

环氧树脂 / 多壁碳纳米管导电复合材料研究^{*}

潘晓艳 方 斌

陈长鑫

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237) (上海交通大学微纳科学技术研究院, 上海 200240)

摘要 采用不同氧化性的酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行处理,制备了环氧树脂(EP)/MWNTs 导电复合材料。研究表明,少量的 MWNTs 就能使 EP 的导电性能有很大的提高;HNO₃ 酸化处理不仅可在 MWNTs 表面引入活性基团并将 MWNTs 截短到合适的长度,改善其在树脂中的分散性,而且能有效去除非晶碳杂质,提高 MWNTs 的导电性,使 EP/MWNTs 复合材料的导电性能最好,渗流阈值只有 0.5% 左右;未处理的 MWNTs 在 EP 中的分散性较差,复合材料的渗流阈值为 1.3% 左右;而经混酸酸化处理的 MWNTs 中存在许多缺陷,且 MWNTs 的长度变得太短,复合材料的导电性能最差,渗流阈值为 1.6% 左右。

关键词 多壁碳纳米管 环氧树脂 酸化处理 表面电阻率 渗流阈值

随着电子技术的发展,具有一定导电性能的聚合物材料越来越受到人们的青睐。当前普遍采用的提高聚合物材料导电性能的方法就是向聚合物材料中加入一定量的碳系或者金属填充物。但是,使用这些材料作为填充物时所需的用量一般都较高,这不仅使聚合物材料本身固有的特性受到较大影响,而且也使制得的复合材料的力学性能和加工性能变差。碳纳米管凭借其独特的一维纳米结构和优异的电学性能,极低的用量即可使聚合物材料的导电性能获得很大的提高,且能有效提高复合材料的力学性能,成为一种极具潜力的导电改性剂^[1]。

环氧树脂(EP)具有优良的力学性能和物理化学性能,可作为涂料、胶粘剂、复合材料的树脂基体等,在航天器、太空飞船、电子产品等领域中发挥着重要作用^[2-7]。将碳纳米管与 EP 复合可使 EP 绝缘体具有一定的导电性,从而扩大 EP 的应用范围。未处理的碳纳米管在聚合物中极易发生团聚,研究^[8]表明,碳纳米管在聚合物中的分散状况可影响材料的力学、导电性能。目前,用于提高碳纳米管分散性的方法包括表面修饰法^[9-10]、酸氧化法^[11]、高速剪切法^[12]等。笔者采用不同氧化性的酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行处理,并结合高速搅拌和超声分散手段提高 MWNTs 在 EP 中的分散性,比较了酸化处理对 MWNTs 分散性及 MWNTs/EP 复合材料导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWNTs: 直径 10 ~20 nm, 长度 10 ~15 μm, 纯度约为 70%, 深圳纳米港有限公司;

EP: E-51, 双酚 A 型, 上海树脂厂;

四乙烯五胺: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

超声清洗仪: KWT-1012 型, 上海市科伟达超声波科技有限公司;

恒温磁力搅拌器: 94-2 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4700 型, 日本 Hitachi 公司;

红外光谱(FTIR)仪: EQUINOX55 型, 德国 Bruker 公司;

拉曼光谱仪: LabRAM-ED 型, 法国 Horiba Jobin Yvon 公司;

表面电阻测量仪: SL-030 型, 德国 King Glory Technology 公司。

1.3 试样制备

(1) MWNTs 的酸化处理

采用两种不同氧化性的酸对 MWNTs 进行氧化处理: ①称取 3 g MWNTs、200 mL 浓 HNO₃ 置于圆底烧瓶中, 在 60℃ 下搅拌回流反应 2 h 后用孔径为 0.22 μm 的微孔滤膜进行真空抽滤, 并用蒸馏水反复洗涤 MWNTs 至洗液呈中性, 之后将 MWNTs 置于 80℃ 真空烘箱中真空干燥 10 h, 得到 HNO₃ 酸化处理的 MWNTs; ②称取 3 g MWNTs 置于圆底烧瓶中, 加入预先配置的 200 mL 浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃ 的混酸(H₂SO₄、HNO₃ 的体积比为 3:1), 之后的处理方法与①相同, 得到混酸酸化处理的 MWNTs。

^{*} 国家自然科学基金项目(60807008)、上海应用材料研究与发展基金项目(08520741500)、高等学校博士学科点专项科研基金项目(200802481028)

(2) EP/MWNTs 复合材料的制备

将未处理及经酸化处理的 MWNTs 按配比分别加入一定量的丙酮中, 超声分散 1 h, 之后加入到预热的 EP 中, 先恒温磁力搅拌 1 h, 然后高能超声分散 5 h, 使 EP 与 MWNTs 充分混合均匀, 加热蒸发溶剂; 加入一定比例的固化剂四乙烯五胺搅拌均匀, 倒入模具中, 抽真空脱除气泡, 并升温固化, 冷却脱模即制得 EP/MWNTs 复合材料。

1.4 性能测试

对未处理、经酸化处理的 MWNTs 进行拉曼光谱测试和 FTIR 测试;

将一定量的未处理及经酸化处理的 MWNTs 分别加入装有丙酮的试剂瓶中, 高能超声分散 1 h, 然后分别取适量滴在硅片上进行 SEM 观察并拍照;

对 EP/MWNTs 复合材料试样断面喷金后进行 SEM 观察并拍照;

用表面电阻测量仪测试 EP/MWNTs 复合材料试样的表面电阻率。

2 结果与分析

2.1 MWNTs 的光谱表征

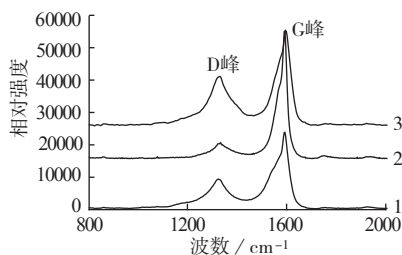
(1) 拉曼光谱表征

MWNTs 属于晶态碳, 它可看成是由多层石墨烯片卷曲而成的无缝圆筒结构, 其管壁与石墨的结构相同。但通常制备的 MWNTs 中含有无定型碳等非晶碳杂质, 降低了 MWNTs 的导电性, 也降低了有效表面, 甚至使 MWNTs 相互粘连成团, 丧失了纳米结构的特性, 从而影响了 MWNTs 的应用。酸化处理可以去除 MWNTs 中的非晶碳, 增强 MWNTs 的分散性, 改善孔分布^[13]。

拉曼光谱可以反映材料内部的微观结构^[14], 可对 MWNTs 的结构、晶化程度(纯度)进行表征。图 1 示出 MWNTs 酸化前后的拉曼光谱谱图。由图 1 可知, 酸化前后 MWNTs 的 D 峰(由 MWNTs 中的无定型碳等杂质及 MWNTs 中的缺陷所引起)、G 峰(由石墨结构碳环的 C—C 振动所引起^[15])的位置基本相同, 均在 1330、1580 cm^{-1} 处, 这说明酸化处理并未改变 MWNTs 的基本结构。

D 峰和 G 峰相对强度的比值(I_D/I_G)可以表征 MWNTs 的晶化程度。由图 1 可以看出, 未处理 MWNTs 的 I_D/I_G 较大, 说明此时 MWNTs 中含有的非晶杂质成分较多。采用 HNO_3 处理后, I_D/I_G 明显下降, 说明此时 MWNTs 的晶化程度已有很大的提高。而对于经混酸处理的 MWNTs, 其 I_D/I_G 却比未酸化

处理的 MWNTs 的还要高。这是由于混酸的氧化性很强, 它在去除非晶碳的同时也使 MWNTs 产生许多缺陷, 破坏了原始 MWNTs 的有序度, 导致 I_D/I_G 变高。



1—未处理; 2— HNO_3 酸化; 3—混酸酸化

图 1 不同处理条件下 MWNTs 的拉曼光谱谱图

(2) FTIR 表征

图 2 示出经 HNO_3 酸化处理的 MWNTs 的 FTIR 谱图。由图 2 可知, MWNTs 在 3440 cm^{-1} 处出现羟基特征吸收峰, 在 1712 cm^{-1} 处出现羰基特征吸收峰, 在 1576 cm^{-1} 处出现羧基特征吸收峰。而未处理的 MWNTs 在 FTIR 谱图上没有观察到明显的官能团的吸收峰^[16]。可见酸化处理在 MWNTs 表面引入了羟基、羧基等活性基团^[17]。这是因为 MWNTs 的端头带有许多悬键, 强氧化剂可将端头氧化成羧基、羰基或羟基等基团, MWNTs 的缺陷处也可被修饰带上活性基团, 这些活性基团与 EP 具有很好的亲和性, 使 MWNTs 容易分散在 EP 中^[18], 并使 MWNTs 与 EP 的结合更牢固。

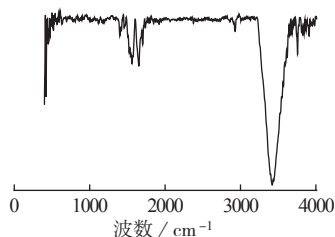


图 2 经 HNO_3 酸化处理的 MWNTs 的 FTIR 谱图

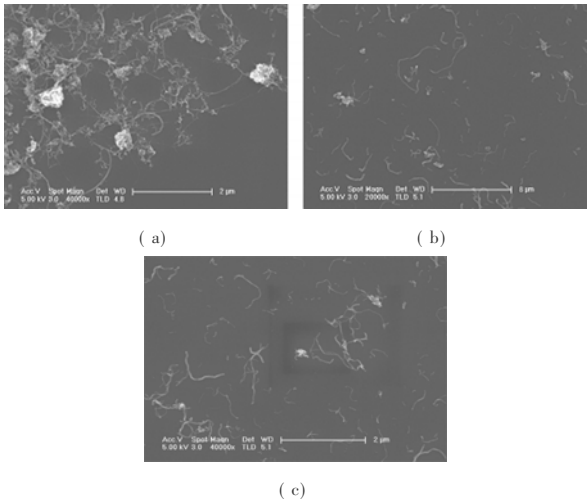
2.2 MWNTs 的分散性

(1) MWNTs 在丙酮中的分散

图 3 示出未酸化、 HNO_3 酸化和混酸酸化的 MWNTs 在丙酮中的 SEM 照片。由图 3 可知, 未处理 MWNTs 在丙酮中团聚在一起, 而经酸化的 MWNTs 几乎呈单根分散, 且可观察到经过 HNO_3 酸化后 MWNTs 被截短了, 平均长度为 4 μm 左右。经混酸酸化的 MWNTs 的分散性与 HNO_3 酸化的差不多, 但长度被截得更短, 只有 1.5 μm 左右。

(2) MWNTs 在 EP 中的分散

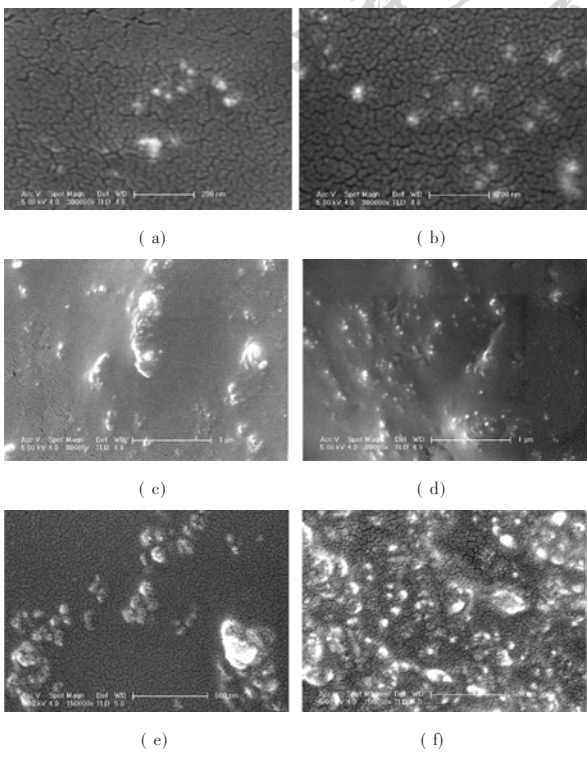
通过超声分散与机械搅拌相结合的方法可以使



(a) 未处理; (b) HNO_3 酸化; (c) 混酸酸化

图 3 MWNTs 在丙酮中分散的 SEM 照片

MWNTs 在 EP 中的分散程度得到很大改善,但不能消除 MWNTs 原始的相互缠绕现象^[2]。笔者将 MWNTs 的酸化处理方法与机械搅拌、超声分散相结合,更好地改善了 MWNTs 在 EP 中的分散性。图 4 示出 HNO_3 酸化处理后不同质量分数的 MWNTs 在 EP 中的分散情况。



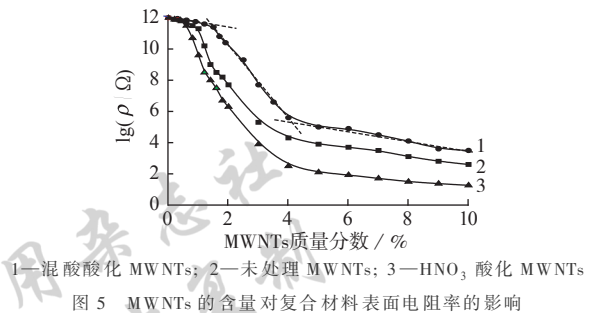
a—1% MWNTs, 未处理; b—1% MWNTs, 酸化处理;
c—4% MWNTs, 未处理; d—4% MWNTs, 酸化处理;
e—7% MWNTs, 未处理; f—7% MWNTs, 酸化处理

图 4 HNO_3 酸化处理后不同含量的 MWNTs 在 EP 中分散的 SEM 照片

由图 4 可知,经 HNO_3 酸化处理的不同含量的 MWNTs 在 EP 中的分散性均比未处理时有明显改善。这说明酸化处理可有效提高 MWNTs 在 EP 中的分散性,通过酸化处理与机械搅拌、超声分散相结合的方法可制得具有良好分散性的 EP/MWNTs 复合材料。

2.3 EP/MWNTs 复合材料的导电性

图 5 示出 MWNTs 的含量对 EP/MWNTs 复合材料表面电阻率(ρ)的影响。由图 5 可知, MWNTs 的含量越高,复合材料的表面电阻率越小。



1—混酸酸化 MWNTs; 2—未处理 MWNTs; 3— HNO_3 酸化 MWNTs

图 5 MWNTs 的含量对复合材料表面电阻率的影响

从图 5 还可以看出,未处理 MWNTs 的质量分数为 1.3% 左右时,曲线出现拐点,这说明此时有导电逾渗现象存在^[19-20]。而经 HNO_3 酸化处理的 MWNTs 所得复合材料的渗流阈值降为 0.5% 左右。经混酸酸化处理的 MWNTs 在 EP 中的分散性虽然也较好,但由于混酸在去除 MWNTs 中非晶碳的同时也破坏了 MWNTs 的结构,引入了大量缺陷,降低了 MWNTs 良好的导电性,并且把 MWNTs 截得太短而不利于导电通路的形成,从而使得复合材料的渗流阈值较高,为 1.6% 左右。

由图 5 还可看出,在 MWNTs 含量相同时,经 HNO_3 酸化处理的 MWNTs 所制复合材料的表面电阻率要低于未处理和经混酸酸化处理的 MWNTs 所制复合材料的表面电阻率。当 MWNTs 质量分数为 10% 时,经 HNO_3 酸化处理的 EP/MWNTs 复合材料的表面电阻率可降至近 $10\ \Omega$,比纯 EP 的表面电阻率降低了近 11 个数量级,而未处理和经混酸酸化处理的 MWNTs 所制复合材料的表面电阻率只分别达到 1×10^3 、 $1 \times 10^4\ \Omega$ 。其原因除了分散性改善导致的导电通路容易形成外,也与 HNO_3 酸化处理大大减少了 MWNTs 中非晶碳等杂质使 MWNTs 晶化程度提高,从而改善了 MWNTs 的导电性能有关。少量的 MWNTs 均能使 EP 的导电性能有很大的提高,当 MWNTs 的质量分数为 4% 时,未处理、 HNO_3 酸化处理和混酸酸化处理时所制复合材料的表面电阻率

可分别小于 1×10^5 、 1×10^3 、 $1 \times 10^6 \Omega$, 比纯 EP 的表面电阻率分别降低了 7、9、6 个数量级。

由图 5 还可以看出, MWNTs 的含量超过一定值后, 材料的表面电阻率基本稳定, 下降幅度减小。这可能是因为随着 MWNTs 含量的不断增加, 其在复合材料中产生团聚现象, 且 MWNTs 的增稠作用很明显, 当其分散到一定程度后, 增加了 EP 分子链间相对移动的难度, 进而降低了复合材料的流动性, 使超声分散的作用较难发挥, 因而无法达到理想的分散状态。

3 结论

(1) HNO_3 酸化处理可有效去除 MWNTs 中的非晶碳杂质, 使 MWNT 的晶化程度得到很大改善, 而混酸酸化处理在去除非晶碳的同时在 MWNTs 中产生了许多缺陷, 破坏了原始 MWNTs 的有序度。

(2) 酸化处理的 MWNTs 比未处理 MWNTs 在丙酮和 EP 中的分散性要好。

(3) 少量的 MWNTs 可使 EP 的导电性能有很大的提高, 当 MWNTs 的质量分数为 4% 时, 未处理、 HNO_3 酸化处理和混酸酸化处理时所制复合材料的表面电阻率分别小于 1×10^5 、 1×10^3 、 $1 \times 10^6 \Omega$, 比纯 EP 的电阻率分别降低了 7、9、6 个数量级。经 HNO_3 酸化处理所制复合材料的导电性最好, 当 MWNTs 的质量分数为 10% 时, 可使 EP 的电阻率降低近 11 个数量级。

(4) 未处理、 HNO_3 酸化处理、混酸酸化处理的 MWNTs 所制复合材料的渗流阈值分别约为 1.3%、0.5% 和 1.6%。

参考文献

- [1] 李伟, 贺媛, 刘廷华. MWNTs 在高分子材料力学和电学改性中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 62–64.
- [2] Sandler J, Shaferm S P, Prasse T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. Polymer, 1999, 40: 5 967–5 971.
- [3] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(26): 3 842–3 844.

- [4] Cooper C A, Young R J, Halsall M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy[J]. Composites (Part A), 2001, 32: 401–411.
- [5] Rosenberg B A. Kinetics thermodynamics and mechanism of nanotubes of epoxy oligomers with amines[J]. Adv Polm Sci, 1985, 75: 113–165.
- [6] Peyser P, Bascom W D. Kinetics of epoxy resin polymerization using differential scanning calorimetry[J]. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 2 359–2 373.
- [7] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 215–244.
- [8] Kymakis E, Alexandou I, Amaratunga G A J, et al. Single walled carbon nanotube-polymer composites: Electrical, optical and structural investigation[J]. Synth Met, 2002, 127: 59–62.
- [9] 李博, 廉永福, 顾镇南, 等. 单层 CNTs 的化学修饰[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1 633–1 635.
- [10] 高廉, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 江琳沁, 高廉. 化学处理对 CNTs 分散性能的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 1 135–1 138.
- [12] 曹素芝, 孙晓刚, 曾效舒. 高速剪切对碳纳米管/EP 复合材料导电性能的影响[J]. 机械工程材料, 2008, 32(6): 50–52.
- [13] 成会明. MWNTs 制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] 张锐. 现代材料分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社. 2007: 58–59.
- [15] 肖素芳, 王宗花, 罗国安. MWNTs 的功能化研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 261–266.
- [16] 李兆敏, 王聪, 韩克清, 等. 表面官能团化多壁 MWNTs/EP 复合材料的制备及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(3): 395–398.
- [17] Liu Zhongfan, Shen Ziyong, Zhu Tao, et al. Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique[J]. Langmuir, 2000, 16(8): 3 569–3 573.
- [18] Yoon Jin Kim, Taek Sun Shin, Hyung Do Choi, et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbonnanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2005, 43: 23–30.
- [19] Vilcakova J, Saha P, Quadrat O. Electrical conductivity of carbon fibres/polyester resin composites in the percolation threshold region[J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 2 343–2 347.
- [20] 刘国杰. 现代涂料工艺新技术[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2000.

STUDY ON EPOXY/MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES CONDUCTIVE COMPOSITES

Pan Xiaoyan, Fang Bin

(School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Chen Changxin

(Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Multi-walled carbon nanotubes(MWNTs) are treated by different oxidative acids, and epoxy(EP)/MWNTs com-

posites are prepared. It is showed that the conductivity of the epoxy can be greatly increased with a small quantity of MWNT addition. The composite prepared with the HNO_3 treatment has a best conductive property and exhibits a percolation threshold of 0.5%. One reason for this can be attributed to that the HNO_3 treatment introduces the carboxyl and hydroxyl onto MWNTs as well as shorten the MWNTs to a suitable length, which greatly improve the dispersivity of MWNTs in epoxy, the other is the conductivity of MWNTs is enhanced by the acidification. In contrast, the composite prepared without acidification treatment shows poorer dispersivity and has a percolation threshold of 1.3%. For the composite with mixed acid ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 : 3$) treatment, the conductivity is poorest and presents a percolation threshold of 1.6%. This is due to the fact that quantities of defects are introduced into MWNTs by the mixed acid treatment and at the same time MWNTs are subjected to chain-scission to be too short, which is disadvantage to the formation of conductive network.

KEYWORDS multi-walled carbon nanotubes, epoxy, acidification, surface resistivity, percolation threshold

欢迎订阅 2009 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明
订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993, 1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)