

碳纳米管对 PP/SPTW 复合材料力学性能的影响

张峻岭

(东莞职业技术学院, 东莞 523808)

摘要: **目的** 研究不同含量的多壁碳纳米管(CNT)对聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料力学性能的影响。**方法** 将经表面改性处理的多壁碳纳米管与改性过的六钛酸钾晶须、聚丙烯(PP)、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH),采用熔融共混法,利用双辊开炼机熔融共混制得 PP/PP-g-MAH/SPTW/碳纳米管复合材料。比较不同含量的改性多壁碳纳米管对 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料力学性能的影响。**结果** 多壁碳纳米管表面经过混酸处理后,在复合材料中分散均匀,与聚合物基体界面间结合良好,对复合材料起到增韧增强作用,但是当碳纳米管质量分数较大时,开始出现团聚现象,反而使复合材料的力学性能降低。**结论** 当碳纳米的质量分数为 0.5%左右时,复合材料力学性能最佳。

关键词: 多壁碳纳米管; 聚丙烯; 六钛酸钾晶须; 复合材料; 包装容器

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0074-05

Effects of Carbon Nanotubes on Mechanical Properties of PP/SPTW Composite

ZHANG Jun-ling

(Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of multi-walled carbon nanotubes (CNT) of different contents on the mechanical properties of polypropylene/potassium hexatitanate whisker composite. The multi-walled CNT subject to surface modification treatment and the modified potassium hexatitanate whisker, polypropylene (PP) and maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) were prepared into PP/PP-g-MAH/SPTW/carbon nanotube composite with the two roll mill in the melt-blending method. The effects of modified multi-walled CNT of different contents on the mechanical properties of PP/PP-g-MAH/SPTW composite were compared. The multi-walled CNT surface treated by mixed acid was distributed uniformly in the composite and well bonded with the polymer matrix interface, which toughened and strengthened the composite. However, when the CNT was of larger mass fraction and began to agglomerate, the mechanical properties of the composite would be reduced instead. When the CNT mass fraction is around 0.5%, the composite has the best mechanical properties.

KEY WORDS: multi-walled carbon nanotubes; polypropylene; potassium hexatitanate whisker; composite; packaging containers

聚丙烯作为通用型热塑性塑料,由丙烯单体聚合而成,因其密度小、易加工、无毒,有良好的力学性能、耐疲劳屈服性和耐应力龟裂性,并且可以回收再次利用,常用其作为塑料包装容器。聚丙烯收缩率大,表面易划伤、易老化,并且其分子链含有甲基,增大了整个分子链刚性,降低了其冲击性能,从而限制了其在电器的包装结构壳体材料、特种功能包装箱体、

大型包装容器上的应用,因此对聚丙烯进行改性的研究是目前包装容器领域的热门课题之一^[1-2]。

无机晶须是近年来开发出来的针状单晶纤维材料,其单晶体中原子排列整齐,几乎可以克服多晶材料的各种缺陷。由于其具有界面规整、长径比高、强度高、结构纤细以及模量高等优点,经过改性能在聚合物中均匀分散,起到骨架支撑作用,形成聚合物-晶须复合材

收稿日期: 2016-06-04

基金项目: 2017 年东莞市社会科技发展项目 (2017507156404); 东莞职业技术学院科研基金 (2016a12)

作者简介: 张峻岭 (1976—), 男, 硕士, 东莞职业技术学院高级工程师、副教授, 主要研究方向为包装工程与技术。

料，进而使聚合物表现出良好的力学性能^[3-4]。碳纳米管作为一种新材料，其独特的管状结构决定其具有特殊的物理化学性能，其具有比表面积和长径比大，力学强度高，热稳定性和导热性好，并且受力不易变形等优点。将碳纳米管作为改性材料添加到工程塑料中，可借助其优良的性能进一步提高工程塑料的总体性能，扩大工程塑料的使用领域。

虽然碳纳米管在成本方面较其他粒子或者纤维填料不具有优势，但是大量文献已报道碳纳米管对复合材料综合性能的提高是其他纳米粒子或者纤维填料无法比拟的，并且添加量很少时就能达到优良的效果，因此文中拟通过碳纳米管改性聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料的研究，希冀扩大聚丙烯复合材料在特种包装容器中的应用，同时为包装领域中其他复合材料的研究提供一定的参考。

1 实验

1.1 主要原料和仪器

主要原料：聚丙烯，K8003，独山子石油化工股份有限公司；马来酸酐接枝聚丙烯，KH PP-GMAH 01，海尔科化；六钛酸钾晶须，直径为 0.5 μm，长度为 5 μm，上海典扬实业有限公司；碳纳米管，内径为 5~10 nm，外径为 10~20 nm，长度为 10~30 nm，中国科学院成都有机化学有限公司；硅烷偶联剂，KH-550，无色液体，南京道宁化工有限公司。

主要仪器：摆锤冲击试验机，ZBC7501-B，美特斯工业系统（中国）有限公司；精密开炼机，ZG-120，东莞正工精密检测仪器设备厂；箱式电阻炉，SX2-2.5-10，浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂；塑料粉碎机，SWP/l60，青岛胶州市宏达塑料辅机厂；平板硫化机，TP1400，上海沃迪科技有限公司；万能制样机，ZHY-W，河北省承德实验机厂；高速混合机，SHR-10A，张家港市星火降解设备机械厂；电子万能试验机，CMT-4304，美特斯工业系统（中国）有限公司；SEM，JEOL-2010，日本电子株式会社。

1.2 样品制备

称取 4 g 硅烷偶联剂 KH550 置于 980 mL 的无水乙醇中，40 ℃水浴，搅拌 10 min，制成硅烷偶联剂/乙醇溶液，然后称取 200 g 钛酸钾晶须，置于偶联剂/乙醇溶液中，水浴温度 50 ℃搅拌 1.5 h，最后置于 80 ℃烘箱中烘干，制得硅烷偶联剂 KH550 改性的钛酸钾晶须^[5]。

按 H₂SO₄ 和 HNO₃ 体积比为 1 : 1 来配制 300 mL 混酸，置于三口烧瓶中，然后加入 2 g 多壁碳纳米管，同时连接上回流装置。将三口烧瓶置于加热装置中，120 ℃处理 3 h。然后过滤，并用去离子水洗涤至中

性，最后置于 80 ℃真空干燥箱中干燥 4 h，制得表面处理多壁碳纳米管^[6]。

将聚丙烯、马来酸酐接枝聚丙烯和改性六钛酸钾晶须加入高速混合机中混合均匀，同时将双辊开炼机前、后辊温度分别设置为 175 和 170 ℃。待开炼机温度达到设定温度后按照表 1 中的配比，将混合均匀的聚丙烯、马来酸酐接枝聚丙烯和改性六钛酸钾晶须加入开炼机中混炼 5 min。然后，将碳纳米管加入开炼机熔融、混炼，3 min 后从开炼机上出片。将片状物料在粉碎机中粉碎，并将粉碎后的物料置于模具中，使用平板硫化机压制成板材（热压条件：上下板温度为 180 ℃，预热熔融 10 min，热压 8 min，冷压 10 min，压力 10 MPa），最后用万能制样机将压制的板材裁切成规定尺寸的标准样条进行性能测试。

表 1 复合材料的配比

Tab.1 Components of composite materials

编号	PP	PP-g-MAH	SPTW	CNT	CNT 质量分数/%
1	100	10	10	0	0
2	100	10	10	0.12	0.1
3	100	10	10	0.36	0.3
4	100	10	10	0.6	0.5
5	100	10	10	1.21	1

注：PP，PP-g-MAH，SPTW，CNT 的数值分别代表份数。

1.3 测试与表征

冲击强度测试按照 GB/T 1843—2008，拉伸强度测试按照 GB/T 1040.1—2006，弯曲强度测试按照 GB/T 9341—2008。

2 结果与讨论

2.1 弯曲强度

多壁碳纳米管含量对聚丙烯复合材料弯曲强度的影响见图 1a。可以看出，复合材料的弯曲强度随着碳纳米管含量的增加而增加，当碳纳米管的质量分数为 0.5%左右时，复合材料的弯曲强度达到最大值 60.29 MPa，随着碳纳米管含量的继续增加，复合材料的弯曲逐渐降低。这主要是因为碳纳米管经改性后，提高了其与聚合物基体的粘结强度，同时也改善了其在复合材料中的分散性；再者，适量的六钛酸钾晶须在复合材料中均匀分散且交织成网状结构，而碳纳米管可以起到桥接作用，进一步完善网状结构，减小聚合物因各向异性而在复合材料内部形成的缺陷，同时完善的网状结构能够提高能量的传递，当复合材料受到外界应力时能够有效地传递给晶须和碳纳米管，而碳纳米管因其管状结构具有大的力学强度，并

且受力不易变形,进而显著提高复合材料的机械强度^[7-10]。虽然碳纳米管表面经过处理,但是随着其含量的逐渐增加,碳纳米管在聚合物基体中开始发生团聚,并且在团聚处形成缺陷,受到外力作用时,复合材料在缺陷处首先遭到破坏,降低复合材料的弯曲强度^[11]。

2.2 拉伸强度

多壁碳纳米管含量对聚丙烯复合材料拉伸强度的影响见图 1b。可以看出,碳纳米管的加入,聚丙烯复合材料的拉伸性能得到显著提高,当碳纳米管的质量分数为 0.5% 左右时,聚丙烯复合材料的拉伸性能达到最大值 49.62 MPa。这主要是因为碳纳米管经改性后,提高了其在聚丙烯基体中的分散性,能够进一步提升复合材料中六钛酸钾晶须网状骨架承载力,同时其还被聚丙烯基体材料紧密包裹,界面间结合良好,复合材料受到外界应力时,断裂面大部分出现在聚丙烯包裹层和基体间,使得碳纳米管能够吸收大量能量,说明碳纳米管能够进一步增加聚丙烯复合材料的刚度,有利于提高复合材料的抗变形能力^[12]。虽然碳纳米管表面经过处理,表面活性有所降低,但是其比表面积大,随着质量分数的增大,其分散性开始降低,出现团聚,从而产生应力集中,在两者界面间发生相对位移,使应力不能够有效地传递,减弱碳纳米管强度潜能的发挥,从而导致聚丙烯复合材料的拉伸强度逐渐降低^[11]。

2.3 冲击强度

多壁碳纳米管含量对聚丙烯复合材料冲击强度的影响见图 1c。可以看出,加入表面处理后的碳纳米管,复合材料的冲击强度明显提高。与聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料相比,添加质量分数为 0.5% 左右的碳纳米管,复合材料的冲击强度从 30.5 kJ/m² 提高到 45.49 kJ/m²,提高了 49.1%。这是因为碳纳米管经过混酸处理后,使其表面能下降,提高其在聚丙烯基体中的分散性,碳纳米管还可以充当晶核,降低聚丙烯结晶成核能垒,提高聚丙烯基体的结晶度,同时由于碳纳米管数目较多,生长过程中晶粒因易相互碰到而停止生长,因此其具有细化晶粒的作用,克服大晶粒界面间应力集中的缺陷。受到外界冲击作用时,应力更易分散,因此碳纳米管对聚丙烯复合材料具有良好的增韧效果^[13-14]。随着碳纳米管质量分数的继续增大,容易发生团聚现象,造成结构缺陷,形成应力开裂点,进而导致复合材料韧性降低^[11-15]。

2.4 冲击断面

含有不同质量分数的碳纳米管复合材料冲击断面的 SEM 图见图 2。从图 2a 可以看出,六钛酸钾晶

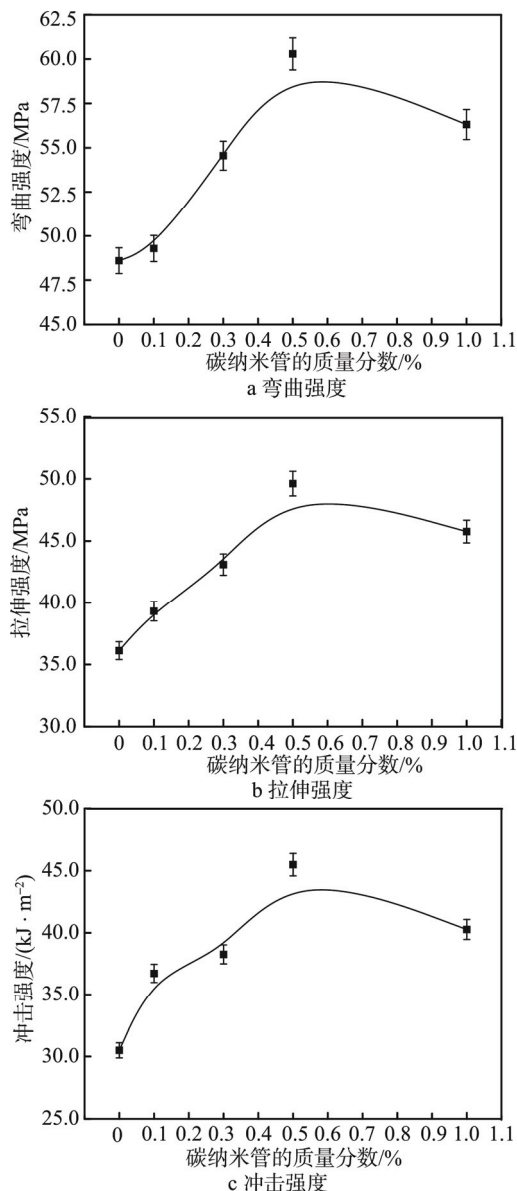


图1 不同质量分数多壁碳纳米管复合材料的力学性能

Fig.1 Mechanical property of composite under different content CNTS

须均匀分散在聚合物基体中^[16],在聚合物材料受到外界应力时,能够有效传递应力。图 2b—e 中含有不同质量分数的碳纳米管,其中明亮点状物是被聚丙烯基体包裹的碳纳米管凸头,碳纳米管质量分数较低时,凸头之间的距离较大,说明碳纳米管在聚丙烯基体中均匀分散,未发生团聚现象。碳纳米管在复合材料基体中均匀分散,被基体紧密包裹,且两者界面间结合良好,说明碳纳米管对复合材料起到一定的增韧增强作用。当碳纳米管质量分数较大时,开始出现团聚现象,从图 2e 可以明显看出。复合材料在团聚处形成结构缺陷,受到外界应力时,极容易从缺陷处断裂,这与上述试验结果一致。

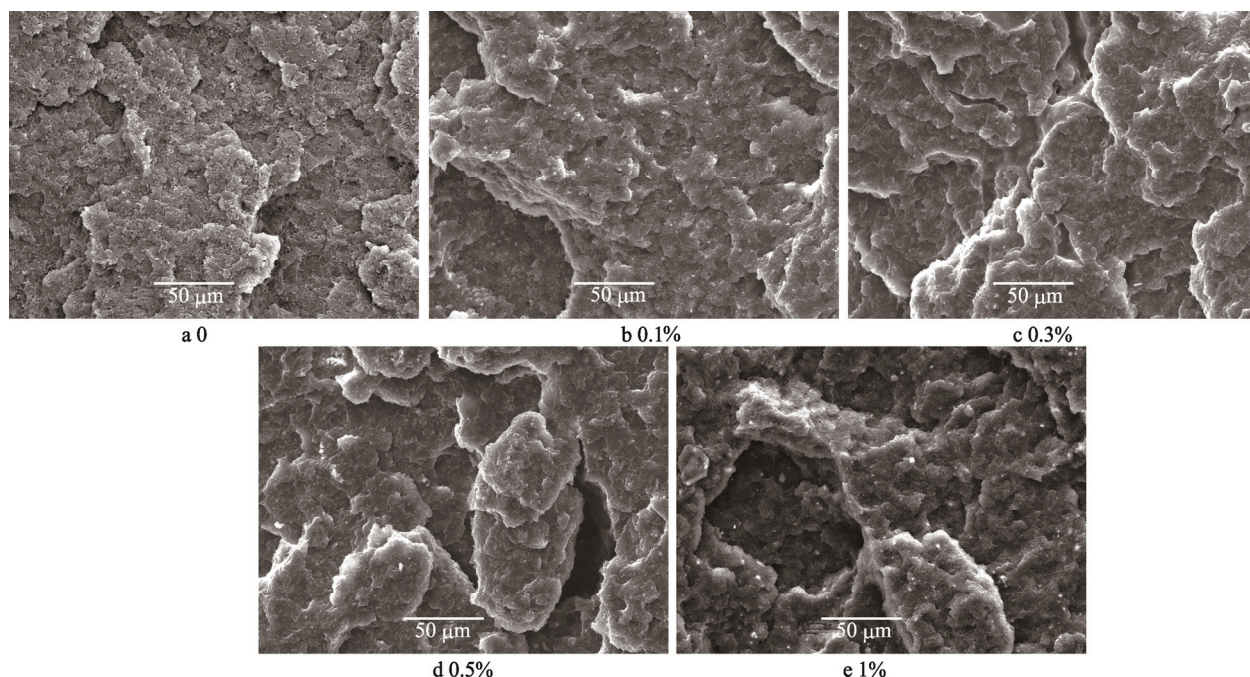


图2 不同质量分数多壁碳纳米管复合材料冲击断面的 SEM 照片
Fig.2 The SEM images of the cross-section of composite with different content of CNTS

3 结语

碳纳米管经过混酸处理后,与复合材料间相容性良好,充分发挥出自身良好的物理化学性能,显著提高聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料的力学性能。碳纳米管的质量分数为 0.5% 时,碳纳米管对聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料起到增韧增强作用,但是当碳纳米管质量分数超过 0.5% 时,碳纳米管在聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料中开始出现团聚现象,形成结构缺陷,使复合材料的力学性能反而减小。碳纳米管的质量分数为 0.5% 左右时,聚丙烯/六钛酸钾晶须/碳纳米管复合材料的力学性能最佳。

参考文献:

- [1] 连荣炳, 徐名智, 李强, 等. 玻纤增强聚丙烯复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(8): 40—44.
LIAN Rong-bing, XU Ming-zhi, LI Qiang, et al. Study on Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composite[J]. Plastic Science and Technology, 2008, 36(8): 40—44.
- [2] BLEDZKI A, HEIM H P, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012(1): 719—738.
- [3] 周健, 王毓琦. 钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 21—24.
ZHOU Jian, WANG Yu-qi. Study on Property of PP Modified with Potassium Titanate Whisker[J]. Engineering Plastics Applications, 2005, 33(11): 21—24.
- [4] XU Zhao-zan, HUANG Jian-qian, CHEN Ming-jun, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(10): 2011—2020.
- [5] 张峻岭, 魏风军, 张颜粉, 等. 不同偶联剂改性 PTW 对 PP/GF 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(11): 80—83.
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun, ZHANG Yan-fen, et al. Different Coupling Agent Modified Effect of PTW on PP/GF Properties of Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(11): 80—83.
- [6] 段志伟, 揭晓华, 张艳梅. 多壁碳纳米管的酸处理工艺研究[J]. 材料导报, 2012, 26(8): 28—30.
DUAN Zhi-wei, JIE Xiao-hua, ZHANG Yan-mei. Research on Acid Treatment of Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. Materials Review, 2012, 26(8): 28—30.
- [7] 刘婧, 许文才, 曾国荣, 等. 聚丙烯接枝改性研究[J]. 包装工程, 2007, 28(9): 33—35.
LIU Jing, XU Wen-cai, ZENG Guo-rong, et al. Study on the Graft Modification of Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9): 33—35.
- [8] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.
CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Potassium Titanate Whisker Application in Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(12): 123—126.
- [9] 吴永, 郑安节, 韩飞宇, 等. 一种新型的短纤维加强聚合物发泡复合材料[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 46—47.

- WU Yong, ZHENG An-jie, HAN Fei-yu, et al. A New Type of Short Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Journal of High Polymer, 2008, 29(6): 46—47.
- [10] 王柏臣, 周霞, 尹君山. 碳纳米管混杂环氧树脂/700 复合材料的力学性能[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6): 789—793.
- WANG bai-chen, ZHOU Xia, YIN Jun-shan. Investigation on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Hybrid Epoxy/700 Composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(6): 789—793.
- [11] 张荣, 刘忠柱, 付艳芹, 等. 碳纳米管改性及其聚丙烯基复合材料的研究进展[J]. 上海塑料, 2014(4): 1—6.
- ZHANG Rong, LIU Zhong-zhu, FU Yan-qin, et al. Research Progress of Carbon Nanotubes Modification and Polypropylene/Carbon Nanotubes Composites[J]. Shanghai Plastics, 2014(4): 1—6.
- [12] 余颖, 贾志杰, 曾艳, 等. 碳纳米管增强 PA6 复合材料的机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 198—200.
- YU Ying, JIA Zhi-jie, ZENG Yan, et al. Study on Reinforced Mechanism of Carbon Nanotubes on PA6 Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(3): 198—200.
- [13] 李世云, 闫东广, 王娇龙. 碳纳米管/聚丙烯复合材料的制备与研究[J]. 广州化工, 2012, 40(19): 43—44.
- LI Shi-yun, YAN Dong-guang, WANG Jiao-long. Preparation and Study on Carbon Nanotubes/Polypropylene Composite Materials[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2012, 40(19): 43—44.
- [14] 周团元, 梁基照. 多壁碳纳米管含量对 PP/多壁碳纳米管复合材料热稳定性和结晶的影响[J]. 塑料工业, 2015, 43(11): 81—84.
- ZHOU Tuan-yuan, LIANG Ji-zhao. Effects of Multi-walled Carbon Nanotubes Content on the Thermal Stability and Crystallization of PP/Multi-walled Carbon Nanotube Composites[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(11): 81—84.
- [15] 熊磊, 马宏毅, 王汝敏, 等. KH550 修饰碳纳米管增韧环氧树脂的研究[J]. 航空材料学报, 2009, 29(4): 63—66.
- XIONG Lei, MA Hong-yi, WANG Ru-min, et al. Study on Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified with KH550 on Toughening Epoxy Resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(4): 63—66.
- [16] 张峻岭, 魏风军. SPTW 对聚丙烯复合材料力学性能的影响研究[J]. 包装工程, 2016, 37(13): 14—18.
- ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun. Effects of Six Potassium Titanate Whiskers on Mechanical Properties of Polypropylene Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(13): 14—18.