

钛酸钡改性碳纳米管 / 聚亚苯基苯并二噁唑三元复合材料的制备*

In Situ Polymerization of Barium Titanate Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes / Poly-P-Phenylene Benzobisthiazole Ternary Composites

华东理工大学材料科学与工程学院 魏佳 刘小云 陈腾达 庄启昕 何剑杰 韩哲文

[摘要] 首先通过热溶剂法用钛酸钡(BaTiO_3)对多壁碳纳米管(MWNT)进行改性,然后通过原位聚合法与亚甲基苯并二恶唑(PBO)进行复合,得到三元复合材料 $\text{BaTiO}_3/\text{MWNT}/\text{PBO}$,通过红外(FTIR)、XRD、TEM、热重等测试方法对样品进行表征,复合材料结构明确性能稳定,有望应用于结构型隐身材料领域。

关键词: 碳纳米管 钛酸钡纳米粒子 聚亚苯基苯并二恶唑 复合材料 原位聚合

[ABSTRACT] Firstly multi-walled carbon nanotubes (MWNT) is modified by coating barium titanate BaTiO_3 through the hydrothermal reaction method and then through in situ polymerization the ternary composite $\text{BaTiO}_3/\text{MWNT}/\text{PBO}$ which is tested via FTIR XRD TEM TGA and other methods is prepared and showed clear structures and stable performance. It is expected that the ternary composites may have a potential on microwave absorbing material.

Keywords: Carbon nanotube Barium titanate Poly-p-phenylene benzobisthiazole Composites In situ polymerization

聚亚苯基苯并二噁唑(Poly-p-phenylene benzobisthiazole, PBO),具有高强度、高模量、耐高温和环境稳定性好的优异特性^[1],在航空、航天、军事领域具有十分广阔的使用前景^[2-3]。现代航空军事技术的发展中,电磁波吸收材料作为防止电磁污染及信息外泄的最佳材料,以及现代航空航天器、武器装备的基础材料,实现隐形技术的重撑,成为世界各国的研究重点^[4]。而大部分高分子材料包括PBO在内非电的良导体,介电常数也不高,几乎不具有相关的特性^[5],为了使PBO在航空航天及军事方面具有更广泛的用途和更高的使用价

值,本文基于微波吸收的机理,合成了 $\text{BaTiO}_3/\text{MWNT}/\text{PBO}$ 三元复合材料。其中碳纳米管本身的尺寸远小于红外和微波波长,可减少反射率,并且其比表面积大,可增加电磁波的吸收^[6-7],也就是说,电磁波入射碳纳米管表面,亦可通过电阻损耗转化为电能而被损耗;同时,其C-C键结构刚性极强,可以保持并提高复合材料的力学性能^[8]。在此基础上,本文利用热溶剂法^[9],将高介电常数的钛酸钡纳米颗粒包覆在碳纳米管表面,利用极化损耗电磁波机理提高碳纳米管的吸波能力^[10]。最后,利用原位聚合法将PBO与钛酸钡改性的碳纳米管进行复合,制备得到三元复合材料,以期这种复合材料在微波吸收方面有一定应用价值。

1 试验材料及方法

1.1 主要原料

醋酸钡(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;乙二胺(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;乙醇胺(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;多壁碳纳米管,深圳纳米港;钛酸四丁酯(AR)上海凌峰化学试剂有限公司。

4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐(AR)上海旭升精细化工技术研究所;对苯二甲酸(AR)北京市旭东化工厂;多聚磷酸(CP)上海凌峰化学试剂有限公司;五氧化二磷(CP)上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 热溶剂法制备 $\text{MWNT}/\text{BaTiO}_3$

将氨水滴加到钛酸四丁酯中,用去离子水洗涤产物,得到 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 待用;称量与钛酸四丁酯等摩尔的醋酸钡及浓硝酸处理过的碳纳米管,与 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 加入体积比为1:1的乙二胺、乙醇胺溶液中,在磁力搅拌条件下超声分散,得到均匀的悬浊液,再用氢氧化钠水溶液调整pH为12;然后将所述悬浊液加入到水热反应釜中,于200℃下反应24h,反应结束待冷却至室温时,分别用稀盐酸、无水乙醇以及去离子水洗涤产物,之后放

* 国家自然科学基金(50973028)资助。

入 70℃ 的烘箱烘 48h 后取出, 研磨成粉末, 得到 MWNT/BaTiO₃。

1.2.2 原位聚合法制备三元复合材料 BaTiO₃/MWNT/PBO

称量等摩尔比的 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐 (DAR) 和对苯二甲酸 (TA) 加入聚合釜中, 低于 60℃ 下搅拌抽真空, 用氮气置换空气 3 次后, 通氮气保护, 逐步升温至 90℃, 待物料混合均匀, 逐步降温至 60℃ 以下; 再加入 MWNT/BaTiO₃ 搅拌抽真空, 并用氮气置换空气 3 次后, 通氮气保护, 逐步升温至 90℃ 进行脱气; 脱气完成后, 进行升温聚合, 分别在 100、110、130℃ 各恒温反应 12h, 此时体系粘度增加; 然后升温至 150℃, 恒温反应 6h; 之后停止加热, 反应结束, 得到三元复合材料 BaTiO₃/MWNT/PBO。

2 结果与讨论

2.1 MWNT/BaTiO₃ 的形貌及结构表征

2.1.1 MWNT/BaTiO₃ 复合吸波剂的结构 XRD 表征

通过水热法得到的黑色复合粉体中含有两相, BaTiO₃ 相和 MWNTs 相, 没有其他的杂质出现, 粉体的纯度极高。MWNTs 晶面的衍射峰出现在 26.3°, 这表明了 MWNTs 的结构没有在合成过程中损毁; 纳米 BaTiO₃ 的各个晶面衍射峰的位置与 JCDPS 卡片 No.31-0174 一一对应, 说明复合物中纳米 BaTiO₃ 相为晶体为立方结构, 且 BaTiO₃ 颗粒的特征峰很强, 说明纳米颗粒的结晶良好。

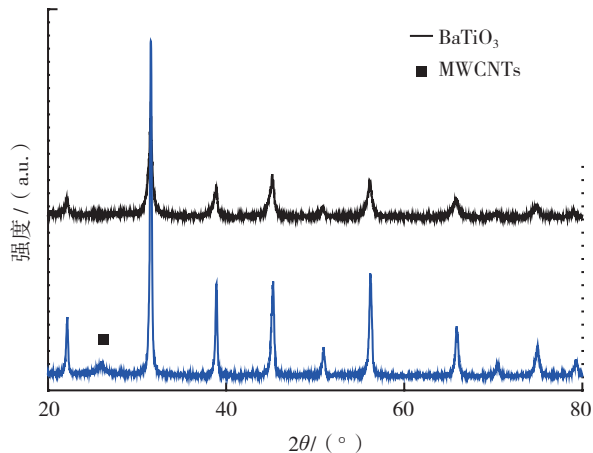


图1 热溶剂法制备MWNT/BaTiO₃复合吸波剂的XRD谱图
Fig.1 XRD patterns of MWNT/BaTiO₃ composites with hybrid nanostructure

2.1.2 MWNT/BaTiO₃ 的红外表征

图 2 是羧基化碳纳米管与 MWNT/BaTiO₃ 的红外光谱。羧基化的碳纳米管红外图中, 1624cm⁻¹ 处的峰是碳纳米管骨架的特征峰, 1100cm⁻¹ 处的宽峰是 C-O 的特征峰, 1770cm⁻¹ 处是 C=O 键的特征峰, 3400cm⁻¹ 处的

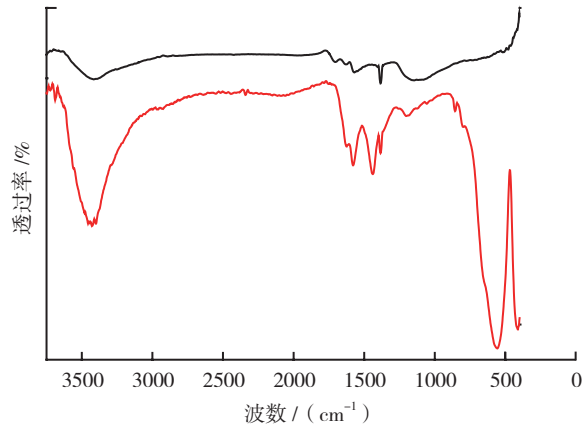


图2 MWNT/BaTiO₃与MWNT-COOH的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of MWNT/BaTiO₃ and MWNT-COOH

-OH 键特征峰, 可证明碳纳米管经过硝酸加热处理后有羧基存在。

MWNT/BaTiO₃ 的红外光谱中, 1700cm⁻¹ 处的峰消失, 表明 C=O 结构消失, 而在 2920cm⁻¹ 附近新增的特征峰, 表明存在 -CH₂- 亚甲基结构, 另外, 在 1200cm⁻¹ 处存在 C-O 伸缩振动特征峰。

可以看出, 与纯的羧基化碳纳米管相比, MWNT/BaTiO₃ 的红外图中出现了新的特征峰, 即产生了新的化学键, 结合 XRD 及 TEM 的分析结果, 可以得出结论碳纳米管与钛酸钡的之间通过亚甲基及 C-O 键进行链接。

2.1.3 MWNT/BaTiO₃ 复合吸波剂的形貌表征

由图 3 可以看出, 粒径在 15nm 左右的 BaTiO₃ 纳米颗粒均匀得包覆在管径约为 80nm 的 MWNTs 的外管壁上, BaTiO₃ 纳米颗粒呈现出球状, 同时颗粒有着清晰的边缘, 这表明了纳米颗粒结晶良好, 这验证了 XRD 的分析; 同时有少量的 BaTiO₃ 大颗粒的存在, 这是由于小颗粒团聚。

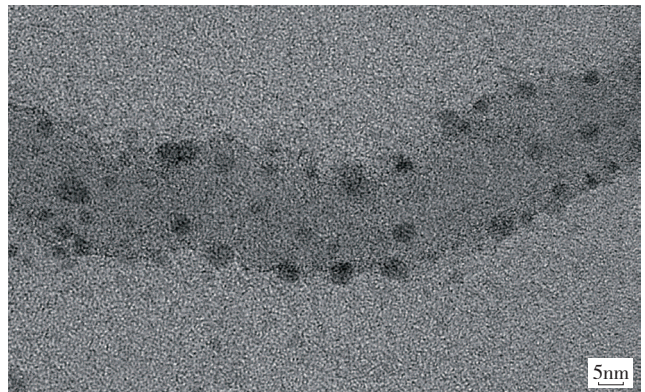


图3 MWNT/BaTiO₃的TEM谱图
Fig.3 TEM image of MWNT/BaTiO₃ nanoparticles

2.2 BaTiO₃/MWNT/PBO 的结构表征

2.2.1 BaTiO₃/MWNT/PBO 的红外表征

通过原位聚合所得样品只有 PBO/MWNT/BaTiO₃ 红外图谱在接近 600cm⁻¹ 处出现 BaTiO₃ 的 Ti-O-Ba 金属氧桥特征峰; PBO/MWNT/BaTiO₃ 红外图谱没有新的共价键生成,说明 BaTiO₃ 的加入并没有破坏 PBO 的结构; PBO 的谱图中存在 1700cm⁻¹ 的羰基峰,结合 3400cm⁻¹ 处峰,可能是端羧基,若 BaTiO₃/MWNT/PBO 没有化学作用,则羰基峰应该被保留,然而复合材料中羰基峰消失,可能是因为生成恶唑环被消耗(图 4)。

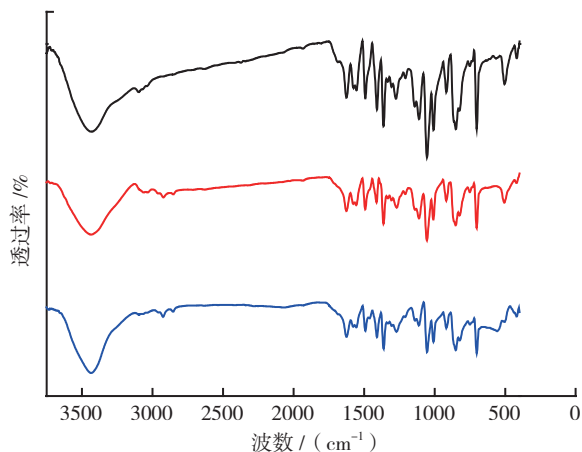


图4 PBO、MWNT/PBO、BaTiO₃/MWNT/PBO 的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of PBO、MWNT/PBO、BaTiO₃/MWNT/PBO

2.2.2 BaTiO₃/MWNT/PBO 的 XRD 表征

BaTiO₃/MWNT/PBO 的 XRD 谱图中有 PBO、MWNT、BaTiO₃ 3 种物质的特征峰叠加出现。在 2θ=15.92° 和 22.74° 处出现衍射的双峰,而不是纯 PBO 的单峰衍射图像,说明加入碳纳米管的 PBO 晶面取向状态与纯 PBO 不同,与纯 MWNT/BaTiO₃ 粉末相比, BaTiO₃/MWNT/PBO 复合材料的 XRD 图谱中存在钛酸钡的特征峰,然而由于 PBO 复合材料本身是无定形的高分子材料且所占质量分数较大,复合材料谱图中无机物钛酸钡的特征峰强度减弱(图 5)。

2.2.3 BaTiO₃/MWNT/PBO 的 TGA 表征

由图 6 可见,纯 PBO 及 BaTiO₃/MWNT/PBO 质量分数为 5% 及 10% 时表现了优异的热稳定性能,在 600 °C 以下基本没有失重,并且 BaTiO₃/MWNT/PBO (5%) 在 800 °C 的残余重量为 69% 与纯 PBO 相比还有一定提高,而 BaTiO₃/MWNT/PBO (15%) 的耐热性能却有了显著变化,在 300 °C 处发生部分分解,可能是由于键接作用不够稳定,其残余重量也相对较低(65%)。综上所述,

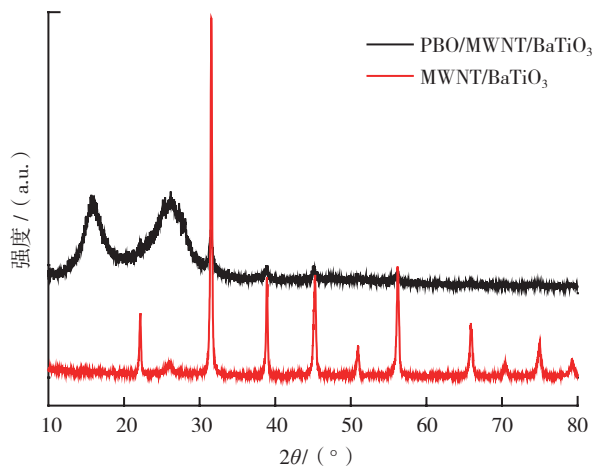


图5 MWNT/BaTiO₃和BaTiO₃/MWNT/PBO的XRD谱图

Fig.5 XRD patterns of MWNT/BaTiO₃ and BaTiO₃/MWNT/PBO

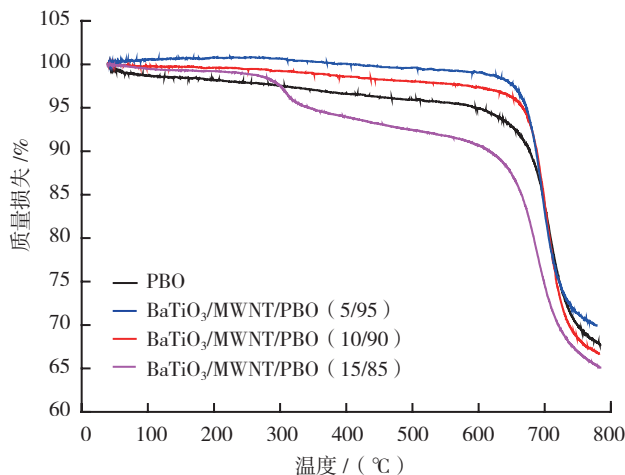


图6 PBO和BaTiO₃/MWNT/PBO复合材料的TGA曲线

Fig.6 TGA thermograms of PBO and BaTiO₃/MWNT/PBO composites

说明了一定质量分数的 BaTiO₃/MWNT 的加入对聚合物的耐热性能的影响不大,较低的质量分数反而有利于聚合物耐热性能的提高。

3 结论

综上所述,通过水热反应,直径为 5nm 左右的钛酸钡纳米颗粒在碳纳米管表面均匀分布,通过 FIRT 及 XRD 的结果可知,碳酸钡纳米颗粒纯度极高,通过化学键与碳纳米管键接。再通过原位聚合与 PBO 复合,由红外及 XRD 测试结果可知,复合材料中 3 种物质都没有损毁,并且是通过化学键键接的,存在 PBO 所含的极性基团与 MWNT/BaTiO₃ 所含极性基团的相互作用。

(下转第 88 页)

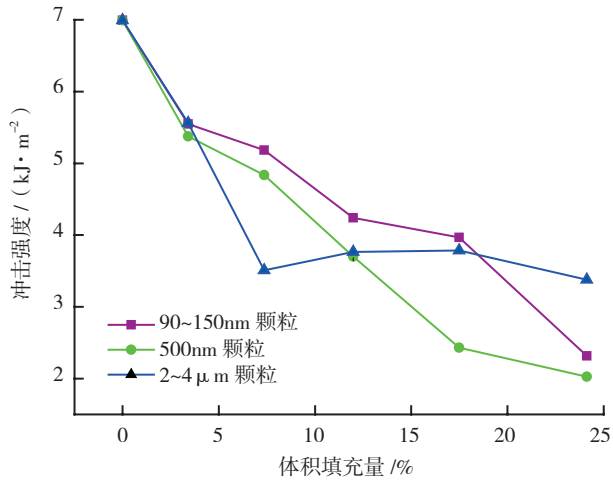


图3 不同系列的Al₂O₃/PSF复合材料的冲击强度
Fig.3 Impact strength of different Al₂O₃/PSF composites systems

力时,颗粒顶端容易产生裂缝孔洞,发生剪切屈服,吸收部分能量,起到了部分增韧的作用。纳米颗粒改善了填料与基体的相容性,颗粒越小,比表面积越大,发生在相界面上的剪切屈服吸收的能量越多^[10]。在试验中,90~150nm Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 复合材料的冲击性能优于 500nm 填充。而对于 2~4 μm 的 Al₂O₃ 颗粒填充复合材料,颗粒尺寸较大,对基体连续性破坏较大,但是也不会发生颗粒的大规模团聚,其冲击性能是各种因素综合作用的结果。

3 结论

(1) Al₂O₃/PSF 复合材料的拉伸强度随填料颗粒的减小而增大,根据经验公式的测算,微米颗粒与复合材料之间的界面结合较弱,纳米颗粒填充复合材料的拉伸强度受纳米颗粒团聚、界面、填充量等因素的综合影响,变化趋势为先降低、再升高、后突然降低。90~150nm Al₂O₃ 颗粒在填充体积为 17.49% 时,复合材料达到最高的拉伸强度 76.7MPa。

(2) Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 基复合材料的冲击强度,随着填充量的增加而降低,这主要由基体本身性质和填料对塑性变形限制作用决定。颗粒填料的尺寸同样对冲击强度有影响,90~150nm Al₂O₃ 颗粒填充复合材料的冲击强度综合表现最好。

参考文献

[1] 张鹤. 亲水改性聚砜材料的合成及其膜的制备 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
[2] Meng J, Yuan J, Kang Y, et al. Surface glycosylation of polysulfone membrane towards a novel complexing membrane for boron removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368 (1):197-207.

[3] Kim K, Lee K, Cho K, et al. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 2002, 199 (1):135-145.
[4] Landon G, Lewis G, Boden G. The influence of particle size on the tensile strength of particulate-filled polymers. *Journal of Materials Science*, 1977, 12 (8):1605-1613.
[5] Sumita M, Tsukumo Y, Miyasaka K, et al. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *Journal of Materials Science*, 1983, 18 (6):1758-1764.
[6] Danusso F, Tieghi G. Strength versus composition of rigid matrix particulate composites. *Polymer*, 1986, 27 (9):1385-1390.
[7] Liang J, Li R. Prediction of tensile yield strength of rigid inorganic particulate filled thermoplastic composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 83 (1):127-130.
[8] Nielsen L E. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10 (1):97-103.
[9] Nicolais L, Nicodemo L. Strength of particulate composite. *Polymer Engineering & Science*, 1973, 13 (6):469.
[10] 朱雅红, 马晓燕, 陈娜. 聚合物基复合材料的界面及改性研究. *玻璃钢/复合材料*, 2005, 3:44-48.

(责编 良辰)

(上接第 85 页)

参考文献

[1] 吴平平, 冯东东, 韩哲文. 超级纤维——PBO 的进展. *中国科技成果*, 2004(16):20-23.
[2] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 纳米复合吸波材料的研究进展. *宇航学报*, 2006, 27(2):317-322.
[3] Nornikman H, Ahmad B H, Abdul Aziz M Z A Malek, M F A. Study and simulation of an edge couple split ring resonator (EC-SRR) on truncated pyramidal microwave absorber. *Progress In Electromagnetics Research* 2012, 12(7): 319-334.
[4] 谷国强, 苏勋家, 侯根良, 等. 涂覆型吸波材料的研究现状及展望. *飞航导弹*, 2010(11):85-89.
[5] 康永. 吸波材料研究进展. *江苏陶瓷*, 2011(1):11-13.
[6] Dubnikova I, Kuvardina E, Krashenninikov V. The effect of multiwalled carbon nanotube dimensions on the morphology, mechanical, and electrical properties of melt mixed polypropylene-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1): 259-272.
[7] Qing Y, Zhou W, Luo F. Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber. *Carbon*, 2010, 48(14): 4074-4080.
[8] Wang Z, Zhao G. Microwave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites in a frequency range of 2-20 GHz. *Open Journal of Composite Materials*, 2013, 3(2): 17-23.
[9] Cheng B, Meifang Z, Qinghong Z. Electromagnetic wave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with La-doped BaTiO₃ nanocrystals synthesized by a solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 1(15): 596-599.
[10] Wang G, Chen X, Duan Y. Electromagnetic properties of carbon black and barium titanate composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1): 340-346.

(责编 小城)