

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.002

MC 尼龙 / 氧化石墨烯复合材料的制备和性能^{*}

王玉丰¹, 李金焕², 王芦芳²

(1. 江苏格美高科技发展有限公司, 江苏南通 226009; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要:采用改进 Hummers 方法制备了氧化石墨烯(GO),将GO与MC尼龙原位聚合制备MC尼龙/GO复合材料。采用傅立叶变换红外光谱、X射线光电子能谱以及热重分析方法对GO及MC尼龙/GO复合材料进行了表征分析。热分析结果表明,MC尼龙/GO复合材料的初始分解温度大于280℃,GO与MC尼龙分子量间存在一定程度的相互作用,使得高温下残余物质质量增大。复合材料的力学性能研究表明,GO的加入可使弯曲性能大幅度增加,当质量分数达到1.0%时,弯曲强度最大达到119.4 MPa;但GO的少量加入可能大幅影响MC尼龙的结晶性质,随GO含量的增加,复合材料拉伸强度呈现出先下降后增加的趋势。

关键词:氧化石墨烯;MC尼龙;复合材料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0006-05

Preparation and Properties of MC Nylon / Graphene Oxide Composites

Wang Yufeng¹, Li Jinhuan², Wang Lufang²

(1. Jiangsu Gemei High-Tech Development Co. Ltd., Nantong 226009, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : Modified Hummers method was used to prepare graphene oxide(GO). MC nylon / graphene oxide composites were prepared through in-situ polymerization with graphene oxide addition. Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and thermogravimetric analysis(TGA) were used to characterize GO and MC nylon / GO composites. TGA results show that the onset degradation temperature of the composites is above 280 °C and there is a certain degree of interaction between GO and MC nylon, which leads to a less weight loss for the composites at high temperatures. The investigation of the mechanical properties of MC nylon / GO composites confirms that the flexural properties are greatly improved due to GO addition and the maximum flexural strength is up to 119.4 MPa for the composites containing 1.0% GO. Compared with that of MC nylon, the tensile strength of the composites decreases firstly and then increases again with GO content possibly due to the crystal behavior change derived from the GO addition.

Keywords : graphene oxide ; MC nylon ; composite

浇铸尼龙(MC尼龙)是一种性能优异的工程塑料,它是在常压下,将熔融己内酰胺单体用碱性物质作催化剂,与活化剂等助剂一起制成待聚单体直接浇铸,使物料在模具内快速聚合,凝结成坚韧的固体胚件,再经过有关工艺处理,得到预定的制品。MC尼龙具有高强度、良好的回弹性和耐磨自润滑性、吸声、减震以及摩擦系数低和化学稳定性好等多种独特性能,其应用几乎遍布所有的工业领域^[1]。MC尼龙生产过程短、工艺简单、成本较低,所以MC尼龙的生产企业大多为中小型企业,他们生产的MC尼龙制品普遍存在韧性差、热稳定性低等缺陷;另外,MC尼龙制品冲击强度偏低,在制作大型制品时这种缺点更加明显。再者,MC尼龙产品虽有高于其它材料的抗磨减摩性,但润滑性能还是不

能满足实际工况要求,特别在一些死角区表现出耐磨性能不够、磨损率偏大的缺点^[2]。

针对MC尼龙进行改性是提高性能改善其缺陷的有效手段^[3],如常用纤维和粉末材料进行增韧改性^[4-5],采用炭黑或液体润滑剂进行减磨改性等^[6],但是,传统的改性剂和方法大多只能使MC尼龙单方面的性能提高,与此同时其它性能会被削弱。纳米材料由于尺寸小,比表面积大,从而使其不同于

^{*} 江苏省博士后基金资助项目(1301056B),中国博士后基金项目资助(2013M541660),航空科学基金项目(2014ZF52070),江苏省三维打印装备与制造重点实验室开放课题资助项目(BM2013006)

联系人:王玉丰,高级工程师,主要从事化工或化学材料的开发和应用研究

收稿日期:2015-09-16

一般的宏观材料,利用纳米粒子对 MC 尼龙进行改性为目前研究热点之一,可以获得独特优异的性能。

石墨烯是新型纳米碳材料,具有一维片层结构,其独特的电子结构赋予石墨烯极其优异的力学性能和结构刚性,以其作纳米添加物改性聚合物制备复合材料是石墨烯重要的应用方向之一,添加极少量石墨烯即可获得力学性能或电学性能的大幅度提高^[7]。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的前驱体,是制备石墨烯聚合物复合材料最常用的添加物之一。为促进分散,增强 GO 与聚合物的界面结合,很多文献报道对 GO 进行功能化改性,使复合材料制备复杂化^[8-10]。已有报道认为 GO 为双亲结构,对极性和非极性聚合物均有亲和性,实现了不相容的尼龙 6 与聚偏氟乙烯(PVDF)的增容^[11]。另外,GO 表面具有丰富的含氧官能团,理论上可以与 MC 尼龙通过氢键或化学键作用,达到良好的分散,但目前用纯粹 GO 改性 MC 尼龙的报道很少。

笔者采用纯粹 GO 作为纳米添加物原位聚合改性 MC 尼龙,制备 MC 尼龙/GO 复合材料,初步研究了 GO 对尼龙聚合的影响以及 MC 尼龙/GO 复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,成都格雷西亚化学技术有限公司;

天然石墨:分析纯,上海华谊集团华原化工有限公司;

85% 水合肼:分析纯,上海久亿化学试剂有限公司;

盐酸、浓硫酸、高锰酸钾、浓硝酸、30% 双氧水、 P_2O_5 、 $K_2S_2O_8$ 、氢氧化钠及己内酰胺:分析纯,国药化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus670 型,美国 Nicolet 公司;

热重差热同步分析(TGA)仪:TG/DTA6300 型,日本 Seiko 公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:Escalab 250 型,日本 Thermo Electron 公司;

万能试验机:CMT5105 型,游鸿测试技术(上海)有限公司。

1.3 试样的制备

(1) GO 的制备。

将 10 g $K_2S_2O_8$ 和 10 g P_2O_5 加入 50 mL, 90 °C 的浓硫酸中,搅拌 30 min;缓慢加入 10 g 天然石墨,在 80 °C 下反应 10 h,冷却至室温,加入 1 L 去离子水,静置过夜,经水洗、干燥后得到预氧化石墨。

将干燥的预氧化石墨继续氧化。冰浴条件下,将 5 g 预氧化石墨加入 150 mL 浓硫酸和 10 mL 浓硝酸混合溶液中,搅拌 1 h,再向溶液中慢慢加入 25 g 高锰酸钾,继续搅拌 11 h;将溶液升温至 39 °C,反应 4 h;再添加 150 mL 蒸馏水,将溶液升温至 90 °C,反应 1 h。待溶液温度冷却至室温,加入 1.4 L 去离子水和 100 mL 的 30% 过氧化氢溶液,得到亮黄色悬浮液。用 1 mol/L 稀盐酸和去离子水洗涤产物,超声剥离 100 h,在 10 000 r/min 下离心 20 min 取上层清液,透析至中性,将产物在 40 °C 下干燥,得到 GO 固体。

(2) MC 尼龙/GO 复合材料的制备。

将己内酰胺与 GO 装入干燥的三口烧瓶中,加热熔融,然后超声分散 1 h,使 GO 在基质中分散均匀,将混合物体系加热至 135 °C,抽真空(保持真空度大于 0.1 MPa)脱水,持续 20 min,加入一定量氢氧化钠,继续抽真空,反应 15~20 min,加热至 170 °C 左右,加入一定量的 TDI,快速搅拌均匀,然后迅速浇铸到已经预热的模具中,保温 30 min,自然降至室温,脱模,制备流程如图 1 所示。

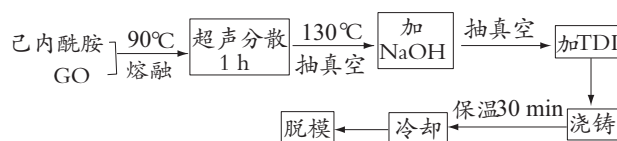


图1 MC 尼龙/GO 复合材料制备工艺流程图

1.4 表征分析

FTIR 分析:采用溴化钾压片法,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ;

TG 分析:测试条件为 N_2 气氛,温度为 30~700 °C,升温速率为 5 °C/min;

用 XPS 对 GO 的元素组成进行测试,采用 AlK_{α} (1 486.6 eV) 为 X 射线源,功率为 250 W,污染碳峰 285 eV 为标定标准,分析室真空度大于 1×10^{-6} Pa;

拉伸、弯曲性能分别按照 GB/T 2569-1995 和 GB/T 2570-1995 测试,加载速率均为 2 mm/min。

2 结果和讨论

2.1 GO 的表征

图 2 为天然石墨和 GO 的 FTIR 谱图。天然

石墨的 FTIR 光谱曲线较平滑,官能团的特征吸收峰都较弱,仅在 1600 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处出现 C=C 石墨骨架振动峰。而 GO 出现明显的官能团特征吸收峰, 3385 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰, 1725 cm^{-1} 为—COOH 的 C=O 的伸缩振动峰, 1620 cm^{-1} 为芳香骨架 C=C 的振动峰, 1390 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 为—OH 吸收峰, 1086 cm^{-1} 为 C—O 振动吸收峰^[12-13]。这表明,采用改进 Hummers 法制备的 GO 含有大量的含氧官能团。

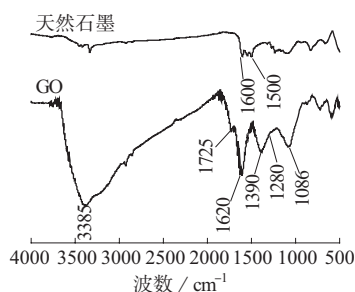
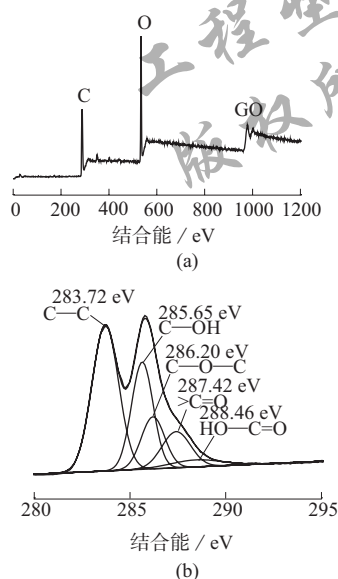


图2 天然石墨和 GO 的 FTIR 谱图

为了进一步考察 GO 的含氧官能团与碳原子的键合作用,对 GO 进行 XPS 分析。图 3 为 GO 的 XPS 谱图。GO 的元素组成列于表 1 中。



a—XPS 全谱图; b—C 1s 的 XPS 谱图

图3 GO 的 XPS 谱图

表1 GO 的元素组成

名称	C 1s 原子质量 比 / %	O 1s 原子质量 比 / %	N 1s 原子质量 比 / %	C/O 原子 数比
GO	66.64	32.66	0.7	2.04

GO 含有大量的含氧官能团,所制得的 GO 的 C/O 原子数比为 2.04。从 GO 的 C 1s XPS 谱图的拟合结果(图 3b)中可以看到,其存在五条拟合曲

线,在 283.72 eV 处出现 sp^2 杂化形式的 C—C 拟合峰,在 285.65 eV 处出现 C—OH 拟合峰,在 286.20 eV 处出现 C—O—C 拟合峰,在 287.42 eV 处出现 C=O 拟合峰,在 288.46 eV 处出现—COOH 拟合峰^[14]。这一结果与 GO 的 FTIR 分析结果(图 2)一致。

2.2 MC 尼龙 /GO 复合材料分析

(1) FTIR 分析。

GO 的加入并未对 MC 尼龙聚合反应造成大的影响,聚合反应顺利进行,这与功能化石墨烯改性 MC 尼龙有较大的差异。很多研究报道的功能化 GO 添加量大于 $0.2\% \sim 0.3\%$ 时,不能正常进行反应,得不到块体尼龙制品^[15]。这是因为,功能化 GO 特定的功能团反应性强,通过化学键反应消耗单体或助催化剂 TDI 的活性基,这也间接反映出未功能化的 GO 与 MC 尼龙分子之间主要以分子间力及氢键作用为主。

图 4 为 GO 与 MC 尼龙 /GO 复合材料的 FTIR 谱图。与纯 GO 相比,复合材料中 GO 的 FTIR 谱图在 3430 cm^{-1} 附近的—OH 吸收峰强度明显降低,且向高波数方向移动,同时复合材料 GO 片层上所含羧基中的 C=O 对应的 1732 cm^{-1} 处的吸收峰消失,在波数为 1637 cm^{-1} 处出现较强的胺基甲酸酯基 C=O 的摇摆振动吸收峰。在波数为 1541 cm^{-1} 处出现较强的甲胺酸酯基团 C=O 伸缩振动特征吸收峰。

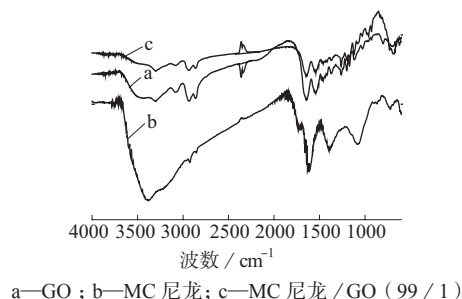


图4 MC 尼龙 /GO 复合材料 FTIR 谱图

(2) TG 分析。

图 5 为不同 GO 质量分数 ($0, 0.5\%, 1.0\%$) 的 MC 尼龙 /GO 复合材料的 TG 曲线。MC 尼龙对湿气敏感,所以 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 出现小幅的质量损失,但随着 GO 的加入,可以看出 MC 尼龙 /GO 复合材料吸湿性降低。另外,起始分解温度 ($285 \sim 295^\circ\text{C}$) 存在少许的差异,MC 尼龙 /GO 复合材料稍低,这可能与 GO 含氧官能团分解温度较低有关 ($150 \sim 250^\circ\text{C}$)。 400°C 时 MC 尼龙、含质量分数为 0.5% 和 1.0% 的 GO 的 MC 尼龙 /GO 的残余质量分别为

2.5%,8.7%和9.3%,即使考虑到GO添加导致残渣质量有所增加的情况,也不能否定由于GO的加入使复合材料耐热性有所增加,这种增加的耐热性可归因于GO表面功能团与尼龙分子链间存在的相互作用。

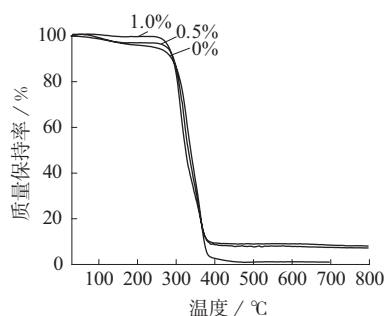


图5 不同GO含量的MC尼龙/GO复合材料的TG分析

(3) 力学性能。

图6示出随GO含量的增加MC尼龙/GO复合材料拉伸和弯曲强度的变化。由图6可以看出,随着GO的加入,复合材料弯曲强度明显增加,GO质量分数达到1%时,复合材料的弯曲强度达到最大119.4 MPa;GO的微量加入使拉伸性能大幅度下降,但随着GO质量分数的继续增加,拉伸性能增加,这个趋势与功能化GO的改性效果有所不同,这可能与GO加入导致结晶性质变化有关。

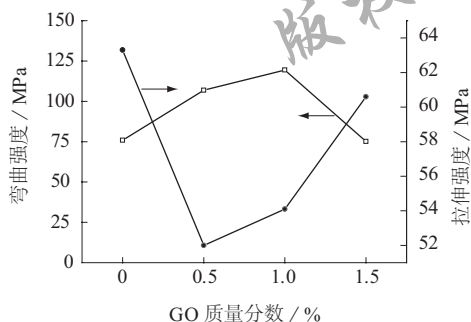


图6 不同GO含量的MC尼龙/GO复合材料力学性能

3 结论

(1) GO的加入对MC尼龙聚合并未产生严重影响,在GO存在下MC尼龙顺利聚合,可获得高强度MC尼龙/GO复合材料。

(2) GO的加入可使弯曲性能大幅增加,当其质量分数达到1%时,弯曲性能达到最大;但GO的少量加入大幅影响MC尼龙的结晶性质,使复合材料拉伸强度呈现先下降后增加的趋势。

(3) MC尼龙/GO复合材料的初始分解温度大于280℃,GO与MC尼龙分子量间存在一定程度的相互作用,使得高温下残余物的质量增大,从而使

耐热性有所提高。

参考文献

- [1] 张海燕,李根君,王树伦,等.MC尼龙的应用研究进展[J].工程塑料应用,2010,38(12):88-90.
Zhang Haiyan, Li Genjun, Wang Shulun, et al. Research progress in applications of monomer casting nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):88-90.
- [2] 孙向东,孙旭东,张慧波,等.MC尼龙制备工艺中的技术难题解决方案[C]//塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会.济南:工程塑料应用杂志社,2003.
Sun Xiangdong, Sun Xudong, Zhang Huibo, et al. Solve project of difficult technical problem in manufacture of MC nylon[C]// Plastic Additives and Plastic Processing Technology Seminar Proceedings. Jinan:Engineering Plastics Application House, 2003.
- [3] 孙向东,孙旭东,张慧波.MC尼龙的改性研究进展[J].工程塑料应用,2003,31(2):59-61.
Sun Xiangdong, Sun Xudong, Zhang Huibo. Research progress in the modification of MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(2):59-61.
- [4] 李国禄,王昆林,刘家浚,等.玻璃纤维增强MC尼龙复合材料的力学性能[J].塑料工业,1998(5):29-31.
Li Guolu, Wang Kunlin, Liu Jiajun, et al. Mechanical properties of glass fiber reinforced MC nylon[J]. China Plastics Industry, 1998(5):29-31.
- [5] 任紫菊,宁荣昌.碳纤维增强MC尼龙的研究[J].复合材料学报,2000,17(2):16-22.
Ren Ziju, Ning Rongchang. Investigation of MC nylon reinforced with carbon fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(2):16-22.
- [6] 张招柱,薛群基.润滑油添加剂对MC尼龙油润滑摩擦学性能的影响[J].摩擦学报,2000(6):472-475.
Zhang Zhaozhu, Xue Qunji. Effects of oil additives on friction and wear properties of MC nylon[J]. Tribology, 2000(6):472-475.
- [7] 张力,吴俊涛,江雷.石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J].化学进展,2014,26(4):560-571.
Zhang Li, Wu Juntao, Jiang Lei. Graphene and its polymer nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(4):560-571.
- [8] Rafiq R, Cai Dongyu, Jin Jie, et al. Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized grapheme[J]. Carbon, 2010, 48:4309-4314.
- [9] Gong Lei, Yin Bo, Li Lanpeng, et al. Nylon-6/graphene composites modified through polymeric modification of grapheme[J]. Composites:Part B, 2015, 73:49-56.
- [10] Jin Jie, Rafiq R, Gill Y Q, et al. Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2013, 49:2617-2626.
- [11] Yang Jinghui, Feng Chenxia, Dai Jian, et al. Compatibilization

- of immiscible nylon 6 / poly(vinylidene fluoride) blends using graphene oxides[J]. Polym Int, 2013, 62:1 085-1 093.
- [12] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. J Mater Chem, 2011, 21(10):3 371-3 377.
- [13] Chandra S, Bag S, Bhar R, et al. Sonochemical synthesis and application of rhodium-graphene nanocomposite[J]. J Nanopart

Res, 2011, 13(7):2 769-2 777.

- [14] Chen Da, Feng Hongbin, Li Jinghong. Graphene oxide:preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. Chem Review, 2012, 112(11):6 027-6 053.
- [15] 刘文骞. 氧化石墨烯的制备及其对铸型尼龙的改性研究 [D]. 石家庄: 河北工业大学, 2013.
- Liu Wenqian. Preparation of graphene oxide and its modification on MC nylon[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Technology, 2013.

新型 LEXAN™薄膜可满足防碎触摸屏的需求

智能手机、平板电脑等手持设备的应用呈现爆炸式增长,催生日益增长的个性化消费需求,从而加速带动设计者和制造商推出更加时尚耐用、功能更为强大的产品。随着触摸屏越来越大,手机或平板电脑若不慎跌落至地面,屏幕上会出现裂纹。SABIC 推出的全新 LEXAN™薄膜解决方案旨在帮助 OEM 厂商顺应消费者的需求,让屏幕更加坚固,能够有效避免显示屏刮花及破损的需求。

SABIC 的新 LEXAN OQ6DA 薄膜产品系列采用可满足消费电子产品防刮花、耐冲击性能要求的设计,因而十分适合用在智能手机和平板电脑的平面触摸屏上,还可用于便携式电子产品的窗口镜头、外壳和键盘。SABIC 的新型材料解决方案具有轻质化和不易碎裂的特点,产品包括双面或单面加硬涂层聚碳酸酯膜片,耐磨性和透光性皆十分出色。

SABIC 创新塑料业务部门消费电子技术与创新部主管表示,聚碳酸酯(PC)技术在各行各业的应用日益广泛,尤其是消费电子工业,由于此类材料具有质量轻、耐冲击的特性,因而成为玻璃的替代方案。PC 触摸屏是一项切实可行的先进技术,目前已可供 OEM 使用。他们如今可将这些材料用在大众市场的设备上,某些情况下甚至能减轻质量多达 50%,而且还可增加设计的灵活性,并改进防碎特性。SABIC 在 PC 领域拥有雄厚的技术实力,今后还将加大对 LEXAN 薄膜解决方案的投入,以期服务于客户当前和未来的需要。

与当今市场上的玻璃屏或以玻璃作为基材的屏幕相比, SABIC 的新型 LEXAN OQ6DA 薄膜材料为 OEM 厂商带来更大的自由度得以生产出更轻、更坚固的屏幕。双面或单面加硬涂层产品达到 4H 铅笔硬度,在耐刮擦和抗磨方面表现出众,为模切、印刷及金属化应用的理想之选。此外,这些材料耐化学性极佳,且透光度可达 90% 以上。

LEXAN OQ6DAW 薄膜具有低翘曲的特点。用于平面窗口镜头和键盘的产品系列包括具备耐磨、耐化学特性及优异印刷性能的双面涂层 LEXAN OQ8DA 薄膜,以及具有较高铅笔硬度和印刷性能的双面涂层 LEXAN OQ6DA 薄膜。而对于带有窗口或不带窗口的 A 件外壳,产品系列包括可 3D 成型的 LEXAN 6060, 6070 薄膜以及适合 2.5D 成型高光泽处理的 LEXAN HP92T 薄膜。以上产品由 SABIC 在全球范围销售。

(中塑在线)

化工销售华中分公司推动中原石化成功开发

新型注塑料

化销华中分公司充分发挥产销研用小组作用,推动中原石化成功开发高熔高透聚丙烯注塑料 MT-45,促进区内产品结构优化升级。

为了提升高附加值产品的市场份额,中原石化通过改进相关工艺,试产一批高熔高透聚丙烯注塑料。化销华中分公司结合前期市场调研,积极协调新产品试用工作,收集类似进口料和相应助剂的商情信息,筛选行业客户,并向重点客户提供试用料,制定产品试用方案。目前,宁波某客户已经完成聚丙烯 MT-45 试用工作,并反馈该批原料基本满足生产要求。该批产品试用成功,为打破国内大部分市场被进口原料占据的局面奠定了基础。

(中国石化新闻网)

独山子石化生产出首批高标号茂金属聚乙烯

2015 年 11 月 12 日,独山子石化公司试生产的茂金属膜材料聚乙烯产品 EZP2010HA 粉料取样合格。这标志着中国石化企业已经正式具备生产高标号茂金属聚乙烯的能力。

茂金属聚乙烯是一种新型热塑性塑料,是 20 世纪 90 年代全球聚烯烃工业最重要的技术进步之一,由于它使用茂金属为聚合催化剂,因此在性能上与传统的催化剂聚合而成的聚乙烯有显著的不同,具有更好的质感、延展性、透明度和坚韧度。茂金属产品适用于广泛的软包装薄膜应用,包括:瓶装水等所用的收缩包装薄膜、大宗货物的托盘包装、多层手工流涎缠绕包装薄膜、农用温室大棚膜、中型及重型包装袋,以及各种用于食品、非食品的复合软包装薄膜等。

目前,茂金属聚乙烯产品在西方发达国家的年消费增长率为 15%,预计未来发达国家线型低密度聚乙烯产量增长的一半将来自于茂金属产品,此前我国的大庆石化等企业也生产过茂金属聚乙烯,但产量较少,而且产出的是低标号的第一代产品。此次独石化在国内首次使用年产 37.5 万 t 的反应器试产高标号的第二代茂金属聚乙烯薄膜级产品,转产前历经 33 天,最终取得一次性试生产成功。

以前,相同质量等级的茂金属产品只有美国的埃克森美孚石油公司可以生产,所以市场份额和定价一直被进口产品所垄断。此次独山子石化的试生产成功,对于填补国内相关领域技术空白和打破国外价格垄断具有十分重要的意义。

(工程塑料网)