

尼龙 66/碳纳米管复合材料分散性与结晶性能的研究

王国建 鲍磊 程思 刘琳

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要 采用混合酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行修饰,使 MWNTs 携带羧基基团。将修饰前后的 MWNTs 与己二酸、己二胺进行原位聚合制备了尼龙(PA)66/MWNTs 复合材料。采用场发射环境扫描电子显微镜和差示扫描量热仪研究了复合材料的分散性和结晶性能。研究表明,采用原位聚合制备的复合材料中,MWNTs 具有很好的分散性,修饰过的 MWNTs 分散性更佳;MWNTs 的加入提高了 PA66 的结晶速率和结晶温度,同时提高了其结晶完整性。

关键词 多壁碳纳米管 尼龙 66 原位聚合 分散性 结晶

自 1991 年日本 NEC 公司 S. Iijima^[1] 在高分辨电子显微镜下发现碳纳米管(CNTs)以来,碳的同素异形体又多了一个成员。CNTs 特有的力学、电学、热学等理化性质、独特的准一维管状分子结构及其在未来高科技领域诸多潜在的应用价值使其迅速成为化学、物理、材料等领域的研究热点。物理学家对不同结构 CNTs 的特殊电性质、化学家对其具有的纳米尺度的空间、材料学家对其惊人的刚度、强度和弹力都极为关注,在全世界掀起了一股 CNTs 热,使 CNTs 成为凝聚态物理和材料学研究的一大热点。

近年来,采用纳米复合技术制备聚合物纳米复合材料正在成为新的聚合物改性发展方向,在填充少量无机纳米材料的条件下可使其原有性能得到较大幅度的提高。柯林萍等^[2-3] 的研究表明,有机蒙脱石(OMMT)的填入使尼龙(PA)66 的结晶速率提高,结晶度略有降低。室温时,填充质量分数为 5%~10% OMMT 的 PA66 复合材料的储能模量大幅度提高,弹性模量明显增大。

R. Haggemuller 等^[4] 采用界面原位聚合法制备了 PA66/单壁 CNTs(SWNTs)复合材料。研究发现,纯化后的 SWNTs 在 PA66 中的分散性不佳,但可以增加 PA66 的弹性模量。采用十二胺和十八胺修饰的 SWNTs 在 PA66 基体中分散良好,但引入功能基团降低了 SWNTs 的长度,限制了复合材料的力学和电学性能。目前,采用纳米材料对 PA66 进行增韧增强的研究还处于起步阶段,仅有的研究集中在蒙脱石(MMT)等少数纳米材料。但是可以预计,CNTs 的优异性能必将为 PA66 的改性带来巨大的变化。

笔者将多壁碳纳米管(MWNTs)进行表面修饰,制备携带羧基的 MWNTs,利用羧基基团参与 PA66 的聚合,提高了 MWNTs 在 PA66 中的分散性,增强了与 PA66 基体的界面结合力,并研究了加入

MWNTs 对 PA66 结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

MWNTs: 直径 40~60 nm,长度 5~15 μm ,深圳纳米港有限公司;

己二胺、己二酸、无水乙醇、冰乙酸、甲酸、硝酸、双氧水等:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

浓硫酸:分析纯,上海申井化工有限公司。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:MDSC-Q100 型,美国 TA 公司;

红外光谱(IR)仪:EQUINOXSS 型,德国 BRUKER 光谱仪器公司;

显微拉曼光谱仪:LABRAM-1B 型,法国 Dior 公司;

场发射环境扫描电子显微镜(SEM):Quanta 200 FEG 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 羧基化 MWNTs 的制备

将 1 g MWNTs 与 150 mL 浓硫酸-浓硝酸(体积比为 3:1)混合酸混合,在 50℃ 下超声波振荡反应 4 h 后,用蒸馏水稀释,再用微孔滤膜(直径为 0.45 μm)过滤至滤液呈中性,烘干得一步酸化产物。将所得酸化产物与 50 mL 浓硫酸-双氧水(体积比为 4:1)混合,70℃ 下超声波振荡反应 0.5 h,重复第一步清洗过程,烘干得二步酸化产物^[5-9]。

(2) PA66 盐的制备

取等物质的量的己二酸和己二胺分别溶于无水乙醇中。称取适量的 MWNTs(为 PA66 质量的 0.1%)

~1.0%), 研磨成细粉末, 加入无水乙醇中, 超声波振荡 0.5 h 后将其加入己二酸溶液中均匀混合。将己二胺溶液慢慢加入己二酸溶液中, 静置冷却后抽滤得到 PA66 盐, 干燥待用。

(3) 预聚物的制备

将上述制备的 PA66 盐配制成 50% 的水溶液, 加入分子量调节剂乙酸, 混合均匀后将其加入高压反应釜中, 逐渐升温到 200℃ 左右, 在 1.5 ~1.6 MPa 下反应 2 h, 取出预聚物, 100℃ 烘干待用。

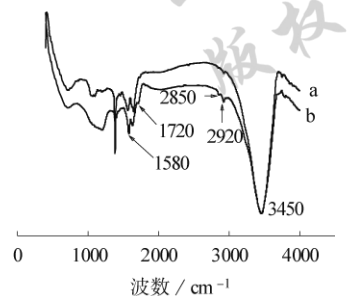
(4) 复合材料的制备

将上述预聚物加入三口烧瓶中, 在 N_2 保护下缓慢升温到 270 ~280℃, 在此温度下反应 2.5 h 后停止通 N_2 抽真空, 没有气泡产生后继续通 N_2 搅拌, 如此反复 3 次后保持真空 0.5 h, 冷却得复合材料。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 的结构表征

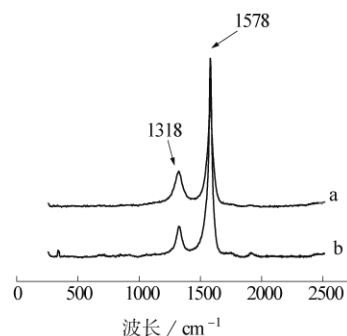
MWNTs 经混合酸修饰前后的 IR 谱图见图 1。由图 1 可见, 在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的甲基振动峰、1580 cm^{-1} 处的振动峰表征了 MWNTs 管壁的振动, 表明 MWNTs 石墨结构的存在。其中混合酸酸化后的 MWNTs 在 1720 cm^{-1} 附近出现羧基中的 C=O 振动峰, 表明已成功地引入了羧基官能团。



a—未修饰 MWNTs; b—羧基化 MWNTs

图 1 MWNTs 修饰前后的 IR 谱图

MWNTs 酸化前后的拉曼光谱如图 2 所示。由图 2 可知, 在 1318 cm^{-1} 和 1578 cm^{-1} 处的两条谱带



a—未修饰 MWNTs; b—羧基化 MWNTs

图 2 MWNTs 修饰前后的拉曼光谱

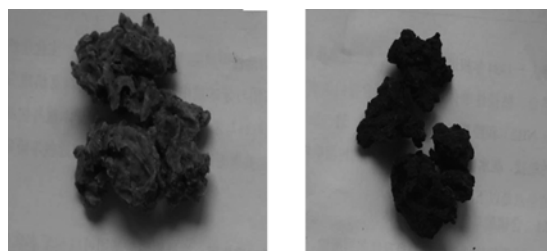
分别为 MWNTs 中碳的 D 峰和 G 峰。其中, D 峰是由 C—C 无序振动引起的, 表征了 MWNTs 结构中非石墨结构的碳原子(sp^3 杂化碳原子); G 峰是由石墨结构碳环(sp^2 杂化碳原子)的 C—C 伸缩振动所引起的^[10]。在 MWNTs 酸化反应前后, MWNTs 的 D 峰与 G 峰的位置基本相同, 均在 1318 cm^{-1} 和 1578 cm^{-1} 处, 说明 MWNTs 经表面修饰后并未改变 MWNTs 的基本结构。

以 G 峰为内标, 求得 G 峰与 D 峰的强度比值, 代表 sp^3 杂化碳原子与 sp^2 杂化碳原子的数量比, 可以定量地说明无序与有序(石墨结构)构型的程度, 图 2 中 G 峰与 D 峰比值较大, 说明样品中碳结构的有序程度较好。图 2 中 a 谱线的 G 峰与 D 峰的强度比值为 1793/294.745 = 6.08; b 谱线的峰强比值为 1564.7/844.884 = 1.85。a 谱线的峰强比明显高于 b 谱线的峰强比, 这是因为酸化使得 MWNTs 的缺陷增多, 羧基基团接到了 MWNTs 表面, 破坏了 MWNTs 的有序度, 但是 MWNTs 的基本结构尚未改变^[11]。

2.2 MWNTs 在 PA66 中的分散性

2.2.1 MWNTs 在 PA66 预聚物中的分散性

分别将 PA66/未修饰 MWNTs 和 PA66/羧基化 MWNTs 的预聚物干燥后进行对比。图 3 是两种 MWNTs 质量分数均为 1.0% 的复合材料预聚物照片。从图 3 可以看出, PA66/未修饰 MWNTs 预聚物呈现灰色, 表面有聚集的 MWNTs; 而 PA66/羧基化 MWNTs 预聚物为均一的黑色块状固体。



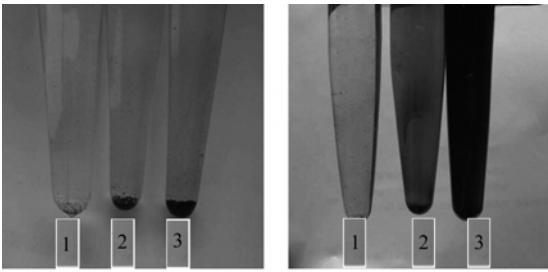
(a)

(b)

a—未修饰 MWNTs; b—羧基化 MWNTs

图 3 MWNTs 修饰前后的预聚物照片

图 4 是两种将 0.2 g 分别含有质量分数为 0.1%、0.5%、1.0% MWNTs 的复合材料预聚物溶于 10 mL 甲酸 1 周后的照片。由图 4 可知, 未修饰 MWNTs 几乎全部沉积在试管底部, 溶液澄清。而羧基化 MWNTs 虽然有少量沉积在底部, 但是整个溶液呈现灰黑色。这表明羧基化 MWNTs 在预聚物中有更好的分散性。

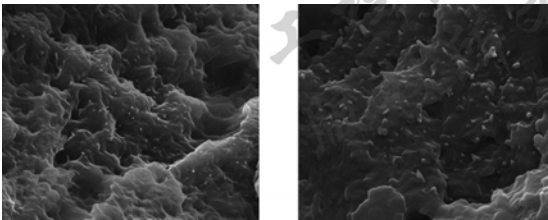


(a) 1—0.1% MWNTs; 2—0.5% MWNTs; 3—1.0% MWNTs
a—未修饰 MWNTs; b—羧基化 MWNTs

图 4 两种复合材料预聚物在甲酸中的分散情况

2.2.2 MWNTs 在 PA66 基体中的分散性

图 5 是两种 MWNTs 质量分数为 1.0% 的复合材料的 SEM 照片。图 5 中突出呈白色亮点的是 MWNTs。由图 5 可以看出, 在相同的放大倍数下, 未修饰 MWNTs 的直径比羧基化 MWNTs 的小。原因是羧基化 MWNTs 参与了聚合, 表面被 PA66 包覆, 所以直径较大。由图 5 还可看出 MWNTs 与 PA66 基体之间并没有松动的痕迹, 而是紧密地结合在一起。总的来说, MWNTs 均匀地分布在 PA66 基体中, 而且与 PA66 界面结合力很强。



(a) 1—未修饰 MWNTs; b—羧基化 MWNTs

图 5 两种复合材料的 SEM 照片(×4000)

取 PA66/未修饰 MWNTs、PA66/羧基化 MWNTs 复合材料各 1 g 分别溶于 20 mL 甲酸中, 待完全溶解后静置 1 周, 得到黑色溶液, 没有发现 MWNTs 沉积在底部, 两种 MWNTs 在 PA66 基体中都具有良好的分散性, 说明采用原位聚合制备高分散性的复合材料具有很大的优势。表 1 列出两种 MWNTs 质量分数为 1.0% 的复合材料溶液的透光率测试结果。

表 1 两种复合材料溶液的透光率测试结果(静置 50 d) %			
波长 /nm	PA66 溶液	未修饰溶液	羧基化溶液
480	78.2	2.5	0
600	92.1	5.0	0

从表 1 可以看出, 当波长为 480 nm 时, 纯 PA66 溶液的透光率为 78.2%。而未修饰 MWNTs 复合材料溶液的透光率骤降到 2.5%, 羧基化 MWNTs 复合材料溶液的透光率为 0。当波长为 600 nm 时, 纯

PA66 溶液的透光率为 92.1%, 而未修饰 MWNTs 复合材料溶液的透光率骤降到 5.0%, 羧基化 MWNTs 复合材料溶液的透光率为 0。说明通过原位聚合可以制备分散性能很好的复合材料, 而 MWNTs 经酸化后携带的羧基在缩聚反应时参与了反应, 形成了酰胺键, 在溶液中的分散性自然很好。

2.3 复合材料的非等温结晶行为

2.3.1 MWNTs 对 PA66 结晶温度的影响

图 6 是加入未修饰 MWNTs 的复合材料的结晶谱图。由图 6 可知, 加入未修饰的 MWNTs 后, PA66 的结晶温度提高。纯 PA66 的结晶温度为 234.61℃, 加入未修饰 MWNTs 后结晶温度提高到 240℃。由于 MWNTs 对 PA66 分子链段的强界面作用, 使得 PA66 链段运动受到限制, 其分子链段易被吸附异相成核, 使结晶更为容易, 导致 PA66 在冷却时于较高的温度下结晶。

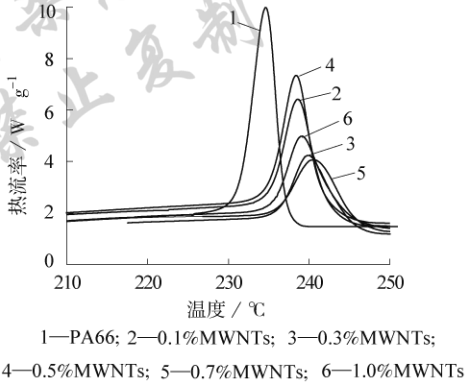


图 6 PA66/未修饰 MWNTs 复合材料的非等温结晶谱图

图 7 是加入羧基化 MWNTs 的复合材料的结晶谱图。由图 7 可知, 加入羧基化 MWNTs 后, PA66 的结晶温度由 234.61℃ 提高到 236℃ 左右, 提高的幅度没有加入未修饰 MWNTs 时的大。产生这种现象的原因可能是未修饰 MWNTs 只是作为一种无机填料加入到 PA66 基体中, 起到异相成核的作用。

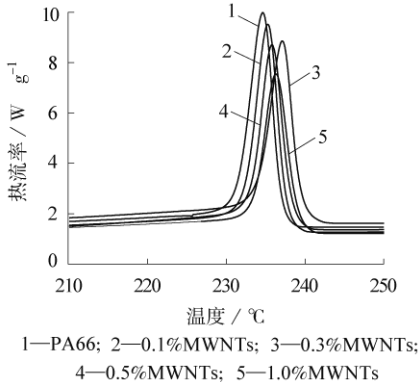


图 7 PA66/羧基化 MWNTs 复合材料的非等温结晶谱图

而羧基化 MWNTs 由于其本身携带的羧基基团参与原位聚合反应, 将 MWNTs 连接到 PA66 分子链上, 成为 PA66 基体的一部分, 致使羧基化 MWNTs 作为成核剂所起的异相成核作用大为减弱, 导致其对 PA66 的结晶温度影响不大。

2.3.2 MWNTs 对 PA66 结晶速率的影响

过冷度是指聚合物结晶熔融峰温度与其结晶峰温度之差(ΔT)。过冷度越小, 其结晶速率越快, 材料越容易结晶。表 2 列出 PA66 及其复合材料的过冷度。由表 2 可知, 纯 PA66 的过冷度为 28.08℃; 加入未修饰 MWNTs 后, 过冷度维持在 23℃左右; 加入羧基化 MWNTs 后, 过冷度维持在 25℃左右。表明 MWNTs 的加入使 PA66 容易结晶, 并且未修饰 MWNTs 较羧基化 MWNTs 更容易使 PA66 结晶。未修饰 MWNTs 作为成核剂诱导结晶, 而羧基化 MWNTs 的羧基参与反应形成分子链, 作为成核剂的作用受到限制, 因而结晶速率提高幅度较小。

表 2 PA66 及其复合材料的过冷度

材料	结晶峰温度	熔融峰温度	过冷度
纯 PA66	234.61	262.69	28.08
0.1% 未修饰 MWNTs	238.64	261.50	22.86
0.3% 未修饰 MWNTs	239.85	262.28	22.43
0.5% 未修饰 MWNTs	238.40	261.63	23.23
0.7% 未修饰 MWNTs	240.65	261.00	20.35
1.0% 未修饰 MWNTs	239.16	261.92	22.76
0.1% 羧基化 MWNTs	235.26	260.31	25.05
0.3% 羧基化 MWNTs	237.11	261.97	24.86
0.5% 羧基化 MWNTs	235.81	261.37	25.56
0.7% 羧基化 MWNTs	234.66	262.16	27.50
1.0% 羧基化 MWNTs	236.28	261.68	25.40

2.3.3 MWNTs 对 PA66 结晶完整性的影响

图 8、图 9 分别为 PA66/未修饰 MWNTs、PA66/羧基化 MWNTs 复合材料的熔融曲线。表 3 列出了 PA66/未修饰 MWNTs、PA66/羧基化 MWNTs 复合材料的熔程。

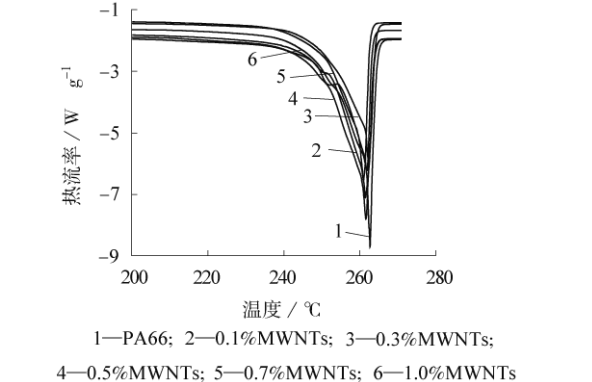


图 8 PA66/未修饰 MWNTs 复合材料的熔融谱图

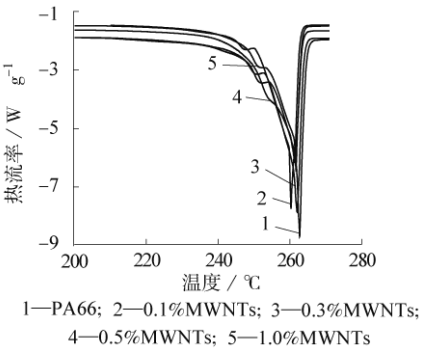


图 9 PA66/羧基化 MWNTs 复合材料的熔融谱图

表 3 PA66/MWNTs 复合材料的熔程¹⁾

MWNTs 质量 分数/%	PA66/未修饰 MWNTs 复合材料	PA66/羧基化 MWNTs 复合材料
0.1	39.69	35.98
0.3	37.17	35.07
0.5	37.92	37.31
0.7	35.34	34.45
1.0	34.68	33.79

1) 纯 PA66 的熔程为 40.27℃。

从图 8、图 9 和表 3 可以看出, 加入 MWNTs 后, PA66 的熔程有不同程度的减小。表明加入 MWNTs 后 PA66 的结晶更趋于完善。

3 结论

(1) 通过 IR 谱图和拉曼光谱对产物进行表征, 证明了采用混合酸对 MWNTs 进行化学修饰可以有效地将羧基基团引入 MWNTs 上。MWNTs 表面修饰之后, 羧基连接到 MWNTs 的表面, 并未改变 MWNTs 基本结构。

(2) SEM 观察和溶解性能测试表明, 采用原位聚合制备 PA66/MWNTs 复合材料, MWNTs 能够均匀分散在 PA66 基体中, 并且羧基化 MWNTs 在 PA66 中具有更好的分散性。

(3) 复合材料的结晶和熔融曲线表明, MWNTs 的加入可以提高 PA66 的结晶温度和结晶速率, 结晶温度提高 2 ~5℃, 结晶完整性也有提高。羧基化 MWNTs 对 PA66 结晶温度和结晶速率的提高程度没有未修饰 MWNTs 大, 这是由于羧基化 MWNTs 不仅仅是作为无机填料, 而是参与形成尼龙分子链, 限制了其异相成核作用。

参考文献

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58.

[2] 柯林洋, 阳明书, 吴长勇. 有机化蒙脱土填充尼龙 66 复合物的结晶与热力学行为研究 [J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3): 319 ~ 321.

- [3] Yu Zhongzhen, Yang Mingshu, Zhang Qingxin, et al. Dispersion and distribution of organically modified montmorillonite in nylon-66 matrix[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41(11): 1234 - 1243.
- [4] Haggenmueller R, Du Fangning, Fischer J E, et al. Interfacial in situ polymerization of single-wall carbon nanotube/nylon6,6 nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47(7): 2381 - 2388.
- [5] Dettlaff W U, Benoit J M, Chiu P W, et al. Chemical functionalization of single walled carbon nanotubes[J]. Current Applied physics, 2002, 2(6): 497 - 501.
- [6] Stevens J V, Huang A Y, Peng H Q, et al. Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines[J]. Nanoletters, 2003, 3(3): 331 - 336.
- [7] Saito T, Matsushige K, Tanaka K, et al. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes[J]. Physica B, 2002, 323(1-4): 280 - 283.
- [8] 曹春华, 李家麟, 贾志杰, 等. 用二胺在碳纳米管上引入胺基团的研究[J]. 新型碳材料, 2004, 19(2): 137 - 140.
- [9] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 24 - 26.
- [10] Anglaret E, Dragin F, Penicaud A, et al. Raman studies of solutions of single-wall carbon nanotube salts[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(9): 3949 - 3954.
- [11] 肖素芳, 王宗花, 罗国安. 碳纳米管的功能化研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 261 - 266.

STUDY ON DISPERSITY AND CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF NYLON 66/MWNTs COMPOSITES

Wang Guojian, Bao Lei, Cheng Si, Liu Lin

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

ABSTRACT Mixed acid was used to modify multi-wall carbon nanotubes (MWNTs). The composites of nylon 66/MWNTs were prepared by in situ polymerization of MWNTs, hexane diacid and hexane diamine. The dispersity and crystallization properties of composites were studied by SEM and DSC. The results showed that the modified MWNTs had better dispersity in the composite than the unmodified one. The addition of MWNTs resulted in the increase of the crystallization rate and crystallization temperature of the composites. At the same time, the crystallization integrality was also improved.

KEYWORDS multi-wall carbon nanotubes, nylon 66, in situ polymerization, dispersity, crystallization

欢迎订阅 2008 年《现代塑料加工应用》杂志

《现代塑料加工应用》是经国家科委批准、由中国石化集团公司塑料加工应用情报中心站和扬子石油化工股份有限公司研究院出版、中国石化集团扬子石油化工股份有限公司和中国石化扬子石油化工有限责任公司主办, 在国内外公开发行的专业技术性期刊, 是全国中文核心期刊、美国化学文摘(CA)收录期刊、江苏省双十佳期刊。本刊重点报道塑料行业的新工艺、新技术、新设备、新产品和市场发展新动向, 是全国塑料加工行业中具有影响力的杂志之一, 多年来深受广大读者的欢迎!

主要栏目: 论坛、试验研究、工业技术、助剂、机械与模具、分析测试、综述、市场分析、国内外信息等。读者对象: 从事塑料加工行业的领导、专家、科技人员、营销人员、生产管理人员及高等院校的师生。

《现代塑料加工应用》为双月刊, 双月 20 日出版, 全年 6 期(10 元/期), 全年总定价 60 元。广告经营许可证号 3201004970084。国内标准连续出版物号 CN 32 - 1326/TQ, 邮发代号: 28 - 209; 国际标准连续出版物号 ISSN 1004 - 3055, 国外发行代号: 4716BM。

电话: 025 - 57783344 传真: 025 - 57784305

地址: 南京市六合区扬子石油化工股份有限公司研究院
邮编: 210048

E-mail: slbj@ypc.com.cn

网址: www.plastappl.com

《塑料》2008 年征订启事

《塑料》杂志创刊于 1970 年, 是一本国内外公开发行的全国中文核心期刊, 国家科学技术部中国科技论文统计源期刊(CSTPCD), 美国化学文摘(CA)收录期刊。

栏目设置: 塑料的合成、助剂、加工工艺、配方、机械设备、辅助装置、模具、测试、自动化控制系统的科研成果、学术论文、文献报道、生产经验, 并特设读者与广告反馈信息卡。涉及领域: 化工、轻工、机械、农业、建材、包装、汽车、电子、医学、军工、信息等产业。读者对象: 机械、加工生产厂家的厂长、经理、工程技术人员、销售人员及信息情报人员和政府机构、协会、学会、科研院所研究人员。

《塑料》杂志为双月刊, 逢双月 18 日出版, 大 16 开本, 全年 6 期订价 84 元。国内订户请向全国各地邮局订阅, 邮发代号 82 - 268。漏订读者可与本编辑部联系补订。国外订户请与中国国际图书贸易总公司(中国国际书店)北京 399 信箱联系订阅, 国外代号 BM909。

地址: 北京市西城区旧鼓楼大街 47 号

邮编: 100009

电话: 010 - 84022529, 84035979

传真: 010 - 84022529, 64057552

E-mail: plastics@163bj.com; plasticsbj@yahoo.com.cn

网址: www.plastics - bj.com