

CNTs 的表面修饰及其在 EP 纳米复合材料中应用的研究进展

张娇霞 郑亚萍 张爱波

(西北工业大学应用化学系,西安 710072)

摘要 介绍近年来碳纳米管(CNTs)的有机表面修饰研究进展。通过对 CNTs 的表面修饰可改善 CNTs 在有机溶剂中的溶解性及在聚合物基体中的分散性。综述了 CNTs 改性环氧树脂(EP)纳米复合材料的研究现状,并对今后 CNTs 改性纳米复合材料的发展方向进行了展望。

关键词 碳纳米管 分散方法 环氧树脂 纳米复合材料

碳纳米管(CNTs)自从 1991 年被日本 NEC 公司的 S. Iijima^[1]无意中在电弧蒸发石墨电极制备 C_{60} 时发现以来,以其特殊的结构与优异的性能引起了各国科学家的广泛兴趣。CNTs 是一种类似石墨结构的六边形网格卷绕而成的、两端为半球形端帽、具有典型层状中空结构的材料。根据石墨片层数的不同,CNTs 可分为多壁碳纳米管(MWNTs)和单壁碳纳米管(SWNTs)。研究表明,CNTs 的密度只有钢的 1/6,强度却是钢的 100 倍,模量可达 1.8 TPa。CNTs 是典型的一维纳米结构,其超强的力学性能、超大的长径比(一般大于 1000)、极好的化学和热稳定性、良好的光电性能,使其具有广泛应用于生物传感器、储氢容器、超容量电容器、机电激励器、结构增强材料等方面的应用前景^[2-3]。

目前,对聚合物/CNTs 复合材料已有广泛研究,这主要是因为 CNTs 的 C—C 共价键结构与聚合物材料的链段结构相似,能通过配位作用与聚合物材料进行复合。因此 CNTs 可作为增强材料有效地改善聚合物材料的力学性能和电学性能等。但是因为 CNTs 非常容易聚集或缠绕,尤其是 SWNTs 的直径更小,更容易团聚而影响其在基体中的分散性,从而使 CNTs 的性能不能有效发挥。因此要制备性能优异的聚合物/CNTs 纳米复合材料,首先要解决的是对 CNTs 进行表面修饰,以改善 CNTs 在聚合物基体中的分散性。通常对 CNTs 进行表面修饰、引进功能性基团主要有有机共价键修饰^[4-6]和有机非共价键修饰^[7-9]两种。

1 CNTs 的有机共价键修饰

进行有机共价键修饰一般采用的方法是,先将 CNTs 进行氧化处理,使之在其端口或侧壁产生羧基或羟基,以增加其水溶性,然后再接枝长链有机化合物等使其可溶于有机溶剂中。另外还可以通过侧壁氟化、溴化等方法进一步与其它官能团进行反应。

S. C. Tsang 等^[10]发现,通过强酸处理的 CNTs 在其表面生成了很多羧基和羟基官能团,而且在处理前对其进行超声波预处理,可以增加官能团的数量。他们预言,可利用这些活性官能团对 CNTs 进行有机化学修饰。1998 年 Liu Jei 等^[11]在此基础上研究了 SWNTs 的切割方法,利用强酸和超声波对 SWNTs 进行切割,经切割后 SWNTs 的单分散性能好,长度介于 100 ~300 nm 之间,开口端含有羧基,而后利

用氯化亚砷将羧基转换成酰氯,再与 11-巯基十一胺反应,得到了含有硫醇基团的改性 SWNTs。研究发现这种经过硫醇修饰的 SWNTs 可以在金的表面进行自组装。Chen Chuan-sheng 等^[12]在此基础上通过羧基与羟基的酯化反应,将硬脂酸引入到 CNTs 表面。具体工艺过程是,将经混合酸($V_{H_2SO_4} : V_{HNO_3} = 3 : 1$)超声处理的 CNTs 与硬脂酸混合,在硫酸的催化作用下反应生成酯基,将硬脂酸通过酯化和物理吸附接枝到 CNTs 表面。H. Kitano 等^[13]将混合酸处理的 SWNTs 与聚(2-甲基丙烯酸酯 D-吡喃葡萄糖苷)(PMEGlc)进行加成反应得到 PMEGlc-SWNTs 产物;将其与聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PIPA)进行缩合反应得到 PIPA-SWNTs 产物。这些功能化的 SWNTs 可望在生物医学方面得到应用。Wang Zhimin 等^[14]将 PEO-b-PDMA 共聚物与酸化 MWNTs 进行反应,其中 PDMA 的胺基与羧基发生反应将该共聚物连接到 MWNTs 管壁上,而 PEO 促进了 CNTs 在不同溶剂中的溶解性。热重(TG)分析表明,CNTs 的接枝率可达 26%。然后将纳米 Au、Pt 粒子通过 PDMA 上的胺基连接到 CNTs 管壁上。Yang Zhenglong 等^[15]首先用混合酸($V_{H_2SO_4} : V_{HNO_3} = 3 : 1$)对 CNTs 进行处理,使 CNTs 表面的羟基与硅烷偶联剂反应得其产物,然后用乳液聚合法将乙烯基咪唑通过 C—C 键接枝到 CNTs 表面。Xu Guoyong 等^[16]利用氧化的 MWNTs 与二氯亚砷反应,再通过原位可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合(RAFT)等多步反应将 PMMA-b-PS 接枝到 CNTs 上,这种单体很容易被引发聚合,然后在 CNTs 侧壁进行增长反应,从而在 CNTs 管壁上形成了聚合物刷,开辟了 CNTs 改性的一个新途径。

M. L. Sham 等^[17]为尽量减少酸处理对 CNTs 的破坏,采用紫外光(UV)/臭氧(O_3)对 CNTs 进行不同时间的氧化,然后与三乙烯四胺在 60℃超声处理 1 h。结果发现,经 UV/ O_3 处理后在 CNTs 上检测到羧基的存在,并且随着照射时间的延长,羧基含量增多。再经三乙烯四胺处理后,可检测到酰胺键官能团,这表明胺基与羧基发生了反应。并将此种 CNTs 用于 EP 的改性。扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)显示,CNTs 在 EP 中分散得很均匀。Ma Pangcheng 等^[18]则

将经 UV/O_3 处理的 CNTs 与硅烷偶联剂进行硅烷化反应,得到改性 CNTs。从 CNTs 表面可检测到硅烷链段的存在,并改善了其在乙醇溶剂中的分散性。Wu Huixia 等^[19]采用自由基聚合将聚乙烯吡唑(PVK)接枝到 MWNTs 上,反应条件是用偶氮二异丁腈(AIBN)作催化剂在 70°C 下进行。经反应得到的 CNTs 可以溶解在氯仿、二氯代苯等有机溶剂中,研究其光限效应特性发现,溶解在氯仿中的改性 CNTs 的光限效应特性优于溶解在甲苯中的 C_{60} 。最近 M. Baibarac 等^[20]则采用电化学法将 PVK 聚合在 CNTs 膜上,制备了导电有机聚合物材料,改善了 PVK 作为锂电池材料的储放电性能。Kong Hao 等^[21]将导电聚合物聚丙烯酸酯(PAA)与聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PPS)通过表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)反应引入 MWNTs 管壁,其接枝率可高达 55%,然后以功能化的 CNTs 作为模板,以聚甲基丙烯酸-N,N-二甲乙酯/聚砜-氨/PSS 分别作为阳离子和阴离子通过静电叠层自组装反应在其管壁生成多层聚合物,含量达 10% 以上。Qin Shuhui 等^[22]则利用 ATRP 反应将叠氮 PS 通过环加成反应接枝到 SWNTs 表面。我国台湾省学者 Wu Hanlang 等^[23]也通过自由基聚合将 CNTs 用马来酸(MAA)或马来酸酐(MAH)进行改性,通过 TG 分析发现,MAA 的接枝率达到 6.63%,而 MAH 的接枝率达到 5.39%。Hong Chunyan 等^[24]则将硝酸处理的 CNTs 通过多步反应使之在其管壁引入二硫酯官能团,进一步采用 RAFT 反应将(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)引入 CNTs 管壁,而其中的 MAH 功能团能与羟基或氨基反应,从而在 CNTs 管壁引入长的聚合物分子链或含有高反应活性的低分子功能团,可提高 CNTs 在有机溶剂和水中的溶解性。

Chen Shimou 等^[25]利用烷基锂试剂将烷基由 C—C 共价键接枝到 SWNTs 侧壁,再进一步通入 CO_2 在 CNTs 管壁引入羧基官能团。当 CNTs 在水中的溶解度达 0.5 mg/mL 时,其溶液仍透明。研究发现这种改性 CNTs 在水中与两性离子聚合物电解质具有相似的性质,并且 CNTs 内壁与外壁具有不同的亲水性。R. K. Saini 等^[26]利用烷基锂试剂将烷基接到氟代 SWNTs 侧壁。TG 分析结合紫外-可见-近红外光谱对 SWNTs 功能化程度进行了定量测试。结果证明,直径较小的 SWNTs 功能化程度高,具有较高的反应活性,但在较高温度下可发生去烷基化作用,得到初始的 CNTs 和相应的烷烃与烯烃。这种侧壁烷基化的 CNTs 可溶于常见的有机试剂如四氢呋(THF)、氯仿等。J. L. Stevens 等^[27]也通过使用氟功能化 CNTs 进一步与胺基反应形成了管壁含有胺基的 SWNTs 的前驱体,用于合成 PA6/SWNTs 复合材料。Zhu Jiang 等^[28]则采用原位聚合合法将羧基化 CNTs 和氟功能化 CNTs 与 EP 进行反应生成了共价键聚合物。

C. A. Dyke 等^[29]通过无溶剂法将 SWNTs 与 4-取代苯胺在催化剂的作用下进行反应,并进行了分析测试。拉曼光谱表明,经表面修饰的 CNTs 除了呼吸模(230 cm^{-1})和 G 模(1590 cm^{-1})外,在 1290 cm^{-1} 处还有一明显的峰,说明在

CNTs 上产生共价键结合;红外光谱(IR)显示,经表面修饰的 CNTs 分别有特丁基键、羰基和硝基的存在;TG 分析也说明加热对 CNTs 的表面处理影响较大,在较高温度下可发生去官能团作用,得到初始的 CNTs。他们预言这种无溶剂新技术修饰的 CNTs 会与溶剂有更好的相容性。

对 CNTs 端口、侧壁进行氧化是直接对 CNTs 的石墨晶格结构发生作用,可破坏 CNTs 功能化位点的 sp^2 结构,从而部分破坏 CNTs 的力学和电学性能等。通过烷基锂试剂、氟化电化学还原氧化反应等在管壁产生官能团,根据不同需求可进一步对 CNTs 进行表面化学修饰。

2 CNTs 的有机非共价键修饰

针对共价键修饰对 CNTs 的结构有不同程度的破坏,而非共价键修饰则有其独特的特点:利用 CNTs 表面高度离域的大 π 键与其它含共轭体系的化合物进行 $\pi-\pi$ 非共价结合,加之有静电作用和范德华力等,使有机功能团分子缠绕、包覆或接枝在 CNTs 表面,但没有破坏 CNTs 本身结构,从而使 CNTs 的特性不被破坏。

利用功能性低分子物对 CNTs 进行表面修饰,可以提高 CNTs 在不同溶剂中的溶解度与分散性,并可对 CNTs 进一步修饰。Zhu Jin 等^[30]首先将双功能化分子(含氨基和硅烷)与含羟基的氧化基质反应形成氨基包覆化合物,然后利用另外的双功能化分子(含琥珀酰亚胺酯和芘)与氨基反应,形成既有氧化基质又能覆盖芘的合成分子。最后使 CNTs 与芘相互作用对 CNTs 进行功能化修饰。J. H. Bae 等^[31]通过苯环与 CNTs 表面碳原子的相互作用将 N -(4-羟基)-苯基甘氨酸锚定到 CNTs 表面。拉曼光谱分析表明,功能化并没有破坏 CNTs 的晶体结构。Zeta 电位测试表明,功能化的 CNTs 在水中与丙酮溶剂中有更好的分散性。Zhang Meining 等^[32]首先用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDS)对 MWNTs 进行功能化处理,其中 SDS 的疏水基团与 CNTs 管壁相互作用,提高了 CNTs 在水中的溶解性并在其表面产生阴离子电荷,而后通过叠层组装在 CNTs 管壁镶嵌纳米金粒子。它可以应用在生物传感器和生物燃料等生物科技领域。L. Licea-Jiménez 等^[33]则以 SDS、十二烷基苯磺酸钠作表面活性剂,采用压板法制备了酸化 CNTs 增强三聚氰胺-甲醛纳米复合材料,当采用 SDS 为表面活性剂、CNTs 的含量为 0.1% 时,材料的储能模量和拉伸弹性模量分别提高 50%,而拉伸弹性模量与理论计算值相差较大,这主要是因为聚合物交联的影响。

Li Qingwen 等^[34]利用溶液对 CNTs 的浸润作用,将乙醇钠等离子物理吸附在 CNTs 表面,以降低管壁之间的相互缠绕作用,从而改善了 CNTs 的分散性与溶解性,使 CNTs 可以溶解在 THF、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、四氯乙烷、氯仿、 N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等多种溶剂中。为了增加 CNTs 与材料的静电吸附作用,陈传盛等^[35]首先用浓酸对 CNTs 进行活化改性,再添加阳离子表面活性剂,在 CNTs 表面形成电子层,发现改性的 CNTs 不但能均匀地分散于溶液中,而

且容易被负电位的阴极基底所吸附,从而增加了 CNTs 在镀层中的含量。杨植等^[36]利用甲醛的亲电性能使纯化的 MWNTs 羟甲基化,在此基础上酯化接枝 MAH。TEM 显示,MAH 酯化接枝后,CNTs 的直径明显变粗。光学图像分析显示,经甲醛处理的 CNTs 在水溶液中的分散性明显提高,而 MAH 酯化接枝的 CNTs 在二甲苯中的分散性明显增强。Zeta 电位测试表明,甲醛处理的 MWNTs 粒子在水中的负电荷增多,增强了其在悬浮液中的稳定性。

除了在 CNTs 表面引入功能化低分子物外,近年来将聚合物接枝到 CNTs 上已成为研究的热点。Liu Yujun 等^[7]将 MWNTs 与 PS 通过非共价键结合,将 PS-g-(GMA-co-St) 共聚合物接枝到 CNTs 管壁上,功能化的 CNTs 可溶解于 THF、氯仿、甲苯、乙醇、丙酮等溶剂中,而其管壁上的 GMA 因含有高反应活性的环氧基,可进一步与聚合物或生物高分子反应,对 CNTs 进行功能化修饰。Jia Zhijie 等^[37]通过原位聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/MWNTs 复合材料,由于引发剂 AIBN 的作用,使得 MWNTs 的 π 键参与 MMA 的聚合反应,在 MWNTs 与 PMMA 基体之间形成结合牢固的界面。

Chen Jian 等^[38]首先报道了采用 π - π 配位键而不是聚合物的包覆作用将聚乙炔苯类聚合物(PPE)引入 CNTs 表面,显著提高了 CNTs 在有机溶剂中的分散性。利用荧光光谱和紫外光谱证明了这一点。他们^[39]还通过 π - π 配位键相互作用将 PPE 和二茂铁代 PPE 的苯基与 SWNTs 结合,结果发现二茂铁代 PPE 可以发生交联而形成三维网络结构,从而在三氯甲烷中形成了稳定的有机凝胶体系,并且这种有机凝胶体不能重新分散在三氯甲烷和其它有机溶剂中,而 PPE 与 CNTs 不能形成有机凝胶。P. Vandervorst 等^[40]用聚乙烯醇与 SWNTs 通过酯化反应对 SWNTs 进行改性。并将改性的 CNTs 分散在丙烯酸酯乳液中,发现不存在表面活性剂和乳化剂时其仍有稳定的分散性。Yu Yijun 等^[41]通过原位反相微乳液聚合法制备了聚苯胺/CNTs 核-壳纳米线。IR 表明,CNTs 的 π 键与聚苯胺的共轭双键强烈作用,将聚苯胺包覆在 CNTs 管壁上。其热分解温度比纯聚苯胺提高近 50℃,而且电导率比纯聚苯胺体系提高一个数量级。A. Star 等^[42]研究了聚间苯乙炔包覆 SWNTs 的界面作用,发现 CNTs 与共轭结构的聚间苯乙炔之间存在 π - π 相互作用,使聚合物与 CNTs 之间的界面作用力大为增强。Wu Huixia 等^[43]将线形溴代 PS 通过 ATRP 反应接枝到 MWNTs 表面。研究发现处理后的 MWNTs 可以溶解在二氯苯、THF、氯仿等有机溶剂中,并具有很好的光限幅效应。

L. S. Fifield^[44]则介绍了一种新的方法,即采用超临界流体 CO₂ 将溴代乙酸嵌二萜分子锚定在 MWNTs 管壁上,通过控制不同的操作条件,在 CNTs 管壁锚定了亚单层、单层和多层分子结构,而且可以根据应用将不同分子锚定在不同的 CNTs 管壁上。T. Ito 等^[45]通过分子动力学模拟实验,利用范德华力和疏水作用使 DNA 分子在水溶液中自发地进入到 CNTs 内,形成管状包裹物。Xie Y. H. 等^[46]则通过分子

动力学模拟实验,推导利用范德华力使直链淀粉包覆在 CNTs 表面或吸附在 CNTs 内,改善了其在水和有机溶剂中的分散性。另外也可以通过生物分子和染料、淀粉等有机分子对 CNTs 进行化学修饰,从而扩展 CNTs 在不同领域的应用研究。

3 CNTs 在 EP 纳米复合材料中的应用

CNTs 的 C-C 共价键与聚合物的链段结构相似,能通过配位作用与聚合物材料进行复合。因此 CNTs 可作为增强材料来改善聚合物材料的力学性能和电学性能等。

3.1 CNTs 对 EP 纳米复合材料力学性能的影响

SWNTs 是目前所知强度最高的材料。以其低的密度、大的长径比及独特的力学性能,可作为增强材料来改进 EP 基复合材料的力学性能。这一点已为理论和实践所证明。

袁观明等^[47]用浇铸成型法制备了 EP/CNTs 复合材料,研究了其力学性能。结果表明,加入质量分数为 3% 的 CNTs 时,复合材料的综合性能较好,拉伸强度、拉伸弹性模量及断裂伸长率较纯树脂分别提高了 90%~100%、60%~70%、150%~200%,CNTs 对 EP 具有明显增强、增韧作用。用 SEM 观察 EP/CNTs 复合材料的拉伸断面,发现纯 EP 发生典型脆性断裂,断口平滑,裂纹呈直线形且有序均匀。添加 CNTs 后其断口呈粗糙的碎云状形貌,且断口随着 CNTs 含量的增加而呈现许多高低不平的空洞状形貌,裂纹不再有序。其原因可能是 CNTs 的加入起到了承载外力且消耗断裂能量并阻止基体裂纹进一步扩展的作用,造成裂纹呈无序状分布。并且由于 CNTs 呈纳米级状态,比表面积很大,导致与基体的界面连接更充分、更牢固,相互作用较强,从而使拉伸时作用于 EP 的负载通过界面转移到了 CNTs 上,最终使 EP/CNTs 复合体系的力学性能得到大幅度提高。Li Yijun 等^[48]研究了 EP/定向双壁碳纳米管(DWNTs)复合材料的拉伸性能,发现其拉伸强度与拉伸弹性模量分别比纯 EP 提高 25% 和 75%。当 CNTs 均匀分散在 EP 基复合材料中时,发现其拉伸强度与拉伸弹性模量可分别高达 1.5 GPa 和 28 GPa。拉曼光谱表明,应力能够有效地从基体传递到 CNTs,这说明 EP/CNTs 有很好的粘结界面,从而改善了复合材料的力学性能。I. Bright 等^[49]用自制的 MWNTs 改性 EP,研究表明,CNTs 可以提高复合材料的性能,用乙醇分散的 CNTs 可以提高 EP/CNTs 复合材料的力学性能。测试显示,用乙醇分散的 CNTs 所制备的复合材料,其拉伸弹性模量、断裂应力和应变分别比没有用乙醇分散的提高 27%、44% 和 18%。这种性能的提高可以归因于乙醇分散的 CNTs 在 EP 基体中的分散性得到改善的缘故。

R. G. Villoria 等^[50]采用不同的固化工艺用 SWNTs 改性双酚 A 型 EP 复合材料,研究发现不同的固化工艺对复合材料的断裂伸长率、拉伸弹性模量等性能的影响不同。CNTs 大的长径比,使其很容易团聚成束而在复合材料中分散不均匀;其管壁之间只有范德华力作用,在机械力作用下,相邻管壁之间很容易产生滑移而影响载荷传递性。CNTs 的表面功

能化使其与聚合物基体之间通过化学键键合,故能更有效地改进 CNTs 与聚合物基体间的界面粘结与应力传递,从而改善复合材料的力学性能。Zhu Jiang 等^[51,29]研究了 SWNTs 表面接枝有机化合物对 EP 基复合材料性能的影响。研究表明,当 CNTs 的质量分数为 4% 时,材料的拉伸弹性模量从纯 EP 的 2.02 GPa 提高到 3.40 GPa,拉伸强度也从原来的 83 MPa 提高到 102 MPa。Chen Wei 等^[52]将酸化接枝 EP 的 CNTs 与 EP 复合制备了纳米复合材料,研究发现纳米复合材料的弹性模量没有降低,而弯曲强度比纯 EP 明显提高。Zheng Yanping 等^[53]采用三元胺对 CNTs 进行非共价键改性,制备了 EP/CNTs 纳米复合材料。力学性能测试表明,当 CNTs 质量分数为 0.6% 时,EP/CNTs 复合材料的冲击强度提高 100%,弯曲强度提高 100%,弯曲弹性模量提高 58%。

3.2 CNTs 对 EP 纳米复合材料导电性和传热性能的影响

近 20 年来,科学家对导电纳米粒子改性聚合物基复合材料怀着浓厚的兴趣。而 CNTs 依据结构的不同可以分为导体与半导体,因此当加入少量的 CNTs 时,复合材料的导电、传热性能能够得到很大的改善。CNTs 能提高复合材料的导电性,主要是形成了导电网络结构。渗滤阈值代表导电网络开始形成、电导率急剧上升的临界点,是绝缘体与导电体的临界点。理论计算与实验证实,渗滤阈值与填料的长径比有很大的关系。而 CNTs 具有大的长径比,所以当 CNTs 含量较少时就可以达到渗滤阈值。F. H. Gojny 等^[54]研究了 CNTs 对 EP 基复合材料导电、传热性能的影响。结果发现,无论哪个种类的 CNTs,当其质量分数约为 0.1% 时,复合材料都能达到渗滤阈值,而炭黑要达到相同的值其含量则需要 0.75%。其电导率随着 CNTs 含量的增加而增大。Y. S. Song 等^[55]利用溶剂来改变 CNTs 在 EP 中的分散性。研究表明,无论 CNTs 的分散性均匀与否材料的电导率均在 CNTs 质量分数小于 0.5% 时才出现渗滤阈值,且分散较均匀的 CNTs 比分散不均匀的具有更高的导电性与传热性。J. K. W. Sandler 等^[56]用机械搅拌法使 CNTs 与 EP 复合,得到 CNTs 质量分数为 0.0025% 的超低电渗滤阈值;而当 CNTs 的质量分数为 0.005% 时可达到抗静电效果。利用渗滤理论解释渗滤阈值时,得到反映导电网络纬度的参数 t (在二维或三维状况下分别为 1.3 或 2.0) 低于理论值。他们指出, t 值的降低并不意味着网络纬度的降低,而反映了 CNTs 的聚集对导电网络形态的影响;在弱连接或断开的填料网络间电子受热激发跃迁也致使指数 t 变小。郑亚萍等^[57]采用熔融混合法制备了 EP/CNTs 复合材料,证实了材料的体积电阻率随着 CNTs 的增加而不断增大。当加入质量分数仅为 0.6% 的 CNTs 时,材料的电导率可以提高近 6 个数量级。

3.3 CNTs 对 EP 纳米复合材料其它性能的影响

目前,除了用 CNTs 来改善材料的力学、电学性能外,还研究了 CNTs 在其它性能方面对材料的影响,例如对复合材料的摩擦学、流体学等的影响;H. Rajoria 等^[58]研究了 EP/CNTs 复合材料的振动阻尼性能。结果表明,CNTs 的含量、

类型和振动频率对其均有影响,但 CNTs 的加入对材料阻尼性能的提高比强度提高更为明显;MWNTs 对材料性能的提高比 SWNTs 大。当 SWNTs 的质量分数为 5% 时,材料的阻尼性能提高最大,MWNTs 的加入可使纯 EP 的阻尼性能提高达 700% 以上。但 CNTs 的加入对材料拉伸弹性模量的提高并不明显。随着振动频率的增大,阻尼频率也在增大。经对储存模量与频率变化作图,发现曲线是不规律的,这与 CNTs 的加入使 EP 粘度增大有关,随着其粘度的增加,在加压固化过程中,液体会慢慢地渗透出来,导致固化不均匀,从而影响其性能。

王振家等^[59]向 EP 中添加适量的 MWNTs 以改善 EP 涂层的耐磨损性能。结果表明,向 EP 基体中添加 CNTs 可以增强材料的摩擦磨损性能。当添加质量分数为 10% 的 CNTs 时,改性 EP 涂层的耐磨性能可比纯 EP 提高 226%。纯 EP 的固化是通过链状大分子的交联聚合形成网状结构,而 CNTs 在固化过程中与 EP 的链状分子发生交联,形成新的大网状结构。这说明 CNTs 可以与 EP 很好地结合。高强度的 MWNTs 加固了 EP 的交联,高比表面积 CNTs 能与更多的链状 EP 分子交联,两者共同作用提高了复合材料的强度和韧性。D. Puglia 等^[60]研究了 SWNTs 对双酚 A 型 EP 固化效果的影响,并用热力学分析仪和拉曼光谱仪表征。研究表明,CNTs 表现出很强的催化效果;CNTs 的存在使放热反应峰有一个较大的向低温移动现象;此外,低含量(5%) CNTs 的效果更为明显,高含量的效果稍有所变化,在高含量(10%) 时其催化效果存在一饱和值。采用 TG 分析研究了复合材料的热稳定性,发现 EP/CNTs 复合材料有更高的热失重速率。袁钻如等^[61]用差示扫描量热(DSC) 仪研究了 TGDDM/DDS 型 EP 体系及其与 MWNTs 复合材料的固化行为。在 TGDDM/DDS 体系中加入 CNTs 后,起始固化反应速率增大,达到最大反应速率的时间缩短,说明 CNTs 对 EP 的固化反应有催化作用。与纯 EP 相比,在固化反应初期 EP/CNTs 复合材料的活化能降低。在玻璃化现象出现以前,Kamal 的固化动力学模型得到的结果与实验数据相当吻合。

M. Gruzic 等^[62]用分子力学计算理论研究了共价键修饰三壁碳纳米管(TWNTs) 对增强乙烯基酯 EP 原子水平力学性能的影响。结果表明,共价键修饰 TWNTs 对应力从基体传递到 TWNTs 有明显的影响,尤其当载荷垂直于 CNTs 管轴时效果最好。

4 结语

科学家已经预想 CNTs 将成为 21 世纪纳米材料的主要研究领域。CNTs 以其特殊的结构所表现出的优异性能而被作为高分子材料的理想填料,使复合材料的性能得到很大改善,所以近年来有关 CNTs 的文献颇多。目前 CNTs 改性高分子材料的研究尚处于起步阶段,研究结果较为分散。要充分发挥 CNTs 的优异性能而又不降低高分子材料的性能,需要解决的课题有:① 新的 CNTs 制备方法;② CNTs 的功能化修饰及其在基体中的分散性;③ CNTs 与复合材料的加工工

艺对其界面结合强度的影响等。

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56 – 58.
- [2] Baughman R H, et al. *Science*, 2002, 297: 787 – 792.
- [3] Esplandiú M J, et al. *Nano Lett*, 2004, 4 (10): 1 873 – 1 879.
- [4] Riggs J E, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5 879 – 5 880.
- [5] Singh K V, et al. *Carbon*, 2006, 44: 1 730 – 1 739.
- [6] Qin Y, et al. *Phys Chem B*, 2003, 107: 12 899 – 12 901.
- [7] Liu Yujun, et al. *Carbon*, 2006, 44: 1 581 – 1 616.
- [8] Islam M F, et al. *Nano Lett*, 2003, 3 (2): 269 – 273.
- [9] Curran S A, et al. *Adv Mater*, 1998, 10 (14): 1 091 – 1 093.
- [10] Tsang S C, et al. *Nature*, 1994, 372: 159 – 162.
- [11] Liu Jie, et al. *Science*, 1998, 280: 1 253 – 1 256.
- [12] Chen Chuansheng, et al. *Carbon*, 2005, 43: 1 660 – 1 666.
- [13] Kitano H, et al. *J Coll Interf Sci*, 2007, 306: 28 – 33.
- [14] Wang Zhimin, et al. *Carbon*, 2007, 45: 285 – 292.
- [15] Yang Zhenglong, et al. *Materials Letters*, 2005, 59 (22): 2 838 – 2 841.
- [16] Xu Guoyong, et al. *Polymer*, 2006, 47: 5 909 – 5 918.
- [17] Sham M L, et al. *Carbon*, 2006, 44: 768 – 777.
- [18] Ma Pangcheng. *Carbon*, 2006, 44: 3 232 – 3 238.
- [19] Wu Huixia, et al. *Appl Surf Sci*, 2007, 53 (11): 5 122 – 5 128.
- [20] Baibarac M, et al. *Comp Sci Tec*, 2007, 67 (11 – 12): 2 556 – 2 613.
- [21] Kong Hao, et al. *Polymer*, 2005, 46: 2 472 – 2 485.
- [22] Qin Shuhui, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 752 – 757.
- [23] Wu Hanlang, et al. *Comp Sci Tech*, 2007, 67 (9): 1 854 – 1 860.
- [24] Hong Chunyan, et al. *Polymer*, 2006, 47: 4 300 – 4 309.
- [25] Chen Shimou, et al. *Chem Phy Lett*, 2005, 402: 312 – 317.
- [26] Saini R K, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (12): 3 617 – 3 621.
- [27] Stevens J L, et al. *Nano Letters*, 2003, 3 (3): 331 – 336.
- [28] Zhu Jiang, et al. *Nano Letters*, 2003, 3 (8): 1 107 – 1 113.
- [29] Dyke C A, et al. *Am Chem Soc*, 2003, 125: 1 156 – 1 157.
- [30] Zhu Jin, et al. *Nano Letters*, 2003, 3 (8): 1 033 – 1 036.
- [31] Bae J H, et al. *Appl Surf Sci*, 2006, 253 (9): 4 150 – 4 155.
- [32] Zhang Meining, et al. *Carbon*, 2006, 44: 276 – 283.
- [33] Licea-Jiménez L, et al. *Comp Sci Tech*, 2007, 67 (5): 844 – 854.
- [34] Li Qingwen, et al. *Chem Commu*, 2005, 26: 3 283 – 3 285.
- [35] 陈传盛, 等. *物理学报*, 2004, 53 (2): 531 – 536.
- [36] 杨植, 等. *化学学报*, 2006, 64 (3): 203 – 207.
- [37] Jia Zhijie, et al. *Mater Sci Eng*, 1999, 27: 395 – 400.
- [38] Chen Jian, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 9 034 – 9 035.
- [39] Chen Jian, et al. *Carbon*, 2006, 44: 2 142 – 2 146.
- [40] Vandervorst P, et al. *Progress Organic Coatings*, 2006, 57: 91 – 97.
- [41] Yu Yijun, et al. *Synthetic Metals*, 2005, 150: 271 – 277.
- [42] Star A, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 (9): 1 721 – 1 725.
- [43] Wu Huixia, et al. *Carbon*, 2007, 45 (1): 152 – 159.
- [44] Fifield L S, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108 (25): 8 737 – 8 741.
- [45] Ito T, et al. *Chem Commun*, 2003, 13: 1 482 – 1 483.
- [46] Xie Y H, et al. *Materials Letters*, 2005, 59: 971 – 975.
- [47] 袁观明, 等. *宇航材料工艺*, 2005 (2): 38 – 41.
- [48] Li Yijun, et al. *Carbon*, 2006, 44: 176 – 179.
- [49] Bright I, et al. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83: 1 542 – 1 546.
- [50] Villoria R G, et al. *Composites: Part B*, 2006, 37: 273 – 277.
- [51] Zhu Jiang, et al. *Adv Funct Mater*, 2004, 14 (7): 643 – 648.
- [52] Chen Wei, et al. *Eur Polym J*, 2006, 42: 2 765 – 2 772.
- [53] Zheng Yaping, et al. *Mat Sci Eng: A*, 2006, 435 – 436: 145 – 149.
- [54] Gojny F H, et al. *Comp Sci Tech*, 2005, 65: 2 300 – 2 313.
- [55] Song Y S, et al. *Carbon*, 2005, 43: 1 378 – 1 385.
- [56] Sandler J K W, et al. *Polymer*, 2003, 44 (19): 5 893 – 5 899.
- [57] 郑亚萍, 等. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22 (4): 216 – 218.
- [58] Rajoria H, et al. *Comp Sci Tech*, 2005, 65: 2 079 – 2 093.
- [59] 王振家, 等. *表面技术*, 2004, 33 (5): 30 – 31.
- [60] Puglia D, et al. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 827 – 832.
- [61] 袁钻如, 等. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21 (5): 235 – 238.
- [62] Grujicic M, et al. *Appl Surf Sci*, 2007, 253 (6): 3 009 – 3 021.

THE DEVELOPMENT OF THE ORGANIC MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES AND ITS APPLICATION IN EPOXY RESIN NANOCOMPOSITES

Zhang Jiaoxia, Zheng Yaping, Zhang Aibo

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The development of organic face finishing of carbon nanotubes in recent years was introduced. By organic modification of carbon nanotubes, the solubility of carbon nanotubes in organic solvent and the dispersion of carbon nanotubes in polymer matrix were improved. The application of carbon nanotubes in epoxy resin nanocomposites was presented. Moreover, the developing trend of carbon nanotubes reinforced nanocomposites was prospected.

KEYWORDS carbon nanotubes, disperse method, epoxy resin, nano-composites

江阴和时利 PBT 装置计划正式开车

江阴和时利工程塑胶科技发展有限公司的 PBT 装置计划正式开车。该公司是江阴化工机械有限公司和新西兰人

共同投资兴建的一家中外合资公司, 主要从事工程塑料的研究、开发、制造、加工。一期工程设产能 2 万 t/a, 年消耗 BDO 为 1 万 t 左右。
(中国石油化工)