

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.025

碳纳米管的功能化及其在环氧树脂中的应用研究进展

汪前莉¹, 郑水蓉^{1,2}, 周凤¹, 王敏¹

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 西北工业大学-华东理工大学高速铁路新材料联合研究所, 西安 710129)

摘要: 介绍了碳纳米管 (CNTs) 的功能化方法, 包括化学功能化、物理功能化和混杂功能化, 并从力学性能、热性能、电性能等方面综述了近几年功能化 CNTs 在环氧树脂基复合材料中的应用研究进展情况。

关键词: 碳纳米管; 功能化; 环氧树脂; 力学性能; 热性能; 电性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0115-04

Functionalizations of Carbon Nanotubes and Its Application Research Progress on Epoxy Resin Composite

Wang Qianli¹, Zheng Shuirong^{1,2}, Zhou Feng¹, Wang Min¹

(1. Department of Applied Chemistry, School of Nature and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. Northwestern Polytechnical University and East China University of Science and Technology Joint Institute for High Speed Railway New Materials, Xi'an 710129, China)

Abstract: Functionalization methods including chemical functionalization, physical functionalization and mixed functionalization of carbon nanotubes were introduced. The application research progress conditions of the functionalized carbon nanotubes on the epoxy resin composite were summarized from the aspects of mechanical properties, thermal properties and electrical properties.

Keywords: carbon nanotube; functionalization; epoxy resin; mechanical property; thermal property; electrical property

环氧树脂 (EP) 具有优良的电绝缘性、物理力学性能及使用工艺的灵活性和与各种材料良好的粘接性, 因而它能够以复合材料、涂料、浇铸料、粘合剂、注射成型材料、模压材料等不同形式在各个领域中得到广泛应用。但是 EP 固化物脆性大的缺点大大限制了其在某些领域的应用。

碳纳米管 (CNTs) 是一种一维纳米材料, 它由碳六边形构成无缝中空网格, 这种结构使其具有良好的结构稳定性及较低的密度, 即使较大的外加应力也不能使其发生脆性断裂, 故 CNTs 具有超高的韧性和强度。将 CNTs 加入到树脂中可以大大地提高树脂的拉伸强度、弹性、冲击韧性、抗疲劳性及抗老化等各种性能。故 CNTs 被看作是复合材料的理想增强体。近年来, CNTs 增强 EP 已经成为纳米粒子增强 EP 复合材料的研究热点, 少量的 CNTs 就能有效地改善 EP 的力学性能^[1-2]。因此, 笔者综述了近年来有关 CNTs 的功能化及在 EP 中的应用研究进展, 以期对 EP/CNTs 复合材料研究领域提供一定的参考。

1 CNTs 的功能化

由于 CNTs 的比表面积较大, 所以其在树脂基体中的分散性非常差, 极容易发生团聚, 且团聚后的 CNTs 会诱发应力集中导致复合材料强度降低而发生破坏。另一方面, CNTs 的表面惰性使得其与树脂之间的界面结合力比较薄

弱。同时, 聚集成团的 CNTs 在受到载荷时容易发生相互滑移, 致使 CNTs 和树脂之间的载荷传递效率下降。这均严重影响了树脂/CNTs 复合材料的性能。因此, 制备树脂/CNTs 复合材料的关键问题就在于如何消除团聚现象、提高 CNTs 在树脂中的分散性以及增强 CNTs 和树脂之间的界面相互作用。一种增强 CNTs 在树脂中的分散性和界面结合性的有效途径即是对 CNTs 表面进行化学修饰 (即 CNTs 的功能化)。

对 CNTs 进行功能化处理可使其表面接枝多种官能团 (羰基、羟基、羧基等), 功能化处理的 CNTs 易于在水和有机溶剂中分散, 并可在制备复合材料时参与高分子材料的聚合反应, 为 CNTs 在树脂基复合材料中的应用开辟了广阔的空间。近年来, 纳米材料领域的研究者对 CNTs 的功能化方法进行了广泛的研究, 提出了各种功能化的方法。根据活性分子和 CNTs 上碳原子相互作用力的类型, CNTs 的功能化方法可分为化学功能化和物理功能化^[3]。

1.1 化学功能化

化学功能化是指活性分子与 CNTs 上的 C 骨架形成共

联系人: 汪前莉, 研究生, 主要从事聚氨酯灌浆材料、胶粘剂的改性及应用等方面的研究

收稿日期: 2013-07-05

价键连接。这种共价键连接可以在 CNTs 的端部或者侧壁处形成。

侧壁共价功能化与 C 原子的 sp^2 杂化和 sp^3 杂化的转变有关,同时会破坏石墨烯片层的 π 共轭结构。侧壁功能化可以通过一些活性大的分子与 CNTs 反应实现,如 F 原子。氟化的 CNTs 中含 C—F 键,C—F 键的键能弱于氟代烷中的 C—F 键键能,因此可进行进一步的功能化。目前, F 原子可被胺基、烷基、羟基替代,从而得到相应功能化的 CNTs。除了 CNTs 的侧壁氟功能化,相似的功能化方法也包括环加成(如碳烯^[4]、氮宾加成^[5])、氯化、溴化、加氢等,且在近年来也被成功研究出来。这些方法被看作是侧壁功能化的衍生反应。

另一种对 CNTs 共价功能化的方法是缺陷功能化。这一过程利用了 CNTs 上缺陷处的化学转变。这些缺陷可以是开口处和(或者)是侧壁处的孔洞、石墨烯六边形骨架上的五边形或七边形的不规则处。氧化点也可以被看成缺陷。缺陷既可以产生于侧壁处也可以产生在通过强酸或者强氧化剂氧化后的开口处。常用的强酸是硫酸和硝酸的混合物(体积比为 3:1)。常用的强氧化剂有高锰酸钾、臭氧、反应性的等离子体等。氧化后 CNTs 上产生的缺陷通过—COOH 或—OH 和 C 原子紧密结合在一起。—COOH、—OH 官能团可与多种物质发生化学反应,因此被氧化后的 CNTs 可以作为前驱体进一步发生化学反应,如硅烷化^[6]、聚合物接枝^[7]、酯化^[8]、硫醇化^[9]、烷基化^[10]和芳基化^[11],其甚至可以与生物分子^[12]反应。这种功能化的 CNTs 可溶于许多有机溶剂,这是因为疏水的 CNTs 中引入了极性的官能团。

共价功能化使 CNTs 表面上生成各种有用的官能团,然而,这种功能化方法有两个主要的缺点:首先,在功能化反应中,尤其是采用超声波分散时,在 CNTs 的侧壁上不可避免的产生大量的缺陷,在某些极端情况下, CNTs 会碎裂成小的片段,这将导致 CNTs 力学性能的下降,同时也破坏了 CNTs 的 π 电子体系, π 电子的破坏损坏了 CNTs 的传输性能,因为缺陷点能够散射对 CNTs 的导电和导热性能很重要的电子和声子;第二, CNTs 功能化过程中常用到浓酸和强氧化剂,这对环境很不友好。因此,人们致力于寻找使用方便、成本低和对 CNTs 结构伤害的小的功能化方法。

1.2 物理功能化

非共价功能化是调节 CNTs 界面性能的另一方法。非共价功能化有 3 种类型:聚合物包覆、表面活性剂吸附和嵌入。

聚合物包覆是指将 CNTs 悬浮在聚合物如聚苯乙烯^[13]中,使得聚合物包裹在 CNTs 周围,形成 CNTs 超分子复合体。聚合物包覆过程是通过 CNTs 和聚合物分子链间的范德华

力作用和 $\pi-\pi$ 重叠实现的。

目前对 CNTs 实现功能化的表面活性剂有 3 类:非离子型表面活性剂,如聚乙二醇、壬基酚乙氧基化物等;阴离子型表面活性剂,如十二烷基硫酸钠^[14]、十二烷基苯磺酸钠等;阳离子表面活性剂,如月桂基三甲基溴化铵等。吸附在 CNTs 上的表面活性剂降低了 CNTs 的表面张力,有效阻止了团聚的形成。表面活性剂处理的 CNTs 通过静电斥力克服了范德华引力。这种方法的效率很大程度上取决于表面活性剂分子的性能和聚合物基体。

另一种非共价功能化的方法是嵌入,即客体原子或者分子通过毛细管效应存在 CNTs 的内部孔洞中。嵌入通常发生在端部或者侧壁的缺陷处。 C_{60} 、Ag、Au、Pt 等无机纳米粒子的插入是一种典型的嵌入功能化。小的生物分子,如蛋白质、DNA,也能通过简单的吸附作用被嵌入到 CNTs 的中空通道中。CNTs 和客体分子的结合在发挥杂化材料两成分的性能上很有用,可用于催化剂、能量存贮、纳米科技和分子级的装置^[15]中等领域。

非共价功能化的物理结合作用不会破坏 CNTs 的固有结构,但由于非共价键作用力弱,因此其传递载荷能力较低。

1.3 混杂功能化

针对共价功能化和非共价功能化的缺点,肖谭首次提出了混杂功能化^[16]的方法。

混杂功能化是指对 CNTs 先轻度共价功能化,再进行非共价功能化。这种方法在增强 CNTs 与基体间界面结合力、提高载荷传递效率的同时,较好的实现了 CNTs 在基体中的均匀分散。

卫保娟等^[17]对多壁碳纳米管(MWCNTs)分别进行共价、非共价和混杂功能化改性,然后采用溶液共混法,将三种功能化类型的 MWCNTs 按不同质量分数分别加入 EP 中制备 EP/MWCNTs 复合材料。研究表明,与共价功能化复合材料和非共价功能化复合材料相比,混杂功能化复合材料的力学性能和热学性能最佳。当 MWCNTs 质量分数为 0.3% 时,其拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率较纯 EP 分别提高 30%、62% 和 26%。朱滕琪等^[18]以 MWCNTs 为原料,采用不同方法制得了羧化 MWCNTs(MWCNTs-COOH)、共价功能化(胺化)MWCNTs(MWCNTs-NH₂)、非共价功能化碳纳米管(MWCNTs-PPA)和混杂功能化 MWCNTs(MWCNTs-COOH-PPA),将这 4 种改性 MWCNTs 按不同质量分数分别加入聚氨酯(PUR)中制备了复合材料。研究表明,通过在 MWCNTs 表面接枝少量的共价官能团防止非共价包覆的剥离,混杂功能化方法即能够改善 MWCNTs 在基体中的分散性,又能够保证其与基体界面的结合力, MWCNTs 对复合材料增强效果最明显。耐

热性良好的 MWCNTs 的添加提高了 PUR 基体的热分解温度,提高程度由于其功能化方式的不同而稍有差别。PUR/MWCNTs-COOH-PPA 复合材料的综合性能最优,当 MWCNTs 质量分数为 0.3% 时,其拉伸强度与纯 PUR 相比提高了 104%,其热分解温度与 MWCNTs 相当,优于纯 PUR,但低于 PUR/MWCNTs 和 PUR/MWCNTs-PPA。

2 功能化的 CNTs 在 EP 中的应用

将功能化的 CNTs 加入到 EP 中,可以显著提高 EP 的力学性能、热性能、导电性能等各项性能。

2.1 力学性能

M.M.Rahman 等^[19]将质量分数为 0.3% 的 MWCNTs-NH₂ 加入到聚醚多元醇增韧的 EP 中,充分发挥了 MWCNTs-NH₂ 和聚醚多元醇的协同效应,复合材料的断裂韧性、应变能、弯曲强度和刚性均有较大的提高。MWCNTs-NH₂ 的加入克服了聚醚多元醇在增韧 EP 的同时却使得复合材料的弯曲强度和刚性降低的缺点。Rong Huaiping 等^[20]分别采用化学气相沉积(CVD)法和化学接枝法将 CNTs 沉积到碳纤维织物表面,然后经过 EP 的浸渍,制备了 EP/CNTs/CF 复合材料。研究表明,采用化学接枝法制备的复合材料的拉伸强度比只用碳纤维增强的复合材料的拉伸强度提高了 20%。而采用 CVD 法制备的复合材料的拉伸强度比用化学接枝法制备的复合材料的拉伸强度还要高 11%。与用化学接枝法制备的复合材料相比,采用 CVD 法制备的复合材料的弯曲弹性模量和弯曲强度分别提高了 12% 和 15%。Cui Lijun 等^[21]用功能化的 MWCNTs 与 EP 制备了复合材料,并研究了复合材料的固化性能和热力学性能。结果表明,MWCNTs 的加入降低了反应过程的活化能,促进了固化反应的进行。与纯 EP 相比,采用原始的 MWCNTs, MWCNTs-COOH 和 MWCNTs-NH₂ 与 EP 制备的复合材料的拉伸强度分别提高了 24.27%,35.33% 和 57.61%,相应 MWCNTs 的质量分数为 0.2%,0.6%,1.0%。

2.2 热性能

Wang Fang 等^[22]用三乙烯四胺(TETA)对 MWCNTs 进行了功能化,使得胺基有效结合到 MWCNTs 的表面(MWCNTs-TETA)。他们研究了功能化的 MWCNTs 对双酚 A 型 EP(DGEBA)/2-乙基-4-甲基咪唑体系固化行为的影响。结果发现 MWCNTs-TETA 起到了催化剂的作用,在固化的初期促进了固化反应的进行。经过辛格律方法计算算出的数据表明,MWCNTs-TETA 的加入降低了体系的固化表观活化能。热重分析表明,TETA-MWCNTs 的加入提高了复合材料的热稳定性,增强了 WMCNTs 与 EP 的相互作用,延迟了 DGEBA/TETA-MWCNTs 的降解。J.G.Park 等^[23]研究了不同 MWCNTs 含量的 EP/MWCNTs 复合材料

的导电和导热性能。研究发现,与较短的 MWCNTs 相比,较长的 MWCNTs 使复合材料的热导率和电导率更高。当向复合材料中加入质量分数为 60% 的较长的 MWCNTs 时,复合材料在室温下最高的热导率为 55 W/(m·K);经机械拉伸取向的 EP/MWCNTs 复合材料的热导率提高到了 103 W/(m·K)(MWCNTs 的质量分数为 40%);较长 MWCNTs 的高浓度和取向排列导致较少的管间接触障碍、较高的导电和导热性能。邓华阳等^[24]以化学修饰法在 MWCNTs 上成功接枝了四乙烯五胺,并用溶液共混法制备出 EP/MWCNTs 复合材料。经分析测试,修饰后的 MWCNTs 能均匀分散在基体中,添加经修饰后的 MWCNTs 比添加原始 MWCNTs 更能提高 EP 的力学性能、热稳定性和介电性能。当经修饰后的 MWCNTs 质量分数为 1.5% 时,复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别增加了 84.3% 和 150%,玻璃化转变温度提高了 32℃,介电常数高达 25.8。

2.3 电性能

孙睿等^[25]采用混酸氧化 MWCNTs,制备了 EP/MWCNTs 复合材料。研究表明,随着 MWCNTs 含量的增加,复合材料的体积电阻率下降,材料的介电常数和介质损耗有不同程度的上升。当 MWCNTs 掺杂量达到 0.7% 时,复合材料的体积电阻率降低至 $4.5 \times 10^{13} \Omega \cdot m$,与未掺杂的 EP 相比下降了一个数量级,说明随着 MWCNTs 的加入,导电网络初步形成。当 MWCNTs 的掺杂量增加到 0.9% 时,复合材料的体积电阻率不再增加。Zhang Aibo 等^[26]通过非共价功能化方法实现了胺基功能化的 MWCNTs,并用功能化的 MWCNTs 制备了 EP 复合材料。分析表明,胺包覆的 EP/MWCNTs 复合材料的电导率比原始 EP/MWCNTs 复合材料的电导率高得多。胺包覆的 EP/MWCNTs 复合材料的渗滤阈值为 0.13%,而原始 EP/MWCNTs 复合材料的渗滤阈值为 0.51%。较低的渗滤阈值表明 MWCNTs 表面胺功能基的引入能大大的改善 MWCNTs 在 EP 基体中的分散性,这对于 MWCNTs 形成导电网络从而提高复合材料导电性能是十分重要的。

3 结语

对 CNTs 进行功能化改性,一方面能改善其与树脂基体的相容性,使之在树脂基体中得到较好的分散,另一方面经功能化改性的 CNTs 能与基体间形成良好的界面结合,使应力能够有效传递到 CNTs 上,进而提高 EP 基复合材料的力学性能、热性能、电性能等性能。因此,研究更多种类 CNTs 的功能化方法对改善 EP 基复合材料的性能有重要意义。

参考文献

- [1] 孟珍珍,等. 复合材料学报,2010,27(4):64-69.
Meng Zhenzhen, et al. Acta Materiae Compositae Sinica,2010,

- 27(4):64-69.
- [2] Zhu Jiang, et al. Nano Letters, 2003, 3(8): 1 107-1 113.
- [3] Ma Pengcheng, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10):1 345-1 367.
- [4] Hu Hui, et al. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(48):14 893-14 900.
- [5] Holzinger M, et al. Carbon, 2004, 42(5): 941-947.
- [6] Ma Pengcheng, et al. Carbon, 2006, 44(15): 3 232-3 238.
- [7] Wang S C, et al. Electrochimica Acta, 2009, 54(21):4 937-4 943.
- [8] Ávila-Orta C A, et al. Carbon, 2009, 47(8):1 916-1 921.
- [9] Liu Peng. European Polymer Journal, 2005, 41(11):2 693-2 703.
- [10] Hamon M A, et al. Applied Physics A, 2002, 74(3):333-338.
- [11] Stephenson J J, et al. Chemistry of Materials, 2006, 18(19):4 658-4 661.
- [12] Coleman J N, et al. Advanced Materials, 2006, 18(6):689-706.
- [13] Hill D E, et al. Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene[J]. Macromolecules, 2002, 35(25): 9 466-9 471.
- [14] Strano M S, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, 3(1-2):1-2.
- [15] Georgakilas V, et al. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(26): 2 679-2 694.
- [16] Liu J Q, et al. Nanotechnology, 2007, 18(16): 165 701.
- [17] 卫保娟, 等. 复合材料学报, 2011, 28(5):27-33.
Wei Baojuan, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):27-33.
- [18] 朱朦琪, 等. 材料研究学报, 2012, 26(2):191-198.
Zhu Mengqi, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(2):191-198.
- [19] Rahman M M, et al. Polymer Testing, 2012, 31(8):1 083-1 093.
- [20] Rong Huaiping, et al. Journal of Materials Science, 2013, 48(14): 4 834-4 842.
- [21] Cui Lijun, et al. Materials & Design, 2013, 49:279-284.
- [22] Wang Fang, et al. High Performance Polymers, 2012, 24(2):97-104.
- [23] Park J G, et al. Carbon, 2012, 50(6): 2 083-2 090.
- [24] 邓华阳, 等. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(11):149-152.
Deng Huayang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(11):149-152.
- [25] 孙睿, 等. 绝缘材料, 2012, 45(5):33-35.
Sun Rui, et al. Insulating Materials, 2012, 45(5):33-35.
- [26] Zhang Aibo, et al. Applied Surface Science, 2012, 258(22):8 492-8 497.

欢迎订阅 2014 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。本刊物为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《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。本刊物为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2012 年底共 40 卷 278 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 2012 年底

共 21 卷 89 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 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355

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

网上订阅: <http://www.epa1973.com>