

科学研究

聚甲基丙烯酸甲酯/多壁碳纳米管复合材料的 动态力学性能及热稳定性研究

李丽霞 任金忠 赵 薇 曹建蕾 范 培

(衡水学院应用化学系,衡水 053000)

摘 要 采用溶液共混法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/多壁碳纳米管(PMMA/MWCNT)复合材料,利用动态热机械分析仪和热重分析仪测试了 PMMA/MWCNT 复合材料的动态力学性能和热稳定性。结果表明:在玻璃态时,随着 MWCNT 含量的增加,复合材料的储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)均呈先增加后减小的趋势,含量为 1% 时达到最大值,而损耗模量(E'')较纯 PMMA 呈下降趋势。在玻璃化转变区域, E' 、 $\tan\delta$ 和 E'' 较 PMMA 均有提高。在橡胶态时,随着 MWCNT 含量的增加, E' 和 E'' 变化不显著, $\tan\delta$ 逐渐升高。热失重数据显示,随 MWCNT 含量增加,PMMA/MWCNT 复合材料的初始降解温度在 3% 达到最大,比纯 PMMA 提高了 76.5℃。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯,多壁碳纳米管,复合材料,动态力学性能,热稳定性

Study on dynamic mechanical property and thermal stability of PMMA/MWCNT composite

Li Lixia Ren Jinzhong Zhao Wei Cao Jianlei Fan Pei

(Department of Applied Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000)

Abstract The composites based on poly(methyl methacrylate) and multi-walled carbon nanotubes (PMMA/MWCNT) were prepared by a solution-blending method, the dynamic mechanical properties and thermal stability of PMMA/MWCNT were tested by dynamic mechanical analyzer and thermal weight analyzer. The results indicated when the composites were in the glass state, the energy storage modulus(E') and the loss factor($\tan\delta$) increased first and then decreased with the increase of MWCNT content, and reached the maximum when the content was 1%, the loss modulus(E'') decreased than that of pure PMMA. The E' , $\tan\delta$ and E'' were all improved compared to PMMA when the composites were in the glassy transition area. When the composites were in the rubber state, the $\tan\delta$ gradually increased as the increase of MWCNT content, while the change of E' and E'' were not significant. Thermal weightlessness data showed that with the increase of MWCNT content, the initial degradation temperature of the composites reached the maximum at 3%, which was 76.5℃ higher than that of pure PMMA.

Key words poly(methyl methacrylate), multi-walled carbon nanotube, composite, dynamic mechanical property, thermal stability

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种性能优异的热塑性聚合物,具有良好的综合力学性能,在汽车制造业、航天航空、医用和建筑等行业有广泛的应用^[1]。但一般情况下 PMMA 较脆,且热稳定性不良,这些缺点使 PMMA 的应用受到了一定的限制^[2]。利用其他有机或者无机材料对 PMMA 进行改性不失为一种有效的方法。碳纳米管自问世以来以其独特的构造和潜在的实用价值引起了学者们极

大的关注^[3]。在碳纳米管(MWCNT)改性 PMMA 的研究中,力学性能的探究很多,但对其动态力学性能的探究却鲜有报道^[4-5]。聚合物材料的韧性和强度与其动态力学性能密切相关,材料的低温脆性与其低温损耗模量有关,而高温储能模量与材料高温时的强度有关^[6]。探究不同质量分数 MWCNT 对 PMMA 复合材料动态力学性能的影响,对 PMMA 的改性研究以及 PMMA/MWCNT 复合材料的进

基金项目:衡水市科技计划项目(2016011006Z);衡水学院校级课题(2018LX21)

作者简介:李丽霞(1984-),女,硕士,讲师,主要研究方向为聚合物纳米复合材料。

一步推广应用具有重要的参考价值。本实验利用溶液共混法制备了 PMMA/MWCNT 复合材料,在研究复合材料动态力学性能的同时考察了 MWCNT 对 PMMA 热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,相对分子质量 90000),志诚塑化有限公司;碳纳米管(MWCNT,内径 5~10nm,外径 10~30nm,长 10~30 μ m,羟基含量 2.48%),苏州碳丰科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),市售。

超声波清洗器(SK7200H 型),上海科导超声仪器有限公司;热机械分析仪(DMA,DMA8000 型),美国 Perkin Elmer 公司;热重分析仪(TG/DTG, TGA4000 型),美国 Perkin Elmer 公司;扫描电子显微镜(SEM, QuantabFEG250 型),美国 FEI 公司;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 型),美国 FEI 公司。

1.2 复合材料的制备

将一定量 PMMA 细粒溶于 DMF 中,在烧杯中加热使其溶解,将 MWCNT 粉末按质量分数为 0%、1%、2%、3%、4% 的比例分别加入到溶有 PMMA 的 DMF 溶液中,利用超声波清洗器使两者充分混合,混合温度为 50 $^{\circ}$ C,时间为 3h,之后将混合液缓慢倒入直径为 12cm 的培养皿中,放入 75 $^{\circ}$ C 真空烘箱中干燥 6h,得到厚度约为 0.3mm 的复合材料试样,分别记作 0 $^{\#}$ 、1 $^{\#}$ 、2 $^{\#}$ 、3 $^{\#}$ 和 4 $^{\#}$ 。

1.3 测试与表征

将 MWCNT 分散在水中利用 TEM 观察其微观形态;利用 SEM 观察薄膜试样的形貌,加速电压为 8kV;利用 DMA 对复合材料进行测试,试样长 $\times$ 宽为 7mm $\times$ 5mm,厚度 0.3mm,测试条件为:拉伸模式下,频率 2Hz,振幅 0.3mm,升温速率为 5 $^{\circ}$ C/min,从 25 $^{\circ}$ C 升至 110 $^{\circ}$ C;利用 TG/DTG 测定试样的热性能数据,气氛为氮气,流量为 20mL/min,升温速率为 10 $^{\circ}$ C/min,扫描范围从 50~700 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 为 MWCNT 的 TEM 图。由图可见,MWCNT 呈多层管状结构,在径向上有明显分层,平均内径尺寸约为 10nm,平均外径约为 20nm,散乱地分散在

介质水中,在微观尺寸下,MWCNT 分散情况良好,没有形成较大的团聚现象,这可能与其表面带有活性基团羟基有关。

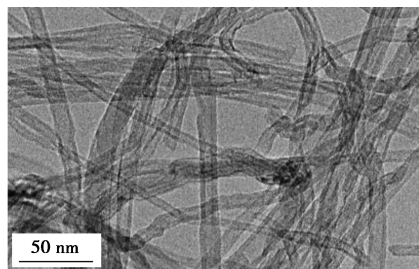


图 1 MWCNT 的 TEM 图

2.2 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料储能模量(E')的影响

MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料 E' 的影响见图 2,相关数据见表 1。由图可见,随着温度的升高,纯 PMMA 和 PMMA/MWCNT 复合材料的 E' 都呈下降的趋势,这是由于温度升高热塑性塑料发生玻璃化转变,模量有数量级的下降,在较高温度时还会发生软化流动。结合表 1 数据,随 MWCNT 含量的增加,在低于玻璃化转变温度(T_g)时(30 $^{\circ}$ C), E' 呈现先增大后减小的趋势,1% 时最大,较纯 PMMA 提高了 112.1MPa,MWCNT 的存在起到了增加材料刚性的作用;在 T_g 附近,复合材料的 E' 都明显高于纯 PMMA,说明在复合材料玻璃化转变的过程中,MWCNT 的存在可以减缓 PMMA 分子链段的运动速度;当温度高于 T_g (90 $^{\circ}$ C),随 MWCNT 含量的增加, E' 呈下降趋势,但是下降幅度不大。为揭示 MWCNT 对 PMMA 的影响,对 PMMA/MWCNT 复合材料进行了 SEM 表征,结果见图 3。由图可见,MWCNT 含量较低时(1%),MWCNT 呈细棒状分散在基体中,MWCNT 的管状分子相互纠缠,交织在一起,形成了网状缠绕结构^[7],MWCNT 本身具有模量高、强度大的特点,这将在一定程度上限制 PMMA 分子

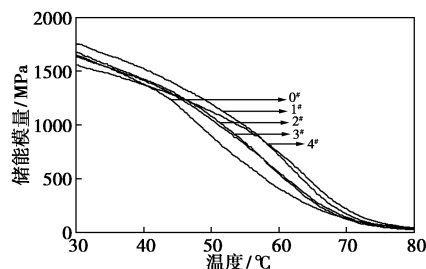


图 2 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料 E' 的影响

表 1 PMMA/MWCNT 复合材料的 E'

编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$E'(30^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	1647.000	1759.700	1679.600	1635.000	1558.800
$E'(60^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	403.470	711.770	537.170	562.610	749.850
$E'(90^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	13.564	10.190	8.170	8.560	13.210

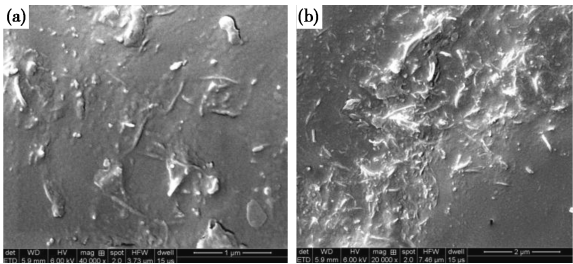


图 3 1[#](a)和 4[#](b)的 SEM 图

链的运动,但当含量较高(4%)时 MWCNT 在基体中形成团聚,不能发挥其优异特性,使得 PMMA/MWCNT 复合材料的 E' 呈波动趋势,即先增大后减小。

2.3 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料损耗模量(E'')的影响

MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料 E'' 的影响见图 4,相关数据见表 2, E'' 用来表征聚合物分子链、链段及各级运动的难易程度。由图可知, E'' 随着 MWCNT 含量的增加在不同温度段有不同的变化,当温度较低时,随着 MWCNT 含量的增加, E'' 呈下降趋势,结合表 2 数据,30℃时,各复合材料的 E'' 都较纯 PMMA 有所降低,原因可能是 PMMA 与 MWCNT 界面之间的粘结力较小,在低于 T_g 时,小尺寸的运动单元的运动并没有受到 MWCNT 的影响,MWCNT 的存在反而减小了小运动单元运动时的摩擦阻力。当反应温度在 T_g 附近(60℃)时,链段开始运动,随着 MWCNT 含量的增加,PMMA/MWCNT 复合材料的 E'' 呈先增大后减小的趋势,1[#] 的 E'' 最大,比纯 PMMA 提高了约 37MPa, PMMA/MWCNT 复合材料受作用力时 E'' 反映了能量损耗的多少,与材料韧性相关,能量损耗越多,材料韧性越好^[6],所以 MWCNT 的添加有效地提高了 PMMA 的韧性,另外 MWCNT 的比表面积大,与 PMMA 形成的有效界面多,在交变载荷的作用下,MWCNT 和 PMMA 分子链在运动时受到来自 MWCNT 的摩擦作用大,因此 PMMA/MWCNT 复合材料的 E'' 得以提高;当 MWCNT 含量继续增加

时,在 PMMA 中的分散性变差,部分发生团聚,对链段运动的阻力减少了, E'' 又变小。当温度较高时(90℃),PMMA/MWCNT 复合材料处于高温橡胶态,拉伸模式下,在拉伸方向上会形成“长程有序性”^[8],两相界面或结合力会增加,MWCNT 与 PMMA 分子链的摩擦力又会提高,导致 E'' 下降趋于平缓。

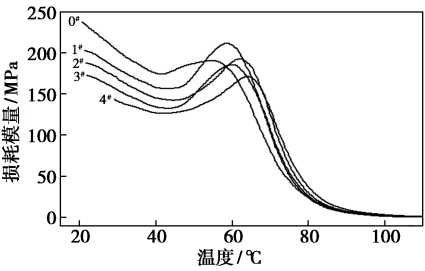


图 4 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料 E'' 的影响

表 2 PMMA/MWCNT 复合材料的 E''

编号	0	1	2	3	4
$E''(30^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	201.33	181.35	166.63	154.50	141.60
$E''(60^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	173.46	210.40	189.95	184.60	162.20
$E''(90^{\circ}\text{C})/\text{MPa}$	7.47	6.11	7.41	6.35	9.58

2.4 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料损耗因子($\tan\delta$)的影响

MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料损耗因子的影响见图 5。由图可知,随着 MWCNT 含量的增加,内耗峰强度呈先增大后减小的趋势,且都明显高于纯 PMMA,在含量为 1% 时达到最大值,温度较低时(低于 T_g),PMMA/MWCNT 复合材料的内耗峰强度比纯 PMMA 小,说明 PMMA/MWCNT 复合材料的内耗有所下降;温度到达 T_g 附近,乃至进入橡胶高弹态,PMMA/MWCNT 复合材料的内耗峰强度明显高于纯 PMMA,说明高温状态下 PMMA/MWCNT 复合材料的韧性好于纯

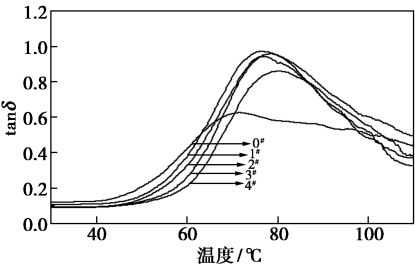


图 5 MWCNT 含量对 PMMA/MWCNT 复合材料损耗因子的影响

PMMA。实验中 PMMA 分子链的空间构型是介于全同立构($T_g=55^\circ\text{C}$)和间同立构($T_g=105^\circ\text{C}$)或无规立构($T_g=105^\circ\text{C}$)两者之间的一种无规立构构型($T_g=70^\circ\text{C}$)^[9],随着 MWCNT 含量的增加,PMMA/MWCNT 复合材料的玻璃化转变移向高温, T_g 的升高是由于 MWCNT 的添加使 PMMA 分子主链与侧基的柔性降低,分子链作用力增大,阻碍了链段的运动。

2.5 TG/DTG 分析

PMMA/MWCNT 复合材料的 TG/DTG 曲线见图 6。由图可见,在氮气气氛中,纯 PMMA 有两个质量损失阶段,第一个失重阶段为 $158\sim 282^\circ\text{C}$,第二个失重阶段从 $282\sim 412^\circ\text{C}$,DTG 曲线上有两个失重峰,分别与两个失重阶段相对应,说明 PMMA 的无氧降解方式为链末端双键的断裂和主链 C—C 键的无规断裂^[10-11]。随着 MWCNT 含量的增加,PMMA/MWCNT 复合材料的起始失重温度(T_0 ,本实验定义为失重 10% 的温度)呈现先增大后减小的趋势,在 3% 时达到最大,较纯 PMMA 提高了 76.5°C 。另外,MWCNT 的加入明显抑制了 PMMA 链末端双键的断裂,使 PMMA 的热降解主要转化为后期主链 C—C 键的无规断裂。由图 3 可见,MWCNT 与 PMMA 分子链可形成网状结构,在 PMMA/MWCNT 复合材料中起到了骨架作用,在一定程度上阻碍了 PMMA 分子链的运动,限制了热分解产物的溢出;另外引起 PMMA 初期降解的活性末端接触到 MWCNT 时会失去其活性,不再引发主链剩余部分的降解^[12],这可能是 MWCNT 能有效地延缓 PMMA 初期降解的主要原因。

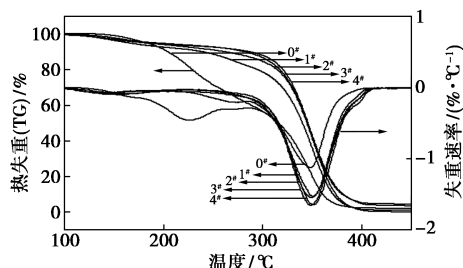


图 6 PMMA/MWCNT 复合材料在氮气中的 TG/DTG 曲线图

3 结论

(1)随着 MWCNT 含量的增加,在玻璃态时,

PMMA/MWCNT 复合材料的 E' 和损耗因子均呈先增加后减小的趋势,含量为 1% 时达到最大值, E'' 较纯 PMMA 呈下降趋势;在玻璃化转变区域, E' 、损耗因子和 E'' 较 PMMA 均有提高;在橡胶态时,随 MWCNT 含量的增加 E' 和 E'' 变化不显著,损耗因子逐渐升高。

(2)热失重测试显示,随 MWCNT 含量的增加,PMMA/MWCNT 复合材料的初始降解温度在 3% 达到最大,比纯 PMMA 提高了 76.5°C ,MWCNT 的加入明显地抑制了 PMMA 链末端双键的断裂,使 PMMA 的热降解主要转化为后期主链 C—C 键的无规断裂。

参考文献

- [1] 袁欣强.EVA/PMMA 透明复合材料制备与性能研究[J].化工新材料,2014,42(1):59-61.
- [2] 张子健.PMMA 树脂的力学性能及热稳定性研究[D].长春:长春工业大学,2012.
- [3] Iijima S. Helical microtubes of graphite carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [4] 焦迎春,沈同德,梁沁,等.碳纳米管增强聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的研究进展[J].中国塑料,2012,26(10):16-23.
- [5] 辜萍,王宇,李广海.碳纳米管的力学性能及碳纳米管复合材料研究[J].力学进展,2002,32(4):563-578.
- [6] 林志丹,黄珍珍,麦堪成.改性纳米 CaCO_3 /PP 动态力学性能的研究[J].塑料,2003,32(4):6-10.
- [7] Ciardelli F, Coiai S, Passaglia E. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials[J]. Polymer International, 2008, 57(6): 805-836.
- [8] 王琼生,王世铭,王诣婧,彭润土/聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料的动态力学行为[J].福建师范大学学报,2008,24(3): 54-58.
- [9] 钱保功.高聚物的转变与松弛[M].北京:科学出版社,1986, 41-455.
- [10] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [11] Joseph H F, Leo A W. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1966, 4 (5): 323-328.
- [12] 曾文茹,李疏芬,周允基.聚甲基丙烯酸甲酯热氧化降解的化学动力学研究[J].化学物理学报,2003,16(1):64-68.

收稿日期:2018-10-26