复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第1期 2月 2010年
Vol. 27 No. 1 February 2010

文章编号：1000-3851(2010)01-0012-06

溶液共混法制备碳纳米管/尼龙66复合材料及其性能

王志苗，白世河，张兴祥*，王学晨
（改性与功能纤维天津市重点实验室，天津工业大学 功能纤维研究所，天津 300160）

摘 要： 采用溶液共混法，将不同质量分数的羧基化多壁碳纳米管(CMWNTs)加入聚己二酸己二胺(PA66)中，制得CMWNTs/PA66复合材料，对复合材料的结晶及热性能进行了分析。结果表明：加入CMWNTs后，CMWNTs/PA66复合材料的熔点随着CMWNTs含量的增大基本不变，但是结晶度略有增大，结晶温度逐渐升高；CMWNTs对PA66结晶的晶型没有影响，偏光显微镜观测发现添加CMWNTs使晶粒尺寸减小，碳纳米管的异相成核剂作用明显。CMWNTs与PA66分子链之间主要是范德华力和氢键作用，未能证实两者之间存在化学键。添加CMWNTs使复合材料的开始分解温度和最大分解温度略有升高。碳纳米管对分解过程中产生的自由基的强烈吸附作用延缓了分解速率。

关键词： 碳纳米管；PA66；溶液共混；热性能
中图分类号： TB332；TQ342 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of carboxylic multi-walled carbon nanotubes/PA66 composite by solution mixing process

WANG Zhimiao, BAI Shihe, ZHANG Xingxiang*, WANG Xuechen
(Tianjin Municipal Key Lab of Fiber Modification and Functional Fiber, Institute of Functional Fibers, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: The solution mixing was used to fabricate a series of carboxylic multi-walled carbon nanotubes (CMWNTs)/poly(adipic acid-hexamethylene diamine) (PA66) composites. The thermal and crystallizing properties of the composites were characterized by the thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and polarizering microscope (POM). It is found that as the content of CMWNTs increases, the melting temperatures of the composites are almost unchanged, and the crystallinity and crystallizing temperature increase. CMWNTs act as a heterogeneous nucleation agent and do not affect the crystal form. POM analysis shows that addition of CMWNTs reduces the grain size of PA66. The interaction between CMWNTs and PA66 molecular chain is mainly Van Der Waals force and hydrogen bond. No evidence is given to prove the existence of chemical bonds between CMWNTs and PA66 molecular chains. The decomposition temperature of the composites rises slightly. The strong absorption of CMWNTs to the free radicals formed in the decomposition process decreases the rate of the composite decomposition.

Keywords: carbon nanotubes; PA66; solution mixing; thermal properties

碳纳米管(CNTs)因具有独特的力学、电学、热学等理化性质、独特的准一维管状分子结构[1]及其在未来高科技领域诸多潜在的应用价值，迅速成为化学、物理、材料等领域的研究热点。近年来关于碳纳米管/聚合物复合材料的研究已有较多的报道，Kumar等[2]制得CNTs/聚丙烯(PP)纤维，发现CNTs添加质量分数为5%时，纤维的弹性模量和强度分别增加了50%和100%。Qian等[3]制备了CNTs/聚苯乙烯(PS)复合材料，拉伸试验结果显示添加1 wt%碳纳米管后，复合材料的弹性模量和拉伸强度分别提高约39%和25%。

目前碳纳米管/聚合物复合材料的制备主要有3种方法。(1) 熔融共混复合法[4]：将CNTs机械分散在聚合物熔体中制备CNTs/聚合物复合材料，

收稿日期： 2008-12-29；**收修改稿日期：** 2009-07-13
基金项目： 天津市科技发展计划(09JCZDJC22300)；天津市高等学校科技发展基金(2006ZD39)
通讯作者： 张兴祥，研究员，博士生导师，主要从事功能材料与高性能材料的研究 E-mail：zhangpolyu@yahoo.com.cn

其主要是利用熔体的剪切力打开 CNTs 的团聚或者阻止团聚的形成，从而使 CNTs 均匀分散在聚合物基体中。(2) 溶液共混法[5]：将 CNTs 加入到聚合物的溶剂中，用各种方法使 CNTs 均匀分散在溶剂中，然后再加入聚合物溶解，最后除去溶剂得到 CNTs/聚合物复合材料；或将 CNTs 直接加入到聚合物溶液中，经机械或超声分散后除去溶剂得到 CNTs/聚合物复合材料。(3) 原位聚合法[6]：将 CNTs 分散于单体中，在一定的条件下发生聚合反应，制备 CNTs/聚合物复合材料。在聚合发生的同时，CNTs 可以在一定条件下功能化，CNTs 与大分子链以共价键相连，与聚合物混容性提高，更有利于提高复合材料内部结构的稳定性。

聚己二酸己二胺(PA66)是工程塑料中最早开发的品种，也是性能优异的工程塑料，其产品具有很高的力学性能、良好的电气性能、耐磨、耐油、耐弱酸弱碱、耐一般有机溶剂、使用温度范围广(−40～100℃)等综合性能，PA66 同时存在吸湿性大、低温和干态冲击强度低、耐强酸强碱性差、制品尺寸稳定性差、模量低等缺点。本文中采用表面带有羧基(—COOH)的多壁碳纳米管(CMWNTs)为改性增强材料，增大碳纳米管与聚合物之间的混容性，以期改善 CNTs 在聚合物中的分散问题。尝试采用溶液共混法制得 CMWNTs/PA66 复合材料，研究了 CMWNTs 对 PA66 复合材料的热性能和结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原 料

羧基化多壁碳纳米管：中国科学院成都有机化学研究所，内径 10～20 nm，长度 50 μm，羧基化碳原子数占全部碳原子数的 2%，纯度＞95%；PA66：江苏华洋尼龙有限公司，HYS26 型；甲酸、乙醇：天津化学试剂一厂，分析纯。

1.2 样品的制备

将含有 CMWNTs 的甲酸悬浮液超声波(CQW25－06 型，上海必能信超声有限公司)处理 1 h，同时 PA66 的甲酸溶液搅拌 1 h，合并后再超声波处理 2 h。强搅拌下缓慢加入无水乙醇，溶液变浑浊，CMWNTs/PA66 从溶液中析出，抽滤。滤渣呈粉末状，在 60℃的真空干燥箱干燥，将得到的粉末研磨过筛。本文中制备了 CMWNTs 质量分数为 0.1%、0.3%、0.5%、1%、3%、5%和 10%的 CMWNTs/PA66 复合材料，并与用溶液处理过的纯 PA66 和熔融共混制备的复合材料进行对比。

1.3 材料的表征

采用美国 Perkin－Elmer DSC7 型差示扫描量热仪对 MWNTs/PA66 复合材料进行等速升温和等速降温扫描分析，在氮气保护下，将试样以 10℃/min 的升温速率从 20℃升到 300℃，恒温 10 min，消除热历史，再以 10℃/min 的降温速率降温至 20℃。利用日本理学 D/MAX－2500 型 X 射线衍射仪对 CMWNTs/PA66 复合材料进行 X 射线衍射(XRD)分析，CuK_{α_1}线，波长为 1.5418 Å，扫描速率 8°/min。采用 OLYMPUS BX51 型偏光显微镜表征 CMWNTs/PA66 的结晶性能，将试样以 30℃/min升温到 270℃，保持 1 min，再以10℃/min 的速率降温至 230℃，观察其结晶情况。采用德国 NETZSCH STA409 PC/PG TG－DTA 联用热分析仪对 MWNTs/PA66 复合材料进行热重(TG)分析，氮气保护，升温速率为 10℃/min，温度范围为 20～1000℃。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的等速升温熔融和等速降温结晶性能

图 1(a)为 PA66 和 CMWNTs/PA66 复合材料的 DSC 升温曲线。从图 1 可以发现，PA66 和 CMWNTs/PA66 复合材料的升温曲线均为熔融双峰，低温峰是不完善结晶的熔融峰，而高温峰是不完善晶体在升温过程中的重结晶熔融峰。随着 CMWNTs 质量含量的增加，CMWNTs/PA66 复合材料的低温峰熔融温度基本不变，高温峰熔融温度也基本不变，甚至有降低的趋势(表 1)，但结晶度略有增大的趋势，其原因可能是 CMWNTs 的加入对于复合材料具有双重作用。一方面，CMWNTs起到了异相成核剂的作用，使晶核生长速率增加；另一方面，CMWNTs 的加入使 PA66 大分子运动困难，限制了分子链向晶核的扩散和排列，会导致结晶不完全。而采用溶液共混法制备的复合材料中，CMWNTs 的分散均匀，使其异相成核的作用比较大，因此其结晶度略有增大，对于 CMWNTs 质量分数为 5%和 10%的试样，由于可结晶成分的减少，造成其结晶度与 CMWNTs 质量分数为 0.5%和 1%试样的结晶度接近。上述 2 种作用使本文研究结果与 Bhattacharyya 等采用熔融共混法制备的单壁碳纳米管(SWNTs)/聚丙烯(PP)

表 1　不同 CMWNTs 含量复合材料试样的热性能

Table 1　Thermal properties of CMWNTs/PA66 composites

Mass fraction of CMWNTs/%	$T_{m,1}$/℃	$T_{m,2}$/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔT/℃	X_c/%
0.0	251.5	262.8	93.9	228.0	34.8	49.9
0.5	253.5	262.2	98.2	232.7	29.5	52.4
1.0	253.2	262.0	97.8	232.4	29.6	52.5
5.0	251.7	261.0	93.6	241.4	19.6	52.3
10.0	250.4	258.8	85.9	239.0	19.8	50.7

Note: $\Delta T = T_{m,2} - T_c$

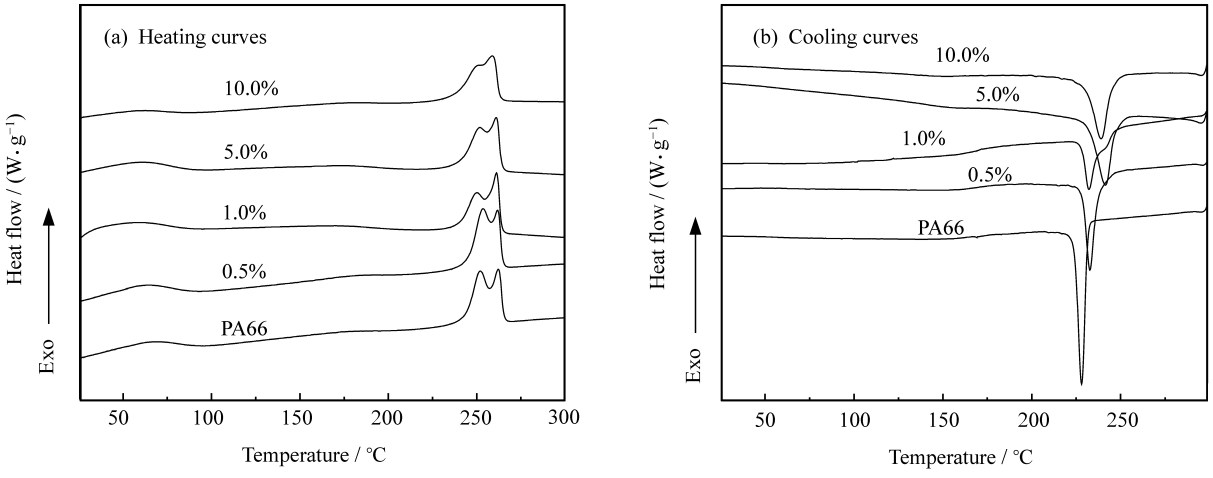


图 1　CMWNTs/PA66 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of CMWNTs/PA66 composites with different mass fractions of CMWNTs

体系略有不同[7]，在熔融共混 SWNTs/PP 体系中，加入 SWNTs 使共混物的熔融和结晶温度范围均变窄。SWNTs 与 PP 分子链之间只有范德华力相互作用，而CMWNTs与 PA66 之间除范德华力外，还存在氢键作用，作用力更大，碳纳米管对分子链运动的限制作用更大。表征 PA66 过冷结晶情况的 ΔT 表现出与复合材料中 CMWNTs 质量含量的依存性，当CMWNTs质量分数为 0.5%和 1%时，ΔT 由 PA66 的 34.8℃降低到 29.6℃，下降了 5℃左右，而当 CMWNTs 质量分数为 5%和 10%时，ΔT 仅为19.7℃左右，与 PA66 相比，下降了 15℃。过冷度的降低既有结晶温度提高的贡献，也有熔融温度下降的贡献。

图 1(b)为 PA66 和 CMWNTs/PA66 复合材料的 DSC 降温曲线，可以发现，PA66 和 CMWNTs/PA66 复合材料的结晶峰均为单峰，并且随着 CMWNTs 质量含量的增加，复合材料的结晶温度(T_c)稍有提高。结晶峰温度的升高，可能是由于 CMWNTs 对 PA66 分子链段的界面作用力，使 PA66 链段运动受到限制，其分子链易被吸附异相成核，使结晶更容易，导致 PA66 在冷却时于较高的温度下结晶。结晶峰变宽，说明 PA66 球晶晶粒大小分布不均匀，结晶不完善，可能是由于 CMWNT 的加入，使 PA66 的分子链运动能力降低，限制了分子链晶核的扩散和排列，因此晶粒增长变慢。过冷度的降低，说明 PA66 结晶变得容易，表明 CMWNTs 的加入起到了异相成核的作用，促进了 PA66 的结晶。

这与本文作者之前所做的关于熔融共混法制备 CMWNTs/PA66 复合材料的 DSC 分析大致相同[8]，唯一不同的是采用熔融共混法制备的 CMWNTs/PA66 复合材料的结晶度略有减小，这

是由于采用熔融共混法制备的复合材料容易出现 CMWNTs 与 PA66 之间的混合不均匀，CMWNTs 不能很好地发挥异相成核作用，导致结晶度下降。而本文中 CMWNTs 的异相成核作用明显。

2.2 CMWNTs/PA66 共混物的结晶性能

不同质量分数 CMWNTs 下 CMWNTs/PA66 的 X-射线衍射谱图见图 2，其结晶数据见表 2。可以看出，纯 PA66 的 α_1 和 α_2 峰强度相差不大，PA66 的 α 晶型是其稳定的晶型。通过比较可以发现，0.5%CMWNTs的加入，使复合材料的 α_1 和 α_2 峰强度迅速增大，而 PA66 的 γ_1 结晶峰也开始显现，继续提高 CMWNTs 的比例，α_1 和 α_2 峰强度的变化不十分明显。但是 CMWNTs 的加入对结晶峰的位置没有影响，说明其对 PA66 的晶型没有影响。

根据 Scherrer 公式，计算各种晶型对应的晶粒尺寸：

$$D = k\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$$

式中：D 为晶粒尺寸；k 为常数；λ 为入射光波波长；$\beta_{1/2}$ 为半峰宽；θ 为衍射角。通过比较发现，随着 CMWNTs 质量含量的增加，复合材料的 γ_1 晶粒尺寸变大，α_1 晶粒尺寸变小，α_2 晶粒尺寸与 CMWNTs 的质量含量不存在线性关系。说明 CMWNTs 的加入，起到异相成核剂的作用，PA66 晶核增多，提高了其结晶速率，但是由于 CMWNTs 与 PA66 分子之间的氢键作用，使进入同一个晶粒的 PA66 分子链减少，外来杂质的引入往往会降低晶体增长所需的晶核尺寸，从而使 α_1 晶粒尺寸变小，使得晶粒堆积更加紧密。这与文献[8]中熔融共混法制备的 CMWNTs/PA66 复合材料及文献[9]中研究的原位聚合法制备的 CMWNTs/PA66 复合材料的结果相似，CMWNTs的加入没有使 PA66 的晶型发生改变，同时与文献[10]报道的 MWNTs/PU 复合纤维研究也一致。

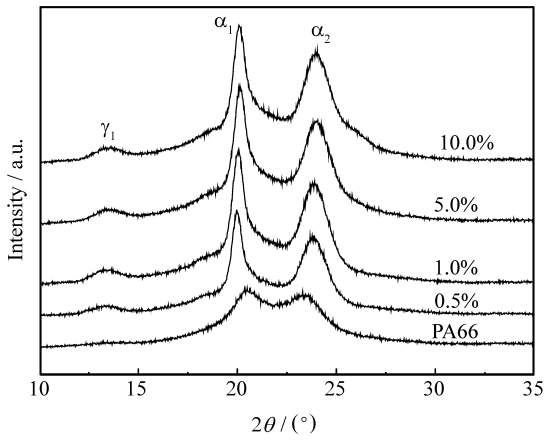


图 2 CMWNTs/PA66 复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD curves CMWNTs/PA66 composites with different mass fractions

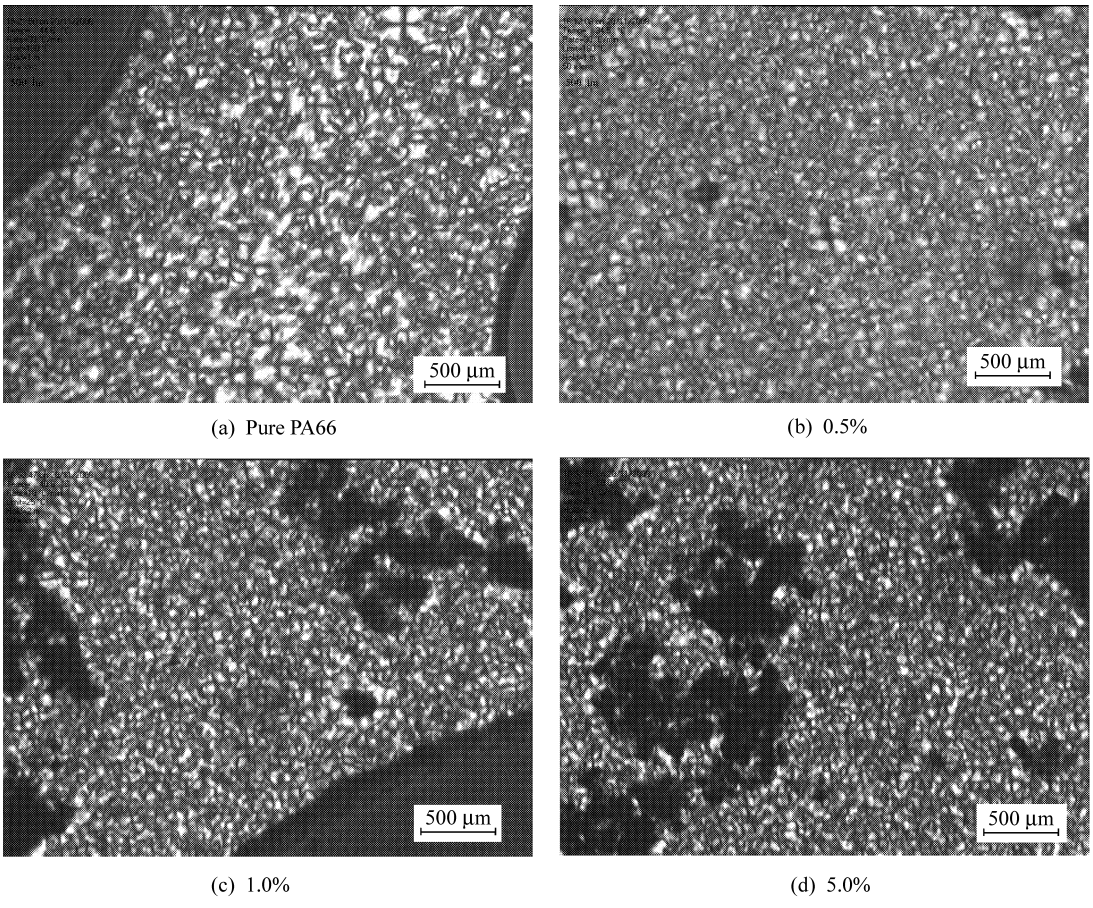
2.3 CMWNTs/PA66 的结晶过程

图 3 为热处理后的 PA66 和不同 CMWNTs 质量含量的 CMWNTs/PA66 复合材料在 230℃左右的等温结晶形貌。具体热处理步骤为：将样品置于盖玻片上，在氮气保护下，先以 10℃/min 的速度升到 270℃，然后再快速降温到 230℃，等温结晶，冷却后观察结晶的形貌。无论是纯 PA66 还是添加了 CMWNTs 的复合材料样品，在 230℃保温的过程中，其晶粒总是在 5 s 的时间内快速形成，结晶速度很快。纯 PA66 结晶晶粒尺寸较大，且大小不均匀，而加入了 0.5%CMWNTs 以后，晶粒尺寸开始变小，尺寸更加均匀，CMWNTs 起到了晶核作用，有利于生成更完整的结晶。当 CMWNTs 加入量＞1%时，晶粒尺寸仍然较小，但有部分 CMWNTs 发生了聚集，浮在晶体的上面，因此 PA66 的结晶完整性较 0.5%CMWNTs 试样会有较小的提高。Grady 等的研究表明[11]，当聚丙烯中的单壁碳纳米管质量分数低于 0.6%时，其异相成核作用明显，而当其含量超过该限值时，单壁碳纳米管之

表 2 CMWNTs/PA66 复合材料的结晶性能

Table 2 Crystallizing properties of CMWNTs/PA66 composites

Mass fraction of CMWNTs/%	γ_1			α_1			α_2		
	2θ/(°)	FWHM	Grain size/nm	2θ/(°)	FWHM	Grain size/nm	2θ/(°)	FWHM	Grain size/nm
0.0	13.39	1.093	0.126	20.31	0.572	0.242	23.71	0.963	0.144
0.5	13.79	1.051	0.129	19.98	0.574	0.240	23.84	0.964	0.144
1.0	13.22	1.071	0.128	20.08	0.601	0.229	23.92	0.971	0.142
5.0	13.36	0.903	0.151	20.14	0.633	0.217	23.94	0.957	0.144
10.0	13.28	0.905	0.150	20.12	0.637	0.216	23.98	0.973	0.142



(a) Pure PA66　(b) 0.5%

(c) 1.0%　(d) 5.0%

图 3　CMWNTs/PA66 的偏光显微镜照片

Fig. 3　Polarizing microscope photos of CMWNTs/PA66 composites with different mass fractions of CMWNTs

间发生缠结，异相成核作用减弱。文中 CMWNTs/PA66 体系也存在类似的结晶现象，在对复合材料的 XRD 研究中，也观察到了 CMWNTs 含量对 PA66 结晶性能的影响(图 2)。这与 Bhattacharyya[7] 和王新鹏等[12]的研究结果一致，碳纳米管的加入均使晶粒尺寸减小，推测其原因，可能是由于碳纳米管的异相成核作用。

2.4　CMWNTs/PA66 复合材料的热稳定性

图 4 为 CMWNTs/PA66 复合材料的 TG 曲线。加入 CMWNTs 以后，CMWNTs/PA66 复合材料的起始分解温度(T_i)和最大失重率时的温度(T_p)均明显升高，当 CMWNTs 的质量分数为 10.0%时，T_i最高，为 427.0℃，比纯 PA66(T_i 为 408.4℃)提高了 18.6℃。当 CMWNTs 的质量分数为 10.0%时，T_p最高，为 459.2℃，比纯 PA66(T_p 为 433.3℃)高了 25.9℃。这表明加入 CMWNTs 可以提高复合材料的热稳定性，这与此前对单壁碳纳米管/聚合物或多壁碳纳米管/聚合物复合材料的研究结果相似[4, 13]。尽管多数研究结果并没有给出造成这种复合材料耐热性提高的原因，但碳纳米管具有很强的吸附作用，羧基化多壁碳纳米管的比表面积较普通碳纳米管大 15%左右[14]，能够捕捉分解过程中产生的自由基，从而延缓分解过程，这是造成复合材料耐热温度升高的原因[4, 13]。PA66 发生热分解时，首先表现为主链开裂引起分子量、熔体黏度降低，碳纳米管具有很强的吸附性，吸附小分子，从而抑制脱除单体的反应，提高 PA66 的热稳定性。另外，本研究中采用了羧基化多壁碳纳米管，其羧基能够与 PA66 分子链间产生氢键作用，也有助于提高 PA66 的热分解温度。Sengupta 等人将氨基化多壁碳纳米管与 PA66 熔融共混制备薄膜过程中发现功能化碳纳米管与聚合物之间可形成化学键[15]，提高了薄膜的强度。本研究中由于未对复合材料在缩聚反应温度下进行长时间的处理，形成化学键合的可能性不大。

3　结　论

(1) 对于溶液共混法制备的羧基化多壁碳纳米

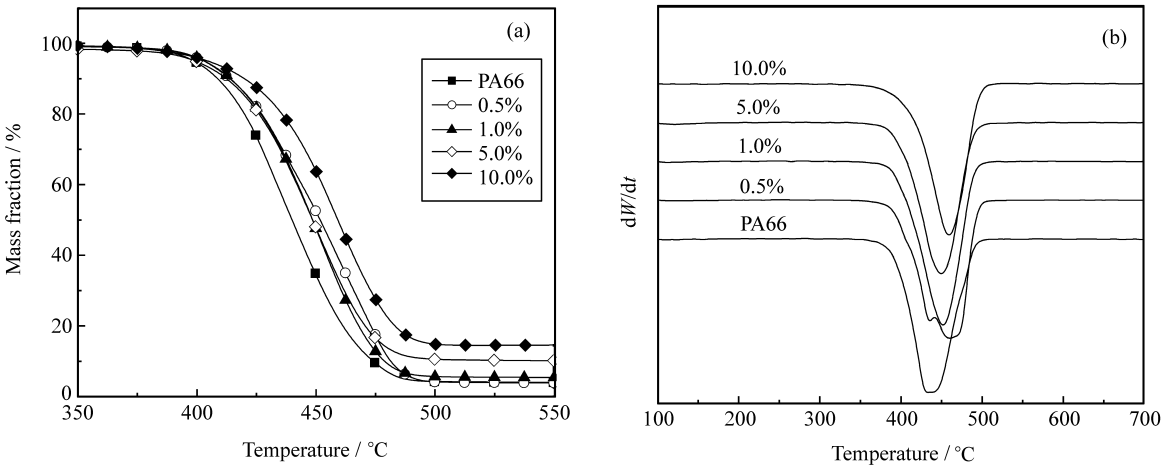


图 4　CMWNTs/PA66 复合材料的 TG 曲线

Fig. 4　TG plots of CMWNTs/PA66 composites

管/聚己二酸己二胺复合材料，羧基化多壁碳纳米管含量对复合材料的熔融温度影响不大，结晶度随含量增多而略有增大，结晶温度随羧基化多壁碳纳米管含量增多略有升高，羧基化多壁碳纳米管具有异相成核剂作用，而羧基化多壁碳纳米管对聚己二酸己二胺的晶型没有影响。

（2）羧基化多壁碳纳米管与聚己二酸己二胺分子链之间主要以范德华力和氢键相互作用，没有观测到化学键的存在。

（3）羧基化多壁碳纳米管能够提高复合材料的热稳定性，其开始分解温度和最大失重温度均有所升高，碳纳米管对分解过程中产生的自由基的强烈吸附起到了减缓分解速率的作用。

参考文献：

[1] 朱宏伟，吴德海，徐才录. 碳纳米管[M]. 北京：机械工业出版社，2003：52-57.

[2] Kumar S, Doshi H, Srinivasarao M, et al. Fibers from polypropylene/nano-carbon fiber composites [J]. Polymer, 2002, 43(5): 1701-1703.

[3] Qian D, Diekey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube - polystyrene composites [J]. Applied Physics Letter, 2000, 76(6): 2868-2870.

[4] Sandler J K W, Pegel S, Cadek M, et al. A comparative study of melt spun polyamide - 12 fibers reinforced with carbon nanotubes and nanofibers [J]. Polymer, 2004, 45(6): 2001-2015.

[5] Safadi B, Andrews R, Grulke E A. Synthesis & characterization of carbon nanotubes polymer composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(14): 2660-2669.

[6] 贾志杰，徐才录，梁　吉，等. 关于尼龙-6/碳纳米管复合材料的研究[J]. 新型炭材料，1999，14(2)：32-36.
Jia Zhijie, Xu Cailu, Liang Ji, et al. Study on nylon - 6/carbon nanotube composites [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(2): 32-36.

[7] Bhattacharyya A R, Sreekumar T V, Liu T, et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotubes composite [J]. Polymer, 2003, 44(8): 2373-2377.

[8] 王志苗，白世河，王学晨，等. 熔融共混法制备尼龙 66/碳纳米管复合纤维的结构与性能[J]. 化工新型材料，2008，36(10)：64-66.
Wang Zhimiao, Bai Shihe, Wang Xuechen, et al. Structure and properties of PA66/MWNTs nanocomposite fibers by melt-compounding [J]. New Chemical Materials, 2008, 36(10): 64-66.

[9] 王国建，鲍　磊，程　思，等. 尼龙 66/碳纳米管复合材料分散性与结晶性能的研究[J]. 工程塑料应用，2007，35(10)：26-30.
Wang Guojian, Bao Lei, Cheng Si, et al. Study on dispersity and crystallization properties of nylon 66/MWNTs composites [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10): 26-30.

[10] 潘胜强，刘　玲，黄争鸣. MWNTs/PU 复合微/纳米纤维的形态及力学性能[J]. 复合材料学报，2008，25(3)：98-104.
Pan Shengqiang, Liu Ling, Huang Zhengming. Morphology and mechanical properties of MWNTs/PU compound nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 98-104.

[11] Grady B P, Pompeo F, Shambaugh R L, et al. Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(23): 5852-5858.

[12] 王新鹏，梁琳俐，王依民，等. UHMWPE/CNTs 复合纤维的结晶行为研究[J]. 合成技术及应用，2005，20(3)：16-19.
Wang Xinpeng, Liang Linli, Wang Yimin, et al. Study on crystallization behavior of ultra - high molecular weight polyethylene/carbon nanotubes composite fiber [J]. Synthetic Technology and Application, 2005, 20(3): 16-19.

[13] Shaffer M S P, Windle A H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites [J]. Advanced Materials, 1999, 11(11): 937-940.

[14] 苏俊敏，张兴祥，孟庆杰，等. 多壁碳纳米管对正十八烷相变性能的影响[J]. 化工新型材料，2008，36(8)：62-65.
Su Junmin, Zhang Xingxiang, Meng Qingjie, et al. Effects of MWNTs on the phase change properties of n-octadecane [J]. New Chemical Materials, 2008, 36(8): 62-65.

[15] Sengupta R, Ganguly A, Sabharwal S, et al. MWNT reinforced polyamide - 6, 6 films: Preparation, characterization and properties [J]. Journal of Material Science, 2007, 42(3): 923-934.