DOI:10.20038/j.cnki.mra.2023.000104

# MWCNTs-PVA复合材料的制备及性能研究

张恒通<sup>1</sup>,董永路<sup>1</sup>,黄小华<sup>1</sup>,张钰霖<sup>2</sup>,林树东<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院广州化学研究所,广东广州 510650; 2. 北京化工大学巴黎居里工程师学院,北京 100029)

**摘要:**聚乙烯醇(PVA)是一种可降解高分子材料,具有生物相容性和亲水性等优良特点,在涂料、纳米纤维、纺织、浆料、粘合剂及复合材料中具有非常广泛的应用。为了改善PVA的力学性能和耐热稳定性,利用淀粉基分散剂处理的具有较大长径比的多壁碳纳米管(MWCNTs)制备了MWCNTs-PVA复合材料,并对其力学性能和热稳定性进行了测试。结果表明:当优化后的MWCNTs的添加量(质量分数)为0.50%时,MWCNTs-PVA复合材料具有较好的拉伸强度,最高可以达到129.2 MPa,与未加MWCNTs的PVA材料相比,其拉伸强度提高了33%、断裂伸长率为276%、热分解温度向更高温方向右移;当MWCNTs添加量为1%时,MWCNTs-PVA复合材料第二阶段的分解温度由288.5 ℃提高到295.3 ℃,第三阶段的分解温度由422.1 ℃提高到427.1 ℃,表明MWCNTs的加入有助于增强复合材料的热稳定性。 因而,使用优化的MWCNTs制备新型复合材料,可以显著提高MWCNTs力学性能和热稳定性。 关键词:淀粉基分散剂;多壁碳纳米管;聚乙烯醇;复合材料

**引文格式:**张恒通,董永路,黄小华,等. MWCNTs-PVA复合材料的制备及性能研究[J]. 材料研究与应用,2023,17(1):37-45. ZHANG Hengtong, DONG Yonglu, HUANG Xiaohua, et al. Study on Preparation and Properties of MWCNTs-PVA Composites[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(1):37-45.

随着科学技术的发展,越来越多的碳纳米材料 被人类使用。碳纳米管(CNTs)由于具有优异的物 理力学和耐腐蚀性能<sup>[13]</sup>,在纳米材料的发展中占有 举足轻重的地位,广泛地应用于集成电路、耐腐蚀涂 层、隐形材料等科技前沿领域中<sup>[3-7]</sup>。然而,由于 CNTs的长径比以及范德华力作用的影响,CNTs材 料容易团聚,不利于材料的分散,极大地限制了其市 场研究应用<sup>[3]</sup>。因此,如何有效稳定地分散CNTs 材料,成为当前科研领域亟需解决的问题。

通常来说,分散 CNTs 主要有共价功能化改性 和非共价功能化改性两种方式<sup>[8-15]</sup>。共价功能化改 性是通过在 CNTs 表面进行化学反应,增加化学基 团,达到改善 CNTs 的反应活性和分散性的目的<sup>[3]</sup>。 虽然共价功能化改性能够有效地分散 CNTs,但是 由于共价功能化改性会破坏 CNTs 表面原有的 sp2 杂化网络结构,从而影响碳管原有的优异性能<sup>[3,16]</sup>。 非共价功能化改性是表面活性剂或聚合物在碳管表 面的吸附,在分散碳管的同时又不破坏碳管原有的 优异性能<sup>[3,17]</sup>。非共价改性一般是使用表面活性剂来 提高碳管在不同介质中的分散性<sup>[3]</sup>,常见的十二烷 基苯磺酸钠<sup>[18]</sup>、十二烷基硫酸钠<sup>[19]</sup>等分散剂属于不 可再生资源,并且在处理过程中很难降解。在全球资 源日渐枯竭及环境保护要求越来越高的今天,研究 并使用可再生资源及可降解材料显得极为重要<sup>[3]</sup>。 淀粉对水介质中的纳米颗粒具有良好的分散作 用<sup>[3]</sup>,其可很好地分散CNTs<sup>[3]</sup>,还可以作为水泥<sup>[20]</sup> 和水煤浆<sup>[21]</sup>等的分散剂。同时,淀粉是可再生资 源,其具有亲水性的长链<sup>[3]</sup>、一定的空间结构、易于改 性等特点,为MWCNTs的广泛应用做了铺垫<sup>[3,22]</sup>。

为了进一步扩大 CNTs 的应用领域,制备

收稿日期:2022-08-20

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(2021A1515012334)

作者简介:张恒通(1996-),男,河南南阳人,硕士,助理研究员,从事高分子材料的制备与应用研究,E-mail: 124708512@qq.com。

**通信作者**:林树东(1980-),男,广东揭阳人,博士,研究员,从事功能高分子和高分子复合材料基础理论、制备、应用和产业化研究, E-mail: linsd@gic.ac.cn。。

CNTs复合材料是解决这一问题的有效途径<sup>[23-25]</sup>。 聚乙烯醇(PVA)是一种可降解高分子材料,具有生 物相容性和亲水性等优良特点,有着非常广泛的应 用。PVA用在涂料中有着极好的耐水性能,用在纤 维中制备的纳米纤维质量优良、形貌均匀,用在纺织 品中具有很好的耐热耐老化性能,用在浆料中可以 降低经纱上浆率,用在粘合剂中可以获得较高的粘 合强度,用在复合材料中可以显著提高复合材料的 综合性能<sup>[26-27]</sup>。但碳管本身的长径比大且范德华力 的作用强,使CNTs更易环绕团聚在一起,因而 CNTs的分散问题尤为突出<sup>[28-29]</sup>。因此,CNTs在基 体材料中的均匀稳定分散及与聚合物高分子长链之 间产生界面相互作用,是制备高性能复合材料需要 研究的核心要点<sup>[3,30]</sup>。此外,填料在基体中具有更 好的分散性能,以及在两者之间产生更强的界面作 用,这也是提高复合材料综合性能的基础。考虑到 淀粉结构中长链上带有大量的-OH,将其与PVA 一起制备复合材料,其结构中的一OH可与PVA形 成氢键,从而破坏PVA分子间作用力,使得制备的 复合材料具有很好的界面相容性,以及显著提高材 料的热分解温度[3]。表明,淀粉基分散剂可作为 MWCNTs在水体系中的分散剂,通过结合PVA材 料可制备出 MWCNTs-PVA 复合材料。

本文通过控制淀粉基分散剂的浓度、用量及超 声时间来优化MWCNTs,将优化后的MWCNTs与 PVA物理共混,制备出MWCNTs-PVA复合材料。 通过机械性能测试,以及热重和扫描电子显微镜等 表征手段,初步探究PVA中MWCNTs对复合材料力 学性能和耐热性能的影响,为其进一步应用做铺垫。

# 1 实验部分

#### 1.1 原料

淀粉基分散剂为实验室自制,多壁碳纳米管

(MWCNTs)、聚乙烯醇(PVA)为阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

## 1.2 仪器

用 DF-101S 型控温磁力搅拌器制备分散剂,用 日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM) 测试复合材料的微观结构,用巩义市予华仪器有限 责任公司生产的 DZF-6020 型真空干燥箱真空干燥 复合材料,用北京欣维尔玻璃仪器有限公司生产的 OS20-S型 LED数显顶置式电子搅拌器制备复合材 料的,用广州市星烁仪器有限公司生产的 SB-100DT 型超声波清洗机分散 MWCNTs 和淀粉基分 散剂,用日本岛津公司生产的 UV-1750 型紫外-可见 光谱仪(UV-VIS)测试 MWCNTs 的吸光度,用东莞 市科健检测仪器有限公司生产的 WDW-3030 型拉 伸试验机测试复合材料的机械性能,用美国 TA 公 司生产的 TGA5500 型热重分析仪(TGA)测试复合 材料的热稳定性。

#### 1.3 制备方法

首先,称量0.015g的 MWCNTs和0.075g的 淀粉基分散剂,将他们置于100mL的烧杯中并加入 45mL去离子水,在50℃下进行超声处理30min,制 得分散的 MWCNTs。然后,将分散的 MWCNTs液 转移到250mL的圆底烧瓶中,用电子天平称量 5.0g的 PVA并加入烧瓶中,接着在70℃的温度下 机械搅拌2h,制得淀粉基分散 MWCNTs混合物, 随后将其倒入固定材料模具中。最后,在室温下(保 持温度不变)静置3d后,将模具中的复合材料放入 真空干燥箱中,在60℃的温度下保温48h使其完全 干燥,制得 MWCNTs-PVA 复合材料。其他不同 MWCNTs含量的 MWCNTs-PVA 复合材料的制备 方法同上。图1为 MWCNTs-PVA 复合材料的制备





## 1.4 表征测试

1.4.1 紫外-可见光谱(UV-VIS)表征

进行紫外-可见光谱(UV-VIS)测试时,其参数 设定为狭缝宽1.0 nm、采样间隔0.5 nm、光源转 换波长340.0 nm、光程1.0 cm、测试范围为250— 800 nm。用未加入MWCNTs的改性淀粉溶液作为 参比溶液,参比溶液中的分散剂及其它影响条件与 待测样品相同,以免吸收池壁和分散剂等外在影响 因素对实验条件造成干扰。

1.4.2 机械性能测试

机械性能测试时,设定拉伸速度为50 mm·min<sup>-1</sup>。 样条有效拉伸长度、宽度和厚度分别为20、4 和 0.254 mm,样品在相同的测试条件下测量5次,然 后计算取平均值。断裂伸长率按 $L/L_0$ 计算,其中L和 $L_0$ 分别为拉伸距离和原始有效拉伸长度。拉伸 强度( $\sigma$ ),按公式 $\sigma = F/S$ 计算,式中F为拉伸应力、 S为样条的横截面积。

1.4.3 热重分析(TGA)测试

热重分析(TGA)测试是在氮气气氛中进行,初 始温度设定为30℃,速率为10℃•min<sup>-1</sup>,均匀加热至 790℃结束测试。样品质量为5—10 mg。

1.4.4 扫描电子显微镜(SEM)表征

复合材料进行电子显微镜(SEM)表征时,首先 需要对断裂面的复合材料进行喷金处理。然后在 20 kV加速电压下,对 MWCNTs-PVA复合材料的 断裂面进行微观表征,进而探究影响 MWCNTs-PVA复合材料力学性能的因素。

# 2 结果与讨论

## 2.1 分散均匀性分析

为了表征 MWCNTs 在分散体系中的分散均匀性,通过 UV-VIS 测定 MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度,进而根据比尔朗伯吸收定律中吸光度与物质的量浓度成正比的关系,得到 MWCNTs 物质的量浓度,即可判断分散体系中 MWCNTs 的分散均匀性。

首先,实验中称量2份0.050g的淀粉基分散剂 置于烧杯中,其中一个烧杯中加入MWCNTs用作 实验的待测样,另外一个烧杯中未加MWCNTs用 作参比样,紧接着各加入100mL的水并用保鲜膜 封口。在常温下分别进行超声分散处理30min,再 于真空环境中静置1h。然后,取部分的分散液和 参比溶液,分别稀释为原来浓度的4/5,3/5,2/5和 1/5,在波长为250—800 nm范围内测量紫外-可见吸光度,将MWCNTs的变化浓度记为c。最后,根据UV-VIS测试结果,通过计算得到不同浓度MWCNTs在260 nm处的紫外吸光度。

图 2 为不同浓度的多壁碳纳米管分散体系在 260 nm 处的吸光度。从图 2 中可以明显看出, MWCNTs在 260 nm 处吸光度与浓度成正比关系, 不同浓度 MWCNTs在 260 nm 处的紫外吸光度在一 条直线上的吻合程度很高,相关系数 R<sup>2</sup>=0.999 3。 表明,在实验过程中 MWCNTs稀释浓度与稀释 倍数成反比关系,从而证明淀粉基分散剂分散的 MWCNTs是均匀稳定的<sup>[3]</sup>。基于上述分析结果发 现,分散体系中 MWCNTs浓度的高低可以通过 UV-VIS测定 MWCNTs在 260 nm 处的紫外吸光度 的大小进行判断<sup>[3]</sup>。



图2 不同浓度的多壁碳纳米管分散体系在260 nm 处的吸光度

Figure 2 The absorbance at 260 nm of aqueous MWCNTs of different concentrations

#### 2.2 分散剂用量对分散效果的影响

为了研究淀粉基分散剂用量对 MWCNTs 分散 效果的影响,研究了不同浓度的淀粉基多壁碳纳米 管在 260 nm 处的吸光度。首先,分别称量 2 份 0.030、0.040、0.050、0.060 和 0.070 g 的淀粉基分 散剂置于烧杯中,其中 1 份用做实验样,另 1 份用做 参比样。然后,向每个实验样中加入 0.010 g 的 MWCNTs,参比样不加 MWCNTs,随后分别加入 100 mL 的去离子水,在 50 ℃的温度下进行超声分 散处理 30 min,紧接着静置沉淀1 h后。最后,对分 散溶液进行 UV-VIS 测试,结果如图 3 所示。

图 3 为不同浓度淀粉基分散剂存在下 MW-CNTs 的紫外-可见光谱测试的对应的 260 nm 处吸 光度。从图3可以看出:在分散剂浓度为0—0.50 g·L<sup>-1</sup> 内,随着 MWCNTs 中加入的分散剂浓度持续增加, 对应的 MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度也随之逐 渐增大;但当淀粉基分散剂浓度增加到 0.50 g·L<sup>-1</sup> 后,随着 MWCNTs 中加入的分散剂浓度的增大,对 应的 MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度随之逐渐减 小;当 MWCNTs 中加入的分散剂浓度为 0.50 g·L<sup>-1</sup> 时,对应的 MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度值最 大,说明 MWCNTs 中加入的分散剂最适合的浓度 为 0.50 g·L<sup>-1</sup>。表明:较少的表面活性剂<sup>[31]</sup>,可能导 致表面活性剂对 MWCNTs 表面覆盖的不完全<sup>[3]</sup>, 造成分散性不好;而较多的表面活性剂,可能造成表 面活性剂分子的分离和胶束形成,导致分散性 变差<sup>[3,32]</sup>。



图3 不同浓度淀粉基分散剂分散的多壁碳纳米管的 260 nm处吸光度

Figure 3 The absorbance of MWCNTs dispersed with different concentrations of starch dispersant at 260 nm

#### 2.3 超声时间对分散效果的影响

为了研究超声时间对 MWCNTs分散效果的影响,实验中称取 0.050 g 的淀粉基分散剂 12 份并分 别放置于干燥整洁的烧杯中,选取 6 份淀粉基分散 剂作为实验样并加入 0.010 g 的 MWCNTs,剩余的 6 份作为参比样,所有样品中分别加入 100 mL 水, 在 50 ℃的温度下进行超声分散处理,超声处理时间 以 10 min 为间隔,测定时间 10—60 min,随后在真空 环境中处理1h,紧接着通过 UV-VIS 在波长为 260 nm 处测试 MWCNTs 溶液的吸光度,测试结果如图 4 所示。

图 4 为多壁碳纳米管分散体在 260 nm 处的吸

光度与超声时间的函数关系。从图4可以发现:在 超声时间低于 30 min 时,随着超声处理 MWCNTs 分散体系时间的延长,对应的MWCNTs在260 nm 处吸光度呈现明显上升趋势;然而,随着超声处理 MWCNTs分散体系时间的不断延长,当超声处理 时间超过30min时,即使再延长超声分散的时间, 对应的 MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度总体上趋 于一个相对稳定的状态,不再出现明显的升高或者 降低趋势<sup>[3]</sup>。表明,当超声时间在 30 min 以内时延 长超声时间可以明显改善 MWCNTs 的分散性,但 是超过 30 min 后继续延长超声时间的作用不是很 大,即MWCNTs的最佳超声分散时间为30 min<sup>[3]</sup>。 根据文献[3]可知,超声法通常被用作 MWCNTs 分 散的辅助手段之一,其具有较高的能量密度,对 MWCNTs的周围环境产生物理效应,超声空化和 润湿效应能可更好地分散 MWCNTs,减弱管间范 德华力,使团聚的MWCNTs可以被有效地分开,从 而在水中分散。



Figure 4 The absorbance of MWCNTs dispersions as a function of sonication time at 260 nm

## 2.4 超声温度对分散效果的影响

为了研究实验过程中超声温度对掺加分散剂的 MWCNTs分散效果的影响,实验中称取0.050g的 淀粉基分散剂12份并分别放置于干燥整洁的烧杯 中,选取其中的6份淀粉基分散剂作为实验样,并加 入0.010g的MWCNTs,剩余的6份淀粉基分散剂 作为参比样,然后分别加入100mL的水,并且采用 保鲜膜进行封口密闭处理。实验温度以10℃为 间隔,温度范围为20—70℃,超声分散处理时间为 30 min,随后在真空环境中处理1h,紧接着通过 UV-VIS在波长为260 nm处测试MWCNTs溶液的 吸光度,测试实验结果如图5所示。





图 5 为多壁碳纳米管分散体在 260 nm 处的吸 光度与加热温度的函数关系。从图5可以发现:在 超声温度低于 50 ℃的温度范围内,随着超声处 理 MWCNTs 分散体系加热温度的增加,对应的 MWCNTs在260 nm 处的吸光度明显增加;然而,随 着超声处理MWCNTs分散体系加热温度不断上 升,当超声处理MWCNTs分散体系温度超过50℃ 时,即使再增加超声分散的温度,对应的MWCNTs 在 260 nm 处的吸光度总体上趋于一个相对稳定的 状态,不再出现明显的升高或者降低趋势,即表明超 声温度为 50 ℃时对应的 MWCNTs 在 260 nm 处的 吸光度值最大,即MWCNTs在溶液中的分散趋于 稳定。由此可以发现:MWCNTs在溶液中分散和 解离的过程中,升高温度可增加溶液体系中的热焓 能量,从而提高了MWCNTs在溶液体系中的分散 效果<sup>[3]</sup>;此外,当温度升高超过50℃时升温不再有 利于增强 MWCNTs 的分散性。因此,在 MWCNTs 的分散过程中应避免过高的超声温度,较高的反应 温度会带来能量的浪费,以及影响实验结果的精 确度<sup>[3,33]</sup>。

## 2.5 复合材料力学性能分析

为了测试 MWCNTs-PVA 复合材料的力学性能,首先需要将制备好的 MWCNTs-PVA 复合材料

剪切成长条形(见图 6),其尺寸为 3.2 cm×0.4 cm, 厚度为 0.254 mm 左右, 然后将复合材料在温度 60 ℃下干燥处理 24 h,最后通过 WDW-3030 型拉伸 试验机对 MWCNTs-PVA 复合材料的力学性能进 行测试。



图 6 复合材料样条照片 Figure 6 Photograph of composite spline

表1为拉伸试验机测试得到的 MWCNTs-PVA 复合材料力学性能结果。由表1可知:未加 MWCNTs的纯PVA材料的拉伸强度仅有97 MPa、 断裂伸长率也仅为137%,远远达不到一些高性能 材料的要求;随着纯PVA中加入MWCNTs质量的 增加(在实验允许范围内), MWCNTs-PVA 复合材 料的拉伸强度和断裂伸长率也相应随之增加。这 主要是淀粉基分散剂存在着大量的-OH,使 MWCNTs与PVA材料之间有良好的相容性,这有 利于 MWCNTs-PVA 复合材料之间形成良好的界 面关系,从而增强了MWCNTs-PVA复合材料的力 学性能。由表1还可知: MWCNTs 的加入量为 0.50%(质量分数)时,MWCNTs-PVA复合材料的 拉伸强度最高可以达到129.2 MPa、断裂伸长率为 276%,比未加 MWCNTs 的纯 PVA 材料分别提高 了 33% 和 139%, MWCNTs-PVA 复合材料的增强 效果十分显著,可以满足较大部分的高性能材料的 需求;但MWCNTs的加入量不是越多越好,当纯 PVA 材料中加入过多的 MWCNTs 时, MWCNTs-PVA 复合材料的力学性能有着明显的降低,这主要 是MWCNTs-PVA复合材料中有着过量的MWCNTs 存在,使得在复合材料制备过程中MWCNTs较难 分散并发生团聚胶黏现象,进而影响 MWCNTs-PVA 材料的综合力学性能<sup>[3]</sup>。因此,在制备 MWCNTs-PVA 复合材料的过程中, MWCNTs的 添加量应该保持在一个合理的范围内,不宜过多,也 不宜过少。

表 1 MWCNTs -PVA 复合材料的力学性能 Table 1 Mechanical properties of MWCNTs-PVA comnosites

peenee		
拉伸样品	拉伸强度/	断裂伸长
	MPa	率/%
PVA	$97.0 \pm 4.0$	$137 \pm 6$
PVA/MWCNTs(0.3%)	$113.3 \pm 5.4$	$221\pm7$
PVA/MWCNTs(0.5%)	$129.2 \pm 4.8$	$276\pm 6$
PVA/MWCNTs(1%)	$107.0 \pm 4.2$	$100\pm4$

为了探究影响 MWCNTs-PVA 复合材料力学性能的因素,决定使用 SEM 对剪切过的 MWCNTs-PVA 复合材料的断裂面进行微观形貌表征。图 7 为不同 MWCNTs 含量的 PVA 复合材料的断裂面 SEM 形貌。从图 7 可见:当 MWCNTs 加入量为 0.3%时,MWCNTs 在 PVA 中分布较为分散,虽然

MWCNTs的含量较低,但由于MWCNTs的优良性能,其可与PVA材料复合而产生相互作用,使得复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有着明显的提升; 当 MWCNTs 掺入量为0.50%时,MWCNTs在PVA中分散更为集中,内部微观结构分散良好且相对均匀,因而MWCNTs-PVA复合材料产生的力学性能也更加优异,这也验证了力学性能的测试结果<sup>[3]</sup>;然而,当过量的MWCNTs加入到复合材料中,虽然MWCNTs的分布比较集中,但是MW-CNTs含量过高会引起团聚胶黏现象,进而导致过多的MWCNTs在复合材料中分散不均匀,较为明显地看见内部结构上存在不同尺寸大小的团聚胶黏现象,分散不均匀。因此,过量的MWCNTs会造成MWCNTs-PVA力学性能下降,从而影响材料的综合性能。





## 2.6 复合材料热性能分析

为了分析 MWCNTs-PVA 复合材料的热分解 过程,了解复合材料的热稳定性能,通过热重分析 MWCNTs-PVA 复合材料在温度影响下的质量变 化,以及热分解过程中产生的材料结构变化。图 8 为纯 PVA 和不同含量 MWCNTs-PVA 复合材料的 TGA和DTG曲线。 图 8(a)为复合材料的 TGA 曲线。从图 8(a)可 以明显看出,未加 MWCNTs 的纯 PVA 材料和加入 不同含量 MWCNTs 的 MWCNTs-PVA 复合材料 的质量变化分为3个变化阶段<sup>[3]</sup>。第一个失重台阶 是在 30—200 ℃,这一台阶的质量变化主要是由于 PVA 材料独特的亲水性能,导致 MWCNTs-PVA 复合材料在 30—200 ℃中发生水的释放,即水的蒸 发分解<sup>[3,26,30]</sup>;第二个失重台阶是在 220—350 ℃,这



图 8 纯 PVA 和不同 MWCNTs 含量的 PVA 复合材料的 TGA 和 DTG)曲线 Figure 8 TGA and DTG curves of neat PVA and PVA composites with different contents of MWCNTs

一台阶的质量变化主要是由于 MWCNTs-PVA 复 合材料中存在较大的聚合物因为高温发生链裂解, 从而形成细小的裂片<sup>[3]</sup>,同时由于PVA的热分解也 是发生在这一阶段,其PVA内部结构中的乙酸酯和 侧链也会发生分解,综合造成这一阶段的热重损 失<sup>[34]</sup>;第三个失重台阶是在400—500℃,这一台阶 的质量变化主要是由于前两个阶段发生热分解形成 的残渣分解,这与PVA骨架的热分解,以及有机-无 机杂化材料的强相互作用提高了耐热性等相关<sup>[35]</sup>。 从以上3个失重台阶的变化可以发现, MWCNTs 加入复合材料中可以显著增强 MWCNTs-PVA 复 合材料的热稳定性能,产生这一良好现象的原因主 要是MWCNTs自身具有较高的耐热性和良好的导 热性,进而增强了复合材料的热稳定性能。同时,淀 粉基分散剂分散的 MWCNTs 可以与 PVA 材料之 间产生良好的相互作用,进而提高了 MWCNTs-PVA复合材料的耐热性能。结果表明,随着加入到 PVA中的MWCNTs增加,MWCNTs-PVA复合材 料的热稳定性也呈现出明显有规律的改善,这主要 是由于 MWCNTs-PVA 复合材料中有更多的 MW-CNTs,从而与PVA基体发生相互增强的作用也更 为明显,同时随着加入到PVA中的MWCNTs含量 的增加,也在一定程度上减少了较高温度下热分解 过程中产生的小分子扩散,这也印证了力学性能的 测试结果[3]。

图 8(b)为制备的复合材料的 DTG 曲线。根据 文献[36],设定 DTG 曲线上最大损耗温度为峰值, 即热分解最快时对应的温度,可以用来确定复合材 料的热稳定性能。从图 8(b)可以明显地看出,与未 加 MWCNTs 的纯 PVA 材料相比,掺入 MWCNTs 制备的 MWCNTs-PVA 复合材料的 DTG 曲线上的 峰值温度往更高温的方向移动,并且随着 MW-CNTs 加入量不断提高,峰值温度也出现相对应的 提高。当复合材料中加入 1%的 MWCNTs 时, MWCNTs-PVA 复合材料第二个台阶失重的峰值 温度由 288.5℃上升到 295.3℃,第二个台阶失重的 峰值温度由 422.1℃上升到 427.1℃<sup>[3]</sup>。

## 3 结论

本文利用淀粉基分散剂优化分散 MWCNTs, 与 PVA 材料通过物理共混的方法制备 MWCNTs-PVA复合材料,探索了掺杂MWCNTs对MWCNTs-PVA 复合材料力学和热学性能的影响。随着 MWCNTs加入量的不断增加, MWCNTs-PVA复 合材料的热稳定性能也逐渐提高。尤其是当加入 0.50%的MWCNTs时,MWCNTs-PVA复合材料 的拉伸强度最高可以达到129.2 MPa、断裂伸长率 为276%,比未加MWCNTs的纯PVA材料分别提 高了 33% 和 139%, MWCNTs-PVA 复合材料的增 强效果十分显著,可以满足较大部分高性能材料的 需求。与纯 PVA 相比, MWCNTs-PVA 复合材料 的DTG曲线上的峰值温度往更高温的方向移动。 更重要的是,采用MWCNTs制备MWCNTs-PVA 复合材料,不仅可以有效地保留碳管固有的优异性 能,而且也可以最大限度地发挥碳管的综合特性,对 碳管的广泛应用有着重要意义。

## 参考文献:

[1] BAUGHMA N, RAY H, ZAKHIDO V, et al. Carbon

nanotubes-the route toward applications [J]. Science, 2002, 297(5582):787-793.

- [2] ICHIHASH I, IIJIM A. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter[J]. Nature, 1993, 363: 603-605.
- [3] 詹培.用于分散多壁碳纳米管淀粉基分散剂的制备及 应用[D].北京:中国科学院大学,2020.
- [4] DEYAB M. Effect of carbon nano-tubes on the corrosion resistance of alkyd coating immersed in sodium chloride solution [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 85: 146-150.
- [5] SINGH A P, GUPTA B K, MISHRA M, et al. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. Carbon, 2013, 56: 86-96.
- [6] HUANG J, ZHU N, YANG T, et al. Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells [J]. Biosens Bioelectron, 2015, 72: 332-339.
- [7] XIE Z, CHEN G, YU X, et al. Carbon nanotubes grown in situ on carbon paper as a microporous layer for proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (29): 8958-8965.
- [8] DATSYUK V, LANDOIS P, FITREMANN J, et al. Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19 (18): 2729-2736.
- [9] DUAN W H, WANG Q, COLLINS F. Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective [J]. Chemical Science, 2011, 2 (7): 1407-1413.
- [10] KHABASHESKU V N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives [J]. Russian Chemical Reviews, 2011, 80 (8): 705-725.
- [11] LEE J H, PAIK U, CHOI J Y, et al. Dispersion stability of single-walled carbon nanotubes using nafion in bisolvent [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111 (6): 2477-2483.
- [12] LU F, WANG X, MEZIANI M J, et al. Effective purification of single-walled carbon nanotubes with reversible noncovalent functionalization [J]. Langmuir, 2010, 26 (10): 7561-7564.
- [13] ROZHKOVA N N. Aggregation and stabilization of shungite carbon nanoparticles [J]. Russian Journal of General Chemistry, 2014, 83 (13): 2676-2685.
- [14] WENLING D, XIA X, GUIYING X. Dispersion of carbon nanotubes by amphiphilic molecules [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25 (2): 382-388.
- [15] ROBERT J C, SARUNYA B, KATERINA A D,

et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100 (9): 4984-4989.

- [16] BANERJEE J, PANWAR A S, MUKHOPADHYAY K, et al. Deagglomeration of multi-walled carbon nanotubes via an organic modifier: structure and mechanism [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (38): 25365-25378.
- [17] RASTOGI R, KAUSHAL R, TRIPATHI S K, et al. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 328 (2): 421-428.
- [18] ISLAM M F, ROJAS E, BERGEY D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water[J]. Nano Letters, 2003, 3 (2): 269-273.
- [19] YU J, GROSSIORD N, KONING C E, et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution [J]. Carbon, 2007, 45 (3): 618-623.
- [20] VIEIRA M C, KLEMM D, EINFELDT L, et al. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35 (5): 883-890.
- [21] ZHU J, ZHANG G, LI J, et al. Synthesis, adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coalwater slurry [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 422: 165-171.
- [22] RASHID U S, SIMSEK S, KANEL S R, et al. Modified tapioca starch for iron nanoparticle dispersion in aqueous media: Potential uses for environmental remediation[J]. SN Applied Sciences, 2019, 1 (11): 1379-1392.
- [23] 沈小宁,杨秀玲,袁世财,等.羧基化多壁碳纳米管/ PVC复合材料的制备及性能研究[J].聚氯乙烯, 2020,48(12):6-11.
- [24] 祝惠一,毛建辉,饶楚楚,等.多壁碳纳米管/聚丙烯 纳米复合材料的制备与性能研究[J].化工新型材料, 2022,50(5):87-93.
- [25]汤琦,刘雅煊,孙豪,等.石墨烯/多壁碳纳米管/热 塑性硫化胶复合材料的制备及性能(英文)[J].合成 橡胶工业,2021,44(2):144.
- [26] DESHMUKH K, AHAMED M B, DESHMUKH R R, et al. Synergistic effect of vanadium pentoxide and graphene oxide in polyvinyl alcohol for energy storage application[J]. European Polymer Journal, 2016, 76: 14-27.

- [27] REDDY M O, CHANDRA B B. Structural, optical, electrical, and magnetic properties of PVA: Gd<sup>3+</sup> and PVA: Ho<sup>3+</sup> polymer films [J]. Indian Journal of Materials Science, 2015, 2015: 1-8.
- [28] NTIM S A, SAE-KHOW O, WITZMANN F A, et al. Effects of polymer wrapping and covalent functionalization on the stability of MWCNT in aqueous dispersions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 355 (2): 383-388.
- [29] SEMAAN C, SCHAPPACHER M, SOUM A. Dispersion of carbon nanotubes through amphiphilic block copolymers: Rheological and dielectrical characterizations of poly (ethylene oxide) composites [J]. Polymer Composites, 2012, 33 (1): 1-9.
- [30] CHENG J, ZHENG P, ZHAO F, et al. The composites based on plasticized starch and carbon nanotubes [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 59: 13-19.
- [31] JU L, ZHANG W, WANG X, et al. Aggregation kinetics of SDBS-dispersed carbon nanotubes in different aqueous suspensions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering

Aspects, 2012, 409: 159-166.

- [32] BAI Y, LIN D, WU F, et al. Adsorption of triton xseries surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions[J]. Chemosphere, 2010, 79 (4): 362-367.
- [33] FRACKOWIAK E. Carbon materials for supercapacitor application [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9 (15): 1774-1785.
- [34] ABDOLMALEKIA, MALLAKPOURS, AZIMIF.
   Microwave-assisted treatment of MWCNTs with vitamin B2: Study on morphology, tensile and thermal behaviors of poly(vinyl alcohol) based nanocomposites
   [J]. European Polymer Journal, 2017, 87: 277-285.
- [35] YUAN X. Enhanced interfacial interaction for effective reinforcement of poly(vinyl alcohol) nanocomposites at low loading of graphene[J]. Polymer Bulletin, 2011, 67 (9): 1785-1797.
- [36] SADEK E M, EL-NASHAR D E, WARD A A, et al. Study on the properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced poly (vinyl alcohol) composites
  [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25 (12): 249-261.

# Study on Preparation and Properties of MWCNTs-PVA Composites

ZHANG Hengtong<sup>1</sup>, DONG Yonglu<sup>1</sup>, HUANG Xiaohua<sup>1</sup>, ZHANG Yulin<sup>2</sup>, LIN Shudong<sup>1\*</sup> (1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Ecole de Chimie de Pékin, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA) is a degradable polymer material with excellent characteristics such as biocompatibility and hydrophilicity. It has a very wide range of applications in coatings, nanofibers, textiles, sizing, adhesives and especially composite materials. To improve the mechanical properties and thermal stability of polyvinyl alcohol (PVA), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with large aspect ratio treated by starch-based dispersant were prepared in this paper, and their mechanical properties and thermal stability were tested. The results show that when the optimized MWCNTs content is 0.50 wt.%, the MWCNTs-PVA composite has a good tensile strength, which can reach 129.2 MPa. Compared with PVA without MWCNTs, the tensile strength is increased by 33% and the elongation at break is 276%. In addition, compared with the PVA material without MWCNTs, the thermal decomposition of MWCNTs-PVA composite shifted to the right in the direction of higher temperature. When the addition of MWCNTs is 1 wt.%, the decomposition temperature of MWCNTs-PVA composites increases from 288.5 °C to 295.3 °C in the second stage, and from 422.1 °C to 427.1 °C in the third stage, which indicates that the addition of MWCNTs is helpful to enhance the thermal stability of the composites. Therefore, the mechanical properties and thermal stability of MWCNTs can be significantly improved by using optimized MWCNTs to prepare new composite materials.

Keywords: starch-based dispersant; multi-walled carbon nanotubes; polyvinyl alcohol; composite material