

聚合物/CNTs复合导电材料研究进展

钮金芬 姚秉华

闫 烨

(西安理工大学应用化学系,西安 710054) (《工程塑料应用》杂志社,济南 250031)

摘要 介绍了碳纳米管(CNTs)的性质及特点,对聚合物/CNTs复合导电材料的制备方法进行了综述,同时简单介绍了几类常见聚合物/CNTs复合导电材料的研究进展。

关键词 碳纳米管 聚酯 聚苯胺

导电聚合物材料具有质量轻、易加工成各种复杂的形状和尺寸、稳定性好及电阻率在较大的范围内可以调节等特点,已经在电子、通讯、热控、能源等行业中得到广泛的应用。

从20世纪60年代开始,国际上就开始了复合导电聚合物材料的研究,并在70年代中期实现了工业化生产和应用,发展速度异常迅猛。仅在美国,复合导电聚合物材料的需求量以每年20%~30%的速度递增,而从事此方面研究开发的机构就有200多家。通过掺入导电填料使绝缘的聚合物材料获得导电性是一种简便而经济的制备导电材料的方法。常用来作为复合导电材料基体的材料一般是通用的塑料或者树脂,如聚苯硫醚、聚乙烯、聚乙酸乙酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯及(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物、环氧树脂等。选用规则是综合考虑使用场合对材料力学性能、导电性能、耐久性等方面的要求,以及产品的成型工艺、工程成本等。导电填料的品种繁多,以填料的属性对其区分,则可分为碳系、金属系和金属氧化物系等3类。

碳纳米管(CNTs)自1991年被日本科学家S. Iijima^[1]发现以来,便以其特有的力学、电学和化学性质及独特的准一维管状分子结构而迅速成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点。笔者现综述近年来CNTs在复合导电聚合物材料中的应用情况。

1 CNTs的特性

CNTs即管状的纳米级石墨晶体^[2],是单层或多层石墨片围绕中心轴按一定螺旋角卷曲而成的无缝纳米管,每层CNTs是一个由碳原子通过 sp^2 杂化与周围3个碳原子完全键合后所形成的六边形平面组成的圆柱面。根据制备方法和条件的不同,CNTs存在单层纳米管(SWNTs)和多层纳米管(MWNTs)两种形式,MWNTs的层数从2~50不等^[3],层间距为 (0.34 ± 0.01) nm,与石墨层间距相当。MWNTs中各石墨层的螺旋角各不相同。与MWNTs相比,SWNTs由单层圆柱型石墨层构成,其直径大小的分布范围小,缺陷少,具有更高的均匀一致性^[4]。由Euler定理可知,在CNTs的弯曲处,一定要有成对出现的五元环和七元环,才能使CNTs在弯曲处保持光滑连续,而封闭的两端半球形或多面体的圆拱型是由五元环参与形成的^[5]。但是实际制备的CNTs或多或少存在这样那样的缺陷,主要有拓扑学缺陷、重新杂化缺陷和非完全键合缺陷等3种类型。这些缺陷的存在使得

CNTs在高温下易于氧化,如果CNTs中的缺陷较多就很容易导致整个CNTs的破坏,因此CNTs的完整性直接影响它的稳定性。

2 聚合物/CNTs复合导电材料的制备方法

聚合物与CNTs复合来制取导电材料时,提高CNTs在聚合物中的分散均匀程度是至关重要的。超声波分散、机械搅拌、加入表面活性剂、对CNTs表面进行化学修饰等手段都曾被用于CNTs的分散。从CNTs与聚合物基体间的作用本质来看,以上手段可分为物理混合和化学复合两种方法。

2.1 物理混合法

物理混合法就是将CNTs与聚合物基体直接混合^[6]。研究表明,简单的物理混合不能达到理想的分散效果,即使在微米量级上CNTs也没有均匀的分散,对材料的力学性能也没有很大的提升。M. J. O'Connell等^[7]通过对聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和CNTs的水溶液进行长时间的超声振荡处理,使CNTs表面上包裹了一层水溶性的线性高分子PVP,制得水溶性的SWNTs,发现PVP破坏了SWNTs之间的范德华作用力,不再形成束状结构。K. B. Shelimov等^[8]发现,高能量超声振荡可导致CNTs的断裂,从而影响CNTs的力学或电性能。

物理混合法的缺点是CNTs在聚合物中的分散是一种静态弱平衡,一旦材料的温度升高,分子热运动加剧,CNTs的分散状态就会遭到破坏而重新发生团聚。

2.2 化学复合法

对CNTs进行化学修饰的前提是使它表面带静电或者带易于参加反应的基团(如—OH或—COOH)。CNTs的前处理一般采用氧化法,主要是利用氧化剂对CNTs的表面缺陷和两端极性突出部进攻,使之带上含氧基团。主要的氧化方法有气相氧化法、液相氧化法、固相氧化法和电化学氧化法。氧化程度和反应速率可通过控制氧化反应的时间和氧化剂的用量等参数来达到。氧化之后的CNTs与改性剂或者高分子单体反应,表面结构和状态得以改变,从而达到与聚合物基体均匀混合的目的。A. Nogales等^[9]将氧化处理的SWNTs与聚对苯二甲酸丁二酯原位共聚,制得电渗流阈值为0.2%的热固性复合物,显示了化学方法处理的CNTs用

于制备复合导电材料的优越性。

3 聚合物/CNTs复合导电材料的研究状况

3.1 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/CNTs复合导电材料

李文春等^[10]研究了MWNTs填充高密度聚乙烯复合材料的导电特性。研究发现,聚合物基体开始熔融之前,随温度升高,电阻降低;而当温度高于熔融温度之后,体系的电阻突然升高,最终达到最大值,然后降低,即出现了电阻的负温度系数-正温度系数-负温度系数(NTC-PTC-NTC)的转变,这种转变与传统的碳纤维和石墨等其它导电填料填充聚合物基体时出现的PTC-NTC转变不同。可以认为这种现象与MWNTs本身结构有关^[11-15]。MWNTs是由六元环的石墨片层卷曲而成的同心圆筒,层间距较大,分子之间不可能存在共价键,不同片层间通过范德华力结合在一起。这种结构使得电子可以在每个片层层面中自由移动,而在片层之间移动困难。随温度的升高,层面中电子具有更高的能量,层面之间电子移动能力提高,复合体系导电性提高。另外,在复合材料受热时,聚合物基体受热体积膨胀,也可能是导致这种现象的原因。对于MWNTs填充体系,由于MWNTs是柔性蜷曲的长链,低温时弱的体积膨胀效应不足以破坏填料导电网络;温度升高会使MWNTs长链在温度和体积膨胀效应共同作用下松弛,使其长链之间发生搭接,形成导电网络,使体系导电性提高。而当温度高于熔融温度后,基体熔融及膨胀造成网络破坏,电阻急剧升高;随后由于填料重新聚集,电阻降低,因此整个体系随温度升高呈现出NTC-PTC-NTC效应。

贾志杰等^[16]研究了CNTs的加入对PMMA强度和导电性能的影响。结果表明,用原位复合法制作PMMA/CNTs复合材料时,CNTs不仅与偶氮二异丁腈直接反应,也参与PMMA的聚合反应。并且CNTs参与反应的时间越晚,PMMA分子量越大,复合材料的强度就越高,且随CNTs加入量的增加而增高。CNTs加入到PMMA中,也提高PMMA的导电性能,CNTs加入量越多,PMMA的导电性越好^[17-19]。另外CNTs在PMMA基体中的分散度虽然与其自身分散度有关,但更主要与其参与PMMA聚合反应的时刻早晚有关。CNTs自身分散度越大,参与聚合反应的时间越晚,则其在基体中分散度越大,甚至呈单管均匀分散。当CNTs质量分数为1.0%时,复合材料的体积电阻率降低近2个数量级,表面电阻率降低20%以上;当CNTs质量分数为3.0%时,材料的体积电阻率和表面电阻率都降低近2个数量级;当CNTs质量分数为5.0%时,材料的体积电阻率和表面电阻率分别降低3个和近4个数量级。

范凌云等^[20]详细研究了表面改性MWNTs对PMMA电性能的影响。结果表明,不同的改性剂对PMMA/MWNTs纳米复合材料的电性能有不同的影响,其中长链烷烃十八醇对复合材料的电性能影响最为明显。随着改性MWNTs体积分数的增加,复合材料的导电性能也开始增大。但当MWNTs的用量达到一定值后,复合材料的电阻值变化不再明显。

徐化明等^[21]研究发现,定向CNTs的加入,使得PMMA从绝缘体变成了纵向和横向电导率分别为1500 S/cm和400

S/cm的良导体,电导率提高了18个数量级。PMMA/CNTs复合材料的纵向和横向的电导率不同,表现出很强的各向异性,并且随着温度升高,两个方向的电导率都提高,各向异性增强。加入CNTs使复合材料的热稳定性也有了大幅度的提高,在氮气和空气气氛下,复合材料的热分解温度比基体材料分别提高了约100℃和60℃。

3.2 聚酯/CNTs复合导电材料

范凌云等^[22]在制备丙烯酸酯/CNTs导电涂料中发现,当CNTs质量分数小于8%时,CNTs在涂料中不易形成导电网络,只有CNTs质量分数大于或等于8%这一临界值时,才能形成较好的导电网络,显示出导电性能。而且随着CNTs含量的增大,涂料的电阻逐渐变小,导电性能变好。CNTs质量分数从8%增加到15%,电阻值出现一个大的跃迁,从 $1.508 \times 10^7 \Omega$ 减小到 $3.664 \times 10^4 \Omega$,减小了3个数量级。随着CNTs含量的进一步增加,丙烯酸酯涂料的电性能得到进一步的增强。但是在质量分数达到25%以后,随着CNTs含量的进一步增加,CNTs对导电性能的增强作用便趋于平缓。

王起才等^[23]的研究也表明,CNTs在丙烯酸酯/CNTs复合材料中有可能构建良好的导电网络,从而改善复合材料的导电特性。当复合材料中CNTs质量分数较小时,CNTs彼此不能搭接而形成连续网络,自由电子很难在复合材料中移动,复合材料表现出高电阻率特性;随着CNTs含量的增加,CNTs彼此搭接形成连续的通道或导电微区,自由电子便容易通过CNTs形成导电网络,或在导电微区间跳跃运动,复合材料的导电性急增;随CNTs含量的进一步增加,CNTs彼此搭接形成的网络更为完整,导电微区间隙变得更小,导电性也就急剧提高。但CNTs含量继续增加,当超过了一定数量的导电网络后,CNTs对导电性能的增强作用便趋于平缓。实验还发现,电阻率还随温度的变化而变化,这可能有两方面的原因:一是CNTs就象在丙烯酸酯中的“小岛”,相互之间有一定距离。当温度升高时,自由电子的热运动速率加快,在外电场的作用下,电子容易从一个“小岛”跳到另外一个“小岛”,此时电阻率下降;二是温度升高时,复合材料内能增加,由于形成丙烯酸酯分子的共价键结合能较小,容易失去或得到电子,在丙烯酸酯分子表面产生空穴,束缚电子会在空穴之间移动,电阻率也就下降。

3.3 聚苯胺/CNTs复合导电材料

晁单明等^[24]在合成高分子量聚苯胺/MWNTs复合材料时发现,随着MWNTs用量的增大,复合材料的电导率有所提高。其原因是高分子量聚苯胺与MWNTs发生相互作用,增强了聚苯胺分子链中电子的离域能力,使其导电能力增强。另外,MWNTs本身的导电性对聚苯胺/MWNTs复合材料的导电性也有所贡献。

聚苯胺与分级CNTs复合材料的振实密度为440 kg/m³,它比聚苯胺的振实密度提高了82%,同时也高于分级CNTs的振实密度420 kg/m³。这表明聚苯胺和分级CNTs复合以后,复合材料的孔隙率降低了。因而将这种复合材料用作超电容器的电极材料时,可以提高超电容器的体积比能量,从而减小超电容器的尺寸。并且聚苯胺的电导率为11 S/m,而聚苯胺/分级CNTs复合材料的电导率为173 S/m。

这表明 CNTs 的加入可以大大增加聚苯胺的电导率。其原因是 CNTs 具有良好的电导率、很大的长径比及相互之间易形成网络结构的优点,使得电子的传输速度更快。

4 结语

CNTs 作为填料能有效地改进聚合物的电学性能和力学性能。目前这方面的研究焦点集中在基体的选取、CNTs 的分散、材料的制备方法等方面。总之,目的都是为在尽量低的电渗流阈值下,使复合材料的电性能和力学、光学性能得到最优结合。若制备组成均一、稳定分布的 CNTs 复合材料,制备工艺还需进一步改进。电化学方法用于制备聚合物/CNTs 复合材料已经显示出一定的优势,相关的工作需要进一步拓深。化学修饰法对提高 CNTs 在聚合物基材中的分散大有裨益,但 CNTs 的导电性会不会由此造成损害尚属未知。此外,CNTs 和聚合物之间的相互作用机理还未有成熟的理论来解释,这个方面将需要投入大量的工作。另外,对聚合物/CNTs 材料的应用开发依然处在传统阶段,仍局限于 CNTs 或聚合物性能的改善及其应用,复合材料能否出现新的性能尚待进一步探索。以上各个方面的工作对研究人员来说不仅是挑战,也是大有可为之处。

参考文献

[1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56 – 58.

[2] 刘吉平,等.碳纳米材料[M].北京:科学出版社,2004.

[3] 张明,等.高压物理学报,1998,12(1):17 – 21.

[4] 朱宏伟,等.碳纳米管[M].北京:机械工业出版社,2003.

[5] 成会明.碳纳米管制备、结构、物性及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.

[6] 王安之,等.高分子通报,2006(5):65 – 70.

[7] O'connell M J, et al. Chem Phys Lett, 2001, 342: 265 – 271.

[8] Shelimov K B, et al. Chem Phys Lett, 1998, 282: 429 – 434.

[9] Nogales A, et al. Macromolecules, 2004, 37: 7669 – 7672.

[10] 李文春,等.高等学校化学学报,2005,26(2):382 – 384.

[11] 李贺,等.合成化学,2003(3):197 – 199.

[12] Fan J H, et al. Syn Met, 1999, 102: 1266 – 1271.

[13] Fan J H, et al. J Appl Poly Sci, 1999, 74: 2605 – 2609.

[14] Jin Z X, et al. PhysLett, 2001, 337: 43 – 47.

[15] Ago H, et al. Adv Mater, 1999(11):1281 – 1286.

[16] 贾志杰,等.材料开发与应用,1998,13(6):59 – 62.

[17] 沈广霞,等.化学进展,2004,16(1):23 – 25.

[18] 孙晓刚.塑料,2003,32(5):1 – 5.

[19] 王彪,等.高分子通报,2002,12(6):8 – 14.

[20] 范凌云,等.材料开发与应用,2006,21(2):5 – 8.

[21] 徐化明,等.无机化学学报,2005,21(9):1353 – 1356.

[22] 范凌云,等.电子元件与材料,2006,25(4):24 – 26.

[23] 王起才,等.真空与低温,2003,9(3):138 – 141.

[24] 晁单明,等.高等学校化学学报,2005,26(11):2176 – 2178.

DEVELOPMENT OF POLYMER/CNTs ELECTRIC COMPOSITES

Niu Jinfen, Yao Binghua

(Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Yan Ye

(The Magazine House of EPA, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The properties and characteristics of CNTs were introduced, and the preparation methods of polymer/CNTs electric composites were reviewed. The development of some common polymer/CNTs electric composites were briefly discussed.

KEYWORDS CNTs, polyester, polyaniline

广州石化 PE 淤浆进料催化剂试验成功

日前广州石化 20 万 t/a 气相流化床装置应用北京化工研究院研制开发的气相聚乙烯 BCS02 淤浆进料催化剂,成功进行了 36 天的长周期工业应用试验。BCS02 淤浆进料催化剂是北京化工研究院适应国际形势,独立自主研制开发的气相聚乙烯淤浆进料催化剂,也是国家“十五”攻关项目和中国石化重点项目之一。应用结果表明,BCS02 淤浆进料催化剂各项性能指标达到进口催化剂水平。

随着廉价聚乙烯塑料制品、薄膜的广泛应用,聚乙烯产品已成为塑料工业必不可少的原料。在众多生产聚乙烯的方法中,气相法尤其是美国 Univation 公司的 Unipol 工艺,以其投资少、工艺简单、能耗和成本低、产品性能优异等特点在聚乙烯生产中占有较大的份额。对乙烯气相聚合高效催化剂的研究和开发应用是当今聚烯烃工业的焦点。

目前国内聚乙烯装置大部分使用固体催化剂,还有部分装置使用进口淤浆进料催化剂,国产淤浆进料催化剂的工业化应用能使聚乙烯产品的生产成本大幅度降低,这将给国内

聚乙烯生产厂家带来可观的经济效益。而且使用 BCS02 淤浆进料催化剂后,系统添加剂加入比例也相应减少,聚乙烯产品相对于使用固体催化剂时性能更佳,由此产生的成本节约及售价方面的优势也更为明显。

(聚物)

7 项塑料管材管件新国标 8 月正式实施

日前从全国标准化技术委员会塑料管材、管件及阀门分技术委员会获悉,7 项塑料管材和管件新国家标准已于今年 8 月 1 日起正式实施。这 7 项新国标分别为:GB/T 15819 – 2006 灌溉用聚乙烯(PE)管材由插入式管件引起环境应力开裂敏感性的试验方法和技术要求;GB/T 5836.1 – 2006 建筑排水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管材;GB/T 5836.2 – 2006 建筑排水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管件;GB/T 10002.1 – 2006 给水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管材;GB/T 20201 – 2006 灌溉用聚乙烯(PE)压力管机械连接管件;GB/T 20207.1 – 2006 丙烯腈 – 丁二烯 – 苯乙烯(ABS)压力管道系统第 1 部分:管材;GB/T 20207.2 – 2006 丙烯腈 – 丁二烯 – 苯乙烯(ABS)压力管道系统第 1 部分:管件。

(改塑网)