湿热环境对 PMMA 混杂纳米复合材料性能的影响

王柏臣,刘永娜,李伟,高禹

(沈阳航空航天大学 航空航天工程学部 材料学系, 沈阳 110136)

摘要:目的 研究湿热环境对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混杂纳米复合材料性能的影响。方法 利用制备的水 包油型杂化乳液稳定剂 EMI/GO/CNTs 稳定以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为油相的水包油型 Pickering 乳液,用 偶氮二异丁氰(AIBN)为引发剂,引发 Pickering 乳液进行悬浮聚合,聚合产物为 PMMA 混杂纳米复合材料。 将 PMMA 混杂纳米复合材料模压成型,分别在室温及 50 ℃下进行水浸吸湿实验。采用光学显微镜对 Pickering 乳液液滴形貌进行分析,通过复合材料的质量变化、动态力学分析测试、导电性测试,对复合材 料的吸湿率、玻璃化转变温度及导电性变化进行分析。结果 用 EMI/GO/CNTs 稳定的以 MMA 为油相的水 包油型 Pickering 乳液具有良好的稳定性,乳液液滴的尺寸分布范围较窄,分布较均匀。复合材料的吸湿速度和平 衡吸湿率不同,50 ℃水浸比 25 ℃水浸的复合材料的吸湿速度快且平衡吸湿率大。湿热后复合材料的吸湿速度和平 衡吸湿率不同,50 ℃水浸比 25 ℃水浸的复合材料的吸湿速度快且平衡吸湿率大。湿热后复合材料的玻璃化 转变温度基本不变。复合材料经湿热环境处理后电导率升高 1~2 个数量级。结论 利用制备的杂化乳液稳定 剂制备出 Pickering 乳液并进行悬浮聚合、模压成型,制备出 PMMA 复合材料。经水浸湿热处理后的复合材 料,其吸湿率和电导率均有一定变化,玻璃化转变温度基本不变。 关键词:氧化石墨烯;碳纳米管;湿热性能;动态力学分析;导电性能

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2018.02.007

中图分类号: TJ04; TB332 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0036-05

Effects of Hygrothermal Environment on Properties of PMMA Hybrid Nanocomposites

WANG Bai-chen, LIU Yong-na, LI Wei, GAO Yu (Faculty of Aerospace Engineering, Department of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

ABSTRACT: Objective To study effects of hygrothermal environment on properties of polymethyl methacrylate (PMMA) nanocomposite. **Methods** A methyl methacrylate (MMA) in water Pickering emulsion stabilized by EMI/GO/CNTs, hybrid emulsion stabilizers, was prepared. PMMA nanocomposites were obtained via Pickering suspension polymerization with azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. PMMA nanocomposites were molded by compression molding. Moisture absorption experiments were carried out at room temperature and 50 °C respectively. Pickering emulsion droplets were analyzed by optical microscopy, and dynamic mechanical analysis, quality test, conductivity test were taken to value glass transition temperature, moisture absorption rate and electrical conductivity of the composites. **Results** The oil in water Pickering emulsion stabilized by EMI/GO/CNTs, with MMA as oil phase, showed good stability. The droplet size distribution range was narrow and the droplet distribution was homogeneous. The moisture absorption of the composite increases with time and was basically unchanged after the equilibrium state of moisture absorption was achieved. The moisture absorption rate and equilibrium moisture absorption

收稿日期: 2017-09-13; 修订日期: 2017-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50703024, 51373102)

通讯作者:王柏臣(1973-),男,黑龙江人,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基复合材料。

rate of water immersion composite materials were different at different temperatures. The moisture absorption rate of the composite at 50 $^{\circ}$ C was faster than that at 25 $^{\circ}$ C, and the rate of equilibrium moisture absorption was greater than that of 25 $^{\circ}$ C. The glass transition temperature of composites was almost unchanged under hygrothermal conditions. The conductivity of composite after hygrothermal test was increased by 1~2 orders of magnitude than that of dry composite. **Conclusion** PMMA composite is prepared after the formation of stable Pickering emulsion with novel GO/CNTs hybrid emulsion stabilizer EMI/GO/CNTs as a particle stabilizer, via Pickering suspension polymerization, which is used to elaborate PMMA composites through compression molding technique. The moisture absorption rate and electrical conductivity of the composite materials after the hygrothermal test are partially changed. Glass transition temperature of the composite materials is basically unchanged.

KEY WORDS: graphene oxide; carbon nanotubes; hygrothermal properties; dynamic mechanical analysis; electrical conductivity

碳纳米材料在光、电、热、力、磁等方面具有优 异的性能,因此将碳纳米材料应用在聚合物基复合材 料成为研究热点^[1]。树脂基复合材料的应用条件常伴 有一定的水分和温度,这两个环境因素会对复合材料 的力学性能、电性能等产生影响^[2]。湿热环境是使材 料发生老化的重要环境因素之一^[3-6]。复合材料湿热 老化机理通常分为:基体的老化、纤维的老化和界面 的老化^[7]。水分子的吸收使复合材料基体发生溶胀, 增强了树脂基体的塑性,降低材料刚性^[8-9]。湿热条 件下,水分子在树脂基体中扩散,使基体溶胀,湿热 过程中一部分链段会发生解交联以及断裂。基体溶 胀、基体的裂纹扩展以及水分子渗透到界面处对其粘 结能力的破坏使界面老化^[10],湿热环境使材料的性能 发生了不同程度的影响^[11-14]。因此纳米复合材料在湿 热环境下的性能具有研究价值。

文中利用水热法制备具有一定两亲性的杂化乳 液稳定剂 EMI/GO/CNTs,利用 EMI/GO/CNTs 稳定以 MMA 为油相的水包油型 Pickering 乳液。通过悬浮聚 合制备 PMMA 混杂纳米复合材料并对其进行模压成 型。利用光学显微镜对 Pickering 乳液进行形貌观察。 通过对复合材料湿热实验、动态力学性能测试、导电 性测试,分析了复合材料在不同温度下水浸吸湿率的 变化,动态力学性能以及导电性的变化规律及原因。 给出了湿热环境对 PMMA 纳米复合材料动态力学以 及电性能等性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验所用主要材料有:鳞片石墨;浓硫酸;高锰酸钾;30%过氧化氢;浓盐酸;2-乙基-4-甲基咪唑; 羧基化碳纳米管 CNTs(-COOH);甲基丙烯酸甲酯 (MMA);偶氮二异丁氰(AIBN)(以上试剂均为分析 纯);去离子水。

仪器与表征方法:利用透反射偏光显微镜(MP41,中国 Mshot 公司)对 Pickering 乳液液滴大小及分布情

况进行观察;利用数码相机(D3200,日本 Nikon 公司)对 Pickering 乳液拍照。利用精密电子天平(BT25S,德国 Sartorius 公司)对试样进行称量,每次试样称量3次取平均值,计算吸湿率。利用动态力学热分析仪(Q800,美国 TA 公司)分别对干燥的,25、50℃水浸后的 PMMA 复合材料进行测试。加载方式为单悬臂梁,频率为1Hz,升温速率为5℃/min,温度范围为35~180℃。利用高阻计(6517B,德国 Keithley 公司)测试 PMMA 复合材料的导电性能。

1.2 氧化石墨烯的制备

用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯 (GO)^[15]。在0℃冰水浴下,将2.5g天然鳞片石墨在 搅拌下缓慢加入到装有 60 mL 浓硫酸的三口烧瓶中, 持续搅拌 30 min 后, 在 30 min 内缓慢加入 9 g 高锰 酸钾。保持温度不高于 20 ℃反应 2 h。将烧瓶转移到 35℃的水浴中锅进行中温反应2h。再向三口烧瓶中 滴加 60 mL 去离子水, 在水浴锅温度 90 ℃下继续搅 拌 30 min, 控制温度不高于 95 ℃。最后向三口烧瓶 中加入适量的 30%双氧水, 直至三口烧瓶中没有溅射 现象,混合物由黑棕色变为亮黄色,并且不再有气泡 产生。再在室温下继续搅拌 10 min,将混合物倒入 500 mL 大烧杯中,静置一夜。先用适量 10%盐酸洗 涤混合物,取部分混合溶液加入 BaCl₂溶液检测,若 无沉淀,则再用去离子水多次洗涤至中性,去除杂质 和离子,然后超声分散 60 min,进行冷冻干燥,得到 干燥的 GO。

1.3 混杂乳液稳定剂的制备

将一定量的 GO 加入到去离子水中,利用超声波 细胞粉碎机在冰水浴中超声 30 min 后,加入一定量 与 GO 成一定比例的 CNTs(—COOH),继续超声 2 h, 使 GO 和 CNTs(—COOH)形成均匀的水悬浮液。再在 超声后的 GO/CNTs(—COOH)悬浮液中加入与 GO 等 质量的 2-乙基-4-甲基咪唑,在 30 ℃下磁力搅拌 20 min,使 2-乙基-4-甲基咪唑充分溶解在水中。最后将 混合液倒入三口烧瓶中,在 90 ℃下持续搅拌反应 2 h, 得到 O/W 型混杂乳化剂 EMI/GO/CNTs。

1.4 Pickering 乳液的制备

将制备好的 O/W 型杂化稳定剂水分散液超声处 理 30 min,使其更好地分散。取一定量的 MMA 加入 到 O/W 型杂化稳定剂水分散液中,用超声波细胞粉 碎机在 150 W 功率下超声处理 10 min,得到 O/W 型 MMA 为油相的 Pickering 乳液。

1.5 碳纳米复合材料的合成

取 0.5 g AIBN 溶解在 50 g MMA 中,将混合物 与稳定剂水溶液用超声波细胞粉碎机进行超声处理 10 min,形成 Pickering 乳液。将 Pikering 乳液倒入 500 mL 三口烧瓶中,将三口烧瓶移至 80℃恒温水浴锅中, 在冷凝条件下搅拌反应 6 h。将反应后的产物用热的去 离子水抽滤,最后在鼓风干燥机中 90℃干燥 48 h。将 干燥后的产物放置在模具中,放在模压机中,200℃ 预热 1 h,220℃下 30 min,加压至 10 MPa,保持 220℃/ 10 MPa 条件下 3 h。在模压机中保压冷却至室温,得 到了 EMI/GO/CNTs/PMMA 混杂纳米复合材料。

2 结果及分析

2.1 Pickering 乳液液滴形貌

以 MMA 为油相的 Pickering 乳液的照片及放大 600 倍的光学显微镜图如图 1 所示。图中 GO 的质量 浓度为 2 mg/mL, GO 与 CNTs 的质量比为 4:1。图 1 中左侧数码照片是乳液形成 8 h 后拍摄的,可以看出 乳液稳定性良好,并未见明显的分层。通过光学显微 镜图片可以看出,乳剂的液滴粒径分布范围较窄,液 滴分布较均匀。杂化乳液稳定剂在形成 Pickering 乳 液时分布在 MMA 和水的表面。稳定剂的亲水性主要 由 GO 上未被还原含氧基团提供的,这部分含氧基团 倾 向 于 和 水 接 触 。稳 定 剂 的 疏 水 性 主 要 由 CNTs(—COOH)上 sp²结构提供的。Pickering 乳液在 乳化过程中,系统的自由能降低,这是因为稳定剂具 有类似于 GO 的较高的比表面积,稳定剂包裹在 MMA 液滴的表面分散在水中,形成水包油型 Pickering 乳液。



图 1 Pickering 乳液的照片和光学显微镜照片

2.2 吸湿率分析

图 2 是复合材料在 25 ℃和 50 ℃水浸实验后的吸 湿率随时间变化的曲线。吸湿率定义为材料在湿态环 境下吸水过程中,试样质量变化量与初始质量的比 值。由图 2 可以看出,不同温度下复合材料水浸实验 的吸湿速度和平衡吸湿度率有明显差异。50 ℃的试样 比 25 ℃的先到达饱和吸湿率,且 50 ℃的饱和吸湿率 较 25 ℃的高。原因一方面是温度越高,水分子能量 越大,水分子的运动速度越快,水分子运动到复合材 料的交联网络中的数量越多,速度越快。另一方面, 温度升高导致聚合物链段运动能力越强,导致链段活 动空间变大,增加了吸湿量。因此温度越高,复合材 料的吸湿速度和平衡吸湿度率越大。



图 2 25 ℃与 50 ℃水浸实验后复合材料的吸湿率曲线

复合材料的吸湿率随时间变化的曲线可以分为 三个过程。第一个过程为复合材料吸水的初始阶段, 从图 2 中显示为曲线斜率较大的部分,可以看出,复 合材料吸湿率在前期 0~40 h 内快速增长, 吸湿的初 始阶段,材料吸收水的质量随着时间的平方根呈线性 增加。前期水分子主要是通过毛细作用进入复合材料 中的界面及空隙,小部分水分子通过扩散进入树脂基 体,水分子以毛细作用进入复合材料比扩散进入的速 度更快且更突出。第二个过程在 40~510 h 阶段,复 合材料吸湿率增加逐渐变缓,这部分水分子主要以渗 透扩散的方式进入树脂基体和界面,直到达到饱和状 态。第三个过程为材料吸湿 510 h 以后, 该过程复合 材料的吸湿率趋于平稳,此时可以认为复合材料达到 吸湿平衡。25℃的平衡吸湿率约为1.35%, 50℃的平 衡吸湿率约为 1.68%。50 ℃试样比 25 ℃先达到复合 材料的吸湿平衡点。

在材料吸水的初始阶段,可以用 Fick 第二定律 来描述水的扩散行为,如式(1):

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial^2 Z} \tag{1}$$

式中: *M* 为吸湿率; *D* 为扩散系数; *t* 为吸湿时间;*Z* 为厚度。*t* 时刻时复合材料的吸湿率*M*_t 如式(2):

$$M_{t} = \frac{W_{t} - W_{0}}{W_{0}} \times 100\%$$
⁽²⁾

式中: W_0 和 W_t 分别为试样在起始时刻和t时刻的质量。扩散系数D可由式(3)求得:

$$D = \pi \left(\frac{Z}{4M_{\infty}}\right)^2 \left(\frac{M_{t_2} - M_{t_1}}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2 \tag{3}$$

式中: M_{∞} 为试样饱和吸湿率;Z为试样的厚度; M_{t_1}, M_{t_2} 分别是 t_1 和 t_2 时刻试样的吸湿率。

2.3 动态力学分析

不同湿热环境的复合材料的损耗因子与温度的 关系如图 3 所示。结果表明,吸湿后的复合材料的玻 璃化转变温度向低温方向移动,50℃水浸吸湿实验后 的复合材料的玻璃化转变温度较 25 ℃的小。干燥复 合材料的玻璃化转变温度为129.4℃,复合材料在25, 50 ℃水浸 607 h 后的玻璃化转变温度分别为 128.6, 128.1 ℃,分别比干燥的复合材料的玻璃化转变温度 下降了 0.8, 1.3 ℃。25, 50 ℃水浸湿热实验后玻璃 化温度变化率分别为 0.62%和 1.00%。可以看出, 吸 湿前后复合材料玻璃化转变温度基本不变。由于复 合材料吸水后,树脂基体发生溶胀,这会导致分子 间间距变大,树脂基体吸湿塑化导致材料刚度下降。 湿热条件下,水分子先是进入到复合材料内部含有 的微孔隙中,随着时间的延长,水分子会逐渐进入 到树脂交联网络的内部及复合材料界面,产生毛细 作用,由毛细现象产生的压力称为毛细压力[16],毛 细压力ΔP。见式(4):

$$\Delta P_{\rm c} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \tag{4}$$

式中: r 为产生毛细作用时的有效半径; γ 为表 面张力; θ 为 接触角。



图 3 干燥/25,50 ℃水浸实验后复合材料的损耗因子 (tan δ)温度谱图

毛细压力的存在会导致树脂基体内部产生微小 的裂缝及损坏,致使水分子在材料内部的进一步扩 散。这也使裂纹进一步增长,如此循环往复,使基体 破裂,聚合物大分子溶胀、断裂甚至解交联。进而使 复合材料的玻璃化转变温度向低温方向移动^[17-20]。经 过 607 h 不同温度的湿热实验后, 25 ℃和 50 ℃水浸 吸湿实验后复合材料的玻璃化转变温度基本不变,故 甲基丙烯酸甲酯混杂纳米复合材料具有优异的耐湿 热性能。

2.4 导电性分析

图 4 为 25 ℃和 50 ℃水浸实验复合材料的电导率 随温度变化谱图。由图 4 可见,干燥的 PMMA 混杂 纳米复合材料的电导率是 7.77E-10, 25 ℃和 50 ℃水 浸实验 607 h 后复合材料电导率分别为 6.35E-09 和 2.64E-08。碳纳米粒子以稳定剂的方式包裹在 PMMA 聚合物微球的表面,微球与微球通过模压成型的方式 相互贴合在一起,在材料内部形成一个导电网络,使 PMMA 混杂纳米复合材料具有一定的导电性。图 4 实验结果表明, 25 ℃和 50 ℃水浸实验后复合材料比 干燥复合材料的电导率分别高出一个和两个数量级。 50 ℃水浸实验后复合材料的电导率高于 25 ℃的复合 材料。这是由于一方面复合材料在湿热过程中,复合 材料内部吸收了极性较高的水分子,温度越高,吸收 的水分子越快越多。水分子在复合材料中扩散使复合 材料电导率变大。另一方面,水分子的进入导致树脂 基体溶胀,这使得 PMMA 聚合物微球在复合材料中 排列更加紧实,导电碳网络更加完善,所以25℃和 50 ℃水浸实验后复合材料比干燥复合材料的电导率 分别高出一个和两个数量级。



图 4 25,50 ℃水浸实验复合材料的电导率随温度变化

3 结论

1)用制备的杂化乳液稳定剂 EMI/GO/CNTs 可 以与 MMA 形成稳定的 Pickering 乳液,乳液液滴尺 寸分布范围较窄,液滴分布较均匀。

2)温度越高,复合材料的吸湿速度越快,吸湿 率越大。

3)与未经湿热处理的干燥复合材料相比,湿热 条件对复合材料的刚度和玻璃化转变温度影响不大。

4) 25 ℃和 50 ℃水浸湿热实验后复合材料比干燥 复合材料的电导率分别高出一个和两个数量级。

参考文献:

- ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications
 [J]. Advanced Materials, 2010, 41(45): 3906-3924.
- [2] HU H, SUN C T. The Characterization of Physical Aging in Polymeric Composites[J]. Composites Science & Technology, 2000, 60(14): 2693-2698.
- [3] YU F, YU-TING H E, TAO A N, et al. Influence of Hygrothermal Environment on Compressive Buckling and Post-buckling Performance of Aero Composite Stiffened Panel[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(5): 81-88.
- [4] ZAI B A, PARK M K, CHOI H S, et al. Effect of Moisture Absorption on Damping and Dynamic Stiffness of Carbon Fiber/Epoxy Composites[J]. Journal of Mechanical Science & Technology, 2009, 23(11): 2998-3004.
- [5] JIANG B K, XU J, LI Y H. Flapwise Vibration Analysis of a Rotating Composite Beam Under Hygrothermal Environment[J]. Composite Structures, 2014, 117: 201-211.
- [6] BAIJIASTED E, NUTT S R. Moisture Absorption of Unidirectional Hybrid Composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2012, 43(1): 158-164.
- [7] 曾玮.碳纤维缠绕复合材料 NOL 环的湿热老化行为[D].北京:北京化工大学,2008.
- [8] ZHENG X T, LI Y, LIU H Y, et al. Effects of Wet/Hot Spectrum Aging on Strength of Composite Laminates[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1998, 19(4): 462-465.
- [9] YOUSSEF Z, JACQUEMIN F, GLOAGUEN D, et al. A Multi-Scale Analysis of Composite Structures: Application to the Design of Accelerated Hygrothermal Cycles[J]. Composite Structures, 2008, 82(2): 302-309.
- [10] LUO H L, LIAN J J, WAN Y Z, et al. Moisture Absorption in VARTMed Three-dimensional Braided Carbon-Epoxy Composites with Different Interface Conditions[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 425(1): 70-77.
- [11] GU H. Dynamic Mechanical Analysis of the Seawater

Treated Glass/Polyester Composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(7): 2774-2777.

- [12] KOOTSOOKOS A, MOURITZ A P. Seawater Durability of Glass-and Carbon-Polymer Composites[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(10): 1503-1511.
- [13] DAVIES P, POMIES F, CARLSSON L A. Influence of Water Absorption on Transverse Tensile Properties and Shear Fracture Toughness of Glass/Polypropylene[J]. Journal of Composite Materials, 1996, 30(9): 1004-1019.
- [14] SELZER R, FRIEDRICH K. Mechanical Properties and Failure Behaviour of Carbon Fibre-Reinforced Polymer Composites under the Influence of Moisture[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 1997, 28(6): 595-604.
- [15] 吴洪鹏. 石墨烯的制备及在超级电容器中的应用[D]. 北京:北京交通大学, 2012.
- [16] WANG B, ZHOU X, YIN J, et al. Investigation on Some Matrix-Dominated Properties of Hybrid Multiscale Composites Based on Carbon Fiber/Carbon Nanotube Modified Epoxy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(2): 990-996.
- [17] ZHENG Q, MORGAN R J. Synergistic Thermal-Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and Their Carbon Fiber Composites[J]. Journal of Composite Materials, 1993, 27(15): 1465-1478.
- [18] SUH D W, KU M K, NAM J D, et al. Equilibrium Water Uptake of Epoxy/Carbon Fiber Composites in Hygrothermal Environmental Conditions[J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35(3): 264-278.
- [19] GUMEN V R, JONES F R, ATTWOOD D. Prediction of the Glass Transition Temperatures for Epoxy Resins and Blends Using Group Interaction Modelling[J]. Polymer, 2001, 42(13): 5717-5725.
- [20] NOGUEIRA P, RAMIREZ C, TORRES A, et al. Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 80(1): 71-80.