

文章编号: 1000-3851(2008)04-0040-05

MWNTs/PBO 共混纤维的制备及性能

朱慧君, 金俊弘, 李 光*, 杨胜林, 江建明

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 通过原位分散方法将不同含量的多壁碳纳米管(MWNTs)引入聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)聚合体系, 共混产物采用液晶纺丝法纺制成高性能 MWNTs/PBO 纤维。用偏光显微镜观察了 MWNTs 的分散状况, 发现将 MWNTs 先预分散在多聚磷酸(PPA)中再添加可以有效地改善其分散性, 热失重分析仪、强力仪研究了纤维的热稳定性和力学性能。结果表明, MWNTs 质量分数为 2% 的共混纤维的拉伸强度和模量分别达到 4.69 GPa 和 128.8 GPa, 比相同卷绕速度下 PBO 纤维提高了 24.2% 和 23.5%, 起始热分解温度也从 668.9℃ 提高到 700.8℃。MWNTs 的质量分数达到 5% 时由于团聚严重, 降低了 PBO 的可纺性, 影响了纤维的性能。

关键词: 聚苯撑苯并二噁唑; 多壁碳纳米管; 共混纤维; 分散; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Preparation and properties of MWNTs/PBO blend fiber

ZHU Huijun, JIN Junhong, LI Guang*, YANG Shenglin, JIANG Jianming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: With in-situ bending various contents of multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) were introduced into the solution polymerization system of poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO), and the blends were spun into high performance fibers via liquid crystal spinning. Under the observation with a polarized optical microscope, it is found that the pre-diffusion in poly(phosphoric acid) (PPA) instead of direct adding MWNTs will promise better dispersion in PBO. The mechanical and thermal properties of PBO and MWNTs/PBO fibers were tested by a tensile strength tester and thermogravimetric analyzer. The results show that the tensile strength and modulus of the blend fiber containing 2% MWNTs are 4.69 GPa and 128.8 GPa respectively, which are approximately 24% and 23.5% higher than of the pure PBO fibers. The decomposition temperature of the composites is also improved from 668.9℃ to 700.8℃. When the mass fraction increases to 5%, MWNTs aggregate seriously, giving a negative influence on the spinnability of MWNTs/PBO blend and the mechanical properties of the blend fibers.

Keywords: poly(*p*-phenylene benzobisoxazole); MWNTs; blend fiber; dispersion; mechanical properties

聚对苯撑苯并二噁唑纤维(PBO)是目前有机合成纤维中拉伸强度和模量最高、热稳定性最好的高性能纤维^[1-2]。PBO 在新型先进复合材料中的应用正日益受到重视。虽然 PBO 具有卓越的力学和热稳定性能, 但 PBO 纤维目前所达到的拉伸强度和拉伸模量仅为理论值的 15% 和 50%~80%^[3], 而 PBO 在聚合和纺丝上的难度按照目前的技术很难达到非常高的分子量, 这成为提高其力学性能的瓶颈^[4]。碳纳米管(CNTs)自 20 世纪 90 年代初由日本学者 Iijima^[5]发现以来以其优异的力学、电学性

能和良好的热稳定性受到广泛关注^[6-9]。碳纳米管/聚合物复合材料自 Ajayan 等^[10]首次报道以来已成为世界科学研究的热点。Kumar 等人^[11-12]首先通过在 PBO 体系中添加单壁碳纳米管(SWNT)于 250 mL 三口烧瓶中聚合约 58 h, 通过活塞挤压纺丝制得了 10% SWNT 质量分数的 SWNTs/PBO 纤维, 其拉伸强度为 4.2 GPa, 相比相同条件下得到的 PBO 纤维提高了 60%。周承俊等^[13]采用溶液共混的方法制备了 10% MWNTs 质量分数的 MWNTs/PBO 薄膜, 其强度为 132 MPa。李金焕

收稿日期: 2007-10-08; 收修改稿日期: 2007-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(50673017); 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-04-0417)

通讯作者: 李 光, 博士, 教授, 主要从事化纤及高分子材料的功能化、高性能纤维材料研究 E-mail: lig@dhu.edu.cn

等^[14]采用原位聚合制备了拉伸强度约 16 cN/dtex (2.44 GPa) 的 PBO/CNTs(98/2, 质量比) 纤维。

采用原位分散方法将 MWNTs 引入到 PBO/PPA 溶液聚合体系, 产物采用螺杆以干喷湿纺法纺制成共混纤维。研究了不同 MWNTs 加入方式对其分散性的影响, 以及 MWNTs 的引入对 PBO 纺丝性能以及最终纤维的力学性能、热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

MWNTs 直径 60~80 nm, 购自深圳纳米港; 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR)为实验室合成, 使用前用盐酸溶液重结晶; 对苯二甲酸(TPA)、五氧化二磷(P_2O_5)、多聚磷酸(PPA)、氯化亚锡($SnCl_2$)等均为国产分析纯。

1.2 多壁碳纳米管活化

称取约 3 g 的 MWNTs 至配有磁力搅拌、回流冷凝管、温度计和温控装置的三颈烧瓶中, 加入 200 mL 浓硝酸, 油浴加热至沸腾。此后每半小时加一次浓硝酸(约 5 mL), 连续反应 4 h。冷却, 将溶液倒入 2000 mL 烧杯中, 用去离子水浸洗, 澄清, 倒出清液, 如此反复浸洗, 3~4 天后用 pH 试纸测试清液酸度值, 直至呈中性。超速离心、真空干燥后获得活化的 MWNTs。

1.3 MWNTs/PBO 的合成

在聚合釜中加入 60 g DAR 和等摩尔的 TPA 和一定量的 PPA、 P_2O_5 和 $SnCl_2$, 使聚合体系中聚合理论浓度达到 14%, 并在 N_2 保护下搅拌反应。将活化后的 MWNTs 加入到 PPA 中, 搅拌 2 h 再超声 3 h 得到预分散的 MWNTs/PPA, 再在聚合体系脱除大部分 HCl 后加入。逐步升温至 180℃, 反应后期需要抽真空, 总反应时间约 90 h, 最终得到灰蓝色的 MWNTs/PBO 聚合物。所合成的 MWNTs/PBO 中 MWNTs 的质量分数分别为 2% 和 5% 两种, 记为: MPBO2 和 MPBO5。未进行预分散的 MWNTs 质量分数为 5% 的 MWNTs/PBO 记为 uMPBO5。

1.4 MWNTs/PBO 纤维的制备

将聚合得到的 MWNTs/PBO/PPA 溶液喂入单螺杆挤出机(螺杆直径 25 mm, 长径比 32:1), 控制适当温度和停留时间, 在一定压力下将溶液挤出成型。所用喷丝板为 18 孔, 喷丝孔直径 0.3 mm, 喷丝板距凝固浴的距离为 10~40 cm, 凝固浴为

10% 稀磷酸, 卷绕速度为 20~60 m/min。将卷绕得到的纤维再用水清洗, 干燥后得到蓝紫色的 MWNTs/PBO 纤维。

1.5 分析测试

MWNTs 进行红外光谱分析(Nicolet NEXUS-670, KBr 压片); 在 Olympus BX 51-P 型偏光显微镜下观察 MWNTs/PBO/PPA 溶液的液晶态; 采用 NETZSCH-STAR409PC 型热分析仪对聚合物进行热重分析(温度为室温至 1000℃, 氮气气氛, 升温速率 10℃/min); 采用 XQ-1 拉伸强度拉伸仪测试拉伸强度, 夹距 20 mm, 拉伸速度 10 mm/min, 取 30 次平行测试的平均值。采用 XRD 衍射仪(Rigaku D/max-2550PC, Japan)对纤维样品进行扫描, 使用 $CuK\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 350 mA。晶粒尺寸由谢洛公式求得, 纤维轴向取向度 $f_{c,z}$ 可以利用赤道峰($hk0$)晶面的方位角强度 $I(\phi)$ 分布来求得, $f_{c,z}$ 计算公式如下:

$$\langle \cos^2 \phi_{hk0,z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi)_{hk0} \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi)_{hk0} \sin \phi d\phi},$$

$$f_{hk0,z} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{hk0,z} \rangle - 1}{2},$$

$$f_{c,z} = 2f_{hk0,z}. \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的纯化和分散

未经活化处理的商品碳纳米管一般含有杂质会影响复合材料的性能, 在使用前可通过活化来去除。碳纳米管具有极大的比表面积, 很容易聚集, 活化后应能在碳管表面引入活性官能团。这些极性官能团可以与 PBO 分子产生氢键等特殊相互作用, 从而有利于 MWNTs 的分散及其与 PBO 的界面粘合。图 1 为碳纳米管处理前后的红外光谱。经处理后的碳纳米管光谱中 1711 cm^{-1} 为双键(C=O)的吸收; 1207 cm^{-1} 为羟基(C-O)的伸缩振动吸收。与未处理的碳纳米管光谱线相比, 这些吸收峰明显增强, 表明碳纳米管经处理后引入了活性基团, 碳纳米管的表面羟基(-OH)或羧基(-COOH)含量明显增加。

PBO 的聚合体系是一个高黏度体系, 当 DAR 中的 HCl 脱除完毕后聚合进入预聚阶段, 体系的黏度即已达到很高值, 此时加入 MWNTs 将很难分散均匀。在体系中的 HCl 大部分脱除时加入

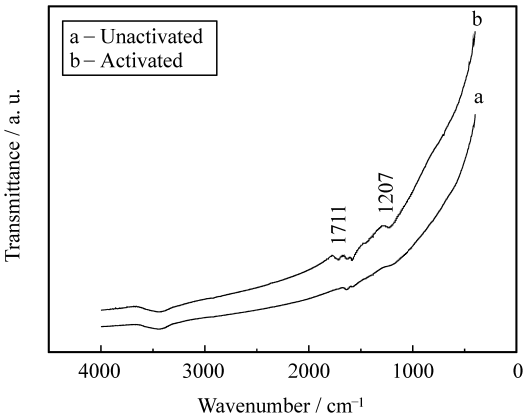


图 1 多壁碳纳米管的红外光谱
Fig. 1 The FTIR spectra of MWNTs

MWNTs 有利于其在聚合物体系中的均匀分散。

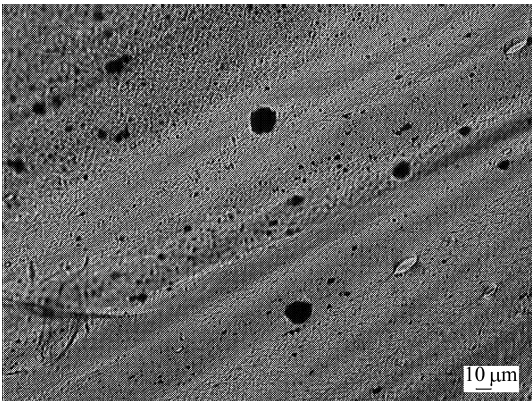
将聚合得到的 MWNTs/PBO/PPA 溶液在载玻片上推成薄膜后，在偏光显微镜下则可以观察到液晶条带织构(图 2)。从图 2(a)看到，未经预处理的活化碳纳米管在 PBO 体系中分散很不均匀，发生严重的团聚，把经活化处理的 MWNTs 预先分散到一定量的 PPA 中，经超声波充分振荡分散后再加入到聚合体系中，MWNTs 的分散状况得到明显改善(图 2(b))。减少 MWNTs 的加入量至 2% 发现其在溶液中的分散得到进一步提高(图 2(c))。

2.2 MWNTs 含量对纺丝性能的影响

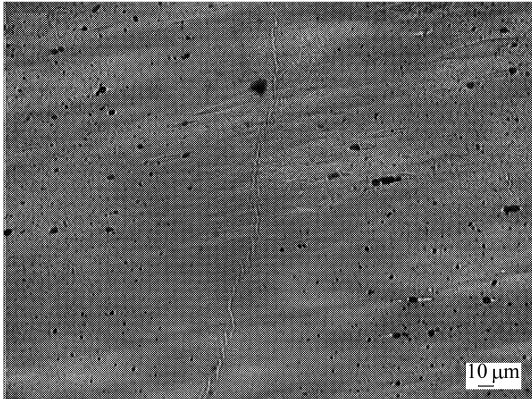
uMPBO5 和 MPBO5 的可纺性差，纺丝过程很不稳定，断头率高，纤维的卷绕速度最高只能达到 30 m/min。这说明由于 MWNTs 含量较高、团聚现象严重，因而对纺丝会产生很大的影响。降低 MWNTs 含量后可纺性明显改善，MWNTs 质量分数为 2% 的 MWNTs/PBO 可纺性良好，纺丝速度最高可达 50 m/min。

2.3 PBO 和 MWNTs/PBO 的 XRD 分析

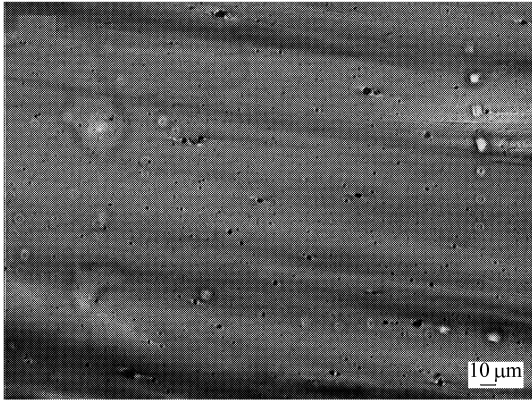
图 3 为 PBO 及其共混纤维的 XRD 衍射图(图 3 中标记了各晶面^[15])，图中样品为卷绕速度 50 m/min 时得到。参照文献[15]利用 PersonⅡ函数对图中各衍射图进行分峰，利用谢洛公式计算得到(200)面晶粒尺寸。对图 3 中(200)晶面进行 0~90°方位角的扫描得到其强度分布，利用公式(1)计算 PBO 的纤维轴向取向度，见表 1。PBO 的纤维轴向取向度为 81.62%，MWNTs 质量分数为 2% 时，PBO 的纤维轴向取向度降为 80.64%。由取向结果可知，MWNTs 的加入使得 PBO 大分子链取



(a) uMPBO5



(b) MPBO5



(c) MPBO2

图 2 14% MWNTs/PBO/PPA 溶液的偏光显微照片
Fig. 2 Polarized optical micrographs of 14% MWNTs/PBO in PPA

表 1 PBO 和 MWNTs/PBO 的(200)面的晶粒尺寸和纤维轴向取向度

Table 1 (200) direction crystal size and axial orientation of PBO and MWNTs/PBO composites		
Sample	$L_{(200)}/\text{\AA}$	Fiber axial orientation/%
PBO	47.9	81.62
MPBO2	46.1	80.64
MPBO5	43.9	75.09

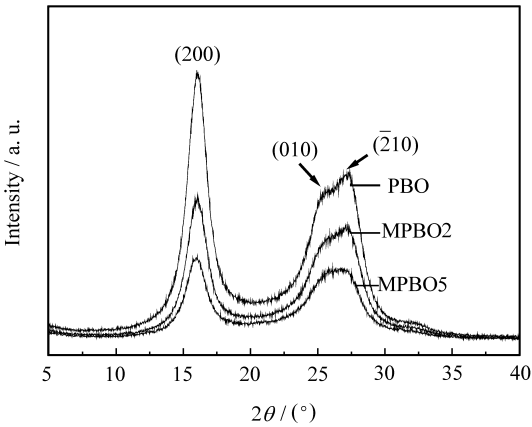


图3 PBO 和 MWNTs/PBO 的 XRD 图

Fig.3 Wide-angle X-ray diffraction of PBO and MWNTs/PBO

向度降低。同时也发现, (200) 的晶粒尺寸也随着 MWNTs 的加入而降低, 这说明 MWNTs 的加入影响了 PBO 分子的归整排列和取向。

2.4 MWNTs 含量对纤维力学性能的影响

由表 2 可知, 尽管对纤维结晶和取向带来不利影响, 加入适当含量的 MWNTs 仍可使纤维的力学性能得到很大的提高, 在卷绕速度为 35 m/min 时, MPBO2 的拉伸强度为 4.14 GPa, 模量为 110.15 GPa, 相比 PBO 纤维提高了 18.7% 和 9.7%; 卷绕速度为 50 m/min 时, MPBO2 的拉伸强度达到了 4.69 GPa, 模量为 128.8 GPa, 相比 PBO 纤维提高了 24.2% 和 23.5%。纯 PBO 的卷绕速度可以达到 60 m/min 以上, 拉伸强度和模量分别为 4.19 GPa 和 109.48 GPa。碳纳米管与 PBO 分子间的相互作用机制尚不明晰, 普遍认为是碳纳米管和 PBO 聚合物的高强高模性质发生了协同作用^[13-14]。同时也发现碳纳米管的增强作用和理论上所能提高的拉伸强度有所差距, 这可能是因为碳纳米管的一些弯曲结构导致碳管交织^[16] 以及 MWNTs 壁间滑移^[17] 等因素的影响。由 POM 图

可知, 碳纳米管的质量分数为 5% 时团聚严重, 这大大降低了纤维的可纺性, 纺出的纤维不均匀, 所以强度下降明显, 但拉伸模量有一定的提高。另外, 随着卷绕速度从 35 m/min 提高到 50 m/min, PBO 纤维的拉伸强度提高了 8.36%, 而 MPBO2 提高了 13.4%, 这是因为卷绕速度提高不仅使 PBO 大分子链的取向度提高, 也提高了 MWNTs 的取向排列。

2.5 MWNTs/PBO 纤维的热性能分析

图 4 为 PBO 和 MWNTs/PBO 纤维在 N₂ 气氛中的热失重图, 由图可见 MWNTs/PBO 具有优良的耐热性能。样品 150℃ 之前的质量损失来自于样品所含的微量水分, uMPBO5 和 MPBO5 在 300~400℃ 出现一定的失重, 这可能是由于聚合物的聚合度相对较低所致, 另一方面也可能是来自于 MWNTs 和 PBO 之间的弱键断裂^[14]。用 NETZSCH-TA Proteus (Version 4.8.2) 软件对 TGA 曲线从 400~800℃ 进行了分析, 结果见表 3。MWNTs 的加入使得复合材料的热稳定性能较 PBO 有了很大的提高。加入 2% 的 MWNTs, 其起始温度达到了 700.8℃, 而 PBO 的起始热分解温度为 668℃。

表 3 PBO 及 MWNTs/PBO 纤维热性能比较

Table 3 Comparison of the thermal properties of PBO and MWNTs/PBO fibers

Sample	Temperature/℃			Relative mass at 800℃/%
	Onset	End	DTG Peak	
PBO	668.9	730.6	708.0	64.5
uMPBO5	689.6	741.9	723.0	63.3
MPBO5	692.5	741.1	723.1	64.8
MPBO2	700.8	751.5	725.9	67.4

表 2 不同卷绕速度下 PBO 及 MWNTs/PBO 纤维的拉伸强度和拉伸模量

Table 2 Tensile strength (TS) and tensile modulus (TM) of PBO and MWNTs/PBO fibers under different take-up speeds GPa

Take-up speed/ (m·min ⁻¹)	PBO		MPBO2		MPBO5		uMPBO5	
	TS	TM	TS	TM	TS	TM	TS	TM
30	—	—	—	—	2.72	113.44	2.12	104.31
35	3.49	100.40	4.14	110.15	—	—	—	—
50	3.78	104.32	4.69	128.80	—	—	—	—

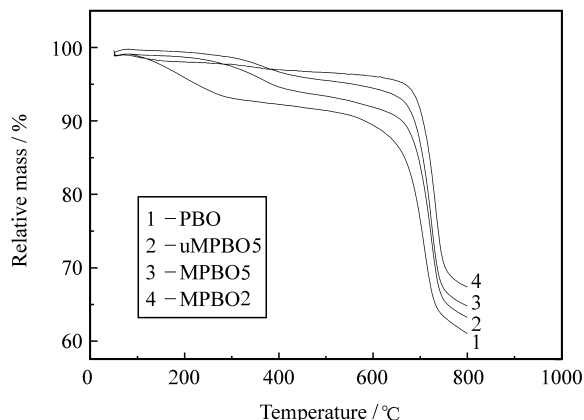


图4 PBO及其MWNTs/PBO纤维的热性能分析

Fig. 4 The thermal properties analysis of PBO and MWNTs/PBO fibers

3 结 论

(1) 将活化后的MWNTs预先分散在PPA中,然后再添加到聚合体系中可以有效地提高MWNTs在聚合体系中的分散性。

(2) MWNTs的质量分数达到5%时,由于MWNTs的团聚现象严重,虽然MWNTs/PBO复合材料的热稳定性能较PBO稍有提高,但其可纺性、力学性能都受到很大的影响。

(3) MWNTs的质量分数为2%的MWNTs/PBO具有优异的热稳定性能,起始热分解温度可达700.8°C。MWNTs/PBO的拉伸强度和模量最高可分别达到4.69 GPa和128.8 GPa,相比PBO纤维提高了24.2%和23.5%。

(4) 随着卷绕速度的提高复合纤维拉伸强度的提高程度大于PBO纤维,因此在解决MWNTs在PBO基体中的分散性的同时,尽可能地提高MWNTs的取向程度也是有效地利用MWNTs增强作用的一个重要因素。

参考文献:

- [1] 朱慧君, 金俊弘, 李 光, 等. PBO聚合物及其纤维的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程 (已接收).
Zhu Huijun, Jin Junhong, Li Guang, et al. Development of PBO and fiber [J]. Polymer Materials Science and Engineering (Accepted).
- [2] Hu X D, Jenkins S E, Min B G, et al. Rigid-rod polymers: Synthesis, processing, simulation, structure, and properties [J]. Macromol Mater Eng, 2003, 288(11): 823-843.
- [3] Han G C, Kumar S. Rigid-rod polymeric fibers [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100(1): 791-802.
- [4] So Y H. Rigid-rod polymers with enhanced lateral interactions [J]. Prog Polym Sci, 2000, 25(1): 137-157.

- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [6] Kazaoui S, Minami N, Kataura H, et al. Absorption spectroscopy of single-wall carbon nanotubes: Effects of chemical and electrochemical doping [J]. Synthetic Metals, 2001, 121(1/3): 1201-1202.
- [7] Barlsci J N, Wallace G G, Banghman R H, et al. Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions [J]. J Electroanal Chem, 2000, 488(2): 92-98.
- [8] 王 宏, 李来风, 张 浩, 等. 多壁碳纳米管表面等离子体有机聚合改性 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 121-125.
Wang Hong, Li Laifeng, Zhang Hao, et al. Surface modification of carbon nanotubes by plasma polymerization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 121-125.
- [9] 陈卫详, 陈文录, 徐铸德, 等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 1-5.
Chen Weixiang, Chen Wenlu, Xu Zhude, et al. Characteristics of carbon nanotubes and high-quality composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 1-5.
- [10] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite [J]. Science, 1994, 265(5176): 1212-1214.
- [11] Kumar S, Dang T D, Arnold F E, et al. Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9039-9043.
- [12] Tetsuya U, Kumar S. Single wall carbon nanotube dispersion and exfoliation in polymers [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 98(3): 985-989.
- [13] 周承俊, 庄启昕, 陈晓军, 等. 溶液共混法制备MWNTs/PBO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, et al. Study on MWNTs/PBO composites prepared by solution blending [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(Suppl 1): 349-351.
- [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.
- [15] Tamargo-Martínez K, Villar-Rodil S, Paredes J I. Thermal decomposition of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fibers: Monitoring the chemical and nanostructural changes by Raman spectroscopy and scanning probe microscopy [J]. Polym Degrad Stab, 2004, 86(2): 263-268.
- [16] Fisher F T, Bradshaw R D, Brinson L C. Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(24): 4647-4649.
- [17] Gojny F H, Nastalczyk J, Roslaniec Z, Schulte K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites [J]. Chem Phys Lett, 2003, 370(5/6): 820-824.