

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.026

高分子化学修饰碳纳米管及其改性聚合物研究进展*

周洪福¹, 王向东¹, 励杭泉², 王杰³, 王占嘉¹, 黄彬¹

(1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

3. 山西青山化工有限公司, 山西运城 044100)

摘要: 介绍了基于碳纳米管为载体, 通过化学修饰的方法, 对其表面进行改性的优点和高分子化学修饰碳纳米管的类型。综述了其增强聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯及环氧树脂等聚合物基复合材料的研究进展。

关键词: 高分子; 碳纳米管; 化学修饰; 复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0111-04

Research Progress of Carbon Nanotubes Decorated Chemically by Polymer and Its Polymeric Composites

Zhou Hongfu¹, Wang Xiangdong¹, Li Hangquan², Wang Jie³, Wang Zhanjia¹, Huang Bin¹

(1. School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. College of materials science and engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. Shanxi Qingshan Chemical Co., Ltd., Yuncheng 044100, China)

Abstract: The advantage of surface modification by chemical decoration method based on carbon nanotubes as a carrier and the type of carbon nanotubes chemically modified by polymer were introduced. The research progress of composites based on polyolefin, polyamide, polyurethane and epoxy polymer enhanced by carbon nanotubes decorated chemically by polymer.

Keywords: polymer; carbon nanotubes; decorated chemically; composites

碳纳米管(CNTs)自从被日本科学家 Iijima 发现以来, 以其优异的力学性能、热学性能、电学性能等而成为国内外研究人员重点关注的对象。但是, CNTs 自身的比表面积比较大, 比表面能很高, 导致其非常容易团聚, 再加上其惰性的表面, 大大限制了其在很多领域的应用。因此, 很多研究人员对 CNTs 表面进行了化学修饰或物理改性。其中, 物理改性对 CNTs 自身的损伤较小, 但改性效果一般; 化学修饰往往要通过强氧化剂(比如强酸、强碱等)对 CNTs 进行处理, 会在一定程度上损伤 CNTs 的自身结构, 进而会影响最终产品的某些性能, 但是其对 CNTs 改性的效果很好, 往往可以通过化学键连接、相似相溶原理等大幅提高产品综合性能。

1 高分子化学修饰 CNTs 的优点和类型

CNTs 表面的高分子化学修饰通常是指通过强氧化剂的处理, 使得 CNTs 表面产生某些含氧基团(如羟基、羧基等)^[1-2], 然后利用这些基团作为反应点与其它高分子进行一步或多步化学反应, 制备出高分子化学修饰的 CNTs(*p*-CNTs)。根据实验产品的需要, 有的 *p*-CNTs 还会被加入到某些聚合物基体中, 制备出聚合物/*p*-CNTs 纳米复合材料。研究人员之所以大量采用高分子对 CNTs 进行化学修饰, 主要有三个方面的原因: (1) 高分子材料具有重复结构单元多的特点, 它可以将 CNTs 表面很少的含氧基团通过化学反应, 实现

由少变多的目的^[3]。(2) 根据相似相溶原理, 高分子材料在 CNTs 表面的化学修饰可以改善 CNTs 与聚合物基体之间的相容性, 提高 CNTs 在聚合物基体中的分散性。(3) 除了提高分散性以外, CNTs 表面修饰的高分子含有很多的基团, 可以与某些聚合物基体进行化学反应形成共价键、氢键、范德华力作用, 进而提高 CNTs 与聚合物基体之间的界面结合。

CNTs 表面高分子化学修饰可以分为两个类型: “接枝到表面”和“从表面接枝”。前者是将聚合物高分子链通过酯化或酰胺化直接接枝到 CNTs 表面; 后者是利用 CNTs 表面共价固定的引发剂来引发高分子链增长, 也称为原位聚合。

2 高分子化学修饰 CNTs 改性聚合物研究进展

高分子化学修饰的 CNTs 可以通过熔融共混法或溶液共混法和聚合物基体进行共混复合, 也可以通过原位聚合的方法直接制备出 CNTs 纳米复合材料。笔者将按复合材料基体的不同分类进行阐述。

2.1 聚烯烃/CNTs 纳米复合材料

J. Kim 等^[4]利用茂金属原位聚合的方法将高密度聚乙烯

* 北京市教委面上项目(KM201310011002)、北京工商大学科技立项资助项目

联系人: 周洪福, 博士, 主要从事纳米复合材料和泡沫材料研究

收稿日期: 2013-02-03

烯(PE-HD)接枝到CNTs的表面,并考察了该纳米复合材料的非等温结晶行为及其微观结构。研究发现,CNTs引入以后,PE-HD的微观形态由球状变成了棒状,CNTs表面的PE-HD高分子链在结晶早期更容易形成定向排列;随CNTs含量增加,PE-HD的半结晶时间延长。Z. C. Hou等^[5]为了提高CNTs在聚丙烯(PP)基体中的分散性,通过反应接枝将硬脂胺引入到CNTs表面,然后在挤出机上进行片材挤出,通过调节牵引速度来控制复合片材中CNTs的取向度。研究发现,随着CNTs含量和牵引速度的增加,所制片材的力学强度明显提高,其主要是由于CNTs作为异相成核剂和PP片晶作为均相成核剂引起的PP/CNTs复合材料片材定向结晶所造成的。A. E. Daugaard等^[6]通过两步法利用 α -叠氮基乙烯丙烯共聚物(PEB- N_3)对CNTs进行接枝改性。然后以甲苯为溶剂,通过溶液共混法制备出PP/CNTs母料。由于PEB- N_3 是一种非常好的聚烯烃增容剂,所以经其接枝的CNTs在PP中的分散性非常优异,并且直接导致复合材料的导电性大幅提高,逾渗阈值要低于0.3%。改性CNTs还可以同时增强和增韧PP/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体,C. Q. Li等^[7]分别采用二氯亚砷、乙二胺、马来酸酐接枝PP(MAH-g-PP)三种物质对酸化CNTs进行化学改性,制备出PP接枝的CNTs。然后通过熔融共混法制备了官能化PP/EPDM/CNTs纳米复合材料。研究证明,PP对CNTs的化学修饰可以改善CNTs和基体之间的界面结合和CNTs在基体之中的分散性,进而可以同时起到增强和增韧作用。G. Farzi等^[8]利用过氧化二异丙苯(DCP)作为夺氢剂,通过自由基接枝将四甲基十五烷和PP化学修饰到CNTs表面。研究发现,随着DCP含量的增加,CNTs表面聚合物的接枝率呈现先上升后下降的趋势,经四甲基十五烷接枝的CNTs在丙酮、四氢呋喃等多种溶剂中分散良好。通过透射电子显微镜观察发现,经PP接枝到CNTs表面,明显出现了絮状的聚合物包覆,将其填充到PP基体后,发现CNTs的团聚有所减轻,但是并没有大幅改善。S. H. Lee等^[9]通过三种不同的处理方法对CNTs进行改性,然后在两种增容剂的协助下,在双螺杆挤出机中熔融共混,制备出PP/CNTs复合材料,并对该复合材料的流变性能和电学性能进行了研究。结果发现,经过化学处理和添加增容剂后,CNTs在PP基体中的团聚得到明显减轻。热处理后的CNTs比原来的流变性能大幅提高。添加马来酸酐接枝乙烯/丙烯/苯乙烯共聚物增容剂可以改善热处理CNTs和PP基体的界面结合,进而提高复合材料的拉伸强度。同时,复合材料的电性能也得到了很大提高,说明CNTs分散性的提高可以使导电网络的形成更容易,逾渗阈值降低。Z. Zhou等^[10]通过二氧化硅和硅烷偶联剂改性的CNTs对PP进行填充。首先,利用溶胶凝

胶法在CNTs的表面包覆一层二氧化硅,然后再在二氧化硅外面接枝硅烷偶联剂。研究发现,经过官能化的CNTs在PP基体中分散良好,添加3%官能化CNTs可以稍微提高复合材料的力学性能。

2.2 聚酰胺(PA)/CNTs纳米复合材料

PA作为一种半结晶热塑性塑料,具有较好的可加工性、力学性能和耐化学药品性,被广泛地应用到众多的工程领域。但是,极性的PA和非极性的CNTs之间的相容性非常差,导致CNTs在PA中的分散性很差。通常酸化后的CNTs在PA基体中可以较好地分散,但是界面结合仍然不是很好。所以,后来人们大多采用的还是含有较多官能团的聚合物来对CNTs进行改性。

例如,S. Huang等^[11]在超声波辐射的情况下,将PA6通过共价链接枝到CNTs表面。实验证明,该种接枝方法非常方便和高效,接枝率可以达到47%。改性后的CNTs可以作为很好的PA树脂填充剂。A. Tiraferri等^[12]通过在CNTs表面共价接枝含有PA的薄膜来提高复合膜的抗菌性能。首先,利用臭氧纯化增加CNTs的侧壁官能度,最大化其细胞毒性,同时提高其在溶液中的分散性。接着,通过乙二胺分别与CNTs的羧基和薄膜上的羧基之间的反应,将CNTs固定在薄膜上。研究还发现,该复合膜还具有很好的水分分离性。Y. C. Zhang等^[13]用含有多氨基的PA在CNTs表面接枝制备出交联CNTs,交联改性CNTs在水溶液和部分有机溶剂中分散比较困难,在透射电镜下呈现出明显的团聚状态。将其熔融加入到PE-LD中时,并没有发现其对树脂加工性和力学性能有多大影响。因此,有望用于电子电路和增强材料等方面。除了在CNTs表面接枝PA高分子链外,J. Li等^[14]将氨基引入到CNTs表面来改善CNTs和PA的相容性。制备工艺如下:先用硫酸和硝酸的混合液对原始CNTs进行酸化,然后再利用二氯亚砷将羧基转化为酰氯基,最后再与己二胺反应,就制得了多氨基修饰的CNTs。氨基的引入改善了CNTs和PA基体之间的界面结合。超支化大分子也可以接枝到CNTs表面,形成树枝状改性CNTs。研究证明,超支化聚合物可以接枝到CNTs末端,改性CNTs上的羧基和硅基片上的氨基之间可以相互提高二者之间的界面结合能力(即使通过强烈超声震荡,CNTs也不会从硅基片上掉下来)^[15]。

2.3 聚氨酯(PUR)/CNTs纳米复合材料

PUR因具有优异的弹性、韧性和阻尼性,尤其是其可以通过调节软硬段的比例进而控制PUR的综合性能,而被广泛地应用到很多重要的领域。因此,PUR/CNTs纳米复合材料受到国内外很多专家学者的关注。J. W. Xiong等^[16]通过酸化CNTs的酰氯化,进而与亚甲基双氯苯胺进行反应,

最后再依次接枝甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和聚丙二醇及一些小分子扩链剂, 制得 PUR 化学修饰的 CNTs。研究发现, 在 PUR 基体中添加 2% 的改性 CNTs 分散良好。随着 CNTs 含量增加, 基体中明显出现 CNTs 的团聚现象, 并且导致复合材料的断裂伸长率下降。与纯 PUR 相比, 添加亚甲基双氯苯胺改性的 CNTs 可以明显改善 PUR 的力学性能和热学性能, 其中, 添加 5% CNTs 的 PUR 的玻璃化转变温度 (T_g) 提高了近 20℃。他们利用同样的方法, 将亚甲基双氯苯胺和聚丙二醇替换为乙二醇和丁二醇化学接枝到 CNTs 表面, 然后制备出 PUR/CNTs 纳米复合材料。研究结果与前面相近, PUR 的力学性能、热学性能、分散性和 T_g 得到提高, 另外, 在 T_g 以下, PUR 储能模量也大幅提高^[17]。H. J. Song 等^[18] 利用 AlLiH_4 将酸化 CNTs 表面的羧基还原为羟基, 然后再与 TDI 反应制得 TDI 接枝的 CNTs, 研究了原始 CNTs 和 TDI 接枝的 CNTs 添加到 PUR 基体后, 对 PUR 摩擦性的影响。实验结果表明, 添加低含量的 CNTs 可以提高 PUR 涂层的耐磨期限, 尤其是在 TDI 改性的 CNTs 和 PUR 之间进行化学键连接, 提高了它们之间的界面结合, 进而改善了 PUR 涂层的耐磨性。CNTs 和超支化 PUR 也可以通过点击化学反应制得性能优异的抗菌复合材料。超支化 PUR 中的叠氮段可以和炔属烃官能化的 CNTs 反应, 制得组分不同的超支化 PUR 修饰的 CNTs。CNTs 表面的共价改性改善了其在 PUR 基体中的分散性及界面结合。红外光谱、X 光电子能谱和拉曼光谱等测试证明, PUR 基体的力学、热学和抗菌性能大幅提高, 并且可以通过调节 CNTs 的含量来控制这些性能^[19]。笔者曾经利用原位缩聚法在 PP 酰氯修饰的 CNTs 表面依次接枝乙二醇和 MDI, 制备了 PUR 原位共价包覆的 CNTs。该研究同样证明了聚合物在 CNTs 表面的接枝改性增强了界面结合, 进而提高了力学性能。同时, 也为其它聚合物原位接枝到羧基化 CNTs 提供了一个模板^[20]。

2.4 环氧树脂 (EP)/CNTs 纳米复合材料

EP 因其在固化后具有良好的介电性能、尺寸稳定性、耐化学药品腐蚀性等优异的特点, 而被广泛应用在土工建筑、国防工业以及交通运输等领域。将改性后的 CNTs 加入到 EP 中以后, 可以明显提高 EP 的物理和化学性能, 因此, 引起了国内外很多研究人员的关注。笔者曾利用聚丙烯酰氯在羟基化 CNTs 表面接枝进而与 EP828 反应制得具有多环氧基的 CNTs, 最后, 通过固化剂将环氧基 CNTs 和 EP 进行固化交联。研究发现添加很少量的环氧基 CNTs 可以显著提高复合材料的力学性能和热学性能, 并且对 CNTs 在 EP 基体中的分散和界面结合有很大改善^[21]。再者, 天津大学的 J. Xu 等^[22] 制备了聚苯胺接枝的 CNTs, 然后将其加入到 EP 中, 发现有助于促进 EP 的固化, 提高了 EP 的热稳定性, 同时,

由于聚苯胺在 CNTs 表面的包覆, 使得 EP 的室温导电率提高了几个数量级。另外, 聚苯胺接枝的 CNTs 表面的氨基可以和 EP 反应, 提高了二者的界面结合, 使得 EP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量均提高了 50% 左右。S. Y. Yang^[23] 将间苯三甲酸接枝到 CNTs 表面, 改善了其与 EP 的相容性, 然后再在四氢呋喃中进行固化交联。间苯三甲酸上的苯环在 CNTs 和 EP 之间形成了一个硬的共价键, 有利于热流网络的有效形成。经测试发现, 添加改性 CNTs 可以大幅提高 EP 的导热率, 例如, 改性 CNTs 含量为 5% 的 EP 的导热率为 0.96 W/(m·K), 而纯 EP 的导热率为 0.13 W/(m·K), 提高了大约 6 倍多。

甲基丙烯酸缩水甘油酯可以通过自由基聚合接枝到 CNTs 的表面, 形成含有环氧基团的 CNTs, 将其和官能化氮化铝分散到 EP 中, 与只添加改性氮化铝的环氧复合材料相比, 复合材料的导热性能大幅提高, 这主要是由于纳米纤维表面的化学修饰改善了它们在 EP 基体里的分散性和界面结合, 更有利于导热网络的形成^[24]。与 PA 复合材料相类似的方法, J. Che 等^[25] 将多氨基超支化大分子接枝到阵列 CNTs 表面, 然后将其熔融分散到 EP 里进行反应纺丝。研究结果发现, 增强后的复合材料的力学性能 (屈服强度、拉伸弹性模量等) 远远优于未增强的。可能是由于以下两个机理造成的: 一是多氨基超支化大分子可以起到分散剂和粘合剂的作用改善了 CNTs 在 EP 里的分散性和界面结合; 二是 CNTs 沿纤维方向纵向排列使增强效果最大化。

3 结语

CNTs 改性聚合物复合材料经过二十多年的研究已经取得了长足的发展, 但是由于其大多数处于实验室研究阶段, 距离大规模的产业化还存在一定的差距, 因此, 接下来应该重点大力研发熔融共混法制备 CNTs 改性聚合物基复合材料。

参考文献

- [1] Zhou H F, et al. Carbon, 2011, 49:126-132.
- [2] Zhou H F, et al. Synthetic Met, 2011, 161:2 199-2 205.
- [3] Zhou H F, et al. J Polym. Sci. Pol Chem., 2010, 48:4 697-4 703.
- [4] Kim J, et al. Macromolecules, 2010, 43:10 545-10 553.
- [5] Hou Z C. Polymer, 2008, 49:3 582-3 589.
- [6] Daugaard A E, et al. Eur Polym J, 2012, 48:743-750.
- [7] Li C Q. J. Appl. Polym. Sci., 2011, 121:2 104-2 112.
- [8] Farzi G, et al. Polymer, 2009, 50:5 901-5 908.
- [9] Lee S H, et al. Carbon, 2007, 45:2 810-2 822.
- [10] Zhou Z, et al. Compos Sci Technol., 2008, 68:1 727-1 733.
- [11] Huang S, et al. Polym Int, 2010, 59:1 346-1 349.
- [12] Tiraferri A, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3:2 869-2 877.
- [13] Zhang Y C, et al. Macromolecules, 2008, 41:6 141-6 146.

- [14] Li J, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 106: 2 898–2 906.
- [15] Feng Q P, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 106: 2 413–2 421.
- [16] Xiong J W, et al. Compos. Part A–Appl. S., 2008, 39: 904–910.
- [17] Xiong J W, et al. Carbon, 2006, 44: 2 701–2 707.
- [18] Song H J, et al. Eur. Polym. J., 2007, 43: 4 092–4 102.
- [19] Yadav S K, et al. Polymer, 2012, 53: 2 023–2 031.
- [20] Wang X, et al. J. Polym. Sci. Pol. Chem., 2008, 46: 4 857–4 865.
- [21] Zou W, et al. Compos. Sci. Technol., 2008, 68: 3 259–3 264.
- [22] Xu J, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 125: 334–341.
- [23] Yang S Y, et al. Carbon, 2010, 48: 592–603.
- [24] Teng C C, et al. Compos. Part B–Eng., 2012, 43: 265–271.
- [25] Che J, et al. Chem. Mater., 2009, 21: 1 471–1 479.

模具行业 2012 年经济运行概况及 2013 年展望

1 2012 年模具行业经济运行总体情况

由于世界经济复苏动力不足,持续的欧债危机更使世界市场需求疲软,导致我国经济发展速度也有较大回落,特别是制造业由高速增长转入中速增长,作为产品制造重要装备的模具行业,2012 年在发展中也遇到了严峻挑战,行业经济运行的整体情况要差于 2011 年,是全球金融危机以来的第二个低点。但从发展情况看,模具行业仍有不少亮点。

(1) 模具行业平稳增长,行业地位稳步提升。

2012 年我国模具工业实现销售总额增长达到 9%~10%;模具出口额达到 37.31 亿美元,同比增长 24.16%,比年初预计要好。

同时模具对制造业转型升级的支撑作用被广泛认可,行业地位稳步提升。首先,模具在国民经济,特别是制造业发展中的作用和地位进一步得到政府主管部门的重视和支持。

与此同时,模具对产品制造业在产品结构调整、提升质量和效益、降低生产成本、提高产品竞争力方面所发挥的支撑、保障作用得到进一步彰显。2012 年全球经济持续低迷、增长乏力,我国经济增长的压力也明显加大。

我国制造业为适应由高速增长转向稳定增长的变化形势,加快了转型升级步伐,而模具作为产品制造业转型升级的核心竞争力,得到模具用户行业,如汽车、家电、IT 产品、包装品等行业的充分认识和高度重视,进而推动了模具行业的发展。

更可喜的是,模具开始在航空航天、高速列车、船舶制造等战略新型产业的发展中开始发挥作用。

(2) 坚持转型升级,促进行业健康发展。

通过学习国家有关文件政策,结合模具行业转型升级的历程和面临的挑战,行业中已开始形成关注氛围并取得共识:明确了不断转型升级是模具行业由大转强的必经之路,主要手段是要提升自主创新能力,要主攻高端产品,要培育品牌、提高质量,要搞好两化融合,要做专、做精、做强。经过多次研讨,中国模协制定了模具行业转型升级的量化指标体系。

(3) 模具行业的困难和问题。

①国际经济低迷,国内制造业增速降低,模具市场总体来看仍是需求不旺。

②生产成本持续提高。主要是材料价格上涨和劳务成本提高;行业税负较重:模具行业平均税负达到 8%~10%,

高于机械制造业平均税负(4.5%)一倍;增值税返还政策停止后,新的扶植政策至今未落实。

③企业同质化现象严重,中低档模具产能过剩,不正当竞争加剧,导致模具价格和经营利润率不断下降,亏损企业增多。

④创新能力薄弱,高水平人才严重匮乏。

2 2013 年发展预测与展望

展望 2013 年,全球经济形势虽仍不容乐观,但缓慢复苏的趋势已然明显。同时,我国作为制造业大国的基本格局不会改变,迈向制造业强国的步伐更不会停止,通过推进转型升级反而会加快。

这种复杂多变的经济形势正好为模具发展提供了舞台。

(1) 扩大内需战略的实施,会推动我国制造业发展。其中汽车、家电、IT 产业、包装、建材、日用品等模具大用户行业的发展,仍将为模具行业的发展提供大的市场空间。

例如,汽车制造工艺中 90% 以上使用模具,汽车相关模具已占我国模具总量的 1/3 以上(德国、日本、美国占到 40% 以上),汽车模具的发展主要依赖新车型的推出;塑料制品 90% 以上由模具成型,因此塑料模具占我国模具总量的 45%,我国塑料制品 2012 接近 6 000 万 t,而且年增长在 15%~20%。

(2) 工业发达国家由于制造成本等原因,中低档模具(包括部分中高端模具)的需求主要通过对外采购解决。我国的模具水平和出口能力完全可以满足需要,因此模具出口市场空间巨大。

(3) 经过 30 年的发展,我国模具工业的体系基本完整,技术水平大幅提高,经营管理能力不断进步。展望 2013,通过加快转型升级、增强创新能力、提升产品水平,模具产业增长 10% 是有把握的。同时,由于我国模具在国际市场中的比较优势仍旧存在,全年出口额的增长率达到 20% 左右还是有可能的。

3 政策建议

(1) 模具工业是基础装备制造业,也是技术、资金、人才密集行业,政府应在技术开发、技术改造方面给予支持。

(2) 应采取措施降低模具行业税负,尽快落实新的扶持政策。

(3) 模具是高技术附加值产品,生产过程低耗材、低耗能、无污染,建议提高精密复杂模具的出口退税率。(模具网)