

多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料的制备及其对 PP 结晶行为的影响

周群华¹, 李攀², 郭艳青², 胡建设^{2*}

(1. 郑州澍青医学高等专科学校, 郑州 450064; 2. 东北大学理学院, 沈阳 110004)

摘要:首先通过原位聚合法合成了一种新型多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料(MCNT/LCP),然后将其与聚丙烯共混,制备了一系列的共混样品。采用 FT-IR、DSC 与 POM 等表征了 MCNT/LCP 复合材料的结构与液晶性能,利用 XRD 与 DSC 研究了聚丙烯共混物的结晶结构与结晶动力学,探讨了 MCNT/LCP 含量与结晶温度对聚丙烯共混物结晶行为的影响。结果表明:所合成的 MCNT/LCP 呈现近晶相的扇形织构,当 MCNT/LCP 被引入到聚丙烯中后,不仅起到异相成核的作用,而且能诱导 β 晶的形成,同时,DSC 降温曲线峰型也变得比较尖锐,结晶峰温度提高,结晶速度加快。

关键词:碳纳米管; 液晶高分子; 聚丙烯; 结晶行为

聚丙烯(PP)作为性能优良的热塑性树脂,无毒,易加工,且具有优良的刚性、高的热变形温度、电绝缘性和耐折叠性好,广泛用于化工、建筑、化纤、轻工、家电、汽车制造、包装材料等领域。但由于聚丙烯是半结晶聚合物,其本身具有一些缺陷,如低温冲击性能差、制品光泽和透明性不好、成型收缩率较大等,使其应用受到了很大的限制^[1],尤其是作为结构材料和工程塑料的应用。因此,对聚丙烯的改性日益受到人们关注,人们希望通过改性来改善聚丙烯的性能,拓展其在各领域的应用。随着科学技术的高速发展,对聚合物材料的综合性能的要求也日益提高。近年来,聚合物改性研究已经成为开发新型高性能聚合物材料的主要途径之一,越来越受到人们的重视。

碳纳米管(CNT)以其独特的结构、优异的力学性能和光电性能而成为聚合物纳米复合材料的理想改性剂。液晶高分子(LCP)具有高强度、高模量等优良性能,作为新型高分子助剂已应用于热塑性塑料共混改性中,在复合材料中常以“微纤”存在,其界面是超微观的,这既消除了增强相和树脂基体界面粘结问题,又消除了增强相和树脂基体两者热膨胀系数的不匹配问题^[2~8]。目前,有关将 CNT 与 PP 共混来改性的研究已有报道,但将 CNT/LCP 作为一种新型添加剂应用于 PP 的改性研究尚未见国内外报道^[9~11]。本论文首先制备了一种新型多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料,然后采用 DSC、XRD、SEM 等手段研究了多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料诱导 PP 的结晶行为。

1 实验

1.1 药品与原料

对联苯酚(北京杨村化工有限责任公司),乙氧基苯甲酸(贝利医药原料苏州有限公司),十一烯酸(安徽省六安市香料厂),2-氯乙醇(天津大沽化工厂),聚甲基含氢硅氧烷(PMHS, DP=7,吉林省化学工业公司),以上药品均为化学纯,多壁碳纳米管(MCNT,纯度 90~95%,深圳纳米港有限公司)。聚丙烯(PP),牌号为牌号为 T30S,齐鲁石化公司提供。

1.2 测试仪器

1.2.1 FTIR 红外光谱分析采用美国 PE 公司的 Spectrum One 红外光谱仪,固体样品用 KBr 压片,液体样品用 NaCl 单晶片涂膜。

1.2.2 POM 液晶织构采用 LEICA DMRX 型偏光显微镜,带有热台,可拍摄。热台为英国 Linkam 公

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.007

收稿:2015-08-11;修回:2015-11-04;

基金项目:沈阳市基金(F14-231-1-05);

* 通讯联系人:胡建设,教授,主要从事液晶高分子、生物降解高分子和高分子改性材料的研究。E-mail: hujs@mail.neu.edu.cn.

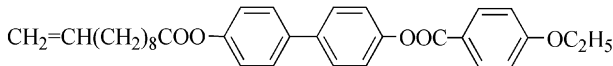
司的 THMS600E。

1.2.3 DSC 液晶聚合物热性能与 PP 共混物的结晶动力学采用德国 Netzsch 公司的 DSC-204 差示扫描量热仪, N_2 为保护气。对于 PP 结晶动力学研究, 首先将共混样品以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 210°C 并在 210°C 下保持 5 min 以消除热历史, 然后分别以 (5、10、15、20、25、30、35、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$) 的降温速率降至 50°C , 记录降温曲线, 停留 2 min 后, 以设定的升温速率升至 220°C , 记录升温曲线; 或以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 220°C , 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 30°C , 并记录降温曲线。

1.2.4 XRD PP 结晶结构采用日本 Rigaku 公司的 DMAX-3A 型 X-射线衍射仪(XRD), Cu 靶辐射, 电压 35 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 $5\sim 35^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。将适量聚丙烯样品放在预热的玻璃片上, 在 220°C 熔融制成 WAXD 标样, 然后快速降温到指定温度等温结晶 1 h 后再快速降到室温。

1.3 多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料的制备

液晶单体 4-乙基苯甲酸-4'-丙烯酰氧基乙氧基苯甲酸对苯二酚双酯(LCM)的结构式见图式 1, 其合成文献^[12]。多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料的制备过程如下: 将 12.5 mg 纯化后的 MCNTs、2.5 g 单体 LCM 与 0.535 g 聚甲基硅氧烷 PMHS 溶于 50 mL 的三氯甲烷中, 超声使 MCNTs 分散均匀, 然后在 N_2 氛围中搅拌 0.5 h, 加入少量催化剂六氯合铂酸, 升温至 70°C 。用红外光谱仪对反应过程进行监测, 认定 PMHS 中 Si—H 键在 2166cm^{-1} 处的伸缩振动峰消失, 同时液晶单体在 1642cm^{-1} 左右的双键消失时, 说明反应完全。将反应混合液倒入甲醇中沉淀, 静置, 过滤。滤饼用热乙醇洗涤, 真空干燥即得产品。本实验制备了 MCNT 含量为 0.5% 的液晶高分子复合材料, 记作 MCNT/LCP。IR(KBr, cm^{-1}): 2923, 2852(—CH₂—, —CH₃); 1755, 1734(C=O); 1608, 1492(Ar⁻); 1259~1006 (C—O, Si—O, Si—C)。



图式 1 液晶单体 LCM 的结构

Scheme 1 Structure of liquid crystalline monomer LCM

1.4 PP 共混样品的制备

称取 PP 粉料 30 g, 分别加入不同质量的 MCNT/LCP, 充分混合, 倒入密炼机(型号为 SU-70C)中, 在 180°C 下密炼共混 20 min, 为转速 60 r/min, 获得一系列的共混样品。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料的液晶性能

采用 DSC 与 POM 来研究多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料 MCNT/LCP 的液晶性能。图 1 是 MCNT/LCP 的 DSC 曲线。由图 1 可知, MCNT/LCP 是半结晶性复合材料, 其 DSC 升温曲线上出现了两个吸热峰, 在 90.6°C 时发生熔融转变, 进入液晶相, 在 271.5°C 时出现液晶相向各向同性相的转变; 在降温过程, 在 263.5°C 时出现各向同性相转变为液晶相。

图 2 是 MCNT/LCP 的 POM 织构。在偏光显微镜下观察, MCNT/LCP 升温至 88.5°C 出现液晶织构, 随着温度的升高, 织构逐渐明显, 呈现近晶相的扇形织构。此外, MCNT 在织构中分布均匀, 未出现团聚现象, 且在液晶相清亮过程中, MCNT 周围的液晶织构最后消失。

2.2 PP 共混样品的结晶结构

采用 XRD 研究 MCNT/LCP 含量与结晶温度对 PP 共混样品结晶结构的影响。图 3 给出了含 MCNT/LCP 不同质量分数的 PP 共混物在 125°C 结晶 1 h 的 XRD 曲线。

由图 3 可知, 纯 PP 试样和共混样品的 XRD 曲线在 2θ 值分别为 14.0° 、 16.8° 、 18.4° 、 21.0° 和 21.8° , 对应 α 晶的 (110)、(040)、(130) 及交叠的 (131) 和 (111) 晶面产生的衍射。当加入 MCNT/LCP 后, 在 2θ 为 16.0° 附近出现了 β 晶的衍射峰, 因为复合材料中碳纳米管含量很低, 所以在图中未出现碳纳米管的衍

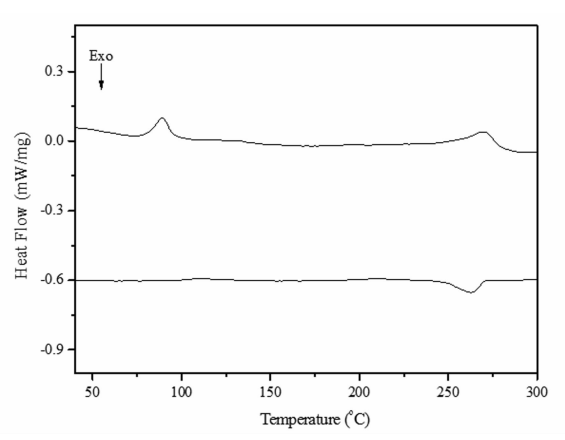


图 1 MCNT/LCP 的 DSC 曲线
Figure 1 DSC curves of MCNT/LCP

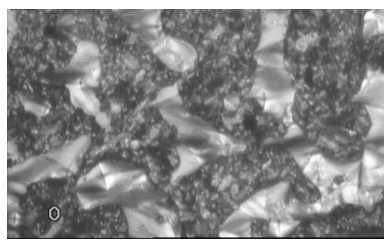


图 2 MCNT/LCP 的偏光织构(200×)
Figure 2 Optical texture of MCNT/LCP (200×)

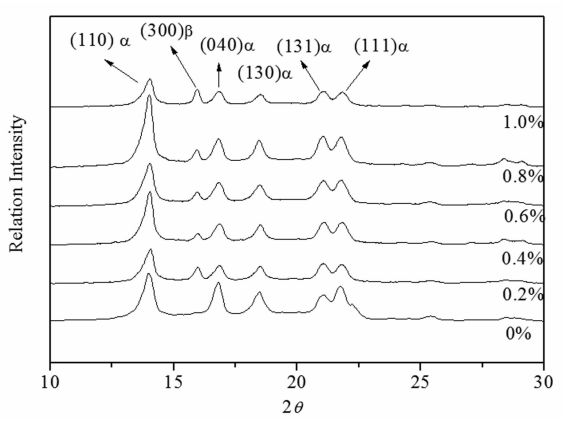


图 3 添加 MCNT/LCP 不同质量的 PP 共混样品在 125℃ 的 XRD 曲线
Figure 3 XRD patterns of PP blends with MCNT/LCP mass fraction at 125℃

射峰;共混样品中 PP 的 α 晶衍射峰虽依然存在,但是其各衍射峰的相对强弱却发生了变化,如(110)晶面的衍射峰明显增大,同时(040)和(130)晶面的衍射峰明显减弱,这说明在共混样品中, α 晶的晶面间发生了转换,出现了更多的(110)晶面的聚丙烯。

根据 Turner-Jones 公式可以计算出 β 晶的相对含量(K_β):

$$K_\beta = \frac{H_\beta(300)}{H_\alpha(110) + H_\alpha(040) + H_\alpha(130) + H_\beta(300)} \tag{1}$$

式中: $H_\beta(300)$ 为 WAXD 曲线上 β 晶的(300)面衍射峰顶至选定背景曲线的高度, $H_\alpha(100)$ 、 $H_\alpha(040)$ 及 $H_\alpha(130)$ 分别为 α 晶特征的(110)、(040)和(130)面的衍射峰高。

PP 共混样品的 K_{β} 值并没有呈现规律性的变化,这说明在 PP 基共混物中,虽然液晶高分子 LCP 与 MCNT 都具有良好的取向性,但在诱导 β 晶形成过程中,二者并没有起到协同作用,当 MCNT/LCP 的质量分数为 1.0% 时,对于共混物的 K_{β} 值达到最大,为 15%。

2.3 PP 共混样品的结晶动力学

采用 DSC 来研究聚丙烯共混样品的结晶动力学。图 4 给出了添加 MCNT/LCP 不同质量的 PP 共混样品的 DSC 降温曲线,其对应的热性能分析数据见表 1。其 DSC 降温速率均为 10℃/min。

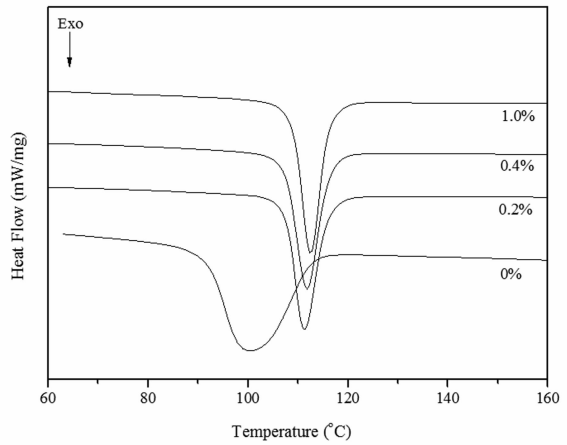


图 4 添加不同 MCNT/LCP 质量分数的 PP 共混物的 DSC 降温曲线
Figure 4 DSC cooling curves of PP blends with different MCNT/LCP mass fraction

表 1 PP 共混物的热性能分析数据
Table 1 Thermal analysis data of PP blends

MCNT/LCP 的质量分数/%(wt)	结晶起始温度/℃	结晶峰温度/℃	焓变/(J·g ⁻¹)	ΔT/℃
0	116.0	105.3	98.3	10.7
0.2	119.5	111.4	93.4	8.1
0.4	119.8	111.9	96.8	7.9
1.0	120.3	112.5	97.6	7.8

ΔT=结晶起始温度-结晶峰温度。

从表 1 可以看出,降温过程中,纯 PP 的 T_c 为 105.3℃,而当加入 MCNT/LCP 后,峰型变得尖锐,且 T_c 都提高到 111.0℃ 以上,都有一定的增长,说明 MCNT/LCP 更容易使 PP 结晶,这是因为 MCNT/LCP 具有异相成核的作用,能为 PP 提供更多的晶核。此外,共混物的 ΔT 相比于纯 PP 有所减小, ΔT 与总的结晶速率有关,该值越小,说明结晶速率越快,即添加 MCNT/LCP 后,结晶速率都有所提高。聚合物的结晶包括晶核的形成和晶粒的生长两个步骤,所以结晶速率的变化也要从这两个步骤来解释:(1)成核速率方面,纯 PP 属于均相成核,在降温过程中,部分链段先结晶作为体系的晶核,其它链段再以此为核进行有序排列,而 PP 共混体系属于异相成核,链段直接以 MCNT/LCP 为核开始结晶生长。所以,成核速率方面,共混物快于纯 PP;(2)晶粒生长速率方面,共混体系中存在两种晶型,其中 β 晶在 120~130℃ 之间的生长速率要高于 α 晶,所以晶粒生长速率方面,MCNT/LCP 快于纯 iPP。综上所述,晶核形成和晶粒生长两个步骤,都是共混体系的速率大,所以其结晶速率大于纯 PP。

3 结语

设计合成了一种新型的多壁碳纳米管/液晶高分子复合材料 MCNT/LCP,将其与 PP 共混,制备了

一系列的共混样品。MCNT/LCP 呈现近晶相,熔点与液晶清亮点分别为 90.6℃ 与 271.5℃。添加 MCNT/LCP,不仅提高了 PP 共混物的结晶速度,而且也诱导了 β 晶的形成,起到了异相成核的作用。

参考文献:

- [1] 李汉鹏. 国外塑料, 2007, 25: 48~54.
- [2] 张宏放, 张景平, 于文等. 功能高分子学报, 1995, 8: 315~320.
- [3] Yongsok S, Soon M H, Kwang U K. Macromolecules, 1997, 30: 2978~2988.
- [4] Tjong S C, Li R K Y, Xie X L. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 1964~1974.
- [5] Sreekumar P, Shing W. Polym Phys, 2003, 41: 549~559.
- [6] Torre J, Corta M. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 1949~1959.
- [7] Sun J, Li Q, Yao X J, et al. J Mater Sci, 2013, 48: 4032~4040.
- [8] Sun J, Hu J S, Guo Z X, et al. Colloid Polym Sci, 2013, 291: 735~742.
- [9] Satish K, Harit D, Mohan S, et al. Polymer, 2002, 43: 1701~1703.
- [10] Valetini L, Biagiotti J, Kenny J M, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 708~713.
- [11] Wang S W, Yang W, Bao R Y. Colloid Polym Sci, 2010, 288: 681~688.
- [12] Sun J, Jia Y G, Tong C C, et al. Int J Polym Anal Ch, 2014, 19: 562~569.

Preparation of Multiwalled Carbon Nanotube/Liquid Crystalline Polymer Composites and its Influence on Crystallization Behavior of PP

ZHOU Qun-hua¹, LI Pan², GUO Yan-qing², HU Jian-she^{2*}

(1. Zhengzhou Shuqing Medical College, Zhengzhou 450064, China;

2. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A new multiwalled carbon nanotube/liquid crystalline polymer composite (MCNT/LCP) were prepared by situ polymerization, and then a series of polypropylene (PP) blends with different mass fraction of MCNT/LCP were blended using melting mixing at proper technical condition. The structures and liquid crystalline properties of MCNT/LCP obtained in this study were characterized by FT-IR, differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). The crystallization structure and kinetics of PP blends were investigated with wide angle X-ray diffraction (XRD) and DSC. The effect of MCNT/LCP content and crystallization temperature on the crystallization behavior of the PP blends was discussed. The experimental results showed that MCNT/LCP composite exhibited the fan-shaped texture of smectic phase, MCNT/LCP with low concentration in PP could play a role in the heterogeneous nucleation effect, and β -phase in PP was induced. In addition, the peak form of DSC cooling curves became more and more sharp, and the crystallization velocity and temperature were enhanced.

Key words: Carbon nanotube; Liquid crystalline polymer; Polypropylene; Crystallization behavior