

聚己内酯接枝改性 MWNTs 对 PVC 抗静电性能的影响

王国建^{1,2} 赵明君²

(1. 先进土木材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用酸化、酰氯化、接枝等一系列反应成功地在 MWNTs 表面接枝聚己内酯(PCL), 并通过红外光谱、拉曼光谱、热重、透射电镜等方法对其结构进行了表征。采用双辊塑炼后压制成型的方法制备了 PVC/改性 MWNTs 纳米复合材料, 并对其抗静电性能进行了测试表征及初步探讨了其导电机理。

关键词 碳纳米管 聚己内酯 聚氯乙烯 抗静电性能 化学改性

自 1991 年日本科学家 S. Iijima^[1] 发现了碳纳米管(CNTs)以来, CNTs 便以奇特的性能成为纳米材料研究中的一个亮点。由于 CNTs 上碳原子的 p 电子形成大范围的离域 π 键, 共轭效应显著, 使得 CNTs 具有十分独特的电学性能^[2]。诺贝尔奖得主 R. E. Smalley 称 CNTs 将是价格便宜、环境友好并为人创造奇迹的新材料^[3]。

随着电子技术的发展和人们对抗静电和导电高分子材料需求的不断扩大, 具有一定导电性能的高分子材料越来越受到人们的青睐。电子元器件的包装、电极材料、抗静电材料和屏蔽材料等都需要高分子材料具有一定的导电性能。因此, 人们将导电填料加入到高分子材料基体中以期获得导电能力。但传统的导电填料例如炭黑^[4]、碳纤维^[5]、金属粉末^[6]等存在填料含量高、相容性差、导电能力较弱等缺点。CNTs 凭借其优异的导电性而成为一种极具潜力的导电改性剂^[7]。研究表明^[8-10], CNTs 的加入能显著改善聚氯乙烯(PVC)的电学性能, 但存在添加量较大的缺点, 且多采用溶液成膜法制备复合材料, 不能适应目前 PVC 产品的工业化生产。

目前有不少研究者采用化学改性法改性 CNTs, 改性 CNTs 表面的各种官能团或聚合物不但十分有效地改进了 CNTs 在有机溶剂或聚合物中的分散性, 并且使其还能参加更多的有机反应而进一步衍生化^[11], 从而可赋予高分子材料基体一定的导电能力^[12-14]。笔者选用与 PVC 因氢键作用而相容性良好的聚己内酯(PCL), 通过酸化、酰氯化、接枝等一系列反应, 成功地在多壁碳纳米管(MWNTs)表面接枝上了 PCL, 并将接枝改性后的 MWNTs 与 PVC 通过双辊塑炼后压制成型, 制备了 PVC/MWNTs 纳米复合材料。研究了经 PCL 接枝改性前后的 MWNTs 对 PVC 材料抗静电性能的影响, 并初步探讨了 PVC/改性 MWNTs 纳米复合材料的导电机理。

1 实验部分

1.1 原材料

MWNTs[管径 8~15 nm, 长约 50 μm (以下简记为“ M_1 ”)]、石墨化 MWNTs[管径大于 50 nm, 长约 30 μm (以下简记为“ M_2 ”)] : 采用化学气相沉积法^[15-16]制备, 中国科学院成都有机化学有限公司;

65% 浓硝酸、二氯亚砷(SOCl_2)、四氢呋喃(THF) : 中国医药集团上海化学试剂公司;

PCL: CAPA HC1060, 平均相对分子质量 $\bar{M}$ 为 600, 上海浩深贸易有限公司;

悬浮法 PVC: HS-1000, 华苏塑料有限公司;

复合稳定剂、 CaCO_3 、 TiO_2 、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和硬脂酸: 上海东明化工有限公司。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: EQUINOXSS 型, 德国 Bruker 公司;

显微拉曼光谱仪: LabRam-1B 型, 法国 Dilor 公司;

热重(TG)/差示扫描量热(DSC)分析联用仪: STA 449 C 型, 德国 Netzsch 公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-2010 型, 日本电子株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 FEG 型, 美国 FEI 公司;

表面电阻测试仪: Track-100 型, 苏州工业园区瞬腾电子有限公司;

高阻计: ZC36 型, 上海精密科学仪器有限公司;

高速搅拌机: HYQB-25 型, 上海兹友机械设备厂;

双辊塑炼机: X(S)K-160 型, 无锡市第一橡胶机械设备厂。

1.3 试样制备

(1) MWNTs 的化学改性

将 65% 的浓硝酸和 MWNTs 加入到单颈瓶中,超声波分散 5 min 后在 70℃ 下冷凝回流反应 24 h。反应结束后用去离子水反复洗涤至洗液呈中性,抽滤后滤饼真空干燥,得 MWNTs-COOH^[17]。将 MWNTs-COOH 与 SOCl₂ 在 65℃ 下冷凝回流反应 24 h,用 THF 洗涤数次,抽滤后滤饼真空干燥,得 MWNTs-COCl。以 THF 为溶剂,将 MWNTs-COCl 和 PCL 在 70℃ 下搅拌反应 60 h,反应结束后用热乙醇反复洗涤,滤饼真空干燥,得到 PCL 接枝 MWNTs (MWNTs-g-PCL)。

(2) PVC/MWNTs 复合材料的制备

将 MWNTs、PVC、助剂按表 1 配方在高速搅拌机中预混,用双辊塑炼机在 160℃ 下塑炼 10 min 后在压力 20 MPa、温度 180℃ 下压制成型,制得 PVC/MWNTs 纳米复合材料。

表 1 PVC/MWNTs 复合材料的配方

材料	配方编号					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
PVC	100	100	100	100	100	100
硬脂酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DOP	8	8	8	8	8	8
TiO ₂	4	4	4	4	4	4
CaCO ₃	6	6	6	6	6	6
复合稳定剂	5	5	5	5	5	5
MWNTs		0.1	0.3	0.5	0.7	1

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析采用 ATR 模式;

拉曼光谱分析:激发波长 632.8 nm,功率 4.3 mW;

TG 分析:室温 ~1 000℃,氮气气氛保护,升温速度 20℃/min;

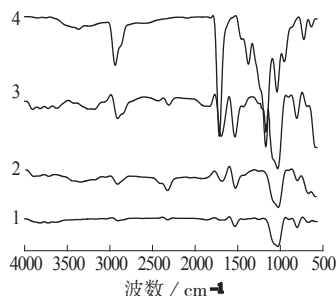
TEM 测试:加速电压为 200 kV;

表面电阻率按 GB/T 1410-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 化学改性 MWNTs 的表征

图 1 示出 M₁ 经浓硝酸及 PCL 处理后的 FTIR 谱图。由图 1 可知,同纯 M₁ 的 FTIR 谱图相比,M₁-COOH 在 3 430、1 714 cm⁻¹ 两处有较明显的吸收峰,为酸化后 M₁ 上的 O—H 和 C=O 的伸缩振动峰,证明了一COOH 基团的存在^[18]。经 PCL 改性后的 M₁ 在 1 716、1 168 cm⁻¹ 和 2 920 cm⁻¹ 处存在较明显的吸收峰,分别对应于 C=O、C—(C=O)—O 和 CH₂ 的伸缩振动峰。由于经过反复洗涤后试样中

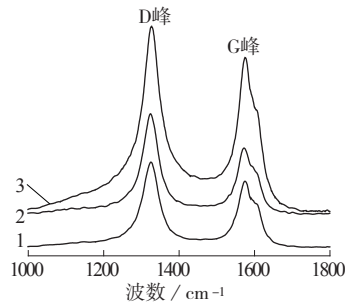


1—M₁; 2—M₁-COOH; 3—M₁-g-PCL; 4—纯 PCL

图 1 纯 PCL、化学改性前后 MWNTs 的 FTIR 谱图

已经不存在游离的 PCL,由此可说明 M₁ 的表面成功接枝上了 PCL。

图 2 示出化学改性前后 M₁ 的拉曼光谱谱图。由图 2 看出,化学改性前后的 M₁ 均在 1 322、1 570 cm⁻¹ 处存在强吸收峰,分别对应于 sp³ 杂化碳原子的吸收峰 (D 峰) 及 sp² 杂化碳原子吸收峰 (G 峰)^[19-20]。纯 M₁ 的峰强比率 (I_D/I_G) 约为 1.36,酸化后的 M₁ 峰强比率约为 1.40,经 PCL 接枝改性的 M₁ 峰强比率约为 1.18。M₁-COOH 的峰强比率变大,说明其 sp² 碳原子数目相对于纯 M₁ 有所减少,这从侧面证明了一COOH 基团接枝到了 M₁ 的表面。但是 M₁-g-PCL 的峰强比率减小,说明 PCL 的化学接枝并没有对 M₁ 本身造成进一步破坏,PCL 对 M₁ 表面的包覆使得 M₁ 的共轭效应有加强的趋势,所以表现为有序度略微提高。



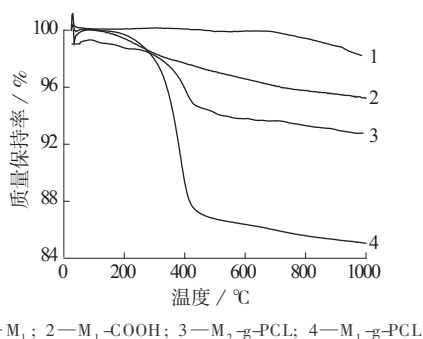
1—M₁; 2—M₁-COOH; 3—M₁-g-PCL

图 2 化学改性前后 M₁ 的拉曼光谱谱图

图 3 示出化学改性前后 MWNTs 的 TG 曲线。由图 3 可知,M₁、M₁-COOH、M₁-g-PCL 和 M₂-g-PCL 的质量保持率分别约为 98.10%、95.17%、84.88% 和 93.81%,可证明在 MWNTs 表面确实引入了一COOH 和 PCL。根据改性前后 M₁ 的质量保持率,结合式 (1) 可计算出 M₁ 表面 PCL 的接枝密度 n:

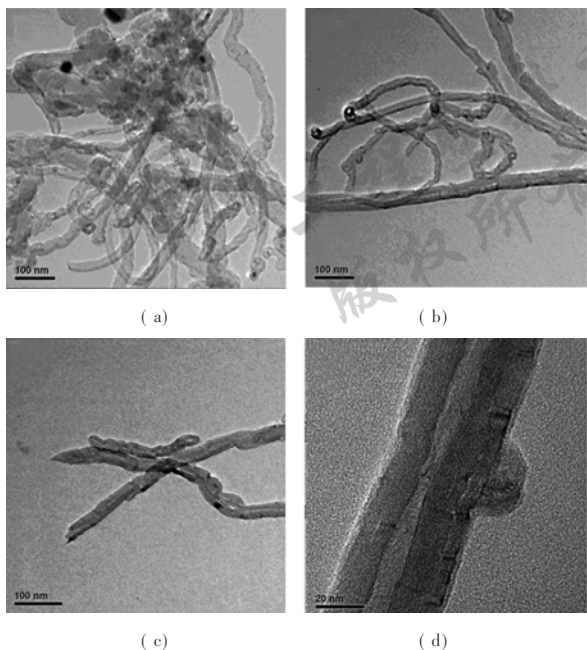
$$n = \frac{\text{质量保持率} / \text{C 原子质量}}{(1 - \text{质量保持率}) / \text{PCL 的 } \bar{M}} \quad (1)$$

计算结果表明,M₁ 表面平均每 281 个 C 原子接枝有

图3 化学改性前后 M_1 的 TG 曲线

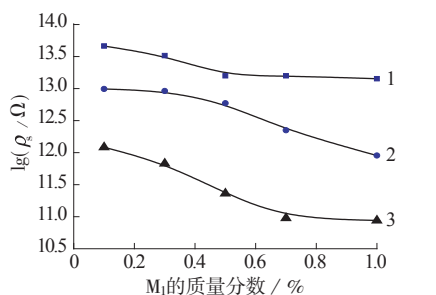
1 个 PCL 分子链。

图4示出化学改性前后 M_2 的 TEM 照片。由图4可知,化学改性后, M_2 的管径明显加粗,在乙醇中的分散性得到提高。 M_2 -g-PCL 的管径大于 M_2 -COOH; 而且从图4d可看出, PCL 接枝在 M_2 侧壁有缺陷的部位^[21]。因此,进一步证明了 PCL 成功接枝到 M_2 的表面。

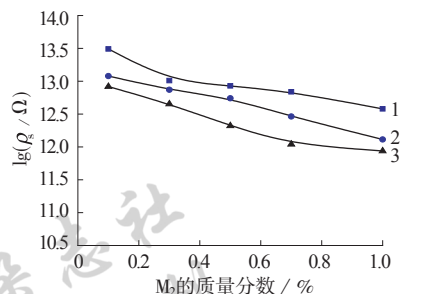
图4 化学改性前后 M_2 在乙醇中的 TEM 照片

2.2 PVC/MWNTs 纳米复合材料的抗静电性能

图5示出 PVC/MWNTs 纳米复合材料的表面电阻率。整体来看,同纯 MWNTs 相比,化学改性后的 MWNTs 因其表面的羧基官能团或接枝的 PCL 有效改进了 MWNTs 在 PVC 中的分散性,在改善复合材料抗静电性能方面更有优势^[22]。由图5可知, M_1 -g-PCL 的质量分数仅为 0.7% 时, PVC 的表面电阻率由原来的 $10^{14} \Omega$ 数量级降低到 $10^{11} \Omega$ 数量级。 M_2 是将 M_1 在 2800℃ 下石墨化 10 d, 使管壁中的四、五



(a)



(b)

a— M_1 ; b— M_2

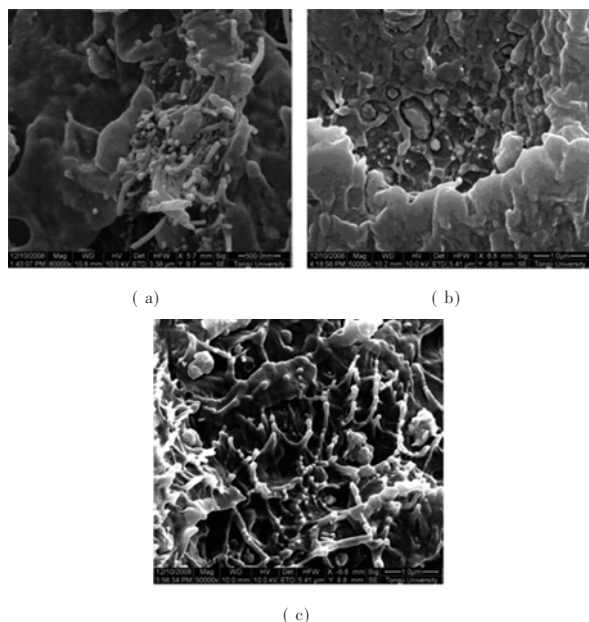
图5 PVC/MWNTs 纳米复合材料的表面电阻率

元环转变成六元环,同时去除一些杂质而制得,因此纯度更高、导电性更好。比较图5a、图5b可知,采用纯 M_2 比采用纯 M_1 可得到更低的表面电阻率。经化学改性后, M_1 对降低 PVC 的表面电阻率似乎比 M_2 更有效。这点可从 MWNTs 的 TG 曲线看出: M_1 -g-PCL 的质量保持率为 84.88%, 而 M_2 -g-PCL 为 93.81%。这可能是由于 M_2 的管壁缺陷较少,使得羧基官能团或 PCL 的接枝率降低,在 PVC 中的分散性反而不如改性后的 M_1 。

2.3 PVC/MWNTs 纳米复合材料的结构表征及导电机理

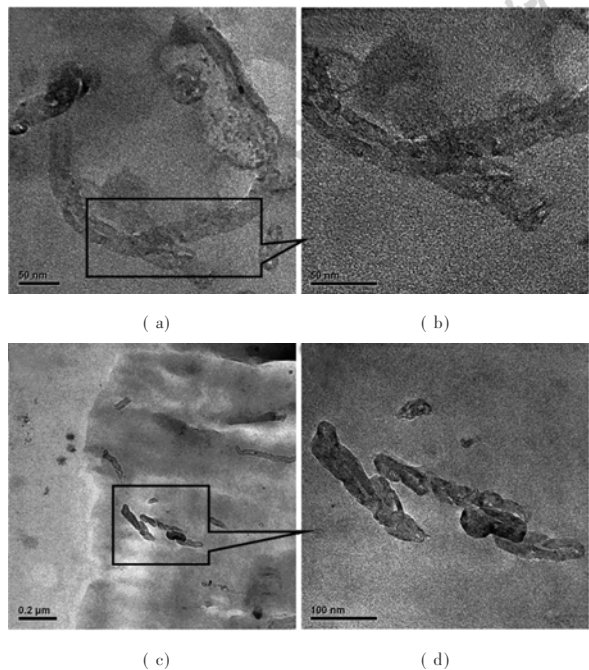
图6为 PVC/MWNTs 纳米复合材料断面的 SEM 照片。从图6可以看出,未改性的 MWNTs 在 PVC 中呈团簇状分布;而 MWNTs-COOH 在 PVC 中的分散性得到改善,但还没有形成网络结构; MWNTs-g-PCL 在 PVC 中的分散性较好,并且初步形成了导电网络。

图7示出 PVC/MWNTs-g-PCL 纳米复合材料超薄切片的 TEM 照片。从图7可以看出,改性后的 MWNTs 呈单根状态分布,在 PVC 中的分散性较好。图7b、图7d分别示出 MWNTs 之间呈搭接与未搭接两种存在形式,可证明 MWNTs 在 PVC 中同时存在欧姆接触导电和隧道效应导电两种导电方式。



a—纯 MWNTs, 0.5%; b—MWNTs-COOH, 0.5%;
c—MWNTs-g-PCL, 0.5%

图 6 PVC/MWNTs 纳米复合材料断面的 SEM 照片



a, c—MWNTs-g-PCL 质量分数为 0.5%; b, d—a, c 的放大图

图 7 PVC/MWNTs-g-PCL 纳米复合材料的 TEM 照片

3 结论

通过化学改性的方法,成功在 MWNTs 表面接枝上了 PCL,并制得 PVC/化学改性 MWNTs 复合材料。在 M_1 -g-PCL 质量分数仅为 0.7% 时,复合材料的表面电阻率降低了 3 个数量级。

参考文献

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon[J]. Nature,

1991, 354(7): 56-58.

- [2] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 1899-1912.
- [3] Philip B. Roll up for the revolution[J]. Nature, 2001, 414: 142-144.
- [4] 郭素华, 王志红. PVC 抗静电材料的研究[J]. 塑料, 2005, 34(4): 45-47.
- [5] 张磊, 崔善子, 罗靖, 等. 碳纤维增强 PVC 复合材料的制备工艺和力学性能[J]. 长春工业大学学报: 自然科学版, 2006, 27(4): 286-289.
- [6] Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(9): 1887-1897.
- [7] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. Macromolecules, 2006, 39(16): 5194-5205.
- [8] Broza G, Piszczek K, Schulte K, et al. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes(CNT) [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(5): 890-894.
- [9] Jung R, Kim H S, Jin H J. Multiwalled carbon nanotube reinforced poly(vinyl chloride) [J]. Macromolecular Symposia, 2007, 249/250(1): 259-264.
- [10] 陈利. 多壁碳纳米管/聚氯乙烯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 140-143.
- [11] 王国建, 屈泽华. 化学法修饰碳纳米管[J]. 化学进展, 2006, 18(10): 1305-1312.
- [12] Spitalsky Z, Krontiras C A, Georga S N, et al. Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites[J]. Composites: Part A, 2009, 40: 778-783.
- [13] Li Chensha, Liang Tongxiang, Lu Weizhe, et al. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 2089-2096.
- [14] Valentino O, Samo M, Rainone N G, et al. Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites[J]. Physica E, 2008, 40: 2440-2445.
- [15] Brukh R, Mitra S. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 424: 126-132.
- [16] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: A step closer to commercial realization [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 303: 467-474.
- [17] 王平华, 王贺宜, 唐龙祥, 等. 碳纳米管/PVC 复合材料的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1): 36-38.
- [18] Hirsch A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(11): 1853-1859.
- [19] Belin T, Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119

(2): 105-118.

- [20] Abdalla M, Dean D, Adibempe D, et al. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes/epoxy nanocomposite[J]. Polymer, 2007, 48: 5662-5670.
- [21] Haddon C. Rehybridization and π -orbital overlap in nonplanar conjugated organic molecules: π -orbital axis vector (POAV) analysis

and three-dimensional hueckel molecular orbital (3D-HMO) theory[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109 (6): 1676-1685.

- [22] Blake R, Coleman J N, Byrne M T, et al. Reinforcement of poly (vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16: 4206-4213.

INFLUENCE OF POLYCAPROLACTONE GRAFTED MWNTs ON ANTISTATIC ABILITY OF PVC

Wang Guojian^{1,2}, Zhao Mingjun²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Polycaprolactone (PCL) was grafted on the surface of modify multi-wall carbon nanotubes (MWNTs). The structure was characterized by FTIR, Raman, TG and TEM. The PVC/modified MWNTs composites were prepared through compression molding. The antistatic ability of the composites was measured and the conductive mechanism was preliminarily discussed.

KEYWORDS multi-wall carbon nanotube, polycaprolactone, PVC, antistatic ability, chemical modification

2010年亚洲聚烯烃市场危机将集中爆发

受新增产能延期投产及我国政府实施大规模经济刺激计划等因素的影响,预期中的全球聚烯烃市场最为艰难的境况并未在2009年出现,但这种影响不可能消失。市场人士预计,大量新增产能投产对聚烯烃市场的冲击可能在2010年集中体现。2009年供应没有大量增加的主要原因是我国和中东地区新建的聚烯烃装置未能如期投产。制约这些新建装置顺利投产的一个重要因素是缺乏高级技工人员。

当前市场最大的愿望是这些新建装置在2010年仍能推迟投产,这样可给市场进一步喘息的机会。来自我国市场的需求增长速度将放缓,因为政府正在削减财政刺激力度。据《中国经济季刊》称,当前我国政府面临非常棘手的任务,一方面要维护建筑市场的繁荣,另一方面又要阻止房地产价格的大幅上涨。

据上海商品信息服务公司CBI的统计数据显示,2010年我国有324万t/a的新建PE和PP产能将陆续投产。如天津石化30万t/a HDPE、30万t/a LLDPE、45万t/a PP,镇海乙烯20万t/a HDPE、25万t/a LLDPE、30万t/a PP,包头神华集团20万t/a HDPE、30万t/a PP装置,大港石化10万t/a PP,广西石化20万t/a PP,洛阳石化14万t/a PP及宁夏神华50万t/a PP装置将先后投产。

来自亚洲其它地区的新增聚烯烃产能也非常大。如中东沙特Sharq公司80万t/a PE、卡塔尔Qatofin/Q-Chem公司80万t/a PE将在2010年第一季投产,阿布扎比博禄石化公司54万t/a PE和80万t/a PP装置将在2010年中期投产,泰国PTT公司30万t/a LDPE、泰国曼谷PE公司40万t/a LLDPE和25万t/a HDPE装置将在2010年投产,泰国SCG陶氏化学公司30万t/a HDPE装置和泰国聚丙烯公司40万t/a PP装置先后在2010年第二和第三季投产,印度石油公司30万t/a HDPE/LLDPE装置、30万t/a HDPE装置和60万t/a PP装置将在2010年上半年投产。(慧聪)

和氏璧获“十大民族优秀企业”奖

2009年12月14日,应《涂料工业》杂志社邀请,和氏璧化工在上海华亭宾馆参加该杂志社创刊50周年庆祝活动。出席此次活动的有和氏璧总裁助理胡延风先生,产品总监程国青先生与市场部经理刘科英女士。程国青先生代表和氏璧化工,接受了主办方授予的“推动中国涂料行业科技进步十大民族优秀企业”荣誉奖项。此次评选以“公开、公平、公正”为原则,由中国化工学会涂料涂装专业委员会专家组及《涂料工业》编委会成员组成评委会自2009年初开始启动,历时近5个月。和氏璧化工作为本土民族企业,将继续强化自身的优势,提高上下游产业链的整合力度,为促进行业交流、推动市场健康发展贡献自己的力量。(刘科英)

第五届国际化工制造商高峰论坛成功举办

第五届国际化工制造商高峰论坛于2009年11月20日顺利闭幕。本次会议主题鲜明、议题广泛,吸引来自罗地亚、阿科玛、PPG、亨斯曼、Evonik德固赛、沙伯基础创新材料、普立万、加拿大化学协会、中国工程塑料工业协会等单位300多位专家汇聚上海,与会嘉宾围绕全球制造业新环境下的绿色制造、企业成长及新投资机会进行了对话。本次高峰论坛由绿色制造论坛、国际化工投资合作峰会、国际汽车塑料及创新材料论坛和国际绿色涂料产业发展论坛四个主题论坛构成,是全球化工制造业界领袖对话顶级峰会。(垣)

三菱塑料株式会社推出新型光伏背板

近日,日本三菱塑料株式会社宣称其在全球发售的新型光伏背板是世界上水蒸汽隔离效果最好的背板。据称,新款Back-Barrier板是X-Barrier高气膜系列的成员之一,其水蒸气阻隔性能为4~10 g/m²·天。Back-Barrier板具有耐热和抗湿性能,能与EVAL之类的封装材料粘结在一起。其建议应用包括太阳能电池、半导体芯片、电子纸和医疗产品等。(工程塑料网)