

特约专栏

多壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料 玻璃化转变温度的研究

闫晓丽^{1,2}, 段培^{1,2}, 张磊^{1,3}, 魏丽乔^{1,3}, 许并社^{1,2}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 碳纳米管(CNTs)自发现以来, 由于其优异的物理、化学等性能使其在很多领域都有潜在的应用价值, 尤其是作为高分子材料改性填料而备受关注。但到目前为止, CNTs填充对复合材料宏观性能影响的微观机理还不清楚, CNTs的加入对聚合物的微观结构产生什么样的影响, 而微观结构又如何影响复合材料的宏观性能等, 仍然是有待深入研究的重要课题。采用溶液共混-共沉淀的方法制备了聚碳酸酯(PC)/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料; 利用正电子湮没寿命谱仪研究了自由体积随温度的变化; 利用三种不同的实验方法: 正电子湮没寿命谱测量、动态力学热分析测量和示差扫描量热测量得到了复合材料变化趋势一致的玻璃化转变温度(T_g), 都是随着碳纳米管含量的增加而降低。

关键词: 碳纳米管; 正电子湮没寿命; 玻璃化转变温度; 聚碳酸酯; 复合材料

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0358-05

Investigation of the Glass Transition of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites

YAN Xiaoli^{1,2}, DUAN Pei^{1,2}, ZHANG Lei^{1,3}, WEI Liqiao^{1,3}, XU Bingshe^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Since carbon nanotubes (CNTs) were first discovered in 1990, due to its excellent physical properties, it has become a potential material in many fields, especially in the field of polymers filled with CNTs, which have received increasing attentions. Although significant progress in mechanical, thermal, electrical and rheological properties has been made in developing nanocomposites with different polymer matrices, a general understanding for the mechanism has not yet emerged. In other words, how can the addition of nanofillers affect the microstructure of polymer? And how can the microstructures affect the macroproperties? A major direction in the further development of nanocomposites is finding out the simple structure-property relationship. In this report, polycarbonate (PC)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) composites have been prepared by solution mixing. The influences of temperature on the free volume of MWCNT/PC composites were investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). Three methods, including PALS, dynamic mechanical analysis and differential scanning calorimetry were used to determine the glass transition temperature (T_g) of PC/MWCNT composites. The experimental results indicated that the higher the MWCNT contents, the lower the T_g , which attributes to the large free volume hole and the enhanced polymer mobility in PC/MWCNT composites with higher MWCNT contents.

Key words: carbon nanotubes; positron annihilation lifetime spectroscopy; the glass transition temperature; PC; composites

收稿日期: 2014-06-19

基金项目: 山西省高校科技创新研究项目(2014119); 太原理工大学引进人才科研启动基金(tyut-rc201349a); 太原理工大学校基金(1205-04020102)

第一作者: 闫晓丽, 女, 1985年生, 博士, 讲师, Email: hubuy-anxiaoli@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.05

1 前言

碳纳米管自发现以来, 由于其独特的结构, 优异的物理、化学等性能使其在很多领域都有潜在的应用价值, 尤其是作为高分子材料改性的填料而备受广大科研工作者的关注。但是碳纳米管的惰性表面以及高表面能导致

了碳纳米管较低的溶解性及界面相容性,使其在溶液和聚合物基体中都难以很好的分散。通过使用恰当的制备方法,制备出碳纳米管分散良好的碳纳米管/聚合物纳米复合材料,碳纳米管的优异性能传导至聚合物基体材料,才能得到具有特殊性能的功能材料。目前,碳纳米管对高分子材料的力学、导电、导热、阻尼、光学、阻燃等性能方面的改进都有了很大的进步^[1-8]。

玻璃化转变是表征非晶聚合物最重要的参数,因为在玻璃化转变温度(T_g)处聚合物会发生物理特性的动态变化,比如热熔、热膨胀系数、粘滞系数等。而观察玻璃化转变和确定玻璃化转变温度最常用的方法是测量聚合物的比热容、模量等随温度的变化。近年来研究者们发现自由体积在玻璃化转变温度处也有很明显的变化,用自由体积的概念来分析玻璃化转变也是最有效的方法之一^[9-11]。然而,由于实验技术的限制,使得自由体积的测量非常困难,如荧光光谱需要注入示踪物质,而在一定程度上影响了待测自由体积的特性,ESR 和小角 X 射线衍射是间接测量,电镜难于探测 1 nm 以下的微孔洞。与这些方法相比,正电子湮没技术是目前为止可以直接无损探测高分子材料中原子尺度自由体积大小、浓度及分布最灵敏的探针,它在聚合物微观结构研究中具有非常重要的作用。聚合物结构的复杂性和多变性,使得正电子在其中的湮没行为也很复杂。根据聚合物中存在自由体积的结构特点,正电子会优先扩散到高聚物的自由体积孔洞中。研究正电子在聚合物中的湮没特征就是研究电子偶素的形成与湮没,描述聚合物中电子偶素形成的理论即为自由体积模型,电子偶素 Ps 会优先在自由体积中形成并湮没,所以它能够直接地给出聚合物中纳米量级的自由体积孔洞的大小、数量以及分布,这是其他实验方法无法实现的。

本文中我们利用正电子这一可以原位无损探测到聚合物中纳米量级自由体积特性的灵敏探针,结合动态力学热分析测试(DMA)和示差扫描量热测试(DSC)来研究多壁碳纳米管的加入对多壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料玻璃化转变温度的影响。

2 实验

2.1 样品制备

采用溶液共混-共沉淀的方法制备多壁碳纳米管/聚碳酸酯纳米复合材料。首先,将聚碳酸酯粉末(购买于广州洋达塑料有限公司,比重为 1.2)在 110 °C 下真空干燥 24 h。其次,将多壁碳纳米管(购买于深圳纳米港,其纯度 > 97%,管径为 10~20 nm,长度在 5~15 μm 之间)加入四氢呋喃溶液中,并进行超声分散使其均匀分散在

四氢呋喃溶液中;同时,聚碳酸酯粉末也被单独溶解在四氢呋喃溶液中,并进行磁力搅拌使其溶解在四氢呋喃溶液中。然后,将这两种溶液混合并进行超声分散和磁力搅拌,尽可能地使其成为均匀溶液。最后,将分散好的混合溶液逐滴倒入甲醇溶液中,立刻会有沉淀物析出,过滤沉淀物真空干燥后,得到聚碳酸酯/多壁碳纳米管复合材料粉末。聚碳酸酯/多壁碳纳米管复合材料粉末用放电等离子烧结成直径 2 cm,厚度为 1.5 mm 的圆片。共制备出两种不同比份碳纳米管的复合材料,复合材料中 MWCNT 的质量分数为:2%,4%,另外还用放电等离子烧结了纯的 PC 样品,以作对比实验。

2.2 正电子湮没寿命谱测试(PALS)

正电子湮没寿命谱测量是采用 ORTEC-583 恒比定时电路组成的快-快复合系统,系统的时间分辨率是 280 ps。测试样品是直径为 2 cm,厚度为 1.5 mm 的圆片。源强为 20 μCi 的 ^{22}Na 正电子源被两片相同样品夹在中间,构成三明治夹心结构。正电子湮没寿命谱测量的样品所处的温度范围为 310~418 K,每间隔 10 K 或者 5 K 测一个寿命谱。正电子源和样品被放置在装有氮循环冷却装置的真空系统中,每个温度点的误差仅为 ±0.5 K。利用分离寿命谱解谱程序(PATFIT)^[12]来解包含有 10^6 计数的寿命谱。为降低人为因素的影响,一般都用统一的参数去拟合每一个寿命谱而且保证拟合优度小于 1.2,得到的三个寿命分量 $\tau_1 \approx 180$ ps, τ_2 在 400~450 ps 之间, τ_3 在 1.3~2.6 ns 之间。第一寿命分量 τ_1 和第二寿命 τ_2 归因于仲电子偶素(p-Ps)湮没和正电子的自由湮没,而第三寿命分量 τ_3 表示正态电子偶素(o-Ps)在聚合物基体自由体积中的 pick-off 湮没,而且 τ_3 与自由体积孔洞的平均半径有如下关系,见式(2.1)和(2.2)^[13]:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (2.1)$$

$$V = 4\pi R^3/3 \quad (2.2)$$

其中 R 是自由体积半径,参数 ΔR 为电子层的厚度,可由实验拟合决定,对于高聚物, $\Delta R = 0.1656$ nm^[14]。本文主要通过分析该分量来研究高分子纳米复合材料的微观结构。

2.3 微观形态分析

SEM 观察:本文研究中使用的 SEM 是日本 HITACHI 公司的 S-4800 型,主要用来研究多壁碳纳米管在聚合物材料聚碳酸酯基体中的分散状况。用于 SEM 观察的样品必须是没有被污染的新鲜断面,所以作者团队将复合材料样品在液氮中脆断,并将此新鲜断面朝上放置在导电金属上,用导电胶固定,最后在此断面表面喷上金或铂。

2.4 动态力学热分析测试(DMA)

用于测试多壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料热力学性质的动态力学热分析仪是美国 Perkin Elmer 公司生产的 PYRIS 系列 7e 型 DMA 测试仪,采用的是三点弯曲模式。样品测试温度是从 303 K 加热到 453 K,加热速率是 2 K/min,样品的规格为 $20 \times 5 \times 1.5$ mm,测试频率为 1 Hz。本实验主要用其来确定样品的玻璃化转变温度。

2.5 示差扫描量热测试(DSC)

示差扫描量热法测量使用的是美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris 1 型示差扫描量热仪,具体测试过程如下:称取 8 mg 样品在小铝盘中并选择一空铝盘做参比;样品从室温以 20 K/min 的升温速率升温到 450 K 以去除样品的热历史;以相同的速率降温到 330 K 后再次升温到 450 K。我们取第二次升温过程中的实验数据来分析多壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。

3 结果与讨论

3.1 复合材料中多壁碳纳米管的分散状态

图 1 是多壁碳纳米管在聚碳酸酯基体中分散状况的 SEM 照片。图中显示 MWCNT 在聚合物 PC 基体中均匀分散且没有明显的团聚发生。作者团队认为这是因为在样品制备过程中的超声分散时 PC - MWCNT 之间的范德瓦尔斯力大于 MWCNT 管间的相互作用力,阻止了 MWCNT 的团聚而使其在聚合物基体中均匀分散。

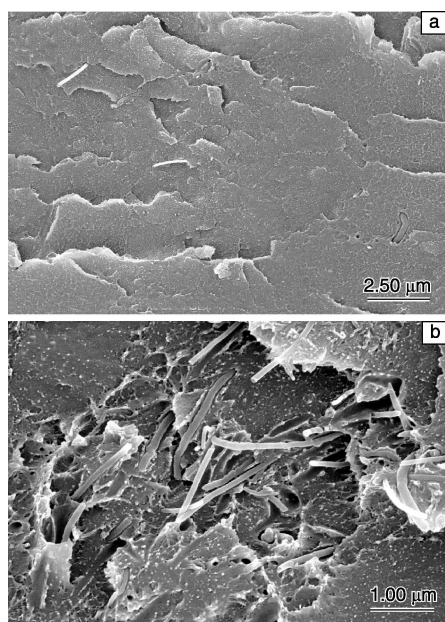


图 1 不同 MWCNT 含量 MWCNT/PC 复合材料的 SEM 照片:
(a)2 w/%, (b)4 w/%

Fig. 1 SEM images of MWCNT/PC composites with different MWCNT content: (a)2 w/% and (b)4 w/%

3.2 玻璃化转变温度的测量

图 2a 是由正电子湮没寿命谱(PALS)测量得到的 MWCNT/PC 复合材料 o-Ps 寿命(τ_3)随温度的变化曲线。图 2a 中 τ_3 随温度的升高而增大,说明由于自由体积孔洞的热膨胀效应而使自由体积尺寸增大。从图 2a 中可以看出不同的温度区域, o-Ps 寿命随温度变化的斜率即 $d\tau_3/dT$ 有明显变化,说明了随着温度的升高,复合材料发生了结构转变。为确定复合材料的结构转变温度,我们利用最小二乘法对 o-Ps 寿命随温度的变化关系进行线性拟合。PC 及复合材料的 T_g 可以由不同温度段的两条拟合直线的交点来确定^[15], 如图 2a 中箭头标出的温度

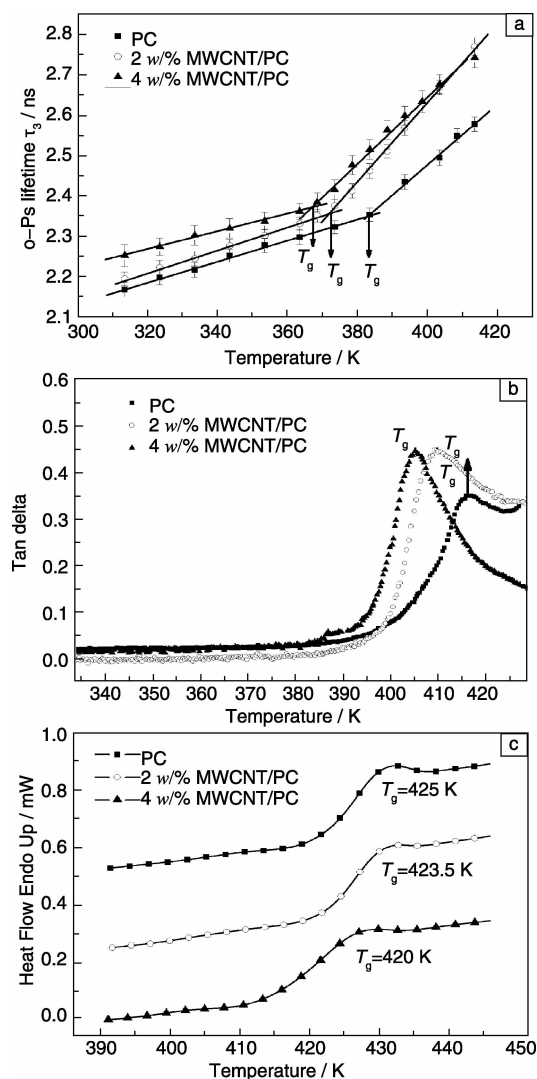


图 2 MWCNT/PC 复合材料: (a) o-Ps 寿命(τ_3)随温度的变化曲线; (b) 阻尼因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线; (c) DSC 升温曲线

Fig. 2 MWCNT/PC composites: (a) the curve of change of o-Ps lifetime with temperature, (b) the curve of change of damping factor($\tan\delta$) with temperature, (c) the curve of DSC warming

(383.5, 372, 366 K) 分别为 PC、PC/2w% MWCNT 和 PC/4w% MWCNT 复合材料的玻璃化转变温度。随着 MWCNT 含量的增加, 复合材料的 T_g 在减小, 这与 DSC、DMA 测得的结果是一致的, 见表 1。在 T_g 以下时, 聚合物分子的主链被限制在平衡位置^[16], 只有链端和一部分侧链可以在较小的范围内活动, 因此, 随着温度的升高, o-Ps 寿命 τ_3 和自由体积的增加都比较缓慢; 一旦温度上升到 T_g 以上后, 主链开始解冻, 且随着温度的升高, 活性越来越强, 导致 o-Ps 寿命 τ_3 和自由体积迅速增加。

动态力学热分析仪 (DMA) 可以表征 MWCNT/PC 复合材料的粘弹性能。储能模量 (E') 反映材料粘弹性中的弹性成分 (可逆的), 表征材料的刚度, 描述了与周期性应力同相的样品响应; 损耗模量 (E'') 与材料在周期中以热的形式消耗的能量成正比 (不可逆的), 反映材料粘弹性中的粘性成分; 阻尼因子 ($\tan\delta$) 是 E' 与 E'' 的比值, 是材料阻尼性能的量度。利用 DMA 测量得到的 $\tan\delta$ 的峰值来确定样品的 T_g , 如图 2b 所示, 复合材料的 T_g 是随着碳纳米管的增加而降低的, 与 PALS 和 DSC 得到的结果是一致的。

图 2c 是多壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料示差扫描量热测试 (DSC) 的升温曲线。从图中可以看出当温度在 400 ~ 430 K 范围之内时, DSC 曲线有很明显的突变, 说明在此温度区间复合材料发生了玻璃化转变。由此我们从 DSC 实验中得到了复合材料的玻璃化转变温度 (T_g), 具体值见表 1。表中的实验数据指出 T_g 随着碳纳米管含量的增加而降低, 与 PALS 和 DMA 得到的结果是一致的。

表 1 PALS, DMA 和 DSC 测得的玻璃化转变温度 T_g /K

Table 1 Measured glass transition temperature by PALS, DMA, and DSC

Sample	PALS	DMA	DSC
Neat PC	383.5	416	425
PC/2 w/% MWCNT	372	409	423.5
PC/4 w/% MWCNT	366	406	420

三种不同的测试方法, PALS、DMA 和 DSC 得到的 T_g 都是随着碳纳米管含量的增加而降低。主要可以解释为以下两个原因: 一方面, MWCNT 的加入使 PC 基体中分子链的构型发生了变化, 部分分子链的堆积模式被扰乱, 原先紧密堆积的大量分子链段被吸引到 MWCNT 的周围, 使得 PC-MWCNT 界面附近产生了大量的可供分子链自由运动的空间, 即自由体积增加^[17-18]; 另一方面, 自由体积的增加使得部分分子链活性增强而降低了 T_g ^[9, 19-20]。

从表 1 可以看出: 用正电子湮没寿命测量得到的 T_g 值比 DMA 和 DSC 得到的值要低。主要可归结于以下两个方面^[10, 21-24]: 一是在测量过程中样品所处的状态不同, PALS 每个温度点所需的测试时间大约在 4 h 以上, 在这样长的时间里, 被测量的聚合物的弛豫过程都基本完成, 体系已经基本处于准平衡态, 而 DSC 和 DMA 测试的整个过程只需要几分钟, 样品处于非平衡态。在玻璃化转变温度附近, 样品的弛豫时间会明显影响分子链的结构, 对 T_g 的确定有很大的影响, 所以使得不同方法得到的 T_g 值存在差异; 二是 PALS、DMA 和 DSC 的测量机理不同。在玻璃化转变发生过程中, 很多物理量都会发生急剧变化, 如自由体积, 热膨胀率以及力学性能等。PALS 是利用自由体积的变化率来标定 T_g 的, DSC 是根据热容的差异来标定 T_g 的, 而 DMA 是根据模量的变化来标定的。自由体积、热容和模量对玻璃化转变的灵敏度不同, 因此这 3 种实验方法得到的 T_g 值不同。比较这几种测量方法, 认为正电子方法测量结果更趋合理。

4 结 论

本文采用溶液共混-共沉淀的方法制备了聚碳酸酯 (PC)/多壁碳纳米管 (MWCNT) 复合材料。利用 3 种不同的实验方法, 正电子湮没寿命测量, 动态力学热分析测量及示差扫描量热法得到了 MWCNT/PC 复合材料变化趋势一致的玻璃化转变温度, 都是随着碳纳米管含量的增加而降低。这是由于随着碳纳米管的增加, 复合材料的自由体积增大以及聚合物分子链的活动性增强造成的。

参考文献 References

- [1] Sui X M, Giordani S, Prato M, *et al.* Effect of Carbon Nanotube Surface Modification on Dispersion and Structural Properties of Electrospun Fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(23): 233 113.
- [2] Haggemueller R, Zhou W, Fischer J E, *et al.* Production and Characterization of Polymer Nanocomposites with Highly Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, 3(1-2): 105-110.
- [3] Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M, *et al.* Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(9): 1 186-1 191.
- [4] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A. Carbon Nanotubes: The Route toward Applications [J]. *Science*, 2002, 297(5 582): 787-792.

- [5] Barrau S, Demont P, Perez E, *et al.* Effect of Palmitic Acid on the Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes-Epoxy Resin Composites [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9 678 – 9 680.
- [6] Du F, Fischer J E, Winey K I. Effect of Nanotube Alignment on Percolation Conductivity in Carbon Nanotube/Polymer Composites [J]. *Physical Review B*, 2005, 72 (12): 121 404.
- [7] Biercuk M J, Llaguno M C, Radosavljevic M, *et al.* Carbon Nanotube Composites for Thermal Management [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (15): 2 767 – 2 769.
- [8] Huang H, Liu C H, Wu Y, *et al.* Aligned Carbon Nanotube Composite Films for Thermal Management [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17 (13): 1 52 – 1 656.
- [9] Gong Z, Gong J, Yan X, *et al.* Investigation of the Effects of Temperature and Strain on the Damping Properties of Polycarbonate/Multiwalled Carbon Nanotube Composites [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(38): 18 468 – 18 472.
- [10] Zhu Y, Zhou W, Wang J, *et al.* Study on Damping Mechanism Based on the Free Volume for CIIR by PALS [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39): 11 388 – 11 392.
- [11] Zhou W, Wang J, Gong Z, *et al.* Investigation of Interfacial Interaction and Structural Transition for Epoxy/Nanotube Composites by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 0219041 – 0219043.
- [12] Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E, *et al.* Program System for Analysing Positron Lifetime Spectra and Angular Correlation Curves [J]. *Computer Physics Communications*, 1981, 23 (3): 307 – 335.
- [13] Tao S J. Positron Annihilation Studies of Fluids [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1972, 56: 5 499 – 5 510.
- [14] Nakanishi H, Wang S J, Jean Y C. *Positron Annihilation Studies of Fluids*[M]. World Singapore: Science, 1987.
- [15] Hagiwara K, Ougizawa T, Inoue T, *et al.* Studies on the Free Volume and the Volume Expansion Behavior of Amorphous Polymers [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, 58(5–6): 525 – 530.
- [16] Consolati M, Kansy J, Pegoraro M, *et al.* Positron Annihilation Study of Free Volume in Cross-Linked Amorphous Polyurethanes Through the Glass Transition Temperature [J]. *Polymer*, 1998, 39(15): 3 491 – 3 498.
- [17] Bershtein V A, Egorova L M, Yakushev P N, *et al.* Molecular Dynamics in Nanostructured Polyimide-Silica Hybrid Materials and Their Thermal Stability [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(10): 1 056 – 1 069.
- [18] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. Polyimide-Side-Chain Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites for Low – Dielectric Film Applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (19): 3 721 – 3 727.
- [19] Jin S H, Choi D K, Lee D S. Electrical and Rheological Properties of Polycarbonate/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313 – 314: 242 – 245.
- [20] Montazeri A, Pourshamsian K, Riazian M. Viscoelastic Properties and Determination of Free Volume Fraction of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composite Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis [J]. *Materials and Design*, 2012, 36: 408 – 414.
- [21] Kilburn D, Bamford D, Lüpke T, *et al.* Free Volume and Glass Transition in Ethylene/1-Octene Copolymers: Positron Lifetime Studies and Dynamic Mechanical Analysis [J]. *Polymer*, 2002, 43(25): 6 973 – 6 983.
- [22] Consolati G, Kansy J, Pegoraro M, *et al.* Positron Annihilation Study of Free Volume in Cross-Linked Amorphous Polyurethanes Through the Glass Transition Temperature [J]. *Polymer*, 1998, 39(15): 3 491 – 3 498.
- [23] Bas C, Wübbenhorst M, Cangialosi D, *et al.* In Correlations between Macroscopic and Nanoscopic Characteristics of Polymer Networks, e-Polymers 2005, 2005.
- [24] Gong W, Mai Y, Zhou Y, *et al.* Effect of the Degree of Branching on Atomic-Scale Free Volume in Hyperbranched Poly[3-ethyl-3-(hydroxymethyl) oxetane]. A Positron Study [J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (23): 9 644 – 9 649.

(编辑 盖少飞)