

碳纳米管/芳纶纤维复合增强填料的研究进展

李亮亮,孙 鑫,陈 涛,田瑶珠*

(贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘要:首先介绍了碳纳米管的结构和性能,接着指出碳纳米管的优势与缺陷,碳纳米管作为一种新型碳结构的一维纳米材料,具有优异的光学、电学、力学以及导热等性能;但碳纳米管表面缺少活性基团、分散性差、加工困难,限制了其应用。然后介绍了芳纶纤维的种类与性能,引出芳纶纤维对碳纳米管改性的机理,综述了三种芳纶纤维对碳纳米管改性的三种物理方法和一种化学方法,对所得到的新材料的性能也做了一定的分析。最后,展望了纤维与碳纳米管复合材料的发展。

关键词:碳纳米管;芳纶纤维;改性

自1991年,日本NEC公司的科学家Iijima发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)以来^[1],碳纳米管因其卓越的力学、热学、电学等特性而成为人们日益关注的焦点。碳纳米管(CNT)的碳原子主要以 sp^2 杂化的形式形成一个大的 π 离域体系,使其具有独特的电子结构。这些碳原子以正五边形和正六边形组成网状结构后,卷曲,形成碳纳米管。根据碳纳米管管壁层数不同,可以将其分为多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)和单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)^[2]。碳纳米管长度不一,其长度从几微米到几百纳米不等。碳纳米管具有极其优秀的物理性质和极为稳定的化学性质,其拉伸强度可以超越金属,但是密度只有钢的1/6,并且具有良好的电传导性和热传导性。因此,碳纳米管被广泛地应用于各个领域。但是,碳纳米管之间存在极强的相互作用,导致碳纳米管的分散性效果差。这也制约了碳纳米管的发展。所以,对碳纳米管表面进行处理,提高其分散性,成为现在研究的一个热门。

含芳香结构的聚合物因与碳纳米管具有相似的结构,所以被用来对碳纳米管进行改性。芳香结构中,苯环上的六个碳原子以 sp^2 杂化的形式形成一个芳香共轭体系,它们彼此间能形成 π - π 共轭体系,从而增强碳纳米管的分散性,并增强界面作用。含芳香结构的聚合物有许多,例如聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚间苯二甲酸间苯二胺纤维(PMIA)和杂环化合物等。在本文中我们主要通过用原位聚合、溶液共混法和熔融共混法三种物理方法以及共价键合功能化的化学方法,接枝含芳香结构的聚合物对碳纳米管进行改性。

使用含芳香结构的聚合物对碳纳米管进行改性,很好地解决了碳纳米管分散性不好的问题,从而得到新型的复合材料,这些复合材料具有优良的物理性能和化学性能,可以在更多的领域中发挥意想不到的作用。

1 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)功能化碳纳米管

Kevlar纤维(聚对苯二甲酰对苯二胺)是美国杜邦公司研制出的一种新型芳纶纤维,又称为PPTA或芳纶1414,它是由对苯二甲酰氯和对苯二胺在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中低温聚合而成。这种复合材料具有极高的强度、较低的密度、良好的热稳定性等物理性能。利用这种材料,可以通过物理和化学方法对碳纳米管的表面进行修饰,使两者优势互补,从而得到一种性能更加优越的复合材料。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.002

收稿:2018-08-31;修回:2018-12-28;

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2018]2184);

作者简介:李亮亮(1994-),男,在读硕士研究生,主要从事高分子纳米填料及功能材料的研究。E-mail:1376371083@qq.com;

* 通讯联系人:田瑶珠(1970-),男,教授,主要从事高分子材料加工。E-mail:294120736@qq.com.

1.1 物理方法

Ian 等^[3]首次使用溶液共混法,将碳纳米管和 PPTA 加入到硫酸和硝酸的混合体系中,通过加热溶液使 PPTA 物理吸附在碳纳米管的表面上。如图 1 所示:官能化纳米管具有比原始纳米管大得多的直径,这种直径的增加可归因于 Kevlar 涂层,厚度从之前的平均 $12(\pm 2.8)$ nm 增加到处理后的 $37(\pm 6.5)$ nm,纳米管直径厚度整体增加 200%。通过种方法得到的复合材料,PPTA 呈螺旋状盘踞在碳纳米管表面。将这些碳纳米管复合材料填充到各种聚合物中,会使聚合物的力学性能有显著提高^[2~4]。通过机械测试表明,与原始碳纳米管相比,在 PVC 中加入 Kevlar 涂覆的纳米管更有助于改善力学性能(见图 2)。但其缺点也是非常明显。使用这种物理方法吸附的 PPTA,虽然可以对碳纳米管进行一定的改性,但是由于碳纳米管表面之间的相互作用使其凝聚成团,在溶剂中分散不均匀,造成局部吸附。而且,通过这种方法得到的功能化碳纳米管稳定性差,碳纳米管与 PPTA 之间会造成滑移,使其达不到使用的要求。

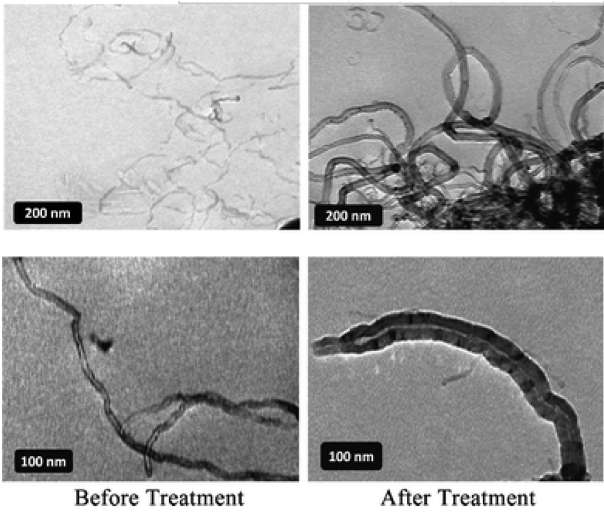


图 1 在酸-凯夫拉溶液中(左)和处理后(右)的纳米纤维纳米管的 TEM 图像^[3]
Figure 1 TEM images of nanofiber nanotubes in acid-Kevlar solution (left) and after treatment (right)^[3]

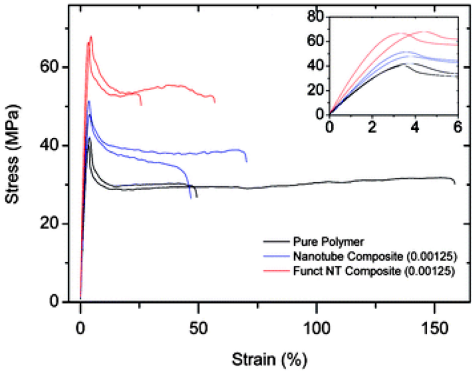


图 2 选定的应力-应变曲线(插图:低应变区域)^[3]
Figure 2 Selected stress-strain curves (inset: the low strain region)^[3]

Kim 等^[5]在 *N*-甲基-吡啶烷酮(NMP)中用原位聚合法制备 PPTA/碳纳米管复合材料。原位聚合法是一种有效制备纳米复合材料的方法,它能够有效地提高填料在聚合体中的分散性,并且能够加强两者的界面相互作用。该方法使用前应先将碳纳米管在溶剂中超声分散一段时间,再根据单体聚合时间的长短,选择不同的时间将已经提前分散好的碳纳米管加入到反应体系中。随着反应的进行,聚合物的分子

量会越来越大,从而导致溶液的密度也会越来越大,最后形成粘稠的液体。而此时,碳纳米管也较均匀地分散到了聚合物中,形成了相对稳定的聚合物/碳纳米管复合材料,并优化了碳纳米管的稳定性。

刘士东等^[6]以 PPTA 母粒为原料,溶解在二甲基亚砜(DMSO)中,并加入与 PPTA 所含酰胺键等摩尔量的氢氧化钾及乙醇,在室温下搅拌,得到一种深红棕色的溶液。然后将已经处理好的碳纳米管按照不同比例加入到此溶液中,超声处理后,干燥得到产物。

1.2 化学方法

碳纳米管共价键合功能化是直接通过改性碳纳米管表面的官能团($-\text{COOH}$)或用化学试剂与碳纳米管的侧壁进行反应而实现^[7]。应要用此方法,首先要对碳纳米管进行处理。处理方法有两种,较常用的方法是将碳纳米管氧化,在它的表面形成 $-\text{COOH}$ 官能团。通过此方法得到的碳纳米管在极性溶液中具有有良好的稳定性。另一种的方法是用在 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 微波等离子体的裂解中得到氮分子处理碳纳米管,使得碳纳米管在表面含有丰富的氨基或氰基^[8]。碳纳米管表面存在 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$,这两种活性基团可以进一步与其它高分子材料进行键合。常用的共价键合主要包含“接枝到(grafting to)”和“接枝于(grafting from)”两种方法。“grafting to”是利用已经合成出来的聚合物的末端基与碳纳米管表面的官能团进行反应,以达到功能化碳纳米管的目的。这种方法的优点是可以控制分子量等相对确定的接枝信息,但是空前位阻效应会降低接枝率。“grafting from”是以碳纳米管为反应的中心,将有机功能小分子通过化学反应接到碳纳米管上,在其表面形成反应点,然后进行聚合反应,最终将聚合物接到碳纳米管上。这种方法的优点是可以控制反应的进行,实现高效的嫁接,定向地对碳纳米管的表面进行了修饰,从而得到稳定的碳纳米管/聚合物复合材料。常用的聚合方法包括开环聚合、开环易位聚合、氮氧稳定自由基聚合以及原子转移自由基聚合等^[9~14]。

Sainsbury 等^[15]通过这种方法将 PPTA 低聚物逐步地接到了碳纳米管上。步骤示意图见图 3;首先使碳纳米管酰氯官能化,然后将对苯二胺(PDA)单体单元进行共价结合到酰氯化的碳纳米管上,得到 PDA-MWNTs,随后更进一步地共价结合对苯二甲酰氯(TPC)单体到 PDA-MWNTs 上,得到 TPC-PDA-MWNT。如此循环下去,直到最终 PDA 结合到 TPC 基团上,形成具有 PDA-TPC-PDA-MWNT 构型的复合材料,即 PPTA-MWNTs。这种共价连接的方式更加有利于制备高性能复合材料。这种方法是在碳纳米管表面链接上多条 PPTA 的长链。相比于物理吸附的 PPTA,化学方法得到的复合材料更加稳定,能够达到使用的要求。但是这种方法过程繁琐,不利于生产应用。因此,我们研究如何使用“一锅法”直接将 PPTA 接到碳纳米管表面上:首先在 NMP 中将碳纳米管与 TPC 按照一定的比例混合,然后在一定条件下加入 PDA,反应一段时间。这样不仅减少了操作步骤,而且还可以降低生产成本,有利于工业生产。

研究表明,与未经功能化的碳纳米管相比,PPTA 改性的碳纳米管在有机溶剂如二甲基甲酰胺中表现出良好的分散性,而且当其作为聚合物的填充剂时,在填充量非常低的情况下(0.25%~0.5%),聚合物的拉伸强度和弹性模量分别可以提高 80%和 173%。

2 聚间苯二甲酸间苯二胺纤维(PMIA)功能化碳纳米管

PMIA 是用间苯二甲酰氯(IPC)和间苯二胺(MPD)在低温条件下聚合反应得到的。由于 PMIA 具有耐热性好、易纺织、稳定性强、机械性能高、造价低等优点,所以成为世界上产量最大、用途最广的一种纤维。

溶液共混法是制备 PMIA/碳纳米管复合材料的常用方法。首先用体积比为 3 : 1 的浓硫酸和浓硝酸组成的混酸处理碳纳米管,使其表面具有羧基等极性基团,使碳纳米管在二甲基乙酰胺中的分散性能更加稳定。如图 4 可知,在强酸存在的环境里,MWNTs 会发生破损或断裂。这种破损或断裂一方面使其细化,另一方面增多了其不饱和 π 键的数目,从而增加了 MWNTs 的反应活性。在回流的条件下,强酸能分解出自由氧,与水形成自由的羟基,与 MWNTs 上亚稳态的五边形碳环/七边形碳环上的大 π 键

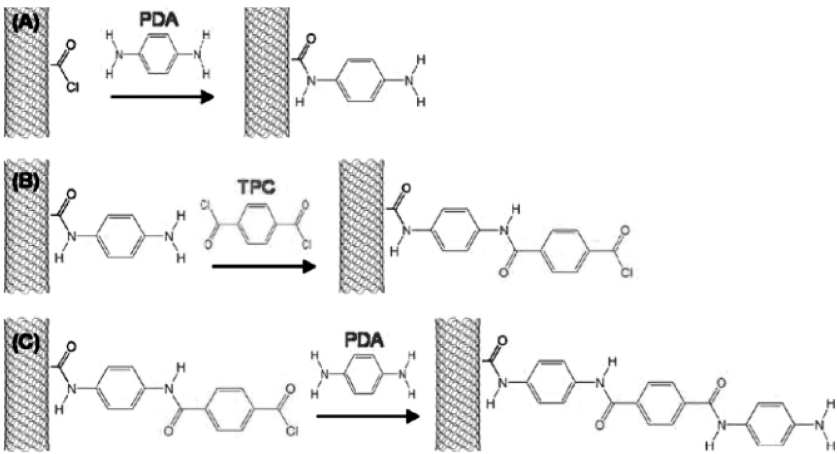


图 3 COCl-MWNT 的功能化

(A) PDA-MWNTs, (B) TPC-PDA-MWNTs, (C) PDA-TPC-PDA-MWNTs^[15]

Figure 3 Functionalization of COCl-MWNTs

(A) PDA-MWNTs, (B) TPC-PDA-MWNTs, (C) PDA-TPC-PDA-MWNTs^[15]

和其表面的不饱和 π 键相连,形成—OH 化学官能团。而且,MWNTs 和非晶碳的六边形碳环上的大 π 键也可与—OH 自由基相连,形成—OH 官能团。在 MWNTs 上的裂口处和非晶碳的缺陷处,会有带两个不饱和键的碳原子存在,很容易与酸分解出的自由氧原子相结合,形成羰基,然后羰基继续与水中的氢离子、氢氧根负离子以及自由氧等结合形成羟基和羧基。采用溶液共混的方法成功制备出 PMIA/MWNT 纳米复合材料,通过扫描电镜和透射电镜发现 MWNT 在 PMIA 中的分散更加均匀^[16]。

溶液共混法是最常用的一种制备碳纳米管/聚合物复合材料的方法。它首先是将碳纳米管通过超声分散,均匀地分散到溶剂中,然后将聚合物加入到其中,并继续进行一定的搅拌和超声分散,使两者能更加均匀地混合。最后,再将溶剂除去,得到碳纳米管/聚合物复合材料。这种方法有效地利用了碳纳米管与聚合物之间的界面相互作用,虽然简单有效,但是碳纳米管/聚合物复合材料中可能会有残存的溶剂,使得碳纳米管/聚合物复合材料的机械性能达不到预期效果。

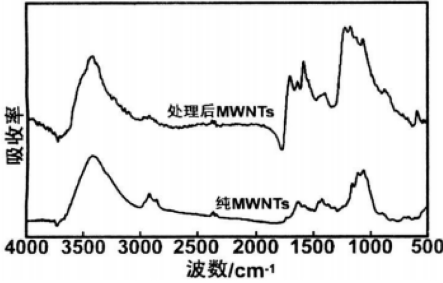


图 4 酸处理前后 MWNTs 的红外光谱谱图^[16]

Figure 4 FT-IR of untreated and treated MWNTs^[16]

3 杂环化合物功能化碳纳米管

4-氨基苯氧基邻苯二甲腈是将等摩尔比的 4-氨基酚和 4-硝基邻苯二甲腈溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,在一定温度下加入催化剂,反应一段时间制备的。

詹迎青等^[17]采用接枝的方法制备了 4-氨基苯氧基邻苯二甲腈功能化碳纳米管。首先,将碳纳米管在浓硫酸与浓硝酸的混酸中超声分散,然后进行酰氯化处理。最后,将过量的 4-氨基苯氧基邻苯二甲腈

和上述所得的酰氯化多壁碳纳米管加入到甲苯溶剂中,在常温下回流反应一段时间。反应产物经离心分离、洗涤、沉淀和真空干燥后,得到氰基功能化的碳纳米管(MWCNTs-CN)。将其与聚芳醚腈通过溶液共混法制备出聚芳醚腈/氰基化 MWCNTs 复合材料,经过测试,这种方法制备得到的复合材料,力学性能和电学性能都有很大的提高。

Kausar 等^[18]使用电泳设计涂覆有聚(乙二醇)甲基醚(PEGME)修饰的多壁碳纳米管(MWCNT)的新型芳族聚酰胺纤维。由于 MWCNT-PEGME 与基质的良好相互作用,涂覆的纤维很好地分散在环氧树脂中。通过将改性芳族聚酰胺纤维置于模具中,制备环氧树脂/芳族聚酰胺-MWCNT-PEGME 的薄膜,并将环氧树脂注入其中。在将树脂倒在涂有 MWCNT-PEGME 的芳族聚酰胺纤维上之前,将 4,4'-二氨基二苯基甲烷溶解在环氧树脂中。在该研究中,改性纤维与环氧树脂完全混溶,并且填料很好地分散在芳族聚酰胺纤维之间的空间中。

4 结 论

碳纳米管自身的独特性能决定了其在高新技术诸领域有着诱人的应用前景和开发潜力。然而,碳纳米管的应用还存在很多待解决的问题。如何提高碳纳米管的分散性及其与材料基体的相容性,仍将是碳纳米管应用研究领域中的一个重要的研究方向,也是制备新型具有良好性能的复合材料的前提。纤维改性碳纳米管是目前比较常用的一种改善碳纳米管性能的方法。尽管这种方法还不是很成熟,表征手段也有待完善,但相信随着研究人员对其认识的深入,各项技术必将会有所突破,碳纳米管/聚合物复合材料也将带动整个纳米材料技术的发展。

参考文献:

[1] Iijima S. Nature, 1991, 354(6348):56~58.
[2] 孙鑫,霍康伟,支景鹏, et al.现代塑料加工应用,2018,30(01):13~15.
[3] Ian O, Hugh H, Stephen O, et al. J Mater Chem, 2008, 18(46):5585.
[4] Ian O, Hugh H, Coleman J N, et al. Small, 2010, 5(4):466~469.
[5] Kim H S, Myung S J, Jung R, et al. Mol Cryst, 2008, 492(1):20/[384]~27/[391].
[6] 刘士东,王彦昕,罗国华.全国高分子材料科学与工程研讨会学术. 2014.
[7] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Carbon, 2006, 44(9):1624~1652.
[8] Ruelle B, Felten A, Ghijsen J, et al. Micron, 2009, 40(1):85~88.
[9] Hong C Y, You Y Z, Wu D, et al. Macromolecules, 2005, 38(7):2606~2611.
[10] Dehonor M, Masenelli-Varlot K, González-Montiel A, et al. Chem Commun, 2005(42):5349.
[11] Cui J, Wang W P, You Y Z, et al. Polymer, 2004, 45(26):8717~8721.
[12] Xu Y, Gao C, Kong H, et al. Macromolecules, 2004, 37(24):8846~8853.
[13] Fernando J Gómez, Chen R J, Wang D, et al. Chem Commun, 2003, 2(2):190~191.
[14] Viswanathan G, Chakrapani N, Yang H, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125(31):9258~9259.
[15] Sainsbury T, Erickson K, Okawa D, et al. Chem Mater, 2010, 22(6):2164~2171.
[16] 王川,邢哲,夏延致, et al. 功能材料, 2009, 40(2): 325~327.
[17] 詹迎青. 多壁碳纳米管的表面修饰与聚芳醚腈复合材料. 四川成都:电子科技大学, 2013.
[18] Kausar A, Siddiq M. J Polym Eng, 2016, 36(5):465~471.

The Research Progress of CNTs/PPTA Fiber Composites Reinforced Material

LI Liang-liang, SUN Xin, CHEN Tao, TIAN Yao-zhu*

(School of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This paper first introduces the structure and properties of carbon nanotubes, and then points out the advantages and disadvantages of carbon nanotubes. Carbon nanotubes, as a novel one-dimensional nanomaterial of carbon structure, have excellent optical, electrical, mechanical and thermal properties. However, the surface of the carbon nanotube lacks active groups, poor dispersion, and is difficult to process, which limits its application. Then the types and properties of aramid fiber are introduced, and the mechanism of modification of carbon nanotubes by aramid fiber is introduced. Three physical methods and a chemical method for modifying carbon nanotubes by aramid fiber are reviewed. The performance of the new materials obtained was also analyzed. Finally, the development of fiber and carbon nanotube composites is prospected.

Key words: Carbon nanotubes; Aramid fiber; Modification