vartheta$  ( $\alpha$  松  $\vartheta$ )引发的 tand 损耗峰向高温区移动,且 损耗因子峰值降低。深度混炼后,这种现象更为 明显。α松弛描述的是聚乙烯整体链段的运动过 程,纳米颗粒可通过锚定机制束缚分子链段的运 动,从而使整体链段运动所需能量增加, tand 损 耗峰向高温区移动。深度混炼使纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分 散更加均匀,进一步增加了 α 松弛的触发温度。 当纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒掺入后, 锚定了聚乙烯链段中的 部分结构缺陷,使损耗模量和损耗峰值均降低。



图 7 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 DMA 曲线 Fig. 7 DMA curves of pure LDPE and nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

#### 2.6 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结晶度

结晶度(X<sub>c</sub>)表征聚合物中结晶部分所占的比率, X<sub>c</sub>的计算表达式如下:

$$X_{\rm c} = \frac{\Delta H_{\rm m}}{\Delta H_{100}} \times 100\%$$
(3)

式中:  $\Delta H_{\rm m}$  为试样的熔融热;  $\Delta H_{100}$  为试样完全结 晶时的熔融热, 对于纯聚乙烯  $\Delta H_{100} = 293.6 \text{ J/g}$ , 三种试样的结晶度可以通过 DSC 测试软件直接计 算得出。

纯 LDPE 和两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试 样的熔融特性曲线如图 8 所示。可以观察到,试样



图 8 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 DSC 曲线 Fig. 8 DSC curves of pure LDPE and nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

均在 110℃附近出现熔融热吸收峰, 且差别并不大, 纯 LDPE 和两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结晶 度如表 2 所示, 随着混炼次数的增加, 结晶度略有 上升。

表 2 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结晶度 Table 2 Crystallinity of pure LDPE and nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

mixing

41

Samples	Pure LDPE	Single mixing
Crystallinity X <sub>c</sub> /%	39.93	40. 67

2.7 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的拉伸性能

图 9 为纯 LDPE 和两种纳米 SiOx DDPE 复合 材料拉伸试验的应力-应变曲线。纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的应力-应变曲线趋势相同。 纯 LDPE、单次混炼和深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料分别在应变为 475%、485%和 518%时拉 伸断裂。表 3 为纯 LDPE 和两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的屈服强度。可见,纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复



度合材料学报 (別)

合材料深度混炼后的屈服极限及强度增加并不明显。大量研究表明<sup>[17-19]</sup>,当纳米相的填充浓度高于 5wt%时,可明显提高纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料力 学性能,本文中的纳米 SiO<sub>2</sub> 填量仅为 1wt%,虽然 在深度混炼后,界面区域增多,但力学性能的提高 依然无法与高填量制备的复合材料相比。

#### 表 3 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的屈服强度

Table 3 Yield strength of pure LDPE and

nano SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

	Pure LDPE	Single mixing	Deep mixing
Yield strength/MPa	10.12	10.25	10.28

#### 2.8 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结晶性能

图 为纯 LDPE 及两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 科的 XRD 图谱。可见,在  $2\theta = 20^{\circ} \sim 22^{\circ}$ 之间  $tac{2\theta}=23^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 之间出现第二个 *3*0 LDPE复合材料的峰值和半峰宽较 要高且宽,说明纳米 SiO<sub>2</sub>颗粒的添加使 大, 晶粒尺寸减小, 即增加了晶 4结晶度 6 型 这间的界面;另一方面,随着混炼次数 度混炼纳米 SiO₂/LDPE 复合材料较单 更高、半峰宽更宽,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 颗 次混 教性的改善进一步增大了复合材料的结晶度, 了界面范围, 使纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒通过锚定机制 提升 束缚分子链段的运动,促进结晶度增加。

DSC 和 XRD 结果均表明,纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合材料结晶度增大。为了清楚地观察不同试样的结 晶形貌,通过表面刻蚀的方法处理试样。本文采用 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 KMnO<sub>4</sub> 溶液进行腐蚀,混合溶液具有 强腐蚀性,可以将材料中无定型区腐蚀掉,从而保



留晶区。取试样厚度为1 mm 的试样放在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 KMnO<sub>4</sub> 溶液中,浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 KMnO<sub>4</sub> 质量比为 20:1,腐蚀时间为6 h,为使试样充分腐蚀,每隔 0.5 h 用玻璃棒进行一次搅拌。腐蚀结束后,先用 清水冲洗试样表面,然后用超声波水洗,时间为 0.5 h,最后取出晾干。用 SEM 观察试样的结晶 相貌。

经表面刻蚀的纯 LDPE 及两种纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 复合材料的 SEM 图像如图 11 所示。可以看 出, 与纯 LDPE 相比较, 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材 料的片晶厚度增大,且片晶的分布呈现无序化。还 可以看出,纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料结晶度增加 的原因之一是由于片晶尺寸的增大。纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 复合材料片晶厚度的增加与纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒 的异相成核作用有关。在片晶形成过程中,长分子 链可以沿纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面取向,以纳米 SiO<sub>2</sub> 颗 粒为中心促进片晶生长, 表现为片晶厚度的增大 随着混炼次数的增加,一方面,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒 径减小,分散性改善,提供更多的晶核,纳米 SiO *(†)* 颗粒的成核作用进一步加强,使片晶厚度等结晶度 均增大[20];另一方面,机械剪切和氧化作用产生的 小分子产物和断链也随之增加, 小分子量的聚公 链段不易于结晶,因此可能破坏聚乙烯的结晶过 程。从图 2 红外光谱的测试中可以看出。深度混炼 导致的氧化并不明显,因此纳米 Si 和粒的成核 起主导作用,使深度混炼体系的纳米 SiO<sub>2</sub>/LORE 复合材料的片晶厚度增加。

2.9 纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的陷阱特性

从上述研究结果可以看出,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的 分散性提升后,纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的介电



(a) Pure LDPE



认为界面是影响复合材料介电性能的关键因素。Li 等[21-23]的研究结果表明,界面区中的深陷阱可以捕 获载流子,均化电场分布,从而明显改善空间电荷 和击穿强度。为验证纳米复合材料中陷阱对介电性 能的影响,利用 TSC 试验进行测试。图 12 为纯 LDPE 以及两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样的 TSC 曲线<sup>[24]</sup>。从图 12(a) 可以看出, 纯 LDPE 在 40~70℃温度区间出现了大约为 60 pA 的电流峰。 Ieda<sup>[25]</sup>研究表明,40~70℃温度区间的电流峰同聚 乙烯链段 DMA 谱的  $\alpha$  松弛过程有关, 电流峰所表 征的陷阱主要来自于聚乙烯晶区或片晶间的结构缺 陷。与③ 6 得到的纯 LDPE 的空间电荷在 60℃出 现修值结果 一致。TSC 试验表明,纯 LDPE 在 ℃引入的时,在该温度区间载流子容易入陷 形成空间的荷,因此空间电荷会出现峰值,随着温

升高,陷阱无法束缚住载流子,空间电荷

性能和力学性能得到进一步改善。在对

料介电性能改善相关机制的研究中,研究者们普遍

• 观察纳张SiO<sub>2</sub>/LDPE复合材料的TSC曲线可发现,如\*SiO<sub>2</sub>/LDPE复合材料在高温区90℃出现了新的TSC释放峰,随着混炼次数的增加,纳米 30<sup>2</sup>/LDPE复合材料的TSC峰增大。这是纳米 30<sup>2</sup> 颗粒与基体界面处因界面效应存在的陷阱入陷电荷的热释电峰,峰的温度高于LDPE,称为深陷阱,这种由纳米颗粒界面形成的位置固定、均匀致密分布的陷阱,在外施电场下捕获载流子荷电, 形成荷电点阵和库伦力场,抑制电极表面的电子发射和载流子在材料体内输运,有效抑制空间电荷。 这种陷阱产生热释电对应能量的温度约为90℃,低



(c) Deep mixing

(b) Single mixing
图 11 纯 LDPE 和纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的表面刻蚀 SEM 图像

Fig. 11 Surface etching SEM images of pure LDPE and nano SiO2/LDPE composites



于此温度,入陷电荷不会释放,电荷点阵会在此温度范围内起作用,而这个范围恰好是电缆工作的温度范围。由于深陷阱电荷点阵的作用,LDPE 原来结构缺陷陷阱内无法入陷足够的电荷,在40~70℃ 热释电温度范围释放电荷变少,表现为图 12(b)中的曲线在该温区电流峰较图 12(a)小。从图 6 还可以看出,单次混炼纳米 SiO₂/LDPE 复合材料在低于 70℃温度时,电荷密度小于纯 LDPE 的电荷密度。90℃时复合材料空间电荷密度大的原因主要是由于深陷阱的荷电在该温度下释放的缘故。

深度混炼后,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒平均直径变小,数 目增多,从图 6 可以看到,30℃时深度混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样中电荷密度远低于单次 混炼复合材料的,说明复合材料体内荷电的点阵更 密,抑制空间电荷的效果更好。从图 12 可以看到, 90℃时的热释电峰值变大,说明深陷阱密度增加, 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散更好,颗粒直径变小,数目变 多,但是另一方面,深度混炼后,40~70℃热释峰 2000年1月10日 夏合材料学報 1月19日

也显著增大,说明由于对材料熔融态的机械剪明造成材料降解,产生了大量残键,图2红外光谱中 1727 cm<sup>-1</sup>处羰基基团振动峰在深度混炼后峰值略 有增加也证实了降解的存在。缺陷陷阱密度增大直 接导致60℃以上时深度混炼的纳米SiO<sub>2</sub>/LDPE复 合材料试样的空间电荷密度增大。

对比 LDPE、单次 混炼和深度 混炼的纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料在不同温度下的击穿场强以 及空间电荷特性可发现,60℃是三种材料电性能变 化的转折点,低于该温度时,深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 复合材料具有最少的空间电荷量; 60℃时, 深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的空间电荷量 与单次混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的空间电荷 量几乎机同,同时,深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合成料的击穿强度也与单次混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 料的 古 穿 强 度 逐 渐 接 近, 该 温 度 下, 纯 LDPE 的交河电荷量最多,击穿强度下降最为明 60℃后,深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 温度 会材料的空间中荷量逐渐增大并开始高于单次混 复合材料的空间电荷量,而纳 LOPE 米 SiO ① E 复合材料的击穿强度逐渐下降并接 近纯LDE的击穿强度。 空间电荷的存在会畸变 电场 从而降低材料的直流击穿强度。在 60℃之 (#) 种材料的空间电荷量与击穿强度的大小呈现 负相关, 空间电荷量多的材料, 击穿强度较低。但 当温度高于 60℃后,深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合材料的空间电荷量开始增多, 而纯 LDPE 的空间 电荷量开始下降,当温度达到 90℃时,纯 LDPE 中 的空间电荷量已很少,但是其击穿强度依然最低, 而具有最多空间电荷量的深度混炼纳米 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 复合材料反而具有更高的击穿强度。当温度 高于纯 LDPE 的 α 松弛峰温后, 伴随着分子链段运 动的加剧,材料结晶形态发生变化。随着温度增 加,聚乙烯的部分片晶逐渐呈现无定形态,并且自 由体积增多。根据经典电材料物理理论,相较于晶 区,在无定形区和自由体积内,电子自由程更高, 在电场作用下,可积累足够能量引发雪崩发生。虽 然温度达到 60℃以上时,纯 LDPE 中的空间电荷 很少,电场不再畸变,但是材料结晶形态变化引发 的负效应却使击穿强度继续下降;而对于两种纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料,虽然空间电荷量增加使场 强畸变加剧,但一方面,复合材料结晶度增大,纳 米 SiO<sub>2</sub> 颗粒束缚了分子链段运动使结晶形态明显



改变的温度增加,抑制了无定形区和自由体积的产 生;另一方面,深陷阱的存在也吸收了一部分高能 电子的能量,从而延缓了雪崩的发生,因此纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的击穿强度依然高于纯 LDPE 的击穿强度。

#### 3 结 论

(1) 同向平行双螺杆混炼挤出机对 1wt%六甲 基二硅氮烷修饰的高分散纳米 SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯 (LDPE)共混效果良好。统计分析表明,复合体系 中小于 100 nm 的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒较多,无团聚现 象。深度混炼能进一步提高纳米颗粒的分散性,超 过 100 nm 的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒仅占极少数目。

(2)纳米 SiO₂颗粒与 LDPE 基体聚合物界面 形成深陷阱入陷电荷,形成均匀致密分布的荷电点 阵和库仑力场,抑制了电极电子注入、载流子输运 和聚乙烯α松弛过程,从而改善了电性能。特别是 有效抑制了电缆工作温度 40~70℃范围内的空间 电荷集聚。

(3) 深度混炼提高了纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合体 系的结晶度和片晶厚度;分散性得到改善后,增加 了界面区,可在材料内形成更多的深陷阱去吸收高 能电子的能量,两者共同抑制了更新的发生,可使 材料在高温下依然具有较高的素穿强度。但多次混 炼引发纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料微弱改碎解,虽 然其力学性能不受影响,但空间电荷特性对此十分 敏感,导致纳米 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料出现大量钱 陷阱,使其在 60℃以上的空间电荷性能变差。空间 电荷集聚会使绝缘中局部场强集中,虽然深度混炼 后复合材料的耐电强度略有提高,但会被空间电荷 性能变坏而抵消。

#### 参考文献:

[1] 田付强,杨春,何丽娟,等.聚合物/无机纳米复合电材料介
 电性能及其机理最新研究进展[J].电工技术学报,2011,26
 (3):1-12.

TIAN F Q, YANG C, HE L J, et al. Recent research advancement in dielectric properties and the corresponding mechanism of polymer/inorganic nanocomposite[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2011, 26(3): 1-12 (in Chinese).

[2] 程羽佳,郭宁,王若石,等. 纳米 ZnO 和纳米 MMT 对低密 度聚乙烯介电性能的影响[J]. 复合材料学报,2015,32(1): 94-100.

CHENG Y J, GUO N, WANG R S, et al. Effects of nano-

ZnO and nano-montmorillonte on dielectric properties of two density polyethylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 94-100 (in Chinese).

- [3] HUSSINN, CHEN G. Analysis of space charge formation in LDPE in the presence of crosslinking byproducts[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(1): 126-133.
- [4] LAU K Y, VAUGHAN A S, CHEN G, et al. On the space charge and DC breakdown behavior of polyethylene/silica nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(1): 340-351.
- [5] 刘文辉,吴建东,王俏华,等.纳米添加物的粒径对聚合物 纳米复合电材料中空间电荷行为的影响[J].中国电机工程 学报,2009,29(s1):61-66.

LIU W H, WU J D, WANG Q H, et al. Effect of nano additive size on the space charge behaviour in nanocomposite polymer material[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(s1): 61-66 (in Chinese).

- TANAKA KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multivere model for polymer nano-composite dielectrics[J]. IEEE Transactions Dielectrics and Electrical Insulation, 0005, 12(4): \$50681.
- 宋宇程,杨保护.制备工艺对SiO<sub>2</sub>/LDPE纳米复合材料空间 电荷特许和直流击穿强度的影响[J].绝缘材料,2015,48 (1,-34+39.

Q

Source charge characteristic and DC breakdown strength of SiO<sub>2</sub>/LDPE nanocomposite[J]. Insulating Materials, 2015, 48(11): 31-34+39 (in Chinese).

- [8] MURATA Y, KANAOKA M. Development history of HVDC extruded cable with nanocomposite material [C]// 2006 IEEE 8th International Conference on Properties & Applications of Dielectric Materials. Bali: IEEE, 2006: 460-463.
- [9] 田军.啮合同向双螺杆构型对聚丙烯降解影响的研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
   TIAN J. The influence of intermeshing co-rotating twin screw configurations on the degradation of polypropylene[D].
   Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010 (in

Chinese).

[10] 杨超尘. SiO<sub>2</sub>/LDPE 纳米复合材料直流耐电性能研究[D].
 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2014.
 YANG C C. DC dielectric properties of SiO<sub>2</sub>/LDPE nano-

composite[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).

[11] 吴建东,尹毅,兰莉,等.纳米填充浓度对LDPE/Silica纳米 复合材料中空间电荷行为的影响[J].中国电机工程学报, 2012,32(28):177-183.

WU J D, YIN Y, LAN L, et al. The influence of nano-filler concentration on space charge behavior in LDPE/silica nano-



composites[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(28): 177-183 (in Chinese).

- [12] 张文龙,蒋耿杰,穆娟,等.LDPE/SiO<sub>X</sub> 纳米复合材料的制备及电性能研究[J].塑料助剂,2011(3):31-34+39.
  ZHANG W L, JIANG G J, MU J, et al. Study on preparation and electric property of LDPE/SiO<sub>X</sub> composite[J]. Plastics Additives, 2011(3):31-34+39 (in Chinese).
- [13] 兰莉.纳米颗粒表面处理对复合材料介电性能的影响[D]. 上海:上海交通大学,2012.

LAN L. The effect of particle surface modification on dielectric properties in polymer nanocomposite [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012 (in Chinese).

- [14] ROY M, NELSON J K, MACCRONE R K, et al. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 629-643.
- [15] 杨佳明,赵洪,郑昌佶,等.纳米粒子分散性对 SiO<sub>2</sub>/LDPE 纳米复合材料直流介电性能的影响[J].中国电机工程学报, 2015,35(19):5087-5094.

YANG J M, ZHAO H, ZHENG C J, et al. Effects of nanoparticles dispersion on the DC dielectric properties of SiO<sub>2</sub>, LDPE nanocomposite[J]. Proceedings of the CSEE 2015, 35(19): 5087-5094 (in Chinese).

[16] 王彩华,李慧剑,余为,等. 空心玻璃微珠增短环氧树脂复合材料的动态力学性能[J]. 复合材料学报,2018,35(5,1105-1113.

WANG C H, LI H J, YU W, Tal. Dynamic mechanical properties analysis of hollow gless microsphere onforced epoxy resin composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica 2018, 35(5): 1105-1113 (in Chinese).

[17] 陈艳,王新宇,高宗明,等.聚酰亚胺/二氧化硅纳米尺度复合材料的研究[J].高分子学报,1997,2(1):75-80.
CHEN Y, WANG X Y, GAO Z M, et al. Study on polyim-ide/silica nanocomposite films[J]. Acta Polymerica Sinica, 1997, 2(1):75-80 (in Chinese).

- [18] 古凤才,王莉,赵竹暄,等.聚乙烯醇缩丁醛/SiO,纳米麦合材料的研究[J].复合材料学报,2003,20(5):77-81.
   GUFC,WANGL,ZHAOZX, et al. Study of poly(vinyl butyral)/silica nanocomposite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5):77-81 (in Chinese).
- [19] 刘丰,郑秋红,李小红,等.可分散性纳米二氧化硅增强硅 橡胶[J].复合材报学报,2006,23(6):57-63.
  LIU F, ZHENG Q H, LI X H, et al. Silicone rubber reinforced by a dispersible nano-silica[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6):57-63 (in Chinese).
- [20] 闫志雨,赵洪,韩宝忠,等.基于α松弛分析CB/LDPE纳米
   复合材料空间电荷特性[J].电机与控制学报,2017,21(6):
   50-58.

YAN Z Y, ZHAO H, HAN B Z, et al. Analysis of the space charge characteristic of CB/LDPE nanocomposites from the view of  $\alpha$  relaxation [J]. Electric Machines and Control, 2017, 21(6): 50-58 (in Chinese).

LI G C, LI ST, MIN D M, et al. Influence of trap depths on space charge formation and accumulation characteristics in low density polyethylene[C]//2013 IEEE International Conference on Solid Diductrics(ICSD). Bologna: IEEE, 2013: 098-701.

- WANG WWMIN D M, LI S T. Understanding the conduction of breakdown properties of polyethylene nanodielectric Effect of deep traps[J]. IEEE Transactions on Dielec-Wics and Electrical Insulation, 2016, 23(1): 564-572.
- WANG W W, LI S T. Correlation between trap parameters and breakdown strength of polyethylene/alumina nanocomposites[C]//Proceedings of 2014 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Niigata: IEEE, 2014: 73-76.
- [24] SUH K S, TANAKA J, DAMON D. What is TSC? [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1992, 8(6): 13-20.
- [25] IEDA M. Carroer injection, space charge and electrical breakdown in insulating polymers[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1987, 22(3): 261-267.



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180322.003

# 无机纳米 ZnO 或蒙脱土颗粒掺杂对低密度聚乙烯 介电性能的影响



### 于广<sup>1</sup>,施云波<sup>1</sup>,程羽佳<sup>2</sup>,张晚虹\*<sup>2</sup>

(1.哈尔滨理工大学 测控技术与仪器黑龙江省高校重点实验室,哈尔滨 150080; 2.哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室,哈尔滨 150080)

要: 选择在低密度聚乙烯(LDPE)中掺杂无机纳米 ZnO 和蒙脱土(MMT)颗粒,探讨不同形态无机纳米颗粒 对 LDPE 介电性能的影响。利用熔融共混法配合不同冷却方式制备不同结晶形态的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/ LDPE 复合材料。通过 FTIR、偏光显微镜(PLM)、SEM、DSC 和热刺激电流(TSC)对试样进行表征,并。研究了 纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的交流击穿特性,结果表明, 掺杂话当质量分数并经表面修饰的无机 纳米颗粒可有效的避免其团聚现象,提高纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的结晶速率,使结晶结构更 完善,同时无机纳米颗粒掺杂使 LDPE 的陷阱密度和深度均有所增加,载流子入陷在试样内部形成界面"局域 态"。经油冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿场强比空气自然冷却分别高 13.6%和 14.4%,当掺杂纳米粒子质量分数为3wt%时,复合材料去穿场强出现最大值,其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料比 MMT/LDPE 复合材料的击穿场强值高 0.68%; 电导冲试验结果表示: 纳米 ZnQ/LDPE 复合材料电导率比 MMT/LDPE 复合材料低。介电性能测试表明, 在 1→10<sup>5</sup> Hz 的测试频率范围内, 外米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料介电常数降低,介质损耗停正切值有所提高 关键词: 纳米 ZnO;纳米蒙脱土;低密度来2烯(LDPE); 入电性能 文章编号、2000-3851(2018)11-3019-15 中图分类号: TB332; TM215 标志码:

## Effects of inorganic nano ZnQ or montmorifonite inorganic nanoparticles on dielectric properties of low density polyethylene

YU Guang<sup>1</sup>, SHA Yunbo<sup>1</sup>, CHENG Yujia<sup>2</sup>, ZHANG Xiaohong<sup>\*2</sup>

 Higher Educational Key Laboratory for Deasuring & Control Technology and Instrumentations of Heilongjiang province, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectric and its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The inorganic nano ZnO and montmorillonite (MMT) particles were doped in low density polyethylene (LDPE). The effects of inorganic nano particles on the dielectric properties LDPE were discussed. The nano ZnO/ LDPE and nano MMT/LDPE composites with different crystal habits were prepared using melt blending polymerization with different cooling methods. The samples were characterization using FTIR, polarizing microscopy (PLM), SEM, DSC and thermally stimulated current (TSC), and the alternating curren breakdown characteristics of nano ZnO/LDPE and nano MMT/LDPE composites was studied. The results indicate that doping proper mass fraction of the inorganic nanoparticles touched by the surface can avoid the agglomeration effectively. It can raise the crystallization rate and improve the crystalline texture of nano ZnO/LDPE and nano MMT/LDPE composites. The inorganic

收稿日期: 2017-12-10; 录用日期: 2018-02-12; 网络出版时间: 2018-03-23 13:42

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180322.003

基金项目: 国家自然科学基金(51577045)

通讯作者:张晓虹,博士,教授,博士生导师,研究方向为工程电介质理论及其应用技术 E-mail: x-hzhang2002@hrbust.edu.cn

**引用格式:**于广,施云波,程羽佳,等.无机纳米 ZnO 或蒙脱土颗粒掺杂对低密度聚乙烯介电性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(11): 3019-3033.

YU Guang, SHI Yunbo, CHENG Yujia, et al. Effects of inorganic nano ZnO or montmorillonite inorganic nanoparticles on dielectric properties of low density polyethylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3019-3033 (in Chinese).



nano particles doping would increase the density and depth of LDPE. Inside the sample would form the interface localization state" owing to the charge carrier is trapping. The breakdown field strength of nano ZnO/LDPE and MMT/LDPE composites prepared by oil cooling are 13.6% and 14.4% higher than that of the composites prepared by natural air cooling. When the content of the nano particles doped is 3wt%, the breakdown strength of the composites appeares the highest values; the breakdown strength of ZnO/LDPE composite is 0.68% higher than that of MMT/LDPE composite. The conductivity experimental results show that the nano ZnO/LDPE composite conductivity is relatively lower than that of MMT/LDPE composites dielectric constant decreases, and the tangent value of dielectric loss angle is improved in the range of  $1-10^5$  Hz test frequency.

Keywords: nano ZnO; nano montmorillonite; low density polyethylene(LDPE); dielectric property

聚乙烯作为电气绝缘设备中应用最广泛的塑料 之一,具有优异的电绝缘特性,由于我国能源资源 利用中心与需求中心相距甚远,形成了"西电东 送"、"北电南送"的电力格局[1-3]。随着电力设备向 大容量、低损耗和高电压方向的发展,对电气设备 运行安全性和可靠性的要求提高,因此研发高介电 内外相关专家尝试掺杂不同无机颗粒改善复合材料。" 的绝缘特性 甘山4世 平平地 特性的电气绝缘材料是研发的核心问题,近年来国 的绝缘特性,其中纳米颗粒的改性、加工工艺的选 择和掺杂无机颗粒的比例成为研究的主要方向 。 已 創わ 有研究结果表明, 无机纳米颗粒的掺杂收变了试样 中电荷的注入及介质内部空间电荷的分布[4-5], 可有效改变聚合物的电导机制,在高场强下试验出 现预电应力效应[6-7],同时无机粒子的掺杂可有效 改善复合材料的热学性能<sup>[8]</sup>,并有效抑制聚乙烯绝 缘材料中的电树枝和局部放电[9-11], 使聚合物基复 合材料的电老化性能得到改善。通过掺杂无机纳米 颗粒改变聚合物内部陷阱能级的深度和密度,有效 抑制空间电荷的积聚<sup>[12-14]</sup>。

由于复合材料界面结合的复杂性,影响其结构 与性能的因素很多,但针对于不同形态纳米颗粒掺 杂、不同制备方式对聚合物基复合材料介电性能的 影响报道尚不多见,因此,本文选择掺杂不同形态 的无机纳米 ZnO 和 MMT 颗粒,探讨掺杂纳米粒 子质量分数、表面修饰方法和冷却方式对聚合物基 复合材料的结晶形态、无机纳米颗粒在聚合物中的 分散状态、介质内部陷阱深度和密度及聚合物基复 合材料介电性能的影响<sup>[15-17]</sup>。实验采用熔融插层 法配合空气自然冷却、空气快速冷却、水冷却和油 冷却方式制备不同质量分数的纳米 ZnO/低密度聚 乙烯(LDPE)和蒙脱土(MMT)/LDPE 复合材料, 本文利用 FTIR、偏光显微镜(PLM)、SEM、DSC 和热刺激电流(TSC)等试验方法对试样进行表征, 同时对复合材料击穿、电导和介电特性进行测试, 分析纳米 ZnO/LDPE 和纳米 MMT/LDPE 复合材 料的结晶形态及纳米 ZnO、MMT 粒子在聚合物基 体中的分散和剥离程度。

## 1 实验材料及方法 10 <sup>原材料</sup>

低密度聚乙烯;纳米 ZnO,粒径为 40 nm;纳 米蒙脱心,阳离子交换量为 80 mol/100 g;硅烷偶 联初 H570;十、烷基三甲基氯化铵。

#### ₩2 纳米粒子的表面修饰

将未会表面修饰的纳米 ZnO-1 溶于无水乙醇 和水的混合液中,超声振荡 1 h 后,放置于 85℃的 恒温 % 浴锅中电力搅拌 2 h,将硅烷偶联剂 KH570 毫滴加入到混合液中,利用砂芯漏斗和抽滤瓶进行 过滤和洗涤,经干燥后研磨得到表面修饰的纳米 ZnO-2 粒子<sup>[18]</sup>。

将未经表面修饰的 MMT-1 加入到一定量的去 离子水中搅拌使其呈悬浮液,把十八烷基氯化铵溶 液逐滴加入到 MMT 悬浮液中,在 80℃下搅拌 2 h; 采用去离子水对混合液进行洗涤、抽滤和搅拌,将 浓度为 1%的 AgNO。溶液逐滴加入到反应物中, 直到无白色沉淀为止,将反应物烘干研磨得到表面 修饰的纳米 MMT-2 粒子<sup>[19]</sup>。

#### 1.3 样品的制备及测试

采用熔融共混法配合空气自然冷却、空气快速 冷却、水冷却和油冷却制备纳米 ZnO/LDPE 和纳 米 MMT/LDPE 复合材料,首先将 LDPE 和抗氧剂 分别与有机化处理的 ZnO 和 MMT 按照一定的比 例和顺序在哈斯特科技开发公司的型号为 RM-200A 的转速流变仪中熔融共混 20 min 制备 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样, 其中混炼温度设为 150℃,螺杆转速为 40 r/min。将 试样放置于平板硫化机上,设置模压温度为 150℃,
压力为 10 MPa,将试样压成 100 µm 和 200 µm 左 右的薄片。其中空气自然冷却是将试样从平板硫化 机中取出放置于室温的平板硫化机中,保持 10 MPa 压力自然冷却至室温: 空气快速冷却是指 试样放置于平板硫化机中,保持10 MPa压力,同 时利用风扇快速冷却:水冷却和油冷却是分别将试 样取出后放入水和油中冷却,利用丙酮擦拭样品表 面,然后放置于于燥罐中自然干燥。

利用真空镀膜机在厚度为100 um 左右的薄片 表面蒸镀一薄层铝电极;在厚度为 200 µm 左右的 试样表面蒸镀铝的三电极系统。实验前为消除试样 表面残余电荷及在混料和制备试样的过程中产生的 应力等因素对实验结果的影响,将所有试样置于温 度为 80℃的真空烘箱中短路处理 24 h。

采用德国布鲁克 EQUINOX55 型 FTIR 对 ZnO-1, ZnO-2, ZnO/LDPE, MMT-1, MMT-2, MMT/LDPE 及 LDPE 试样进行红外光谱测定,研 究分子中各原子间的振动情况,分析表面修饰前入 无机纳米颗粒结构特征,探讨经表面修饰的纳米颗 粒与 LDPE 通过界面相相互作用结合的情况,其中 ZnO/LDPE 表示经硅烷偶联剂 KH570 对纳米 ZnQ 进行表面修饰的纳米复合材料, MMT/LDPE 表示 经过十八烷基季铵盐对纳米 MMT进行表面修饰的 纳米复合材料,实验中以 KBr 作为背景,在4 000 500 cm<sup>-1</sup>波数范围内进行扫描,根据不同吸收峰的 位置和强度判断聚合物的结构和官能基的数量。探 讨无机颗粒与 LDPE 之间界面相互作用情况。

利用北京卓川电子科技公司(SG.01-57XC)的 PLM 观察掺杂无机颗粒质量分数和经不同冷却介 质制备的试样的结晶形态和结晶尺寸变化。将试样 放入浓度为 5%的 KMnO4 和浓 H2SO4 溶液中进行 表面腐蚀,将腐蚀后的试样置于超声机中清洗,置 于载玻片上在 PLM 下观测纯 LDPE、掺杂不同质 量分数及不同冷却方式的纳米 ZnO/LDPE、MMT/ LDPE 复合材料的结晶形态和结晶尺寸,其中不同 冷却方式试样中纳米粒子的质量分数均为 3wt% 时,观测其结晶形态。

采用梅特勒托利多公司的 DSC(METTLER-TOLEDO DSC-1 型)测试 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样的等温结晶和熔融过程物理参数, 实验在 N<sub>2</sub> 保护下进行, N<sub>2</sub> 流量为 150 mL/min, 升 降温速率为10℃/min。

采用日本日立公司 SEM(S-4800)对试样进行

测试,实验前将试样在液氮中进行脆 面喷碳进行测试。

利用 TSC 法对 LDPE、ZnO/LDPE 和 MMT/ LDPE 试样进行测试,实验温度设置为 80℃,将试 样置于 30 kV/mm 的直流电场中极化1 h, 维持电 场强度不变,利用液氮使试样快速冷却至一10℃以 下,然后撤去外施电场,设置实验温度为-30~ 10℃,将试样短路直至电流衰减到恒定值1 pA 以 下, 再以 2℃/min 的速率从一10℃升温到 90℃左 右,测量此过程中试样通过热刺激释放的陷阱电荷 在外电路中产生的感应电流,绘制试样 TSC 图谱。

击穿性能测试:采用工频交流实验系统进行测 试,试样厚度为100 µm 左右,为了防止试样发生 沿面放电;实验过程中把整个电极系统和试样一起 浸泡在电缆油中进行,以1 kV/s 匀速升压,直至 设样击穿,记录击穿电压值U,同时测出试样击穿 的击穿强度 E,利用cMINITAB 软件分析得到不同 纳米波合材料 Webull 分布下的形状参数(β)和尺 ● 参数(E)

电导收光测试:采用皮安表法进行测试,测量 电极直径为 50 mm, 根据电导的计算公式得到试样 的中学率: ¢C

4d(1) $\overline{U} \ \overline{\pi (D_1 + g)^2}$ 

式中: $\sigma$ 为电导率:I为电导电流:U为测试电压: d 为被测试样的厚度; D1 是试样上表面内电极的 直径: g 为间隙的距离, 为1 mm。实验选择添加无 机纳米 ZnO 和 MMT 颗粒的质量分数均为 3wt%。

介电性能测试:利用宽频介电谱分析仪进行测 试,选择测试频率范围为1~10<sup>5</sup> Hz,试样厚度为 100 μm, 直径为 40 mm, 在试样的表面蒸镀直径为 20 mm 的铝质二电极系统。

#### 结果与讨论 2

#### ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料化学 2.1 结构

图 1 为试样 ZnO-1、ZnO-2、ZnO/LDPE 复合 材料和 LDPE 的红外光图谱,图 2 为 MMT-1、 MMT-2、MMT/LDPE 复合材料及 LDPE 的红外 光图谱。从图 1(a)可知, 在 1 200 cm<sup>-1</sup> 附近出现 Zn-O-Si的振动吸收峰, 在 1 390 cm<sup>-1</sup> 处出现 KH-570 中---CH3---的伸缩振动峰,说明硅烷偶联 剂与纳米 ZnO 的羟基发生化学反应, 硅烷分子能



图 1 ZnO、ZnO/低密度聚乙烯(LDPE)和 LDPE 试样的红外光图谱 Fig. 1 FTIR spectra of ZnO, ZnO/low density polyethylene(LDPE) and LDPE samples



够移接到纳米 ZnO 粒子表面,形成表面包覆入而 达到改性纳米 ZnO 的目的,使纳米 ZnO 表面具有 亲油基团,改善与聚合物基体的相融性。由图 1(a) 和 1(b)可知,纳米 ZnO/LDPE 复合材料在 3 500 cm<sup>-1</sup>附近,纳米 ZnO 粒子的羟基(—OH)伸 缩振动峰基本消失,其原因是由于在复合材料的制 备过程中,纳米 ZnO 粒子被 LDPE 大分子所包覆, 而未被检测到<sup>[20]</sup>,或是由于在纳米 ZnO/LDPE 复 合材料的制备过程中羟基(—OH)和氢原子(—H) 作用形成水分子而挥发出去。

从图 2(a)可知, MMT-1 和 MMT-2 的特征峰 位置基本相同,在1100~600 cm<sup>-1</sup>附近存在 Si—O 键、Al—O 键弯曲振动峰,在1 640 cm<sup>-1</sup>处存在 MMT 中 Na<sup>+</sup>的特征峰,说明改性后纳米 MMT 的 片层结构没有改变; 2 855~2 978 cm<sup>-1</sup>附近出现较 尖锐的—CH<sub>3</sub>—及—CH<sub>2</sub>—不对称伸缩振动吸收 峰,说明十八烷基氯化铵和纳米 MMT 之间发生了 阳离子交换反应并形成稳定的键合作用;在 1 310 cm<sup>-1</sup>处有较宽的低强度的亚甲基对称弯曲振动和不对称弯曲振动吸收峰。

结合图 1(b)和图 2(b)可知,纯 LDPE 存在三 个较高强度的特征吸收峰,其分别位于 723 cm<sup>-1</sup>、 1 450 cm<sup>-1</sup>和2 850 cm<sup>-1</sup>附近,分别对应着 C—H 键的摇摆振动峰、C—H 的弯曲振动峰和 C—H 的 对称和不对称的伸缩振动峰,因此,在 2 850 cm<sup>-1</sup> 处存在两个分裂峰。同时在 719 cm<sup>-1</sup>处存在一个 C—H 键的弯曲振动峰,在 860 cm<sup>-1</sup>附近可能存在 着亚甲基的对称及不对称的低强度弯曲振动吸收 峰。且加入纳米 ZnO 和 MMT 粒子后 LDPE 复合 材料红外光谱的振动吸收峰峰值均有所降低,这可 能是由于纳米粒子与聚合物基体间形成氢键的作用 而影响了分子间的结合力,改变了原有的键力常 数,使伸缩振动峰和弯曲振动峰峰值均有所降低,吸收峰强度降低。



## 2.2 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料结晶 结构

图 3 为 LDPE 和不同质量分数纳米 ZnO 的 ZnO/LDPE 复合材料的 PLM 图像。可知,纳米粒 子的添加使聚合物的结晶尺寸变小,球晶间的界面 变得模糊,其中当掺杂纳米 ZnO 粒子的质量分数 为 3wt%时,ZnO/LDPE 复合材料试样中结晶尺寸 明显减小,且晶粒排列较为紧密,非结晶区结构面 积增加,界面结构增多,使纳米 ZnO/LDPE 复合材 料的内部结晶形态变得复杂,随着掺杂纳米粒子质 量分数的增加,复合材料晶体尺寸变大,不同的结 晶形态和界面结构对 ZnO/LDPE 复合材料的介电 性能有一定的影响。

图 4 为 LDPE 和不同质量分数纳米 MMT 的 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图片。可知,添加 不同质量分数的纳米 MMT, MMT/LDPE 复合材 料的结晶状态不同,当掺杂质量分数较少时, MMT/LDPE 复合材料试样内部结晶较小,结构家



(c) 3wt%

密。当纳米 MMT 的质量分数为 3wt 2d时, MMT LDPE 复合材料试样内部的结晶结构排列紧密晶粒 大小较均匀。随着纳米 MMT 质量分数的增加, MMT/LDPE 复合材料试样的结晶结构逐渐变大, 晶核排列松散,纳米 MMT 的异相成核剂作用 减弱。

图 5 为不同冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料 PLM 图像,可知,不同冷却方式制备的 ZnO/LDPE 复合材料试样的结晶部分形态相似,但 结晶尺寸和结晶程度不同,其中通过空气自然冷却 的纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶尺寸大,结晶 分布不均匀,排列不紧密,试样内部的晶粒间具有 较大的非晶区;经空气快速冷却方式制备的 ZnO/ LDPE 复合材料结晶尺寸也有一定程度的减小;经 油涂却和水冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材料体内 华晶尺寸进一分减小,且经油冷却方式制备的试样 晶粒间排动紧密,说明不同冷却方式对纳米 ZnO/ LDPE 复合材料的结晶形态具有一定的影响,也





图 3 纳米 ZnO/LDPE 复合材料的偏光显微镜(PLM)图像 Fig. 3 Polarizing microscopy(PLM) images of nano ZnO/LDPE composites

(a) LDPE







50 µm

有相关文献曾报道自然冷却的聚乙烯结晶晶粒较 大,而骤冷的试样晶粒细小且分散相对均少<sup>(21-22)</sup>, 其原因可能是由于空气自然冷却试样的冷却速率 低,结晶生长时间长,晶粒较大,而空气快速冷却 的结晶速率高,生成的晶核较多,晶粒的尺寸 减小。

图 6 为不同冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料的 PLM 图像。可知,四种纳米 MMT/ LDPE 复合材料的结晶尺寸不同,结晶形态相似。 经油冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料 结晶尺寸最小,晶粒排列致密;经空气缓慢冷却的 MMT/LDPE 复合材料试样较其他三种试样的结晶 尺寸大。实验结果与纳米 ZnO/LDPE 复合材料相 似。说明经油冷却工艺制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料具有较完善的结晶结构。

实验选择熔融结束温度为试样的熔融温度 T<sub>m</sub>, 由高温侧基线向低温侧延长的直线与通过熔融峰高 温侧曲线斜率最大点所引切线的交点得到,熔融温 度越高,试样的球晶尺寸越大。选取结晶形成速率 最大的温度为结晶峰温度  $T_c$ ,放热结晶峰宽度  $\Delta T_c$ 以放热峰半峰高时的宽度为准。利用样品的熔融热  $\Delta H_m$ 由下式计算结晶度  $X_c$ :

50 µm

$$X_{\rm c} = \frac{\Delta H_{\rm m}}{(1-w)H_{\rm o}} \times 100\%$$
<sup>(2)</sup>

式中: $\Delta H_m$ 为材料的熔融热; $H_0$ 为材料完全结晶 时熔融热;w为纳米粒子在复合材料中的质量 分数。

纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复 合材料和 LDPE 试样的升温及降温过程的 DSC 曲 线如图 7 所示,纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/ LDPE 复合材料和 LDPE 试样的等温结晶及熔融过 程参数如表 1 所示。由图 7 和表 1 可知,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的结晶峰温 度 T。均大于纯 LDPE,说明纳米粒子的掺杂使试 样在较高温度下结晶,纳米 ZnO 或 MMT 粒子的 掺杂对 LDPE 起到异相成核的作用,增加了聚合物



ZnQ/DDPE 复合材料的PLM 图像 图 5 of Zn CLDPE composites Fig. 5 PLM imag

基体的成核中心,且两种复合材料的成热结晶峰宽 度  $\Delta T_{c}$  均小于纯 LDPE, 由于结晶生长速率可以由 结晶峰宽度表征,试样的 $\Delta T_{c}$ 越窄,说明其名晶形 成速率越高。ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材 料的熔融温度 T<sub>m</sub> 均小于纯 LDPE, 由于纳米粒子 的掺杂使复合材料的结晶尺寸减小, 而聚合物的熔 点与球晶的尺寸相关,随着球晶尺寸的减小其熔点 也会随之减小。

从表1可知,当纳米 ZnO 和 MMT 质量分数 为3wt%时,相对于其他质量分数的ZnO/LDPE和 MMT/LDPE复合材料而言, T。较高, 此时复合材 料的  $\Delta T_c$  较小,说明结晶形成较容易,结晶速率 快,晶粒尺度小,结晶度高,其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料的结晶度最高。

## 2.3 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料微观 结构

纳米粒子的掺杂对聚合物陷阱特性存在一定的 影响,首先纳米粒子的添加起到异相成核剂的作 用,增加聚合物中晶区和非晶区之间界面区域的比

例,该界面区域内存在大量的空腔陷阱;其次纳米 粒子的添加与聚合物基体之间形成界面区域,由于 纳米粒子的小尺寸和高表面能特性,导致纳米粒子 与基体树脂的作用力较强,该区域间的高分子链段 排列的有序性和可运动性及自由体积等均不同于其 它的高分子链,对载流子具有入陷作用和散射作 用,纳米粒子的掺杂可显著提高聚合物的陷阱能级 密度,且由于纳米粒子的添加引入深陷阱,载流子 入陷后很难脱陷,在试样内部形成界面"局域态"。 复合材料内部载流子输运模型如图 8 所示。

电荷的入陷过程一方面减小载流子的迁移速 率,另一方面这些同极性电荷产生的库仑电场抵消 了部分的外施电场,从而减小试样内部的局部电场 强度,由电极注入的电荷量减小,电荷迁移率也相 应减小,在上述两方面因素的共同作用下,纳米复 合材料中载流子的数量和迁移率均大幅度下降,可 有效抑制复合材料空间电荷的积累。

图 9 为掺杂无机粒子质量分数为 3wt%时的纳 米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材料

(a) Natural air cooling





رىن	く 图 (	6 MMT/LDPE	复合林料的 PLM 图像
•	Fig. 6	PLM images of	MMULDPE composites

Table 1	Isothermal	crystallization	i and m	elting R	QCess
parameters o	f ZnO/LDP	E, MMT/LD	PE and	LDPE s	pecimens

Sample	$T_{ m m}/{ m ^{\circ}C}$	$T_{\rm c}/{ m ^{\circ}C}$	$\Delta T_{\rm c}/{}^{\circ}\!\!{\rm C}$	$X_{ m c}/\%$
1wt% ZnO/LDPE	117.3	94.6	14.6	38.6
3wt% ZnO/LDPE	114.5	96.8	13.2	39.2
5wt% ZnO/LDPE	116.5	93.8	16.4	38.1
1 wt % MMT/LDPE	114.2	95.2	13.6	38.2
3wt% MMT/LDPE	115.2	95.0	13.1	38.7
5wt% MMT/LDPE	112.4	92.6	15.4	37.3
LDPE	117.7	92.3	17.5	36.7

Note:  $T_m$ —Melting temperature;  $T_c$ —Crystallization temperature;  $\Delta T_c$ —Width of exothermic crystallization peak;  $X_c$ —Crystallization degree.

和纯 LDPE 试样的 TSC 图谱。可知,纳米 ZnO/ LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的谱峰形状与 LDPE 基体相似,说明不同试样的 TSC 图谱形成 的机制相同<sup>[23]</sup>,但纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/ LDPE 复合材料的热刺激电流图谱的峰值温度比 LDPE 高,分别为 60℃和 72℃左右,且 TSC 图谱 的面积比纯 LDPE 大。由于非极性的 LDPE 材料 几乎不存在偶极松弛,故该 TSC 图谱峰值推测是 由于陷阱电荷脱陷产生<sup>[24-25]</sup>。根据 TSC 峰的峰温 与试样内部陷阱的深度近似成正比关系,其中 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样的 TSC 峰面积随陷阱密度增加而增大,因此纳米 ZnO 和 MMT 的加入使 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合 材料试样陷阱深度和密度都有所增加,经 PLM 实 验结果可知,不同形态纳米粒子的掺杂聚合物的结 晶形态不同,结合 TSC 的测试结果可知,结晶形态 的改变同时影响聚合物内部的陷阱深度和陷阱密 度,进而影响纳米复合材料的空间电荷分布情况。 分析原因可能是由于纳米粒子经表面修饰后,降低 了纳米颗粒的团聚几率,提高了纳米粒子在基体中 的分散性,从而增加了纳米掺杂引起的界面陷阱效 应,纳米粒子和聚合物基体之间的作用强度增加, 聚合物大分子链的运动受到抑制,使其活化能增 加,陷阱深度增大。在外施电场作用下,介质内部



电荷在很短时间内达到平衡状态,短路时电荷的彩放速度变快。

图 10 为掺杂不同质量分数 ZnO 的纳米 ZnO/ LDPE 复合材料 SEM 图像。图 11 为掺杂不同质量 分数 MMT 的纳米 MMT/LDPE 复合材料 SEM 图 像。从图 10 可知,当掺杂纳米 ZnO 粒子为 1wt% 时,纳米粒子在基体树脂中团聚现象均不明显,但 随着纳米粒子掺杂质量分数的增加,纳米 ZnO 颗 粒在基体中的分散性变差;当掺杂 ZnO 质量分数 为 3wt%时,纳米 ZnO/LDPE 复合材料中无机相尺 寸较小,粒子在基体中分散较均匀,改善了聚合物 图 9 纳米 ZnO/LDPE、MMT/LDPE 复合材料和 LDPE 试样的热刺激电流(TSC)图谱 Fig. 9 Thermally stimulated current(TSC) spectra of nano



的结晶形态,界面效应明显,随着添加纳米粒子质量分数的增大,SEM 图像中的亮区(无机相)体积增大,纳米粒子在基体中的分散性较差,界面效应减弱。

从图 11 可知,当纳米 MMT 质量分数为 1wt%和 3wt%时,MMT 粒子在基体中分散均匀,













且 MMT 颗粒的尺度在 100 nm 以下,当掺杂 MMT 质量分数为 5wt%时, MMT 在基体中部分 分散较均匀,但 MMT 尺寸明显增大,部分超过 200 nm,且纳米 MMT 粒子在小范围内出现团聚 现象。

## 2.4 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料击穿 特性

图 12 为掺杂不同质量分数的纳米 ZnO 和 MMT 粒子的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复 合材料 Weibull 分布下的形状参数(β)和尺度参数 (E)。可知,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合 材料的击穿场强最大值均出现在纳米粒子的质量分 数为 3wt%时,其击穿场强值分别比 LDPE 高 11% 和 10.3%。分析原因可能是由于当纳米粒子质量 分数过小时,纳米 ZnO 和 MMT 粒子的界面阻挡 效应不明显<sup>[26]</sup>,电子迁移较容易;当纳米粒子的质 量分数增加到 3wt%时,纳米粒子的晶核剂作用有 助于在聚合物中形成更为紧密的微晶结构。由 SEM 的实验结果可知,纳米粒子在基体中分散较 为均匀,电子跃迁需要克服更高的势垒,无机相在 聚合物体内分散较为均匀,改善了聚合物的结晶形 态;由 DSC 实验结果可知,当纳米粒子掺杂质量分 数为 3wt%时,试样的结晶速率快且结晶较为完 善,结晶度高,使介质内部非晶区密度提高,载流 子的定向迁移较为困难,阻碍导电通路的形成,因 此,击穿场强得到提高。而随着掺杂质量分数继续 增大,基体中纳米 ZnO 之间的距离变短,使过渡区 相重合,势垒能级降低,载流子迁移相对容易,击 穿场强降低。

图 13 为不同冷却方式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料无机粒子质量分数为 3wt%时,纳米复合材料 Weibull 分布下的形状参 数(β)和尺度参数(E)。从图 13(a)可知,利用油冷 却制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料击穿场强最高, 空气快速冷却制备的复合材料次之,而经空气自然 冷却的复合材料击穿场强最低,其中经油冷却方式











制备的纳米 ZnO/LDPE 复合材料击穿场强比率 自然冷却的试样提高了 13.6%; 从图 13(b), 经空气自然冷却的纳米 MMT/LDPE 试样击穿场 强值最低,经油冷却方式制备的纳米 MMT/LDPE 复合材料击穿性能最好,与空气自然冷却方式制备 的试样相比提高了约14.4%。出现上述结果是由 于不同介质的比热容不同、热传导速率不同、冷却 速率不同导致纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复 合材料的结晶度不同。经油冷却的试样结晶速率 高, 球晶尺寸小, 分散均匀, 试样内部的界面结构 相对较多,界面中存在较多陷阱能级,捕获载流子 概率增加,使试样内部的载流子平均自由程减小, 有效阻碍了导电通道的形成[27],因此经油冷却方 式制备的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材 料击穿场强值最高。经水冷却的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料试样,由于体内晶粒的排 列不均匀,同时晶粒间存在较大的非晶区,虽然经 水冷却的试样内部结晶尺寸减小,但是非晶区间的

自由体积空间变大,载流子平均自由行程变大,在 外加电场的作用下自由能更易积聚,因此导致击穿 场强值降低。经油冷却的纳米 ZnO/LDPE 复合材 料较 MMT/LDPE 试样的击穿场强高约 0.68%, 说明纳米 ZnO 粒子的掺杂可更有效的提高聚乙烯 的击穿场强,结合 PLM、SEM 和 DSC 的实验结果 可知,当掺杂纳米 ZnO 和 MMT 的质量分数均为 3wt%时,纳米粒子在基体中分散较均匀,界面效 应明显;且相对而言,纳米 ZnO/LDPE 复合材料的 结晶尺寸较小,晶粒排列较规则紧密,结晶结构更 完善,因此纳米 ZnO/LDPE 复合材料的击穿场强 较高,与击穿特性测试结果一致。

## 2.5 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料电导 特性

图 14 为不同的外施电压作用下,LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料电 导率的变化情况。可知,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料电导率随外施电压的升高而



图 15 为 LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合材料和 MMT/LDPE 复合材料相对介电常数随频率的变 化。可知,纯LDPE、纳米ZnO/LDPE复合材料和 MMT/LDPE 复合材料试样的相对介电常数 ε<sub>r</sub> 均 随着实验频率的增加而下降,其变化规律符合介质 相对介电常数的一般规律,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料与纯 LDPE 的变化规律一

Fig. 14 Relationship between conductivity and field intensity for LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

致,说明极化建立过程一致,其中纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的介电常数较低,在外施 频率相对较低时,介电常数基本维持不变,当实验 频率增加时,介电常数值逐渐降低,因为纳米粒子





Fig. 15 Frequency dependences of relative permittivity of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

的添加在聚合物基体中形成界面结构,有效抑制聚 乙烯大分子链的运动,其极化建立过程受到较大的 阻碍,所以介电常数值较低。相对常数方程如下;

**Q**3)

 $\mathbf{e}_{\mathrm{r}} = \mathbf{e}_{\mathrm{\infty}} + rac{\mathbf{e}_{\mathrm{s}} - \mathbf{e}_{\mathrm{\infty}}}{1 + \boldsymbol{\omega}^2 \tau^2}$ 

式中:  $\omega$  为角频率;  $\tau$  为松弛极化的松弛时;  $\varepsilon_s$  为 介质的静态相对介电常数;  $\varepsilon_\infty$  为介质的光频相对介 电常数; 在低频区时  $\omega\tau \leq 1$ , 无论是瞬时极化还是 松弛极化均能及时建立  $\varepsilon_r \rightarrow \varepsilon_s$ , 随着频率的增加, 外施电场的周期可以和松弛时间相比拟 当  $\omega\tau \rightarrow 1$ 时,聚乙烯大分子链取向逐渐跟不上更场的变化 需要较长时间建立松弛极化, 对介电常数的贡献较 小,致使  $\varepsilon_r$  有所下降。当随着频率的继续增加, 偶 极极化会跟不上频率的变化, 介质的极化主要由位 移极化所贡献, 此时相对介电常数将会下降至一个 较稳定值。

通过无机纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大 分子链段分布状态图,进一步阐述经表面修饰的纳 米粒子掺杂对聚合物介电常数的影响,如图 16 所 示。由于纳米 ZnO 和 MMT 粒子的添加,在 LDPE 大分子链段的运动中起到物理交联点的作用,发挥



图 16 纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大分子链段分布状态 Fig. 16 Illustration of the polymer chains around nano ZnO and MMT particles

<sup>1%</sup> 纳米粒子小尺寸效应和表面效应,同时由于有概化

处理的纳米粒子掺杂引入更多的界面作用区,其与 聚合物之间形成较为牢固的化学键结构,使聚合物 复合材料的结构更加紧密,纳米粒子掺杂可有效限 制聚合物大分子链段的运动,因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的介电常数 ε<sub>r</sub> 低于纯 LDPE。

图 17 为掺杂无机粒子质量分数为 3wt%时的 纳米 ZnO/LDPE 复合材料、MMT/LDPE 复合材 料和纯 LDPE 试样的介质损耗角正切值随频率的 变化情况。可知, 纯 LDPE、纳米 ZnO/LDPE 复合 材料和 MMT/LDPE 复合材料的损耗角正切值总 体趋势相同,随着频率的增大,损耗因数均缓慢下 降,纯大DPE的介质损耗角正切值最小,出现这种 变化的原因是在低频区 ωτ≪1 时,纳米 ZnO/LDPE 和MMT/LDPS 复合材料单位体积的介质损耗与 2 恒定电场 前近,全由电导损耗所贡献。此时损耗 与频率成反比例关系。当ω值趋近于零时,损耗角 正切道趋于无穷大;纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/ **MOPE** 复合材料损耗角正切值均大于纯 LDPE, 原 **的**手纳米粒子的添加引入较多的界面结 因可能是 介质内部存在较多深陷阱,在外加电场的作用 构, 內米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料发 中期面极化而形成宏观偶极矩,导致纳米复合材料 的损耗角正切值较纯 LDPE 有所提高。





Fig. 17  $\,$  Frequency dependences of dissipation factor of LDPE, ZnO/LDPE and MMT/LDPE composite samples

#### 3 结 论

(1) 经表面修饰的纳米 ZnO 和蒙脱土(MMT) 粒子在低密度聚乙烯(LDPE)中具有更好的分散 性,且无机纳米复合材料具有更快的结晶速率和更高的结晶度。当添加纳米 ZnO 和 MMT 的质量分数均为 3wt%时,复合材料试样中结晶尺寸明显减小且排列紧密,非结晶区结构增加,界面结构较完善,其中纳米 ZnO/LDPE 复合材料较为明显。

(2) LDPE 的吸收峰出现在 52℃左右,而 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 试样的吸收峰则分别 移向较高温 60℃和 72℃左右,且峰的面积增大,说 明无机粒子的掺杂使纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/ LDPE 复合材料的陷阱密度和陷阱深度均有所 增加。

(3) 经油冷却试样的纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE试样击穿场强值最大,较空气自然冷却的分别高 13.6%和 14.4%,其中经油冷却的纳 米 ZnO/LDPE 复合材料较 MMT/LDPE 试样的击 穿场强高约 0.68%;当掺杂纳米粒子质量分数为 3wt%时,纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材,料击穿场强出现最大值,分别比纯 LDPE 的离 11%和 10.3%,其中掺杂纳米 ZnO 粒子可更有效 地提高聚乙烯的击穿场强。

(4) 在外施电场的作用下,纳米 ZAO/LDPE 和 <sup>[7]</sup> MMT/LDPE 复合材料电导率均高于纯 LDPE, 过纳米 ZnO 和 MMT 粒子与聚合物大分子链段分 布状态图进行分析可知,由于纳米粒子掺杂与聚合 物形成更牢固的界面结构,有效限制聚合物大分子 链段 的运动,因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/ LDPE 复合材料的介电常数低于纯 LDPE, 同时由 于复合材料在外电场作用下发生界面极化而形成宏 观偶极矩,因此纳米 ZnO/LDPE 和 MMT/LDPE 复合材料的损耗角正切值较纯 LDPE 有所提高。

#### 参考文献:

- [1] 姚良忠,吴婧,王志冰,等.未来高压直流电网发展形态分析[J].中国电机工程学报,2014,34(34):6007-6020.
   YAOLZ, WUJ, WANGZB, et al. Pattern analysis of future HVDC grid development[J]. Proceedings of the CSEE, 2014,34(34): 6007-6020 (in Chinese).
- [2] 汤广福, 庞辉, 贺之渊. 先进交直流输电技术在中国的发展 与应用[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(7): 1760-1771. TANG GF, PANG H, HE ZY. R&D and application of advanced power transmission technology in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(7): 1760-1771 (in Chinese).
- [3] 程羽佳,周雪冬,成如如,等. 冷却方式对 MMT/LDPE 介 电性能的影响[J]. 无机材料学报,2015,30(12):1295-1302.



CHENG Y J, ZHOU X D, CHENG R R. et al

cooling methods on dielectric properties of MMT/LDPE[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(12): 1295-1302 (in Chinese).

 [4] 刘文辉,吴建东,王俏华,等.纳米添加物的粒径对聚合物 纳米复合电介质中空间电荷行为的影响[J].中国电机工程 学报,2009,29(s1):61-66.
 LIUWH,WUJD,WANGQH, et al. Effect of nano additive size on the space charge behaviour in nanocomposite poly-

mer material[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(s1): 61-66 (in Chinese).

[5] KANEKO K, SEMI H, MIZUTANI T, et al. Charge transport and space charge formation in low density polyethylene
 [C]//Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Xi'an: IEEE 2000: 71-74.

[6] 吴振升,叶青,周远翔,等.表面修饰纳米 SiO<sub>2</sub>/XLPE 的电导电流和空风电荷特性[J].高电压技术,2014,40(10): 3268-3275.

- WU YE Q. ZHOU Y X, et al. Conduction current and space charge charateristics of SiO<sub>2</sub>/XLPE nanocomposites with nanopartic urface modification[J]. High Voltage Engineering, 2001, 40(10): 3268-3275 (in Chinese).
- KLEIN, K. BARBER P. CHANCE W M. et al. Covalently method organic nanoplatelets and their use in polymer film expacitors with high dielectric breakdown and wide temperature operation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(4): 1234-1238.
- [8] LEE T H, PARK J H, KIM J U, et al. Thermal properties and temperature distribution of epoxy composite with micro and nano AlN for molded transformer[C]//2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Bologna: IEEE, 2013: 927-930.
- [9] 迟晓红,高俊国,郑杰,等.聚丙烯中电树枝生长机理研究
  [J].物理学报,2014,63(17):177701.
  CHI X H, GAO J G, ZHENG J, et al. The mechanism of electrical treeing propagation in polypropylene[J]. Acta Physica Sinica, 2014,63(17):177701 (in Chinese).
- [10] SETHI G. FURMAN E, KOCH B, et al. Influence of impedance contrast on field distribution and tree growth in laminate dielectrics [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2014, 22(2), 025024.
- [11] CHI X H, GAO J G, GUO J H, et al. Research on interface modification and electrical tree of PE/MMT composites[C]// 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Shenzhen: IEEE, 2013: 527-530.
- [12] 田付强.聚乙烯基无机纳米复合电介质的陷阱特性与电性能研究[D].北京:北京交通大学,2012.
   TIAN F Q. Investigation on the trap characteristics and electrical properties of polyethylene based nanocomposite[D].



with

Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012 (in Chinese).

- 程羽佳,张晓虹,郭宁,等。纳米 ZnO/LDPE 复合材料介电 [13] 特性[J]. 复合材料学报, 2015, 32(10): 1351-1360. CHENG Y I, ZHANG X H, GUO N, et al. Dielectric propeties of nano ZnO/low density polyethylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(10), 1351-1360 (in Chinese).
- [14] 屠德民,王新生,刘付德,等.聚合物击穿的陷阱理论及其 在聚丙烯上的验证[J]. 电工技术学报, 1993(3): 47-51. TU D M, WANG X S, LIU F D, et al. The trap theory of breakdown in polymer and its verification in polypropylene [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 1993 (3): 47-51 (in Chinese).
- [15] 李剑, 沈健, 杨丽君, 等. 冷却介质对低密度聚乙烯空间电 荷输运特性的影响[J]. 高电压技术, 2010, 36(11): 2629-2633.

LI J, SHEN J, YANG L J, et al. Influence of cooling medi-THOURD ES um on space charge transport property of LDPE[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36 (11): 2629-2633 (in Chinese).

- FABIANI D, MONTANARI G C, PALMIERI F, et al. [16] effect of temperature on space charge behavior of epox containing both micro and nano sized filler[C] 20 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phe nomena. Cancun: IEEE, 2011: 648-651.
- VENKATESULU B, THOMAS My . Vorona aging [17] on silicone rubber nanocomposites **()**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(0 625-634
- 崔小明,陈天舒. 纳米氧化锌的制备及表面 [18] - 近性技术讲展 [J]. 橡胶科技市场, 2010(13): 9-14. CUI X M, CHEN T S. Preparation and surface modification of nanometer zinc oxide are reviewed[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2010(13): 9-14 (in Chinese).
- 陈际帆,周少奇.表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙 [19] 脱土的制备及性能表征[J].应用化工,2009,38(6):827-831.

CHEN J F, ZHOU S Q. Preparation and ch organically compounding modified montmorillonite surfactant and silane coupling agent [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(6), 827-831 (in Chinese).

- 朱诚身.聚合物结构分析「M].北京:科学出版社,2004. [20] ZHU C S. Structural analysis of polymer[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd., 2004 (in Chinese).
- TAKEDA T, SUZUKI H, OKAMOTO T. Correlation  $\lceil 21 \rceil$ between space charge distribution under DC voltage and dielectric breakdown properties in XLPE under impulse voltage superposed onto DC voltage[C]//2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Himeji; IEEE, 2001: 493-496.
- [22] 王金锋,郑晓泉,柳立为,等. LDPE 结晶形态对水树枝老化 特性的影响[J]. 高电压技术, 2010, 36(3): 678-684.

WANG J F, ZHENG X Q, LIU L W, et al. Influence of crystalline morphology on water treeing in LDPE[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(3): 678-684 (in Chinese).

IEDA M, MZUTANI T, SUZUOKI Y. TSC and TL studrier trapping in insulating polymers[J]. Memoirs of Eaculty of Englorering in Nagoya University in Japan, 980, 32(2): 🔊 219.

- LEI Q Q, WWNG X, FAN Y. A new method of auto-separating the ally stimulated current [J]. Journal of Applied **5**, 1992, 72(9): 4254-4257. Pho
- [25] NEI Q Q, TIAN F Q, YANG C, et al. Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films[J]. Journal of Electrostatics, 2010, 68(3): 243-248.
- [26] DANIKAS M G, TANAKA T. Nanocomposite: A review of electrical treeing and breakdown[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2009, 25(4): 19-25.
- [27] GREEN C D, VAUGHAN A S. Morphology and crystallisation kinetics of polyethylene/montmorillonite nanocomposites [C]//2007 Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Vancouver: IEEE, 2007: 368-371.

**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180316. 003



## 蒙脱土-SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料 结晶行为及电树枝化特性



(哈尔滨理工大学工程电介质及其应用技术教育重点实验室,哈尔滨150080)

摘 要: 为了进一步改善低密度聚乙烯(LDPE)的耐电树枝化性能,以有机化蒙脱土(MMT)和表面改性的 SiO<sub>2</sub> 为纳米填料,采用熔融共混法制备了 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 多元复合材料。利用 FTIR 表征了纳米填料与 LDPE 基体间分子链相互作用。研究了纳米 MMT 和 SiO<sub>2</sub> 对 LDPE 结晶行为、结晶形态及耐电树枝化性能的影响。结果表明:纳米 MMT 和 SiO<sub>2</sub> 均通过改性剂长链与 LDPE 基体分子链以物理纠缠的形式混合在 LDPE 中。纳米 SiO<sub>2</sub> 异相成核形成小的晶体结构,与分散在无定形区的纳米 MMT 均对电树枝的发展具有阻挡作用,二者相互协同使 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 多元复合物材料中电树枝的发展路径更加曲折,因此 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 多元复合物材料耐电 树枝性能优于 MMT/LDPE 和 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料。

关键词: 低密度聚乙烯;纳米蒙脱土;纳米 SiO<sub>2</sub>;结晶行为 时电树枝化性能 中图分类号: TB332;TB324 文献标志码: A 文·文章编号: 1000-3851(2018)11-3034-10

# Crystallization behavior and electrical tree resistance property of momtmorillonite-SiQ. Tow density polyethylene composite

ZHANG Xiaohong, SHI Zexiang, LI Lin, HOANG Lei, MANG Hongtao, GAO Junguo\* (Key Laboratory of Engineering Delectrics and Opplication, Mildury of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 20080, China)

**Abstract:** In order to further improve the dectrical tree excitatance of low density polyethylene (LDPE), montmorillonite (MMT)-SiO<sub>2</sub>/LDPE multi-element composite was prepared by melt blending with the organic MMT and surface modified SiO<sub>2</sub> as the inorganic nanofiller. The molecular chain interaction of filler and LDPE matrix was characterized by FTIR. The effects of inorganic tillers on crystallization behavior, crystallization morphology and the electrical tree resistance property of LDPE were investigated. The research results indicate that inorganic fillers are mixed in LDPE in the form of physical entanglement through the long chain of modifier and LDPE matrix. The heterogeneous nucleation of nano-SiO<sub>2</sub> forms small crystal structure which impedes the development of electrical trees, the MMT dispersed in amorphous region has a blocking effect on the development of electrical trees. The combination makes the development path of the electrical trees in the MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE multi-element composite more torturous, resulting in the electrical tree resistance of the MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE multi-element composite being better than MMT/LDPE and SiO<sub>2</sub>/LDPE composites.

**Keywords:** low density polyethylene; montmorillonite; nano-SiO<sub>2</sub>; crystallization behavior; electrical tree resistance property

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.003

收稿日期: 2017-11-30; 录用日期: 2018-02-19; 网络出版时间: 2018-03-16 17:18

基金项目: 国家自然科学基金 (51577045)

通讯作者:高俊国,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为绝缘聚合物复合材料 E-mail: gaojunguo@hrbust. edu. cn

**引用格式:**张晓虹,石泽祥,李琳,等.蒙脱土-SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯复合材料结晶行为及电树枝化特性[J].复合材料学报,2018,35(11): 3034-3043.

ZHANG Xiaohong, SHI Zexiang, LI Lin, et al. Crystallization behavior and electrical tree resistance property of momtmorillonite-SiO<sub>2</sub>/low density polyethylene composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3034-3043 (in Chinese).

贈説

低密度聚乙烯(LDPE)由于其优异的电绝缘性 能、力学性能及工艺性能被广泛用于高压与超高压 电力电缆中。但固体绝缘材料长期工作于高电场环 境中,容易引发并生长电树枝,最终贯穿整个绝缘 材料导致击穿,导致电力设备及电力电缆报废失 效。因此,研究绝缘材料中电树枝的生长特性和如 何抑制电树枝的引发与生长一直是国内外研究学者 关注的热点<sup>[1-4]</sup>。LDPE 是一种结晶相与非晶相共 存的半结晶高聚物,其耐电树枝化性能受结晶度、 结晶形态和球晶尺寸的影响<sup>[5-10]</sup>。近十几年的研究 发现,在 LDPE 中添加适量的纳米粒子可以调控其 聚集态结构和陷阱特性,进而改变电极、复合材料 的界面电荷行为和复合材料中电荷迁移行为,从而 达到提升基体耐电树枝化性能的效果,如 SiO<sub>2</sub>、 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等<sup>[11-13]</sup>。

蒙脱土(MMT)是一维纳米结构的层状硅酸盐 矿物质,具有产量丰富、有机化处理简单、有机化 处理后在聚合物集体中分散均匀等优点。对 MMT 进行合理的有机化处理后,利用熔融插层法式、到 LDPE中,MMT 对放电过程中产生的中产具有散 射和阻挡作用,从而提升 LDPE 的耐局部放电和耐 电树枝化性能<sup>[3,14-16]</sup>。在 LDPE 的耐局部放电和耐 专生长路径曲折,从而抑制电树枝的生<sup>[3,14-16]</sup>。本 文基于 MMT 的阻挡作用和纳米 SiQ 异相成核作 用,采用熔融共混法制备了 MMT-SiQ<sub>2</sub>/LDPE 元复合材料,研究其聚集态结构,并通过中不枝的 引发试验探究纳米 MMT 和 SiQ<sub>2</sub> 的加入对复合材 料耐电树枝化性能的影响。

#### 1 实验材料及方法

### 1.1 蒙脱土(MMT)的有机化处理

钠基 MMT 购于张家口市清河化工厂, 粒径尺 寸约为40~70µm, 阳离子交换量为0.9~ 1.2 mol/kg。将钠基 MMT 原土与一定比例的弱酸 溶液混合, 放置于80℃水浴锅中高速搅拌1h, 制 得分散均匀的 MMT 原土悬浊液。对 MMT 原土悬 浊液进行离心提纯, 在提纯后的 MMT 原土悬浊液 中加入插层剂(十八烷基三甲基氯化铵溶液), 放入 80℃ 水浴锅中高速搅拌2h, 得到插层剂处理的有 机化 MMT 悬浊液。静置24h后, 取上层溶液用 去离子水多次抽滤, 直至使用 AgNO。溶液检验无 阴离子存在后对其进行干燥、研磨, 用74µm 分样 筛筛选出所需有机化纳米 MMT。

## 1.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面修饰

纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末购于北京德科岛金科技有限公司,平均尺寸为 30 nm。首先将纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末置于 真空烘箱中干燥 2 h。称取一定量的纳米 SiO<sub>2</sub> 溶于 无水乙醇和去离子水的混合液中,超声振荡 1 h后 倒入三口瓶中。混合均匀后向混合液中加入一定量 的硅烷偶联剂,将此混合溶液在 80℃恒温水浴锅中 高速搅拌 2 h,再用超声波分散仪振荡 2 h;最后进 行过滤和洗涤,利用真空烘箱干燥后研磨、过筛, 得到表面修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子。

1.3 MMT-SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯(LDPE)复合材料
 的制备

采订熔融共混法制备 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合 材料、将密度为 0.924 g/cm<sup>3</sup> 的 LDPE、有机化 MMT、纳米 5O<sub>2</sub> 按照一定的顺序和配比在转矩流 变仪中进入溶融共混,混炼温度为 150℃,螺杆转 速为 40.1/min,混炼时间为 20 min。本课题组先前 研究发现 MMT 量为 3wt% 时,复合材料耐电树 存性能较好<sup>[17]</sup>。因此,制备 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合材料中的机填料的含量为 3wt%,其试样编号、 组成如表 1 所示。

#### 表 1 蒙脱土(MMT)-SiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯(LDPE) 复合材料试样编号与组成

 Table 1
 Components for montmorillonite (MMT)-SiO<sub>2</sub>/low

 density polyethylene (LDPE) composites

Q., .	Msss fraction/wt%				
Specimen	LDPE	MMT	$SiO_2$		
LDPE	100	0	0		
MMT/LDPE	97	3	0		
$SiO_2/LDPE$	97	0	3		
MMT-SiO <sub>2</sub> /LDPE	97	1	2		

#### 1.4 结构与结晶行为表征

利用德国布鲁克 EQUINOX-55 型 FTIR 测试 不同复合材料的 FTIR 图谱,研究无机填料与 LDPE 间分子链的相互作用。试验以 KBr 为背景, 测试波数范围为 500~4 500 cm<sup>-1</sup>,仪器分辨率为 0.2 cm<sup>-1</sup>,扫描 16 次取平均值。

利用 Nanoscope V Multimode 8 型 AFM 观测 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结晶形 态<sup>[18-19]</sup>。将制备的 10~30 µm 的薄片平铺于玻璃 片表面,利用热台加热至 160℃并保持 10 min,然 后缓慢冷却至室温,冷却过程中试样表面不施加压 力,最后利用 AFM 的抬起模式测试试样表面。

利用荷兰帕纳科公司的 EMPYREAN 型 XRD 分别对 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试样 进行 XRD 试验。采用 Cu 靶,管电压为 40 kV,管 电流为 30 mA,实验扫描速度为 2°/min,扫描范围 为 2 $\theta$ =10°~30°,波长  $\theta$ =0.154 nm。

利用梅特勒托利多公司的 DSC-1 型 DSC 测量 并记录 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结 晶和熔融过程中热流变化曲线。整个测试过程在流 量为 150 mL/min 的 N<sub>2</sub> 保护下进行,升降温速率 均为 10 $^{\circ}$ /min,温度范围为 0~160 $^{\circ}$ 。

#### 1.5 电树枝引发实验

将制备的复合材料颗粒在平板硫化机中压制成 2 mm 厚的片状试样,其中压制温度为140℃,采用 逐级升压的方式,压制时间为15 min。将曲率半径 约为3 μm 针尖电极在一定温度下插入热压成型的 复合材料中。采用针-板电极系统进行电树枝引发 实验,每种试样选取10个作为一组,针电极接高入 极,板电极接地,实验过程中试样置于变压; 油 中。高压极以2 kV/s 速率均匀升压至 7 k℃,施压 时间为1 h。采用显微镜实时观测电树枝的生长 情况。

为了消除试样表面的残余电荷及在混料和制备 试样过程中产生的应力等因素对试验结果产生的影 响,实验前对所有试样进行预处理:将试样置于真 空烘箱中短路处理 24 h,保持箱内温度为 80℃

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 微观结构



图 1 为无机填料、LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 FTIR 图谱。可知,在高频段,钠基

图 1 无机填料、LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 FTIR 图谱 Fig. 1 FTIR spectra of inorganic particle, LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites



MMT和纳米 SiO2 两种无机填料在3 440 cm 近较宽范围内为-OH 的伸缩振动峰,说明钠基 MMT 和纳米 SiO。中含有少量松结合水和紧密结 合水。在 2 960 ~ 2 850 cm<sup>-1</sup> 处出现较尖锐的 --CH<sub>3</sub>--和---CH<sub>2</sub>---不对称伸缩振动峰,表明改性 剂已经通过化学反应引入到无机颗粒中。在低频 段,纳米 SiO<sub>2</sub>颗粒出现 Si-O-Si 反对称伸缩峰 (1 101 cm<sup>-1</sup>)、Si—OH 弯曲振动峰(960 cm<sup>-1</sup>)、 Si-O 对称伸缩振动峰(799 cm<sup>-1</sup>)和弯曲振动峰 (470 cm<sup>-1</sup>) 等特征吸收峰。MMT 颗粒出现 Si-O-Si反对称伸缩峰(1 101 cm<sup>-1</sup>)、N-O 键伸 缩振动峰(1 030 cm<sup>-1</sup>)、Al-O 弯曲振动峰 (520 cm<sup>-1</sup>)、Si-O对称伸缩振动峰(799 cm<sup>-1</sup>)和 弯曲振动峰(470 cm<sup>-1</sup>)。N—O 键的存在说明烷基 铵盐与 MMT 片层形成稳定的键合作用吸附在 MMT 表面; 纯 LDPE 在 位 于 720 cm<sup>-1</sup>、 峰,分别为C-H键密摆振动峰、弯曲振动峰和伸 缩振动峰。其中和缩振动峰为分裂峰,分别代表 ♀ H 键的对称振动和不对称振动。在纯 LDPE 中 添加纳米、 SS2 或 MMT 颗粒,并没有改变聚乙烯 基体中原有的特征峰位置,而是无机颗粒的特征峰 和 HPE 基体特征峰的叠加,说明无机粒子的加入 不会改变聚乙烯的分子链自身的结构,也没有新 化学键形成,无机颗粒通过其表面的修饰剂与 LDPE 基体以物理纠缠形式混合在一起,从而增强 其相容性。另外, MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中 3 440 cm<sup>-1</sup>附近较宽范围内-OH的伸缩振动峰基 本消失,说明复合材料在制备过程中,无机颗粒表 面的羟基和氢原子形成水分子挥发出去。由于 FT-IR 试验在大气环境下进行, 2 350 cm<sup>-1</sup>处吸收峰是 空气中 CO<sub>2</sub> 的特征峰<sup>[20]</sup>。

图 2 为 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 试样表面 AFM 图像。由图 2(a)可以看到,LDPE 中完整的球晶结构由片晶放射状规则排列构成,球 晶之间有明显的界限。图 2(b)为 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合 材料的表面结晶图像。可以看到随机取向的捆束片 晶堆砌体和尺寸在几百至几千纳米的不规则球体, 说明纳米 SiO<sub>2</sub> 起到异相成核作用,形成尺寸较小 的晶粒,同时限制了 LDPE 基体的结晶过程,使捆 束片晶堆砌体难以发展成完整的球晶结构。由 图 2(c)可见,MMT/LDPE 复合材料中并没有典型 的球晶结构,更多的晶区是以"山脊"形式成片存





(d) MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 图 2 LDPE及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 AFM 图像 Fig. 2 AFM images of LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites 在。MMT片层附着在试样表面,可能是结晶过程的排渣效应所致,同时说明 MMT 以剥离的形式均匀分布在 LDPE 中。由图 2(d)可见, MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的表面形貌与 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料表面形貌类似,但纳米 SiO<sub>2</sub> 形成的晶粒尺寸有所减小且尺寸分布变得均匀,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 团聚现象减弱。

#### 2.2 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 聚集态结构

图 3 为 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 的 XRD 图谱。可知,在  $2\theta = 21.35^{\circ}$ 和  $2\theta = 23.65^{\circ}$ 出现两个衍射峰,分别对应(110)和(200)晶面<sup>[21]</sup>。 对试样衍射峰强度利用高斯-柯西方法进行分峰拟 合,利用拟合后的数据计算试样的结晶度、微晶尺 寸和晶面间距<sup>[22]</sup>。结晶度由下式计算得到:

 $W_{c,X} = \frac{I_{(110)} + 1.42I_{(200)}}{I_{(110)} + 1.42I_{(200)} + 0.68I_{A}} \times 100\%$ (1) 式中:  $I_{(110)}$ 、 $I_{(200)}$ 和  $I_{A}$ 分别为(110)晶面、(200)晶 面衍射峰积分面积和非晶散射衍射峰积分面积<sup>[23]</sup>

LDPE及MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE复合材料的设晶 尺寸 D 和晶面间距 d 分别由 Scherrer 方程<sup>[24]</sup>和 Bragg's 方程<sup>[25]</sup>计算得到:

 $D = \frac{0.89\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_i^2}\cos\theta}$ 

 $2d\sin\theta = n\lambda$ 

式中: $\lambda$ 为X射线波长, $\lambda$ =0.154 nm; $\beta$ 为衍射晶 面衍射峰半高宽; $\beta$ 为仪器增宽因子; $\theta$ 为衍射角。

对图 3 XRD 图谱计算处理后的参数如表》所示。从图 3 可以看出,向 LDPE 中添加 MMT 或者 SiO<sub>2</sub> 没有改变(110)晶面和(200)晶面衍射峰的位置,由式(3)可知,(110)晶面和(200)晶面的晶面 间距分别为 0.40 nm 和 0.37 nm,引入 MMT 和







 $SiO_2$  没有改变 LDPE 晶体的晶面间 E 从表

知,无机颗粒的加入几乎没有改变 LDPE 结晶的晶 粒尺寸,但均在一定程度上降低了 LDPE 的结 晶度。

图 4 为 10℃/min 升温速率下 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 DSC 曲线。从升温曲线可 以得到材料熔融过程的相关参数:熔融峰温度  $T_m$ 、 熔融峰半高宽  $\Delta T_m$ 、熔融热  $\Delta H_m$ 、结晶度  $W_c$  和片 晶厚度 L(T)。

熔融热 △H<sub>m</sub> 等于熔融峰的面积<sup>[26]</sup>,即

$$\Delta H_{\rm m} = 60 \int_{T_{\rm i}}^{T_{\rm e}} \frac{Q_{H(T)}}{B} \mathrm{d}T \tag{4}$$

式中: $T_i$ 和 $T_e$ 分别是熔融峰的起始温度和终止温度(℃ $\mathfrak{C}$ **€** $Q_{H(T)}$ 是差示加热速率(W/g); B 是升温速率( $\mathfrak{W}/g$ ); B 是升温速率( $\mathfrak{W}/g$ ); B 是升温速率( $\mathfrak{W}/g$ ); B 是升温速

结晶度由了式计算得到:

$$=\frac{\partial \dot{H}_{m}}{\partial (\omega-\omega)\Delta H_{0}}\times \partial 0^{0}\%$$
(5)

## 2 LDPE 及 MT-SiO<sub>2</sub> / LDPE 复合材料 XRD 参数 Table 2 XRD parameters of LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub> /

#### LDPE composites

Spectron	$eta_{\scriptscriptstyle (110)}/$ (°)	$eta_{^{(200)}}/$ (°)	$D_{(110)} / nm$	D <sub>(200)</sub> / nm	$W_{\mathrm{c,X}}/{0/2}$
CDPE	0.654	0.860	12.23	9.23	48.5
SiO <sub>2</sub> /LDPE	0.661	0.848	12.07	9.37	47.1
MMT/LDPE	0.667	0.805	11.97	9.88	43.8
$MMT\text{-}SiO_2/LDPE$	0.657	0.822	12.16	9.67	45.8

Notes:  $\beta_{(110)}$  and  $\beta_{(200)}$ —Integrated half width of the (110) and (200) crystallite peaks;  $D_{(110)}$  and  $D_{(200)}$ —Crystallite dimensions of the (110) and (200) crystallite;  $W_{c, X}$ —Degree of crystallinity.



式中: $\omega$ 为无机填料在复合材料中的质量分数; $\Delta H_0$ 为 LDPE 完全结晶时的熔融热,取293.6 J/g<sup>[27]</sup>。

片晶厚度 L(T) 和熔融温度 T 的关系满足 Thompson-Gibbs 方程<sup>[28-29]</sup>:

$$L(T) = \frac{2\delta T_0}{\Delta H_f(T_0 - T)} \tag{6}$$

式中:  $\delta$ 为 LDPE 晶体表面自由能(93×10<sup>-3</sup> J/m<sup>2</sup>); T<sub>0</sub>为 LDPE 完全结晶的熔融温度(414.4 K);  $\Delta H_{\rm f}$ 为 LDPE 单位体积的熔融焓(285×10<sup>6</sup> J/m<sup>3</sup>);  $L_{\rm m}$ 为熔融峰温度时的片晶厚度。

表 3 为 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 熔融过程参数。可知,向 LDPE 中添加无机颗粒 后,熔融峰温度均有不同程度地下降,意味着晶体 中数量分布最多的片晶厚度减小,SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合材料由 8.9 nm 减小为 8.7 nm, 而 MMT/LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料均减小为 8.3 nm。 熔融峰半高宽可表征片晶厚度的分布情况,其中 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料片晶厚度分布变宽, MMT LDPE 复合材料片晶分布几乎不变,而 MQT SiO<sub>2</sub>/LDPE复合材料的片晶分布变窄。CMMT LDPE、SiO<sub>2</sub>/LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合相 料的结晶度均低于 LDPE, 与 XRD 实验结果 XRD 所得结晶度均大于 DSC 贩得结果,主要由于 这两种测试方法反映的晶体缺陷及界面结构不同。 XRD 是基于晶区和非晶区的电子密度差、结晶衍 射及非晶散射在倒易空间积分强度计算的结果,, 测结晶度包含中间相成分,而 DSC 测得的结晶 是晶区熔融与完全结晶试样的熔融吸收热量相对比 计算的结果。因此W<sub>e,x</sub>-W<sub>e</sub>可表征晶区与无定形 区的界面区含量,LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复 合材料中的界面含量如图 5 所示。可以看出, SiO<sub>2</sub>/LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中结晶 与无定形区之间的界面区含量增多。

### 表 3 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料熔融过程参数 Table 3 Melting parameters of LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

Specimen	$T_{\rm m}/$ °C	$\Delta T_{ m m}/$ °C	$\Delta H_{ m m}/$ °C	₩ <sub>c</sub> / %	$L_{ m m}/$ nm
LDPE	110.2	10.4	125.58	43.7	8.9
$\mathrm{SiO}_2/\mathrm{LDPE}$	109.3	13.5	112.92	39.3	8.7
MMT/LDPE	107.8	10.5	125.08	43.5	8.3
MMT-SiO <sub>2</sub> /LDPE	107.4	9.2	113.82	39.6	8.3

Notes:  $T_m$ —Melting peak temperature;  $\Delta T_m$ —Half width of the melting peak;  $\Delta H_m$ —Heat of fusion;  $W_c$ —Crystallinity;  $L_m$ —Lamellae thickness at the melting peak temperature.



Fig. 6 DSC curves of LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites under 10°C/min cooling rate

#### 表 4 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料结晶过程参数

#### Table 4 Crystal parameters of LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites

Specimen	<i>T</i> ₀ / ℃	T <sub>c</sub> ∕ ℃	$\Delta T_{\rm c}/$ °C	n	$Z_{c}$
LDPE	100.1	94.2	6.8	1.31	0.52
$SiO_2/LDPE$	102.2	93.5	6.8	1.10	0.64
MMT/LDPE	99.7	93.2	7.1	1.32	0.43
MMT-SiO <sub>2</sub> /LDPE	100.2	94.0	6.3	1.31	0.52

Notes:  $T_0$ —Initial temperature of cooling peak;  $T_c$ —Cooling peak temperature;  $\Delta T_c$ —Half width of the cooling peak; n—Avrami index;  $Z_c$ —Kinetic crystallization rate constant.

图 6 为 10℃/min 降温速率下 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的 DSC 结晶曲线。从降温曲 线可以得到材料结晶过程的相关参数:结晶起始温 度  $T_0$ 、结晶峰温度  $T_c$ 、结晶峰半高宽  $\Delta T_c$ 、Avrami 指数 n 和动力学结晶速率常数  $Z_i$ 。Avrami 指数 n 和结晶速率常数  $Z_i$ 由结晶动力学方法计算 得到<sup>[30]</sup>:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \tag{7}$$

$$X_{t} = \frac{\int_{T_{0}}^{T} \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} / \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}T}{\int_{T_{0}}^{T_{\infty}} \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} / \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}T}$$
(8)

式中:  $X_t$  为任意 t 时的相对结晶度;  $t = (T_0 - T)/B$ , B 为降温速率; n 为 Avrami 指数,反映聚合物结晶成核和生长的机制;  $T_0$  和  $T_{\infty}$  为结晶起始温度和终止温度;  $dH_c/dt$  为某温度 T 下的热流速率。对式(8)取对数,可得

 $\ln\left[-\ln(1-X_t)\right] = \ln Z_t + n \ln t \tag{9}$ 

绘制  $\ln[-\ln(1-X_t)]$ -lnt 的曲线, n和  $\ln Z_t$  分 别是曲线的直线斜率和截距。对于非等温结晶过 程,结晶速率常数  $Z_t$  可用冷却速率修正<sup>[31]</sup>:

$$\ln Z_{\rm c} = \frac{\ln Z_{\rm t}}{R}$$

式中,Z。为经冷却速率校正后的Jeziornx、集晶速率常数。

Øď

对图 6 计算处理后得到的 LDPE 及 MMA SiO<sub>2</sub>/LDPE复合材料结晶过程参数如表4.所示。 可知, 与纯 LDPE 相比, SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的结 晶起始温度较高, Avrami 指数 n 减小、结晶速率常 数  $Z_{\circ}$  增大,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 在 LDPE 中起到异相成 核作用, 起始结晶速率快, 但结晶峰温度减入 明这种异相成核作用产生的晶核相互碰撞纠缠,阻 碍了分子链的运动,抑制了 LDPE 原来的结晶过 程, 使 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料结晶度下降, 片晶分 布变宽,晶区与无定形区之间界面增加。MMT/ LDPE 复合材料的结晶起始温度略有降低, Avrami 指数 n 几乎不变, 结晶速率常数 Z。减小, 说明 MMT 并没有起到成核剂的作用, MMT 的片状结 构限制了分子链运动的空间, 增加 LDPE 熔融黏 度,抑制分子链的的运动,降低分子链有序化排列 速度,最终导致结晶度下降,结晶峰温度降低。 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中结晶起始温度、 Avrami 指数 n 和结晶速率常数  $Z_c$  几乎没有变化, 说明 SiO<sub>2</sub> 异相成核作用和 MMT 阻碍作用相互抵 消,但又协同阻碍 LDPE 原来的结晶过程,导致其 结晶度降低,片晶分布变窄,晶区与无定形区之间 界面较 SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料有所减少。

# 复合材料学报 总 学

#### 2.3 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 耐电树枝化性

图 7 为施加 7 kV 交流电压 1 h 后 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料的典型树枝形态。可 知,LDPE 试样中电树枝为典型的枝状结构,电树 枝主通道上的新树枝较稀疏。与 LDPE 相比, MMT/LDPE 复合材料试样中,电树枝的发展在纵 向和横向均受到了抑制。SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料试 样中,电树枝纵向发展长度与 LDPE 几乎相同,且 电树枝主干道上的微通道明显增多,电树枝颜色加 深。MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 多元复合材料中,电树枝纵 向生长受到明显抑制,电树枝横向生长长度大于纵 向生长度,电树枝颜色较深。

图 8 为 LDPE 和 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料 的电树枝生长速度曲线。可以看出,LDPE 中电树 枝长、速率最快。掺杂 MMT 和 SiO<sub>2</sub> 后,电树枝 的生长速率均得到了抑制。但 LDPE 和 MMT/ LDPE 试样 20 min 后电树枝几乎滞长,而 SiO<sub>2</sub>/ LDPE 试样中电树枝依然生长导致其电树枝长度最 长、其次是 L**DYE**、MMT/LDPE、MMT-SiO<sub>2</sub>/

采用**设**盖分形维数计算方法对 LDPE 及其复 合材料 如种试样电树枝图像进行分形维数计算,计 算 第 如图 9 所示<sup>[32]</sup>。可知,LDPE 试样的电树枝 影 形维数平均值为 1.55,说明图像的空间占有率





(a) LDPE

(b) SiO<sub>2</sub>/LDPE



(c) MMT/LDPE

(d) MMT-SiO,/LDPE

图 7 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中典型电树枝形态 Fig. 7 Typical shape of electrical tree in LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites





图 8 LDPE 及 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 复合材料中电树枝生长速度 Fig. 8 Growth rate of electrical tree in LDPE and MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE composites



低,LDPE试样中的电树枝结构稀疏,枝状电树特 征明显。试样 SiO<sub>2</sub>/LDPE 的电树枝分形维数平均 值为 1.6,略大于 LDPE 试样,其分形维数主要分 布在 1.55~1.65 之间,电树枝结构仍然较为稀疏, 电树枝状特征明显。试样 MMT/LDPE 的电树枝 分形维数平均值为 1.68,主要分布在 1.59~1.75 之间,分形维数进一步增加,说明电树枝结构变得 复杂,稠密程度增加。试样 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 的 电树枝分形维数分布在 1.6~1.9 之间,其平均值 为 1.75, 丛状特征明显。

## 2.4 无机填料对 LDPE 耐电树枝化性能的影响 机制

半结晶聚合物的聚集状态及球晶结构对其电树 枝的发展有重要影响。半结晶聚合物材料中晶体结 构致密,分子链排列规则有序,具有纯净和脆性特 征,而无定形区分子链不规则排列**呈致自由体** 大,且存在杂质和微孔。特别是晶体在结晶过程中 的排渣效应,导致杂质主要集中在晶体和无定形区 的过度界面区域。晶体和无定形区介电常数和密度 的差异,使载流子主要在无定形区运输,并容易被 界面缺陷所捕获,形成空间电荷,导致电场畸变, 成为电气弱区。因此,电树枝容易在片晶之间的无 定形区和球晶界面弱区发展<sup>[33-35]</sup>。

纳米 SiO<sub>2</sub> 具有异性成核作用,形成结构致密 的小晶体,阻挡了电树枝的发展使其发展路径更加 曲折,减慢了电树枝的牛长速度。然而晶核相互碰 撞纠缠, 扰乱了 LDPE 基体本身的结晶过程, 形成 更多的晶体界面和界面缺陷,距离针电极较远的区 这些缺陷仍能形成微孔促成电树枝的生长。因 域. 试样中电树枝发展具有生长速度 电树枝长度长的特点。纳米 生长时间长、 告晶过程的排渣效应分散在无定形区, MMT 通 MMT的无机片层结构对电树枝的发展具有阻挡作 用》电树枝发展到 MMT 片层表面时,很难穿透片 发展②增加了电树枝发展的阻力,有效提高 了复合的科的耐电树枝化性能。而 MMT-SiO<sub>2</sub>/ LDDD多元复合材料中纳米 SiO2 的异性成核作用 和无定形区 MMT 的阻挡作用相互协同,抑制了电 树枝沿电场方向的发展,减小了电树枝的尺寸,其 耐电树枝性能提高最为明显。

#### 3 结 论

(1)纳米 SiO<sub>2</sub>和蒙脱土(MMT)并不会改变低 密度聚乙烯(LDPE)的分子链自身的结构,也没有 新化学键形成,而是通过改性剂长链与 LDPE 基体 分子链以物理纠缠的形式混合在 LDPE 中。

(2)纳米 SiO<sub>2</sub>具有异相成核作用,但扰乱了 LDPE 基体本身的结晶过程,引入更多晶区和无定 形区界面。MMT 本身的片层结构阻碍了 LDPE 基 体分子链的运动,抑制了 MMT/LDPE 复合材料的 结晶速率,降低其结晶度。

(3)纳米 SiO<sub>2</sub> 异相成核作用形成小的晶体结构,对电树枝的发展具有阻碍作用,与无定形区 MMT 的阻挡作用相互协同,阻碍了电树枝沿电场 方向的发展或者使其发展路径更加曲折,从而显著 提高了 MMT-SiO<sub>2</sub>/LDPE 多元复合物材料耐电树 枝性能。



#### 参考文献:

- [1] DU B X, ZHU L W. Electrical tree characteristics of XLPE under repetitive pulse voltage in low temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22 (4): 1801-1808.
- [2] CHEN X, MURDANY D, LIU D, et al. AC and DC prestressed electrical trees in LDPE and its aluminum oxide nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(3): 1506-1514.
- [3] CHI X, GAO J, ZHANG X. Electrical tree propagating characteristics of polyethylene/nano-montmorillonite composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(3): 1530-1536.
- [4] SHIMIZU N, UCHIDA K, RASIKAWAN S. Electrical tree and deteriorated region in polyethylene[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1992, 27(3): 513-518.
- [5] 迟晓红,高俊国,郑杰,等.聚丙烯中电树枝生长机理研究
  [J].物理学报,2014,63(17):298-305.
  CHI X H, GAO J G, ZHENG J, et al. The mechanism electrical treeing propagation on polypropylene [J]. Octa Physica Sinica, 2014,63(17):298-305 (in Chinese).
- [6] 李剑,梁勇,杨丽君,等. 冷却介质对低密度表之烯电树枝 老化特性的影响[J]. 高电压技术,2010,36(3):578-583.
  LI J, LIANG Y, YANG L J, et al. Infruence of colling year um on electrical tree growing properties of LDPE[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(3): 578-583 (in Chinese).
- ZHAO Y, VAUGHAN A S, CHAMPION J et al. The structure of electrical trees in semi-crystal the polymers[C]//
   2000 Eighth International Conference on Dielectric Matures, Measurements and Applications. Edinburgh: IENE 2002: 314-319.
- [8] HOZUMI N, ISHIDA M, OKAMOTO T, et al. The influence of morphology on electrical tree initiation in polyethylene under AC and impulse voltages [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1990, 25(4): 707-714.
- [9] ZHOU Y, LUO X, YAN P, et al. Influence of morphology on tree growth in polyethylene[C]//Proceedings of 2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Himeji: IEEE, 2001: 194-197.
- [10] SHI Z X, ZHANG X H, GAO J G, et al. Investigation on electrical trees propagation characteristic in polyethylene based on etching method[J]. AIP Advances, 2017, 7(11): 115012.
- SRIDHAR A, THOMAS M J. Electrical treeing in polyethylene: Effect of nano fillers on tree inception and growth[C]//2010 International Conference on High Voltage Engineering and Application. New Orleans: IEEE, 2010: 576-579.
- [12] 赵洪,徐明忠,杨佳明,等. MgO/LDPE 纳米复合材料抑制

空间电荷及电树枝化特性[J]. 中国电机工程(16): 196-202.

ZHAO H, XU M Z, YANG J M, et al. Space charge and electric treeing resistance properties of MgO/LDPE nanocomposite[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(16): 196-202 (in Chinese).

- [13] ALAPATI S. MELEDATH J T, KARMARKAR A. Effect of morphology on electrical treeing in low density polyethylene nanocomposites[J]. IET Science Measurement & Technology, 2014, 8(2): 60-68.
- [14] 张晓虹,高俊国,张金梅,等.聚乙烯/蒙脱土纳米复合物的 显微结构及其树枝化性能[J].电工技术学报,2009,24 (12):1-5.

ZHANG X H, GAO J G, ZHANG J M, et al. Characteristics of microstructure and electrical treeing in PE/MMT nanccomposites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2009, 24(12): 1-5 (in Chinese).

 迟晓红, 俞利 郑杰, 等. 蒙脱土/聚丙烯复合材料结晶形态 及耐电树枝化特性[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 76-84.
 CHI H, YU L, ZHENG J, et al. Crystallization morphology and electrical ter resistance characteristics of montmovillonite/polyptoplene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinice 2015, 32(1): 76-84 (in Chinese).

- [16] 章华中。③ · 梁勇,等. 低密度聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料
   料(1)-142.
  - \*ZHANG H Z, LI J, LIANG Y, et al. Growth properties of the electrical trees in LDPE-MMT nano-composites[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(31): 137-142 (in Chinese).

[17] 迟晓红.纳米蒙脱土/聚烯烃复合材料结构形态与电树生长机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2015.
 CHIX H. Investigation on morphology of nano-montmorillonite/polyolefin composites and propagation mechanism of electrical tree[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).

- [18] MA D, AKPALU Y A, LI Y, et al. Effect of Titania nanoparticles on the morphology of low density polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(5): 488-497.
- [19] OLMOS D, DOMINGUEZ C, CSATRILLO P D, et al. Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub>, nanoparticles[J]. Polymer, 2009, 50(7): 1732-1742.
- [20] LAU K Y, VAUGHAN A S, CHEN G, et al. On the dielectric response of silica-based polyethylene nanocomposites[J].
   Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(9): 095303.
- [21] PANAITESCU D, CIUPRINA F, IORGA M, et al. Effects of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofillers on polyethylene properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 1921-1935.



- [22] TJONG S C, LIANG G D, BAO S P. Electrical properties of low density polyethylene/ZnO nanocomposites: The effect of thermal treatments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1-5.
- [23] 莫志深,张宏放.X射线衍射方法测定聚合物结晶度[J].高 分子材料科学与工程,1988(3):9-20.
  MOZS,ZHANGHF. Measurement of crystallinity of polymers by X-ray diffraction method[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1988(3):9-20 (in Chinese).
- [24] 王翔,郑玉婴,曹宁宁,等.马来酸酐刻蚀芳纶纤维/尼龙6
   复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2016,33(8):
   1638-1644.

WANG X, ZHENG Y Y, CAO N N, et al. Preparation and properties of aramid fibers/nylon 6 composites corroded by maleic anhydride [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(8): 1638-1644 (in Chinese).

[25] 袁玉珍,邓尚民. 布拉格方程在高聚物结构研究中的应用
 [J]. 物理与工程, 1998(3): 33-35.
 YUAN Y Z, DENG S M. The application of bragg's equa-

tion in the study of polymer structure[J]. Physics and Engineering, 1998(3): 33-35 (in Chinese).

- [26] 梁基照. 应用 DSC 测量 HDPE 熔体的热性能参数 计 
  A 融
  热焓与结晶度[J]. 上海塑料, 1994(3): 23-25
  LIANG J Z. The thermal performance parameters measure of
  HDPE melt by DSC I: Heat enthalpy and crystallinity of
  molten heat [J]. Shanghai Plastics, 994(3): 23-34 in
  Chinese).
- [27] MA D, HUGENER T A, SIEGEL R W, et al Onfluence of nanoparticle surface modification on the electrical behavior of polyethylene nanocomposites[J]. Nanotechnology, 2005, 16
   (6): 724-731.
- [28] MA D, SIEGEL R W, HONG J I, et al. Influence of nanoparticle surfaces on the electrical break-down strength of nanoparticle-filled low-density polyethylene[J]. Journal of Mate-

rials Research, 2004, 19(3): 857-863.

- [29] PANAITESCU D M, FRONE A N, SPATARU I C. Effect of nano-silica on the morphology of polyethylene investigated by AFM[J]. Composites Science & Technology, 2013, 74 (1): 131-138.
- [30] AUGIS J A, BENNETT J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method[J]. Journal of Thermal Analysis, 1978, 13(2): 283-292.
- [31] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1144.
- [32] 张晓虹, 迟晓红, 高俊国, 等. 分形分析方法在电树枝结构研究中的应用[J]. 电工技术学报, 2013, 28(1): 14-20.
  ZHANG X H, CHI X H, GAO J G, et al. Application of fractal analysis on researching shapes of electrical trees[J].
  Transactions of China Eletrotechnical Society, 2013, 28(1): 14-20 (in Chacse).
- [63] HOZUMI, , OKAMOTO T, FUKAGAWA H. TEM observation of electrical tree paths and microstructures in polyethylene[J]. Japa Lee Journal of Applied Physics, 1988, 27 (7): 1230-123
  - 郑晓泉, CHANG, DAVIES A E. 结晶状态对 XLPE 电缆绝缘中电大使的影响[J]. 高电压技术, 2003, 29(11). 5-6.

ZNOYG X Q, CHEN G, DAVIES A E. The influence of Oystalline state on electrical tree in XLPE cable insulation [J]. High Voltage Engineering, 2003, 29(11): 5-6 (in Chinese).

[35] 高俊国,胡海涛,郑杰,等.聚丙烯结晶形态对树枝化放电 特性的影响[J]. 绝缘材料,2010,43(3):47-50.

GAO J G, HU H T, ZHENG J, et al. The impact of crystalline morphology on the electrical tree discharge characteristic of PP[J]. Insulation Materials, 2010, 43(3): 47-50 (in Chinese).



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180227.002

## 稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度 聚乙烯复合材料性能对比

张庆法<sup>1,2</sup>,扬科研<sup>3</sup>,蔡红珍\*<sup>1,2</sup>,孔令帅<sup>1,2</sup>,刘建彪<sup>1,2</sup>,姜戌雅<sup>1,2</sup>

(1.山东理工大学农业工程与食品科学学院,淄博255000;2.山东省清洁能源工程技术研究中心,淄博255000;3.北京林业大学材料科学与技术学院,北京100083)

摘 要: 采用挤出法制备稻壳/高密度聚乙烯(HDPE)和稻壳炭/HDPE复合材料。利用 SEM、XRD 对稻壳/ HDPE 和稻壳炭/HDPE复合材料进行表征,并对其力学性能和抗蠕变性能进行测试对比。结果表明,稻壳和 HDPE之间的结合方式与稻壳炭和 HDPE之间的结合方式存在根本性的差异,稻壳/HDPE复合材料表现为稻壳 被 HDPE 所包裹,稻壳炭/HDPE复合材料表现为 HDPE嵌入稻壳炭的孔隙中;稻壳和稻壳炭的加入都会影响 HDPE 基复合材料的结晶峰强度,但不会对其微晶结构产生影响;无论是抗弯强度、拉伸强度还是抗蠕变强度, 稻壳炭/HDPE 复合材料都远远强于稻壳/HDPE复合材料。

关键词: 稻壳;稻壳炭;高密度聚乙烯;力学性能;抗蠕变性的 中图分类号: TM332 文献标志码: A 文章编号: 1000-385,2018)11-3044-07

Comparison of properties between rice husk/hgh density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites

ZHANG Qingfa<sup>1, 2</sup>, YANG Keyan<sup>3</sup>, CAI Hongzhen<sup>\*1, 2</sup>, KONG Lingshuai<sup>1, 2</sup>,

(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

- 2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255000, China;
  - 3. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The extrusion method was applied to prepare rice husk/high density polyethylene (HDPE) and rice husk biochar/HDPE composites. The morphological preperties of the rice husk/HDPE and rice husk biochar/HDPE composites were evaluated by SEM and XRD partysis, the mechanical properties and creep resistance of composites were also observed and compared. The results show that the combination of rice husk/HDPE composites is so different from rice husk biochar/HDPE composites: rice husk/HDPE composites show that the husk is covered by HDPE, rice husk biochar/HDPE composites show HDPE is embedded in the pores of rice husk biochar; The XRD shows that both rice husk and rice husk biocar can affect the intensity of the peaks of the composites but have little effect on the crystallite structure; And whether it is bending, tensile or creep resistance, rice husk biochar/HDPE composites are much stronger than those of rice husk/HDPE composites.

Keywords: rice husk; rice husk biochar; high density polyethylene; mechanical properties; creep resistance

我国木材资源总量供应严重不足,但是林业废 弃物却达到每年2亿吨;同时我国是农业大国,农 业资源十分丰富,每年大约有7亿吨的农业废弃物,我国农林业废弃物的总量居于世界首位<sup>[1]</sup>。农

 引用格式:张庆法,杨科研,蔡红珍,等. 稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度聚乙烯复合材料性能对比[J]. 复合材料学报,2018, 35(11): 3044-3050.
 ZHANG Qingfa, YANG Keyan, CAI Hongzhen, et al. Comparison of properties between rice husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3044-3050 (in Chinese).

收稿日期: 2017-11-20; 录用日期: 2018-01-25; 网络出版时间: 2018-02-28 14:10

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.002

基金项目: 2016年山东省重点研发计划(重大关键技术)(2016ZDJS11A01);山东省泰山学者特聘专家;山东省高等学校优势学科人才团队培育计划

通讯作者:蔡红珍,博士,教授,硕士生导师,研究方向为农业工程 E-mail: chzh6666666@126.com

林业废弃物属于重要的生物质资源,对农林业废弃 物进行有效的资源化处理可以实现由"废"到"宝"的 质的转变[2]。近年来,发展迅速的木塑复合材料便 是生物质能资源化利用的典范代表之一。木塑复合 材料是将木屑、竹屑、稻壳等农林废弃物破碎后, 以纤维或粉末形态作为填料添加到高密度聚乙烯 (HDPE)、聚丙烯(PP)等热塑性塑料中,利用传统 的塑料加工工艺,通过挤出、热压、注塑等加工方 法制备的一种新型材料,该类材料具有良好的木质 感、机械强度、耐候性、耐微生物性、耐腐蚀性、防 水防火性等优点,且可回收再次加工[3]。木塑复合 材料的发展为解决我国每年产生的大量农林废弃物 和废旧塑料开辟了新的途径,在一定程度上解决了 环境污染和资源短缺的难题。但木塑复合材料仍然 存在界面结合差、产品成本较高等不可忽视的问 题。一方面,由于木质材料表面大量的亲水性极性 基团与非极性的热塑性塑料之间很难充分混合,导 致材料内部存在大量空隙,致使木塑复合材料的 Ю 械强度不佳,因此许多学者通过采用对木质林\*\*改 性处理及添加界面相容剂等方法来提高太规复合材 40 料的界面相容性。Islam 等<sup>[4]</sup>对不同的木粉进行预 处理后制备木塑复合材料,结果表明,预处理可。 明显改善木塑复合材料的物理力学性能。主伟宏 等<sup>[5]</sup>将偶联剂处理过的玄武岩纤维加入到木塑复合 材料中,复合材料的相容性得到改善,其拉伸强度 和冲击强度也得到明显提高。另一方面,国内一般 的木塑复合材料中木质纤维的填充量均在 50 wt 以下[6-7],而过高的木质纤维填充量会对木塑复合 材料的力学性能产生不利影响,因此价格较高的热 塑性塑料、偶联剂及界面相容剂等费用也大大增加 了木塑复合材料的生产成本。

作为生物质能有效利用的另一种方式,生物质 热解液化技术在理论研究方面取得了很大的进展, 其产物共分为生物油、不可冷凝气体和生物炭三 种<sup>[8]</sup>。生物油可以作为燃料在燃油锅炉、发动机及 涡轮机中使用,经过精炼之后的生物油可以在一定 程度上替代柴油汽油, 生物油中的有机物也可提取 大量的化学产物<sup>[9]</sup>。不可冷凝气体既可以直接燃烧 为进一步热解提供热量也可以直接引走作为燃料使 用,其利用潜力相当可观<sup>[10]</sup>。而热解产生的残炭, 即生物炭在土壤改良剂方面具有巨大的价值和意 义[11]。生物炭可由生物质在特定的缺氧或无氧条 件下经高温裂解得到,是一种具有高度芳香化、富

含碳素的多孔固体颗粒物质,它含有大量的碳 物营养物质,具有丰富的孔隙结构、较大的比表面 积且表面含有较多的含氧活性基团[12-13]。近年来, 有部分学者在利用生物炭和聚合物制备复合材料方 面进行了探究。Das 等<sup>[14]</sup>将部分生物炭加入到木 塑复合材料中,并测试了其力学性能,结果发现, 生物炭的加入可以有效提高木塑复合材料的冲击强 度、拉伸强度。You 等<sup>[15]</sup> 以木炭增强超高分子量 聚乙烯制备高分子复合材料,其拉伸强度可达到 90 MPa.

木塑复合材料的力学性能主要取决于植物纤维 和塑料基体本身的强度及它们之间的结合强度,因 此木质填料的选取极为重要。朱碧华等[16]以榛子 壳、椰合、稻壳为填料,以聚氯乙烯(PVC)为基体 制备术塑复合材料,结果表明:稻壳/PVC 复合材 料的界面结合最好,力学强度最高。因此,本文选  $\mathcal{O}$ 取稻壳作入填料进行试验并采用稻壳炭代替稻壳制 备复合材料,并测试工相关性能进行对比,比较两 者。
间的性能差别,进而探究生物炭/塑料复合材 料的性能优势。

#### 实验材料及方法 1

## 1.120原材料

 ${\mathfrak O}$ 

高密度聚乙烯(HDPE), 9001, 台湾聚合化学 C 品股份有限公司;稻壳粉,平均粒径为150μm,自 制;稻壳炭,平均粒径为150 μm,由稻壳在 N<sub>2</sub> 气 氛下 500℃快速热解得到;微细轻质碳酸钙,粒径 为10 μm, 高安市佳白钙业有限公司; 木塑润滑剂, TPW613, Struktol 美国。

#### 复合材料制备 1.2

将稻壳及稻壳炭分别放入干燥箱内在105℃的 条件下干燥 24 h, 使其含水量降至 2%以下, 然后 按照表1的配方(质量比)配好材料于交叉转轴双运 动混合机(JHX-1-5,郑州金泰金属材料有限公司) 中混合 10 min, 最后将混合物料放入双螺杆挤出机 (BP-8177, 宝品精密仪器有限公司)进行挤出, 六 区的温度设置为: 135℃、145℃、155℃、165℃、 175℃、185℃,送料速度和挤出速度均为 30 r/min, 挤出板材的厚度为4 mm,挤出成型后,复合材料 试样加工成待测性能所需要的尺寸。表1为稻壳/ HDPE 和稻壳炭/HDPE 复合材料的设计配方, 配方 中稻壳或稻壳炭填料与 HDPE 基体的质量为100 g, 所有原料质量总和为 118 g; 受挤出成型方法的限 制,稻壳及稻壳炭填料的质量分数(占稻壳或稻壳炭 +HDPE)上限均为70wt%。

### 表1 稻壳/高密度聚乙烯(HDPE)和稻壳炭/HDPE 复合材料配方

Table 1 Formulations of rice husk/high density polyethylene (HDPE) composites and rice husk biochar/HDPE composites

						g
No.	1	2	3	4	5	
HDPE	30	40	50	60	70	
Rice husk or rice husk biochar	70	60	50	40	30	
TPW613	3	3	3	3	3	
CaCO <sub>3</sub>	15	15	15	15	15	

#### 1.3 性能表征

微观表征:对稻壳、稻壳炭粉末、稻壳/HDPE 复合材料、稻壳炭/HDPE 复合材料冲击断面进行 喷金处理后利用场发射 SEM(FEI Sirion 200, 美 国)观察微观形貌。

结晶性能分析:利用 XRD(Bruker AXS D8) 部充分受快 Advance,德国)对试样进行分析。操作电压 40 kV, 电流为 50 mA, 扫描范围为5°~60℃扫描 速度为 5°/min。



(a) Rice husk



力学性能测试:稻壳/HDPE 复 炭/HDPE 复合材料样品由万能制样机(ZHY-W,承 德试验机有限公司)切割成不同尺寸待测。抗弯强度 和拉伸强度均通过电子万能试验机(WDW1020,长 春科新公司)测试, 抗弯强度试件尺寸为 80 mm× 10 mm×4 mm, 抗弯跨距为64 mm, 加载速度为 2 mm/min。拉伸试件尺寸为 160 mm×10 mm× 4 mm, 加载速度为10 mm/min。以上实验均为室 温条件,取5次平均值作为测试结果。

蠕变试验:稻壳/HDPE 复合材料和稻壳炭/ HDPE 复合材料样品的蠕变柔量由动态热机械分 析仪(DMA Q800, TA Instruments, 美国)进行测 试。蠕变试验采用双悬臂夹具,选择 Creep TTS 模 式,恒定应力设置为1 MPa,频率设置为1 Hz,蠕 变时间为 30 min,温度设置分别为 35℃、45℃、 5℃、65℃。 3脸之前预热 5 min, 以保证材料内

「和稻壳炭/HDPE 微观形貌 <sup>んの</sup>稻売/HDF

和稻壳炭在不同放大倍数下的 图 1 为承



(b) Rice husk biochar



(c) Rice husk

(d) Rice husk biochar

SEM 图像。由图 1(a) 和图 1(c)可以看出, 稻壳的 外表面分布有相对固定、密集的锥形突起,而且突 起比较光滑,这与Liou<sup>[17]</sup>得出的结论是一致的,即 稻壳外表面是分布规律的波纹结构。而这种结构与 图 1(b)和图 1(d)形成了鲜明对比,可以看出,稻壳 在 500℃快速热解条件下得到的稻壳炭的表面是由 孔径不同的圆形或椭圆形孔隙结构组成,这种孔隙 结构与木炭<sup>[18-19]</sup>的微观结构相类似。稻壳与稻壳 炭微观结构的巨大差异,会对其作为填料制备的复 合材料性能产生重要影响。

图 2 为稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 复合材 料冲击断面的 SEM 图像。可以看出, 稻壳/HDPE 复合材料和稻壳炭/HDPE 复合材料的结合方式存 在明显差异。由图 2(a)可知, 稻壳被 HDPE 完全 覆盖住, 且稻壳比较均匀地分布在 HDPE 之中, 此 结果与一般的木塑复合材料的微观结构是一致 的<sup>[20]</sup>。而随着稻壳含量增加(如图2(c)所示),稻壳、分与 HDPE、的特征峰<sup>[22]</sup>相同,说明无论是稻壳还是 不能被 HDPE 完全包裹住, 稻壳/HDPE 复合材料 内部出现裂痕和缺口,不利于填料和基体的华台。



(a) 30wt% rice husk

由图 2(b)可知,稻壳炭/HDPE 复合材料的内 合方式与稻壳/HDPE 复合材料是完全不同的, HDPE 较为均匀地嵌在稻壳炭的孔隙结构中,复合 材料样品被冲断时 HDPE 被抽出的断裂痕迹也很 明显。由图 2(d)可知,尽管稻壳炭含量达到 70wt%,稻壳炭/HDPE复合材料内部并未出现裂 痕和缺口,且分布更加均匀,说明在一定范围内, 稻壳炭含量的增加有利于稻壳炭与 HDPE 基体之 间界面的结合[21]。

#### 2.2 稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 结晶性能

图 3 是稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 复合材 料的 XRD 图谱。可以看出, 稻壳/HDPE 复合材料 和稻壳炭/HDPE 复合材料的 XRD 图像变化趋势 相似。 💦 论是稻壳/HDPE 复合材料或稻壳炭/ HDE 复合材料,两个主要特征峰都在 $2\theta = 21.74^{\circ}$ 和23.98°处, 分别对应于(110)和(200)两个晶面, 稻壳炭的加入都没有改变 HDPE 的衍射位置。此 、沿壳与稻壳、对 HDPE 结晶峰强度的影响趋



(b) 30wt% rice husk biochar



(c) 70wt% rice husk

(d) 70wt% rice husk biochar

图 2 稻壳/HDPE 复合材料与稻壳炭/HDPE 复合材料冲击断面的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of the broken impact sections of rice husk/HDPE composites and rice husk biochar/HDPE composites

势也基本相似,稻壳/HDPE复合材料和稻壳炭/ HDPE复合材料的结晶峰强度都会随着填料含量 的增加而减弱。总之,稻壳及稻壳炭的加入会对复 合材料的结晶峰强度产生影响,但是对其微晶结构 影响不大。

2.3 稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 力学性能

图 4 为稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 复合材 料的力学性能。可以看出,随着稻壳含量增加,稻 壳/HDPE 复合材料的抗弯强度、拉伸强度先增大 后减小,而随着稻壳炭含量的增加,稻壳炭/HDPE 复合材料的抗弯强度、拉伸强度都不断增大,两种 复合材料的力学性能差异较大。对稻壳/HDPE 复 合材料而言,当稻壳含量较低时,稻壳可以均匀地 分散在 HDPE 基体中,HDPE 可以很好地包裹住 稻壳,含量越大,分散越均匀,力学强度越高;而 随着 稻壳含量进一步增大,达到 60wt% 甚至 70wt%时,HDPE 含量相对减少,稻壳已经不能被, 基体完全包裹,HDPE 基体中的团聚开始增强, 壳和 HDPE 之间的界面结合被削弱,稻壳/HPPE





复合材料的应力集中和缺陷开始产 能开始降低,导致抗弯强度、拉伸强度都呈现出下 降的趋势。而对于稻壳炭/HDPE 复合材料, 随着 稻壳炭含量增加,复合材料的力学性能不断上升, 而且抗弯强度最高达到了53 MPa, 远远超过了稻 壳/HDPE 复合材料的抗弯强度。主要原因包括两 个方面:(1)稻壳炭与 HDPE 之间的结合方式完全 不同于稻壳/HDPE 复合材料, HDPE 嵌入稻壳炭 孔隙中,结合比较紧密,稻壳炭含量越高,两者结 合越均匀,强度越高;(2)稻壳与稻壳炭的内部存 在差异,稻壳炭由稻壳热解得到,内部并没有亲水 性羟基等官能团的存在,有利于其与疏水性的 HDPE 之间的界面结合,稻壳炭在稻壳炭/HDPE 复合材料中表现为刚性粒子,可以有效增强复合材 料的内部结构<sup>[24]</sup>。因此,稻壳炭/HDPE 复合材料 的力学性能表现出明显的优势。

## 2.4 稻麦HDPE 和稻壳炭/HDPE 抗蠕变性能



(b) Rice husk biochar/HDPE





Fig. 4 Bending strength and tensile strength of rice husk/HDPE and rice husk biochar/HDPE composites



图 5 稻壳/HDPE 和稻壳炭/HDPE 复合材料(稻壳及稻壳炭含量均为 40wt%)在不同温度下蠕变柔量曲线 Fig. 5 Effects of temperature on creep behavior of rice husk/HDPE and rice husk biochar/HDPE composites (rice husk or rice husk biochar content is 40wt%)

温度下的 30 min 蠕变柔量曲线。可以看出,随着 时间的增加,稻壳/HDPE 复合材料和稻壳炭/ HDPE 复合材料的蠕变柔量都不断增大。高分子 复合材料的蠕变行为除了与时间相关,还与温度密 切相关。温度对两种复合材料蠕变行为的影响基本 相似,随着温度的升高,两种复合材料的蠕变柔量 都显著增大,抗蠕变性能降低,且温度越高,越明 显。这是由于随着温度的升高,聚合物分子链的热 运动加剧,材料内部分子之间碰撞、重排等活动也 随之加剧,复合材料难以维持固定的形式;进而产 生形变,尺寸稳定性变差<sup>[25]</sup>。

图 6 为 稻 壳/HDPE 复 合 材 料 和 稻 壳 (HDPE 复合 材 料 和 稻 壳 )/ HDPE 复合材料(稻壳及稻壳炭含量均为 )(wt%)



(稻売及稻壳炭含量均为 40wt%)55℃下蠕变柔量曲线 Fig. 6 Creep compliance curves of rice husk/HDPE composites and rice husk biochar/HDPE composites (rice husk or rice husk biochar content is 40wt%) at 55℃

下蠕变柔量曲线。可知,两者的蠕变 但是在同一温度下,稻壳炭/ 120 料的蠕变柔量要远远小于稻壳/ HDPE 稻壳炭/HDPE 复合材料的抗蠕 合材料, HDPE ▶2 分析可知,稻壳/HDPE 复合 材料和稻壳 HDPE 复合材料的内部结合方式 有很大差 🛱 稻壳炭的孔隙结构能够阻碍 HDPE 的流动,为膨胀,两者相互缠绕,结合非常紧密,具 **有**时显的增强作用,相比稻壳而言,稻壳炭对复 🖌 材料的刚性增强效果更为明显。因此, 在同一 温度下,相同含量填料的稻壳炭/HDPE 复合材料 的抗蠕变性能更强。

#### 3 结 论

(1) 稻壳/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的 内部结合方式与稻壳炭/HDPE 复合材料明显不 同,前者表现为稻壳分散在 HDPE 中,被 HDPE 所包裹;后者表现为 HDPE 嵌入稻壳炭的孔隙中, 两者相互缠绕。

(2) 稻壳及稻壳炭等填料的加入会减弱稻壳/ HDPE 复合材料和稻壳炭/HDPE 复合材料的结晶 峰强度,但是对其微晶结构影响不大。

(3) 稻壳/HDPE 复合材料和稻壳炭/HDPE 复 合材料的抗蠕变性能都随着温度的升高而降低,但 总体而言,无论是抗弯强度、拉伸强度还是抗蠕变 性能,稻壳炭/HDPE 复合材料都远远强于稻壳/ HDPE 复合材料。

#### 参考文献:

[1] 聂立华. 中国农业废弃物资源化现状与发展战略研究[J]. 南





方农机,2017,48(7):59-60.

NIE L H. Current situation and development strategy of agricultural waste recycling in China[J]. China Southern Agricultural Machinery, 2017, 48(7): 59-60 (in Chinese).

- [2] PEREZ D D S, DUPONT C, GUILLEMAIN A, et al. Characterisation of the most representative agricultural and forestry biomasses in france for gasification[J]. Waste & Biomass Valorization, 2015, 6(4): 515-526.
- [3] AYRILMIS N, KAYMAKCI A. Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: Paulownia elongate wood[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 43 (1): 457-464.
- [4] ISLAM M S, HAMDAN S, HASAN M, et al. Effect of coupling reactions on the mechanical and biological properties of tropical wood polymer composites[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, 72: 108-113.
- [5] 王伟宏,卢国军. 硅烷偶联剂处理玄武岩纤维增强木塑复合 材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(s1): 315-320.
  WANG W H, LU G J. The silane coupling agent treatment of basalt fibers reinforced wood-plastic composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (s1): 315-320 (in Chinese).
- [6] 胡圣飞,胡伟,陈祥星,等.木粉/聚丙烯木塑复合泡沫材料 吸能特性[J].复合材料学报,2013,30(5):94-100.
  HUSF,HUW,CHENXX,et al. Energy absorbion properties of wood flour/polypropylene foamed composites
  [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 94-100 (in Chinese).
- [7] 宋丽贤,张平,姚妮娜,等. 木粉粒径和填量对木塑复合材料力学性能影响研究[J]. 功能材料. 2013,44(17):201-2454. SONG L X, ZHANG P, YAO N , et al. Effect of particle

size and filling amount of wood flour on mechanical properties of wood plastic composites[J]. Journal of Functional Materi als, 2013, 44(17): 2451-2454 (in Chinese).

- [8] 路冉冉,商辉,李军. 生物质热解液化制备生物油技术究进展[J]. 生物质化学工程,2010,44(3):54-59.
   LU R R, SHANG H, LI J. Research progress biomass pyrolysis technology for liquid oil production [J]. Biomass Chemical Engineering, 2010,44(3):54-59 (in Chinese).
- [9] 姚燕,王树荣,王琦,等. 生物油替代动力燃油的研究[J]. 动力工程学报,2007,27(3):458-462.
  YAO Y, WANG S R, WANG Q, et al. Research on utilization of bio-oil as a substitute for fuel-oils for power generation purposes[J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(3): 458-462 (in Chinese).
- [10] 陆强. 生物质选择性热解液化的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2010.
   LU Q. Study on selective pyrolysis liquefaction of biomass

[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010 (in Chinese).

[11] 袁艳文,田宜水,赵立欣,等. 生物炭应用研究进展[J].可 再生能源,2012,30(9):45-49.
YUAN Y W, TIAN Y S, ZHAO L X, et al. The research process of the biochar application[J]. Renewable Energy Resources, 2012, 30(9):45-49 (in Chinese).

- [12] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkate to the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [13] SRINIVASAN P, SARMAH A K. Characterisation of agricultural waste-derived biochars and their sorption potential for sulfamethoxazole in pasture soil: A spectroscopic investigation[J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 471-480.
- [14] DAS O, SARMAH A K, BHATTACHARYYA D. A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites[J]. Waste Management, 2015, 38: 132-140.
- [15] YOU Z, LI D. The dynamical viscoelasticity and tensile property of new highly filled charcoal powder/ultra-high molecular weight polyethylene composites [J]. Materials Letters, 2013, 112: 197-199.
- [16] 朱碧华,何春霞,石峰,等. 三种壳类植物纤维/聚氯乙烯复合材料性能比较[J]. 复合材料学报,2017,34(2):291-297.
  Z代 B H, HE C X, SHI F, et al. Performance comparison of three kinds of husk's fibers/polyvinyl chloride composites
  [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2):291-297 (in Charse).
- [17] LIOUNH. Preparation and characterization of nano-structur@silica from rice http://www.lll. Materials Science & Engineer-@g^A, 2004, 364 (1-2): 313-323.
- [185] HUTTEPAINON: OBERLIN A. Microtexture of nongraphitizing carbons and tem studies of some activated samples[J]. Carbons 90, 28(1): 103-111.
- [19] KYODANI T. Control of pore structure in carbon[J]. Carbon, 2000, 38(2): 269-286.
- [20] BLEDZKI A K, JASZKIEWICZ A, SCHERZR D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2009, 40(4): 404-412.
- [21] ZANG Q, CAI H, REN X, et al. The dynamic mechanical analysis of highly filled rice husk biochar/high-density poly-ethylene composites[J]. Polymers, 2017, 9(11): 628.
- [22] YONG L, WU Q, FEI Y, et al. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites [J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(7): 1664-1674.
- [23] ARNANDHA Y, SATYARNO I, AWALUDIN A, et al. Physical and mechanical properties of WPC board from Sengon sawdust and recycled HDPE plastic [J]. Procedia Engineering, 2017, 171: 695-704.
- [24] 沈小军,孟令轩,付绍云.石墨烯-多壁碳纳米管协同增强环 氧树脂复合材料的低温力学性能[J].复合材料学报,2015, 32(1):21-26.
   SHEN X J, MENG L X, FU S Y. Cryogenic mechanical

properties of epoxy composites synergistically reinforced by graphene-multi-walled carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 21-26 (in Chinese).

[25] GEORGIOPOULOS P, KONTOU E, CHRISTOPOULOS A. Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 80: 134-144.



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180404.003

# 苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对 左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响 <sub>着风, 罗春美\*,杨秋蕊,杨晶晶,周宏体,陈卫星, 發涛</sub>

(西安工业大学 材料与化工学院,西安 710021)

摘要: 以二氯甲烷为溶剂,将不同相对分子质量的左旋聚乳酸(PLLA)与笼型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)进行溶液共混制备 POSS/PLLA 复合材料。并通过热台偏光显微镜(POM)、DSC、XRD 和 TGA 对 POSS/PLLA 复合材料和 PLLA 的结晶形貌、结晶性能和热稳定性进行了表征。结果表明: POSS/PLLA 复合材料的结晶温度 升高到 110℃左右,结晶能力提高;初始热分解温度和终止热分解温度均增大,最大热分解速率对应的温度在 373~379℃之间,热稳定性提高。另外,当 POSS 含量较低时,成核作用占主导地位;而 POSS 含量较高时, POSS 对 PLLA 分子链运动的阻碍作用逐渐增强。且 POSS 的阻碍作用对相对分子质量高的 PLLA 更明显。观察 POSS/PLLA 复合材料和 PLLA 的等温结晶形貌,可以看出明显的十字消光现象和环带球晶形貌,另外,球晶在 降温过程中会产生裂纹,这与 PLLA 的脆性有关。

# Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquipsine and appino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy(L-Lactic acid)

TANG Feng, LUO Chunyan<sup>\*</sup>, YANG Minrui, YANG Jingjing, ZHOU Hongwei, CHEN, Weixing, QIANG Tao

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Polyhedral oligomeric silses uloxane/ploy (IzLactic acid) (POSS/PLLA) composites were prepared by blending POSS and PLLA with different molecular mass in dichloromethane solvent. The crystallization morphology, crystallization behavior and thermal properties of POSS/PLLA composites were studied by polarizing microscope (POM), DSC, XRD and TGA. The results show that the crystallization temperatures of POSS/PLLA composites increase to about 110°C and their crystallization ability increases. The initial thermal decomposition temperature and the terminate thermal decomposition temperature of the POSS/PLLA composites increase and the temperature corresponding to the maximum decomposition rate is between 373°C and 379°C, which indicates that their thermal stability is improved. When the content of POSS is lower, the nucleation plays a dominant role. When the content of POSS is higher, it hinders the movement of PLLA chains. And the blocking effect of POSS is stronger for high molecular weight PLLA. The cross extinction phenomenon and the ring band crystal morphology appear in POSS/PL-LA composites and PLLA are seen obviously during isothermal crystalization. The spherulite in the cooling process produces cracks, which is related to the brittleness of PLLA.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane; ploy(L-Lactic acid); composites; crystallization behavior; thermal stability

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180404.003

引用格式: 唐凤,罗春燕,杨敏蕊,等. 苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3051-3061. TANG Feng, LUO Chunyan, YANG Minrui, et al. Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane and amino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy(L-Lactic acid)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,

2018, 35(11): 3051-3061 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-25; 录用日期: 2018-03-21; 网络出版时间: 2018-04-08 10:37

基金项目:国家自然科学基金(21506167;51603164);陕西省教育厅科研计划项目(18JK0390;15JK1354);陕西省自然科学基础研究计划项目(2017JQ5099);西安工业大学校长基金项目(XAGDXJJ18007)

通讯作者:罗春燕,博士,副教授,研究方向为聚合物结晶行为 E-mail: luochunyan@xatu.edu.cn

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性和可降 解性,备受研究者关注<sup>[1-4]</sup>。但其主要的缺点如质 脆、熔体强度低、降解速度慢、韧性、耐热性差以 及结晶速率慢等,限制 PLA 应用到更多的领域<sup>[5]</sup>。 因此,需要对其进行改性以适应多种不同材料的应 用要求<sup>[6]</sup>。

近年来,用纳米材料改性 PLA 得到了深入研究。例如将蒙脱土<sup>[7]</sup>、纳米 MgO<sup>[8]</sup>、纳米 SiO<sup>[9-11]</sup>、碳纳米管<sup>[12-14]</sup>、石墨烯或氧化石墨烯<sup>[15-16]</sup>等加入 PLA 中,作为成核剂来提高 PLA 的结晶性能,也 改善了 PLA 的热稳定性、力学性能、导电性等,提 高了 PLA 的使用性能。

笼型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种特殊 的有机-无机杂化材料,其分子式为R<sub>a</sub>Si<sub>a</sub>O<sub>15a</sub>。 POSS 具有由氧原子和硅原子构成的六面体无机框 架,其外围被有机基团包围,外围的有机基团分为非 反应基团和反应基团。非反应基团可提高 POSS 与 聚合物体系的相容性;反应基团使 POSS 可进一步援 枝或聚合<sup>[17]</sup>。由于 POSS 有机基团的可设计性又纳 米效应,近年来 POSS 成为国内外在聚合物处性领域 研究的热点。在结晶方面,Goffin 等[18\制备出聚已 内酯接枝氨基-POSS(aPOSS-g-PCL)和聚乳酸接枝氨 基-POSS(aPOSS-g-PLA),再分别与PCL和PLA基 体熔融共混。结果表明, POSS 纳米粒子作为有效的 成核位点,大大提高了 PCL 和 PLA 基体的结晶度和 力学性能。于静等<sup>[19]</sup>将左旋聚乳酸(PLLA)分别与 八异丁基-POSS、八甲基-POSS 和八乙烯基-POSS 进 行物理共混。研究表明, POSS 加入后, PLLA 的结 晶速率、动态储存模量和降解速率显著提高,对玻璃 化转变温度影响较小。且 POSS 加入后并不改变 PLLA 的结晶机制。在其它方面, 陈一等<sup>[20]</sup>将八聚 (丙基缩水甘油醚)倍半硅氧烷(Ope-POSS)引入 PLA 中,并加入 PLA 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PLAg-GMA)作为增容增韧组分,用熔融共混制备得到了 PLA/PLA-g-GMA/Ope-POSS复合材料。通过研究 表明, PLA-g-GMA 的加入可使 Ope-POSS 在复合材 料中均匀分散, 且随 Ope-POSS 粒子的增加, 大大提 高了强度、热稳定性和疏水性。随 PLA-g-GMA 增 加,复合材料的韧性得到了改善。Xu等[21]通过反应 混合法制备了由 PLLA、右旋聚乳酸(PDLA)和环氧环 己基-POSS(e-POSS)组成的三元纳米复合材料。通过 表征发现, POSS 加入改善了共混物的均聚物结晶和 立构复合结晶,流变性能和耐热性也得到了提高。

POSS 结构使共混物出现疏水性质,降解性也更加稳定。表明以 PLLA 为基体的复合材料具有潜在的广泛应用价值。

复含

目前,对 POSS/PLLA 复合材料已有大量研究,主要集中在 POSS 加入对复合材料结晶性能、 力学性能、热性能等方面的影响。本文利用溶液共 混法,将 POSS 有效地分散在不同相对分子质量的 PLLA中,制备出八苯基-POSS(Op-POSS)/PLLA 复合材料和八乙烯基-POSS(Ov-POSS)/PLLA 复 合材料。不仅将复合材料的结晶形貌、结晶性能和 热稳定性进行表征并与 PLLA 对比,探讨 POSS 的 加入对 PLLA 以上性能的影响,并将不同相对分子 质量的 Op-POSS/PLLA 和 Ov-POSS/PLLA 复合 材料的各项性能进行对比,探讨不同相对分子质量 聚合物基体对复合材料性能的影响。为该类材料进 多的研究提供了实验基础。

★左旋聚乳酸 PLLA)购于济南岱罡生物材料有限公司,其内对分子质量和相对分子质量分布指数由凝胶涂透色谱(GPC)可得,如表1所示;CH₂Cl₂(纯文 99.5%)购于天津市天力化学试剂有限公司; ★基-低聚倍半硅氧烷(Op-POSS)、八乙烯基-低聚倍半硅氧烷(Ov-POSS)由本校周宏伟教授提供。

表 1 凝胶渗透色谱(GPC)分析得到左旋聚乳酸(PLLA) 的相对分子质量和相对分子质量分布指数

Table 1 Molecular weights and molecular weight distribution index of ploy(L-Lactic acid) (PLLA) obtained using gel permeation chromatography (GPC) analyses

Sample	$M_{ m n}/( imes 10^4~{ m g} { m \cdot mol^{-1}})$	$M_{ m w}/M_{ m n}$
PLLA39k	3.9	2.2
PLLA69k	6.9	1.7

Notes:  $M_n$ —Number average molecular weight;  $M_w/M_n$ —Molecular weight distribution index; PLLA39k—PLLA with a number average molecular weight of 39 000; PLLA69k—PLLA with a number average molecular weight of 69 000.

#### 1.2 POSS/PLLA 复合材料的制备

采用溶液共混的方法分别制备 Op-POSS/PL-LA 复合材料和 Ov-POSS/PLLA 复合材料。以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为溶剂,分别将质量分数为 1wt%、5wt%、 10wt%的 Op-POSS 和 Ov-POSS 与 PLLA 超声分 散至溶解,待 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 完全挥发后,放入 40<sup>°</sup>C 的真 空干燥箱干燥至恒重。PLLA 和 POSS/PLLA 复 合材料的具体配比如表 2 所示。



#### 表 2 通过溶液共混制备 PLLA 及低聚倍半硅氧烷(POSS)/PLLA 复合材料

#### Table 2 PLLA and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/PLLA composites prepared by solution blending

Sampla	Mass fraction/wt%			
Sample	Op-POSS	Ov-POSS	PLLA39k	PLLA69k
PLLA39k	0	0	100	0
PLLA69k	0	0	0	100
1wt% Op-POSS/PLLA39k	1	0	99	0
5wt% Op-POSS/PLLA39k	5	0	95	0
10wt% Op-POSS/PLLA39k	10	0	90	0
1wt% Ov-POSS/PLLA39k	0	1	99	0
5wt% Ov-POSS/PLLA39k	0	5	95	0
10wt% Ov-POSS/PLLA39k	0	10	90	0
1wt% Op-POSS/PLLA69k	1	0	0	99
5wt% Op-POSS/PLLA69k	5	0	0	95
10wt% Op-POSS/PLLA69k	10	0	0	90
1wt% Ov-POSS/PLLA69k	0	1	0	99
5wt% Ov-POSS/PLLA69k	0	5	0	95
10wt% Ov-POSS/PLLA69k	0	10 6	0	90

0

Notes: Op-POSS-Octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane; Ov-POSS Octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane.

#### 1.3 表征方法

1.3.1 结晶形貌

采用德国徕卡的偏光显微镜 DM250 观察书品的结晶形貌。将样品从熔融状态分别冷却降至 135℃、140℃恒温观察等温结晶形貌及**隆全** 30℃过程中的结晶形貌。

1.3.2 结晶性能

采用瑞士梅特勒·托利多 DSC-823e 型 DSC 表 征对比不同样品结晶温度和熔融温度的变化。第一 次扫描以 20℃/min 的升温速度从室窗升至 200℃, 保持 2 min,以消除热历史;再以10℃/min的降温 速率从 200℃降到 0℃,恒温 2 min;最后仍以 10℃/min 升温速率从 0℃升至 200℃。

通过日本岛津 XRD-6000 型 XRD 表征不同样品 衍射峰强度的强弱变化来判断样品的结晶能力。扫描 范围 2θ 为 5°~35°,扫描速率为4.0°/min。

1.3.3 热稳定性

采用瑞士梅特勒-托利多 TGA/DSC1 型 TGA 对样品稳定性进行分析,通过观察初始热分解温 度、终止热分解温度和最大热分解速率对应的温 度,得出不同样品热稳定性的差异。在 Ar 气氛中 测试其热失重曲线,气体流量为 50 mL/min,温度 范围为 30~600℃,升温速率为 10℃/min。

#### 2 结果与讨论

### 2.1 POSS/PLLA 复合材料的结晶形貌

2.1.1 PLLA 结晶形貌图 1、图 2 分别为 PLLA39k、PLLA69k 于

▲35℃和140℃等温结晶后再降温至30℃的均聚物 结晶形象。从图中可明显观察到黑色十字消光

等温结晶之程中,PLLA 在 140℃下的球晶尺 寸远大于 10℃下的球晶尺寸;且在 140℃时,PL-LA39k PLLA69k 的成核点比 135℃时少。说明 测量 围内较高的结晶温度使 PLLA 形成更完整 的球晶。

在降至 30℃的过程中,裂纹缓慢形成。这是由 于降温过程中聚合物与基底的热膨胀系数不同及球 晶自身径向和切向上的热膨胀系数不同,温度越低,球晶表面受到的作用力越大,因此随着温度的 降低裂纹越来越多<sup>[22]</sup>。这也验证了 PLA 加工性 差、在室温下很脆,材料中的大尺寸球晶会引起材 料脆性。

2.1.2 Op-POSS/PLLA 和 Ov-POSS/PLLA 结晶 形貌

图 3~图 6 分别为 1wt% Op-POSS/PLLA39k、 1wt% Op-POSS/PLLA69k、1wt% Ov-POSS/PL-LA39k、1wt% Ov-POSS/PLLA69k 于 135℃ 和 140℃等温结晶后,再降温至 30℃过程中的结晶形 貌。与 PLLA 一样,可观察到明显的黑十字消光现 象,且 Ov-POSS/PLLA 中出现了环带球晶。

等温结晶过程中,分别对比图 3 与图 4 及图 5 与图 6 发现,较高的结晶温度可促进 PLLA 形成更 完整的球晶。与 PLLA 均聚物相比, POSS/PLLA 复合材料的成核点明显增多,单个球晶的尺寸较



图 1 PLLA39k 于 135℃、140℃下等温结晶图像和进入步铃却至 30℃后的裂纹热台偏光显微镜(POM)图像 Care (POM) Fig. 1 Isothermal crystallization images of PLLA39k  $35^{\circ}$ C, by polarizing micros down to 30℃



图 2 PLLA69k 于 135℃、140℃下等温结晶图像和进一步冷却至 30℃后的裂纹 POM 图像 Fig. 2 Isothermal crystallization images of PLLA69k at 135°C, 140°C and crack images after being further cooled down to 30℃ by POM

小、数量较多。可以明显观察到 Op-POSS 和 Ov-POSS, 且球晶以 POSS 为成核点向四周径向生 长。说明 POSS 在复合材料结晶过程中作为成核 剂起到成核作用,引发成核并增加 PLLA 的成核 密度。

在降至 30℃的过程中,裂纹缓慢形成。相比 POSS/PLLA39k 复合材料, POSS/PLLA69k 复合 材料的晶片厚度较大,这是由于 PLLA69k 比 PL-LA39k分子链段长,分子链流动性差,黏度大,随 之裂纹的深度、宽度也较大。



图 3 1wt% Op-POSS/PLLA39k于135℃、140℃下等褐结晶图像和进一步冷却至 30℃后的裂纹 POM 图像 Fig. 3 Isothermal crystallization images of 1wt% OppOSS/PLLA39k和135℃, 140℃ and crack images after being further cooled down to 30℃ by POM



图 4 1wt% Op-POSS/PLLA69k于135℃、140℃下等温结晶图像和进一步冷却至 30℃后的裂纹 POM 图像 Fig. 4 Isothermal crystallization images of 1wt% Op-POSS/PLLA69k at 135℃, 140℃ and crack images after being further cooled down to 30℃ by POM

### 2.2 POSS/PLLA 复合材料的结晶性能

2.2.1 Op-POSS/PLLA 结晶温度及熔点

图 7 为 PLLA 和 Op-POSS/PLLA 复合材料的 DSC 降温升温曲线对比。由图 7 (a) 看出, PL-LA39k、PLLA69k 的结晶温度分别为 102.8℃、 104.1℃, Op-POSS/PLLA 结晶温度均在 110℃以 上。表明 Op-POSS 的加入,使 PLLA 的结晶温度 提高。这是由于 Op-POSS 在 PLLA 基复合材料中 有成核作用,降温过程中,在较高温度时,PLLA 分 子链的活动更容易,PLLA 以 Op-POSS 为成核点结 • 3056 •

图 5 1wt% Ov-POSS/PLLA39k 于 135℃、140℃下等通结晶图像和进步冷却至 30℃后的裂纹 POM 图像 Fig. 5 Isothermal crystallization images of 1wt% Ov OSS/PLLA39 135℃, 140℃ and crack images after being further cooled down to 30% by POM



图 6 1wt% Ov-POSS/PLLA69k于135℃、140℃下等温结晶图像和进一步冷却至 30℃后的裂纹 POM 图像 Fig. 6 Isothermal crystallization images of 1wt% Ov-POSS/PLLA69k at 135℃, 140℃ and crack images after being further cooled down to 30℃ by POM

晶或在其周围聚集结晶,从而导致结晶温度升高。 由图 7(b)可以看出,PLLA39k 和 PLLA69k 的熔融温度分别为 168.7℃、176.2℃。但在 Op-POSS/PLLA 复合材料中,Op-POSS 作为异质核存 在,影响了晶体的完善程度,因此其熔融温度相比 均聚物降低了 3~4℃。还可观察到, PLLA39k 和 PLLA69k 分别在 94.3℃和 101.1℃处出现冷结晶 峰,而Op-POSS/PLLA 复合材料在升温过程中冷 结晶峰消失。说明 Op-POSS 加入后, PLLA 的结 晶能力明显提高。

复




结晶温度增加。

图 8(b)与图 7(b)得出的结果一致,Ov-POSS 加入后,因为异质核的作用,Ov-POSS/PLLA 复合材料的熔融温度略微降低。Ov-POSS/PLLA 复合材料在升温过程中,冷结晶峰没有出现,说明 PLLA 结晶能力提高。

2.2.3 POSS/PLLA 结晶能力

图 9(a)为 PLLA 和 Op-POSS/PLLA 复合材料 的 XRD 曲线。可明显看出, Op-POSS/PLLA 复合 材料衍射峰的位置为  $2\theta = 8.1^{\circ}$ 、16.5°和 18.7°,其 中 16.5°和 18.7°处为 PLLA 均聚物的特征衍射峰。 Op-POSS/PLLA 复合材料在  $2\theta = 8.1^{\circ}$ 出现了新的 衍射峰,这一衍射峰归属于 Op-POSS/PLLA 复合 材料中 Op-POSS 组分。因为 Op-POSS 组分与 PL-LA 链段之间不相容, 所以 Op-POSS 组分自组装形 成了微相区,出现特征衍射峰。还可以观察到加入 Op-POSS 后, 1wt% Op-POSS/PLLA39k、5wt% Op-POSS/PLLA39k, 1wt% Op-POSS/PLLA6% 复合材料的衍射峰强度增强,且衍射峰强度与Op-POSS 的含量成正比,但 10wt% Op-PSSS/PL LA39k、5wt% Op-POSS/PLLA69k 复合材料的符 射峰强度却减小,这是由于 Op-PQSS 作为成核外 促进了 PLLA39k 的结晶, 但当 Op-POSS 含量过高 时,会阻碍 PLLA 的链段运动;从而阻碍了 结晶。相对于 PLLA, PLLA69k 的黏度 链段的 运动更困难,当 Op-POSS 含量过高时 对 LA69k 链段运动的阻碍作用更强。因此



含量高对 PLLA69k 结晶的抑制比明显。

图 9(b)为 PLLA 和 Ov-POSS/PLLA 复合材 料的 XRD 曲线。同样由于 Ov-POSS 组分与 PLLA 链段之间不相容,可明显看出,Ov-POSS 的特征衍 射峰在 9.7°处。不同质量分数的 Ov-POSS 加入 后,1wt% Ov-POSS/PLLA39k、5wt% Ov-POSS/ PLLA39k、10wt% Ov-POSS/PLLA39k 和 1wt% Ov-POSS/PLLA69k, 5wt% Ov-POSS/PLLA69k 的衍射峰强度均增加,但衍射峰强度与 Ov-POSS 含量成反比。这是由于 Ov-POSS 作为成核剂促进 了 PLLA 的结晶,但 Ov-POSS 含量越大,其对链 段运动阻碍越多,使 PLLA 的结晶能力随 Ov-POSS 含量的增加而减弱。这说明对于 PLLA39k, POSS 对 PLLAS9k 结晶的促进效果大于阻碍效果; ♂对于 PL↓③9k,当 Ov-POSS 的含量在 1wt%~ 何时, Ov-PCSS 对 PLLA69k 结晶的促进 效果大于阻碍效果。同样因为 PLLA69k 相对分子 所以高含量 Ov-POSS 对其结晶的抑制作 用更明显。

复名

#### 2.3 POSS/PLLA 复合材料的热稳定性

10 和图 11 分别为不同含量的 Op-POSS/
LA69k 和 Ov-POSS/PLLA69k 复合材料的
TGA和DTG曲线。从图 10(a)和11(a)可以看出,
PLLA在247.5℃下开始发生热分解,364.7℃时热分解结束,而 POSS/PLLA 复合材料在250~



图 9 Op-POSS/PLLA (a)和 Ov-POSS/PLLA (b)复合材料的 XRD 曲线 Fig. 9 XRD patterns of Op-POSS/PLLA(a) and Ov-POSS/PLLA(b) composites



图 10 不同质量分数的 Op-POSS/PLLA69k 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线 Fig. 10 TGA and DTG curves of Op-POSS/PLLA69k composite Child different mass fraction of Op-POSS





270℃开始发生热分解,390℃左右热分解结束。因此,POSS的加入提高了聚合物的初始热分解温度和终止热分解温度。相比于 PLLA 均聚物,POSS/PLLA69k 复合材料的分解曲线移向高温区域,意味着其热稳定性有所提高。

从图 10(b)和 11(b)可以看到, PLLA 均聚物 最大热分解速率对应的温度为 326.1℃。三种不同 质量分数的 POSS/PLLA69k 复合材料最大热分解 速率对应的温度相差不大(在 373℃~379℃之间), 但远远大于 PLLA,说明 POSS 加入使 PLLA 的热 稳定性大大提高。综上, POSS 的加入提高了 PL-LA 的分解温度、热稳定性。这是由于 POSS 的有 机基团连接着高耐热性的 Si,且其具有很强的刚性 和氢键效应,因此在同一高温下,聚合物/PLAA 复合材料比一般聚合物材料更加稳定。

#### 3 结 论

(1) 在本实验的测量范围内, 笼型多面体低聚 倍半硅氧烷/左旋聚乳酸(POSS/PLLA)复合材料 在较高的结晶温度时结晶速率较慢,同时高温也可 促使材料形成完整的球晶;裂纹在降温过程中缓慢 形成;另外, POSS 作为一种成核剂可引发成核并 增加 PLLA 的成核密度,从而提高其结晶速率。

(2)随着八苯基-POSS(Op-POSS)、八乙烯基-POSS(Ov-POSS)组分的加入,Op-POSS/PLLA和 Ov-POSS/PLLA复合材料的结晶温度均提高到 110℃以上,其中Ov-POSS/PLLA复合材料的结晶 温度提高的较多。由于 POSS 作为异质核存在,复 合材料的熔点略有降低。且以相对分子质量为 96 000 的 PLLA 为基体的复合材料结晶温度和熔 融温度更高。

(3) 因为 Op-POSS 和 Ov-POSS 的相容性差, 所以在 POSS/PLLA 复合材料的 XRD 曲线中观察 到它们的特征衍射峰分别在  $2\theta = 8.1^{\circ}$ 和 9.7°处。另 外, POSS 对 PLLA 结晶过程的影响是成核效应和 阻碍分子链运动的协同作用,当其含量较低时, POSS 的成核作用占主导地位;而含量较高时, POSS 对 PLLA 分子链运动的阻碍作用逐渐增强。 且 POSS 的阻碍作用对相对分子质量高的 PLLA 更明显。

(4) 随着 POSS 的加入, POSS/PLLA 复合材 料的初始热分解温度、终止热分解温度和最大热分 解速率对应的温度均提高,说明 POSS 的加入提高 puad 了 PLLA 的热稳定性。

#### 参考文献:

- [1] HARRIS A M, LEE E C. Durability of polylectide-based polymer blends for injection-molded application [J]. Journa of Applied Polymer Science, 2013, 128(3), 2136-2144
- 王小东,李明玲,万新军,等. 聚乳酸材料的国内外最新研  $\begin{bmatrix} 2 \end{bmatrix}$ 究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 4-6. WANG X D, LI M L, WAN X J, et al. The letest develop ment of polylactic acid materials at domestic and abroad J. New Chemical Materials, 2012, 40(9): 4-6 (in Chinese
- 「3 ] 沈鑫, 宿烽. 聚乳酸类生物材料的生物相容性研究概述[J]. 生物医学工程与临床, 2013, 17(4): 402-405. SHEN X, SU F. Biocompatibility of polylactic acid biomaterials [J]. Biomedical Engineering and Clinical Medicine, 2013, 17(4): 402-405 (in Chinese).
- [4] LIUCB, DIZ, DE-GUANLI. Preparation and characterization of biodegradable polylactide (PLA) microspheres encapsulating ginsenoside Rg3 [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(5): 588-591.
- 「5] 马修钰, 王建清, 王玉峰, 等. 聚乳酸改性的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(5): 57-59. MAXY, WANGJQ, WANGYF, et al. Research progress of polylactic acid modification[J]. Modern Plastic Pro-
- 「6] 曹丹,吴林波,李伯耿,等.聚乳酸纳米复合材料的研究进 展[J]. 高分子通报, 2007(10): 15-20.

cessing Applications, 2016, 28(5); 57-59 (in Chinese).

CAO D, WU L B, LI B G, et al. Research progress in poly-

lactic acid nanocomposites[J]. Polymer B 15-20 (in Chinese).

- 「7] 余凤湄,赵秀丽,王建华,等,聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合 材料的结晶性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 94-96. YU F M, ZHAO X L, WANG J H, et al. Study on crystallization properties of polylactic acid/montmorillonite nanocomposites[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(4): 94-96 (in Chinese).
- 「8] 曹秀香,张晶,王亮,等.改性纳米 MgO/PLLA 复合薄膜的 制备及性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1452-1456. CAO X X, ZHANG J, WANG L, et al. Preparation and properties of modified nano-MgO/PLLA composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1452-1456 (in Chinese).
- 「9 ] x d t, 马红杰, 朱兴松, 等. 聚乳酸/纳米二氧化硅原位复 2008. 35(6)66-69.
  - LIU AMA H J, ZHU X S, et al. Preparation and properties of PLA/nano-stipa in situ composites [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2008, 35(1): 66-69 (in Chinese).
  - 蔡诚、中国翌, 宋国林, 等. 纳米 SiO2 驻极体/聚乳酸复合熔 喷,织造材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34 **4**86-493.
  - CAI C, TANG G Y, SONG G L, et al. Preparation and properties of nano-SiO2 electret/polylactic acid composites, meltblown nonwovens[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 486-493 (in Chinese).
- 「11〕 石坚,卢秀萍,李红月,等. SiO<sub>2</sub>-MWNTs/聚乳酸复合材料 的冷结晶动力学及球晶形态[J].复合材料学报,2015,32 (3): 737-743.

SHI J, LU X P, LI H Y, et al. Cold crystallization kinetics and spherulitic morphology of SiO2-MWNTs/polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (3): 737-743 (in Chinese).

- [12] 吴艳菊,康世文,尚记刚,等.碳纳米管/聚乳酸复合材料的 制备与性能分析[J]. 塑料, 2017, 46(3): 34-38. WU Y J, KANG S W, SHANG J G, et al. Preparation and property analysis of carbon nanotubes/polylactic acid composites[J]. Plastics, 2017, 46(3): 34-38 (in Chinese).
- [13] HU X, AN H, LI Z M, et al. Origin of carbon nanotubes induced poly (L-Lactide) crystallization; Surface induced conformational order [J]. Macromolecules, 2009, 42(8): 3215-3218.
- [14] 田蓉,王贤保,陈蓉,等.可降解碳纳米管/聚乳酸复合材料





的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 26-30.

TIAN R, WANG X B, CHEN R, et al. Preparation and properties of biodegradable carbon nanotubes/polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28 (1): 26-30 (in Chinese).

- [15] XU J Z, ZHANG Z J, XU H, et al. Highly enhanced crystallization kinetics of poly(L-Lactic acid) by poly(ethylene glycol) grafted graphene oxide simultaneously as heterogeneous nucleation agent and chain mobility promoter[J]. Macromolecules, 2015, 48(14): 4891-4900.
- [16] GIRDTHEP S, SANKONG W, PONGMALEE A, et al. Enhanced crystallization, thermal properties, and hydrolysis resistance of poly(L-lactic acid) and its stereocomplex by incorporation of graphene nanoplatelets[J]. Polymer Testing, 2017, 61: 229-239.
- [17] 丁静.多官能化及其生物可降解纳米杂化材料的制备与研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2012. 120 DING J. Preparation and study of multifunctional and biode gradable nanocomposites[D]. Chengdu: University of Ele tronic Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [18] GOFFIN A L, DUQUESNE E, RAQUEZ J polyester grafting onto POSS nanocage by ring-opening poly merization to high performance polyester/POSS nano ites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010

9415-9422.

[19] 于静,邱兆斌. 生物降解高分子/笼型倍半硅氧烷纳米复合 材料的制备、结晶行为与性能研究进展[J]. 高分子通报, 2013(4), 11-17.

> YU J, QIU Z B. Preparation of biodegradable polymer/POSS nanocomposites research progress of their crystallization behavior and properties [J]. Polymer Bulletin, 2013(4): 11-17 (in Chinese).

[20] 陈一,罗礼发,曾广胜,等. PLA-g-GMA/Ope-POSS/PLA 复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(1): 61-70.

> CHEN Y, LUO L F, ZENG G S, et al. Preparation and properties of PLA-g-GMA/Ope-POSS/PLA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33 (1): 61-70 (ichinese).

[21] XU H, TANG S, CHEN J, et al. Crystalline, thermal and properties of poly(L-Lactic acid)/poly(D-Lacbiodegrada tic ac POSS melt blends[J]. Polymer-Plastics Technology Engineering, 2016, 55(10): 1000-1011.

超雯. PLL OSS 有机无机杂化材料的结晶行为研究

Study on crystallization behavior of PLLA/ POS organic-inorganic hybrid materials [D]. Guangzhou:



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180126.001

# 

### 刘俊威,高山俊\*,沈春晖,王凯,李思宇

(武汉理工大学 材料科学与工程学院,武汉 430070)

利用熔融共混法制备多聚芳基磷酸(BDPB)-倍半硅氧烷(SPH)-聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸 要. 丁酯的三元共聚物(ASA)、BDPB-有机蒙脱土(OMMT)-PC/ASA两种阻燃增强复合材料。通过 XRD、TG、极限 氧指数(LOI)、SEM、XPS、DMA等对所制备 BDPB-SPH-PC/ASA、BDPB-OMMT-PC/ASA 两种复合材料的微 观结构、燃烧性能及动态力学性能进行表征。结果表明:BDPB-SPH 和 BDPB-OMMT 两种复配阻燃体系对 PC/ ASA 复合材料都具有优异的阻燃协同作用, BDPB-SPH-PC/ASA 和 BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材料的燃烧等 级(UL-94)都可以达到 V-0级别, LOI分别达到 30.4% 和 31.2%, 同时残炭量分别增加至 12.43% 和 14.24%。 随着复配阻燃剂 BDPB-SPH 和 BDPB-OMMT 的加入,增强后的 PC/ASA 复合材料的残余炭层结构更加致密与 紧凑, 燃烧过程中阻燃剂 BDPB、SPH 和 OMMT 会迁徙到 🐼 ASA 材料的袋面, 形成更稳定的保护层, 从而提 高 PC/ASA 复合材料阻燃性能。DMA 结果表明, BDPLOPH 和 BDPLOMMT 两种阻燃体系的加入都会降低 PC/ASA 复合材料的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>),且在到达32,前可明显提为组燃复合材料的储能模量。 三元共聚物;复合材料;阻燃;磷酸酯。倍半硅氧烷;20北改性蒙脱土 关键词: 1000-3854 018)11-3062-11 中图分类号: 文献标志码 TQ325.2

# Flame-retardation synergism and dynamic mechanical properties of polycarbonate/ASA composites modified by Silicon and organo-phothate containing flame retardants

LIU Junwei; GAO Shanjun<sup>\*</sup>, SHEX Chunhui, WANG Kai, LI Siyu

(Institute of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Polycarbonate/acrylonitrile styrene acrybe (PC/ASA) composites modified with two kinds of synergistic flame-retardant systems, *p*-bis-(diphenylousphoryloxy)-benzol (BDPB)-silsesquioxanes, phenyl, hydroxyterminated(SPH) and BDPB-organically modified montmorillonite(OMMT), respectively, were prepared by melt compounding. The microstructure, combustion behavior and dynamic mechanical properties were investigated by XRD, TG, limiting oxygen index(LOI), SEM, XPS and DMA test. The results indicate that the BDPB-SPH and BDPB-OMMT flame-retardant systems exhibit a synergistic effect. The BDPB-SPH-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA composites could reach V-0 rating in vertical burning test (UL-94), and the LOI of the composites reach 30.4% and 31.2%, respectively. The residual of BDPB-SPH-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA could increase to 12.43% and 14.24%, respectively. With the loading of BDPB-SPH and BDPB-OMMT flame-retardant systems, the microstructure of residual layer becomes more compact. BDPB, SPH and OMMT tend to accumulate at the surface during combustion, which could promote the formation of stable layer and as a result enhance the flame retardant properties. The glass transition temperature( $T_g$ ) of BDPB-SPH-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA compos-

**引用格式**:刘俊威,高山俊,沈春晖,等. 硅-磷复配阻燃剂对聚碳酸酯/ASA 复合材料阻燃性能及动态力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3062-3072.

LIU Junwei, GAO Shanjun, SHEN Chunhui, et al. Flame-retardation synergism and dynamic mechanical properties of polycarbonate/ASA composites modified by silicon and organo-phosphate containing flame retardants[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3062-3072 (in Chinese).

收稿日期: 2017-10-26; 录用日期: 2018-01-12; 网络出版时间: 2018-01-29 15:36

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180126.001

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0912)

通讯作者:高山俊,博士,教授,研究方向为精细高分子的合成与性能、高分子复合材料 E-mail: sjgao@whut.edu.cn



ites shift to low temperature, and the storage modulus of the composites are enhanced before  $T_{\rm g}$ .

**Keywords:** polycarbonate/acrylonitrile styrene acrylate; composites; flame retardant; phosphate; silsesquioxanes; montmorillonite

聚碳酸酯(PC)是指分子链含有碳酸酯键的高 分子聚合物,其中芳香族聚碳酸酯由于其卓越的综 合性能而被广泛应用<sup>[1-2]</sup>。PC具有很高的热稳定性 与尺寸稳定性,综合力学性能优异且透明。丙烯 腈-苯乙烯-丙烯酸丁酯的三元共聚物(ASA)是以交 联聚丙烯酸丁酯(PBA)为核,外层接枝丙烯腈-苯 乙烯共聚物(SAN)为壳的核壳结构,其外层接枝的 SAN 树脂可以作为 SAN 基体和橡胶相之间的键接 相容剂,ASA 树脂较丙烯腈-苯乙烯-丁二烯的三元 共聚物(ABS)树脂具有更好的耐候性<sup>[3]</sup>。PC/ASA 复合材料综合了 PC、ASA 树脂各自优异的性能,同 时改善了 PC 的缺口敏感性与不易加工等缺点<sup>[4]</sup>。

然而, PC/ASA 复合材料的燃烧及热稳定性较 差,极大限制了其应用。近年来,磷系阻燃剂由于 其优异的阻燃效率且环保,常用于 PC 树脂的阻燃 但磷系阻燃剂也会因其增塑作用常导致基体的热变 形温度降低,同时目前常见的磷系阻燃剂、磷量并 不高,磷系阻燃剂添加量较大[5-7]。硅系阻燃剂作 为阻燃协效剂具有高效的阻燃效率,但其成本较 高,在工业领域应用较少[8]。有机改性蒙脱土 (OMMT)由于其良好的阻隔性, 燃烧过程中可以 阻碍 O<sub>2</sub> 与热量的传递,常与其他阻燃剂复配使 用<sup>[9-11]</sup>。目前国内外学者对 PC 及其复合材料的阻 燃有一定研究。宋健等[12]采用聚硼硅氧烷分别与 磷酸三苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、有机磷 酸酯(PX230)复配阻燃增强 PC,研究发现,复配体 系可以提高 PC 的极限氧指数(LOI),且适当的复 配阻燃剂还可以提高 PC 的力学性能和材料透光 率。Feng 等<sup>[13]</sup>采用复配阻燃剂固态双酚 A-双(二 苯基磷酸酯)与 OMMT 阻燃增强 PC, 高温 TG 结 果显示,复配阻燃剂可以提高 PC 的热稳定性,但 XPS的结果显示,其对残炭内外层的 C/O 比增加 并不明显。

本研究采用多聚芳基磷酸酯(BDPB)分别与倍 半硅氧烷(SPH)和OMMT 经熔融共混得到阻燃增 强 PC/ASA 复合材料。通过 XRD、TG、LOI、 SEM、XPS、DMA 等测试手段,比较两种磷-硅复 配阻燃体系和单独添加 BDPB 的组分对 PC/ASA 复合材料燃烧及动态力学性能的影响,得出最佳协 同阻燃体系。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

聚碳酸酯(PC, Makrolon 2805,德国拜耳公司),PC使用前在 120℃烘箱干燥 10 h;丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸丁酯三元共聚物(ASA, PW-978B,台湾奇美公司),使用前在 80℃烘箱干燥10 h;多聚芳基磷酸酯(BDPB,浙江万盛股份有限公司),分子式为 C<sub>30</sub> H<sub>24</sub> O<sub>8</sub> P<sub>2</sub>,相对分子质量为 574.45 g/mol,磷含量为 12.5%,其分子结构如 图 1 所示;倍半硅氧烷(SPH,美国道康宁公司),是一种诱基为羟基和苯基的倍半硅氧烷,其分子 结构如图 2 所示;有机改性蒙脱土(OMMT, **1**,**R**2,浙江丰的新材料股份有限公司),阳离子交换能力为300~120 mmol/100 g,由双长链季铵盐 改性;案四氟乙烯(**O**TFE,广州松柏化工有限公司),近滴落剂、防止燃烧过程中基体及炭层的



图 1 多聚芳基磷酸酯(BDPB)的分子结构示意图 Fig. 1 Chemical structure of *p*-bis-(diphenylphosphoryloxy)benzol(BDPB)



图 2 倍半硅氧烷(SPH)的分子结构示意图 Fig. 2 Chemical structure of silsesquioxanes, phenyl, hydroxy-terminated(SPH)

#### 1.2 实验过程

所有的实验原材料(PC、ASA、BDPB、SPH、



OMMT 和 PTFE)在共混前于适当的温度干燥,具体各组分的原料配比如表 1 所示。各原料按组分需求称取混合均匀后,在双螺杆挤出机中(KET-20,南京科尔克挤出装备有限公司)进行熔融共混,挤出机转速为 120 r/min,挤出温度为 220~240℃,

经冷却后造粒。随后经过注塑机(JN88-E、震酷视 械有限公司)注塑得到所需尺寸样条,其中注塑温 度为250℃,注塑压力为10 MPa,注塑时间为12 s, 冷却时间为6 s。注塑成型的样条在80℃烘箱中进 行退火处理10 h,以消除内应力。

#### 表 1 聚碳酸酯/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸丁酯三元共聚物(PC/ASA)、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA、 BDPB-有机改性蒙脱土(OMMT)-PC/ASA 原料配比

 Table 1
 Composition of polycarbonate/acrylonitrile styrene acrylate (PC/ASA), BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA,

 BDPB-organically modified montmorillonite (OMMT)-PC/ASA composites
 wt%

	0	•			<u>^</u>	
Material	PC	ASA	BDPB	SPH	OMMT	PTFE
PC/ASA	69.7	29.8	0	0	0	0.5
BDPB-PC/ASA	62.7	26.8	10	0	0	0.5
BDPB-SPH-PC/ASA	62.7	26.8	8	2	0	0.5
BDPB-OMMT-PC/ASA	62.7	26.8	8	0	2	0.5
			2	•		

Note: PTFE-Polytetrafluoroethylene.

#### 1.3 性能测试与表征

采用 XRD(日本理学, RU-200B)进行衍射测 试,其中入射 X 射线波长为 0.154 nm,加速器 压为 40 kV,电流为 50 mA,测试温度为室温 扫 描速度为 2°/min,扫描范围为 2°~20°。

采用氧指数测试仪(江宁分析仪器),JF-3), 根据国标 GB/T 2406.2—2009<sup>[14]</sup> 规定进行 LOI 测 试,样条尺寸为 100 mm×10 mm 4 mm。采用垂 直燃烧仪(菲尼克斯质检仪器公司,PX-03-001), 根据国标 GB/T2408—2008<sup>[15]</sup> 规定进行垂直燃烧 (UL-94)测试,样条尺寸为 130 mm×13 mm× 3.2 mm。每组分样条测试 5 根后取平均值。

采用 TG(德国耐驰, STA449F3)对材料进行 热稳定性测试。每组样品称取 8~10 mg, 气氛为 N<sub>2</sub>。测试温度为 30~ 800℃,升温速率为 10℃/min。

采用 SEM(德国蔡司, Zeiss Ultra Plus apparatus)对残余炭层微观结构进行分析。将熔融共混得 到的 PC/ASA 复合材料置于 600℃ 马弗炉中处理 10 min, 然后进行喷金处理增加导电性,加速电压 为 5 kV。

采用 XPS(美国, ESCALAB 250Xi, 能量分辨 率为 0.45 eV)对残余炭层元素变化进行分析。将 熔融共混得到的 PC/ASA 复合材料置于 600℃马弗 炉中处理 10 min, 结合能扫描范围为 0~1 200 eV。

采用 DSC(美国 PE, DMA8000)对 PC/ASA 进行三点弯曲动态热力学分析。测试温度为 30~ 190℃,升温速率为 3℃/min,频率为1 Hz,样品的 ❤️为 40 mm≪10 mm×2 mm。

与讨论

## 2.1 BDPB-OMMT C/ASA 复合材料结构

**OMMT、OMT-PC/ASA**复合材料、BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材料的 XRD 测试图谱如图 3 所示。可如,OMMT 对应的 2θ 角为 3.44°时,根据 布拉格方程可知,其对应的层间距为 2.57 nm。当 OMMT 加入到 PC/ASA 复合材料体系后,OM-MT-PC/ASA 复合材料的层间距扩大到 2.87 nm, 此结果证明了 PC/ASA 复合材料的分子链可以部 分插入到 OMMT 层间,促进插层结构的形成,从 而增加了蒙脱土层与层之间的距离。然而,层间距 的增长非常有限,这可能归结于 PC 分子链苯基的 存在导致的较高熔体黏度,只有很小一部分的分子



Fig. 3 XRD patterns of OMMT, OMMT-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA

链可以有效插入蒙脱土层间,这也限制了蒙脱土对 PC/ASA 复合材料阻燃性能的提升。随着 BDPB 的加入可以发现,BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材 料的层间距增加至3.5 nm,层间距的大幅提升证明 了由于 BDPB 具有良好的增塑作用使 PC、ASA 分 子链更加有效的插入蒙脱土层间,有助于 OMMT 对 PC/ASA 分子链的物理交联作用,从而限制分 子链的热运动,更好的保持 PC/ASA 分子链燃烧 时的初始形状。XRD 结果表明,BDPB 的加入有利 于 OMMT 对 PC/ASA 复合材料插层结构的形成, 在一定程度上提高了 OMMT 对 PC/ASA 复合材 料的阻燃效率。

#### 2.2 阻燃 PC/ASA 复合材料的热稳定性

阻燃剂 BDPB、SPH、OMMT 和 PC/ASA 复 合材料、BDPB-PC/ASA 复合材料、BDPB-SPH-PC/ASA 复合材料、BDPB-OMMT-PC/ASA 复合 材料的 TG 和 DTG 曲线分别如图 4 和图 5 所示。 阻燃剂 BDPB、SPH、OMMT 和 PC/ASA 复合 料的热稳定性参数如表 2 所示。由图4(a)和图(b)







可知, 三种阻燃剂(BDPB、SPH、OMMT)都具有 良好的热稳定性, 尤其是倍半硅氧烷阻燃剂 SPH, 在 800℃下 SPH 的残炭率可达 70.4%, 同时最大 热失重速率所对应的温度高达 600℃, 有助于提高 复合材料的热稳定性。由图 5(a)和图5(b)可知, PC/ASA 复合材料在加阻燃剂前其热分解过程接 近一步完成, 且最大热失重速率发生于 420.1℃, 随着 BDPB、SPH、OMMT 的加入, PC/ASA 的热 分解步骤分为两步完成:(1)对应于 ASA 树脂的分 解;(2)对应于 PC 树脂的分解。相较于未添加阻燃 剂的 PC/ASA 复合材料, 加入 BDPB 后 PC/ASA 复合材料的初始分解温度会微弱提前, 可能是由于 BDPB 的增塑作用以及 BDPB 自身分解造成的。

加入 BDPB 后 PC/ASA 复合材料在第二步分 解过程中最大热失重速率所对应的温度有很大提 升,由 420.1℃ 增加至 481.2℃。BDPB 作为一种 磷酸酯可以促进 PC 进行弗瑞斯重排,随后再与 PC 的分解产物发生反应以促进交联结构的产生,增强 PC 的热稳定性<sup>[16-18]</sup>,整个过程如图 6 所示。与此



#### 表 2 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA、BDPB-OMMT-PC/ASA 热力学参数 Table 2 Thermal decomposition parameters of PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA from TGA

Sample	$T_{ m onset}/{ m C}$	$T_{\rm max1}/{ m C}$	$T_{\rm max2}/{ m °C}$	Mass loss rate at $T_{\rm max1}/(\% \cdot {\rm min}^{-1})$	Mass loss rate at $T_{max2}/(\sqrt[9]{0} \cdot min^{-1})$	Residues at 800℃/%
BDPB	302.0	371.0	_	4.0		5.41
SPH	250.5	600.0		1.9		70.42
OMMT	272.7	323.2	392.7	3.1	2.0	54.34
PC/ASA	371.7	420.1		9.5		10.18
BDPB-PC/ASA	368.8	414.9	481.3	8.3	5.3	11.32
BDPB-SPH-PC/ASA	366.8	415.8	474.9	7.8	5.2	12.43
BDPB-OMMT-PC/ASA	371.2	418.6	508.8	9.8	5.3	14.24

Notes:  $T_{onset}$ —Temperature at 5% mass loss;  $T_{max1}$ —Temperature at maximum mass loss rate in step 1;  $T_{max2}$ —Temperature at maximum mass loss rate in step 2.



图 6 PC 的弗里斯重排及重排后产物与 BDPB 反应过程 Fig. 6 Fries rearrangement of PC and the transesterification reaction with BDPB

同时,BDPB-PC/ASA 复合材料的残炭量也由 10.18%增加至 11.32%,Schartel 等<sup>[16]</sup>利用热重 红外联用测试(TG-FTIR)发现,随着磷系阻燃剂的 加入,PC/ASA 复合材料在分解过程中,CO<sub>2</sub> 的释 放量明显提升,同时苯酚衍生物的释放量降低。由 于在整个分解过程中C元素含量是一定的,挥发物 中C元素损耗的降低对应于残炭量的提升。同时 研究还发现,整个分解过程中可燃性气体 CO 和甲 烷的释放量也会降低,更有利于 PC/ASA 复合材 料热稳定性的提升<sup>[19]</sup>。随着倍半硅氧烷 SPH 的加入,相较于 BDPB-PC/ASA 复合材料,PC 段最大热失重速率对应温度由 481.3℃ 降低至 474.9℃。 SPH 的加入阻碍了低分子挥发物的释放,而低分子挥发物会影响 PC 的交联,导致 PC 与挥发物反应产生侧链,随着温度的升高又产生苯酚衍生物, 不利于有机炭层的形成<sup>[17]</sup>。但 BDPB-SPH-PC/ ASA 复合材料的残炭量却由 11.32% 增加至 12.43%,这是由于高温下 PC 与 SPH 具有不同的 溶解度与黏度。SPH 受热迁徙至 PC/ASA 表面, 形成高分子梯度材料,生成含有 Si-C 和 Si-O 键 的无机隔热保护层,增强炭层的稳定性[20]。同时 SPH 自身具有很高的热稳定性与残炭量,因此 BD-PB-SPH-PC/ASA 复合材料残炭量高于 BDPB-PC/ ASA 复合材料。随着 OMMT 的加入,相较于 BD-PB-PC/ASA 复合材料, BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材料的 PC 段最大热分解速率所对应温度由 481.3℃ 增加至 508.8℃。这是由于 OMMT 中的 烷基铵盐发生霍夫曼降解,形成具有催化活性的酸 性点[11],此过程可以促进炭层的形成。除此之外, PC/ASA 复合材料分子链插入蒙脱土层间后,分子 链的热运动会被限制。Feng 等<sup>[21]</sup>还发现蒙脱土的 加入可以促进炭层产生更多的交联结构,证明了蒙 脱土也可以促进 PC 发生弗瑞斯重排。BDPB-OM-MT-PC/ASA 复合材料的残炭量由 10.18% 增加至 14.24%, BDPB-OMMT 复配阻燃剂增强了 PC/ ASA复合材料的热稳定性。热重分析结果表明O BDPB-SPH 和 BDPB-OMMT 复配阻燃剂,相较于 添加单组分 BDPB 阻燃剂,能更加有效地提高 PC ASA 复合材料的热稳定性。

#### 阻燃 PC/ASA 复合材料的燃烧性能 2.3

图 7 为经 LOI 测试后 PC/ASA、 BDPB-PC ASA, BDPB-SPH-PC/ASA, BDPB-OMMT-ASA 复合材料样条的图片。可知 BDPB.









(a) PC/ASA

(b) BDPB-PC/ASA

(c) BDPB-SPH-PC/ASA

(d) BDPB-OMMT-PC/ASA

图 7 极限氧指数(LOI)测试后的 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA、BDPB-OMMT-PC/ASA 样条 Fig. 7 Char layer of PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA, BDPB-OMMT-PC/ASA samples after limiting oxygen index(LOI) test

表 3 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA、BDPB-OMMT-PC/ASA 的燃烧性能 Table 3 Flame retardance of PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA, BDPB-OMMT-PC/ASA composites

Composites	LOI/ %	UL-94(3.2 mm)	$t_1/s$	$t_2/s$	Dripping
PC/ASA	22.1	HB	> 30	> 30	Yes
BDPB-PC/ASA	26.9	V-1	8	14	Yes
BDPB-SPH-PC/ASA	30.4	V-0	6	3	No
BDPB-OMMT-PC/ASA	31.2	V-0	5	2	No



条有明显的增加。表 3 是 PC/ASA 复合材料及加 入阳燃剂后复合材料的 UL-94 测试及 LOI 测试结 果。可知,纯 PC/ASA 复合材料具有较差的燃烧 性能目燃烧过程中会有滴落物产生。当加入 10wt%的 BDPB 后, BDPB-PC/ASA 复合材料的 LOI从 22.1% 增加至 26.9%, 说明 BDPB 与 PC 反应有利于炭层的形成。然而 BDPB-PC/ASA 复 合材料的 UL-94 等级并达不到 V-0 级别, 炭层的 滴落导致 PC/ASA 基体不能受到有效保护而降低 了其阻燃性能。随着 SPH 的加入, BDPB-SPH-PC/ASA 复合材料的 LOI 可达到 30.4%, 同时 UL-94 等级达到 V-0 级且没有产生滴落物, 倍半硅 氧烷SPH 可以在炭层表面富集且产生 Si-C、Si-O健提升炭层的热稳定性。相较于 BDPB-SPH-8 PC /ASA 家台材料,加入 OMMT 后的 BDPB-OM-ASA 复合林科具有更好的阻燃性能,第一 **秋**时间及第**天**灰燃烧时间都低于其他组分。作 米填料, OMMT 可以增加 PC/ASA 基体 ♀与 PTFE 协同防止炭层的滴落。除此 MMT 对于炭层的形成具有催化作用,可 文抑制基体的热分解[11]。

#### 阻燃 PC/ASA 复合材料的炭层微观结构

图 8 和图 9 分别为通过高温马弗炉燃烧后纯

Notes:  $t_1$  and  $t_2$ —Mean values for 5 test samples.





(a) PC/ASA



(b) BDPB-PC/ASA







(d) BDPB-OMMT-PC/ASA

图 8 经马弗炉高温处理后的 PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA, BDPB-OMMT-PC/ASA 残炭内层 SEM 图像 Fig. 8 SEM images of PC/ASA, BDPBPC/ASA, BDPB, SRH-PC/ASA and BHPB-OMMT-PC/ASA interior chars obtained by Muffle furnace

PC/ASA 复合材料和各阻燃 PC/ASA 复合材料试 样的燃烧炭层的内、外层微观结构SEM图像。由 图 8(a)和图 9(a)可知,纯 PC/ASA 的残余炭层有 明显的微孔结构和裂纹,燃烧过程中大量挥发性气 体散发产生的微孔。炭层不能有效地隔绝 O<sub>2</sub>,导 致 PC/ASA 复合材料在燃烧过程中表现出很差的 热性能<sup>[18, 22]</sup>。随着 BDPB 的加入,可以发现 BD-PB-PC/ASA 复合材料体系的炭层结构更加致密且 微孔数更少,薄炭层的形成阻碍了挥发性物质(CO 和甲烷等可燃性气体)快速传递,同时隔绝了热传 递。然而,一些微孔和裂纹仍然存在。随着 SPH 的加入, BDPB-SPH-PC/ASA 复合材料体系的炭 层结构更加致密与紧凑,可有效阻止燃烧所产生的 可燃性气体逸出。BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材 料的炭层结构更加的粗糙与厚实,是由于 OMMT 中的烷基铵盐发生了霍夫曼降解,形成具有催化活 性的酸性点使催化材料成炭,产生更多的炭层结 构。通过对 PC/ASA 复合材料各阻燃体系的微观 结构分析,进一步验证了 BDPB-SPH 和 BDPB-

OMMT两组硅-磷复配阻燃体系对 PC/ASA 复合 材料的成炭及炭层的稳定具有协同效应。

#### 2.5 阻燃 PC/ASA 复合材料的炭层元素组成

图 10 为 PC/ASA 复合材料及各阻燃 PC/ASA 复合材料残炭内层与外层的 C/O 元素比。可知, 未添加阻燃剂的 PC/ASA 复合材料残炭内层和外 层的C/O元素比总低于加入阻燃剂的 PC/ASA 复 合材料,说明加入 BDPB、SPH、OMMT 后 PC/ ASA 复合材料在燃烧过程中更不易被氧化, 阻燃 剂的加入提高了材料的热稳定性,与之前的热失重 及材料燃烧性能研究结果一致。BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材料的残炭层 C/O 元素比高于其他 组分,说明燃烧过程中 OMMT 与 BDPB 之间发生 了更明显的协效反应,防止炭层的氧化,大幅提高 了 PC/ASA 复合材料的阻燃性能。除此之外,还 发现各组分内层的 C/O 元素比总高于外层的 C/O 元素比,这是由于外层的残炭在燃烧过程中更容易 被氧化<sup>[23]</sup>。表4为燃烧残炭中具体的C、N、O、P、 Si 元素含量的变化情况。可知, P和 Si 元素在残



100 µm



(a) PC/ASA



(c) BDPB-SPH-PC/ASA



#### (d) BDPB-OMMT-PC/ASA

图 9 经马弗炉高温处理后 PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA、BDPB-OMMT-PC/ASA 残炭外层 SEM 图像 Fig. 9 SEM images of PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA and BHPB-OMMT-PC/ASA exterior chars obtained by Muffle furnace





炭外层的含量总高于内层的含量,说明由于磷-硅 阻燃剂与基体表面能的差异,在燃烧过程中倾向于 向熔体的表面富集。此外,聚合物燃烧产生的挥发 性气体从熔体内部向外对流,也会推动富含 P、Si 炭层向表面富集,从而形成有效的保护层<sup>[19,24]</sup>。 随着 SPH 和 OMMT 的加入残炭外层中的 P 含量 高于 BDPB-PC/ASA 体系,由 4.41%分别增加至 4.51%和 4.54%。此结果表明燃烧过程中磷-硅阻 燃剂之间会发生化学反应增强炭层的稳定性<sup>[25-26]</sup>, 从而更进一步证实了 BDPB 与 SPH 和 OMMT 具 有阻燃协同效应。

#### 2.6 阻燃 PC/ASA 复合材料的动态力学

为了更好的了解 PC/ASA 复合材料加入阻燃 剂前后动态力学性能变化情况,利用 DMA 对材料 的动态力学性能进行评估,图 11 和图 12 分别为 PC/ASA 复合材料及各阻燃 PC/ASA 复合材料储 能模量(E')及损耗因子(tand)曲线。由图 11 可知, 加入阻燃剂组分的 E'在玻璃化转变温度(Tg)以前 均高于纯 PC/ASA 组分,尤其是 BDPB-OMMT-PC/ASA 组分。表明所选阻燃剂的加入可以提高 PC/ASA 分子链的抗变形能力,分子链在 Tg 以前 更倾向于弹性形变。与此同时,OMMT 由于插层 结构的产生,可以有效的限制 PC/ASA 基体分子 链的热运动,对分子链有物理交联作用,因此 BD-PB-OMMT-PC/ASA 展现出的 E'最高。另一方面, 表 4



Table 4 XPS data of PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA, BDPB-OMMT-PC/ASA Exterior char residue Interior char residue PC/ASA PC/ASA Binding energy/eV Area/% Binding energy/eV Area/% C1s 283.28 58.82 C1s 284.42 65.99 O1s 37.01 531.62 01s533.67 28.94 398.62 399.52 N1s 4.17 N1s 5.07 Exterior char residue Interior char residue BDPB-PC/ASA Area/% BDPB-PC/ASA Area/% Binding energy/eV Binding energy/eV C1s 283.76 57.97 C1s 283.68 70.25 O1s 531.44 34.02 531.75 O1s 24.70 N1s 399.16 3.60 N1s 399.60 3.67 Si2p 0 0 Si2p 0 0 P2p 132.97 4.41 P2p 133.13 1.38 Exterior char residue Interior char residue BDPB-SPH-PC/ASA Binding energy/eV Area/% BDPB-SPH-PC/ASA Binding energy/eV Area/% 56.55 C1s C1s 284.71 284.06 70.74 O1s 532.88 31.54 01 531.89 22.40N1s 400.49 2.94 401.07 4.05 N1sSi2p 103.71 Si2 102.71 0.74 4.46 P2p 134.64 4.51 133.39 2.07 Exterior char residue Interior cha Hinding energy/eV BDPB-OMMT-PC/ASA Area/% Binding energy/eV **BDPB-OMM** Area C1s 283.68 283.58 72.46 O1s 531.82 531.61 20.68 nc170.000 N1s 399.84 400.24 4.17 Si2p 102.39 102.26 1.25 P2p 133.52 133.17 1.44 3500 PC/ASA =40.4**BDPB-PC/ASA** PC/ASA ±ΔT =37.6°C **BDPB-SPH-PC/ASA** BDPB-PC/ASA 2.0 **BDPB-OMMT-PC/ASA** -BDPB-SPH-PC/ASA Storage modulus/MPa -BDPB-OMMT-PC/AS 2500 1.5 loss factor  $tan\delta$ 1500 1.0 0.5 500 0 =25.4°C -500 20 60 100 140 180 80 120 40 160 Temperature/°C Temperature/°C 图 12 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA 和 图 11 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA、



BDPB 阻燃剂具有很强的增塑作用, PC/ASA 复合 材料在加工注塑过程中会产生分子链取向从而导致 内应力的产生, BDPB 的加入可以减少分子链解取 向的时间,降低复合材料的内应力,提高复合材料 的力学性能<sup>[16,19]</sup>。然而,当温度超过 *T*g 后,添加

图 12 PC/ASA、BDPB-PC/ASA、BDPB-SPH-PC/ASA和 BDPB-OMMT-PC/ASA 组分损耗因子随时间的变化曲线 Fig. 12 Loss factor tand as a function of temperature for PC/ASA, BDPB-PC/ASA, BDPB-SPH-PC/ASA and BDPB-OMMT-PC/ASA

三种阻燃剂的 PC/ASA 复合材料的损耗模量相较 于 PC/ASA 复合材料呈现出更明显的下降。除此 之外,添加三种阻燃剂的 PC/ASA 复合材料的 T<sub>g</sub> 也都会下降,这是由于三种阻燃剂的 T<sub>g</sub> 要低于 PC/ASA 基体,且阻燃剂的加入使 PC/ASA 复合

材料的相对分子质量分布变宽,导致复合材料的  $T_g$ 降低<sup>[27]</sup>。图 12 为各阻燃体系 tand 曲线,定义 tand 各峰之间的差值为  $\Delta T_g$ ,  $\Delta T_g$  可以表征出 PC 与 ASA 树脂的相容性。可知,三种阻燃 PC/ASA 复合材料的  $\Delta T_g$  总是大于 PC/ASA 基体,说明阻 燃剂的加入会破坏 PC/ASA 基体原有的相容性。 还发现 BDPB-PC/ASA 复合材料的  $\Delta T_g$  低于 BD-PB-SPH-PC/ASA 和 BDPB-OMMT-PC/ASA 复合 材料,  $\Delta T_g$  由 36.9℃分别增加至 40.4℃和 37.6℃。 这是由于倍半硅氧烷 SPH 可能作为独立相存在于 基体的界面处<sup>[8]</sup>,而 OMMT 作为一种小分子填料 很难均匀的分布于 PC/ASA 基体中,导致材料相 容性变差。通过 DMA 测试可以发现在  $T_g$ 前,阻 燃体系的加入可以增强 PC/ASA 的刚性,但在一 定程度上会破坏基体材料的相容性。

#### 3 结 论

(1)通过熔融共混法制备的多聚芳基磷酸和 (BDPB)-倍半硅氧烷(SPH)-聚碳酸酯(PC)/砂烯 腈-苯乙烯-丙烯酸丁酯的三元共聚物(ASAA和 BD-PB-有机改性蒙脱土(OMMT)-PC/ASA复合材料 均具有良好的燃烧和热稳定性,极限氧指数可分和 达到 30.4%和 31.2%,垂直燃烧等级均可达到 V-0级。BDPB-SPH 阻燃体系使.PC/ASA 复含材料 的残炭量由 10.18%增加至 12.43%, BDPB-OM-MT 阻燃体系使 PC/ASA 的残炭量由 10.18%增加 至 14.24%。BDPB 与 SPH 和 OMMT 具有良好的 阻燃协效性,其阻燃效率均高于单独添加 BDPB, 且添加 OMMT 阻燃体系的阻燃效率要更优于添加 SPH 的阻燃体系。

(2) BDPB-SPH-PC/ASA 和 BDPB-OMMT-PC/ASA 复合材料相较于 BDPB-PC/ASA,炭层结 构更加致密与紧凑,可以有效隔绝 O<sub>2</sub> 及热量的传 递,提高复合材料的热稳定性。XPS 研究还发现 磷-硅阻燃剂在燃烧过程中更倾向于向材料的表面 富集,且随着 SPH 和 OMMT 加入,残炭外层 P 元素的含量高于单独添加 BDPB 组分的,说明 SPH 和 OMMT 可以与 BDPB 发生化学反应,有 利于炭层的形成和提高炭层稳定性。

(3) 动态力学分析发现 SPH 和 OMMT 与 BD-PB 的复配体系均会使 PC/ASA 复合材料的 玻璃 化转变温度(T<sub>g</sub>)降低,同时对材料原始的相容性有 一定影响。另一方面,在 T<sub>g</sub>前,两种复配阻燃体 系均可提高材料的储能模量,分子链<mark>倾向于弹性形</mark>变,尤其是加入 OMMT 的组分,材料刚性提升更 明显。

#### 参考文献:

- [1] 刘俊威,高山俊,沈春晖. ASA 树脂的合成及 PC/ASA 复合 材料的研究现状[J]. 中国塑料, 2017, 31(2): 8-16.
  LIU J W, GAO S J, SHEN C H. Research status on synthesis of ASA resin and PC/ASA alloy[J]. Chinese Plastics, 2017, 31(2): 8-16 (in Chinese).
- [2] 刘义敏,侯兴双,宋娜. 纳米 TiO<sub>2</sub>/PC-PP 光扩散复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报,2016,33(11):2405-2411.

LIU Y M, HOU X S, SONG N. Structure and properties of nano-TiO<sub>2</sub>/PC-PP light diffusion composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2405-2411 (in Chinese).

- MAO Z P, CHANG J. Toughening effect of CPE on ASA/ SAN dry blends at different temperatures[J]. Journal of Applied Polymer Scenee, 2016, 133(20): 43353.
- 4 The function of the second s
- [5] DESPINASSE M C, SCHARTEL B. Aryl phosphate-aryl phosphate synergy in flame-retarded bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. Thermochimica Acta, 2013, 563(13): 51-61.
- [6] DESPINASSE M C, SCHARTEL B. Schartel, influence of the structure of aryl phosphates on the flame retardancy of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(12): 2571-2580.
- [7] PAWLOWSKI K H, SCHARTEL B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Polymer International, 2010, 56(11): 1404-1414.
- [8] LI H, ZHAO J Q, LIU S M, et al. Polycarbonate-acrylonitrile-butadiene-styrene blends with simultaneously improved compatibility and flame retardancy[J]. RSC Advances, 2014, 4(20): 10395-10401.
- [9] PACK S, KASHIWAGI T, CAO C, et al. Role of surface interactions in the synergizing polymer/clay flame retardant properties[J]. Macromolecules, 2010, 43(12): 5338-5351.
- [10] FETZ E, JAHANI Y, ESFANDEH M. Comparison of the effect of an organoclay, triphenylphosphate, and a mixture of both on the degradation and combustion behaviour of PC/ ABS blends[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 298(1): 130-137.



- [11] FETZ E, JAHANI Y, ESFANDEH M. Effect of a nanoclay/triphenyl phosphate hybrid system on the fire retardancy of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 120(6): 3435-3442.
- [12] 宋健,周文君,陈友财,等.聚硼硅氧烷与有机磷酸酯阻燃 剂复配协同阻燃聚碳酸酯[J].复合材料学报,2012,29(3): 65-71.

SONG J, ZHOU W J, CHEN Y C, et al. Synergistic effect between polyborosiloxane and organophate flame retardants on polycarbonate [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 65-71 (in Chinese).

- FENG J, HAO J W, DU J X, et al. Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate[J].
   Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10); 2041-2048.

China Petroleum and Chemical Industry Association. Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406, 2 0009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinase).

Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinke). [15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 燃烧性能的测定 水平达 和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

Standardization Administration of the People' Republic of China. Plastics: Determination of burning characteristics Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing. China Standards Press, 2009 (in Chinese).

- SCHARTEL B. Synergistic use of talc in halogen-bee flame retarded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends
   [J]. ACS Symposium Series, 2012, 1118: 15-36.
- [17] HU Z, CHEN L, ZHAO B, et al. A novel efficient halogenfree flame retardant system for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3) : 320-327.
- [18] YANG Y, KONG W B, CAI X F. Two phosphorous-containing flame retardant form a novel intumescent flame-retardant system with polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 134: 136-143.
- [19] ZHANG W C, LI X M, YANG R J. Flame retardancy mech-

anisms of phosphorus-containing polyhedral ofigoment and esquioxane (DOPO-POSS) in polycarbonate/acrylonitrilebutadiene-styrene blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3): 588-595.

- [20] 陈科,周文君,宋健,等. Karstedt 催化剂对聚硅氧烷/PC 阻燃性能的影响[J].复合材料学报,2011,28(3):42-49.
   CHEN K, ZHOU W J, SONG J, et al. Effect of the Karstedt catalyst on flame retardant performances of polysiloxane/PC composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3):42-49 (in Chinese).
- [21] FENG J, HAO J W, DU J X, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (4), 605-614.
- [22] JIAN R K, CHEN L, HU Z, et al. Flame-retardant polycarbonate/acrylenitrile-butadiene-styrene based on red phosphorus encapsulated by polysiloxane. Flame retardance, thermal stability, and water resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 200, 123(5): 2867-2874.
- [23] HE Q L, SONCO, HU Y, et al. Synergistic effects of polyhedral oligonatic silsesquioxane (POSS) and oligomeric bisphenylor is (diphenyl phosphate) (BDP) on thermal and flagmetardant properties of polycarbonate[J]. Journal of Naterials Science, 2009, 44(5): 1308-1316.

TANG Y, LEWIN M. New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(11): 1986-1995.

- [25] HAO J W, LEWIN M, WILKIE C A, et al. Additional evidence for the migration of clay upon heating of clay-polypropylene nanocomposites from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(10): 2482-2485.
- [26] DU J B, WANG J Q, SU S P, et al. Additional XPS studies on the degradation of poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(1): 29-34.
- [27] LI L M, LI X M, YANG R J. Mechanical, thermal properties, and flame retardancy of PC/ultrafine octaphenyl-POSS composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5): 3807-3814.

期 11 **)** 1 Nov 29料 **说** 学报

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180319.009

# MWCNTs 对环氧树脂及多尺度 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响



## 邓火英\*1,梁馨1,顾轶卓2,张文卿3,蒋文革1,方洲1

(1. 航天材料及工艺研究所,北京 100076; 2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191;3. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

要: 通过对胺基化多壁碳纳米管(MWCNTs-NH<sub>2</sub>)进行改性,得到改性 MWCNTs 悬浮液(MWCNTs-摘 NH<sub>2</sub>(M))。分别将羧基化 MWCNTs (MWCNTs-COOH)和 MWCNTs-NH<sub>2</sub>(M)分散在环氧树脂(EP)中,采 用热熔法制备了多尺度 MWCNTs-碳纤维(CF)/EP 复合材料。研究了 MWCNTs 对 EP 模量、韧性及 EP 与 CF 之 间界面黏结强度的影响,并分析了 MWCNTs 与 CF 上浆剂的作用,评价了多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材料的 力学性能。结果表明: 官能团化的 MWCNTs 可对 EP 的模量和韧性起到更好的增强作用。MWCNTs 接枝的 一COOH或一NH2 可与 CF 上浆剂中的环氧基团发生化学反应、提高 EP 与 CF 之间的界面剪切强度。MWC-NTs-NH2(M)对多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材料力学性的的增强效果优于 MWCNTs-COOH,当 MWC-NTs-NH2(M)的含量为1wt%时,多尺度复合材料的0°压缩强度、90°压缩强度、弯曲强度、弯曲模量、冲击后压 缩强度(CAI)分别提高了 16.7%、16.3%、40.9%、30%、20.6% 关键词: 多壁碳纳米管;环氧树脂;碳纤维;界面;复合材料;力学性能 中图分类号: TB332 文献标志码: 文童编号 . **01**000-3851(20 11-3073-08

## Effect of MWCNTs on mechanical properties of epoxy and multiscale MWCNTs carbon fiber epoxy composites

DENG Huoying<sup>\*1</sup>, LIANG Xin<sup>1</sup>, GU Yichuo<sup>2</sup>, ZHANG Wenqing<sup>3</sup>, JIANG Wenge<sup>1</sup>, FANG Zhou<sup>1</sup> (1. Aerospace Research Institute Waterials & Processing Technology, Beijing 100076, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beiliang University, Beijing 100191, China; 3. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Modified multi-walled carbon nanoubles suspension(MWCNTs— $NH_2(M)$ ) was prepared by modifying on MWCNTs— $NH_2$ . MWCNTs—COOH and MWCNTs— $NH_2(M)$  were dispersed in epoxy(EP) respectively, multiscale MWCNTs-carbon fiber/EP(MWCNTs-CF/EP) composites were successfully manufactured by hot-melt method. The effect of MWCNTs on modulus, toughness of EP and interfacial shear strength (IFSS) between EP and CF was investigated, the reactions between MWCNTs and the sizing agent of CF were analysed, and the mechanical properties of multiscale MWCNTs-CF/EP composites were evaluated. The results indicate that functional MWCNTs can strengthen modulus and toughness of EP more effectively. The IFSSs are improved due to the chemical reactions between —COOH or — $NH_2$  grafted on the MWCNTs surface and the epoxy group in the sizing agent of CF. The multiscale MWCNTs-CF/EP composites show an improved mechanical behavior and this effect is more evident with MWCNTs— $NH_2(M)$  compared to MWCNTs—COOH, the 0° compressive strength, 90° compressive strength, flexural strength, flexural modulus, compression strength after impact(CAI) of multiscale MWCNTs-CF/

引用格式:邓火英,梁馨,顾轶卓,等. MWCNTs 对环氧树脂及多尺度 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响[J].复合材料 学报,2018,35(11):3073-3080. DENG Huoying, LIANG Xin, GU Yizhuo, et al. Effect of MWCNTs on mechanical properties of epoxy and multiscale MWCNTscarbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3073-3080 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-20; 录用日期: 2018-01-31; 网络出版时间: 2018-03-20 12:53

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.009

通讯作者:邓火英,硕士,高级工程师,研究方向为树脂基复合材料 E-mail: 35013877@qq.com



EP composites can be enhanced by 16.7%, 16.3%, 40.9%, 30.3%, 20.6%, respectively when the m of MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M) is 1wt%.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; epoxy; carbon fiber; interface; composites; mechanical properties

碳纤维(CF)增强树脂复合材料因其优异的比强度、比刚度、轻质化效果正被日益广泛的应用在航空、航天、船舶、体育器材、汽车工业等领域。 传统的纤维增强层合复合材料因存在"层"而带来厚度方向力学性能的弱点,如沿厚度方向的刚度和强度低、层间剪切强度低及易分层等<sup>[1-5]</sup>。树脂基体和纤维与基体之间的界面被认为是限制其性能进一步全面提升的瓶颈<sup>[6]</sup>。

碳纳米管(CNTs)具有卓越的力学、电学、热 性能,近年来将其作为改性剂,增强纤维/树脂复 合材料薄弱性能的应用研究已成为热点[7-9],而将 CNTs 混入基体中是最容易实现和最经济的途 径<sup>[10]</sup>,但由于存在分散性、界面、因影响工艺性而 3wt% CNTs 后,环氧树脂(EP)的拉伸模量提高 19.4%。Ashrafi 等<sup>[16]</sup>在 EP 中加入 0.1wt%可能 化的单壁碳纳米管(SWCNTs),采用热压罐工艺制 备的 CF/EP 复合材料的冲击损伤面积下降 5%,冲 击后压缩强度(CAI)增加 3.5%。 ♂型、Ⅱ型長问 断裂韧性分别增加 13% 和 28%。Godara 等<sup>17]</sup>在 EP 中加入 0.5wt%不同类型的 CNTs, 最高了单向 预浸料和复合材料,发现添加多处碳纳米管 (MWCNTs)并使用一种相容剂进行改性的复杂材 料 I 型断裂韧性提高了 80%,同时可以避免树脂体 系黏度的显著增加和层间剪切性能的下降。Yao 等<sup>[18]</sup>采用 CNTs 悬浮液改性 CF, 采用树脂传递模 塑(RTM)工艺制备了 CF/EP 复合材料,发现复合 材料层间剪切强度和弯曲强度分别提高了 13.45% 和 20.31%。

本文通过对胺基化多壁碳纳米管(MWCNTs— NH<sub>2</sub>)进行改性,得到改性 MWCNTs 悬浮液 (MWCNTs—NH<sub>2</sub> (M)),将羧基化 MWCNTs (MWCNTs—COOH)和 MWCNTs—NH<sub>2</sub> (M)分 散在 EP 中,对比分析了 MWCNTs 的规格、含量、 功能化对 EP 和多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材料 力学性能及界面的影响。

#### 1 实验材料及方法

1.1 原材料

多壁碳纳米管(MWCNTs),纯度大于 95%,

中科院成都有机化学研究所生产;环氧树脂(EP) 体系,航天材料及工艺研究所研制;T700SC碳纤 维(CF),日本东丽公司。

#### 1.2 样品制备

1.2.1 MWCNTs-NH2(b)制备

将接枝氨基基团的 MWCNTs 溶于过量的环氧 稀释剂正丁基缩水甘油醚(BGE)中,用超声细胞粉 碎机进行超声处理(功率为 600 W/4 h)。当接枝氨 基基团的 MWCNTs 与 BGE 反应后,将混合液置于 80℃烘箱中,除去过量的稀释剂,制得改性 MWC-NTs 悬**č**液 MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M)。

1. WWCNTs/EP 浇注体的制备

径<sup>[10]</sup>,但由于存在分散性、界面、因影响工艺性而导致添加量较低等技术难题<sup>[11-14]</sup>。Zhou等<sup>[15]</sup>添加,加人固化,搅拌均匀后在真空烘箱中抽真空排除 3wt% CNTs 后,环氧树脂(EP)的拉伸模量提高, 19.4%, Ashrafi 等<sup>[16]</sup>在 FP 中加λ 0 1 wt% http://with.

Q2.3 MWCYTs-CF/EP 层合板制备

采用政格法制备纤维面密度为 165 g/m<sup>2</sup> 的 CF 单向预入料,分别按照[0°]<sub>14</sub>和[±45°/90°/0°]<sub>4s</sub>铺 层式铺层,采用热压罐工艺固化成型单向复合材 和板和准各向同性复合材料板。MWCNTs-CF/EP 复合材料的纤维体积含量如表 1 所示。

#### 表 1 多壁碳纳米管-碳纤维/环氧树脂(MWCNTs-CF/EP) 复合材料的纤维体积分数

 

 Table 1
 Fiber volume fraction of multi-walled carbon nanotubes-carbon fiber/epoxy (MWCNTs-CF/EP)

		$\mathrm{vol}^{0}$		
	Neat EP	MWCNTs	MWCNTs —COOH	MWCNTs —NH <sub>2</sub> (M)
Unidirection	60.7	58.8	62.2	61.4
Quasi-isotropic	60.4	59.5	60.1	61.0

Note: MWCNTs-NH2(M)-Modified MWCNTs suspension.

#### 1.3 测试与表征

树脂 浇铸体 的 力 学性 能 按 GB/T 2568— 1995<sup>[19]</sup>、GB/T 2570—1995<sup>[20]</sup>在 MTS 材料试验机 上进行。采用红外光谱分析 MWCNTs 与 CF 上浆 剂的化学作用。采用动态力学分析仪对树脂体系进 行 DMA 分析。复合材料压缩性能按 GB/T 3856— 2005<sup>[21]</sup>测试,弯曲性能按 GB/T 3356—2014<sup>[22]</sup>测 试, CAI 按 GB/T 21239—2007<sup>[23]</sup>测试。树脂基体 和复合材料的微观形貌在 ZEISS EVO 60 型 SEM



上进行。

采用 ASTM D5045—99<sup>[24]</sup> 测试树脂的断裂韧 性,即临界应力强度因子 K<sub>1C</sub>。将树脂浇注体预制 缺口和裂纹采用三点弯曲模式进行加载,记录载荷 和挠度变化,计算得到 K1C。

MWCNTs 与 CF 上浆剂的化学作用通过将 MWCNTs 与在 CF 表面提取的上浆剂混合,并在 180℃下加热2h,测试加热前后混合体系的红外光 谱,分析混合体系的官能团浓度变化进行研究。

采用微脱黏法<sup>[2]</sup>测试了不同 MWCNTs 改性 EP 树脂体系与 T700 CF 的界面剪切强度  $\tau_{\rm IFSS}$ 。图 1 为微脱黏实验示意图。将 CF 固定在 U 型模具的两 端,用针尖蘸取少量 EP 在 CF 表面滴沾, 使 EP 在 CF上形成均匀对称的液滴,烘箱固化。测试时, 调整其位置使 CF 恰好处于上下两片刀的间隙, 打 开刀口, 使 EP 微珠移动至刀口处, 闭合刀口至其 几乎接触 CF 但未触及, 调节移动速度为 ЛЮ 0.1 mm/min,开始测试。随着负载的增加, 移动可带动 EP 微珠从 CF 表面滑脱, 实验 动记录移动过程中的应力变化。

界面黏结强度可由下式计算得到

 $\tau_{\rm IFSS} =$ 

式中:F为记录的最大负载; 直径; l。为被包埋的长度。



(a) Test principle

图 1 微脱黏实验示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of micro-debond test

结果与讨论 2

#### MWCNTs/EP 的模量 2.1

图 2 为 MWCNTs/EP 的拉伸和弯曲模量测试 结果。可见, MWCNTs 改性之后 EP 树脂体系的 模量有较为明显的提高, MWCNTs-COOH 含量 由 0.5wt%增至 1wt%时,模量有所增加。含量为 1wt%时, MWCNTs-NH<sub>2</sub>(M)的提高最为明显, 拉伸模量和弯曲模量分别提高了17.4%和11.6%, 这对于 CF 增强复合材料的压缩、剪切性能的提高 十分有利。



#### MWCNTs/EP 的韧性

测试了不同 MWCNTs 改性 EP 树脂体系的断 裂韧性,结果如表2所示。可以看到,添加 MWC-NTs 后, EP 的断裂韧性都有不同程度的提高,其 中直径为 20~30 nm 的 MWCNTs-COOH 增韧最 明显,而其他直径则较小。这可能是由于直径较 小,容易产生团聚,影响其韧性发挥,直径太大, 与 EP 树脂作用面积减小, 也影响其韧性发挥。 MWCNTs-COOH的含量为1wt%时,EP的韧性 提高了 40%, 继续增加 MWCNTs-COOH 的含 量, 增韧程度有所减小, 可能是 MWCNTs 在 EP 树脂中团聚所引起的。图 3 为 MWCNTs-COOH

表	2	MV	VCNTs,	/EP	浇注	体的	临界	立力	强度因子	$K_{1C}$
-	~ .				• ·	<b>.</b> .				1

Table 2	Critical stress	intensity	factor $K_{1C}$ o	of MWCNTs/EP	casting

Diameter/nm	Function	Mass fraction of MWCNTs/wt $\%$	$K_{1\mathrm{C}}/(\mathrm{MPa} \cdot \mathrm{m}^{1/2})$	Percentage increase/ $\%$
	_	0.0	1.27	0
20-30	_	1.0	1.45	14
8-15	—СООН	1.0	1.38	9
20-30	—СООН	1.0	1.78	40
30 - 50	-COOH	1.0	1.58	24
20-30	-COOH	1.5	1.66	31
20-30	$-NH_2(M)$	3.0	1.69	33





图 3 2wt% MWCNTs-COOH/EP 浇注体断面 SEM 图像 Fig. 3 SEM image of fracture surface of 2wt% MWCNTs-COOH/EP casting

含量为 2wt%时 EP 断面的 SEM 图 象。可见 MWCNTs 含量较高时, EP 树脂中确实存在碳管 团聚的现象。相比于未官能化 MWCNTs, MWCNTs—COOH 的增韧效果明显更好,说明 MWCNTs—COOH 与 EP 树脂发生化学作用,可 以在断裂时耗散更多能量。MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M) 对树脂体系的增韧效果也比较显著,含量为 3wt% 时,EP 的韧性提高了 33%。因此,MWCNTs 能够 增加 EP 树脂韧性,且其尺寸、含量存在一个最优 范围。

图 4 为 MWCNTs/EP 的断面 SEM 图像。可 以看出,纯 EP 树脂断裂面较为平整,进一步放大



(c) MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M) (1wt%)
 图 4 MWCNTs/EP 浇注体断面 SEM 图像
 Fig. 4 SEM images of fracture surface of MWCNTs/EP casting



之后可见增韧相留下的空穴,可见纯 EP 树脂有 一定韧性。加入 MWCNTs 后,断裂面的粗糙程 度较纯 EP 树脂加深,断口凹凸不平,呈明显的韧 性断裂特征,进一步放大后可见,断口呈粗糙的 碎云状形貌,且彼此之间呈现复杂的层状交错, 图 4 中的白点为 EP 基体包裹的 MWCNTs 端部, 可以看出, MWCNTs 的分布比较均匀,没有出现 团聚,这也说明 MWCNTs 的添加改善了 EP 的 韧性。

#### 2.3 MWCNTs 对界面性能的影响

2.3.1 MWCNTs 与 CF 上浆剂的作用

表 3 为 MWCNTs 与上浆剂混合体系的官能团 浓度 变 化。通 过 对 比 可 以 发 现, MWCNTs— COOH 与上浆剂体系高温处 理后 环氧基团浓度 下降了 0.037, —OH 及—O—的浓度均升高,说明

#### 表 3 MWCNTs 与上浆剂混合体系典型官能团 浓度(mg/mL)变化

Table 3 Concentration(mg/mL) change of typical function groups of mixing system of MWCNTs and sizing

	Sizing and MWCNTs—COOH	Sizing of MWGNTs-NH2
—OH 3440	0.220	0.134
-0-1180	0.121	<b>)</b> 0.089
-O-1043	0.109	0.065
Epoxide 915	-0.037	-0.024

一COOH 与上浆剂中的环氧基发生了一定的反称 一COOH 上的活泼 H 可以与环氧基发生反应生 成一OH,进一步发生反应生成一O一; MWC-NTs—NH<sub>2</sub> 与上浆剂体系反应后环氧基团浓度也 减少了 0.024,说明—NH<sub>2</sub> 与上浆剂中的 EP 也发 生了一定的化学反应,有利于 MWCNTs 与 CF 表 面形成共价键, MWCNTs 作为 CF 和 EP 树脂的桥 梁,可以增强界面的化学结合作用。

2.3.2 MWCNTs 对界面黏结强度的影响

纤维与基体之间强的界面黏结可以提高纤维增 强树脂基复合材料轴向和非轴向的力学性能[25-26], MWCNTs/EP 与 T700 CF 界面剪切强度的测试结 果见表 4。可以发现, 未官能化 MWCNTs/EP 树脂 体系界面剪切强度降低,这是由于未官能化 MWC-NTAT能与树脂、上浆剂发生化学反应及团聚造成 的, MWCNTs COOH 含量为 1wt%和 1.5wt%时, ₩WCNT COOH/EP 与 T700 CF 的界面剪切强度 较大, MWCNTs-COOH 含量达到 2wt%时, 由于 MWNTs-COOLD的团聚其增强效果减弱。当添加 --NH<sub>2</sub>(M)时,界面剪切强度提 3℃t%的 MWCN Fs-高了 14.8 20 界面剪切强度的变化规律与 MWCNTs 对 EP 树脂断裂韧性的影响规律和 MWCNTs 与上浆 剂的反应规律相似,说明 MWCNTs 与复合材料组分 安主化学作用是影响界面性能和韧性的关键。

#### 表 4 MANENTS/EP 与 1700 CF 的界面剪切强度(IFSS) Tabel 4 Interfacial shear strengt)(IFSS) between MWCNTs/EP and T700 CF

Diameter/nm	Function	Mass fraction of MWCNTs/wt%	IFSS/MPa	Percentage increase/ %
_	_	0.0	89.84	0.0
20-30	_	1.0	85.10	-5.3
20-30		0.5	99.75	11.0
	COOLI	1.0	106.48	18.5
	-COOH	1.5	106.50	18.5
		2.0	100.33	11.7
20-30	$-NH_2(M)$	3.0	103.11	14.8

#### 2.4 MWCNTs/EP的耐热性

表 5 为 MWCNTs/EP 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。可以看到,大多数体系的玻璃化转变温度相 比纯 EP 树脂变化不大;对于 MWCNTs—COOH, 随含量增加  $T_g$  有小幅增加,最高增加了 6°C;而添 加分散改性液的体系  $T_g$  基本不变。综上所述, MWCNTs 未对  $T_g$  造成明显影响,这是由于 MWCNTs 对树脂固化过程没有明显影响,而且 MWCNTs 本身对分子链段运动有限制作用,使  $T_g$ 变化不大。

## 表 5 MWCNTs/EP 的玻璃化转变温度 $T_g$

## Table 5Glass transition temperature $T_g$ of<br/>MWCNTs/EP

Function	Mass fraction of MWCNTs/wt $\%$	$T_{\rm g}/{}^{\circ}\!\!{ m C}$
	0.0	209
	1.0	209
	0.5	207
COOL	1.0	207
-COOH	1.5	210
	2.0	215
$-NH_2(M)$	3.0	206

#### 2.5 MWCNTs-CF/EP 的力学性能

图 5 为 MWCNTs-CF/EP 复合材料的力学性 能。可见, MWCNTs 表面改性之后,多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材料的力学性能更优,单向 板的 0°压缩强度、90°压缩强度、准各向同性板的弯 曲强度、弯曲模量、冲击后压缩强度均比普通 MWCNTs 有所提高,其中 MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M) 的增强效果更为显著。当 MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M)的 添加量为 1wt%时, MWCNTs-CF/EP 复合材料的 0°压缩强度、90°压缩强度及准各向同性板的弯曲强 度、弯曲模量、冲击后压缩强度相比未添加 MWC-NTs 的复合材料分别提高了 16.7%、16.3%、 40.9%、30.3%、20.6%。







的模量和韧性,尤其改性后的碳管在受力破坏可能 够阻碍裂纹的扩展,使 MWCNTs-CF/EP 复合材 料的力学性能得以改善。表面改性处理后的 MWCNTs 接枝的羧基和氨基可与纤维上浆剂中的 环氧基团发生化学反应,在断裂时耗散更多能量, 增强了 EP 树脂与 CF 之间的界面剪切强度。改性 MWCNTs 悬浮液 MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M)的黏度较 低,工艺性较 MWCNTs—COOH 更优,有利于其 在基体中的分散和对 CF 的浸润,因此能明显提高 复合材料的力学性能。

图 6 是多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材料断面的 SEM 图像。可以发现,未添加 MWCNTs 的复合材料断面中纤维表面光滑,树脂黏结很少,说明纤维 对脂之间的界面黏接较弱; MWCNTs-CG H 改性的复合材料试样纤维表面黏结了较多的树脂,说明C 纤维与树脂之间的界面黏结明显改善,发生 K 2 过程中纤维与树脂之间的界面截结明显改善,发生 K 2 过程中纤维与树脂之间的界面破坏吸收了更多能量; MWCNC NH<sub>2</sub>(M)改性的复合材料中、在 4 被树脂紧张的包裹,纤维单丝之间的间隙几乎完全被树脂填充,说明其界面黏结更强,有效提高了复合长料的力学性能。

**通**论

3

(1) 经多壁碳纳米管(MWCNTs)改性后,环氧树脂(EP)体系的模量有较明显的提高,含量为1wt%时,改性 MWCNTs 悬浮液(MWCNTs—NH<sub>2</sub>(M))提高的最明显,拉伸模量和弯曲模量分别提高了17.4%和11.6%。

(2) MWCNTs 与 EP 树脂发生化学作用,在断 裂时耗散更多能量,从而增加 EP 树脂韧性,含量 为 1wt%时, MWCNTs/EP 的韧性提高了 40%。

(3) MWCNTs 接枝的一COOH 和一NH<sub>2</sub> 可与碳纤维(CF)上浆剂中的环氧基团发生化学反应, MWCNTs 可以增强界面的化学结合作用,提高 EP 树脂与 CF 之间的界面剪切强度。MWCNTs 的加 入未对 EP 树脂基体的耐热性造成明显影响。

(4) 官能团化的 MWCNTs 对多尺度 MWCNTs-CF/EP 复合材力学性能的增强效果优于普通碳管, 其中 MWCNTs-NH<sub>2</sub>(M)的增强效果更为显著。 MWCNTs-CF/EP 复合材料的 0°压缩强度、90°压缩 强度、准各向同性板的弯曲强度、弯曲模量、冲击后 压缩强度相比未添加 MWCNTs 的复合材料分别提 高了 16.7%、16.3%、40.9%、30.3%、20.6%。



(c) MWCNTs-NH<sub>2</sub>(M)

图 6 MWCNTs-CF/EP 复合材料断面的 SEM 图像 Fig. 6 SEM images of fracture surface of MWCNTs-CF/EP composites

MWCNTs-NH<sub>2</sub>(M)改性的多尺度 MWCNTs-CF/ EP 复合材料中纤维与树脂的界面黏结更强。

#### 参考文献:

- [1] MONTAZERI A, JAVADPOUR J, KHAVANDI A, et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites[J]. Materials and Design, 2010, 31(9): 4202-4208.
- [2] AN F, LUCX, LIYH, et al. Preparation and characteriza-

tion of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite[J]. Materials and Design, 2012, 33: 197-202.

- [3] SANCHEZ M, CAMPO M, JIMENEZ-SUAREZ A, et al. Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 1613-1619.
- [4] ZHOU H W, MISHNAEVSKY L, YI H Y, et al. Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites:

Effect of CNT distribution on shearing strength[J]. Composites Part B, 2016, 88; 201-211.

[5] 范雨娇,顾铁卓,邓火英,等.碳纳米管加入方式对碳纤维/ 环氧树脂复合材料层间性能的影响[J].复合材料学报, 2015,32(2):332-340.

FAN Y J, GU Y Z, DENG H Y, et al. Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 332-340 (in Chinese).

- [6] DONG L B, HOU F, LI Y, et al. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite
   [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 56: 248-255.
- [7] KAMAE T, DRZAL L T. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase part I : The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(9): 1569-1577.
- [8] LUBINEAU G, RAHAMAN A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuousfiber/epoxy composites with carbon-based nano reinforcement [J]. Carbon, 2012, 50(7): 2377-2395.
- [9] ZHOU H, DU X S, LIU H Y, et al. Delamination tought ning of carbon fiber/epoxy laminates by hierarchical probon nanotube-short carbon fiber interleaves[J]. Composites Science and Technology, 2017, 140: 46-53.
- [10] TEHRANI M, BOROUJENI A Y, HARTMAN T B, et al. Mechanical characterization and impact damage assessment of a woven carbon fiber reinforced carbon anotube-epoxy onposite[J]. Composites Science and Technology, 2013. 75: 42-48.
- [11] CHANDRASEKARAN V C S, ADVANI S & SANTARE M H. Role of processing on interlaminar shar strength en hancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3692-3694
- [12] SHARMA S P, LAKKAD S C. Compressive strength of carbon nanotubes grown on carbon fiber reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 350-355.
- [13] 包建文.碳纳米管增强聚合物基复合材料进展[J].中国材料 进展,2009,28(6):19-27.
  BAO J W. Advance in polymer matrix nanocomposite reinforced by carbon nanotubes[J]. Materials China, 2009, 28 (6):19-27 (in Chinese).
- [14] 高新春,宋怀河,郭鹏,等.碳纳米管添加量对环氧树脂基 复合材料性能的影响[J].炭素技术,2007,26(2):13-17.
  GAO X C, SONG H H, GUO P, et al. Effect of MWCNTs content on the performance of CNTs/epoxy composites[J]. Carbon Techniques, 2007, 26(2):13-17 (in Chinese).
- [15] ZHOU Y, PERVIN F, RANGARI K, et al. Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite
   [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 426(1-2): 221-228.
- [16] ASHRAFI B, GUAN J W, MIRJALILI V, et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes [J].

Composites Science and Technology, 201 1578.

[17] GODARA A, MEZZO L, LUIZI F, et al. Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites[J]. Carbon, 2009, 47(12): 2914-2923.

复合

- [18] YAO H W, SUI X H, ZHAO Z B, et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing [J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 583-590.
- [19] 国家技术监督局.树脂浇注体拉伸性能试验方法:GB/T 2568—1995[S].北京:中国标准出版社,1995.
  State Bureau of Technological Supervision. Test method for tensile properties of resin casting body: GB/T 2568—1995
  [S]. Beijing: China Standards Press, 1995 (in Chinese).
- [20] 国家技术监督局.树脂浇注体弯曲性能试验方法:GB/T 2570—1995[S].北京:中国标准出版社,1995.
  State Bureau of Technological Supervision. Test method for florial properties of resin casting body: GB/T 2570—1995
  [3]. Beijing: China Standards Press, 1995 (in Chinese).
  [2] 中国国家标准化管理委员会 单点对 March 1997.
  - 中国国家标准化管理委员会.单向纤维增强塑料平板压缩性能试验方法 GB/T 3856-2005[S].北京:中国标准出版社,2005
    - 社, 2005 State ardization Administration of the People's Republic of Opina. Test method for compression properties of unidirectional fiber emforced plastics: GB/T 3856—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).
- [22] 中国国家企准化管理委员会.定向纤维增强聚合物基复合材料态中性能试验方法:GB/T 3356-2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
  - Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for flexural properties of orientational fiber reinforced polymer matrix composite materials: GB/T 3356—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014 (in Chinese).
  - [23] 中国国家标准化管理委员会.纤维增强塑料层合板冲击后压 缩性能试验方法:GB/T 21239—2007[S].北京:中国标准 出版社,2007.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for compression after impact properties of fiber reinforced plastic laminates: GB/T 21239—2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese).

- [24] ASTM International. Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials: ASTM D5045—99 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 1999.
- [25] 郑国栋,张清杰,邓火英,等.不同官能化碳纳米管对 MWCNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报,2015,32(3):640-648.
  ZHENG G D, ZHANG Q J, DENG H Y, et al. Effect of different functionalized carbon nanotubes on mechanical properties of MWCNTs-carbon fiber/epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 640-648 (in Chinese).
- [26] BOROUJENI A Y, TEHRANI M, NELSON A J, et al. Hybrid carbon nanotube-carbon fiber composites with improved in-plane mechanical properties [J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 66: 475-483.



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180319.011

## 聚醚醚酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺 复合材料微观结构及力学性能

## 陈宇飞\*1,2,郭红缘2,耿成宝2,岳春艳2,滕成君3

(1.哈尔滨理工大学工程电介质及应用技术教育部重点实验室,哈尔滨150080;2.哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨150040;3.哈尔滨市香坊区疾病预防控制中心,哈尔滨150030)

采用浓H<sub>2</sub>SO4氧化聚醚醚酮(PEEK)得到磺化聚醚醚酮(SPEEK),以3,3'-二烯丙基双酚A(BBA)、 摘 要: 双酚 A 双烯丙基醚(BBE)为活性稀释剂、SPEEK 为改性剂、双马来酰亚胺(BMI)树脂为基体,浇注成型制备 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料,同时研究了 SPEEK 的改性效果及复合材料微观形貌与力学性能。结果表明: SPEEK 改性效果较好,在 FTIR 中存在明显的磺酸基团特征峰,SEM 和能谱分析表明,SPEEK 微观形貌变化明 显, 硫元素含量较高; SPEEK/BBA-BBE-BMI复合材料的微观形貌显示, SPEEK在基体中呈现直径为2μm 左右 的多孔状两相结构,且分散均匀,此多孔结构改善了复合材料的断裂形貌,由脆性断裂转变为韧性断裂,当断裂 纹遇到 SPEEK 组分时受阻而出现不规则发散,此变化会赋予会材料更加优异的性能。力学性能测试结果显 示,当 SPEEK 含量为 5wt%时, SPEEK/BBA-BBE-BML复合材料的弯曲强度和冲击强度达到最佳,分别为 147.93 MPa 和 15.74 kJ/mm<sup>2</sup>,分别比基体提高了 49、分和 66.21 关键词: 聚醚醚酮; 烯丙基化合物; 双马来酰亚胺; 微观形貌; 力学 中图分类号: TB332 文献标志码: 文章编号 11-3081-07

## Microstructure and mechanical properties of sigmaleimide composites modified with poly (ether other ketone), and allyl compounds

CHEN Yufei<sup>\*1, 2</sup>, GUO Hongyuan<sup>2</sup>, GENG Chengbao<sup>2</sup>, YUE Chunyan<sup>2</sup>, TENG Chengjun<sup>3</sup>
(1. Key Laboratory of Engineering Diekcerics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harpin 150080, China; 2. School of Materials Science and Engineering,

Har Teenhology, Harden 150000, enna, 2. Senor of Waterials Science and Engl

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

3. Harbin Xiangfang District Center for Disease Control and Prevention, Harbin 150030, China)

Abstract: Sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) was obtained by modifying poly(ether ether ketone) (PEEK) with concentrated  $H_2$  SO<sub>4</sub>. the SPEEK/BBA-BBE-BMI composites were cast-molded, with bismaleimide (BMI) resin as the matrix, 3,3'-diallyl bisphenol A(BBA) and bisphenol A diallyl ether(BBE) as the reactive diluent, SPEEK as the modifier. The effects of SPEEK on the composites were studied. The micro-structure and mechanical properties of the SPEEK/BBA-BBE-BMI composites were examined. The results show that SPEEK produces better modification effect and obvious characteristic peaks of sulfonic acid groups appear in FTIR. SEM and EDS analysis reveale that the micro-structure changes clearly and the content of sulfur element is higher. The micro-structure of SPEEK/BBA-BBE-BMI composite displays that the SPEEK exhibits a porous two-phase structure with a diameter of about 2  $\mu$ m in the matrix. The "honeycomb" structure changes the fracture morphology from brittle to ductile fracture. The irregular divergence occurre when the breakage encounters the SPEEK component,

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.011

引用格式:陈字飞,郭红缘,耿成宝,等.聚醚醚酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺复合材料微观结构及力学性能[J].复合材料学报, 2018,35(11):3081-3087. CHEN Yufei, GUO Hongyuan, GENG Chengbao, et al. Micro-structure and mechanical properties of bismaleimide composites modified with poly(ether ether ketone) and allyl compounds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3081-3087 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-19; 录用日期: 2018-02-05; 网络出版时间: 2018-03-20 13:29

**基金项目:**哈尔滨创新人才专项(2015RAXXJ029)

通讯作者:陈宇飞,博士,教授,研究方向为介电复合材料、高性能航空材料结构与性能 E-mail: chenyufei@hrbust.edu.cn



and this change could supply the composite more excellent properties. The results of mechanical properties for composite indicate that the flexural strength and impact strength of SPEEK/BBA-BBE-BMI composite with 5 wt% SPEEK are the best (147.93 MPa and 15.74 kJ/mm<sup>2</sup>), 49.47% and 66.21% higher than that of the matrix, respectively.

Keywords: poly (ether ether ketone); allyl compounds; bismaleimide; micro-morphology; mechanical properties

双马来酰亚胺(BMI)是一种具有突出的耐高 温、耐湿热、绝缘性能优异的酷亚胺类化合物,在 航空航天、电气绝缘、交通运输等领域得到了广泛 应用,是众多科研工作者研究的热点,备受科研工 作者的青睐<sup>[1-2]</sup>。BMI 单体结构中含有大量刚性基 团,固化物具有很高的交联密度,耐热性佳的同时 也使其韧性较差,这是阻碍其进一步发展的主要原 因<sup>[3-4]</sup>。聚醚醚酮(PEEK)是聚芳醚酮系列中最重 要的一种工程塑料,是具有特殊结构的热塑性树 脂。PEEK 分子主链由氧-对亚苯基-氧-对亚苯基-羰-对亚苯基单元重复排列而构成,大量的苯环赋 予了其优异的耐热性, 羰基和醚键又使 PEEK 具有 良好的加工性和柔韧性[5]。由于其具有优异的力学 性能、耐高温性能、耐摩擦性、自润滑性、耐冷剂 性、耐腐蚀性能,可以与镍钢媲美,只容于浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,耐疲劳性能是目前塑料中最出发的,逐渐 开始应用于军工、航空航天、新能源、生物医疗等 领域,具有巨大的应用潜力[6-7]、而难溶难解的 特性也令其难以通过一般方法与其他聚合物良好结 合,界面相容性较差,因此需要对其改长通过改 变分子链段极性以增加两相间界面结合作用力[8];

本文采用磺化聚醚醚酮(SPEEK)和两种%两 基化合物(3,3'-二烯丙基双酚 A(BBA)、双酚 A 双 烯丙基醚(BBE))改性 BMI,制备 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料,一方面解决了 PEEK 与其他 材料的界面相容性问题,另一方面以 SPEEK 作为 改性剂,烯丙基化合物作为活性稀释剂,提供了良 好的化学反应环境,提高了 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料的性能。通过微观结构和力学性能 分析,为制备高性能聚合物基复合材料提供参考, 拓宽 BMI 和 PEEK 树脂应用领域。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

聚醚醚酮(PEEK, O21P),相对分子质量为 40 000,特性黏度为 0.35 dL/g,长春吉大特塑工 程研究有限公司;3,3'-二烯丙基双酚 A(BBA)、双 酚 A 双烯丙基醚(BBE)和 N,N'-4,4'-二苯甲烷双 马来酰亚胺(BMI)均为化学纯,莱州莱玉化工有限 公司; 浓  $H_2$  SO<sub>4</sub>(98wt%), 国药集团化学试剂有限 公司。

#### 1.2 PEEK 的磺化改性

称取 5 g PEEK 和 150 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 置于三口 瓶中, 通入 N<sub>2</sub> 保护, 快速机械搅拌, 45℃油浴加热 反应 48 h, 在此过程中避免反应体系与水或空气接 触。将反应液缓慢倒入 750 mL 冰水混合物中,强 烈机械搅拌, 深黄色反应物逐渐析出白色聚合物, 静置 12, 抽滤, 用去离子水清洗, 直至滤液呈现 中选, 在 60℃条件下将滤出物真空干燥 24 h, 得到 SOCEK, 待用。

## 𝒫1.3 SPECK/BBA-BBE-BMI 复合材料的制备

在 至 瓶中加入 g BBE 和 16 g BBA 及一定 比例 SPEEK, 和机械搅拌下加热到 130℃,直至 SPEEK 全部溶解,反应物清澈透明。缓慢加入 40 g BMI 例 指,继续搅拌 1 h,真空脱泡,得到黄 色胶液。将胶液浇注到已预热的模具,置于真空烘 箱中进行梯度升温固化,固化工艺条件:130℃/ h、150℃/1 h、180℃/2 h、200℃/1 h、220℃/ 2 h。固化完成后脱模即可得到 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料。

#### 1.4 复合材料表征及性能测试

采用 FTIR(ALPHA II,德国布鲁克光谱仪器 公司)表征 PEEK 磺化改性前后红外特征峰的变 化。测试范围为4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

采用 SEM(SU8020,日立高新技术公司)表征 SPEEK 及复合材料断面的微观形貌。测试前复合 材料在液氮中脆断取其断面,样品表面进行喷金 处理。

采用简支梁冲击试验机(TCJ-4, 济南华兴实验 设备有限公司)根据 GB/T 1043.1—2008<sup>[9]</sup>测试复 合材料冲击强度。摆锤能量为 4 J, 跨距为 6 cm, 无缺口试样,长度为(80±0.5) mm,宽度为(10± 0.1) mm,厚度为(4±0.1) mm。每组样品 5 个平 行样,取平均值。

采用万能材料试验机(CSS-4430,上海倾技仪 器仪表科技有限公司)参照 GB/T 2567—2008<sup>[10]</sup>测 试弯曲强度。三点弯曲,跨距为 60 mm,速度为 2 mm/min,样品长度为(80±0.5) mm,宽度为(10±0.1) mm,厚度为(4±0.1) mm。每组样品5 个平行样,取平均值。

采用 DSC(DSC6220,日本精工公司)研究复合 材料玻璃化转变温度。升温速率为 10℃/min,温度范围为  $100~400℃, N_2$  气氛,待测样品质量为 10 mg 左右。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 SPEEK 微观结构

PEEK 与 SPEEK 红外光谱如图 1 所示。可知, SPEEK 红外图谱中存在明显的磺酸基团特征峰,其中 1 252 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰属于磺酸基团中O-S-O的非对称伸缩振动峰,1 080 cm<sup>-1</sup> 处是O-S-O键的对称伸缩振动峰,1 032 cm<sup>-1</sup> 处属于磺酸基团中 S-O键伸缩振动吸收峰,710 cm<sup>-1</sup> 处存在磺酸基团中 S-O键闭称伸缩振动吸收峰<sup>[11]</sup>。由此可以判定改性后的 PEEK 已引入了磺酸基因文 生成 SPEEK,并且在 1 160~1 100 cm<sup>-1</sup>范围文未出现由交联副反应而引起的红外特征峰。分析两者







图 1 聚醚醚酮(PEEK)和硫化聚醚醚酮(SPEEK)的 FTIR 图谱 Fig. 1 FTIR spectra of poly(ether ether ketone) (PEEK) and sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)

红外特征峰可以发现,在1645 cm<sup>-1</sup>和1008 cm<sup>-1</sup> 处的能观察到 ₩EEK 特有的羰基和 Ar—O—Ar 键 的结构特征峰<sup>12]</sup>。证实了磺酸基团的引入并未改 变 PEE6 基本结构, ↓ 磺化改性效果明显。

**20**EEK 改性前后 SEM 图像及其能谱分析如图 2007示。从图 2000可以看出,未改性 PEEK 一定尺



图 2 PEEK和 SPEEK的 SEM 图像及 EDS 能谱 Fig. 2 SEM images and EDS spectrum of PEEK and SPEEK 度范围内形成比较致密的结构。由图 2(c)可以看 出,SPEEK 显示出与 PEEK 差异较大的微观形貌, 形状不规则且有一定的间隙,表面结构松散不紧 密。由于 SPEEK 具有特殊的微观结构, 遇到极性 相近溶剂时,能够更好地溶解分散,极大改善了 PEEK 与基体的界面相容性,为后续制备复合材料 提供基础。从图 2(b)可以看出, PEEK 能谱图中未 发现 S 元素, C 与 O 原子比大约为 6.54:1。根据 SPEEK 能 谱 图 中 各 元 素 含 量,可以 计 算 得 出 SPEEK 磺化度为 41.67%。采用 NaOH 滴定法, 酚酞为指示剂,测得 SPEEK 的磺化度为 40.39%[13],两种方法得出的磺化度相近,仅相差 1.28%。羰基是亲电子反应的钝化基团即第二类定 位基,磺化反应在两个醚键间的苯环上进行,由此 根据 C、O 原子数目及磺化度绘出 SPEEK 分子结 构球棍模型示意图,如图3所示。

#### 2.2 SPEEK/BBA-BBE-BMI 微观形貌

图 4 是 BBA-BBE-BMI 基体与 SPEEK/BBA BBE-BMI 复合材料的断面 SEM 图像。从图中(a) 可以看出,经过两种烯丙基化合物 BBA 研 BBE 改 性后的 BMI 固化试样断裂面基本规整,断裂纹发 展方向单一,只有极少部分裂纹呈现树枝化发展, 两条裂纹间距为 20 µm 左右,裂纹在扩展过程中受



图 3 SPEEK 分子结构模型示意图 Fig. 3 Molecular structure model diagram of SPEEK

到阻碍作用很小,存在少量且尺度极小的浅"韧 窝",几乎没有塑性变形,未出现明显的应力分散 现念 基本呈现典型的脆性断裂特征。

从图 4(b) 4(f)可以看出, SPEEK 在基体中 以海-岛综合布,材料受到外界应力作用时,由于 BMI 基体的扩散, BMI 热固性刚性相紧密结合在 热致性韧性相 SPEEK 表面,两相之间相互渗透扩 散,边界模糊, SPEEK 添加量较小时,在基体中 均匀分布,但对材料断面形貌影响较小,断裂纹变 化不明显。当 SPEEK 含量为 5wt%时,断面形貌 呈如凹凸不平的河流花纹, SPEEK 在外力作用下



(a) BBA-BBE-BMI



(d) 5wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI

(b) 3wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI



#### (e) 5wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI



(f) 7wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI

图 4 SPEEK/3,3'-二烯丙基双酚 A-双酚 A 双烯丙基醚-双马来酰亚胺(BBA-BBE-BMI)复合材料的 SEM 图像 Fig. 4 SEM images of SPEEK/3,3'-diallyl bisphenol A-bisphenol A diallyl ether-bismaleimide(BBA-BBE-BMI) composites 被撕裂,均匀分布在基体树脂中,未发现颗粒被拔 出或脱粒现象。SPEEK 聚合物分子链刚性大,体 积也较大,均方半径达10 nm 量级,与BBA、BBE、 BMI 等分子堆积在一起,会形成较大的自由体积孔 洞。由图 4(e)可以清晰的观察到 SPEEK 呈现多孔 结构,尺寸小于2 um,多孔状结构中含有大量孔 穴,裂纹在这种特殊的韧化结构内前进必定会遭 受到更大的阻力,更易发生塑性形变,这种结构 能够更好的吸收断裂能,并分散转移应力[14-15]。 同时增韧相 SPEEK 的存在对裂纹的扩展起到约 束闭合的作用, 使裂纹前缘呈波浪形发展, 形成 较大的塑性变形区,从而吸收大量外界能量,可 以提高 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复相体系的韧 性<sup>[16]</sup>。然而当 SPEEK 添加量过多时,由于其分 子间的相互作用较强, 会发生团聚现象, 形成的 SPEEK 尺寸较大,直径约为 15 µm 左右,比表面 积减小,两相间相互作用削弱,界面能降低,降低 材料的性能。

2.3 SPEEK/BBA-BBE-BMI 力学性能

图 5 为 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合枝料弯曲 强度、弯曲模量和冲击强度曲线。基体树脂 BBA-BBE-BMI 弯曲强度和弯曲模量分别为 98.97 MF 和 2.85 GPa,冲击强度为 944 kJ/mm<sup>2</sup>、随着 SPEEK 含量的逐渐增加,复合材料的弯曲强度、 弯曲模量、冲击强度均先增大后减小、当 SPEEK 添加量为 5wt%时,弯曲强度、弯曲模量、冲击强 度达到最大值,分别为 147.93 MPa、4.15 GPa、 15.74 kJ/mm<sup>2</sup>,与基体树脂相比分别提高了 49.47%、45.61%和 66.21%。

力学性能发生变化的原因主要是由于 SPEEK 作为增强体,在极性相对较弱的 PEEK 分子结构中 引入磺酸基,增强了分子极性,磺酸基与 BMI 结构 中的活性基团形成氢键,有较强的相互结合作用, 从而使其与基体的相容性增强,两相间相互渗透, SPEEK 尺度较小,界面能较大,界面性能得以改 善,从而形成高低不平复杂河流曲线型的断裂形 貌<sup>[17-18]</sup>。材料在受到外力作用时会发生形变,聚合 物内部会产生许多微裂纹,适量的 SPEEK 具有阻 止微裂纹迅速扩展的作用,使树脂的弯曲强度和冲 击强度明显提高<sup>[19-20]</sup>。另一方面, SPEEK 使原有 体系分子链间的距离增大,密度减小,分子间作用 力减小,聚合物分子链段柔顺性增大,有利于聚合 物分子链段的运动与重排,改善 BBA-BBE-BMI 固



化交联网络结构。在聚合物固化过程中,SPEEK 进入 BBA-BBE-BMI 三维交联网络中,作为网络结 点,起到桥接的作用。SPEEK 特殊的多孔结构中 含有大量孔穴,当材料受到外界应力作用时,能够 有效分散和吸收能量,极大程度阻碍银纹或微裂纹 发展,使材料断裂能得以提高,弯曲强度和冲击强 度增大,这一点从材料断面形貌中得到了良好的印 证,微观结构和宏观性能分析一致<sup>[21-22]</sup>。

#### 2.4 SPEEK/BBA-BBE-BMI 玻璃化转变温度

SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料的玻璃化转 变温度  $T_g$  如表 1 所示。可知,随着 SPEEK 含量在 一定范围内逐渐增加,  $T_g$  略微升高,当 SPEEK 质 量分数为 5wt%时,  $T_g$  出现最大值,为 256.8℃, 与 BBA-BBE-BMI 基体树脂相比提高了 2.9℃。适 量 SPEEK 的加入占据了树脂基体分子链的运动空 间,可以起到限制分子链在高温下热振动的作用, 限制大分子链段的滑移,增加分子链运动所需的能 量,使 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料的  $T_g$  提 高<sup>[23]</sup>。然而当 SPEEK 含量过多时,  $T_g$  降低,且低 于基体树脂,过量的 SPEEK 在基体中形成尺寸相 对较大的聚集体,热塑性 SPEEK 的 T<sub>g</sub> 低于基体 树脂,且两项之间的界面区域也会受热变形发生破 坏,使材料结构中出现大量缺陷,引起热集中,链 段运动更加容易,因此 T<sub>g</sub> 明显降低。

#### 表 1 SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料的

#### 玻璃化转变温度 T<sub>g</sub>

Table 1Glass transition temperature  $T_{\rm g}$  values of

SPEEK/	'BBA-BBE-B	BMI composi	tes
--------	------------	-------------	-----

Sample	$T_{\rm g}/{ m C}$
BBA-BBE-BMI	253.9
3wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI	255.2
5wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI	256.8
7wt% SPEEK/BBA-BBE-BMI	249.6

#### 3 结 论

(1)浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 改性的磺化聚醚醚酮(SPEEK), FTIR 光谱表明其结构中存在明显的磺酸基,且硫 元素含量较高,磺化改性效果明显,但未改变聚**酸** 醚酮(PEEK)的基本结构。

(2) SPEEK 极大程度地改善了基体权 h 的 胞 性, 形成两相"海-岛"结构, 改善双 马来 酰 亚 胺 (BMI) 固 化 交联 网络结构, SPEEK 呈 现 直 谷 ω 2 μm 左右的多孔状, 其中含有大量 九 穴, 裂纹 在 这 种特殊 韧化结构 内的前进遭遇较大阻力。

(3) 适量 SPEEK 对 SPEEK/3,3 二烯丙基双 酚 A(BBA)-双酚 A 双烯丙基醚(BBE)-BMI 复合材 料力学性能提高显著,随着 SPEEK 含量的增加, SPEEK/BBA-BBE-BMI 复合材料弯曲强度和冲击 强度均先增大后减小, SPEEK 添加量为 5wt%时, 弯曲强度达到最大值,为 147.93 MPa,冲击强度 为 15.74 kJ/mm<sup>2</sup>,分别比 BBA-BBE-BMI 基体树 脂提高了 49.47%和 66.21%。

#### 参考文献:

- [1] OHTSUKA K, KIMURA H, IKESHITA S, et al. Novel bismaleimide/diallylbisphenol A resin modified with multifunctional thiol containing isocyanuric ring and long-chain aliphatic unit[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(5): 591-599.
- [2] 张思,张扬,张宝艳.双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展 [J].科技导报,2016,34(8):31-34. ZHANG S, ZHANG Y, ZHANG B Y. Research on toughe-

ning modification of bismaleimide resin[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(8): 31-34 (in Chinese).

- [3] IREDALE R J, WARD C, HAMERTON L. Modern avances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 69: 1-21.
- PHAM Q T, HSU J M, SHAO W J, et al. Mechanisms and kinetics of isothermal polymerization of N, N'-bismaleimide-4, 4'-diphenylmethane with 5, 5-dimethylbarbituric acid in the presence of triphenylphosphine[J]. Thermochimica Acta, 2017, 655: 234-241.
- [5] HE S, JIA H, LIN Y, et al. Effect of clay modification on the structure and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/clay nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2016, 37(9): 2632-2638.
- [6] DOLO G, FÉREC J, CARTIÉ D, et al. Model for thermal degradation of carbon fiber filled poly (ether ether ketone)
   [1]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 143; 20-25.
- PRABHU N.Y. SANGEETHA D. Characterization and performance study of sulfonated poly ether ether ketone/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nancomposite membrane as electrolyte for microbial fuel cell
   Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 564-571.
  - OROUJZADEC M, MEHDIPOUR-ATAEI S. Anisotropic membranes from electrospun mats of sulfonated/nonsulfonated potentier ketone)s containing ion-rich paths as proton exchange membranes [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2016, 65(7); 330-336.
  - 中国国家标准化管理委员会、塑料:简支梁冲击性能的测定:GB/T 1043.1-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
     Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of charpy impact properties: GB/T 1043.1-2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [10] 中国国家标准化管理委员会、树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
  Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting boby: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [11] DOAN J, KINGSTON E, KENDRICK I, et al. Theoretical and experimental infrared spectra of hydrated and dehydrated sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 2014, 55 (18): 4671-4676.
- [12] ANDERSON K, KINGSTON E, ROMEO J, et al. Infrared spectroscopy of ion-induced cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 2016, 93: 65-71.
- [13] 胡兵.改性聚醚醚酮增韧环氧树脂的研究[D].武汉:武汉 理工大学,2007.





HU B. Study on modified-poly(ether ether ketone) toughening epoxy resins[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007 (in Chinese).

- [14] SUN S, GUO M, YI X, et al. Preparation and characterization of a naphthalene-modified poly(aryl ether ketone) and its phase separation morphology with bismaleimide resin [J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(5); 1519-1533.
- [15] 曾少华,申明霞,段鹏鹏,等.碳纳米管-玻璃纤维织物增强 环氧复合材料的结构与性能[J].材料工程,2017,45(9): 38-44.

ZENG S H, SHEN M X, DUAN P P, et al. Structure and property of carbon nanotubes attached glass fabric reinforced epoxy composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(9): 38-44 (in Chinese).

- [16] 安学锋,张晨乾. PES 颗粒层间增韧碳纤维/双马树脂 RTM 复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(s1): 65-69.
  AN X F, ZHANG C Q. CF/BMI RTM composite materials toughened by interlayers of PES particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(s1): 65-69 (in Chinese).
- [17] BABKIN A V, ERDNI-GORYAEV E M, SOLOPCHENKO A V, et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyethermides and polyimide[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016 27(6): 774-780.
- [18] WANG C, LIU L. N-phenyl maleimide grafted MWNT/bismaleimide-allyl bisphenol A nanocomposites. Improved MWNT dispersion, resin reactivity and composite mechanical strength[J]. Materials Letters, 2017, 194, 38-41.

[19] 李国丽,彭公秋,王迎芬,等. 国产 T700 级微纤维增强双码 树脂基复合材料的力学性能[J]. 航空材料学报,2017,37 (2):63-72.

> LI G L, PENG G Q, WANG Y F, et al. Mechanical properties of domestic T700 grade carbon fibers/QY9611 BMI matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(2): 63-72 (in Chinese).

- [20] QIU J, WU Q Q, JIN L. Effect of hyperbranched polyethyleneimine grafting functionalization of carbon nanotubes on mechanical, thermal stability and electrical properties of carbon nanotubes/bismaleimide composites[J]. RSC Advances, 2016, 6(98): 96245-96249.
- [21] 曹俊, 王洋, 张博明. 有机黏土对碳纤维/聚醚砜-环氧复合 材料层间断裂韧性的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33 (102:-2141-2150.

CAO J, WANG Y, ZHANG B M. Effects of organoclay on interlaminar facture toughness of carbon fiber/polyethersulfone-epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016 3(10): 2141-2450 (in Chinese).

[22] SIPAUT C S, MANSA R F, PADAVETTAN V, et al. The effect of surface modification of silica nanoparticles on the morphological and mechanical properties of bismaleimide/diamine pertires[J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(2): 21492.

CU J, LIANG C, DANG J, et al. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride[J]. RSC Advances, 2016, 6(42): 35809-35814.



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180716. 002

# GFRP 复合材料叶片摆振运动表面位移与层间断裂韧性响应



## 董平,孙文磊\*,樊军,苏亚帅

(新疆大学 机械工程学院, 乌鲁木齐 830049)

摘 要: 风机 GFRP 复合材料叶片摆振运动时产生的层间滑动裂纹是叶片破坏的主要诱因之一,应力强度因子 *K* 是层间断裂韧性的重要参量,也是表面裂缝安全性评估的重要指标之一。本文在试验基础上提出了由 GFRP 复合材料叶片表面位移推导 *K* 值的新方法,通过试验验证其理论正确性,试验与仿真对比证明了通过叶片摆振运动表面位移来研究层间断裂韧性响应的方法是可行的,为 GFRP 复合材料风机叶片的强度预测提供了新的思路和方法。

关键词: 复合材料;风机叶片;摆振;断裂韧性;应力强度因子 中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号;、1000-3851(2018)11-3088-09

# Response of surface displacement and interlayer fracture toughness of GFRP composite blades stammy

DONG Ping, SUN Wenlei\* , FON Jun, SUNAkun

(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830049, China)

Abstract: It is one of the main causes of GFRP composite windturbin brades failure that the blade shimmy leads to the formation and growth of interlayer sliding crack. The stress intensity factor K is an important parameter for the interlayer fracture toughness. It is also one of the important indicators for the safety assessment of surface cracks. On the basis of experiments, a new method for deriving K values from the displacement of the GFRP composite blade surface was proposed in this paper. The correctness of the theory was verified by experiments. It is proved by the comparison between experiment and simulation that it is feasible to study the interlaminar fracture toughness response through the surface displacement of the GFRP composite blades shimmy. This study provides a new idea and method for the strength prediction of GFRP composite windturbine blades.

Keywords: composites; wind turbine blade; blades shimmy; fracture toughness; stress intensity factor

近年来,为了最大限度提高风力发电机的发电 功率,降低发电成本,风机叶片尺寸显著增大且广 泛使用复合材料。在风机零部件中,叶片最易受 损,特别是大型风机柔性叶片。叶片复合材料性能 优劣对风机整体性能影响显著。由于其工作环境自 然条件恶劣,叶片疲劳寿命问题一直是被关注的热 点<sup>[1]</sup>。随着叶片尺寸增大,调桨或风速的变化等原 因会形成低速冲击载荷,引起叶片工作时摆振,导 致叶片中段发生弯曲变形,表面出现滑开型分层损伤,缩短叶片寿命<sup>[2]</sup>。风力机叶片的摆振可能导致 叶片局部裂纹、叶片断裂。发生摆振时,交变切向 应力会使中上段叶片产生分层裂纹,导致叶片撕开 型断裂<sup>[3]</sup>,使风机出现质心偏移和损坏。发展大型 柔性叶片风力机亟待解决叶片的强度优化设计与预 测问题。

在以往的理论研究中,风机叶片气动弹性力学

收稿日期: 2018-03-29; 录用日期: 2018-06-28; 网络出版时间: 2018-07-18 14:53

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180716.002

基金项目:国家自然科学基金(51565055;51465055);新疆大学博士创新项目(XJUBSCX-2012008)

通讯作者:孙文磊,博士,教授,博士生导师,研究方向为 CAD、CAE、CAM 工程及应用技术 E-mail: sunwenxj@163.com

**引用格式:** 董平, 孙文磊, 樊军, 等. GFRP 复合材料叶片摆振运动表面位移与层间断裂韧性响应[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3088-3096.

DONG Ping, SUN Wenlei, FAN Jun, et al. Response of surface displacement and interlayer fracture toughness of GFRP composite blades shimmy[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3088-3096 (in Chinese).

和结构动力学的研究广泛采用有限元法,通过有限 元分析模型、取向平均模型和层板理论等对叶片铺 层结构、失效预测及弹性性能预测进行研究[4-7]。 此外,国内外学者在宏-细观本构模型基础上研究 了复合材料的力学行为,相关研究对复合材料的宏 观强度预报具有一定意义[8-9]。风机叶片运动颤振 方面则主要通过有限元法、半面元法、弹性铰链 法、振动模态分析理论、Euler-Bernoulli 梁理论及 挥舞-摆振耦合模型等展开研究[10-13]。主要还是基 于耦合运动方程组的模态分析法,运用有限元分析 或通过降阶进行数值积分求解。由于风力机桨叶是 形状不对称的弹性结构,用数值方法求解比较困 难;且降阶的数值计算很难达到需要的计算精度。 二维方法虽然考虑叶片颤振运动,但扩展到三维运 动后理论推导过于繁琐,不适合工程应用。迄今为 学模型和计算多阶振型等模式。与此同时,细观力, 摆振运动, 不同加载速率下止, 不可加载速率下止, 学模型在尺寸上与宏观不在同一个量级,无法进行 等效替换,三维振动无法按照某种模态函数解析式 进行摆振运动的描述,使分析无法实现

也就是说,基于等效均一化的宏-细观相结合 理论,需要将材料属性与强度均一化处理,等改 几个宏观的材料常数与强度值、通过试验数据去反 推(或拟合)这些参数。因此,需要从时分运动出 发,研究微观破坏过程,基于理论建立运动强度准 则,用以预报叶片失效破坏。

在风机叶片设计和强度预测时,应力强度因子 K 是判断它的重要参量。以往的研究给出了有限 裂纹下应力强度因子的计算办法[14-15],但并未考虑 摆振运动产生的低速冲击载荷对层间应力强度因子 的影响。

本文从研究叶片运动时表面位移与层间断裂韧 性的响应关系入手,为叶片在运动过程中的强度预 测和故障预防方法提供了新思路,并验证了可行 性。首先搭建试验平台,通过静态、动态冲击和叶 片模拟摆振试验获取应变数据,研究验 摆振运动对应力及应力强度因子的影响。之后利用 坐标与位移的关系推导摆振运动中表面位移与准三 维应力-应变响应关系,基于各向异性弹性体界面断 裂力学,引入脆性断裂的周向应变因子,对叶片层间 滑动变形时的应力强度因子进行理论预测。最后通 讨各试验结果的比较验证该预测理论的可行性。

#### 试验系统设计 1

#### 1.1 实验方法

试验由三部分组成:(1)静态三点弯曲试验。 在静态加压条件下对预设裂纹的玻璃纤维增强树脂 基(GFRP)复合材料层合板样片进行破坏性三点弯 曲试验,模拟并分析叶片低速无摆振运动时的应变、 应力与分力强度因子的关系及变化趋势。(2)动态冲 击入金。在冲击试验机上用落锤冲击带有预设裂纹 化趋势。(3)叶片缩比模型摆振试验。利用振动台模 拟水片摆振运动 分析叶片(带有预设裂纹)在实际 

试验材料 1.2

三点弯曲试验与动态冲击试验的 GFRP ● 板样片,按照 GB/T1451—2005<sup>[16]</sup>标准,其外 论尺寸为 150 mm×15 mm×5 mm, 铺层为[±45°/ 0°/90°]。,纤维体积分数为 60vol%。共计定制 100 个样片,分为5组,均预设裂纹,其中4组样片用 于静态试验,裂纹方向分别为0°、45°、-45°、90°; 1 组样片用于动态冲击试验,裂纹方向为 90°。用 于摆振运动的风机叶片缩比模型长度为 2.5 m, 叶 片主要由蒙皮和 GFRP 复合材料铺层固化而成。 本文试验材料均来自南京玻璃纤维研究设计院。 GFRP 层合板样片的力学性能参数及叶片的基本性 能分别见表1和表2。

#### 试验系统设计 1.3

静态弯曲试验采用上海捷沪仪器仪表有限公司

表 1 玻璃纤维增强树脂基(GFRP)复合材料层合板的力学性能参数[17]

Fable 1	Mechanical pro	perty parameters	of glass	fiber reinforced	polymer (	(GFRP)	composite <sup>[17</sup>
---------	----------------	------------------	----------	------------------	-----------	--------	--------------------------

M ( 1	<i>E</i> /GPa		G/GPa		σ/MPa			
Material	$E_1$	$E_2 = E_3$	$G_{12} = G_{13}$	G <sub>23</sub>	$X_{ m T}/Y_{ m n}$	$X_{ m C}/Y_1$	$X_{\rm S}$	$\nu_{12} - \nu_{13}$
GF	225	15	15	7	3350	2500		0.2
Epoxy	4.2	4.2	1.567	1.567	69	250	50	0.34

Notes: E-Elastic modulus;  $\sigma$ -Strength;  $\nu$ -Poisson ratio;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ -Young's modulus of each phase in the direction of x, y and z, respectively;  $G_{12}$ ,  $G_{13}$ ,  $G_{23}$ —Shear modulus of each phase in xy, xz and yz, respectively;  $v_{12}$ ,  $v_{13}$ —Poisson's ratio of each phase in xy and xz directions, respectively; Poisson's ratio in yz direction can be drawn from  $\nu_{12}$  and  $\nu_{13}$ .





表 2 GFRP 复合材料叶片的基本性能 Table 2 Basic properties of GFRP composite blade

Density/	Tensile	Modulus in tension/	Yield point	Bending strength/	Bending modulus/	ν
(g•mL <sup>-1</sup> )	strength/MPa	MPa	elongation/%	MPa	MPa	
1140	88	3700	6	150	3560	0.5

的 CMT5205 型电子万能力学试验机。按照试验标准,结合应变仪对 GFRP 层合板样片进行破坏性三 点弯曲、剪切试验,并按标准要求跟踪记录数据。 设备与试验样片见图 1。

动态冲击试验在美国应斯特朗公司的 Instron Dynalup9250HV 型落锤冲击试验机上进行。根据 能量守恒定律:  $E = mgh = \frac{1}{2}mv^2$ ,其中, E 为初始 冲击能量(J), m 为冲头质量(kg), g 为重力加速度 (9.8 m/s), h 为落锤高度(m), v 为初始冲击速度 (m/s)。对立放样片分别进行 20 J 和 25 J 的能量冲 击试验,因此选用直径为 8 mm、质量为 5.607 kg 的钢制半球形撞击头。所有试验均在室温下进行 试验设备与样片见图 2。

摆振运动试验将叶片缩比模型的翼根, 定在来 自东莞市元耀电子科技有限公司的 XEV-100-1 型-振动台上,在叶片摆振方向高度为2 m 和 2.2 m 49



图 1 三点弯曲剪切试验设备和样片 Fig. 1 Equipment and samples for three point bending shear experiment



图 2 动态冲击试验设备和样片 Fig. 2 Equipment and samples for dynamic impact experiment

天然裂纹处分别布置应变传感器,使用苏州西博三 维科技有限公司的数字散斑应变测量分析系统 (XTDIC)测量该处在摆振模态时的位移和应变。 使用北京东方振动和噪声技术研究所的 DASP V10 数据采集系统采集 30 min 数据,采样频率设置为 51.2 Hz。数据采集结束后到 DASP MAS 模态分 析软件中进行模态分析(如图 3 所示)。





(a) Experimental procedure

(b) Modal analysis

图 3 叶片摆振运动试验

#### Fig. 3 Blade shimmy experiment

#### 试验的基础理论

静态和动态冲击时应力和应变的获取:

设置压缩速度为一2.5 mm/s,进行试样弯曲 试验。直到试验仪器停止。抗弯强度 $\sigma_b$ 计算如下:  $\sigma_b = 3pl/2bh^2$  (1) 式中: $\sigma_b$  — GFRP 层合板的弯曲强度(MPa); p— GFRP 层合板破坏载荷(N); l—跨距(mm); h—厚 度(mm): b—宽度(mm)。

材料流变应力 $\sigma$ 与塑性应变 $\epsilon_p$ 间的关系可用 Ludwick公式表示,即

$$\sigma = \sigma_{\rm s} + K \varepsilon_{\rm p}^{n} \tag{2}$$

式中: $\sigma_s$ 一屈服强度(MPa); K一强度系数; n一应 变硬化系数。

叶片摆振运动时应力与应变的获取:

总位移 
$$u = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$$
 (3)

总应变 
$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_X^2 + \epsilon_Y^2 + \left(\frac{\epsilon_{XY}}{\cos 45^\circ}\right)^2}$$
 (4)

摆振产生的 II 型裂缝的应变能释放率 G<sub>1</sub> 和应 力强度因子 K<sub>1</sub> 的关系为<sup>[18]</sup>



$$G_{II} = \frac{K_{II}^2}{E_1\sqrt{2}} \left[ \left( \frac{E_1}{E_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{E_1}{2G_{12}} - \nu_{12} \right]^{1/2}$$
(5)

式中: *E*<sub>1</sub> 为 1 方向的拉伸模量; *E*<sub>2</sub> 为 2 方向的拉伸 模量; *G*<sub>12</sub> 为剪切模量; *v*<sub>12</sub> 为泊松比。

#### 2 试验结果及分析

#### 2.1 试验结果

本部分试验旨在对不同加载速率及不同能量冲 击下的应力-应变与应力强度因子的响应关系进行 定性分析。 图 4 为 GFRP 试样立放静压时的载荷时时秋 应力-时间关系。可知, 在静压或低速载荷状态下, 带预设裂纹的样片在断裂前其应力随时间呈线性 变化。加载过程包含两个阶段:第一个阶段,载 荷呈线性变化直至达到最大,此时应力-应变呈线 性关系,预设裂纹没有发生变化;第二个阶段,断 裂发生前载荷呈非线性快速减小趋势,此时应力-应变呈非线性关系,原有裂纹生长并有新的裂纹 产生。



Fig. 4 Load-time and strain-time relationship in the static pressure experiment (Erect GFRP samples with precracks)

图 5 是带有预设裂纹的 GFRP 试样立放, 经 25 J 能量动态冲击后的外观图片。从动态冲击试验结 果中可获得不同能量冲击下的载荷-时间关系与载 荷-位移关系如图 6 所示,以及不同冲击能量对应力 响应与应力-应变关系的影响如图 7 所示。由此可以 看出,当加载速度达到中高速时,能量的高速释放会 明显影响应力-应变的关系,同时裂纹有明显增长。

图 8(a)~8(c)分别为叶片摆振运动时,不同位 置的坐标-应变、应力-应变和位移-应力强度因子关 系的仿真与实测结果。由图 8(a)可知,在叶片摆振 运动时,应变随位移增大而增大,同时应力也随之



图 5 GFRP 样片 25 J 动态冲击后的外观照片 Fig. 5 Appearance photos of GFRP sample after 25 J dynamic impact

呈增大趋势,但由于叶片形状不对称,在一个摆振



#### 周期内其应变曲线不对称。由图 8(b)和图 8(c)可

GFRP 复合材料的渐进损伤包含三个阶段:弹
性阶段、弹塑性阶段和塑性阶段。从静态弯曲剪切与动态冲击试验的结果比较可发现,运动产生的变形对应力-应变关系有明显影响。从动态冲击试验与叶片模型摆振试验的结果可以看出,在叶片发生摆振时,叶片表面位移与加载速率相关,加载速率影响应力-应变关系。这意味着,加载速率会对应力强度因子 K 产生影响,与层间裂纹的产生及扩展都有一定关系。应力强度因子是风机叶片表面分层裂纹扩展的重要指标。通过本文试验方法,可由应力-应变获得在不同加载速率下的 K 值及其变化趋势。但显然在叶片的实际运行中此类试验方法并不适用。

因此,本文基于试验结论提出一种由叶片表面 位移获得层间应力-应变关系,进而计算应力强度 因子的新方法,此方法可用于运行中叶片强度预测 的研究。

## 3 叶片摆振时表面位移与层间断裂韧性的 响应关系

3.1 叶片摆振运动受力分析

图 9 为有摆振运动的风机叶片坐标,此时叶 片受到转矩、离心力、摆振弯矩的影响,坐标系。 照右手法则。

- 带预扭角的风机叶片位移方程采用降维方法,投影至三个方向,由此可得
- $U_{Y}(X, Y, Z) = u_{1}(Y, Z) + \frac{1}{2}A_{2}X^{2} A_{4}$  $U_{Z}(X, Y, Z) = u_{2}(Y, Z) A_{4}XY$

 $U_X(X, Y, Z) = u_3(Y, Z) - A_2XY + A_1X$  (6) 式中:  $A_1$  为叶片轴向拉伸率;  $A_2$  为摆振弯曲曲率;  $A_4$  为轴向扭转率。

设定风机叶片单片长度为 l, 在 X 方向(轴向) 单位长度的预扭角为 β,则在叶片任意切面处预扭 角为 β<sub>x</sub>,与没有预扭角时的坐标关系为





#### 3.2 叶片表面位移方程

叶片表面剖面受 6 个力素,如图 10 所示。实际上在风机转动过程中,实际出现的离心力作用在叶片根部,在叶片未出现位移的情况下,叶片的中上部的应力-应变值非常小,在摆振运动出现的情况下,叶片主要受摆振弯矩和扭角产生的应力-应变。带预扭角叶片在 *X、Y、Z* 方向的位移关系由式(7)给出,根据文献[19]中风机叶片的层间结构模型,则任意切面的表面、中面位移写成矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} U_{Y}^{0} \\ U_{Z}^{0} \\ U_{X}^{0} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \sin\alpha & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{Y} \\ U_{Z} \\ U_{X} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} r^{\phi} \\ 0 \\ X \gamma_{5} + Y \gamma_{6} - \overline{\omega}_{X}^{\phi} \end{pmatrix}$$

$$(8)$$

此我并片表面上任意一点的位移通过下式表示:

(9)

式 **9**:  $\alpha$  为叶片载 **1** Y 方向切线与水平方向的夹角;  $\varphi_Y$  为法线在**X**·方向的转角,等于 Ø;  $\varphi_Z$  为法线在*Z* 方向的转角,等于 0;  $\gamma_s$ 、 $\gamma_6$  分别为绕 *Z*、*X* 面外剪 切转角;  $\overline{\omega} = \int_0 r ds$  为截面积; Ø 为沿 Y 方向的扭



图 10 蒙皮受力及力矩 Fig. 10 Skins forces and moments

## 3.3 叶片层间中面平面受力分析

叶片任何截面的中面出现滑开型位移、应变和 应力分别由 U<sup>i</sup><sub>i</sub>、ε<sub>ij</sub>、σ<sub>ij</sub> 表示,对于叶片中段的摆振 运动(平面),建立应变-位移关系和应力-应变关系 的平衡方程表示如下:

 $\sigma_{i\beta,\beta} = 0 (i = 1 \sim 2, \beta = 1) ( \pounds \phi 1 )$  (10a)



$$\boldsymbol{\varepsilon}_{XY} = (\boldsymbol{U}_{X,Y}^{\scriptscriptstyle 0} + \boldsymbol{U}_{Y,X}^{\scriptscriptstyle 0})/2 \tag{10b}$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkm} \varepsilon_{km'} C_{ijkm} = C_{jikm} = C_{kmij}$$
(10c)

$$\sum_{j,k,m=1}^{2} C_{ijkm} \frac{\partial U_{k}^{*}}{\partial x_{j} \partial x_{m}} = 0$$
(11)

式中, *C<sub>ijkm</sub>* 是四阶刚度张量, 式(10a)~式(10b)中 逗号指坐标变量对应的偏微分。

根据式(10b)、式(10c)及式(11),通过应用平 衡方程式(10a)即可推导出:

$$\sum_{k=1}^{2} \left[ C_{i1k1}^{*} + P_{a}(C_{i1k1}^{*} + k) + P_{a}^{2}C_{i2k2}^{*} \right] \mathbf{A}_{ka}^{*} = 0$$
(12)

$$\boldsymbol{B}_{ij}^{*} = \sum_{k=1}^{2} (C_{i2k1}^{*} + P_{j}C_{i2k2}^{*})\boldsymbol{A}_{ij}^{*}$$
(13)

$$\underline{\mathbf{H}} \mathbf{A}_{ij}^* = -\mathbf{B}_{ij}^* P_j \tag{14}$$

式(13)、式(14)中*j*不能累加,矩阵**A**<sup>\*</sup>和**B**<sup>\*</sup>不唯 一,**A**<sup>\*</sup>乘以任何一个常数都满足式(12)。

		$\left(\cos\beta_{X}\right)$	$\sin\beta_X$	0
4	$\geq R =$	0	1	0,
		0	0	$1^{/}$
	cosα	sinα	0	
=	0	1	0	

 $\boldsymbol{\Omega} = \left( \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$ 

通过坐标变换可得

 $C_{_{ijkm}}^{*} = \Omega_{ip}\Omega_{jq}\Omega_{kr}\Omega_{ms}C_{pqrs}$ 

 $A^* = RAB^* = RBA^* = RA$ 

 $\boldsymbol{M}^{*-1} = i\boldsymbol{A}^* (\boldsymbol{B}^*)^{-1} = i\boldsymbol{R}\boldsymbol{A}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{R}$ 

式中,A、B、A为没有预扭时式(12)、(14)的解。

## 3.4 叶片应力强度因子求解

风机叶片可以看成无限各向异性或均质双材料,当摆振运动时,在(X,Z)平面内存在线力或出现层间错位时,引入应力强度因子折减系数的计算方法<sup>[20-22]</sup>来考虑纤维对增强的影响,即可把各向同性体复合型(张开与滑动)脆性断裂的周向应变因子准则,推广应用于双向复合材料断裂分析。

这里对周向应变因子准则设置了三个条件,并 在试验中获得验证:(1)叶片层间裂缝从其端点沿 45°开始扩展,径向无裂纹;(2)最大拉伸的周向应 变因子出现在 $\theta_{45}$ ,并沿其方向发展,其它所有方向  $\theta$ 具有一致性;(3)加上切向载荷,(应力强度因子  $K_{II}$ )按比例增长时,沿着 $\theta_{45}$ 方向的周向应变因子 必然达到其临界值,使层间裂缝扩展<sup>[23]</sup>。

根据上述条件,可推导出风机叶片表面出现分 层裂纹时,应力强度因子的计算如下:

$$K = \frac{1}{E} (\sigma_{\theta} - \nu \sigma_{\gamma})$$

$$= \frac{1}{E} \sin^{2} \beta \Big[ (3 - 5\nu) \cos \frac{\theta}{2} + (1 + \nu) \cos \frac{3\theta}{2} \Big] - \alpha \sin\beta \cos\beta \Big[ (3 - 5\nu) \sin \frac{\theta}{2} + 3(1 + \nu) \cos \frac{3\theta}{2} \Big]$$
(17)

式中: E一弹性性能常数;  $\nu$  一泊松比;  $\sigma$ 一应力;  $\beta$ — $\sigma$ 与纤维方向夹角;  $\theta$ —裂纹的方向。

## 4 试验验证与结果

## 4.1 叶片摆振试验准确性验证

根据弯曲试样外部纤维应变与挠度的关系式:

$$\varepsilon = \frac{6 fh}{L^2}$$
(18)  
 $\overrightarrow{x} + \cancel{f} - \overrightarrow{g} = \overrightarrow{h} \overrightarrow{k} \overrightarrow{g}; h - \overrightarrow{g} = \overrightarrow{h} \overrightarrow{g} \overrightarrow{g}$ 

○可计算出款压立放样片的表面应变,将其与施 ○加相同载荷时测得的叶片表面应变进行对比如表 3

## 3 相同静载子子 GFRP 样片与叶片模型的应变值 Table 3 Strain values of the GFRP sample and the

hade model under the same static load

X	1-				
<i>S</i> .	Strain/%			Strain/ $\%$	
Load	Sample	Blade model	Load/N	Sample	Blade model
	0.0168	0.0180		0.4380	0.6168
	0.0192	0.0204		0.6144	0.5628
	0.0252	0.0240		0.5400	0.5412
67.5	0.0264	0.0276	492.5	0.5424	0.5388
	0.0300	0.0288		0.5196	0.5220
	0.0288	0.0300		0.5184	0.5172
	0.0324	0.0312		0.4752	0.4392
Average value	0.0255	0.0257	Average value	0.5211	0.5340
Variance	0.000028	0.000022	Variance	0.00265	0.00245

可见,在相同载荷下,两个试验的应变数据较吻合,载荷越小数据吻合性越好,且试验结果方差在 0.5%以内,数据稳定性较好。因此,在叶片摆振试验中测得的叶片表面应变数据可用于层间应力强度因子的计算。

## 4.2 叶片应力强度因子计算方法的正确性验证

由于复合材料在线弹性阶段的变形能与外力 所做的功相等,取动态冲击试验与摆振试验中叶 片一点处发生相同变形时的叶片表面应变值,代 人式(17)计算出结果,与由对应的动态冲击能量 根据式(5)计算出的结果进行对比,结果见表4。





## 表 4 同条件下由式(5)与式(17)算得的 GFRP 复合材料叶片应力强度因子 K 值

Table 4Stress intensity factor K value calculated byformula (5) and formula (17) for GFRP composite blade

under same conditions

	Point 1		Point 2	
	Formula (5)	Formula (17)	Formula (5)	Formula (17)
		82		119
		85		121
17 /	86	83		121
$K/(10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-3/2})$		85	123	124
		87		118
		83		122
		86		118
Average value/ (10 <sup>6</sup> N•m <sup>-3/2</sup> )	_	84	_	120
Variance		2.8	_	4.2

可知,用本文提出的方法计算应力强度因子的 结果与由经典能量释放率法计算的结果较吻合。

为进一步验证该方法的正确性,将叶片摆振读 验中 2.0 m 与 2.2 m 处的位移轨迹数据导、Matlab 软件进行仿真计算。从图 8(a)~8(c)分填与实 测对比结果来看,两者吻合较好。为进一步探讨本 文理论的广泛适用性,将动态冲力试验的应力还 变响应关系与数值模拟结果进行对比,两者在趋势 上具有一致性(如图 11 所示)。说明本文提出的通 过叶片摆振运动表面位移来研究层间边裂韧性响应 的方法是可行的。





## 5 结 论

(1)加载速率对 GFRP 复合材料风机叶片层间 断裂韧性有一定影响。在不同加载速率下,叶片的 表面位移及由位移引起的叶片层间 不同。

(2)加载速率变化导致的 GFRP 复合材料叶 片位移与局部变形是层间裂纹生成和扩展的主要 因素。在相同位移状态下,加载速率越高应力 越大。

(3)应力强度因子是判断裂纹扩展的重要参量。本文提出根据层间变形传递规律,由GFRP复合材料叶片表面位移场获得层间应变场,并由此获得应力强度因子 K 值的变化曲线,初步探讨了叶片摆振运动中表面位移与层间断裂韧性的响应关系。通过与缩比叶片摆振试验的对比,本文建立的模型与实测结果之间在位移-应变-应力强度因子的变化趋势上保持了一致性。

- [1] 赵荣凤 罗希延,任璐璐,等. 航空发动机涡轮盘用 GH 33B 合金疲劳。如扩展行为研究[J]. 机械工程学报, 2011,47(18);55-66.
  - ZHAO R G O X Y, REN L L, et al. Research on fatigue crack programmation behavior of GH4133B superalloy used in turbin disk of aero-engine[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(18): 55-65 (in Chinese).
  - WOOLSTON D S, RUNYAN H L, ANDREWS R E. An investigation of effects of certain types of structural nonlinearities on wing and control surface flutter[J]. Journal of the Aeronautical Sciences, 2012, 24(1): 57-63.
- [3] CHEN G, CURZ J B. Genetic algorithm for task allocation in UAV cooperative control[G]. AIAA Guidance, Navigation, and Control Coference and Exhibit. Austin: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [4] 秦志文,徐宇,杨科,等.风力机叶片 FRP 铺层结构强度与 失效预测[J].工程热物理学报,2012,33(4):591-594.
  QIN Z W, XU Y, YANG K, et al. Structural strength and failure prediction on FRP laminate of wind turbine blade[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(4):591-594 (in Chinese).
- [5] 梁仕飞,矫桂琼,王波. 三维机织 C/C-SiC 复合材料弹性性 能预测[J]. 复合材料学报,2011,28(1):138-142.
  LIANG S F, JIAO G Q, WANG B. Prediction of elastic properties of three dimensional woven C/C-SiC composite[J].
  Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1):138-142 (in Chinese).
- [6] 汪海滨,张卫红,杨军刚,等.考虑孔隙和微裂纹缺陷的 C/C-SiC 编织复合材料等效模量计算[J].复合材料学报,2008,25(3):182-189.

WANG H B, ZHANG W H, YANG J G, et al. Numerical

computing of effective modulis of woven C/C-SiC composites including porosities and micro-cracks [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 182-189 (in Chinese).

- WU J F, SHEPHAR M S. A material model for the finite element analysis of metal matrix composites [J]. Composites Science & Technology, 1989, 35(4): 347-366.
- [8] 雷友锋. 纤维增强金属基复合材料宏-细观统一本构模型及应用研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2002.
   LEI Y F. A unified macro- and micro-mechanics constitutive model and its applications for fiber reinforced metal matrix composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2002 (in Chinese).
- [9] 赵琳,张博明.基于单胞解析模型的单向复合材料强度预报 方法[J].复合材料学报,2010,27(5):86-92.
  ZHAO L, ZHANG B M. Method for strength prediction of unidirectional composites based on unit cell analytic model
  [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(5): 86-92 (in Chinese).
- US S, TOLUN S. Structural design and analysis of wind turbine rotor blades using laminated sandwich composites [C]// Biennial Conference on Engineering, Construction, and Operations in Challenging Environments. Houston: American Society of Civil Engineers, 2004: 492-498.
- [11] 李德源,叶枝全,包能胜,等.风力机旋转风轮振动模态分析[J].太阳能学报,2004,25(1):72-77.
  LIDY,YEZQ,BAONS, et al. X ation modal and sits of the rotating rotor of horizontal acts wind turbine[V]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2004, 25(1):72-77 (in Chinese).
- [12] 韩新月,申新贺,陈严,等. 科氏力对水平和风力机叶片的影响[J]. 能源工程,2008(3): 8-11.
  HAN X Y, SHEN X H, CHEN Y, et al. The influence of Coriolis force on the horizontal axis wind turbine bade[J].
  Energy Engineering, 2008(3): 8-11 (in Chinese).
- [13] LARSEN J W, IWANGIEWCZ R, NIELSEN S R K. Nonlinear stochastic stability analysis of wind turbine wings by Monte Carlo simulations[J]. Probabilistic Engineering Mechanics, 2007, 22(2): 181-193.
- [14] 马存旺,张呈林,刘勇,等.复合材料桨叶蒙皮层间裂纹的应力强度因子求解方法研究[J].机械强度,2009,31(2): 282-286.

MA C W, ZHANG C L, LIU Y, et al. Solution of stress intensity factor for interface cracks of composite blades skins [J]. Journal of Mechanical Strength, 2009, 31(2): 282-286 (in Chinese).

[15] 贾旭,胡绪腾,宋迎东.基于三维有限元解的紧凑拉伸试样 应力强度因子计算公式[J].机械工程材料,2015,39(12): 30-34+110.

 $\mathcal{O}$ 

JIA X, HU X T, SONG Y D. Calculation formula for stress intensity factors of CT specimens based on three dimensional finite element solutions[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2015, 39(12): 30-34+110 (in Chinese).

[16] 中国国家标准化管理委员会.纤维增强塑料简支梁式冲击韧性试验方法:GB/T 1451-2005[S].北京:中国标准出版社,2005.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastics composites: Determination of charpy impact properties: GB/T 1451—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).

[17] 孙耀宁,王艳飞,朱子剑. 基于 UMAT 的风机叶片复合材料 横向微观尺度力学响应分析[J]. 可再生能源,2015,33(9): 1362-1367.

SUNY N, WANG Y F, ZHU Z J. Microscale analysis of wind turbine blades composites of thetransverse mechanical response based UMAT[J]. Renewable Energy Resources, 2015, 33(9): 1362-1367 (in Chinese).

18] 李玉、刘会芳.加载速率对层间断裂韧性的影响[J].航空 学报,2015,36(8).0620-2650.

fracture tousiness [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica (255, 36(8): 2620-2650 (in Chinese).

- [19] PACKR P M, GANGULI R. Simulation of composite heliopter rotor-system matrix cracking, debonding/delamination and fiber breakage[C]//61th Annual Forum of the American Helicopter Society. Grapevine: The American Helicopter Society International Inc., 2005; 2206-2220.
- [20] CHOIS T, SHIN H, EARMME Y Y. On the unified approach to anisotropic and isotropic elasticity for singularity, interface and crack in dissimilar media[J]. International Journal of Solids & Structures, 2003, 40(6): 1411-1431.
- [21] BEOM H G, ATLURI S N. Near-tip fields and intensity factors for interfacial cracks in dissimilar anisotropic piezoelectric media[J]. International Journal of Fracture, 1996, 75(2): 163-183.
- [22] CHOW W T, BEOM H G, ATLURI S N. Calculation of stress intensity factors for an interfacial crack between dissimilar anisotropic media, using a hybrid element method and the mutual integral[J]. Computational Mechanics, 1995, 15 (6): 546-557.
- [23] SILVA L F M, GONÇALVES J P M, OLIVEIRA F M F, et al. Multiple-site damage in riveted lap-joints: Experimental simulation and finite element prediction [J]. International Journal of Fatigue, 2000, 22(4): 319-338.





DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180227.001

# 

## 毕文彪,崔洪芝\*,张新志,王佳峰,王明亮

(山东科技大学 材料科学与工程学院,青岛 266590)

采用等离子熔覆技术,以Fe55、Ti、B<sub>4</sub>C混合粉末为原料,在Q235低碳钢表面获得了TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe复 要: 合涂层,并分析了涂层的物相组成、组织结构,测试了显微硬度和摩擦磨损性能,探讨了其磨损机制。TiB,-TiC/ Fe 复合涂层的主要物相为 TiB<sub>2</sub>、TiC、α-Fe, 其中 TiB<sub>2</sub> 呈多边形和矩形, TiC 则呈不规则块状:随着原始粉末中 Ti、B<sub>4</sub>C含量的增加,TiB<sub>2</sub>、TiC尺寸逐渐增大,TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe涂层与基体之间结合紧密,呈冶金结合;随着TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe复合涂层陶瓷相含量的增加,涂层硬度和耐磨性显著提高,当陶瓷相含量增加到一定程度(35wt%)时,涂 层耐磨性能有所降低,TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe复合涂层的磨损方式主要是磨粒磨损和剥层磨损。Ti+B<sub>4</sub>C陶瓷相含量为 当 Ti+B<sub>4</sub>C 含量持续增加时, TiB<sub>2</sub>、TiC 尺寸 30wt%的等离子熔覆涂层耐磨性能较好,约为Q235钢基体的7倍, 增大、缺陷增多,最终使 TiB2-TiC/Fe 复合涂层耐磨性降低。 等离子熔覆; TiB<sub>2</sub>-TiC; 复合涂层; 组织结构; 成微硬度; 耐磨性 关键词: 中图分类号: TB333 (2018)11-2097-09 → 献标志码・ 10003

## Microstructure and wear resistance of TB2-TiC/Fe composite coatings on Q235 steel prepared by plasma pladding

BI Wenbiao, CUI Hongzhi, ZHANG Xinjie, WANG Jiafeng, WANG Mingliang (College of Materials Science and Engeneering, Shandong University) Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract:  $TiB_2$ -TiC/Fe composite coating, were fabricated on the surface of Q235 steel via plasma cladding by used Ti, B<sub>4</sub>C, and Fe55 as precursor materials. The phase composition, structure, microhardness and friction wear resistance of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe coatings were analyzed, and the wear mechanism was also discussed. The results show that the TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings mainly consist of TiB<sub>2</sub>, TiC and  $\alpha$ -Fe. TiB<sub>2</sub> phase presents rectangle or multilateral shape, and TiC phase is irregular patch shape. With the increase of ceramic content in TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings, the sizes of TiB<sub>2</sub> and TiC enlarge gradually and the TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings are closely and metallurgically combined with Q235 steel substrate. The wear resistance and hardness of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings can improve with the increasing of ceramic contents in the coatings, while the wear resistance declines when ceramic content increases to some extent (35wt%) in TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings. The wear mechanism of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings are mainly abrasive and delaminate wear. The plasma cladding coating with 30wt%ceramic content has lower wearing volume, and the wear resistance of the coating is 7 times to that of Q235 steel. When the content of Ti+B<sub>4</sub>C continues to increase, the size and defects of ceramic phase increase and the wear resistance of the coatings reduces eventually.

Keywords: plasma cladding; TiB<sub>2</sub>-TiC; composite coating; structure; microhardness; wear resistance

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.001

steel prepared by plasma cladding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3097-3105 (in Chinese).

**引用格式:**毕文彪,崔洪芝,张新杰,等. Q235 低碳钢表面等离子熔覆 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层及耐磨性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3097-3105. BI Wenbiao, CUI Hongzhi, ZHANG Xinjie, et al. Microstructure and wear resistance of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings on Q235

收稿日期: 2017-11-23; 录用日期: 2018-03-01; 网络出版时间: 2018-03-05 17:39

基金项目:国家 863 计划项目 (2015AA034404);山东省泰山学者攀登计划 (tspd20161006);国家自然科学基金 (51772176)

通讯作者:崔洪芝,博士,教授,博士生导师,研究方向为等离子表面改性、陶瓷基复合材料 E-mail: cuihongzhi1965@163.com

国内外众多学者对 TiB,-TiC 的生长机制<sup>[7]</sup>、 抗氧化性[8]、磨损机制[5]等开展了深入研究, Akhtar<sup>[9]</sup>以Ti、C、FeB 粉末和 465 不锈钢粉末为 原料,采用反应烧结的方法制备了铁基 TiB,-TiC 复合材料,通过对其磨损测试结果的分析,得出磨 损体积的降低主要是依靠涂层中陶瓷相的含量, TiB<sub>2</sub>-TiC 含量的增加能够有效提高材料的耐磨性, 与陶瓷相含量较高时相比,大量犁沟会出现在陶瓷 相含量较低的试样中。Liang 等<sup>[10]</sup>采用 Cu-THB4C 体系通过自蔓延高温合成工艺制备了运 ′TiB₂-TiC复合涂层,实验表明,随着载荷强度的增加 TiB2-TiC 复合涂层的摩擦系数降低而磨损体积。 失量增加,而当摩擦速度提高时情况则相成, 终锰基 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合涂层的磨损机制主要是剥层 磨损和黏着磨损,且剥落层能够避免表面摩擦系 数的进一步提高进而提高耐磨性。Xue 等[11] 利用 电场辅助烧结的方式制备了镍基的 TiC-TiB 复相 陶瓷,研究表明在25~400℃的过程中,陶瓷的磨 损率和摩擦磨损系数逐渐降低,在不同的温度条 件下表现出不同的磨损机制,且较厚的转移层能 够在摩擦磨损过程中有效保护基体从而降低磨 损率。

目前,国内外有许多制备金属-陶瓷复合涂层 的方法,比如电火花沉积法<sup>[12]</sup>、磁控溅射法<sup>[13]</sup>、热 喷涂技术<sup>[14]</sup>、化学气相沉积法<sup>[15]</sup>、堆焊法<sup>[16]</sup>、激 光熔覆技术<sup>[17]</sup>和等离子熔覆技术<sup>[18]</sup>等。其中,应 用广泛的激光熔覆技术可获得陶瓷相分布均匀、与 基体结合性良好的金属-陶瓷涂层<sup>[17]</sup>,但激光熔覆 技术成本较高。等离子束与激光束能量密度接近,



但设备简单、维护方便、熔覆工艺成本低、生物 率高,且等离子熔覆涂层的质量稳定可靠、粉末 利用率更高<sup>[18]</sup>。Wang等<sup>[19]</sup>利用激光熔覆技术在 钢基体上制备 TiB<sub>2</sub>-TiC 颗粒增强 Fe 基复合涂层, TiB<sub>2</sub> 颗粒呈深灰色长条块状,TiC 以浅灰色不规 则形状分布于基体中。Masanta 等<sup>[4]</sup>利用激光熔 覆技术以 AISI 1020 钢和 AISI 304 钢为基体,制 备了 TiB<sub>2</sub>-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层,随着激光扫描速 度的增加,涂层的硬度和耐磨性都在提高,且复 相陶瓷与单相陶瓷相比,其弹性模量大大降低, 断裂韧性大大提高。Wang 等<sup>[20]</sup>利用氩弧熔覆的 方法以 Q235 为基体制备了 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合陶瓷涂 层,且根据固态扩散机制,TiC 会首先形成,而随 着反应温度的升高,TiB 和 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 会最终转变 成义 B<sub>2</sub>。

本文采用等离子熔覆技术,以Q235 钢为基体, 以Fe55、, B<sub>4</sub>C 为初始粉末制备了 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层。分析涂层物相、显微组织、硬度及耐磨 性能、研究不同 H-B<sub>4</sub>C 添加量对涂层中陶瓷相形 态、数量、层度、分布的影响,探讨涂层组织结构 的演化过程及磨损机制,为等离子熔覆技术的应用 提供依据。

## **し**实验材料及方法

Fe55 合金粉末(≥97%, 60~120 μm), 粉末 为类球状, 其成分含量如表 1 所示; B<sub>4</sub>C 粉末(≥ 94%, 20~100 μm), 粉末为不规则多边形; Ti 粉 (≥99.7%, 20~90 μm), 粉末为不规则颗粒状。 Fe55、B<sub>4</sub>C 和 Ti 原始粉末形貌如图 1 所示。参考 Guo 等<sup>[21]</sup>的研究, Ti 和 B<sub>4</sub>C 的摩尔比根据如下反 应来制定:

 $3Ti + B_4C = 2TiB_2 + TiC$ 

为了探究不同 Ti 和 B<sub>4</sub>C 的含量对 TiB<sub>2</sub>-TiC/ Fe 复合涂层的影响,将 Ti+B<sub>4</sub>C 含量定为 15wt%、 20wt%、25wt%、30wt%和 35wt%,分别标记为 S1、S2、S3、S4和 S5。粉末配比如表 2 所示。将原 始粉末在 40℃下烘干后,再放入三维混料机中混合 8 h 来保证粉末的均匀性。基体采用的是 Q235 低 碳钢(尺寸为 150 mm×100 mm×8 mm),在进行

表 1 Fe55 合金粉末成分

Table 1 Chemical composition of Fe55 alloy powders

Element	С	Si	В	Cr	Ni	Fe
Mass fraction/wt%	0.7-1.0	3.0-4.0	3.5-4.0	16-18	10-13	Bal.



(c) Ti powder

(a) Fe55 alloy powder

(b) B<sub>4</sub>C power

图 1 原始粉末形貌 Fig. 1 Morphologies of raw materials

熔覆之前,基体表面先用砂轮机进行打磨,之后用 砂纸进行打磨,去除氧化皮和铁锈,最后再用丙酮 擦洗干净。

DLZ-II 型等离子熔覆设备由青岛海纳等离子 技术有限公司生产,并具有同步送粉功能。涂层制 备的等离子熔覆过程如图 2 所示。等离子喷嘴和基 体表面的距离为 10 mm,等离子熔覆的参数如表 所示。

在进行完等离子熔覆之后,利用线切割将成品 加工成 20 mm×20 mm。采用 D/Max 300PC 型 XRD(CuKa 靶,  $\lambda = 1.5406$  nm, 扫描速度为 4°/min)对涂层中的物相组成进行定性分析; 利用

表 2 不同配比 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 涂层原始粉末成分 Table 2 Raw powder of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe coartings with

		different composition	×
N.	Raw ma	terial	Molar ratio of
No.	Fe55	Ceramic phase(Ti+B <sub>4</sub> C)	$Ti : B_4 $
S1	85	15	3:1
S2	80	20	3 <b>:</b> 1
S3	75	25	3 <b>:</b> 1
S4	70	30	3 <b>:</b> 1
\$5	65	35	3:1





#### 表 3 等离子熔覆参数

Table 3	Parameters	$\mathbf{of}$	plasma	cladding
---------	------------	---------------	--------	----------

Parameter	Value
Curren	85
Voltage/V	25 - 30
$\mathbf{c}$ mining velocity ( $\mathbf{c}$ m · min <sup>-1</sup> )	300
•Feeding gas flow (L • min <sup>-1</sup> )	2.5
Plasma gaz $(L \cdot min^{-1})$	10
Overlapping rate/%	30

Nova Nang EM 450 型高分辨 SEM 对涂层中 陶瓷相的结构和形态进行扫描观察并结合 EDS 进行分析 利用 HVS-1000 型维氏显微硬度计进行试样显微硬度的检测,在 200 g 的压力保压 10 秒;利用 UMT-3 型摩擦磨损试验机对试样进行复式干滑 动摩擦试验。摩擦磨损测试中采用的是硬度 92 HRA、直径为 9.525 mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨球作为对磨副,试验的加载力为 100 N,干摩擦速度为 10 mm/s,持续时间为 2 h。利用 Zeta-20 型三维形 貌仪测量试样在经过摩擦磨损试验之后的磨损体积,利用 FEI Nova Nano SEM 450 型高分辨 SEM 观察磨痕形态。

#### 2 结果与讨论

## 2.1 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层物相

图 3 为 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 等离子熔覆涂层的 XRD 图谱。可以看出, 熔覆涂层中的物相有 TiB<sub>2</sub>、TiC、  $\alpha$ -Fe、Fe<sub>3</sub>(C, B)和(Fe, Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,等离子束使材料 熔化形成熔池,从而在熔池中进行化合物的反应, 生成诸多反应物,随着原始粉末中 Ti 和 B<sub>4</sub>C 含量 的增加, TiB<sub>2</sub>和 TiC 的衍射峰强度有所增强, 但是 物相种类没有发生改变。

#### 2.2 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层组织结构

图 4 为 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 等离子熔覆层的低倍形 貌。可以看出,熔覆层组织致密、均匀,基体和涂



图 3 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 熔覆涂层的 XRD 图谱 Fig. 3 XRD patterns of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe cladding layer



层之间存在过渡层,涂层与过渡层之<mark>间</mark>5 界线,形成了良好的冶金结合。

图 5 为不同陶瓷相含量的 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂 层组织形貌高分辨 SEM 图像。可以看出, TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层陶瓷相均匀地分布在涂层中, 分 别呈现黑色多边形、黑色矩形和灰色不规则块状等 典型形貌, 当 TiC+B<sub>4</sub>C 含量较低时,陶瓷相尺寸 较小,黑色多边形尺寸仅为 6~8  $\mu$ m, 如图 5(a)试 样 S1 对应的组织形貌。随着 Ti+B<sub>4</sub>C 含量的增 加,涂层中黑色多边形和黑色矩形尺寸逐渐变大, 当 Ti+B<sub>4</sub>C 达到 35wt%时,涂层中的陶瓷相变为 条片形和多边形,尺寸较大,约为 15~25  $\mu$ m,均 匀分布在近白色的基体中,如图 5(e)中试样 S5 对





(c) S3: 25wt% Ti+B<sub>4</sub>C (d) S4: 30wt% Ti+B<sub>4</sub>C (e) S5: 35wt% Ti+B<sub>4</sub>C 图 5 不同 Ti+B<sub>4</sub>C 含量时 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层的 SEM 图像 Fig. 5 SEM images of TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe composite coatings with different mass fraction of Ti+B<sub>4</sub>C



应的组织形貌。

图 6 为试样 S4 对应的组织形貌以及 EDS 成分 面扫描分析结果。可以看出, Ti 元素集中分布于 黑色多边形、矩形和灰色不规则块体上, B 元素集 中分布于黑色多边形和矩形上, 而 C 元素更多的集 中于灰色不规则块体上, 对应各点的成分如表 4 所 示。结合 XRD 分析结果和 EDS 分析,可以判断跟 黑色多边形和黑色矩形为 TiB<sub>2</sub>,灰色不规则块状为 TiC,这也与文献[22]结果一致。且从图 6(b)可以 看出,一些网状物也分布在基体中,结合 XRD 分 析结果和文献[23]的表述,可以判定这些网状物为 (Fe, Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>。



图 6 试样 S4 涂层的 FESEM 图像和 EDS 成分面扫描分析 Fig. 6 FESEM images of S4 coatings and EDS-mapping analysis

表 4 图 6 中各点元素相对含量的 EDS 分析 Table 4 Corresponding relative chemical composition

	of each	point in Fig.	6 by EDS	at 1/0
Point	Ti	В	С	Fe
А	34.72	63.44	1.06	0.78
В	32.16	66.31	1.18	0.35
С	49.06	2.63	47.42	0.89
D	49.32	1.07	48.98	0.63

在等离子熔覆的过程中,原始粉末会吸收等离 子弧的大量热量而快速形成熔池,B<sub>4</sub>C 很轻会上浮 到熔池顶部,在等离子弧的作用下分解为 B 和 C, 由于 Ti 元素是极强的碳化物形成元素且 C 在合金 液相中的扩散系数高于 B,因此 TiC 在固/液界面 中从各个方向上更易捕获 Ti 和 C,从而率先形核 形成领先相<sup>[24]</sup>。在 Ti 和 B<sub>4</sub>C 的反应过程中,由于 C 的迅速消耗而导致 B 的大量聚集,Ti 与 B 有可 能先生成硼化物 TiB 或 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>,这取决于 Ti 和 B 的 比例,在等离子熔覆过程中,TiB 作为中间相会继 续与 B<sub>4</sub>C 反应,且 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 只能在低温下存在<sup>[25]</sup>,因 此在温度很高的等离子熔覆实验中可以认定其不存 在,最终 Ti 和 B 生成相为 TiB<sub>2</sub>。据文献[26-27]报 道,TiC 为面心立方结构,C原子填充于八面体的 间隙位置,Ti 原子和C原子为中心对称结构,在 TiC 形核过程中由于对称晶面上的生长速度相同而 形成对称结构;TiB<sub>2</sub>为密排六方结构,在长大过程 中容易沿C轴方向择优生长,最终形成六面棱柱 体,在微观形貌上多表现为多边形或矩形。

## 2.3 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层显微硬度

图 7 为不同陶瓷相含量的 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 熔覆涂 层沿层深方向的显微硬度分布曲线。可以看出, 熔 覆层的硬度沿层深方向递减,涂层的显微硬度最高 达到 970 HV,约为基体 Q235 的 5.1 倍。另外,随 着 TiC+B<sub>4</sub>C 含量的增加,涂层的硬度总体上呈上 升趋势。涂层中原位反应生成的 TiB,-TiC 陶瓷相 弥散分布在 α-Fe 基体中, TiB<sub>2</sub>和 TiC 颗粒的硬度 远远高于  $\alpha$ -Fe 基体,陶瓷相的存在显著提高涂层 的硬度,并且在等离子熔覆过程中经历快速冷却, 使显微组织细化,起到细晶强化的作用,也提高了 涂层硬度。另外,在等离子熔覆形成熔池的过程 中,由于 TiB<sub>2</sub>和 TiC 的密度较低,在熔池上 浮,导致熔池上部陶瓷相的含量较多 部较 少,再加上接近熔池底部基体元素溶 涂层造成 的稀释作用, 使接近基体处陶瓷 数量 相 图 4 所示,最终造成了熔覆 逐渐降低。





## 2.4 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层摩擦磨损

图 8 是在干滑动条件下 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层 的摩擦系数曲线和体积损失。从图 8(a)可以看出, 陶瓷相 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层试样稳定的摩擦系数 比 Q235 基体摩擦系数高,且随着陶瓷相含量的增



加,摩擦系数逐渐升高,这是由于 TiB<sub>2</sub>、TiC 陶瓷 相的硬度比 Q235 基体高很多,磨损过程中陶瓷相 颗粒形成的突起会阻碍对磨球的往复摩擦运动,同 时部分陶瓷相脱落。陶瓷相含量越多,这种现象越 明显,最后使涂层的摩擦系数随着陶瓷相含量增加 而增大。由图 8(b)可以看出,复合涂层的磨损体 积损失远远小于 Q235 基体,表明所有的熔覆涂层 的耐磨性均优于 Q235 基体。在五个 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 熔覆涂层的试样中,Ti+B<sub>4</sub>C 含量为 30wt%陶瓷相 的涂层试样表现出比其他试样更加优越的耐磨性, 磨损体积的损失量约为 Q235 基体的七倍。

图 9 为 Q235 基体和 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层的 磨损表面的 SEM 图像。从图 9(a)可以看出,在 Q235 磨痕表面存在很多明显的犁沟和大面积的剥 落现象。由于硬度较低及钢材本身的金属键特性, Q235 基体比较容易发生塑性变形和被磨出犁沟, 表面出现大面积剥落。而在不同陶瓷相含量的涂层



Q235 和 TiB2-TiC/Fe 复合涂层磨损表面的 SEM 图像 图 9 SEM images of worn surfaces OTiB<sub>2</sub>-TiC/H coatings and Q235 Fig. 9

磨损形貌中,  $Ti + B_4C$ 含量为 15wt% 陶瓷 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层磨损表面剥落和砂纹多; 随着陶瓷相含量的增加涂层磨损表面的剥落逐渐减 少,Ti+B<sub>4</sub>C含量为25wt%陶瓷相的 TiB<sub>2</sub>-TiC 等离子熔覆涂层的表面较为平整; 当 Ti+B♪C 增加到 30wt%时, TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层磨损表面 剥落较少且看不到明显的犁沟;而当入 Ĕ₿₄C含量 进一步增加到 35wt%时, TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层磨 损表面剥落痕迹又开始增加,但是犁沟并不助

对于 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 等离子熔覆涂层试样, TiB<sub>2</sub>、TiC 陶瓷相的存在改变了对磨球和涂层表面 的接触方式,在摩擦磨损过程中对磨球通过不断地 犁削涂层表面最终使一些磨粒加入到磨损过程,随 着摩擦磨损过程的进行,一些粉碎的陶瓷相颗粒会 影响涂层表面的摩擦系数,同时在对磨球和涂层表 面的滑动摩擦过程中,由于其硬度不同,法向载荷 和切向载荷会通过黏着和推碾作用于接触部位,从 而使涂层表面的凸点发生变形,在多次力的循环作 用之下,许多凸点会发生断裂和脱落,从而形成相 对光滑的表面,会变成凸点和表面的接触,在力的 不断作用之下使表面形成与滑动方向垂直的裂纹, 裂纹随着磨损过程的不断进行而不断产生和扩展, 当裂纹在某些比较薄弱位置最终切向平面时会产生 片层脱落,造成剥落层的产生,但是剥落的材料随 着对磨球的运动而黏着在涂层表面而避免了涂层磨

损的 步加剧、最终使涂层的磨损体积损失量减 损过程中不断产生磨屑和剥落层, 使磨粒磨机和剥层磨损成为 TiB2-TiC/Fe 复合涂层 表面的主要磨损机制。

香合组织形貌和摩擦磨损结果进行分析, ★ B₂-TiC/Fe 复合涂层中陶瓷相的含量和尺寸对摩 擦磨损过程影响较大。如图 5(a)和图 5(b)所示, S1和S2涂层中陶瓷相尺寸较小,在摩擦磨损过程 中,对于Ti+B<sub>4</sub>C含量为15wt%和20wt%陶瓷相 的 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 等离子熔覆涂层,尺寸较小的陶瓷 相颗粒不足以阻挡裂纹的扩展,裂纹会绕过陶瓷相 颗粒继续扩展,再加上涂层中陶瓷相含量较少,因 此导致涂层耐磨损性能较差: 随着陶瓷相含量的增 加,TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 等离子熔覆涂层中陶瓷相的尺寸 逐渐增大(如图 5(d)所示),并在陶瓷相中开始出现 较小的孔洞等内部缺陷,随着摩擦磨损过程的进 行,当裂纹扩展遇到 TiB,、TiC 粒子时,会引起裂 纹的闭合和偏转, 对裂纹的扩展起到有效的阻碍作 用,可以有效降低裂纹的扩展速率[28],因此 30wt%陶瓷相含量的涂层耐磨性较好;当 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层的陶瓷相含量继续升高到 35wt% 时,陶瓷相尺寸过大(如图 5(e)所示),在其生成长 大过程中容易产生数量更多、尺寸更大的的孔洞等 缺陷,一方面使陶瓷相粒子与涂层基体的结合强度 下降,另一方面在磨损过程中当涂层表面承受较大 磨损应力时,尺寸过大的陶瓷相粒子会由于自身的 缺陷而易发生断裂破碎,在摩擦磨损过程中成为裂 纹源而加剧磨损。

## 3 结 论

(1) 以 Ti、B<sub>4</sub>C、Fe55 合金粉末作为原材料, 利用等离子熔覆技术在 Q235 钢表面制备了以 TiB<sub>2</sub>、TiC为主要强化相的复合陶瓷涂层,涂层和 Q235 钢基体之间呈现良好的冶金结合。熔覆涂层 组织主要由 TiB<sub>2</sub>、TiC、 $\alpha$ -Fe、Fe<sub>3</sub>(C,B)和(Fe, Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>等相组成,其中 TiB<sub>2</sub> 为多边形和矩形,TiC 为不规则块状,随着 Ti+B<sub>4</sub>C 含量的增加,TiB<sub>2</sub> 和 TiC 的尺寸变大。

(2) TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 熔覆涂层的显微硬度随着陶 瓷相含量的增加逐渐提高,平均硬度最高达到 970 HV,约为基体的 5.1 倍,由于熔池中陶瓷相上 浮,TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂层及基体之间存在一定厚 度的过渡层,使涂层硬度沿层深方向逐渐降低。

(3) TiB<sub>2</sub>、TiC 陶瓷相的存在大大提高了 TiB<sub>2</sub> TiC/Fe 复合涂层的耐磨性。TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复合涂 层中强化相的含量和尺寸对摩擦磨损过更好的影响 较大,对于五种不同陶瓷相含量的 TiB<sub>2</sub>-TiC/Fe 复 合涂层,当Ti+B<sub>4</sub>C含量增加到 30 it%时,涂层所 磨性较好,约为基体的 7 倍, TB<sub>2</sub>-TiC/Fe 溶覆涂 层的磨损方式主要有磨粒磨损和剥层磨损 当Ti+ B<sub>4</sub>C含量继续增加至 35wt%时,TiB<sub>2</sub> TiC 尺寸增 大、缺陷增多,因脱落和破裂造成严重的磨长磨 损,反而降低了涂层耐磨损性。

## 参考文献:

- [1] SAHASRABUDHE H, SODERLIND J, BANDYO-PADHYAY A. Laser processing of in situ TiN/Ti composite coating on titanium[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 53: 239-249.
- [2] 朱禄发,龙剑平,刘二勇,等.等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 涂层的海水腐蚀磨损性能[J].中国表面工程,2015,28(6): 96-103.

ZHU L F, LONG J P, LIU E Y, et al. Tribocorrosion behavior of plasma sprayed  $Al_2O_3$ -13% TiO<sub>2</sub> coatings in seawater[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 96-103 (in Chinese).

[3] ZOU B, SHEN P, CAO X, et al. The mechanism of thermal explosion (TE) synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub> particulate locally reinforced steel matrix composites from an Al-Ti-B<sub>4</sub>C system via a TE-casting route [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(1): 51-62.

- [4] MASANTA M, SHARIFF S M, CHOUDHORY A Evaluation of modulus of elasticity, nano-hardness and fracture toughness of TiB<sub>2</sub>-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, composite coating developed by SHS and laser cladding[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(16-17): 5327-5335.
- [5] TANG J. Mechanical and tribological properties of the TiC-TiB<sub>2</sub> composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition [J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 202-208.
- [6] 张艳凤,崔洪芝,宋晓杰,等. SiC 晶须对反应合成多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的影响[J]. 复合材料学报,2016,33(4): 833-840.
   ZHANG Y F, CUI H Z, SONG X J, et al. Effects of SiC

whiskers on TiB<sub>2</sub>-TiC porous composites by reaction synthesis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(4): 833-840 (in Chinese).

 [7] RAFIEI M, SALEHI M, SHAMANIAN M. Formation mechanism of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-TiC ceramic composite produced by mechanical moying of Ti-B<sub>4</sub>C powders[J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(6): 1754-1760.

[8] RAPIEI M, SALEIUM, SHAMANIAN M, et al. Preparation and oxidation behavior of B<sub>4</sub>C-Ni and B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-TiC-Ni composite claims produced by an HVOF process [J]. Ceramic Otternational, 2014, 40(8): 13599-13609.

0

- [9] AKOAR F. Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB<sub>2</sub>, and TiC reinforced steel matrix composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 459 (1-2): 491-497.
- [10] LIANG Y, ZHAO Q, HAN Z, et al. Dry sliding friction and wear mechanism of TiC-TiB particulate locally reinforced Mnsteel matrix composite from a Cu-Ti-BC system via a selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) casting route [J]. Tribology Transactions, 2015, 58(3): 567-575.
- [11] XUE P, MENG Q, CHEN S, et al. Tribological property of (TiC-TiB<sub>2</sub>)pNi ceramics prepared by field-activated and pressure-assisted synthesis[J]. Rare Metals, 2011, 30(1): 599-603.
- [12] LUO P, DONG S, XIE Z, et al. The effects of coating parameters on the quality of TiB<sub>2</sub>-TiC composite phase coating on the surface of Cu-Cr-Zr alloy electrode[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 253: 132-138.
- [13] EL-RAHMAN A M A, WEI R. A comparative study of conventional magnetron sputter deposited and plasma enhanced magnetron sputter deposited Ti-Si-C-N nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 241(8): 74-79.
- [14] BARLETTA M, PEZZOLA S, PUOPOLO M, et al. Design, processing and characterization of flexible hybrid coatings: A comparative evaluation [J]. Materials & Design, 2014, 54(2): 924-933.





- [15] XING Y, DENG J, ZHOU Y, et al. Fabrication and tribological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramic with nano-textures and WS<sub>2</sub>/Zr soft-coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258, 699-710.
- [16] CORREA E O, ALCÂNTARA N G, VALERIANO L C, et al. The effect of microstructure on abrasive wear of a Fe-Cr-C-Nb hardfacing alloy deposited by the open arc welding process[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 276: 479-484.
- [17] 陈莹莹,李文戈,吴培桂.激光熔覆原位合成碳化钨增强铁基 表面复合材料的研究[J].金属热处理,2011,36(3):64-67.
   CHEN Y Y, LI W G, WU P G. In situ synthesis tungsten carbide reinforced ferrous matrix surface composites by laser cladding[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(3):64-67 (in Chinese).
- [18] 丁莹,周泽华,王泽华,等.等离子熔覆技术的研究现状及展望[J].陶瓷学报,2012,33(3):405-410.
  DING Y, ZHOU Z H, WANG Z H, et al. Research status and prospect of plasma cladding technology[J]. Journal of Ceramics, 2012, 33(3):405-410 (in Chinese).
- [19] WANG X H, PAN X N, DU B S, et al. Production of in sith TiB<sub>2</sub> + TiC/Fe composite coating from precursor comming B<sub>4</sub>C-TiO<sub>2</sub>-Al powders by laser cladding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013 23 (6): 1689-1693.
- [20] WANG Z T, ZHOU X H, ZHAO Q Microstructure and formation mechanism of in-situ Tic TiB<sub>2</sub>/Fe composite coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 831-835.
- [21] GUO L J, WANG X B, WANG F H, et al. Modification of TiB<sub>2</sub> Fe coating by SMAW with high carbon ferrochrome[J].

Surface Engineering, 2013, 29(8): 642-6

- [22] HUANG X G, HUANG J, ZHAO Z M, et al. Crystal growth and fracture behavior of solidified TiC-TiB<sub>2</sub> prepared by combustion synthesis in high-gravity field[J]. Key Engineering Materials, 2016, 680, 141-146.
- [23] ZHOU F, YANG H Y, HE L H. In situ synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub> reinforced Fe-based composite coating by laser cladding
   [J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 341-342; 162-165.
- [24] WANG H, SUN S, WANG D, et al. Characterization of the structure of TiB<sub>2</sub>/TiC composites prepared via mechanical alloying and subsequent pressureless sintering [J]. Powder Technology, 2012, 217(2): 340-346.
- [25] LOCCI A M, ROBERTO O, CAO G, et al. Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB<sub>2</sub> composites.
   [3]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 89
   (3): 848-855.
  - FAN X, CHEN B, ZHANG M, et al. First-principles calculations on bonding characteristic and electronic property of TiC(O)/TiN(111) interface[J]. Materials & Design, 2016, 112: 282-289
- PENG X, YU, SONG Z, et al. Topological dirac nodalnet fermions, AlB<sub>2</sub>-type TiB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>[J]. Physical Review Materic, 2018, 2(1): 014202.
- [28] 闫 社凤山,戴圣龙,等. 微观组织对 2E12 铝合金疲劳裂 (27) 展的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1275-1281.
  - YAN L, DU F S, DAI S L, et al. Effect of microstructures on fatigue crack propagation in 2E12 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1275-1281 (in Chinese).

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180305.001



## 重熔温度对 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料界面特征及 压缩断裂机制的影响



## 陈奉锐,山泉\*,李祖来,蒋业华,稆亚峰,稆飞

(昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093)

摘 要: 为研究重熔温度对 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料界面特征及力学性能的影响,采用粉末烧结法制备了 WC<sub>P</sub>/Fe 复 合材料,然后对其进行界面重熔,为颗粒增强金属基复合材料的界面组织设计及其工程应用提供理论指导。结果 表明:随着重熔温度的升高,颗粒中 WC 发生相变生成 W<sub>2</sub>C; W<sub>2</sub>C 与 Fe 可在固态条件下发生反应生成界面相 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C,且界面反应区宽度呈增大趋势,界面形态由间断状变成连续环状再到锯齿状;WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的压缩 强度先升高后下降,当重熔温度为1300℃时,界面宽度为13.5 μm,界面形态呈完整连续环状,WC<sub>P</sub>/Fe 复合材 料内部压缩裂纹不易萌生与扩展,其压缩强度达到最大值,为386 MPa。

关键词:复合材料;WC<sub>P</sub>;重熔温度;界面反应;压缩性能;裂纹. 中图分类号:TB331 文献标志码:A 文章编号 1000-3851(2018)11-3106-08

Effect of re-melting temperature on interface and compression fracture mechanism of  $WC_P/Fe$  composites .

CHEN Fengrui, SHAN Quan<sup>\*</sup> Quai, JIAN Yehua, ZHANG Yafeng, ZHANG Fei (School of Material Science and Engineering, Amming University of Science and Technology, Kunmin 650093, China

Abstract: In order to investigate the effects of re-melting temperature on the interface characteristics and mechanical properties of WC<sub>P</sub>/Fe composites, the WC<sub>P</sub>/Fe composites were prepared by powder sintering and the interface of the composites were re-melted at the different temperatures. The research provides a theoretical basis for the interface structure design and the application of particle reinforced metal matrix composites. The results show that a phase transition reaction occurs from WC to W2C with the increase of the re-melting temperature, and W<sub>2</sub>C reacts with Fe to generate the solid Fe<sub>3</sub> W<sub>3</sub>C phase. Besides, the width of interface reaction zone increases with the increase of the re-melting temperature. The interfacial morphology is transformed from discontinuous cycle to a continuous cycle and then to serration shape. The compressive strength of the WC<sub>P</sub>/Fe composites exhibits the trend of increasing and then decreasing. When re-melting temperature is 1 300°C, the interface width is 13.5  $\mu$ m and the interface reaction zone appears in continuous cycle shape. The internal compressive cracks of the composites are not inclined to initiate and propagation. Meanwhile, the compression strength of composites is 386 MPa when it reaches the maximum.

Keywords: composites; WC<sub>P</sub>; re-melting temperature; interface reaction; compression performances; crack

金属基复合材料界面,乃至所有复合材料界面 因具有特殊力学和热学等因素,都是外载荷从金属 基传递给增强体的主要媒介。复合材料界面性质在 很大程度上决定复合材料的性能。实际上,金属基

WC<sub>P</sub>/Fe composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3106-3113 (in Chinese).

引用格式:陈奉锐,山泉,李祖来,等.重熔温度对 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料界面特征及压缩断裂机制的影响[J].复合材料学报,2018,35(11): 3106-3113. CHEN Fengrui, SHAN Quan, LI Zulai, et al. Effect of re-melting temperature on interface and compression fracture mechanism of

收稿日期: 2017-11-16; 录用日期: 2018-01-16; 网络出版时间: 2018-03-06 10:39

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180305.001

基金项目:国家自然科学基金(51561018);国家自然科学基金青年基金(51501079);云南省自然科学基金青年基金(2015FD009)

通讯作者:山泉,博士,讲师,研究方向为复合材料及耐磨材料 E-mail: asanshan@foxmail.com

<u>増</u>える材料学組

复合材料的屈服、断裂、疲劳强度及裂纹扩展行为 等均与界面反应层厚度及形态有关<sup>[1]</sup>。因此,通过 认识金属基复合材料的界面微观结构、界面反应和 界面稳定性等界面特性,在深层次上阐明界面特 征与力学性能间的关系,以达到利用"界面工程" 发展高性能复合材料的目的<sup>[2]</sup>。复合材料界面与 性能间的关系成为目前复合材料界面研究重点 之一<sup>[3-5]</sup>。

颗粒增强金属基复合材料具有耐磨损、耐腐 蚀、易于制备、成本低廉[6-8]等综合性能,越来越受 到工业界和高校研究人员的重视[9-11]。近年来,一 些学者针对磨损与冲击联合作用的复合磨损工况, 在颗粒增强金属基复合材料界面特征方面开展了大 量研究工作,且取得了很大进展。韦贺等[12] 探讨 了体积分数对 WC<sub>p</sub>/Fe 复合材料组织及压缩性能 的影响,结果表明随着 WC 颗粒体积分数的增加 (由 35%~50%),材料的压缩强度会先增大后减 小。欧阳柳章等<sup>[13]</sup> 通过实验研究了 SiC 颗粒增强 铝基复合材料,结果表明合适的界面结合强度比够 原面具有 有效地传递载荷和阻止裂纹向内部扩展, Dosta 等[14-调节复合材料内部应力分布的作用。 研究了在 Al7075-T6 和碳钢基体上通过冷喷涂和 积 WC-Co 陶瓷粉末涂层。结果表明: 在涂层 与基 体形成黏附良好界面能够提高材料的整体耐磨性和 抗腐蚀性。Mandala 等<sup>[16]</sup>利用重熔虹 艺研究 SiC<sub>P</sub>/2124Al复合材料界面形成过程,发现经过重 熔后的 2124Al 基复合材料与颗粒间形成一 反应层,且Si、Cu和 Mg元素在界面处发生了偏 析。这些研究成果,都为改善复合材料的界面而改 变其力学性能提供了理论依据,也对 WC 颗粒增强 钢铁基复合材料在磨损与冲击联合作用的复合磨损 工况下的应用提供了一些指导,在 WC 颗粒增强钢 铁基复合材料中,WC 颗粒与基体间能生成界面反 应区,再通过界面重熔改善界面状况,但关于重熔 工艺参数对 WC 颗粒增强钢铁基复合材料的界面 控制及其与力学性能之间关联性研究仍有待探 索,而该关联性研究结果也将为复合材料的界面 设计优化提供充分的理论依据。因此,探讨重熔 温度对 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的界面特征及其力学性 能的影响规律成为当今复合材料领域急需解决的 问题之一。

本研究通过预制块粉末配比设计,利用工艺较 为简单的真空粉末烧结法制备 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料, 再将其进行真空界面重熔,研究重熔温度对基体与WC颗粒之间界面反应程度的影响,重点探讨WCp/Fe复合材料界面重熔特征与其力学性能间的关联机制,为陶瓷颗粒增强金属基复合材料在磨损与冲击联合作用的复合磨损工况下的应用奠定理论基础。

## 1 实验材料及方法

采用 QM-3SP4 行星式球磨机进行真空球磨混 粉, 洗用的球磨罐和磨球均为不锈钢材质。首先将 Fe 粉与 WC 颗粒球磨混粉 1 h, 球磨机转速为 100 r/min, 磨球与混合物的质量比为 3:1, 大磨 球与小磨球个数比为1:6。实验使用的增强颗粒 为铸造 WC 颗粒,其主要成分为 WC 与 W<sub>2</sub>C 的共 者质量比约为1:5),另外,为排除基 晶化合物( 体中杂质元素 对试验结果的影响,基体选用纯度较 高的分析线 Fee 粉;接着将球磨均匀后的混合粉末 放入特制模具内,在下力机上进行压实(保压时间 为 3 (Onin),得到预制坯;然后将预制坯放入真空 省式炉中进行交结,烧结温度为1000℃,保温 **2**<sup>30</sup> min 后**没**冷却至室温,得到未重熔的烧结试 样;最后将试样进行界面重熔,重熔温度分别设置 为1,20℃、1 260℃、1 300℃、1 340℃和 1 380℃, 管式炉内温度变化曲线如图1所示;最终得到不同 重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料, 复合材料中 WC 颗 粒体积分数为 45 vol%, 粒度为 180~250 μm。

采用岛津的 AG-IS10KN 力学试验机对 WC<sub>P</sub>/ Fe 复合材料进行压缩实验,试样的取样位置及尺 寸(GB/T 7314—2005<sup>[17]</sup>)如图 2 所示,每个参数测 试 5 次并取平均值即为压缩实验测试值。利用 Image 软件分别测出 WC 颗粒、WC 颗粒与界面的面







WC<sub>P</sub>/Fe复合材料取样位置及压缩试样尺寸 图 2

g. 2 Sampling location and size of WC<sub>P</sub>/Fe compression sample

积,进而算出 WC 颗粒与界面的等效圆半径 R 和 WC 颗粒等效圆半径 r, 最终二者之差得出界面反 应区宽度x(如图3所示),在每个重熔温度下选择 10个不同视场进行统计,取其平均值作为相对界 面宽度。利用日本理光 D/max-3B, Ricoh Co. 型 XRD分析材料的物相。采用荷兰飞利浦公司的 XL30ESEM-TEM型 SEM 及其附带的 Phoenix+ OIM 一体化能谱仪及电子背散射衍射仪,分析材 料的显微结构特征。

#### 结果和讨论 2

#### WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料组织和界面 2.1

图 4 为不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的组 织形貌。由图 4(a)可知,未重熔的复合材料在 颗粒与基体间有明显的界线,天界面反应区 呈锚 固连接,属机械结合。当重熔温度为 € 20℃时 如图 4(b)所示, WC 颗粒四周开始出现



图 3 含界面复合材料单元结构示意图 Fig. 3 Schematic diagram of unit structure with interface composites

..., wC颗粒与 ..., wC颗粒与 ..., wC颗粒局, 呈冶金结合, 如图4(c)和图4(d)所示。当重熔温度为1340℃、 1380℃的如图4(e)和图4(f)所示,此时里一 局呈的显的锯齿状, 且部△ □ 在基体中 的环状过渡区。随着重熔温度升高后, WC 颗粒与 **〇**构成 张网次结构。利用 Image 软件测量和计算 不同重论温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的界面反应区 宽度**〇**如图 5 所示。可知,随着重熔温度的升高, /Fe复合材料的界面反应区宽度呈增加的趋 表明随着重熔温度的升高界面反应区的范围扩 大,即界面反应是一个受到热量影响的过程。









图 6 为不同重熔温度下的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料 XRD 图谱。可知, WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的主要相由 WC、W<sub>2</sub>C、α-Fe 和 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 组成。衍射结果表明, 当材料未重熔时,相组成只有 WC、W<sub>2</sub>C、α-Fe, **W** 未重熔 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料内部物相没有变化, WC 颗粒 与基体间没有发生反应。重熔温度超过 1 220℃ 时,形成了 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 新的物相,且随着重, 熔温度不断升高,其衍射峰逐渐增强(即图 6 中**6** 部放大图),生成量逐渐增多,表明新物相的生成 受到热量的影响不容忽视。

图 7 为不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的 SEM 图 像。可知,当重熔温度为1 380°C和 1 260°C 时,材料主要由 WC、W<sub>2</sub>C、  $\alpha$  Ke 和 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C组成。表1为WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的 EDS 能 谱分析。可知,WC 颗粒处(即图 7(b)点3 处、图 7(c)点6处)W和C原子数比分别为1.28:1.00 和1.63:1.00,结合 XRD 图谱可知,其组成为 WC和W<sub>2</sub>C,这也是 XRD 图谱中 WC和W<sub>2</sub>C的来 源。由于 WC 颗粒主要由 WC和W<sub>2</sub>C 按照1:5





C)

的质量比组成,说明 WC 颗粒内部发生了一定的相 变 但重熔温度为1260℃时,WC颗粒内部的相变 %在度小于重熔温度为1 380℃时的相变程度。在 WC<sub>P</sub>/F&复合材料未重熔时的WC颗粒处(即图7 (a) (a) (a) (如果), 其文》 和 C 原子数比为 2.28:1.00, 𝔅分析可知其𝔅 WC和 W₂C,这也是 XRD 图谱中 WC和W。O的来源。此时,WC、W2C的含量与所 用 WC 颗粒中的初始含量接近,即 WC 颗粒内部并 未发生相变。说明对于 WC 颗粒内部其相变程度 如着重熔温度的升高而增大。根据以上分析可知: 重熔过程中 WC 颗粒发生了相变, 随着重熔温度的 升高,WC颗粒内部的相变程度增加。由于所用的 铸造 WC 颗粒由 WC 和 W<sub>2</sub>C 组成,其内部可能发 生的相变反应为  $2WC \rightarrow W_2C + C$ (1)

$W_2 C \rightarrow W C + W$	(2)
	· - ·

根据 WC、W<sub>2</sub>C 的热力学数据<sup>[18]</sup>,可以得到各 反应发生时其吉布斯自由能变化曲线如图 8 所示。 可知,当温度高于1 523 K(1 250℃)时,反应(1)能



(a) Unheated

<u>20 µm</u> (b) 1 260℃ 图 7 不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of WC<sub>P</sub>/Fe composites with different temperatures

(c) 1 380°C

图 7 中各点的 EDS 能谱分析 表 1

Table 1	EDS analy	sis of points shown	in fig. 7 at %
Point	Fe	W	С
1	—	69.54	30.46
2	98.03	1.82	0.15
3	—	56.12	43.88
4	45.83	38.99	15.18
5	92.98	3.72	3.30
6	—	62.00	38.00
7	46.01	38.89	15.10
8	87.93	4.44	7.63
9	42.68	38.45	18.87
10	90.22	4.66	5.12



够自发进行( $\Delta G < 0$ ),但反应(2)无法进行 $^{\circ}$ 由  $W-C相 图^{[19]}$ 可知, W 的碳化物共晶温度为 1 260℃, 二者温度接近, 可认为 WC 颗粒在高于 1 260℃ 时发生固态相变反应(1)。因此,随着重熔 温度的升高, WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料中 WC 颗粒内部会 大量生成 W<sub>2</sub>C相。

材料界面处(即图 7(b)点 4 处、图 7(c)点 7 处)Fe和W原子数比均接近1:1,根据XRD图谱 推测,界面反应区的物相为 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C。在 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料基体中游离的块状物处(即图 7(c)点 9 处), Fe和W原子数比也接近1:1, 根据XRD图 · 谱推测,该处的物相也为 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C,是由于 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 在界面反应区断裂后进入基体中导致的。

根据第一性原理计算<sup>[20-21]</sup>,在WC<sub>P</sub>/Fe复合材 料内部界面相 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 的主要合成路径为  $3Fe+3h-WC \rightarrow Fe_3W_3C+2C$ 

 $(E_{\rm form} = 0.03 \text{ eV})$  (3)



 $3Fe+3/2\varepsilon - W_2C \rightarrow Fe_3W_3C+1/2C$ 

 $(E_{\rm form} = -0.11 \text{ eV})$ (4)

由以上反应可知, Fe 可以直接与 WC 颗粒中 的WC和W<sub>2</sub>C反应生成Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C界面相。根据反 应(3)和反应(4)的形成能可知, Fe 元素更容易和 W<sub>2</sub>C发生反应,W<sub>2</sub>C作为主要反应物,消耗量增 加,从而加快了反应(1)的向右进行,W<sub>2</sub>C的大量 生成同时作为原料又促进了反应(4)的进行,这两 个反应彼此促进,同时进行。因此,随着重熔温度 升高, WC 颗粒内部的 W<sub>2</sub>C 与 Fe 发生反应生成大 量 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C。解释了在 XRD 图谱中随着重熔温度 的升高, Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 特征峰逐渐增强, W<sub>2</sub>C 的特征峰 逐渐减弱,同时也解释了在图4中随着重熔温度的 升高,最面反应区宽度也逐渐增加。

★基体(即图 7(a)点 2 处、图 7(b)点 5 处、图 7℃)点 8 和点 🕥 处)主要由 Fe 组成, 基体组织没 有发生变 化然为 Fe 素体组织, 这也是 XRD 图 谱中 α- 🕰 特征 峰 的 主要来源, 而重熔温度为 1 3 0 C 的 WCP 2 复合材料基体中(即图 7(c) 点 8 10 处)除 处外,还发现含有一定量的 W 和 C, 即此处的 🕉 和 C 从 WC 颗粒中扩散至基体中(由 于实验例用基体材料是纯度达 99.999% 的高纯铁 《含W、C,这一现象也符合原子扩散理论), ♥散进基体中的 W、C 与 Fe 发生少量反应<sup>[22]</sup>: 3Fe  $+3W+C \rightarrow Fe_3W_3C(E_{coh} = -8.45 \text{ eV/atom})$ 。这 解释了随着重熔温度升高,基体中分布的部分块状 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C可能为界面处生成的Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C断裂后进入 基体中导致的,也可能为 WC 颗粒中 W、C 扩散到 基体中与 Fe 反应生成。

实验结果表明,真空烧结和界面重熔法制备的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料发生了冶金结合,在 WC 颗粒周 围形成一个完整环状界面:材料界面处为Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, 主要由  $W_2C$  与 Fe 在固态下反应生成;随着重熔温 度的升高,WC颗粒中WC发生相变程度增大,促 进了 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 的生成,即相变程度受到温度的影 响,从而导致界面宽度增大;基体中块状 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 可能为界面处断裂后进入基体,也可能为扩散元素 W、C与Fe反应生成。

#### 2.2 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料力学性能

图 9 为不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的压 缩变形图片。可知,在压缩实验过程中,WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料下部呈鼓状突出,材料失效时宏观裂纹方 向与垂直方向约成 45°, 是明显的剪切断裂。WC<sub>P</sub>/



Fig. 9 Compression deformation photographs of  $WC_P/Fe$  composites at different temperatures

Fe复合材料试样在同等(22%应变量)应变量下, 未重熔时,其膨胀程度很大, 目沿 45°方向的宏观 裂纹很多。随着重熔温度的升高,其膨胀程度和宏 观裂纹数逐渐减少, 但当重熔温度达到1340℃和 1 380℃时,其膨胀程度与宏观裂纹又逐渐增多。 图 10 为室温压缩过程中不同重熔温度下 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料试样的应力-应变曲线。可知,起始阶段 应力-应变呈线性关系,材料发生弹性变形,符合胡 克定律;当应变量增大到5%左右时,WC<sub>P</sub>/Fe复 合材料开始进入塑性变形阶段,但随着应变的增 大,应力也相应增加,材料发生了非均匀性塑理变 形。由于球形 WC 颗粒与环状界面 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 面碍了 铁基的塑性流动,即圆形颗粒具有较高的增强作 和变形协调作用<sup>[23]</sup>。因此,WC颗粒与 W.C 界面 的存在能够提升 WC<sub>P</sub>/Fe 复合林科的压缩强度

图 11 为不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的 压缩强度。可知,随着重熔温度的升高,WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的压缩强度先增大后减小,在重熔温度为 1 300℃时,WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的压缩强度达到最大 值,为 386 MPa。说明 WC 颗粒与基体之间的界面 反应区宽度及形态对 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的整体压 缩强度影响显著。





图 11 不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的压缩强度 Fig. 11 Compression strength of WC<sub>P</sub>/Fe composites with different temperatures

为不同重熔温度的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料断 可知,未重熔时,如图 12(a)所 SEM 图像 。 2<sup>0赤,</sup> WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料在压应力作用下,由于 WC 颗粒与表本间结合强度低,极易出现裂纹,且裂纹 和粒间快速扩展为较大的宏观裂纹即两者容易 表现出家常强度较低。当重熔温度为 剥离, **♀**1 220℃ 时**%**界面反应区宽度为 3.5 μm, Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C · 增强相, 其弹性模量为 436.7 GPa, 介于 作为 WC鞭粒(493.8 GPa)与基体(209 GPa)之间<sup>[21]</sup>, 适宜的弹性模量界面在 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料受外载 荷作用下起到传递力的作用,在一定程度上提升了 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料的整体性能,较未重熔时 WC<sub>P</sub>/ Fe复合材料具有较高的压缩强度。当重熔温度为 1 260℃、1 300℃时, WC 颗粒周围形成一个完整连 续的环状界面,界面 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 的宽度分别为 10.5 μm、13.5 μm, 界面 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 连续出现增强了 WC 颗粒与基体的结合, 使二者呈现冶金结合, 此 时测得的压缩强度最佳。由图 12(b)可知,由于在 外力作用下连续相基体作为承载相首先发生弹性变 形,应力通过完整连续的环状界面传递到 WC 颗粒 上,随后基体发生塑性变形并得到强化,由于WC 颗粒的存在,强化过程比较迅速,裂纹只会在颗粒 界面外侧形成,且扩展较为缓慢,即形成完整连续 的环状界面后,强化了颗粒与基体的结合,颗粒不 易发生剥落。因此, WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料整体表现出 良好的力学性能。当重熔温度为1340℃、1380℃ 时,界面反应区宽度分别为 20.0 µm、18.2 µm,靠 近基体一侧的界面反应区 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 大量断裂并扩散 进基体中,使整个基体分布了大量块状不规则的





(a) Unheated



(b) 1 300°C





Fig. 12  $\,$  SEM images for fracture surfaces of WC<sub>P</sub>/Fe composites with different temperatures(backscattered electron detector)

Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C(还有部分为WC颗粒中W、C扩散到基体 中与Fe反应生成),整个界面外侧呈现出锯齿状。 此时,WC<sub>P</sub>/Fe复合材料的压缩强度呈下降趋势。

基体塑性好于 WC 颗粒<sup>[24]</sup>,当材料受压时,塑 性好的基体一方会优先发生微小变形。由图 12(c) 可知,当受力方向与界面处垂直时,锯齿状缺陷界 面处就会出现微裂纹,导致裂纹垂直界面方向扩 展。当应力与界面平行、WC 颗粒间受到拉应力 时,同样微裂纹会在锯齿状缺陷界面处萌生,并迅 速相互间扩展搭接为宏观裂纹穿过颗粒内部。由于 基体中大量存在的 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, 压力通过其相互传承 致使基体中不规则的 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 尖角处发生应力集 中,进而导致基体中的 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 也出现大量微裂 纹。由图 4 可知,不规则的块状 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相互之间 又由丝状的 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 连接在一起,大量微裂纹在块 状间又相互连接扩展为较多的宏观裂纹。重熔温度 为 1 340<sup>°</sup>C、1 380<sup>°</sup>C时,相比具有完整连续环状界 面的 WC<sub>P</sub>/Fe 复合材料,锯齿状界面 WC<sub>P</sub>/Fe 复合 材料的压缩强度有所下降。因此,WC<sub>P</sub>/Fe 复合 材料的压缩强度有所下降。因此,WC<sub>P</sub>/Fe 复合材 料中界面反应区 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 的宽度要适量,当重熔温 度为 1 300<sup>°</sup>C时,界面反应区宽度为13.5  $\mu$ m,且在 WC 颗粒周围形成完整环状界面,材料具有最佳的 压缩强度。

3 结心论

(1)随着重熔温度的升高,颗粒中WC会发生相变生成W<sub>2</sub>C。未重熔的WC<sub>p</sub>/Fe复合材料未发生界面反应,重熔后、C与Fe发生界面反应并生成E<sub>0</sub>W<sub>3</sub>C,反应温度约为1220℃,且随着重熔温度的升高界面反应区变宽。

(2)随葡重熔温度的升高,界面形态由间断状 变成连续外状再到锯齿状,WC<sub>P</sub>/Fe复合材料的压 缩强度先升高后降低,当重熔温度为1 300℃时,界 面 Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 呈完整连续环状,且宽度为 13.5 μm 时,WC<sub>P</sub>/Fe复合材料压缩强度达到最大值。

(3) 压缩实验表明,随着重熔温度的升高, WC<sub>P</sub>/Fe复合材料的裂纹萌生、扩展位置不同,无 界面时颗粒与基体结合很差,在颗粒间易形成裂纹 使其整体剥落;界面呈完整连续环状时,裂纹不易 萌生与扩展,颗粒与基体黏连在一起,不易剥落; 界面呈锯齿状或分散于基体中时,裂纹易在界面处 萌生进而扩展穿过整个颗粒使其破碎或贯穿于整个 基体。

## 参考文献:

- [1] 张鹏,李付国.界面对颗粒增强金属基复合材料强化性能的 影响[J].材料科学与工艺,2010,18(2):192-198.
  ZHANG P, LI F G. Interfacial effects on the strengthening behavior of metal matrix composite reinforced SiC particles
  [J]. Materials Science & Technology, 2010, 18(2): 192-198 (in Chinese).
- [2] 崔春翔,吴人洁,王浩伟.金属基复合材料界面特征与力学 性能[J]. 宇航材料工艺,1997(1):1-6
   CUICX,WURJ,WANGHW. Characteristics of interface and mechanical properties of MMCs[J]. Aerospace Materials Technology, 1997(1):1-6 (in Chinese).



[3] 陈硕,张龙,赵忠民,等. TiB2 基陶瓷-42CrMo 合金钢层状 复合材料界面结构与力学性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33 (11): 2600-2608. CHEN S, ZHANG L, ZHAO Z M, et al. Interfacial structure and mechanical properties of laminated composites of TiB2 based ceramic-42CrMo alloy steel [J]. Acta Materiae

Compositae Sinica, 2016, 33(11); 2600-2608 (in Chinese). [4] 吴志凯, 江五贵, 郑隆. 界面对双向纤维增强复合材料力学 性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 217-223.

- WU Z K, JIANG W G, ZHENG L. Interfacial effect on mechanical behaviors of bidirecitional-fiber-reinforced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1); 217-223 (in Chinese).
- [5] YANG Z M, WU T T, LIU J X, et al. Interface optimization and mechanical properties of Cu-coated carbon fiber cloth/titanium alloy composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(4): 0869-0875 (in Chinese).
- [6] 吴朝锋,马明星,周志成,等.激光原位合成颗粒尺寸对铁 基复合涂层耐磨性的影响[J]. 红外与激光工程, 2010, 39 (2): 306-310. WU C F, MA M X, ZHOU Z C, et al. Influence of particle

size on the wear resistance of Fe-based composite coatings by laser cladding[J]. Infrared and Laser Engineering, 2010, 39 (2): 306-310 (in Chinese).

- 何材 [7] 田治宇. 颗粒增强金属基复合材料的研究及应用[J]. 料与冶金工程,2008,36(1):3-7. TIAN Z Y. Research and application of particle Geinforced 40 metal matrix composite material [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2008, 36(1): 3-7(in Chinese).
- [8] GHOMASHCHI M R. Fabrication of nearnet-shaped of-based intermetallics matrix composites [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112(2-3): 227-235
- PARK B G, CROSKY A G, HELLIER Q. Fracture [9] toughness of microsphere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulatemetal matrix com posites[J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(7-8). 1270-1279.
- [10] 冯涛, 郁振其, 韩洋, 等. SiC<sub>P</sub>/2024Al 铝基复合**K**N搅拌摩 擦焊接头微观组织[J]. 航空材料学报, 2013, 33(4): 27-31. FENG T, YUN Z Q, HAN Y, et al. Frictionstir welding microstructure of SiC<sub>P</sub>/2024AlMMC[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(4): 27-31 (in Chinese).
- [11] 韩远飞,孙相龙,邱培坤,等.颗粒增强钛基复合材料先进 加工技术研究与进展[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1625-1635.

HAN Y F, SHUN X L, QIU P K, et al. Research and development of processing technology on particulate reinforced titanium matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1625-1635 (in Chinese).

[12] 韦贺,李祖来,山泉,等. 体积分数对 WC<sub>P</sub>/铁基复合材料组 织及压缩性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2560-2568.

> WEI H, LI Z L, SHAN Q, et al. Effect of volume fraction on compression performance of WC<sub>P</sub>/iron composites materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2560-2568 (in Chinese).

[13] 欧阳柳章, 罗承萍, 骆灼旋, 等. SiC<sub>P</sub>/ZL109 复合材料界面 研究[J]. 铸造, 1999(3): 9-11.

OUYANG L Z, LUO C P, LUO Z X, et al face characteristics of SiC<sub>P</sub>/ZL109 aluminium alloy compos ites[J]. Foundry, 1999 (3): 9-11 (in Chinese).

- [14] DOSTA S, COUTO M, GUILEMANY J M. Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates[J]. Acta Materialia, 2013, 61(2): 643-652.
- [15] DOSTA S, BOLELLI G, CANDELI A, et al. Plastic deformation phenomena during cold spray impact of WC-Co particles onto metal substrates [J]. Acta Materialia, 2017, 124: 173-181.
- [16] MANDALA D, VISWANATHAN S. Effect of re-melting on particle distribution and interface formation in SiC reinforced 2124Al matrix composite [J]. Materials Characterization, 2013, 86: 21-27.
- 「17〕 中国国家标准化管理委员会. 金属材料 室温压缩试验方法: GB/T 7314-2005[S]. 北京:中国标准出版社, 2005. Standardization Administration of the People's Republic of China. Metallic materials: Compression testing at ambient ands Press, 2005 (in Chinese) 龙伟民,刘阳云 2015 temperature: GB/T 7314-2005[S]. Beijing: China Stand-

龙伟民,刘胜新. 材料力学性能测试手册[M]. 北京: 机械工 业出版社, 👀14.

LONX M, LIU S X. Material mechanics performance test ma Kil M]. Beijing China Machine Press, 2014 (in Chinse).

黄汝清.碳化合钢基表层复合材料基体组织改性及其界面 连续性研究[9]. 昆明:昆明理工大学,2013.

HUAN Q. Study of microstructure variation and interface particulty of tungsten carbide particle reinforced steel substrate surface composite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).

UPADHYAYA G S. Cemented tungsten carbides: Production, properties, and testing[J]. New Jersey: Noyes Publication, 1998.

- $\lceil 21 \rceil$ SUETIN D V, SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Structural, electronic and magnetic properties of  $\eta$  carbides (Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Fe6 W6 C, Co3 W3 C and Co6 W6 C) form first principles calculations[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(20): 3544-3549.
- [22] LIZL, WEIH, SHANQ, et al. Formation mechanism and stability of the phase in the interface oftungsten carbide particles reinforced iron matrix composites. First principles calculations and experiments[J]. Journal of Materials Research, 2016, 31(16): 2376-2383.
- [23] 杨慧.颗粒增强复合材料的大变形细观力学模型[J].机械强 度,2016,38(3):564-569. YANG H. Micromechanics models of particulate filled elastomer at finite strain deformation [J]. Journal of Mechanical Strength, 2016, 38 (3): 564-569 (in Chinese).
- [24] 张宁,强颖怀,杨莉,等. 热处理对复合电冶熔铸 WC 颗粒 增强钢基复合材料力学性能的影响[J]. 热处理学报, 2016, 41(11): 98-104.

ZHANG N, QIANG Y H, YANG L, et al. Influence of heat treatment on mechanical of WC particulates reinforced steel matrix composites by composite electroslag melting and casting[J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(11): 98-104 (in Chinese).

## 复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica

第 35 卷 第 11 期 Vol. 35 No. 11



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180123.001

# 激光选区熔化成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料的 微观组织和力学性能



## 章敏立,吴一\*,廉清,张暘,李险峰,王浩伟

(上海交通大学 材料科学与工程学院,上海 200240)

**摘 要:**利用激光选区熔化(SLM)技术制备了原位自生 TiB<sub>2</sub> 纳米陶瓷颗粒增强 Al-Si 基复合材料,并对成 形后的 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料进行不同的热处理。通过 XRD 物相分析、SEM 微观组织观察、电子背散射衍射 (EBSD)、EDS 元素扫描分析和力学拉伸试验等对 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料的微观组织进行观察和力学性能测试。 研究表明,在原位自生 TiB<sub>2</sub> 纳米陶瓷颗粒和 SLM 快速凝固特性的共同作用下,SLM 成形的原位自生 TiB<sub>2</sub>/ Al-Si 复合材料具有超细晶结构,平均晶粒尺寸为 1.1  $\mu$ m; TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料的力学性能优异,屈服强度为 262 MPa,抗拉强度为 435 MPa,延伸率为 11.88%。对比经不同热处理的 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料,直接时效 处理(150℃/12 h)的 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料性能最优,抗拉强度达到 488 MPa,提高了 53 MPa,延伸率降低 至 7.2%。

关键词: 激光选区熔化(SLM); 原位自生 TiB<sub>2</sub>; Al-Si; 5合材料; 热处理: 微观组织; 力学性能 中图分类号: TB331 文献标志码: A 文字编号: 1000, 51(2018)11-3114-08

## Microstructures and mechanical properties of in Situ TiB<sub>2</sub>/Al-Si composite cabricated by selective laser melting

ZHANG Minli, WU Yi\*; LIAN Qing ZHANG Yan, LI Xianfeng, WANG Haowei (School of Materials Science and Engineering) Shanghai Jian Pong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:**  $TiB_2/Al-Si$  composite samples fore produced to selective laser melting (SLM), following by different heat treatments. The microstructures and mechanical properties of in-situ  $TiB_2/Al-Si$  composites before and after different heat treatments were analyzed by XRD, SEVI- electron back-scattered diffraction (EBSD), EDS and tensile tests. The results indicate that the as-prepared SLM  $TiB_2/Al-Si$  composites have ultra-fine microstructures and high mechanical properties due to the high cooling rate of SLM and the existence of nano  $TiB_2$  particles. The average grain size is 1.1  $\mu$ m, and  $TiB_2/Al-Si$  composites show high yield strength of 262 MPa, high tensile strength of 435 MPa and excellent elongation of 11.88%. For the  $TiB_2/Al-Si$  composites after different heat treatments, the mechanical properties reach its best after the direct artificial aging ( $150^{\circ}C/12$  h). The tensile strength of the  $TiB_2/Al-Si$  composites reaches 488 MPa which increases by 53 MPa, and the elongation decreases to 7.2%.

Keywords: selective laser melting (SLM); in-situ TiB<sub>2</sub>; Al-Si; composites; heat treatment; microstructure; mechanical properties

近年来,激光增材制造技术飞速发展,其成形 原理是利用计算机将零件的三维模型(CAD)分层 剖分,采用高功率密度的激光束逐点、逐线、逐面 地增加材料,从而形成三维复杂结构零件<sup>[1-2]</sup>。目前金属激光增材制造技术主要有激光选择性烧结(SLS)、激光立体成形(LSF)和激光选区熔化

收稿日期: 2017-11-02; 录用日期: 2017-12-18; 网络出版时间: 2018-01-24 15:42

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180123.001

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB1100100)

通讯作者:吴一,博士,讲师,研究方向为金属基复合材料、功能复合材料、增材制造 E-mail: eagle51@ sjtu. edu. cn

引用格式:章敏立,吴一,廉清,等.激光选区熔化成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-Si 复合材料的微观组织和力学性能[J].复合材料学报,2018,35 (11);3114-3121.
 ZHANG Minli, WU Yi, LIAN Qing, et al. Microstructures and mechanical properties of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-Si composite fabricated by selective laser melting[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11); 3114-3121 (in Chinese).



(SLM)。SLM 技术为研究热点,该方法可直接熔 化金属粉末,制造的零件致密度接近100%,且具 有较高尺寸精度和较好表面粗糙度<sup>[3]</sup>。此外,SLM 成形过程冷却速度极快,达到 10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup>℃/s,因此 成形材料晶粒细小、力学性能优良[4-6]。基于以上 特点,SLM 技术弥补了传统制备工艺的不足,可为 航空航天、国防军工等领域中结构复杂和精度要求 高的关键零件提供优质的力学性能保证。

铝合金具有密度低、比强度高、导电、导热、 耐腐蚀性好等优点,但由于铝材激光吸收率低(小 于9%)、热导率大(217.7 W/(m•K))、易氧化等 特性使其 SLM 成形的零件易存在氧化物夹杂、孔 洞等缺陷<sup>[7-9]</sup>。国内外对于铝合金 SLM 研究多集 中于 Al-Si 合金<sup>[10-12]</sup>, 少量研究涉及 Al-Cu 合 金<sup>[13-14]</sup>,针对复合材料 SLM 的研究鲜有报道。目 前的研究表明, SLM Al-Si 系合金抗拉强度可达 缺陷,影响了材料的塑性,延伸率仅为5%左右 远低于锻件水平,阻碍其在工业领域 应用[15-17]。

铝合金中原位自生第二相增强体、如纳米陶瓷 TiB<sub>2</sub>颗粒)有助于其 SLM 成形。因为 TiB<sub>2</sub> 的激化 吸收率约为 80%, 且热导率低, 权为 25 W/(m•K)<sup>[18]</sup>,所以可大大提高材料的激光吸 收率[4]。同时可改善材料成形过程中的热量分布, 优化材料的组织结构,从而提高材料的力学性, 将性能优异的原位自生 TiB2 颗粒增强 Al 基定合材 料与先进的激光增材制造技术相结合,对于推动航 空航天事业的发展具有重大意义。

本研究通过 SLM 技术制备了原位自生 TiB<sub>2</sub> 纳米陶瓷颗粒增强 Al-7Si-0.5Mg-Cu 基复合材料, 并对成形后的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料进 行了不同的热处理,在此基础上对 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料的微观组织演变、力学性能变 化和热处理工艺进行了研究分析。

#### 实验材料及方法 1

Al-Si 合金铸造性能良好,适合 SLM 的研究。 本研究采用混合盐法制备铸态的原位自生 TiB<sub>2</sub>/ Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料, 其中 TiB<sub>2</sub> 颗粒的质量 分数为 2.5wt%, 实验材料为高纯度  $K_2$ TiF<sub>6</sub>、 KBF<sub>4</sub>、Al-50Cu、工业纯 Al、工业纯 Mg 等。制备 所得铸态原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材

料经由 N<sub>2</sub> 保护的真空气雾化技术转位 粉末,筛选粉体粒径分布为15~53 µm 的粉体。粉 体的化学成分由电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)分析测得,结果如表1所示。

## 表1 原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料 粉末化学成分(质量分数,wt%)

Table 1 Chemical composition of in-situ TiB<sub>2</sub>/

Al-7Si-0. 5Mg-Cu composite powder (mass fraction, wt%)

Element	Mg	Cu	Ti	В	Si	Al
SLM powder	0.44	0.76	1.71	0.77	6.94	Bal.
Note: SLM-Se	elective la	aser melt	ing.			

采用德国 EOS 公司生产的 M290 金属选择性 激光熔化 3D 打印机,在 Ar 保护下进行打印。激 光功率为300 W, 扫描速度为1000 mm/s, 熔道间 距为Q.19 mm, 层厚为 30 μm。打印成形的 TiB<sub>2</sub>/ A Si-0.5 Mg-Cu复合材料样品如图1所示。对 360 MPa 以上,但由于存在氧化物夹杂、孔洞等、分打印成形的拉伸片和块体进行不同的热处理,分 别是 T6 处理(固溶 450℃/2 h+淬火+人工时 效 1 2 ℃ / 12 h ) 我 直 接 人 工 时 效 处 理 ( 150℃ / Karh)

> 采用配合电子背散射衍射(EBSD)和 EDS 元素 扫描分0的 SEM(Tescan, FERA3 XMU/XMH) 对标为的微观组织进行表征。SEM 所需样品的制 备过程:经由 400、800、1200、2500 号砂纸及 5 μm、1.5 μm、0.5 μm 抛光液研磨抛光后,用 Keller 试剂(1vol%HF+1.5vol%HCl+2.5vol%  $HNO_3 + 95 vol\% H_2O)$ 腐蚀若干秒。室温拉伸试样 尺寸如图 2 所示,由 SLM 直接打印成形,使用的 室温拉伸仪器为 Zwick/Roell Z100 100 kN 万能试 验机,由应变模式控制,速率为1×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>。



- 图 1 激光选区熔化(SLM)成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料试样
- Fig. 1 Specimens of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu composite fabricated by SLM



图 2 片状室温拉伸试样尺寸

Fig. 2 Size of room temperature tensile test specimens

## 2 结果与讨论

 SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu 微 观组织及力学性能

2.1.1 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 物相

图 3 为原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合 材料铸态、粉末和 SLM 成形样品的 XRD 图谱。可 知,铸态复合材料中 TiB<sub>2</sub> 相和 Si 相的峰明显强于 粉末和 SLM 试样,说明铸态材料中 TiB<sub>2</sub> 和 Si 发 生团聚,而 SLM 成形的复合材料中 TiB<sub>2</sub> 和 Si 相 呈现新的存在形式,弥散地分布在基体中。 2.1.2 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 微观组

图 4 为铸态和 SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al 7Si-0.5Mg-Cu 复合材料微观组织改貌及 Ti、 家分布。可以看出,铸态的 TiB/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料中 TiB<sub>2</sub> 颗粒与 Si 元素的团聚现象十分明 显,出现大于20 µm的大块团聚;而 SLM 成形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料中,Si 元素大出



图 3 原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu 复合材料 (铸态、粉末、SLM)XRD 图谱 Fig. 3 XRD patterns of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu composite (Cast, powder, SLM)

现承集现象,也未以粒状或针状的形式出现在 Al 基体上,而是呈现细小的网格状均匀分布(如图 4 (b)所示。 TiB<sub>2</sub> 颗粒宏观上也弥散地分布在基体 中,只存在少量团簇。 Si 元素的分布状态反映出在 SL 快速凝固的作用下,合金元素在基体中分布 均匀,呈现出过饱和状态。同时 TiB<sub>2</sub> 增强相与 Al 基体存在、好的共格关系<sup>[19]</sup>,颗粒与基体界面干 净<sup>[20]</sup> 而且增强相的尺寸为纳米级,对其弥散均匀 分和起到很好的弥散强化作用,有助于提高 TiB<sub>2</sub>/ N-Si 复合材料的力学性能。

2.1.3 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 晶粒尺寸
 图 5(a)是高倍下 SLM 原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-



As-prepared SLM

EDS map of Ti

EDS map of Si

图 4 原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu 复合材料微观组织形貌及 EDS 元素扫描分析(铸态、SLM) Fig. 4 Microstructure and EDS map of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu composite (Cast, SLM)





(a) Microstructure



(b) EBSD image 图 5 SLM 成形的原位自生 TiB<sub>2</sub>, A. Si-0. 5Mg-Cu, HC 复合材料的微观组织 g. 5 Microstructures Fig. 5 Microstructures of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-X Alg-Cu

composite fabricated by SLM

0.5Mg-Cu复合材料的微观组织。可以看出, Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料微观组织出现明显的粗 晶区和细晶区,且交替出现。粗晶区、细晶区的出 现与该区域的凝固过程有关,激光束扫过铺粉区, 粉末熔化形成熔池,由于凝固过程时间短、速度 快,从而形成细小的等轴晶,在熔道交叠的区域, 激光重复扫过,热量积累,使晶粒进一步长大,形 成粗晶区。

图 5(b)是 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料晶 粒尺寸的 EBSD 图像。经 Channel 5 软件处理统 计,图中不同的颜色代表该像素点在欧拉空间的取 向,黑色线条代表取向差大于15°的大角度晶界, 即通常所认为的晶界。从统计结果可知,晶粒为细 小的等轴晶,平均晶粒尺寸为 1.1 µm,且有 50.6%的晶粒为超细晶(晶粒尺寸小于1µm的晶 粒)。与铸态 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料平均 晶粒尺寸 20 µm 相比, SLM 成形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si0.5Mg-Cu复合材料晶粒细化更显。

SLM 的冷却速度远高于铸态,冷却速度越大,临界 形核半径越小,形核几率越大,形核数量也就越 多,从而形成细小的等轴晶。此外,TiB₂颗粒在成 形过程中起钉扎作用,削弱热量积累对晶粒长大造 成的影响,起到细化晶粒的效果。

2.1.4 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu力学性能

表 2 为铸态和 SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料的室温拉伸力学性能。可 以看出, SLM 成形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合 材料各项力学性能指标均优于铸态。铸造样品的抗 拉强度为 279 MPa, 而 SLM 成形样品的抗拉强度 达到 435 MPa, 屈服强度为 262 MPa, 且其延伸率 可达 16-88%, 远高于铸态的 4.20%。SLM 成形 材料就异的力学性能与细晶强化、弥散强化和固溶 强化机制有关;

## 和 SLM 成形原位自生 TiB₂/Al-7Si-0.5Mg-Cu 医合材料的力学性能

Table 2 Meenanical properties of in-situ TiB<sub>2</sub>/

Al-7Si-0. 500g-Cu composite fabricated by cast and SLM

^^			
State	$R_{ m p0.\ 2}/ m MPa$	$R_{ m m}/{ m MPa}$	$A/\frac{9}{0}$
Cast	224	279	4.20
As prepared SLM	262	435	11.88
<b>D</b> V 11	1 D	T 1	4 121

strength; R<sub>m</sub>-Tensile strength; A-Elonga tion.

#### 2.2 SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu 复 合材料热处理工艺

2.2.1 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 物相

图 6 为不同热处理状态下的 SLM 成形原位自



Fig. 6 XRD patterns of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0. 5Mg-Cu composite after different heat treatments

生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料的 XRD 图谱。 可知,原始态和不同热处理态的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料中主要存在基体相 Al、Si 和颗 粒增强相 TiB<sub>2</sub>,没有检测到其他合金元素相 (Al<sub>2</sub>Cu 相或 Mg<sub>2</sub>Si 相),这与材料中 Mg、Cu 元素 含量较少有关。T6 热处理样品中 Si 相的峰明显强 于其他两种状态,说明 SLM 成形后样品中的合金 元素已经"固溶"在基体中,处于过饱和状态;再进 一步对样品进行 T6 热处理,材料中 Si 元素在高温 下聚集析出,因此 Si 相的峰较强;而直接人工时效 的样品,因热处理温度较低,原子扩散速度较慢, Si 元素并未从基体中大量聚集析出,因此与原始态 物相无明显差异。

2.2.2 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 微观组织

图 7 是 SLM 成形 原位 自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料进行不同热处理后的微观组织 形貌。可知,原始态的复合材料组织结构均匀,Si 元素呈现网格状分布,经过 450℃/2 h的固溶热处 理后(如图 7(b)所示),Si 元素的网状分布消发 有 黑色块状组织从基体中析出,经过 EDS 元素扫描 分析确定为 Si 相。图 7(c)是将固容处理后的。



TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料进行 80℃ 234 人工时效处理后的微观组织,基体中出现细小的白 色析出相,可能为常见的 Al-Si-Mg 合金的 Mg<sub>2</sub>Si 强化相<sup>[21-22]</sup>。图 7(d)为将 SLM 后成形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料直接进行 150℃/12 h 人工 时效处理后的微观形貌组织。可以看出,Si 元素原 有的网格状分布消失,但并未出现大量块状 Si 相 析出,而是出现大量白色细小相析出。

图 8 为直接时效处理(150℃/12 h)后的 SLM 成形原位自生 TiB₂/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料晶 粒尺寸的 EBSD 图像。可知,平均晶粒尺寸为 1.03 μm,在该热处理工艺下时效晶粒尺寸并无 变化。

2.2.3 **C** FiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu力学性能

B<sub>2</sub>/Al-7Si-为微观组织 构均匀,Si 为固溶热如 在。可知,SLM成形的TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复 合材和具有良好力学性能,屈服强度为262 MPa, 动拉强度为433 MPa,延伸率为11.88%。经过T6 处理后的、热处理后复合材料的塑性虽明显提高,但强度大幅



(a) As-prepared SLM

(b) Solution (450°C/2 h)



5 µm

(c) T6  $(450^{\circ}C/2 h + 180^{\circ}C/12 h)$ 

(d) Direct aging (150°C/12 h)

图 7 SLM 成形的原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料 Fig. 7 Microstructure of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu composite (SLM)



图 8 直接时效处理(150℃/12 h)后 SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/ Al-7Si-0. 5Mg-Cu 复合材料 EBSD 图像

 $\label{eq:EBSD} Fig. 8 \quad EBSD \ image \ of \ in-situ \ TiB_2/Al-7Si-0. \ 5Mg-Cu \ composite fabricated \ by \ SLM \ after \ direct \ artificial \ aging \ treatment(150 \ C/12 \ h)$ 

下降,抗拉强度仅为原始状态的 58%。而只进行时 效处理的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料,伴随 着细小白色析出相的出现,复合材料强度进一步提 高,塑性略有下降,抗拉强度从 435 MPa 提高**项** 488 MPa,延伸率降低至 7.20%。

图 10(a)和图 10(b)分别是原始态和直接人工 时效后的断口形貌图像。可知,热处理前后的断口



(a) As-prepared SLM



图 9 不同热处理状态下的激光选区熔化成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料拉伸曲线

Fig. 9 Mechanical properties of  $\rm TiB_2/Al-7Si-0.~5Mg-Cu$  composite  $$\rm Christian Burger SLM$  with different heat treatments

④ 基本没有 ℃化, 韧窝呈现等轴状; 而经过 T6
● 热处理的 ĎiB₂/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料(如图 10(c)所分) 韧窝明显 得粗大, 且韧窝断口底部出现 扳 Si 相, 是 乏 发材料断裂的主要原因。

→ 以上结果来明, 传统的热处理方式, 尤其固溶 → 处理, 并不通用于 SLM 成形的材料。固溶处理和



(b) Direct aging (150°C/12 h)



(c) T6 (450°C/2 h + 180°C/12 h)

(d) EDS map of Si after T6

图 10 不同热处理状态下的原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料断口形貌 Fig. 10 Fracture appearance of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu composite with different heat treatments T6 热处理不利于提高 SLM 成形的复合材料力学性能,处于过饱和状态的合金元素受高温作用的聚 集析出是力学性能下降的主要原因。人工时效处理 后的复合材料在第二相物质析出的作用下,具有更 高的机械强度,延伸率也可达到 7.20%,具有较高 的工业应用价值。

## 3 结 论

研究了铸态和激光选区熔化(SLM)成形原位 自生 TiB<sub>2</sub> 纳米陶瓷颗粒增强 Al-7Si-0.5Mg-Cu 复 合材料微观组织和力学性能的变化,并对 SLM 成 形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料进行了热 处理。

(1) SLM 的凝固速度极快,同时原位自生 TiB<sub>2</sub> 颗粒在成形过程中起钉扎作用,使成形的 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu复合材料具有超细晶结构, 平均晶粒尺寸为 1.1 μm。

(2) SLM 成形原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg Cu 复合材料具有与铸态时截然不同的微观结构, Si 呈现网格状分布,且 TiB<sub>2</sub> 颗粒弥散的分布在基 体中,各合金元素在基体中的溶解度远离子平衡凝 固中的极限固溶度,达到过饱和状态。

(3) 传统 T6 热处理(固溶 45℃/2 h+淬火+ 人工时效 180℃/12 h)使 SLN 成形的原位自生 TiB<sub>2</sub>/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料中 Si 2量析出, 以大块状存在基体中,对材料的力学性能造成不利 影响。

(4) 经过直接人工时效(150℃/12 h) 高 SLM 成形原位自生 TiB₂/Al-7Si-0.5Mg-Cu 复合材料中 有第二相物质析出,在基体中弥散分布形成析出强 化,进一步提高了材料的强度,延伸率略有下降。

## 参考文献:

[1] 黄卫东. 材料 3D 打印技术的研究进展[J]. 新型工业化, 2016, 6(3): 53-70.

HUANG W D. Research progress of material 3D printing technology[J]. The Journal of New Industrialization, 2016, 6(3): 53-70 (in Chinese).

[2] 张虎, 聂小佳, 朱海红, 等. 激光选区熔化成形高强 Al-Cu-Mg 合金研究[J]. 中国激光, 2016(5): 78-84.

> ZHANG H, NIE X J, ZHU H H, et al. Study on high strength Al-Cu-Mg alloy fabricated by selective laser melting [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016(5): 78-84 (in Chinese).



[3] 郑增,王联凤,严彪. 3D打印金属材料研究进展了.上海校 色金属,2016,37(1): 57-60. ZHENG Z, WANG L F, YAN B. Research progress of metal metarials for 2D printing[1] Shanghai Nonformus Matala

al materials for 3D printing[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2016, 37(1): 57-60 (in Chinese).

- [4] LIX P, JI G, CHEN Z, et al. Selective laser melting of nano-TiB<sub>2</sub>, decorated AlSi10Mg alloy with high fracture strength and ductility[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 183-193.
- [5] LI X P, WANG X J, SAUNDERS M, et al. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al-12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 74-82.
- [6] 韩远飞,孙相龙,邱培坤,等.颗粒增强钛基复合材料先进 加分技术研究与发展[J].复合材料学报,2017,34(8):

HAN Y FOUN X L, QIU P K, et al. Research and development i processing technology on particulate reinforced titanuum matrix corressites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 2017, 1625-1635 (in Chinese).

董鹏,李忠华,严振宇,等. 铝合金激光选区熔化成形技术
 研究现现[1]. 应用激光,2015(5):607-611.

DOGG P, LIZH, YANZY, et al. Research status of selec-Five laser melting of aluminum alloys[J]. Applied Laser, 2015(5): 607-611 (in Chinese).

B] LOUVIS E, FOX P, SUTCLIFFE C J. Selective laser melting of aluminium components[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(2): 275-284.

- [9] OLAKANMI E O, COCHRANE R F, DALGARNO K W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties[J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 401-477.
- [10] KANG N, CODDET P, CHEN C, et al. Microstructure and wear behavior of in-situ, hypereutectic Al-high Si alloys produced by selective laser melting [J]. Materials & Design, 2016, 99: 120-126.
- [11] KEMPEN K, THIJS L, HUMBEECK J V, et al. Processing AlSi10Mg by selective laser melting: Parameter optimisation and material characterisation[J]. Materials Science & Technology, 2015, 31(8): 917-923.
- [12] THIJS L, KEMPEN K, KRUTH J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1809-1819.



- [13] AHUJA B, KARG M, NAGULIN K Y, et al. Fabrication and characterization of high strength Al-Cu alloys processed using laser beam melting in metal powder bed[J]. Physics Procedia, 2014, 56: 135-146.
- [14] ZHANG H, ZHU H, QI T, et al. Selective laser melting of high strength Al-Cu-Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 656: 47-54.
- [15] WEI P, WEI Z, CHEN Z, et al. The AlSi10Mg samples produced by selective laser melting: Single track, densification, microstructure and mechanical behavior[J]. Applied Surface Science, 2017, 408: 38-50.
- [16] ANWAR A B, PHAM Q C. Selective laser melting of Al-Si10Mg: Effects of scan direction, part placement and inert gas flow velocity on tensile strength[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 240: 388-396.
- [17] LI W, LI S, LIU J, et al. Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: Microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism[J]. Materials Science and Engineering A, 2016 663: 116-125.
- [18] MENG C, CUI H C, LU F G, et al. Evolution behavior of 子 itation what TiB<sub>2</sub>, particles during laser welding on aluminum metric matrix composites reinforced with particles[J]. Transactions 子 in Chinese).

of Nonferrous Metals Society of China, 1548.

- [19] SCHAFFER P L, MILLER D N, DAHLE A K. Crystallography of engulfed and pushed TiB<sub>2</sub>, particles in aluminium
   [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(12): 1129-1132.
- [20] 张建平,乐永康,毛建伟. 原位自生 TiB<sub>2</sub>/7055 复合材料的 组织与力学性能[J]. 特种铸造及有色合金,2009,29(3): 249-251.

ZHANG J P, LE Y K, MAO J W. Microstructure and mechanical properties of in-situ sub-micron TiB<sub>2</sub>/7055 matrix composites [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2009, 29(3): 249-251 (in Chinese).

[21] 丁科,李炜,毕娟娟,等. 铝合金中 Mg<sub>2</sub>Si 相的时效析出过 程[J]. 特种铸造及有色合金,2009,29(12):1160-1164.

DGG K, LI W, BI J J, et al. Survey of aging precipitation process of Mg<sub>2</sub>Si phase in aluminum alloy[J]. Special-cast and Non-februs Alloys, 2009, 29(12): 1160-1164 (in Chinese)

- [22] 郭永春, 秦英明, 杨禹, 等. Al-Si-(Cu, Mg)合金时效析出相 分析[J]. 热加之艺, 2012, 41(18): 213-216.
  - GUO Y C, SANG Y M, YANG T, at el. Analysis on precipitation whavior of Al-Si-(Cu, Mg) alloy during aging treatment[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(18): 213-216 Vin Chinese).



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180308. 002

# 高温合金 GH3039 表面 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层抗热震性能

## 尹春生1,桃正军\*1,2,方超1,杜文博1

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院,南京 211106; 2. 面向苛刻环境的材料制备与防护技术工业和 信息化部重点实验室,南京 211106)

摘 要: 基于溶胶-凝胶技术制备 Al₂O<sub>3</sub> 溶胶及 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 陶瓷粉末,将 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 陶瓷粉末掺杂在 Al₂O<sub>3</sub> 溶胶中形成复合浆料并在高温合金 GH3039 表面分别制备 Al₂O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>/Al₂O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al₂O<sub>3</sub> 复合 陶瓷涂层,通过 XRD、SEM、EDS、DSC 等检测手段研究不同陶瓷粉末的加入对复合陶瓷涂层在 900℃抗热震性能的影响。结果表明:未添加任何陶瓷粉末的纯 Al₂O<sub>3</sub> 陶瓷涂层在烧结过程中会产生大量的宏观裂纹,涂层表面 质量差且易剥落;在 Al₂O<sub>3</sub> 溶胶中掺杂 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉末后,ZrO<sub>2</sub>/Al₂O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层的结构致密无明显宏观裂纹 且涂层与基体的附着力明显增加;当掺杂粉末为 CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> = 1 : r0(摩尔比)时,CeO<sub>2</sub> 可稳定高温下易发生相 变的 ZrO<sub>2</sub>,阻止其由 t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 的转变,陶瓷颗粒在 Al₂O<sub>3</sub> 网络膜中分散均匀并呈现出纳米 Al₂O<sub>3</sub> 颗粒包 覆 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 大颗粒的结构,这种结构使 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al₂O<sub>3</sub> 涂层的抗热震性能和抗剥落较 ZrO<sub>2</sub>/Al₂O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层能够缓敏 Al₂O<sub>3</sub> 陶瓷炭层与基体之间热膨胀系数不匹配而造成 易剥落的问题,从而延长了涂层寿命,进一步提高基体的抗热震性能。 关键词: 溶胶-凝胶;高温合金;纳米粉末;复合陶瓷涂层;抗砂震性 中图分类号: TG174.45 文献标志码 A 文章编号: 1000-3851(2018)11-3122-08

## Thermal shock resistance of ZrQ-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O composite ceramic coating on superalloy/GH3039 by sol-gel method

YIN Chunsheng<sup>1</sup>, XQO Zhengjux<sup>2</sup>, FANG Chao<sup>1</sup>, DU Wenbo<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China; 2. Key Laboratory of Materials Preparation and Protection for Harsh Environment, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** Preparation of  $Al_2O_3$  sol and  $ZrO_2$  and  $CeO_2$  ceramic powder based on sol-gel method were prepared. The ceramic powders were dispersed in  $Al_2O_3$  sol to form the composite slurry, then  $ZrO_2/Al_2O_3$  and  $ZrO_2-CeO_2/Al_2O_3$  composite ceramic coatings were prepared on the surface of superalloy GH3039 substrate by XRD, SEM, EDS and DSC to study the influence of different ceramic powder on thermal shock resistance of composite sol-gel coating at 900°C. The results indicate that the pure  $Al_2O_3$  coating without any ceramic powder has a large number of macro crack, bad surface integrity and easy peeling during the process of sintering; when the  $ZrO_2$  ceramic powder is added into the  $Al_2O_3$  sol, the structure of the  $ZrO_2/Al_2O_3$  composite ceramic coating has no obvious macro crack and the adhesion between the coating and the substrate increases significantly; when  $CeO_2 : ZrO_2 = 1 : 10$  (molar ratio),  $CeO_2$  can stabilize the phase transition under high temperature, which can prevent the transition from t- $ZrO_2$  to m- $ZrO_2$ . The ceramic particles are dispersed homogeneously in the  $Al_2O_3$  network film and present the structure of

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180308.002

YIN Chunsheng, YAO Zhengjun, FANG Chao, et al. Thermal shock resistance of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coating on superalloy GH3039 by sol-gel method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3122-3129 (in Chinese).

收稿日期: 2017-11-02; 录用日期: 2018-02-09; 网络出版时间: 2018-03-09 15:41

基金项目: 江苏省"六大人才高峰"第十二批高层次人才资助项目(YPC16005-PT); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 国家自然科学基金 (5170010394)

通信作者:姚正军,博士,教授,研究方向为金属及高分子材料 E-mail: yaozj1921@126.com

**引用格式:** 尹春生,姚正军,方超,等. 高温合金 GH3039 表面 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层抗热震性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35 (11): 3122-3129. YIN Chunsheng, YAO Zhengjun, FANG Chao, et al. Thermal shock resistance of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coating on



coated  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub> particles covered with nano  $Al_2O_3$  particles. This structure makes the thermal shock resistance and spalling resistance of  $Al_2O_3$  composite ceramic coating more excellent than the  $ZrO_2/Al_2O_3$  composite ceramic coating.  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coatings can solve the thermal coefficient mismatch problem between matrix and  $Al_2O_3$  coating so as to further improve the performance of matrix thermal shock and prolongs lifetime of the superalloy GH3039.

Keywords: sol-gel; superalloy; nano-powders; composite ceramic coatings; thermal shock resistance

燃气涡轮机作为一种先进而复杂的成套动力机 械装备,高温热循环不断交替工作过程要求涡轮机 热端部件必须具有更高的抗高温氧化和抗热震性 能,因此,很大程度上限制了涡轮机的材料种 类<sup>[1-2]</sup>。高温合金占涡轮机使用材料总量的50%以 上,其中镍基高温合金的用量约占40%<sup>[3]</sup>。高温合 金GH3039因其具有良好的抗疲劳、抗氧化、耐腐 蚀性能和良好的加工性能,被广泛应用于宇航、核 能、石油工业等领域<sup>[4-5]</sup>。单一高温合金的使用已 无法满足越来越高的涡轮机工作温度,为了进一步 提高热端部件的工作温度、高温抗热震能力,延长 其使用寿命,在高温合金表面制备高温防护涂层、

溶胶-凝胶法具有设备简单、材料微观结构可 控、易制得多组分均匀氧化物涂层等优点<sup>[6]</sup>,因 此,被广泛应用于陶瓷涂层方面。但溶胶-凝胶法 制备的单层涂层太薄,为达到一选厚度需进行多次 涂覆,工艺复杂且涂层易开裂,复合溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup> 是对传统溶胶-凝胶法的改进,融合了关充溶胶-凝 胶法制备涂层的优点和粉浆积层制备厚涂层的特 点<sup>[8+9]</sup>,即在溶胶中引入陶瓷粉末,使溶剂的体积分 数减少,因此,使凝胶膜干燥和烧结过程开裂的倾 向降低,可获得具有致密性、比热大、热导率低、 热膨胀系数大、弹性模量小、结合强度高的复合陶 瓷涂层。

 $Al_2O_3$  是具有较高硬度与较好化学惰性的陶瓷 氧化物,成为制备高温抗氧化膜的首选<sup>[10]</sup>。由于 高的内应力和低的热膨胀系数(CTE),单层  $Al_2O_3$ 涂层会出现裂纹和剥离现象<sup>[11]</sup>,限制了  $Al_2O_3$  在 实际工程中的应用<sup>[12-13]</sup>。研究表明<sup>[14-16]</sup>,在制备  $Al_2O_3(9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ 涂层时掺杂少量陶瓷氧化物 或稀土氧化物(如  $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、MgO、 $TiO_2$ 、  $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 等)可提高涂层 CTE,明显改善涂层 与基体 CTE 差异较大的问题,有效提高涂层的抗 热震性能。其中,  $ZrO_2$  具有很高的 CTE(10.5×  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),与许多金属基体的 CTE 相接近,当添 加  $ZrO_2$  陶瓷粉末时可以减少热循环过程中裂纹的 产生,有效提高涂层的力学性能,同时 ZrO<sub>2</sub> 还具 有良好的高温化学稳定性,阻碍 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的异常生 长<sup>[17]</sup>。但 ZrO<sub>2</sub> 本身存在三种晶体结构的多晶态氧 化物<sup>[18]</sup>。为了使所制备的 ZrO<sub>2</sub> 涂层完整且具有均 一的粒径分布,必须使该涂层在很宽的温度范围内 保持相对稳定的晶型。CeO<sub>2</sub> 具有优异的传输、调 节、控制氧化物的能力,且在热处理过程中 Ce<sup>4+</sup> 可 完全渗 ZrO<sub>2</sub> 晶体与缺陷中,使亚稳态四方相在 高减减处理过程中稳定存在,基体的寿命实现最大 程度的延长。

本文送用复合溶胶-凝胶法制备 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层,并研究 CeO<sub>2</sub> 加 人中和人的涂层抗热震性能,对比不同微观形貌 和结构对涂层抗热震性能的影响。

## 1 实验材料及方法

## 1.1、OGH3039 基体的制备

采用高温合金 GH3039 作为基体(主要成分: Ni-21.1Cr-2.2Fe-1.9Mo-1.2 Nb-0.6Si),试样尺寸 为15 mm×15 mm×3 mm。对基体表面进行打磨 抛光,并在丙酮溶液中超声震荡以达到去除表面油 污的效果,最后将试样放置于无水乙醇中保存 待用。

## 1.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶的制备

按C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub> 与蒸馏水摩尔比为 1:80,将 C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub> 溶解溶于 85℃的蒸馏水中高速搅拌 1 h,加入 HNO<sub>3</sub>调节 pH≈2。在 90℃下搅拌 5 h, 得到透明溶胶。

1.3 纳米 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 陶瓷粉末的制备

将定量 ZrOCl<sub>2</sub> • 8H<sub>2</sub>O 溶于蒸馏水中,再缓慢 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均匀搅拌 4 h 后,滴加 1 mol/L NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O调节 pH≈4,生成半透明溶胶。将溶胶 在 110℃干燥 2 h,550℃焙烧 2 h,得纳米级 ZrO<sub>2</sub> 颗粒。

将定量 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 和 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 分别溶解 于 蒸 馏 水 中,将 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 溶 液 以 1 mL/min 的滴加速度逐渐加入 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 中,使 Ce<sup>4+</sup> : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> = 1:3(摩尔比),65℃高速搅拌 24 h,并在110℃干燥2h后,在N<sub>2</sub>氛围保护下, 550℃焙烧2h得到纳米级CeO<sub>2</sub>陶瓷颗粒。

## 1.4 复合陶瓷涂层的制备

将 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 陶瓷颗粒分散于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶 中(掺杂的 ZrO<sub>2</sub> 粉体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶的质量比为 3:10;掺杂 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 的总粉体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶的 质量比为 3:10,其中陶瓷粉体的摩尔比为 CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub>=1:10),制得掺杂 CeO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的复 合浆料,分别为 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层。将基体浸渍于复合溶胶-凝胶中 1~2 min,以 1 cm/min 的提拉速度提出后干燥 20 min,再重复上述操作 5 次,最后在 N<sub>2</sub> 氛围下 以 5℃/min 速率升温至 1 100℃保温2 h。

热震实验在 900℃ 每 1 h 空冷后称量,利用 XRD 来确定高温氧化前后物相组成,利用 SEM 和 EDS 表征氧化前后表面形貌及氧化层厚度。

## 2 结果与讨论

## 2.1 粉末烧结和涂层固化工艺的确定

涂层在固化过程中往往伴随着较大的本积收缩 和各种气体的释放,因此,涂层的固化工艺直接关系到涂层的性能和使用寿命。 **9** 

通过干凝胶的 DSC 曲线 了解其在加热过程中 涉及到的热反应过程,探索并确定粉体全理的煅烧, 温度和复合溶胶-凝胶法所用浆料制备涂层时的固 化工艺。图 1 为未烧结的 ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>QF 凝胶的 DSC 曲线。从图 1(a)可以看出,ZrQF 凝 胶的 DSC 曲线在升温过程中经历了四个比较明显 的吸放热阶段。在 104℃和 142℃的两个吸热峰分 别为自由水的脱附和凝胶中乙醇分解;当温度接近 乙醇临界温度(243.1℃)时,由于结合水的脱附和 残余乙醇未完全挥发殆尽导致在 160~280℃出现 第三个吸热峰;由于非晶态 ZrO<sub>2</sub>向晶态(单斜相) ZrO<sub>2</sub>转变,产生的晶化热来不及散出,会产生局部 过热且进一步加快结晶速度,在 468℃出现非常尖 锐的放热峰<sup>[19]</sup>。因此,在烧结 ZrO<sub>2</sub> 粉体时将温度 升到晶态转变温度以上即可达到实验要求。

由图 1(b)可见,随着温度的升高,CeO<sub>2</sub> 溶胶 孔隙中的吸附水和结晶水逐渐脱附出,分别在 128℃和168℃处形成吸收峰;未参加反应的柠檬酸 分解成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子分解为 NO<sub>2</sub> 的共同 作用使其在 225℃出现第三个吸热峰<sup>[20]</sup>;在 324℃



图 1 不同溶胶-凝胶烧结粉末的 DSC 曲线 Fig. 1 DSC curves of different non sintered powders

处, 柠檬酸络合物 CeO<sub>2</sub> 发生了氧化反应,由 Ce<sup>3+</sup> 转变为 Ce<sup>4+</sup> 并生成了 CeO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 而形成放热 峰<sup>[21]</sup>。因此,制备 CeO<sub>2</sub> 粉末的烧结温度为 400℃。 从图 1(c)可以看出,由于自由水和醇类物质的蒸 发,在 120℃形成吸热峰;由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子受热分解 逸出 NO<sub>2</sub>,在 235℃处出现小的吸热峰;在 360~ 450℃ 和 500~ 650℃ 范围内的吸热峰 分别为 AlOOH 向  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\delta/\theta$  转 变<sup>[22]</sup>。综上所述,可确定制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及加入纳米 ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 颗粒的复合涂层时烧结温度需要达到 650℃,以达到所需的物相结构。



# 2.2 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层表面形貌

图 2 为高温合金 GH3039 表面涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷涂层的表面 形貌及物相。由图 2(a)可以看出,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层与基 体的结合较差,出现众多微裂纹,甚至出现局部剥 落的现象,这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 CTE 及弹性模量与 基体相差较大,部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶在涂层表面胶凝并 团聚形成二次粒子并产生钉扎效应,使涂层受热时



(a) Surface morphology of Al2O3 coating



(c) Surface morphology of ZrO2/Al2O3 coating



(e) Surface morphology of ZrO,-CeO,/Al,O, coating

因 CTE 不匹配造成局部内应力增加 加天裂变 发的几率;由图 2(b)可以看出,此时的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层 中只存在不稳定的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,因此,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能 单独作为高温合金 GH3039 的防护涂层。由图2(c) 可以看出,由于分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶中的陶瓷粉末 ZrO<sub>2</sub> 吸附团聚、分散不均匀并产生残余应力而导 致微观裂纹产生;由图 2(d)可以看出,既有室温不 稳定的单斜相 m-ZrO<sub>2</sub> 又有稳态的四方相 t-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 的加入可以使部分 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变成为稳定相



图 2  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2/Al_2O_3$  和  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层的表面形貌及物相

Fig. 2 Surface morphology and XRD patterns of  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2/Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ - $CeO_2/Al_2O_3$  ceramic coatings

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但 ZrO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以多种晶型存在,影响 了涂层与基体的结合力,从而影响涂层的抗热震 性能。

图 2(e)为 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末掺杂分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶中的复合涂层表面形貌,其 XRD 图谱分析结 果如图 2(f) 所示。可知,在  $ZrO_2/Al_2O_3$  中掺杂 CeO2 陶瓷粉末后, ZrO2 由单斜相 m-ZrO2 完全转 变为四方相 t-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 的存在可以稳定 ZrO<sub>2</sub> 晶 体结构,使其在高温下由四方相转变为单斜相的趋 势降低,这是由于 Ce<sup>4+</sup> (0.087 nm)、Zr<sup>4+</sup> (0.072 nm)的离子半径相近,在热烧结过程中大部分陶瓷 颗粒处于熔化状态, Ce<sup>4+</sup>离子能够完全进入到 ZrO<sub>2</sub>的晶格和缺陷中<sup>[23]</sup>, 使反应 m-ZrO<sub>2</sub>→t-ZrO<sub>2</sub> 发生。 $Al_2O_3$  主要以  $\alpha$ - $Al_2O_3$  相存在,由于 Ce<sup>4+</sup>、 Zr<sup>4+</sup>离子半径均大于 Al<sup>3+</sup>离子半径(0.054 nm), 当  $Al_2O_3$  中掺杂比主体( $Al^{3+}$ )大的其他粒子( $Ce^{4+}$ 和 Zr<sup>4+</sup>)时, 会引起 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格常数变大, 晶面间 距变大, 表现为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰比标准的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 特征峰向左偏移,从而削弱离子键,降低 Al, 的 烧结温度<sup>[24]</sup>,使原1 300℃下反应的、 203 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1 100℃下反应, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 可以转化为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在涂层表面形成一层致密的氧化膜、使 ZrO2-CeO2/Al2O3 涂层烧结的更加致密, 边缘的微裂纹基本消失。

图 3(a)为图 2(e)的局部放大图、图 3(b)、图 3(c)为图中出现的白色颗粒的 EDS 图谱。大晶粒 B 的主要成分为 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub>,为 ZrO<sub>2</sub>-CeO2 陶瓷 颗粒,如图 3(b)所示。由图 3(c)可知,大晶粒 B 周 围的纳米晶粒主要有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,证明 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合陶瓷涂层具有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒包覆 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 大颗粒的结构,这种包覆结构使复合涂 层烧结的更加致密,微观裂纹基本消失。

## ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合陶瓷 涂层 900℃抗热震性能

图 4 为高温合金 GH3039、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合陶瓷涂层 900℃热 震后的表面形貌。由图 4(a)区域 A 和 A'的 EDS 分析可知,高温合金 GH3039 基体在 900℃下热震 10 次后,表面出现了严重的氧化剥落。由图 4(b) 可知,单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层表面在 900℃下热震 10 次后 出现了严重的剥落现象,部分区域出现鼓泡,由图 4(b)局部放大图可知,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层裂纹处出现大 量晶尖石结构团聚,促进了裂纹的进一步扩展,加剧



复名





part A and B





Crack

Hole

(d) ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings after 20 cycles and magnification of region B in (d)

图 4 高温合金 GH3039、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O 复合陶瓷涂层 900℃热震后的表面形貌 Fig. 4 Surface micrographe of superalloy GH3039, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ArO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coarings after thermal shock at 900℃

D

0kV 8 0mm x300 SE(M)

断扩展,连通涂层内部的孔隙,相互连接贯通导致 出现大范围剥落现象,基体显露而出,如图 4(c)研 示。在 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末掺入后,ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 化<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层出现纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒包覆 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 大颗粒的结构,晶粒明显变大,裂纹尖端应力集中 使显微裂纹扩展成大裂纹,且相互之间没有贯通并 集中在固体颗粒周围,但老裂纹的存在一定程度上 减小了热震循环时产生的热应力,使残余应力得到 释放,提高了涂层的抗热震性能,如图 4(d)所示。

基体 GH3039、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷涂层在 900℃下热震质量增减曲 线如图 5 所示。可知,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶中掺入 ZrO<sub>2</sub> 粉末所制备的涂层,在 900℃下热震后涂层首次出 现大幅质量下降的热循环次数相较于纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂 层的 15 次增加为 20 次;而在制备涂层时掺入 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 粉末,使涂层首次出现大幅质量下降的热 循环次数增加到 55 次,较 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂 层增加了 35 次。由于 ZrO<sub>2</sub> 在高温过程中存在四 方相向单斜相(t→m)转变过程,该转变过程中伴随





Fig. 5 Mass gain curves of thermal shock at 900°C of superalloy GH3039,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2/Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coatings

着明显的体积变化,这种变化很大程度影响了涂层 的完整性<sup>[25]</sup>;由于 Ce<sup>4+</sup> 与 Zr<sup>2+</sup> 离子半径大小相似 并略微大于 Zr<sup>4+</sup>,在干凝胶烧结过程中 Ce<sup>4+</sup>离子 扩散进入 ZrO<sub>2</sub> 晶格,使四方相的结构更加稳定, 明显提高了  $ZrO_2$  四方相在高温的稳定性,因此  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层具有更好的抗热 震性能。

图 6 为  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层在 900℃下热震循环 55 次后涂层失效 XRD 图谱。可 见,热震失效后表面主要为 t-ZrO<sub>2</sub>、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和大 部分的 Fe(Cr、Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,这是由于热震失效后涂 层表面形成的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 致密氧化膜剥落,在基体/ 涂层界面处残余一小部分未完全转化为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此,对已 剥落区域进行物相分析, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相结构为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而非  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这表明 掺杂了 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 陶瓷粉末的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合溶胶-凝 胶涂层经 900℃热震后涂层完全剥落。



Fig. 6 XRD patterns of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after 55 cycles,

## 2.4 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层抗热震机制

在 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 粉末掺入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶后,由于在 600~800℃ 的温度范围内,CeO<sub>2</sub> 的 CTE(10× 10<sup>-6</sup>~13×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)高于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CTE,混合效 应作用在物理上提高了混合物质的 CTE<sup>[26]</sup>;由于 Ce<sup>4+</sup> 的离子半径(0.087 nm)和 Zr<sup>4+</sup> 的离子半径 (0.072 nm)均大于 Al<sup>3+</sup>离子半径(0.054 nm),当 CeO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub> 掺杂在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中时, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格常 数增大,离子间距的增加降低了晶格能,热膨胀系 数  $\alpha$  与晶格参数 a、b 和晶格能 E 的关系为<sup>[8]</sup>: $\alpha$ = b/(E+a),因此,ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层 CTE 得到提高<sup>[27]</sup>,降低了涂层与基体之间热性能 的不匹配性,使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基复合陶瓷涂层比纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的抗热震性能更好。

#### 3 结 论

(1) 当  $Al_2O_3$  溶胶仅掺杂  $ZrO_2$  粉体时,涂层

与基体之间的热膨胀系数和弹性模量匹配性提高 涂层的裂纹明显减少,但 ZrO<sub>2</sub> 粉体在涂层中的分 散性较差,且出现部分团聚现象。

复名

(2)当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶掺杂 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>陶瓷粉末后 CeO<sub>2</sub>可稳定 ZrO<sub>2</sub> 晶相,阻止其在高温时由 t 相向 m 相的转变并形成稳定的固溶体,提高 ZrO<sub>2</sub>的抗 震性和耐热性,且陶瓷颗粒在溶胶中的分散性较 好,形成的涂层结构致密无微裂纹并具有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒包覆 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 大颗粒的结构。未掺杂 CeO<sub>2</sub> 粉末的涂层中,ZrO<sub>2</sub> 主要以四方相存在,而 将 CeO<sub>2</sub> 粉体掺杂后能够使所制备涂层的 ZrO<sub>2</sub> 晶 体全部以四方相单相存在,并在一定程度上降低了 涂层中的裂纹数。

(3)900℃热震实验表明,ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的抗热震次数比未掺杂 CeO<sub>2</sub> 粉体的 之O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层多 35 次,ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷涂层抗热震性能更好,较大程度地 延长了基体使用寿命

- 马立敏 张嘉振, 岳广全, 等. 复合材料在新一代大型民用 飞和中的应用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 317-322. A L M, ZHANG J Z, YUE G Q, et al. Application of composites in new generation of large civil aircraft[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 317-322 (in Chinese).
- [2] 武高辉. 金属基复合材料发展的挑战与机遇[J]. 复合材料学报,2014,31(5):1228-1237.

WU G H. Development challenge and opportunity of metal matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1228-1237 (in Chinese).

- [3] 王会阳,安云岐,李承宇,等. 镍基高温合金材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(18): 482-486.
   WANG H Y, AN Y Q, LI C Y, et al. Research progress of Ni-based superalloys[J]. Materials Review, 2011, 25(18): 482-486 (in Chinese).
- [4] 王建国,任朋立,张周科,等. 我国高温合金的发展及前景
  [J]. 热加工工艺, 2016(4): 13-14.
  WANG J G, REN P L, ZHANG Z K, et al. Development and prospect of high temperature alloy in China [J]. Hot Working Technology, 2016(4): 13-14 (in Chinese).
- [5] 黄乾尧. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
   HUANG Q Y. High temperature alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000 (in Chinese).
- [6] 刘志平,胡社军,黄慧民,等.溶胶-凝胶法制备纳米二氧化铈的工艺研究[J].无机盐工业,2008,40(8):31-33.
贈説

LIUZ P, HU S J, HUANG H M, et al. Preparation of nano-sized  $CeO_2$  by sol-gel method[J]. Norganic Chemicals Industry, 2008, 40(8): 31-33 (in Chinese).

- BARROW D A, PETROFF T E, SAYER M. Thick ceramic coatings using a sol-gel based ceramic-ceramic composite[J].
   Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77: 113-118.
- [8] OLDING T, SAYER M, BARROW D. Ceramic sol-gel composite coatings foe electrical insulation[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 581-586.
- [9] BARROW D A, PETROFF T E, TANDON R P, et al. Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol gel based process[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(2): 876-877.
- [10] CHRASKA P, DUBSKY J, NEUFUSS K, et al. Aluminabase plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(3): 320-326.
- [11] DOKUR M M, GOLLER G. Processing and characterization of CYSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CYSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + YSZ multilayered thermal barried coatings[J]. Surface and Coatings Technology 2014, 258: 804-813.
- [12] ZHANG W, LIU W, XUE Q. Characterization and trabological investigation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugget films
   [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 38 (11): 1903-1915.
- [13] CHOUT C, NIEH T G, MCADAN S D, et al. Morostructures and mechanical properties of thin films of aluminumoxide [J]. Scripta Metallurgica et Matemia, 1991, 25(10): 2203-2216.
- [14] HE Y D, STOTT F. The effect of thin surface applied wide coating films on the selective oxidation of alloys[J] sion Science, 1996, 38(11): 1853-1868.
- [15] LI Z W, HE Y D, QI H B, et al. Flame pyrolysis spraying of alumina-yttria ceramic coating[J]. Journal of Rare Earths, 1997, 15(3): 223-227.
- [16] LI L J, HE Y D, WANG D R, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings produced by cathodic micro-arc electrodeposition and their high temperature oxidation resistance[J]. High Temperature Materials and Processes, 2005, 24(1): 85-92.
- [17] PAN Z Y, WANG Y, WANG C H, et al. The effect of SiC particles on thermal shock behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8-9): 2482-2498.
- [18] DRESSLER M, NOFZ M, DORFEL J, et al. Influence of sol-gel derived alumina coatings on oxide scale growth of nickel-base superalloy Inconel-718[J]. Surface and Coatings

Technology, 2008, 202(24): 6095-6102.

- [19] 尹建军, 吕彩霞, 傅硕果. 添加硼对氧化锆晶化过程的影响
  [J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(6): 52-56.
  YIN J J, LV C X, FU S G. Effect of boron additive on crystallization process of ZrO<sub>2</sub>[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2010, 36(6): 52-56 (in Chinese).
- [20] 侯文华,徐林,邱金恒,等.采用不同方法制备 CeO<sub>2</sub> 超细粒 子[J].南京大学学报(自然科学),1999,35(4):486-490.
  HOU W H, XU L, QIU J H, et al. Preparation of ultrafine ceric oxide particles by different methods-sol-gel method[J].
  Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 1999, 35 (4):486-490 (in Chinese).
- [21] 周新木. 柠檬酸络盐沉淀法制备超细氧化铈[J]. 中国稀土学 报,2002,20(s3):67-69.

ZHOU X M. Preparation of super-fine powders cerium oxide by omplexed-precipitation method[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(s3): 67-69 (in Chinese).
毛爱霞,卢红電,李智慧,等.利用水热法和添加籽晶制备 纳米 AlOOH粉体[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(4): 202-207.
MACOX, LU H X, LI Z H, et al. Preparation of nanometer AlOOH powder by adding seeds through hydrothermal method[J]. Experim of the Chinese Ceramic Society, 2006, 25(4): 202-27 (in Chinese).

- MA BOY, SU K. Characterization of ceria-yitta stabilized phone sprayed coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, \$55(16): 7234-7237.
- KWON O H, MEESING G L. Kinetic analysis of solution precipitation during liquid phases intering of alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(2): 275-281.
- [25] FUNKE C, MAILAND J C, SIEBERT B, et al. Characterization of ZrO<sub>2</sub> 27wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings with different para2 sites and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs [J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 94-95: 106-111.
- [26] 于养信. 二氧化铈固体的力学和热物理性质研究[J]. 工程热 物理学报, 2012, 33(9): 1483-1487.
  YUYX. Theoretical study on mechanical and thermophysical properties for solid cerium oxide[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(9): 1483-1487 (in Chinese).
- [27] 赵文广,王泽斐,张慧凤,等. 氧化铈掺杂氧化钇稳定氧化 锆的热膨胀特性[J]. 无机盐工业,2011,43(3):21-27.
  ZHAOWG, WANGZF, ZHANGHF, et al. Thermal expansion performance of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> doped with CeO<sub>2</sub>[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011,43(3):21-27 (in Chinese).

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180209.009

第 35 卷 第 11 期 Vol. 35 No. 11



# C/C 复合材料的 SiC/Si-B₄C 涂层在 500~1 500℃的 抗氧化机制



### 焦星剑\*,李同起,张中伟,刘宇峰,冯志海

(航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料重点试验室,北京100076)

摘 要: 为提高 C/C 复合材料的宽温域抗氧化性能,开发了一种新型 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层,利用热重法对 C/C 复合材料的 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层进行氧化试验,研究了试样从室温到 1 500℃的氧化行为,在 1 500℃保温 2 h 后,试样增重仅为 2.21%。分别对 SiC、Si 和 B<sub>4</sub>C 三种粉体进行了不同温度(500~1 500℃)的氧化试验,分析了 涂层各组分的高温氧化行为,阐明了 SiC、Si 和 B<sub>4</sub>C 的有效抗氧化温域,通过氧化动力学计算得到 SiC 和 Si 的氧 化活化能分别为 196.7 kJ/mol 和 167.3 kJ/mol。结果表明,SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层中各组分的抗氧化性能形成了良好 的协同作用,复合涂层具有良好的宽温域自愈合能力,在 600~1 500℃范围内表现出良好的抗氧化性能。 关键词: C/C 复合材料;SiC;Si;B<sub>4</sub>C;涂层;抗氧化

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号 1000-3851(2018)11-3130-07

# Oxidation resistance of SiC/SOB₄C coating on C/C composites at 5000-1 500°C jo åir

JIAO Xingjian<sup>\*</sup>, LI Tongoi, ZHANG Zhongwei, LIU, Pufeng, FENG Zhihai (Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijog 100076, China)

Abstract: In order to improve the oxidation behavior of C/C composites in a wide range of temperature, a new SiC/Si-B<sub>4</sub>C coating was developed. The oxidation resistant mechanism of the SiC/Si-B<sub>4</sub>C coated composites was studied by thermogravimetric analysis in the temperature range from room temperature to 1 500°C. After oxidation at 1 500°C in air for 2 h, the mass gain of sample is 321%. The oxidation behaviors of SiC, Si and B<sub>4</sub>C were also studied in the temperature range from 500°C to 3500°C, respectively, and the effective oxidation resistant temperature ranges of SiC, Si and B<sub>4</sub>C were explained. By analyses of oxidation kinetics, activation energies for the oxidation of SiC and Si are 196.7 kJ/mol and 167.3 kJ/mol, respectively. Because of the synergistic oxidation resistant mechanism of SiC, Si and B<sub>4</sub>C, the SiC/Si-B<sub>4</sub>C coating shows self-healing ability and excellent oxidation resistance in the temperature range from 600°C to 1 500°C.

Keywords: C/C composites; SiC; Si; B<sub>4</sub>C; coating; oxidation resistant

C/C复合材料具有密度低、比强度高、线膨胀 系数低、热导率高和耐烧蚀等优良性能,是理想的 高温结构材料,并已广泛应用于航空航天及其他国 防领域。C/C复合材料不可避免地要在高温有氧 环境下使用,但对于未经过抗氧化处理的C/C复 合材料,在400℃的有氧环境下已经开始缓慢氧化, 并在高于500℃的有氧环境下迅速氧化,从而导致 C/C复合材料失效<sup>[1-4]</sup>。因此,在高温环境下,对 C/C复合材料进行抗氧化保护是至关重要的,在 C/C复合材料基体外包覆抗氧化涂层是非常可靠

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-30; 网络出版时间: 2018-02-11 09:41

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180209.009

基金项目:国家重点基础研究发展计划 973 计划项目(2015CB655202)

通讯作者: 焦星剑, 硕士, 工程师, 研究方向为碳/碳复合材料 E-mail: jiaoxj05@139.com

引用格式: 焦星剑, 李同起, 张中伟, 等. C/C 复合材料的 SiC/Si-B₄C 涂层在 500~1 500℃的抗氧化机制[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3130-3136. JIAO Xingjian, LI Tongqi, ZHANG Zhongwei, et al. Oxidation resistance of SiC/Si-B₄C coating on C/C composites at 500 -1 500℃ in air[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3130-3136 (in Chinese).



有效的途径。

随着航空航天工业的发展,C/C复合材料的应 用领域也在不断拓展,对抗氧化涂层提出了长时 间、跨温域抗氧化的新要求。因此,抗氧化涂层需 具有以下特点:(1)涂层材料的熔点要高,且具有 自愈合能力:(2)涂层能够有效阻止氧的侵入,即 具有较低的氧扩散率;(3)涂层与C/C复合材料、 涂层体系内部均具有良好的热匹配性能,避免过大 的热应力造成涂层损伤;(4)涂层各组分间化学相 容,在不同的温度范围内能够协同抗氧化。目前, 广泛研究的抗氧化涂层组分主要包括硅化物(SiC、 Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub>、MoSi<sub>2</sub> 等)、碳化物(B<sub>4</sub>C、HfC、ZrC 等)、 氧化物(SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)和硼化物(HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 等)[5-9]。受到涂层组分性质的局限,任何一种单一 组分都很难实现长时间、跨温域的有效防护。因 此,需要进行抗氧化涂层多组元复合体系的设计。

的研究了 SiC、Si 和 B<sub>4</sub>C 三种难熔抗氧化组分的高 温氧化行为及机制,并分析了该三种组分对复合 层抗氧化性能的协同作用。

#### 实验材料及方法 1

以二维 C/C 复合材料为试验基 在尺 40 mm×40 mm×6 mm 的方形试样表面制备 SiC Si-B<sub>4</sub>C涂层。采用涂覆烧结法在试样表面制备 SiQ 涂层,采用料浆涂刷法在 SiC 层表面制备 Si-BrO 层<sup>[10]</sup>。具体工艺如下:在Si树脂中混合SiC粉(纯 度≥99.9%, 粒径≤45 µm)、Si 粉(纯度≥99.9%, 粒径≤5 μm)等为涂覆料,在1 600℃ 下进行高温 烧结处理,在基材表面得到具有一定厚度的 SiC 涂 层: 然后在硅树脂中混合 Si 粉、B<sub>L</sub>C 粉(纯度≥ 99.9%, 粒径≤10 µm)等为涂覆料, 均匀涂刷在 SiC 涂层表面, 在一定温度(≤200℃)下固化形成复 合涂层。

以大量程动态热天平为氧化试验的测试平台, 研究抗氧化 C/C 复合材料样品在空气中随炉升温 至1500℃后的质量变化情况,结合热重曲线分析 SiC/Si-B<sub>4</sub>C复合涂层样品的高温氧化行为。其中, 热天平升温速度为 10℃/min。

对 SiC、Si和 B<sub>4</sub>C 三种难熔抗氧化组分,采用 马弗炉等温加热的方式研究单一粉体样品在氧化过 程中的质量变化及样品的氧化现象。粉体样品的氧 化温度范围为 500~1 500℃,间隔 100℃或 200℃

取点进行等温氧化试验。待马弗炉升

点后,放入试样,空气中氧化10 min 后取出,试样 降至室温后采用高精度天平称量试样质量。试样的 质量变化率按下式计算:

 $\Delta W = \left\lceil (M_0 - M_i) / M_0 \right\rceil \times 100 \,\%$ 

式中: M<sub>0</sub> 为试样的初始质量; M<sub>i</sub> 为该次氧化后的 试样质量。

采用 XRD 分析试样的物相组成,采用 SEM 分 析涂层的显微结构和形貌。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层的微观结构及氧化行为

图 1 为在 C/C 复合材料表面制备的 SiC 涂层 及 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层后试样表面的 SEM 图像。可以 看出、反应烧结形成的 SiC 涂层较均匀致密,反应 烧留一次制备的涂层厚度约 30 μm。而 Si-B<sub>4</sub>C 涂 本文设计了一种 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层,系统 层呈微小颗粒紧密堆积的结构,厚度约 100 µm。 Si-B<sub>4</sub>C 涂层表层孔洞、小与陶瓷粉体粒径有关,并 无贯穿性裂纹或孔洞。

 图 2 为 Sie 余层及 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层试样在室 ○ 温至 1 506 范围内的质量变化曲线。图 3 为 1 500℃ 化试验后, C/C 复合材料的 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层SEM 图像。可以看出,对于 SiC 涂层试样, 温度高于 400℃时,试样的质量随温度的升高开始 减小,环境温度越高,试样的氧化失重速率越大。 在1500℃时,试样的氧化失重率达到1.5%以上, 表面出现氧化现象。反应烧结制备的 SiC 涂层并非 完全致密,其中的缺陷造成了氧的扩散,受 SiC 涂 层厚度及致密性的影响,其抗氧化性能并不理想。 对于 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层,试样质量出现了先减 少后增加的复杂变化。试验开始时,随着温度升 高,试样质量缓慢减小,在500℃时,试验氧化失 重速率明显加快。在 600℃以后,试验质量迅速增 加。当温度达到 700℃以上时,试样质量增加速率 减慢。升温至1 500℃时,试样的增重为 1.1%, 1 500℃保温2h后,试样增重仅为2.21%。Si-B<sub>4</sub>C 涂层在高温氧化过程中完成了烧结流平,试样表面 更加平整致密,未出现孔洞、裂纹等缺陷(如图3所 示),涂层表现出优异的高温抗氧化性能。由热重 曲线还可以看出,在室温~1500℃范围内,SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层 C/C 复合材料试样的氧化失重与温度之间 并不符合阿伦尼乌兹关系,这是涂层中多种组分的 氧化、氧化物的熔融挥发等因素共同作用的结果。









### SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层抗氧化组分高温氧化行为及 机制

图 4 为不同温度和时间氧化后 SiC 粉体的质量

变化曲线。可知,当试验温度为 700  $\mathbb{C}$  和 900  $\mathbb{C}$  时, 试验前后 SiC 粉体的质量基本保持不变,粉体也没 有明显的形貌变化。当试验温度提高至 1 100  $\mathbb{C}$  时, 粉体表面开始出现板结现象,SiC 粉体质量在 50 min后增重了 0.4%,由此表明,在 1 100  $\mathbb{C}$  时, SiC 已经开始缓慢氧化。分别经过 1 300  $\mathbb{C}$  及 1 500  $\mathbb{C}$  氧化后,粉体表面出现明显的板结现象, 呈现深绿色,氧化 50 min 后 SiC 粉体质量分别增 加了 1.5%和 2.6%,较小的质量变化表明,SiC 在 此温度范围内的抗氧化性能比较稳定。图 5 为 SiC 粉体在1 500  $\mathbb{C}$  氧化前后的 XRD 图谱。可知,与样 品的原始表面相比,经 50 min 氧化后的样品除残 留的 SiC 衍射峰外,还出现了较高强度的 SiO<sub>2</sub> 衍 射峰,表明在 1 500  $\mathbb{C}$ 氧化时,SiC 表面氧化生成了 一定量 SiO<sub>2</sub>。

SiC 的氧化可分为活性氧化和惰性氧化<sup>[11]</sup>,本 试验是在空气中的氧化,即高温、干燥、氧分压较



(a) Cross-section





高的环境中进行的氧化,属于惰性氧化行为,SiC 发生如下化学反应:

 $\operatorname{SiC}(s) + 3/2O_2(g) \longrightarrow \operatorname{SiO}_2(s) + \operatorname{CO}(g)$  (1)



图 5 SiC 粉体在 1 500℃氧化前后的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of SiC powders before and after oxidation at 1 500℃

SiC(s) ♀2O<sub>2</sub>(g) →SiO<sub>2</sub>(s)+CO<sub>2</sub>(g) (2) SiC 的惰性氧化遵循直线-抛物线规律,如图 4 所示,氧化初始阶段,氧化增重与时间成直线关 系,后期处抛物线关系,这是由于氧化反应生成的 SiO<sub>2</sub> 在试样表面呈一层致密的保护膜,SiC 的进一 大氧化只能通过氧在 SiO<sub>2</sub> 中的扩散来进行,即氧 化过程受氧位扩散控制。由于氧在 SiO<sub>2</sub> 中的扩散 速度很低,随 SiO<sub>2</sub> 氧化膜厚度的增加,SiO<sub>2</sub> 生成 速度减慢,因此 SiC 的氧化规律由直线转化为抛物 优观律<sup>[12-14]</sup>,即

(3)

式中:W 为单位面积的氧化增重; k 为氧化速率常数; t 为氧化时间。通过对氧化动力学曲线进行拟合,表明符合抛物线氧化规律。1 300℃时氧化速率常数为 0.045; 1 500℃时的氧化速率常数为 0.137,是1 300℃时的3倍,可见温度升高对氧化速率的影响很大。

 $\dot{W}^2 = kt$ 

氧化活化能与材料的抗氧化能力密切相关,根据阿伦尼乌兹方程可以计算材料的氧化活化能。氧化速率常数 k 可以表示为

 $k = A \exp(-E_a/RT)$  (4) 式中: A 为频率因子; R 为气体常数; T 为绝对温 度;  $E_a$  为氧化活化能。图 6 为 1 100~1 500℃温区 内 SiC 的阿伦尼乌兹曲线。根据图 6 中的试验结果 和该方程可以计算出 SiC 的氧化活化能为 196.7 kJ/mol。SiC 的氧化活化能较高,氧化速率 较低,抗氧化能力较强。

图 7 为不同温度和时间处理后 Si 粉体的质量 变化曲线。可知,当试验温度为 700℃时,试样质



图 6 1 100~1 500℃温区内 SiC 的阿伦尼乌兹曲线 Fig. 6 Arrhenius curve of SiC in the temperature range from 1 100℃ to 1 500℃



量基本保持不变。当温度增加至 900℃后,试样质 量稍有增大,但试样形貌无明显变化。当温度升至 1 100℃ 和 1 300℃时,试样氧化速率加快,粉体表 面出现明显的板结现象,呈现蓝紫色。Si 的熔点为 1 414℃。因此,1 500℃的氧化失重数据不具有研 究意义。

图 8 为 Si 粉体在 1 300℃氧化前后的 XRD 图谱。 可知, XRD 图谱中仅出现了 Si 的衍射峰, 并未出现 结晶或非晶态的 SiO<sub>2</sub> 衍射峰, 表明在1 300℃氧化 时, Si 表面氧化膜较薄, 仅造成了衍射峰强度减弱。

Si 的氧化反应如下:

 $\operatorname{Si}(s) + O_2(g) \longrightarrow \operatorname{Si}O_2(s)$  (5)

Si 的氧化产物同样为 SiO₂,其质量变化也遵循直线-抛物线规律,图 9 为 900~1 300℃温区内 Si 的阿伦 尼乌兹曲线。根据图 9 中的试验结果和阿伦尼乌兹



复名

图 8 Si 粉体在 1 300℃氧化前后的 XRD 图谱 Fig. 8 XRD patterns of Si powders before and after oxidation at 1 300℃



from 900°C to 1 300°C

方程可以计算出 Si 的氧化活化能为 167.3 kJ/mol。 Si 的氧化活化能低于 SiC,从而也说明了 Si 的起始 氧化温度较低,在一定温度下,Si 的氧化速率高于 SiC,抗氧化能力低于 SiC。

图 10 为不同温度和时间处理后  $B_4C$  粉体的质 量变化曲线。可知,500℃时,试样质量基本没有 变化。当温度升高至 600℃时,试样质量基本没有 变化。当温度升高至 600℃时,试样开始缓慢增重。 随着温度增加, $B_4C$  的氧化速率逐渐加快,试样增 重速率变大。当温度为 800℃时,试样增重速率最 大。但当温度为 900℃时,试样增重速率降低,说 明  $B_2O_3$  的挥发速率加快,其质量变化与 700℃相 当。温度增加至 1 100℃时,质量增重相对变小, 表明  $B_4C$  的质量变化受到氧化增重和氧化物挥发 双重作用的影响。 $B_4C$  的高温氧化过程并不符合阿 伦尼乌兹关系,主要与其氧化产物易挥发有关,  $B_4C$  的氧化反应及  $B_2O_3$  的挥发反应如下:





 $B_4C(s) + 4O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(l) + CO_2(g)$ (6)  $B_2O_3(l) \longrightarrow B_2O_3(g)$ (7)

图 11 为 B<sub>4</sub>C 在 600℃ 和 800℃ 氧化前后的 XRD 图谱。可以看出,600℃ 氧化后,试样的 B<sub>4</sub> 峰明显减弱,并出现了微弱的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰,说明氧化 产物的生成。而在 800℃氧化反应后,试样的 B<sub>4</sub>C 峰非常微弱,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰也消失,说明 B<sub>4</sub>C反应较为, 完全,氧化产物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈现熔融玻璃态。





#### 2.3 讨论

综合 SiC、Si 和 B₄C 三种抗氧化组分的高温氧 化行为及机制的研究,可以进一步阐明 SiC/Si-B₄C 复合涂层抗氧化行为。在较低的温度范围内,随着 温度的增加,试样开始出现失重现象,这主要是由 于涂层中的 Si 树脂发生了分解挥发以及基体 C 的 缓慢氧化。在 600℃以后,由于 B₄C 氧化生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,试样开始迅速增重,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的熔点较低, 号观 流动性良好的熔融玻璃态,从而覆盖了样品的表面 并形成氧化保护层,抑制了试样内部的进一步氧化 反应,试样的增重速率减小。700℃以后,试样质 量呈缓慢上升,B<sub>4</sub>C在此温度范围内表现出良好的 自愈和抗氧化性能。

当温度达到 900℃以上时,  $B_2O_3$  的挥发速率加快, 氧化膜的防护作用降低, 但 Si 开始发生氧化反应, 氧化产物 SiO<sub>2</sub> 与  $B_2O_3$  可以形成复合的硼硅玻璃相, 保证了氧化膜的连续性, 提高了此温域的涂层自愈合能力。当温度继续增加至 1 100℃以上,  $B_4C$ 逐渐消耗,  $B_2O_3$  的抗氧化作用消失, Si 的氧化反应速率增加, 同时 SiC 也开始发生氧化反应, 氧化产物 SiO<sub>2</sub> 形成致密的氧化膜继续发挥抗氧化

根据本文的试验结果及前期的研究成果<sup>[10]</sup>可以推论, Si 和 SiC 的有效氧化防护温域分别为 600~1 100℃、90~1 400℃、1 100~1 600℃, 各级分的抗氧化化能形成了良好的协同作用,SiC/Si-B<sub>4</sub>C 复合涂层体系显示了良好的宽温域抗氧化性能。

在 C/C 复合材料表面制备 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层, 研究了 SiC/Si-B<sub>4</sub>C 涂层及 SiC、Si 和 B<sub>4</sub>C 等难熔陶 瓷粉体材料的高温氧化行为及机制。

(1) SiC 在空气中的高温氧化过程属于惰性氧化,主要由氧扩散控制,SiC 表面生成保护性 SiO₂ 膜可抑制 SiC 的进一步氧化。SiC 的氧化活化能为 196.7 kJ/mol,表现出较好的抗氧化能力,其有效 抗氧化温域在1100~1600℃范围。

(2) Si 的高温氧化过程主要由氧扩散控制, Si 表面也可生成一层 SiO₂ 保护膜抑制内部的进一步 氧化, Si 的氧化活化能为 167.3 kJ/mol,其有效氧 化防护温域为 900~1 400℃。

(3) B<sub>4</sub>C的高温氧化过程并不符合阿伦尼乌兹 关系,主要与其氧化产物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易挥发有关。B<sub>4</sub>C 在较低温度范围内表现出良好的自愈和抗氧化 性能。

(4) SiC/Si-B₄C 涂层中各组分的抗氧化性能形成了良好的协同作用,复合涂层具有良好的宽温域自愈合能力,在 600~1 500℃范围内表现出良好的抗氧化性能。



#### 参考文献:

- [1] BUCKLEY J D, DAN D E. Carbon-carbon materials and composites[M]. Park Ridge: Noyes Publications, 1993.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, et al. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications [M]. Hoboken: Wiley-American Ceramic Society, 2014.
- [3] 张中伟,王俊山,许正辉,等. C/C 复合材料抗氧化研究进展[J]. 宇航材料工艺,2004,34(2):1-7.
  ZHANG Z W, WANG J S, XU Z H, et al. Study development on the oxidation resistance of C/C composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2004, 34(2):1-7 (in Chinese).
- [4] 宋永忠,徐林,许正辉,等. 超高温本体抗氧化碳/碳复合材料研究[J]. 中国材料进展, 2012, 31(8): 15-19.
  SONG Y Z, XU L, XU Z H, et al. Research progress of ultra-high temperature matrix anti-oxidation carbon/carbon[J].
  Composites Materials China, 2012, 31(8): 15-19 (in Chinese).
- [5] 王雅雷,熊翔,李国栋,等.新型C/C-TaC复合材料的微观 结构及其力学性能[J].中国有色金属学报,2008,18(4): 608-613.
  WANGYL,XIONGX,LIGD, et al. Microstructures and mechanical properties of novel C/C-TaC composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 103-613 (in Chinese).
- [6] SCHULTE-FISCHEDICKA J, SCHMIDTBX, TAMMEA R, et al. Oxidation behaviour of C/C-Sic coated with SiC B<sub>4</sub>C-SiC-cordierite oxidation protection system[J]. Matchels Science and Engineering A, 2004, 386(1-2): 428-424.
- [7] ZHANG W Z, ZENG Y, GBOLOGAH L, et al. Preparation and oxidation property of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>/SiC coating on carbon/ carbon composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1538-1544.

[8] 宋永忠,樊桢,李兴超,等.碳/碳复合材料 SIC-MoSi 240 涂层体系氧化烧蚀性能[J].复合材料学报,2016,33(10): 2290-2296.

> SONG Y Z, FAN Z, LI X C, et al. Oxidation ablation property of carbon/carbon composites SiC-MoSi<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> coating system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(10): 2290-2296 (in Chinese).

- [9] YE Y C, ZHANG H, TONG Y G, et al. HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5477-5483.
- [10] JIAO X J, LI T Q, LI Y M, et al. Oxidation behavior of SiC/glaze-precursor coating on carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2017, 43(11): 8208-8213.
- [11] 陈思员,姜贵庆,俞继军,等.碳化硅材料被动氧化机理及 转捩温度分析[J]. 宇航材料工艺,2009,39(3):21-24.

CHEN S Y, JIANG G Q, YU J J, et al. Passive oxidation mechanism and transition temperature of silicon carbide[J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(3): 21-24 (in Chinese).

12] 李玉,黄晓莹,王承志,等. SiC 颗粒的高温氧化动力学 [J],材料研究学报 (2009, 23(6): 582-586.

ture oxidation kinetics of SiC particles[J]. Chinese Journal of Matering Research, 2009, 23(6): 582-586 (in Chinese).

- [13] WOY K T, CAO L Y, HUANG J F, et al. A mullite/
   C oxidation protective coating for carbon/carbon composites
   [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(1): 191-198.
- [14] 李龙,曾燮榕,李贺军,等.炭/炭复合材料用 SiC-Glass 涂 层的高温氧化机理[J].复合材料学报,2007,24(5):113-118.
  - LI L, ZENG X R, LI H J, et al. Oxidation mechanism of SiC-glass coating for protecting carbon/carbon composites from oxidation at high temperatures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 113-118 (in Chinese).



**DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180130. 001

# 碱式硫酸镁晶须/橡胶复合材料的制备



### 陈晰\*,何慧卿,简璐璐,扬凡

(龙岩学院 化学与材料学院,龙岩 364000)

摘 要: 将超声分散后的硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性碱式硫酸镁晶须(KH550-MgOS<sub>w</sub>)分散液加入 天然胶乳(NR)中,对其进行补强,制得绿色环保高性能的 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料。系统研究了 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的力学性能、阻燃性能及热稳定性能。结果表明,用 KH550 改性后的 MgOS<sub>w</sub> 与橡胶基体 具有很好的相容性。KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的力学性能、阻燃性能及热稳定性能均比纯胶有所提高。当 KH550-MgOS<sub>w</sub> 与 NR 质量比为 4%时,KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的各项性能均达到最佳,300%定伸应力、 拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率、交联密度比纯胶胶膜分别提高了 25.0%、36.8%、37.3%、11.4%、44.2%, 垂直燃烧等级由 FV-1 提高到了 FV-0 级,比纯胶的起始热降解温度( $T_{p}$ )、最大热降解温度( $T_{p}$ )和终止热降解温 度( $T_{f}$ )分别提高了 6.2℃、5.2℃和 4.1℃。

关键词: 碱式硫酸镁晶须;橡胶;力学性能;燃烧性能;热稳定性;复合材料 中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851-2018)11-3137-09

Preparation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers/natural

CHEN Xi\*\ HE Huiqing JIAN Lulu ANG Fan

(College of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: The magnesium oxysulfate whiskers  $MgOS_w$ ) were modified by silane coupling agent 3-triethoxysilylpropylamine(KH550), and the modified whickers dispersion fuluid was prepared by ultrasonic technology.  $MgOS_w$ / natural rubber (NR) composites were diveloped by the blending modified whiskers dispersion liquid with the NR latex. The morphology, mechanical properties, flammability properties and thermalstability properties of the KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR composites were investigated. There suits show that modified MgOS<sub>w</sub> have good compatibility with NR latex matrix. The properties of KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR composites are improved by the incorporation of modified MgOS<sub>w</sub> into NR matrix. When modified whiskers mass ratio to NR is 4%, the performances of KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR composites achieve optimum results. Compared with pure NR, the modulus at 300%, tensile strength, tear strength, elongation at break and crosslink density of KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR composites are increased by 25.0%, 36.8%, 37.3%, 11.4%, 44.2%, respectively. The flame retardant grade of composites increases from FV-1 to FV-0. The initial thermal degradation temperature ( $T_t$ ) of KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR composites markedly increase 6.2°C, 5.2°C and 4.1°C, respectively, compared to NR.

Keywords: magnesium oxysulfate whiskers; natural rubber; mechanical properties; flammability properties; thermalstability properties; composites

收稿日期: 2017-11-02; 录用日期: 2017-12-21; 网络出版时间: 2018-01-31 13:38

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180130.001

基金项目:国家级大学生创新创业项目(201711312004);福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT170568)

通讯作者: 陈晰, 硕士, 实验师, 研究方向为橡胶基复合材料 E-mail: chenxi602261370@163. com

引用格式:陈晰,何慧卿,简璐璐,等.碱式硫酸镁晶须/橡胶复合材料的制备[J].复合材料学报,2018,35(11):3137-3145. CHEN Xi, HE Huiqing, JIAN Lulu, et al. Preparation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers/natural rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11):3137-3145 (in Chinese).

天然胶乳(NR)是一种无毒、绿色环保的天然 高分子材料,具有优异的弹性、较大的延伸率、渗 透性及生物抗菌性,因此被广泛运用于生活生产的 各个领域,如乳胶枕头、乳胶手套、乳胶地垫、胶 乳导管、胶乳床垫等。但由于环境和 NR 中其他非 橡胶组分对胶乳制品的影响,导致胶乳制品耐撕裂 性能及抗拉伸较差,且自身没有阻燃性,限制了 NR 的应用<sup>[1-2]</sup>。随着科技的发展,人们对胶乳制品 提出了更高的要求,不仅要满足高的力学强度,还 要具有较好的热稳定性及阻燃性。特别是在军用领 域,制备出的军用胶乳制品如军用胶乳手套、军用 胶乳地垫,需满足力学强度高、热稳定性好、阻燃 性优良的特点。

近年来,研究者曾试用氢化丁腈胶乳和羧基丁 腈胶乳代替 NR 制备胶乳制品。虽然氢化丁腈胶乳 和羧基丁腈胶乳自身的热稳定性能和力学性能比 NR 更优异, 但实际生产出来的胶乳制品性能并不 理想[3]。氢化丁腈胶乳和羧基丁腈胶乳属于合成胶 乳,其抗菌性能远不如NR,带有一定毒性,根本无 法满足现如今胶乳制品须环保的需求。研究者曾用 40 纳米碳酸钙、纳米羟基磷灰石及纳米蒙脱土等纳米 粒子来补强 NR, 制备天然橡胶基复合材料[4-9] 得的复合材料力学性能虽得到 \* 定提高, 但热稳定 性和阻燃性能并未改善。且这些纳米粒子在胶乳中 极易团聚,工艺难以控制,应用到实际生产中困难 重重;因此,本实验寻找一种优质环保材料,既能 有效提高胶乳制品的力学性能和热稳定性能\* 提高阻燃性能,以拓宽胶乳制品的运用领域。

碱式硫酸镁晶须(MgOSw)是一种新型单晶增 强纤维材料,具有高模量、高强度、无毒、阻燃等 众多优点,被广泛用于塑料与陶瓷领域<sup>[10-14]</sup>。在橡 胶领域,鲜有文献公开报道将其作为橡胶基质的补 强材料。这是由于传统的干法橡胶工艺在混炼过程 中极大破坏了晶须的晶型,导致晶须的优良性能不 能在橡胶基质中充分发挥,阻碍了晶须在橡胶领域 的应用。为了避免此现象发生,本研究采用湿法橡 胶胶乳工艺,用 MgOSw 补强 NR,制备具有优异 综合性能的 MgOSw/NR 复合材料。但未改性 MgOSw 具有很高的表面活性和亲水性,使其在橡 胶基质中难以均匀分散,与橡胶基质界面间没有结 合力,易造成界面缺陷。因此,必须对 MgOSw 进 行表面改性<sup>[15-18]</sup>。本研究采用偶联剂 3-氨丙基三 乙氧基硅烷(KH550)对 MgOSw 进行表面改性,制



得 KH550-MgOS<sub>w</sub>。再将 KH550-MgOS<sub>w</sub> 经超换 分散后制得 KH550-MgOS<sub>w</sub> 分散液,将分散液加 入到 NR 中,对其进行补强,制得 KH550-MgOS<sub>w</sub>/ NR 复合材料。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

浓缩天然胶乳(NRL),固形物质量分数为 0.6076,中国热带农业科学院试验场制胶厂提供; 碱式硫酸镁晶须(MgOS<sub>w</sub>,直径 D<1.0 μm,平均 长度 L=20~40 μm,长径比 L/D>30),山东莱州 市润星化工原料有限公司;偶联剂 3-氨丙基三乙氧 基硅烷(KH550),广州市聚成兆业有机硅原料有限 公司提供,其他配合剂均为市售。按实验配方进行 配料, 文中 NRL(以 NR 计),0.1wt% KOH, 0.2wt%促进致D,0.1wt% 促进剂 ZDC。KH550-MgOS<sub>w</sub> 文 R 的配比如表 1 所示。

硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性碱式 硫酸镁晶须(100550-MgOS<sub>w</sub>)与天然胶乳(NR)的配比

 Table 1 Desire ratio of magnesium oxysulfate whiskers modified Desilane coupling agent 3-triethoxysilylpropylamine
 (KH550-MgOS<sub>w</sub>) to natural rubber (NR)

Sample	NR/%	KH550-MgOS <sub>W</sub> / $\%$	
<b>P</b> are NR	100	0	
1%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	100	1	
$2\%(KH550-MgOS_W)/NR$	100	2	
3%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	100	3	
4%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	100	4	
5%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	100	5	
6%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	100	6	

#### 1.2 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的制备

将 MgOSw 料浆在搅拌情况下用水浴加热,在 一定温度下逐渐加入偶联剂 KH550 的无水乙醇溶 液,改性处理一定时间后趁热过滤,滤饼干燥后制 得 KH550-MgOSw 样品。KH550-MgOSw 经超声 分散,制得 KH550-MgOSw 分散液。在低速搅拌 下,KH550-MgOSw 分散液及橡胶配合剂依次加入 到 NRL 中。加完后提高转速搅拌 45 min,静置 8 h 除去气泡,在玻璃板上流延成膜,室温放置 2~3 天,待水分挥发后在 80℃的鼓风干燥箱中硫化 3 h, 即得 KH550-MgOSw/NR 复合材料,制备过程如 图 1 所示。

#### 1.3 性能测试

MgOSw 样品活化指数的测定:实验中称取一



图 1 KH550-MgOS<sub>W</sub>/NR 复合材料制备流程

Fig. 1 Preparation of KH550-MgOS<sub>W</sub>/NR composites

定量的 KH550-MgOSw 置于盛有去蒸馏水的烧杯 中,用玻璃棒搅拌一定时间,静置。取出上层悬浮 物,抽滤烘干并称重,活化指数计算如下:

 $A_f = \frac{M_f}{M} \times 100 \, \%$ 

式中: *A<sub>f</sub>* 为样品活化指数的值; *f* 为改性剂 KH550 的用量; *M<sub>f</sub>* 为样品漂浮的质量; *M* 为样品的 质量。

MgOSw 样品结晶形态的表征:采用荷兰帕纳 科公司 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪对 MgOSw 样品进行表征。

MgOSw 样品接触角的测定:取一意量 KH550-MgOSw,在压片机上保持一定的压力和时间,将KH550-MgOSw 压成表面平整光滑的圆片. 采用美国科诺工业有限公司 SL200KS型接触角测 量仪测定蒸馏水滴在其上的接触角。为了减小表面 粗糙对测定结果的影响,实验时必须保持压力和时 间完全相同,通过多次测定,求取平均值。

KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料力学性能的测定: 采用乐清市艾德堡仪器有限公司制造的 LX-A 型邵 尔橡胶硬度计,按照 GB/T 531—2008<sup>[19]</sup>进行测试; 采用美斯特工业系统(中国)有限公司 CMT6000 型电 子万能试验机按照 GB/T 528—2009<sup>[20]</sup>进行拉伸性能 测试,按照 GB/T 529—2008<sup>[21]</sup>进行撕裂性能测试。

KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料表观交联密度 的测定:将 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料切成 1 cm×1 cm×2 cm,称重为 $m_0$ ,将复合材料放入甲 苯中,在黑暗环境下,放置2天。将溶胀后的胶膜 表面多余液体擦干后,再放入烘箱中干燥,直到重 量恒定,称重为 $m_{2d}$ 。其中 $m_0$ 为初始复合材料的质 量, $m_{2d}$ 为复合材料放置在甲苯中溶胀2天后的质 量。 $\varphi_n$ 为溶胀网络中橡胶的体积分数,其中n为 复合材料中 KH550-MgOS<sub>w</sub> 与 NR 的质量比, 计算 公式如下<sup>[22-23]</sup>:

 $\varphi_n = \frac{1}{\left\{1 + \left[ (m_0 - m_{2d}) / m_{2d} \right] \right\} (\rho_N / \rho_s)}$ 

武**中**:  $\rho_N$  为天然橡胶的密度 ( $\rho_N = 0.92 \text{ g/cm}^3$ ), N 为天然橡胶;  $\rho_T$  为甲苯的密度 ( $\rho_T = 0.872 \text{ g/cm}^3$ ), T 为甲苯、利用 Flor Rehner 方程计算出的表观

$$\underbrace{\underbrace{}_{\mu}}_{\mu} \underbrace{\underbrace{}_{\mu} \underbrace{}_{\mu} \underbrace{}$$

式中、为交联密度; $v_1$ 为甲苯的摩尔体积( $v_1 = 1, 009 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ );x为橡胶与甲苯相互作用参数(x = 0.393)。

KH550-MgOSw 样品和 KH550-MgOSw/NR 复合材料微观结构的表征:将 KH550-MgOSw 样 品和 KH550-MgOSw/NR 复合材料的拉伸断面真 空干燥和喷金后,采用日本日立公司 PHILIPS XL-30 型 SEM 观察表面形貌。

KH550-MgOSw/NR 复合材料燃烧性能的测定:采用南京市江宁区分析仪器厂制造的 HC-2 型 氧指数仪,按 GB/T 2406.2—2009<sup>[24]</sup>测试复合材 料的极限氧指数(LOI)值;采用南京市江宁区分析 仪器厂制造的 CZF-3 型垂直燃烧测定仪按照 GB/T 10707—2008<sup>[25]</sup>测定复合材料的燃烧性能。

KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料热稳定性的测定:采用德国耐驰公司 TGA-7 型热重分析仪对复 合材料进行热稳定性分析,测试条件为:N<sub>2</sub> 气氛, 升温速度为 10℃/min。

#### 2 结果与讨论

2.1 MgOS<sub>w</sub>的表面处理

图 2 为 MgOSw 的活化指数示意图,表 2 为



图 2 MgOSw 活化指数测定示意图 Fig. 2 Activation index schematic diagram of MgOSw

MgOSw 的活化指数。可以看出,未改性 MgOSw 在玻璃棒搅拌下全溶于水,此时活化指数为 12.7%, 呈现出强的亲水疏油性。当 KH550 用量 为2wt%时,KH550-MgOSw晶须活化指数提高到 55.8%,呈现出弱的亲水疏油性。当 KH550 用量 增加到 3wt%时,漂浮在水面的 KH550-MgOSw 明 显增多,晶须的亲水性逐渐减弱,亲油性逐渐增 强。随着 KH550 用量增加到 4wt%, 晶须活化指 数达到 100%,此时,全部的 KH550-MgOSw 漂浮 在蒸馏水表面, 疏水的细小颗粒在水中犹如油膜-样漂浮不沉,呈现亲油疏水性。当KH550-R量增 加到 5wt %时,晶须的表面处理状态长长H550 用 量为4wt%时基本相同,活化指数无明显变化, 为100%。为避免包覆在晶须表面的改性剂 KH550 过饱和而影响实验结果。本实验选取用量 为4wt%的 KH550 改性 MgOSw。

表 2 MgOS<sub>w</sub>的活化指数

Table 2	Activation	index	of	MgOS <sub>w</sub>
---------	------------	-------	----	-------------------

Mass fraction of KH550/wt $\%$	0	2	3	4	5
Activation index of $MgOS_W/\%$	12.7	55.8	79.8	100	100

图 3 为未改性 MgOSw 和 KH550-MgOSw 的

微观形貌和接触角。由图 3(a)可知,未改性 MgOSw分散不均匀,出现团聚和缠绕现象,且呈 现出完全亲水性。由图 3(b)可知,经 KH550 改性 后的 MgOSw,分散均匀,未出现团聚和缠绕。 KH550-MgOSw 的接触角为 117.16°,大于 90°,呈 良好的**梁**油疏水性和低的表面能。

图 4 为未改性 MgOS<sub>w</sub> 和 KH550-MgOS<sub>w</sub> 的 XRD 图谱。可知,未改性 MgOS<sub>w</sub> 与 KH550-MgOS<sub>w</sub> 在(201)。202)、(203)、(601)、(513)、(804)晶面 出现较强的特征峰。将 XRD 图谱与 MgOS<sub>w</sub> 的标 准 OF 卡片比O基本一致。经 KH550 改性后的 MgOS<sub>w</sub> 只改变其表面形貌,未改变晶须的晶型, KH550-MgOS<sub>w</sub> 仍具有高质量的单晶结构。

#### 2.2、KH550-MgOSw/NR 复合材料的微观结构

图 5 为 MgOSw/NR 和 KH550-MgOSw/NR 复 各材料拉伸断面的微观形貌。由图 5(a)可以看出, 未改性 MgOSw 插入橡胶基复合材料,但两相结合处 存在明显的空隙,说明两相间的相容性差。由图5(b) 可以看出,经过偶联剂 KH550 改性后的 MgOSw 像针一般深深扎在胶膜基质中,与橡胶基质相容性 较好,两相的界面结合紧密。因此,应选用 KH550 改性后的 MgOSw 去补强橡胶基复合材料。



(a) Unmodified MgOS<sub>w</sub>

(b) KH550-MgOS<sub>w</sub>

图 3 MgOSw 的微观形貌和接触角 Fig. 3 Micromorphology and contant angle of MgOSw





图 6 为不同含量的 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合 材料拉伸断面的微观形貌。由图 6 (a)可见,2% KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料中有少量晶须在橡 胶基质中均匀分散。由图 6 (b)可以看出,随着 KH550-MgOS<sub>w</sub>含量的增加,大量的晶须在橡胶基 质中均匀分散。由图 6 (c)可知,当晶须含量增加到 5%时,晶须在橡胶基质中出现了多处团聚。由图 6 (d)可以看出,晶须含量继续增加到 6%时,晶须在 橡胶基质中不仅出现了团聚,还出现了堆叠和缠绕 2.3 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合林科的力学性能与 交联密度

表 3 为 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合**大**种的力学 性能与交联密度。可以看出,与纯**於**相比,添加 KH550-MgOS<sub>w</sub>后,KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合**大**种 力学性能和交联密度均有所提高。这是由**下**ਣ偶联 剂 KH550 改性后的 MgOS<sub>w</sub> 表面的羟基与偶联剂 KH550 的亲水基团发生反应。在进行偶联时,X 基水解形成硅醇,再与 MgOS<sub>w</sub> 表面的羟基反应, 形成氢键并缩合成—SiO—G 共作键 (公表 MgOS<sub>w</sub> 的表面),同时硅烷各分子的硅醇又互相缔 合齐聚形成网状结构的膜,覆盖在晶须表面,使晶 须表面有机化。KH550 与 MgOS<sub>w</sub> 表面发生偶联 反应机制如下式: 硅烷的水解反应 R—Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)+3H<sub>2</sub>O→R—Si(OH)<sub>3</sub> (1) 缩合反应 R—Si(OH)<sub>3</sub>+R—Si(OH)<sub>3</sub>+…… →R—Si(OH)<sub>2</sub>—O—Si—(R)(OH)—…. (2)



表面有机化的 MgOSw 有效地提高其与橡胶基质的 相容性, MgOSw 本身又具有特殊柱状方向性, 在 橡胶基质中发挥了晶须补强橡胶基体的作用。交联



(a) MgOS<sub>w</sub>/NR

(b) KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR



图 5 MgOSw/NR 和 KH550-MgOSw/NR 复合材料拉伸断面的微观形貌 Fig. 5 Enlarged microstructure of the tensile fracture surface of MgOSw/NR and KH550-MgOSw/NR composites



Table 3 Mechanical properties and crosslink density of KH550-MgOS <sub>w</sub> /NR composites								
Sample	Shore A hardness/ (°)	Modulus at 300%/ MPa	Tensile strength/ MPa	Tear strength/ (kN•m <sup>-1</sup> )	Elongation at break/%	$m_0/{ m g}$	$m_{ m 2d}/{ m g}$	$\nu/$ (10 <sup>3</sup> mol•m <sup>-3</sup> )
Pure NR	$38\pm1$	$1.40 \pm 0.05$	28.50 $\pm$ 0.79	30.42 $\pm$ 0.23	$860 \pm 13$	0.2967	0.2265	6.264
1%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	$38 \pm 1$	$1.49 \pm 0.03$	30.04 $\pm$ 1.12	33.55 $\pm$ 0.56	$879\!\pm\!10$	0.3217	0.2478	6.509
2%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	$40\pm1$	$1.66 \pm 0.03$	34.47 $\pm$ 1.08	$37.99 \pm 0.78$	$930\!\pm\!17$	0.3407	0.2659	6.891
3%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	$42\pm1$	$1.70 \pm 0.03$	37.19 $\pm$ 0.57	$41.00 \pm 0.35$	$950\!\pm\!16$	0.3189	0.2569	7.952
4%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	$43\!\pm\!1$	$1.75 \pm 0.04$	39.00 $\pm$ 0.85	41.78±0.65	$958\!\pm\!13$	0.3477	0.2878	9.032
5%(KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	$41\pm1$	$1.68 \pm 0.05$	36.88 $\pm$ 0.62	41.26±0.32	$933 \pm 16$	0.3497	0.2845	8.743
6%(KH550-MgOS <sub>w</sub> )/NR	$41 \pm 1$	$1.60 \pm 0.04$	36.75 $\pm$ 0.77	40.75 $\pm$ 0.27	$902 \pm 12$	0.3698	0.3001	8.227

Notes:  $m_0$ —Mass of the initial composite:  $m_{2d}$ —Mass of the composite in toluene for two days;  $\nu$ —Crosslinking density.

密度是橡胶工艺中重要的质量保证参数。在橡胶聚 合物中,交联密度越大,交联键越多,力学强度越 大,回弹性也越好。由表3可以看出,KH550-MgOSw/NR复合材料的交联密度的表征结果与力 学性能的表征结果相吻合。KH550-MgOSw/NR 复合材料的综合力学性能与交联密度均随KH550-MgOSw 用量的增加,先增大后减小,说明KH550-MgOSw 用量存在着一个最适量。当晶须用量为 4%时,KH550-MgOSw/NR 复合材料的力学性能 最佳:邵尔 A 硬度、300%定伸应力、拉伸强度、撕 裂强度、断裂伸长率、交联密度比纯胶胶膜分别提 高了 13.2%、25.0%、36.8%、37.3%、11.4%、 44.2%。但当 KH550-MgOSw 用量大于 4%时, KH550-MgOSw/NR 复合材料的力学性能与交联 密度都出现了不同程度的降低,此结果与 KH550-MgOSw/NR 复合材料拉伸断面微观形貌表征结果 相吻合。当晶须用量增大到 5%时,KH550-MgOSw在橡胶基质中发生团聚,缠绕与堆叠,KH550-MgOSw不能在基质中均匀分散,直接导致KH550-MgOSw/NR复合材料力学性能降低<sup>[11-13]</sup>。

#### 2.4 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料燃烧性能

表 4 为 KH550-MgOSw/NR 复合材料的燃烧 性能。可知,随着 KH550-MgOSw 含量的增加, KH550-MgOSw/NR 复合材料的 LOI 先升高后降 低,发烟越来越小,熔滴滴落现象越来越少。由表 4还可知,在KH550-MgOSw含量增加到4%时, LOI 达到最高, 垂盲燃烧等级(UL-94)提高为 FV-0 级,且此时的燃烧发烟基本没有,无熔滴滴落, KH550-MgOSw/NR 复合材料的燃烧性能和阻燃 效果最好。KH550-MgOSw分子中自带结晶水,燃 烧时受热分解而发生脱水反应,并吸收了大量外界 的热能来降低橡胶基质的温度。生成的水蒸气不仅 能稀释火焰区反应气体的浓度而且能吸收烟雾,起 到消烟作用。MgOSw 具有比 KH550-MgOSw/NP 复合材料大得多的热容,分解温度较高,热稳定性 良好,能起到阻燃效果。同时 MgOSw 可以在橡胶 基体内部起到一定的阻隔作用,减缓和阻碍

过程中橡胶分子降解所产生的可燃性小分

界面迁移,也延缓了外界的 O<sub>2</sub> 向材料内部渗透, 在燃烧界面上的氧化反应难以充分进行,从而起到 了阻燃作用,使材料的燃烧无法充分完成。此外, MgOSw 在燃烧过程中向燃烧界面迁移,在橡胶表 面形成保护性的炭层,限制挥发性分解产物向外扩 散,使聚合物内部与外界火焰和氧隔绝进而达到阻 燃效果。当 MgOSw 含量为 6%时,LOI 出现小幅 度下降,KH550-MgOSw/NR 复合材料的燃烧性能 并未改变,这可能是由于 MgOSw 晶须含量过大, 晶须在橡胶基质中团聚,分散不均匀。这一结果与 KH550-MgOSw/NR 复合材料拉伸断面微观形貌 表征结果及其力学性能表征结果相吻合。<sup>[13-15]</sup>

#### 2.5 **KH550-MgOS**<sub>w</sub>/NR 复合材料热稳定性

 № 7 为 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料在 N<sub>2</sub> 气 % 中的 DTG 秒 TG 曲线。表 5 为 KH550-MgOS<sub>w</sub>/
 NR 复合林料在热降解中的特征温度。由图 7 可 见, KH50-MgOS<sub>w</sub> (NR 复合材料的 TG 曲线均仅 有 分台阶,各分0TG 曲线相应存在一个降解峰。
 ※明 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的热降解过程
 ◆基本类似、面表 5 可知,加入 KH550-MgOS<sub>w</sub> 之

Sample	Limiti	ng oxygen index(LQ)	Vertical (UL-94)	Smoke situation	Molten drop fall
Pure NR	20.1	the second se	FV-1	Heavy smoke, Black	Heavy
1% (KF	1550-20.8	$\mathcal{N}$	FV-1	Much smoke	Much
Mar(OSw)/NR KE	1550- 22.1		XFQ-1	Sometimes smoke	Sometimes
MarOSw)/NR KE	1550- 24.3	Ń	FV-1	Only a little somke	Barely no
MarOSw)/NR KE	1550- 26.7		FV-0	Little somke	No
MarOSw)/NR KE	1550- 25.2		FV-0	Little somke	No
-MgOSw)/NR	1550- 24.5		FV-0	Little somke	No

NR复合

Flammability of KH550 MgOSw/NR composites

的燃烧性能



图 7 KH550-MgOSw/NR 复合材料在 N<sub>2</sub> 气氛中的 DTG 和 TG 曲线 Fig. 7 DTG and TG curves of KH550-MgOSw/NR composites in N<sub>2</sub> atmosphere

后,KH550-MgOSw复合材料的起始热降解温度  $(T_0)$ 、最大热降解温度 $(T_n)$ 和终止热降解温度  $(T_f)$ 均比纯胶有所提高,说明 MgOSw 对于 KH550-MgOSw/NR 复合材料是一种优良的热稳 定材料,能有效提高复合材料的热稳定性能。随着 KH550-MgOSw 含量的增加, KH550-MgOSw/NR 复合材料的热稳定性呈先增加后递减的状态,其中 KH550-MgOSw 含量为4%时,复合材料的热稳定 性能最佳,比纯胶的  $T_0$ 、 $T_p$  和  $T_f$  分别提高了 6.2℃、5.2℃和 4.1℃。当 KH550-MgOSw 含量为 6%时, T<sub>0</sub>、T<sub>0</sub>和 T<sub>f</sub>都有不同程度的下降, 出现下 降的原因与 KH550-MgOSw/NR 复合材料的力学 性能、燃烧性能下降的原因一致, 过量的晶须在橡 胶基质中,不能很好地分散,导致晶须热稳性不能 在橡胶基质中充分发挥作用[13-15]。

#### KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料在热降解中的特征温度 表 5 Table 5 Characteristic temperature of KH550-MgOS<sub>w</sub>/NRO $\mathcal{O}_{L}$

composites in thermal degradation

Sample	$T_0 / \mathbb{C}$	$T_{ m p}/{ m C}$	CT, C	_
Pure NR	356.5	382. 7 🖍	413.9	$-\infty$
2% (KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	361.6	386 5	416.0	14
4% (KH550-MgOS <sub>W</sub> )/NR	362.7	387. 9	418.	5
$6\%(KH550-MgOS_W)/NR$	361.7	385.7	415.	
Notes: T <sub>0</sub> —Initial thermal d	legradation ver	nperature;	$T_{\rm p}$ - Max	i-

mum thermal degradation temperature;  $T_{\rm f}$ -Termination of thermal degradation temperature.

#### 3 结 论

(1) 用硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性 后的碱式硫酸镁晶须(KH550-MgOSw)与天然橡胶 (NR) 基体有很好的相容性。制备出的 KH550-MgOS<sub>w</sub>/NR 复合材料的力学性能、燃烧性能及热 稳定性能均比纯胶有明显提高,拓宽了复合材料的 应用领域。

(2) 当 KH550-MgOSw 用量为 4%时, KH550- $MgOS_w/NR$ 复合材料的各项性能均达到最佳。 300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长 率、交联密度比纯胶胶膜分别提高了 25.0%、 36.8%、37.3%、11.4%、44.2%, 垂直燃烧等级 由 FV-1 提高到 FV-0 级,比纯胶的起始热降解温 度  $T_0$ 、最大热降解温度  $T_0$ 和终止热降解温度  $T_f$ 分 别提高了 6.2℃、5.2℃和 4.1℃。

(3) 当 KH550-MgOSw 用量超过为4%时, KH550-MOSw 在橡胶基质中不能均匀的分散,出



现团聚、缠绕和堆叠现象,导致 KH NR复合材料的力学性能、燃烧性能及热稳定性能 相较于纯胶有了不同程度的降低。

#### 参考文献:

- [1] KANG B P, VOGT K. The immuno cross-reactivity of gutta percha points[J]. Dental Materials, 2007, 23(3): 380-384.
- [2] YEANG H Y, HAMILTOW R G, BERNSTEINZ D I. Allergen concentration in natural rubber latex [J]. Clinical and Experimental Allergy, 2006, 36(8): 1078-1086.

[3] 于奎, 钟启林, 康安福, 等. 羧基丁腈胶乳的基本性质[J]. 合成橡胶工业,2012,35(5):336-338. YU K, ZHONG Q L, KANG A F, et al. Basic properties of carboxylated butadiene-acrylonitrile latex[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(5): 336-338 (in Chinese).

- [4] PENG Z, KONG L, LI S, et al. Self-assembled natural 6.*01* rubber/silica nanocomposites. Its preparation and characterization[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67 (15-1) 3130-3139.
- I]. Plastic Rubber 10 [5] YAWN, WU J K, CNAN Y H, et al. Carbon nanotubes/ 296.  $\mathcal{O}$
- $\lceil 6 \rceil$ Yand reinforcement of a training to the second seco CHAWLAK, CHAUHAN A P S, PANDEY A, Influence Rubber and Composites, 2016, 45(6): 253-260.
  - PRASERTSRI S, RATTANASOM N. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties [J]. Polymer Testing, 2012, 31(5): 593-605.
- [8] SOMARATNE M C W, LIYVANAGE N M V K, WAL-PALAGE S. Contribution of hydrogen and/or covalent bonds on reinforcement of natural rubber latex films with surface modified silica [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12): 40380-40387.
- [9] SANTOS R J D, AGOSTINI D L D S, CABRERA F C, et al. Sugarcane bagasse ash: New filler to natural rubber composite[J]. Polímeros, 2014, 24(6): 646-653.
- [10] XIANG L, LIU F, LI J. Hydrothermal formation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers[J]. Materials Chemistry amd Physics, 2004, 87(2-3): 424-429.
- [11] LEI C, CAI Q, XU R J, et al. Influence of magnesium sulfate whiskers on the structure and properties of meltstretching polypropylene microporous membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (35): 43884-43892.
- [12] SUN X T, SHI W T, XIANG L, et al. Controllable synthesis of magnesium oxysulfate nanowires with different



morphologies[J]. Nanoscale Research Letters, 2008, 3(10): 386-389.

- [13] MA X L, NING G Q, QI C L, et al. One-step synthesis of basic magnesium sulfate whiskers by atmospheric pressure reflux[J]. Particuology, 2015, 24: 191-196.
- [14] RUNCEVSKI T, WU C, YU H, et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(11): 3609-3616.
- [15] 党力,乃学瑛,朱东海,等.碱式硫酸镁形貌对碱式硫酸镁/ 聚丙烯复合材料力学性能的影响[J].复合材料学报,2017, 34(7):1517-1525.

DANG L, NAI X Y, ZHU D H, et al. Effects of magnesium oxysulfate morphology on the mechanical properties of magnesium oxysulfate/polypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7): 1517-1525 (in Chinese).

- [16] 尚松川,杨保俊,张睿层,等.Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J].复合材料学报2017,34(8):1667-1673.
  SHANG S C, YANG B J, ZHANG R C, et al. Prepartion of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LDHs and its assisting flame retardance iffects on soft polyvinyl chloride[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017,34(8):1667-1673 (in Chinese).
- [17] JIANG Y Z, LI Y B. Study on the performances and interfacial structure of magnesium oxysultate whisker/PB composites[J]. Advanced Material Research, 2010, 158 219-223.
- [18] 杨保俊,薛中华,王百年,等. 类水滑石的视备与改性及其 在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报,2014,31(2): 353-361.

YANG B J, XUE Z H, WANG B N, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 353-361 (in Chinese).

[19] 中国国家标准化管理委员会.硫化橡胶或热塑性压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法:GB/T 531-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

Stadardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic: Determination of indentation hardness Part 1: Duromerermethod: GB/1 53 2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[20] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应 力应变性能的测定: GB/T 528-2009[S]. 北京:中国标准 出版社,2009.

Stadardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic: Determination of stress-strain: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).

[21] 中国国家标准化管理委员会.硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样):GB/T 529—2008
 [S].北京:中国标准出版社,2008.

Stadardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic: Determination of tear strength (Trouser, angle and crescent test pieces):

GB/T 529—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)

- 2] VALENTIN L J, CARRETEROGONZÁLEZ J, MORA-BARCINTES I, et al Uncertainties in the determination of cross-link density bioquilibrium swelling experiments in natural rubber[J] Vacromolecules, 2008, 41(13) : 4717-4729.
  3] SALEESUNG T, REICHERT D, SAALWÄCHTER K, et al. Govelation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM Obber[J]. Polymer, 2014, 56: 309-317.
  - 中国国家标准化管理委员会. 塑料 用氧指数法测定燃烧行 为 第 2 部分: 室温试验: GB/T 2406.2-2009[S]. 北京: 中 国标准出版社, 2009.

Stadardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).

[25] 中国国家标准化管理委员会. 橡胶燃烧性能的测定: GB/T 10707-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
Stadardization Administration of the People's Republic of China. Rubber: Determination of the burning: GB/T 10707-2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180109.001

# 蝶翅精细分级结构纳米 Ag-Au/蝶翅复合材料 的可控制备



## 关玉,杨诚智,苏慧兰\*,张荻\*

(上海交通大学 材料科学与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240)

摘 要: 通过调控蝶翅的分步浸渍,在蝶翅模板上原位还原生成不同形状的纳米 Ag-Au 颗粒,并嵌入蝶翅精细 分级结构得到纳米 Ag-Au/蝶翅复合材料。在 Ag-Au/蝶翅复合材料形成过程中,蝶翅既提供了构筑精细分级结构纳米复合材料的基体模板,又通过活性基团(如:一CONH一、一OH)参与控制 Ag-Au 颗粒的还原。因此,通 过调控浸渍过程的温度和浸渍方式等工艺参数,得到 30~50 nm 的实心球状、50~80 nm 空心球、不规则螺母形 等不同形状的纳米 Ag-Au 粒子,这些纳米粒子原位沉积并均匀镶嵌在蝶翅基体上,不仅实现了对蝶翅的精细分 级结构的复制,而且调控了所生成纳米 Ag-Au 粒子的形状。这种基于自然生物模板进行液相浸渍的制备方法为 有效制备具有精细分级结构和多组分功能纳米结构的复合材料提供了重要借鉴方法。

关键词: 蝶翅;自然生物模板;Ag-Au;精细分级结构;可挠和备;复合材料 中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章病号:** 1000-3851,2018)11-3146-08

# Controllable synthesis of nano Ag-Au butterfly wings composites with mimicking fine hierarchical structure of butterfly wings

GUAN Yu, YANG Chengzh SU Huilan ZHANG Di\*

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School Material Science and Engineering, Shanshai Jiao Tong Oniversity, Shanshai 200240, China)

Abstract: A nature bio-template strategy was implemented to synthesize nano Ag-Au particles and display ordered arrays on butterfly wings. By a convented procedure, the butterfly wings were immersed in ethylenediamine to increase the reactive sites on the chitin component (e.e., -CONH- and -OH functional groups), in which nano Ag particles can in situ come into being and further terve as the active sites for succedent Au deposition. The 30-50 nm solid spherical, 50-80 nm hollow spherical, irregular Ag-Au particles are loaded both on the wings' surface layer and inside the ordered array nanostructure homogeneously. This work not only replicates the fine structure of the butterfly wing, but also regulates the shape of nano Ag-Au particles. The preparation method of liquid phase impregnation based on natural biological templates provides an important reference for the effective preparation of the Ag-Au/butterfly wing composites with fine graded structure and multi-component functional nanostructures.

Keywords: butterfly wings; nature biotemplate; Ag-Au; hierarchical structure; controllable synthesis; composites

近年来,纳米 Ag-Au 复合材料因融合了纳米 Ag 优良的光学性能及纳米 Au 的稳定性、无毒性 和生物相容性,被广泛应用在生物标记<sup>[1]</sup>、化学热 疗<sup>[2]</sup>、催化<sup>[3]</sup>及表面拉曼增强<sup>[4]</sup>等领域。研究表 明,贵金属颗粒的性质取决于纳米粒子形状和排列 方式等因素,例如,颗粒局部表面等离子体共振峰 的位置、数量及表面增强拉曼光谱的有效光谱范围 都与颗粒的形状相关<sup>[5]</sup>。微纳结构材料由于其内部

收稿日期: 2017-12-12; 录用日期: 2018-01-04; 网络出版时间: 2018-01-11 09:40

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180109.001

基金项目:国家自然科学基金(51572169;51672175);上海科学技术委员会(15ZR1422400;16520710900)

通讯作者:苏慧兰,博士,副研究员,研究方向为仿生功能材料 E-mail: hlsu@sjtu.edu.cn 张荻,博士,教授,研究方向为遗态及金属基复合材料 E-mail: zhangdi@sjtu.edu.cn

引用格式:关玉,杨诚智,苏慧兰,等. 蝶翅精细分级结构纳米 Ag-Au/蝶翅复合材料的可控制备[J].复合材料学报,2018,35(11): 3146-3153.
 GUAN Yu, YANG Chengzhi, SU Huilan, et al. Controllable synthesis of nano Ag-Au/butterfly wings composites with mimicking fine hierarchical structure of butterfly wings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3146-3153 (in Chinese).

在电磁波的作用下产生协同震荡,增强了金属表面 的局域电磁场,从而表现出更优越的性能[6-7]。为 实现材料性能的改善,针对制备不同形状的金属纳 米粒子,如纳米球、纳米线、纳米笼及核壳状颗粒 等<sup>[8-10]</sup>已开展了广泛研究。美国华盛顿大学 Wilev 等[11]通过控制籽晶的结晶度和生长速率,制得纳 米 Ag 棒、纳米线、立方八面体、纳米管等,发现不 同形状纳米粒子具有相关不同的光学性能。Liu 等<sup>[12]</sup>以免疫球蛋白 G(IgG)为稳定剂,制备了具有 高生物活性的单分散纳米 Au、Ag、Pt 颗粒; Zhang 等[13]以十六烷基三甲基溴化铵为包覆剂,用聚环 氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷嵌段共聚物还原 HAuCl<sub>a</sub>溶液制备了三角形和六边形的 Au 微纳尺 度粒子。然而,目前广泛采用的这些制备方法往 往需要添加包覆剂来控制晶体的生长取向和形 状。此外,这些方法更难以实现将不同形状的纳 米粒子构筑形成较复杂的分级结构,一定程度上 限制了由微纳分级结构所带来的性能优势和更多 应用价值。

引入自然生物模板,如鳞翅类、棉纸、 果皮 等[14-16]能够实现对纳米粒子的形状和组装过程进 行控制,从而制备具有精细微纳结构的复合材料。 Wang 等<sup>[17]</sup>将纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒嵌入纳米多孔海藻 酸钠基体,所得产物表现出高的比电容。 ( an 等<sup>[15]</sup> 在蝶翅上化学镀 Co、Ni、Cu、Pd、Ax Pt、Au 七 种金属,产物表现出良好的拉曼增强性能。这些研 究工作同时发现,生物模板不仅提供了纳米粒子形 成和组装为精细分级结构的模板基体,而且其自身 也参与纳米粒子形成的物理化学反应。现有利用 生物模板的研究方法多采用化学沉积法复制生物 结构,没有对纳米组成单元的形貌进行有效调控。 因此,本文引入生物模板并利用分步还原法得到 精细微纳结构材料的同时实现纳米单元形状的 控制。

本文采用一种简便的生物模板分步化学还原法,通过对蝴蝶翅膀的分步浸渍得到具有蝶翅精细 微纳分级结构的纳米 Ag-Au 颗粒。利用蝶翅活性位点先吸附 Ag 离子再浸入还原剂酒石酸钾钠中,从而在蝶翅上长出单分散的金属 Ag 单质。通过控制浸渍温度及氨水添加方式获得不同形貌的 Ag-Au 复合颗粒,同时获得由纳米颗粒均匀镶嵌在蝶翅结构中形成的具有特定精细微纳分级结构的 Ag-Au/蝶翅复合材料。通过 XRD、FTIR、FESEM 和



场发射透射电子显微镜(HRTEM)等对不同形

Ag-Au/蝶翅复合材料进行表征,探讨了蝶翅模板 在纳米结构 Ag-Au 形成过程中的调控机制和控制 措施,为精细微纳分级结构贵金属复合材料的可控 制备提供了有力的方法依据。

#### 1 实验材料及方法

本研究采用异型紫斑蝶前翅为生物模板,具体 实验方案如下。

(1)活化处理:将异型紫斑蝶前翅用蒸馏水清洗三遍后浸入稀 HNO<sub>3</sub>中1h,取出后蒸馏水清洗,浸入乙二胺中4h后取出,用蒸馏水清洗后备用。

(2) Ag/蝶翅制备:避光条件下配置 0.03 mol/L 的 Ag O<sub>3</sub> 溶液并滴加氨水至沉淀完全消失制得银 氨体作为 Ag 浸渍剂。常温下,将活化处理后的 蝶翅放入以上银氨溶液中浸渍 1 h 取出,用蒸馏水 充分冲洗 置于 50 g/L 的酒石酸钾钠溶液中浸渍 30 mo 取出,得到 Ag/蝶翅制备样品,依次用蒸馏 水 动乙醇冲洗后每用。

(3) Age u/蝶翅制备: 25℃下,将上述 Ag/蝶 翅样品置,2 mmol/L 的 HAuCl₄ 和氨水溶液体系 中浸透 120 min,清洗干燥得到样品 A;90℃时,将 Ag/蝶翅样品置于 2 mmol/L 的 HAuCl₄ 溶液中浸渍 120 min,再浸渍氨水 120 min,清洗干燥得到样品 B; 25℃时,将 Ag/蝶翅样品干燥后,置于 2 mmol/L 的 HAuCl₄ 和氨水溶液体系 中浸渍 120 min,清洗干燥得到样品 C。

AgNO<sub>3</sub>、HAuCl<sub>4</sub>、酒石酸钾钠、氨水、HNO<sub>3</sub> 均为国药分析纯。采用 Ultima IV 型 XRD 分析样 品的物相,Cu 靶(40 kV,30 mA)。结构和形状分 析分别采用日立 S-4800 型 FESEM(加速电压为 10 kV)和 JEOLJEM-2100F 型 TEM(加速电压为 200 kV)。采用 NICOLET 6700 型 FTIR 进行红外 分析,采用 KBr 压片制备固体测试样品。

#### 2 结果与讨论

图 1 为异型紫斑蝶原始蝶翅及 Ag/蝶翅表面形 貌和微观结构。由图 1(a)可以看出,前翅从翅根到 翅尖逐渐由黑色过度到亮蓝色。从图 1(b)可以看 出,前翅由鳞片像瓦片排列而成,鳞片的微观形貌 是典型的精细微纳分级结构,鳞片表面具有平行的 脊结构,每个脊结构由 3~4 层肋层叠加而成,另外 有短肋在垂直脊方向上连接相邻的平行脊,脊结构



(a) Digital photo of whole butterfly

(b) SEM images of original wing scale

(c) SEM and TEM images of Ag/wings

复名



图 1 异型紫斑蝶原始蝶翅及 Ag/蝶翅表面影貌和微观结构和 Ag/蝶翅面扫描结果 Fig. 1 Morphology and microstructure of Euploea mutober and Ag/wing and mapping information of Ag/wings

和肋结构形成一个四边形的"窗口结构",因此鹦翅 是由脊、肋和短肋等相互连接构成的多层次精细分 级结构。这种分级结构与环境共同作用,使入射光 发生干涉、衍射、散射等效应,表现 结构色"现 象<sup>[18]</sup>。图1(c)是将蝶翅浸渍银云溶液后样品的 SEM 和 TEM 图像。可以看出、在银氨溶液中进行 浸渍处理后, 蝶翅精细分级结构保存完整, 形态结 构未发生明显变化,而表面均匀覆盖 一层 5~ nm 椭圆形小颗粒。图 1(d)是样品面扫描结果,可 知,样品主要由 C、O、Ag 三种元素组成, C、O 来自蝶翅的甲壳素成分, Ag 元素的分布呈现了蝶 翅结构的整体轮廓特征,且肋部 Ag 的分布量相 比脊结构上更多,表明活化后蝶翅经银氨溶液和 酒石酸钠溶液浸渍处理后,其表面均匀生成了一 层Ag颗粒。

图 2 是实心 Ag-Au/蝶翅、空心 Ag-Au/蝶翅及 不规则纳米 Ag-Au/蝶翅表面形貌。将 Ag/蝶翅按 照表 1 不同工艺条件获得样品 A、样品 B、样品 C, 分别对应实心 Ag-Au/蝶翅、空心 Ag-Au/蝶翅及

不規则纳米 Ag- (禁翅样品。图 2(a1)和图 2(a2) ₩¥品A的TCM及高分辨图像。从图2(a1)可以 ♀看出,蝶翅��级结构保留完整,30~50 nm 左右的 圆形纳♥颗粒均匀分布在蝶翅表面。对高分辨图像 (图2a2))进一步分析显示,不同方向的晶格条纹 相互交错,分别对应面心立方 Au 或 Ag 的(311)、 (111)、(222)晶面。图 2(b1)和图 2(b2) 为样品 B 的 TEM 图像及面扫描结果。从图 2(b1)可以看出, 空心圆球状颗粒分布在蝶翅三维结构表面边缘,颗 粒大小为 50~80 nm, 颗粒线扫描结果表明(图 2 (b2)), Au和 Ag两种元素共存且均匀分布,长成 空心结构。图 2(c1)和图 2(c2)为样品 C 的 TEM 图像。可以看出,颗粒在蝶翅精细结构中心和边缘 随机分布,样品C的表面颗粒呈现不同尺寸、不同 形状的纳米颗粒,如:10 nm 左右单分散的小颗粒、 不规则的环形颗粒、比较规则的多边形螺母状颗粒 等。能谱分析表明,三种样品中均有 C、O、Au、 Ag四种元素,且元素定性分析表明 Au 元素和 Ag 元素含量略有不同,不同条件制备的三种样品 Ag-

表 1 不同工艺条件下得到不同样品形貌特点及 Au、Ag 含量

Table 1 Characteristics and Au, Ag	content of different samples
------------------------------------	------------------------------

Sample	Dry Ag/wing	Impregnation liquid	Temperature/ $^{\circ}$ C	Morphology	Size/nm	Ag : Au atomic ratio
А	No	$HAuCl_4 + NH_3 \bullet H_2O$	25	Ag-Au particles	30 - 50	53 <b>:</b> 47
В	No	$HAuCl_4$	90	Hollow Ag-Au	50 - 80	48 : 52
С	Yes	$\mathrm{HAuCl}_4 \! + \! \mathrm{NH}_3 \bullet \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	25	Irregular Ag-Au	_	38 : 62





(a1) TEM images of nano Ag-Au particles



(a2) High resolution image of nano Ag-Au particles



(b1) TEM images of hollow Ag-Au particles



(b2) Line scannig of hollow Ag-Au particles



(c1) TEM images of irregular Ag-Au particles



(c2) TEM image of nut shaped Ag-Au particles

图 2 实心 Ag-Au/蝶翅、空心 Ag-Au/蝶翅及不规则纳米 Ag-Au/蝶翅表面形貌 Fig. 2 Morphology of nano Ag-Au/wing composites, hollow Ag-Au/wing composites and irregular Ag-Au/wing composites

Au 形貌特点及 Au、Ag 含量比例归纳如表 1 所示。 图 3 是原始蝶翅、Ag/蝶翅和 Ag-Au/蝶翅材 料的 XRD 图谱。可知,原始蝶翅在 18°处有一个较 宽的衍射峰,对应于蝶翅甲壳素成分。经过银氨溶 液浸渍后(图 3 中 Ag/蝶翅),甲壳素仍然存在,但 衍射峰强下降,表明样品中甲壳素相对含量略有下 降,而在 38.27°、44.60°、64.68°、77.55°和 82.35° 处出现新的衍射峰,分别为面心立方 Ag 单质的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)衍射面(JCP-DS 卡片 NO.65-8601)。结合样品的 SEM(图 1(c)) 结果,能够确定浸渍银氨溶液后蝶翅表面原位均匀 生长出一层 5~10 nm 的纳米 Ag 颗粒。其中银氨 溶液的应用一定程度上降低了反应速率,避免产生 团聚。这些微小的纳米 Ag 颗粒一方面为纳米 Au 的形核和生长提供形核位点,另一方面也在 Ag-Au 复合过程中起到还原作用。值得注意的是,(111) 晶面衍射峰强度较高,出现明显的取向生长,说明 蝶翅上的 Ag 颗粒以(111)晶面为活性晶面。进一 步浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 溶液后,三种 Ag-Au/蝶翅样品的 XRD 图 谱在 18°处出现原始蝶翅甲壳素峰,在 38.3°、44.6°、64.7°、77.6°和 82.4°左右处均出现 衍射峰,分别对应面心立方 Au 单质或 Ag 单质的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,结合样 品能谱分析结果(样品含有 C、O、Au、Ag),可以 确定三种浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 表面的纳米粒子为 Ag-Au 复合纳米颗粒。其中 Ag/蝶翅不经干燥直接浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 溶液时,样品(样品 A 和 B)结晶性较好, Ag/蝶翅干燥后再浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 溶液时,样品(样 品 C)中纳米颗粒的结晶性相对较弱,这与 SEM 图 像结果一致,样品 A 表面为 30~50 nm 均匀实心 颗粒,样品 B 表面为 50~80 nm 的均匀空心颗粒, 样品 C 表面的 Ag-Au 粒子呈现多种形貌。

图 4 是原始蝶翅、乙二胺活化的蝶翅和 Ag/蝶 翅样品的 FTIR 图谱。蝶翅由甲壳素和少量蛋白质 组成,甲壳素分子式是 C<sub>8</sub>H<sub>13</sub> NO<sub>5</sub>,化学名为  $\beta$ -(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,包含 —NH<sub>2</sub>、 —COOH、—OH 等官能团<sup>[19]</sup>。可知,原始蝶翅甲 壳素在 1 626 cm<sup>-1</sup>和 1 541 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应蛋



图 3 原始蝶翅、Ag/蝶翅和 Ag-Au/蝶翅材料的 XKXX 谱 Fig. 3 XRD patterns of original butterfly wing, Ag/wings and Au-Ag/wings





度合材料学报 修 的 学 规

白质结构的酰胺 Ⅰ和酰胺 Ⅱ吸收峰, 的吸收峰对应酰胺Ⅲ吸收峰。1 025 cm<sup>-1</sup>、  $1067 \text{ cm}^{-1}$ 处均对应甲壳素 C—O 伸缩振动峰, 1 621 cm<sup>-1</sup> 处为C=N 振动峰, 2 918 cm<sup>-1</sup> 处为 CH<sub>3</sub>对称伸缩振动峰及 CH<sub>2</sub>不对称伸缩振动峰, 2 850 cm<sup>-1</sup> 处为 CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动峰, 3 250~ 3 450 cm<sup>-1</sup>之间的吸收带对应 —NH— 的特征峰 和甲壳素中—OH 的伸缩振动。以上分析表明原始 蝶翅的甲壳素/蛋白质已有-CONH-和-OH 等 活性位点。经过乙二胺活化处理后的样品,在 3 250~3 450 cm<sup>-1</sup>之间的吸收带发生偏移,表明乙 二胺的活化处理使蝶翅表面氨基增加。对 Ag/蝶翅 样品红外分析发现,相比预处理活化后的蝶翅,在 3 270 m 处吸收峰有明显移动(3 252 cm<sup>-1</sup>)并且拉 伸紧变弱,表明氨基参与了反应,对应1 626 cm<sup>-1</sup>处 的吸收峰移动主1 620 cm<sup>-1</sup>处,表明蛋白质结构的 𝔅 酰胺Ⅰ(𝔄) 基团参与 Ag 的还原反应。综上所 述,通过对原始蝶翅下处理活化,增加其表面的活 性表述,有助于规复离子与蝶翅模板结合,进而在 **骤**翅模板作用 发生原位还原生成纳米粒子。对 Ag/蝶翅�� 步浸渍 HAuCl₄ 溶液,纳米 Au 被纳 米Ag还原,形成精细分级结构纳米Ag-Au复合材 【AuCl<sub>4</sub> /Au 的标准电极电势(0.99 V)高于 料ト ₩gCl/Ag的标准电极电势(0.22 V),故还原反应 可以顺利进行:

 $3Ag(s) + HAuCl_4(aq) \rightarrow$ 

Au(s) + 3AgCl(s) + HCl(aq)

因此, 蝶翅通过-CONH-和-OH 等官能团 参与控制纳米 Ag 的原位还原反应,进而为 Au 的 还原提供了作用位点,最终依照蝶翅模板骨架构筑 为三维精细分级结构纳米 Ag-Au 复合材料。另外, 反应温度及氨水参与方式促使不同形貌的 Ag-Au 复合粒子形成。氨水参与的方式有两种:(1)在 HAuCl<sub>4</sub> 溶液中直接加入氨水,氨水和 Ag 离子结 合形成银氨络离子,防止AgCl沉淀形成;(2)浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 溶液后再浸渍氨水溶解已经产生的 AgCl 沉淀。结果显示,两种添加方式会产生不同的形 貌。依据实验结果,分析 Ag-Au 纳米颗粒的形成 和生长机制发现:在室温条件下,Ag-Au纳米粒子 制备温度为25℃,反应体系是 HAuCl₄ 溶液和氨水 混合体系,因此纳米 Au 的还原反应进行的比较缓 慢,Ag离子直接和溶液中的氨水络合生成银氨络 离子,避免 AgCl 沉淀的产生,因而纳米 Ag-Au 颗 粒能够均匀平稳地形成均匀实心纳米颗粒。升高温 度至 90℃, 先在 HAuCl₄ 溶液体系中对 Ag/蝶翅样 品进行浸渍后,继而在氨水溶液中进行浸渍,这样 副产物 AgCl 得以溶解,最终形成空心纳米 Ag-Au 粒子。当 Ag/蝶翅样品浸入 HAuCl<sub>4</sub> 溶液中时,产 生的 Au 和 Ag 分布在纳米球表面,内部为 AgCl。 随着 AgCl 的溶解,中空纳米 Au-Ag 球壳层得以形 成。这是由于当纳米 Ag 颗粒与少量的 HAuCl<sub>4</sub> 溶 液反应时,随着反应的进行,部分纳米 Ag 被氧化, 释放出的电子迁移到纳米颗粒表面,被AuCl<sub>4</sub> 捕 获,产生 Au 原子<sup>[20]</sup>,同时 Cl<sup>-</sup>和 Ag<sup>+</sup>在内部结合 产生 AgCl 副产物。因此,将 Ag/蝶翅浸入 HAuCl<sub>4</sub>溶液后在蝶翅表面生成纳米 Ag-Au-AgCl 颗粒。最后,通过浸渍氨水,AgCl 副产物被去除, 留下空心纳米 Ag-Au 球嵌入蝶翅的有序阵列结构 中,反应示意图如图5所示。

当反应产物 Ag/蝶翅被干燥后再浸渍 HAuCl<sub>4</sub> 溶液时,得到的样品表面形貌较复杂,图 6 是不规则 Ag-Au 样品不同状态粒子的 TEM 图像及可规则圆形 Ag-Au 颗粒的面扫描信息。图 6(O中 Ag-Au 整体呈现不规则的圆形,尺寸约为20~30 nm; 图 6(b)中 Ag-Au 显示形状不规则的不形颗粒; 6(c)中 Ag-Au 形状趋于规则多边形的螺母形颗粒, 形状较为规则,尤其是边缘呈现明显的直线型,中



(a) Irregular round Ag-Au particles



(b) Irregular ring-shaped Ag-Au particles



图 5 蝶翅参与下空心纳米 Ag-Au 颗粒形成的机制示意图 Fig. 5 Formation mechanism of Ag-Au/wings with modification of butterfly wings of hollow Ag-Au particles

间的空心圆也较为规则。图 6(d)是圆形粒子的高 角环形暗场(HAADF)图像。可见,颗粒由很多 5 nm左右的小颗粒团簇而成,面扫描信息结果显示 样品由C、O、Au、Ag元素组成,且Au元素比Ag 元素丰富,有小颗粒的地方Au较多,推测圆形粒 子中的小颗粒、Au颗粒,也说明了Ag颗粒还原 Au颗粒为其提供形核位。

由图 (b)可以表出,环形颗粒由相邻小圆形 颗粒 7 尾连接而成,形成不规则的环形结构;图 分呈现较为规则的螺母形状。反应机制为:Ag/ 螺翅 在浸 HAuCl<sub>4</sub> 溶液的过程中,Ag 还原 AuCl<sub>4</sub> 成单质 Au,纳米 Au 以纳米 Ag 颗粒为形 核位 7,一个 Ag 颗粒上有多个 Au 颗粒同时形核



(c) Nut shaped Ag-Au particles



(d) High-angle annular dark field images irregular round Ag-Au (e) Distribution of Ag

(f) Distribution of Au

图 6 不规则 Ag-Au 样品不同状态粒子的 TEM 图像及不规则圆形 Ag-Au 颗粒的面扫描信息

Fig. 6 TEM images of irregular Ag-Au particles in different states and surface scan information of irregular round Ag-Au

增加。晶体生长过程中,相邻颗粒的界面会生长到 一起,随着反应时间继续延长,晶核聚集在环形粒 子活性更高的地方,形成较为规则的多边形中空结 构<sup>[21]</sup>,蝶翅参与下不规则纳米 Ag-Au 复合颗粒形 成的机制示意图如图 7 所示。值得注意的是,纳米 Ag 还原纳米 Au 的过程中仅有部分 Ag 发生还原 反应,可能有两方面的原因,一方面 Au 和 Ag 还 原反应有一定的平衡度,另一方面 Ag 的含量相对 较多并不能完全消耗,但随着反应时间的增加,Ag 的含量越来越少,Au 的含量越来越多,从而可以 通过控制反应时间控制 Au 和 Ag 的相对含量。



图 7 不规则纳米 Ag-Au 复合颗粒形成的机制示意图 Fig. 7 Formation mechanism of Ag-Au/wings with modifice on of butterfly wings of irregular Ag-Au particles

#### 3 结 论

(1) 引入蝶翅模板制备精细分裂结构纳米、g-Au/蝶翅复合材料,并控制得到不同形貌纳米 Ag-Au 复合粒子均匀负载在蝶翅上: 30~50 nm 的实心 Ag-Au 纳米颗粒、50~80 nm 的交还 Ag-Au 纳米球及螺母形状的纳米 Ag-Au 颗粒。

(2) 蝶翅对纳米 Ag-Au 复合粒子的形式一方 面提供模板构建精细分级结构纳米 Ag-Au/蝶翅复 合材料,另一方面蝶翅的活性官能团成分 (-CONH-、-OH)为纳米粒子的原位形成提供 活性作用位点。

(3) Ag-Au 颗粒均以 Ag 颗粒为形核位点,实 心 Ag-Au 颗粒由纳米 Ag 对纳米 Au 的还原产生; 空心 Ag-Au 纳米球是由氨水溶解了中心形成的 AgCl 得到; 螺母形状的纳米 Ag-Au 颗粒的形成机 制是先在 Ag 颗粒表面长出多个 Au 颗粒形成圆形 Ag-Au 颗粒,小圆形 Ag-Au 颗粒不断长大,相邻 颗粒连接长成不规则环形颗粒,最终长成中空螺母 形颗粒。

#### 参考文献:

[1] WANG J, ZHANG L, HUANG Y, et al. Hollow Au-Ag nanoparticles labeled immunochromatography strip for highly 复合材料学概 [J]. Scientilite Repeint

sensitive detection of clenbuterol [J].
2017, 7: 41419.

- [2] JANG H, KIM Y K, HUH H, et al. Facile synthesis and intraparticle self-catalytic oxidation of dextran-coated hollow Au-Ag nanoshell and its application for chemo-thermotherapy
   [J]. ACS Nano, 2014, 8: 467-475.
- [3] VILLA A, DIMITRATOS N, CHAN-THAW C E, et al. Characterisation of gold catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(18): 4953-4994.
- [4] YIZ, CHEN S, CHEN Y, et al. Preparation of dendritic Ag/Au bimetallic nanostructures and their application in surface-enhanced Raman scattering[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2701-2707.
- [5] MONVIHILL M J. LING X Y. HENZIE J. et al. Anisopropic etching of silver nanoparticles for plasmonic structures capable of mate-particle SERS[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(1): 268-274.
- [6] HAGAS N J, LAIG CHANG W S, et al. Plasmons in rongly couples netallic nanostructures [J]. Chemical Reviews, 2011, 11(6): 3913-3961.
  - HENSEP, LEE J, LEE MH, et al. Nanofabrication of plasmore structures[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2009, 60: 147-165.
  - YUN J, HUANG S H, JANG J. Fabrication of Au @ Ag core/shell nanoparticles decorated TiO<sub>2</sub> hollow structure for efficient light-harvesting in dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3); 2055-2063.
- [9] MAHMOUD M A, O'NEIL D, EL-SAYED M A. Hollow and solid metallic nanoparticles in sensing and in nanocatalysis
   [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 44-58.
- [10] SKRABALAK S E, CHEN J, SUN Y, et al. Gold nanocages: Synthesis, properties and applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(12): 1587-1595.
- [11] WILEY B, SUN Y, XIA Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(10): 1067-1076.
- [12] LIU J, CHANG M J, GOU X C, et al. One-step synthesis of antibody-stabilized aqueous colloids of noble metal nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 404: 112-118.
- [13] ZHANG L, HUANG C Z, LI Y F, et al. Morphology control and structural characterization of Au crystals: From twinned tabular crystals and single-crystalline nanoplates to



multitwinned decahedra [J]. American Chemical Society, 2009, 9(7): 3211-3217.

- [14] ZHANG T, ZHOU Y, BU X, et al. Bio-inspired fabrication of hierarchically porous Mg-Al composites for enhanced BSA adsorption properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 188: 37-45.
- [15] TAN Y, GU J, ZANG X, et al. Versatile fabrication of intact three-dimensional metallic butterfly wing scales with hierarchical sub-micrometer structures [J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(36): 8307-8311.
- [16] ZHANG C, WANG J, HU R, et al. Synthesis and gas sensing properties of porous hierarchical SnO<sub>2</sub> by grapefruit exocarp biotemplate[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 1134-1143.
- [17] WANG N, LIU Q, KANG D, et al. Facile self-crosslinking synthesis of 3D nanoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon hybrid electrode

materials for supercapacitors[J]. ACS Interfaces, 2016, 8(25), 16035-16044.

- [18] DECHKRONG P, JIWAJINDA S, DOKCHAN P, et al. Fine structure of wing scales of butterflies, Euploea mulciber and troides aeacus[J]. Journal of Structural Biology, 2011, 176(1): 75-82.

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180310.003



# 表面改性离子交换化学镀制备表面 覆镍聚酰亚胺纤维

### 董南希<sup>1</sup>,田固峰<sup>1,2</sup>,齐胜利\*<sup>1,2</sup>,武德珍<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029; 2. 北京化工大学 常州先进材料研究院,常州 213164)

**摘 要:** 以高强度的聚酰亚胺(PI)纤维为基纤,采用表面改性离子交换和化学镀相结合的方法,成功制备了高强度、高导电性和热稳定性好的聚酰亚胺-Ni(PI-Ni)复合导电纤维,采用 SEM 观察纤维的微观形貌,通过 XRD 和 EDS 表征了镀层组成及相态结构,测试了纤维的力学性能、导电性、界面黏结性能及热性能。结果表明,PI-Ni 纤维表面平整光滑,完整致密,镀层为非晶态 Ni-P 合金。PI-Ni 束丝拉伸强度约为 1.2 GPa,电阻率为 1.76×10<sup>-4</sup> Ω•cm,5%热失重温度为 611℃,耐热性能优异,是一种高性能的有机导电纤维。

关键词: 聚酰亚胺;纤维;Ni;表面改性;化学镀 中图分类号: TB331 文献标志码: A 文章编号:い1000-3851(2018)11-3154-08

Fabrication of surface-nickeled polyingide fiber via surface-modification ion-exchange and electroless plating technique

DONG Nanxi<sup>1</sup>, TIAN Gunteng<sup>1, 2</sup>, QI Shengli<sup>\*1, 2</sup>, WU Dezhen<sup>1, 2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Revource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Changzhou Institute of Advanced Interials, Beijing University of Chemical Technology Changzhou 21064, China)

Abstract: Surface-nickeled polymide (PI-Ni) fibers with high tensile strength, high conductivity and high-temperature stability were successfully prepared bousing high-strength PI fiber as the matrix via a surface-modification ionexchange and electroless nickel plating method. The prepared PI-Ni fibers were characterized by SEM, XRD, EDS, mechanical test, electrical conductivity measurement, adhesion test and TGA, respectively. The results indicate that the coated metal layer on the PI-Ni fibers is amorphous Ni-P alloy, which has smooth, detect-free and compact surface morphologies. The PI-Ni fiber is prepared with the tensile strength up to 1.2 GPa, surface resistivity of  $1.76 \times 10^{-4} \ \Omega \cdot cm$ , and 5%-weight-loss temperature of  $611^{\circ}$ C, which is a high-performance organic conductive fiber. Keywords: polyimide; fiber; Ni; surface-modification; electroless plating

聚酰亚胺(PI)是一类分子链中含有酰亚胺环结构的高性能聚合物材料,综合性能极其优异,具有轻质高强度、耐高低温性能、耐化学腐蚀和特有的耐辐照性能。从上世纪 60 年代问世以来,被广泛运用于电子电器、微电子、民用航空、原子能等较为关键领域<sup>[1]</sup>。高性能 PI 纤维是近年来刚刚实现规模化制备的新型高性能有机纤维品种,它继承了

PI 基体的全部优点,同时还拥有仅次于碳纤维的高强度及高模量。目前,北京化工大学与江苏先诺新材料科技有限公司合作开发的 PI 纤维的强度和模量已分别达到 4.0 GPa 和 160 GPa,并在民用航空、原子能工业和先进复合材料方面获得广泛应用<sup>[2]</sup>。

随着工业技术发展对材料的要求不断提高,纯

收稿日期: 2017-12-18; 录用日期: 2018-01-29; 网络出版时间: 2018-03-12 10:22

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.003

**基金项目**:国家重点基础研究发展 973 计划(2014CB643604);江苏省杰出青年基金(BK20140006)

通讯作者:齐胜利,博士,教授,研究方向为聚酰亚胺金属化 E-mail: qisl@mail. buct. edu. cn

**引用格式:**董南希,田国峰,齐胜利,等.表面改性离子交换化学镀制备表面覆镍聚酰亚胺纤维[J].复合材料学报,2018,35(11): 3154-3161.

DONG Nanxi, TIAN Guofeng, QI Shengli, et al. Fabrication of surface-nickeled polyimide fiber via surface-modification ion-exchange and electroless plating technique[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3154-3161 (in Chinese).

粹的 PI 材料往往无法满足人们对材料精细化、功能化的要求。对 PI 进行金属化可同时结合 PI 基体的优异性能和金属的光电磁等功能性,因而成为广泛关注的研究方向。常用的金属化方法包括外部沉降法<sup>[3-4]</sup>、超临界流体法、原位一步自金属化法<sup>[5-7]</sup>、表面改性离子交换法<sup>[8-11]</sup>、直接离子交换法<sup>[12-16]</sup>等。通过引入不同的金属或金属氧化物成分,使材料能同时具有 PI 的优异性能以及掺杂金属所具有的电学性能、光学性能、催化性能、磁性能等,从而可大大拓宽 PI 材料的应用范围<sup>[15, 17-20]</sup>。

金属与有机纤维复合制备的有机导电纤维除具 有导电、抗静电、反射和吸收电磁波、传感等多种 功能外,还具有轻质高强、柔软可编织等特点,可 广泛应用于电子工业的抗静电纺织品、电导传感 器,医疗行业的电热绷带、电磁屏蔽织物,航空产 业中的电磁屏蔽材料、隐身材料等<sup>[20-26]</sup>。

本文以高性能 PI 纤维作为基纤,采用表面改, 性离子交换技术和化学镀相结合的方法,制备出, 轻质、高强度、高导电性、界面性能出色和耐磨性 能优异的 PI-Ni 复合导电纤维,并对其微观结构和 性能进行了表征。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

聚酰亚胺(PI)纤维,直径为 15 (如 纤度为 15 ) 1 150 dtex,束丝强度为 2.0 GPa, 校量为85 GPa, 断裂伸长率为 3.07%,由北京化工大学提供,有 酮,分析纯,北京化工厂;KOH,分析纯,公式化 工厂;PdCl<sub>2</sub>,分析纯,国药集团化学有限公司; HCl,质量分数为 36wt%~38wt%,北京化工厂; 化学镀 Ni 溶液配方:NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 25 g/L、 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>30 g/L、HAc 15 g/L、NaAc 20 g/L、硫 脲微量,用质量分数为 25wt%的氨水调节 pH 值为 4.5~5.5;去离子水,实验室自制。

#### 1.2 PI-Ni 复合导电纤维的制备

将 PI 纤维经丙酮除油处理后放入 4 mol/L KOH 溶液进行表面刻蚀改性,刻蚀时间为 5~ 10 min,再用 5wt%稀 HCl 酸化处理 30 min,得到 表面改性的 PI 纤维。随后将完成表面改性的纤维 放入 0.2 g/L PdCl<sub>2</sub> 溶液中进行离子交换 10~ 20 min并用去离子水洗净,将完成离子交换反应的 纤维放入 0.1 mol/L 二甲氨基甲硼烷(DMAB)溶液 中进行化学还原 20 min,得到表面覆载金属 Pd 的 PI 纤维,最后对覆载金属 Pd 的纤维在 85°环境下化学镀,制得 PI-Ni 复合导电纤维。

#### 1.3 表征方法

采用日本 JEOL 的 JSM-7800F 型电子显微镜 对纤维的表面微观形貌进行观察,并用其附带的 EDS 组件表征镀层中元素含量。采用日本 Rigaku 公司的 D/Max2500VB2+/PC 型 XRD 对纤维表面 的镀层进行晶型及晶粒尺寸的表征。采用德国 NETZSCH 公司的 TG209C 型 TGA 表征复合纤维 的耐热性能。采用 Instron 33444 型纤维力学试验 机, 按照 GB/T 19975-2005<sup>[27]</sup> 高强化纤长丝拉伸 性能试验方法对纤维的束丝力学性能进行测量。采 用 Agilent 34401A 型数字万用表表征导电性。通 过耐磨件实验表征 PI-Ni 复合纤维表面镀层的黏结 性、试验装置图如图1所示。操作如下:将复合纤 纸以与水平线 呈 30°角的方式固定于水平距离为 𝔅<sup>16</sup> cm的铁器台上,套上金属环,在竖直方向悬挂 个质量为100g的称码,金属环在电动机沿纤维 方前的牵引下做原期为10s的往复运动。



图 1 磨损实验装置简图 Fig. 1 Diagram of experimental device for abrasion test

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 PI-Ni 纤维表面形貌

图 2 为 PI-Ni 复合导电纤维的宏观数码照片。 可以看到, PI 纤维在完成化学镀之后表面呈现出典 型金属 Ni 的灰白色,具有良好的金属光泽。

图 3(a)和图 3(b)分别为 PI 原纤维和 PI 原纤 维经表面碱液处理后的 SEM 图像。可以看到, PI 纤维具有很完好的表面形貌。在原纤表面和经表面 改性处理后的纤维表面有少许较浅沟槽和褶皱的存 在,图 3(a)中原纤表面的小沟槽是在纺丝过程中形 成的。经过表面除油及刻蚀改性后,原纤表面的细



• 3156 •



图 2 聚酰亚胺(PI)纤维和 PI-Ni 复合纤维的数码照片 Fig. 2 Digital photos of pristine polyimide(PI) fiber and PI-Ni fiber

小黏附物及表面不平整消失,如图 3(b)所示。表 面碱液刻蚀作用使 PI 发生表面水解开环反应,形 成聚酰亚胺酸,从而在纤维表面产生羧基活性基 团,同时使表面粗糙度有所增加,有利于此后的离 子交换及化学镀过程。图 3(c)和图 3(d)为 PI 纤维 经表面改性离子交换和化学镀 5 min 和10 min后制 维化学镀时间虽然有所不同,但是表面形貌基本相似。图 4 为 PI-Ni 纤维的图示型 似。图 4 为 PI-Ni 纤维的断面形貌。由图 4(a ) 以 看到,在化学镀后纤维表面平整光滑。图(h)和 图 4(c)为高倍数视野下镀层的断面图像 可以看到 镀层连续无缺陷,完整且致密,没有任何气孔 镀时间为 5 min 时,表面 Ni 长的厚度为 1.2 μm; 10 min时, 表面 Ni 层厚度约为 2~ 左右。表面镀层的厚度随化学镀的时间延长而 增加。



 图 3 PI 原纤(a)、经表面碱液改性后的 PI 纤维(b)、经表面 改性离子交换和化学键 Ni 5 min(c)和 10 min(d) 所制得的 PI-Ni 纤维的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of intact PI fiber(a), PI fiber after alkaline etching(b), PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and electroless Ni plating for 5 min(c) and 10 min(d)





复名

(b)

图 4 经表面改性离子交换和化学镀 Ni 10 min 的 PI/Ni 纤维的 SEM 图像

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and electroless Ni plating for 10 min

#### 2 PI-NN纤维表面镀层状态及成分

图 分不同化学像时间所制得的 PI-Ni 纤维的 XRF 间谱。可以香到,在 20=45°左右出现了一个 % 觉的衍射峰 经与标准 Ni 图谱(PDF # 87-0712) 比对分析可定为 Ni 的(111)晶面衍射,但此峰明 显宽化 表明 PI 纤维表面的金属 Ni 层不具备很好 的结晶结构,为非晶态。图 6 为 PI-Ni 复合纤维的 CDS 分析。可知,表面 Ni 层含有大量的 P 元素, 其与 Ni 的原子分数比约为 7:1,表明表面金属镀 层为非晶态 Ni-P 合金。



图 5 经表面改性离子交换和化学镀 5 min 和 10 min 后 PI-Ni 纤维的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the PI-Ni fiber prepared after surfacemodification ion-exchange and surface electroless Ni plating for 5 min and 10 min

#### 2.3 PI-Ni 纤维的电性能

图 7 为经不同化学镀 Ni 时间得到的 PI-Ni 纤维



图 6 经表面改性离子交换和化学镀 Ni 5 min 后所制得 PI-Ni 纤维的表面 EDS 图谱

Fig. 6 EDS spectra of PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and surface electroless Ni plating for 5 min



的电阻变化趋势。可以看到,在前 10 min, PI-Ni 复 合纤维的电阻随化学镀时间的延长而快速下降。其 10 cm 定长电阻从化学镀 1 min 时的 95  $\Omega$ ,迅速下降 到 5 min 时的 11  $\Omega$ ,到 10 min 时达到了3.3  $\Omega$ 。这对 应着镀层从开始形成到逐步完善的过程。化学镀 10 min 时镀层已基本完善,延长时间,PI-Ni 纤维 电阻基本不变。说明 10 min 后的化学镀主要只是 增加镀层的厚度,故其导电性将不再会有明显变 化<sup>[28]</sup>。根据镀 Ni 纤维的结构,按导电管的模型来 计算其电阻率。计算结果表明,所制得的 PI-Ni 表面 电阻率为 1.76×10<sup>-4</sup>  $\Omega$ ·cm。虽然高于纯 Ni 的电阻 率,但低于其他文献中的报道值<sup>[29-30]</sup>。可以看到,通 过该方法所制备的 PI-Ni 纤维具有良好的导电性。

#### 2.4 PI-Ni 纤维的热稳定性能

图 8 为 PI 原纤维和 PI-Ni 复合纤维在空气中

的 TGA 曲线。可以看到, PI 原纤在空气中的 5% 热失重温度为 576℃, 而 PI-Ni 纤维的 5%热失重温 度为 611℃,较原纤上升了 35℃。这可能是由于镀 层的紧密包裹保护了 PI 基体纤维,使基体纤维的 热分解进程得到一定程度的延缓,从而提高了 PI-Ni 复合纤维的耐热性能。另外,可以看到, PI-Ni 复合纤维加热到 700℃以后,残留量又有所增加, TGA 曲线缓慢上升,分析认为,这可能是由于镀 层中的 Ni 与空气中的 O₂ 反应氧化生成 NiO 所致。 TGA 数据表明, PI-Ni 复合纤维具有优异的高温热 分解稳定性,可在高温条件下使用。

图 9 为 PI-Ni 纤维在 200℃/2 h、250℃/2 h、 和 300℃/2 h 处理后的 XRD 图谱。可知,在 200℃ 处理2 h后,纤维的 XRD 图谱没有任何明显变化, 表明纤维在 200℃以下保持了很好的稳定性。但当



图 9 PI-Ni复合纤维在 200℃、250℃和 300℃热处理 2 h 后的 XRD 图谱 Fig. 9 XRD patterns for the PI-Ni fiber heated at 200℃, 250℃ and 300℃ for 2 h

PI-Ni 纤维加热到 250℃/2 h 后, XRD 图谱在 2*θ*= 51.8°和76.4°出现两个新的衍射峰,强度较弱但很 明显。当继续热处理到 300℃/2 h 后, XRD 图谱显 **Ø**8  $= 2\theta = 45^{\circ}$ 的宽峰分裂成一系列的小峰,同时 和 76.4°的衍射峰变得更加尖锐。经过与 PDF #87-0712)和 Ni<sub>3</sub>P(PDF #74-1384)标准 谱图的对 比和相关文献[31-32]的报道可得,2θ= **44**.5° 51. 8 76.4°分别对应于 Ni 的(111)、(2000 、(220)晶面衍 射峰, 主峰附近的分裂小峰  $2\theta = 36.4^{\circ}$ 42.8°, 43.6°, 45.3°, 46.6°, 50.6°, 52 分别对应 于 Ni<sub>3</sub>P 相的(301)、(321)、(330)、**X**12)、 (420)(141)、(222)、(312)晶面衍射峰,表明 PI-Ni复 纤维的镀层在高温下发生了由非晶态向晶态的转 变,最终变成了 Ni<sub>3</sub>P 和 Ni 共存相态。

#### 2.5 PI-Ni 纤维的力学性能

表1为 PI 原纤维、表面碱液改性后的 PI 纤 维、PI-Ni 纤维及经 200℃/2 h 处理后的 PI-Ni 纤维 的力学性能数据。束丝力学性能测试结果表明,表 面改性后的 PI 纤维强度有所降低,从原纤维的 1.9 GPa 降低到了改性后的约 1.6 GPa,这主要是 由于碱液的水解作用在一定程度上破坏了 PI 纤维 表层的完整结构所致。可知,经表面改性离子交换 度合材料学报 复合材料学报

和化学镀 Ni 后制得的 PI-Ni 纤维的强度 约为 1.2 GPa,较原纤维的强度有较大程度下降,但依 然维持在很高的水平,是一种高强度的有机导电纤 维。PI-Ni 纤维的断裂伸长率也有所下降,约为 1.8%,这是由于 Ni 镀层的紧密包覆使纤维的韧性 有所下降,也从侧面说明镀层与基体纤维之间的黏 接性好。

可以看到,200℃下热处理2h的PI-Ni复合纤 维的性能有一定下降,强度和伸长率分别在 1.0 GPa和1.4%左右,依然可满足大多数领域对 高性能有机导电纤维的要求。但实验观察发现, PI-Ni纤维在加热到250℃以上后,开始变脆,力学 性能严重下降,以至失去使用价值;加热至300℃ 后该现象更为严重。图9的XRD图谱也表明,自 250℃开始,PI-Ni纤维开始发生晶型转变。表1力 变性能数据和4.9的XRD结果表明,PI-Ni复合导 电纤维虽然具有高达611℃的5%热失重温度,但 是其实际使用温度范围在200℃以下。

### 2.6 PI-Ni 纤维的界面性能

图 10 为 PCNi 复合纤维在不同的磨损时间下的 SEM 图 。可以看到, PI-Ni 复合纤维表面在磨损实验 发生了破损,但总体的破损程度并不是太明显。说明表面金属层与基体之间具有较好的黏附低能。在 SEM 视野下能看到,磨损时间越长的样品,破损程度越大。

图 11 为 PI-Ni 复合纤维在不同磨损时间下的 电阻变化。可以看到, PI-Ni 复合纤维的电阻值随 磨损时间的增加而增大。在前 20 min 内电阻变化 不大,其 10 cm 定长电阻值从 3.3  $\Omega$  变为3.85  $\Omega$ , 表明表面金属层在摩擦条件下具有很好的界面黏结 性能。在 20 min 到 60 min 的磨损测试时间内, PI-Ni 复合纤维的电阻变化明显,到达 60 min 时,其 10 cm 定长电阻值从 3.85  $\Omega$  增加到了 6.8  $\Omega$ 。电阻 的上升主要是由于镀层在磨损测试过程中破损所 致。之后,继续延长磨损时间至 120 min,电阻值 仅有微弱增加,至 7.0  $\Omega$ 。虽然, SEM 显示在磨损 测试的过程中, PI-Ni 复合纤维的表面呈现出一定

表 1 PI 和 PI-Ni 纤维在不同处理条件后的力学性能

Table 1 Mechanical properties of PI fiber and PI-Ni fiber prepared under different conditions

Sample	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at $break/\%$
Pristine PI fiber	$1.92 \pm 0.04$	84.5±1.90	$2.80 \pm 0.08$
Surface-modified PI fiber	$1.59 \pm 0.13$	83.3±1.98	2.44 $\pm$ 0.19
PI-Ni fiber	$1.18 \pm 0.10$	86.7±1.69	$1.76 \pm 0.12$
PI-Ni fiber at 200℃ for 2 h	$1.04 \pm 0.08$	81.4±3.68	$1.42 \pm 0.12$





图 10 不同磨损时间处理后的 PI-Ni 复合纤维 SEM 图 Fig. 10 SEM images of PI-Ni fiber at different abrasic ((a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 120 min)



图 11 经表面改性离子交换和化学镀 10 min 后的 PI-Ni 复合纤维的 10 cm 定长电阻随磨损时间的变化



程度的破损,且随着时间的延长,镀层有一定程度 的脱落, 电阻也不断上升。但 PI-Ni 复合纤维的总 体表面形貌在磨损前后的破损程度较小, 电阻值的 变化并不是太大,特别是在前 20 min 的磨损时间 内电阻仅有小幅度上升,表明 PI-Ni 复合导电纤维 的表面金属层和基体纤维之间良好的界面性能,复 合纤维耐磨性能优良。

#### 结 论 3

(1) 采用表面改性离子交换技术和化学镀相结 合的方法成功制得了表面镀 Ni 的聚酰亚胺(PI-Ni) 纤维。

(2) PI-Ni 复合纤维的强度约为 1.2 GPa, 断裂 伸长率约 1.8%, 表面电阻率达到 1.76×10<sup>-4</sup> Ω•cm 的水平,具有良好的界面黏结性能和耐磨性,是一 种新型的高性能有机导电纤维。

(3) XRD测试表明, PI-Ni 复合纤维表面的金 属镀层为非晶态的 Ni-P 合金, Ni-P 的原子比约为 7:1。PI-Ni 复合纤维具有优异的高温热分解稳定 性,其在空气中的5%热失重温度达到611℃,较 PI 原纤维约上升了 35℃。

(4) PI-Ni 纤维的表面金属镀层会在 250℃以 上**环始**发生晶型转变,变成了 Ni<sub>3</sub>P 和 Ni 共存相 同时 PI-N 复合纤维变脆,失去力学性能。在 不超过 2000 的温度范围内,所制得的 PI-Ni 纤维 具有很好的结构和力子稳定性,可满足大多数领域 对高生能有机导大并维的要求。

利,吴战鹏,武德珍,等.具有高表面反射性和导电性 ╋約聚酰亚胺-银复合薄膜的制备[J]. 高分子通报, 2013, 36 (4): 133-45.

> QISL, WUZP, WUDZ, et al. Fabrication of surface-silvered polyimide films with high reflectivity and conductivity [J]. Polymer Bulletin, 2013, 36(4): 133-145 (in Chinese).

「2] 张梦颖,牛鸿庆,韩恩林,等. 高强高模聚酰亚胺纤维及其 应用研究[J]. 绝缘材料, 2016, 49(8). 12-16.

ZHANG MY, NIU HQ, HAN EL, et al. Research and application of polyimide fibers with high strength and high modulus[J]. Insulating Materials, 2016, 49(8): 12-16 (in Chinese).

- [3] CHANG Z J. "Firecracker-shaped" ZnO/polyimide hybrid nanofibers via electrospinning and hydrothermal process[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2011, 47 (15): 4427-4429.
- [4] CHANG Z J, ZENG J. Immobilization seeding layers using precursor for fabricating core-shell polyimide/Cu-BTC hierarchical nanofibers with high gas separation and adsorption of methylene blue from aqueous solution [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(8): 1007-1013.
- [5] 齐胜利,吴战鹏,罗芸,等. 原位一步法制备 PMDA/ODA 基 PI/Ag 复合薄膜[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 222-





231.

1671.

QISL. WUZP, LUOY, et al. Fabrication of silvered polymeric composite films via in-situ single-stage techniques in a PMDA/ODA derived polyimide matrix[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(2): 222-231 (in Chinese).

- [6] QI S L, WANG W C, WU D Z, et al. Preparation of reflective and electrically conductive surface-silvered polyimide films from silver I: Complex and PMDA/ODA via an in situ single-stage technique[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2023-2030.
- [7] ZHAN J Y, WU Z P, QI S L, et al. Fabrication of surface silvered polyimide/iron oxide composite films with both superparamagnetism and electrical conductivity[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(6): 1960-1965.
- [8] MUSX, WUDZ, QISL, et al. Preparation of polyimide/ zinc oxide nanocomposite films via an ion-exchange technique and their photoluminescence properties[J]. Journal of Nanomaterials, 2011, 2011(4): 38.
- [9] 于倩倩,齐胜利,武德珍,等.表面改性及原位还原法制备 聚酰亚胺/镍纳米复合薄膜[J].高分子材料科学并提,
  2012,28(7):152-154.
  YUQQ,QISL,WUDZ, et al. Fabrication of surface nickelized polyimide composite films by surface modification and in situ reduction method[J]. Polymer Materials Science
- & Engineering, 2012, 28(7): 152-154 (in Chinese).
  [10] MUSX, WUZP, QISL, et al. Preparation of electrically conductive polyimide/silver composite fibers via in-situ surface treatment[J]. Materials Letters, 2010, 64(15): 1608-
- [11] CUI G H, QI S L, WANG X D, et al. Interfacial growth of controllable morphology of silver patterns on plastic substrates[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116 (40): 12349-12356.
- [12] QI S L, WU D Z, BAI Z W, et al. Direct ion exchange selfmetallization: A novel and efficient route for the preparation of double-surface-silvered polyimide films[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(5): 372-376.
- [13] QI S, WU Z P, WU D Z, et al. Controlled formation of optically reflective and electrically conductive silvered surfaces on polyimide film via a direct ion-exchange self-metallization technique using silver ammonia complex cation as the precursor[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(18): 5575-5584.
- [14] CUI G H, WU D Z, QI S L, et al. Preparation SnO<sub>2</sub> nanolayer on flexible polyimide substrates via direct ion-exchange

and in situ oxidation process[J]. ACS A Interfaces, 2011, 3(3): 789-794.

- [15] HAN E L, WANG Y, CHEN X, et al. Consecutive large-scale fabrication of surface-silvered polyimide fibers via an integrated direct ion-exchange self-metallization strategy [J].
   ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4293-4301.
- [16] QI S L, SHEN X Y, LIN Z W, et al. Synthesis of silver nanocubes with controlled size using water-soluble poly(amic acid) salt as the intermediate via a novel ion-exchange self-assembly technique[J]. Nanoscale, 2013, 5(24): 12132-12135.
- [17] CUI G H, LIU W, YUAN L X, et al. Transition of polyimide/alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to polyimide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite films by adjusting thermal treatment surroundings of ion-doped substores[J]. RSC Advances, 2013, 3(34): 14390-14396.

[18] WENG L, WANG T, JU P H, et al. Preparation and properties of provinide/silver foams using a direct ion exchange method ]. Journal of Porous Materials, 2016, 24(2): 403-

- 19 LUO C, WANG X, WANG J Q, et al. One-pot preparation of polyimide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanofibers with solvent resistan operties[J]. Composites Science and Technology, 2019, 133: 97-103.
- [20] PANG H W, BAI R C, SHAO Q S, et al. A novel Ag catalyzation process using swelling impregnation method for electroless Ni deposition on Kevlar (R) fiber[J]. Applied Surface Science, 2015, 359; 280-287.
  - [21] HOU X, CHEN H Y, XU C J, et al. Conductive nickel/carbon fiber composites prepared via an electroless plating route
     [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2016, 27(6): 5686-5690.
  - [22] ZHOU R H, CHEN H Y, XU C J, et al. Facile synthesis of electromagnetic Ni @ glass fiber composites via electroless deposition method[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2015, 26(6): 3530-3537.
  - [23] 刘荣清,张易,徐佐良.导电纤维的性能、纺纱和产品开发
    [J].上海纺织科技,2009,37(6):20-21.
    LIU R Q, ZHANG Y, XU Z L. Properties, its spinning and product development of conductive fiber[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2009, 37(6):20-21 (in Chinese).
  - [24] 孙敏,张颖,周美娟,等. 压电复合材料表面化学镀镍工艺及镀层性能[J].复合材料学报,2013,30(1):67-72.
     SUN M, ZHANG Y, ZHOU M J, et al. Process and properities of electroless nickel plating on the surface of piezoelectric composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30



(1): 67-72 (in Chinese).

- [25] 熊成,付春娟,刘建华,等. 偶联剂处理镀镍碳纤维/环氧树 脂界面特性[J]. 复合材料学报,2013,30(3):39-44. XIONG C, FU C J, LIU J H, et al. Effect of coupling treatment on the interface characteristic of nickel plating carbon fiber/resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (3):39-44 (in Chinese).
- [26] 闫丽丽,乔妙杰,雷忆三,等.化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J].复合材料学报,2013,30(2):44-49.

YAN L L, QIAO M J, LEI Y S, et al. EMI shielding effectiveness of electroless nickel-plated carbon fibers/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (2): 44-49 (in Chinese).

- [27] 中国家标准化管理委员会. 高强化纤长丝拉伸性能试验方法:GB/T 19975—2005[S].北京:中国标准出版社,2006.
  Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of tensile properties for high tenacity fil-ament yarn:GB/T 19975—2005[S]. Beijing: China Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of tensile properties for high tenacity fil-ament yarn:GB/T 19975—2005[S].
- [28] 宋秉政,赵亚萍,蔡再生.联氨-氨配合体系化学纯纯镍工艺 [J].表面技术,2013,42(6):48-51. SONG B Z, ZHAO Y P, CAI Z S. Study on the process hydrazine reduction of electroless pure nickel plating [J].

Surface Technology, 2013, 42(6): 48-51(

+113 (in Chinese).

- [29] 李龙,胡雪玉.芳纶表面化学镀镍与纤维性能[J].化工新型 材料,2015(6):89-90+113.
   LIL,HUXY. Electroless nickel plating of aramid and the fiber property[J]. New Chemical Materials, 2015(6):89-90
- [30] 白苗,孙勇,段永华,等. 芳纶纤维表面化学镀 Ni/Sn 研究
  [J].功能材料, 2014, 45(4): 4134-4138.
  BAI M, SUN Y, DUAN Y H, et al. Study of electroless Ni/ Sn plating on Kevlar fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(4): 4134-4138 (in Chinese).
- [31] 王明清. 热处理对化学镀镍基合金镀层性能的影响研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2016, 38(10): 29-33.

WANG M Q. Research progress on the influence of heat tromment on the properties of electroless nickel based alloy

Coating[J]. Plating and Finishing, 2016, 38(10): 29-33 (in Chinese).

2] 王朝文邦秋麟,黎铁凡.热处理对化学镀镍磷层的影响 [C]/探索创新交流(7 集).第七届中国航空学会青年科 夜论坛.中山文6:232-238.

WANG C W. ZHENG Q L, LI Y F. Influence of heat-treatment venectroless Ni-P plating[C]//The Seventh China Aviation Society Youth Science and Technology Forum. Zhongsnan: 2016: 232-238 (in Chinese).

11. <u>赠</u>201章 Nov **阅**<sup>2</sup>料 業

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180205.002

# 秸秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能



## 王健,肖俊华,左迎峰\*,关鹏飞,李文豪,吴义强\*

(中南林业科技大学 材料科学与工程学院,长沙 410004)

**摘 要:** 以氯氧镁水泥(MOC)为主料,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为发泡剂,MnO<sub>2</sub> 为激发剂,硬脂酸钙为稳泡剂,聚丙烯酰胺为增 稠剂,添加稻秸秆,制备出秸秆/MOC 无机轻质复合材料。探讨了秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆料中的分散性及 对秸秆/MOC 复合材料力学强度、韧性、抗裂性、吸水性的影响规律。结果表明,秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆 料中的分散性、强度有较大影响,当秸秆尺寸≤250 μm、秸秆与 MOC 的质量比为 0.9%时,秸秆分散性最好,制 得秸秆/MOC 复合材料的压缩强度(11.26 MPa)、弯曲强度(3.97 MPa)最大,抗裂性最佳。SEM 分析表明,未经 处理的秸秆与基体间的胶结状况差,存在弱界面层,当掺入秸秆尺寸过大或添加量过多时,秸秆/MOC 复合材料 中单位体积内被引入了较多的弱界面胶合部分,进而影响了复合材料的整体性能。

关键词: 氯氧镁水泥;轻质复合材料;秸秆尺寸;秸秆添加量;界面情况

中图分类号: TB331 文献标志码: A 文章编号》000-3851(2018)11-3162-10

### Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites

WANG Jian, XIAO Junhua, ZUO Wingleng<sup>\*</sup>, GUNN Pengfei, Wenhao, WU Yiqiang<sup>\*</sup> (College of Material Science & Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha (19004, China)

Abstract: The rice straw/magnetion oxychloride cement (MONO inorganic light composites were prepared with hydrogen peroxide solution as the foaming agent,  $MnO_2$  as the excitation agent, calcium stearate as the stabilizing foam agent, polyacrylamide as the thickenide agent. The truct of straw size and adding quantity on the dispersion of straw in the slurry and its effect on the strength, tougeness, crack resistance and water absorption of straw/MOC composites were discussed. The results show that the straw size and the amount of addition have a great influence on the straw dispersion and strength of straw/MOC composites. When the straw size is smaller than 250  $\mu$ m and the quantity is 0.9% mass ratio of straw to MOC, the straw dispersion is the best, the compressive strength (11.26 MPa), bending strength (3.97 MPa) and anti-crack of straw/MOC composites are the largest. SEM analysis show that there are weak layer between straw and the matrix because the poor cementing quality. When the straw size is too large or straw quantity is too much, per unit volume of the straw/MOC composites will be introduced more weak interfacial bonding part. As a result, the overall performance of the sample will be affected.

Keywords: magnesium oxychloride cement; light mass composites; straw size; straw addition quantity; interface condition

我国是农业大国,每年农作物秸秆产量超过7 亿吨,稻、麦秸秆约占4亿吨<sup>[1]</sup>,其中大部分被农民 私自焚烧处理,不仅没有有效利用这种生物质原料, 还引发了严重的空气污染。美国麦迪逊林产品实验

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-16; 网络出版时间: 2018-02-06 13:28

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180205.002

基金项目:林业专利产业化引导项目(林业专利 2016-11);中南林业科技大学青年基金重点项目(QJ2017002A);"十二五"国家科技支撑计划 课题(2012BAD24B03);国家林业公益性行业科研重大专项(201204704);湖南省科技人才计划项目(2016TP1013);湖南省科技 创新平台(2016RS2010)

通讯作者: 左迎峰, 博士, 副教授, 研究方向为生物质复合材料及胶黏剂改性 E-mail: zuoyf1986@163.com 吴义强, 博士, 教授, 研究方向为农作物资源利用、生物质复合材料、木材科学 E-mail: wuyq0506@126.com

引用格式: 王健,肖俊华,左迎峰,等. 水泥秸秆/氯氧镁无机轻质复合材制备与性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3162-3171.
 WANG Jian, XIAO Junhua, ZUO Yingfeng, et al. Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3162-3171 (in Chinese).

室<sup>[2]</sup>与伊利诺伊大学研究人员<sup>[3]</sup>曾对作物秸秆进行 了分析,发现秸秆复合其他材料制备人造板是完全 可行的。亦有统计指出<sup>[4]</sup>,如果全国稻、麦秸秆总量 的5%能被利用起来,便可制造约2×10<sup>7</sup>m<sup>3</sup>的人造 板,当前已有一些企业开始以秸秆制备人造板,而 2014版《环境保护综合名录》首次将脲醛胶、酚醛胶和 三聚氰胺甲醛胶等纳入"高污染、高环境风险"产品中, 使现有的秸秆板制造产业受到巨大冲击,如何转型促 进秸秆应用产业的需求极为迫切。鉴于秸秆纤维与木 纤维的诸多相似点,以秸秆代木作为填料,对资源丰 富的 Mg 系材料进行增强将是一个较好的选择。

氯氧镁水泥(MOC)脆性大、易开裂、低耐水性 等缺陷一直制约着它的使用和发展,目前常用的处 理工艺是添加草酸、磷酸、复盐或其他外加剂[5-6]来 提高制品韧性、抑制开裂。而范诗建等和王建恒 等[7-8]分别应用稻壳纤维和玉米纤维改性 MOC 制 备了墙体材料,研究发现,植物纤维的适当掺入能 有效改善产品的脆性和韧性,但所制备出的 MOC 材料在强度、保温性能等方面始终不够理想。 研究在肖俊华等<sup>[9-10]</sup>优质 MOC 发泡保温材料的基 础上,复合添加秸秆,拟制备出集轻质、高强、 火、保温等多优良性能于一体的新型墙体材料 Filho 等<sup>[11]</sup>曾在探究椰子纤维对无机水泥作用时发 现,植物纤维的尺寸和添加量会影响其在基体中的 分布均匀性和胶合情况,进而影响复合材料的稳定 性、力学强度和吸水率等。因此,本研究采用单因 素实验法探究秸秆尺寸和添加量对秸秆/MOC 无机 轻质复合材料性能的影响,旨在制备出性能优良的 秸秆/MOC 复合材料,并为该相关新型建筑墙体研 究提供技术指导与理论支持。

#### 1 实验材料及方法

1.1 原材料

轻烧 MgO, 工业级, 含有 85.2% MgO、1.4%











(a) 850-2 000 µm

(b) 600-850 µm

(c) 425-600 µm

图 1 五种不同尺寸稻秸秆的外观形貌 Fig. 1 Appearances of five different rice straw stalks

(d) 250-425 µm

(e) ≤250 µm



CaO、3.8% SiO<sub>2</sub>、0.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.2% Fe<sub>2</sub>O **执** 9.1%烧失量,辽宁省发达矿业有限公司;六水氯

化镁(MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O)和七水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O),工业级,山东裕丰化工有限公司;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 质量分数为30wt%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;MnO<sub>2</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;MnO<sub>2</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硬脂酸钙(C<sub>3</sub>6H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Ca),化学纯,温州市化学 用料厂;聚丙烯酰胺((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>n</sub>),阴离子型,分 析纯,国药集团化学试剂有限公司;稻草秸秆,江 苏连云港保丽森实业有限公司提供。秸秆尺寸加工 方式:先将原料在100℃烘箱中烘干至恒重,再通 过锤式粉碎机加工,最后用筛网进行筛选,分别选 取≤250 μm(≥60 目)、250 ~ 425 μm (40 ~ 60 目) 25~600 μm (30~40 目)、600~850 μm (2030 目)、850~2 000 μm (10~20 目)五种尺寸 的稻秸秆进行和关试验,不同尺寸的稻秸秆如图1

#### 1.2 秸秆/MOC 复合材料制备

全制备 MOC 材料的过程中,加入适量的精 不,制备秸秆/MOC 复合材料。为了使制品的均匀 度好,稻稻开在发泡剂之前加入体系并使用数显直 流无级调速搅拌器混合均匀(SXJQ-1,郑州长城科 工货有限公司);此外,由于秸秆/MOC 复合材料 等于韧性纤维增强脆性基体复合材料,一般临界纤 维含量较小,因此初期秸秆选用量暂定为 0.7%<sup>[12]</sup> (与 MOC 无机胶料的质量比,下同)。秸秆/MOC 复合 材 料 具 体 制 备 方 法 如 图 2 所 示。 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和水以 2.3 : 1.0 : 3.6 的质量比配成大量 Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子溶 液备用,将 MgO 粉、0.6%剂量稳泡剂与秸秆纤维 混合均匀后加入盐水并搅拌均匀,再加入 MnO<sub>2</sub> 和 0.15%增稠剂,搅拌 5~10 min,迅速加入 0.8%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(以上均是与 MOC 无机胶料的质量比),高速



图 2 秸秆/氯氧镁水泥(MOC)复合材料制备流程 Fig. 2 Preparation process of straw/magnesium oxychloride cement(MOC) composites

搅拌 10 s 后制得秸秆/MOC 浆料;将此浆料置于模 具中并在恒温恒湿箱中进行静停发泡,24 h 后脱 模,再在室温下(温度 25℃,相对湿度大于 60%)养 护 3 天,即制得秸秆/MOC 复合材料;在恒温鼓风 干燥箱中 103℃左右温度下干燥至恒重(DZF-300, 北京恒丰场伟科技有限公司),最后进行性能检测。

#### 1.3 性能测试与表征

压缩强度测定:秸秆/MOC 复合材料作为建筑 墙体的潜在应用材料,须考虑材料的承压性能。 照 GB/T 5486—2008<sup>[13]</sup>制备尺寸为 40 mm× 40 mm×40 mm (精密推台锯,MJ-90,次分新宇木 工机械厂)的试样,干燥至恒重后,用万能力学试 验机(MWW-100,济南耐而试验机有限公司) 10 mm/min 的速度加压,记录压缩变形值直至试 件被破坏。记录载荷值 P(N)。试样的压缩强度  $\sigma$ =P/S (MPa),其中 S 为受压面积(mm<sup>2</sup>)。

弯曲强度测定:参照 GB/T 5486—2008<sup>[13]</sup> 制备尺寸为 160 mm×40 mm×40 mm 的试样 精密 推台锯, MJ-90, 沈阳新宇木工机械厂),干燥至恒 重后,采用万能力学试验机,两支点间距为 100 mm,以10 mm/min 的速率匀速加载,得到的 弯曲强度  $R=3PL/2bh^2$  (MPa),其中 P 为破坏载 荷(N), L 为间距(mm), b 为厚度(mm), h 为宽度 (mm)。

吸水率测定:参照 GB/T 5486—2008<sup>[13]</sup>取干 燥后的抗压试件,称重记为  $M_0$ (g),在 20℃±5℃ 的水中浸泡 24 h,取出试件用毛巾擦干水分后进行 称重,记为  $M_g$ (g),则该复合材料的吸水率为  $W_R$ (%)=( $M_g$ - $M_0$ )/ $M_0$ 。

分散性测定:参照 GB/T 21120—2007<sup>[14]</sup>和 CECS 38—2004<sup>[15]</sup>(纤维混凝土结构技术规程),采 用水洗分析法评价秸秆的分散性,即搅拌完毕后取 500 g秸秆/MOC 复合浆料 3 组,将秸秆与 Mg 系 无机胶凝材料水洗分离,烘干至恒重后称重取平均 值,再同 500 g 复合浆体中秸秆含量的理论值进行 比较。若与理论值的相对误差不超过 15%,则说明 分散性合格。

韧性测定:参照 DBJ 01-63-2002<sup>[16]</sup>采用压 折比(复合材料抗压强度与抗弯强度的比值)来评价 复入材料的韧性,压折比越小,表明抗变形能力越 好,韧性越强(反之越差。

抗裂 测 定: 参照 文献 [17-18] 和 GB/T 50010 - 2010<sup>[19]</sup>,通 裂缝条数及面积裂缝密度来 该 枯秆/MOC 机轻质复合材料的抗裂性,即在 某一截面上统计的裂缝累计长度与该横截面积之比 (1/S),操于方法如下:制备尺寸为 40 mm×40 mm ×40 mm 的试样,在 103℃左右干燥至恒重后,选 裂缝最多的一面,数码相机(Canon EOS 7D,佳能 (中国)有限公司)拍照,并用软件数出可见裂缝条 数和测量裂缝的长度,精确至 1 mm(若一条裂缝分 叉以后算作两条裂缝)。

SEM 分析:取秸秆/MOC 复合材料试样喷金 镀膜后在美国 FEI 公司 Quanta 450 型 SEM 下观 察,测试电压为 20 kV。

#### 2 结果与讨论

# 2.1 秸秆尺寸对秸秆分散性和秸秆/MOC 力学性 能的影响

表1为不同尺寸秸秆在浆体中的分散性。可以 看出,样本浆料中秸秆洗出量与理论值偏差均小于 15%,说明五种不同尺寸的秸秆在浆料中的分散性 合格。但秸秆在浆料中的分散性随其尺寸变化有明 显差异,当秸秆尺寸减小时,浆料中秸秆洗出量与 理论值的偏差也相应减小。

由于样品取自上层浆料,大尺寸秸秆由于表皮 存在成块疏水层和较小比表面积浮于浆料上层<sup>[20]</sup>, 因此秸秆尺寸较大时(425~2 000 μm),秸秆洗出 量高于理论值;尺寸较小时(250~425 μm),秸秆


表1 不同尺寸稻秸秆在浆体中的分散性

 Table 1
 Dispersion of rice straw with different sizes in slurry

$S_{ m s}/\mu{ m m}$	$S_{ m mf}/\%$	$S_{ m m}/{ m g}$	$S_{ m mad}/g$	$T_{ m sm}/{ m g}$	$D/\sqrt[9]{0}$
850-2000	0.7	500	3.69	3.42	+7.9
600 - 850	0.7	500	3.57	3.42	+4.4
425 - 600	0.7	500	3.54	3.42	+3.5
250 - 425	0.7	500	3.31	3.42	-3.2
≪250	0.7	500	3.36	3.42	-1.8

Notes:  $S_s$ —Straw size;  $S_{mf}$ —Mass ratio of straw to MOC;  $S_m$ — Sample mass;  $S_{mad}$ —Straw mass after drying;  $T_{sm}$ —Theoretical straw mass; D—Deviation.

表皮被破坏,比表面积增大,故混合后沉积于浆料 的下层,导致秸秆洗出量小于理论值;当秸秆尺寸 更小时(≪250 μm),秸秆必须受力才能在浆料里运 动(沉浮),因此在搅拌静置后能均匀悬浮于浆料中, 秸秆洗出量最接近理论数值。综上,秸秆尺寸越小, 秸秆洗出量与理论值越接近,秸秆分散性越好。

秸秆尺寸影响了其在浆料中的分散性, 使试样 均匀度发生改变,因此力学性能也会变化。图 3 为 五种不同尺寸秸秆制得的秸秆/MOC 复合材料试 样的力学强度。可以发现,当秸秆尺寸为 85 2 000 µm 时,秸秆/MOC 复合材料试样的压缩强 度仅为 8.79 MPa, 甚至低于空白试样。 弯曲强度 为 2.36 MPa。而随着秸秆尺寸的减小 MOC 复合材料试样的压缩强度和弯曲强度不断提 高。当秸秆尺寸≤250 µm 时,秸秆/MQG 复合材 料试样的压缩强度为 10.7 MPa, 850 2 000 μm 秸秆时增强了 21.7%, 比空白试样增强 了11.3%, 而弯曲强度达到 3.89 MPa, 白试 民会 样提高了 97.5%。数据表明, 秸秆能显著增强秸 秆/MOC 复合材料试样的弯曲强度, 且秸秆尺寸越 小试样弯曲强度越高:大尺寸秸秆对秸秆/MOC 复





合材料试样的压缩强度有负面影响 增强压缩强度。

图 4 为不同尺寸秸秆制备秸秆/MOC 复合材料 试样的微观孔泡结构。可以发现,未掺秸秆时试样 孔径大小趋于一致,而掺入秸秆尺寸较大(850~ 2 000 μm)时,秸秆周边的 MOC 基体内出现许多 大气孔和穿孔现象,对秸秆/MOC 复合材料试样整 体力学性能有很大的负面影响;随着秸秆尺寸减小, 秸秆/MOC 复合材料试样中可见秸秆数量减少甚至 最后未见秸秆,试样中 MOC 基体孔泡结构状况良 好,没有危害试样性能的孔结构产生<sup>[21]</sup>;此外,秸秆 作为一种韧性材料,它能有效传递和吸收制品受力时 的破坏应力,提高试样的弯曲强度<sup>[11]</sup>。印证了掺入秸 秆尺寸**点**试样压缩强度、弯曲强度间的变化关系。

2. 2 h秆尺寸对秸秆/MOC 韧性和吸水性的影响 图 5 为秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料折压比 》的影响。 。 於 着出, 秸秆的掺入能有效减小秸秆/ MOC 复合材料的桥压比,参照 DBJ 01-63-2000,说明春秋/MOC 复合材料试样的韧性显 著增强,且随着秸秆尺寸减小,试样的折压比不断 当我好尺寸≤250 µm 时, 折压比为 2.75, 比 下降, 空白试料减小了 42.8%。图 6 为秸秆尺寸对秸秆/ MOF复合材料抗裂性的影响。可知, 掺入秸秆尺 均可见裂纹数为2条,秸秆尺寸为425~600 µm时, 可见裂纹条数为1条;秸秆尺寸为≤425 µm 时,无 裂缝出现。由于秸秆/MOC 无机轻质材料的破坏 多是内部微观开裂演变为细小裂纹,最后形成宏观 裂缝而导致材料最终破坏的过程,具有明显的多尺 度特征[11],因此随着掺入秸秆尺寸减小,微裂纹的 产生受到限制,裂缝尖端的扩展也得到抑制,最后表 现为试样无可见裂缝形成,有效提高了试样性能,也 印证了掺入的秸秆尺寸变化时,秸秆/MOC 复合材 料的力学性能随之变化的规律。

图 7 为添加不同尺寸的秸秆时,秸秆/MOC 复 合材料吸水率的变化。可以发现,试样吸水率仅在 秸秆尺寸从 850~2 000 µm 减小到 600~850 µm 时 出现略微增加,之后试样吸水率基本保持不变,说 明秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料耐水性影响较 小。可能是由于大尺寸秸秆表层具有成块的疏水蜡 质层,一定程度上遏制了秸秆对水分的吸收;而尺 寸小的秸秆被破碎的较为彻底,无成块疏水层,因 此浸泡后能完全吸水,导致了秸秆/MOC 复合材料



strength of straw/MOC composites

试样的吸水率略微增加。

# 2.3 秸秆添加量对秸秆分散性和秸秆/MOC力学性能的影响

表 2 为秸秆掺入尺寸≤250 μm 时不同添加量 秸秆在浆料中的分散性。可以发现,五种不同添加 量的秸秆在浆料中分散性均合格,但随着秸秆掺入 量的增加,实际洗出量与理论值之间的偏差越来越 Fig. 6 Effect of straw size on crack resistance of straw/MOC composites

复台

大,这是因为秸秆具有较强的亲水性,在吸收浆料 中水分后降低了浆料流动性,所以秸秆添加量越 大,浆料的流动性越小,进而影响了秸秆的均匀分 布,降低了分散性。此外,细小秸秆在水洗实验过 程中的损失对秸秆洗出量的变化也有一定影响。

由于秸秆与 MOC 基体性状不一,而秸秆也未 经特殊处理,因此秸秆添加量会影响秸秆/MOC 复







mass fraction in slurry

							r
$S_{ m mf}/\%$	$S_{ m s}/\mu{ m m}$	$S_{ m m}/{ m g}$	$S_{ m mad}/{ m g}$	$T_{ m sm}/{ m g}$	$D/\sqrt[n]{0}$	0	
0	≤250	500	0	0	0 8	5.	
0.5	≤250	500	2.42	2.45	Nt		
0.7	≤250	500	3.36	3. 42			_
0.9	≪250	500	4.26	4. 39	-3.0	. 7	Ş
1.1	≤250	500	5.17	5, 3	-4.1	~`'	
1.3	≪250	500	6.00	<b>()</b> 36	-5.C	$\sim$	
			Ľ				
. /		J	19.1	A THE S	men -		V
	umanami (	(management	and an interest	Anna	un scheringen.	× ، ۱×	
						.\`	
						15.	
	1 and a					•	
	North Parts		1.343		1.1		
0%	straw	0.7%	straw	1.3%	straw		

图 8 不同秸秆添加量下秸秆/MOC 复合材料的表观颜色变化 Fig. 8 Variation of the surface color of straw/MOC composites with different straw contents

合材料表观性状。对不同秸秆掺量的秸秆/MOC 复合材料试样观察结果如图 8 所示。可知,未掺秸 秆时 MOC 无机轻质材料颜色为茶白色;添加 0.7%秸秆的秸秆/MOC 复合材料,由于基体把秸 秆完全包裹<sup>[22]</sup>,颜色没有明显变化;而添加 1.3% 秸秆时,秸秆/MOC 复合材料颜色被秸秆颜色影 响,表现为芥子色。说明秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料表观颜色有一定影响,秸秆添加量越多, 试样最终越偏向于秸秆颜色。

秸秆添加量对分散性的影响会使试样的强度发 生变化,秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料试样强



图 9 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料压缩强度和弯曲强度影响 Fig. 9 Influence of straw content on compression strength and bending strength of straw/MOC composites

度影响如图9所示。可知,秸秆添加量由0%增加 至0.9%时,秸秆/MOC 复合材料试样压缩强度和 ☆弯曲强度不断增强,在0.9%时分别取得最大值, 为 11. 2 MPa 和 3. 2 MPa, 比空白试样分别提高 了 18.7%和 101、3%;当秸秆掺入量超过 0.9%后, ₩Ħ/MOC 复督材料试样压缩强度和弯曲强度随 入参入量的增加反而减小,添加量超过1.3%时,秸 秆/MOO复合材料试样压缩强度甚至低于空白试 样强度。这种现象是因为秸秆与基体间存在界面黏 ♣力、机械啮合力等,秸秆在秸秆/MOC 复合材料 中形成了一种乱向支撑体系<sup>[11]</sup>,所以秸秆/MOC 复合材料试样在受力破坏过程中,秸秆能够传递和 吸收部分破坏能量,增大破坏载荷,提高秸秆/ MOC 复合材料的力学强度: 但秸秆添加量大于 0.9%后,由于秸秆引入了过多的秸秆/基体界面, 界面脱黏负效应大于秸秆增强的正效应而导致强度 随添加量增加而降低。图 10 为不同秸秆添加量时 秸秆/MOC 复合材料试样的微观结构。可以发现, 秸秆适量添加时秸秆/MOC 复合材料试样孔泡结 构良好,而秸秆添加量过大时,制品内由于秸秆含 量过大而易产生聚集,在秸秆聚集处容易引发气孔 塌陷<sup>[23]</sup>和并孔现象,因此秸秆/MOC 复合材料的 力学强度也由此而降低,刚好能印证了前面秸秆添 加量对试样的强度影响规律。

#### 2.4 秸秆添加量对秸秆/MOC 韧性和耐水性的 影响

不同秸秆添加量的秸秆/MOC 复合材料制品 韧性及抗裂性结果如图 11 和图 12 所示。从图 11 可以看出,秸秆添加量从 0%增加到 0.7%时,秸



秆/MOC 复合材料的折压比不断减小,表明试样韧 性不断增强,当添加量为0.7%时试样折压比最小, 随后试样的折压比随秸秆继续添加而缓慢变大,这 是由于韧性秸秆的适量添加让其在秸秆/MOC 复 合材料中形成了支撑体系,使试样受力时能量被传 递与吸收,显著提高了试样的弯曲强度,因此秸 秆/MOC 复合材料试样韧性得到了极大改善。与 之相对应的,秸秆/MOC 复合材料抗裂性亦在秸秆 为0%至0.7%间时随掺入量增加而提高,当秸秆 掺入量为0%时,试样的裂缝数高达5条,面积裂 缝密度为 51.07(l/S), 秸秆添加量在 0.7% 至 1.1%间时未出现裂缝,而秸秆掺量继续增加时试 样表面又出现裂缝。说明秸秆添加量较少时,秸 秆/MOC 复合材料试样中部分缺陷所产生的裂纹 绕开秸秆后发展成裂缝;秸秆掺量适中时,秸秆分 布均匀,能够阻止裂缝的生长和扩散,提高试件强

度和抗裂性,因此秸秆/MOC 复合材料试样没有出现裂缝。同时由于裂缝对弯曲强度的影响大于压缩强度,秸秆对试样的弯曲强度增强效果更显著,刚好与韧性增强相吻合,秸秆掺量过多时,秸秆分散性差,试样内部均匀度不佳,容易出现结构缺陷,导致秸秆/MOC 复合材料试样强度、韧性和抗裂性的降低。

秸秆纤维素分子中含有大量羟基而具备很强的 吸水性,因此秸秆添加量的多少会影响秸秆/MOC 复合材料的吸水性。图 13 为秸秆添加量对秸秆/ MOC 复合材料吸水率的影响。可以看出,秸秆/ MOC 复合材料试样吸水率随着秸秆添加量的增加 而增大。当秸秆添加量由 0%增加至 0.9%时,秸 秆/MOC 复合材料试样吸水率由 31.47%缓慢增加 至 34.48%,添加量大于 0.9%时,试样吸水率显著 增大。这是由于秸秆添加量较小时,秸秆能被 Mg 系胶凝材料很好的包裹住,水分难以渗透进去;而 秸秆添加量较多时,秸秆在浆体中分散性变差, 体不能完全包裹秸秆,导致秸秆吸附大量水分使秸 秆/MOC 复合材料试样吸水率提高。





#### 2.5 秸秆与 MOC 基体的结合状况

由前文分析可知,秸秆/MOC 复合材料的吸水 性、力学强度及韧性等性能可能与秸秆/基体界面 状态关联密切。图 14 为 425~600 μm 的秸秆制得 秸秆/MOC 复合材料试样中的秸秆拔出状况和秸 秆与基体的胶结状态。从图 14(a)可以看出,秸秆/ MOC 复合材料试样断裂后,秸秆从试样的一端被 拔出而非从基体的断裂面被折断,且拔出的秸秆表 面光滑,未见基体材料黏附其上,说明秸秆与基体





14 4 600 μm 的秸秆与 MOC 基体的拔出状况(a)和
 秸秆与 MOC 基体的胶结界面(b)
 Q4 Condition of sample pulled out between 425~600 μm
 straw and MOC matrix (a) and cementation interface of straw and MOC matrix(b)



图 15 秸秆/MOC 复合材料断裂过程 Fig. 15 Fracture process of straw/MOC composites

材料间的结合较差。由图 14(b)也发现,秸秆与 Mg系胶凝材料界面<sup>[24]</sup>间存在空隙。图 15 为秸秆/ MOC 复合材料的折断过程。由于秸秆表面光滑蜡 质层的存在<sup>[25]</sup>,使秸秆与基体间存在弱界面层,难 以紧密黏合,当微小裂纹产生并扩延至秸秆周边 时,秸秆从断面的一面拔出,没有充分发挥植物纤 维所具备的阻裂效应。因此通过对秸秆或基体改性 来提升它们之间的胶结界面,能进一步增强秸秆/ MOC 复合材料性能。综上所述,界面改性研究对 于此类材料的性能改善有着广阔的研究空间和重要 的研究价值。

#### 3 结 论

以氧化镁水泥(MOC)无机轻质材料为基础, 复合添加稻秸秆,制备了秸秆/MOC 复合材料:探 讨了秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆体中的分散性和 秸秆/MOC 复合材料力学强度、韧性、抗裂性、吸 水性的影响。

(1) 秸秆尺寸很大程度上影响了秸秆分散性和 秸秆/MOC 复合材料试样性能。随着秸秆尺寸的 减小,秸秆分散性、秸秆/MOC 复合材料试样微观 结构变好,力学强度、韧性和抗裂性显著提高,而 吸水性略有上升,当秸秆尺寸≤250 µm (≥60 目) 时,秸秆/MOC复合材料的综合性能最佳。

(2) 秸秆尺寸≤250 µm (≥60 目), 秸秆添加 量由 0%增加至 0.9%时,秸秆/MOC 复合材料试 样的力学性能随秸秆添加量的增大而提高,当秸秆 添加量为 0.9%时, 秸秆/MOC 复合材料试样微观 结构最佳,压缩强度和弯曲强度分别达到最大值, 为 11.26 MPa 和 3.97 MPa; 当秸秆添加量大于 0.9%时,秸秆/MOC复合材料试样强度随添加量 n<sup>C</sup> 的增加而降低。

(3) 秸秆/MOC 复合材料中秸秆与基体间的胶 (19] 结界界面差,严重损害了试样的力学强度,因此通 过对秸秆或基体改性来增强结合界面,提高其性 119700 能,是今后有机/无机复合材料的研究重点

#### 参考文献:

- [1] 王栋,朱晓冬,刘冰,等.人造板饰面用稻草秸秆; 优化[J]. 林业科技开发, 2013, 27(2): 84-87. WANG D, ZHU X D, LIU B, et al. Bleaching technology optimization for decorative rice straw[J]. China Forestry Science and Technology, 2013, 27(2): 84-87 (in Chinese).
- [2] ROWELL R M. Composites form agric-based recoused resources in: Proceedings of the use of recycled wood and paper in building application [C]//Proceeding NO. 7286, Forest Product Society. Madison: 1996: 217-222.
- [3] YOUNGQUIST J A, ENGLISH B E, SPELTER H, et al. Agricultural fibers in composition panels[C]//Proceedings of the 27th international particleboard/composite materials symposium. Pullman: Washington State University, 1993: 30.
- [4] 吴义强,李新功,左迎峰,等.农林剩余物无机人造板研究 进展[J]. 林业工程学报, 2016, 1(1): 8-15. WU Y Q, LI X G, ZUO Y F, et al. Research status on the utilization of forest and agricutural biomass in inorganic woodbased panel [J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1 (1): 8-15 (in Chinese).

[5] 中国建筑材料联合会.建材工业"十三五" 混凝土世界,2016 (10),8-19.

> China Building Material Federation. "13th Five-year" building materials industry development guidance[1]. China Concrete, 2016(10): 8-19(in Chinese).

- 「6] 闫振甲,何艳君.镁水泥改性及制品生产实用技术「M].北 京:化学工业出版社,2006. YAN Z J, HE Y J. Practical technology of magnesium cement modification and products production  $\lceil M \rceil$ . Beijing: Chemical Industry Press, 2006(in Chinese).
- 「7 ] 范诗建,常铮,陈兵. 稻壳纤维改性磷酸镁水泥基复合材料 试验研究[J]. 河北工业大学学报, 2015, 44(4): 115-118. FAN S J, CHANG Z, CHEN B. Experimental study on properties of magnesium phosphate cement based composites modified by rice husk fiber[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2015, 44 (4): 115-118(in Chinese).

王建恒,田英良,徐长伟,等.玉米秸秆掺量对氯氧镁水泥 [8] 复合保温材料性能的影响[J]. 新型建筑材料,2016,43(5): 87-90.

- WANN H, TIAN Y L, XU C W, et al. Effects of corn straw content on the properties of magnesium cement com-Sposite building weitals[J]. New Building Materials, 2016, 43(5): 87-9 (Chinese).
- 肖俊华, 2迎峰, 吴义强, 等. 镁系无机胶黏剂的抗卤性研 充入材料导报,2016,30(s2):320-322+348.

AIAOJH, ZUOYF, WUYQ, et al. Research on antihaloaen modification of magnesium-based inorganic adhesive [1]. Materials Review, 2016, 30(s2): 320-322 + 348 (in Chinese).

[10] 肖俊华, 左迎峰, 吴义强, 等. 硅丙乳液对镁系无机胶黏剂 性能和微结构的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(18): 49-54+ 76

XIAO J H, ZUO Y F, WU Y Q, et al, Effect of siliconeacrylic emulsion on properties and microsture of Mg-based inorganic adhesive[J]. Materials Review, 2017, 31(18): 49- $54 \pm 76$  (in Chinese).

- [11] FILHOR D T, SCRIVENER K, ENGLAND G L, et al. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites [J]. Cement and Concrete Composites, 2000, 22(20): 127-143.
- [12] 金漫彤,朱聪颖,金赞芳.秸秆土聚物保温建筑材料工艺及 界面结构分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(4): 332-338. JIN M T, ZHU C Y, JIN Z F. Analysis of process and interface structure of straw geopolymer building material with heat preservation J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(4): 332-338 (in Chinese).
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 无机硬质绝热制品试验方法: GB/T 5486-2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008. Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for inorganic rigid thermal insulation:





GB/T 5486—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

- [14] 中国国家标准化管理委员会.水泥混凝土和砂浆用合成纤维:GB/T 21120—2007[S].北京:中国标准出版社,2008. Standardization Administration of the People's Republic of China. Synthetic fibres for cement, cement mortar and concrete: GB/T 21120—2007 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [15] 中国工程建设标准化协会、纤维混凝土结构技术规程: CECS 38—2004[S].北京:中国计划出版社,2005.
  China Association for Engineering Construction Standardization. Technical specification for fiber reinforced concrete structures: CECS 38—2004[S]. Beijing: China Planning Press, 2005 (in Chinese).
- [16] 北京市建设委员会.外墙外保温用聚合物砂浆质量检验标 准:DBJ 01-63-2002[S].北京:北京城建科技促进会, 2002.

Beijing Municipal Construction Committee. Quality examination standard on polymer modified mortar exterior thermal insulation systems for out-wall: DBJ 01-63-2002 [S]. Beijing: Beijing Urban Construction Technology Promotion Association, 2002 (in Chinese).

- [17] 郭伟,秦鸿根,陈惠苏,等.分形理论及其在混凝土材料研究中的应用[J]. 硅酸盐学报,2010,38(7):1562-1368. GUO W, QIN H G, CHEN H S, et al. Aractal theory are its application in the study of concrete vaterials[J]. Jaunal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(7): 1362,1368 (in Chinese).
- [18] ONIFADE I, BIRGISSON B. Damage and facture character ization of asphalt concrete mixtures using the equivalent micro-crack stress approach [J]. Construction and Building Materials, 2017, 148, 521-530.
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构设计规范: GB/T 50010—2010[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2011. Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Code for design of concrete strutures: GB/T 50010—2010[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011 (in Chinese).

- [20] 左迎峰,吴义强,吕建雄,等.工艺参数方无机胶黏剂指点 板性能的影响[J].林业工程学报,2016,1(4):25-32.
  ZUOYF,WUYQ,LVJX, et al. Effect of process paramenters on the properties of rice straw board with inorganic adhesive[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(4): 25-32 (in Chinese).
- [21] 付菁菁,何春霞,常萧楠,等.麦秸秆/聚丙烯发泡复合材料的热稳定性与微观结构[J].复合材料学报,2016,33(3): 469-476.

FU J J, HE C X, CHANG X N, et al. Thermo-stability and microstructure of wheat straw/polypropylene foamed composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3); 469-476 (in Chinese).

[22] 王裕银,李国忠,柏玉婷.玉米秸秆纤维/脱硫石膏复合材料的性能[J].复合材料学报,2010,27(6):94-99.

WANG Y Y, LI G Z, BAI Y T. Performance of corn straw fibre/desulfurization gypsum composite materials[J]. Acta Materiae Corrositae Sinica, 2010, 27(6): 94-99 (in Chinese).

- 23] 王敏、伊春霞,常萧楠,等.4种生物胶与麦秸秆制备复合材
   料性能比较[J].复入材料学报,2016,33(11):2625-2633.
   WANG M, H、X, CHANG X N, et al. Comparison on properties of composites prepared by four kinds of biological
  - glues averate straw[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000-33(11): 2625-2633 (in Chinese).

NIE S J, ZHANG X L, CONG L K, et al. Effect of interface modification on the properties of wheat fiber/polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35 (7): 1783-1790 (in Chinese).

[25] 潘明珠,杜俊,甘习华,等.稻秸皮层硅物质的分布及超微 构造[J].农业工程学报,2016,32(4):309-314.

PAN M Z, DU J, GAN X H, et al. Distribution and ultrastructure of silica on rice straw surface[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32 (4): 309-314 (in Chinese).



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180202.002

# 纳米 TiO<sub>2</sub>/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化 复合材料的制备及性能

## 胡海霞<sup>1,2</sup>,朱曜峰<sup>1</sup>,董余兵<sup>1</sup>,傅雅琴\*1

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018; 2. 浙江工业职业技术学院,绍兴 312000)

摘 要: 以德固赛 P25 纳米 TiO<sub>2</sub> 为光催化材料、去离子水为介质,分别以十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯 磺酸钠(DBS)、聚乙烯毗咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚丙烯酸钠(PAAS)为分散助剂,制得 系列纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化分散液。用纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化分散液对涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF)进行二浸二轧后 整理,得到 TiO<sub>2</sub> 负载的 PFN-NWF(TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF)光催化复合材料。采用激光粒度仪、TEM、SEM、拉伸、透 气等表征测试,通过静置、光催化降解辣椒油和甲醛溶液等方法评价。结果表明:分散助剂自身的酸碱属性及分 子结构对纳米 TiO<sub>2</sub> 分散体系有重要影响,其中 PAAS 分散效果最佳、纳米 TiO<sub>2</sub> 在 PFN-NWF 上包覆均匀,负载 率为 4.79%,负载牢度高;自然光照射 60 min,试样上 2 mL 油污达到完全自清洁效果;300 W 氙灯照射 2 h, TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 光催化复合材料试样对甲醛的降解率达到 95 %%,5 次循环使用后,降解率为 90.19%。 关键词: 纳米 TiO<sub>2</sub>;海岛丝针刺无纺布;分散;复合材料;光催化

**中图分类号:** TB332 文献标志码: A

☆董编号: 10000051(2018)11-2172-08

# Preparation and properties of photocatalytic composites apriano TiO<sub>2</sub>/polyester sea-island frament needle punched nonwoven

HU Haixia<sup>1, 2</sup>, HU Yaofeng<sup>1</sup>, DONG Wing<sup>1</sup>, FU Yaqin<sup>\*1</sup>

(1. Key laboratory of Advanced Travele Materials and Manufacturion Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China 2. Zhejiang Incustry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** A series of nano  $TiO_2$  photoathlytic dispersed solutions were prepared by using deionized water as a medium, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS), ployvinylpynolidone (PVP), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), polyactyle acid sodium (PAAS) surfactant as the dispersant, respectively. The  $TiO_2$  dispersed solutions were used as a finashing agent for the polyester sea-island filament needle punched nonwoven (PFN-NWF) to prepare  $TiO_2/PFN$ -NWF photocatalytic composites through the twice dip-padding technique. The morphology, structure and properties of  $TiO_2$  solutions and  $TiO_2/PFN$ -NWF photocatalytic composites were investigated. The capsicol and formaldehyde solution was used as a model contaminant to evaluate the photocatalytic activity of the  $TiO_2/PFN$ -NWF composites. The results indicate that the dispersion system of  $TiO_2$  significantly affected by acidity-basicity of solution and dispersant, and the dispersivity of  $TiO_2$  solution can be effectively improved by addition of PAAS. The  $TiO_2$  is well immobilized on the surface of PFN-NWF and has good load fastness, the load rate of  $TiO_2/PFN$ -NWF composites could be achieved 4.79%. The  $TiO_2/PFN$ -NWF composites can be completely degraded under natural light irradiation for 60 min. The degradation ratio of formaldehyde is 95.98% under xenon lamp (300 W) irradiation for 3 h, and this ratio is remained above 90.19% after five cycles.

Keywords: nano TiO2; sea-island filament needle punched nonwoven; dispersion; composites; photocatalytic

**引用格式:**胡海霞,朱曜峰,董余兵,等.纳米 TiO<sub>2</sub>/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2018,35 (11):3172-3179.

HU Haixia, ZHU Yaofeng, DONG Yubing, et al. Preparation and properties of photocatalytic composites of nano TiO<sub>2</sub>/polyester sea-island filament needle punched nonwoven[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3172-3179 (in Chinese).

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-19; 网络出版时间: 2018-02-05 16:07

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180202.002

基金项目:浙江省自然科学基金(Y406310);浙江省大学科技创新活动计划暨新苗人才计划(2016R445001)

通讯作者:傅雅琴,博士,教授,博士生导师,研究方向为纺织复合材料及复合技术 E-mail:fyq01@zstu.edu.cn

**噌 説** 

纳米 TiO<sub>2</sub> 具有性质稳定、光催化活性高、无 毒无害、光照后不发生光腐蚀等优点,在半导体 材料中扮演着重要的角色, 也是人们一直研究的 热点[1-2]。TiO2有三种结晶形态:锐钛矿型、金红 石型和板钛矿型[3]。由于板钛矿的晶型不稳定, 人们将更多的视线集中在锐钛矿和金红石上。尽 管锐钛矿和金红石型的 TiO<sub>2</sub> 具有各自的性质优 势,研究发现将两者按照一定比例混合得到的混 晶型比任何一种单一晶型的 TiO, 具有更好的光 催化反应活性[4-7]。半导体光催化反应是指半导 体材料在光激发下产生光生空穴 h<sup>+</sup>和光生电子 e<sup>-</sup>,进而与吸附在催化剂表面的物质发生一系列 化学反应<sup>[8]</sup>。P25 纳米 TiO<sub>2</sub> 为混晶结构, 锐钛矿 成分占比例较大, 金红石只占少数比例, 比例约为 80:20。由于混晶结构材料中存在锐钛矿和金红石 两种不同晶相,这种混晶结构可以促进电子-空穴 对的有效分离,抑制其复合从而对提高光催化活性, 起到积极作用<sup>[4]</sup>。然而半导体在实际应用中,由¥ 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体表面能高、比表面积大、表面配位 不足等特性,在水中容易团聚,阻碍了颗长对入射 光的吸收,降低了光能的利用率和光催化反应活 性。为了更加充分利用纳米 TiO<sub>2</sub> 的优良特性 要找到合适的分散剂对纳米、TrO2微粒进行改 性[9]。程冰等[10]选取几种无机、有机分散剂对 TiO<sub>2</sub>在水中的分散行为进行了比较,公散测试得 出以质量比为1:1 混合的三聚磷酸钠和十六烷基 三甲基季铵盐为复合分散剂具有最佳的分散效果, 分散率在 70%左右。蒋鑫等[11]采用硅烷偶联剂和 钛酸酯偶联剂对 TiO。进行表面改性, 制备了有良 好光催化性能的 TiO₂ 涂布膜。近年来,将纳米材 料应用于织物开发高附加值功能性纺织品也成为一 种趋势和热点,研究者将纳米 TiO2 负载于纤维或 织物上,制造出拥有防紫外线、自清洁和抗菌功能 的多功能产品<sup>[12-16]</sup>。

在前人研究的基础上,本文依据电空间电稳 定机制,通过采用常规的表面活性剂和简单分散 工艺,制备稳定分散的 P25 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体光催化 剂,并选用具有极强吸附性能的超细涤纶海岛丝 针刺无纺布(PFN-NWF)作为基体,采用二浸二轧 简单后整理工艺制备具有良好、稳定的光催化功 能性 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料,制备的 TiO<sub>2</sub>/ PFN-NWF 复合材料可应用汽车内饰织物、室内 地毯等,经自然光照射可达到降解油污和甲醛等 功效。

#### 1 实验材料方法

#### 1.1 原材料

涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF,189 m<sup>2</sup>/g, 广州市溢羨无纺布有限公司);德固赛 P25 纳米 TiO<sub>2</sub>(锐钛型与金红石型之比约为 80:20,粒径为 20~25 nm,上海江沪钛白化工制品有限公司);十 二烷基苯磺酸钠(DBS)、聚乙烯毗咯烷酮(PVP,平 均分子量为1 300 000)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚丙烯酸钠 (PAAS,50%水溶液),以上化学试剂均购于上海 麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室 自制。

## 1.2、试样制备

1001 纳米 TO2 分散液制备

称取 0.2.g分散助剂加入到 200 mL 的去离子水中, 专为搅拌溶解, 加入 0.2 g 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体; 问混合液用磁力搅拌器(搅拌速度为 50 r/min)
施拌 30 min; 构搅拌均匀后的悬浮液置于超声波细胞粉碎机中。功率为 60 kHz, 超声作用 10 min, 将采用五十不同分散助剂分散的纳米 TiO<sub>2</sub> 整理液在相同条件下放入不同的密封试剂瓶中,将刚制备好的分散液情况以及静置 7 天、30 天后分散液的沉淀和整体浓度变化情况进行如实记录,并对分散液起始情况和静置 30 天后分散液的实际状态进行拍照说明。

1.2.2 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料制备

先将无纺布试样按照 GB/T 8629—2001<sup>[17]</sup>标 准进行净洗、烘干,用电子天平对需要整理的无纺 布试样进行称重、记录;在室温下将试样浸渍到已 制备好的纳米分散液中,浴比为1:20,浸渍时间 为5 min;将浸渍后的试样放在小轧车上,两浸两 轧,轧液率为70%;然后将试样在150℃的自动定 型倍烘干机预烘2 min,最后在90℃电热鼓风干燥 箱中烘干,即可得到纳米 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合 材料。

#### 1.3 表征测试

用日本电子株式会社生产的 JEM-3010 型 TEM 对分散前后的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体进行表征,并 用英国马尔文 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对 以 PAAS 作为分散剂的分散液中纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径 进行 评价;使用日本日立公司的 S-4800 型



FESEM 对所制备 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料的表面微观结构进行表征;利用锡莱亚太拉斯(深圳) 有限公司 H10K-T 型万能材料试验机,按照 FZ/T 60005—1991<sup>[18]</sup>对 PFN-NWF 试样整理前后进行 力学性能测试;采用温州际高检测仪器有限公司 的 YG(B)461E-II 型全自动织物透气性能测试仪, 按照 GB/T 5453—1997<sup>[19]</sup>进行试样透气性能测试 分析。

#### 1.4 纳米 TiO2 负载牢度分析

将 PFN-NWF 无纺布清洗干净放入烘箱 80℃ 烘干 24 h 称得其干重记为 $W_1$ ;待 PFN-NWF 无纺 布负载纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子膜后再称得其干重记为 $W_2$ ; 再将负载后的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料试样置于 盛有去离子水的烧杯里用超声波分散仪以 40 kHz 超声振荡 30 min,取出用去离子水反复冲洗后放入 烘箱 80℃烘干 24 h 称得其干重记为 $W_3$ ;最后进行 纳米 TiO<sub>2</sub> 负载牢度的计算分析。

#### 1.5 光催化评价

以辣椒红油作为目标降解物,将2mL油运

别滴在整理前和整理后的两块 PFN NWF 试并比 (3 cm×5 cm),采用自然光进行照射,每隔 20 min 进行采样拍摄观察,对 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料 光催化性自清洁性能进行表征。依据 GB 18401— 2010<sup>[20]</sup>,采用甲醛溶液作为目标降解物,将未整理 PFN-NWF 试样和经过光催化整理的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料试样用甲醛溶液浸泡处理后,采用 300 W 氙灯对其进行 2 h 照射,并测试对比其照射 前后织物试样中的甲醛浓度。

#### 2 结果分析与讨论

#### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 分散效果

★1为相同分散条件下不同分散助剂静置不同 散仪以 40 kHz 反复冲洗后放入 1W3;最后进行 每 2 mL 油交分 相同分散条件下不同分散助剂的 TiO,分散效果

<b>T 11 1</b>		CC	12 . (	20.	1
Table 1	$TiO_2$ dispersion	exfects of differe	nt dispersants und	<b>OF</b> the same proces	s condition

Dispersant	Initial states	Solution standing for 7days	Solutions standing for 30days
SDS	${ m TiO}_2$ is uniformly dispersed in solution and large amounts of foam is formed	Solution has a lot of Flor precipitation, and he upper layer stransparent liquid	Most of $\mathrm{TiO}_2$ is precipitate in the bottom and the upper layer is mostly transparent
DBS	${ m TiO_2}$ is uniformly dispersed in solution and amounts of foam is formed	Quition has a <b>figh</b> of TiO <sub>2</sub> precipitation with concentration gradient obviously	Solution has a lot of ${\rm TiO}_2$ precipitation, and the upper layer is transparent liquid
PVP	TiO <sub>2</sub> is uniformly dispersed in solution	Solution base very little of TiO <sub>2</sub> precipita- tion with concentration gradient	Solution has a little of ${\rm TiO}_2$ precipitation with concentration gradient obviously
CTAB	${\rm TiO}_2$ is uniformly dispersed in solution	Solution stabilization and has a very little of $TiO_2$ precipitation	Solution has a very little of ${\rm TiO}_2$ precipitation with concentration gradient
PAAS	${\rm TiO}_2$ is uniformly dispersed in solution	${\rm TiO}_2$ is uniformly dispersed in solution	TiO <sub>2</sub> is still uniformly dispersed but a lit- tle of precipitation in solution

Notes: SDS—Sodium dodecyl sulfate; DBS—Sodium dodecyl benzene sulfonate; PVP—Ployvinylpynolidone; CTAB—Cetyl trimethyl ammonium bromide; PAAS—Polyacrylic acid sodium.





(a) Initial states of TiO, dispersed solutions

(b) TiO<sub>2</sub> dispersed solutions standing for 30 days

图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 分散效果

Fig. 1 Effects of nano  ${\rm TiO}_2$  dispersed solutions

现象。

任何一种分散剂都是用来润湿粉体颗粒表面, 降低表面能,但不同分散剂的分散机制不同[9]。分 散剂对颗粒在悬浮液中的稳定分散作用主要有三种 机制[21]:静电稳定机制、空间位阻稳定机制、电空 间稳定机制。实际纳米颗粒在分散过程中,往往是 几种分散机制综合作用的结果。从纳米 TiO<sub>2</sub> 的分 散效果可以看出, SDS 与 DBS 的分散效果较差,纳 米 TiO<sub>2</sub> 分散液很快产生纳米粉体沉淀,上层出现 清液,而 CTAB 与 PAAS 作为分散剂所得的光催 化整理剂分散效果相对较好。这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 粉体颗粒表面带有-OH 基团呈负电性, SDS、 DBS 为阴离子表面活性剂,起作用的活性基团为阴 离子,其在 TiO<sub>2</sub> 粉体颗粒表面形成吸附时也仅仅 依靠范德华力结合,同时阴离子与纳米粉体负电荷 还存在相互排斥的现象。而阳离子表面活性剂 CTAB、PAAS 与 TiO<sub>2</sub> 粉体颗粒表面的结合力既 有范德华力也存在静电力,因此,其与 TiO<sub>2</sub> 粉 颗粒表面结合时,形成的双电层结构更加牢固,结 合程度比 SDS、DBS 及非离子型分散剂 PXO 都好, 分散效果也比较好,其中 PAAS长链更长,能够更 2 好起到空间位阻的能效[9]。本试验分散机制符令 电空间稳定机制,即加入一定量的高分了聚合物 电解质后,该物质吸附在颗粒表面,不但使颗粒 本身所带电荷增强,而且还增大空风位阻效应, 起到分散作用<sup>[10,21]</sup>。从图 1 可见, 由 PAAS 作为 分散剂制备的纳米 TiO2 整理剂静置 30 天底依 保持均匀、稳定不分层的分散液。图 2 为纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体分散前后 TEM 图像,图 3 为分散液中 纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径分布情况。可见,纳米 TiO<sub>2</sub> 分散 前处于团聚状态,分散后纳米 TiO<sub>2</sub> 均匀散开,平 均粒径为 25.8 nm。

#### 2.2 PFN-NWF 无纺布表面微观形貌

图 4 是纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂整理前后的 PFN-NWF 无纺布表面的 SEM 图像。可见,未经整理的 PFN-NWF 表面粗糙并存在很多微孔结构,利于纳 米 TiO<sub>2</sub> 在纤维表面的吸附并增大比表面积,经整 理后的 PFN-NWF 表面包裹一层由分散均匀的纳 米 TiO<sub>2</sub> 粉体组成的粒子膜。从放大图可以看出, 表面负载的纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径约为 25 nm。这也进一 步说明本试验的分散工艺基本打开纳米颗粒的团聚 体,使其处于单粉体分散状态。这也是赋予无纺布 具有良好光催化效果的关键所在。



(a) Nano TiO, agglomerates

(b) Nano TiO, dispersed solution

图 2 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体分散前后 TEM 图像 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticles before and after dispersion

100 nm





#### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 负载牢度

Q

初始 TiO<sub>2</sub> 负载率  $K_1$ 、超声振荡后 TiO<sub>2</sub> 负载 率  $K_2$ 、负载损失率 L,实验测得 PFN-NWF 无纺布 初始干重  $W_1$  为 0.50000 g、TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合 材料干重  $W_2$  为 0.52518 g、经超声振荡后的 TiO<sub>2</sub>/



(a) PFN-NWF

(b) TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF

复1



Fig. 4 SEM images of polyester sea-island filament needle punched nonwoven (PFN-NWF) and TiO2/PFN-NWF composites

PFN-NWF 复合材料干重 $W_3$	为 0.52165 g。将以	L=0.67%,表明本	试验得到的 TiO <sub>2</sub> /PFN-NWF
上数值分别代入下式:		复合材料具有良好的	J纳米 TiO2 负载牢度,这主要
$K_1 = rac{W_2 - W_1}{W_1}  imes 100\%$	(1)	HOT TiO2 的投列分	散以及 PFN-NWF 具备超强的
	10	吸附能力和表面微孔	结构。
$K_2 = \frac{W_3 - W_1}{W_3} \times 100\%$	VQ2)	2.4 $TiO_2/PFN-NW$	夏合材料光催化性能
$W_2 - W_2$	, 10	2. 4 $TiO_2/PENN$	JWF复合材料油污自清洁效果
$L = \frac{W_2}{W_2} \times 100\%$		♥ 图 5 为自然光照	下 TiO <sub>2</sub> /PFN-NWF 复合材料
通过计算得到的结果为 K <sub>1</sub> =4	$1.79\%$ , $A_2 = 4.15\%$ , $+$	降解辣椒如效果。	可以看出,滴在 TiO <sub>2</sub> /PFN-
Untreated	Immobilized with TiO <sub>2</sub>	Untreated	Immobilized with TiO <sub>2</sub>
			Service Frankling
	1.		
	and the second	and the second	and the second
		1000	and the second s
	a later manual		and the second
and and the			and the second second
	State 12 per		
(a) whithout natur	al light irradiation	(b) By natural light	irradiation for 20 min
Untreated	Immobilized with TiO <sub>2</sub>	Untreated	Immobilized with TiO <sub>2</sub>
and a second and	the second second	That is the second	
	and the second and the	Car - State	
and the second second			
	No. of Concession, and the second		the second se

(c) By natural light irradiation for 40 min

(d) By natural light irradiation for 60 min

图 5 自然光照下 PFN-NWF 无纺布经 TiO2 整理前后降解辣椒油效果

Fig. 5 Effects of PFN-NWF and TiO2/PFN-NWF composites degradation capsicol by natural light irradiation

NWF 复合材料上的红色辣椒油, 经过自然光照射 40 min 后已经基本消失,经过 60 min 照射后已经 完全光催化降解。而相较于整理后的无纺布,未经 整理的无纺布试样虽然红色辣椒油滴在布样上较快 扩散,但发现颜色并没有被破坏降解。因此表明该 试验制得的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料具有优异的 油污自清洁光催化效果,较前期本课题组研究的自 清洁涤棉织物需要 24 h 自清洁的时间大大减 少<sup>[22]</sup>,本试验制备的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料完 全降解 2 mL 的辣椒油污仅需 1 h。分析原因主要 有以下三方面:(1)本次采用德固赛 P25 纳米 TiO<sub>2</sub> 属于锐钛矿和金红石混晶型,由于两种结构混杂增 大了 TiO<sub>2</sub> 晶格内的缺陷密度, 增大了载流子的浓 度,电子、空穴数量增加,使其具有更强的捕获 TiO2 表面溶液组份的能力<sup>[4]</sup>; (2)纳米粉体粒径较 小,活性高,但极易团聚,而本试验制备的分散整 理液均匀、稳定,充分发挥纳米 TiO2 光催化性能, 即由图 4 看出, PFN-NWF 表面包裹一层由分散场 匀的纳米 TiO2 组成的粒子膜,确保其具有良好光 催化自清洁功效; (3)本试验负载基体、 PFN-NWF,试样本身具有超强吸附扩散能力,滴在织物 上的油污能快速扩散,因此虽然浦污只是滴在, 部,但能够在较大范围或者整个市面的纳米 此油污进行光催化降解。

2.4.2 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF复合材料甲醛降解效果

测试结果表明,未经过整理的 PFN-NWF 无方 布试样 甲醛浓度由原来的 15 400 mg/kg 译为 10 700 mg/kg; 而 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料试样 甲醛含量由原来的 10 700 mg/kg 降为430 mg/kg, 降解率高达 95.98%。因此说明 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料具有良好的甲醛吸附降解功能。

2.4.3 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料试样循环降解 甲醛效果

为说明 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料的光催化性 能是否稳定,本研究进一步进行降解甲醛重复性实 验。图 6 为 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料循环 5 次光

Та



图 6 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料循环 5 次光催化降解甲醛的效果 Fig. 6 Photocatalytic activity for formaldehyde of TiO<sub>2</sub>/ CYFN-NWF composites with five cycling runs

催化降解甲醛的效果。可见,经过5次的循环性光
 催化降解甲醛实验测试,降解率仍可达到90.19%,
 相对于第一次的光催化降解率只降低了5.79%。
 说明@iO₂/PFN-NWF复合材料具有良好稳定的光催化性能。

# ♀2.5 TiO₂grin-NWF 复合材料性能

2.5.1 **O**<sup>2</sup>/PFN-NWF 复合材料力学性能

2 是 PFN-NWF 无纺布经过纳米 TiO<sub>2</sub> 光催 整理前后的力学性能。结果表明, TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料织物强力较 PFN-NWF 无纺布增 大, 断裂伸长率降低, 但两者的变异系数(CV)值均 降低。说明纳米 TiO<sub>2</sub> 在 PFN-NWF 表面形成一层 致密的覆盖层,降低单丝的强力不匀, 从而提高 PFN-NWF 无纺布整体的强力性能, 但此致密的覆 盖层会使 PFN-NWF 韧性降低, 从而导致断裂伸长 率下降。

2.5.2 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料透气性能

表 3 是 PFN-NWF 无纺布经过光催化整理前后的透气性。结果表明, PFN-NWF 无纺布经过光 催化整理剂处理后透气性能稍有下降, 这主要是由 于 PFN-NWF 无纺布的涤纶丝表面覆盖了一层约

表 2	PFN-NWF 无纺布和 TiO₂/PFN-NWF 复合材料的拉伸性能
ble 2	Tensile strength of PFN-NWF and TiO <sub>2</sub> /PFN-NWF composites

Materials		Tensile strength/MPa	CV/ %	Elongation at $break/\%$	CV/ %
PFN-NWF	Lengthwise	1 124.67	3.44	124.67	5.53
	Crosswise	943.50	2.92	161.83	3.94
TiO <sub>2</sub> /PFN-NWF	Lengthwise	1 134.17	3.05	120.17	4.96
	Crosswise	945.17	2.31	156.17	3.12

Note: CV—Variable coefficient of tensile strength and elongation at break, respectively.

25 nm 厚的 TiO。纳米颗粒膜,填塞了海岛涤纶丝 之间的微小空隙造成。

#### 表 3 PFN-NWF 无纺布和 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料的透气性能

Table 3 Air permeability of PFN-NWF and

TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF composites

Materials	Permeability/( $10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	CV/ %
PFN-NWF	123.90	4.46
$TiO_2/PFN-NWF$	117.96	2.42

Note: CV-Variable coefficient of permeability.

#### 结 论 3

(1) 以德固赛 P25 纳米 TiO<sub>2</sub> 为原料、去离子 水为分散介质、聚丙烯酸钠作为分散助剂,通过磁 力搅拌和超声波强力分散,制备一种纳米颗粒单体 分散均匀、稳定、平均粒径为 25.8 nm 的光催化整 理剂。

为基体,通过二浸二轧的整理工艺对其进行光催化 整理,制得的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料具备优异 的光催化性能。TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料试样经 过 40 min 自然光照射, 2 mL 红色辣椒油污已基本 降解,经过60min照射,已经完全达到油污息清洁 效果;采用 300 W 氙灯照射 2 K, TiO<sub>2</sub>/PEN-NWF 复合材料试样 5 次循环测试后对甲醛溶液的降解率 仍可达 90.19%,相对于第一次光催化降解率只降 低了 5.79%。

(3) 制得的 TiO<sub>2</sub>/PFN-NWF 复合材料 II TiO<sub>2</sub> 负载率为 4.79%, 经过 40 kHz 超声震荡 30 min, 负载损失率为 0.67%。且 PFN-NWF 无纺布试样 经光催化整理剂整理前后,其力学性能、透气性能 未出现明显变化,不会影响织物的正常使用,可广 泛应用在汽车内饰织物、地毯等。

#### 参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- 「2] 黄冬根,莫壮洪,全水清,等.石墨烯/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料 的制备及光催化还原性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(1): 155-162.

HUANG DG, MOZH, QUANGSQ, et al. Preparation and photocatalytic reduction performance of graphene/nano TiO<sub>2</sub> composites [ J ]. Acta Materiae Compositae Sinica,

2016, 33(1): 155-162 (in Chinese).

- [3] KOPARDE V N, CUMMINGS P T. Phase transformations during sintering of titania nanoparticles [J]. ACS Nano, 2008, 2(8): 1620.
- [4] BICKLEY R I, GONZALEZ-CARRENO T, LEES J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 92(1); 178-190.
- [5] WUYH, LONGMC, CAIWM. Novel synthesis and property of TiO<sub>2</sub> nano film photocatalyst with mixed phases [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(6): 1005-1010.
- [6] RAJBONGSHI B M, RAMCHIARY A, SAMDARSHI S K. Investigation of visible light active Ag sensitized mixed phase TiQ photocatalyst for solar energy application[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 72(1): 114-121.

XU H Y, LK W C, SHI J, et al. Photocatalytic discoloration of methyl orange by anatase/schorl composite: Optimization is response surface method[J]. Environmental Sci-Buce & Pollution Research, 2014, 21(2): 1582-1591.

▼周琪, 钟永辉 → 星, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制 备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 255-262.

0

ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and Whotocatalytic activity of graphene/nano TiO<sub>2</sub> composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).

「9〕 唐楷,王勇明,王美玲,等.水溶液中纳米二氧化钛分散技 术研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2011, 32(2): 31-38. TANG K, WANG Y M, WANG M L, et al. Research process in nano-TiO<sub>2</sub> dispersion technology in water solution [J]. Coatings Technology & Abstracts, 2011, 32(2), 31-38 (in Chinese).

- [10] 程冰, 王秀峰, 伍媛婷. 金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的制备及其 分散[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(5): 1-4. CHENG B, WANG X F, WU Y T. Preparation of rutile titanium dioxide nano-particles in aqueous solution and its dispersion[J]. Electronic Components & Materials, 2005, 24(5): 1-4 (in Chinese).
- [11] 蒋鑫,林仕伟,张苹,等. 二氧化钛表面改性及其布膜光催 化性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(4): 668-674. JIANG X, LIN S W, ZHANG P, et al. Surface modification of titanium dioxide and photocatalytic activity of its coating film[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(4): 668-674 (in Chinese).
- $\lceil 12 \rceil$ 王勇,张昊,张军,等.纳米TiO<sub>2</sub>/再生纤维素复合薄膜的制 备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 35-39.





WANG Y, ZHANG H, ZHANG J, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub>/regenerated cellulose composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 35-39 (in Chinese).

- [13] ZHU Y F, FU Y Q, NI Q Q. Preparation and performance of photocatalytic TiO<sub>2</sub> immobilized on palladium-doped carbon fibers[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 2275-2280.
- [14] WINDLER L, LORENZ C, GOETZ N V, et al. Release of titanium dioxide from textiles during washing[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(15): 8181-8188.
- [15] RIVERO P J, URRUTIA A, GOICOECHEA J, et al. Nanomaterials for functional textiles and fibers [J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1): 501.
- [16] ZHOU Y, LI M, ZHONG X, et al. Hydrophobic composite coatings with photocatalytic self-cleaning properties by micro/ nanoparticles mixed with fluorocarbon resin [J]. Ceramics International, 2015, 41(4): 5341-5347.
- [17] 国家质量技术监督局. 纺织品 试验用家庭洗涤和干燥程序, GB/T 8629—2001[S]. 北京:中国标准出版社,2001. State Administration for Quality and Technology Supervision. Textiles: Domestic washing and drying, Foredures for textile testing: GB/T 8629—2001[S]. Beijing: China Stand ards Press, 2001 (in Chinese).
- [18] 纺织工业部标准化研究所. 非织造布断裂强力和断裂伸长率 的测定: FZ/T 60005—1991[S].北京: 中国标准出版社,

1991.

Institute of Textile Industry Standardization. The determination of fracture strength and elongation rate of nonwoven fabric: FZ/T 60005—1991[S]. Beijing: China Standards Press, 1991 (in Chinese).

- [19] 国家质量技术监督局. 纺织品 织物透气性的测定: GB/T 5453—1997[S]. 北京:中国标准出版社, 1997.
  State Administration for Quality and Technology Supervision. Textiles; Determination of the permeability of fabrics to air: GB/T 5453—1997[S]. Beijing: China Standards Press, 1997 (in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 国家纺织产品基本安全技术规范: GB 18401—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
  Standardization Administration of the People's Republic of China. National general safety technical code for textile products: GB 18401—2010[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinge).
  - WANG L, SIGMUND W, ALDINGER F. Systematic approach for dispersion of silicon nitride powder in organic pedia I: Surface chemistry of the powder[J]. Journal of the American Ceremic Society, 2010, 83(4): 691-696.
    - 胡海霞, 李建华. 光催化自清洁整理剂制备及在涤棉织物上的应用, 丝绸, 2014, 51(6): 30-36.

HOH X, LI J H. Preparation of photocatalysis self-cleaning Finishing agent and its application inpolyester-cotton fabrics [J]. Journal of Silk, 2014, 51(6): 30-36 (in Chinese).



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180316.004

# 氨基功能化纳米纤维素气凝胶的制备及性能



## 刘双<sup>1</sup>,祛洋\*1, 祛天蒙<sup>1</sup>, 江华<sup>2</sup>, 桃远<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037)

摘要:选用 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AEAPMDS)对球形纤维素纳米纤维(CNF)湿凝胶进行 化学修饰,探讨了改性反应条件对氨基纳米纤维素中 N 含量的影响,选用叔丁醇溶液为置换溶剂,采用冷冻干燥 制备了一种新型的生物质气凝胶。对所制备的 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷-纤维素纳米纤维(AE-APMDS-CNF)气凝胶的微观形貌、结构特征、力学强度及 CO<sub>2</sub> 的吸附等性能进行表征和分析。结果表明:反应 时间为 10 h、反应温度为 90℃、AEAPMDS 溶液的质量分数为 12wt%时,是 AEAPMDS-CNF 气凝胶的最佳制备 方案。改性后的纤维素气凝胶具有三维网络孔结构、质轻(*p*≤0.0573 g·cm<sup>-3</sup>)、高孔隙率(ε>90%)等特点,其压 缩强度为 0.46 MPa, CO<sub>2</sub> 吸附量高达 1.54 mmol·g<sup>-1</sup>,表现出优异的 CO<sub>2</sub> 吸附性能,具有很大的应用前景。 关键词:纳米纤维素;气凝胶;化学修饰;CO<sub>2</sub> 吸附材料;生物质复合材料

中图分类号: TB332; TQ427.26 文献标志码: A 文文章编号: (000-3851(2018)11-3180-09

## Preparation and characterization of 3-(Zaminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane-nano cellulose aerogels

LIU Shuang<sup>1</sup>, ZHANG Yang C ZHANG Yanmeng<sup>1</sup>, JIANG Hua<sup>2</sup>, YAO Yuan<sup>1</sup>
(1. College of Materials Science and Engineering, Varing Forestry University, Nanjing 210037, China;
2. College of Chemical Engineering, Narting Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: A novel cellulose nanofibers(CNF) aerogels were prepared based on the spherical cellulose nanofiber gel modified with 3-(2-aminoethylamino) provimethyldimethylamic (AEAPMDS) in combination by solvent displacement and freeze drying. The change of its N content was investigated under different reaction conditions. The resultant spherical nano cellulose aerogels were characterized with respect to microscopic morphology, structural characteristics, mechanical properties and CO<sub>2</sub> adsorption properties. The results show that the best preparation condition of the AEAPMDS-CNF aerogel is for 10 h at 90°C and 12wt% AEAPMDS. The prepared AEAPMDS-CNF aerogel is a mesoporous material with 3D network pore structure, light mass ( $\rho \leq 0.0573$  g·cm<sup>-3</sup>) and high porosity ( $\varepsilon > 90\%$ ). Its compressive strength can reach 0.46 MPa with a high CO<sub>2</sub> adsorption capacity of up to 1.54 mmol·g<sup>-1</sup>. It is a promising material for CO<sub>2</sub> adsorption in the future.

Keywords: cellulose nano fibers; aerogels; chemical modification; CO<sub>2</sub> adsorption; biomass composites

近年来,由于以 CO<sub>2</sub> 为主的温室气体的大量 排放,"温室效应"造成的气候变化变得越来越严 重,已成为全球性环境问题<sup>[1]</sup>。从目前形势来看, 在未来的几十年内人类并不能找到完全取代化石燃 料的新型清洁能源,仍然需要大量的化石燃料供 给,因此,为了避免"温室效应"的再恶化并提高环 境质量,需要采取措施来控制 CO<sub>2</sub> 等温室气体在 大气中的含量。CO<sub>2</sub> 的捕集和封存技术(CCS)被认 为是能够最有效减少 CO<sub>2</sub> 含量的措施之一<sup>[2-3]</sup>。 CCS 主要包括溶剂吸收法、固体吸附法、膜分离 法、深冷分馏法等,其中固体吸附法由于其设备工 艺流程简单、产品纯度高、自动化程度高、能耗低、

**收稿日期:** 2017-12-10; 录用日期: 2018-02-09; 网络出版时间: 2018-03-20 11:10

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180316.004

基金项目:林业公益化行业科研专项(201504603)

通信作者:张洋,教授,研究方向为木质及非木质复合材料人造板、胶粘剂、生物质材料等应用 E-mail: yangzhang31@126.com

引用格式: 刘双,张洋,张天蒙,等. 氨基功能化纳米纤维素气凝胶的制备及性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11):3180-3188. LIU Shuang, ZHANG Yang, ZHANG Tianmeng, et al. Preparation and characterization of 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane-nano cellulose aerogels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3180-3188 (in Chinese).

节能效果明显等优点而备受研究者关注,是一种具 有巨大应用潜能的方法。该方法的主要吸附原理是 利用高效稳定的固体吸附材料对环境中的 CO<sub>2</sub> 直 接进行吸附以达到 CO<sub>2</sub> 捕集分离的目的,固体吸 附材料中的固体胺吸附材料是现今研究的热点,主 要是由于这种材料表现出吸附量大、选择性高、脱 附能耗低等优异特点,特别是氨基改性的介孔材 料<sup>[4]</sup>。固体胺吸附材料的制备原理是通过物理浸渍 法或化学嫁接法将有机胺和固体载体复合从而得到 优秀的 CO<sub>2</sub> 吸附材料,到目前为止这种材料已有 许多文献报道<sup>[5-7]</sup>。

纳米纤维素气凝胶材料是以纳米纤维素为原 料,经过溶剂再生、水相分散、溶剂置换、干燥等 步骤制备的一种新型生物质材料。这种新型材料不 仅具有生物相容性、生物可降解性、制备原材料来 源广泛、丰富的特点,而且还具备传统气凝胶的高 孔隙率、高比表面积、低密度的特点,是一种很好, 的介孔材料<sup>[8-10]</sup>,同时纳米纤维素气凝胶还表现, 了优异的力学强度,研究者们已经制备出压编建度 优于易碎的 SiO<sub>2</sub> 气凝 胶 的纳米纤维素气凝 胶<sup>[8-10-11]</sup>。由于纳米纤维素气凝胶是由纳米纤维素 制备而成,其表面与纤维素一样拥有大量活性。 团,使纳米纤维素气凝胶易于表面修饰,从而可以 进一步增强其性能,实现纳米纤维素气凝胶的功能 化应用。纳米纤维素气凝胶的上述特点也使它具备 成为优秀的生物质固体吸附剂材料的潜能。

在已有的研究中,以纳米纤维素气凝胶作 体的固体吸附剂材料表现出了优异的吸附性能和稳 定性[12-13]。在疏水吸油方面,研究者们对纳米纤维 素进行甲基化处理,将纳米纤维素的亲水基团变为 疏水基团,然后经过成型、冷冻干燥处理,最终得 到了具有优秀的油吸附性能的固体材料[14-16],在 CO2 吸附方面,人们将纳米纤维素氨基化处理,得 到了具有很好的 CO2 吸附性能、优异的再生性和 稳定性的吸附剂材料<sup>[17-19]</sup>。Sehaqui 等<sup>[19]</sup>利用胺化 剂聚乙烯亚胺(PEI)与纳米纤维素纤维(NFC)复合 成功制备了多孔的 PEI-NFC 泡沫,这种材料对 CO2 具有优异的吸附能力。Gebald 等[17] 将有机胺 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷(AE-APMDS)成功地嫁接到 NFC 表面,最后经冷冻干 燥得到了 AEAPMDS-NFC 吸附剂,其对 CO2 的吸 附容量可达 1.39 mmol·g<sup>-1</sup>。根据上述发现,本研 究以自制的纤维素纳米纤维(CNF)为原材料,制备



得到球形 CNF 湿凝胶,然后用 AEAPMDS 做政性 剂对 CNF 湿凝胶进行修饰,再经溶剂置换和冷冻 干燥,最终得到了球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶, 探讨了不同改性条件对修饰的球形气凝胶 N 含量 的影响,对这种新型生物质材料的微观结构、力学 强度、物理特性、CO<sub>2</sub> 吸附等性能进行了分析研 究。为拓展纳米纤维素气凝胶的应用领域提供了理 论基础,对生物质材料的工业化应用具有重要 意义。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

纤维素纳米纤维(CNF,质量分数为2wt%), 自制。3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷 (AEAPMDS,纯度>97%)、叔丁醇、CaCl<sub>2</sub>均为分 板把,购于南文化学试剂有限公司。

# ⊘i.2 氨基化球形纤维素气凝胶的制备

以會制的 2wt%的 CNF 为原料,根据文献 [20] (2) 方法制备得到球形 CNF 湿凝胶并置于培养 一待用,用 200 mL 的烧杯分别配置质量分数为 0wt%、3x 00、4wt%、5wt%、6wt%、8wt%、 10wt% 12wt%、14wt%的 AEAPMDS 溶液,溶 液的 质量均为 60 g,然后用药勺将 10 g 的球形 OF 湿凝胶等量地转移至上述配置好的 AE-APMDS 溶液中,并用保鲜膜将烧杯口封好后置于 恒温水浴锅内进行加热,加热温度为 90℃,加热时 间为 10 h, 10 h 后将烧杯取出并用胶头滴管将反应 剩余液移除,最后向烧杯内倒入适量的叔丁醇进行 溶剂置换,每隔 8 h 换一次叔丁醇,共换 3 次叔丁 醇,完成溶剂置换后进行冷冻干燥,12 h 后即可得 到不同样品的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。其样 品编号见表 1。

根据上述方法配置好 5wt%的 AEAPMDS 溶 液后,将球形 CNF 湿凝胶等量地转移至烧杯内, 然后将烧杯置于 90℃的恒温水浴锅内进行加热反 应,加热反应的时间分别设置为 8 h、10 h、12 h、 14 h,反应结束后按照上述方法进行溶剂置换、冷 冻干燥,最后即可得到改性时间不同的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。

同样根据上述方法配置好 5wt%的 AEAPMDS 溶液后,将球形 CNF 湿凝胶等量地转移至烧杯后, 将溶液移至高压反应釜的四氟内杯里,然后将四氟 内杯放进高压反应釜内再将反应釜放入干燥箱内进 行加热反应,干燥箱温度分别设置为80℃、90℃、 100℃、110℃、120℃,反应时间均为10h,待反应 结束后按照上述步骤进行溶剂置换和冷冻干燥即可 制备出反应温度不同的球形 AEAPMDS-CNF 气 凝胶。

表 1 含有不同 N 质量分数的球形 3-(2-氨基乙氨基) 丙基甲基二甲氧基硅烷-纤维素纳米纤维 (AEAPMDS-CNF)气凝胶的样品编号及制备条件

Table 1Samples and preparation conditions of differentN mass fraction spherical 3-(2-aminoethylamino)propylmethyldimethoxysilane-cellulose nanofibers

(AEAPMDS-CNF) aerogel

Sample	Mass fraction of N/wt%	Mass fraction of AEAPMDS/ wt%	t/h	$T/^{\circ}\!\!\mathbb{C}$
CNF-aerogel	0	0	10	90
3-90-aerogel	3.132	3	10	90
5-90-aerogel	5.448	5	10	90
12-90-aerogel	7.233	12	10	90 00

Notes: t-Heating time; T-Heating temperature.

#### 1.3 性能表征

采用元素分析仪(EA-3000,意大利)测试球形 AEAPMDS-CNF气凝胶的N含量、每种样品测试 3次取平均值。

采用 FTIR(VERTEX 80V,德国布鲁克公司) 对气凝胶进行定性分析,用 KBr 粉末进行制样。

采用 FESEM(JSM-7600,日本株式会社)观察 AEAPMDS-CNF 气凝胶内部的空间结构,测试电 压为 500 V~30 kV。

采用美国麦克公司的 ASAP-2020 测试气凝胶的比表面积、孔容和平均孔径,活化温度为 80℃, N<sub>2</sub> 氛围,温度为 77 K。

采用日本理学 D/Max2550VB/PC 型 XRD 进 行介孔分子筛样品的物相分析,使用 CuK $\alpha$  为射线 源,管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,小角扫描 区间为 5°~50°。

采用 CMT-4204 型电子万能力学试验机(深圳 市世纪天源仪器有限公司)测试 AEAPMDS-CNF 气凝胶的压缩性能,测试时加载速率为1 mm/min。 由于本试验的测试样品为球形,当压缩测试时,样 品与力学实验机的接触面积 S 会随行程 l 的变化而 改变,因此试验需要通过下式进行计算:

 $S = \pi [R^2 - (R-l)^2] = \pi (dl - l^2)$ 

式中: R 为气凝胶球的半径; d 为气凝胶球的直径。

则压缩强度 P = F/S, F 为万能力学 试验机的加强。 形变量  $s = l/d \times 100\%$ 。

复名

根据下式计算球形 CNF 气凝胶的密度  $\rho$ :

 $\rho = \frac{m}{V}$ 

式中: *m* 为 50 颗球形 CNF 气凝胶的总质量; *V* 为 50 颗球形 CNF 气凝胶的总体积(根据测量直径算 得)。

根据下式计算气凝胶的孔隙率 ε<sup>[14]</sup>:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{s}}\right) \times 100 \%$$

式中, ps 为气凝胶的实质密度。

但考虑到 AEAPMDS-CNF 气凝胶为复合气凝 胶,即 AEAPMDS 与纤维素气凝胶的复合物,因此 根据相关文献复合纤维素气凝胶实质密度 ρ<sub>s</sub>的计 算分法推导如下<sup>[14]</sup>:

$$\dot{\rho}_{s} = \left(\frac{W_{c}}{\rho_{c}}\right)^{-1} = \left(\frac{1-W_{A}}{\rho_{c}} + \frac{W_{A}}{\rho_{A}}\right)^{-1}$$

式中: $W_c$ 是复合气象胶中纤维素的质量分数; $W_A$ 是、EAPMDS-CF 气凝胶中 AEAPMDS 的质量分数; $\rho_c$ 是纤维素的实质密度(1.60 g·cm<sup>-3</sup>); $\rho_A$ 是 AEAR DS 的密度(取值 0.94 g·cm<sup>-3</sup>)。 $W_A$ 按下式计算:

式中: $W_N$ 是 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 元素的 质量分数(通过元素分析仪测得)。 $W_A$  经计算, 为 15.91%。

综上可得球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的孔隙 率 ε 的计算公式如下:

$$\mathbf{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\rho \rho_{\mathrm{A}} \rho_{\mathrm{c}}}{\rho_{\mathrm{A}} + \frac{W_{\mathrm{N}}}{W}(\rho_{\mathrm{c}} - \rho_{\mathrm{A}})} \end{bmatrix} \times 100\%$$

CO<sub>2</sub> 吸附性能分析:吸附温度为 25℃,在美国 麦克公司的 ASAP-2020 物理吸附仪上测试不同压 力下样品的吸附量,测试前对样品进行脱气处理, 脱气条件为 80℃,脱气时间为 10 h。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 反应条件对球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶 N 含量的影响

固体胺吸附材料吸附 CO<sub>2</sub> 的主要原理为<sup>[21-22]</sup>

 $CO_{2} + 2RNH_{2} \rightarrow RNHCOO^{-} + RNH^{3+}$ (1)  $CO_{2} + 2R_{2}NH \rightarrow R_{2}NHCOO^{-} + R_{2}NH^{2+}$ (2)  $CO_{2} + R_{2}NH + R'NH_{2} \rightarrow R_{2}NCOO^{-} + R'NH^{3+}$ (3) 可以看到,在吸附CO。过程中,吸附剂中氨基扮演 着重要的角色,固体胺吸附剂中氨基的质量分数对 吸附剂的 CO2 吸附性能起着关键的作用, 而 N 元 素的质量分数直接反映了氨基质量分数的多少,因 此探讨和研究改性条件对吸附剂中N含量的影响 是非常必要的。图1是球形 CNF 湿凝胶与胺化剂 溶液的质量比为1:6时,不同反应条件下球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数变化情 况。由图 1(a)可以看到,当反应时间小于 10 h 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数逐渐 增大,当时间大于10h时,球形AEAPMDS-CNF 气凝胶中N含量基本保持不变,即当反应时间为 10 h 时球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量达 到最大值。图1(b)是反应温度为90℃、时间为10h 时, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 含量随着改 性剂 AEAPMDS 质量分数的变化。可以看到,当 AEAPMDS 质量分数小于 12wt% 时, 球 形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N 含量逐渐增大 AEAPMDS的质量分数大于 12wt%时, CNF 、凝 胶中N含量基本保持不变,即在AEAPMOS的质量 分数为12wt%时,球形AEAPMDS-GNF 气凝胶中 N含量达到最大值为7.233wt%。 图 1(c)可以不 到, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数 随着温度升高先增大后减小,这可能是因为当反应 温度过高时, 使 AEAPMDS 中的氨基被破坏扩 ⁺散 到水溶液中或是温度太高使胺化剂挥发, 导致发育 反应的 AEAPMDS 减少, 所以制备球形 AE-APMDS-CNF 气凝胶的反应温度不宜过高,90℃时 较适宜。从上述结果可以得到,当球形 CNF 湿凝 胶与胺化剂溶液的质量比为1:6时,球形AE-APMDS-CNF 气凝胶中 N 的质量分数达到最高时,



最佳试验条件为:反应时间为 10 h. 反 90℃, AEAPMDS 的质量分数为 12wt%。

#### 2.2 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶微观形貌

图 2 是球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 SEM 图像。可以看到, 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 内部结构是由纳米纤维素细线和纳米纤维素薄片共 同搭建而成的三维网络多孔结构(如图 2 (a)~2(d) 所示)。这些纳米纤维素薄片在冷冻过程中由 CNF 聚集形成<sup>[23]</sup>。但未修饰的 CNF 气凝胶内部的薄片 结构相对较少, 且这些薄片上含有许多小孔(如图 2(e)和图 2(i)所示), 而修饰后的 CNF 气凝胶内部 薄片结构相对较多且伴随着 N 的质量分数的增加 变得越来越多,同时薄片上的小孔也变得越来越少 (如图 **ζ**)√f)~2(h)、图 2(j)~2(1)所示)。这是因为 在父东过程中胺化剂 AEAPMDS 能够促进 CNF 的 多的 CNF 黏结在一起<sup>[17]</sup>, AEAPMDS 越多这种效果就越明显,所以 AE-的质 NF 气凝胶户 N 的质量分数越高,纤维 APMDS 结构越明天

#### 3 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶物理性能

图 3、球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N<sub>2</sub> 吸 附-脱附等温曲线和孔径分布。表 2 为球形 AE-APMDS-CNF 气凝胶的物理性能。由图 3(a)可知, 政性前后球形 CNF 气凝胶均展现出典型的 IV 吸附 曲线,在压力为 13.3~102.6 kPa 之间出现了明显 的滞后环,滞后环的形状归属于 H3 型,表明球形 CNF 气凝胶是一种介孔结构材料且孔结构为狭缝 状<sup>[24]</sup>。伴随着球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 质量分数的增加,孔道逐渐被填充,其滞后环的形 状也变得越来越狭窄。由图 3(b)和表 2 可知, CNF 气凝胶的平均孔径中心由 18 nm 减小至10 nm,比



ઝ

复合材料学报 人



图 3 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的 N2 吸附-脱附等温曲线图和孔径分布 Fig. 3 N2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

表面积从 52.43 m<sup>2</sup> • g<sup>-1</sup> 减小至10.98 m<sup>2</sup> • g<sup>-1</sup>,孔 容从 0.21 cm<sup>3</sup> • g<sup>-1</sup>降至0.019 cm<sup>3</sup> • g<sup>-1</sup>,未改性的 CNF 气凝胶(CNF-aerogel)的孔容是改性样品 12-90-aerogel 的 10 倍多,这可能是由于随着 AE-APMDS 的修饰和 N 的质量分数的增加(0 增至 7.233wt%),越来越多的 AEAPMDS 填充到 CNF 气凝胶的孔道内,使 CNF 气凝胶的比表面积、孔 容变小。然而 CNF 气凝胶的平均孔尺寸是伴随着 AEAPMDS-CNF 气凝胶中 N 质量分数增加先增大 后减小的过程,即从 16.45 nm 先增至 21.21 nm 后

**炉** 夏合材料学都

又减小至 8.24 nm,这可能是由于 AEAPMD 的加入促进了 CNF 在冷冻过程中的聚集使 CNF 气凝胶内部的微孔、介孔数减少,大孔结构变多,平均孔尺寸变大,伴随着 N 质量分数的增加 CNF 的聚集越明显,一些大孔又变成了新的小孔结构,因此球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的平均孔尺寸反而变小。另外,球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的孔尺寸仍然大于 CO<sub>2</sub> 分子的运动学直径(0.33 nm),因此其仍具备 CO<sub>2</sub> 的吸附能力。

由表 2 可以看到, 球形 CNF 气 疑 胶 的 胺 基 化 修饰并不会影响到 CNF 气凝胶的形状大小, 它们 的直径在 5.5 mm 左右。但被 AEAPMDS 修饰的 CNF 气凝胶的密度随其 N 质量分数的变大而变大, 孔隙率随 N 质量分数增大而减小, 这是由于 AE-APMDS 的引入使 CNF 气凝胶的质量变大从而密 度变大,同时 CNF 气凝胶内部结构的空间变小而 使孔隙率变小。但修饰的 CNF 气凝胶仍然为质轻 的高孔隙率材料( $\rho < 0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \varepsilon > 90\%$ )。

Table 2         Physical properties of spherical AEAPMDS-CNF aerogels								
Sample	$d/\mathrm{mm}$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	$\epsilon/\frac{0}{0}$	BET sureface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Average pore width/nm	Total pore volume/(cm³ • g <sup>-1</sup> )		
CNF-aerogel	5.489	0.0229	98.43	52.43	16.45	0.220		
3-90-aerogel	5.509	0.0278	98.00	36. 35 🔊	21.21	0.170		
5-90-aerogel	5.495	0.0448	96.54	30. 45	19.43	0.150		
12-90-aerogel	5.513	0.0573	93.17	10088*	<b>v</b> 8. 24	0.019		

AFAPMDS-CNF 与凝胶的物理性能

Notes: *d*—Diameter; *ρ*—Density; ε—Porosity.

图 4 为球形 CNF 气凝胶被胺基化修饰前足的 XRD图谱。可以看到,改性前后球形 CNIC も凝胶 均在  $2\theta = 16.10^{\circ}$ 、22.42°、34.40°附近出 的衍射峰,对应的衍射晶面分别为 (110)(040), 是典型的纤维素 I 型结构 35 说明 凝胶的氨基化改性并不会改变 CNF 的晶型 根据 Turley 法的公式计算出样品 CNF-aerogel 90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel的结晶 庚 分别为 61.21%、58.33%、56.16%、55.98 基化改性后 CNF 气凝胶的结晶度略有降低,说明 AEAPMDS 与 CNF 结合会使 CNF 的有序程度 降低。



#### Fig. 4 XRD patterns of spherical AEAPMDS-CNF aerogels

2.4%球形 AEARMDS-CNF 气凝胶力学性能

图 5 是球的 AEAPMDS-CNF 气凝胶改性前后的应力-应改曲线。可以看到,在压缩形变小于70%时,球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的形变量随着压缩强度的增大缓慢增加,当压缩形变大于70%,压缩形变呈指数增加。在形变量为70%时,样品 CNF-aerogel、3-90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel 对应的压缩强度分别为0.11 MPa、0.21 MPa、0.33 MPa、0.46 MPa,表明球形 AE-APMDS-CNF 气凝胶的氨基化改性能够增加 CNF 气凝胶的力学强度,且其力学强度伴随着 CNF 气凝胶中 N 质量分数的增加而增大,当 AEAPMDS



的用量为 12wt%、气凝胶的 N 质量分数为 7.233wt%时,AEAPMDS-CNF气凝胶的压缩强度 是未改性的 4 倍,高于已有文献报道的纳米纤维素 气凝胶的压缩强度<sup>[14,26-27]</sup>。因为一方面胺化剂 AEAPMDS 嫁接在 CNF 气凝胶的表面或孔道表 面,并没有破坏 CNF 之间形成的氢键反而与 CNF 形成了新的键能,N 质量分数的增多也意味着形成 了更多的键能,另一方面 AEAPMDS 的加入促进 了 CNF 在冷冻过程中的聚集使 CNF 气凝胶内部产 生了更多的氢键,所以改性的 CNF 气凝胶的压缩 强度变得更大。

2.5 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶 CO2 吸附性能

图 6 是温度为 25℃时,不同样品的球形 AE-APMDS-CNF 气凝胶在不同压力下的 CO2 吸附等 温曲线。可以看到,样品 CNF-aerogel、3-90-aerogel、5-90-aerogel、12-90-aerogel 在常压(760 mm-Hg)下的 CO<sub>2</sub> 吸附容量分别为 0.16 mmol·g 0. 64 mmol  $\cdot$  g<sup>-1</sup>, 0. 93 mmol  $\cdot$  g<sup>-1</sup>, 1. 54 mmol  $\cdot$ 球形 CNF 气凝胶经 AEAPMDS 修饰后由于 氨基的 作用 CO<sub>2</sub> 吸附容量明显增加,吸附量接近 朱改性 的 10 倍, 也高于许多文献中报道的吸附剂的吸附 容量<sup>[1,17,28]</sup>。从 CNF 气凝胶的吸附曲线可 到,未改性的 CNF 气凝胶的吸附容量变化仅呈现 一个阶段,即吸附容量平缓地增加,而改变的 CNF 气凝胶的吸附容量变化明显有两个阶段,第 一阶段 为吸附容量急剧的线性增加,且这个阶段随 N. 质量 分数的增加变化明显,第二阶段同未改性的 气凝胶类似,呈平缓增加。未改性的球形 CNF 气 凝胶的吸附主要为物理吸附即为 CO2 缓慢地扩散





#### 2.6 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶化学结构

图 7 是球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶改性前后及 其吸附 CO<sub>2</sub> 后的 FTIR 图谱。可以看到,改性前后 的球形 CNF 气凝胶在 3 413 cm<sup>-1</sup>、2 928 cm<sup>-1</sup>、1 432 cm<sup>-1</sup>, 1 379 cm<sup>-1</sup>, 1 317 cm<sup>-1</sup>, 1 162 cm<sup>-1</sup>, 1 058 cm<sup>-1</sup>、896 cm<sup>-1</sup>附近均出现了明显的吸收峰, 这些峰都归属于纳米纤维素的红外特征峰[30],说 明修饰合的 CNF 气凝胶仍是以纤维素为基体的材 料 不同的是修饰后的 CNF 气凝胶在 1 578 cm<sup>-1</sup>、 1479 cm<sup>-1</sup>、**()**61 cm<sup>-1</sup>、797 cm<sup>-1</sup> 附近出现了新 **?**的吸收 峰? 1 578 cm<sup>-1</sup> 处为—NH<sub>2</sub> 的特征峰, <sup>-1</sup>处为—N**G**的特征峰,1 261 cm<sup>-1</sup>处为 1 479 cm Si 的 缩振动峰<sup>[17,31]</sup>,在 797 cm<sup>-1</sup> 附 归属并 近的吸收峰为.Si -O 伸缩振动峰<sup>[32-33]</sup>,证明 AE-APMDS 成为地接枝到 CNF 气凝胶上。未改性的 气凝胶在1638 cm<sup>-1</sup>附近出现了明显的吸收 CNF 这是纳米纤维素与周围环境中的水分结合形成 √ 氢键导致的<sup>[30]</sup>, 而改性后的气凝胶在此处的峰 很弱,说明改性后的 CNF 气凝胶的亲水性要比未 改性的差。

在吸附 CO<sub>2</sub> 后球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶 的 FTIR 图谱中,2 360 cm<sup>-1</sup>和 2 341 cm<sup>-1</sup>处为 C—O的吸收峰,1 568 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰为(N) COO<sup>-</sup> 不对称的伸缩振动峰,1 469 cm<sup>-1</sup>处为 NH<sup>3+</sup>变形振动峰,1 411 cm<sup>-1</sup>处为(N)COO<sup>-</sup> 对称 的伸缩振动峰<sup>[32]</sup>。说明 CO<sub>2</sub> 与改性后的 CNF 气凝



胶中的氨基发生反应生成了氨基甲酸、氨基甲酸酯 等物质,正如在 2.1 节中提到的固体胺吸附材料的 反应机制,再次证明改性后的 CNF 气凝胶材料在 吸附过程存在化学吸附。

#### 3 结 论

(1)用胺化剂 3-(2-氨基乙氨基)丙基甲基二甲 氧基硅烷(AEAPMDS)修饰球形纤维素纳米纤维 (CNF)凝胶,经过溶剂置换、冷冻干燥制备了新型 的球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶。该材料具有三维 网络空间结构、低密度(<0.06 g·cm<sup>-3</sup>)、高孔隙 率(≥93.17%)。

(2)研究发现比较合理的制备工艺为 12wt% AEAPMDS + 10 h + 90℃,此时得到的 AE-APMDS-CNF 生物质气凝胶中 N 的质量分数可达 7.233wt%。

(3) 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶的晶型结构 仍然为纤维素 I 型结构,其压缩强度随着 N 质量分数的增加而增大,是未改性的 4 倍,可为到 0.46 MPa。

(4) 球形 AEAPMDS-CNF 气凝胶对 2 的吸附 量随 N 的质量分数增加而增大,当 N 质量分数为 7.233wt%时,其吸附量可达到1.5 mmol·g<sup>-1</sup>在 CO<sub>2</sub> 吸附方向具有广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 赵会玲, 胡军, 汪建军, 等. 介孔材料氨基表面修饰及只对CO<sub>2</sub> 的吸附性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(6), 21-806.
   ZHAO H L, HU J, WANG J J, et al. CO<sub>2</sub> capture by the amine-modified mesoporous materials [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(6): 801-806 (in Chinese).
- [2] HASZELDINE R S. Carbon capture and storage: How green can black be? [J]. Science, 2009, 325(5948): 1647-1652.
- [3] 黄黎明,陈赓良. 二氧化碳的回收利用与捕集储存[J]. 石油 与天然气化工,2006,35(5):354-358.
  HUANG L M, CHEN G L. The recovery, ultilization, capture and storage of carbon dioxide[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2006, 35(5): 354-358 (in Chinese).
- [4] 李勇,李磊,闻霞,等.二次嫁接法制备氨基修饰的硅基二 氧化碳吸附剂[J]. 燃料化学学报,2013,41(9):1122-1128.
  LIY,LIL, WENX, et al. Synthesis of amine modified silica for the capture of carbon dioxide by a twice grafting method [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2013, 41(9): 1122-1128 (in Chinese).
- [5] WANG L, YANG R T. Increasing selective CO<sub>2</sub> adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density[J].

Journal of Physical Chemistry C, 2011 21272.

- [6] YAN X, ZHANG L, ZHANG Y, et al. Amine-modified SBA-15: Effect of pore structure on the performance for CO<sub>2</sub> Capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(6): 3220-3226.
- [7] QI G, FU L, CHOI B H, et al. Efficient CO<sub>2</sub> sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7368-7375.
- [8] 郭玉超,马寅魏,石多奇,等. 莫来石纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶
   复合材料的力学性能试验[J]. 复合材料学报,2016,33(6):
   1297-1304.

GUO Y C, MA Y W, SHI D Q, et al. Mechanical property tests of mullite fiber-reinforced SiO<sub>2</sub> aerogel composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1297-1304 (in Chinese).

[9] JIMÉNEZ-SAELICES C, SEANTIER B, CATHALA B, et al. Spray frace-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties [J]. Carbohydrate Polymers 2017, 157, 105-113.

 ${}^{\circ}$ 

- [10] 米春虎,姜勇刚,石(奇,等.陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶 (合材料学性)。 输[J].复合材料学报,2014,31(3):635-643.
  - MI C H OTANG Y G, SHI D Q, et al. Mechanical property teoretamic fiber reinforced silica aerogel composites[J]. Octa Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 635-643 (in Chinese).
  - PÄÄKKÖ M, VAPAAVUORI J, SILVENNOINEN R, et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities[J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2492-2499.
- [12] JIN C, HAN S, LI J, et al. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123: 150-156.
- [13] GEBALD C, WURZBACHER J A, TINGAUT P, et al. Stability of amine-functionalized cellulose during temperaturevacuum-swing cycling for CO<sub>2</sub> capture from air[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 10063-10070.
- [14] ZHANG Z, SÈBE G, RENTSCH D, et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water[J]. Geographical Research, 2009, 26(8): 2659-2668.
- [15] CERVIN N T, AULIN C, LARSSON P T, et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids[J]. Cellulose, 2012, 19(2): 401-410.
- [16] FENG J. NGUYEN S T. FAN Z, et al. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 168-175.





- [17] GEBALD C, WURZBACHER J A, TINGAUT P, et al. Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO2 capture from air[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20), 9101-9108.
- GEBALD C, WURZBACHER J A, BORGSCHULTE A, et [18] al. Single-component and binary CO2 and H2O adsorption of amine-functionalized cellulose[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(4): 2497-2504.
- SEHAQUI H, BECATINNI V, CHENG N Y, et al. Fast [19] and reversible direct CO2 capture from air onto all-polymer nanofibrillated cellulose-polyethyleneimine foams [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(5); 3167-3174.
- WANG X, ZHANG Y, JIANG H, et al. Fabrication and [20] characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO2 drying technology [J]. Materials Letters, 2016, 183: 179-182.
- [21] SHARMA P, BAEK I H, PARK Y W, et al. Adsorptive separation of carbon dioxide by polyethyleneimine modified
- ZHANG X, ZHENG X, ZHANG S, et al. AM-TEPA impregnated disordered mesoporous silica as CO-[22] ies 🛈 . Indusbent for balanced adsorption-desorption property trial & Engineering Chemistry Research, 15163-15169.
- SEHAQUI H, ALLAIS M, ZHOU Q, et al. Wood cetu [23] biocomposites with fibrous structures at micro- and panoscale [J]. Composites Science & Technology, 2011 (3): 382 387.
- [24] LIU S, YAN Q, TAO D, et al. Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89 (2): 551-557.
- NELSON M L, O'CONNOR R T. Relation of certain infra-[25] red bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type part II: A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellu-

loses I and II[J]. Journal of Applied Poly 8(3), 1325-1341.

- YANG X, CRANSTON E D. Chemically cross-linked cellu-[26] lose nanocrystal aerogels with shape recovery and superabsorbent properties [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(20): 6016-6025.
- [27] JIANG F, HSIEH Y L. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(18): 6337-6342.
- [28] VILARRASA-GARCIA E, MOYA E M O, CECILIA J A, et al. CO2 adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 209: 172-183.
- [29] NIU M, YANG H, ZHANG X, et al. Amine-impregnated mesoporous silica nanotube as an emerging nanocomposite for CO2 capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,
  - SHI J, LUP, GUO W, et al. Heat insulation performance, and hydrophobic modification of cellulose-SiO2 Carbohydrate Polymers, 2013, 98 osite aerogels 🛈. 282-289.
  - J, WANCS, HE C, et al. Facilitated fabrication of high strengtorica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold [Norarbohydrate Polymers, 2016, 147: 89-96.
- [32] MACSIK Z, AHLSTEN N, ZIADI A, et al. Mechanisms and fnc17 kinetics for sorption of CO<sub>2</sub> on bicontinuous mesoporous silica modified with n-propylamine[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 11118-11128.
  - [33] 付菁菁,何春霞,陈永生,等. 纳米纤维素增强 SiO2 气凝胶 力学性能与微观结构[J]. 复合材料学报,2018,35(9): 2593-2599.

FU J J, HE C X, CHEN Y S, et al. Mechanical properties and microstructure of SiO2 aerogel reinforced with cellulose nanofibrils[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35 (9): 2593-2599 (in Chinese).

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180319.010



# 可磁分离 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 制备及其性能

## 周银<sup>1</sup>,秸平\*<sup>1,2</sup>,邹赛<sup>1</sup>,康莉会<sup>1</sup>,扬志文<sup>1</sup>,祁洪存<sup>1</sup>,李四坤<sup>1</sup>

(1. 西北民族大学 化工学院, 兰州 730124; 2. 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用重点实验室, 兰州 730124)

为了利用  $Fe_3O_4$  的磁响应性及石墨相  $C_3N_4$  (g- $C_3N_4$ ) 优良的光催化活性,首先采用高温热聚合法,以 摘 要・ 尿素为前驱体制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,然后采用水热法合成了可磁分离 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料。利用 TEM、XRD、TGA、 BET 和振动样品磁强计(VSM)等多种测试手段表征分析 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的形貌、晶型结构、比表面积、 成分、饱和磁化强度等。通过模拟太阳光下  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料光催化吸附降解亚甲基蓝(MB)的实验,评价 了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的吸附性能及光催化性能。结果表明,可磁分离 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料具有较大的 比表面积,约为71.89 m²/g;且具有较好的磁性,饱和磁化强度为18,79 emu/g,可实现复合材料的分离回收;光 照 240 min 时, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料对 MB 的去除率为 56.54%。 「所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料具有优良 的吸附性能、光催化活性和磁性,并可通过外加磁场进行分离;回收。 关键词: 石墨相  $C_3N_4(g-C_3N_4)$ ;  $Fe_3O_4$ ; 复合材料; 吸附性能; 光催化 中图分类号: TB333 文革编号: 1000351(2018)11-2189-07 文献标志码:

# Preparation and properties of magnetic separation Fe 2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

ZHOU Yin<sup>1</sup>, ZHANG Ping<sup>\*1, 2</sup>, ZOU Sai<sup>1</sup>, KANG Lihui<sup>1</sup>, YANG Zhiwen<sup>1</sup>, QI Hongcun<sup>1</sup>, LI Sikun<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, China;

2. Key Laboratory for Utility of Environment-Friendo Composite Materials and Biomass

in University of Gansu Province (Lanzhou 730124, China)

**Abstract:** In order to utilize the magnetic responsiveness of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the excellent photocatalytic activity of graphite carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), high temperature thermal polymerization method was used to prepare g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with urea as a precursor. The magnetic separation Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst was synthesized by hydrothermal method. The obtained samples were characterized by TEM, XRD, TGA, BET and vibrating sample magnetometer (VSM) to investigate the morphology, crystalline phase, specific surface area, composition and saturation magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. The adsorption and photocatalytic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites were evaluated by the adsorption and photocatalytic degradation of dye methylene blue (MB) under simulated sunlight. The results show that the specific surface area of magnetic separation Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites is large compared with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, up to 71. 89 m<sup>2</sup>/g. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites possess good magnetic, and the intensity of saturation magnetic field reaches to 18. 79 emu/g, which is enough for magnetic separation and recovery. The removal rate of MB reaches to 56. 54% under irradiation for 240 min. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites not only exhibit good adsorption and photocatalytic activity and magnetic, but also can be recovered easily by external magnetic field.

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010

 $<sup>\</sup>label{eq:Keywords:graphite carbon nitride (g-C_3\,N_4)\mbox{; Fe}_3\,O_4\mbox{; composites; adsorption performance; photocatalytic}$ 

收稿日期: 2017-12-19; 录用日期: 2018-03-06; 网络出版时间: 2018-03-20 13:24

基金项目:国家自然科学地区科学基金(21762038);西北民族大学中央高校基本科研业务费资金(Y17125);西北民族大学中央高校基本科研 业务费专项资金(31920170022);西北民族大学引进人才科研项目(2016035);甘肃省重点研发计划项目(17YF1GA014);甘肃省 自然科学基金(1506RJZA267);甘肃省科技计划项目(18 JR3RA372)

通讯作者:张平,博士,副研究员,研究方向为磁性光催化材料 E-mail:gszhangping@126.com

**引用格式:**周银,张平,邹赛,等.可磁分离 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报,2018,35(11):3189-3195. ZHOU Yin, ZHANG Ping, ZOU Sai, et al. Preparation and properties of magnetic separation Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3189-3195 (in Chinese).

近年来,随着科学技术的进步,环境问题日益 严重,环境治理成为人们关注的重点[1-3]。而光催 化剂在太阳光的激发下,能够将多种难降解有机物 逐渐氧化分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 利用光催化剂解决 环境的恶化问题成为许多学者研究的方向[47]。传 统光催化剂 TiO<sub>2</sub> 具有较好的光催化活性、廉价、 无毒等优点,被广泛应用于光催化领域。但由于 TiO<sub>2</sub>的带隙较宽,对可见光的利用仍然有所限制, 且其在催化过程中电子与空穴的复合率较高,导致 其光量子效率变低,因此寻求新的高效光催化剂十 分必要。Wang 等<sup>[8]</sup>于 2009 年将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 首次应用 于光催化领域,引起了广大学者的关注。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的带隙约为 2.7 eV,比 TiO2 的带隙小,是一种无 毒、耐酸碱腐蚀、稳定性良好的非金属光催化 剂<sup>[9-14]</sup>。目前,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 主要合成方法有高温高压 法<sup>[15]</sup>、溶剂热法<sup>[16]</sup>、沉积法<sup>[17]</sup>、热聚合法<sup>[18]</sup>等, 其中,高温热聚合法<sup>[19]</sup>是最简单的制备方法之 但比表面积较小。另外,在光催化剂的使用与回收 过程中存在催化剂损失大、利用率低、难回收等问 题。磁性纳米  $Fe_3O_4$  同时具有  $Fe^{2+}$  和  $Fe_3O_4$ , 是 种反尖晶石结构的超顺磁性材料。利用纳米 Fe<sub>3</sub>O 的磁响应特性及耐光性等优点, Sjjadi 等<sup>[20]</sup> (A) 了一种新型的磁分离 Ag/Fe<sub>3</sub> O、纳米复合材料,结 果表明,通过外加磁场可以很容易地实现可收。将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合制备磁性光催化材料,用外 加磁场能够很容易地回收, 解决了光催化剂难应收 的问题,同时通过磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的剥离分散,提高复合材料的比表面积,进 而增强其光催化及吸附性能。

本文以尿素为前驱体,采用高温热聚合法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,然后采用水热法合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复 合光催化材料,利用 XRD、TEM、比表面积和孔隙 度分析仪研究了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料的 晶型结构、形貌及比表面积,通过 TGA 分析了复 合材料中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比例,在模拟太阳光 下测试了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料吸附、光催化降 解亚甲基蓝(MB)的性能,并探讨了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的形成机制。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

尿素,上海建信化工有限公司试剂厂; FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O,烟台市双双化工有限公司; FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O,



莱阳市双双化工有限公司;NaOH,天律市致运化 学试剂有限公司;HCl,洛阳昊华化学试剂有限公 司;亚甲基蓝(MB),天津凯通化学试剂有限公司; 无水乙醇,天津市百世化工有限公司。以上试剂均 为分析纯。实验用水均为去离子水。

#### 1.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备

称取 15 g 尿素,研细后放入马弗炉中,以 15℃/min 的升温速率升温至 520℃,煅烧 3 h。随 炉冷却,取出于玛瑙研钵中研磨,即得淡黄色 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末。

#### 1.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备

称取 0.15 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分散在 50 mL 去离子水
中,超声处理 1 h,得到均匀的分散液,加入
0.0005 col FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 和 0.000375 mol FeSO<sub>4</sub>•
7H 5;持续超声(搅拌)0.5 h,确保完全混合。再
加入一定量的 aOH 将混合物转移至水热反应釜
中,然后发应金于 120℃下加热 24 h。冷却后先用去离子水洗至中性、再用 0.01 mol/L 的 HCl 溶
液透电 1 h。最后的产品用去离子水洗涤数次,用
水乙醇洗涤数次,磁性分离,在 60℃下真空干
燥,N<sub>2</sub> 保予下 300℃ 煅烧 60 min,得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。

## 1、4~测试与表征

nc' 采用 JEM2100 型 TEM, 在 50~200 kV 的加 速电压下,进行 TEM 分析观察材料的微观结构。 采用 D/Max-2400 型 XRD 测试材料的晶型,测试 条件: CuKα 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫面范围为 5°~80°, 步速为 10°/min; 在 Model 6000 PPMS 磁强计上进行磁测量,测量 4.2~295 K 温度范围内的零场磁化率 γ<sub>AC</sub> 随温度的 变化,所加驱动场为1 Oe,频率为 300 Hz,在此温 度范围内几个不同点测量等温磁化曲线,所加外场 为 0~10 kOe; 采用美国麦克仪器公司 ASAP-2020 比表面积和孔径分布仪测试不同压力下样品对 N<sub>2</sub> 的吸附容量,得到样品对 N<sub>2</sub> 的吸附和解吸等温线, 根据 BET 方程计算样品的比表面积:采用德国 Netzsc STA449C 型同步热分析仪进行 TGA 分析, 空气气氛,扫描区间为室温~800℃。

#### 1.5 吸附及光催化测试实验

采用 XPA-7 型光催化反应器对光催化材料进行吸附及光催化性能测试。用氙灯(800 W)模拟可见光光源,通过降解 MB 来评价复合光催化剂的活性。首先,将 0.05 g 光催化剂分散在浓度为

40 mg/L 的 MB 溶液中, 光照前在磁力搅拌及  $O_2$ (流量为 0.8~1 mL/min)曝气下, 暗反应搅拌 30 min, 取样 6 mL, 测试清液中 MB 的浓度, 评价 材料的吸附性能; 然后, 开始光照并计时, 每隔 30 min取样 6 mL, 离心分离后测定清液中的 MB 浓度, 评价材料的光催化性能。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的结构

图 1 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 TEM 图像和 EDS 图谱。从图 1(a)可以看到,由尿 素作为前驱体制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面光滑,但仍存在 块状结构,比表面积相对较小,表明在高温煅烧的 过程中团聚现象比较严重。从图 1(b)和 1(c)可以 看到,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的片层结构清晰,比 表面 积 明 显 增 大, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 能 够 很 好 地 镶 嵌 在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上。

从图 1(d)可以看到, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料 中含有 C、O、N 和 Fe 四种元素,依据 EDS 和 TEM 的分析可以确定, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料含 有 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 两种物质,表明在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层 上镶嵌了大量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒,形成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N

复合材料。

图 2 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材 料的 XRD 图谱。从图 2 中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XRD 图谱可 以看到,在  $2\theta = 27.5^{\circ}$ 存在一个强衍射峰,对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征衍射峰<sup>[21-22]</sup>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱中, 在  $2\theta$ 位于 31.2°、35.5°、43.1°、57.3°、63.1°处分 别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(311)、(400)、(422)、(511)、 (440) 晶面特征衍射峰<sup>[23-24]</sup>。通过对比图谱可以看 出,所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中均有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征吸收峰,说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 共存(图 2 中方 框为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的衍射峰),且 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的掺入并未改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的骨架结构。

采**G** Scherrer 公式( $D = K\lambda/\beta \cos\theta$ )对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 晶化尺寸进行计算,其中,D为估算的晶粒尺寸, K 值取 0.89,分为积分半高宽度, $\theta$ 为衍射角, $\lambda$ 为 X 射线波 0.15418 nm)<sup>[25-26]</sup>。结果显示,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子为 35.34 nd, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中 的大<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒 为 29.26 nm。可见,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片 层限制了 F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的生长,同时,分散在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片**尽**的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层得



图 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(a)和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>((b)、(c))复合材料的 TEM 图像及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 EDS 图谱(d) Fig. 1 TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(a) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>((b), (c)) composites and EDS spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites(d)







以剥离分散,制得具有较大比表面积的  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$  复合材料。

图 3 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 N 吸附-解吸等温线。可以看出,在 p/p<sub>0</sub> 接近,0 时,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 N<sub>2</sub> 的吸附量出现突跃,材料中以大 孔为主,可能是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层之间堆积而形成的狭 缝孔<sup>[27]</sup>。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的等温线在低大 力区吸附量变化不大,当 p/p<sub>0</sub> 在 0.6~0.9 范围内 时,吸附量发生突跃,这是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒之 间堆积形成的介孔,在高压区吸附量、是由片层状 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 引起。

通过 BET 方程计算,得出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 **F** A /g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的比表面积分别为 28.27 m<sup>2</sup>/g 和 71.89 m<sup>2</sup>/g。可见,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比,吸附量有了较大提高。其原因可能由



and  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$  composites



于两方面:一方面,在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层上形成的Fe<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子具有较大的比表面积;另一方面,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层剥离分散,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层的比表面积增加,最终使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的比表面积增大。

#### 2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的复合机制

图 4 为  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$  复合材料的形成过程示 意图。尿素作为前驱体制得的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有明显的 片层结构,再加入一定比例的 FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 和 FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O, 然后超声确保完全混合, 形成稳定 的体系。并在碱性条件下水热反应,再在 N<sub>2</sub> 保护 下煅烧得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料,水热反应中 生成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均匀紧密地镶嵌在片层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 载体 上。采用水热合成法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料 过程下,磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子形成和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载同步 送行,相互牵制而保持均匀分散状态,有效地解决 **公**纳米粒子**认过**聚问题,省略了对无机纳米粒子进行 改性及在前驱体中再分散等步骤,简化了复合材料 制备程序, 缩短文制备时间, 操作简单, 生产效率 成本低, 上便于工业化生产,是一种高效制备 閝, 复合材料的方法。



## $Fe_{3}O_{4}/g\text{-}C_{3}N_{4}\ composite$

#### 2.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的热稳定性

+

图 5 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 TGA 曲线。可知,当温度在常温到 100℃范围内时 存在少量的失重现象,这是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复 合材料和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中会残留小部分从外界吸附的水 蒸气,质量损失部分为水的质量。温度在 100~ 450℃范围内时, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 失重现象不明显。当温度超过 450℃时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 开





始缓慢分解并伴随着放热反应。当温度超过 550℃ 时,出现明显的失重现象。当温度达到 650℃时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 完全燃烧失重。当温度超过 570℃时, 100  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料出现明显的失重现象。当 温度达到 660℃后, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中的  $g-C_3N_4$  完全燃烧, 残留物为  $Fe_3O_4$ , 根据样品  $\phi$  残 留量可以推算出复合材料中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 所占比例(质量 分数)为28.36wt%。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的热 稳定性较 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有所提高,这是由于  $Fe_3O_4$ 与  $C_3N_4$ 的界面之间存在一种强的相互作用, 即耐热 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 产生的阻隔和保护作用 一方面限制了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的活动性, 延缓下热 应进行<sup>[28]</sup>;另一方面使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层之间气体流 通不畅,从而抑制了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热分解, 提 解所需要的能量,即  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 的耐热性 提高。

#### 2.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的磁性

图 6 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料及纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒 子的振动样品磁强计(VSM)测试曲线。可知,纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的饱和磁化强度为 42.51 emu/g, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的饱和磁化强度为 18.79 emu/g, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的饱和磁化 强度相对纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子明显降低<sup>[29-30]</sup>,这是由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 产生包裹和阻隔作用,使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的饱和磁化强度下降。同时,材料 的饱和磁化强度值与磁性粒子 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量有关, 根据 TGA 测试分析, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的质量分数为 28.36wt%, 是磁性下降的主 要原因。即使如此,实验结果表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>





用下分能顺利提取, 图 6 插图是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复 分料均匀分散在水溶液和在磁场作用可分离的照 片, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料均匀分散的悬浊液在 1.44 TO 外加磁场作用下, 定向移向磁铁, 经过 50 C 部移向磁铁方, 可实现磁分离以重复使用。 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料吸附性能及光催化 性能

图 7 为  $Fe_3O_4$ 、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及  $Fe_3O_4/g$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合 材料的吸附性能和光催化性能曲线。可以看出,在 吸附 30 min 时, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复 合材料对 MB 的吸附率分别为 7.12%、13.3%、 10.12%; 在光照 240 min 时, 没有加催化剂的 MB 自身光解为 6.34%, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 MB 的去除率为 44.54%, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 MB 的去除率为 58.74%,  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料对 MB 的去除率为 56.54%,可见, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化 性能与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 性能相比略有下降, 这是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 MB 具有较差的吸附性能和光催化性能,  $Fe_3O_4$  对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 产生一定的阻隔作用,复合材料 吸附性能及光催化性能与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量有关, 在  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 占其中一部分, 根据 TGA 分析样品的残留量可以推算出复合材 料中  $Fe_3O_4$  所占比例为 28.36wt%,因此复合材 料的吸附性能及光催化性能与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>相比有所 下降。



图 7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化吸附降解亚甲基蓝 Fig. 7 Adsorption and photodegradation of methylene blue by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite

#### 3 结 论

(1) 将尿素作为前驱体,采用高温热聚合法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,利用制得的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为载体,在碱性条件下,采用水热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料 其分散度明显提高,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒约为29.26 nm, **以**表面 积增大,约为 71.89 m<sup>2</sup>/g。

(2) 通过水热法制备的  $Fe_3O_4/gO_3N_4$  复合材 料具有优良的吸附性能、光催化活性和磁性、化光 照 240 min 时,  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$  复合材料对亚甲基 蓝的 去 除 率 为 56.54%, 饱 和 磁 40 强 度 为 18.79 emu/g, 可通过外加磁场进行分离回收。

(3)以上结果表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合林华在 有机污染降解方面具有良好的应用前景。 e<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料具有良好的的光催化活性,又具备 良好磁性,实现了有效分离和回收。对深入开展光 催化在降解有机污染物方面的研究具有重要意义, 促进光催化技术在水质净化领域的推广和产业化 应用。

#### 参考文献:

- FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. Nature, 1972, 238(5385): 37-38.
- [2] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visiblelight photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528); 269-271.
- [3] ABBAS M, RAO B P, REDDY V, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/ shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 11177-11186.



- [4] WUCH, KUOCY, CHENST. Synergistic effects for tween TiO<sub>2</sub> and carbon nanotubes (CNTs) in a TiO<sub>2</sub>/CNTs system under visible light irradiation [J]. Environmental Technology, 2013, 34(17): 2513-2519.
- [5] ZHANG P, MO Z, HAN L, et al. Magnetic recyclable TiO<sub>2</sub>/multi-walled carbon nanotube nanocomposite: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 402: 17-22.
- [6] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 255-262.

ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO<sub>2</sub> composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).

[7] 李/娟,黄斌,李/飞,等. TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101(Cr)磁性 复合光催化材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2017,34(11596-1602.

LI X IUANG B, LI X F, et al. Preparation and photocatalytic activity of memetic TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101(Cr) composites[J]. A Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7): 1596-1602 (Chinese).

- WANG, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymetric photocatalyst for hydrogen production from water onder visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8(1): 76-80.
  LIU W, WANG M, XU C, et al. Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via ZnO modification and the mechanism study[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 368-369: 9-15.
  - [10] LIAO G, CHEN S, QUAN X, et al. Graphene oxide modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(6): 2721-2726.
  - [11] YE W, SHAO Y, HU X, et al. Highly enhanced photoreductive degradation of polybromodiphenyl ethers with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation[J]. Nanomaterials, 2017, 7(4); DOI: 10.3390/nano7040076.
  - [12] ZHU B, XIA P, HO W, et al. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 188-195.
  - [13] WANG H, LI J, MA C, et al. Melamine modified P25 with heating method and enhanced the photocatalytic activity on degradation of ciprofloxacin [J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 17-22.
  - [14] TIAN N, HUANG H, GUO Y, et al. Ag-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite with high visible-light-driven photocatalytic activity for rhodamine B degradation [J]. Applied Surface Science, 2014, 322: 249-254.
  - [15] MA H A, JIA X P, CHEN L X, et al. High-pressure pyrol-

ysis study of  $C_3 N_6 H_6$ . A route to preparing bulk  $C_3 N_4 [J]$ . Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(44): 11269-11273.

- [16] 陈齐, 史振涛, 许十洪, 溶剂热法合成石墨相氮化碳纳米球 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2016, 42(3): 395-399. CHEN Q, SHI Z T, XU S H. Synthesis of graphite carbon nitride nanoball by solvothermal method[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2016, 42(3), 395-399 (in Chinese).
- [17] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 热聚合硫氰酸铵制备多孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片及其可见光催化分解水制氢性能[J]. 催化学 报,2016,37(11):1899-1906.

CUI Y J, WANG Y X, WANG H, et al. Polycondensation of ammonium thiocyanate into novel porous g-C3 N4 nanosheets as photocatalysts for enhanced hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(11): 1899-1906 (in Chinese).

张永平,顾有松,高鸿钧,等.微波等离子体化学气相沉积 [18] ZHANG Y P, GU Y S, GAO H J, et al. Structural characterization of  $C_3N_4$  thin films synthesized by -1法制备 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜的结构研究[J]. 物理学报, 2001, 50(7): chemical vapor deposition[J]. Acta Physica Sinica 2001, 50 *t*o.

(7): 1396-1400 (in Chinese).

- 徐梦秋, 柴波, 闫俊涛, 等. MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N, 复合材料的制备及 [19] 可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 200, 33(3): 389-200 XU M Q, CHAI B, YAN J T, et al. Synthesisand visible light photocatalytic performance of MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub> to composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 33(3): 389-39 (in Chinese).
- SAJJADI M, NASROLLAHZADEH M, SAJADK [20] Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nanocomposite using Euphorbia peplus Linn, leaf extract and evaluation of its catalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 497: 1-13.
- [21] 张芬, 柴波, 廖翔, 等. RGO/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备及可见 光催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(4): 821-827. ZHANG F, CHAI B, LIAO X, et al. Preparation and visible light photocatalytic properties of RGO/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(4): 821-

827 (in Chinese).

- [22] CUI Y, ZHANG J, ZHANG G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution [1]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(34): 13032-13039.
- [23] ZHANG P, MO Z L, HAN L J, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO2/montmorillonite/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites[]]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19): 8057-8061.
- MOZL, ZHANGC, GUORB, et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [24] nanoparticles using controlled ammonia vapor diffusion under ultrasonic irradiation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(6): 3534-3539.
- [25] AKPAN U G, HAMEED B H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2010, 375(1): 1-11.

A W, GAO Y, LIU H Q. The preparation, characteriza-[26] XU tion, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO2 nanoparticles[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(2).

- [27] 、,庞文琴,于**与**红,等.分子筛与多孔材料化学[M]. OUD 京:科学出版记,2004.
  - PAG W Q, YU J H, et al. Chemistry zeolites XURR. and por materials [M]. Beijing: Science Press, 2004 (in Chin
- [28] X等 宪华,张雷刚,王雪雪,等.界面聚合法制备 PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合催化剂及其热稳定性和可见光催化性能[J].物理 化学学报,2015,31(4):764-770.

LI X H, ZHANG L G, WANG X X, et al. PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites synthesized by interfacial polymerization and their thermal stability and photocatalytic activity [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(4), 764-770 (in Chinese).

- [29] ZHOU H, ZHANG C, WANG X, et al. Fabrication of TiO2-coated magnetic nanoparticles on functionalized multiwalled carbon nanotubes and their photocatalytic activity[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(21): 2199-2205.
- [30] LIU H F, JIA Z G, JI S F, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff [J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 293-298.



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180310.002



# 氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的 制备及其对 Cd(Ⅱ)的吸附

### 唐振平<sup>1</sup>,毕玉奎<sup>1</sup>,刘迎九<sup>1</sup>,滑熠龙<sup>3</sup>,凌辉<sup>1</sup>,谢水波<sup>\*1,2</sup>

 (1. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 衡阳 421001; 2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科 实验室, 衡阳 421001; 3. 同济大学 污染控制与资源化利用国家重点实验室,上海 200092)

以氧化石墨烯(GO)、膨润土(Bent)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为原料,合成了 GO/有机改性 摘 要: Bent (OM-Bent)复合材料,用其处理浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>的含 Cd(Ⅱ)废水。研究了 GO/OM-Bent 复合材料中 GO 含量、pH、GO/OM-Bent 复合材料投加量、反应时间、Cd(Ⅱ)初始浓度及共存离子对 GO/OM-Bent 复合材料吸 附 Cd(Ⅱ)的影响。结果表明:在 pH 值为 6、GO 质量分数为 30wt%、GO/OM-Bent 复合材料投加量为 200 mg·L<sup>-1</sup>时, GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)效果最佳,120\_min 即达到平衡, 较同等条件下 OM-Bent 和 GO 单独作用时 Cd(Ⅱ)吸附量分别高 12.01 mg • g<sup>-1</sup>和 5.39 mg • g<sup>√</sup>; 准二级动力学模型能很好地描述其吸附过 程,吸附等温线符合 Langmuir 模型,温度为 303 K 时, GOOM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的最大吸附量为 133.33 mg•g<sup>-1</sup>。解吸实验结果表明,经5次吸附-解吸循环实验后,Cd( № 的吸附率仍高达83.5%,说明GO/ OM-Bent 复合材料具有很好的循环再生性能 .解吸;Cd(II); 关键词: 氧化石墨烯;有机改性膨润土;吸附; 中图分类号: TB332 文献标志码: 文童编号 . Of 000-3851(20 1 - 3196 - 09

Preparation of graphene oxide/organo-modified Dentonite composites and

Preparation of graphene oxide/organo-modified dentonite composites and  $\cdot$  their adsorption on Cd. II.)

TANG Zhenping<sup>1</sup>, BI Yuxi<sup>1</sup>, LIU Yingjiu<sup>1</sup>, HUA Yilong<sup>3</sup>, LING Hui<sup>1</sup>, XIE Shuibo<sup>\*1, 2</sup>
(1. Hu'nan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Key Displine Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Technolic, Shanghai 200092, China)

Abstract: Graphene oxide/organo-modified bentonite(GO/OM-Bent) composites were prepared by the synthesis of GO, Bent and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), then the composites were used to treat Cd([I])-containing wastewater at a concentration of 10 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>. The effects of GO content in GO/OM-Bent composite, pH value, GO/OM-Bent composite dosage, reaction time, initial concentration of cadmium and coexisting ions on adsorption of Cd([I]) by GO/OM-Bent composite were investigated by batch test. The adsorption results of GO/OM-Bent composites are balanced at 120 min with the best effect on Cd([I]) adsorption under the optimal condition: the pH value is 6, the mass fraction of GO is 30 wt%, the GO/OM-Bent composite is 12.01 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup> and 5.39 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup> higher than that of OM-Bent and GO, respectively; the pseudo-second-order kinetics model can well describe the adsorption process and the adsorption isotherm conforms to the Langmuir model. At 303 K, the maximum adsorption capacity of GO/OM-

收稿日期: 2017-12-19; 录用日期: 2018-01-29; 网络出版时间: 2018-03-12 10:14

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.002

基金项目:湖南省自然科学基金(2016JJ6125);国家自然科学基金(11475080);湖南省教育厅(15C1192)

通讯作者:谢水波,博士,教授,博士生导师,研究方向为水污染控制、水处理理论与技术、环境模拟与控制 E-mail: xiesbmr@263. net 引用格式:唐振平,毕玉玺,刘迎九,等.氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对 Cd(II)的吸附[J].复合材料学报,2018,35 (11):3196-3204.

TANG Zhenping, BI Yuxi, LIU Yingjiu, et al. Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd(II)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11), 3196-3204 (in Chinese).



Bent composite on Cd([I]) could be reached 133. 33 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>. The results of desorption test shows that the adsorption efficiency of Cd([I]) remains as high as 83. 5% after 5 cycles of adsorption-desorption, indicating that GO/OM-Bent composite has good cyclic regeneration performance.

 $Keywords: \quad graphene oxide; organo-modified bentonite; adsorption; desorption; Cd( []); coexisting ion$ 

含 Cd(II)废水主要来源于矿石冶炼、医药、陶瓷 等工业活动<sup>[1]</sup>。当水中 Cd(II)含量超标时,会对人体 产生巨大的危害,如进入人体的 Cd(II)元素通过累积 效应富集在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中<sup>[2]</sup>。传统 处理重金属离子(如 U(VI)、Cd(II))废水的化学沉淀 法、离子交换法、氧化还原法、植物修复法等,存在 处理效率低、成本高、易造成二次污染等缺点,因此 操作简单、处理效率高的吸附被广泛应用<sup>[3-4]</sup>。

氧化石墨烯(GO)是一种新型纳米材料,具有 较大的比表面积、丰富的吸附官能团(如羟基、羧 基)[5]、优良的吸附选择性,在重金属废水处理领域 应用广泛<sup>[6]</sup>。Zhao 等<sup>[7]</sup>用纳米 GO 去除废水中 Cd(Ⅱ)和 Co(Ⅱ),最大吸附量分别为106.30 mg·g<sup>-1</sup> 和 68.20 mg•g<sup>-1</sup>;李仕友等<sup>[8]</sup>用 GO/SiO<sub>2</sub> 处理资 Cd(Ⅱ)废水,Cd(Ⅱ)的去除率可达 93.52% ¥iu 等<sup>[9]</sup>通过微波合成法制备的硫化 Cd(Ⅱ)/、逐原性氧 化石墨烯(CdS/rGO),可在光催化条件下还原 Cr(Ⅵ)至 Cr(Ⅲ), 平衡时 Cr(Ⅵ) 去除率达到 92.00%; Wang 等<sup>[10]</sup>利用磁性氧化石墨烯(A环糊 精(MGO/βCD)复合材料吸附 Cr(VI),吸附量可达 89.15 mg•g<sup>-1</sup>; Li 等<sup>[11]</sup>用等离子体技术将纳米零 价铁负载到还原性氧化石墨烯上(NZVI/rGOs)去 除水溶液中的 Re(Ⅲ), 实验结果表明, rGOs 反应活性高,反应速率快,NZVI/rGOs 对 Re(Ⅲ)吸附量可达 85.77 mg·g<sup>-1</sup>; Zhang 等<sup>[12]</sup>合 成了 Fe(OH)<sub>3</sub>/GO 复合材料,去除饮用水中的 As(Ⅲ), 最大吸附量为 23.78 mg•g<sup>-1</sup>; Li 等<sup>[13]</sup>用  $Fe_3O_4$  纳米粒子修饰的 GO(Fe\_3O\_4/GO) 去除 Cu(Ⅱ)和黄腐酸(FA),结果表明,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO上的 Cu(Ⅱ)吸附主要以内球表面络合为主, FA 增强了 低 pH 条件下  $Fe_3O_4/GO$  对 Cu(I) 的吸附效果, 而 Cu(Ⅱ) 增强了高 pH 条件下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO 对 FA 的吸附效果; Deng 等<sup>[14]</sup> 通过电解法制备的官能化 石墨烯(GNSPF6),对 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的最大吸 附量分别为 406.60 mg •  $g^{-1}$  (pH = 5.1)和 73.42 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>(pH=6.2)

然而,GO片层柔软、亲水性强,在部分有机 溶剂中的分散性不佳,固液分离困难<sup>[15]</sup>。膨润土 (Bent)具有独特的有序微孔结构,比表面积 大<sup>[16-17]</sup>,固液分离较容易,但Bent自身吸附选择性 差。用GO改性Bent,不仅可以解决GO易于团聚 的问题,还可以增强Bent的吸附性能。Liu等<sup>[18]</sup> 制备了蒙脱石柱状氧化石墨烯,其比表面积可达 973 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>,用于去除铅和亚甲基蓝,最大吸附量 分别为 350 mg•g<sup>-1</sup>和 285 mg•g<sup>-1</sup>; Zhang 等<sup>[19]</sup>研究 了氧化还原型氧化蒙脱石对 Cr(VI)的吸附性能,最 大吸附量为 12.86 mg•g<sup>-1</sup>。国内外有关 GO/OM-Bent 处理含 Cd(II)废水的研究鲜有公开报道。

本研究用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 Bey进行改性,然后以GO为增强剂,与OM-Bent 混合,合成GO/OM-Bent复合材料。通过吸附实 验,确定文式 Cd(II)的最佳吸附条件,并对其吸 附 Cd(P)的过程进行了动力学与热力学分析。拓 宽 Bent 的应义范围,为后续改进复合材料的吸 附性能进行基础性探究。

## 1 实验材料及方法

### 1.1℃原材料

50 天然鳞片石墨(30 μm(500 目),含碳量为 99%,青岛天盛达石墨有限公司)、天然膨润土 (Bent,分析纯,天津市光复精细化工研究所)、 NaNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98.3%)、KMnO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、 NaOH、HCl(37%)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O(99.5%)、十六烷基 三甲基溴化铵(CTAB)均为分析纯,购于国药集 团。准确称取 0.408 g氯化 Cd(II),溶于 100 mL 烧杯中,转移到 500 mL 容量瓶中,用去离子水定 容,得到500 mg·L<sup>-1</sup>的 Cd(II)储备液。

#### 1.2 材料制备

GO 的制备:采用 Hummers 法制备<sup>[20]</sup>,在冰 水浴中,将 1.0 g 石墨粉、0.5 g NaNO<sub>3</sub>、23 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合均匀,搅拌过程中缓慢加入 3.5 g KMnO<sub>4</sub>。35℃水浴条件下反应 2 h,逐步加入 50 mL去离子水,温度升至 98℃继续反应 2 h,混 合物由棕褐色变成亮黄色。进一步加水稀释,并用 30wt%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原残留的 KMnO<sub>4</sub>,离心、过滤 多次,真空干燥即得 GO。

OM-Bent 的制备: 250 mL 蒸馏水中加入 5 g Bent, 70℃水浴条件下持续搅拌 2 h, 然后加入 • 3198 •

50 mL浓度为 9 g•L<sup>-1</sup>的 CTAB,继续反应 2 h,冷 却至室温后静置 24 h,过滤、洗涤多次,80℃烘 干<sup>[21]</sup>,即得实验用 OM-Bent。

GO/OM-Bent 的制备:将 GO 悬浮液进行超声 搅拌,同时缓慢加入 OM-Bent 悬浮液;持续搅拌 1 h 后停止超声,继续搅拌反应 2 h 后静置 1 h,洗 涤、抽滤,-50℃下冷藏 12 h 后研磨、过筛,得到 GO/OM-Bent 复合材料。

#### 1.3 材料表征

采用 XRD (D8 Advance,德国 Bruker 公司)测 定复合材料表面物相种类、晶体结构。测试条件 为:石墨片滤波,激发源采用 CuK $\alpha$ ,电压为 40 kV,电流为40 mA,波长为0.15418 nm,步宽 为0.05°,扫描角度 2 $\theta$ =5.0°~90.0°。

采用 SEM (JSM-7500F,日本电子株式会社) 分析样品的表面形貌。光源为钨灯丝,加速电压为 0.1~30.0 kV,放大 25~100 万倍,测试前将样品 喷金 10 min。

采用 X 射线能谱仪(XEDS, Energy350, 英国 牛津仪器有限公司)对样品进行元素测定 保持样 品干燥,然后进行表面镀铂金,放入扫描电子显微 镜样品室中,对样品测试位置进行表面元素种类 相对含量检测。

#### 1.4 性能测试

1.4.1 GO/OM-Bent 对 Cd(Ⅱ)的吸附性能

取适量 Cd 标准溶液(500 mg • L<sup>-1</sup>)于 150 **①** 锥形瓶中,定容至所需浓度,用 0.1 mol <sup>1</sup>的 HCl 和 0.1 mol • L<sup>-1</sup>的 NaOH 调节溶液 pH 值,加 人定量的 GO/OM-Bent 复合材料,在 150 r • min<sup>-1</sup> 转速下 恒 温震荡 4 h,离心(8 000 r • min<sup>-1</sup>, 20 min)取上清液,利用原子吸收分光光度计(AAS, AA-6300,日本岛津)测定其吸光度,计算剩余 Cd(II) 浓度,按下式计算 GO/OM-Bent 复合材料对Cd(II)的 吸附量  $q(mg • g^{-1})$ 和去除率  $\eta(\%)$ :

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

式中:  $C_0$  为 Cd( $\Pi$ )离子初始浓度(mg•L<sup>-1</sup>);  $C_t$  为 吸附后溶液中 Cd( $\Pi$ )的浓度(mg•L<sup>-1</sup>); V 为溶液 体积(L); *m* 为吸附剂质量(g)。

 4.2 共存离子对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)的影响 取所需 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的硝酸盐和 所选  $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $F^-$ 的钠盐**.** 将 25 m 探 度为 20 mg•L<sup>-1</sup>的 Cd(Ⅱ)溶液分别与 25 mL 浓度 为 20 mg•L<sup>-1</sup>的不同阴阳离子溶液均匀混合,调节 pH 为 6,然后各加 25 mL 浓度为 200 mg•L<sup>-1</sup>的 GO/OM-Bent 吸附剂,恒温 30℃反应 2 h,同时用 只有 Cd(Ⅱ)的溶液做空白对照。

1.4.3 GO/OM-Bent 吸附-解吸实验

将吸附 Cd(Ⅱ)后的 GO/OM-Bent 复合材料投 入到 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液中,30℃恒温震荡 2 h。取 10 mL 上清液进行离心,然后测定上清液 中 Cd(Ⅱ)浓度。将解吸后的 GO/OM-Bent 复合材 料用蒸馏水多次洗涤,在真空干燥箱内烘干(60℃, 3 h)后重复进行吸附-解吸实验,循环 5 次,记录 Cd(Ⅱ**①**)解吸率 w:

 $\frac{q_1}{q} \times 100\% \tag{3}$ 

→式中: $q_1$  次 d(I) 的解吸量(mg·g<sup>-1</sup>);q 为Cd(I) 的吸附量(mg·g<sup>-1</sup>)

## 2~结果与讨论

# **2.1** GO/**公**1-Bent 的表征分析

2.1.1 **O**/OM-Bent 的微观结构

(A) AGO、OM-Bent 及 GO/OM-Bent 的 XRD (A) AGO、OM-Bent 及 GO/OM-Bent 的 XRD (A) AGO 表面的褶皱作用, 含氧官能团进入石墨 层间及 GO 表面的褶皱作用, 使石墨晶格的层间距 增大<sup>[22]</sup>; OM-Bent 衍射图说明其主要成分是蒙脱石, 但依然含有一定量的石英等<sup>[23-24]</sup>。在 2θ=9.6°附近, GO/OM-Bent 复合材料衍射峰明显减弱, GO 特征峰 消失, 说明 GO 和 OM-Bent 在复合过程中晶体结构



GO/OM-Bent 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of graphene oxide(GO), organomodified bentonit (OM-Bent) and GO/OM-Bent composite



发生了改变;在  $2\theta = 22.0^{\circ}$ 附近,GO/OM-Bent 复合 材料衍射角  $2\theta$ 比 OM-Bent 小,根据  $2d\sin\theta = n\lambda$ 可 知, $2\theta$ 减小使 d 增大,即 Bent 的层间距有所增大, 说明 GO 与 Bent 复合成功。

2.1.2 GO/OM-Bent 的 微观形貌

图 2 为 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(II)前 后的表观形貌特征和 EDS 分析。可知,GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(II)前表面粗糙,褶皱明显 且空隙较多,这种蓬松的片层结构具有很大的比表 面积,为 GO/OM-Bent 复合材料吸附重金属离子 提供更多的活性位点,提高吸附效率(如图2(a)所 示)。吸附 Cd(II)后,GO/OM-Bent 复合材料表面 空隙被金属离子填充,结构变得相对光滑,表明 GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(II)具有吸附效果 (如图 2(b)所示)<sup>[25]</sup>。

EDS 分析可以进一步了解 GO/OM-Bent 复合 材料吸附 Cd(Ⅱ)的特性。吸附前 GO/OM-Bent 复 合材料主要由 C、O、Si、Al 等元素构成;吸附后存 在 Cd 元素,经分析,含量高达 6.6%(如图 2007和 图 2(d)所示)。

2.2 各参数对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)的影响
 2.2.1 GO 含量对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)的影响
 图 3 为 GO 质量分数(5wt%~60wt%)对 GO/





OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响 GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附量先上升 后下降。GO质量分数为5wt%时,GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附量为 14.77 mg•g<sup>-1</sup>;随 着 GO 含量的增加, GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附量也相应增加,这是由于GO含量增 多,更多的含氧官能团(如一OH、一COOH)使 GO/OM-Bent 复合材料的吸附能力大大增强:当 GO 质量分数为 30wt%时, GO/OM-Bent 复合材料 对Cd(Ⅱ)的吸附量达到最大值,为43.96 mg·g<sup>-1</sup>; GO含量继续增大,Cd(Ⅱ)的吸附量反而减小,这 是由干随着 GO 含量增大,吸附过程中发生闭聚现 象,降低了吸附剂的有效吸附,且当溶液体积和初 表面 定闲的活性位点随之增加,导致吸附剂对吸附 质的单位吸附量减少<sup>[26]</sup>。因此,本实验采用GO质 量分数为wwt%的 GO/OM-Bent 复合材料。

图 4 为 GO/OM-Bent 复合材料投加量(50~400 mg·L) 对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(L)的影响。可知,随着投加量的增加,Cd(II) 的政附率逐渐升高至平衡,但吸附量却逐渐下降。





图 2 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)前((a), (c))后((b), (d))的 SEM 图像和 EDS 图谱 Fig. 2 SEM images and EDS spectra of GO/OM-Bent before ((a), (c))and after((b), (d))reactions with Cd(Ⅱ)



图 3 GO 含量对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响 Fig. 3 Effect of GO content on Cd(Ⅱ) adsorption by GO/OM-Bent composite



主要是由于随着吸附剂投加量的增加,GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的结合位点也随之增 加<sup>[27]</sup>,导致吸附率逐渐升高;但吸附剂间相互团聚 的概率增大,导致 Cd(Ⅱ)的吸附量逐渐下降<sup>[28]</sup>; GO/OM-Bent 复合材料投加量为50 mg•L<sup>-1</sup>时, Cd(Ⅱ)的吸附量达到最大值,为108.14 mg•g<sup>-1</sup>, 但吸附率仅为 54.07%;

当 GO/OM-Bent 复合材料投加量为 200 mg・L<sup>-1</sup> 时,Cd(Ⅱ)的吸附率为 87.92%;继续增大投加量, 吸附率基本不变。因此本实验 GO/OM-Bent 复合 材料的投加量选取 200 mg・L<sup>-1</sup>。

 2.2.3 pH 值对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)的影响 溶液 pH 值通过影响溶液中重金属离子的形态
 和吸附剂表面电荷对吸附过程产生影响<sup>[29]</sup>。图 5
 为不同 pH 值(2.0~8.0)溶液对 GO、OM-Bent 和
 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响。可



图 5 pH 值对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响 Fig. 5 Effect of pH on Cd(Ⅱ) adsorption by GO/OM-Bent composite

知,随着 pH 值的增加, Cd(Ⅱ)的吸附量先上升后 ·强酸条件下,溶液中过量的 H<sup>+</sup>与 Cd(Ⅱ)存 下降 在完争吸<sup>[30]</sup>, 反时使 GO、OM-Bent 的表面活基团 26 质子化 增强材料对 Cd(Ⅱ)的静电斥力,导致 Cd(Ⅱ) 診吸附量较低於;随着 pH 值的上升,GO、 OM Cent 表面活基团(如一OH、一COOH)大量暴 露出来. 导致 如 出的氢键易丢失,表现出电负 论性,大大境。了这些基团与 Cd(Ⅱ)的络合能力, Cd(Ⅱ № 吸附量逐渐上升;溶液 pH 值为 6 时, Cd()的吸附量达到最大值, OM-Bent、GO 和 GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附量分别为 29.21、35.83、41.22 mg • g<sup>-1</sup>,GO/OM-Bent 复合 材料相较于 OM-Bent 和 GO 单独作用时吸附量分 别高 12.01 mg • g<sup>-1</sup> 和 5.39 mg • g<sup>-1</sup>;继续增加 pH值,由于溶液中的Cd(Ⅱ)与OH-形成稳定的 沉淀物,导致Cd(Ⅱ)的吸附量反而减小,因此本实 验采用的 pH 值为 6。

2.2.4 共存离子对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(Ⅱ)的 影响

阳离子主要是通过竞争复合材料表面活性位点 来影响复合材料对 Cd(II)的吸附, 阴离子则主要通过 与 Cd(II)的结合来影响复合材料对 Cd(II)的吸附。

图 6 为不同阴离子  $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $F^-$ 和 不同阳离子  $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(II)的影响。可以看出,共 存阳离子对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(II)的 影响顺序为  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$ 。空白对照 可知,阳离子中, $Pb^{2+}$ 的影响最大,吸附量下降了 39.5%,仅为26.6 mg•g<sup>-1</sup>,说明  $Pb^{2+}$ 竞争复合材 料表面活性位点的能力更强,更容易与复合材料结




合;  $Mn^{2+}$  的影响最小,吸附量仅下降了 9.8%;共 存阴离子影响顺序为:  $SO_4^{2-} > F^- > CO_3^{2-} > NO_3^{-}$ , 可能原因是  $SO_4^{2-} = \int Cd(II)$ 结合能力较强,络合形 成了稳定的配合物,从而干扰 GO/OM-Bent 复合 材料吸附 Cd(II)的能力较强,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(II)几乎无影响。 2.2.5 反应时间对 GO/OM-Bent 吸附 Cd(II)的 影响和动力学分析

图 7 为吸附时间对 GO/OM-Ben 复合材料吸附 Cd(II)的影响。可知,在前,min,GO/OM-Bent 复合材料对Cd(II)的吸附量急剧增加 随后 吸附逐渐变慢,并在 120 min 后达到平衡 这是由于 Cd(II)首先从溶液中扩散到 GO/OM-Bent 复合材料表面,与表层活性基团发生反应,而 GO/OM-Bent 复合材料的比表面积较大,表面存在大量的吸附位点,因此吸附速率较快;然后 Cd(II)沿 GO/OM-Bent 复合材料表层孔道向内部扩散,吸附速率 逐渐下降;最后 GO/OM-Bent 复合材料的活性位 点达到饱和,吸附量最终保持稳定<sup>[32]</sup>。因此本实验的吸附时间选取 120 min。

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 颗粒内扩散模型对 GO/OM-Bent 复合材料吸附



图 7 反应时间对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响 Fig. 7 Effect of reaction time on Cd(Ⅱ) adsorption by GO/OM-Bent composite

$$\ln(q_e - q_t)$$
 =  $\ln q_e - k_1 t$  (4)  
准一级力计学模型

$$\frac{t}{6} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q} \frac{t}{6} \frac{1}{k_2 q_e^2}$$
(5)

式中 $q_e$  (mg•g<sup>-1</sup>)为平衡吸附量;  $q_t$  (mg•g<sup>-1</sup>)为时 的为 t 时的吸附量;  $k_1$  (min<sup>-1</sup>)为准一级吸附速率 常数;  $k_2$  (g/(m•min))为准二级吸附速率常数;  $k_{dif}$ (mg/(m•min<sup>1/2</sup>))为颗粒内扩散速率常数; t (min) 为反应时间; C 为常数。

表1为不同Cd(II)初始浓度时GO/OM-Bent 复合材料的动力学模型拟合参数。可见,在不同 Cd(II)浓度条件下,准二级动力学方程能更好的拟 合GO/OM-Bent复合材料吸附Cd(II)的过程,理 论平衡吸附量与实际值均很接近,说明吸附过程为 化学吸附,Cd(II)主要通过化学键合作用结合在 GO/OM-Bent复合材料表面。另外,颗粒内扩散模 型的拟合曲线未过原点,表明颗粒内扩散不是GO/

表 1 不同 Cd(Ⅱ)初始浓度时 GO/OM-Bent 复合材料的动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic model fitting parameters of GO/OM-Bent composite at different initial Cd( II ) concentrations

c <sub>0</sub> /	$q_{ m e.~exp}/$	Pseudo-f	irst-order		Pseudo-s	econd-order		Intra-part	ticle diffusio	on
$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot g^{-1})$	$k_1$	$q_{ m e.\ cal}$	$R^2$	$k_2$	$q_{ m e.\ cal}$	$R^2$	С	$k_{ m dif}$	$R^2$
5	19.283	0.061	12.826	0.962	0.051	15.580	1.000	13.482	0.456	0.735
10	43.962	0.035	9.530	0.807	0.041	32.895	1.000	38.782	0.398	0.829
15	67.900	0.056	25.127	0.956	0.015	68.493	1.000	57.471	0.822	0.756

Notes:  $c_0$ —Initial concentration of cadmium;  $q_{e. exp}$ —Actual amount of adsorption equilibrium;  $q_{e. cal}$ —Theoretical amount of adsorption equilibrium;  $k_1$ —Rate constant of the pseudo-first-order asorption;  $k_2$ —Rate constant of the pseudo-second-order asorption;  $k_{dif}$ —Rate constant of intraparticle diffusion;  $R^2$ —Correlation coefficient; C—Constant.

复合材料学报 快,使传质速率和

OM-Bent 复合材料吸附Cd(Ⅱ)的速率控制步骤, 吸附过程是由多种吸附机制共同控制的<sup>[33]</sup>。

2.2.6 GO/OM-Bent 吸附 Cd(II)等温线

图 8 为不同 Cd(Ⅱ)初始浓度(2~60 mg・L<sup>-1</sup>)、 不同实验温度(293~313 K)下,GO/OM-Bent 复合 材料对 Cd(Ⅱ)吸附的影响。可知,在不同温度下, 随着 Cd(Ⅱ)平衡浓度的升高,Cd(Ⅱ)的吸附量均 逐渐增加,但由于单位质量的 GO/OM-Bent 复合 材料与Cd(Ⅱ)结合位点有限,吸附率逐渐下降。随



着温度的升高,分子运动速率加快, 扩散系数增大,吸附量也相应增加。

吸附等温线通常采用 Langmuir 和 Freundlich 等 温吸附模型对吸附过程进行拟合,其表达公式如下: Langmuir 等温吸附模型

$$\frac{1}{q_{\rm e}} = \frac{1}{bq_{\rm max}C_{\rm e}} + \frac{1}{q_{\rm max}}$$
(7)  
Freundlich 等温吸附模型

$$\ln q_{\rm e} = \ln k_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln C_{\rm e} \tag{8}$$

式中:  $C_e$  为吸附平衡后溶液中 Cd(II)的浓度 (mg•L<sup>-1</sup>); b 为 Langmuir 吸附平衡常数(L• mg<sup>-1</sup>);  $q_{max}$  为最大吸附量(mg•g<sup>-1</sup>);  $k_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为吸附指数。

吸附等温线拟合参数列于表 2。可知, Langmon 吸附等温友程相关系数均大于 0.999, 明显高 于 Freundlich 吸附 等温方程的相关系数, 说明 Langmu 吸附等温模型能更好地拟合 GO/OM-Bent 定合材料吸附 Cd(Ⅱ)的过程, 同时也说明 COM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附是单分子 层吸附。从表 2 还可知, 温度为 303 K 时, GO/ OM-Ban 复合材料对 Cd(Ⅱ)的理论饱和吸附量为 133、S\*mg•g<sup>-1</sup>。

#### 表 2 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数 Table 2 Langmuir and Freundlich isothermationsorption model parameters of Cd(Ⅱ) adsorption by GO/OM-Bent composite

T/K	Langmuir	11	• • •	Freundlich		
	$q_{ m max}/( m mgullet  m g^{-1})$	b	$R^2$	$k_{\mathrm{F}}$	n	$R^2$
293	106.380	0.281	0.999	20.530	1.886	0.960
303	133.330	0.354	0.999	28.361	2.005	0.936
313	153.850	0.355	1.000	34.343	1.869	0.894

Notes: T—Temperature;  $q_{max}$ —Maximum adsorption capacity; b—Langmuir adsorption equilibrium constant;  $k_F$ —Freundlich adsorption equilibrium constant; n—Adsorption index.

#### 2.3 GO/OM-Bent 吸附-解吸性能

GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(II)的吸附-解吸 结果如图 9 所示。可知,初次解吸率高达 86.5%,5 次循环后,吸附-解吸率趋于稳定,GO/OM-Bent 复 合材料对Cd(II)的吸附率仍高达 83.5%,说明 GO/ OM-Bent 复合材料具有较好的循环再生性能。

#### 3 结 论

(1) 用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性膨 润土(Bent)得到了有机改性膨润土(OM-Bent),以 Hummers法合成的氧化石墨烯(GO)为增强剂,与 OM-Bent混合,得到了GO/OM-Bent复合材料, XRD分析表明,Bent与GO复合后在形貌结构上发



图 9 吸附-解吸次数对 GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的影响 Fig. 9 Effect of adsorption-desorption times on Cd(Ⅱ) adsorption by GO/OM-Bent composite



生了改变, 增大了材料的比表面积, 成功制备了 GO/OM-Bent 复合材料。

(2) GO/OM-Bent 复合材料吸附 Cd(Ⅱ)的最 佳条件为: pH为6, GO/OM-Bent 复合材料中 GO 质量分数为 30wt%, GO/OM-Bent 复合材料投加 量为 200 mg·L<sup>-1</sup>,吸附平衡吸附时间为 120 min 时,303 K时,饱和吸附量为133.33 mg•g<sup>-1</sup>;GO/ OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附过程符合准二 级动力学和 Langmuir 等温模型,表明 GO/OM-Bent 复合材料对 Cd(Ⅱ)的吸附方式为单层吸附。

(3) SEM 分析表明, Cd(Ⅱ)能够很好地被吸 附在 GO/OM-Bent 复合材料上,其反应主要是与 羟基、羧基的离子交换。

(4) 共存阴、阳离子对 GO/OM-Bent 复合材料 吸附Cd(Ⅱ)的过程有抑制作用,其中 Pb<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 抑制作用较为明显;同时吸附-解吸实验表明 GO/ OM-Bent 复合材料具有很好的再生与循环使用。 120.01 性能。

#### 参考文献:

[1] 吴宣,谭科艳,胡希佳,等.硫酸盐还原生物 (Ⅱ)废水去除效果实验研究[J].环境科学,2014, 1366-1371.

WU X, TAN K Y, HU X J, et al. Experimental study on removal efficiency of cadmium-containing waster by sulfate reducing biofilter[J]. Environmental Science, 2014, 35 (4): 1366-1371 (in Chinese).

- [2] 张福凯,徐龙君,张丁月. 脱灰煤基活性炭吸附处理含 Cd (Ⅱ)废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2): 559-562 ZHANG F K, XU L J, ZHANG D Y. Adsorption of cadmium-containing wastewater by exfoliating coal-based activated carbon[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 8 (2): 559-562 (in Chinese).
- 「3] 谢水波, 罗景阳, 刘清, 等. 羟乙基纤维素/海藻酸钠复合膜 对六价铀的吸附性能及吸附机制[J].复合材料学报,2015, 32(1): 268-275.

XIE S B, LUO J Y, LIU Q, et al. Adsorption characteristics and mechanism of hydroxyethyl cellulose/sodium alginate blend films for uranium(VI)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 268-275 (in Chinese).

- [4] CHANG Y. Advances in research of technological processes of cadmium-containing wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2013, 32(3): 1-4.
- 「5 ] 叶国锐, 晏义伍, 曹海琳. 氧化石墨烯改性玄武岩纤维及其 增强环氧树脂复合材料性能[J].复合材料学报,2014,31 (6): 1402-1408.

graphene oxide and properties of its reinforced epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6); 1402-1408 (in Chinese).

- [6] WANG H, YUAN X, WU Y, et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2013, 279 (8): 432-440.
- [7] ZHAO G, LI J, REN X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24): 10454-10462.
- [8] 李仕友, 熊凡, 王亮, 等. 氧化石墨烯/SiO<sub>2</sub> 复合材料对 Cd (Ⅱ)的吸附[J]. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1205-1211. LISY, XIONGF, WANGL, et al. Adsorption properties of graphene oxide/SiO2 composites for Cd ( [] ) [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(6): 1205-1211 (in Chinese).
  - LIU X, PARL, LV T, et al. Microwave-assisted synthesis of Conveduced graphene oxide composites for photocatalytic reduction of Cr( VI ) 🚺. Chemical Communications, 2011, 47 **6**43). 11984-1**3.3**
  - WANG H, 🐼 Y G, ZENG G M, et al. Grafting of β-cyclodextrin magnetic graphene oxide via ethylenediamine and approximation for Cr(VI) removal[J]. Carbohydrate Polymers, **A**014, 113: 166-173.
  - NTLI J, CHEN C, ZHANG R, et al. Reductive immobilization of Re(M) by graphene modified nanoscale zero-valent iron particles using a plasma technique[J]. Science China Chemistry, 2016, 59(1): 150-158.
- [12] ZHANG K, DWIVEDI V, CHI C Y, et al. Graphene oxide/ ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 162-168.
- [13] LIJ, ZHANG S, CHEN C, et al. Removal of Cu(II) and Fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4991-5000.
- [14] DENG X J, LV X X, LI H W, et al. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1-3): 923-930.
- 「15] 樊志敏,郑玉婴,刘先斌,等.功能氧化石墨烯/热塑性聚氨 酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能[J].复合材料学报, 2015, 32(3), 705-711. FAN Z M, ZHENG Y Y, LIU X B, et al. Preparation and

barrier properties of functional graphene oxide/thermoplastic polyurethane composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 705-711 (in Chinese).

[16] PAWAR R R, LALHMUNSIAMA, BAJAJ H C, et al.

Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 34: 213-223.

- [17] AKPOMIE K G, DAWODU F A. Potential of a low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binarycomponent system[J]. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2015, 4(1): 1-13.
- [18] LIU L, ZHANG Y, HE Y, et al. Preparation of montmorillonite-pillared graphene oxide with increased single-and co-adsorption towards lead ions and methylene blue [J]. RSC Advances, 2014, 5(6): 3965-3973.
- [19] ZHANG Z, LUO H J, JIANG X, et al. Synthesis of reduced graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2015, 5(59): 47408-47417.
- [20] 言文远,周琪,陈星,等.两步水热法制备还原氧化石墨烯/ 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料及其光催化性能[J].复合材料学报, 2016,33(1):123-131.

YAN W Y, ZHOU Q, CHEN X, et al. Preparation of reduced graphene oxide/nano TiO<sub>2</sub> composites by two-step hydrothermal method and their photocatalytic properties []. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(1): [21-131 (in Chinese).

20

- [21] LIU K, LI Z Q, HAN J J. Enrichment of thiophene va pervaporation method using CTAB modified bentonite fined PEBAX/PVDF membrane[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(7): 103-108.
- [22] 周宏,朴明昕,李芹,等. 氧化石墨烯 纳米大环氧树脂复合 材料的制备与性能[J]. 复合材料学报,2015,32(5):1209-1315.

ZHOU H, PIAO M X, LI Q, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheeets/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1309-1315 (in Chinese).

[23] 刘福强,叶远虑,郭宁,等.论文 Eu(Ⅲ)在 Na 基高庙子膨 润土上的吸附作用:实验和构模研究[J].中国科学:化学, 2013,43(2):242-252.

LIU F Q, YE Y L, GUO N, et al. The adsorption of Eu( []]) on Gaomiaozi Na-bentonite: Experimental and modeling study [J]. Scientia Sinica Chimica, 2013, 43(2): 242-252 (in Chinese).

 [24] 邢奕,刘敏,洪晨,等. 石墨烯改性有机膨润土吸附性能及 其动力学[J]. 北京科技大学学报,2016,38(3):438-445.
 XING Y, LIU M, HONG C, et al. Adsorption properties and kinetics of graphite modified organobentonites[J]. Journal of University of Science and Technolog (3): 438-445 (in Chinese).

[25] 聂小琴,董发勤,刘明学,等. 生物吸附剂梧桐树叶对铀的 吸附行为研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 32(5): 1290-1294.

NIE X Q, DONG F Q, LIU M X, et al. Characteristics of U(1/1) biosorption by biological adsorbent of platanus leaves [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 32(5): 1290-1294 (in Chinese).

[26] 林建伟,方巧, 詹艳慧. 镧-四氧化三铁-沸石复合材料制备及 去除水中磷酸盐和铵[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2287-2297.

LIN J W, FANG Q, ZHAN Y H. Preparation of lanthanum/ magnetite/zeolite composite and its application for phosphate and ammonium removal from aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2287-2297 (in Chinese).

[27] WANG H, YUAN X, WU Y, et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn( [] ) removal from aqueous solutio[J]. Applied Surface Science, 2013, 279(8): 432-40

- [28] LI , CHEN F, Y N L, et al. Uranium (VI) adsorption on graphene in anosheets from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(6): 539-546.
- ARICAN Y, BAYRAMOGLU G, YILMAZ M, et al. Biorition of Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> by Ca-alginate and mobilized wood-rottingfungus Funalia trogii[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109(1-3), 191-199.

CAO M, SHENG Z, ZHANG H. Effect of pH value on graphene-containing composite materials for heavy metal ions adsorption[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47 (9): 9051-9056.

- [31] CAMACHO L M, DENG S, PARRA R R. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1-3): 393-398.
- [32] 张晓涛,王喜明.木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水 中 Cu(Ⅱ)的吸附及解吸[J].复合材料学报,2015,32(2): 385-394.

ZHANG X T, WANG X M. Adsorption and desorption of Cu([]) in wastewater by lignocellulose/nano-montmorillonite composites[J]. Aacta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (2): 385-394 (in Chinese).

[33] LIU Y, YUAN L, YUAN Y, et al. A high efficient sorption of U(M) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2012, 292(2): 803-810.





DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180822.001

# 金属有机骨架化合物 MIL-101 负载纳米 Ni 的制备及储氢性能



### 到菲<sup>1,2</sup>,赵彦亮<sup>1,2</sup>,李鹏<sup>1</sup>,梁淑君\*<sup>1</sup>,王勇智<sup>1</sup>

(1. 太原工业学院 材料工程系,太原 030008; 2. 中北大学 材料科学与工程学院,太原 030008)

摘 要: 采用 2-甲基咪唑代替 HF 酸以溶剂热法成功制备了纯度较高的金属有机骨架化合物 MIL-101,利用过 量浸渍法结合液相还原法成功负载了 Ni,制备出 Ni/MIL-101 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、BET、TG 对 所得 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的结构、形貌、比表面积孔径及热稳定性进行表征,对 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的氢扩散系数、吸氢形成焓进行测定计算,考查其储氢能力。结果表明,该方法成功制备了 Ni/ MIL-101 复合材料,该产物是一种两类孔结构的金属骨架化合物,Ni 的负载可降低 Ni/MIL-101 复合材料的吸氢 形成焓,Ni/MIL-101 复合材料的氢扩散系数达到 7.6373×10<sup>-7</sup> cm/2,提高了 MIL-101 的储氢能力。 关键词: 金属有机骨架化合物(MIL-101); Ni/MIL-101;溶剂热法;孔道封装;储氢性能 中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号 1000-3851(2018)11-3205-07

# Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-10 toaded with Dano Ni

LIU Fei<sup>1, 2</sup>, ZHAO Yanliang<sup>1</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, ZIANG Shujan<sup>\*1</sup>, WANG Yongzhi<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Engineering, Taiyun Physitute of Tomology, Taiyuan 030008, China;

2. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The high purity metal organic frameworks MIL-NP was prepared by the solvent hot method using 2-methyl imidazole instead of HF acid in the experiment. We MIL101 composite was prepared from the successful load of Ni by the method of excessive inpregnation and huuid phase reduction. The product structure, morphology, specific surface area and pore size and thermal stability were characterized via XRD. SEM. BET. TG. FIRT. The hydrogen diffusion coefficient and hydrogen abstration enthalpy of MIL-101 and Ni/MIL-101 composite is successfully prepared by this method. The product is a metal skeleton compound with two kinds of pore structure, and the load of Ni can reduce the hydrogen absorption enthalpy of Ni/MIL-101 composite, and the hydrogen diffusion coefficient of Ni/MIL-101 composite reaches 7.  $6373 \times 10^{-7}$  cm/s, which improves the hydrogen storage capacity of MIL-101.

Keywords: metal organic frameworks (MIL-101); Ni/MIL-101; solvent hot method; pore packaging; hydrogen storage capacity

当今世界能源短缺,H<sub>2</sub>以清洁、无任何污染的特点成为可替代能源的研究热点,人们希望能利用该能源从根本上解决化石能源衰竭和环境污染问

题。而安全高效的 H<sub>2</sub> 储存技术、H<sub>2</sub> 储存材料则是 全球共同面临的挑战<sup>[1-3]</sup>。金属有机骨架化合物 (MOFs)材料由于具有大的比表面积、高结晶度和

LIU Fei, ZHAO Yanliang, LI Peng, et al. Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-101 loaded with nano Ni[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3205-3211 (in Chinese).

收稿日期: 2018-06-05; 录用日期: 2018-07-11; 网络出版时间: 2018-08-24 09:05

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180822.001

基金项目:太原工业学院青年学科后备带头人项目基金;山西省重点扶持学科建设经费资助项目(晋教研[2015]10号);山西省"1331"协同创新中心;山西省高校科技研究开发项目(20121030);山西省回国留学人员科研资助项目(2012-107);山西省大学生创新创业训练项目(201814101022)

通讯作者:梁淑君,博士,教授,研究方向为高分子材料和多孔材料的改性及其复合材料的制备 E-mail:lshj7825@163.com

**引用格式:**刘菲,赵彦亮,李鹏,等.金属有机骨架化合物 MIL-101 负载纳米 Ni 的制备及储氢性能[J].复合材料学报,2018,35(11):3205-3211. LIUL Fei、ZHAO Vanliang, LL Peng, et al. Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-101 load-

孔隙率等特点,一直是储氢材料中热门的研究方向,而 MIL-系列为 MOFs 材料的子类,特有的两种不同孔道<sup>[4-7]</sup>使其成为 MOFs 材料中一个主要的研究热点。MIL-101 在液氮温度下的储氢量高达 6.1%,但室温下的储氢量却只有 0.36%。本文选用具有较高孔隙率、较大比表面积、结构稳定的 MIL-101 作为载体(Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O[(O<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O,*n*≈25),采用浸渍法结合还原法 在其表面负载金属 Ni,制备出一种结构稳定、储氢 性能优良的 Ni/MIL-101 复合储氢材料。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

Cr 源, 天津市福晨化学试剂厂; 有机配体, 对 苯二甲酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 添加剂, 2-甲基咪唑, 纯度≥98%, 麦克林试剂公 司; Ni 源, 氯化镍(NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O), 分析纯, 天津市 福晨化学试剂厂; 还原剂, NaBH<sub>4</sub>, 分析纯, 天 市福晨化学试剂厂。

#### 1.2 实验方法

金属有机骨架材料 MIL-101 於制备:将 0.3281 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 移入 100 mL 烧杯中并加 40 mL去离子水,磁力搅拌 5 min 将 1.328 g 林苯 二甲酸缓慢加入到搅拌的 2-甲基咪唑溶液中,继续 搅拌 20 min,再将 3.2016 g Cr(NO<sub>3</sub>),  $M_2$ O 加入 到搅拌的混合液中,15 min 后用玻璃棒引流倒, 100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置于真 空干燥箱中,升温至 170°C,保温 24 h 后慢慢冷却 至室温,离心分离,分别用酒精和 N,N-二甲基甲 酰胺洗涤 3 次,每次洗涤后均在同样条件下离心分 离,最后去离子水洗涤 3 次后倒入 100 mL 烧杯中, 90°C 真空干燥 15 h,得到绿色粉末状产物。

Ni<sup>2+</sup>/MIL-101 的制备:首先,将制备好的 MIL-101 放入陶瓷管式炉中,220℃下 N<sub>2</sub> 气氛保护 预先焙烧 2 h。实验采用过量浸渍法负载 Ni。将 4.7538 g NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 配置成 1 mol/L 的溶液,将 其滴入到 0.25 g 焙烧后的 MIL-101 上至溶液恰好 浸没,静置 24 h 后,将其放入 60℃的真空干燥箱 中真空干燥 8 h。取出后继续重复上述步骤一次。 干燥后取出样品,得到负载 Ni<sup>2+</sup>的 MIL -101 材料。

Ni/MIL-101 的制备:采用液相还原法对所得 产物 Ni<sup>2+</sup>/MIL-101 进行还原。用滴管滴加 1wt% 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液至 Ni<sup>2+</sup>/MIL-101 中,样品迅速 反应被还原成黑色沉淀,将其过滤后,用蒸馏水洗 涤,60℃下干燥即可得到 Ni/MIL-101 复合材料。 为了使负载后的 Ni 有较强的附着力,将最终产物 置于陶瓷管式炉中 180℃下焙烧 2 h。

复名

#### 1.3 试样表征

采用布鲁克 D8 ADVANCE 型 XRD 进行测试: 采用蔡司 evol8 型电子扫描测试仪进行 SEM 表征; 采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 型 TEM 进行测 试;采用美国赛默飞世尔科技公司 Escalab 250 Xi 型 XPS 测试 Ni 的价态:采用北京精微高博科学技术有 限公司的 JW-BK122 W型 BET 进行测试,测试前样 品在150℃真空活化3h,以高纯N。为吸附质,在一 196℃(液氮)条件下进行吸附-脱附实验;由上海辰华 仪器有限公司的 CHI70E 型电化学工作站进行氢扩 散**达**能测定; TG 曲线采用北京恒久设备有限公司的 FYCT-3型测试,N₂氛围,温度范围从室温至800℃, 分升温速率次0℃/min;采用法国塞塔拉姆仪器公司 的 PCT 102000 进行 态吸放氢行为(PCT 曲线)测 试论照 Siever、 气吸放氢方法测定在 532 K、 ¥ K和 440\_K 条件下样品的 PCT 曲线。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 Ni/MIL-101 复合材料的微观结构

图 1 为 Ni/MIL-101 复合材料和 MIL-101 的 RD 图谱。可以看出, MIL-101 特征峰的出峰位 置分别为 2θ=2.6°、3.14°、3.32°、5.02°、5.72°、 8.26°及 8.9°, 最高峰出现位置为 3.14°, 说明实验 成功的制备出了 MIL-101 材料。Ni/MIL-101 的出 峰位置与 MIL-101 大致相同,没有出现明显的 Ni 衍射峰,说明负载的 Ni 进入了 MIL-101 的孔道被 封装在笼格中<sup>[8]</sup>,而不是与 MIL-101 的机械混合 体,该结果在后续的测试中也得到证实。Ni/MIL-



图 1 Ni/MIL-101 复合材料和 MIL-101 的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD patterns of Ni/MIL-101 composite and MIL-101



101 复合材料与 MIL-101 不同的是峰值强度稍有降低,原因可能是过量的 Ni 对 MIL-101 的孔道结构 产生一定程度的填充和堵塞,与文献[3-8]中的结 果基本一致。

#### 2.2 Ni/MIL-101 复合材料的表面形貌

图 2 为 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的 SEM 图像。从图 2(a)可以看出,所合成的 MIL-101 晶粒大小均匀,晶型呈纳米尺寸的八面体结 构。从图 2(b)可看出,Ni/MIL-101 复合材料中的 八面体颗粒表面附着有不同程度颗粒物。

图 3 为 Ni/MIL-101 复合材料的 EDS 图谱。 可知,Ni/MIL-101 复合材料中八面体晶粒表面附 着的白色小颗粒物为 Ni 粒子,表明在 MIL-101 表 面成功负载 Ni。此外在 MIL-101 中未发现针状的 对苯二甲酸,说明所得产物纯度较高。

#### 2.3 Ni/MIL-101 复合材料的微观形貌

图 4 为 Ni/MIL-101 复合材料的 TEM 图像。 从图 4(a)可以看出, Ni 纳米粒子均匀分布在载



(a) MIL-101

中,粒径约为5.0~8.0 nm,封装在 MIL=014校 的孔笼中,没有发生团聚。从图4(b)可以看出,除 了进入孔道内部的Ni粒子,还有很多较大粒径的 Ni颗粒,粒径大小约为10~15 nm,这些颗粒的尺 寸远大于 MIL-101的孔笼尺寸,因此,这些大尺寸 的Ni纳米颗粒大量分布于 MIL-101表面,这一结 果在 SEM 及 N<sub>2</sub> 吸脱附结果中均得到验证。

#### 2.4 Ni/MIL-101 复合材料的表面元素价态

图 5 为 Ni/MIL-101 复合材料表面 Ni 颗粒的 元素价态分析。可以看出,两个峰值分别为 852 eV 和869 eV,而 0 价态 Ni 的 2p3 和 2p1 的峰值分别 为 852.6 eV 和 869.9 eV,二价态 Ni 的峰值分别为 852.9 eV 和 855.4 eV,由此可知,Ni/MIL-101 复 合材料(小 Ni 主要以还原态存在,即 0 价 Ni。

#### 2. 5 Ni/MIL-101 复合材料比表面积及孔径

● 图 6 为 MC-101、Ni/MIL-101 复合材料等温 吸附-脱附曲线。由图 6(a)可知, MIL-101 的吸附-脱附曲线类型属于 IC和曲线,说明实验所得材料为



(b) Ni/MIL-101

图 2 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的微观形貌 SEM 图像 Fig. 2 SEM images of MIL-101 and Ni/MIL-101 composite samples



图 3 Ni/MIL-101 复合材料的 EDS 图谱 Fig. 3 EDS spectra of Ni/MIL-101 composite



图 4 Ni/MIL-101 复合材料的 TEM 图像 Fig. 4 TEM images of Ni/MIL-101 composite



MIL-101 微孔材料<sup>[4-5]</sup>,在 BET 曲线横坐标  $P/P_0$ 约为 0~0.25 左右,吸附能力随着压强的升高迅速 上升,随后逐渐趋于平缓,最后到达  $P/P_0$  为 0.9 ~1.0 的高比压区域,说明 MIL-101 对 N<sub>2</sub> 的吸附 在 $P/P_0=0.25$  左右趋于饱和,在后面的区域上升 则主要可能是由于晶体颗粒之间的团聚而形成新的 空隙产生的<sup>[5]</sup>。此外,由图 6(a)还可以看到,在  $P/P_0$  约等于 0.1 和 0.2 时,MIL-101 对 N<sub>2</sub> 的吸附 有两种跃迁,说明所得 MIL-101 材料中存在两种孔 径,与文献[4-7]中报道的 MIL-101 具有两种孔径 一致。同时,图 6(a)中 MIL-101 則脱附曲线基本 与吸附曲线重合,说明在进行 N<sub>2</sub> 脱附实验时, MIL-101 的孔道结构较为稳定,在高压区并未发生 明显的毛细冷凝使 N<sub>2</sub> 脱附延迟。

从图 6(b)可以看到, Ni/MIL-101 的吸附-脱附

曲线仍然在  $P/P_0$  为 0.1 和 0.2 左右出现了跃迁, 说明负载后的 i/MIL-101 复合材料主体骨架并没 有塌陷, 好存在两种不同孔径的孔道。但从图6(b) 能够看出有微弱的滞后环,出现了脱附滞后现象, 说明负载后的孔子发生了微弱的毛细冷凝<sup>[5-6]</sup>,致 使脱附延迟, 对比图 6(a)与 6(b)可知, Ni/MIL-101 复合材料随着比压强的升高,在-196℃时对 N<sub>2</sub> 的吸附能力明显降低,说明 Ni 的负载阻塞了 MT-101 的孔道,同时出现了毛细冷凝现象。

♀ 实验测得负载前 MIL-101 的比表面积为 1 821 m²/g,而负载后其比表面积降低至845 m²/g, 主要原因是负载后的 MIL-101 孔道受到一定程度 的堵塞,从而导致比表面积降低,也证明一部分 Ni 的确进入了 MIL-101 结构内部。

#### 2.6 Ni/MIL-101 复合材料的热稳定性

图 7 为 Ni/MIL-101 复合材料的 TG 曲线。可 以看出,在 300℃之前,该曲线的下降幅度不大, 约为 10%左右,主要是由于负载后的 Ni/MIL-101 复合材料即使有部分孔道被堵塞,但仍为多孔材 料,这些孔道能够吸附空气中的水分及小分子物 质,因此这部分损失主要是水分和小分子物质。温 度在 300~550℃时,损失达到了 35%左右,这一较 大损失率说明 Ni 负载的主体物质 MIL-101 在 350℃开始发生结构坍缩,使孔道中的 Ni 被释放, 而到达 520℃左右时完全坍缩<sup>[6]</sup>。在 700℃之后总 质量有小幅度的上升,此阶段可能是单质 Ni 在高 温条件下发生了相应反应,产生了其他物质。

由以上分析可知,Ni/MIL-101 复合材料的热稳定 性较好,安全工作温度为 300℃,同时可知 Ni 的负载质





Fig. 7 TG curve of Ni/MIL-101 composite



#### 2.7 Ni/MIL-101 复合材料电化学储氢性能

图 8 为 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的氢 扩散曲线。将氢离子扩散达到稳态后的曲线以 lg(I<sub>z</sub>-I<sub>o</sub>)-t进行数据拟合,计算该拟合直线的斜 率,由下式<sup>[9-11]</sup>计算氢扩散系数 D:

#### $K = 0.434(\pi/L)^2 D$

式中:L为电极片厚度;K为斜率。

MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料的拟合直线 斜率分别为一4.46、一7.509, MIL-101、Ni/MIL-101复合材料电极片厚度分别为 0.710 mm 和 0.66 mm, 由式(1)计算可得: MIL-101 的氢扩散系 数  $D_1 = 5.2348 \times 10^{-7}$  cm/s, Ni/MIL-101 复合材 料的氢扩散系数  $D_2 = 7.6373 \times 10^{-7}$  cm/s。因此, 负载 Ni 后的 MIL-101 相比于负载前氢扩散系数有 所提高,约提高了38.2%,说明Ni的负载能够提 高材料的储氢能力,与文献「12-13]报道的一致。 金属有机骨架化合物的储氢机制主要以物理吸附为 主,因此比表面积的减小必然会削弱材料的吸附 能力, 但在 MOFs 上负载 Ni 可在骨架间构造碳 桥 在于复合材料的狭窄孔道结构中,通过邻 的势能重叠作用来提高材料与氢分子的作 武提高氢的结合能,因此通过碳桥吸附 材料的吸附能力[14]。但从数值来 幅度存取;原因可能是由于负载后的0 的相互作用力较弱,将在今后



图 8 MIL-101 和 Ni/MIL-101 的电化学性能 Fig. 8 Electrochemical performance of MIL-101 and Ni/MIL-101

# 2.8 Ni/MIL-101 的压力-组成-温度(PCT)曲线测 试及热力学焓变计算

图 9 为 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料在 532 K、 485 K和 440 K 下的 PCT 曲线。用 Van't Hoff<sup>[15]</sup> 方程表示为

$$\ln \frac{P_{\rm eq}}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \tag{2}$$



图 9 MIL-101 和 Ni/MIL-101 的压力-组成-温度(PCT)曲线及 热力学焓变曲线

Fig. 9 Pressure-composition-temperature (PCT) curves and thermodynamic enthalpy curves of MIL-101 and Ni/MIL-101

式中:  $P_{eq}$ 为储氢材料吸放氢平衡压力;  $\triangle H$  是氢 化的焓变(kJ/mol); S 是平衡体系的熵变(J/mol K); R 是摩尔气体常数; T 是热力学温度(K)。可 以看出,  $\ln(P_{H2})$ 和 1/T 呈线性关系,将直线斜率 和截距代入式(2),计算出 MIL-101、Ni/MIL-101 复合材料在吸氢过程中的热力学焓变  $\Delta H$ ,通过 Van't Hoff 方程拟合 MIL-101、Ni/MIL-101 复合 材料 PCT 曲线的校正曲线相关系数  $R^2$  值均大于 <u></u> 复合材料学概

0.999。MIL-101、Ni/MIL-101复合材料的形成给例 别为-35.90 kJ/mol、-30.99 kJ/mol,可以看出, MIL-101负载 Ni 后吸氢形成焓值变小,生成的金 属氢化物不太稳定,储存的氢容易得到释放,平衡 氢压增大,Ni/MIL-101复合材料的平台压提高, 可能是由于 Ni 进入金属骨架化合物的孔道,导致 部分晶格畸变,应变增强,H原子进入孔道的阻力 加大,氢化物稳定性降低,有利于 H原子进入和析 出骨架化合物,因此 Ni/MIL-101复合材料的储氢 能力较高。

#### 3 结 论

(1)本实验采用溶剂热法利用 2-甲基咪唑代替 HF 酸成功的制备了纯度较高的金属有机骨架化合物 MIL 101,且利用过量浸渍法成功负载了 Ni,制 备 Ni/MIL-101 复合材料。

(2) Ni/MIL-101 复合材料相较 MIL-101 的主体结构和 貌没有变化。仍为八面体结构。所负载的 NOL 0 价态为主,一部分粒径较小的 Ni 颗粒进入 架结构内部 形成部分填充和孔道堵塞,引起 化表面积降低。另一部分粒径较大的 Ni 颗粒附着在 MIL 01 的主体结构表面。负载之后的材料在 N<sub>2</sub> MIL-101 复合材料发生了毛细冷凝现象。

(3)该方法制备的 Ni/MIL-101 复合材料热稳 定性较好,温度在 300℃以下使用最佳。

(4) 在金属有机骨架化合物上负载 Ni, 使骨架 间构造碳桥, 通过邻近孔壁的势能重叠作用来提高 材料与氢分子的作用力, 提高 MIL-101 材料的储氢 能力。负载后 Ni/MIL-101 复合材料相比于负载前 氢扩散系数有所提高, 大约提升了 38.2%。

(5) Ni/MIL-101 复合材料的吸氢形成焓值较 MIL-101 变小,生成的金属氢化物不太稳定,平衡 氢压增大,Ni/MIL-101 复合材料的平台压提高, 表明负载 Ni 的 Ni/MIL-101 复合材料储氢能力 提高。

#### 参考文献:

- [1] FEREY G, MELLOT-DRAZNIEKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [2] 贾超,原鲜霞,马紫峰.金属有机骨架化合物(MOFs)作为储 氢材料的研究进展[J].化学进展,2009,21(9):1954-1962.



JIA C, YUAN X X, MA Z F. Metal-organic frameworks (MOFs) as hydrogen storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 21(9): 1954-1962 (in Chinese).

 [3] 陈恒,程少云,苑兴洲,等.咪唑衍生物辅助合成金属有机 骨架 MIL-101 及 CO<sub>2</sub> 吸附性能[J].化工进展,2014,33 (7):1808-1815.

CHEN H, CHENG S Y, YUAN X Z, et al. Synthesis and  $CO_2$  adsorption property of metal-organic framework MIL-101 by an imidazole-assistant route[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(7): 1808-1815 (in Chinese).

[4] 王涛. 金属有机骨架负载 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂的制备及性能研 究[D]. 上海:华东理工大学, 2015.

WANG T. Preparation and property research of composite catalyst-metal-organic frameworks loading with TiO<sub>2</sub> [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).

[5] 黄思思,夏启斌,朱宝璋,等. 微波辐射合成 MIL-101 多孔 材料及其对苯的吸附热[J]. 功能材料,2010,41(6):961-963.
HUANG S S, XIA Q B, ZHU B Z, et al. Microwave withesis of MIL-101 and its adsorption heat of benzene(1). Func-

tion Materials, 2010, 41(6): 961-963 (in Commse). 高志强. MOFs 负载钯材料的制备及其 Ullmann 反应性能研

[6] 高志强. MOFs 负载钯材料的制备及其 Ullmann 反应性能研 究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013. GAO Z Q. Ullmann reaction catalyzed by palladium supported on metal-organic frameworks [D]. Guangenou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).

[7] 刘宏利. MIL-101 负载金属纳米催化剂的制备及其绿色优化研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
LIU H L. Synthesis of metal nanocatalysts supported on MIL-101 and their applications in green synthesis[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).

 [8] 陈玉贞,基于金属一有机骨架纳米复合材料的设计合成与催化性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2016.
 CHEN Y Z. Design, synthesis and catalytic applications of metal-organic frameworks-based nanocomposites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016 (in Chinese).

- [9] 王天琦,肖国勇,鲁云华,等. 镧系金属有机骨架/聚酰亚胺 复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报,2018,35 (11),DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180126.002.
  WANG T Q, XIAO G Y, LU Y H, et al. Preparation and properties of lanthanide metal-organic frameworks/polyimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018,35 (11), DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180126.002 (in Chinese).
- [10] 张春梅. MIL-101 系列材料的合成及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
   ZHANG C M. Synthesis and performance study of MIL-101 materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [11] 刘菲,苏云星,王仲明,等.菲克定律在氢扩散系数研究中 的成用[J].广西大学学报(自然科学版),2010,35(5):841-846

LIU F, SU X, WANG Z M, et al. Appication of Fick's law in measurement of hydrogen diffusion coefficient by electrochemical method[J] Journal of Guangxi University (Natural Science Edition 2010, 35(5): 841-846 (in Chinese).

- 1230 1 红敏,任素 弗石咪唑酯骨架结构材料合成及性能研究 进展[J].化 进展,2010,29(9):1655-1658.
  - DIAO **()**, REN S Z. Progress in synthesis and property of zero imidazolate frameworks [J]. Chemical Industry and Ongineering Progress, 2010, 29(9): 1655-1658 (in Chinese).
  - LIU F, XU Z J, WANG Z M, et al. Structures and mechanical properties of Nb-Mo-Co(Ru) solid solutions for hydrogen permeation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 756: 26-32.
- [14] 刘颖雅,张箭,曾巨澜,等.负载镍的金属有机骨架化合物 在温和条件下的储氢性能[J].催化学报,2008,29(7):655-659.

LIU Y Y, ZHANG J, ZENG J L, et al. Hydrogen storage capacity of nickel supported on a metal-organic framework compound under mild conditions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(7): 655-659 (in Chinese).

[15] BROOM D P. Hydrogen storage materials: The characterization of their storage properties[M]. London: Springer, 2011.



#### **DOI**: 10. 13801/j. cnki. fhclxb. 20180302. 001

# 腐蚀 Al 箔集流体对球状 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料 电性能的影响

# 柯翔,肖仁贵\*,廖霞,王少丹,马志鸣

(贵州大学 化学与化工学院,贵阳 550025)

摘 要: 以Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>为原料,采用液相结晶法制备类球状FePO<sub>4</sub> 前驱体,后续运用高 温固相还原法制备球状LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料。对腐蚀后的Al 箔进行 SEM、金相显微镜和测厚规表征分析。以腐 蚀后的Al 箔作为Li离子电池正极材料LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的集流体时进行电性能测试,结果表明:腐蚀Al 箔 表面形成密集有序的三维微方孔,内部也形成了密集的隧道孔且Al 箔厚度减少了14.29%。以腐蚀后Al 箔作为 集流体时,LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的电性能得到改善,在0.1 C下首次放电容量为153 mAh•g<sup>-1</sup>,电极反应电阻为 51.12 Ω,且具有良好的倍率性能和循环稳定性能。 关键词: LiFePO<sub>4</sub>/C;复合材料;腐蚀Al 箔;集流体;电性能 **中图分类号:** TM535,TM911 **文献标志码:** A

中图分类号: TM535, TM911 文献标志码: A 2 章 章 编号:

# Effect of corrosion for Al foils on electrical performance of sphere LiFePO<sub>4</sub>/C composite

KE Xiang, XIAO Rengui<sup>\*</sup>, JAO Xia, WANG Shao A, MA Zhiming (College of Chemistry and Chemica Engineering, Wizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Using  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$  as the raw materials, the semi-sphere  $FePO_4$  precursors were prepared by liquid phase crystallization method, and then the sphere LiFePO<sub>4</sub>/C composite was synthesized by high temperature solid phase method. The corrosive Al foils were characterized by SEM, metalloscope and feeler gauge. The corrosive Al foils were used as the current collector of carbode LiFePO<sub>4</sub>/C composite of Li ion battery. The result shows that the surface of corrosive Al foil have 3D danse ordered micro square porous and possessing dense tunnels in the inner and the thickness of Al foil is decreased by 14.29%. The initial discharge capacity at 0.1 C is 153 mAh  $\cdot g^{-1}$  and the electrode react resistance is 51. 12  $\Omega$ . LiFePO<sub>4</sub>/C composite has good rate property and cycle stability.

Keywords: LiFePO4/C; composite; corrosive Al foils; current collector; electrical performance

具有橄榄石结构的 LiFePO4 自 1997 年被 Padhi 等<sup>[1]</sup>首次发现以来,由于比传统的 LiCoO<sup>[2]</sup>、 LiMn<sub>2</sub>O<sup>[3]</sup>、LiNiO<sup>[4-5]</sup>等正极材料具有更高稳定 性、成本低、无毒、资源广泛、对环境友好等优 点<sup>[6-9]</sup>,越来越受到广大研究者的关注,被认定为新 一轮 Li 离子 正极材料的优秀候选材料。然而, LiFePO4 特殊的晶体结构,具有优异的稳定性同 时,由于一维的 Li 离子扩散路径<sup>[10-11]</sup>,使 Li 离子 扩散系数(约  $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ )和电子迁移速率(约  $10^{-9} \text{ S/cm}^2$ )较低,导致材料的电性能不好,限制了 其在电动汽车和混合电动汽车行业的运用[12]。

此外,在传统的有机电解质 Li 离子电池体系 中,正极材料所用的集流体一般多为表面光滑的高 纯 Al 箔<sup>[13]</sup>。一般在制片过程中,先将黏结剂与正 极活性材料及导电炭黑充分混合后,再将混合后的 浆料涂抹在光滑的 Al 箔上,最后经过附加高压,

收稿日期: 2017-11-23; 录用日期: 2018-01-30; 网络出版时间: 2018-03-05 09:09

网络出版地址:https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180302.001

基金项目:贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2012]3024)

通讯作者:肖仁贵,博士,教授,研究方向为锂离子电池正极材料磷酸铁锂和电化学腐蚀铝箔 E-mail: rgxiao@gzu.edu.cn

**引用格式:** 柯翔,肖仁贵,廖霞,等. 腐蚀 Al 箔集流体对球状 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料电性能的影响[J]. 复合材料学报,2018,35(11): 3212-3218.

KE Xiang, XIAO Rengui, LIAO Xia, et al. Effect of corrosion for Al foils on electrical performance of sphere LiFePO<sub>4</sub>/C composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3212-3218 (in Chinese).

高温烘干得到最终的正极片。但由于高纯 Al 箔表 面在空气中容易形成钝化膜,导致在以上制片过程 中,材料与 Al 箔黏结不牢固,同时在高温烘干过 程中,由于黏结剂中水分的挥发,导致正极活性材 料的体积膨胀,使正极活性材料与 Al 箔集流体之 间出现分离或脱落现象。最终使锂电池正极材料的 电性能降低。

本文以腐蚀的高纯 Al 箔作为 Li 离子电池正极 材料的集流体,使原来光滑的 Al 箔表面上形成紧 密有序排列的三维微方孔,在与正极 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料黏结制片过程中,LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料在 高压力的作用下,能嵌入到 Al 箔的三维方孔中, 两者之间相互紧紧咬合,使 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料 与集流体的黏结强度增加,在制片和电池的充放电 过程中,不会出现 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料与集流体 分离和脱落的现象,从而提高 Li 离子电池整体的 电性能。Cui 等<sup>[14]</sup>以经表面处理后的 Al 箔作为 Li 离子电池正极材料的集流体,结果表明 Li 离子电 池正极材料的电性能和循环可逆性能均得以改善; Lipson 等<sup>[15]</sup>也以腐蚀后的 Al 箔作为 Ca 离子电池 的正极材料集流体,结果也表明 Ca 离子电池正极 材料的循环可逆性能得到提高。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

日本昭和电工株式会生产的含 9.99wt% (质量分数)Al的高纯 Al 箔;浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、浓 HCL 分析 纯,重庆川东化工有限公司;Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $9H_2O$ 、 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>,分析纯,天津市光复精细化工 研究所;H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>,分析纯,天津市富宇精细 化工有限公司;Li片,电池级,深圳市比源电子有 限公司;隔膜,电池级,美国 Celgard 隔膜技术有 限公司。

#### 1.2 腐蚀 AI 箔的制备

将高纯 Al 箔剪裁成 30.00 cm×9.50 cm 的样品,用夹板夹牢待用。

发孔阶段: 配制 3.00 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1.00 mol/L HCl 的混合酸作为电解质溶液,以两块平行石墨板 作为阴极,高纯 Al 箔作为阳极,连接好实验装置。 并在 80℃的水浴温度下,设置外加电流(PWR400L 型直流稳压电源,日本 Kikusui 菊水电子工业株式 会社)密度为 0.20 A/cm<sup>2</sup>,对高纯 Al 箔进行电化 学腐蚀 1 min。将腐蚀后的 Al 箔样品用清水浸泡



3 min,洗涤,室温下风干。

扩孔阶段: 配制 1.00 mol/L HCl 作为扩孔液, 在 80℃水浴温度下对腐蚀 Al 箔进行扩孔 1 min, 然后将扩孔后的样品用清水浸泡3 min,洗涤,室温 下风干。

#### 1.3 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的制备

以 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O 为铁源, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为磷源, 按元素摩尔比 P: Fe=3:1 称取一定原料加入到 250 mL 烧杯中,加入 200 mL 去离子水在万用电炉 上进行加热浓缩至 25 mL,将浓缩液转移至 1 000 mL 烧杯中,加入 40 mL HNO<sub>3</sub> 并加入 1 000 mL 去离子水,最后将烧杯放入水浴温度为 97℃的恒温水浴锅(DF-101S 型,河南省予华仪器 有限公元)中反应 2.5 h,抽滤,去离子水洗涤至中 性、在:80℃下干燥 4 h,得到前驱体 FePO<sub>4</sub>。

 ※将上述制备的 FePO4和 Li<sub>2</sub>CO3及 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>按 摩尔比 F R 4: Li: C=1:1:1 混合并加入无水 乙醇作分散剂, 球管(DF-421型行星式球磨机, 北京东方创立科球育限公司)4h后,在80℃下干 见12h,取出事次研磨过筛后置于 N<sub>2</sub>气流保护下, 在高温管式中(SK2-2-13型,中国上海科析仪器有 限公司)中650℃焙烧6h,即得 LiFePO4/C 复合材 料料品。

### 📢 腐蚀 AI 箔和材料的表征

采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X'PERT PRO型 XRD 对样品进行物相分析;采用德国 Zeiss 公司生产的 $\Sigma$ IGMA型 FESEM 对样品进行形貌分 析;采用南京麒麟科学仪器集团生产的 QL-IE200M型金相显微镜对腐蚀后的 Al 箔进行断面 金相分析;采用中国台州市爱测仪器有限公司生产 的 0~10 mm 规格型号的测厚规对腐蚀前后的 Al 箔进行厚度检测。

#### 1.5 电化学性能测试

将自制的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料样品分别与导 电炭黑及聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按质量比 LiFe-PO<sub>4</sub>/C:导电炭黑:PVDF=8:1:1 在玛瑙研钵 中研磨均匀后,加入 8wt%(质量分数)PVDF 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌成均匀膏状,分别涂在 腐蚀前后的 Al 箔上,先常压 80℃干燥 4 h,再 120℃真空干燥 12 h后,在 12 MPa下压片(FW-5 型粉末压片机,天津市拓扑仪器有限公司),裁成 直径为 14 mm 的正极片。以 Li 片为负极、Celgard 2400 为隔膜、1 mol/L的 LiPF<sub>6</sub>/碳酸乙烯酯(EC)

复合 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料样品的XRD图 C的衍射峰,这与C的含量和在晶型结

+碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1)为电解液, 在充满 Ar 的真空手套箱(LS800S 型手套箱,成都 德力斯仪器有限公司)内组装成 CR2032 纽扣电池。 使用 武 汉 市 蓝 电 电 子 有 限 公 司 生 产 的 CT2001ALAND型电池测试系统对电池进行首次 充放 电测试,使用上海 辰 华仪器公司生产的 CHI760C型电化学工作站进行交流阻抗测试和循 环伏安测试。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的结晶性能

图 1 为 FePO<sub>4</sub> 和 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的 XRD 图谱。由图 1(a)可以看出, FePO<sub>4</sub> 样品属于六方晶 系,晶格参数 a = 5.035 nm, b = 5.035 nm, c =11.245 nm。与标准卡片(PDF # 77-0094)衍射峰基 本一致,且衍射峰尖而高,说明产物结晶度好,纯 度高,没有其他杂质衍射峰。由图 1(b)可以看出, LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料样品的衍射峰与标准的 LiFe PO<sub>4</sub> 图谱(PDF # 83-2092)基本吻合,说明产物为 有序的橄榄石结构,空间群为 Pnma,晶格参数 a =10.334 nm, b=6.010 nm, c=4.693 nc 同时在





C的衍射峰,这与C的含量和在晶型结构中的存在 形式有关,且C的加入没有影响到LiFePO4的有 序晶型<sup>[16-18]</sup>。

#### 2.2 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的微观形貌

图 2 为未腐蚀与腐蚀后的 Al 箔、 $FePO_4$ 、 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料及腐蚀前后 Al 箔作为 LiFe-PO₄/C复合材料电极片的 SEM 图像。由图2(a)可 以看到,未经腐蚀的 Al 箔,表面光滑,无任何的褶 皱与破损痕迹。由图 2(b)可以看到,经过腐蚀后 的 Al 箔表面形成了紧密有序排列、形状规整、边 长为1~2 µm 的三维微小方孔,且所形成的方孔密 度约为 2×107 cm<sup>-2</sup>。由于方孔的存在有利于在后 续制备chiFePO4/C复合材料的电级片过程中,使  $Li \mathbf{FeBO}_4 / C 复合材料与集流体的黏结强度更大,$ 电性能。 彩之(c)为制备的 FePO4 前驱体,呈类球 直径为 400 nm (五有一定的团聚。图 2(d)为 经现着和高温综合制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料。 颗粒表面光滑,且呈规则的球状颗粒, 表面黏结心的米细小球状颗粒及丝网交织状的碳 图 2(e)为以未腐蚀的 Al 箔作为集流体 网结构 时,卡 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料黏结成电极的侧面剖 观囱 可以看到, LiFePO₄/C复合材料与 Al 箔之 间产生了明显脱落和分离现象。图 2(f)为以腐蚀 后的 Al 箔作为集流体时,与LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料 黏结成电极的侧面剖视图。可以看出,LiFePO<sub>4</sub>/ C复合材料与 Al 箔紧紧黏结, 且腐蚀 Al 箔表面 出现凹陷的坍塌孔, 使 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料能嵌 入其中,与腐蚀后的 Al 箔两者之间相互紧紧咬 合,使LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料与集流体的黏结强度 增大。

图 3 为腐蚀后 Al 箔经树脂包埋后进行机械抛 光与电化学抛光后的断面金相图像。可以看出,经 腐蚀后的 Al 箔,出现了很多密集的隧道孔,隧道 孔宽约为 1 μm,平均长度约为 18 μm。说明腐蚀后 的 Al 箔不仅表面具有方孔,且由表面向内部延续, 形成了有序的隧道孔。这些隧道孔的存在也有利于 电解液的浸透,使 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料与电解液 接触更充分,有利于 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料在充放 电过程中 Li 离子的脱嵌和电子的迁移,从而提高 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料在充放电过程引





(a) Non-corrosive Al foil

(b) Corrosive Al foil



(c) FePO<sub>4</sub>

(d) LiFePO,/C



(e) Electrode made of non-corrosive Al foil

(f) Electrode made of corrosive Al foil

图 2 Al 箔、FePO4、LiFePO4/C复合材料和电极的 SEM 图像 Fig. 2 SEM images of Al foil, FePO4, LiFePO4/C composite and electrode

起的相变晶格体积的变化,也提高了 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的循环可逆稳定性能。

#### 2.3 腐蚀前后 AI 箔的厚度

表 1 为腐蚀前后 Al 箔厚度的变化值。可以看 到,腐蚀后的 Al 箔厚度为 18 μm,相比于腐蚀前的 Al 箔,厚度减少了 14.29%。腐蚀后的 Al 箔厚度 减少且表面形成了三维方孔,使 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合 材料与集流体之间的界面阻抗降低,改善 Li 离子 电池的电性能。



图 3 腐蚀 Al 箔的断面金相形貌 Fig. 3 Cross-section image of corrosive Al foil

#### 表 1 AI 箔腐蚀前后厚度的变化

Table 1 Thickness change of Al foils before and

after corrosion

	Thickness/ $\mu$ m	Reduction rate/%
Non-corrosive Al	21	0
Corrosive Al	18	14.29

#### 表 2 电极材料编号

Table 2 Number of electrode materials

Electrode	Material
А	Non-corrosive electrode
В	Corrosive electrode

#### 2.4 腐蚀 AI 箔对 LiFePO<sub>4</sub>/C 电性能的影响

图 4 为以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集流体 制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料正极片组装的 CR2032 纽扣 Li 离子电池在 0.1 C 下的首次充放电性能。 表 2 为组装电极材料的编号。可知,以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时,LiFePO4/C复合材料的充放电平 台更平滑,目充放电曲线中的两者电压差更小, Ø 明组装的 CR2032 纽扣电池的极化程度小,电控能 L WePO 好。且以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, C复合材料的放电容量为153 mAh•g 而以未 蚀的 Al 箔作为集流体时, 其故电容量 148 mAh•g<sup>-1</sup>,且充放电曲线中两者的电压 大,说明以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时 4自装的 CR2032 纽扣电池的极化程度大。

图 5 为以腐蚀后 Al 箔作为集流体时, Life\*PO<sub>4</sub>/C 复合材料在不同倍率下的放电容量加线。可以看出,分别在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 C 倍率下, LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的放电容量分别为



with different electrodes at 0.1 C



放电性能曲线 Fig. 5 Discharge curves of LiFePO<sub>4</sub>/C composite at different rates of electrode B

√113 mAh•g<sup>-1</sup>。且在 0.1 C、0.2 C 138 (20<sup>和</sup> 有着平稳的放电平台。在 1.0 C 倍率 LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的放电平台消失。 的倍率下 以腐蚀后的 Al 箔作为 LiFePO₄/C 复合材料集 在低倍学性能下依旧保持良好的放电稳定 や性能 这是①于 LiFePO4/C 复合材料与腐蚀后的 之间相互咬合,黏结强度增大,使 箔两 Al CR202 纽扣电池的 LiFePO4/C 复合材料正极片有 着良好的电化学稳定性。

图 6 为分别以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集 流体 制 备 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合 材 料 正 极 片 组 装 的 CR2032 纽扣 Li 离子电池的循环伏安(CV)曲线。 可以看出,以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时,LiFe-PO<sub>4</sub>/C 复合材料具有一对标准的氧化还原峰,对 应着 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的充放电过程,且氧化



还原峰的电流值之比接近于 1,说明以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时,LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料具有良 好的可逆性能。而以未腐蚀的 Al 箔作为集流体 时,LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料没有标准的氧化还原对 称峰,说明此时 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的可逆性 能差。

图 7 为以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集流体 制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料正极片组装的 CR2032 纽扣锂离子电池的交流阻抗图谱。可见,两条曲线 都是由一个半圆弧和一条与横坐标轴成 45°的直线 构成。其中,半圆弧属于高频区,对应的是电解液 与电极之间的电荷转移阻力[19],而直线属于低频 区,对应的是 Li 离子在充放电过程中的扩散阻力, 也叫 Warburg 阻抗<sup>[20-21]</sup>。所测结果用 Zview 软件 进行拟合,等效电路如图 8 所示,其中 R<sub>s</sub>、C<sub>Pe</sub>、  $R_{\rm ct}$ 、 $Z_{\rm w}$ 分别代表电解液电阻、双层电容器、电极电 荷转移电阻(也叫反应电阻)和固相扩散阻力。 Zview 软件的拟合结果如表 3 所示。可以看出, K 数值差异不大,由于用的都是同一种电解液,没在  $R_{\rm et}$ 数值比较中,以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时的 数值比采用未腐蚀的 Al 箔作为集流体时的数值 小,为51.12Ω。反应电阻越小,越有利于电极反 应, Li 离子在充放电过程中容易脱落和嵌/ 从而 使电性能更加优越,结果与 SEM 表征分析和首次 充放电测试结果分析一致。由于集流体上微方孔的 存在,使活性物质与集流体之间的黏结强度更太, 不易发生脱落分离,减小了二者之间的界面直流, 从而也减小了在充放电过程中 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材 料的反应阻力,最终改善了组装的 CR2032 纽扣电 池的电性能。







Fig. 8 Images of quivalent circuit models

#### 表 3 不同电极 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的阻抗模拟结果

Table 3 Fitting result for the resistances of LiFePO<sub>4</sub>/C

composite with different electrodes

A 6.55 135.54 2.35 B 8.17 51.12 4.41		$R_{ m s}/\Omega$	$R_{ m ct}/\Omega$	$Z_{ m w}/( imes 10^{-5} \ \Omega)$	
B 8.17 51.12 4.41	А	6.55	135.54	2.35	
	В	8.17	51.12	4.41	

Notes: A— Non-corrosive electrode; B—Corrosive electrode;  $R_{\rm s}$ — Electrolyte resistance;  $R_{\rm ct}$ —Electrode react resistance;  $Z_{\rm w}$ —Solid diffusion resistance.

3 结、论
 3 结、论
 3 (1) 经腐蚀后的 Al 箔与未腐蚀的 Al 箔相比,
 腐蚀后的 Al 箔表面形成了密集有序排列的边长为
 1~2 μm 回三维微方孔,内部依旧有纵向的隧道孔
 延伸 且腐蚀后的 Al 箔厚度较未腐蚀的 Al 箔减少
 3 (4, 29%)。

• (2) 将磨蚀后的 Al 箔和未腐蚀的 Al 箔分别作为 Li 离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的集流体 以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时,比以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时的电化性能好。在 0.1 C下的首次放电容量为 153 mAh•g<sup>-1</sup>, LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料正极片的反应电阻为 51.12 Ω,具有良好的循环可逆性能。

(3) 以经腐蚀后的 Al 箔作为 Li 离子电池正极 材料 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的集流体,改善了 LiFe-PO<sub>4</sub>/C 复合材料的电性能,为提高储能材料的电性 能提供了一条新途径,有利于以后对其他储能材料 电性能的提高提供新的思路。

#### 参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B D. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] BARKER J, PYNENBURG R, KOKSBANG R, et al. An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [J]. Electrochim Acta, 1996, 41(15): 2481-2488.
- [3] GAO Y, DAHN J R. The high temperature phase diagram of Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> and its implications[J]. Journal of the Electro-



chemical Society, 1996, 143(6): 1783-1788.

 [4] 赵煜娟,杜翠薇,余仲宝,等. 锂离子蓄电池正极材料
 LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>的合成及性能[J]. 电源技术,2002,26(5): 369-372.

> ZHAO Y J, DU C W, YU Z B, et al. Synthesis and properties of cathode materials  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(5): 369-372 (in Chinese).

 [5] 饶帆,陈爱华,赵永彬. 锂离子电池正极材料 LiNi<sub>0.8</sub> Co<sub>0.15</sub>
 Al<sub>0.05</sub> O<sub>2</sub> 的制备与性能[J]. 复合材料学报,2018,35(4): 946-956.

> RAO F, CHEN A H, ZHAO Y B. Preparation and performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub> Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material of lithium ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 946-956 (in Chinese).

- [6] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [7] 任丽,韩杨. 聚吡咯/磷酸铁锂复合正极材料的制备与表征
  [J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 41-46.
  REN L, HAN Y. Preparation and characterization 中学y/LiFePO4 composite material as cathode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 41-46 (in Charse).
- [8] 巩桂芬, 王磊, 徐阿文. 静电纺 PMMA/EVOH-SO<sub>3</sub>Li 裡离子电池隔膜复合材料的制备及性能?...复合材料等报,2018,35(3):477-484.
  GONG G F, WANG L, XU A W. Preparation properties

of PMMA/EVOH-SO<sub>3</sub>Li Li-ion battery sparator composite by electrospinning [J]. Acta Materiae Compositae Simpa; 2018, 35(3): 477-484 (in Chinese).

 [9] 陈宗宗,张瑞丰.基于 Polymer-S-C/SiO₂多层结构大孔电极 锂硫离子电池的制备与性能[J].复合材料学报,2014,31
 (2):525-531.

> CHEN Z Z, ZHANG R F. Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in polymer-S-C/SiO<sub>2</sub> macroporous electrodes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 525-531 (in Chinese).

- [10] SUN C W, RAJASEKHARA S, GOODENOUGH J B, et al. Monodisperse porous LiFePO<sub>4</sub> microspheres for a high power Li-ion battery cathode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(7): 2132-2135.
- [11] YANG S L, ZHOU X F, ZHANG J G, et al. Morphology-

controlled solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as a cannot material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Chemistry, 2010, 20(37): 8086-8091.

- [12] WANG Y, SUN B, PARK J, et al. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO<sub>4</sub> cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 1040-1044.
- [13] MYUNG S T, HITOSHI Y, SUN Y K, et al. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithiumion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (27): 9891-9911.
- [14] CUI Q, AKIKUSA J, NAKANISHI S, et al. Effect of surface treatment for aluminum foils on discharge properties of lithium-ion battery [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2314-2319.

15 LIPSON A L. PROFFIT D L. PAN B, et al. Current collector corrosition Ca-ion batteries[J]. Journal of the Electrochem Cociety, 2015, 162(8): 1574-1578.

- [16] ZHU D, QIU X CLIANG F, et al. Comparison of the refects of FePO and FePO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O as precursors on the electrochemical formances of LiFePO<sub>4</sub>/C[J]. Ceramics Internationa, 2017, 43(16): 13254-13263.
- [17] Yich, LI Y M, LI X Y, et al. Enhanced electrochemical property of FePO<sub>4</sub>-coated LiNi<sub>0.5</sub> Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> as cathode materials for Li-ion battery[J]. Science Bulletin, 2017, 62(14): 1004-1010.
- [18] ZHAN T T, JIANG W F, LI C, et al. High performed composites of LiFePO<sub>4</sub>/3DG/C based on FePO<sub>4</sub> by hydrothermal method[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 322-328.
- [19] GAO F, TANG Z Y. Kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2008, 53(15): 5071-5075.
- [20] SUNDARAYYA Y, KUMARA C S, SUNANDNA C S. Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure submicron LiFePO<sub>4</sub>[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(11): 1942-1948.
- [21] 赵曼,肖仁贵,廖霞,等.水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J].材料导报,2017,31(10):25-31.
  ZHAO M, XIAO R G, LIAO X, et al. Hydrothermal preparation of battery-grade iorn phosphate from ferro-phosphorus [J]. Materials Review, 2017, 31(10):25-31 (in Chinese).

DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180205.001



# 多孔碳纳米管纸负载中空硅微球作为阳极的 高容量锂硅电池



### 李旭,孙晚刚\*,陈玮,王恚

(南昌大学 机电工程学院,南昌 330031)

摘 要: 为提高硅基锂离子电池的电化学性能,制备了一种多微孔结构的集流体。以纸纤维为基体,多壁碳纳 米管(MWCNTs)为导电剂,制得 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸代替铜箔作为负极集流体。MWCNTs 负载中 空 Si 微球复合材料作为负极活性材料。FESEM 分析显示,中空 Si-MWCNTs 复合活性物质均匀分布在 MWC-NTs 构建的三维导电网络的孔隙中,从而保证了材料的结构稳定性和化学稳定性。所制备的中空 Si-MWCNTs/ 纸纤维复合锂离子电池具有良好的循环稳定性和较高的比容量,同时具有可逆性。在 0.02 C 的电流密度下,循 环 30 次后其比容量稳定在 1 300 mAh/g。在 3 C 的大电流密度下,比容量仍可稳定保持在 330 mAh/g。恢复 0.25 C 充放电后,容量恢复为 1 150 mAh/g。

关键词: 中空 Si 微球;碳纳米管;导电纸;集流体;锂离子 (35) 中图分类号: TM911.1 文献标志码: A 文寬编号: 1000-3851(2018)11-3219-08

High capacity lithium silicon battery with hollow Si microspheres loaded with porous carbon nanotables as another

LI Xu, ŞUN Xiaogang LI Xu, ŞUN Xiaogang LI Xu, ŞUN Xiaogang

(College of Mechantronics Engineering Wanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of lithium ion battery, a porous conductive current collector was fabricated mixing multiwalled afbon nanotupes (MWCNTs) and cellulose fibers through vacuum filtration method. The cellulose fibers were used as the matrix and MWCNTs as the conductive agent. The porous conductive paper of MWCNTs/paper fiber was used as cathode current collector instead of copper foil. The hollow Si microsphere doped with MWCNTs was used as active materials. FESEM was used for characterization. The results show that active substances of hollow Si-MWCNTs are well dispersed in network of MWCNTs conductive paper, which ensures the structural stability and chemical stability at the same time. The results show excellent cyclic stability and higher specific capacity, and also reversible. The capacity of the lithium ion battery reachs 1 300 mAh/g after 30 cycles at a rate of 0.02 C. The capacity still maintain 330 mAh/g at the current density of 3 C. When the current density reduces to 0.25 C, the capacity can be restored to as high as 1 150 mAh/g.

Keywords: hollow Si microspheres; carbon nanotubes; conductive paper fiber; current collector; lithium ion battery

近年来,电子器件的更新不断加快,锂离子电 池在储能方面具有举足轻重的地位,随着便携式电 子设备和电动汽车的蓬勃发展,对高能量和功率密 度储能装置的开发是至关重要的<sup>[1-4]</sup>。提高电池能 量密度,材料需要先行一步。现有的锂离子电池的 碳基负极材料在实际应用中受到容量的限制,需利

收稿日期: 2017-11-20; 录用日期: 2018-01-11; 网络出版时间: 2018-02-06 12:11

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180205.001

基金项目: 江西省科技厅科研(20142BBE50071);江西省教育厅(KJLD13006)

通讯作者:孙晓刚,教授,研究生导师,研究方向为碳纳米管和锂离子电池 E-mail: xiaogangsun@163.com

引用格式:李旭,孙晓刚,陈玮,等. 多孔碳纳米管纸负载中空硅微球作为阳极的高容量锂硅电池[J]. 复合材料学报,2018,35(11): 3219-3226.
 LI Xu, SUN Xiaogang, CHEN Wei, et al. High capacity lithium silicon battery with hollow Si microspheres loaded with porous carbon nanotubes as anode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3219-3226 (in Chinese).

用高比容量的电极材料以获得高比能量的高性能电 极。因此,发展高比容量的正负极材料一直是研究 的热点[5-6]。目前 Si 材料具有最高的理论比容量 (4 200 mAh/g), 同时具有较低的放电平台 (0.4 V, vs. Li/Li<sup>+</sup>, 脱锂电压); 且安全无毒, 在 自然界储量丰富。因此,单质 Si 是理想的负极材 料<sup>[7-9]</sup>。然而锂硅电池中,Si在嵌锂过程中伴随着 高达4倍的体积膨胀,以致出现Si颗粒粉碎、电极 不稳定乃至破裂、固体电解质界面(SEI)增厚及电 池容量损失等问题<sup>[9-10]</sup>。同时由于 Si 脆性大和大的 体积变化且导电率低,使电极制备过程中碾压困难 目需要大量的导电剂和粘结剂,极大地限制了 Si 在锂离子电池中的商业化应用。虽然现有很多改善 方案,例如三维多孔 Si 颗粒、核壳晶/非晶 Si 纳米 线、Si-金属氧化物复合、Si-碳核壳结构以及石墨烯 作为缓冲<sup>[11-12]</sup>等。这些方法虽然改善了 Si 负极的 循环性能,但是其精密的制备和高昂的成本难以与 诸如石墨的市售材料竞争<sup>[13-14]</sup>。众所周知,中云 Si 可以有效地适应大体积膨胀,在电池循环过程中容 纳其体积膨胀而不破碎、粉化,并在锂全池中表 现出优异的循环性能,然而,锂离子脱嵌时产生的 大的空隙将严重降低负极的体积 容量[15-16] 硅碳复合材料结合独特的集流体作为-- 个可行方 案,引起了研究人员的关注。

碳纳米管(CNTs)具有独特的中空纳米结构 优良的导电性、力学性能、储锂性能、大的比长面 和高的电导率,因此被广泛应用于锂离子电池电极 材料的研究中<sup>[17-20]</sup>。CNTs 既可以作为导电剂与正 负极活性材料掺杂提高电池容量和循环性能,也可 以制成 CNTs 薄膜应用于电池中。CNTs 导电纸是 将多壁碳纳米管(MWCNTs)与纤维素纤维复合制 得的多孔导电纸,拥有优异导电性的同时保留了纤 维素纤维的良好柔韧性[21-25],易于成形,灵活性 好,具有优越的物理化学性质。以纸纤维素纤维 为骨架形成的 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电 纸,具有多层的多孔导电网络,增加了 Li+扩散通 道。本研究将采用此多孔导电纸作为负极集流体 提高 Si 的循环性能, MWCNTs 与多孔导电纸的 结合具有强大吸附能力,能有效吸附中空 Si 颗 粒,阻止其膨胀产生空隙,减少电极缺陷及容量 损失,从而提高锂硅电池的库伦效率,改善循环 性能。



1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

多壁碳纳米管(MWCNTs, CVD 法制备并经 石墨化处理,纯度为 99%,南昌大学锂电及其新能 源汽车研究院);中空 Si 微球(安徽鑫磊粉体科技 公司);聚偏氟乙烯(PVDF,东莞市广谦氟材料有 限公司);碳纳米管油性分散剂(TNNDIS,成都有 机所);金属锂片(北京有色金属研究院);N-甲基 吡咯烷酮(NMP,国药集团化学试剂有限公司);电 解液(1 mol/L LiPF<sub>6</sub>,碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯 (PC:DMC)=1:2,深圳新宙邦科技有限公司)。

#### 1.2 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸制备

将 0.5 g 石墨化 MWCNTs 于 XQM-1 型行星 球磨 极、长 沙 天 创 粉 末 技 术 有 限 公 司 ) 中 以 23 min球磨 2 h 后,加入去离子水和一定量的水 份分散剂超声 理 1 h,制得 MWCNTs 分散液。 同时将 g 纸纤维加 入 去离子水中,采用 4 000 r min的转速 f FM300 高速剪切机(德国 Flux 司)中剪切 散 1 h,制得均匀的纸纤维悬浊液中 高速剪切 知,使 MWCNTs 与纸纤维混合均匀,最 后采用 复空抽滤法制得 MWCNTs/纸纤维复合多 孔 中 纸,在 60℃烘干箱中烘干后导电纸质量约为 95 g。

#### 1.3 Si基极片的制作

称取 1.5 g 石墨化 MWCNTs 于行星球磨机中 以 232 r/min 球磨 2 h, 于 NMP 溶液中高速剪切分 散 2 h, 得到 50 mL MWCNTs 分散液。取 10 mL MWCNTs 分散液,按照 MWCNTs、中空 Si、 PVDF 的质量比为 60 : 30 : 10,加入中空 Si 和 PVDF,高速剪切 1 h 得到均匀的悬浮浆料。将浆 料使用 Wx14 涂布机(MTI 公司)涂于 MWCNTs/ 纸纤维复合多孔导电纸上约 100  $\mu$ m 厚,60℃烘干 后,切片成直径  $\varphi$ =14 mm 的极片,真空烘干箱中 干燥 12 h。

# **1.4** 中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池的 装配

采用锂片作对极,在 Ar 保护气氛的 JMS-1 真 空手套箱(南京九门自控技术有限公司)中按极片、 隔膜、电解液、锂片、泡沫镍、外壳的顺序组成扣 式半电池。电解液为1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub> 溶于碳酸二 乙酯:碳酸乙烯酯(DEC:EC)质量比为1:1 的溶 液中。

采用 CT-3008 W-5V5 mA-S4 高精度电池性能 测试系统(深圳市新威尔电子有限公司)检测电池的 电化学性能。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸的微观 形貌

图 1 为 MWCNTs 及 MWCNTs/纸纤维复合多 孔导电纸的 FESEM 图像。由图 1(a) 可见, MWC-NTs 管 壁 层 与 层 之 间 排 列 清 晰 规 则, 说 明 该 MWCNTs的内部碳原子排列更加有序,结构更加 完整,结晶度高,导电性好。MWCNTs 与纸纤维 一起抽滤制得的 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电 纸表面粗糙多孔隙(如图1(b)所示),有利于增大 活性物质与集流体的导电接触面积[26]。粗大的纸 纤维作为基本骨架, MWCNTs 均匀的分散依附在 纸纤维上,可形成良好的三维导电网络。MWC-NTs由于具有更加微小的纳米结构,因此,填充、 吸附、团聚在纸纤维表面和纸纤维与纸纤维之间的 间隙中,起到纸纤维连接载体的作用。纸纤维是绝 缘体,但 MWCNTs 是优良的导体。MWC NTs 纸纤维的复合, 使导电纸同时兼具纤维和 MWC NTs的特性,呈现出孔隙丰富、柔性可弯曲、高比 表面积、吸附性强、黏附强度高、优良导电性能等 特点。

图 2 为中空 Si-MWCNTs 的 FESEM 图像。其中的 MWCNTs 既是嵌锂活性材料,亦是导电, MWCNTs 的易分散特性得益于其长直不缠绕结构。可见,由于中空 Si 是微米级且呈现完整饱满 球形(如图 2(a)所示),可以均匀地分散在 MWC-



(a) TEM image of MWCNTs

NTs 与纤维构成的高孔隙率网格中(如图 示),构成类似于包覆的效果,解决了 Si 不导电的 问题,并且还增大了储Li+通道。导电纸中含有大 量的 MWCNTs, 表面粗糙有缝隙, 中空 Si-MWC-NTs 复合活性材料与导电纸表面接触面积大,中空 Si 落入缝隙中不易脱出,活性材料可以很好地渗透 入导电纸的层状多孔结构中(如图 2(c)和图 2(d)所 示),同时活性材料中的 MWCNTs 与导电纸中的 MWCNTs 搭接良好, 使界面电阻降低, 电子转移 通道增加,电池极化作用减小,从而增加了中空 Si-MWCNTs 复合活性材料的利用率。中空 Si 球被导 电纸及浆料中的 MWCNTs 层层包裹,可以很好的 容纳和缓冲锂离子电池充放电循环中 Si 的体积膨 胀,且G电纸将中空 Si-MWCNTs 复合活性材料牢 牢入附住, 使 Si 不易从集流体上剥离, 同时活性物 出现裂痕,从而具有更高的循环稳定性。

### 2.2 中公Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池的 电化学性能

图 3 为中运一-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池的充放电曲线。可知,将电池先进行恒流放电至 0.01 即嵌锂过程,在首次放电过程中观察到较长了台,并在随后的周期中消失,此对应于 SEI 院d形成,通过不可逆反应实现,导致较低的库仑效率和充电能力的损失。铜箔为集流体的硅基锂离子电池在 0.02 C 的电流密度下,首次放电比容量为 869 mAh/g,首次库伦效率为 38%,第二次放电即降为 364 mAh/g,此后电池比容量鲜有衰减,库伦效率均在 86%~89%之间。较为稳定的循环性能归因于中空 Si 可容纳大的体积变化而不破碎及



(b) FESEM image of MWCNTs/paper fiber

Fig. 1 Micromorphology of MWCNTs and porous conductive paper of MWCNTs/paper fiber

图 1 MWCNTs 及 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸的微观形貌





锂离子在中空结构 Si 中的快速扩散。Si 在嵌入说 锂过程中的体积变化, 使 Si 颗粒间产生相关的挤 压和脱离, 多次膨胀收缩后, 部分 Si 甚至会从铜箔 集流体上脱落。而以多孔导电纸为集流体的中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池在 0.02 C 的 电流密度下, 首次放电比容量达 2 168 mAh/g, 首 次库 伦效率为 61.5%, 第二次放电比容量为 1 335 mAh/g, 亦从第二次充放电开始电池迅速得 以稳定, 比容量鲜有衰减, 库伦效率均接近 100%, 循环 30 次比容量仍达 1 300 mAh/g, 显示了优良 的放电性能。

图 4 为中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子 电池在不同电流密度下循环性能。可知,中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池在 0.25 C 的电 流下,前 8 次比容量连续降低,而后缓慢达到稳定, 为 1 150 mAh/g。当恢复用小电流密度循环时,中 空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池的比容量 可回复至原水平,中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合 锂离子电池先在2C电流密度下循环500次后,然 后恢复至0.25C电流,比容量随之恢复。此后在 3C电流密度下循环1000次,也能稳定保持比容量 为330mAh/g,库伦率保持在98%以上,恢复小电 流密度放电后,比容量仍达1150mAh/g左右。此 数据表明中空Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子电 池在反复承受大电流冲击后仍能保持良好比容量的 能力、较长的使用寿命及优良的循环性能。

复名

图 5 为活性 Si-MWCNTs 涂于导电纸截面 SEM 图像。图 6 为活性 Si-MWCNTs 涂于导电纸 放电 30 次后 SEM 图像。分析认为 MWCNTs/纸 纤维复合多孔导电纸作为集流体放电性能优于铜箔 作为集流体有以下原因:

(1)铜箔金属光滑表面,尽管添加了10%的黏 接剂,活性物质与铜箔还是不能很好地贴合,仅仅 是简单的范德华力和黏结剂在起作用,强度不够且 易产生缝隙;而导电纸中含有大量的 MWCNTs, 表面粗糙有缝隙(如图5(a)所示),使活性物质与集



流体的导电接触面积大、黏附强度高,且微观结合



(a) SEM image before discharge



(b) SEM image after 30 cycles

图 5 活性 Si-MWCNTs 涂于导电纸截面 SEM 图像 Fig. 5 SEM images of active Si-MWCNTs coated on conductive paper

更为深入,中空 Si 落入缝隙中不易脱出,即使未添 加粘结剂,活性材料也可被很好地吸附在集流体表 面,在数次循环后材料之间结合更为紧实,使活性 物质不易在充放电过程中剥离,同时界面电阻降 低,电子转移通道增加,电池极化作用减小,增加了 活性材料的利用率,从而具有更高的循环稳定性。

(2)电池充放电几次后,中空 Si 由于膨胀效 应,铜箔上的 Si 颗粒互相挤压使 Si 粒间分离,部 分 Si 甚至从铜箔上脱落下来,导致电池的循环稳定 性差,而导电纸上的 Si 虽然也会体积膨胀,但导电 纸上的 MWCNTs 与浆料中的 MWCNTs 的良好结合 使中空 Si 颗粒被 MWCNTs 层层包裹紧密吸附住(如 图 6 所示),使 Si 不易从集流体上脱落下来,如图 5(b)所示,多次充放电后,铜箔上的活性材料裂痕大 且多,导电纸上的活性材料分布均匀,裂痕少。

图 7 为中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合锂离子



图 6 活性 Si-MWCNTs 涂于导电纸放电 30 次后 SEM 图像 Fig. 6 SEM image of active Si-MWCNTs coated on conductive paper after 30 cycles







电池电化学阻抗测试曲线。已知界面接触电阻越 大,测得的半圆半径就越大。可知,中空 Si-MWC-NTs/纸纤维复合锂离子电池在 30 次循环后,将电



池放电至 0.01V, 半圆半径下降明显 可见中 2.2 MWCNTs/纸纤维复合锂离子电池的界面接触电阻 在循环后减小了。由于活性材料与集流体接触的地 方形成接触界面, 会产生较大电阻, 随着反应进 行, 材料相互渗透或者复合, 接触面减小或形成过 渡层。且导电纸和活性材料中都有 MWCNTs, 使 两者间复合更好, 导电纸中的 MWCNTs 增加了活 性材料的导电性, 使极片的电阻变小。此外, 导电 纸的层状多孔结构具有比铜箔更强的吸附储存电解 液的能力, 可以使反应进行的更充分彻底, 同时使 电池拥有更长的使用寿命。

此外,使用中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合多孔 导电纸作为锂离子电池的集流体,不可忽视的是其 在提高中池性能的同时亦为电池提供了一定的容量。 图 % 为 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸作负极的 键离子电池充成电循环。单纯用导电纸作极片、锂 片作对极数锂离子半电池,以 80 mA/g 的电流密 度充放电,其首次放电比容量达 379 mAh/g,两次 循环启达到210 % h/g 的稳定比容量,前 50 次放 电流放电、例的比容量最多仅为 45 mAh/g<sup>[27-29]</sup>。

导见纸作为负极时,在1000 mA/g 的电流密 实计 比容量为 30 mAh/g。故导电纸在硅基锂离 电池小电流密度放电时,亦贡献了部分比容量。



图 8 MWCNTs/纸纤维复合多孔导电纸作负极的锂离子电池 充放电循环

Fig. 8 Charge discharge cycle diagram of lithium ion battery with porous conductive paper of MWCNTs/paper fiber as negative electrode

#### 3 结 论

(1) 三维导电网络结构的多壁碳纳米管 (MWCNTs)/纸纤维复合多孔导电纸有着优异的导 电性能和电解液吸附能力,提高与中空 Si-MWC-NTs 复合活性材料的亲和性和协同效应,保证了电 极材料整体的微观完整性。同时提高了活性材料的 利用效率,从而改善了中空 Si-MWCNTs/纸纤维 复合锂离子电池的电化学性能。

(2) 中空 Si-MWCNTs/纸纤维复合多孔导电 纸作为集流体,电池在 0.02 C 的电流密度下充放电 30 次后能达到约 1 300 mAh/g 的比容量。在 3 C 电 流密度下循环 1 000 次,也能稳定保持在 330 mAh/g 的比容量,且库伦效率保持在 98%以 上。展现出了较高的电池容量、良好的倍率性能、 循环稳定性和较长的使用寿命。此项研究有很好的 应用前景。

#### 参考文献:

- [1] YAO Y, MCDOWELL M T, RYU I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2949-2954
- [2] WADA T, ICHITSUBO T, YUBUTA K, et al. Bulk no-porous-silicon negativeelectrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a op down process
   [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4505-4510.
- [3] CAO X, CHUN X, LI S, et al. Hollow ilica spheres embedded in a porous carbon matrix and its superior performance as the anode for lithium-ion batteries [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2016, 33(2): NO-117.
- [4] LV Q, LIU Y, MA T, et al. Hollow structured siliconodes with stabilized solid electrolyte interphase film for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(42): 23501-23506.
- [5] MA T, YU X, LI H, et al. High volumetric capacity of hollow structured SnO<sub>2</sub>@Si nanospheres for lithium ion batteries
   [J]. Nano Letters, 2017, 17(6): 3959-3964.
- [6] HUANG X, YANG J, MAO S, et al. Controllable synthesis of hollow Si anode for long-cycle-life lithium ion batteries[J].
   Advanced Materials, 2014, 26(25); 4326-4332.
- [7] MA H, CHENG F, CEN J, et al. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage[J]. Advanced Materials, 2010, 19(22): 4067-4070.
- [8] ZHOU X, TANG J J, YANG J, et al. Silicon @ carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1): 663-668.
- [9] AN W, FU J, MEI S, et al. Dual carbon layers hybridized

mesoporous tin hollow spheres for fast-rechargeable and they stable lithium-ion battery anode [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27), 14422-14429.

- [10] FOWLER C E, KHUSHALANI D, MANN S. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica[J]. Chemical Communications, 2001(19): 2028-2029.
- WANG B, LI X L, LUO B, et al. Approaching the downsizing limit of silicon for surface-controlled lithium storage[J]. Advanced Materials, 2015, 27(9): 1526-1532.
- [12] YIN Y X, WAN L J, GUO Y G. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(32): 4104-4110.
- [13] DIMOV N, XIA Y G, YOSHIO M. Practical silicon-based composite anodes for lithium-ion batteries: Fundamental and technological features[J]. Journal of Power Sources, 2007, 71(2): 886-893.
  - MAROM CAMALRAJ F, LEIFER N, et al. A review of advance and practical lithium battery materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 9938-9954.
- 15. HÖLKEN I, SEVBÜSER G, POSTICA V, et al. Sacrificial template synthesis and properties of 3D hollow-silicon nanoand mutostructures[J]. ACS Applied Materials and Interface. 2016, 8(31): 20491-20498.
- Capacity anodes for next generation lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 267: 469-490.
- [17] BABAR A A, WANG X, IQBAL N, et al. Tailoring differential moisture transfer performance of nonwoven/polyacrylonitrile-SiO<sub>2</sub> nanofiber composite membranes [J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(15): 1700062.
- [18] 王海帆,魏伟,秦磊,等.碳纳米管的微观结构调节对锂空
   气电池电化学行为的影响[J].新型炭材料,2016,31(3):
   307-314.

WANG H F, WEI W, QING L, et al. Influence of the KOH activation of carbon nanotubes on their electrochemical behavior in lithium-air batteries[J]. New Carbon Aterials, 2016, 31(3): 307-314 (in Chinese).

- [19] 卢振明,赵东林,刘云芳,等.石墨化处理对碳纳米管结构的影响[J].材料热处理学报,2005,26(6):9-11.
  LUZM,ZHAODL,LIUYF, et al. Effect of graphitization on the structures of carbon nanotubes[J]. Transactions Ofmaterials and Heat Treatment, 2005, 26(6):9-11 (in Chinese).
- [20] 张琳琳,许钫钫,冯景伟,等.石墨化对碳纳米管结构与电 学性能的影响[J].无机材料学报,2009,24(3):535-538.





ZHANG L L, XU F F, FENG J W, et al. Effect of graphitization on the structures and conducting property of carbon nano tubes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(3): 535-538 (in Chinese).

- [21] YANG Y, WANG Z X, ZHOU Y, et al. Synthesis of porous Si/graphite/carbon nanotubes @ C composites as a practical high-capacity anode for lithium-ion batteries [J]. Materials Letters, 2017, 199: 84-87.
- [22] 韩坤明,鲁道荣.纳米 SiO<sub>2</sub>-LiClO<sub>4</sub>/PVDF-HFP复合凝胶聚 合物电解质的制备及其电化学性能[J].复合材料学报, 2008,25(3):57-62.

HAN K M, LU D R. Electrochemical performances and preparation of nano-SiO<sub>2</sub>-LiClO<sub>4</sub>/PVDF-HFP composite gel polymer electrolyte[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 57-62 (in Chinese).

[23] 田黎明,杨丹丹,聂康明,等. 多壁碳纳米管/PCL-b-PNI-PAM 复合材料的制备[J]. 复合材料学报,2016,33(12): 2706-2711.

TIAN L M, YANG D D, NIE K M, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes/PCL-b-PNIPAM composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 22(1); 2706-2711 (in Chinese).

 [24] SALAJKOVA M, VALENTINI L, ZHOU Q, et al. Tousing nanopaper structures based on cellulose nanofibers and carbon nanotubes[J]. Composites Science & Technology, 2013, 87 (9): 103-110.

- [25] GAO H X, HOU F, ZHENG X R, et al. Electrochemical property studies of carbon nanotube films fabricated by CVD method as anode materials for lithium-ion battery applications [J]. Vacuum, 2015, 112; 1-4.
- [26] KIM Y L, SUN Y K, LEE S M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13): 4500-4504.
- [27] 易健宏,杨平,沈韬.碳纳米管增强金属基复合材料电学性 能研究进展[J].复合材料学报,2016,33(4):689-703.
  YIJH,YANGP,SHENT. Research progress of electrical properties for carbon nanotubes reinforced metal matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(4): 689-703 (in Chinese).
- [28] 施重发,杨少彬,刘景东,等.化学沉淀法制备 S-FeS/介孔 碳复合材料及其电化学性能[J].复合材料学报,2015,32 (2):341-36
  - SHI YANG S B, LIU J D, et al. Preparation of S-FeS/ mesoporous carbon imposites by chemical precipitation and its electrochemical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015. 32(2): 341-346 (in Chinese)
  - ] 倪江策 周恒辉,陈继涛,等. 锂离子电池集流体的研究 [J] 电池,2005,35(2):128-130.
    - I J F, ZHOU H H, CHEN J T, et al. Study of current collectors for Li-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(2): 128-130 (in Chinese).



DOI: 10.13801/j. cnki. fhclxb. 20180329.003

# MnO<sub>2</sub> 纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极 用于苋菜红的检测



### 贺全国1,刘晚鹏1,邓培红\*2,刘军1,李广利\*1,梁静1

(1. 湖南工业大学 生命科学与化学学院,株洲 412007; 2. 衡阳师范学院 化学与材料学院, 衡阳 421008)

要:利用电化学还原法制备 MnO<sub>2</sub> 纳米棒-还原石墨烯复合修饰电极 (MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE) 用于苋菜红的检 摘 测。采用 SEM 和 XRD 分别对修饰电极材料进行微观形貌和成分结构表征。通过循环伏安法考察了苋菜红在裸电 极、ErGO/GCE和 MnO, NRs-ErGO/GCE 上的电化学行为,并对测定条件如 pH 值、富集电位、富集时间进行了优 化。结果表明, MnO, NRs-ErGO 增大了 GCE 电化学活性面积,提高了苋菜红的电化学氧化响应。在最优的检测条 件下, MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE 线性扫描伏安法检测苋菜红线性范围为 2.0×10<sup>-8</sup>~1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 和 1.0×10<sup>-5</sup>~  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 检测限为  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L。MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE 用于真实饮料样品检测,获得满意结果。 关键词: MnO<sub>2</sub>纳米棒;还原石墨烯;修饰电极;苋菜红;电催化氧化 中图分类号: TB333 文献标志码: 文章编号 1000-3851 (2018)11-3227-08 Α

# Preparation of MnO2 nanorods-reduced graphene composite modified electrodes and application in detection of amaranth

HE Quanguo<sup>1</sup>, LIU Xiaopeng<sup>1</sup>, DKNG Peihong<sup>2</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, LI Guangli<sup>\*1</sup>, LIANG Jing<sup>1</sup> (1. College of Life Science and Chamistry, Hu'nan Pniversity of Thiology, Zhuzhou 412007, China;

- 2. Department of Chemistry and Material Science Hengyang Norbal University, Hengyang 421008, China)

Abstract: MnO2 nanorods-reduced graphene opposite modified glassy carbon electrode (MnO2 NRs-ErGO/GCE) was prepared for the detection of amarant using electrochemical reduction method. The surface morphology and crystal structure of the modified materials were characterized by SEM and XRD. The electrochemical behavior of amaranth on the bare electrode. ErGO/GCE and MnO2NRs-ErGO/GCE modified electrodes were investigated by cyclic voltammetry, respectively. The determination conditions (including pH value, accumulation potential, and accumulation time) were optimized systematically. The results show that MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO increases the electrochemical active area of GCE and improves the electrochemical oxidation reaction of amaranth significantly. Under the optimum detection conditions, the peak current is found to be linear with amaranth concentrations in the range from  $2.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L and  $1.0 \times 10^{-5} - 4.0 \times 10^{-4}$  mol/L with a low detection limit of  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L. The satisfactory results are obtained in the analysis of actual beverage samples by using the proposed modified electrode, Keywords: MnO<sub>2</sub> nanorods; reduced graphene oxide; modified electrode; amaranth; electrocatalytic oxidation

苋菜红[1]是一种常见的偶氮类染料和色素,因 其性质稳定、成本低、使用方便,广泛应用于食品、 化妆品、纺织等行业<sup>[2]</sup>。由于具有致癌、致畸、致

突变等危害, 苋菜红已成为威胁人类及水生生物健 康的环境污染物并引发了各国的广泛关注[3-4]。尽 管全球各国已明确规定了苋菜红的最大用量,但超

引用格式: 贺全国, 刘晓鹏, 邓培红, 等. MnO2 纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极用于苋菜红的检测[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3227-3234. HE Quanguo, LIU Xiaopeng, DENG Peihong, et al. Preparation of MnO2 nanorods-reduced graphene composite modified electrodes and application in detection of amaranth[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3227-3234 (in Chinese).

收稿日期: 2017-12-25; 录用日期: 2018-01-30; 网络出版时间: 2018-03-30 16:45

网络出版地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180329.003

基金项目:国家自然科学基金(61703152);湖南省自然科学基金(2016JJ4010;2018JJ3134); 衡阳师范学院省级平台开放基金(GD16K02); 湖南工业大学博士学科建设项目

通讯作者:邓培红,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为电化学分析 E-mail. dph1975@163. com 李广利,博士,讲师,研究方向为纳米材料和电化学传感 E-mail: guangli010@163.com

标添加现象仍屡见不鲜, 定量检测苋菜红仍具有重 大意义。目前定量检测苋菜红的分析技术有:分光 光度法[5]、高效液相色谱法[6]、薄层色谱法[7]、分 子印迹聚合物[8]、电泳法[9]和酶联免疫吸附法测定 方法[10]。但这些分析技术通常需要昂贵的仪器, 预处理繁琐、耗时。电分析技术具有易于操作、快 速检测、高灵敏度和选择性等突出优势,已广泛应 用于生物活性分子和添加剂的分析[11-18]。近年来, 无毒、环保、高灵敏度的碳材料广泛用于修饰电 极。石墨烯具有高的电催化活性、优异的电导率、 高的电荷载流子迁移率和快速的异质电子转移等优 异的电化学特性[19],已用于修饰电极检测苋菜 红<sup>[20]</sup>。过渡金属氧化物纳米材料因具有高催化性, 广泛用于电分析传感器。MnO<sub>2</sub>是一种重要的功能 性金属氧化物,其电化学性能好、毒性低、制造成 本低<sup>[21]</sup>。MnO<sub>2</sub>具有纳米花、纳米棒、纳米管、纳 米线、纳米球等不同形貌,制备容易,且可以通过, MnO<sub>2</sub> 微观形貌调控材料表面和活性位点,从而影 响其电化学性能<sup>[22]</sup>。然而 MnO<sub>2</sub> 导电性较差和不 易分散,限制其在电分析传感器中的应知。因此, 亟需 MnO₂ 复合其它材料以改善导电性和分散性 差的问题。MnO2-石墨烯复合材料是目前的研究系 点,主要用于可充电锂电池、超级电容器、甲醛去 苋菜红鲜有公开报道。

电化学还原法是一种绿色方法,无需使用式还 原剂,反应温和可控。Deng 等和 He 等<sup>[27-3</sup>] 常利用 电化学还原法制备了石墨烯及其复合物修饰电极, 成功用于色氨酸、多巴胺等生物活性物质和多酚 A 等添加剂的电化学检测。本文采用电化学还原法制 备 MnO<sub>2</sub> 纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极 (MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE), 以 期 充 分 利 用 MnO<sub>2</sub> NRs 与石墨烯之间的协同作用,提高苋菜红 检测的选择性和灵敏度。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 原材料

苋菜红(Amaranth)购买于阿拉丁公司,其余 化学试剂均为国产分析纯试剂。所有溶液均用超纯 水配制。

#### 1.2 材料的制备

1.2.1 MnO<sub>2</sub> 纳米棒(MnO<sub>2</sub>NRs)的制备

MnO<sub>2</sub> NRs 的制备参照文献[21]。取0.1 mol/L



MnSO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O 和 0.1 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶解 = 30 机 水中,加入 1 mL 60%的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。搅拌 30 min 后,转移到反应釜。150℃反应 30 min,得到的产 物在 8 000 r/min下离心 30 min。经纯水、乙醇清 洗,60℃下真空干燥,即制得 MnO<sub>2</sub>NRs。 1.2.2 氧化石墨烯(GO)的制备

GO 用改进的 Hummers 法<sup>[31]</sup>,具体制备方法 如下:先将23 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>冷却至0℃,将0.5 g石 墨粉和0.5 g NaNO<sub>3</sub> 加入到以上冷却的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中,机械搅拌均匀。冰水浴控制温度低于5℃,于 搅拌下缓慢加入3 g KMnO<sub>4</sub>。接着升温至35℃, 搅拌2 h,形成糊状体。温度控制在50℃以下,慢 慢加入40 mL 超纯水,然后升温至95℃反应 0.5 h。随后加入100 mL 超纯水,并将以上混合溶 液分比次搅拌加入到20 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中,得到金 黄色溶液。趁分抽滤,先用150 mL 1:10 HCl 清 洗,再用、 mL 超纯水清洗,最后取滤纸及其上 面的固体在50℃下或2 干燥,得到GO。

1. 2000 MnO2 Mo GO 复合分散液的制备

将上述 10% mg 干燥的 GO 分散在 100 mL 蒸馏水中, 截分散 2 h, 离心二次,除去沉淀物,取上层清液,得浓度约为 1 mg/mL 金黄色 GO 溶液。 将 4 mg MnO₂ NRs 颗粒加入到 5 mL 上述 GO 溶液 ,超声分散 2 h,得 MnO₂ NRs-GO 分散液。

1.2.4 MnO<sub>2</sub>NRs-还原石墨烯(ErGO)/玻碳电极 (GCE)的制备

将 GCE(直径为 3 mm)用 0.05  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抛光 粉抛光成镜面,再将电极分别置于蒸馏水、无水乙 醇、蒸馏水中各超声 1 min,烘干待用。用微量注 射器移取 5  $\mu$ L MnO<sub>2</sub>NRs-GO 分散液滴于 GCE 表 面,红外灯下晾干,得到 MnO<sub>2</sub>NRs-GO/GCE 修饰 电极。在极谱仪中(JP-303E 型,成都仪器厂)以 MnO<sub>2</sub>NRs-GO/GCE 为工作电极,饱和甘汞电极为 参比电极,铂丝电极为对电极,将三电极体系插入 0.1 mol/L pH=6.0 的 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲 溶液中,在-1.2 V 恒电位下还原 120 s,即可制得 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE。

1.2.5 表征方法

ErGO和 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO的微观形貌采用 SEM(Hitachi S-3000 N,日本日立公司)进行表征, 工作电压为 30 kV。电化学活性面积表征采用循环 伏安法。MnO<sub>2</sub>NRs 的晶型结构采用 XRD(Advanced-D8,德国 Bruker 公司)进行表征。电化学

行为采用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器 厂)的循环伏安法进行测定。

#### 1.3 多巴胺测定条件优化

多巴胺在修饰电极表面的氧化过程为吸附控制,而富集电位和富集时间通过影响电极表面多巴胺的吸附量而影响检测效果,故需对其进行优化。 首先在不同富集电位(-0.3~0.3 V)富集 180 s, 测定复合修饰电极的氧化峰电流 *i*<sub>p</sub>。接着在富集电位下富集不同时间(30~180 s),测定复合修饰电极 的氧化峰电流 *i*<sub>p</sub>。最后,选用苋菜红的浓度为 1× 10<sup>-5</sup> mol/L,在最佳富集条件,测定不同扫描速率 下峰电流的大小。

#### 1.4 含苋菜红样品测定

在当地超市购买碳酸饮料样品,将饮料超声处 理 15 min 除去 CO<sub>2</sub>。取 1 mL 的样品和 5 mL 1.0 mol/L、pH = 4.0 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶 液,加水稀释到 10 mL 配成样品 1。将样品 1 分别 稀释 10 倍、100 倍,得到样品 2、3。最佳条件下 采用二阶导数线性扫描伏安法对样品中苋菜红的含 量进行测定。二阶导数线性扫描伏安法在快谱分析 仪进行,采用标准三电极体系,其中 MnO<sub>2</sub>NRs ErGO/GCE 为工作电极, Pt 电极为辅助电极 和甘汞电极为参比电极。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO 复合材料微观形貌

图 1 为  $MnO_2 NRs$  和  $MnO_2 NRs$ -ErGO 的 图像及  $MnO_2 NRs$  的 XRD 图谱。由图 1(a) 承认清楚 地看到  $MnO_2$  棒状纳米结构。由图 1(c) 可以清楚地 看到,制备的  $MnO_2 NRs$  与标准卡(JSPDS44-0141)上 的衍射峰吻合。结合图 1(a) 和图 1(c) 可知,已成功 合成了具有四方体晶体结构的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> NRs。由图 1(b) 可见, MnO<sub>2</sub> NRs 表面覆盖了丝绸般薄薄的石墨 烯层,表明成功制备了 MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO 复合机

### 2.2 苋菜红在不同修饰电极上的电化学行为

图 2 为 1×10<sup>-5</sup> mol/L 苋菜红在不同电极上的 二阶导数线性扫描伏安曲线。可知,曲线 a 在 1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 苋菜红的峰形矮而宽,于 776 mV 处出现一个氧化峰,峰电流为 0.367 μA。曲线 b 苋 菜红在 GO/GCE 上的氧化峰电流减小为0.227 uA, 主要是由于GO导电性较差所致。苋菜红在 MnO<sub>2</sub>NRs-GO/GCE 上于 772 mV 处出现一个明显 的氧化峰,峰电流增大至 0.711 μA(如曲线 c 所 示),这可能是由于 MnO<sub>2</sub> 纳米粒子具有较高的电 催化活性。而将 GO 电极电化学还原后得到 Er-GO/GCE, 苋菜红在 ErGO/GCE 上于 796 mV 处 曲〇<sup>(1</sup> 所示)。这是由于石墨烯具有优异的电学性 明显的量 效应、高稳定性和强吸附特性,使 其增大了中极的比表面积和苋菜红分子在电极表面 的吸附,电子传递速率更快,电化学响应信号增 上》则定的灵敏变增加。当使用 MnO₂NRs-ErGO/ GCE 为工作电极时,在 792 mV 处出现一灵敏的氧 化峰,峰中流达到最大,为13.950 µA,较苋菜红在 GCE 的峰电流相比增加了近 38 倍(如曲线 e 所 说明石墨烯和 MnO2 对苋菜红的电化学氧化呈 现良好的协同增敏作用,可用于苋菜红的灵敏测定。

#### 2.3 苋菜红测定条件的优化

2.3.1 介质 pH 值的影响

图 3 为柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液的 pH 值对 苋菜红在 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 上的氧化电流的 影响。可见,随着 pH 值增大,氧化峰电流不断增 大;当 pH 值增大至 4.0 时,得到苋菜红的氧化峰 电流最大。随着 pH 值继续增大,氧化峰电流反而 减少。故实验选择 pH=4.0 作为最佳 pH 值条件。



图 1 MnO<sub>2</sub> 纳米棒(MnO<sub>2</sub> NRs)(a)和 MnO<sub>2</sub> NRs-还原石墨烯(ErGO)(b)的 SEM 图像及 MnO<sub>2</sub> NRs 的 XRD 图谱(c) Fig. 1 SEM images of MnO<sub>2</sub> nanorods (MnO<sub>2</sub> NRs) (a) and MnO<sub>2</sub> NRs-reduced graphene (ErGO) (b) and XRD pattern of MnO<sub>2</sub> NRs (c)







2.3.2 富集时间和富集电位的影响

图 4 为富集电位和富集时间对 1×10<sup>-5</sup> mol/L 苋菜红在 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 上的氧化峰电流 的影响。通过-0.3~0.3 V不同富集电位对苋菜

扫描速率的影响 图 5(a)为不同扫描速率下苋菜红的循环伏安 (CV)曲线。可知,当扫描速率在 30~300 mV/s 范 围内时,峰电流 in。随扫描速率 v 的增加而增大,并

优选富集电位为 0.2 V, 富集时间为 90 s。

2.3.3

与扫描速率 v 呈良好的线性关系(如图 5(b)所示)。 峰电流与扫描速率 v 的线性回归方程为  $i_{p}$  = 63.247v+6.5057,相关系数为0.995,表明苋菜红 的电化学氧化过程受吸附控制。



图 5 扫描速率对苋菜红氧化行为的影响 Fig. 5 Effect of scan rate on oxide behavior of amaranth

对于受吸附控制的完全不可逆过程,根据 Laviron 理论<sup>[32]</sup>,峰电位和扫描速率遵循如下关系,

$$E_{p} = E^{0'} - \frac{RT}{anF} \left[ 0.780 + \ln\left(\frac{D^{1/2}}{k^{0}}\right) + \ln\left(\frac{anFv}{RT}\right)^{1/2} \right]$$
$$= K + \frac{RT}{2anF} \ln v \tag{1}$$

式中: $\alpha$ 为电子转移系数; $k^{0}$ 为标准速率常数;n为参加反应的电子数;v为扫描速率; $E^{0'}$ 为式电位。

<u>噌</u> 湯 湯 湯

图 5(c)为氧化峰电位  $E_p$  随扫描速率对数 inv 的关系。可知,随扫描速率 v 的增加,氧化峰电位  $E_p$  向正电位方向移动,且峰电位  $E_p$  与 lnv 呈线性关系,并满足如下方程式:  $E_p = 0.0153 lnv + 0.8845$  ( $R^2 = 0.996$ )。结合式(1),根据  $E_p/lnv = RT/2anF=0.0153$ ,即可计算电子转移系数与参加反应电子数乘积 an 为 0.769。对于完全不可逆电极过程,电子转移系数 a 通常为 0.5<sup>[33]</sup>,  $n\approx 2$ ,即 苋菜红的氧化反应为 2 电子反应。

#### 2.4 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 抗干扰性能

表1为苋菜红标准溶液的浓度为1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 时共存干扰物质对苋菜红峰电流的影响。向含有1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 苋菜红的0.50 mol/L 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(pH=4.0)中添加不同浓度的子扰物溶液,测定峰电流。实验发现,在允许的相对误差(5%)内,100 倍浓度的柠檬酸、苯甲酸、葡萄糖、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Fe<sup>3+</sup>及10 倍的柠檬黄、日落黄子干扰苋菜红的测定,说明 MnO<sub>2</sub>NRs-Er-GQCCE 选择性点、抗干扰能力强,可用于实际样

表 1 vono<sup>2</sup> NRs-ErGO/GCE 在 10 倍偶氮染料干扰物和 100 倍其他干扰物中的抗干扰性能 Anti-interference performance of MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/ GCE for determination of amaranth in the presence of 10 fold azo colorants and 100 fold interferents

Interferents	$i_{ m pa}/\mu{ m A}$
No interferents	13.80
Citric acid	13.16
Benzoic acid	13.33
Glucose	13.81
Na <sup>+</sup>	13.73
$K^+$	13.75
$\mathrm{Fe}^{3+}$	13.78
Lemon yellow	13.66
Sunset yellow	13.24

Note:  $i_{pa}$ —Peak current.

#### 2.5 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 重现性

在最佳测定条件下,采用相同的 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 为工作电极,对1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 苋菜 红标准溶液连续测定 5 次,每测完一次清洗电极, 清洗方法为:将修饰电极置于 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中重复扫描 2 次即可。电极重现性结果如表 2 所示,可知,相对标准偏差(RSD)为 3.87%,表明 该修饰电极具有较好的重现性。



表 2 MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE 的重现性

 Table 2
 Reproducibility of MnO2 NRs-ErGO/GCE for determination of amaranth

No.	1	2	3	4	5
$i_{ m p}/\mu{ m A}$	13.861	13.838	13.883	13.810	13.786
Average value/ $\mu A$	_	_	13.836	_	_
Relative standard deviation/ $\%$	_	—	3.870	—	—

Note:  $i_p$ —Oxidation peak current.

#### 2.6 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 线性范围与检出限

图 6 为在最优的检测条件下,采用二阶导数线 性伏安法对苋菜红进行定量分析结果。可知,苋菜 红的氧化峰电流与浓度在 2.0×10<sup>-8</sup>~1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 和 1.0×10<sup>-5</sup>~4.0×10<sup>-4</sup> mol/L 范围内呈 良好的线性关系,线性方程分别为  $i_{pa} = 1.3575c +$ 0.0681( $R^2 = 0.994$ )和  $i_{pa} = 0.0445c + 14.3442$ ( $R^2 = 0.993$ )。在信噪比(S/N)为 3 的条件下,检 出限为 1.0×10<sup>-8</sup> mol/L。 红的测定。经检测,样品在 792 mV 处无氧化峰, 说明样品中不含苋菜红或苋菜红的含量低于该方法 的检出限。在样品中加入适量的苋菜红标准溶液测 定回收率,结果如表 3 所示,回收率为 95.0%~ 96.5%。表明该方法可用于饮料中苋菜红的测定。

表 3 饮料样品中苋菜红测定结果(n=3)

Table 3 Results of determination of amaranth in soft drink

14 F,	極	3	•	(n=3)	)	
1	~U22	No. A		Total found/ $(\mu mol \cdot L^{-1})$	Recovery/ %	Relative standard deviation/%
	N.	1 10	<u>.</u> .	9.6	2.5	96.5
	)		. 0	<b>XW</b> 950	2.9	95.0
		S (	).1 🤇	0.096	3.4	96.0
	0	) *	<u>ø.</u>			



#### 2.7 饮料中苋菜红样品检测

将 MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 应用于饮料中苋菜

(MnO<sub>2</sub> 纳米棒-石墨烯复合膜修饰 破碳电极(MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO/GCE),研究了苋菜红 在该修饰电极上的电化学行为。实验发现,在 0.5 mol/L的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(pH=4.0) 中,苋菜红在修饰电极上于 792 mV 处产生了一灵 敏的氧化峰。与裸 GCE 相比,氧化峰电流增加了 约 38 倍,说明 MnO<sub>2</sub> NRs-ErGO 复合膜对苋菜红 具有明显的增敏作用。

(2)利用二阶导数线性扫描伏安法进行定量分析,峰电流与苋菜红的浓度在 2.0×10<sup>-8</sup>~1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 和 1.0×10<sup>-5</sup>~4.0×10<sup>-4</sup> mol/L 范围 内呈良好的线性关系,检出限为 1.0×10<sup>-8</sup> mol/L。

(3) MnO<sub>2</sub>NRs-ErGO/GCE 修饰电极性能稳 定、重现性好、抗干扰能力强,测定苋菜红快速、 准确,可用于食品、饮料等实际样品苋菜红检测。

#### 参考文献:

[1] ZALACAIN A, ORDOUDI S A, BLAZQUEZ I, et al. Screening method for the detection of artificial colours in saffron using derivative UV-Vis spectrometry after precipitation of crocetin[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22



(7): 607-615.

- [2] ALI H. Biodegradation of synthetic dyes: A review[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2010, 213(1-4); 251-273.
- [3] CARNEIRO P A, UMBUZEIRO G A, OLIVEIRA D P, et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1): 694-699.
- [4] HONG Y G, GU J D. Physiology and biochemistry of reduction of azo compounds by Shewanella strains relevant to electron transport chain[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 88(3): 637-643.
- [5] BLANCO C C, CAMPANA A M G, BARRERO F A. Derivative spectrophotometric resolution of mixtures of the food colourants Tartrazine, Amaranth and Curcumin in a micellar medium[J]. Talanta, 1996, 43(7): 1019-1027.
- [6] BAZREGAR M, RAJABI M, YAMINI Y, et al. In-tube electro-membrane extraction with a sub-microliter organic solvent consumption as an efficient technique for synthetic food dyes determination in foodstuff samples[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1410: 35-43.
- [7] TANG T X, XU X J, WANG D M, et al. A rapid and green limit test method for five synthetic colorant, in foods using polyamide thin-layer chromatography [1]. Food Analysics Methods, 2015, 8(2): 459-466.
- [8] HAN Q, WANG X, YANG Z, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @rGO doped molecularly imprinted polymer membrane based on magnetic field directed self-assembly for the determination of amaranth [J]. Talanta, 2014, 123: 101-108.
- [9] PEREZ-URQUIZA M, BELTRAN J L. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 898(2): 271-275.
- [10] ZHANG B, DU D, MENG M, et al. Determination of amaranth in beverage by indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) based on anti-amaranth monoclonal antibody[J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(7): 1498-1505.
- [11] ZHANG J, WANG M, SHENTU C, et al. Simultaneous determination of the isomers of Ponceau 4R and Amaranth using an expanded graphite paste electrode[J]. Food Chemistry, 2014, 160: 11-15.
- [12] JIAN J U, LI-PING G U O. Sensitive voltammetric sensor for amaranth based on ordered mesoporous carbon[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(5): 681-686.
- [13] CHANDRAN S, LONAPPAN L A, THOMAS D, et al. Development of an electrochemical sensor for the determina-

tion of Amaranth: A synthetic dye in soft Analytical Methods, 2014, 7(4): 741-746.

- [14] SUN W, JIAO K, WANG X, et al. Electrochemical studies of the reaction between albumin and amaranth and its analytical application [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 578(1): 37-43.
- [15] WANG M, GAO Y, SUN Q, et al. Ultrasensitive and simultaneous determination of the isomers of Amaranth and Ponceau 4R in foods based on new carbon nanotube/polypyrrole composites[J]. Food Chemistry, 2015, 172: 873-879.
- [16] JI L, ZHANG Y, YU S, et al. Morphology-tuned preparation of nanostructured resorcinol-formaldehyde carbonized polymers as highly sensitive electrochemical sensor for amaranth[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 779: 160175.
- [17] HANG Y, GAN T, WAN C, et al. Morphology-controlled electrochemical sensing amaranth at nanomolar levels using alumin ]. Analytica Chimica Acta, 2013, 764: 53-58.
- [18] WANG M, SUN Y WANG X, et al. Sensitive determination
   of Amaranth is winks by highly dispersed CNT in graphene oxide "water with the aid of small amounts of ionic liquid
   [J]. Kood Chemistry, 2015, 179: 318-324.
- [19] 任**外** 朱光明,任鹏刚.纳米石墨烯复合材料的制备及应用 分充进展[J].复合材料学报,2014,31(2):263-272.
- REN F, ZHU G M, REN P G. The latest advances in preparation and application of nano graphene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 263-272 (in Chinese).
  - [20] GAO Y, WANG L, ZHANG Y, et al. Electrochemical behavior of amaranth and its sensitive determination based on Pd-doped polyelectrolyte functionalized graphene modified electrode[J]. Talanta, 2017, 168: 146-151.
  - [21] GAN T, SUN J, HUANG K, et al. A graphene oxide-mesoporous MnO<sub>2</sub> nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel and efficient voltammetric sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 177: 412-418.
  - [22] GAN T, SHI Z, DENG Y, et al. Morphology-dependent electrochemical sensing properties of manganese dioxide-graphene oxide hybrid for guaiacol and vanillin[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147: 157-166.
- [23] FAN Z, YAN J, WEI T, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO<sub>2</sub> and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(12): 2366-2375.



- [24] LIL, RAJI A R O, TOUR J M. Graphene-wrapped MnO<sub>2</sub>graphene nanoribbons as anode materials for high-performance lithium ion batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(43): 6298-6302.
- [25] QIAN Y, LU S, GAO F. Preparation of MnO<sub>2</sub>/graphene composite as electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3517-3522.
- [26] 李传宝, 刘海辉, 苗锦雷, 等. 还原氧化石墨烯/MnO2 气凝胶 对甲醛的去除[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2831-2839. LICB, LIUHH, MIAOJL, et al. In removal of formaldehyde with reduced graphene oxide/MnO<sub>2</sub> aerogel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2831-2839 (in Chinese).
- DENG P, XU Z, KUANG Y. Electrochemically reduced gra-[27] phene oxide modified acetylene black paste electrode for the sensitive determination of bisphenol A[J]. Journal of Electro-
- [28]

C, 2014, 35: 54-60.

- [29] DENG P, XU Z, LI J. Simultaneous voltammetric determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol based on an acetylene black paste electrode modified with a graphene-chitosan composite[J]. Microchimica Acta, 2014, 181(9-10); 1077-1084.
- [30] HE Q, LIU J, LIU X. Preparation of Cu<sub>2</sub>O-reduced graphene nanocomposites modified electrode towards ultrasensitive dopamine detection [J]. Sensor, 2018, 18(1); DOI: 10.3390/s18010199.
- [31] HUMMERS J R W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [32] LAVIRON E. General expression of the linear potential swep voltammogram in the case of diffusionless electrochemcal systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and
- Linernistry 1979, 101(1); 19-28. Liner as the voltammetric sensor for select tive determination of tryptophan in the presence of historic centrations of tyrosine[J]. Materials Science and Kigineering the the truth of the t

# 《复合材料学报》征稿简则



#### 1 征稿范围

本刊主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创新性、高水平和具有重要意义的原始性研究学术论文,以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章。

刊载范围:纤维、颗粒或晶须等增强体增强聚合物基、金属基、陶瓷基等复合材料及其复合薄膜或复合涂 层材料(包括:结构、功能、生物骨结构、电子、建筑等复合材料)的制备、性能、设计等。

#### 2 投稿要求和注意事项

(1) 网络远程投稿,请登录:http://fhclxb.buaa.edu.cn(百度搜索复合材料学报(北京航空航天大学和中国复合材料学会主办)官网,谨防假冒网站)。

(2)请投稿时务必在投稿界面提交全部作者签名的"版权转让协议及投稿承诺"和"保密审查证明"(加 盖保密单位公章(红章))(从学报网站"下载中心"下载)。

(3)来稿应观点明确,论据充分,数据可靠,层次分明,文理通顺,文字精炼。对于缺乏创新的实验报告、 计算报告以及一般综述性稿件(研究生开题报告),本刊不予刊登。

(4)文题、作者姓名(一般不超过6人)、作者单位及所在城市和邮编、摘要、关键词及正文中的图表题均需中英文对照(文章作者及单位一旦确定,不得随意增减或调整)。

(5)论文题目应简洁、准确,不宜使用缩略词;中英文 要内容应金 研究目的、方法及研究结果和结论 (不含或减少研究背景信息,英文摘要撰写具体要求请 见本刊网站 Ei 文摘要求");中英文摘要应一致;字数:中文摘要一般 200~300 字左右,英文摘要 300 400 词。中文文关键词 数为 5~8 个(英文关键词请 参考本刊网站"Keywords for Composites")。

参考本刊网站"Keywords for Composites")。 (6)来稿请务必做到清稿定稿。公式应通篇分别编号文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国 家标准,非许用单位,务请换算成许用单位。注意容易是 着的外文字 的文种、大小写、正斜体及上下角标的 正确书写。文中外国人名、术语统一为英文,不宜 C用中文译法 O

(7) **文中只附必要的图或表, 密表内容不能重复**, 并应注意文一图/文一表的一致性(如:曲线变化趋势、数据、符号等)。图题、表题应有中英文对照。表格应采用三线表形式(可加横辅线),图、表内文字以英文表述。

(8) 原稿中的插图不得使用扫描图或下载的图文件。曲线插图请提供计算机软件绘制的黑白(或灰度) 插图文件,照片(仪器摄制后数据直接存盘)反差。中,层次分明,清晰度高。

(9)结论以(1)、(2)、(3)……形式列出重要研究结果结论(包括重要结果数据)。

(10)参考文献只择最主要的列入(一般应不少于 10条),未公开发表的资料请勿引用。参考文献应按 文中出现的先后顺序编排,其注录格式采用顺序编码制([1],[2]…)。中文参考文献,请在该条下附英译项。 参考文献格式请见本刊网站"参考文献著录格式"或近期学报参考文献格式。

(11) 文稿中引用他人研究成果时,务请按《著作权法》有关规定指明原作者姓名,文题及来源,在参考文献中写明,否则由此引发的责任由投稿人自负。

#### 3 投稿约定

(1) 原稿必须是在中外文正式刊物上未发表的论文。本刊严禁一稿多投、重复内容多次投稿及不同文 种重复投稿。一旦发现上述情况,稿件将按退稿处理,作者本人的稿件今后将不被录用。

(2)稿件审稿结果在三个月内通知作者,在此其间,作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间 较长,如果作者决定改投他刊或撤回,请通知编辑部后,再进行处理。

(3) 在稿件的修改过程中,若超过稿件修改时限 30 日,编辑部将以作者返回修改稿日期作为投稿日期。

(4) 文责自负,编辑部有权对稿件做技术性、文字性修改,在征得作者同意后可以进行有关内容的修改。

(5)论文发表后,版权即属于编辑部所有(包括上网的版权)。

(6)作者需交纳发表费;期刊出版后,赠寄当期《复合材料学报》2册,单行本6份。

## 欢迎订阅《复合材料学报》



《复合材料学报》(月刊)是中国复合材料领域的基础性、学术性科技期刊;主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创造性、高水平和有重要意义的最新研究成果的论文,以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章;所刊载的研究成果对科学研究具有参考价值,对生产实践具有指导作用。

《复合材料学报》的学术影响力和办刊质量不断提高,2017年再次被评选为"中国精品 科技期刊",2009年度入选"百种中国杰出学术期刊",2012年入选"中国最具国际影响力学 术期刊"(TOP5%)。《复合材料学报》是美国工程索引《Ei Compendex》源期刊;同时被 Elsevier《Scopus》、美国化学文摘《CA》、俄罗斯文摘杂志《AJ》、美国应用力学评论《Appl. Mech. Rev.》(《AMR》)、剑桥科学文摘(工程类)《CSA2》等国际检索系统收录。

《复合材料学报》国内外公开发行,邮发代号:80-413 ncl<sup>4D</sup>, bu<sup>22</sup>, e<sup>du</sup>, cn ncl<sup>4D</sup>, bu<sup>22</sup>, e<sup>du</sup>, cn hateriae Compositae Sinica 刊号: ISSN 1000-3851; CN 11-1801/TB 每期定价 60 元, 全年定价 720 元 复合材料学报 Monthly, Started in 1984 Fuhe Cailiao Xuebao 月刊, K 第 35 卷 第 11 期 2018 年 1 November 2018 Administrated by Ministry of Industry and Information 主管单位:工业和信息化部 Technology of the People's Republic of China 主办单位:北京航空航天大学 Sponsored by Beihang University (BUAA) 中国复合材料学会 Chinese Society for Composite Materials 编:章明秋 ŧ Chief Editor: Prof. Zhang Mingqiu 编辑出版:《复合材料学报》编辑部 Edited and Published by Editorial Office of 电话:(010)82316907(5973),82338527 Acta Materiae Compositae Sinica Tel: 0086-010-82316907(5973), 82338527 XX 址: http://fhclxb. buaa. edu. cn http://fhclxb. buaa. edu. cn 印 刷:北京科信印刷有限公司 Printed by Beijing Kexin Printing Co., Ltd 发 行:北京报刊发行局 Distributed by Beijing Bureau for Distribution of 发行范围:国内外公开发行 Newspapers and Journals ISSN 1000-3851 ISSN 1000-3851 (国际标准刊号) ŦIJ CN 11-1801/TB (国内统一刊号)



**国内定价:** 60.00 元 **邮发代号:** 80-413