

·研究简报·

原位缩聚法制备碳纳米管/尼龙 11 复合材料*

周志华 曾海林 高超** 颜德岳**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 用原位缩聚法制备了碳纳米管增强的尼龙 11 复合材料,用 X 射线衍射仪、红外 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、热重 (TGA)、机械拉伸测试仪等对其结构、形貌、热性能及机械性能进行了表征测试.扫描电镜结果显示碳纳米管均一地分散在尼龙 11/碳纳米管复合材料中.复合材料的拉伸模量比纯尼龙 11 有较大的提高.当复合材料中碳纳米管含量分别为 1%、5%、10% 时,材料的拉伸模量分别提高了 34.5%、92.9% 和 113.7%.同时,复合材料的储能模量也有提高.热分析结果显示当复合材料中碳纳米管含量为 1% 时,其失重 5% 和 10% 的温度分别由纯尼龙 11 的 404℃、424℃ 提高到 414℃ 和 437℃.示差扫描量热分析 (DSC) 显示复合材料的结晶温度随碳纳米管的加入而升高,而结晶度则降低.

关键词 碳纳米管, 纳米复合材料, 尼龙 11, 原位聚合

利用碳纳米管 (CNTs) 和聚酰胺 (尼龙) 的各自优点,制备高性能 CNTs/尼龙纳米复合材料的研究正受到越来越多的关注^[1].贾志杰等^[2]用原位聚合法制取了碳纳米管/尼龙 6 复合材料,在保持尼龙较高冲击韧性的情况下大幅度提高了其抗拉强度. Zhang 和 Liu 等^[3,4]用熔融混合的方法制备了碳纳米管增强的尼龙 6 复合材料,尼龙的力学性能也得到了明显的提高.赵海玉等^[5]通过共沉淀法制备了碳纳米管/尼龙 6 复合材料,表明加入 2% CNTs 可使复合材料的拉伸强度提高 25%. Haddon 等还对碳纳米管/尼龙 6 复合材料进行了纺丝研究^[6]. Sun 等用负离子开环聚合法将尼龙 6 接枝于碳管表面^[7]. Zeng 等采用原位聚合法,合成了碳纳米管/尼龙 1010 复合材料并研究了其熔融结晶行为^[8].这些研究表明原位聚合法能使聚合物更好地分散在基体中,增强效果更好.

前人在碳纳米管/尼龙复合材料方面的研究大多集中于开环聚合而成的尼龙 6 和少量的二元尼龙 (如尼龙 1010 及尼龙 66),对缩聚型单元尼龙,特别是长链烷基尼龙则很少涉及.尼龙是一类聚合物大家族,其性能因不同聚合单元的碳数目、奇偶性及聚合物的晶型、氢键而异.因此,有必要对碳纳米管增强的其它尼龙体系进行研究.尼龙 11 是一种商品化的缩聚型长链烷基单元尼龙,具有较高的强度、弹性及良好的韧性等优异的性能.

然而,它也有一些尼龙所固有的缺点,如模量不够高等.有鉴于此,本文通过原位缩聚法来制备尼龙 11 与碳纳米管的复合材料,以图能改善其综合性能,为其进一步开发应用作一探索.

1 主要原料

多壁碳纳米管 (MWNT) 购自清华南风纳米粉体工程中心,纯度大于 95%,直径 20 ~ 25 nm,长度 3 ~ 5 μm . 酸化碳纳米管 (MWNT-COOH) 按文献 [8] 所述方法制备. 11-氨基酸是由长春应用化学研究所提供,其他试剂均为分析纯,直接使用.

2 分析测试

微观显微表征使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) (JEOL JSM 6700F). 热分析用 PE 公司的 Perkin-Elmer Pyris-1 Series 示差扫描量热仪 (DSC). 热失重分析在 PE 公司的 Perkin-Elmer TGA7 热失重分析仪上进行. 广角 X 射线衍射 (WAXD) 用日本理学公司的 Rigakau D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪. 机械性能的测试使用 Rheometric Scientific 公司 DMTA IV 型动态力学测试仪 (DMA).

性能测试与表征中 PA11 指纯尼龙 11, PA11-1NT、PA11-5NT、PA11-10NT 分别指含酸化多壁碳纳米管为 1%、5%、10% 重量百分比的碳纳米管/尼龙 11 复合材料.

* 2007-07-09 收稿, 2007-09-12 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 50473010)、国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 项目号 2007CB936000) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: chaogao@situ.edu.cn; ylyyan@situ.edu.cn

3 碳纳米管/尼龙 11 复合材料的制备

向三口烧瓶内加入干燥的 11-氨基酸 (36 g) 和酸化碳纳米管 (4 g), 将系统抽真空后, 通入高纯 N_2 , 在 N_2 的保护下升温至 $190^{\circ}C$, 使物料熔化, 搅拌反应 2 h. 接着, 升温至 $225^{\circ}C$, 关闭 N_2 口, 系统抽真空, 继续反应 4 h 后撤去热源, 制得含 MWNTs 10 wt% 的复合材料 (PA11-10NT). 同理, 改变酸化碳纳米管和 11-氨基酸的加料比, 即可制得碳管含量不同的其它复合材料.

为了比较, 纯尼龙 11 也采用同样的步骤合成.

4 碳纳米管/尼龙 11 复合材料的结构及热稳定性表征

图 1 (a) 是酸化碳纳米管、尼龙 11 和 PA11-10NT 的 X 射线衍射图谱. 从图中可以看出, 碳纳米管经过酸化处理后, 它的衍射峰基本上没有什么变化, 尼龙 11 出现两个主要衍射峰, 衍射角 2θ 分别为 20.1° 和 23.6° , 酸化碳纳米管的衍射峰出现在 26° , 而在碳纳米管/尼龙 11 复合材料的 X 射线衍射图中, 碳管的衍射峰受尼龙衍射峰的掩盖影响, 而变得不明显.

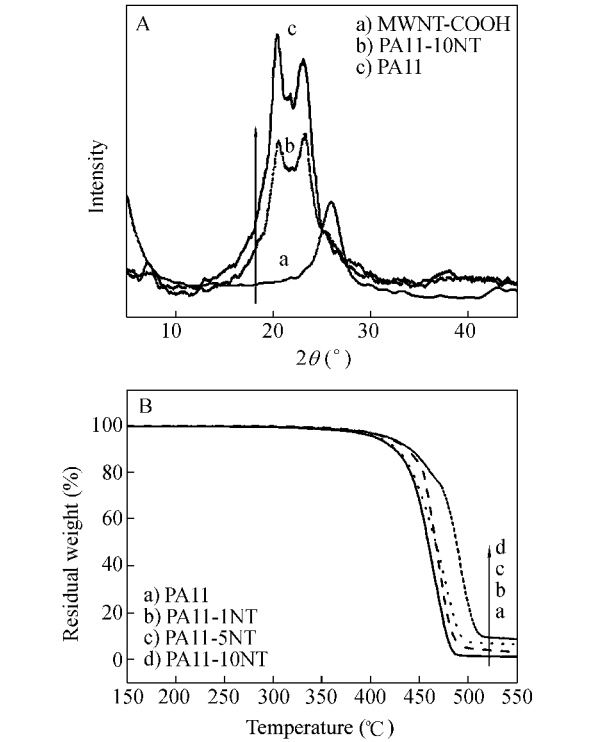


图 1 (A) X-ray diffraction pattern of MWNT-COOH, neat nylon 11 and PA11-10NT ; (B) TGA curves of nylon 11 (a) and the nylon 11/ MWNTs composites with MWNT contents of 1 wt% (PA11-1NT) (b), 5 wt% (PA11-5NT) (c) and 10 wt% (PA11-10NT) (d)

在样品的红外光谱图中可以看到碳纳米管/尼龙 11 复合材料和尼龙 11 都存在着尼龙分子链的特征谱带 (图略), 如 3290 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动谱带, 3080 cm^{-1} 处的酰胺 B 带, $3000\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 处亚甲基的伸缩振动谱带, 1640 cm^{-1} 处的酰胺 I 带, 1540 cm^{-1} 处的酰胺 II 带, 1470 cm^{-1} 处亚甲基的弯曲振动谱带.

从样品的热失重曲线图可知 (图 1b), 碳纳米管的加入提高了复合材料的热降解的起始温度. 复合材料中碳纳米管含量为 1% 时, 其失重 5%、10% 的热降解温度便由 $404^{\circ}C$ 、 $424^{\circ}C$ 分别上升到 $414^{\circ}C$ 、 $437^{\circ}C$. 这主要是因为聚合物的热裂解始于分子链的断裂和自由基的形成, 碳纳米管在其中扮演了自由基净化剂的作用, 延迟了热降解的起始温度, 因此提高了复合材料中尼龙 11 的热稳定性^[8].

图 2 是含有 10 wt% 碳纳米管的尼龙 11 复合材料拉伸断裂面的扫描电镜图. 可以看到一些碳纳米管断裂端从聚合物基体中伸出来并且均匀分布于整个尼龙 11 基体中, 露出的碳纳米管的管径大于原管的管径并且在碳纳米管的断裂端见不到中空的结构, 说明碳纳米管的外层包覆了一层聚合物^[8~10]. 一部分尼龙 11 分子通过化学键与酸化碳纳米管连接起来, 增加了碳纳米管与原位聚合形成的自由聚合物分子的相互混溶及分散性, 并有助于提高复合材料的力学性能.

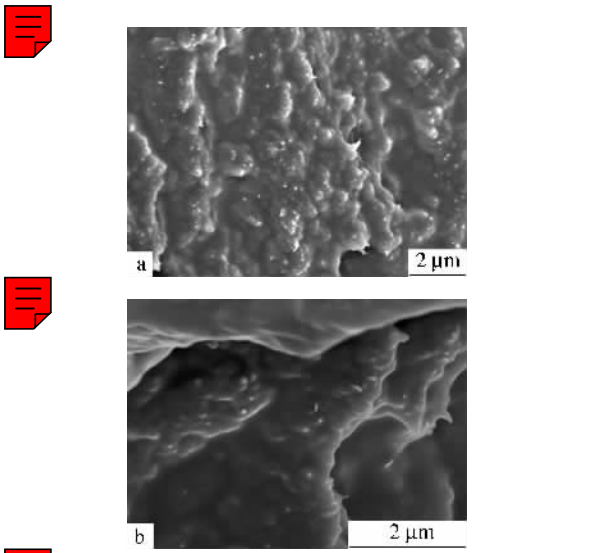


图 2 Typical SEM images of failure surfaces of PA11-10NT

5 碳纳米管/尼龙 11 复合材料的性能表征

5.1 基本机械性能 纯尼龙 11 及复合材料的基本机械性能列于表 1 中. 可知, 原位复合材料的

拉伸模量要明显高于纯尼龙 11 的拉伸模量,并且随着碳纳米管含量的增加而增大.当 MWNTs 含量约为 1% 时,复合物的拉伸模量增加了 34.5%.另一方面,原位复合材料的断裂伸长率有所下降,尤其当碳纳米管含量较高时,它的下降更为显著.显然,碳纳米管的加入具有一定的增强作用,它与尼龙基体之间较强的作用力使得原位复合材料的模量有了较大的增加,但其作为硬质材料也使得原位复合材料韧性降低,导致了断裂伸长率的减小.

Table 1 The mechanical properties of nylon 11 and nylon 11/MWNTs composites

Samples	Tensile modulus (GPa)	Increment (%)	Elongation (%)
PA11	1.13	—	29.6
PA11-1NT	1.52	34.5	20.1
PA11-5NT	2.18	92.9	18.5
PA11-10NT	2.41	113.7	10.8

5.2 热-机械性能 图 3(a) 显示了纯尼龙 11 和原位复合材料的动态储能模量随温度的变化关系.随着温度的升高,尼龙 11 和其原位复合材料的储能模量都随之下降,但是原位复合材料的储能模量始终高于纯尼龙 11,尤其当温度较高时,增幅更大.这说明原位复合材料有较高的热-机械稳定性,并且在较高的温度下仍然保持了一定的机械性能.同时,随着碳纳米管含量的增加,其储能模量也随之增加.

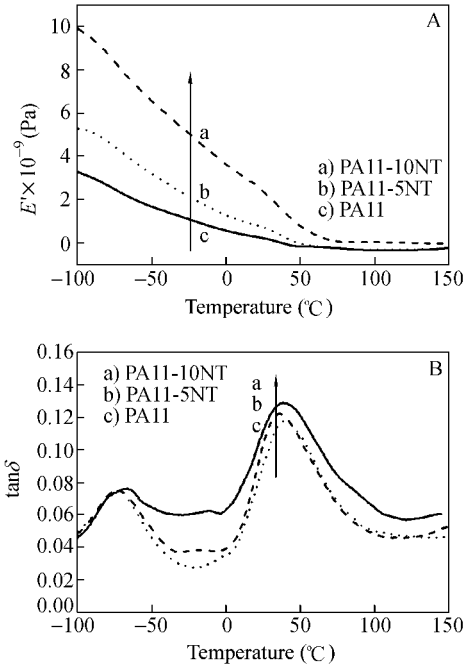


图 3 Temperature dependence of dynamic storage module (a) and $\tan\delta$ (b) for nylon 11 and PA11-10NT

另外,纯尼龙 11 和原位聚合复合材料的损耗角正切均有两个损耗峰(图 3b),其中温度较高的,温度范围在 36 ~ 43℃,代表了尼龙的玻璃化转变温度(T_g);温度较低的,温度范围在 - 82 ~ - 65℃,代表了羰基的松弛峰.碳纳米管的加入基本上没有改变这两个峰的位置.

5.3 熔融和结晶行为 图 4(a) 是尼龙 11 及其碳纳米管原位复合材料升温 DSC 曲线.从图中可以看出,所有的曲线都有双重熔融峰,这是尼龙熔融过程中常见的现象^[8].此外,可以观察到,低温熔融峰基本上与碳纳米管的含量无关并保持不变,而高温熔融峰则随着碳纳米管含量的增加而向低温方向略有移动,熔程变宽.对此,我们认为,在聚合过程中,部分预聚体的氨基与酸化碳纳米管的羧基反应而封端,碳管含量(浓度)越高,则预聚体被封端的几率和比例越大,使得复合材料中的尼龙 11 分子量随着碳管含量的增加而递减,分子量分布则变宽,导致其熔点降低、熔程变大.同时还可以发现,熔融峰面积随碳管含量的增加而增大.这可能由于样品在合成后高温冷却时,由于慢速冷却可以充分结晶而引起.如果 DSC 测试时先加热消除热历史,则其熔融峰的积分面积随碳管含量增加而减小.目前,引起这一结果的详细原因还在考察之中.

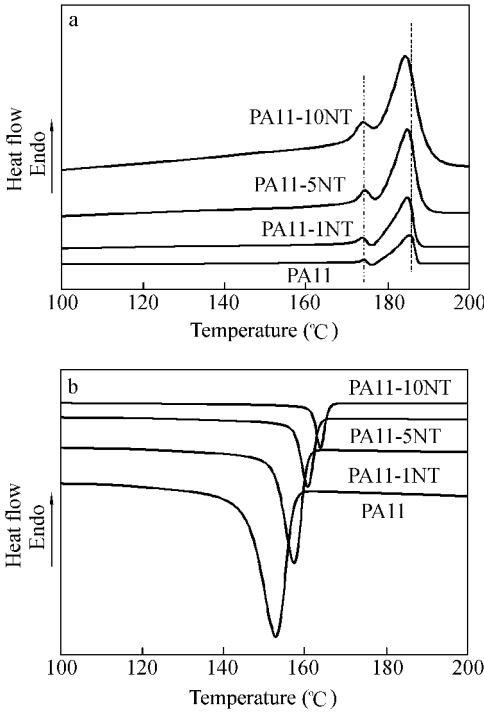


图 4 (a) DSC heating thermograms for nylon 11 and nylon 11/MWNTs composites at a rate of 10 K/min ; (b) DSC cooling curves of nylon 11 and nylon 11/MWNTs composites at a rate 10 K/min

另一方面,纳米复合材料的结晶峰温比纯尼龙 11 的要高,并随着碳纳米管含量的增加向高温方向移动(图 4b)。碳纳米管的存在,一方面可以起到成核作用而使尼龙的结晶加速,引起结晶温度升高;但同时,部分聚合物分子与碳管的强烈相互作用也会限制聚合物分子链的规整排列,从而使得结晶度有所下降。

综上所述,应用原位缩聚法制备了碳纳米管/尼龙 11 复合材料,碳纳米管与尼龙 11 分子链之

间有较强的相互作用力,并且可能有部分尼龙分子链接枝于碳纳米管上。碳纳米管对尼龙 11 的结晶有异相成核的作用,使得尼龙 11 结晶速度变快,结晶温度升高。与纯尼龙 11 相比较,原位复合材料有较高的热降解起始温度。同时,原位复合材料还具有较高的动态储能模量,但其玻璃化转变温度则与尼龙 11 基本相同。原位复合材料的拉伸模量优于纯尼龙 11,并且随碳纳米管含量的增加而增大。

REFERENCES

1 Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Maurizio P. Chem Rev, 2006, 106(3): 1105 ~ 1136
2 Jia Zhijie(贾志杰), Wang Zhengyuan(王正元), Xu Cailu(徐才录), Liang Ji(梁吉), Wei Bingqi(魏秉庆), Wu Dehai(吴德海), Zhang Zengmin(张增民). J Tsinghua Univ (Sci& Tech), 2000, (4): 14 ~ 16
3 Zhang W D, Shen L, Phang I Y, Liu T X. Macromolecules, 2004, 37(2): 256 ~ 259
4 Liu T X, Phang I Y, Shen L, Chow S Y, Zhang W D. Macromolecules, 2004, 37(19): 7214 ~ 7222
5 Zhao Haiyu(赵海玉), Li Jinmei(李金美), Xu Jun(徐军), Luo Guohua(罗国华), Wei Fei(魏飞), Guo Baohua(郭宝华). Plastic(塑料), 2006, (5): 1 ~ 4
6 Gao J B, Ilkis M E, Yu A P, Bekyarova E, Zhao B, Haddon R C. J Am Chem Soc, 2005, 127(11): 3847 ~ 3854
7 Qu L W, Veca L M, Lin Y, Kitaygorodskiy A, Chen B L, McCall A M, Connell J W, Sun Y P. Macromolecules, 2005, 38(24): 10328 ~ 10331
8 Zeng H L, Gao C, Wang Y P, Watts P C P, Kong H, Cui X W, Yan D Y. Polymer, 2006, 21: 1040 ~ 1043
9 Qiu Jun(邱军), Wang Guojian(王国建), Shang Jing(尚婧). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2007 (4): 327 ~ 331
10 Li Hongsheng(李洪胜), Hong Qingping(冯青平), Gao Yanfang(高彦芳), Xie Jiming(谢续明). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2006, (4): 588 ~ 592

in situ POLYMERIZATION APPROACH TO MULTIWALLED CARBON NANOTUBES REINFORCED POLYUNDECANOYLAMIDE COMPOSITES

ZHOU Zhihua, ZENG Hailin, GAO Chao, YAN Deyue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon 11 (PA11) composites were prepared by *in situ* polymerization of 11-(amino acid) in the presence of carboxylic acid-functionalized MWNTs (MWNT-COOH). The structure, morphology and mechanical properties were analyzed by X-ray diffraction patterning, FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and mechanical tensile tests. The SEM imaging shows that MWNTs are uniformly dispersed in the PA11/MWNTs composites, which benefits to enhance the mechanical properties of the composites. The composites' tensile modulus is highly superior to that of pure PA11, and it's incremental quantity increases with the content of MWNTs. Increments of 34.5%, 92.9%, and 113.7% were found for the composites containing 1%, 5%, and 10% MWNTs, respectively. Moreover, the composites' storage modulus increases obviously with the content of MWNTs. Thermogravimetric analysis (TGA) shows the composites' initial thermal degradation temperature is enhanced when adding nanotubes in the polymer substrate. When the content of MWNTs reaches 1%, the composites' degradation temperature of losing weight 5% or 10% enhances from 404°C to 414°C, or from 424°C to 437°C. Differential scanning calorimetry (DSC) shows that the degree of crystallization of the nylon/MWNTs composites decreases as the content of nanotubes increases.

Keywords Multiwalled carbon nanotubes, Nanocomposites, Nylon, *in situ* Polymerization