

表面复合纳米 SiO_2 和碳纳米管玻璃纤维 增强尼龙 6 的结构与性能*

张 玲 杨建民 冯超伟 李春忠**

(华东理工大学 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 利用静电相互作用在玻璃纤维(GF)表面分别复合纳米二氧化硅(SiO_2)和多壁碳纳米管(MWNTs),制备了 GF- SiO_2 、GF-MWNTs 复合增强体,并通过转矩流变仪制备了尼龙 6 (PA6)/GF- SiO_2 和尼龙 6 (PA6)/GF-MWNTs 复合材料.利用扫描电子显微镜(SEM),示差扫描量热仪(DSC),热机械分析仪(DMA)等手段研究了复合材料的微观结构、热学及力学性能.结果表明,静电复合的方法可以使纳米二氧化硅(nano- SiO_2)、多壁碳纳米管(MWNTs)在 GF 表面达到均匀吸附,复合增强体能加快尼龙 6 的结晶速度,并使材料的玻璃化温度、动态模量、拉伸强度、结晶温度等明显提高,其中 GF-MWNTs 对复合材料性能的提高最明显,拉伸强度提升了 21%,模量提高了 28%.

关键词 尼龙 6, 玻璃纤维, 纳米二氧化硅, 多壁碳纳米管, 微观结构与性能

尼龙 6(PA6)是最早且应用最广泛的热塑性工程塑料,具有强韧,耐磨,耐冲击,耐疲劳,耐腐蚀,耐油等优异性能.尼龙的增强改性研究已经吸引了广泛的关注^[1~3],最常用的增强材料是玻璃纤维,近年来纳米技术的引入为尼龙的增强提供了新的途径,研究较多的是纳米蒙脱土、碳纳米管和纳米二氧化硅等.研究表明实现有效增强的 3 个关键因素为增强剂大的比表面积、良好的分散性、良好的界面应力传递.目前已有报道将碳纳米管渗入溶胀的 Kevlar 纤维中^[4],制得的 Kevlar-MWNT 复合纤维相比纯 Kevlar 纤维的强度及模量提升近 50%,O'Connor 等又采用溶剂挥发法制备了 Kevlar 包覆碳纳米管复合增强聚合物,降低了碳纳米管的团聚,对聚合物的增强效果相比纯碳纳米管明显提高^[5],但这种方法的制备成本高,产量小,不适于工业化生产且对人体及环境有害.目前工业上普遍采用熔融共混法制备纳米复合材料,但填料的增强作用受添加量大易在聚合物中发生团聚而添加量小增强效果不显著的问题,因此如果在玻璃纤维表面构筑纳米颗粒,不但能增大纤维与基体的相互作用面积及界面结合力,还能有效解决纳米颗粒的分散问题.本文利用

静电复合技术^[6],将纳米 SiO_2 、MWNTs 均匀包覆在 GF 表面制备了 GF- SiO_2 和 GF-MWNTs 复合增强体,并在低剪切力下制备了玻璃纤维增强 PA6 纳米复合材料,研究了纳米颗粒的引入对复合材料界面结构、力学及结晶性能的影响,并对其机理进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6,牌号 YH800,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;玻璃纤维(GF),牌号 301CL,单丝直径 10 μm ,重庆国际复合材料有限公司;气相纳米 SiO_2 ,牌号 M-5,平均粒径为 12 nm,美国卡博特公司;MWNTs,直径 10 ~ 20 nm,纯度为 95%,四川有机所;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA), $M_w = 1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$,美国 Aldrich 公司.

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪,Thermo Hakke PolyLab System, HAKKE Inc, USA;平板硫化机,QLB-25D 型,无锡市第一橡塑机械设备厂;扫描电子显微镜,JSM-5600LV 型,日本 JEOL 株式会社;差示扫描量热仪,DSC2910,TA Inc, USA;热机械分析仪,

* 2009-12-10 收稿,2010-01-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 20925621, 50703009)、上海市纳米科技基金(基金号 0952nm02000、0952nm02100)、上海市基础研究重点项目(项目号 10JC1403600)、上海市曙光学者跟踪计划(项目号 08GG09)、上海市浦江人才计划(09PJ1403200)和中央高校基本科研业务费专项(WD0914022)资助; ** 通讯联系人,E-mail:czli@ecust.edu.cn

DMA2980, TA Inc, USA; 电子万能力学试验机, CMT4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司.

1.3 试样制备

为除去纤维表面的有机成分, 将玻纤于 600℃ 热处理 2 h^[2], 然后加入适量去离子水并在强力搅拌下超声直至玻纤呈单丝分散, 烘干备用 (标记为 GF-untreated). 将 MWNTs 加入适量的混酸 ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{HNO}_3} = 3:1$) 超声 1 h 后于 70℃ 酸化 5 h, 得到酸化后的碳纳米管 (标记为 MWNTs-COOH), 其表面带有的羧基使其在水中呈负电性^[7]. 分别配置 2 g/L 聚电解质 PDDA 水溶液 (含 2 mg/mL 的 NaCl), 0.1 g/L 的 nano-SiO₂ 及 0.2 g/L 的 MWNTs-COOH 悬浮液, 并超声 30 min 使纳米粒子在水中均匀分散.

玻纤与纳米粒子的复合过程为, (1) 将 5 g GF-untreated 加入 3 L 的 PDDA 水溶液中, 搅拌 20 min 后抽滤, 用去离子水清洗 2 次以除去多余的 PDDA 分子, 得到包覆 PDDA 分子的玻纤. (2) 将 GF-PDDA 分别加入到 3 L nano-SiO₂ 及 MWNTs-COOH 悬浮液中, 搅拌 20 min 并抽滤, 用去离子水清洗 2 次以除去未包覆的纳米颗粒, 并于 80℃ 烘干 12 h 后备用 (分别标记为 GF-SiO₂ 和 GF-MWNTs).

PA6/GF-SiO₂ 和 PA6/GF-MWNTs (95/5 wt%) 复合材料的制备过程为, 先将 PA6 粒子加入转矩流变仪, 240℃, 60 r/min 条件下密炼 5 min; 待 PA6 塑化完全后再将处理好的 GF 加入熔体中, 继续密炼 5 min 后取样. 样品于 240℃ 压成厚度为 1 mm 的板材, 切割成样条并封装在铝箔中以防吸水, 用于力学性能及其它测试.

1.4 测试表征

GF-SiO₂, GF-MWNTs 及经甲酸抽提的样品直接喷金, PA6/GF-SiO₂ 和 PA6/GF-MWNTs 复合材料在液氮中脆断后再喷金, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察玻纤表面或复合材料断面形貌. 材料拉伸试验按 GBT1040. 2-2006 标准在电子万能试验机上进行, 拉伸速度为 5 mm/min. DSC 测试是将样品在氮气保护下以 10 K/min 的升温速率从室温升至 250℃ 并保持 2 min 以消除热历史, 再按相同速率降至室温. DMA 测试采用拉伸模式, 振动频率 1 Hz, 样品尺寸为 12.7 mm × 5 mm × 1 mm, 在氮气保护下以 5 K/min 的速率从 -50℃ 升温至 180℃.

2 结果与讨论

2.1 GF-SiO₂ 和 GF-MWNTs 复合增强体的制备与形貌

图 1 为玻璃纤维表面静电吸附纳米材料的制备过程, 将 GF-untreated 浸入 PDDA 溶液, 由于玻纤表面含有大量的羟基可与 PDDA 分子之间形成氢键作用, 同时高温处理过的玻纤由于表面氧化和水解反应, 其表面呈现负电性^[8], 因此聚电解质 PDDA 分子受氢键及静电作用包覆到玻纤表面, 得到的 GF-PDDA 由于有正离子聚电解质的存在而呈正电性. 将 GF-PDDA 加入 nano-SiO₂ 或 MWNTs-COOH 悬浮液中, 负电性的纳米颗粒受静电力驱使包覆到玻纤表面. 图 2 为 GF-SiO₂ 和 GF-MWNTs 复合增强体的 SEM 照片, 可以发现, nano-SiO₂ 以纳米簇的形式均匀吸附在玻纤表面, 而 MWNTs-COOH 在玻纤表面的分布相对不均匀, 这是因为柔性的碳纳米管极易缠结, 在复合过程中部分缠结的碳管以团聚体的形式吸附到玻纤表面, 同时也有部分碳管以单根的形式存在, 如图 2 (c) 所示.

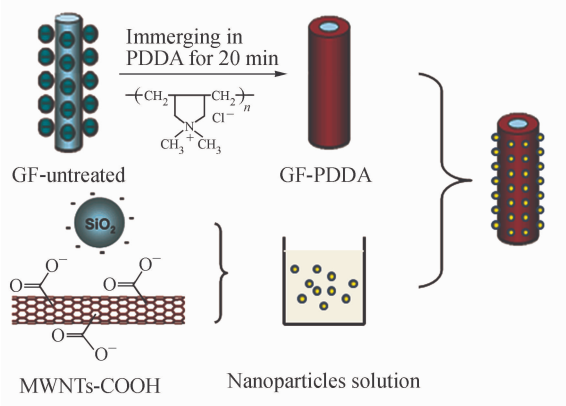


Fig. 1 Preparation steps of nano-particles coated glass fiber

2.2 复合材料的结晶及力学性能

PA6 与 PA6/GF 复合材料的结晶行为如图 3 (a) 及表 1 所示, 可以看到 GF 和纳米颗粒的加入使 PA6 的结晶峰向高温方向偏移, 这是因为 GF、SiO₂ 及 MWNTs 在 PA6 的结晶过程中可以起到异相成核的作用, 尤其是酸化碳纳米管表面带有的羧基能与 PA6 分子间形成共价键, 使得 PA6 更易在碳管表面结晶, 其成核作用最强因此 PA6/GF-MWNTs 的结晶温度 T_c 最高, 且结晶峰比其他样品更宽, 说明酸化碳管的存在使 PA6 的结晶完善

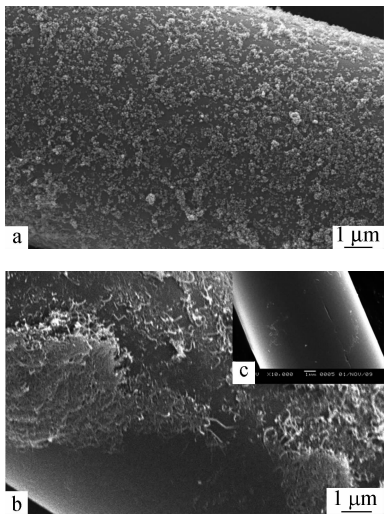


Fig. 2 SEM micrographs of glass fiber coated by nanoparticles
a) GF-SiO₂; b, c) GF-MWNTs

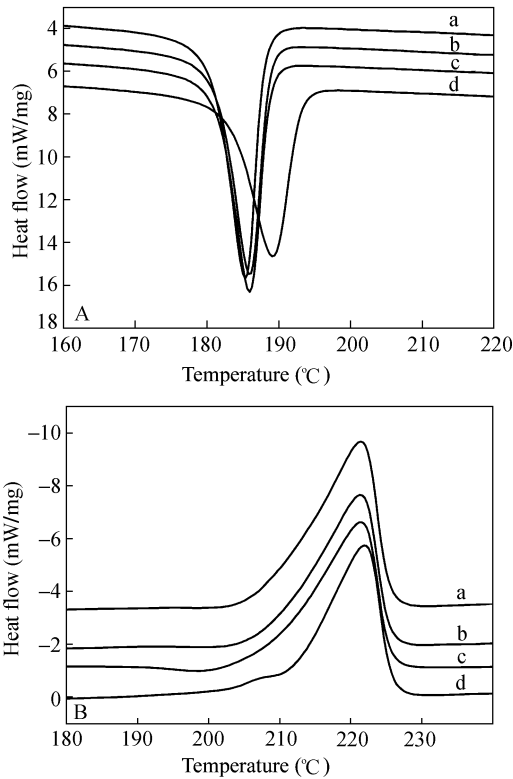


Fig. 3 DSC thermograms of (A) crystallization and (B) melting for (a) PA6, (b) PA6/GF-untreated, (c) PA6/GF-SiO₂ and (d) PA6/GF-MWNTs

程度降低^[9]. 从图 3(b)可以看出 GF 及纳米颗粒的加入对 PA6 熔融温度的影响很小. PA6 及其复合材料的结晶度通过公式(1)计算:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{(1 - \Phi)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

其中, ΔH_c 是样品的结晶焓, ΔH_m^0 为通过外推法得到的 PA6 从熔体状态 100% 结晶的焓变, 其值为 190 J/g, Φ 为填料的质量分数^[10,11]. 从表 1 可以看出, 加入 GF 及纳米颗粒后, PA6 的结晶度都有增加, 但程度不同. 这是因为填料对半结晶性聚合物的结晶性具有双重影响. 一方面, 它们作为异相成核剂使聚合物更易结晶; 另一方面, 它们的存在限制了高分子链段的运动从而阻碍聚合物结晶^[9]. 在本实验中, MWNTs 表面的羧基不仅能与 PA6 分子的亚胺基和羰基形成氢键, 还可与 PA6 分子链末端的氨基反应形成强烈的共价键作用, 对聚合物结晶的阻碍效应更为明显, 因此 PA6/GF-MWNTs 的结晶度和纯 PA6 相当; 而 GF-untreated 和 GF-SiO₂ 限制 PA6 链段运动能力弱, 因而相应的 PA6 的结晶度也就较高.

Table 1 Crystallization parameters of PA6 and PA6/GF composites (95/5 wt%)

Sample	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PA6	221.4	185.3	54.34	28.60
PA6/GF-untreated	221.3	185.8	54.90	30.42
PA6/GF-SiO ₂	221.5	186.0	55.79	30.91
PA6/GF-MWNTs	221.8	189.1	51.97	28.79

图 4(a) 和 4(b) 分别为 PA6 及 PA6/GF 复合材料的动态储能模量和损耗角正切 ($\tan\delta$) 与温度的关系曲线. 可以看出, 纳米 SiO₂ 及 MWNTs 吸附的 GF 使复合材料的储能模量和玻璃化温度有一定程度的提高. 如图 4(a) 所示, 在温度低于 40°C 时, 不同种类的 GF 增强 PA6 复合材料之间的储存模量差别较小. 但当体系的温度升高到 60°C, 即 PA6 的玻璃化温度附近时, 纯 PA6 及 PA6/GF-untreated 的储存模量仅为 963 MPa 和 1057 MPa, 而 PA6/GF-SiO₂ 和 PA6/GF-MWNTs 的储存模量提高到 1200 MPa 左右 (见表 2). 这是由于温度较低时, PA6 分子链在玻璃态被冻结, 这时纳米颗粒的作用不显著; 当温度升高到 T_g 附近时, 聚合物分子链的运动倾向增大, 这时 GF 上的纳米颗粒显著地起到限制分子链运动的作用, 宏观表现为复合材料的储存模量提高. 此外, 对比纯 PA6, 复合材料的损耗角正切对温度曲线的峰值向高温方向偏移, 说明 T_g 有所提高. 这是因为纳米 SiO₂ 及 MWNTs 与 PA6 基体间存在氢键或共价键的作用, 使基体的自由体积降低, 玻璃化温度升高, MWNTs 与基体间的作用力最强, T_g 提高也最为明显. 通过表 2 中材料拉伸强度的对比可以看出,

GF-untreated 对 PA6 的增强效果不佳,而纳米颗粒吸附 GF 对 PA6 的增强效果明显提高,尤其是 PA6/GF-MWNTs 复合材料的拉伸强度相比纯的 PA6 提升了 21%.

Table 2 Glass transition temperatures and mechanical properties of PA6 and PA6/GF composites (95/5 wt%)

Sample	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Storage modulus ^a (MPa)	Tensile strength (MPa)
PA6	58.4	963	58.1 $\pm$ 1.1
PA6/GF-untreated	59.0	1057	59.8 $\pm$ 0.7
PA6/GF-SiO ₂	61.7	1214	63.8 $\pm$ 0.2
PA6/GF-MWNTs	62.2	1233	70.2 $\pm$ 0.7

^a At 60 $^{\circ}\text{C}$ from DMA measurements

2.3 复合材料的微观结构

图 5(a) ~ 5(e) 为 PA6/GF 复合材料脆断后的 SEM 照片,从图 5(a) 可以看出, PA6/GF-untreated 中 GF 与 PA6 基体之间存在较大间隙,说明两者界面结合差,当材料受到拉伸应力时 GF 较易从基体中拔出,不能充分起到承担载荷的作用,因此 PA6/GF-untreated 的拉伸强度仅比纯 PA6 提高 1.7 MPa. 通过图 5(b) 和 5(c) 可以看到,GF-SiO₂ 与基体的结合紧密,GF 表面粘附有大量的 PA6,图 5(c) 中 GF 与基体界面处存在半球状结构,可能是 PA6 基体渗入了纳米 SiO₂ 团簇包覆在其表面,表明熔融共混后纳米 SiO₂ 主要存在于 GF 和基体的界面处,起到了增强两相界面结合的作用. 由图 5(d) 和 5(e) 可以看出,GF-MWNTs 与 PA6 基体的结合强度介于 GF-untreated 与 GF-SiO₂ 之间,但有部分 MWNTs 均匀地分散在 PA6 基体中,这可能是因为熔融共混过程中,MWNTs 表面的羧基与 PA6 分子的亚胺基和羰基形成大量氢键,同时与 PA6 分子链末端的氨基反应形成共价键作用,强的相互作用使其

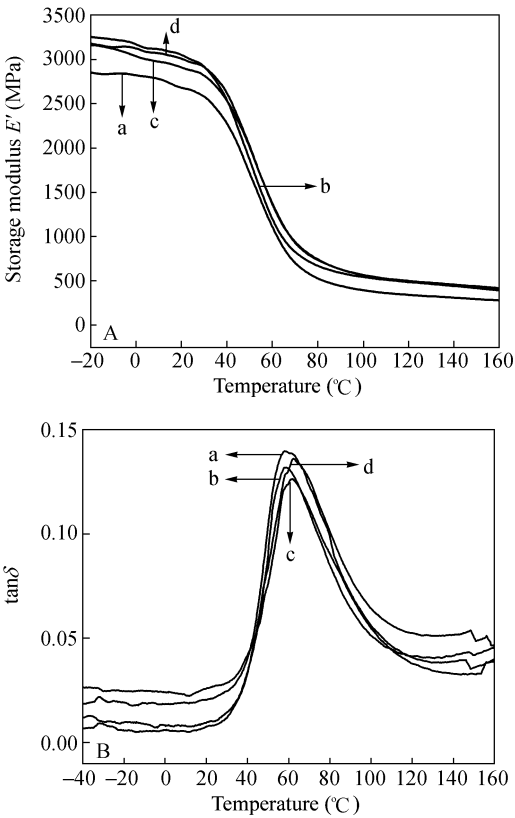


Fig. 4 (A) Storage modulus E' and (B) the loss tangent $\tan\delta$ versus temperature curves for (a) PA6, (b) PA6/GF-untreated GF and (c) PA6/GF-SiO₂ and (d) PA6/GF-MWNTs

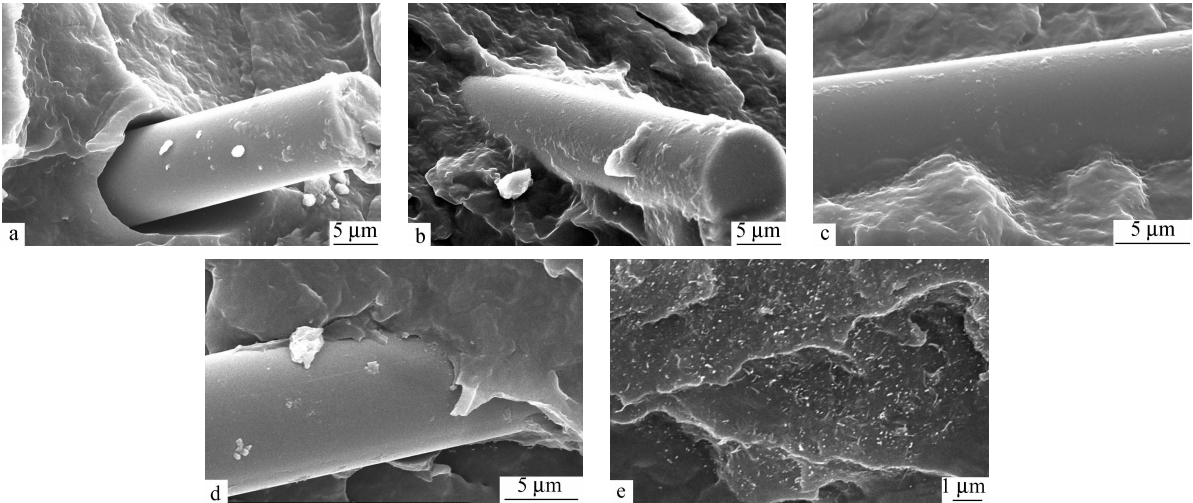


Fig. 5 SEM micrographs of the fracture surface of PA6/GF composites
a) PA6/GF-untreated; b) and c) PA6/GF-SiO₂; d) and e) PA6/GF-MWNTs

脱落在 PA6 基体中,碳纳米管与 PA6 基体的相容性很好.

通过以上分析,PA6/GF 复合材料的性能与纳米颗粒、GF、基体间的界面相互作用有关. 为了进一步验证纳米颗粒的引入对 GF 和基体间界面相互作用的影响,我们通过甲酸的反复抽提处理,将 GF 从复合材料中分离出来,并对其进行了 SEM 观察. 由图 6 (a) 可以看出,经抽提后 GF-untreated 表面非常光滑,证明了其与 PA6 基体相

容性很差. 由图 6(b) 和 6(c) 图可以看到,经甲酸反复抽提后,GF 表面仍吸附有相当一部分 PA6 基体,说明纳米颗粒的存在确实提高了 GF 与 PA6 的界面结合强度. 从图 6(b) 中放大图可以清楚地看到,PA6 基体大多以圆片状存在,可能是部分 PA6 包覆的纳米 SiO₂ 粒子黏结在 GF 上所致. 从图 6 (c) 中放大照片可以看到,GF 上仍黏附有大量的碳纳米管和 PA6 基体.

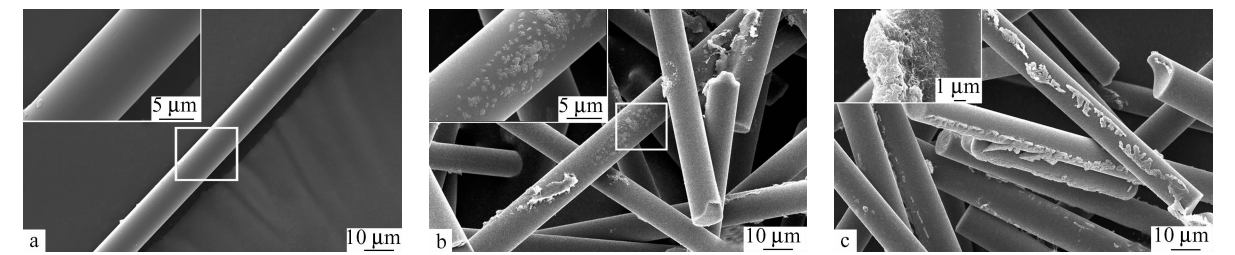


Fig. 6 SEM micrographs of PA6/GF composites after removal PA6 phase by formic acid
a) PA/GF-untreated; b) PA6/GF-SiO₂; c) PA6/GF-MWNTs

2.4 复合材料的增强机理分析

图 7 (a) 和 7 (b) 分别为 PA6/GF-SiO₂ 及 PA6/GF-MWNTs 微观结构示意图. 在熔融共混过程中,PA6 熔体渗透到 GF-SiO₂ 表面的纳米 SiO₂ 网络中,当材料受到应力作用时,基体与 GF-SiO₂ 间产生相对运动趋势 (如图 7a 所示),这时依靠静电力吸附在 GF 上的 SiO₂ 阻碍了 PA6 分子链的运动,同时复合增强体与基体间的接触面积的增加可以提高两者间的界面作用及应力传递,使复合材料的性能提高. 同时需要指出,由于纳米 SiO₂ 表面的羟基仅能与 PA6 分子间形成弱的氢键作用 (如图 8 所示),且其本身对 PA6 的增强效果不明显,对复合材料性能的提高较为有限. 而 PA6/GF-MWNTs 中 MWNTs 表面的羧基不仅可与 PA6 分子链中的亚胺及羰基基团形成大量的氢键作用,而且碳管的末端羧基还可能与 PA6 分子链末端的一NH₂ 基团形成化学共价键 (如图 8 所示),这种强的相互作用使部分碳管在加工过程中脱离 GF 表面而均匀地分散在 PA6 基体中,这部分碳管仍对 PA6 起增强作用^[9,12,13]. 同时,未脱离 GF 的碳管同样可以改善 GF 表面与 PA6 的界面结合强度,因此,PA6/GF-MWNTs 复合材料的拉伸强度达到 70.2 MPa,提升幅度最大.

3 结论

(1) 采用静电复合技术制备了 GF-SiO₂ 及

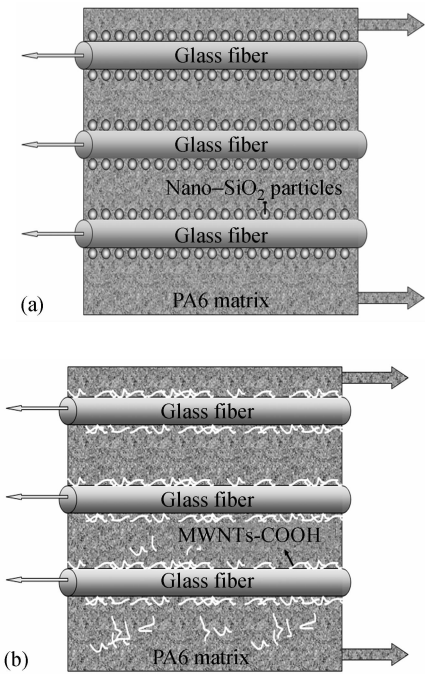


Fig. 7 Schematic description of the structures PA6/GF composites
a) GF-SiO₂; b) GF-MWNTs

GF-MWNTs 复合增强体,该方法工艺简单,不需要复杂的设备,纳米 SiO₂、MWNTs 均匀地吸附在 GF 的表面.

(2) 将复合增强体填充 PA6 制备了复合材料,GF-SiO₂ 和 GF-MWNTs 对 PA6 具有一定的成核作用,提高了 PA6 的结晶速度;经甲酸反复抽

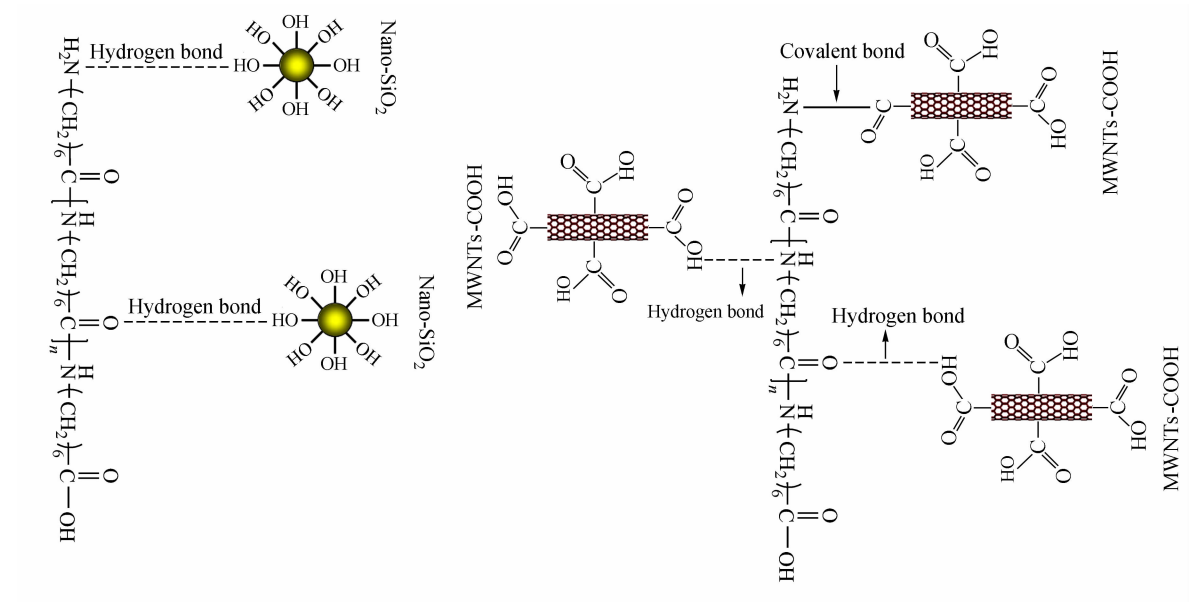


Fig. 8 Chemical reaction between PA6 chains and nano-SiO₂/MWNTs-COOH

提后玻纤表面仍粘附有基体树脂,复合增强体与基体间界面结合强,同时该方法有利于部分碳纳

米管均匀分散在基体中,有效提高了复合材料的拉伸强度和模量,分别提高了 21% 和 28%.

REFERENCES

1 Laura D M, Keskkula H, Barlow J W, Paul D R. Polymer, 2002, 43: 4673 ~ 4687

2 Shen Z Q, Bateman S, Wu D Y, McMahon P, Dell' Olio M, Gotama J. Compos Sci Technol, 2009, 69: 239 ~ 244

3 Fomes T D, Paul D R. Polymer, 2003, 44: 4993 ~ 5013

4 O' Connor I, Hayden H, Coleman J N, Gun' ko Y K. Small, 2009, 5: 466 ~ 469

5 O' Connor I, Handen H, O' Connor S, Coleman J N, Gun' ko Y K. J Phy Chem C, 2009, 113: 20184 ~ 20192

6 Ye Yun (叶芸), Jiang Yadong (蒋亚东). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (11): 1091 ~ 1095

7 Wang F, Wang G C, Yang S, Li C Z. Langmuir, 2008, 24: 5825 ~ 5831

8 Tang Z Y, Wang Y, Podsiadlo P, Kotov N A. Adv Mater, 2006, 18: 3203 ~ 3224

9 Meng H, Sui G X, Fang P F, Yang R. Polymer, 2008, 49: 610 ~ 620

10 Xie S B, Zhang S M, Liu H J, Chen G M, Feng M, Qin H L, Wang F S, Yang M S. Polymer, 2005, 46: 5417 ~ 5427

11 Wu Q, Liu X, Berglund L A. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 1438 ~ 1440

12 Zhao C G, Hu G J, Justice R, Schaefer D W, Zhang S M, Yang M S, Han C C. Polymer, 2005, 46: 5125 ~ 5132

13 Zhou Zhihau (周志华), Zeng Hailin (曾海林), Gao Chao (高超), Yan Deyue (颜德岳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (2): 188 ~ 191

STRUCTURE AND PERFORMANCE OF POLYAMIDE 6 COMPOSITES REINFORCED BY GLASS FIBER COMPOUNDED WITH NANO-SiO₂ OR CARBON NANOTUBES

ZHANG Ling, YANG Jianmin, FENG Chaowei, LI Chunzhong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The electrostatic compounding technology was used to prepare glass fiber-SiO₂ (GF-SiO₂) and glass fiber-MWNTs (GF-MWNTs) reinforcing fibers. Polyamide 6 (PA6)/GF-SiO₂ and PA 6/GF-MWNTs composites were prepared by using a torque rheometer. The effects of compounded fibers on the mechanical, thermal properties and crystallization behavior of PA 6 were investigated *via* scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), thermal mechanical analyzer (DMA) and tensile test. SEM photographs show that nano-SiO₂ and MWNTs-COOH were uniformly dispersed on the surfaces of glass fibers. The interfacial adhesion between PA6 matrix and GF-SiO₂, GF-MWNTs are better than that between PA6 and untreated GF due to the interaction such as hydrogen/covalent bonds formed among the functional groups of nano-particles and PA6 chains. Addition of GF and compounded fiber increased the crystallization temperature of PA 6, which indicated that GF and nanoparticles played the role of nucleating agent of PA 6. It was revealed that the PA 6/compounded fiber composites had higher tensile strength and dynamic storage modulus than those of PA 6/untreated-GF composites, especially the PA6/GF-MWNTs composites exhibited improved mechanical properties with 21% and 28% increases in tensile strength and dynamic storage modulus respectively.

Keywords PA6, GF, nano-SiO₂, MWNTs, Structure and performance