

碳纳米管在聚对苯二甲酸丙二酯/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 不相容共混体系中的选择性分散*

孙玉蓉¹ 吴德峰^{1**} 周卫东² 张 明¹

(¹ 扬州大学化学化工学院 ² 扬州大学测试中心 扬州 225002)

摘 要 采用熔融共混法制备了碳纳米管(CNT)填充改性的聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)三元复合材料.通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、接触角测量仪、旋转流变仪等研究了该复合材料中碳纳米管的分布、不相容的相形态以及流变和力学性能.研究表明,与EVA相比,PTT组分具有较低的黏度以及CNT较好的亲和性;因此三元体系中,CNT主要分布于PTT连续相和两相界面中.CNT的这种选择性分布显著减小了EVA分散相液滴的尺寸,增加了两相界面粘结,提高了三元复合材料的模量和塑性形变的能力,起到了增容、增塑的效果.

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, 碳纳米管, 分散, 性能

聚合物熔融共混是实现各组分间性能互补、制备新型材料的一种有效的途径.然而大部分聚合物对之间相容性较差,共混体系通常呈现典型的两相不相容结构^[1-2],且相界面粘结松散,这就影响了载荷的有效传递,共混材料的性能反而有所下降^[3].因此,提高基体组分的相容性是实现共混物中两组分性能互补的关键^[4],而采用增容剂^[5]作为第三组分进行增容或反应加工的方法^[6]来改善共混体系的相形态是常见的改性思路.近年来一些研究者发现在不相容的聚合物共混体系中添加一些各向异性的纳米粒子如黏土^[7]、碳纳米管^[8]等也能够有效地改善聚合物共混物不相容的相形态.这些纳米粒子或是由于其表面具有与两基体组分都亲和的官能团,因而具有一定的热力学增容效应;或是在某一基体组分或两相界面层具有选择分布性,打破了分散相的变形-破裂和凝聚之间的动力学平衡,从而细化了相畴,起到了动力学增容的效果^[9].这就为不相容聚合物共混体系的进一步改性提供了新的方法.

线型饱和聚酯的传统品种是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)则是这个家族中的新成员.优异的回弹性和强度使其在纤维领域有着美

好的应用前景.为了进一步拓展PTT在工程领域中的用途,将其与其它聚合物熔融共混以弥补在作为结构材料使用时其自身韧性和塑性的不足是简便易行的方法.但与PET和PBT一样,PTT与大部分弹性体之间也是热力学不相容的.因此,本文拟采碳纳米管(CNT)来改善PTT与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)不相容共混物的相形态,重点探究CNT选择性分布的机理;在此基础上进一步考察三元复合材料的流变行为及力学性能,力求建立碳纳米管的选择性分散与共混体系相形态和性能间的联系.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚对苯二甲酸丙二酯(PTT),美国杜邦公司,密度 $1.33\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),美国杜邦公司,VA含量28%,密度 $0.955\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;多壁碳纳米管(CNT),纯度 $>95\%$,外径 $10\sim20\text{ nm}$,长度 $10\sim30\text{ }\mu\text{m}$,中国科学院成都有机化学研究所提供.

1.2 主要设备和仪器

转矩流变仪,Haake polylab 型,Thermo Electron 公司,美国;射模式制样机,RR/TSMP2 型,Ray-Ran 测试设备有限公司,英国;液压机,

* 2010-01-06 收稿,2010-03-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803052)和中国博士后基金(基金号 20080441078,200902532)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: dfwu@yzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09501

YJ2450 型,余姚市华城液压机电有限公司,中国;扫描电子显微镜 (SEM),XL30-ESEM 型,Philips 公司,荷兰;透射电子显微镜 (TEM),Tecnai 12 型,Philips 公司,荷兰;视频光学接触角测量仪,OCA-40 型,Datephysics 公司,德国;旋转流变仪,RS600 型,Thermo Electron 公司,美国;电子拉力机,WDW-5 型,上海华龙测试仪器厂,中国。

1.3 共混材料的制备

将干燥后的 PTT 和 EVA (质量比为 70/30) 与预设质量的 CNT 混合均匀后置于转矩流变仪中,于 240℃、转子转速 50 r/min 的条件下熔融共混 8 min,部分出料于液压机中 240℃ 下热压成型为 1 mm 的片,以备流变和形态测试之用。其余出料采用射模式制样机注射成型为标准样条,以备力学性能测试。注射条件为料筒温度 240℃,模具温度 70℃,注射压力 0.5 MPa。试样记为 PTT70EVA30CNT_s,其中 *s* 代表每 100 g 的共混基体中加入的 CNT 的质量 (g)。此外,在相同的加工条件下也制备了 PTT/CNT2 和 EVA/CNT2 (CNT 含量为 2 phr) 两元填充体系,以备表面接触角测量之用。

1.4 测试

1.4.1 形貌分析 采用 SEM 对液氮冷冻脆断的试样断面进行形貌观测,断面喷金处理,加速电压 20 kV。采用 TEM 观测 CNT 在复合体系中的分散状态,加速电压为 120 kV。用于观测的样品是通过超薄切片机冷冻切片制得的 100 nm 厚的薄片。

1.4.2 表面接触角测量 室温下,在接触角仪上采用座滴法测定各基体聚合物和两元填充体系样片的接触角,测试液为去离子水和二碘甲烷。

1.4.3 流变行为测量 将样片置于旋转流变仪直径为 20 mm 平行板夹具中,升温至预设温度熔融,停留 5 min 以消除热历史;然后分别进行稳态和动态扫描。(a) 稳态扫描的剪切速率从 0.001 s⁻¹ 至 10 s⁻¹,记录黏度和剪切应力随剪切速率的变化;(b) 动态频率扫描的扫描范围 0.01 ~ 100 Hz,固定应变 10% 进行小振幅振荡剪切 (SAOS) 测试。

1.4.4 力学性能表征 共混材料的拉伸强度采用电子拉力机按照 ASTM D638 进行测试,拉伸速率 2 mm/min,室温下记录应力随应变的变化。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的形态结构

图 1 给出了添加 CNT 前后 PTT70EVA30 共混体系的断面的 SEM 照片。显然,当未添加 CNT 时,共混体系为典型的两相不相容结构。EVA 以球形液滴的形态分散在 PTT 连续相中,且两相界面松散,界面粘结较差 (图 1a)。这是由于 PTT 与 EVA 热力学不相容所导致的。而加入 CNT 后,虽然体系仍然呈现两相结构,但 EVA 分散相液滴尺寸显著减小,直径由 17.6 μm 下降至 7.8 μm,且两相界面趋于模糊,共混基体不相容的相形态得以改善 (图 1)。这意味着 CNT 的加入对 PTT/EVA 起到了一定程度的“增容”作用。

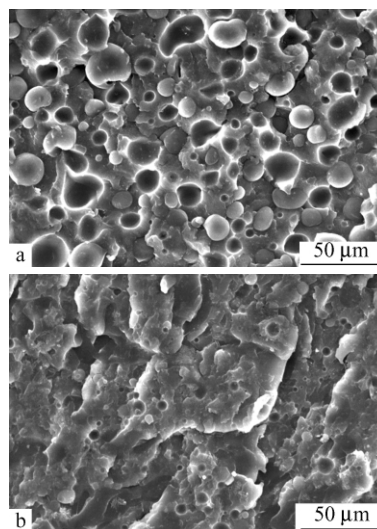


Fig. 1 SEM photographs for the samples of (a) PTT70EVA30 and (b) PTT70EVA30CNT1

为了明确相形态改善的原因,有必要探讨 CNT 在 PTT/EVA 共混基体中的分散。图 2 给出了 PTT70EVA30CNT1 体系的 TEM 照片。由图 2 (a) 可以看出,该三元复合体系具有典型的两相结构,EVA 液滴分散于 PTT 连续相中。而从标示区域的局部放大图 (b, c) 中可以看出,CNT 主要分布在 PTT 和 EVA 两相间的界面上 (如图 2b 虚线所示) 以及 PTT 连续相中。如前言部分所述,造成 CNT 这种选择性分散的主要原因可能有二 CNT 与基体组分间亲和性不同以及两聚合物基体流变性质存在较大的差异。

因此,为了进一步明确 CNT 在 PTT/EVA 共混体系中选择性分布的原因,有必要从热力学和动力学两方面来探究三元复合体系的基本理化性

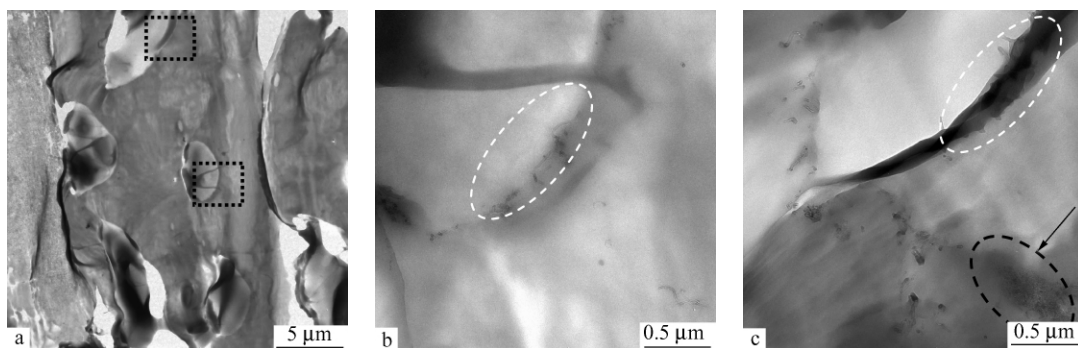


Fig. 2 TEM photographs for the samples of (a) PTT70EVA30CNT1
The parts indicated in (a) are amplified and shown in (b) and (c).

质. 不同组分间界面张力的确定可以从热力学角度评价 CNT 与两组分间的亲和性. 调和平均方程^[10] 常被用来计算聚合物的表面张力 σ_s :

$$(1 + \cos\theta_A) \sigma_A = 4 \left(\frac{\sigma_A^d \sigma_s^d}{\sigma_A^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_A^p \sigma_s^p}{\sigma_A^p + \sigma_s^p} \right) \quad (1)$$

$$(1 + \cos\theta_B) \sigma_B = 4 \left(\frac{\sigma_B^d \sigma_s^d}{\sigma_B^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_B^p \sigma_s^p}{\sigma_B^p + \sigma_s^p} \right) \quad (2)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (3)$$

式中, 下标 A 和 B 分别指代测试液 A 和 B, S 代表测试的样品即聚合物, θ 为测试液与聚合物的表面接触角, d 和 p 分别指代色散和极性分量, 测试液的表面张力、极性和色散分量可由文献^[11] 获得. 由此即可计算出不同聚合物或其复合体系的表面张力及其极性和色散分量. 在此基础上可进一步计算而聚合物对之间的界面张力:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4 \left[\frac{\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} + \frac{\sigma_1^p \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} \right] \quad (4)$$

式中, 下标 1 和 2 表示不同的聚合物组分. 由此获得的不同的基体组分及其两元填充体系的表面张力和界面张力数值列于表 1 中. 可以看出, PTT 与 EVA 间的界面张力约为 2.63 mN/m, 与 EVA/CNT2 两元填充体系间的界面张力约为 3.98 mN/m, 而 EVA 与 PTT/CNT2 两元填充体系间的界面张力则约为 0.83 mN/m. 这意味着如果 CNT 分布于 EVA 相中, 三元体系中两相间的界面张力较之 CNT 引入前有所升高; 而如果 CNT 分布于 PTT 相中, 则体系中的界面张力下降了一个数量级. 显然, 热力学上 CNT 与 PTT 组分更为亲和, 因此在共混过程中趋向于分布在 PTT 相中.

Table 1 Surface tensions and interface tensions of the polymers and polymer composites

Samples	$\theta_{H_2O} (^{\circ}C)$	$\theta_{CH_2I_2} (^{\circ}C)$	σ^d (mN/m)	σ^p (mN/m)	σ (mN/m)	σ_{12} (mN/m)
PTT	66.2	37.2	38.4	15.1	53.5	—
EVA	84.5	43.5	35.9	7.3	43.3	—
PTT/CNT2	82.0	23.3	43.9	7.0	50.9	—
EVA/CNT2	87.8	44.2	35.7	6.0	41.7	—
PTT/EVA	—	—	—	—	—	2.63
(PTT)/(EVA/CNT2)	—	—	—	—	—	3.98
(EVA)/(PTT/CNT2)	—	—	—	—	—	0.83

除了热力学因素外, 动力学因素也同样影响 CNT 在共混体系中的选择性分布. 图 3 给出了 PTT 和 EVA 两聚合物在 240 $^{\circ}C$ 下的稳态黏度. 由图可见, 纯 PTT 的零剪切黏度约为 105 Pa $\cdot$ s, 而纯 EVA 的零剪切黏度约为 5500 Pa $\cdot$ s, 二者黏度相差悬殊. 这意味着在熔融加工过程中, PTT 分子链比 EVA 分子链更容易扩散到 CNT 聚集体周围并进入其中. 因此动力学上 CNT 也同样首先趋向于分散在低黏度的 PTT 相而不是高黏度的 EVA 相

里. 由此也导致了 PTT 与 EVA 两相间的黏度比显著下降, 一方面使得高黏度的 EVA 相在剪切流动中破碎成小液滴变得相对容易; 而另一方面, 由于 CNT 表面一些极性基团如羟基、羧基的存在, 热力学驱动使得 CNT 能够进一步向 PTT 与 EVA 两相界面扩散, 并最终在两相界面上沿着 EVA 液滴有序排列, 如乳化剂^[11] 一样将分散的液滴包裹 (图 2b), 从而降低了体系的界面自由能, 增加了界面粘结并稳定了形态^[8]. 因此, CNT 的加入对

于 PTT/EVA 不相容共混物起到了一定程度的动力学和热力学增容作用。

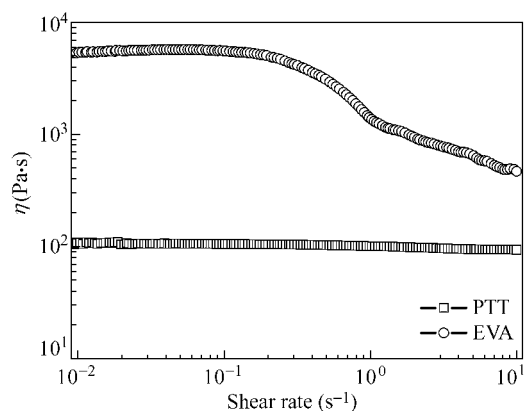


Fig. 3 The viscosity (η) of neat PTT and EVA obtained from steady shear sweep

2.2 共混体系的动态流变学

因此, CNT 的选择性分布是共混体系相形态改善的重要原因. 通常, 非均相的聚合物复合体系的动态流变行为能敏感地反映内部微观及介观结

构的特征. 因此, 针对共混物线性黏弹响应的研究能够反映出更多的三元复合体系内部结构的信息. 图 4(a)、(b) 分别给出了由动态频率扫描获得的三元复合体系的弹性模量 (G') 和损耗模量 (G'') 对频率的依赖关系. 对于未添加 CNT 的共混物来说, 由于内部相界面的存在, 因此低频区模量偏离了 Cox-Merz 法则. 随着 CNT 含量的增加, 其对 PTT 分子链团弛豫的抑制作用增强^[3-15], 因此复合体系低频区的模量逐渐增大. 不过在 CNT 含量较低的情况下, 体系低频区的弹性模量略有降低, 可能的原因有二, CNT 的表面官能团诱发了 PTT 基体在加工过程中局部降解, 以及低浓度 CNT 的增强效应不足以克服部分分散不均匀的 CNT 团聚粒子在界面中所起的“润滑”作用而导致的能量耗散. 总体而言, 随 CNT 的加入, 体系低频区模量对频率的非依赖性并没有显著变化, 这是由于 EVA 本身的弹性响应过强以致掩盖了本应在低频区出现的形状弛豫的信息.

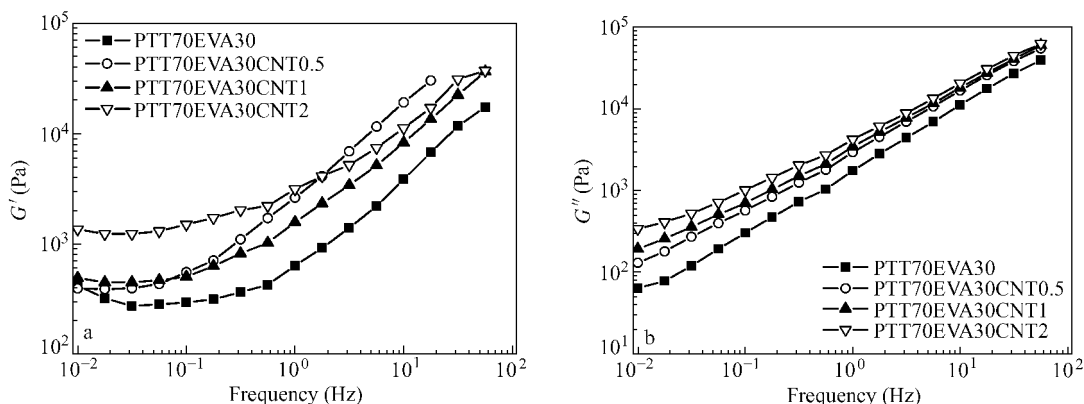


Fig. 4 Plots of (a) dynamic storage modulus (G') and (b) loss modulus (G'') versus frequency obtained from dynamic frequency sweep on the PTT/EVA samples with various CNT loadings

2.3 三元纳米复合材料的力学性能

既然 CNT 的选择性分布改善了共混体系的相形态, 那么体系的某些力学性能就有可能得以提高. 图 5(a) 给出了复合体系拉伸过程中的应力-应变曲线, 体系的拉伸强度及断裂伸长率对 CNT 含量的依赖性如图 5(b) 所示. 可以看出在强度基本不变的情况下, 少量 CNT 的加入提高了三元复合体系的断裂伸长率. 显然, 界面选择性分布的 CNT 改善了 PTT 和 EVA 之间的界面粘结, 有效地传递了载荷, 从而将 EVA 分散相良好的塑性

形变的能力赋予了 PTT 复合体系. 不过随 CNT 浓度的增加, 复合体系的强度和断裂伸长率都明显下降. 这是因为当浓度增加后, CNT 易在 PTT 连续相中团聚 (如图 2c 箭头所示), 应力集中点的形成导致体系性能反而降低^[8]. 因此, 少量 CNT 的填充有利于 PTT/EVA 共混基体综合性能的提升; 而要在增容、增塑的同时还使 CNT 具有增强效应, 则需进一步提高其与 PTT 的亲水性, 以使富余的 CNT 能够良好分散于 PTT 基体中.

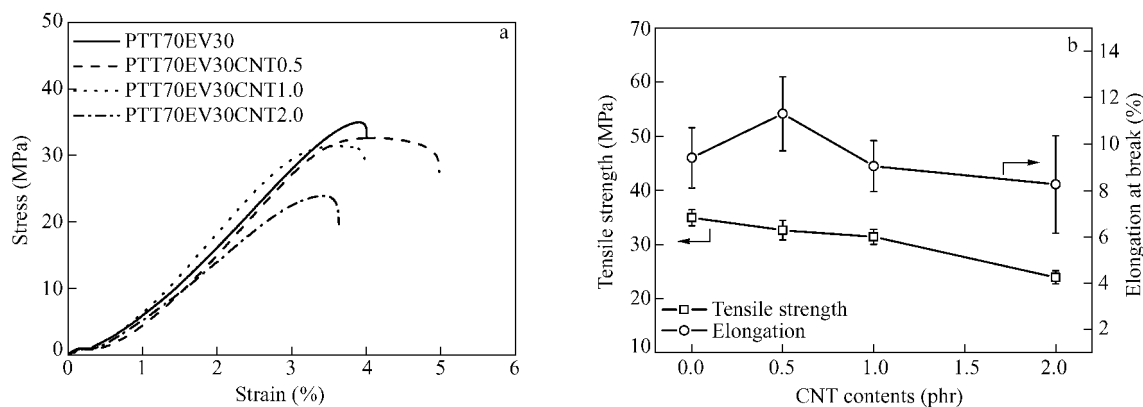


Fig. 5 (a) stress/strain curves and (b) tensile strength and elongation at break as a function of CNT loading for the ternary PTT/EVA/CNTs samples

3 结论

(1) PTT/EVA 共混体系中,CNT 主要分布于 PTT 连续相和两相界面中,这种选择性分布是动力学和热力学共同驱动的结果;(2) CNT 的选择

性分布显著减小了 EVA 分散相相畴,起到了一定程度的动力学和热力学增容作用;(3) 在浓度较低的情况下,CNT 的选择性分布有利于三元共混材料综合性能的提升.

REFERENCES

- 1 Fang C C, Ming H T. Polymer Testing, 2006, 26 (3) : 338 ~ 350
- 2 Fang C C, Hwang Y L, Yu H W. J Appl Polym Sci, 2008, 107 (6) : 3831 ~ 3839
- 3 Seon J K, Bong S S, Jeong L H, Won J C, Chang S H. Polymer, 2001, 42 (9) : 4073 ~ 4080
- 4 Wu Defeng (吴德峰), Cao Jian (曹健), Wu Lanfeng (吴兰峰), Zhang Ming (张明). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (7) : 609 ~ 614
- 5 Roberto S, Francesco P M, Claudia C. Macromol Chem Phys, 2004, 205 (5) : 1402 ~ 1409
- 6 Maria B C, Mauro A, Francesco C. Eur Polym J, 2008, 44 (5) : 1512 ~ 1524
- 7 Wang K Y, Chen Y M, Zhang Y. Polymer, 2008, 49 (15) : 3301 ~ 3309
- 8 Wu D F, Zhang Y S, Zhang M, Yu W. Biomacromolecules, 2009, 10 (2) : 417 ~ 424
- 9 Wu D F, Wu L F, Zhang M, Zhou W D, Zhang Y S. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2008, 46 (13) : 1265 ~ 1279
- 10 Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker Inc, 1982. 100 ~ 106
- 11 Jung R, Park W I, Kwon S M, Kim H S, Jin H J. Polymer, 2008, 49 (8) : 2071 ~ 2076
- 12 Sun M J (孙慕瑾), Da Y X (笪有仙). Fiber Glass Reinforced Plastics/Composites (玻璃钢/复合材料), 2004, 3 (5) : 7 ~ 11
- 13 Wu D F, Wu L, Zhang M, Zhao Y. Polym Degrad Stab, 2008, 93 (8) : 1577 ~ 1584
- 14 Wu D F, Wu L, Sun Y R, Zhang M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2007, 45 (23) : 3137 ~ 3147
- 15 Potschke P, Fornes T D, Paul D R. Polymer, 2002, 43 (11) : 3247 ~ 3255

SELECTIVE LOCALIZATION OF CARBON NANOTUBES IN IMMISCIBLE BLENDS OF POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE) AND ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMERS

SUN Yurong¹, WU Defeng¹, ZHOU Weidong², ZHANG Ming¹

(¹ School of Chemistry & Chemical Engineering, ² Testing Center of Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract Poly(trimethylene terephthalate) (PTT) was melt-blended with ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with the aim of enhancing toughness and plasticity of PTT. However, these two polymers were found to be thermodynamically immiscible and the formed blends showed deteriorated mechanical properties. The multi-walled carbon nanotubes (CNT) were thereby used to improve the phase morphology and adhesion of the PTT/EVA blend. The phase structures and rheology as well as mechanical properties were investigated by using scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), contact angle measuring device and rotational rheometer respectively. A special selective localization of CNT could be observed on the ternary PTT/EVA/CNT composites. The CNT are selectively dispersed in the matrix PTT phase and the interface between two phases. This is due to the lower viscosity of PTT and its better affinity to CNT than those of the EVA. Thus, the CNT is more readily to be embedded by the PTT but not EVA during melt processing and finally, to be dispersed in the PTT phase and the interface. As a result of such selective localization, the size of EVA phase domains is reduced and the phase adhesion of the ternary composites is improved remarkably in contrast to those of the binary PTT/EVA blend. Therefore, the modulus and the plasticity of composites were enhanced. The CNT are believed to act as the compatibilizer and the plasticizer in the immiscible PTT/EVA blend.

Keywords Poly(trimethylene terephthalate), Ethylene-vinyl acetate copolymers, Carbon nanotubes, Phase morphology, Dispersion, Performance