

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.020

尼龙 12 / 氧化石墨烯纳米复合粉末的制备及性能

谭支林¹, 汪艳^{1,2}

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 在聚合物材料中引入纳米填料制备选择性激光烧结 (SLS) 复合粉末能够有效增强烧结件的性能。通过改进的 Hummers 方法辅以超声剥离制备氧化石墨烯 (GO), 通过溶剂沉淀法制备尼龙 12 / 氧化石墨烯 (PA12 / GO) 纳米复合粉末。利用傅立叶变换红外光谱、透射电子显微镜、X 射线衍射、扫描电子显微镜等手段对材料结构进行了表征, 并对复合粉末的力学性能和热学性能进行了测试。结果表明, GO 能均匀分散在 PA12 基体中, PA12 / GO 纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、维卡软化温度分别提高了 18.9%, 8.3%, 5.4%, 6.8%, 热失重曲线显示当温度为 450℃ 时, PA12 / GO 质量保持率为 85.25%, 而纯 PA12 仅为 65.17%。PA12 / GO 纳米复合粉末为选择性激光烧结提供了一种性能良好的粉末材料。

关键词: 尼龙 12; 氧化石墨烯; 高分子纳米复合材料; 选择性激光烧结

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0093-05

Preparation and Performance of PA12 / Graphene Oxide Nanocomposites

Tan Zhilin¹, Wang Yan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: Selective laser sintering (SLS) composite powders prepared by introducing nanofiller into polymer is an effective method to reinforce the sintered parts. Graphene oxide (GO) was prepared by a modified Hummers method combined with ultrasonic stripping, and a dissolution-precipitation process was successfully developed to prepare polyamide12(PA12) / GO nanocomposite powder. GO was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscope, X-ray diffraction, the mechanical and thermal properties of PA12 / GO nanocomposite powders were also studied. The results show that GO can be uniformly dispersed in PA12 matrix, the tensile strength, flexural strength, flexural modulus, and vicat softening temperature of PA12 / GO nanocomposites are increased by 18.9%, 8.3%, 5.4%, 6.8%, respectively. Thermogravimetry curves demonstrating PA12 / GO has better thermal stability than PA12, when temperature is 450℃, PA12 / GO quality retention rate is 85.25%, while the pure PA12 is only 65.17%. PA12 / GO nanocomposite powder is a good material for selective laser sintering.

Keywords: polyamide12; graphene oxide; polymer nanocomposite; selective laser sintering

高分子纳米复合材料是指高分子基体中分散了一种或者多种纳米填料, 填料要求至少在一个维度的尺寸达到纳米级 (1 ~ 100 nm)^[1]。近几年, 在选择性激光烧结 (SLS) 粉末材料的制备中引入了高分子纳米复合材料, 与纯高分子粉末烧结件相比, 各种纳米填料的添加有效增强了烧结件的性能^[2]。

尼龙 (PA)12 具有耐溶剂、耐油、高温环境抵抗应力开裂等优点^[3], 是当前 SLS 技术使用最广泛的

高分子材料, 占据了 SLS 材料市场的 95% 以上^[4]。基于 PA12 添加玻璃微珠、玻璃纤维、碳纤维、炭黑、铝粉等 SLS 复合粉末材料已经商业化, 基于 PA12 添加碳纳米管、羟基磷灰石、碳化硅粉末、累托石、滑石粉、蒙脱土、纳米二氧化硅、钛酸钾晶须等纳米填料等也有大量研究和报道^[5], 然而基于 PA12 添加氧化石墨烯应用于 SLS 高分子复合粉末材料的制备却未曾报道, 仅有少量文献报道了石墨烯微片与

基金项目: 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

通讯作者: 汪艳, 教授, 主要从事 3D 打印高分子材料研究 E-mail: wangyan.wict@163.com

收稿日期: 2018-02-28

引用格式: 谭支林, 汪艳. 尼龙 12 / 氧化石墨烯纳米复合粉末的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 93-97.

Tan Zhilin, Wang Yan. Preparation and performance of PA12/GO nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 93-97.

PA12 复合,制备粉末材料^[6]或者熔融沉积成型丝材^[7]。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,可以作为纳米填料对高分子起到增强作用。通过化学氧化法制备的GO能分散在水、乙醇、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等溶剂中^[8],而且GO表面分布了大量环氧、羟基、羧基等基团,可以与高分子链中的活性基团共价结合,从而增强石墨烯与高分子基体之间的相互作用力^[9]。

笔者采用化学氧化石墨粉的方法制备GO,将其分散于乙醇中进行充分超声剥离。采用溶剂沉淀法制备了PA12/GO纳米复合粉末,该方法是将PA12和GO加入高压反应釜内,在高温高压条件下,使PA12溶解于乙醇溶剂,然后在降温过程中,PA12包覆GO结晶析出,最终制备出PA12/GO纳米复合粉末。使用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)等手段对材料进行表征,并将复合粉末注塑制成标准试样测试其力学性能和热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

石墨粉、硝酸钠、高锰酸钾、乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

硫酸、盐酸:分析纯,信阳市化学试剂厂;

过氧化氢 30%:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

PA12 粒料:L1670,德国赢创德固赛公司。

1.2 主要设备及仪器

超声清洗仪:KS-120E型,宁波海曙科生超声设备有限公司;

高压反应釜:CJ(K)-1型,威海新元化工机械有限公司;

FTIR仪:Impact-420型,美国Nicolet公司;

TEM:JEM-2100型,日本电子株式会社;

XRD仪:XD-5A型,日本岛津公司;

SEM:JSM-5510LV型,日本电子株式会社;

微型注射机:M1200型,武汉启恩科技发展有限公司;

电子式万能试验机:GP-TS2000S型,中国深圳高品检测设备有限公司;

冲击试验机:XJU-22型,承德试验机有限责任公司;

热变形维卡软化点温度测定仪:XWY-300B

型,济南天辰试验机制造有限公司;

TGA仪:STA 409 PC Luxx[®]型,德国耐驰仪器制造有限公司;

DSC仪:DSC 200 F3 Maia[®]型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 GO的制备

采用改进Hummers方法制备氧化石墨烯^[10],实验过程根据实际情况稍有改变。具体步骤:称取3g石墨粉、1.5g硝酸钠置于1000mL烧杯中,冰水浴,缓慢加入200mL浓硫酸,保持机械搅拌;随后称取9g高锰酸钾分批加入烧杯,温度控制在20℃以下,加完后升温至35℃搅拌7h;再次称取9g高锰酸钾分批缓慢加入烧杯,保持35℃反应12h;缓慢加入400mL去离子水,待冷却至室温后滴入5~10mL过氧化氢溶液搅拌30min,溶液呈亮黄色;用2mol/L的盐酸通过静置分液、过滤等方式反复洗涤固体,最后用二次蒸馏水通过离心的方式反复洗涤,收集浆状褐色固体分散于乙醇溶液中备用。

1.4 PA12/GO纳米复合粉末的制备

根据预先计算的氧化石墨烯含量,量取石墨烯乙醇溶液于烧杯中,加入乙醇稀释,超声数小时后加入乙醇定容为700mL,此时氧化石墨烯溶液呈淡褐色透明状;称取50g PA12粒料与上述溶液一起加入高温反应釜,在密闭环境下高速搅拌升温至145℃保温30min后自然降温;过滤得到的固体经过干燥、球磨、筛分后得到粒径小于100μm的PA12/GO纳米复合粉末。

1.5 PA12/GO纳米复合粉末试样的制备

利用微型注射机将PA12/GO纳米复合粉末制成测试标准试样。微型注射机的料筒温度设为205℃,注射时间,合模时间,冷却时间依次设置为:6s,4s,6s。

1.6 性能测试

(1) GO结构表征:FTIR测试GO特征官能团,采用KBr压片,GO乙醇分散液滴在KBr片上干燥后送样;TEM测试GO表观形貌,GO乙醇溶液超声1h后送样。XRD测试:GO固体压成薄片送样。

(2) PA12/GO复合材料力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速度50mm/min;弯曲性能测试按照GB/T 9341-2008测试,测试速度2mm/min;冲击性能测试按照GB/T 1843-2008测试。

(3) PA12 / GO 复合材料热学性能测试: 维卡软化温度按照 GB / T 1633-2000 测试; TGA 按照 GB / T 27761-2011 测试, 以 20℃ / min 的速度升温, 氮气气氛; DSC 测试 PA12 / GO 复合粉末的熔融结晶行为, 升温降温速率均为 20℃ / min。

2 结果与讨论

2.1 GO 的结构表征

化学氧化法辅助超声剥离制备的 GO, 对其进行了 FTIR、TEM、XRD 表征和分析。图 1 是 GO 的红外光谱图, 3406 cm^{-1} 为羟基上 O—H 伸缩振动吸收峰, 1926, 2854 cm^{-1} 为 C—H 特征吸收峰, 1734 cm^{-1} 为羧基上 C=O 伸缩振动吸收峰, 1630 cm^{-1} 归属于 C=C 伸缩振动吸收峰, 1384 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基上 O—H 的面内弯曲振动, 此外, 1226 ~ 1043 cm^{-1} 归属于羧基上的 C—O 伸缩振动峰和环氧基团上 C—O—C 伸缩振动峰。这些特征峰充分说明 GO 表面分布大量含氧基团 (主要包括羧基、羟基和环氧基) 和片层结构存在的 C=C 特征基团。

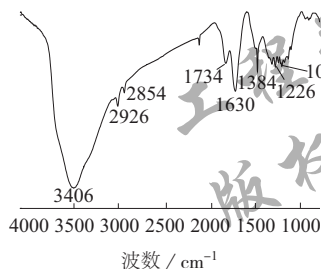
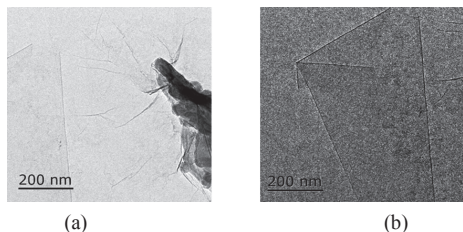


图 1 氧化石墨烯的 FTIR 谱图

图 2 为 GO 在透射电镜中观察到的形貌, 从图 2a 左边和图 2b 中可以看到, 经超声剥离后的 GO 呈片层结构, 并且有规则的几何边缘; 图 2a 图中间区域观察到 GO 表面有很多褶皱, 这是 GO 片层内氢键作用和片层存在的缺陷引起的^[11]; 图 2a 图右边黑色区域及其边缘是氧化石墨未被完全剥离, 这是 GO 片层间氢键和范德华力导致的堆叠^[8]。



a—GO 边缘区域; b—GO 表面

图 2 GO 在透射电镜中不同区域观察到的形貌

图 3 为 GO 的 XRD 图, 在 10.02° 处窄而尖锐

的峰是 GO 的特征衍射峰, 说明 GO 是层状的晶体结构, 根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 计算可知, GO 的层间距为 0.89 nm, 这与文献报道几乎一致^[10,12]。

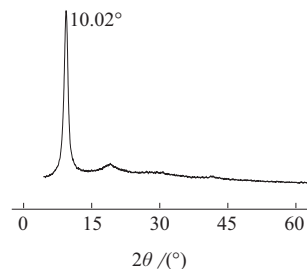


图 3 氧化石墨烯的 X 射线衍射图谱

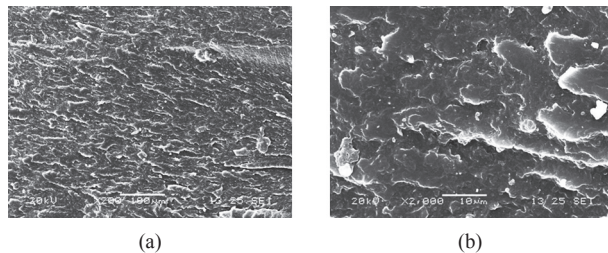
2.2 PA12 / GO 粉末的力学性能

表 1 列出了 PA12 和 GO 含量为 1% 的 PA12 / GO 纳米复合粉末的部分力学性能。与纯 PA12 相比, PA12 / GO 纳米复合粉末的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均有不同程度的提高。拉伸强度提高了 18.9%, 弯曲强度提高了 8.3%, 弯曲弹性模量提高了 5.4%, 冲击强度基本保持不变。

表 1 PA12 和 PA12 / GO 纳米复合粉末的力学性能

项目	PA12	PA12 / GO
拉伸强度 / MPa	46.90	55.78
弯曲强度 / MPa	55.34	59.91
弯曲弹性模量 / GPa	1.30	1.37
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	7.18	7.20

PA12 与 GO 的界面相互作用对纳米复合材料的力学性能起着关键作用, 通过 SEM 和 XRD 表征了复合材料的微观结构和共混情况。图 4 为 GO 含量为 1% 的 PA12 / GO 纳米复合粉末样条断面的 SEM 图, 可以观察到断面比较粗糙, 说明 GO 与 PA12 有较为强烈的相互作用, 样条断裂吸收了较大的能量。



放大倍数: a—200; b—2000

图 4 PA12 / GO 纳米复合粉末材料断面 SEM 图

这可以从三个方面解释: ①溶剂沉淀法可以看作溶液共混, PA12 链端含有氨基和羧基, 理论上 GO 表面含氧基团与 PA12 端基可以发生一定程度的共价结合, PA12 链在 GO 表面的共价接枝可以提高 GO 和分子基体之间共混程度^[13]; ② GO 的褶

皱结构增大了GO的比表面积,提高了GO纳米片与PA12分子链的接触面积;③GO表面含氧官能团与PA12链段上的酰胺基团间能形成氢键^[11]。因此,PA12与GO界面广泛存在的共价键力、范德华力和氢键力增大了基体与纳米填料之间的相互作用。如图5所示,PA12/GO纳米复合粉末的XRD除了PA12特征衍射角度 21.4° 外,并没有出现明显的氧化石墨烯、石墨烯特征衍射峰,说明GO片层能够均匀插入PA12链,PA12与GO混合较为均匀。

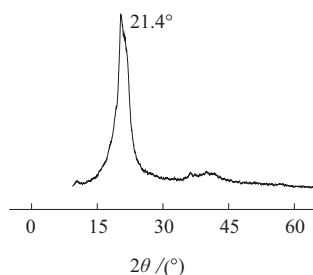


图5 PA12/GO纳米复合粉末的XRD谱图

2.3 PA12/GO的热学性能

图6为PA12与GO含量为1%的PA12/GO纳米复合粉末的TGA曲线,最高升温到 450°C 。从TGA曲线可以看出,PA12/GO复合粉末开始热失重的时间要明显晚于纯PA12,并且在升温到 450°C 时,纯PA12的质量仅有65.17%,而PA12/GO复合粉末的还保持在82.25%。此外,PA12和PA12/GO的维卡软化温度分别为 143°C 和 152.7°C 。TGA和维卡软化温度都说明PA12/GO复合粉末的热稳定性和耐热性均明显优于纯PA12。这可能归因于PA12链与GO之间强烈的界面相互作用可以增加降解活化能,从而提高复合材料的热稳定性;石墨烯片的高导热性可以促进复合材料内部的散热,这也可能是提高复合材料热稳定性的原因^[14]。

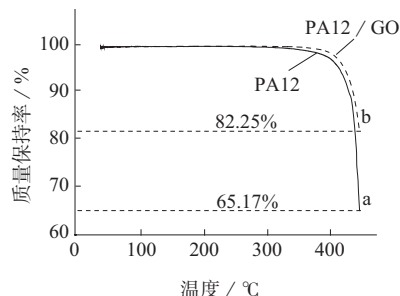


图6 PA12/GO纳米复合粉末的TG曲线

PA12属于半结晶性聚合物,其纳米复合材料的烧结是一个激光加热熔融、冷却结晶的过程,DSC能够评价PA12/GO复合粉末材料的熔融、结晶行为。图7为GO含量为1%的PA12/GO纳米复合

粉末的DSC曲线,起始结晶温度和熔融温度分别为 156.5°C 和 176.2°C 。在实际烧结过程中,半结晶粉末要求烧结温度略高于 T_m ,同时为了防止烧结层的结晶固化导致翘曲变形,粉床温度需要维持在结晶温度和熔融温度范围之间^[5]。因此,从DSC曲线数据可以得到PA12/GO复合粉末的参考烧结温度略高于 156.5°C ,可供参考的粉床温度范围为 $156.5 \sim 176.2^{\circ}\text{C}$ 。

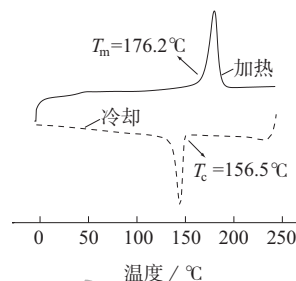


图7 PA12/GO复合粉末的DSC曲线

3 结论

(1)采用改进的Hummers方法成功制备了能够在乙醇中高度分散的GO,红外表征确认了GO表面丰富的含氧基团,透射电镜确认了GO的片层结构。

(2)通过溶剂沉淀法成功制备了PA12/GO纳米复合粉末,SEM和XRD测试表明GO较为均匀分散在PA12基体中。PA12/GO纳米复合粉末的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和热稳定性较纯PA12都有提高,不影响其冲击韧性。

(3)DSC分析为PA12/GO纳米复合粉末在选择性激光烧结的应用中提供了参考加工温度:烧结温度略高于 156.5°C ,粉床温度范围为 $156.5 \sim 176.2^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献

- [1] Galpaya D, Wang M, Liu M, et al. Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites[J]. Graphene, 2012, 01(2):30-49.
- [2] Ivanova O, Williams C, Campbell T. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges[J]. Rapid Prototyping Journal, 2013, 19(5):353-364.
- [3] Li J P, Cassagnau P, Da Cruz-Boisson F, et al. Efficient hydrosilylation reaction in polymer blending: An original approach to structure PA12/PDMS blends at multiscales [J]. Polymer, 2017, 112(2017):10-25.
- [4] Goodridge R D, Tuck C J, Hague R J M. Laser sintering of polyamides and other polymers[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(2):229-267.
- [5] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, et al. Polymers for 3D Printing and

- Customized Additive Manufacturing[J].Chemical Reviews,2017,117(15):102 12.
- [6] Adel M, EI-Shazly O, EI-Wahidy E F, et al.Eco-friendly produced lightweight structural graphene / polyamide 12 nanocomposite:Mechanical performance and the controlling microstructural mechanisms[J].Polymer Engineering & Science, 2017.
- [7] Zhu Dingchun, Ren Yuanyuan, Liao Guangxin, et al.Thermal and mechanical properties of polyamide 12 / graphene nanoplatelets nanocomposites and parts fabricated by fused deposition modeling[J].Journal of Applied Polymer Science,2017,134(39):453 32.
- [8] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al.The chemistry of graphene oxide [J].Chemical Society Reviews,2010,39:228–240.
- [9] Galpaya D, Wang M, George G, et al.Preparation of graphene oxide / epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties[J].Journal of Applied Physics,2014.
- [10] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al.Improved synthesis of graphene oxide[J].Acs Nano,2010,4(8):4806–4814.
- [11] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al.Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J].Nature Nanotechnology,2008,3(6):327–331.
- [12] Chen Ji, Yao Bowen, Li Chun, et al.An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J].Carbon, 2013,64(11):225–229.
- [13] Cheng Q, Wu M, Li M, et al. Ultratough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide[J]. Angewandte Chemie, 2013,52(13):3 750–3 755.
- [14] Roy S, Tang X, Das T, et al.Enhanced molecular level dispersion and interface bonding at low loading of modified graphene oxide to fabricate super nylon 12 composites.[J].Acs Appl.Mater.Interfaces, 2015,7(5):3 142–3 151.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200 ~ 300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3 ~ 8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。