

聚环状对苯二甲酸丁二醇酯/碳纳米管 复合材料的制备及反应动力学研究

苏银河 于俊荣* 王 彦 诸 静 胡祖明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘 要 采用原位聚合法制得聚环状对苯二甲酸丁二醇酯/多壁碳纳米管(pCBT/MWCNT)纳米复合材料,研究了复合体系的流变行为。研究表明:酸化后的 MWCNT 变短,分散性能明显变好,在 MWCNT 酸化时间为 3h,用量为 0.5%条件下,制得的 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的拉伸强度、拉伸模量和弯曲模量达到最大,分别为 57.1MPa、1345.3MPa 和 2754.7MPa,弯曲强度达到 93.3MPa,具有较好的力学性能。

关键词 环状对苯二甲酸丁二醇酯,碳纳米管,流变行为,反应动力学

Study on preparation and kinetics of pCBT/MWCNT nanocomposite

Su Yinhe Yu Junrong Wang Yan Zhu Jing Hu Zuming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The polycyclic butylene terephthalate/multiwalled carbon nanotubes (pCBT/MWCNT) nanocomposites were prepared by in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers (CBT), and the polymerization kinetics of pCBT/MWCNT was monitored by dynamic time sweep in a parallel-plate rheometer. MWCNT became shorter and dispersed more homogeneous after acidification. pCBT/MWCNT had excellent mechanical properties, the tensile strength, tensile modulus, bend strength and bend modulus of nanocomposites with 0.5% content of MWCNT could reach 57.1MPa, 1345.3MPa, 93.3MPa and 2754.7MPa respectively.

Key words cyclic butylene terephthalate, multiwalled carbon nanotube, rheological behavior, polymerization kinetics

环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)为不同低分子量环寡聚酯结构的混合物,熔融黏度极低,是一种兼具高流动、高浸润和高填充能力的树脂,加入催化剂后可快速开环聚合生成热塑性工程塑料,反应时间可控制在几十秒到几十分钟,无反应热和挥发性有机化合物(VOC)释放^[1-5],是纤维增强复合材料用树脂基体的优选材料^[6]。

CBT 几乎可以用所有的热塑性和热固性树脂的加工方式进行加工^[7],已成功应用于汽车、风能、建筑、运动器具、航海和航空等领域^[8-11]。由于 CBT 具有低熔体黏度的特点,是纳米级填料(纳米黏土/碳纳米填料/纳米二氧化硅)的极佳“溶剂”,纳米填料很容易分散到 CBT 熔体中,原位聚合成均匀的聚环状对苯二甲酸丁二醇酯(pCBT)纳米复合材料,并

可以获得特殊的力学、电学等性能^[12-15]。然而却很少有科研人员研究纳米填料对 CBT 开环聚合反应过程以及最终产品分子量等的影响。本研究用溶液混合制备了 CBT 和多壁碳纳米管(MWCNT)混合物,采用原位聚合的方法制备了一系列聚环状对苯二甲酸丁二醇酯/多壁碳纳米管(pCBT/MWCNT)纳米复合材料,并利用旋转流变仪研究了 MWCNT 对 CBT 聚合反应的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料

环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT160),美国 Cy-clics 公司,预先混合了 0.35%(wt,质量分数,下同)的二羟基丁基氯化锡 $[C_4H_9Sn(OH)_2Cl]$;MWCNT

基金项目:上海市自然科学基金(15ZR1401100)

作者简介:苏银河(1987-),男,博士,主要从事高性能树脂及其复合材料研究。

联系人:于俊荣(1971-),女,博士,教授,主要研究方向为纤维增强复合材料。

(直径 10~20nm),深圳纳米港有限公司;浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、浓硝酸(HNO_3 , 65%)、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

将 MWCNT 放入混合酸(浓硫酸:浓硝酸的体积配合比为 3:1)中,室温下超声分散 1h, 80℃ 回流一定时间,之后用去离子水稀释,用孔径为 0.22 μm 的聚偏氟乙烯微滤膜反复抽滤,最后用去离子水洗至 pH 为 7,放入真空烘箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)中烘干至恒重,即制得酸化碳纳米管(MWCNT-COOH)。

取一定量的 MWCNT-COOH 加入到丙酮中,超声分散 2h,然后加入 CBT,继续搅拌 2h 至 CBT 溶解,形成 MWCNT-COOH 均匀分散的悬浮液。将此悬浮液在常温下不断搅拌,挥发掉大部分溶剂,然后将样品放入 80℃ 真空烘箱干燥至恒重,即制得 CBT/MWCNT 混合物。

采用旋转流变仪(AR2000 型,TA 公司)进行 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的原位聚合,平行板夹具的直径为 25mm。先将流变仪温度升至 230℃,随后将干燥的 CBT/MWCNT 混合物添加到平行板之间,快速调节两板间距为 1mm,由于 CBT 熔体黏度非常低,熔体中不存在气泡,在 230℃ 对熔体进行动态时间扫描测试直至熔体黏度不再发生变化,说明 CBT 已经完全反应,即制得 pCBT/MWCNT 纳米复合材料。

1.3 样品测试

1.3.1 透射电子显微镜(TEM)测试

采用透射电子显微镜(JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对样品的微观结构进行测试,加速电压为 200kV,点分辨率为 0.23nm,线分辨率为 0.14nm。

1.3.2 示差扫描量热(DSC)测试

采用差示扫描量热仪(Q20 型,美国 TA 仪器公司)对样品进行测试,样品质量约 10mg,氮气保护,以 10℃/min 的速率由室温加热至 250℃,恒温 5min 后再以 10℃/min 的速率降至室温,再恒温 5min,最后以 10℃/min 的速率升温至 250℃,取第一次降温和第二次升温的 DSC 曲线。

1.3.3 流变性能测试

采用旋转流变仪(AR2000 型,美国 TA 仪器公司)对 pCBT/MWCNT 纳米复合材料原位聚合时的测试。然后将样品进行剪切频率扫描,测试温度为 230℃,应变为 1%。

1.3.4 转化率测试

取小片样品称重,放入四氢呋喃中溶解 24h,除去没有参加反应的 CBT。然后取出样品放入 80℃ 真空烘箱内,烘干至恒重,称重。转化率计算公式见式(1)。

$$C\% = \frac{m - m_0 \times \text{MWCNT}\%}{m_0 \times (1 - \text{MWCNT}\%)} \quad (1)$$

式中, C 为转化率,%; m 为经 THF 溶解后样品的质量,g; m_0 为原始样品的质量,g;MWCNT% 表示 MWCNT 的含量,%。

1.3.5 特性黏度测试

采用乌氏粘度计(NWC-4 型,上海思尔达科学仪器有限公司)对样品的特性黏度进行测试,毛细管直径为 0.7~0.8mm,以苯酚:四氯乙烷的质量配合比为 6:4 的混合液为溶剂,测试温度为 30℃。

采用一点法计算样品的特性黏度,见式(2)。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2\left(\frac{t}{t_0} - 1 - \ln \frac{t}{t_0}\right)}}{C} \quad (1)$$

式中, $[\eta]$ 为特性黏度,dL/g; C 为溶液浓度,0.5g/dL; t 为样品溶液流出时间,s; t_0 为纯溶剂流出时间,s。

1.3.6 力学性能测试

拉伸性能和弯曲性能分别按照 ISO 527 和 ISO 178 标准,采用电子万能材料试验机(Instron 5567 型,美国 Instron 公司)对样品进行测试,拉伸速率和压头速率分别为 50mm/min 和 2mm/min。

2 结果与讨论

2.1 酸化处理后 MWCNT 的 TEM 分析

原始(a)、酸化 1h(b)、酸化 3h(c)的 MWCNT 的 TEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,原始 MWCNT 有非常严重的团聚和缠绕现象,这是由于 MWCNT 有巨大的长径比和很高的表面能。从图 1(b)和图 1(c)可以看出,经过酸化的 MWCNT 长度变短,其分散性能变好,而且酸化时间越长 MWCNT 长度越短,其分散性也越好。

2.2 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的 DSC 分析

不同 MWCNT 用量的 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的熔融(a)、结晶(b)的 DSC 谱图见图 2。从图 2(a)可以看出,pCBT 的熔融谱线呈现典型的双熔融峰,尺寸分布较宽;加入 MWCNT 后双峰间距变小,当 MWCNT 用量大于 0.5%时,熔融峰变为 1 个。这种现象的原因是 MWCNT 有较强的成核作用,添加 MWCNT 后导致结晶过程中形成的晶体尺

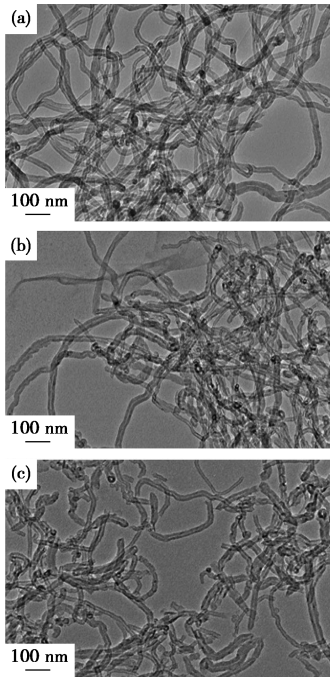


图 1 原始(a)、酸化 1h(b)、酸化 3h(c)的 MWCNT 的 TEM 图

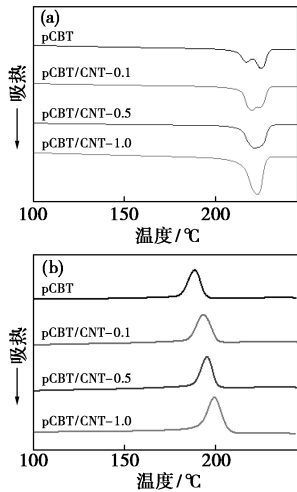


图 2 不同 MWCNT 用量的 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的熔融(a)、结晶(b)的 DSC 谱图

寸分布变窄,熔融温度趋于一致。从图 2(b)可以看出,由于 MWCNT 具有成核作用,添加 MWCNT 后,使得 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的结晶温度变高,结晶度也有所上升。

2.3 MWCNT 用量对聚合反应的影响

在 MWCNT 酸化时间为 3h 条件下,MWCNT 用量对 pCBT/MWCNT 纳米复合材料聚合反应的影响见表 1。从表 1 可以看出,随着 MWCNT 用量的增多,pCBT/MWCNT 纳米复合材料聚合反应的转化率、特性黏度呈依次下降态势,反应完成所需时间大幅度延长,在 MWCNT 用量为 5% 条件下,制

得的 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的反应完成时间为 35.1min,转化率达到 97.1%,特性黏度达到 0.97dL/g。说明在聚合反应时,MWCNT 的加入不仅降低了制得的 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的分子量,还使其转化率有一定降低,且 MWCNT 加入量越多,产物分子量和转化率越低。

表 1 MWCNT 用量对 pCBT/MWCNT 纳米复合材料聚合反应的影响

MWCNT 用量/%	反应完成时间/min	转化率/%	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	黏度平均分子量/ $(\times 10^4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	20.1	98.5	1.12	3.73
0.1	28.5	98.1	0.99	3.26
0.5	35.1	97.1	0.74	2.33
1.0	63.2	96.8	0.70	2.18

2.4 力学性能分析

MWCNT 用量对 pCBT/MWCNT 纳米复合材料力学性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,MWCNT 的加入使 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的力学性能明显提高,在 MWCNT 用量为 0.5% 条件下,pCBT/MWCNT 纳米复合材料的拉伸强度、拉伸模量和弯曲模量达到最大,分别为 57.1MPa、1345.3MPa 和 2754.7MPa,弯曲强度达到 93.3MPa,具有较好的力学性能,说明 MWCNT 加入对材料的力学性能有较明显的增强作用;当 MWCNT 用量进一步增多时 pCBT/MWCNT 纳米复合材料的拉伸、弯曲强度和拉伸、弯曲模量呈下降态势,这是由于此时制得的材料分子量较低,并且纳米填料含量过多时也易产生聚集,从而降低了材料的力学性能。

表 2 MWCNT 用量对 pCBT/MWCNT 纳米复合材料力学性能的影响

MWCNT 用量/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
0	54.6 ± 0.6	1156.5 ± 3.7	88.8 ± 0.8	2354.4 ± 5.1
0.1	56.2 ± 0.5	1316.3 ± 3.4	94.0 ± 0.6	2633.7 ± 3.8
0.5	57.1 ± 0.4	1345.3 ± 4.8	93.3 ± 1.2	2754.7 ± 3.2
1.0	55.3 ± 1.0	1343.2 ± 2.4	85.3 ± 1.8	2709.9 ± 3.9

3 结论

用原位聚合的方法制备了不同 MWCNT 含量的 pCBT 纳米复合材料,酸化后的 MWCNT 变短,分散性能明显变好。酸化 MWCNT 由于带有羧基

和羟基对 CBT 的聚合有延迟作用,使得聚合时间变长,最终得到的产品分子量和产率变小,结晶温度升高,机械强度有所提升。实际应用中可以通过改变 MWCNT 的加入量来调节加工窗口和产品性能。

参考文献

- [1] Tripathy A R, Elmoumni A, Winter H H, et al. Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(3): 709-715.
- [2] Burch R R, Lustig S R, Spinu M. Synthesis of cyclic oligoesters and their rapid polymerization to high molecular weight[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(14): 5053-5064.
- [3] Ishak Z A, Gotus K G, Karger-Kocsis J. On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2006, 46(6): 743-750.
- [4] Zhang J Q, Wang Z B, Wang B J, et al. Living lamellar crystal initiating polymerization and brittleness mechanism investigations based on crystallization during the ring-opening of cyclic butylene terephthalate oligomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(5): 1648-1656.
- [5] Samsudin S A, Kukureka S N, Jenkins M J. The equilibrium melting temperature and isothermal crystallisation kinetics of cyclic poly(butylene terephthalate) and styrene maleimide (c-PBT/SMI) blends[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(3): 1307-1315.
- [6] 张乃斌. 浅议环状聚酯 CBT 树脂[J]. *塑料制造*, 2006(8): 55-59.
- [7] Parton H, Baets J, Lipnik P, et al. Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites[J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9871-9880.
- [8] 张靠民, 李敏, 顾钦卓, 等. 汽车用先进复合材料的低成本技术[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(S1): 226-231.
- [9] 陈亚君, 吴国庆, 倪红军, 等. 风力发电机组叶片材料综述[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(9): 37-38.
- [10] Noh Y J, Lee S, Kim S Y, et al. High-speed fabrication of thermoplastic carbon fiber fabric composites with a polymerizable, low-viscosity cyclic butylene terephthalate matrix for automotive applications[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(5): 528-533.
- [11] Yang B, Zhang J F, Zhou L M, et al. Effect of fiber surface modification on water absorption and hydrothermal aging behaviors of GF/pCBT composites[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2015, 82: 84-91.
- [12] Tzounis L, Gartner T, Liebscher M, et al. Influence of a cyclic butylene terephthalate oligomer on the processability and thermoelectric properties of polycarbonate/MWCNT nanocomposites[J]. *Polymer*, 2014, 55(21): 5381-5388.
- [13] Song J B, Zhang W B, Yang W B, et al. Rheological properties, morphology, mechanical properties, electrical resistivity and EMI SE of cyclic butylene terephthalate/graphite/carbon black composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(9): 556-564.
- [14] Hong S C, Lee S S. Temperature-dependent decyclopolymerization of cyclic oligomers and the implication on deconstructing layered nanosheets for nanocomposite reinforcement[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86: 170-176.
- [15] Chen H L, Huang A W, Yu W, et al. Effect of thermally reduced graphite oxide (TrGO) on the polymerization kinetics of poly(butylene terephthalate) (pCBT)/TrGO nanocomposites prepared by in situ ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate[J]. *Polymer*, 2013, 54(6): 1603-1611.

收稿日期: 2016-10-21

修稿日期: 2017-11-28

兰州化物所/香港城市大学在仿生水下可逆粘附材料研究方面获重要进展

大多数胶粘剂在空气中具有优异的粘接强度,而在水中却很快丧失效果,这主要是因为水分子进入粘合界面处对胶粘剂分子产生水化/溶胀/降解作用,从而使得粘接性能迅速丧失。因此,水下高粘附材料一直是工程材料领域的研究难点与热点。科研人员通过仿生多巴胺、界面超分子作用、聚电解质络合作用等手段发展了不同类型的水下粘附材料,但均很难实现材料的水下可逆粘附性调控。

近日,中国科学院兰州化学物理研究所周峰课题组与香港城市大学王钻开课题组合作设计制备了一种仿生水下“胶水”,该材料不仅在水下具有较强的粘附性,更重要的是其在水下的粘附强度可以通过控制界面温度进行可逆调节。

该材料体系设计理念来源于贻贝足丝在水下具有高粘附强度和水下粘合剂快速失效。为了使材料具备水下高粘附性,研究人员首先制备了一种水下粘附性聚合物,

即将粘附性多巴胺分子与疏水单体聚合制备仿生粘附性线性聚合物;为了实现水下粘附强度的可调节性,又设计制备了一种温度响应性聚合物(聚 *N*-异丙基丙烯酸酯),该聚合物在低于其相转变温度条件下与水分子形成分子间氢键而呈现高度水化状态,在高于其相转变温度时形成分子内氢键而呈现去水化状态。因此,依据水下胶粘剂失效原理,将此种响应性分子覆盖到粘附分子表面。通过调节温度,调节界面处分子的水化与去水化,可以实现水下粘附可逆调控。

为了能够响应性分子顺利均匀组装到黏性聚合物表面,在上述两种聚合物体系中引入超分子主客体,通过分子识别作用,实现响应性聚合物在粘附性聚合物表面的高效组装。通过微/宏观粘附性测试证实,在较高温度下该材料表面具有较高的水性粘附强度,而在室温环境下几乎没有任何粘附。这种高粘附-低粘附强度转变可以实现可逆调节,几乎不损失其水下粘附强度。(新型)