

碳纳米管/聚合物功能复合材料的研究进展*

刘家琴¹, 吴玉程¹, 薛茹君², 胡小晔²

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽理工大学 化工系, 安徽 淮南 232001)

摘要:阐述了碳纳米管的结构及其优异的电学、力学、化学性能, 探讨性分析了碳纳米管和聚合物之间相互作用的机理, 并且详细地介绍了碳纳米管/聚合物功能复合材料的制备方法以及碳纳米管在聚合物基体中所起到的重要作用。

关键词:碳纳米管; 聚合物; 综述; 复合材料

中图分类号: TM201.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-244X(2005)06-0064-05

Research progress in carbon nanotubes/polymer functional composite material

LIU Jia-qin¹, WU Yu-cheng¹, XUE Ru-jun², HU Xiao-ye¹

(1. School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Chemistry, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The structure and the excellent electrical, mechanical and chemical properties of carbon nanotubes were presented in this paper. The interaction mechanism between carbon nanotubes and polymer matrix was also discussed. Furthermore, the fabrication of the CNTs/Polymer functional composite materials and the importance of the CNTs in the matrix were reviewed in detail.

Key Words: carbon nanotubes (CNTs); polymer; review; composite material

纳米复合材料是指由两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级大小(1~100 nm)复合而成的材料^[1]。由于纳米粒子具有量子尺寸效应、表面效应、界面效应、体积效应、宏观量子隧道效应、小尺寸效应和超塑性等独特的性质, 因此将一种或多种纳米级粒子复合于聚合物基质中, 可以获得具有某种特殊性能或者综合性能优异的聚合物基纳米复合材料。

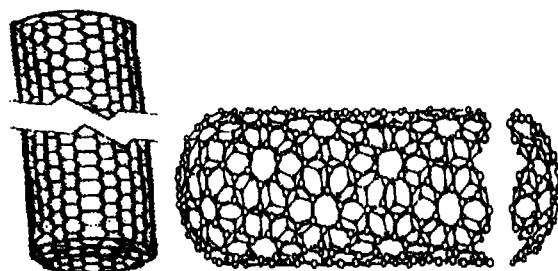
碳是自然界分布广, 性质独特的一种元素, 它的最大特点之一是通过不同的成键方式可以形成结构和性质迥异的同素异形体, 其原子间除了以 sp^3 杂化轨道形成单键外, 还能以 sp^2 及 sp 杂化轨道形成稳定的双键和三键, 从而可以形成从零维(C60)、一维(碳纳米管)到二维(石墨)、三维(金刚石)等结构和性质完全不同的碳材料^[2]。1991年日本电镜专家Iijima^[3]利用高分辨率电子显微镜在石墨棒放电所形成的阴极沉积物中发现了碳的管状物—碳纳米管(CNTs), 从此, 碳的同素异形体家族又多了一个新成员。碳纳米管以其良好的电学、力学、化学等性能吸引了物理、化学、材料、电子等领域专家的极大关注, 自A jayan^[4]等首次报道碳纳米管/聚合物复合材料以来, CNTs与高聚物的复

合也成为材料领域研究的热点。碳纳米管与聚合物的复合可以实现各组元材料的优势互补, 有效地利用了碳纳米管的优异性能和聚合物的质轻, 易加工成型的特点。

1 碳纳米管的结构与性能

1.1 碳纳米管的结构

碳纳米管可看作是单层或多层石墨烯片卷积得



a—多壁碳纳米管

a—MWNT

b—单壁碳纳米管

b—SWNT

图1 碳纳米管结构图^[4]

Fig.1 Microstructures of carbon nanotubes

* 收稿日期: 2005-03-14; 修回日期: 2005-07-29

基金项目: 安徽省自然科学基金

作者简介: 刘家琴, 女, (1981-), 安徽六安人, 合肥工业大学材料学院硕士研究生

通讯作者: 吴玉程, 男, (1962-), 安徽合肥人, 合肥工业大学材料学院教授、博士生导师, Tel: 0551-2901365, E-mail: ycwu02@yahoo.com

到的无缝纳米管,其理想结构是六边形碳原子网格围成的中空管体,两端由半球形的大富勒烯分子罩住,其结构如图1所示。因卷曲的角度和直径不同,其结构各异:有左螺旋的,右螺旋的和无螺旋的。根据管壁包含碳原子层数的不同又可分为多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWNT)和单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWNT)。MWNT的管壁由二到数十个碳原子层组成,管径约在2~20 nm之间,管壁间距大约是0.34 nm,与石墨层间距(0.335 nm)相近,并且片层之间还存在一定角度的扭曲,称为螺旋角,它对CNTs的导电性能有很大的影响。SWNT是纳米碳管的最简单的形式,管壁由单层碳原子组成,直径多在1~2 nm之间,根据SWNT的卷曲方式不同,可将其分为锯齿型、扶手椅型和手性型(螺旋型)3种类型^[5]。

1.2 碳纳米管的性能

碳纳米管的电学性能备受关注,其电学性能随管径、管长、卷曲的螺旋结构等参数的变化可以是导电性的、半导体性的或绝缘体性的。例如扶手椅型SWNT是金属性的,其它的多为半导体性的。当CNTs的管径大于6 nm时,其导电能力下降;当管径小于6 nm时,CNTs可以被看成是具有良好导电性的一维量子导线^[2]。

碳纳米管具有优异的力学性能和良好的热稳定性。实验测得CNTs的弹性模量是1.8 TPa,抗拉强度约200 GPa(约是钢的100倍,碳纤维的20倍)但密度只有钢的1/6,最大延伸率可达20%,说明CNTs有超高的强度和韧性,除此之外,CNTs还有优异的可弯曲性能^[6]。然而实际的CNTs有很多缺陷,既有亚稳定的五边碳环和七边碳环,又有杂化缺陷和不饱和键,削弱了CNTs的力学性能。近年来把CNTs作为加增强相制成新型复合材料已经成为一个发展趋势。

碳纳米管的管壁上六元碳环中的碳原子均以 sp^2 杂化为主,每一碳原子的 sp^2 杂化轨道又与相邻六元环上碳原子的 sp^2 杂化轨道相互重叠形成碳-碳 σ 键。此外,每个碳原子还有一个剩余的p轨道,这些p轨道上的电子形成高度离域化的大 π 键,因而 π 电子可与含有 π 电

子的聚合物通过 π - π 非共价键作用相结合,得到纳米碳管/聚合物(CNTs/Polymer)复合材料^[7]。Lordi等^[8]研究表明,聚合物可与碳纳米管形成稳定化合物的关键条件在于聚合物链的形态,满足要求的聚合物有聚苯乙炔(PPA)、间亚乙烯基苯-2,5-二辛氧基对亚乙烯基苯共聚物(PmPV)和聚对苯亚乙烯(PPV)等(见图2),它们的特点是均含有共轭 π 电子,可将其与纳米碳管通过 π - π 非共价键作用形成复合物。

2 碳纳米管与聚合物之间相互作用^[9]

碳纳米管和聚合物之间的相互作用机理至今还没有一套成熟的理论可以解释。法国学者Stephan^[10-11]采用拉曼光谱技术研究碳纳米管和聚合物之间的相互作用。用1 064 nm波长的光激发,碳纳米管的不对称驼峰在碳纳米管和复合材料中均可见,聚合物的特征峰不可见,且驼峰的程度随碳纳米管的浓度和激光的强度增大而增大,但是总小于碳纳米管峰的程度。表明这个驼峰是由于热辐射引起的。由于合成碳纳米管过程中,无序的石墨结构和多孔碳同时产生,因此在1 275 cm^{-1} 出现碳纳米管特征峰。表1示出CNTs和CNTs/PMMA拉曼光谱变化。

表1 碳纳米管与碳纳米管-PMMA复合材料的拉曼特征峰^[11]

Wavelength/ cm^{-1}	SWNTs/ cm^{-1}	MWNTs-PMMA/ cm^{-1}	Change/ cm^{-1}
100-200	150, 163, 168, 178, 183	164, 167, 173, 179, 183	blue shift: about 5 blue shift: about 5
1 500-1 650	1 270	1 275	reduction of W_{12} 4, 3, 1
2 000-4 000	2 250-3 750	2 250-3 750	intensity reduced

从表1看出,碳纳米管的特征峰在复合材料拉曼谱中出现在1 275 cm^{-1} ,而碳纳米管光谱中,特征峰红移至1 270 cm^{-1} ,他们认为可能缘于碳管团聚,然而在碳管浓度较低的复合材料中,聚合物直接间隙于碳纳米管束之间,使管束之间的距离增大,碳纳米管之间的相互作用力减小,而碳纳米管与聚合物的相互作用增强,所以碳管不易团聚。在低频(100~200 cm^{-1})PMMA复合材料的拉曼谱中,对低频峰分解可以观察到在164、167、173、179、183 cm^{-1} ,而碳纳米管相应的峰出现在159、163、168、178、183 cm^{-1} ,向蓝移近约5 cm^{-1} ,且碳管管径越大向蓝移的也越多,可以推断聚合物对碳纳米管的直径具有一定的优先选择性且与直径在某一特定范围内的碳纳米管相互作用。

对于原位聚合法制备的复合材料,人们认为是利

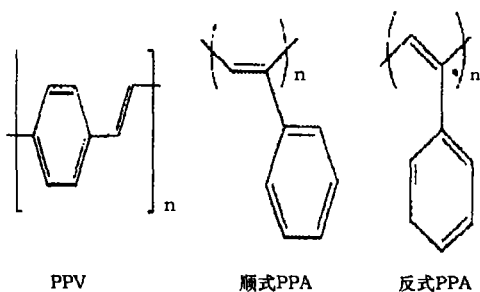


图2 易使碳纳米管功能化的聚合物化学结构式

Fig.2 Chemical structures of the polymers which are easy to functionalize carbon nanotubes

用碳纳米管表面的官能团参与聚合或利用引发剂打开碳纳米管的 π 键,使其参与聚合反应而达到与有机相的良好相容性以及分散的均匀性。

3 碳纳米管/聚合物复合材料的制备

3.1 碳纳米管的表面预处理

碳纳米管的预处理主要包括纯化和表面修饰。

碳纳米管目前的制备方法主要有:石墨电弧法、电弧催化法和催化裂解法^[12]。但无论哪种方法制备的碳纳米管都伴随有无定形碳颗粒、无定形碳纤维和石墨微粒等杂质,这些杂质的存在直接影响到碳纳米管的应用研究和性能测试,所以在与高聚物复合前有必要对其进行纯化处理。常用的纯化方法有:过滤,气相沉积,氧化法,层析法^[13-14]等,但效果较好的还是混酸氧化法,将CNTs放入混酸(体积比 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4=1/3$)中,超声分散15 min。该方法主要是基于碳纳米管两端具有活性,氧化时会从端口首先开始,而其线长度比碳纳米颗粒和无定形碳长,在相同氧化线速度下,碳纳米颗粒和无定形碳等先被氧化蚀去,最后剩下的即为纯净的碳纳米管。图3为李霞等用混酸氧化法纯化碳纳米管前后的TEM形貌图^[15]。

由于碳纳米管径向的纳米级尺寸和高的表面能导致其在聚合物中易团聚,分散性较差,所以要制备性能优良的碳纳米管/聚合物复合材料,关键是保证碳

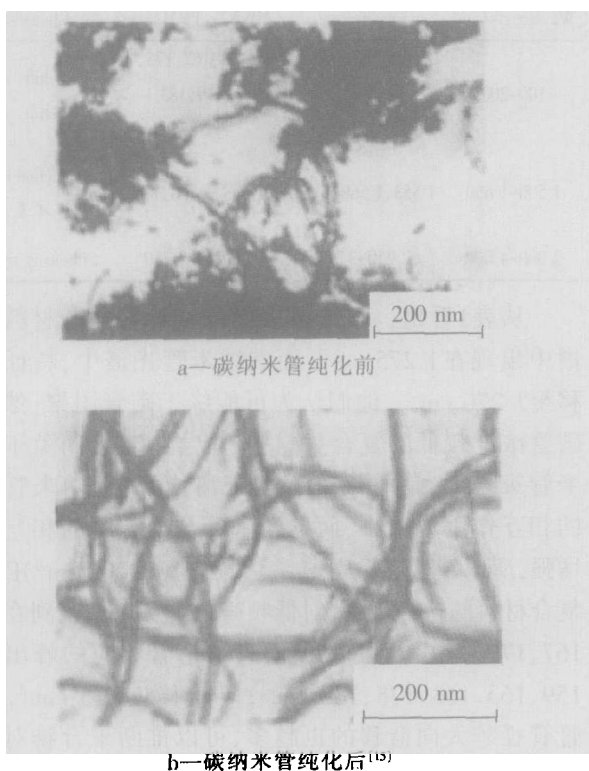


图3 碳纳米管纯化前后的TEM图像

Fig.3 TEM of CNTs before and after purification

纳米管在基体中均匀分散,并与基体间具有良好的界面粘结力。因此有必要对碳纳米管进行表面修饰和功能化处理,对碳纳米管的表面修饰主要有物理法和化学法^[16],物理修饰法主要是通过吸附、涂敷和包覆等物理作用调整碳纳米管表面特性,提高其与基体相容性;化学修饰法则是使碳纳米管与改性剂之间进行化学反应,在碳纳米管表面引入多种官能团(羟基、羧基、羰基等),主要有酯化反应法、偶联剂法和表面接枝改性法^[17]。修饰后的碳纳米管可溶于水和有机溶剂,易于分散,并可在制备复合材料时参与高分子材料的聚合反应。

3.2 聚合物/碳纳米管复合材料的制备方法

3.2.1 直接分散法

该方法是制备碳纳米管/聚合物复合材料的最直接的方法,由于碳纳米管与其它纳米粒子一样,比表面积大,长径比大,易团聚,所以CNTs与聚合物均匀混合之前,要进行必要的表面预处理和选择合适的物理机械方法^[18]。胡平^[19]等将偶联剂处理过的碳纳米管与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)混合放入三头研磨机中研磨2 h以上,再把研磨混合物放入模具,采用热压烧结方法在200 °C,15 MPa压力下10 min压制成型,通过SEM观察CNTs在基体中分散良好。Z.jin^[20]等利用小型熔体混炼器(Laboratory Mixing Molder, USA)在200 °C下混合20 min来研制PMMA/CNTs,试样压制成型后用TEM观察发现,CNTs在PMMA基体中分散良好无明显团聚。

3.2.2 原位聚合法

·原位聚合法(In Situ Polymerization),即就地分散聚合。该方法应用原位填充使碳纳米管在单体中先均匀分散,然后在一定条件下聚合而成复合材料。B.Tang^[21]研究了以 $\text{WCl}_6\text{-PH}_4\text{Sn}$ 为催化剂聚合聚苯乙炔(PPA)的反应中加入CNTs,在SEM中发现CNTs均匀地复合在PPA基材中。余颖等^[22]在苯乙烯单体聚合的过程中,将碳纳米管加入反应器,由引发剂AIBN引发聚合而制得聚苯乙烯(PS)/CNTs复合材料。贾志杰^[23-24]等还进一步改进了原位聚合法,并成功地制备出PA6/CNTs,PMMA/CNTs复合材料。所谓改进原位聚合法,即先让纯的单体聚合一段时间后再加入碳纳米管继续反应。时间的控制十分关键,既要保证碳纳米管在聚合物中的分散均匀,又要尽可能延迟碳纳米管的加入,使得聚合物分子充分长大。

3.2.3 共混法

共混法一般分为溶液共混法和熔体共混法,两者都是利用CNTs上的官能团和有机相的亲合力或空间位阻效应来达到与有机相良好的相容性,这两种方法

简单易行,但CNTs不易分散均匀,影响所得复合材料的综合性能,而且在溶液共混中残余溶剂不易清除。

3.2.3.1 溶液共混

溶液共混是目前制备碳纳米管/聚合物复合材料的主要方法之一,此方法一般是先把聚合物基体溶解于适当的溶剂中,然后加入CNTs,利用超声分散的方法使CNTs在溶剂中分散混合均匀,除去溶剂使之聚合制得复合材料。这种方法操作简单,方便快捷,当碳纳米管含量小于5%时,其在聚合物基体中基本分散,所得碳纳米管/聚合物复合材料具有较高的力学性能和热、电稳定性,但其不足之处是碳纳米管在复合材料中分散均匀性差,其取向性无法控制。

B.SAFADI^[25]等采用先把MWNTs利用超声波振荡分散到甲苯中,然后再与30%的聚苯乙烯(PS)甲苯溶液混合的方法制备了(PS)/CNTs复合材料膜。另外,聚乙烯醇(PVA)/CNTs、环氧树脂(EP)/CNTs、聚(3-辛基噻吩)/CNTs复合材料也可采用此种方法制备出来。

3.2.3.2 熔体共混

熔体共混是将表面处理过的CNTs与聚合物基体材料加热到基体材料的熔点以上熔融并均匀混合而得到CNTs/聚合物复合材料。新加坡国立大学Jin^[26]等人首次采用此方法合成了一系列的碳纳米管/聚合物复合膜。此方法优点主要是可以避免溶剂和其他表面活性剂的残留,但是与溶液共混法相似,也仍然存在着CNTs的分散性和取向不能确定等缺点。

4 碳纳米管在聚合物基体中的作用

4.1 改善基体材料的力学性能

根据短纤维增强材料对高分子的增强机理可知,增强效果取决于增强材料的刚性、长径比和增强材料与基体材料界面的结合强度,以此为根据可以把碳纳米管近似看作是一种刚性大分子,其长径比大,刚度高、脆性低、比表面积大,与基体的接触面积大,相容性好,从而可作为聚合物基体的增强材料^[27]。同时CNTs本身具有优异的力学性能,使得以CNTs作为增强材料的复合材料也表现出优异的力学性能(如抗拉强度、冲击韧性等),热稳定性、硬度也大大提高。Qian等制备了聚苯乙烯/碳纳米管的复合材料,1%的CNTs的添加量,复合材料的弹性模量提高36%~42%,拉伸强度提高25%,如采用传统的碳纤维作为增强材料,达到同样的增强效果需要10%的添加量^[28]。

4.2 提高基体材料导电性能

导电聚合物(Electrically conducting polymer, ECP)材料质量轻、易加工成各种复杂的形状和尺寸以及电阻率在较大的范围内可以调节。常用的有聚吡咯

(PPy)、聚苯胺(PAn)、聚噻吩(PTh)等,主要用于聚合物二次电池、电磁屏蔽和隐身材料、光发射二级管等,但是ECP仍存在的导电性低、稳定性差等问题,限制了其广泛的应用^[7]。自从发现了碳纳米管具有优异的导电性能后,人们把碳纳米管填充到聚合物材料中来改善聚合物的导电能力。Jurewicz^[29]等用原位聚合法制得MWNT/PPy复合物并将其用于超级电容器电极,通过对比碳纳米管复合前后的电容量发现,复合后的电容量显著提高循环伏安曲线,表明它具有优良的充放电性能。根据文献报道,一些碳纳米管/聚合物复合材料导电性的提高如表2所示。所制备出的具有优良导电性的高机械强度的碳纳米管/聚合物复合材料可以用于计算机内外部的需要防静电的自动元件和其它电器元件。

表2 碳纳米管/导电聚合物导电性能的提高

Table 2 Improvement in the conductivity of carbon nanotubes/ conducting polymer composites

	PMMA/MWNTs	PPV/MWNTs	Pan/MWNTs	PcP/MWNTs
conductivity increase (%)	3-4	8	3	5
preparation	in situ polymerization	solution mixing	in situ electro-chemical polymerization	solution mixing

4.3 优化基体的光学性能

碳纳米管加入到发光聚合物中可明显改善其发光性能。Curran^[30]等把PmPv包裹在SWNTs外,发现PmPv发光强度和发光量得到有效地增强,从而开辟了不破坏高分子聚合物化学组成即可使其发光性能增强的新的研究领域。Health^[31]小组通过研究两种结构相似的共轭发光聚合物间亚乙烯基苯—2,5二辛氧基对亚乙烯基苯共聚物(PmPV)和2,6亚乙烯基吡啶—2,5二辛氧基对亚乙烯基苯共聚物(PPyPV)包覆SWNTs发现,将SWNTs/PmPV和SWNTs/PPyPV复合物制成光电管,在光照射该复合材料时,会引起其中电流的变化而出现光选择效应(Photogating effect)。Shaffer^[32]等发现由于MWNTs的影响,MWNTs/PPV复合材料的光致发光效应大幅度降低,光致发光谱的振动结构发生改变,可能是从PPV分子链到MWNTs的能量传递和局部空穴传递以及MWNTs的散射和吸收所致。Tang^[21]用原位聚合法制得可溶于THF的PPA/CNTs复合材料,CNTs在复合材料中表现出很强的光稳定性,并能有效地防止聚苯乙炔的光降解,具有有效的光限幅性。

4.4 改善基体的其它性能

CNTs不仅能改善聚合物的力学性能、热性能和光、电性能,其自身还具有优良耐酸耐碱性、磁性等其

它特性,因此可以改善聚合物的其它方面的性能。如用不同物质对碳纳米管表面进行包覆改性,可得到具有特殊性质的一维纳米材料。如在碳纳米管表面包覆 Ni、Co 等具有良好导磁性金属可以改善碳纳米管/聚合物复合材料的磁学性能。

5 展望

碳纳米管/聚合物复合材料是新兴的研究领域,还没有大规模地应用于实际生产中。所以,只有深入研究并优化碳纳米管的制备、纯化、改性和与聚合物间的相互作用问题即分散性、界面粘结力、取向和增强机理等,才能制备出性能优越的纳米复合材料,并在实际生产上得到应用。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001:345-224.
- [2] 张臣. 碳纳米管及其制备技术[J]. 纳米材料与结构,2002,17(4):25-29.
- [3] Iijima S. Nature, 1991,354(7):56-58.
- [4] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Science,1994,265:1212.
- [5] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes[M]. Academic Press San Diego,1996:785.
- [6] Hongjie Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges[J]. Surface Science, 2002,500:281-241.
- [7] 李莉香,李峰,等. 碳纳米管/聚合物功能复合材料[J]. 新型碳材料,2003,18(1):69-73.
- [8] Londi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites[J]. J Mater Res,2000,15(12):2770-2779.
- [9] 沈广霞,庄燕燕,林昌健. 碳纳米管-聚合物复合材料的研究进展[J]. 化学进展,2004,16(1):21-25.
- [10] Stephan C, Nguyen T P, Chapelle M L de la, et al. Synthetic Metals,2000,108:139-149.
- [11] Chapelle M L de la, Stephan C, Nguyen T P, et al. Synthetic Metals,1999,103:2510-2518.
- [12] 慈立杰,魏秉庆,梁吉,等. 碳纳米管的制备[J]. 新型碳材料,1998,13(2):65-70.
- [13] Hou P X, Bai S, Yang Q H, et al. Multi-step purification of carbon nanotubes[J]. Carbon,2002,40:81-85.
- [14] Chiang W, Brinson B E, Smalley R E, et al. Purification and characterization of single-walled carbon nanotubes[J]. J Phys Chem, 2001,105:1157.
- [15] 李霞,马希骋,等. 碳纳米管的化学镀 Au 研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(1):22-25.
- [16] 吴崇浩,王世敏. 纳米微粒表面修饰的研究进展[J]. 化工新型材料,2002,30(7):1-5.
- [17] 程瑞玲,王依民. 聚合物/碳纳米管复合材料的研究现状及在纤维中的应用[J]. 合成技术及应用,2003,18(2):25-28.
- [18] 李学锋,官文超,闫晗. 聚合物/碳纳米管的研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2003,32(3):19-24.
- [19] 胡平,范守善,万建伟. 碳纳米管/UHMWPE 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,1998,26(1):1-3.
- [20] Jin Zhao xia, Pranwda K P, Xu Guo qin. Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites [J]. Chemical Physics Letters,2001,337:43-47.
- [21] Tang Benz hong, Xu Hong Yao. Preparation alignment and optical properties of soluble poly (phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes[J]. Macromolecules,1999,32:2569-2576.
- [22] 余颖,曾艳,王卫军,等. 聚苯乙烯/碳纳米管复合材料的力学性能与结构[J]. 华中师范大学学报,2002,36(2):319-321.
- [23] 贾志杰,王正元,徐才录. 清华大学学报(自然科学版),2000,40(4):14-16.
- [24] 贾志杰,王正元,徐才录. 材料开发与应用,1998,13(6):22-26.
- [25] Safadi B, Andrews R, Grulke E A. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films[J]. Appl Polym Sci, 2002,84(14):2660-2669.
- [26] Jin Z X, Pramoda K P, Xu G Q, et al. Chem Phys Lett,2001,337:43-49.
- [27] 苏志强,刘云芳,魏强,等. 碳纳米管改性酚醛树脂的研究[J]. 炭素技术,2002(1):8-11.
- [28] 邱桂花,夏和生,王琪. 聚合物/碳纳米管复合材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):32-36.
- [29] Jure wicz K, Delpeux S, Bertagna, et al. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites[J]. Chem Phys Lett,2001,347:36-40.
- [30] Curran S, Blau W J, et al. A composite from poly (m-pyrenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics[J]. Adv Mater,1998,10(14):1091-1093.
- [31] Star A, Stoddart F, Steuerman D, et al. Preparation and properties of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes [J]. Angew Chem Int Ed,2001,40(9):172-1725.
- [32] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, et al. Adv Material,1999,(11):1281.