

β 成核剂修饰多壁碳纳米管增强聚丙烯纳米复合材料的 分散及结晶行为^{*}

张 玲 胡 斌 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 利用非共价键改性方法,用芳香二羧酸酰胺类的 β 成核剂(β -NA)改性多壁碳纳米管(MWCNTs),采用溶液法制备了聚丙烯(PP)/ β -NA-MWCNTs 复合材料.通过广角 X 射线衍射(WAXD)分析了复合材料的结晶形态,结果表明 β -NA-MWCNTs 诱导聚丙烯生成大量 β 晶,同时提高了复合材料的结晶度.含 5.0 wt% β -NA-MWCNTs 的纳米复合材料电导率达到 4.00×10^{-3} S/cm,与 PP/MWCNTs、PP 相比分别提高了 3 个和 11 个数量级,且渗透阈值从 1.5 wt% 降为 0.3 wt%. β -NA 非共价键修饰 MWCNTs 不但有效提高了 MWCNTs 在基体中的分散性,而且 β -NA 能够细化及均匀化晶区尺寸使得 MWCNTs 在基体中的网络结构更加完善,从而显著提高复合材料的电学性能.将 PP/ β -NA-MWCNTs 复合材料等温结晶不同时间后,电导率出现先增加后减小的趋势,而且随着 MWCNTs 含量的增大,出现极值的时间减小,形成良好导电网络所需的晶体尺寸越小.在相同 MWCNTs 含量下,更高的结晶温度下出现极值的时间延长,达到相同的结晶度需要更长的时间.

关键词 多壁碳纳米管, β 成核剂, 聚丙烯, 纳米复合材料, 电学性能, 等温结晶

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有独特的力学、电学性能、极高的长径比(100 ~ 1000)以及纳米尺寸,所以将其与聚合物复合有望得到高刚度、高强度和良好导电率的纳米复合材料,这在研究和工业领域都引起了高度的重视^[1~4]. 聚丙烯(PP)具有良好的物理和机械性能以及生产成本低等优点,是最重要的通用塑料之一,用碳纳米管对其进行改性,进一步提高其力学和电学性能是研究的热点^[5~8].

对于 PP/CNTs 复合材料, Assouline 等^[9]用溶液法制备了 PP/MWCNTs 复合材料, MWCNTs 对 PP 的成核作用非常明显,并且显著减小其晶粒尺寸. Bhattacharyya 等^[10]用熔融共混法制备了 PP/SWNT 复合材料,研究了复合材料的结晶性能,验证了 SWNT 能够增加成核速度、减小球晶尺寸、使球晶分布变窄. 制备这类高性能复合材料的关键问题仍然是解决碳纳米管的分散、与基体的界面结合以及碳纳米管在基体中的网络结构控制. 针对已提出的碳纳米管功能化改性的各种报道,共价键结合的化学改性在一定程度上破坏了

碳纳米管的结构,是以削弱碳管的力学和电学性能为代价的^[11,12],为了不损伤碳纳米管的管壁结构^[13,14],我们致力于选择一种非共价键法修饰碳纳米管.

PP 作为一种结晶性聚合物,其结晶行为及形态对纳米粒子填料的分布有很大影响^[15],最终对复合材料的性能也会有重大的影响. Carrot 等^[16]采用动态流变方法研究了 HDPE 的等温结晶过程,在此等温结晶过程中,导电粒子在无定形相中富集并形成三维渗流网络,复合材料的导电性能发生了相应变化. 迄今,有关结晶型高分子/纳米导电复合材料中结晶度、晶粒尺寸、晶粒分布-导电性能的工作尚鲜见报道. 在此基础上,我们选用带有共轭苯环结构的 β 成核剂(β -NA)通过非共价键修饰多壁碳纳米管,即希望通过 π - π 共轭作用来提高碳纳米管的分散性, β 成核剂不但能诱导 PP 生成 β 晶,而且能提高结晶度、结晶速率、降低球晶尺寸,使得晶粒大小分布更窄. 因此,本文采用低温析出的方法制备得到了分散稳定性良好的 β 成核剂改性的碳纳米管(β -NA-MWCNTs),

^{*} 2010-12-09 收稿, 2011-02-18 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20925621, 50703009)、上海市基础研究重点项目(项目号 10JC1403600)、上海市科委纳米专项(项目号 0952nm02000)、上海市重点实验室专项(项目号 09DZ2202000)、上海市曙光学者计划(项目号 10SG31)和中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 WD0914022)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: czli@ecust.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10358

通过溶液法将 β -NA-MWCNTs 与 PP 复合得到 PP/ β -NA-MWCNTs 纳米复合材料,对复合材料中 MWCNTs 的网络结构以及 β -NA-MWCNTs 含量变化对 PP 结晶度、晶型及复合材料的导电性能的影响进行了研究,并对复合材料进行等温结晶处理,研究此过程对导电性能的影响机制。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP, 1300, 熔融指数为 1.5 g/10min, 北京燕山石化有限公司生产);多壁碳纳米管(MWCNTs), 购于成都有机所, 平均直径 10 ~ 20 nm, 平均长度 5 ~ 20 μ m, 纯度为 95%; β 成核剂(β -NA)为 *N,N*-二环己基-2,6-萘二酰胺(TMB-5), 山西化工研究所提供, 分子式如图 1 所示;邻二氯苯(DCB), 购买于国药, 分析纯;二甲苯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯。

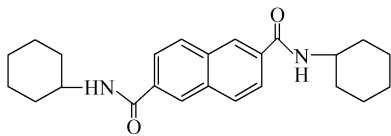


Fig. 1 Chemical structure of β nucleating agent (β -NA——TMB-5)

1.2 试样制备

1.2.1 复合材料的制备

分为两个部分如图 2 所示,首先采用低温析出的方法得到 β -NA 吸附 MWCNTs,将一定量的 MWCNTs 与 6.4 mg β -NA 在 100 mL 邻二氯苯(DCB)中超声 2 h,置于冰水混合浴中 0.5 h 后,保持冰水浴温度下抽滤得到 β -NA-MWCNTs,此时析出的 β -NA 为 2 mg. 将 β -NA-MWCNTs 在二甲苯中超声分散 0.5 h 后将分散液滴加至溶有 PP 的二甲苯溶剂中,使用超声探针(150 W)超声约 3 h 至大部分的二甲苯溶剂挥发后,放置于 90 $^{\circ}$ C 真空烘箱中真空干燥 24 h,得到 PP/ β -NA-MWCNTs 复合材料,其中 β -NA 的含量为基体树脂的 0.1 wt%,碳纳米管的含量从 0.1 wt% ~ 5 wt%. 然后通过 QLB-25D 型平板硫化机(无锡市第一橡塑机械设备厂,在 210 $^{\circ}$ C 和 15 MPa 下热压 15 min,然后自然冷却)将复合材料压制成 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 1 mm 片材,用于后面的测试与表征。

1.2.2 复合材料的等温处理过程

复合材料在 210 $^{\circ}$ C 条件下保持 15 min 以消除

热历史,将保持在 210 $^{\circ}$ C 的样品迅速移至一定温度(130 $^{\circ}$ C、140 $^{\circ}$ C)的油浴内等温结晶,结晶时间从 5 min ~ 48 h 不等,结束后取出、洗净、干燥待表征。

1.3 材料表征

利用红外光谱和拉曼光谱表征 β -NA 与 MWCNTs 之间的作用,其中傅立叶转变红外光谱仪采用美国 Nicolet 5700 型,分辨率为 2 cm^{-1} ,试样为 KBr 压片,其中 β -NA-MWCNTs 样品为使用 DCB 抽提 24 h. 拉曼光谱采用 Renishaw (英国) inVia + Reflex 型,514 nm 激光器扫描. 复合材料的结晶相关参数通过 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪,采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线、工作电压为 40 kV、工作电流为 100 mA 在室温条件下获得,其中结晶度由方程: $X_c = \sum A_{\text{crystalline}} / \sum A_{\text{crystalline}} + \sum A_{\text{amorphous}}$ 计算得到, β 晶含量由方程: $k_{\beta} = H_{\beta}(300) / H_{\beta}(300) + H_{\alpha}(110) + H_{\alpha}(040) + H_{\alpha}(130)$ 计算得到^[17]. 将复合材料使用沸腾二甲苯刻蚀表面后多次喷碳,在场发射扫描电镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)下观察形貌并拍照. 所有样品电阻测试均在厚度方向进行,测得试样的体积电阻,由 $\rho = R_v \times S / L$,换算成电阻率 ρ . 式中, R_v 为体积电阻, S 为面积, L 为样品厚度. 电阻在 $10^8 \sim 10^{17} \Omega$ 范围内用 ZC36 型高阻仪测量,低阻部分用吉士利 2400 测量。

2 结果与讨论

2.1 β -NA 修饰 MWCNTs 的红外、拉曼及分散性表征

图 3 是原始碳纳米管、 β -NA 及 β -NA-MWCNTs 的红外光谱图. 从图中可以看出,原始碳纳米管上几乎没有明显的吸收峰,但是经过 β -NA 处理之后,在 1636.6 ~ 1545.0 cm^{-1} 和 2954.8 ~ 2865.3 cm^{-1} 处出现了 C—H 的对称和非对称伸缩振动峰,3317.0 cm^{-1} 对应于 N—H 伸缩振动峰. 这说明经过 β -NA 的处理, β -NA 吸附到了 MWCNTs 的表面. 图 4 为相应的拉曼光谱图, β -NA-MWCNTs 的 D^* 、G、D 峰的位置分别由 2681 cm^{-1} 移动至 2699 cm^{-1} 、1569 cm^{-1} 移动至 1585 cm^{-1} 、1343 cm^{-1} 移动至 1350 cm^{-1} ,这是由于两者之间的共轭作用^[18,19]使得 β -NA-MWCNTs 的峰位置发生了位移,而且 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 也相比未处理碳管有所降低,这可能是由于制备过程中的持续超声

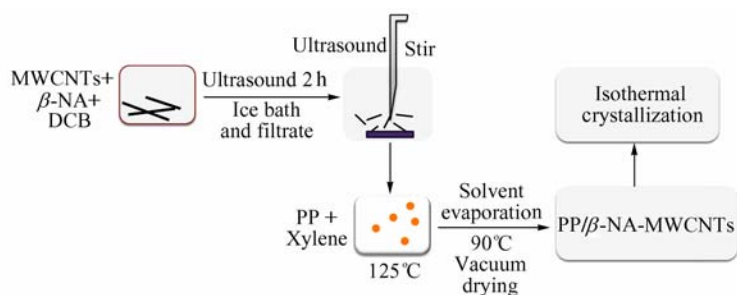


Fig. 2 Preparation of PP/β-NA-MWCNTs nanocomposites

作用及有效的非共价键吸附作用降低了碳管的无序度^[20]. 图 5 为 β-NA-MWCNTs 的透射电镜照片, 从图中可以看出 β-NA 吸附到了 MWCNTs 的表面. 图 6 为 MWCNTs 和 β-NA-MWCNTs 在 DCB 中静置 7 天后的光学照片, 可以看到 β-NA-MWCNTs 的分散稳定性得到了明显的提高. 上述表征都说明了 β-NA 通过非共价键作用吸附到 MWCNTs 表面并且能提高碳纳米管在有机溶剂中的分散性, 这对于后续制备聚丙烯/碳纳米管复合材料非常有利.

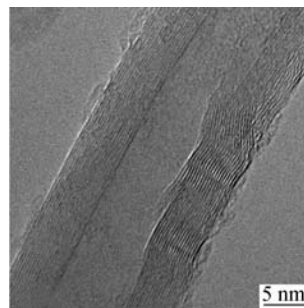


Fig. 5 TEM image of β-NA-MWCNTs

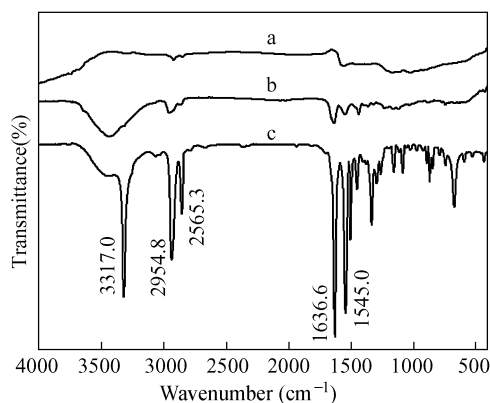


Fig. 3 FTIR spectra of (a) MWCNTs, (b) β-NA-MWCNTs and (c) β-NA

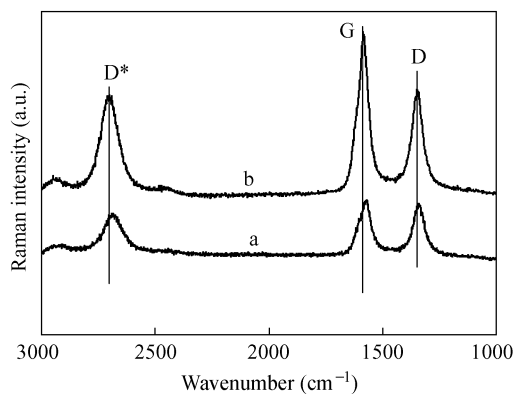


Fig. 4 Raman spectra of (a) MWCNTs and (b) β-NA-MWCNTs



Fig. 6 Pictures of MWCNTs in DCB for 7 days, MWCNTs (left) and β-NA-MWCNTs (right)

2.2 复合材料结晶性能表征

PP、PP/MWCNTs、PP/β-NA 和 PP/β-NA-MWCNTs 的 XRD 结果如图 7 所示. 纯 PP 和 PP/MWCNTs 在 5°至 26°衍射角范围内出现了 5 个衍射峰, 分别为 13.9°、16.7°、18.3°、21.6°和 25.2°, 依次对应于 (110)、(040)、(130)、(111) 和 (041) 晶面产生的衍射, 具有典型的 α 晶型的衍射峰特征^[21], 说明 MWCNTs 没有诱导 β 晶生成的作用, 这和文献报道结果一致^[22]. 在 PP 中加入了 β-NA、β-NA-MWCNTs 后则出现 β 晶的特征峰, 对应于 16.2°和 21.2°^[23,24]. 表明了 β-NA 是一种良好的 β 晶成核剂, 但随着 β-NA-MWCNTs 含量的增加, (300) 峰明显减小.

表 1 是根据 XRD 图计算得到的复合材料的结晶度与 β-NA-MWCNTs 含量的关系. 从表中数据可以看出, PP/β-NA 的结晶度比纯 PP 提高了

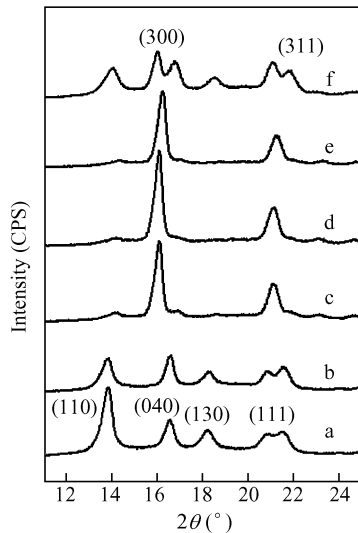


Fig. 7 XRD patterns of the samples: (a) PP, (b) PP/MWCNTs (5.0 wt%), (c) PP/β-NA, (d) PP/β-NA-MWCNTs (0.7 wt%), (e) PP/β-NA-MWCNTs (2 wt%) and (f) PP/β-NA-MWCNTs (5.0 wt%)

The content of β-NA is 0.1 wt%.

Table 1 WAXD parameters of PP and nanocomposites		
Sample	X_c (%)	$K_c(\beta)$ (%)
PP	39.0	—
PP/β-NA	61.9	90.8
PP/MWCNTs (5.0 wt%)	49.3	—
PP/β-NA-MWCNTs (0.7 wt%)	72.7	91.4
PP/β-NA-MWCNTs (2.0 wt%)	77.1	84.0
PP/β-NA-MWCNTs (5.0 wt%)	61.2	34.3

59%,这是由于成核剂的加入,使晶核数量增加,结晶速率加快,从而使结晶度提高,其中β晶的含量高达90.8%.在PP/β-NA-MWCNTs体系中,随着β-NA-MWCNTs含量的增加,即MWCNTs含量的增加(β-NA含量一定),结晶度有先增加后减小的趋势,由于β-NA-MWCNTs中β-NA和MWCNTs都起到了异相成核的作用,当成核点数目增多时,结晶速率增加,结晶度增加,但当成核点的“浓度”达到一定值以后,更多的β-NA-MWCNTs并不能带来结晶度的增加,反而会因过多异相“杂质”的存在妨碍了高分子链段的运动,使得结晶度有所下降.另外还发现随着β-NA-MWCNTs含量的增加,PP/β-NA-MWCNTs中的β晶含量减少,这是由于随着MWCNTs含量的增加,β-NA与MWCNTs之间的共轭作用会影响β-NA的成核效率以及MWCNTs的α晶诱导效应和

β-NA的β晶诱导效应竞争所致.

2.3 复合材料电学性能及微观结构的表征

图8为PP/MWCNTs和PP/β-NA-MWCNTs纳米复合材料的电导率随MWCNTs含量变化的曲线.比较2曲线,发现随着MWCNTs含量的增加,复合材料的电导率也增大,在相同MWCNTs含量下,β-NA修饰的MWCNTs填充的PP纳米复合材料的电导率远高于未处理MWCNTs填充的体系.当β-NA-MWCNTs的添加量为0.3 wt%时,复合材料的电导率由纯样的 1.0×10^{-14} S/cm提高到 1.0×10^{-10} S/cm;当β-NA-MWCNTs含量达到5 wt%时,复合材料的电导率已提高到 4.00×10^{-3} S/cm,与PP/MWCNTs、PP相比分别提高了3个和11个数量级. PP/β-NA-MWCNTs复合材料的渗透阈值较PP/MWCNTs大幅下降,由PP/MWCNTs的1.5 wt%下降到了0.3 wt%.

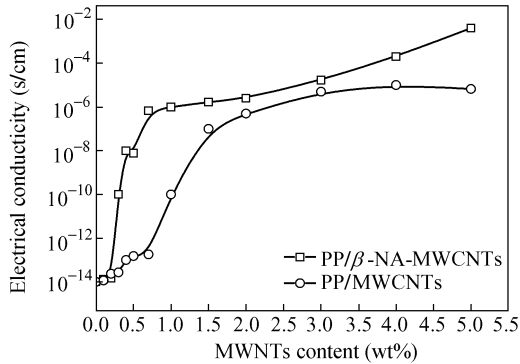


Fig. 8 Electrical conductivity of PP with different contents of MWCNTs

很多研究表明,MWCNTs的分散状态及结构对复合材料的导电性能有着非常重要的影响^[25-28].为了分析β-NA对MWCNTs分散性及微观结构的影响,我们采用了FE-SEM对复合材料二甲苯刻蚀的断面进行了观察,其形貌如图9所示.图9(a)和9(c)是PP/MWCNTs(5 wt%)复合材料断面刻蚀的SEM照片,MWCNTs在基体中有团聚,存在较大的坑洞,分布不均匀,局部能形成导电网络,但无法整个连通,这可能就是其使PP电导率提高有限的原因.图9(b)及9(d)是添加5 wt%的β-NA-MWCNTs后的断面刻蚀SEM照片,可以看到碳纳米管在基体中的分散均匀性良好,形成了均匀细密的碳纳米管网络,这都归因于β-NA的作用,首先吸附到MWCNTs表面的β-NA起到了促进MWCNTs在PP中分散的作用;其次,

β -NA 能够起到成核结晶、细化晶区的作用,这些作用共同起到了优化 MWCNTs 在基体中的网络

结构排布,使其更为细化致密,从而使复合材料的电导率迅速升高.

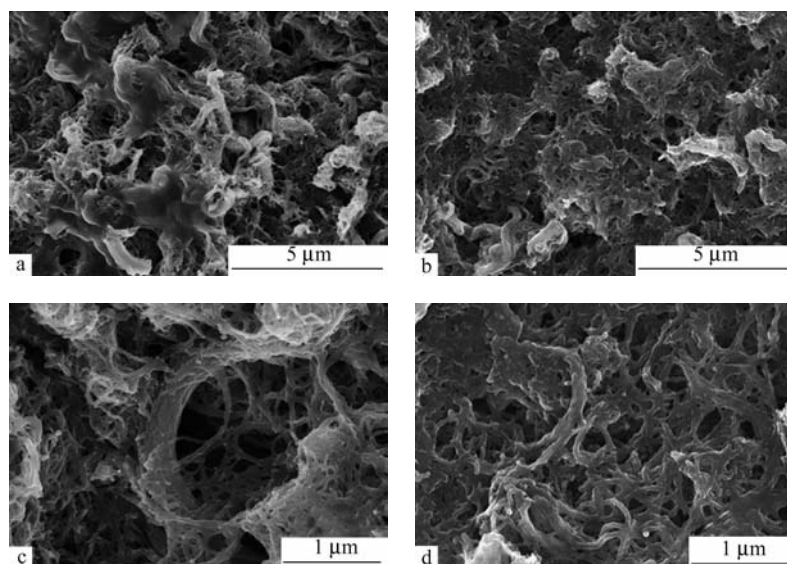


Fig. 9 FE-SEM images of etched fractured surfaces of (a) PP/MWCNTs (5 wt%), (b) PP/ β -NA-MWCNTs (5 wt%), (c) megascopic of (a) and (d) megascopic of (b)

2.4 复合材料电导率随等温时间变化机理研究

从前面的分析可知, β -NA 有成核结晶、细化晶区的作用,这些作用有利于 MWCNTs 在基体中的均匀分布,为了进一步考察晶区大小对碳纳米管网络结构分布的影响,我们采用等温结晶的方法对不同等温结晶时间下的样品进行表征.图 10 和图 11 分别为 130℃ 和 140℃ 等温条件下结晶时间对 PP/ β -NA-MWCNTs 纳米复合材料导电行为的影响.从图中曲线可以看到电导率随着等温结晶时间的延长有先增大后减小的趋势,而通常等温结晶时间的延长,晶体尺寸变大,说明复合材料的导电性能和晶体尺寸的大小(即等温结晶下的结晶度)是密切相关的.通过比较发现随着

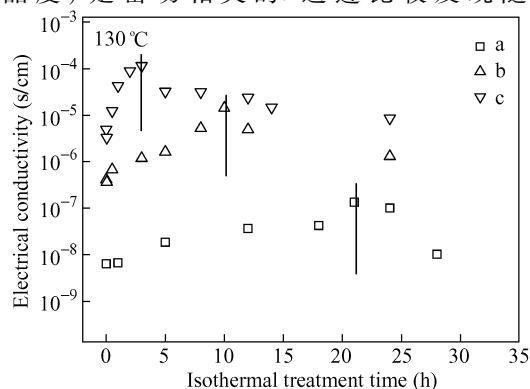


Fig. 10 The relation of electrical conductivity of PP/ β -NA-MWCNTs nanocomposites to isothermal crystallization time at 130℃: (a) 0.5 wt%, (b) 1.0 wt% and (c) 2.0 wt%

MWCNTs 含量的增大,出现极值的时间减小,在 130℃ 下分别在 21、10 和 3 h,140℃ 下分别在 24、11、4 h 附近出现电导率最值,说明碳纳米管含量越大,形成良好导电网络所需的晶体尺寸越小.在相同碳管含量条件下,等温结晶温度提高,出现极值点延后,这是因为在更高的温度下分子链热运动使其不易排入晶格,结晶速率慢,所以达到相同的结晶度需要更长的时间.总的来说,适当的晶体大小有利于存在于球晶之间的 MWCNTs 能够形成网络通路,从而提高电导率.

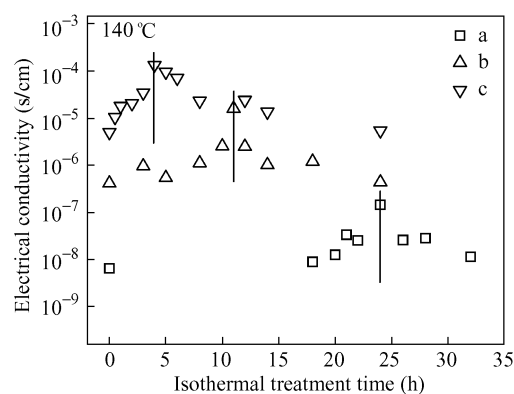


Fig. 11 The relation of electrical conductivity of PP/ β -NA-MWCNTs nanocomposites to isothermal crystallization time at 140℃: (a) 0.5 wt%, (b) 1.0 wt% and (c) 2.0 wt%

图 12 为 PP/ β -NA-MWCNTs (2.0 wt%) 复合材料在 130℃ 及 140℃ 等温条件下结晶不同时间

后的 XRD 图谱,表 2 为通过计算得到的结晶度和 β 晶含量,随着等温结晶时间的增大,结晶度是增

大的.

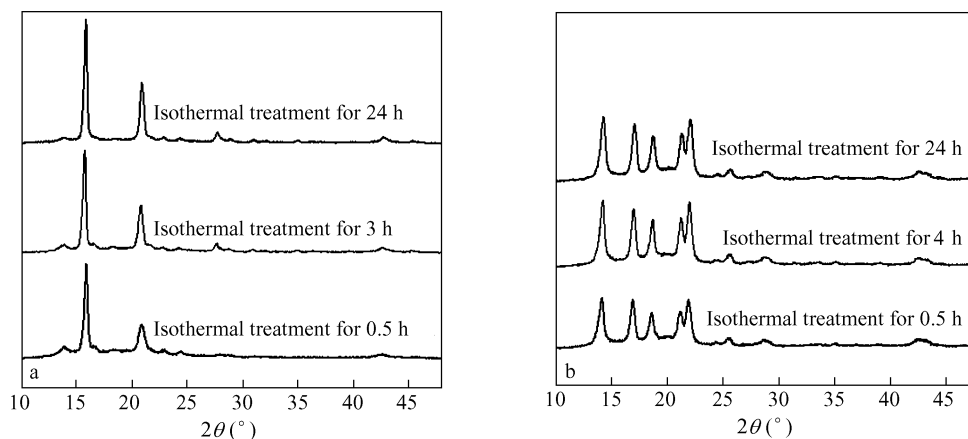


Fig. 12 The XRD spectrum of PP/ β -NA-MWCNTs (2.0 wt%) nanocomposites with different isothermal crystallization temperature: (a) 130°C and (b) 140°C

Table 2 Crystal parameters of PP/ β -NA-MWCNTs (2.0 wt%)

Isothermal treatment PP/ β -NA-MWCNTs (2.0 wt%)	130°C		140°C	
	X_c (%)	$X_c(\beta)$ (%)	X_c (%)	$X_c(\beta)$ (%)
0.5 h	55.3	72.2	44.3	22.2
3.0 h	74.0	77.8	—	—
4.0 h	—	—	78.6	28.9
24 h	82.5	93.3	86.4	25.4

将等温结晶参数与电导率结合起来分析,我们发现在等温结晶初期,是以成核生长为主,形成了很多细小的成核点,富集在无定形态的碳纳米管受结晶的影响不大,由于无定形区域较大,一定量的碳纳米管分布的有效空间较大,只能在局部形成导电网络;随着结晶时间的增加,聚合物晶体开始生长,晶体尺寸逐渐增大使得碳纳米管在减小的无定形区域内重新排布,有效空间的减小有利于局部网络结构的连通,电导率得到提高;但随着结晶时间的继续增大,过大的晶体尺寸反而会破坏导电网络的连接,产生很多的断点,使电导率下降.相应的机理示意图如图 13 所示.

通过以上分析,我们发现结晶过程的调控可以驱使 MWCNTs 移动形成最佳导电网络,从而达到最佳的导电性能,这为结晶型聚合物/碳纳米管复合材料的结构性能调控提供了一条新的思路.

3 结论

(1) 采用 β -NA 非共价键修饰 MWCNTs 有效

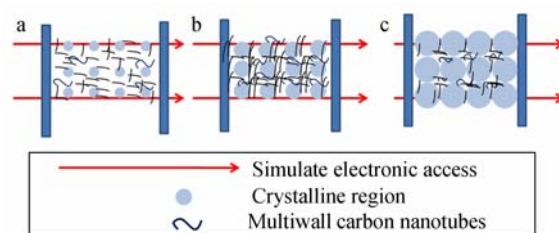


Fig. 13 Scheme of electrical mechanism of PP/ β -NA-MWCNTs nanocomposites

提高 MWCNTs 在基体中的分散性,并且 β -NA 能够起到成核结晶、细化晶区的作用,使得碳纳米管在基体中的网络结构分布更加均匀细化,从而显著提高复合材料电学性能. 含 5 wt% β -NA-MWCNTs 的纳米复合材料的电导率达到 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,与 PP/MWCNTs 和 PP 相比分别提高了 3 个和 11 个数量级,且渗透阈值由 1.5 wt% 降至 0.3 wt%.

(2) 通过进一步研究晶区大小对于 PP/ β -NA-MWCNTs 纳米复合材料的影响发现电导率随着等温结晶时间的延长呈现先增加后减小的趋势,在结晶一定时间后出现极值. 随着 MWCNTs 含量的增大,出现极值的时间减小,形成良好导电网络所需的晶体尺寸越小. 在相同碳管含量下,更高的结晶温度导致极值点延后,因为在更高的温度下达到相同的结晶度需要更长的时间.

REFERENCES

- 1 Tang B Z, Xu H Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 2569 ~ 1576
- 2 Fan J H, Wan M X, Zhu D B, Chang B H, Pan Z W, Xie S S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2605 ~ 2610
- 3 Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. *Adv Mater*, 2000, 12: 750 ~ 753
- 4 Haggemueller R, Gommans H H, Rinzler A G, Fischer J E, Winey K I. *Chem Phys Lett*, 2000, 330: 219 ~ 225
- 5 Lee J, Yang S B, Jung H T. *Macromolecules*, 2009, 42: 8328 ~ 8334
- 6 Daneesh M, Valery N K, Enrique V B. *Chem Mater*, 2006, 18: 4561 ~ 4569
- 7 Daneesh M, Valery N K, Enrique V B. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1592 ~ 1600
- 8 Anton A K, Vitaliy G S, Alexander N S, Polina M N, Alla N K, Alexander M A. *Macromolecules*, 2008, 41: 7536 ~ 7542
- 9 Assouline E, Lustiger A, Barber A H, Cooper C A, Kliein E, Wachtel E, Wagner H D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 4: 520 ~ 527
- 10 Bhattacharyya A R, Sreekumar T V, Liu T, Satich K, Ericson L M, Hauge R H, Smally R H. *Polymer*, 2003, 44: 2373 ~ 2377
- 11 Kim W, Nair N, Lee C Y. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 7326 ~ 7331
- 12 Manuel G R, Fiona F, John E O, Andrew I M, Werner J B, Johannes G V, Marcinhet P. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 9665 ~ 9668
- 13 Shin S R, Lee C K, So I. *Adv Mater*, 2008, 20: 466 ~ 470
- 14 Zhang Ling(张玲), Tao Tao(陶涛), Li Chunzhong(李春忠), Li Liangbin(李良彬). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (7): 660 ~ 666
- 15 Reiter G, Strobl G R. *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 3 ~ 25
- 16 Carrot C, Guillet J. *Rheol Acta*, 1993, 32: 566 ~ 574
- 17 Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R. *Makromol Chem* 1964, 75: 136
- 18 Zou J, Liu L, Chen H, Khondaker S I, McCullough R D, Hou Q. *Adv Mater*, 2008, 20: 2055 ~ 2560
- 19 Kim K K, Yoon S M, Choi J Y, Lee J, Kim B K. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1775 ~ 1783
- 20 Ravindran T R, Jackson B R, Badding J V. *Chem Mater*, 2001, 13: 4187 ~ 4191
- 21 Han L, Wang Y, Liu L, Huang T, Zhou Z W. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(4): 457 ~ 466
- 22 Brian P G, Francisco P, Robert L S, Daniel E R. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 5852 ~ 5858
- 23 Huo H, Jiang S C, An L J, Feng J C. *Macromolecules*, 2004, 37: 2478 ~ 2483
- 24 Hu Jianshe(胡建设), Kong Bo(孔波), Sun Jing(孙静), Lü Hailong(吕海龙), Li Hao(李浩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (9): 1100 ~ 1107
- 25 Kim Y J, Shin T S, Choi H D. *Carbon*, 2005, 43: 23 ~ 30
- 26 Linares A, Canalda J C, Cagiao M E, García-Gutiérrez M C, Nogales A, Martín-Gullón I, Vera J, Ezquerro T A. *Macromolecules*, 2008, 41: 7090 ~ 7097
- 27 Maxim N T, Warren T F, Mai L P H, Israel C S, Brian P G, Giulio L, Daniel E R, Sivaram A. *Chem Mater*, 2008, 20: 3120 ~ 3126
- 28 Hye J P, Kyoung A O, Min P, Lee H J. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13070 ~ 13076

DISPERSION AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE NANCOMPOSITES WITH β NUCLEATING AGENT MODIFIED MULTIWALL CARBON NANOTUBES

ZHANG Ling, HU Bin, LI Chunzhong

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

Abstract Non-covalent modification of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) by arylamides compound β -nucleating agent (β -NA) through π - π interaction was found to improve the dispersion of MWCNTs in the polypropylene (PP) matrix, increase the crystallinity of PP, decrease the crystal size, and increase the electrical conductivity of their composites. The morphology, crystallization behavior and the electrical conductivity of the nanocomposites were investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and properties test. The characterization of β -NA-MWCNTs showed that β -NA was successfully adsorbed on the surfaces of MWCNTs. The incorporation of β -NA-MWCNTs results in the formation of rich β -form crystals for PP, higher crystallinity and smaller crystalline sizes. FESEM observation showed that homogeneous compact network structure of β -NA-MWCNTs was obtained due to the smaller and more uniform crystalline region. Consequently, the PP/ β -NA-MWCNTs nanocomposites possess a high electrical conductivity and a low percolation threshold of 0.3 wt% β -NA-MWCNTs, which is associated with the homogeneous compact network structure of β -NA-MWCNTs. The electrical conductivity of PP/ β -NA-MWCNTs (5 wt%) was up to 4.0×10^{-3} S/cm, which was 3 and 11 orders higher than that of PP/MWCNTs and PP, respectively. The effect of the crystalline size on the electrical conductivity of the nanocomposites was studied by isothermal crystallization method. The electrical conductivity of PP/ β -NA-MWCNTs was increased at first and then decreased with increasing time of isothermal crystallization. And the more MWCNTs added, earlier the maximum conductivity of PP/ β -NA-MWCNTs appeared. At the same content of MWCNTs, the isothermal time for the maximum conductivity at 140°C was longer than that at 130°C. The results imply that high electrical conductivity with optimal MWCNTs network structure can be obtained by controlling the crystallization conditions.

Keywords MWCNTs, β Nucleating agent (β -NA), Nanocomposites, Electrical conductivity, Isothermal crystallization