

静电吸附制备玻璃纤维/乙烯-马来酸酐共聚物/碳纳米管 混杂结构增强尼龙 6 复合材料*

金 杰 陈 卫 张 玲** 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 通过静电吸附的方法在玻璃纤维(GF)表面包覆了乙烯-马来酸酐共聚物(EMA)或/和多壁碳纳米管(MWCNT),制备得到了 GF-EMA、GF-MWCNT 和 GF-EMA-MWCNT 3 种混杂增强体,并采用熔融共混将 3 种增强体用于改性尼龙 6(PA6)和尼龙 6/碳纳米管(CNT)复合体系.结果表明,玻璃纤维表面的 EMA 能够使 PA6 分子链产生交联结构,并有效改善 GF 与 PA6 之间的界面结合,因此显著提高复合材料的力学性能.与 GF 增强 PA6 体系相比,PA6/GF-EMA 复合体系的拉伸强度、弯曲强度和模量分别提高了 11.4%、21.5% 和 28.9%. GF-MWCNT 混杂结构由于玻璃纤维表面存在致密的、分散均匀的 MWCNT 导电网络,能够有效地提升 PA6/CNT 复合体系的导电性能,相比于 GF 增强的 PA6/CNT 复合材料,GF-MWCNT 增强体系的表面电阻率下降了约 2 个数量级. GF-EMA-MWCNT 混杂结构能够结合 GF-EMA 和 GF-MWCNT 两者的功效,其增强的复合材料具有优异的力学和导电性能.

关键词 静电吸附, 混杂增强体, 尼龙 6, 乙烯-马来酸酐共聚物, 碳纳米管

玻璃纤维(GF)增强聚酰胺(PA)复合材料具有优异的力学性能和耐高温、耐腐蚀性等特点,使其成为汽车、电子电气和机械等领域应用广泛的高性能材料^[1, 2]. 玻璃纤维含量是影响 PA 复合材料性能的关键因素,然而在 PA 基体中添加高含量的玻璃纤维,往往会导致材料的比重和脆性增加,加工流动性下降,使高性能 PA/GF 复合材料的制备和应用受到限制.同时,纤维与树脂基体之间的界面粘结强度也是影响复合材料力学性能的重要因素.玻璃纤维的表面处理是改善纤维与树脂界面粘结性能的主要方法,目前文献报道中主要是通过偶联剂、接枝高分子链等方法对玻璃纤维进行表面处理,使纤维表面与树脂形成化学键作用,从而增强纤维与树脂间的界面结合^[3~5].

碳纳米管由于具有超高的模量和力学强度^[6],以及高的长径比、优良的热传导性、密度轻等优点引起了广泛的关注.特别是其优异的导电性和在力学增强方面的潜能,使得碳纳米管成为制备高性能聚合物纳米复合材料的理想填料^[7~10]. 相比于传统的导电填料,如炭黑等,在聚

合物基体中添加更低含量的碳纳米管就能够显著提高电导率,实现从绝缘聚合物到导电复合材料的转换^[11]. 虽然聚合物/碳纳米管复合材料的研究已经取得了积极的进展,但是由于碳纳米管在加工过程中的一些难题,如分散性差,取向难以控制,以及和基体树脂相容性差等,使得实际的碳纳米管增强聚合物复合材料的力学和导电性能往往远低于理论值,限制了碳纳米管在聚合物中的实际应用.

因此,近几年来许多研究关注将纳米尺度的碳纳米管负载于微米尺度的增强纤维上制备混杂增强体结构.文献中报道的制备混杂结构的方法主要有:化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)^[12]、电泳沉积(electrophoretic deposition)^[13]和将碳纳米管加入玻璃纤维浸润剂中等^[14]. 在纤维表面负载碳纳米管主要为了改善纤维与树脂基体之间的界面结合性能^[15],以及用于监测复合材料早期的微观破坏^[14],有关该混杂结构用于提高复合材料导电性能的报道较少.本文采用静电吸附的方法,在玻璃纤维表面包覆

* 2013-01-11 收稿,2013-03-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 21236003,51173043)、上海市纳米专项(项目号 11nm0500200)、教育部新世纪优秀人才计划(项目号 NCET-11-0641)、上海市曙光计划(项目号 10SG31)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13014

EMA 或/和 MWCNT 制备了 3 种混杂增强体结构,并利用熔融共混将混杂增强体添加到 PA6 和 PA6/CNT 基体中得到高性能和功能化的复合材料.研究了复合材料的力学性能、形态结构和导电性能等,并对其增强机理进行了探讨.本研究中 GF-EMA 增强体能使 PA6 分子链产生交联结构,并有效改善纤维与树脂之间的界面结合,从而显著提高复合材料的力学性能. GF-MWCNT 表面由于存在致密、均匀分散的 MWCNT 网络,能够降低 PA6/CNT 复合体系的电阻率,提高导电性. GF-EMA-MWCNT 结构能同时改善复合材料的力学及导电性能.本研究采用的步骤简单可控,并具有通用性,是制备多功能、高性能导电复合材料的理想途径.

1 实验部分

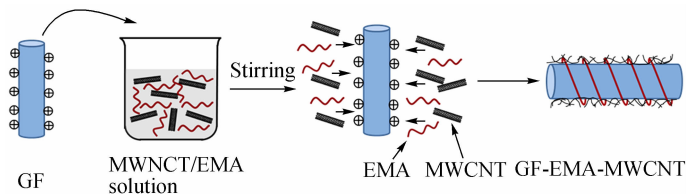
1.1 实验原料

PA6 切片,岳阳巴陵石化化纤有限公司,商品牌号为 YH800;短切玻璃纤维,平均长度约为 5 mm,重庆国际复合材料有限公司生产,商品

牌号为 ECS 301T;乙烯-马来酸酐交替共聚物 (EMA), $M_w = 60000$, 美国凡特鲁斯特特种产品公司生产;多壁碳纳米管 (MWCNT), 平均直径和长度分别为 15 nm 和 3 μm , 日本昭和电工株式会社生产;PA/CNT 母粒, CNT 含量为 15 wt%, 比利时 Nanocyl 公司生产,牌号为 PA 1501.

1.2 玻璃纤维增强体的制备

配制浓度为 1 g/L 的 EMA 水溶液,搅拌 12 h 使 EMA 完全溶解,然后加入 MWCNT, 得到 MWCNT 浓度为 2 g/L 的溶液,超声 1 h 使 MWCNT 在水中均匀分散.用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液的 $\text{pH} = 5$. 将 GF 加入到 EMA 和 MWCNT 共存的溶液中,搅拌 20 min 后倒掉上层液体,用去离子水清洗 3 ~ 5 次后,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h 后备用(记为 GF-EMA-MWCNT), GF-EMA-MWCNT 的制备过程如示意图 1 所示. GF 包覆 EMA、GF 包覆 MWCNT 增强体的制备过程类似,将 GF 分别加入到 EMA 和 MWCNT 的水溶液中,即可得到 GF-EMA 和 GF-MWCNT 混杂增强体.



Scheme 1 Experimental scheme for preparation of GF-EMA-MWCNT hybrid reinforcements

1.3 复合材料的制备

将 PA6 粒料于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,通过 TSE-35A 双螺杆挤出机(南京瑞亚高聚物装备有限公司)制备 GF 或 GF-EMA 含量为 25 wt% 的 PA6 复合材料,共制备了 3 种不同的复合体系,分别为 PA6/GF、PA6/GF/EMA 和 PA6/GF-EMA,其中 PA6/GF/EMA 体系中 EMA 含量为 0.1 wt%. GF 或 GF-EMA 增强体经侧喂料加入,挤出温度为 220 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 120 r/min. 所得粒料经干燥后经 HTF86/TJ 注塑成型机上注塑成用于拉伸和弯曲测试的标准样条.

1.4 PA6 导电复合材料的制备

将 PA6 粒料和 PA/CNT 母粒按一定比例混合,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,然后通过双螺杆挤出机制备 GF 增强体含量为 30 wt% 的 PA6 基导电复合材料,玻璃纤维增强体经侧喂料加入,挤出温度为 260 ~ 280 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 120 r/min. 复合材料中

CNT 的含量均为 1 wt%. 为了便于区别,吸附在 GF 表面的碳纳米管记为 MWCNT,由母粒引入到复合材料中的碳纳米管记为 CNT.

1.5 Zeta 电位

分别配制 EMA 交替共聚物稀溶液和 MWCNT 悬浮液,用马尔文仪器公司的 Zetasize 3000 HS 型 Zeta 电位仪进行 zeta 电位的测试.

1.6 热失重分析

热重(TGA)分析采用 TA 公司的 SDTQ600 型热重分析仪,温度范围为空气氛围中升至 700 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 5 K/min.

1.7 流变性能分析

将挤出粒料模压成型后,取直径 20 mm,厚度为 1 mm 的圆片,置于德国 Thermo Haake 公司的 Rheostress 旋转流变仪上采取动态频率扫描模式在 230 $^{\circ}\text{C}$,氮气气氛下进行测试,应变固定为 1%,频率扫描范围为 0.01 ~ 100 Hz.

1.8 动态力学分析

动态力学分析采用 DMA Q800 型动态热机械分析仪,测试样条尺寸为 60 mm × 12 mm × 1 mm,测试频率为 1 Hz,升温速率为 2 K/min,温度扫描范围为 -50 ~ 160 °C.

1.9 SEM 分析

GF-MWCNT 和 GF-EMA-MWCNT 的表面经过喷金处理后采用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM, 加速电压 5 kV) 观察其形貌和 MWCNT 的分散状态. 采用相同的 SEM 观察 PA6/GF、PA6/GF/EMA 和 PA6/GF-EMA 的拉伸断面形貌以观察 PA6 基体与玻纤之间的界面结合情况.

1.10 力学性能测试

拉伸和弯曲测试分别按照 ASTM D638-2002 和 ASTM D790-2003 标准在深圳三思的 CMT 4204 型万能材料试验机上进行,每组样品至少重复 5 次.

1.11 导电性能测试

将挤出粒料经模压成型为 80 mm × 80 mm × 1 mm 的板材,采用美国 Trek 公司的 Model 152 型电阻仪测定其体积和表面电阻.

2 结果与讨论

2.1 混杂增强体的制备与结构控制

通过相反电荷之间的静电力作用在玻璃纤维表面沉积 EMA 共聚物或/和 MWCNT,得到了 3 种玻璃纤维混杂增强体结构. 图 1 给出了 EMA 共聚物水溶液和 MWCNT 悬浮液的 zeta 电位. 从图 1 中可以看出,两者的 zeta 电位随着 pH 值的增加而增加,在 pH = 5 时,分别达到 -21.3 和 -15.4 mV,表明 EMA 和 MWCNT 的表面带有充足的负电荷,而正电性的玻璃纤维通过将氨基硅烷偶联剂引入到纤维的表面制备得到. 虽然在 pH = 7 时, MWCNT 和 EMA 具有更高的 zeta 电位,然而研究表明玻纤表面的 NH₂ 基团的质子化程度随着 pH 值的升高而下降,较低的 pH 值能够使玻纤表面产生更高的正电荷密度^[16],根据我们早期的研究,在较低的 pH 值下玻璃纤维表面能够形成更致密的 MWCNT 的包覆层^[17]. 综合考虑,选择了 pH = 5 作为玻璃纤维静电包覆 EMA 和 MWCNT 实验条件,以达到更好的包覆效果.

采用 SEM 观察了 GF-MWCNT 和 GF-EMA-MWCNT 混杂增强体的表面形貌,结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,无论是在 GF-MWCNT 和

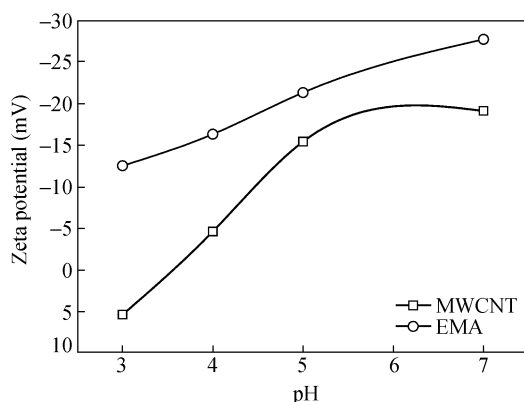


Fig. 1 Zeta potential of EMA and MWCNT as a function of pH

GF-EMA-MWCNT 混杂增强体结构的表面,都存在均匀的 MWCNT 包覆层. 在纤维表面 MWCNT 相互搭接形成网络结构,有利于形成电子传输通道,从而提高这两种混杂结构增强聚合物复合材料的导电性能. 比较这 2 种结构可以发现, GF-MWCNT 的表面形成了致密的 MWCNT 包覆层 (图 2(c)), 而 GF-EMA-MWCNT 表面的 MWCNT 网络结构相对比较疏松 (图 2(d)), 这是由于 EMA 共聚物和 MWCNT 之间的相互竞争所导致.

为了确定混杂增强体表面吸附的 EMA 或 MWCNT 的含量,采用 TGA 测定了纯 GF、GF-EMA 和 GF-MWCNT 在空气气氛下的热失重曲线,如图 3 所示,所作曲线经 Origin 软件平滑处理. 在图 3 中可以看出,玻璃纤维表面的浸润剂、EMA 和 MWCNT 随着升温过程而逐渐被降解或氧化,并且在 600 °C 左右基本被完全烧除掉. 通过对 GF-EMA 与 GF-MWCNT 的失重比例和纯 GF 的失重比例相比较,可以得出 EMA 或 MWCNT 分别在玻纤表面的吸附量约为玻纤重量的 0.28% 和 0.06%. 由此,可以计算得出 EMA 在 PA6/GF-EMA 和 PA6/GF-EMA/CNT 复合材料体系中所占的质量分数分别为 0.07 wt% 和 0.08 wt% 左右, MWCNT 在 PA6/GF-MWCNT/CNT/EMA 复合材料体系中的含量约为 0.02 wt%.

2.2 GF-EMA 混杂结构增强 PA6 复合材料

图 4 为 3 种 PA6 复合材料体系的复数黏度与剪切速率的关系曲线图,由图 4 可以看出,在整个频率扫描区, PA6/GF/EMA 和 PA6/GF-EMA 复合材料的复数黏度明显高于 PA6/GF 复合体系. 这是因为在熔融共混过程中, EMA 作为 PA 的扩链剂,其分子链上的酸酐基团能够与 PA6 的端氨

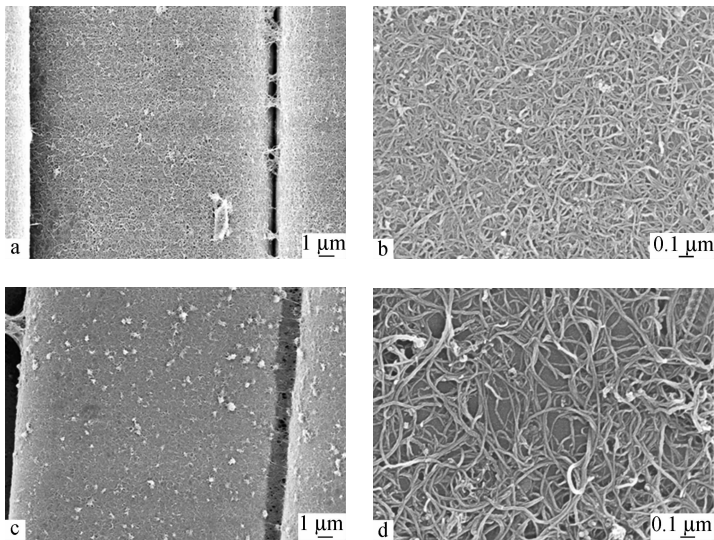


Fig. 2 SEM images of glass fiber coated with (a), (b) MWCNT, (c), (d) EMA and MWCNT

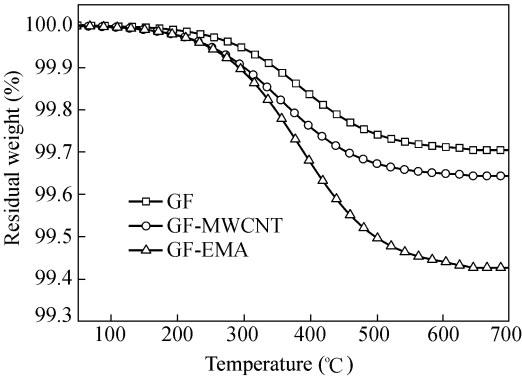


Fig. 3 TGA thermogram of pure GF, GF-EMA and GF-MWCNT

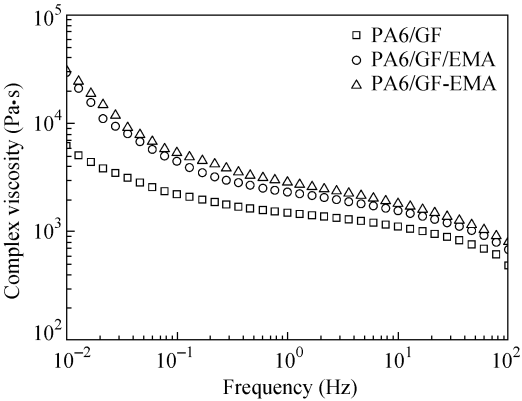
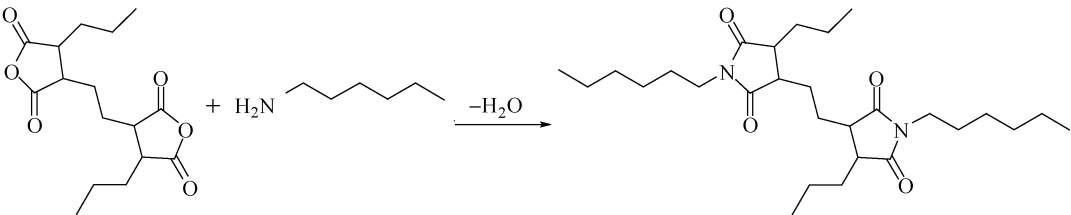


Fig. 4 Shear viscosity versus shear rate for PA6 based composites

基发生缩合反应^[18, 19],从而使 PA6 分子链产生局部交联结构,使多条 PA6 分子链连接起来,导致 PA6 在剪切力作用下形变更加困难,增加了复合材料的熔体黏度,其反应化学式如示意图 2 所

示.特别是在较低的剪切速率下(0.01~0.1 Hz),添加 EMA 的复合体系与 PA6/GF 体系复数黏度的差别更加明显.在较高的剪切速率下(>0.1 Hz),部分 PA6 分子链的缠结点在剪切作用下发生解脱,降低了 PA6/GF/EMA 和 PA6/GF-EMA 复合体系的熔体黏度.在 PA6/GF-EMA 体系中,EMA 共聚物的含量(0.07 wt%)低于 PA6/GF/EMA 复合材料中的 EMA 含量(0.1 wt%),然而 PA6/GF-EMA 复合体系具有更高的复数黏度.这是由于界面处的 EMA 有效增强了 PA6 与玻璃纤维的界面结合,使得 GF 在剪切作用下取向更加困难,而且 PA6 分子链在 GF 的牵制作用下更加难以解缠,因此增加了复合材料的熔体黏度.

为了考察玻璃纤维表面静电吸附的 EMA 交替共聚物对 PA6/GF-EMA 复合材料力学性能的影响,对 PA6/GF-EMA 复合材料的拉伸和弯曲性能进行了测试,并与 PA6/GF 和 PA6/GF/EMA 共混体系相比较,结果如表 1 所示.表 1 数据表明在 PA6 基体中加入 0.1 wt% 的 EMA 交替共聚物后,复合材料的力学性能有所提升,其中拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别提高了 6.5%、9.0% 和 11.9%.这是由于 EMA 与 PA6 反应产生的交联结构能够提高复合材料的屈服应力,因此提高其拉伸强度和弯曲性能. Yang^[20] 等将马来酸酐接枝聚丁二烯(PB-*g*-MAH)添加到 PA66/ABS 共混体系中,发现提升 PB-*g*-MAH 的含量使 PA66 发生交联,导致复合体系拉伸强度的提高. PA6/GF-EMA 体系的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别达到 142.4 MPa、181.7 MPa 和 5714 MPa,相比于

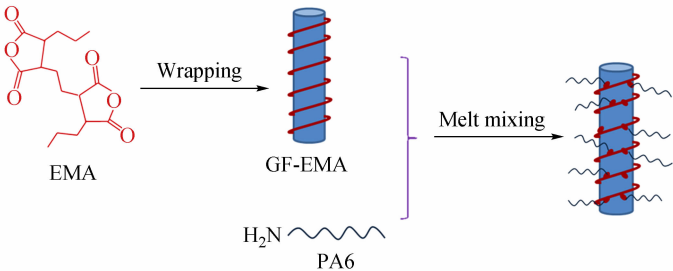


Scheme 2 The formula of grafting reaction between EMA and PA6

纯的 GF 增强复合材料,分别提高了 11.4%、21.5% 和 28.9%. GF-EMA 的增强机理如示意图 3 所示,玻纤表面的 EMA 一方面通过静电力与纤维紧密结合;另一方面在熔融过程中,EMA 分子上的酸酐基团能够同时与 PA6 的端氨基和 GF 表面的氨基发生原位化学反应,从而使 PA6 产生交联的同时,起到了类似偶联剂的作用.界面处的 EMA 能够作为连接 GF 与 PA6 的桥梁,有效提高玻纤和 PA6 的界面粘结强度,改善树脂与纤维

之间的应力传递,因此能显著提升 GF-EMA 混杂结构增强 PA6 复合材料的力学性能.

Composites	Tensiles	Flexural	Flexural
	trenth	strength	modulus
	(MPa)	(MPa)	(MPa)
PA6/GF	127.8	149.5	4433.0
PA6/GF/EMA	136.1	163.0	4958.9
PA6/GF-EMA	142.4	181.7	5714.2



Scheme 3 Schematic reactions between GF-EMA and PA6

GF 表面的 EMA 对复合材料界面改性作用被复合材料拉伸断面的 SEM 分析所证实,结果如图 5 所示.在 PA6/GF 复合体系中,商品化玻璃纤维表面的偶联剂虽然能够赋予纤维与树脂一定的结合性,然而大部分的玻纤被从基体中拔出,并且纤维与树脂的界面处存在明显的孔隙(图 5(a)),说明纤维与树脂间存在较弱的界面粘结强度.在 PA6/GF/EMA 复合体系中,PA6 基体中的 EMA 分子的酸酐基团在熔融混合过程中,可能会同时与玻纤表面和 PA6 分子链末端的氨基发生化学反应,使纤维与树脂间形成化学键连接.但是,该

复合体系界面结合并没有明显地改善(图 5(b)),这可能是由于玻纤从挤出机的侧喂料加入,大部分的酸酐基团在挤出机料筒内与玻纤接触之前已经和 PA6 分子链上的端氨基充分反应,导致该体系中 EMA 未体现出明显的界面改性效应.而在 GF-EMA 增强体系中,可以明显地看出大部分玻纤被包埋在树脂基体中,在应力作用下没有被拔出,同时 PA6 树脂紧密地附着在纤维的表面,在结合处无孔隙存在(图 5(c)),说明在纤维与树脂间具有良好的相容性和浸润性,GF 与 PA6 之间存在着良好的界面结合性.

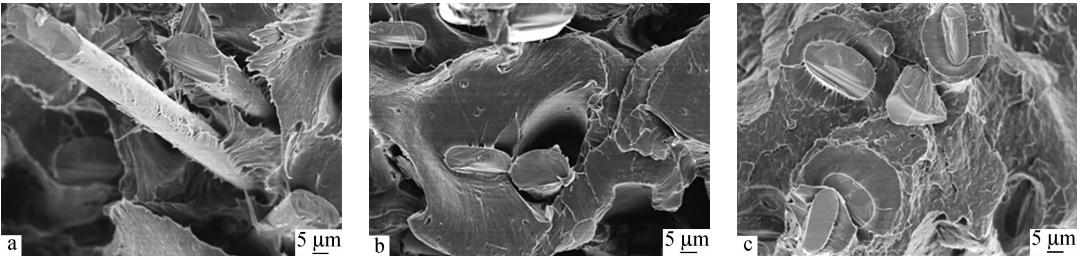


Fig. 5 SEM images of fractured surfaces of tensile samples: (a) PA6/GF, (b) PA6/GF/EMA and (c) PA6/GF-EMA

图 6 为 3 种复合材料体系的动态储能模量对温度关系的曲线. 由图 6 可以看到,EMA 交替共聚物加入到 PA6 基体中能够提高 PA6/GF 复合材料的储能模量,这是由于 EMA 的加入导致 PA6 产生分子间的交联结构,从而提高 PA6/GF 复合材料的刚性. 而对于 PA6/GF-EMA 体系,由于玻璃纤维表面包覆的 EMA 包覆层与 PA6 分子链发生化学反应使纤维与树脂之间存在良好的界面结合,导致储能模量值在低温区 ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 明显提高. 表 2 中列出了 3 种复合材料体系的玻璃化转变温度 (T_g). 在基体加入 0.1 wt% 的 EMA 后,由于 PA6 分子链的交联结构有效地抑制了 PA6 分子链段的运动,从而使 T_g 从 $61.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到了 $66.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. 当 EMA 吸附在玻璃纤维表面时,PA6/GF-EMA 复合材料中 PA6 的 T_g 提高到了 $74.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明在该复合材料体系中纤维与树脂之间良好的结合性使 PA6 链段的运动进一步受到限制,从而显著增加了 PA6 的玻璃化转变温度.

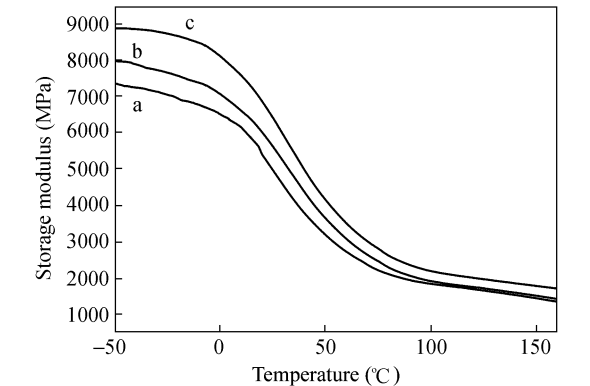


Fig. 6 Storage modulus of the composites as a function of temperature: (a) PA6/GF, (b) PA6/GF/EMA and (c) PA6/GF-EMA

Table 2 Dynamic mechanical properties of PA6/GF and PA6/GF-EMA composites

Composites	Storage modulus at 25 $^{\circ}\text{C}$ (MPa)	Glass transition temperature of PA6 ($^{\circ}\text{C}$)
PA6/GF	4991	61.3
PA6/GF/EMA	5644	66.3
PA6/GF-EMA	6471	74.9

2.3 GF-EMA-MWCNT 混杂结构增强 PA6/CNT 导电复合材料

为了在力学性能提升的基础上,进一步改性复合材料的导电性能,因此将 EMA 和 MWCNT 同时包覆在 GF 表面,设计并制备了 GF-EMA-

MWCNT 混杂增强体. 利用 GF 表面均匀吸附的 MWCNT 层对复合材料中导电通路进行优化,从而得到了高性能、功能化的混杂增强结构. 表 3 列出了 GF-EMA-MWCNT 混杂结构增强 PA6/CNT 导电复合材料的力学性能,并与 GF、GF-MWCNT 和 GF-EMA 增强体系的力学性能相比较. 由表 3 可以得出,在 PA6 基体中添加 0.1 wt% 的 EMA 交替共聚物能够提高复合材料的力学强度和模量,这和在 PA6/GF/EMA 复合材料体系中得到的结果一致. GF-MWCNT 混杂增强体相对于纯的 GF,能够在一定程度上提高增强复合材料的力学性能,这是因为玻纤表面的 MWCNT 网络结构一定程度上改善了纤维与树脂的界面结合性能. GF-EMA 增强的复合体系拥有最高的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量值,说明该复合体系中纤维与树脂间的界面结合性最好. GF-EMA-MWCNT 增强的导电复合材料的力学性能优于 PA6/GF-MWCNT/CNT/EMA 体系,表明玻璃纤维表面存在 EMA 交替共聚物,但是由于吸附的 MWCNT 中和了一部分纤维表面带正电的 NH_2 基团,使得其表面吸附的 EMA 的含量低于 GF-EMA 增强体中的 EMA 含量,从而使该复合体系的力学性能低于 PA6/GF-EMA/CNT 体系. 在增强体含量为 30 wt% 下,GF-EMA-MWCNT 增强的复合体系的拉伸强度、弯曲强度和模量分别达到了 178.1 MPa, 289.5 MPa 和 9400.5 MPa,相比于 GF 增强体系,分别提高了 9.9%、9.4% 和 14.1%.

Table 3 Mechanical properties of PA6 based conductive composites

Composites	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
PA6/GF/CNT	162.0	264.7	8238.5
PA6/GF/CNT/EMA ^a	169.6	276.3	8886.1
PA6/GF-MWCNT/CNT/EMA	172.6	283.9	9345.4
PA6/GF-EMA/CNT	186.9	302.4	10714.2
PA6/GF-EMA-MWCNT/CNT	178.1	289.5	9400.5

^a EMA content: 0.1 wt%

GF、GF-MWCNT 和 GF-EMA-MWCNT 增强 PA6/CNT 导电复合材料的电导率如图 7 所示. 由图 7 可以看出,在玻纤表面包覆极少量的 MWCNT 能够有效提升复合材料的导电性能. PA66/GF-MWCNT/CNT 和 PA66/GF-EMA-MWCNT/CNT 复合体系的体积电阻率(ρ_v)分别达到了 2.1×10^7 和 $1.7 \times 10^7\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$,相比于纯 GF 增强体系($4.2 \times 10^8\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$),下降了约 1 个数量

级左右;表面电阻率(ρ_s)分别为 1.4×10^8 和 $2.6 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$, 相比于纯 GF 增强体系 ($5.9 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$), 下降了约 2 个数量级, 完全达到了抗静电材料的要求^[21]. 由于纤维表面存在致密且均匀的 MWCNT 包覆层, 在复合材料基体中, 除了存在

CNT 之间的相互连接以外, CNT 和 GF-MWCNT、GF-MWCNT 和 GF-MWCNT 之间也存在相互搭接, 更容易形成整体的电子传输通道, 导致优化的三维导电网络, 因此提高了复合材料的导电性能.

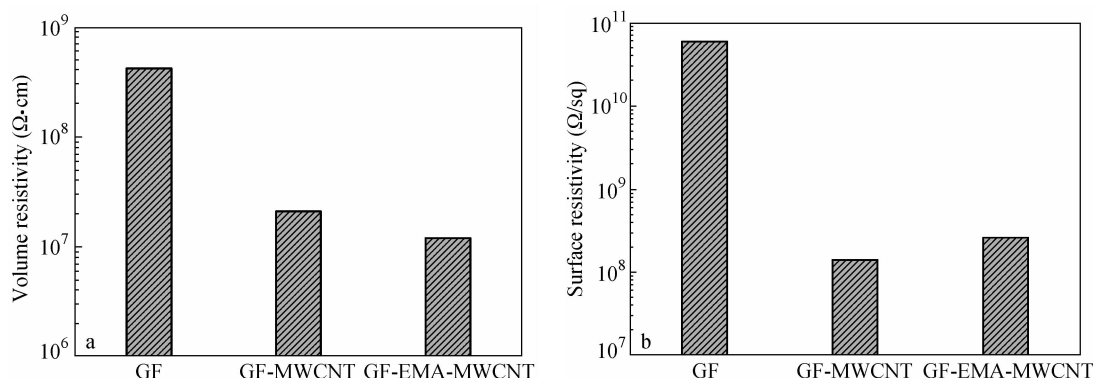


Fig. 7 Electrical properties of GF, GF-MWCNT and GF-EMA-MWCNT reinforced PA6/CNT composites: (a) volume resistivity and (b) surface resistivity

3 结论

综上所述,在玻璃纤维表面静电吸附 EMA 制备得到的混杂增强体由于能够极大地改善玻纤与 PA6 基体之间的界面结合,从而能够显著提高 PA6 复合材料的力学性能. GF-MWCNT 结构由于纤维表面存在分散均匀的 MWCNT 网络,形成优化的导电通路,能有效降低 PA6/CNT 复合体系的

体积和表面电阻率. 而 GF-EMA-MWCNT 混杂结构能够结合 EMA 和 MWCNT 二者的作用,同时提高复合材料的力学和导电性能. 静电吸附是一种步骤简单、可连续化制备混杂增强体的方法,采用该方法制备的 GF-EMA、GF-MWCNT 和 GF-EMA-MWCNT 混杂结构为制备高性能、多功能聚合物复合材料提供了一条有效途径.

REFERENCES

- Thomason J L. Compos Part A-Appl S, 2008, 39(10): 1732 ~ 1738
- Mouhmid B, Imad A, Benseddig N, Lecompte D. Compos Sci Technol, 2009, 69(15 ~ 16): 2521 ~ 2526
- Etcheverry M, Barbosa S E. Materials, 2012, 5(6): 1084 ~ 1113
- Jones F R. J Adhes Sci Technol, 2010, 24(1): 171 ~ 202
- Bergeret A, Ferry L, Lenny P. Polym Degrad Stabil, 2009, 94(9): 1315 ~ 1324
- Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Prog Polym Sci, 2010, 35(3): 357 ~ 401
- Dasari A, Yu Z Z, Mai Y W. Polymer, 2009, 50(16): 4112 ~ 4121
- Kim M, Mun S C, Lee C S, Lee M H, Son Y, Park O O. Carbon, 2011, 49(12): 4024 ~ 4030
- Chakraborty S, Pionteck J, Krause B, Banerjee S, Voit B. Compos Sci Technol, 2012, 72(15): 1933 ~ 1940
- Abbasi S, Carreau P J, Derdouri A. Polymer, 2010, 51(4): 922 ~ 935
- Alig I, Potschke P, Lellinger D, Skipa T, Pegel S, Kasaliwal G R, Villmow T. Polymer, 2012, 53(1): 4 ~ 28
- Qian H, Bismarck A, Greenhalgh E S, Shaffer M S P. Carbon, 2010, 48(1): 277 ~ 286
- An Q, Rider A N, Thostenson E T. Carbon, 2012, 50(11): 4130 ~ 4143
- Zhang J E, Zhuang R C, Liu J W, Mader E, Heinrich G, Gao S L. Carbon, 2010, 48(8): 2273 ~ 2281
- Peng Q Y, He X D, Li Y B, Wang C, Wang R G, Hu P A, Yan Y D, Sritharan T. J Mater Chem, 2012, 22(13): 5928 ~ 5931
- Hong T K, Lee D W, Choi H J, Shin H S, Kim B S. ACS Nano, 2010, 4(7): 3861 ~ 868
- Zhang L, Su D H, Jin L, Li C Z. J Mater Sci, 2012, 47(14): 5446 ~ 5454
- Xie Tingxiu(解廷秀), Yang Guisheng(杨桂生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 700 ~ 704

19 Qing Shuhao(秦舒浩), Yu Jie(于杰), Luo Zhu(罗筑), Zhang Kaizhou(张凯舟), Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (5): 407 ~ 412

20 Yang H H, Cao X Y, Ma Y M, An J J, Ke Y C, Liu X M, Wang F S. Polym Eng Sci, 2012, 52(3): 481 ~ 488

21 Kuang M X, Zhou S Y, Lei J X, Li Q M. J Appl Polym Sci, 2008, 109(6): 3887 ~ 3891

**NYLON 6 COMPOSITES REINFORCED WITH GLASS FIBER/
ETHYLENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER/
MULTIWALLED CARBON NANOTUBE HYBRID
STRUCTURES BY ELECTROSTATICAL ABSORPTION**

Jie Jin, Wei Chen, Ling Zhang, Chun-zhong Li

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

Abstract The surfaces of glass fiber were coated with ethylene-maleic anhydride copolymer or/and multiwalled carbon nanotube through electrostatic absorption method, thus GF-EMA, GF-MWCNT and GF-EMA-MWCNT hybrid reinforcements were prepared. Nylon 6 and nylon 6/carbon nanotube based composites reinforced with as-prepared hybrid reinforcements were fabricated by melt mixing. The results have shown that the acid anhydride groups of the EMA copolymer can react with the amino groups of the PA6 resin to form cross-linked structures. Meanwhile, the EMA on the glass fiber surfaces can significantly improve the interfacial adhesion between GF and PA6 matrix, thus enhance the mechanical properties of the GF-EMA reinforced composites. Compared to PA/GF composites, the measured tensile strength, flexural strength and modulus of PA/GF-EMA composites increased by 11.4%, 21.5% and 28.9%, respectively. The incorporation of GF-MWCNT reinforcements effectively enhanced the electrical properties of PA6/CNT composites due to the compact and well-dispersed MWCNT conductive network formed on the fiber surfaces. The surface electrical resistivity of GF-MWCNT reinforced PA6/CNT composites was reduced by about 2 orders of magnitude compared to that of the PA6/GF/CNT composites. The GF-EMA-MWCNT hybrid structures can combine the modification effect of GF-EMA and GF-MWCNT structures, thus the GF-EMA-MWCNT reinforced composites exhibited improvements of mechanical and electrical properties at the same time.

Keywords Electrostatic absorption, Hybrid reinforcement, Nylon 6, Ethylene-maleic anhydride copolymer, Carbon nanotube