复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第5 期　10 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 5　October　2007

文章编号: 1000-3851(2007)05-0028-05

# 多壁碳纳米管/聚亚苯基苯并二噁唑复合材料的微结构与性能

周承俊, 庄启昕*, 韩哲文
(华东理工大学 材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘　要**: 以甲基磺酸(MSA)为溶剂通过溶液共混法制备了不同多壁碳纳米管(MWNTs)含量的多壁碳纳米管/聚亚苯基苯并二噁唑(MWNTs/PBO)复合材料, 用扫描电镜(SEM)对热处理前后复合材料的微结构进行了分析, 并对其导电、力学和耐热性能进行了研究。结果表明: MWNTs 能均匀地分散在聚合物基体中, 并能形成一定的网络结构, 热处理后的复合材料较热处理前的结构更致密, 导电性能和力学性能都有所改善, 其中 MWNTs 质量分数为10 %的热处理后复合材料与纯PBO 聚合物相比, 体积电阻率降低约9 个数量级, 而拉伸强度和拉伸模量分别提高了95 %和53 %, 耐热性能也有一定的提高。

**关键词**: 聚亚苯基苯并二噁唑(PBO); 多壁碳纳米管(MWNTs); 复合材料; 微结构; 性能
**中图分类号**: TB332　　**文献标识码**: A

# Microstructure and properties of multiwalled carbon nanotubes/poly(p-phenylene benzobisoxazole) composites

ZHOU Chengjun, ZHUANG Qixin*, HAN Zhewen
(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract**: Multiwalled carbon nanotubes/poly(p-phenylene benzobisoxazole) (MWNTs/PBO) composites was prepared by solution blending in MSA solvent. The microstructures of MWNTs/PBO composites were characterized with SEM. The electrical, mechanical and thermal resistance properties of the composites before and after heat treatment were studied. The results show that MWNTs are dispersed uniformly in PBO matrix, and form a network microstructure that can be improved by heat treatment. Compared to MWNTs/PBO composites before heat treatment, the electrical and mechanical properties of the composites after heat treatment are enhanced. The experiments also indicate that the electronic resistivity of 10 wt % MWNTs composite after heat treatment reduces approximately nine orders of magnitude over pure PBO polymer, but the tensile strength and modulus increase by 95 % and 53 %, respectively. MWNTs can obviously improve the thermal resistance of the composites.

**Keywords**: poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO); multiwalled carbon nanotubes (MWNTs); composites; microstructure; properties

聚亚苯基苯并二噁唑(PBO)既是一种溶致型液晶高分子, 也是一种本征态导电高分子, 其分子结构式如图1 所示。它的刚性高分子链结构使它具有优异的力学性能和热稳定性, 人们利用PBO 的这一特征开发出了PBO 纤维, 日本Toyobo 公司商品名为Zylon 纤维, 其拉伸强度和拉伸模量分别为5.8 GPa 和280 GPa, 热分解温度为650 ℃, 是一种综合性能优良的有机高分子纤维, 被誉为21 世纪超级纤维。此外PBO 的高分子链具有高共轭性, 这种结构隐含着电子离域及传递的路径, 具有成为高电导率的潜能。目前对PBO 高共轭而形成的导电高分子的研究主要集中在以离子植入的方法来改善PBO 的导电性能[1,2], 而对PBO 与导电填料形成复合型的导电高分子材料的报道很少。本文中通

**收稿日期**: 2006-11-13; **收修改稿日期**: 2007-03-02
**基金项目**: 上海市科委重点项目, 高性能PBO 纤维产业化关键技术攻关(055211008)
**通讯作者**: 庄启昕, 博士, 副教授, 主要从事高分子化学、高分子材料科学研究　E-mail: qxzhuang@ecust.edu.cn

过导电填料掺杂 PBO 的方法, 希望能开发出力学性能和热稳定性优良的复合型导电高分子材料, 以实现结构材料的功能化, 探索PBO 在半导体、阳极材料、电磁屏蔽和结构隐身材料等方面应用的可能性。

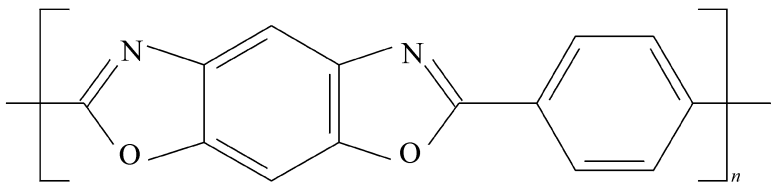

图1 聚亚苯基苯并二噁唑(PBO) 的化学结构式

Fig.1 Repeat unit of poly (p- phenylene benzobisoxazole) (PBO)

碳纳米管(CNTs) 是继1985 年 $C_{60}$ 后的又一令人振奋的发现, 其具有优异的力学性能和电学性能以及良好的热稳定性[3] 。目前用CNTs 作为填料的复合型导电高分子日益受到人们的关注[4-6] , 这主要是由于CNTs 本身具有独特的高电导率1000 ~ 2000 S/cm, 能够通过大的电流密度($10^6$ A/cm$^2$) , 与聚合物复合可极大地改善聚合物基复合材料的导电性能。而且CNTs 在提高导电性能的同时, 还能改善聚合物的力学、光学等性能[7] 。

本文中以甲基磺酸(MSA) 为溶剂通过溶液共混法制备多壁碳纳米管(MWNTs) 质量分数为0.5% ~10% 的多壁碳纳米管/ 聚亚苯基苯并二噁唑(MWNTs/ PBO) 复合材料, 对热处理前和热处理后的 MWNTs/ PBO 复合材料的形态结构用扫描电镜(SEM) 进行了表征, 并对复合材料的导电性能、力学性能和耐热性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

聚亚苯基苯并二噁唑(PBO) 为实验室自制, 特性黏数为8.5 dL/g; 多壁碳纳米管(MWNTs) 为清华 南风纳米粉体产业化工程中心提供, 外径为30 ~50 nm; 甲基磺酸(MSA) 购于 Aldrich 公司。

### 1.2 MWNTs/PBO 复合材料的制备和热处理

把PBO 聚合物在80 ℃溶解于 MSA 中, 然后按比例加入不同量的经浓硝酸处理后的 MWNTs, 在80 ℃下超声振荡30 min, 使 MWNTs 在溶剂中分散并与 PBO 混合均匀。然后趁热将 PBO 与 MWNTs 的共混物溶液经脱泡后均匀倒在洁净的玻璃板上, 并将其推成膜, 除去溶剂, 于100 ℃下干燥, 制成不同 MWNTs 含量的 MWNTs/ PBO 复合材料。复合材料的热处理是将制成条带状的复合材料在一定张力下于温度设定为460 ℃的电热炉腔体内处理15 min。

### 1.3 测 试

用JEOL 公司的JSM-6360LV 型SEM 观察包埋于环氧树脂中且在液氮下脆断的热处理前后的复合材料断面形貌。

采用深圳华谊仪表有限公司的 Mastech- my61 型数字万用表测量 MWNTs/ PBO 复合材料的电阻, 电阻测试均在厚度方向进行, 具体操作是: 在试样两表面对称地均匀涂上10 mm×10 mm 银粉, 然后设置两铜电极, 用两个探针接触电极的方式间接测量复合材料的体积电阻, 然后由公式 $\rho = R_V \cdot S/L$ 求得电阻率 $\rho$ (式中: $R_V$ 为体积电阻; S 为100 mm$^2$; L 为样品厚度) 。将 MWNTs/ PBO 复合材料制成长50 mm、宽5 mm 的条带, 使用常州双固纺织仪器有限公司的YG020 型电子单纱强力机测定其力学性能。复合材料的耐热性能由TGA 谱图来表征, 采用的仪器为DuPont1090B 型TGA 热分析仪, 氮气流量为50 mL/ min, 升温速率为10 ℃/ min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 MWNTs 在 MSA 中的分散性

经硝酸纯化处理后的团聚和交织缠绕较少, 而且表面羧基和羟基活性基团有所增加, 这些对于碳纳米管在聚合物基体中均匀分散非常重要[8] 。为了考察 MWNT 在溶剂 MSA 中的分散, 将浓硝酸处理后的 MWNTs 分别加到 MSA 和水中进行超声振荡30 min, 然后取出观察沉降情况。由图2 可以看出, MWNTs 在 $H_2O$ 中经超声波振荡后有一定的分散, 但很不均匀, 静置20 h 后大部分沉降下来了; 而 MWNTs 在 MSA 中即便静置20 h 后仍然非常均匀地分散着。没有明显的沉降。这是由于浓硝酸处理的 MWNTs 表面增加的羧基或羟基活性基团, 在强酸 MSA 中被质子化形成带正电的络合物, 因而能均匀地分散在 MSA 中[9,10] 。另外 PBO 在 MSA 中因为噁唑环上的氮原子被 MSA 质子化形成带正电荷的半刚性聚电介质[11] , 所以在 PBO 与 MWNTs 的 MSA 溶液中, 质子化后的 PBO 和 MWNTs 两者相互静电排斥能够均匀地分散于介质之中。

### 2.2 复合材料微结构的分析

图3 为1 wt% MWNTs 的 MWNTs/ PBO 复合

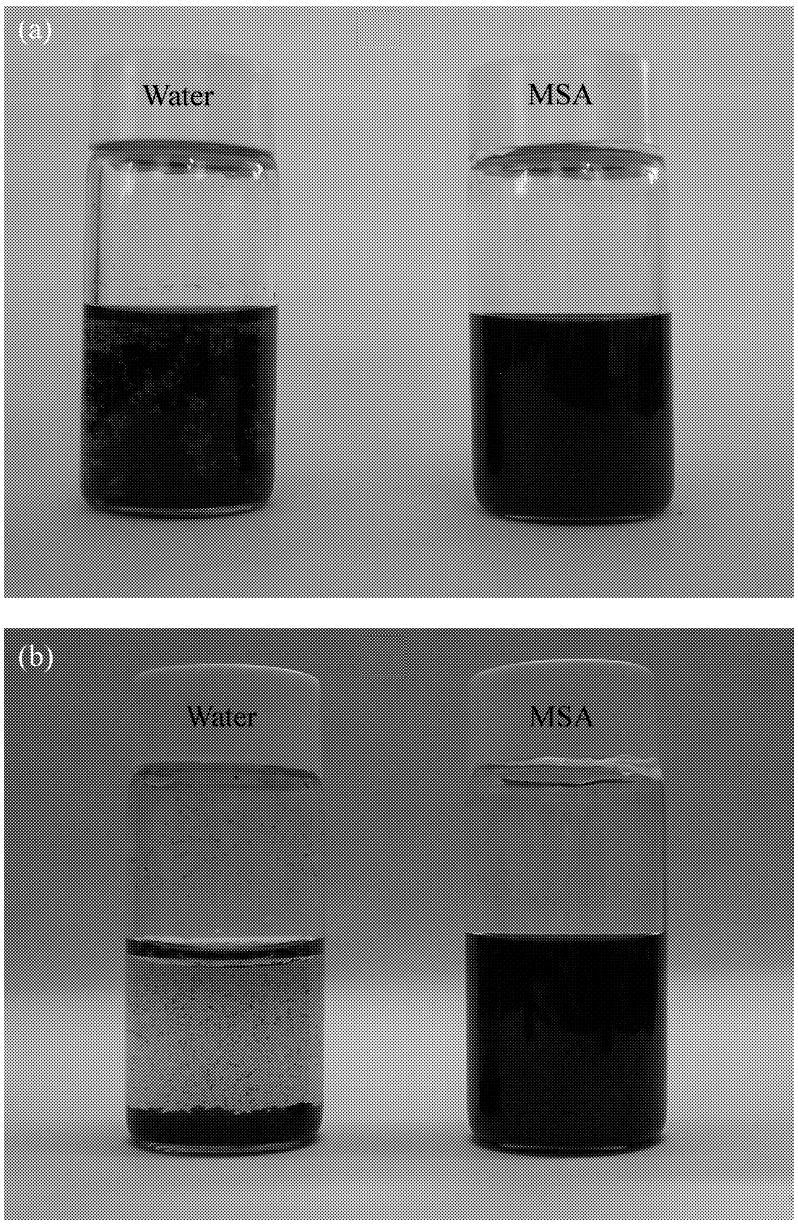


图2　硝酸纯化处理后的 MWNTs 在水和 MSA 中经超声振荡后静置0 h (a) 和20 h (b) 的分散照片

Fig.2　Photos of $HNO_3$ treated MWNTs placed in water and MSA 0 h (a), 20 h (b) after ultrasonic dispersing

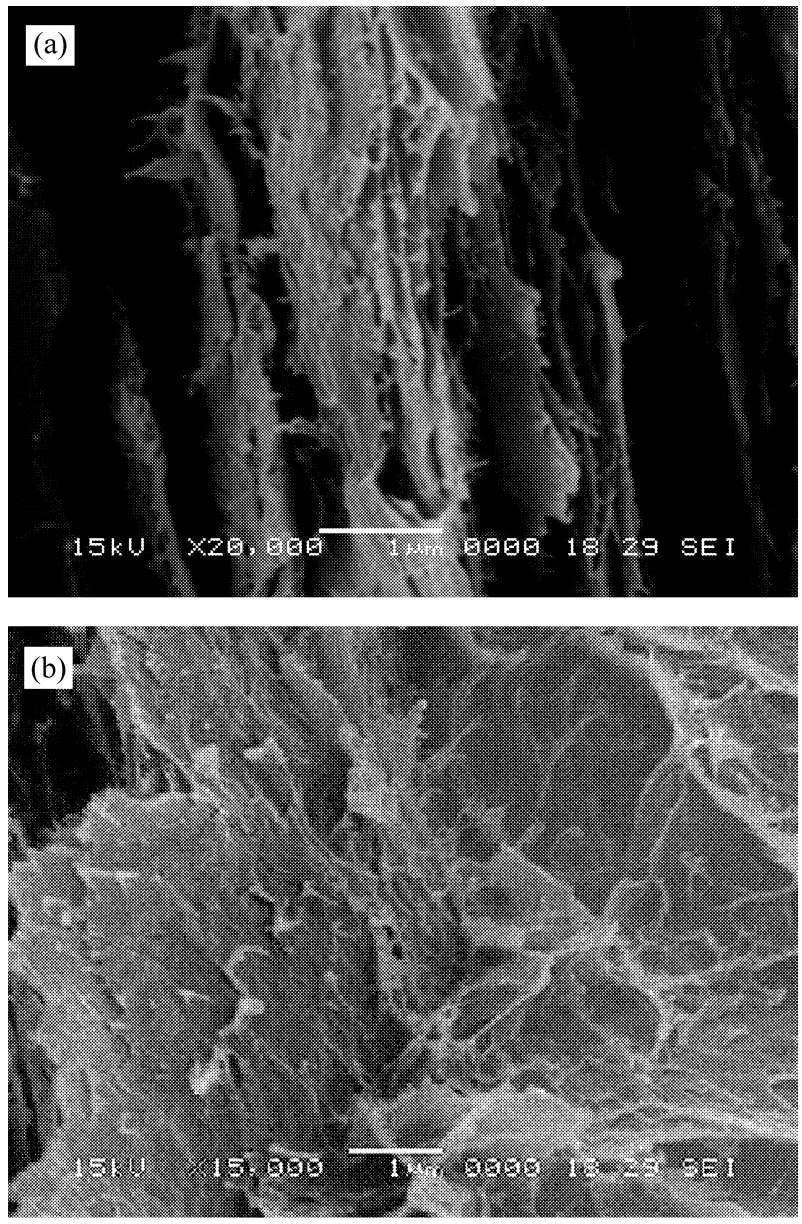


图3　1 wt % MWNTs/ PBO 复合材料热处理前(a) 后(b) 的断面SEM

Fig.3　SEM images of 1 wt % MWNTs/ PBO composite before (a) and after (b) heat treatment

材料热处理前后的SEM 照片。从图3(a) 中可以看到，少量被拔出的长链纤维状 MWNTs 均匀地分散在聚合物基体中，并且可以观察到由于溶剂的去除，复合材料内有大量的空隙。而从图3(b) 中可以观察到，MWNTs 在聚合物基体内部相互缠结并形成了网络结构，有些被拔出的 MWNTs 表面和两端包覆着PBO 聚合物，这可能是由于 MWNTs 表面的活性基团与PBO 分子链上的N 和O 原子间的氢键作用，这种作用可以改善 MWNTs 与PBO 之间的界面结合性并促使 MWNTs 与聚合物基体连通起来。另外从图3 中可以看出，经热处理后的复合材料结构更加致密，这会使 MWNTs 与PBO 间的界面作用力得到增强，这有助于提高复合材料的导电性能和力学性能。

## 2.3　导电性能

图4 给出了 MWNTs/ PBO 复合材料热处理前后的体积电阻率 $\rho$ 与 MWNTs 质量分数 w 的关系。由图4 可见，纯PBO 作为一种本征态的导电高分子其电阻率为$10^{12}$ Ω·cm，处于绝缘体状态；随着 MWNTs 掺杂量的增加，复合材料的 $\rho$ 降低。当 MWNTs 含量为1 wt %时，电阻率降低至$10^{6}$ Ω·cm，

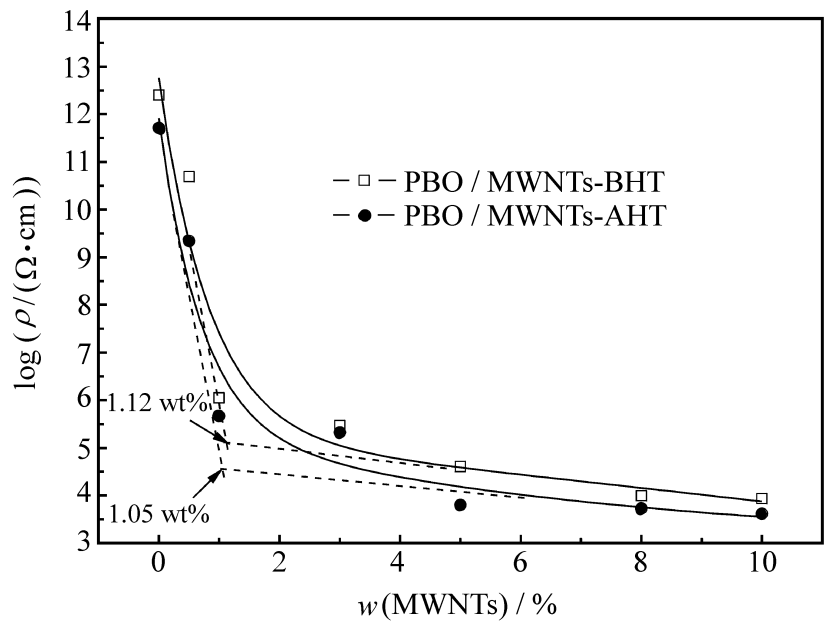


图4　PBO/ MWNTs 复合材料热处理前后的体积电阻率 $\rho$ 与 MWNTs 质量分数 w 的关系

Fig.4　Dependence of volume resistivity $\rho$ on MWNTs mass fraction w for PBO/ MWNTs composites

相对于纯PBO 聚合物降低了6 个数量级; 再增加MWNTs 的含量, 电阻率降低速率变小, 渗流转变发生在 w( MWNTs 质量分数) = 1 .12 % 左右; 在MWNTs 的含量大于1 .12 wt % 后, PBO/ MWNTs 复合材料由半导体向良导体转变, 其体积电阻率最低为$10^4$ Ω·cm。这表明碳纳米管的加入可明显增加PBO 的电导率, 其原因是碳纳米管具有很好的电导率、很大的长径比, 若能在PBO 基体中较均匀地分散且彼此之间形成导电网络, 可使电子在复合材料内的传输速度变快。经过热处理后复合材料的导电性能与热处理前复合材料的导电性能相比, 电阻率有一个数量级的降低。这可能是由于热处理会使PBO 分子主链上未关环的弱键进一步关环, 从而使共轭链长度增加[12]; 另一个原因是前面提到的热处理可以减少复合材料内的空隙, 使复合材料结构更加致密, 从而完善复合材料中的导电网络。而热处理后复合材料的渗流转变为1 .05 wt % 左右, 与热处理前的相近, 进一步说明1 wt % 左右为MWNTs 在PBO 聚合物基体中形成内部导电通路的渗流阈值。当 MWNTs 的含量达到10 wt % 时, 复合材料电阻率达到$10^3$ Ω·cm, 与纯PBO 聚合物相比, 降低了9 个数量级, 为一种高电导率的复合型导电高分子材料。

## 2 .4 力学性能

表1 给出的是 MWNTs/ PBO 复合膜热处理前后的力学性能测试结果。由表1 可知, 随着MWNTs 的增加, MWNTs/ PBO 复合膜的拉伸强度和拉伸模量明显提高, 断裂伸长率略有提高。而热处理后( AHT) 的复合膜与热处理前( BHT) 的复合膜相比, 拉伸强度几乎相同, 而拉伸模量有很大的提高, 断裂伸长率也有较大的减小, 表现出了高强高模材料的特征。当 MWNTs 的含量达到10 wt % 时, AHT 复合膜的拉伸强度和拉伸模量相对纯PBO 膜提高幅度分别为95 % 和53 %。这可能是碳纳米管和PBO 聚合物的高强度、高模量性质发生了协同作用, 使 MWNTs/ PBO 复合膜的力学性能得到了大幅度的提高。Kumar 等[13] 和黄玉东等[14] 分别都报道了CNTs/ PBO 复合纤维较PBO 纤维力学性能有大幅度提高, 和本文作者的研究结果很一致。因为制备复合膜的PBO 聚合物分子量较小, 且制备的复合膜取向度比较低, 所以相对于CNTs/ PBO 复合纤维来说, 复合膜的力学性能会更差些。

## 2 .5 耐热性能

由图5 的热失重曲线可见, 热处理后复合材料的表观热分解温度随 MWNTs 含量的增加而增大, 这说明, 加入碳纳米管后会使PBO 聚合物的耐热性有一定的提高。但是, 当PBO 聚合物中碳纳米管含量为5 wt % 时, 其耐热性的增加程度有所下降, 这可能是随着碳纳米管含量的增加其在PBO 聚合物中的分散性变差, 从而影响了复合材料耐热性的进一步提高。

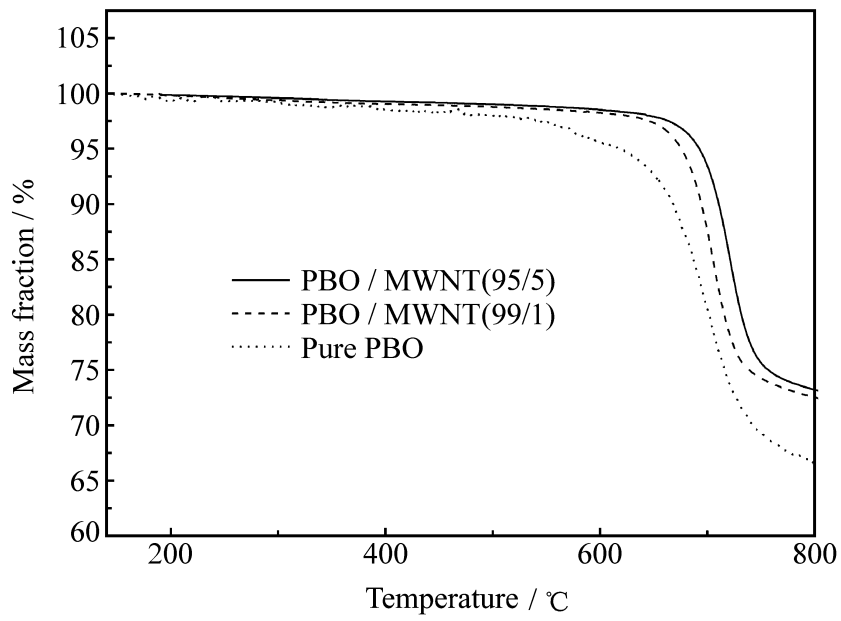


图5 热处理后纯PBO 和 MWNTs/ PBO 复合材料的热重分析

Fig .5 The thermal- weight analysis of PBO and MWNTs/ PBO composites after heat treatment

# 3 结 论

以质子酸 MSA 为溶剂通过溶液共混法成功地实现了PBO 聚合物和碳纳米管的复合。MWNTs

表1 MWNTs/PBO 复合膜热处理前后的力学性能

Table 1 Mechanical properties of MWNTs/PBO composite fil ms before ( BHT) and after heat treat ment ( AHT)

| Mechanical properties | PBO | | PBO/ MWNT(99/1) | | PBO/ MWNT(95/5) | | PBO/ MWNT(90/10) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BHT | AHT | BHT | AHT | BHT | AHT | BHT | AHT |
| Tensile strength/ MPa | 67 ±6 | 68 ±6 | 75 ±6 | 77 ±6 | 117 ±9 | 119 ±9 | 132 ±12 | 133 ±12 |
| Tensile modulus/ GPa | 2 .4 ±0 .2 | 3 .6 ±0 .2 | 2 .7 ±0 .2 | 3 .8 ±0 .2 | 3 .6 ±0 .2 | 5 .2 ±0 .1 | 3 .8 ±0 .2 | 5 .5 ±0 .1 |
| Strain to failure/ % | 2 .8 ±0 .3 | 2 .2 ±0 .2 | 3 .1 ±0 .3 | 2 .4 ±0 .2 | 3 .3 ±0 .3 | 2 .7 ±0 .2 | 3 .5 ±0 .3 | 2 .9 ±0 .3 |

能均匀地分散在聚合物基体中，并形成网络结构，热处理能使复合材料的微结构更加致密，完善MWNTs在聚合物基体中的网络结构。对MWNTs/PBO复合材料的性能研究发现，复合材料经热处理后在导电性能和力学性能方面都有一些提高，热处理后复合材料的渗流转变发生在w(MWNTs质量分数) = 1.12%左右，当MWNTs的含量达到10 wt%时，复合材料与纯PBO聚合物相比，体积电阻率降低了9个数量级，达到了$10^3$ Ω·cm，而拉伸强度和拉伸模量分别提高了95%和53%，耐热性也有一定的提高。这说明制得的MWNTs/PBO是一种力学性能和热稳定性优良的复合型导电高分子材料，在一定程度上实现了结构材料的功能化。

## 参考文献:


[1] Osaheni J A, Jenekhe S A, Burns A, et al. Spectroscopic and morphological studies of highly conducting ion-implanted rigid-rod and ladder polymers [J]. Macromolecules, 1992, 25(21): 5828-5835.

[2] Wang Shanfeng, Wu Pingping, Han Zhewen. Electron paramagnetic resonance of poly(benzazole)s and conducting properties of $N^+$-implanted poly(benzazole)s [J]. Polymer, 2001, 42(1): 217-226.

[3] Lijima S S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[4] Feng W, Bai X D, Lian Y Q, et al. Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization [J]. Carbon, 2003, 41(8): 1551-1557.

[5] Singh S, Pei Y Q, Miller R, et al. Entangled carbon nanotube networks in polycarbonate [J]. Advanced Functional Materials, 2003, 13(11): 868-872.

[6] Dufrewne A, Paillet M, Putaux J L, et al. Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(18): 3915-3923.

[7] Kaneto K, Tsuruta M T, Sakai G, et al. Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes [J]. Synthetic Metals, 1999, 103(3): 2543-2546.

[8] 周承俊，庄启昕，陈晓军，丘雪莹，韩哲文. 溶液共混法制备PBO/MWNTs复合材料的研究[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(增刊1): 349-351.
Zhou Chengjun, Zhuang Qixin, Chen Xiaojun, Qiu Xueying, Han Zhewen. Study on PBO/MWNTs composites prepared by solution blending [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(suppl 1): 349-351.

[9] Ramesh S, Ericson L M, Davis V A, et al. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(26): 8794-8798.

[10] avis V A, Ericson L M, Parra-Vasquez A N G, et al. Phase behavior and rheology of SWNTs in superacids [J]. Macromolecules, 2004, 37(1): 154-160.

[11] oitman D B, Wessling R A, Mcalister J. Characterization of poly(p-phenylene-cis-benzobisoxazole) in methanesulfonic acid [J]. Macromolecules, 1993, 26(19): 5174-5184.

[12] 吴平平，陆志豹，韩玉谦，韩哲文，王文楼，林枫凉. 聚对亚苯基苯并二 唑的导电性能[J]. 高分子学报, 1992(5): 533-537.
Wu Pingping, Lu Zhibao, Han Yuqian, Han Zhewen, Wang Wenlou, Lin Fengliang. Electric conductivity of PBZT [J]. Acta Polymerica Sinica, 1992(5): 533-537.

[13] umar S, Dang T D, Arnold F E, et a1. Synthesis, structure and properties of PBO/SWNT composites [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9039-9043.

[14] 李金焕，黄玉东，史瑞欣. CNTs/PBO复合材料的合成及性能[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 62-67.
Li Jinhuan, Huang Yudong, Shi Ruixin. Synthesis and properties of CNTs/PBO composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 62-67.