

氧化石墨烯对氢化二聚酸尼龙力学性能的影响

林海亚 姚 成*

(南京工业大学化学与分子工程学院, 南京 211800)

摘 要 以氧化石墨烯为改性剂, 氢化二聚酸、1,6-己二胺、聚醚胺 D-230、己内酰胺为原料, 通过原位聚合法合成氧化石墨烯增强氢化二聚酸共聚尼龙。力学性能测试结果表明: 在共聚尼龙基体中, 氧化石墨烯的质量分数为 0.08% 时, 增强尼龙的拉伸强度为 51.3MPa, 断裂伸长率为 457.3%, 弯曲强度为 36.3MPa, 缺口冲击吸收功为 84kJ/m²。热重分析和差示扫描量热分析结果显示: 尼龙的分解温度和最后的残炭量也得到了提高。从扫描电镜对改性尼龙断面的观察可以看出, 氧化石墨烯均匀分散在共聚尼龙本体中。与未添加氧化石墨烯的尼龙相比, 氧化石墨烯对尼龙的增强作用明显。

关键词 氧化石墨烯, 共聚尼龙, 增强, 性能

Influence of graphene oxide on mechanical property of hydrogenated dimer acid-based nylon

Lin Haiya Yao Cheng

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800)

Abstract Using hydrogenated dimer acid, 1,6-hexamethylenediamine, polyether amine D-230 and caprolactam as raw materials, the graphene oxide-enriched hydrogenated dimer acid-based nylon copolymer was synthesized by in situ polymerization. The results showed that the tensile strength was 51.3MPa, the elongation at break was 457.3%, the flexural strength was 36.3MPa and the absorption energy of notched impact strength was 84kJ/m², when the content of graphene oxide in the nylon matrix was 0.08%. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis showed that the decomposition temperature of nylon and the final residual carbon content were also improved. From the observation of modified nylon by scanning electron microscopy, it can be seen that the graphene oxide was uniformly dispersed in the nylon. The enhanced effect of oxidized graphene were obvious and the properties of prepared copolymerized nylon were more than those of common nylon.

Key words graphene oxide, copolymerized nylon, enhancement, performance

石墨烯的发现扩大了材料的应用领域, 为材料科学增添了新活力。石墨烯具有较高的比表面积、优异的电学性能、较高的热性能、较强的机械性能和较高的化学稳定性^[1]。将石墨烯应用于材料领域是目前的热点课题, 将石墨烯应用到材料中, 理论上会大大增强材料的综合性能。直接将石墨烯应用于极性聚合物如尼龙时, 制备的尼龙/石墨烯复合材料综合性能并不理想。这是由于尼龙是极性分子, 石墨烯是无机非极性材料, 尼龙分子和石墨烯之间相容性较差。氧化石墨烯的成功制备, 解决了石墨烯与尼龙之间相容性的问题。氧化石墨烯表面拥有大量的含氧基团, 如羧基、羟基和环氧基团, 这极大地增

强了石墨的极性, 增加了氧化石墨烯与尼龙分子间的作用^[2-3]。

与传统尼龙 6、尼龙 66 相比, 氢化二聚酸尼龙具有韧性好、吸水率低、耐低温等优点。但是为满足应用的要求, 还需要对其进行改性。本研究采用原位聚合法制备氢化二聚酸尼龙/石墨烯复合材料, 考察了氧化石墨烯对氢化二聚酸尼龙力学性能的增强效果, 分析了添加氧化石墨烯前后尼龙的力学性能以及分解温度、熔融温度、吸水率的变化; 将氢化二聚酸尼龙/石墨烯复合材料与原尼龙材料进行了对比, 结果表明氧化石墨烯对尼龙的力学性能增强效果明显^[4-5]。

作者简介: 林海亚(1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为聚酰胺的合成及改性。

联系人: 姚成(1961-), 男, 博士生导师, 教授, 主要研究方向为光电化学传感、新型功能材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氢化二聚酸(99.8%,工业级),福建省连城百新科技有限公司;1,6-己二胺(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;聚醚胺 D-230(分析纯),扬州晨化新材料有限公司;次亚磷酸钠(分析纯),西陇化工股份有限公司;己内酰胺(99%,工业级),中国石油化工股份有限公司;氧化石墨烯(98%,工业级),苏州恒球石墨烯科技股份有限公司;氮气(99.99%),南京三乐集团有限公司。

1.2 氧化石墨烯增强氢化二聚酸共聚尼龙的制备

称取原料氢化二聚酸、聚醚胺 D-230、己内酰胺和 1,6-己二胺投入 2L 反应釜中(其中氢化二聚酸的羧基与聚醚胺 D-230 和 1,6-己二胺的总氨基的摩尔比为 1:1,聚醚胺 D-230 与 1,6-己二胺摩尔比为 3:7,己内酰胺占总质量的 50%保持不变)。称取一定量的氧化石墨烯(分别占总质量的 0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.10%)与适量的水混合,于超声设备中超声 30min,使氧化石墨烯完全均匀分散于水中,然后加入装有原料的反应釜中。关闭反应釜,用真空泵将釜内空气抽去,然后充入氮气至 0.5MPa,最后放出氮气抽真空,如此反复 3 次,使反应釜内的原料处在纯氮保护状态。开启加热系统,当釜内温度升至 95℃时,保持该温度 1h 后升温至 265℃。随着温度的升高,反应釜内的压力慢慢提高,压力超过 1MPa 时保持 0.5h,然后释放压力至常压,继续反应 1h。最后减压反应 1h,取出产物冷却、烘干、粉碎并注塑成标准样条。

1.3 测试与表征方法

拉伸测试:利用微机控制电子万能试验机(CMT5254 型,深圳市新三思计量技术有限公司)测试样品的拉伸强度和断裂伸长率。采用 GB/T 1040—1992 进行测定,标距为 25mm,拉伸速度为 50mm/min。测试时将哑铃形样条夹于两端,每种样品随机取 5 个样条测试,取平均值。

弯曲测试:采用 GB/T 9341—2000 测试样品的弯曲性能,横梁跨度为 64mm,形变量为 8mm,实验速度为 2mm/min。测试所用样条为长方体样条,每种样品选取 5 个样条测试,取平均值。

缺口冲击测试:将长方体样条在多功能车床上铣出 2mm 的缺口,所得样条用于缺口冲击测试。测试在 TY-4020 型冲击实验机上进行,先取下砝码调至零,完成后装上砝码,将样条固定,开始测试。

测试标准参照 GB/T 1843—1996,测试温度为室温($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$),每种样品取 5 个样条测试,取平均值。

断面扫描电子显微镜(SEM)观察:先将长方体样条在低温下(-18°C)冷冻一段时间,然后取出脆断,接着将样条裁剪成 2cm 左右。先将样条在 JFC-1600 型真空镀膜仪中喷金镀膜,然后使用 JSM-6510 型 SEM 观察处理过的共聚尼龙材料。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1(a)是氧化石墨烯在共聚尼龙基体中的质量分数为 0.08%时的断面 SEM 图,图 1(b)是氧化石墨烯在共聚尼龙基体中的质量分数为 0.10%时的断面 SEM 图。从图中可以看出:断面处的白色小颗粒即为加入的氧化石墨烯,当氧化石墨烯的质量分数为 0.08%时,氧化石墨烯依然能均匀地分散在尼龙当中,未出现团聚现象,且氧化石墨烯颗粒与共聚尼龙材料之间的相界面比较模糊,表明氧化石墨烯被共聚材料浸润,表现出良好的相容性和结合能力;但是当氧化石墨烯的质量分数达到 0.10%时,可以发现白色颗粒的体积变大,可以明显地看到氧化石墨烯颗粒团聚在一起^[6]。

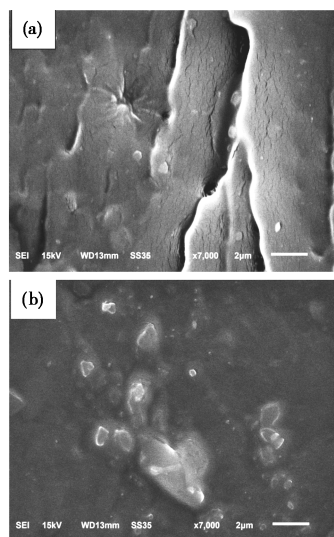


图 1 不同氧化石墨烯含量的共聚尼龙断面 SEM 图
(a:氧化石墨烯质量分数 0.08%;b:氧化石墨烯质量分数 0.10%)

2.2 氧化石墨烯含量对共聚尼龙热性能的影响

氧化石墨烯增强共聚尼龙的分解温度、成炭率和熔融温度见表 1。从表 1 可以看出:氧化石墨烯增强共聚尼龙的熔融温度随着氧化石墨烯含量的增加而升高,基本都在 180°C 左右;分解温度随着氧化石墨烯含量的增加有所提高。这可能是由于氧化石

墨烯含有羧基,尼龙的链端与氧化石墨烯上的羧基键合,使得氧化石墨烯成为交联点,提高了尼龙分子间的结合力,使得尼龙分子的热稳定性提高,所以改性尼龙的熔融温度和分解温度略有上升。同时随着改性剂的增加,尼龙的残炭量也提高^[7]。

表 1 氧化石墨烯增强氢化二聚酸共聚尼龙的性能测试结果

项目	氧化石墨烯质量分数/%					
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
拉伸强度/MPa	44	45.2	49.1	49.3	51.3	45.5
断裂伸长率/%	450	410.2	435.6	455.1	457.3	436.5
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	65	65	75	81	84	72
弯曲强度/MPa	19.5	19.2	26.1	29.2	36.3	29.1
吸水率/%	0.80	0.78	0.75	0.73	0.65	0.51
熔融温度/℃	177	178	180	181	185	189
成炭率/%	2	2	3	4	5	7
分解温度/℃	420	421	425	429	430	430

2.3 断裂伸长率

从表 1 可以看出,随着氧化石墨烯在共聚尼龙中含量的增加,共聚尼龙的断裂伸长率先增大后减小,在氧化石墨烯质量分数为 0.08% 时,断裂伸长率达到最大(457.3%)。在进行拉伸测试时,原本折叠的分子链沿力的方向伸展,宏观表现为样条的伸长^[8]。氧化石墨烯含量较低时,与共聚尼龙基体之间发生了很好的浸润,使得粘结强度很高,同时形成了可变形层,可以很好地缓解受到的应力,避免或减少了界面裂纹的扩展,因此断裂伸长率提高。当氧化石墨烯含量继续增加时,石墨烯与基体之间交联度增加,强大的结合力阻止了大分子链之间的滑移,限制了材料的形变能力。分子链段在受力方向的延伸能力变弱,表现为材料的断裂伸长率降低。

2.4 拉伸强度

共聚尼龙拉伸强度随氧化石墨烯含量变化的结果如表 1 所示。从表 1 可以看出:增强共聚尼龙的拉伸强度随氧化石墨烯含量的增大而降低;氧化石墨烯质量分数为 0.08% 时,拉伸强度达到最大,之后拉伸强度下降^[9]。原因在于,氧化石墨烯在共聚材料中作为一个交联点存在,表现出很好的相容性和结合力,提高了材料的抗拉伸能力,同时产生的微形变区有吸收能量、缓解受力的作用,这种作用使得材料的抗拉能力增强,即提高了材料的拉伸强度;而当氧化石墨烯含量继续增加时,拉伸强度反而下降。这是因为氧化石墨烯与基体的结合接近饱和,氧化石墨烯是无机刚性粒子,其含量继续增加反而增强

了材料的塑感和脆性;另一方面氧化石墨烯含量提高也会增加它在共聚材料中团聚的可能性,导致产物力学性能降低。

2.5 弯曲强度

表 1 列出了增强共聚尼龙的弯曲强度。共聚尼龙的弯曲强度随氧化石墨烯含量的增加而增大,当氧化石墨烯质量分数为 0.08% 时,共聚尼龙的弯曲强度最大,随后开始减小。原因在于氧化石墨烯与基体之间的界面层很好地传递了应力,同时粒子与材料之间的结合力也起到了弥补界面层结合力不足的作用,对材料具有增韧增强的效果,所以弯曲强度随着氧化石墨烯含量的增加而提高^[10]。当氧化石墨烯含量过多时,过多的石墨烯产生团聚,在基体树脂中产生应力集中点,使这种增强作用开始减弱。

2.6 缺口冲击强度

共聚尼龙的缺口冲击强度随氧化石墨烯含量变化情况见表 1。从表 1 可以看出:随着氧化石墨烯含量的增加,缺口冲击强度先表现为上升;当氧化石墨烯质量分数超过 0.08% 时,缺口冲击强度开始下降。原因在于,刚开始添加氧化石墨烯时,由于氧化石墨烯与共聚尼龙之间的结合力,以及界面层的应力传导和松弛作用,对共聚材料起到了很好的增韧增强作用,防止了裂纹的出现,使得材料的抗冲击能力增加;但是随着氧化石墨烯含量的继续增加,填充材料的刚性显现出来,材料硬度的提高导致脆性增强,因此缺口冲击强度开始下降,从而整体上表现为共聚材料的缺口冲击强度随着氧化石墨烯含量的上升而先提高后下降^[11]。

2.7 吸水率

共聚尼龙的吸水率随氧化石墨烯含量变化的数据见表 1。从表 1 可以看出,增强共聚尼龙的吸水率随着氧化石墨烯含量的增加而下降。这是因为在真空反应时,体系温度达到 260℃,在此温度下氧化石墨烯被热还原为石墨烯。石墨烯为疏水性无机物,将其添加到尼龙基体会降低尼龙的吸水率,其含量越高,尼龙的吸水率越低。

3 结论

(1)氧化石墨烯增强氢化二聚酸尼龙的 SEM 分析表明,氧化石墨烯质量分数不大于 0.08% 时,其能均匀分散于尼龙基体中。

(2)力学性能测试结果表明,氧化石墨烯的增强

(下转第 138 页)