

· 研究论文 ·

## 芳纶纳米纤维增强的碳纳米管复合纤维

孙虹纪<sup>†</sup> 蒋鸿宇<sup>†</sup> 刘沛雨 杨哲 张琨 陈培宁\* 彭慧胜

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 纤维材料与器件研究院  
先进材料实验室 上海 200438)

**摘要** 利用浮动催化化学气相沉积法可以将性能优异的碳纳米管(CNT)组装成碳纳米管纤维(CNTF), 但如何有效增强碳纳米管纤维内部碳纳米管及其管束之间的相互作用力, 以大幅提升其力学和电学性能, 是该领域的一个重要难题. 本文提出通过溶剂质子化策略, 将芳纶纳米纤维引入碳纳米管纤维, 制备得到了高性能的碳纳米管复合纤维材料, 其拉伸强度达到1.23 GPa, 杨氏模量达到26.97 GPa, 相较于初始的碳纳米管纤维分别提升了92.1%和133.5%. 该复合纤维的比强度和比模量分别为28.67和628.67 cN/dtex, 与芳纶纤维等高性能纤维相当. 此外, 该复合纤维兼具良好的柔性与电学性能, 可以直接作为纤维电子器件的电极材料, 展现出良好的应用潜力.

**关键词** 碳纳米管纤维, 芳纶纳米纤维, 氢键, 高分子复合纤维

**引用:** 孙虹纪, 蒋鸿宇, 刘沛雨, 杨哲, 张琨, 陈培宁, 彭慧胜. 芳纶纳米纤维增强的碳纳米管复合纤维. 高分子学报, 2024, 55(7), 891-899

**Citation:** Sun, H. J.; Jiang, H. Y.; Liu, P. Y.; Yang, Z.; Zhang, K.; Chen, P. N.; Peng, H. S. Carbon nanotube composite fiber reinforced by aramid nanofibers. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(7), 891-899

碳纳米管(CNT)是由二维的石墨烯片卷曲而成的中空管状一维纳米材料, 具有优异的机械性能、导热性和导电性, 兼具低密度、高长径比和高比表面积等优点. 单根碳纳米管的拉伸强度高达100 GPa, 弹性模量超过1 TPa, 电导率达 $10^8$  S/m, 在能源、电子、材料、医学等领域具有广阔应用前景<sup>[1]</sup>. 将碳纳米管制备成连续的碳纳米管纤维, 是实现这些应用的重要途径. 为此, 研究人员通过湿法纺丝<sup>[2]</sup>、阵列纺丝<sup>[3]</sup>以及浮动催化化学气相沉积法纺丝(简称浮动法)<sup>[4]</sup>等方法, 将碳纳米管组装成宏观的碳纳米管纤维(CNTF). 其中, 浮动法因制备工艺简单, 可以实现碳纳米管纤维的

连续化制备, 被认为是一种最具工业化应用前景的碳纳米管纤维制备技术.

在浮动法制备过程中, 碳源在高温催化作用下生成碳纳米管, 碳纳米管通过范德华作用力组装成碳纳米管管束, 管束之间依靠范德华作用力组装成碳纳米管气凝胶, 气凝胶经溶剂收缩后拉出收卷得到碳纳米管纤维<sup>[5]</sup>. 碳纳米管纤维由碳纳米管及其管束通过较弱的范德华作用力组装而成, 当受到外力作用时, 碳纳米管管束之间容易发生滑移, 导致纤维性能相较于单根碳纳米管存在一定差距<sup>[6]</sup>. 也就是说, 碳纳米管纤维的强度主要取决于纤维内部碳纳米管之间的相互作用

庆祝复旦大学高分子科学系成立30周年专辑; 2024-01-15收稿, 2024-02-19录用, 2024-04-03网络出版; 国家重点研发计划(项目号 2022YFA1203001, 2022YFA1203002)、国家自然科学基金(基金号 T2321003, 22335003, T2222005, 22175042)和上海市科委重点项目(项目号 21511104900, 20JC1414902)资助.

<sup>†</sup> 作者对本文工作有同等贡献.

\* 通信联系人, E-mail: peiningc@fudan.edu.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24015

力. 因此, 如何有效增强碳纳米管管束之间的相互作用力, 以大幅提升碳纳米管纤维的力学和电学性能, 一直是这个领域的一个重要挑战<sup>[7]</sup>.

针对上述难题, 研究人员主要通过致密化处理、聚合物复合等策略来提高碳纳米管纤维的性能. 例如, 将碳纳米管纤维进行溶剂浸润处理, 来缩小碳纳米管纤维中碳纳米管之间的距离<sup>[8]</sup>, 可以在一定程度上增强碳纳米管之间的范德华相互作用, 但碳纳米管纤维的性能提高比较有限. 通过物理辊压致密的方法可以大幅提高碳纳米管纤维的力学性能, 但得到的纤维柔性较差, 限制了其应用<sup>[9]</sup>. 聚合物被广泛应用于增强碳纳米管纤维, 它可以作为填充相渗入碳纳米管孔隙来增强作用力<sup>[10-14]</sup>. 例如, 通过碳纳米管纤维浸润环氧树脂<sup>[10]</sup>, 可以有效提高碳纳米管纤维的强度和韧性. 芳纶是一种超强高分子纤维, 分子链内具有超强的共价作用, 链间还存在大量氢键, 因此它具有高强度、高模量、耐高温等特点<sup>[15]</sup>. 如果能将芳纶引入碳纳米管纤维, 以增强碳纳米管或管束之间的结合力, 有望大幅提高其力学性能. 但由于芳纶纤维表面的活性官能团较少, 难以直接与其他材料复合<sup>[16,17]</sup>. 如何将芳纶纤维引入碳纳米管纤维还是一个难题.

本文工作将对位芳纶以芳纶纳米纤维(ANF)的形式引入碳纳米管纤维中, 得到了芳纶纳米纤维增强的碳纳米管复合纤维(ANF/CNTF复合纤维), 其拉伸强度为1.23 GPa, 杨氏模量为26.97 GPa, 相较于初始的碳纳米管纤维, 拉伸强度与模量分别提升了92.1%和133.5%. 此外, 该复合纤维的比强度和比模量分别为28.67和628.67 cN/dtex, 与芳纶纤维Kelvar 29 (~20和~500 cN/dtex)等商业化特种高性能纤维相当. 通过表征发现, 芳纶纳米纤维在ANF/CNTF复合纤维中形成氢键, 增强了碳纳米管间的作用力, 提升了碳纳米管纤维的力学性能. 同时, 该复合纤维也具备良好的柔性以及电学性能, 可以作为纤维电子器件的电极材料, 展现出良好的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

二茂铁、噻吩, 供应商为Aladdin公司; 萘、无水乙醇、二甲基亚砜、乙二醇、氢氧化钾, 供

应商为国药集团化学试剂有限公司; 对位芳纶, 生产厂商为DuPont公司; 银纳米线分散液, 供应商为江苏先丰纳米材料科技有限公司.

### 1.2 碳纳米管纤维的制备

将0.28 g二茂铁、0.12 g噻吩、0.3 g萘、9.3 g乙醇均匀混合后超声分散, 静置后得到反应前驱液, 其中二茂铁为催化剂, 噻吩为助催化剂.

使用立式高温管式炉(BTF-1400C)进行碳纳米管纤维的制备. 将设备温度升温到反应温度(1100~1300 °C)并持续排出空气. 到达指定温度后, 将反应前驱液以2~12 mL/h的注液速度注入管式炉中, 通入高纯氢气(1000~1600 mL/min)和高纯氩气(100 mL/min), 炉内生成的碳纳米管气凝胶随载气向下流动并被牵伸至水中收缩, 经过红外烘干后, 通过收集电机将其收集到绕线塑轴, 得到碳纳米管纤维(CNTF).

### 1.3 芳纶纳米纤维分散液的制备

使用质子供体辅助去质子化法制备芳纶纳米纤维(ANF). 取二甲基亚砜86.8 mL (95.5 g)、对位芳纶0.2 g、氢氧化钾0.3 g、去离子水4 mL, 依次加入烧杯中、使用保鲜膜和铝箔对烧杯进行密封, 将烧杯置于磁力搅拌台上, 于室温下搅拌4 h. 使用砂芯漏斗对反应所得溶液进行真空过滤, 得到芳纶纳米纤维分散液.

### 1.4 复合纤维的制备

将碳纳米管纤维置于等离子体清洗机(CPC-A, 华仪行(北京)科技有限公司)中, 设定功率为150 W, 处理时间为30~150 s, 通入氧气进行处理, 得到氧等离子体处理的碳纳米管纤维.

使用二甲基亚砜将芳纶纳米纤维分散液稀释5~40倍后, 超声分散. 然后将氧等离子体处理后的碳纳米管纤维置于上述溶液中浸润5 min, 再置于去离子水(作为质子供体凝固浴)中浸润10 min, 最后经乙二醇收缩后烘干得ANF/CNTF复合纤维.

### 1.5 发光纤维器件的制备

将ANF/CNTF复合纤维作为外电极紧密缠绕在涂覆有硫化锌/聚氨酯复合发光层的发光活性纤维电极外部, 将银纳米线分散液均匀涂覆在纤维表面, 烘干后得到发光纤维器件.

### 1.6 形貌表征与元素组成分析

相关材料的形貌与元素分析通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM S4800, Hitachi)和场发射透射电子显微镜(JEM-2100F, Japan Electronics Co.,

Ltd)表征得到.

将制备好的碳纳米管纤维、氧等离子体处理后的碳纳米管纤维和复合纤维用导电碳胶固定在铜箔上后,黏贴在洁净的样品台上,得到扫描电镜与能谱分析样品.将碳纳米管纤维和复合纤维经超声波粉碎仪(SM-1500C,宁波新芝生物科技股份有限公司)在乙醇中破碎分散,将少量分散液滴加于微栅碳膜铜网,待乙醇完全挥发后得到透射电镜样品.将芳纶纳米纤维分散液用二甲基亚砷稀释5~10倍,超声分散后,将少量分散液滴加于微栅碳膜铜网,待二甲基亚砷完全挥发后得到芳纶纳米纤维透射电镜样品.

### 1.7 结构表征

二甲基亚砷、芳纶纳米纤维分散液和复合纤维的红外光谱通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, Thermofisher)的衰减全反射(ATR)表征得到.

对位芳纶、芳纶纳米纤维分散液、二甲基亚砷、碳纳米管纤维、复合纤维的拉曼散射光谱和碳纳米管纤维、复合纤维的偏振拉曼散射光谱通过激光显微拉曼光谱仪(In Via Qontor, Renishaw)表征得到,均使用532 nm的激光发射器.对位芳纶、碳纳米管纤维和复合纤维直接固定在洁净的玻璃片上进行测试;芳纶纳米纤维分散液和二甲基亚砷先用毛细管少量吸取后,固定在洁净的玻璃片上进行测试;将碳纳米管纤维和复合纤维固定在洁净的玻璃片上,保持与激光平行,在光路中插入偏振片进行偏振拉曼测试.

将碳纳米管纤维和氧等离子体处理后的碳纳米管纤维固定在洁净的玻璃片上,使用视频接触角测试仪(OCA20, Dataphysics)表征接触角,液体为去离子水.

### 1.8 力学性能测试

将制备好的碳纳米管纤维和复合纤维两端黏附在带孔纸片上,通过万能拉力试验机(HY-0350,上海衡翼精密仪器有限公司)表征力学性能,拉伸速率为2 mm/min,使用5 N传感器(LPS-0.6 kg),标距长度为10 mm.

### 1.9 电学性能测试

将制备好的碳纳米管纤维用导电银胶(SPI 5001-AB)黏附在带孔纸片上,得到测试样品.碳纳米管纤维电学性能通过数字源表(Keithley 2614B)测试.

### 1.10 比强度与比模量的计算

复合纤维的比强度与比模量根据公式(1)与公式(2)分别计算:

$$c = \frac{\sigma}{0.1 \times \rho} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{0.1 \times \rho} \quad (2)$$

公式(1)中,  $C$ 为比强度,单位cN/dtex;  $\sigma$ 为拉伸强度,单位GPa;  $\rho$ 为密度,单位g/cm<sup>3</sup>.公式(2)中,  $\varepsilon$ 为比模量,单位cN/dtex;  $E$ 为模量,单位GPa;  $\rho$ 为密度,单位g/cm<sup>3</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合纤维的制备流程

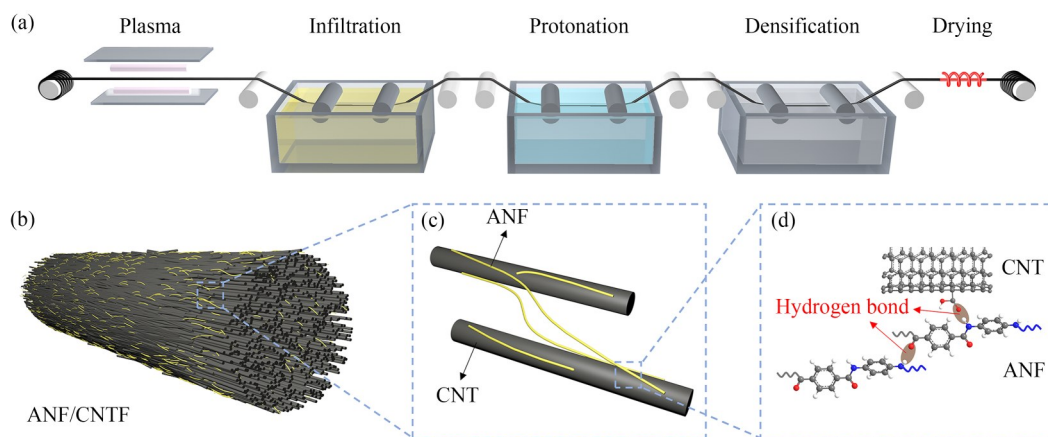
通过浮动催化化学气相沉积法制备碳纳米管纤维(CNTF).采用质子供体辅助去质子化法快速制备得到芳纶纳米纤维(ANF)<sup>[18]</sup>,利用强碱性的氢氧化钾诱导聚合物链去质子化,得到芳纶纳米纤维分散液.

进一步制备ANF/CNTF复合纤维,具体流程如图1(a)所示.首先,对碳纳米管纤维进行氧等离子体处理,在其表面引入-COOH、-OH等官能团,促进碳纳米管与芳纶纳米纤维之间形成更强的相互作用,从而有效提高纤维的综合性能<sup>[19]</sup>.然后将氧等离子体处理后的碳纳米管纤维在芳纶纳米纤维分散液中充分浸润,随后将其置于去离子水中,以实现芳纶纳米纤维在碳纳米管纤维内的重新质子化;最后,通过乙二醇致密化处理以进一步缩小纤维内部的孔隙,经过烘干收卷得到ANF/CNTF复合纤维.

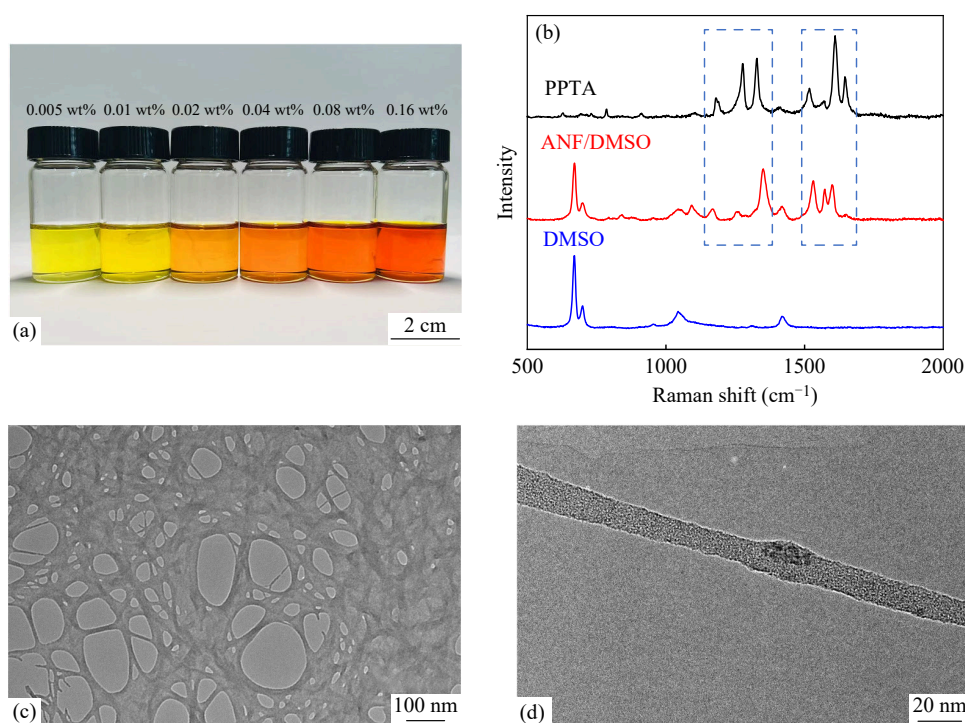
如图1(b)所示,ANF/CNTF复合纤维由紧密取向的碳纳米管和穿插其中的芳纶纳米纤维组成.如图1(c)所示,芳纶纳米纤维由于其纳米尺度可以渗入碳纳米管纤维的孔隙中,重新质子化后,会在其分子链间与碳纳米管表面形成氢键,详见图1(d).当复合纤维被拉伸时,芳纶纳米纤维会阻碍碳纳米管之间的滑移,从而提升复合纤维的力学性能<sup>[20]</sup>.

### 2.2 芳纶纳米纤维与复合纤维的形貌与结构

芳纶纳米纤维可以稳定分散在二甲基亚砷(DMSO)当中,形成芳纶纳米纤维分散液,详见图2(a).使用激光显微拉曼光谱仪表征了对位芳纶和芳纶纳米纤维分散液,对应的谱图如图2(b)所示,排除DMSO的特征峰后,芳纶纳米纤维



**Fig. 1** Schematic of the preparation process for carbon nanotube composite fiber reinforced with aramid nanofibers: (a) the preparation process; (b) the carbon nanotube composite fiber; (c) the aramid nanofibers among the carbon nanotubes; (d) the hydrogen bonds formed between aramid nanofibers and carbon nanotubes.



**Fig. 2** Morphology and structure of aramid nanofibers: (a) digital photo of aramid nanofibers dispersion with different concentrations; (b) Raman spectra of aramid fiber, aramid nanofibers dispersion and dimethyl sulfoxide; (c) TEM image of aramid nanofibers; (d) magnified TEM image of single aramid nanofiber.

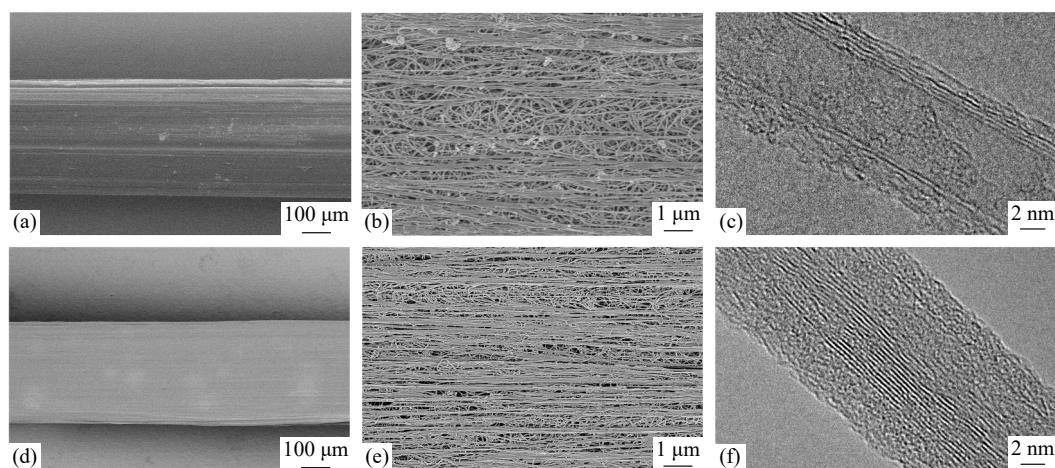
和对位芳纶(PPTA)的拉曼光谱峰型和出峰位置基本一致, 主要特征峰分布均在 1270、1340、1520、1600  $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[18]</sup>, 证明成功制备得到了芳纶纳米纤维。

为证明芳纶纳米纤维与碳纳米管纤维的成功复合, 分别使用能谱仪和激光显微拉曼光谱仪对比了碳纳米管纤维和 ANF/CNTF 复合纤维的元素组成与结构(电子支持信息图 S1 和图 S2)。能谱结果如电子支持信息图 S1 所示, ANF/CNTF 复

合纤维中氧元素含量上升, 并出现了仅存在于芳纶纳米纤维中的氮元素, 说明了芳纶纳米纤维被成功引入碳纳米管纤维中。拉曼光谱如电子支持信息图 S2 所示, 初始碳纳米管纤维的分别在 1580 和 1340  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了  $\text{sp}^2$  杂化碳吸收峰(G 峰)和  $\text{sp}^3$  杂化碳吸收峰(D 峰), 与芳纶纳米纤维复合后, 除了 G 峰与 D 峰, 其余峰型与出峰位置与芳纶纳米纤维基本一致, 证明碳纳米管纤维与芳纶纳米纤维成功复合。

使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对制备得到的芳纶纳米纤维、碳纳米管纤维和ANF/CNTF复合纤维的形貌进行表征. 图2(c)显示出制备得到了纳米尺度的芳纶纳米纤维, 单根放大图显示了芳纶纳米纤维直径介于10~30 nm, 详见图2(d). 图3(a)和3(b)显示出初始碳纳米管纤维的表面杂质较少, 且存在一定程度的取向, TEM显示初始碳纳米管纤维由多壁碳纳米管组成且整体壁数较少(图3(c)). 经过氧等离子体处理后, 碳纳米管纤维的水接触角由101.5°变为21.1°, 即从原来的疏水表面变成了亲水表面(电子支持信息图S3), 这主要是因为碳纳米管纤维经过氧等离子体处理后, 其表面产生—OH、—COOH等亲水性官能团. 如图3(d)和3(e)所示,

引入芳纶纳米纤维后得到的ANF/CNTF复合纤维的表面更加光滑平整, 纤维内部碳纳米管的排列也更加整齐和紧密, TEM显示复合纤维中的碳纳米管形貌发生了改变(图3(f)). 采用激光显微拉曼光谱仪的偏振模式表征了碳纳米管纤维和ANF/CNTF复合纤维中碳纳米管的取向程度, 如电子支持信息图S4所示, 碳纳米管纤维和ANF/CNTF复合纤维的 $I_{G\parallel}/I_{G\perp}$ 分别为2.97和4.28(若纤维的 $I_{G\parallel}/I_{G\perp}$ 越高, 则纤维的取向程度越好<sup>[21]</sup>,  $I_{G\parallel}$ 和 $I_{G\perp}$ 分别为激光偏振方向平行和垂直于纤维轴向时的G峰强度, 即 $sp^2$ 杂化碳吸收峰的强度), 说明复合纤维中碳纳米管的取向程度更好, 这可能是由于引入的额外作用力牵引了原来较为散乱的碳纳米管, 使其排列得更加整齐<sup>[12,22]</sup>.

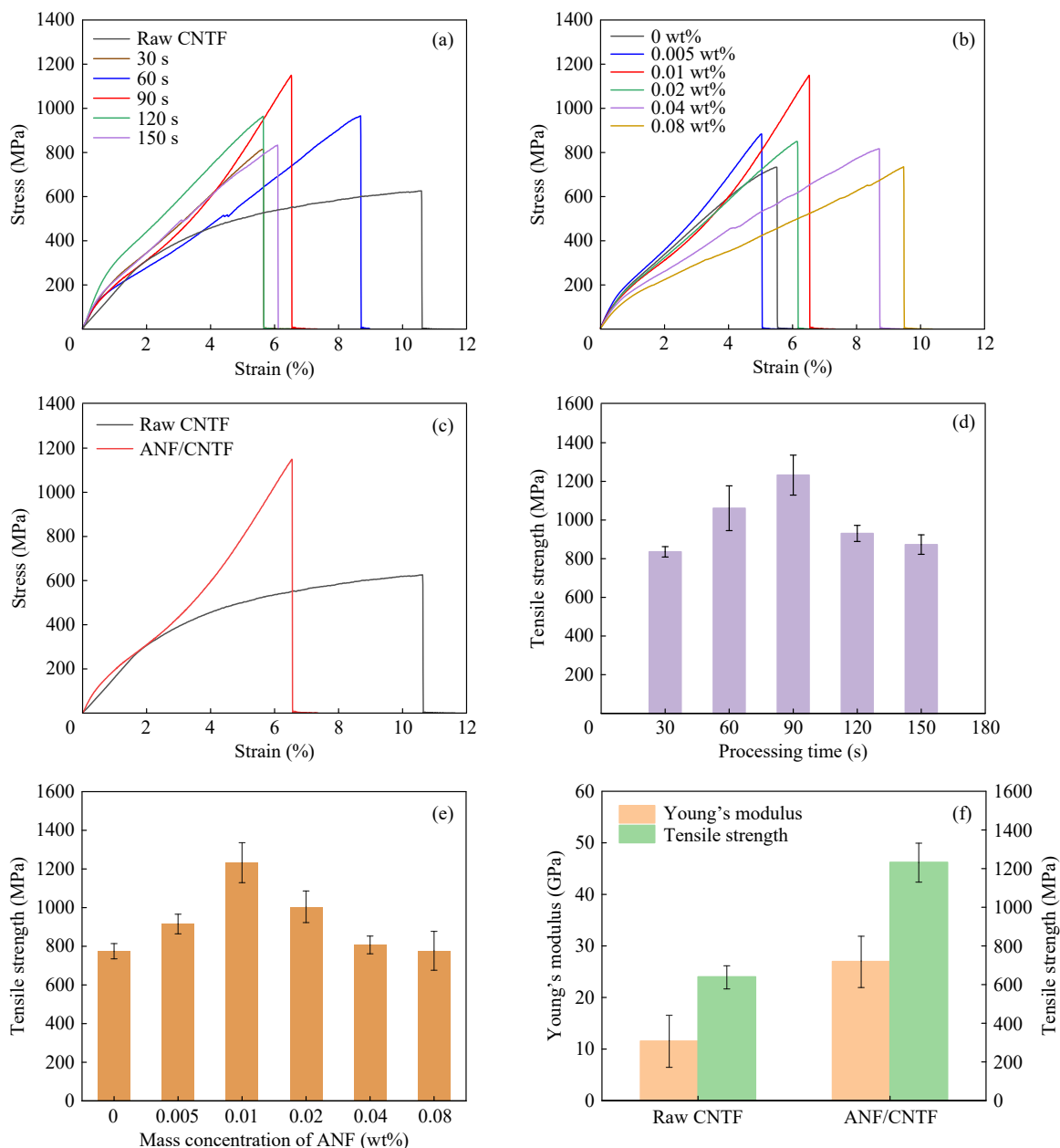


**Fig. 3** Morphology and structure of raw carbon nanotube fiber and ANF/CNTF composite fiber: (a, b) SEM image and magnified SEM image of raw carbon nanotube fiber; (c) TEM image of carbon nanotube; (d, e) SEM image and magnified SEM image of ANF/CNTF composite fiber; (f) TEM image of carbon nanotube in ANF/CNTF composite fiber.

### 2.3 复合纤维的力学性能

研究了几种影响复合纤维力学性能的关键因素, 分别是氧等离子体处理时间、芳纶纳米纤维分散液的浓度等. 合适的氧等离子体处理时间能够提升材料性能<sup>[23]</sup>, 图4(a)与4(d)显示了复合纤维经过不同氧等离子体处理时间后的拉伸应力-应变曲线以及对应的拉伸强度对比, 可以看出起初复合纤维的拉伸强度随着氧等离子体处理时间增加而增大, 当处理时间达到90 s时, 复合纤维的拉伸强度达到最大值, 进一步延长处理时间, 复合纤维的拉伸强度逐渐下降, 因此, 在本文后续研究中, 将氧等离子体处理的时间控制在90 s, 确保碳纳米管纤维兼具良好亲水性的表面和力学性能.

芳纶纳米纤维的含量是影响复合纤维力学性能的关键因素, 因此本文研究了芳纶纳米纤维分散液的浓度对复合纤维力学性能的影响. 图4(b)与4(e)显示, 经过90 s氧等离子体处理后, 当芳纶纳米纤维分散液的浓度为0.01 wt%时, 复合纤维的拉伸强度从浓度为0 wt%的774.56 MPa提升到了1.23 GPa, 在这一过程中, 芳纶纳米纤维不断填充碳纳米管纤维间的空隙, 并在纤维内部形成氢键, 从而提升复合纤维的拉伸强度. 为了证明氢键的存在, 使用傅里叶变换红外光谱仪对二甲基亚砜、芳纶纳米纤维分散液和ANF/CNTF复合纤维进行分析, 从红外光谱图(电子支持信息图S5)中可以看出, 相较于纯二甲基亚砜溶液, 芳纶纳米纤维分散液在 $3442\text{ cm}^{-1}$ 处出现了芳纶纳



**Fig. 4** Mechanical properties of ANF/CNTF composite fibers prepared in different conditions: stress-strain curves to confirm the effect of (a) processing time of oxygen plasma, (b) mass concentration of aramid nanofibers on the mechanical properties of ANF/CNTF composite fibers; (c) Stress-strain curves of raw carbon nanotube fibers and ANF/CNTF composite fibers prepared under optimized conditions; (d) Tensile strength of the prepared ANF/CNTF composite fibers under different processing time of oxygen plasma (mass concentration of aramid nanofibers is 0.01 wt%); (e) Tensile strength of the prepared ANF/CNTF composite fibers under different mass concentration of aramid nanofibers (processing time of oxygen plasma is 90 s); (f) Comparison of the Young's modulus and tensile strength of raw carbon nanotube fibers and ANF/CNTF composite fibers prepared under optimized conditions. (The online version is colorful.)

米纤维的特征N—H伸缩振动峰, 当芳纶纳米纤维与碳纳米管纤维复合后, ANF/CNTF复合纤维的N—H伸缩振动峰发生了红移, 移动至 $3319\text{ cm}^{-1}$ 处, 与富含氢键的芳纶纤维的N—H伸缩振动峰( $3313\text{ cm}^{-1}$ )相近<sup>[24]</sup>, 证明纤维在复合过程中产生了氢键<sup>[25]</sup>. 继续提升芳纶纳米纤维分散液的浓

度, 复合纤维的拉伸强度逐渐下降, 可能是因为过多芳纶纳米纤维会增大碳纳米管之间的间距, 削弱了碳纳米管之间的范德华作用力<sup>[6]</sup>. 另外, 管间距增大可能为碳纳米管的自由移动提供更多的空间, 所以当引入较多芳纶纳米纤维后, 其断裂伸长率有所提高<sup>[22]</sup>. 因此本研究最终将芳纶纳

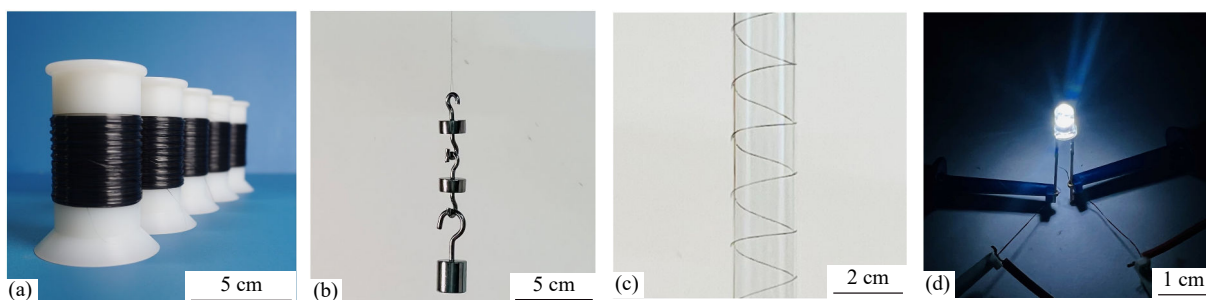
米纤维分散液的最优浓度确定为0.01 wt%.

经过优化, 复合纤维的平均拉伸强度最高能达到 1.23 GPa, 平均杨氏模量最高能达到 26.97 GPa, 相对于未做任何处理的碳纳米管纤维的拉伸强度(640.31 MPa)和模量(11.55 GPa)分别提升了 92.1% 和 133.5%, 详见图 4(c) 和 4(f). 此外, 复合纤维中芳纶纳米纤维的含量为 8 wt%, 对应复合纤维的密度为 0.429 g/cm<sup>3</sup>, 比强度为 28.67 cN/dtex, 与对位芳纶 Kelvar 29 (~20 cN/dtex)、碳纤维 T300-1000 (~20 cN/dtex)、超高分子量聚乙烯纤维 Spectra MG (~30 cN/dtex) 等高性能

纤维相当; 复合纤维的比模量为 628.67 cN/dtex, 与对位芳纶 Kelvar 29 (~500 cN/dtex) 相当.

## 2.4 复合纤维的应用

经过工艺参数的优化调整后, 可以实现复合纤维的连续化制备, 图 5(a) 展示了成卷的复合纤维. 复合纤维的综合性能优异, 如图 5(b) 所示, 单根复合纤维可以稳定悬挂 90 g 砝码而不发生断裂, 同时可以承受弯折和打结等复杂形变, 详见图 5(c) 和电子支持信息图 S6. 此外, 复合纤维还具有良好的导电性能, 电导率可达  $1.1 \times 10^5$  S/m, 可以作为导线点亮 LED 灯珠, 如图 5(d) 所示.



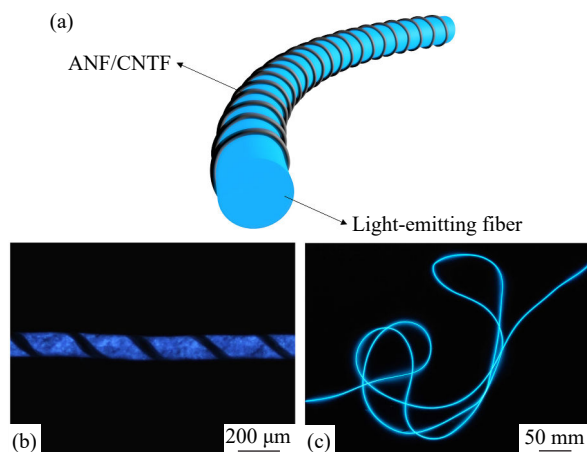
**Fig. 5** Performance demonstration of ANF/CNTF composite fibers: (a) photograph showing rolls of continuous ANF/CNTF composite fibers; photographs showing high strength (b) and flexibility (c) of ANF/CNTF composite fibers; (d) LED lightened by using ANF/CNTF composite fibers as conductive wires.

进一步将制备得到的复合纤维作为外电极缠绕在涂覆有硫化锌/聚氨酯复合发光层的发光活性纤维电极的外部<sup>[26]</sup>, 可以构建以复合纤维作为外电极的发光纤维(图 6(a)). 如图 6(b) 所示, 通过对发光纤维的内外电极施加交变电场, 可以看出施加电压后, 发光纤维的发光均匀性较好, 且发

光纤维的柔性和稳定性出色, 经过连续的扭曲弯折后, 发光纤维未出现亮度衰减与短路的现象, 详见图 6(c), 证明复合纤维良好的导电性与柔性能为柔性发光器件的构建提供帮助.

## 3 结论

使用质子供体辅助去质子化法处理对位芳纶得到芳纶纳米纤维分散液, 与碳纳米管纤维复合后制备了芳纶纳米纤维增强的碳纳米管复合纤维. 研究了氧等离子体处理时间、芳纶纳米纤维溶液的浓度对复合纤维的结构与性能的影响规律. 研究发现, 90 s 的氧等离子体处理时间, 0.01 wt% 浓度的芳纶纳米纤维溶液, 能使得复合纤维表现出最优异的力学性能, 平均拉伸强度达到 1.23 GPa, 平均杨氏模量达到 26.97 GPa, 相对于初始碳纳米管纤维分别提升了 92.1% 和 133.5%. 此外, 该复合纤维的比强度和比模量分别为 28.67 和 628.67 cN/dtex, 与芳纶纤维等高性能纤维相当. 同时, 该复合纤维也具备良好的柔性与电学性能, 能够作为点亮 LED 灯泡的导线以及发光纤维的外电极, 展现出良好的应用潜力.



**Fig. 6** Application of ANF/CNTF composite fiber in light-emitting fiber: (a) schematic diagram of light-emitting fiber; (b) microscopic image and (c) macroscopical image of light-emitting fiber.

## REFERENCES

- 1 Li, R.; Jiang, Q. Y.; Zhang, R. F. Progress and perspective on high-strength and multifunctional carbon nanotube fibers. *Sci. Bull.*, **2022**, 67(8), 784–787.
- 2 Vigolo, B.; Pénicaud, A.; Coulon, C.; Sauder, C.; Pailler, R.; Journet, C.; Bernier, P.; Poulin, P. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, **2000**, 290(5495), 1331–1334.
- 3 Zhang, M.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, **2004**, 306(5700), 1358–1361.
- 4 Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, **2004**, 304(5668), 276–278.
- 5 Ma, W. J.; Liu, L. Q.; Yang, R.; Zhang, T. H.; Zhang, Z.; Song, L.; Ren, Y.; Shen, J.; Niu, Z. Q.; Zhou, W. Y.; Xie, S. S. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers. *Adv. Mater.*, **2009**, 21(5), 603–608.
- 6 Chazot, C. A. C.; Hart, A. J. Understanding and control of interactions between carbon nanotubes and polymers for manufacturing of high-performance composite materials. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 183, 107795.
- 7 Peng, B.; Locascio, M.; Zapol, P.; Li, S. Y.; Mielke, S. L.; Schatz, G. C.; Espinosa, H. D. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3(10), 626–631.
- 8 Lee, J.; Lee, D. M.; Jung, Y.; Park, J.; Lee, H. S.; Kim, Y. K.; Park, C. R.; Jeong, H. S.; Kim, S. M. Direct spinning and densification method for high-performance carbon nanotube fibers. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 2962.
- 9 Xu, W.; Chen, Y.; Zhan, H.; Wang, J. N. High-strength carbon nanotube film from improving alignment and densification. *Nano Lett.*, **2016**, 16(2), 946–952.
- 10 Zhan, H.; Chen, Y. W.; Shi, Q. Q.; Zhang, Y.; Mo, R. W.; Wang, J. N. Highly aligned and densified carbon nanotube films with superior thermal conductivity and mechanical strength. *Carbon*, **2022**, 186, 205–214.
- 11 Ryu, S.; Chou, J. B.; Lee, K.; Lee, D. J.; Hong, S. H.; Zhao, R.; Lee, H.; Kim, S. G. Direct insulation-to-conduction transformation of adhesive catecholamine for simultaneous increases of electrical conductivity and mechanical strength of CNT fibers. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(21), 3250–3255.
- 12 Han, Y.; Zhang, X. H.; Yu, X. P.; Zhao, J. N.; Li, S.; Liu, F.; Gao, P.; Zhang, Y. Y.; Zhao, T.; Li, Q. W. Bio-inspired aggregation control of carbon nanotubes for ultra-strong composites. *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 11533.
- 13 Yang, X. Q.; Zhao, J. N.; Wu, K. J.; Yang, M.; Wu, J.; Zhang, X. C.; Zhang, X. H.; Li, Q. W. Making a strong adhesion between polyetherketoneketone and carbon nanotube fiber through an electro strategy. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 177, 81–87.
- 14 Ryu, K. H.; Kim, J. G.; Lee, D. J.; Kim, S. G.; Ku, B. C.; Hwang, J. Y.; Jeong, K. U.; Kim, N. D.; Kim, D. Y. Boost up the mechanical and electrical property of CNT fibers by governing lyotropic liquid crystalline mesophases with aramid polymers for robust lightweight wiring applications. *Adv. Fiber Mater.*, **2023**, 5(2), 514–526.
- 15 贾欣桦, 曲荣君, 孙昌梅, 安凯, 付饶, 牟英蕾. 低聚对位芳纶化学修饰多壁碳纳米管的制备及性能. *高分子学报*, **2018**, (7), 878–885.
- 16 Cao, K. Q.; Siepermann, C. P.; Yang, M.; Waas, A. M.; Kotov, N. A.; Thouless, M. D.; Arruda, E. M. Reactive aramid nanostructures as high-performance polymeric building blocks for advanced composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(16), 2072–2080.
- 17 Patterson, B. A.; Malakooti, M. H.; Lin, J. J.; Okorom, A.; Sodano, H. A. Aramid nanofibers for multiscale fiber reinforcement of polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 161, 92–99.
- 18 Yang, M.; Cao, K. Q.; Sui, L.; Qi, Y.; Zhu, J.; Waas, A.; Arruda, E. M.; Kieffer, J.; Thouless, M. D.; Kotov, N. A. Dispersions of aramid nanofibers: a new nanoscale building block. *ACS Nano*, **2011**, 5(9), 6945–6954.
- 19 Zhu, J. Q.; Cao, W. X.; Yue, M. L.; Hou, Y.; Han, J. C.; Yang, M. Strong and stiff aramid nanofiber/carbon nanotube nanocomposites. *ACS Nano*, **2015**, 9(3), 2489–2501.
- 20 Cai, J. Z.; Griesbach, C.; Thevamaran, R. Extreme dynamic performance of nanofiber mats under supersonic impacts mediated by interfacial hydrogen bonds. *ACS Nano*, **2021**, 15(12), 19945–19955.
- 21 Gommans, H. H.; Alldredge, J. W.; Tashiro, H.; Park, J.; Magnuson, J.; Rinzler, A. G. Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: polarized raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88(5), 2509–2514.



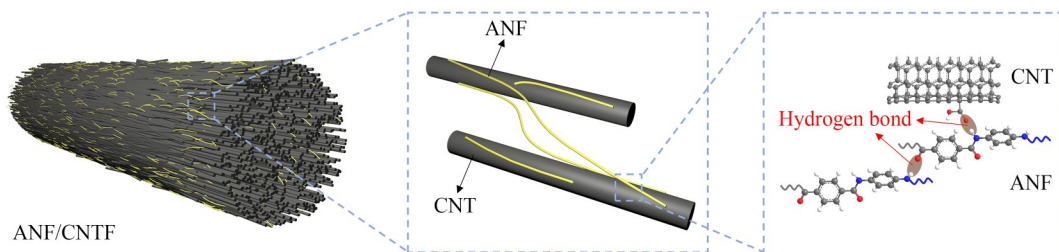
- 22 Hu, D. M.; Xing, Y. J.; Chen, M. H.; Gu, B. H.; Sun, B. Z.; Li, Q. W. Ultrastrong and excellent dynamic mechanical properties of carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 141, 137–144.
- 23 Park, O. K.; Young Kim, W.; Min Kim, S.; You, N. H.; Jeong, Y.; Lee, H. S.; Ku, B. C. Effect of oxygen plasma treatment on the mechanical properties of carbon nanotube fibers. *Mater. Lett.*, **2015**, 156, 17–20.
- 24 Almaroof, A.; Ali, A.; Mannocci, F.; Deb, S. Semi-interpenetrating network composites reinforced with kevlar fibers for dental post fabrication. *Dent. Mater. J.*, **2019**, 38(4), 511–521.
- 25 Li, M. Z.; Zhao, G.; Liu, X. Y.; Xie, X. M.; Zhang, C.; Yu, H. T.; Jian, X. G.; Song, Y. J.; Xu, J. Self-healing interface of carbon fiber reinforced composites based on reversible hydrogen-bonded interactions. *Compos. Commun.*, **2023**, 40, 101631.
- 26 Shi, X.; Zuo, Y.; Zhai, P.; Shen, J. H.; Yang, Y.; Gao, Z.; Liao, M.; Wu, J. X.; Wang, J. W.; Xu, X. J.; Tong, Q.; Zhang, B.; Wang, B. J.; Sun, X. M.; Zhang, L. H.; Pei, Q. B.; Jin, D. Y.; Chen, P. N.; Peng, H. S. Large-area display textiles integrated with functional systems. *Nature*, **2021**, 591(7849), 240–245.

## Research Article

## Carbon Nanotube Composite Fiber Reinforced by Aramid Nanofibers

Hong-ji Sun, Hong-yu Jiang, Pei-yu Liu, Zhe Yang, Kun Zhang, Pei-ning Chen\*, Hui-sheng Peng  
(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,  
Institute of Fiber Materials and Devices, Laboratory of Advanced Materials,  
Fudan University, Shanghai 200438)

**Abstract** Carbon nanotubes (CNT) can be assembled into carbon nanotube fibers (CNTF) by floating catalytic chemical vapor deposition, but it remains challenging to effectively enhance the interaction force between carbon nanotubes and their bundles inside carbon nanotube fibers to effectively improve mechanical and electrical properties. In this study, we proposed to introduce aramid nanofibers into carbon nanotube fibers through solvent protonation to obtain high-performance carbon nanotube composite fibers. The composite fibers exhibited tensile strength of 1.23 GPa and the Young's modulus of 26.97 GPa, which were improved by 92.1% and 133.5% compared with the original carbon nanotube fibers, respectively. The specific strength and specific modulus of the composite fibers were 28.67 and 628.67 cN/dtex, which were comparable to those of high-performance fibers such as aramid fiber. In addition, the composite fibers showed good flexibility and electrical conductivity, which can be directly used as the electrode material in fiber electronic devices, showing good application potential.



**Keywords** Carbon nanotube fiber, Aramid nanofiber, Hydrogen bond, Polymer composite fiber

\* Corresponding author: Pei-ning Chen, E-mail: peiningc@fudan.edu.cn