文章编号：1000-5773(2012)01-0033-08

高压下尼龙1010-单壁碳纳米管复合材料的结晶行为*

王　彪[1]，郑友进[2]，贾晓鹏[2]，马红安[2]，张学全[3]

(1.天津科技大学材料科学与化学工程学院，天津　300457；
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012；
3.中国科学院长春应用化学研究所，吉林长春　130022)

摘要：采用XKY-6×1200MN型六面顶压机，在不同温度、压力条件下处理30 min后制备了尼龙1010(PA1010)-单壁碳纳米管(SWCNT)复合材料的高压结晶样品，通过X射线衍射(XRD)、差热分析仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)，研究了高压处理样品的结晶行为、结构变化及形貌特征。结果表明：在1.0～2.5 GPa压力下，属于高压熔体结晶；在3.0和4.5 GPa压力下属于高压退火处理；高压结晶或高压退火均有助于聚合物片层晶体的增厚，并且高压熔体结晶的增厚效果优于高压退火处理。XRD结果表明，PA1010的三斜晶型在高压处理后保持不变，高压熔体结晶或高压退火都可以使(100)晶面和(010)晶面间距减小，即高压处理致使聚合物分子链紧密堆积。DSC结果表明：在高压熔体结晶过程中，升高压力和温度可以得到片层厚度较大的PA1010晶体；在2.0 GPa、350 ℃下获得的高压结晶样品的熔点和结晶度最高，分别达到208.5 ℃和64.6%。SEM和TEM结果表明：与常压结晶样品相比，高压结晶样品内部出现c轴厚度超过150 μm的大尺寸晶体；SWCNT与PA1010基体之间形成相互穿插的网络结构，刚性的SWCNT作为高压成核剂促进PA1010晶体生长和增厚。

关键词：高压结晶；晶体增厚；尼龙1010；单壁碳纳米管
中图分类号：O521.21；O631.21　　**文献标识码**：A

1　引　言

聚乙烯(PE)折叠链晶体在高压下熔体结晶[1]或在熔融温度附近退火处理[2]时可以形成晶体厚度较大的伸直链晶体。伸直链晶体具有高熔点、高模量和高强度的特点，是热力学上最稳定的一种高聚物聚集态结构。伸直链晶体的熔点为聚合物的平衡熔点，即晶体尺寸(或厚度)无限大时的熔点。Gogolewski[3-4]、Stamhuis[5]等人研究了尼龙6(PA6)、尼龙11和尼龙12在高压下的结晶行为，得出了高压熔体结晶和高压退火后尼龙折叠链晶体可以生成伸直链晶体的结论。此外，研究人员在高压下得到了多种聚合物的伸直链晶体，包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)[6]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)-双酚A型聚碳酸酯(PC)共混体系[7]、聚三氟氯乙烯(PCTFE)[8]、聚偏氟乙烯(PVDF)[9]等，然而，得到的伸直链晶体尺寸较小且增长时间较长，例如，得到c轴厚度为10 μm的PA6伸直链晶体需要90 h，说明长链大分子的动力学问题还没有得到解决。

* **收稿日期**：2010-04-23；**修回日期**：2010-09-01
基金项目：国家自然科学基金(50403006)
作者简介：王　彪(1981－)，男，博士，讲师，主要从事高分子物理与高分子复合材料研究. E-mail：wb22@tust.edu.cn

本研究针对尼龙 1010(PA1010)-单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotube,SWCNT)复合材料在高压(最高达 4.5 GPa)下的结晶行为,深入探讨纳米无机粒子对尼龙类聚合物在高压下结晶晶体的生长机理、结构形态的影响,以及压力、温度、时间等因素对晶体厚度的影响,以期获得片层厚度较大的伸直链晶体,提高其生成速率。

2 实 验

2.1 材料与仪器

PA1010 由石井沟化学制品厂提供,其熔融指数为 10 g/10 min,粘均分子量为1.34×10^4。SWCNT 由深圳纳米港有限公司提供,名义直径、长度、纯度和比表面积分别为 10～30 nm、0.5～40 μm、大于等于 95%和 40～300 m^2/g。

高压设备采用陕西咸阳超硬材料厂生产的 XKY-6×1200MN 型六面顶压机。该六面顶压机采用油压系统推动顶砧运动,具有操作方便、压力均衡的优点,图 1(a)为六面顶压机 6 个顶锤的工作示意图,图 1(b)为测试样品组装图。

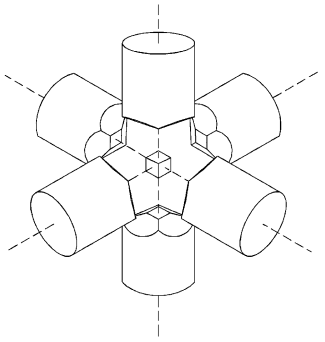


图 1(a) 高压设备示意图

Fig. 1(a) Sketch of high pressure equipment

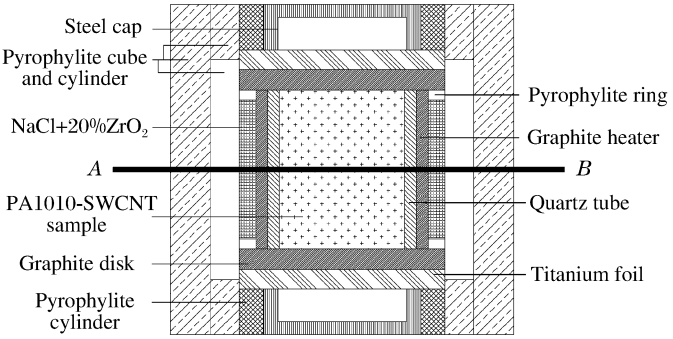


图 1(b) 高压样品组装截面图

Fig. 1(b) Cross-section of high pressure cell assemblage

2.2 样品制备与表征

常压下 PA1010-SWCNT 复合材料在 Haake Polylab Rheomix 混合器中通过熔融共混法制备,其中 SWCNT 的质量分数为 0.5%,将混合均匀的样品加热并填满∅10 mm×12 mm 的石英管,为高压实验做好准备。实验的压力范围为 1.0～4.5 GPa,温度范围为 250～400 ℃,处理时间为 30 min。具体实验过程为:先升压至预定压力,平衡几分钟后再升温至预定温度,保持 30 min 后降温、卸压,取出样品。

采用 Rigaku D/Max 2500V/PC X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)仪对样品进行 XRD 分析(Cu K_α 辐射,$\lambda=0.154\,056$ nm),操作电压和电流分别为 50 kV 和 250 mA,扫描衍射角 2θ 为 1°～30°,扫描速度为 3°/min。采用 Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry,DSC)对样品的熔融结晶性能进行研究。样品量约为 8 mg,充氮气保护。样品以 10 ℃/min 的速率从室温升至 250 ℃,保持 5 min 后,以 10 ℃/min 的速率降至室温,记录样品的熔融和结晶曲线。利用 Philips-30 型场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope,SEM)和 JEM-1011 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)对样品进行观察。SEM 实验中,将样品在液氮中脆断后,对断裂面喷金,用以观测断面形貌。TEM 实验中,加速电压为 100 kV,在常温下通过 Leica Ultramicrotome 对样品进行切片,制得的样品厚度约为 50 nm。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

通常 XRD 峰宽与晶体尺寸有关:如果衍射峰窄且尖锐,说明晶体尺寸较大;而衍射峰变宽,则是由

于形成的晶体尺寸较小所致[10]。常压下 PA1010 折叠链晶体通过熔体等温结晶或低过冷度退火均可形成三斜晶型[11]。PA1010 的(010)晶面由范德华力结合,(100)晶面由氢键结合。图 2 为 Neat PA1010 及 PA1010-SWCNT 复合材料在 250 ℃、不同压力(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 4.5 GPa)下处理 30 min 时的 XRD 曲线。从图 2 可以看出:常压下,PA1010 的(010)晶面衍射峰高约为(100)晶面的一半,峰宽则比(100)晶面衍射峰更宽;高压下,结晶样品的衍射曲线依然显示出(100)和(010)晶面衍射峰,说明高压下 PA1010-SWCNT 复合材料结晶体的晶型没有发生改变,即三斜晶型保持不变;高压下样品衍射峰向大角度方向移动,表明高压熔体结晶或高压退火都可以使(100)和(010)晶面间距减小,即高压处理使聚合物分子链紧密堆积。与常压下制备的 PA1010-SWCNT 复合材料样品相比,1.0～2.5 GPa 压力下结晶样品的(100)晶面衍射峰的相对强度比常压结晶样品稍稍降低,这可能是由于高压在一定程度上破坏了氢键,进而导致由氢键结合的(100)晶面发生滑移[12],有序度降低;随着压力的升高,(100)晶面衍射峰强度稍稍增大。在本实验压力范围内,结晶样品的(010)晶面衍射峰的相对强度比常压结晶 PA1010 样品显著增大,甚至超越(100)晶面衍射峰强度,而衍射峰宽略有减小,这是由于(010)晶面由作用力较弱的范德华力结合,因而高压下其结构易于改变。从衍射峰形可以看出,2.5 GPa 压力下结晶样品的结晶度最大。此外,从图 2 中还可以看出:随着压力升高,结晶样品的(100)和(010)晶面衍射峰强度先升高后降低,这可能与过高的压力冻结了分子链运动有关。

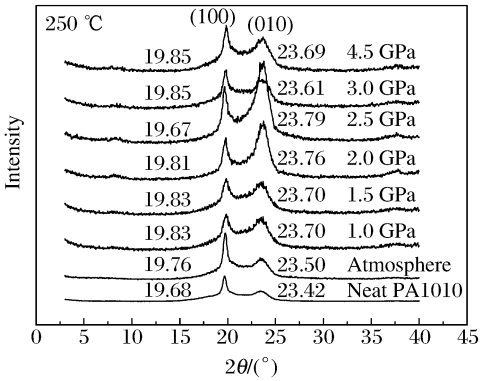


图 2 PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 250 ℃、不同压力下处理 30 min 时结晶样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of PA1010-SWCNT nanocomposites crystallized at 250 ℃ and different pressures for 30 min

3.2 DSC 分析

图 3 为 PA1010-SWCNT 复合材料在 250 ℃、不同压力(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 4.5 GPa)下处理 30 min 的一次熔融曲线。可见:高压结晶样品的熔点均比常压结晶样品高,尤其是在 2.0 GPa 压力下结晶样品的熔点最高,达到 205.4 ℃;高压下结晶样品的熔融峰形变宽;此外,3.0～4.5 GPa 压力下样品的熔融曲线与常压下相似。从样品表面形貌可以观察到,样品未熔融,应属于高温退火。从结晶动力学角度来说,升高压力相当于增加过冷度。因此,对于温度为 250 ℃时,若压力低于 3.0 GPa,属于高压熔体结晶,若压力高于 3.0 GPa,则属于高压高温退火,并且高压熔体结晶更有利于高熔点晶体的生成,这与 Yang 等人[12]得到的 PA1010 熔点随压力增加而升高的结论一致。从图 3 还可以看出,高压样品的低温熔融峰值较常压的熔融峰值有所升高。可见,压力升高,过冷度增加,熔点没有减小反而增大。一般来说,熔点的变化主要有两方面原因:一是

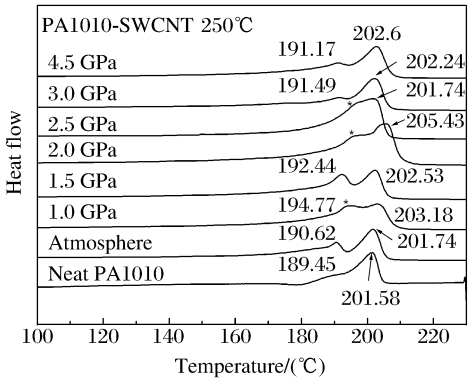


图 3 PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 250 ℃、不同压力下处理 30 min 时结晶样品的一次 DSC 曲线

Fig. 3 First heating DSC curves of PA1010-SWCNT nanocomposites crystallized at 250 ℃ under different pressures for 30 min

生成的晶体片层厚度发生变化，二是生成不同晶型的晶体。由 3.1 节可知，高压熔体结晶或高压退火处理没有改变 PA1010-SWCNT 复合材料的晶型，所以，样品熔点的升高应归因于生成的晶体片层厚度增大。进一步观察图 3 发现：PA1010-SWCNT 复合材料高压熔体结晶样品（如 2.5 GPa 压力下）的熔点明显高于高压退火样品（如 3.0 GPa 下），这是由于在较低温度（250 ℃）下退火，更高的压力（或更大的过冷度）可能会冻结或阻碍分子链运动，从而限制晶体生长，导致生成的聚合物晶体厚度较小。可见，在高压熔体结晶和高压固体退火过程中，压力对聚合物晶体增厚的影响是不同的。

相关的 DSC 参数，如一次熔融焓 ΔH_m、结晶度 X_c 和一次熔融熔点 T_m 列于表 1，其中 Atmosphere 表示常压下结晶的 PA1010-SWCNT 复合材料样品，1.0-250 表示在 1.0 GPa、250 ℃下结晶 30 min 的 PA1010-SWCNT 复合材料样品，其它样品名称依此类推。从表 1 可以看出：2.5 GPa 压力下结晶样品的熔融焓最高，因而其结晶度也最高，达 54.5%；3.0 和 4.5 GPa 压力下结晶样品因高压退火，其熔融焓和结晶度与常压样品相当。

表 1 PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 250 ℃、不同压力下处理 30 min 时结晶样品的 DSC 参数

Table 1 DSC parameters of PA1010-SWCNT nanocomposites crystallized at 250 ℃ under different pressures for 30 min

Sample	ΔH_m/(J/g)	X_c/(%)	T_m/(℃)	Sample	ΔH_m/(J/g)	X_c/(%)	T_m/(℃)
Neat PA1010	78.9		189.45,201.58	2.0-250	104.3	43.0	197.87,205.43
Atmosphere	79.7		190.60,201.74	2.5-250	132.9	54.8	197.29,201.74
1.0-250	91.8	37.8	194.77,203.18	3.0-250	74.8		191.49,202.24
1.5-250	89.1	36.7	192.44,202.53	4.5-250	79.9		191.17,202.60

Note: The crystallinity X_c is obtained by DSC, and $\Delta H_m^0 = 244$ J/g is the equilibrium heat of fusion for PA1010[11].

图 4 为 PA1010-SWCNT 复合材料在 2.0 GPa、不同温度（250、300 和 350 ℃）下处理 30 min 的熔融曲线。可以看出，随着处理温度的升高，先出现多重熔融峰（300 ℃），最终合并为单峰（350 ℃），具体峰值见表 2。这种多重熔融峰现象，在以前的压力熔体结晶[13]和压力溶液结晶[14]都曾报道过。多重熔融峰的出现可能有以下两种原因：(1) 亚稳态晶体的重结晶，(2) 片层间无定形区的次级结晶。本研究中多重熔融峰可能是由于出现了至少两种以上不同片层厚度的晶体所致。这些不同片层厚度的晶体是在恒压下结晶和降温卸压过程中形成的，而且片层厚度依赖于过冷度和冷却速率。因此，高熔点（208.5 ℃）应该归因于 PA1010-SWCNT 复合物片层较厚晶体的熔融。结晶样品熔点的升高过程实际上是晶体片层连续增厚的过程。350 ℃下结晶样品只有一个峰值较高的熔融峰，意味着样品中形成了片层厚度较大的晶体，而且晶体厚度分布变窄。这是因为压力增加，过冷度增大，与较低过冷度下晶体生长相比，高压更有利于折叠链晶体的快速增厚[15]。从表 2 可以看出，随着处理温度的升高，样品的熔融焓增大，结晶度增高，说明生成晶体的完善程度增大，熔融焓由 250 ℃时的 104.3 J/g 增加到 350 ℃时的 157.6 J/g，增加了约 53 J/g，而结晶度从 42.8%增加到 64.6%，增加了约 22%，再次证明了恒压下提高处理温度可增加片层厚度较大晶体的含量。

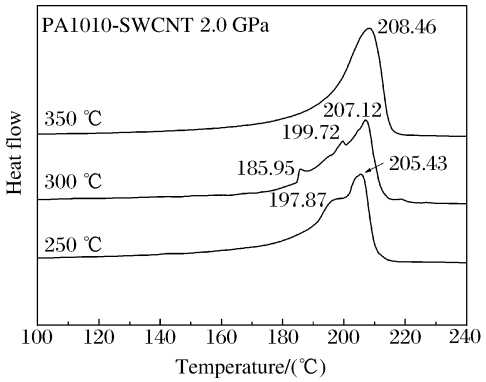


图 4 PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 2.0 GPa、不同温度下结晶样品的一次熔融曲线

Fig. 4 First heating DSC curves of PA1010-SWCNT nanocomposites obtained at 2.0 GPa and different temperature

3.3 SEM 和 TEM 分析

图 5 为 PA1010-SWCNT 复合材料样品在 2.0 GPa、350 ℃下结晶 30 min 的断面 SEM 图像。可以

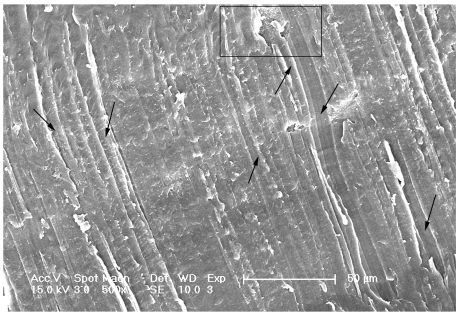
表 2　PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 2.0 GPa、不同温度下结晶样品的熔融峰温、热焓和结晶度

Table 2　Melting peak temperatures, heat of fusion and crystallinity of PA1010-SWCNT nanocomposites crystallized at 2.0 GPa and various temperatures

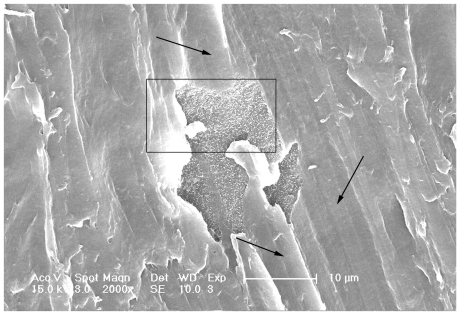
Crystallization temperature/(℃)	Low temperature peak/(℃)	Intermediate temperature peak/(℃)	high temperature peak/(℃)	ΔH_m/(J/g)	X_c/(%)
350			208.46	157.6	64.6
300	185.96	199.72	207.12	135.5	55.5
250		197.87	205.43	104.3	42.8

看出:高压结晶生成了条纹状晶体(如图 5(a)中的箭头所示),而且此晶体表面比较光滑,如图 5(b)中箭头所示。从晶体断面可以看出,SWCNT 在 PA1010 基体中均匀分布,且 SWCNT 与 PA1010 基体之间形成相互穿插的网络结构,如图 5(c)所示,说明在高压结晶过程中 SWCNT 可能作为这类晶体生长的成核种子。高压下在熔体结晶或固体退火过程中,压力、温度和处理时间等条件对晶体的生长和形态结构具有非常重要的影响。Wunderlich 等人[16-17]报道了 PE 在 0.53 GPa 压力下熔体结晶 49 h 后可以得到厚度为 3 μm 的伸直链晶体,而在 0.51 GPa 压力下固体退火 20 h 可以得到厚度为 2 μm 的伸直链晶体;Gogolewski 等人[18]报道了 PA6 在 0.65 GPa 压力下固体退火 90 h 可以得到厚度约为 10 μm 的伸直链晶体;Huang 等人[7]报道了 PET-PC 共混物在 0.2 GPa 压力下熔体结晶 6 h 可得到 c 轴厚度超过 100 μm 的伸直链晶体。这些报道中,最高压力为 0.65 GPa,最少处理时间为 6 h,而在本研究中压力更高(最高达 4.5 GPa)、处理时间更短(30 min)。由图 5 可知,得到的 PA1010-SWCNT 复合材料的 c 轴晶体厚度超过 150 μm,达到了提高晶体厚度的目的。

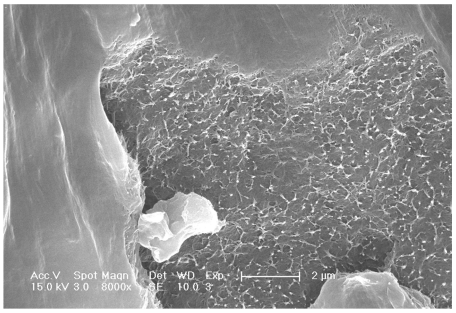
图 6 为高压结晶样品(2.0 GPa、350 ℃、30 min)的典型 TEM 照片。从图 6 中可以明显观察到 c 轴晶体厚度大于 30 μm、宽度约为 12 μm 的条纹状晶体形貌。尽管由 XRD 和 DSC 结果可知高压结晶致使 PA1010 晶面间距减小、分子链紧密堆积,高压结晶形成了高熔点晶体,由 SEM 和 TEM 可观察到伸直链晶体所具有的条纹状晶体特征,但是由于 PA1010 的平衡熔点应为 214 ℃[12],而本研究中获得的样品最高熔点仅为 208.46 ℃,因此,并不能得出 PA1010-SWCNT 复合材料在高压下熔体结晶或退火处理形成了伸直链晶体的结论,高熔点晶体(208.46 ℃)的形成应归因于压力致使 PA1010 晶



(a) Striated crystals with c-axis thickness beyond 150 μm



(b) Enlarged morphology of selected region in (a)



(c) Enlarged morphology of selected region in (b)

图 5　PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 350 ℃、2.0 GPa 下处理 30 min 时结晶样品的典型断面 SEM 图片

Fig. 5　Representative SEM images of fracture surface of PA1010-SWCNT sample crystallized at 350 ℃ and 2.0 GPa for 30 min

体片层增厚和紧密堆积。

PA6 的伸直链晶体形成机理为:PA6 的 ECC 从折叠链中成长,但是在高温高压下相邻断裂分子层间的—CO—NH—官能团之间的转酰氨基作用对聚合物分子链的伸展产生重要影响[3]。类似地,在聚酯类聚合物高压结晶过程中,酯交换反应有利于生成厚度较大的伸直链晶体[19-20]。Lu 等人[7]在研究 PET-PC 共混物的高压结晶行为时也发现刚性的 PC 链段起成核剂的作用。对于 PA1010-SWCNT 复合材料而言,本研究表明除了转酰氨基作用,SWCNT 成核对片层厚度较大晶体的形成也有着很重要的影响。刚性的 SWCNT 可能是复合材料在高温下结晶的理想成核点,特别是在高压下,它能提高初始成核速率,进而加快晶体增长。

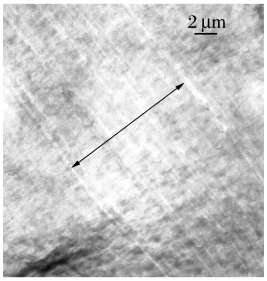


图 6 PA1010-SWCNT 纳米复合材料在 2.0 GPa、350 ℃下处理 30 min 时结晶样品条纹状晶体的 TEM 图片

Fig. 6 TEM photograph of striated crystals in PA1010-SWCNT nanocomposites crystallized at 2.0 GPa, 350 ℃ for 30 min

4 结 论

在相对较少的处理时间(30 min)内高压熔体结晶和高温高压退火均可使 PA1010-SWCNT 复合材料的晶体快速增厚,并且高压熔体结晶效果更好,但是未能形成厚度较大、熔点接近平衡熔点的伸直链晶体。升高压力和温度可以得到片层厚度较大的聚合物晶体。分析结果表明:PA1010-SWCNT 复合材料晶体的增厚是由转酰氨基和 SWCNT 成核共同作用的结果,其中转酰氨基作用可以促进链滑移、合并邻近片层,从而使分子链伸展,对晶体增厚产生积极的影响,SWCNT 的引入可以诱导初始成核。通过高压结晶或高压退火的处理方式,可以加快纳米级无机粒子填充的聚合物体系的大尺寸晶体生长速率,为制备新型聚合物纳米复合材料大尺寸晶体提供一种快速有效的方法。

References:

[1] Maeda Y, Kanetsuna H. Crystallization and melting of polyethylene under high pressure. Ⅰ. Crystallization by slow cooling from the melt [J]. J Polym Sci B, 1974, 12(12): 2551-2565.

[2] Rees D V, Bassett D C. Origin of extended-chain lamellae in polyethylene [J]. Nature, 1968, 219(5152): 368-370.

[3] Gogolewski S. A possible mechanism of chain extension in nylon-6 during crystallization under pressure [J]. Polymer, 1977, 18(1): 63-68.

[4] Gogolewski S, Pennings A J. Crystallization of polyamides under elevated pressure: 5. Pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-11, poly (aminoundecaneamide) under pressure [J]. Polymer, 1977, 18(7): 660-666.

[5] Stamhuis J E, Pennings A J. Crystallization of polyamides under elevated pressure: 6. Pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-12, polylaurolactam under pressure [J]. Polymer, 1977, 18(7): 667-674.

[6] Li L B, Li P, Hong S M. Sintering polymer nano-crystals at high pressure [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 120(9): 807-809.

[7] Lu J, Huang R, Li L B, et al. Growth of large polymer extended-chain single crystals in a poly (ethylene terephthalate)/bisphenol a polycarbonate blend under high pressure [J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(18): 1478-1482.

[8] Miyamoto Y, Nakafuku C, Takemura T. Crystallization of polychlorotrifluoroethylene [J]. Polym J, 1972, 3: 122-128.

[9] Hattori T, Hikosaka M, Ohigashi H. The crystallization behaviour and phase diagram of extended-chain crystals of poly (vinylidene fluoride) under high pressure [J]. Polymer, 1996, 37(1): 85-91.

[10] Price F P. The Meaning of Crystallinity in Polymers [M]. New York:Interscience,1967:33-50.
[11] Wang B,Sun G P,Liu J J,et al. Crystallization behavior of carbon nanotubes-filled polyamide 1010 [J]. J Appl Polym Sci,2006,100(5):3794-3800.
[12] Yang J,Liu S,Guo X,et al. Annealing of nylon-1010 under high pressure [J]. Macromol Chem Phys,2002,203(8):1081-1087.
[13] Maeda Y,Kanetsuna H. Crystallization and melting of polyethylene under high pressure. Ⅲ. Mixed crystallization of two kinds of extended-chain crystals [J]. J Polym Sci B,1976,14(11):2057-2072.
[14] Zhang W,Kiran E. High-pressure crystallization and melting of polyethylene in *n*-pentane [J]. J Supercrit Fluids,2006,38(3):406-419.
[15] Balta Calleja F J,Bassett D C,Keller A. A study of X-ray long periods produced by annealing polyethylene crystals [J]. Polymer,1963,4:269-279.
[16] Geil P H,Anderson F R,Wunderlich B,et al. Morphology of polyethylene crystallized from the melt under pressure [J]. J Polym Sci A,1964,2(8):3707-3720.
[17] Gruner C L,Wunderlich B,Bopp R C. Extended-chain crystals. Ⅵ. Annealing of polyethylene under elevated pressure [J]. J Polym Sci A,1969,7(12):2099-2113.
[18] Gogolewski S,Pennings A J. Crystallization of polyamides under elevated pressure:4. Annealing of nylon-6 (polycapramide) under pressure [J]. Polymer,1977,18(7):654-659.
[19] Lü J,Wang X L,Huang R,et al. Effect of transesterification on high-pressure crystallization behaviour of PET/PC blend system [J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2005,26(8):1556-1560. (in Chinese)
吕　军,王选伦,黄　锐,等. PET/PC 共混体系的酯交换反应对其高压结晶行为的影响 [J]. 高等学校化学学报,2005,26(8):1556-1560.
[20] Lü J,Wei G,Huang R,et al. Observation of novel spherulitic morphology formed in extended-chain crystals in high-pressure crystallized PET/PC blends [J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2005,26(12):2391-2393. (in Chinese)
吕　军,魏　刚,黄　锐,等. 高压结晶 PET/PC 共混体系中生长在伸直链晶体内部球晶形态的观察 [J]. 高等学校化学学报,2005,26(12):2391-2393.

Crystallization Behavior of Polyamide 1010-Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites under High Pressure

WANG Biao[1],ZHENG You-Jin[2],JIA Xiao-Peng[2],
MA Hong-An[2],ZHANG Xue-Quan[3]

(1. *College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin* 300457, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
3. *Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun* 130022, *China*)

Abstract: The PA1010 (polyamide 1010)-SWCNT (single-walled carbon nanotube) nanocomposites crystallized at different temperatures and pressures for 30 min are prepared by an XKY-6×1200MN type high-pressure apparatus. The structure, crystallization behavior and morphological feature of high-pressure crystallized samples are studied by XRD (X-ray diffraction), DSC (differential scanning calorimetry), SEM (scanning electron microscope) and TEM (transmission electron microscope). The results show that high-pressure melt crystallization occurs in the pressure range of 1.0-2.5 GPa, while

high-pressure annealing occurs in 3.0 and 4.5 GPa. Both melt crystallization and annealing under high pressure contribute to the thickening of polymer lamellar crystals, and moreover, the effect of high pressure melt crystallization is superior to that of high-pressure annealing. XRD results show that the triclinic form of PA1010 remains unchanged after high-pressure treatment, and both melt crystallization and annealing under high pressure can decrease (100) and (010) crystal plane spacing, and namely the high-pressure treatment results in close packing of polymer molecular chains. DSC results show that elevating the pressure and temperature during melt crystallization under high pressure can lead to the formation of crystals with larger lamella thickness, and the highest value of melting point and crystallinity obtained in the sample crystallized at 2.0 GPa and 350 ℃ are 208.5 ℃ and 64.6%, respectively. The large-sized crystals with *c*-axis thickness exceeding 150 μm are detected by SEM and TEM in the sample crystallized at high pressure. The interpenetrating network structure between the SWCNT and PA1010 matrix is formed, and the rigid SWCNT as high pressure nucleating agent can promote growth and thickening of PA1010 crystals under high pressure.

Key words: high pressure crystallization; crystal thickening; polyamide 1010; single-walled carbon nanotube

第九届全国爆炸力学学术会议第一轮(征稿)通知

经中国力学学会批准,第九届全国爆炸力学学术会议计划于 2012 年 7 月底在青海省西宁市举行,本次会议由中国力学学会爆炸力学专业委员会主办,中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室承办。会议旨在对爆炸力学有关研究领域近年来取得的新进展开展交流和讨论,以便更好地促进本学科的发展,主要包括下列 11 个专题的内容,望广大从事爆炸力学及相关领域研究的专家、学者踊跃投稿,现将有关具体事宜通知如下。

一、征文范围

(1) 爆炸驱动与冲击加载技术
(2) 应力波理论与效应
(3) 材料本构关系与动态断裂
(4) 爆炸冲击效应及其应用
(5) 爆轰学与钝感高威力炸药技术
(6) 结构动态响应与安全防护
(7) 冲击吸能与应用
(8) 爆炸加工与爆破工程
(9) 爆炸冲击实验与诊断技术
(10) 爆炸与冲击数值模拟
(11) 其它爆炸力学问题

二、征文要求

(1) 凡未在国内外学术刊物和会议上发表过的论文均可投稿,所投稿件需通过本单位保密审查。会议现接收论文全文。

(2) 来稿请用 Word 文档编排,内容包括题目(二号黑体)、作者姓名(小四号仿宋)、单位、地址、邮编(均为小五号宋体)、摘要(五号宋体)、关键词(五号仿宋)、正文(小四号宋体)、图表和参考文献等。

(3) 请将稿件通过电子邮件发送至会议专用邮箱(bzlxhy2012@163.com),投稿截止日期为 2012 年 4 月 20 日。请在稿件首页右上角注明专题代号和作者通讯方式。

所有来稿均交由会议学术委员会审稿,审查优秀的稿件将推荐在《爆炸与冲击》或《高压物理学报》增刊上发表。

三、投稿联系方式

投稿专用邮箱: bzlxhy2012@163.com; 传 真: 0816-2485139

联系人: 王 影(Tel: 0816-2490042,13989285830); 安焕新(Tel: 0816-2485105,13689678097)

通信地址: 四川绵阳 919 信箱 110 分箱,邮政编码: 621900

中国力学学会爆炸力学专业委员会
中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室
2011 年 12 月