

# 尼龙 6/碳纳米管纳米复合材料自由体积特性的正电子湮没研究

俞大海<sup>1</sup>, 王 波<sup>1\*</sup>, 刘天西<sup>2</sup>

(1 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;

2 复旦大学先进材料实验室, 上海 200433)

**摘要:**采用正电子湮没寿命谱技术研究了尼龙 6/碳纳米管纳米复合材料的自由体积特性。实验结果发现碳纳米管对纳米复合材料的自由体积孔洞尺寸影响甚微, 而自由体积孔洞数目和相对自由体积分数均随碳纳米管含量的增加而明显减小。导致这种减小的原因可能来自两方面, 其一是由于碳纳米管和基质聚合物间的相互作用限制了高分子链段运动; 其二是碳纳米管填充增强了尼龙 6 基体结晶性能。此外, 力学性能研究表明, 碳纳米管在复合材料中较均匀的分散和较好的界面接触可以提高材料的力学强度, 而自由体积分数的减小则使材料的韧性变差。

**关键词:**碳纳米管复合材料; 自由体积; 力学性能; 正电子湮没

## 引言

自从日本学者 Iijima<sup>[1]</sup>首次用高分辨透射电子显微镜发现碳纳米管以来, 关于碳纳米管的研究掀起了一场前所未有的热潮, 包括碳纳米管生长机理<sup>[2,3]</sup>的探讨、基本性能<sup>[4,5]</sup>的研究、碳纳米管制备技术<sup>[6~8]</sup>、表征技术<sup>[8]</sup>、碳纳米管新型形态<sup>[9]</sup>的探索及广泛应用<sup>[10,11]</sup>等方面。由于碳纳米管具有优异的力学、电学等性质, 它常被应用于增强材料和功能器件的开发上。在这些应用中, 聚合物/碳纳米管纳米复合材料的研究十分引人注目<sup>[12]</sup>。

碳纳米管有单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)之分。虽然单壁碳纳米管较多壁碳纳米管有更优异的性能, 但由于用单壁碳纳米管制备聚合物/碳纳米管复合材料时, 碳纳米管容易从聚合物基体中抽出来<sup>[13]</sup>, 无法将外力有效地传递到碳纳米管上面, 所以用碳纳米管增强聚合物材料主要采用多壁碳纳米管。

关于碳纳米管增强聚合物的研究很多<sup>[13~17]</sup>, 增强机理的探索更是热门的研究课题。碳纳米管在基体中均匀的分散和较高的界面粘合强度是碳纳米管增强聚合物的重要因素, 至于如何能得到较好的界面结合有着不同的观点。有的学者认为碳纳米管与基体之间形成的化学键<sup>[14]</sup>以及使用表面活性剂<sup>[15]</sup>对碳纳米管的增强均有重要的影响。也有学者认为碳纳米管在基体中的取向性<sup>[16]</sup>和在基体中的弯曲<sup>[17]</sup>对复合材料的力学性能有重大的影响。但是到目前为止这些研究基本上还是集中在对碳纳米管在聚合物中的形态、取向、界面性质等方面的研究, 尚未见到碳纳米管加入对原子尺度自由体积特性影响的报道。徐僖院士曾经指出<sup>[18]</sup>, 自由体积与材料的力学强度密切相关, 由此可知, 研究原子尺度自由体积特性及其对材料宏观性能具有极为重要的意义。

正电子湮没技术在研究聚合物中自由体积特性、结构转变及弛豫、力学形变、气体透气性的自由体积机理、物理老化及纳米复合材料微结构等方面得到广泛应用<sup>[19~23]</sup>。本文应用正电子湮没寿命谱技术并辅之以

**基金项目:**国家自然科学基金项目(20374038);

**作者简介:**俞大海(1978—), 男, 硕士研究生, 从事高分子纳米复合材料微结构的正电子湮没研究。

\* 通讯联系人, E-mail: bwang@positron.whu.edu.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

其它实验手段,研究了尼龙6/碳纳米管纳米复合材料中自由体积特性随碳纳米管含量的变化,及其对材料宏观力学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验样品

本实验中所用的多壁碳纳米管增强尼龙6纳米复合材料(PA6/CNTs)由复旦大学刘天西教授提供,不同碳纳米管组分(从0到2wt%)的尼龙6/碳纳米管复合材料用熔融共混方法制备得到。多壁碳纳米管由CVD方法制得,催化剂为Co-Mo/MgO。关于碳纳米管的纯化以及复合材料制备的细节可参见文献<sup>[13]</sup>。

### 1.2 示差扫描量热仪(DSC)

采用NETZSCH DSC 200pc型示差扫描量热仪,在20 mL/min流量的氮气保护下,以10 k/min的速率升温。

### 1.3 正电子湮没寿命谱(PALS)

正电子湮没寿命谱测量采用ORTEC-583微分恒比定时电路组成的快-快符合系统,探头由高效的BaF<sub>2</sub>晶体和XP2020Q光电倍增管组成,正电子放射源为 $1.6 \times 10^6$  Bq的<sup>22</sup>Na。放射源夹在两片形状相同的样品中间成“三明治”结构。寿命谱仪装置原理图如图1所示。每个寿命谱的总计数为 $1 \times 10^6$ ,收谱时间约为2h。整个实验在室温下完成。谱仪的分辨函数为两高斯函数,其半高宽度分别为280ps(90%)和380ps(10%)。

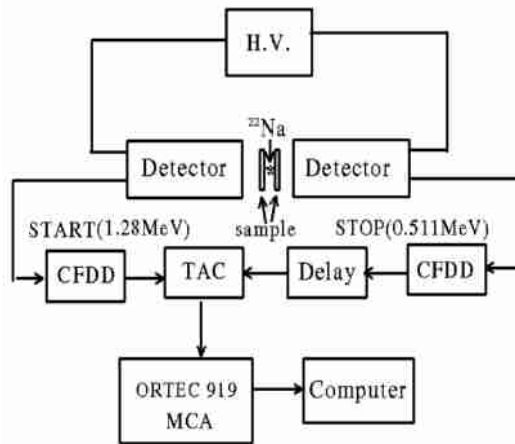


图1 正电子湮没寿命测试实验示意图

Figure 1 The scheme of positron annihilation lifetime experiment

所有正电子寿命谱用PAIFIT程序<sup>[24]</sup>拟合成3个寿命分量,拟合优度在0.9~1.2之间。对于三寿命分析,一般认为,两个较短的寿命分量( $\tau_1 = 110 \sim 140$  ps,  $\tau_2 = 320 \sim 360$  ps)来源于para-positronium (*p*-Ps)和正电子的湮没,与自由体积特性无关<sup>[23]</sup>。最长的寿命分量ortho-positronium (*o*-Ps,  $\tau_3 > 1$  ns)被认为来源于在自由体积孔洞中的pick-off湮没,*o*-Ps寿命长短与自由体积孔洞的大小密切相关,并且其强度 $I_3$ 与自由体积孔洞的数目相联系<sup>[21]</sup>,故在本文中主要讨论该长寿命分量的变化。在聚合物中,正电子湮没的特点是正电子素的形成和湮没与自由体积密切相关。基于自由体积的无限深球势阱模型, $\tau_3$ 与自由体积半径 $R$ 的关系由如下公式表示<sup>[26]</sup>:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R_0} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

式中 $\tau_3$ 和 $R$ 的单位分别是ns和nm,参数 $R_0 = R + \Delta R$ ,对聚合物 $\Delta R = 0.1656$  nm。

自由体积分数可以表示为:

$$f = CI_3 V_F \tag{2}$$

式中  $V_F = 4\pi R^3/3$ ,  $C$  为一常数, 可由实验确定。在有些研究中只需知道自由体积分数的相对变化而无需知道其绝对值, 故引入相对自由体积分数  $f_v$  :

$$f_v = I_3 V_F \tag{3}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料中碳纳米管的分散性

图 2 显示了 1%(wt)碳纳米管含量的复合材料的透射电镜 (TEM) 照片。由此图可以看出, 碳纳米管均匀地(熔融共混后未作取向处理)分散在尼龙 6 基体材料中, 并且没有出现碳纳米管的团聚现象。图 3 显示了 0.5%(wt)碳纳米管含量的复合材料的断面扫描电镜 (SEM) 照片。从中可以观察到, 碳纳米管的断裂头均匀地分布在断面处。以上的 TEM 和 SEM 照片都可以确认在尼龙 6/碳纳米管复合材料中, 碳纳米管是均匀地分散在基体中的。在已发表的相关文献中<sup>[13]</sup>, 还说明了碳纳米管与周围基体高分子材料有紧密的界面接触和很好的附着。

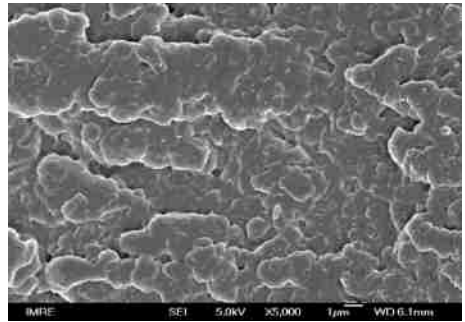
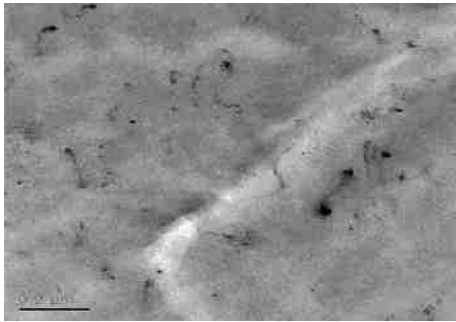


图 2 含 1%(wt)碳管的纳米复合材料的透射电镜照片

图 3 含 0.5%(wt)碳管的纳米复合材料的扫描电镜照片

Figure 2 TEM image of nanocomposites containing 1%(wt) CNTs

Figure 3 SEM image of nanocomposites containing 0.5%(wt) CNTs

### 2.2 碳纳米管组分对 PA6 自由体积特性的影响

图 4、5 和 6 分别示出了  $\sigma$ -Ps 的寿命  $\tau_3$ , 强度  $I_3$  和相对自由体积分数随碳纳米管组分含量的变化。由此可以发现,  $\tau_3$  随着碳纳米管组分的增加没有明显变化, 而  $I_3$  和相对自由体积分数均随着碳纳米管组分增加而明显地减小。 $\tau_3$  随碳纳米管组分增加而没有明显的变化, 这一现象表明当将碳纳米管加入到 PA 6 体系中时, PA 6 的自由体积孔洞大小没有明显的变化。这是由于多壁碳纳米管的直径在 10nm 左右<sup>[13]</sup>, 它无法直接进入原子尺度的自由体积中去。

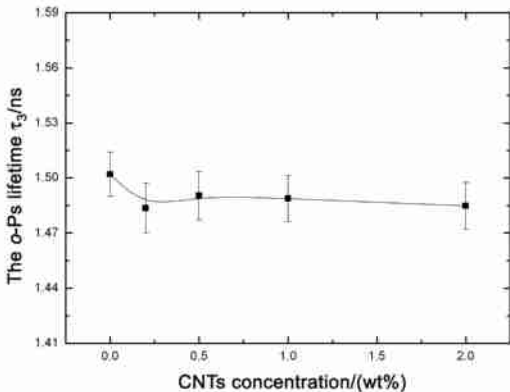


图 4  $\tau_3$  随碳纳米管含量的变化曲线

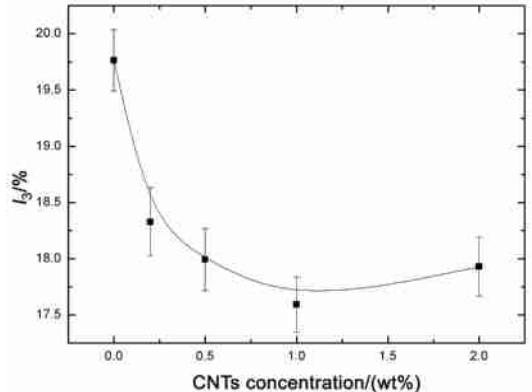


图 5  $I_3$  随碳纳米管含量的变化曲线

Figure 4 Variation of  $\tau_3$  vs different content of CNTs

Figure 5 Variation of  $I_3$  vs different content of CNTs

比较碳纳米管加入前后,发现自由体积浓度(由  $I_3$  来反映)随着碳纳米管的加入有显著的减小。这是因为碳纳米管所引进的大量界面对尼龙 6 分子链段运动能力的限制作用增强,这种限制作用使得分子链的随机运动构象数减小,即减小了分子链的活动能力,从而减少了自由体积孔洞数目,即正电子湮没参数  $I_3$  的减小。至于为何在碳纳米管含量大于 0.2%(wt)后  $I_3$  的变小趋缓,可能是有别的机制与界面限制效应产生竞争,这还有待进一步的研究。

根据 Jean<sup>[21]</sup>的研究,正电子湮没寿命主要反映的是聚合物中非晶区的信息,所以相对自由体积的大小可以反映聚合物结晶度的变化情况。图 6 显示了随着碳纳米管含量的增加,相对自由体积分数减少。这种减少一方面是由于在自由体积孔洞大小几乎不变的情况下而其数目的减少造成的。另一方面是由于碳纳米管的加入促进了尼龙 6 的结晶,从而减少了复合材料的非晶区部分。因为随着碳纳米管的加入,大大增加了界面的面积,给聚合物在碳纳米管表面结晶提供了促进作用,因而使结晶度有所增加<sup>[27~29]</sup>。结晶度的增大从 DSC 的结果中也可以得到证实,图 7 为 DSC 的升温曲线,图 8 为 DSC 曲线中熔融热焓的比较曲线。根据 DSC 所求结晶度的定义<sup>[30]</sup>:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m0}) \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $\Delta H_m$  为待测样品的熔融热焓(对应于熔融峰的面积),  $\Delta H_{m0}$  为结晶度为 100% 时该样品的熔融热焓,为一常数,所以,结晶度与熔融热焓成正比。由此,随着碳纳米管的加入,体系的结晶度增大。

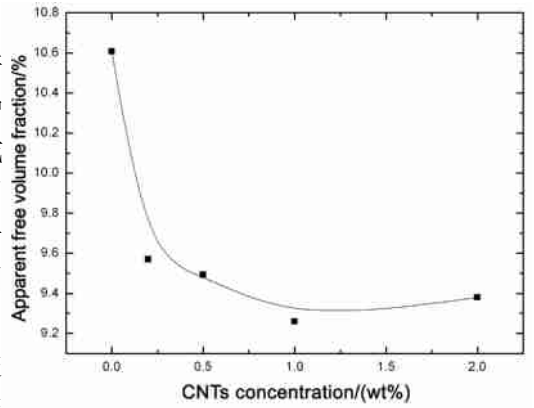


图 6 相对自由体积分数随碳纳米管含量的变化曲线

Figure 6 Variation of the apparent free volume fraction vs different content of CNTs

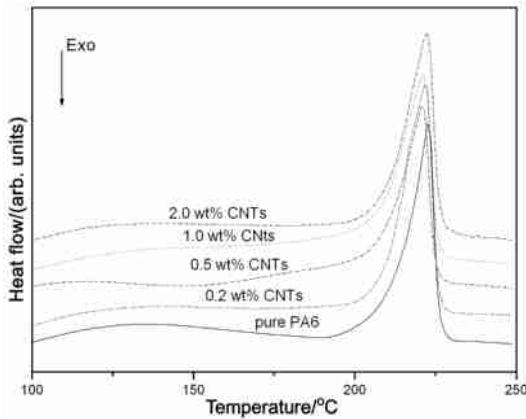


图 7 DSC 升温曲线

Figure 7 DSC heating curves

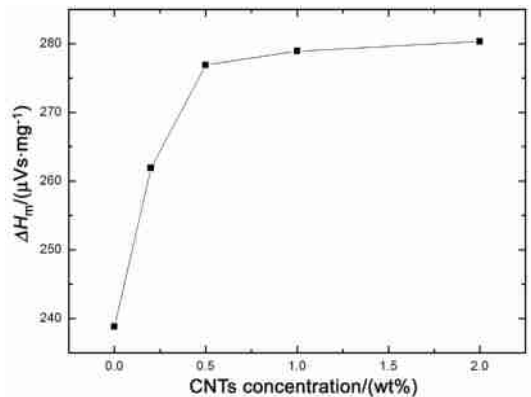


图 8  $\Delta H_m$  随碳纳米管含量的变化

Figure 8  $\Delta H_m$  vs different content of CNTs

### 2.3 复合材料力学性能改变的微观机理

图 9, 10 显示了复合材料的力学性能测试结果。屈服应力和拉伸模量以及屈服点前的斜率都随着碳纳米管的加入有显著的增加,同时断裂伸长率则有所降低。这些力学现象都意味着复合材料在增强的同时脆性也增加了<sup>[13]</sup>。

众所周知,力学性能的变化与材料微观结构的变化是密切相关的。由于碳纳米管加入时所产生的良好界面接触和附着<sup>[13]</sup>,使得作用在材料上的外力能够很好地通过范德华力传递到碳纳米管上,从而增强复合材料力学强度。但是在增强的同时,由于碳纳米管的加入减小了相对自由体积分数,使得材料在吸收外力的情况下,分子链段的缓冲空间减小,材料无法承受更大的形变,所以材料的脆性也增加了。Jean 等<sup>[20]</sup>在用正电子湮没技术研究树脂材料的力学性能和自由体积性质关系时也发现了类似的规律,即自

由体积分数越小,材料的硬度越大,而脆性越小,较大的自由体积空间使材料受到外力时给分子链提供更大的运动空间,更容易发生塑性形变,降低材料的脆性。

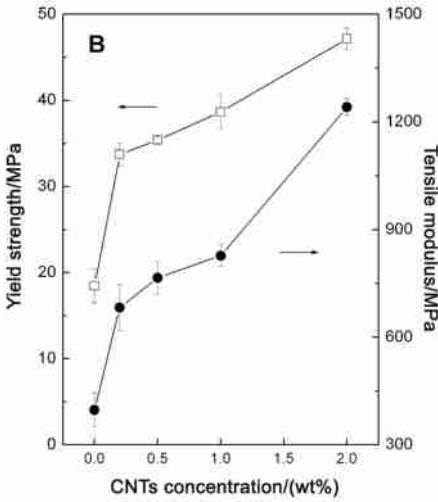


图 9 屈服应力和拉伸模量随碳纳米管含量的变化

Figure 9 Yield strength and tensile modulus vs different content of CNTs

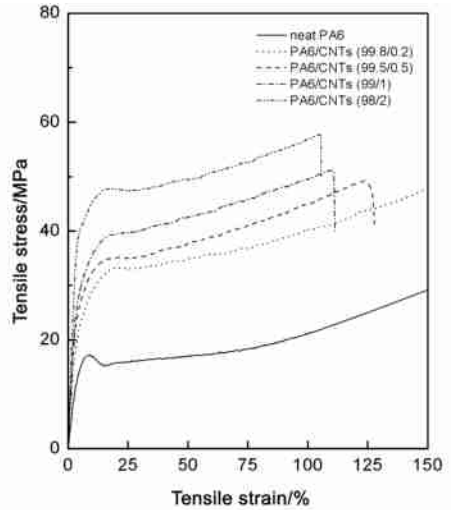


图 10 应力应变曲线

Figure 10 Stress-strain curves

由此可见,纳米组分良好的分散性所获得的较好界面接触和附着,对于材料增强改性是至关重要的。同时,由纳米组分的加入造成的对基体材料自由体积分数的变化,对材料增强的同时保持其韧性也是非常关键的。

### 3 结论

作者完成了碳纳米管含量对尼龙 6 纳米复合材料的自由体积特性及力学性能的影响的正电子湮没研究。实验结果揭示,碳纳米管对尼龙 6 自由体积空洞大小的影响甚微,这表明碳纳米管没有扩散到自由体积空洞中。然而,由于填充碳纳米管与基体界面相互作用限制了尼龙 6 分子链运动并减少了其构象数,以及碳纳米管填充引起尼龙 6 结晶效应的增强导致自由体积数目和相对自由体积分数均随碳纳米管含量增加而减小。实验结果还揭示,自由体积数的减小是导致材料韧性变差的重要原因。

### 参考文献:

[ 1 ] Iijima S. Nature, 1991, 354, 56~58.  
 [ 2 ] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T. Phys Rev Lett, 1992, 69, 3100~3103.  
 [ 3 ] Gavillet J, Loiseau A, Journet C, Willaime F, et al. Phys Rev Lett, 2001, 87, 275504.  
 [ 4 ] Bachtold A, Strunk C, Salvetat J P, et al. Nature, 1999, 397, 673~675.  
 [ 5 ] Tans S J, Devoret M H, Groeneveld R J A, Dekker C. Nature, 1998, 394, 761~764.  
 [ 6 ] Terrones M, Grobert N, Olivares J, et al. Nature, 1997, 388, 52~55.  
 [ 7 ] Puzosky A A, Schittenhelm H, Fan X D, Lance M J, et al. Phys Rev B, 2002, 65, 245425.  
 [ 8 ] Xie S S, Chang B H, Li W Z, et al. Adv Mater, 1999, 11, 1135~1138.  
 [ 9 ] Qin L C, Zhao X L, Hirahara K, Miyamoto Y, Ando Y, Iijima S. Nature, 2000, 408, 50~51.  
 [10] Sazonova V, Yaish Y, Ustunel H, et al. Nature, 2004, 431, 284~287.  
 [11] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H J. Nature, 2003, 424, 654~657.  
 [12] Wei C, Dai L, Roy A, Tolle T B. J Am Chem Soc, 2006, 128, 1412~1413.  
 [13] Liu T X, Phang I Y, Shen L, et al. Macromolecules, 2004, 37, 7214~7222.  
 [14] 贾志杰,等.清华大学学报(自然科学版),2000,40,14~16.  
 [15] Gong X Y, Liu J, Baskaran S, et al. Chem Mater, 2000, 12, 1049~1052.

- [16] Jin L, Bower C, Zhou O. *Appl Phys Lett*, 1998, 73; 1197~1199.
- [17] Fisher F T, Bradshaw R D, Brinson L C. *Appl Phys Lett*, 2002, 80; 4647~4649.
- [18] 卓启疆. 聚合物自由体积, 成都: 成都科技大学出版社, 1987.
- [19] Merkel T C, Freeman B D, Spontak R J, et al. *Science*, 2002, 296; 519~522.
- [20] Jean Y C, Deng Q, Nguyen T T. *Macromolecules*, 1995, 28; 8840~8844.
- [21] Jean Y C. *Microchem J*, 1990, 42; 72~102.
- [22] Gong W, Mai Y, Zhou Y, et al. *Macromolecules*, 2005, 38; 9644~9649.
- [23] Monge M A, Diaz J A, Pareja R. *Macromolecules*, 2004, 37; 7223~7230.
- [24] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O, et al. *Comp Phys Comm*, 1981, 23; 307~321.
- [25] Li X S, Boyce M C. *J Polym Sci B*, 1993, 31; 869~880.
- [26] Nakanishi H, Wang S J, Jean Y C, in *Positron annihilation studies of fluids*, Sharma S C, Ed World Scientific, Singapore, 1988, 292.
- [27] Valentini L, Biagiotti J, Kenny J M, Santucci S. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87; 708~713.
- [28] Ryan K P, Lipson S M, Drury A, Cadek M, et al. *Chem Phys Lett*, 2004, 391; 329~333.
- [29] Coleman J N, Cadek M, Blake R, et al. *Adv Funct Mater*, 2004, 14; 791~798.
- [30] 陈克梅, 舒远杰, 周建华, 等. *含能材料*, 2005, 13; 232~237.

## Investigation of the Free Volume Properties in Nylon 6/carbon Nanotubes Nanocomposites by Positron Annihilation Technology

YU Da-hai<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1\*</sup>, LIU Tian-xi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

<sup>2</sup> Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Effect of carbon nanotube content on the free volume and mechanical properties of nylon 6/carbon nanotubes (CNTs) nanocomposites have been investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). Experimental results found that the variation of free volume hole size is very small, while the concentration of free volume and apparent free volume fraction decrease with increasing the content of CNTs. These decreasing are due to the confining effect on polymer chains in the interfacial layer caused by CNTs, and to the enhancement of crystallinity caused by CNTs filler. The measurements of the mechanical properties revealed that the uniformly dispersion and good interfacial properties between CNTs and polymer matrix can improve the stiffness of material, but the decreasing in free volume fraction will decrease its toughness.

**Key words:** Carbon nanotube composites; Free volume; Mechanic Property; Positron annihilation