

碳纳米管在分子材料力学和电学改性中的应用进展

李 伟 贺 媛 刘廷华

杨 杰

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065) (四川大学材料科学技术研究所, 成都 610064)

摘要 介绍碳纳米管的基本性质, 综述国内外碳纳米管在分子材料力学和电学改性方面的最新应用研究进展及其发展前景。

关键词 碳纳米管 聚合物 力学性能 电学性能

随着社会的发展, 高分子材料在国民经济建设各行各业中得到了广泛的应用。由于人们对高分子材料性能要求的日益提高, 如何进一步提高现有高分子材料的性能就成为一项紧迫的任务。在众多的分子材料改性方法中, 共混改性是一种最常用的方法。1991 年日本电子显微专家 S. Liji-ma^[1] 在研究碳同位素的实验中发现了碳纳米管 (CNTs), 这种材料优异的性能很快吸引了全世界科学家的注意。由于 CNTs 具有尺寸小、长径比大、强度高、电导率高、耐腐蚀性好和密度小等优点, 使得其具有成为优异的分子改性材料的潜质。近年来, 利用 CNTs 改性分子材料已成为分子材料改性研究的一大热点。

1 CNTs 的特点

CNTs 由层状石墨卷曲而成, 其管径在 0.4 nm 到几十纳米之间, 长度可达几微米, 因此具有很大的长径比 (100 ~ 1000)。按照所含石墨层数的不同, CNTs 可以分成单层 CNTs (SWNT) 和多层 CNTs (MWNT)。还可根据卷曲角度和直径的不同分为左旋式、右旋式和不螺旋式^[2]。CNTs 中碳原子呈五边形、六边形或七边形结构, 整体为两端封闭的管状结构。CNTs 的电学性能和热学性能与 CNTs 的螺旋形式和碳原子的晶格结构有很大关系^[3]。

由于 CNTs 的小尺寸效应和独特的分子结构, 使得其具有优异的力学、电学和热学性能。例如 CNTs 的拉伸弹性模量和拉伸强度分别可达到 270 ~ 1 000 GPa 和 11 ~ 200 GPa^[4], CNTs 具有极高的电导率, 由于其大的长径比, 使其逾渗阈值很低, 故分子材料加入少量的 CNTs 就可以达到逾渗阈值, 从而获得较高的电导率; CNTs 还具有极高的耐酸、碱性和热稳定性, 在 700℃ 以下基本不被氧化。因此 CNTs 是一种优良的分子材料用改性剂。

2 CNTs 在分子材料改性中的应用

目前主要是利用 CNTs 优异的力学和物理性能对分子材料进行增强改性和提高其导电性^[5, 6]。

2.1 CNTs 改善分子材料的力学性能

将 CNTs 与分子材料进行复合, 借助 CNTs 优异的力学性能可获取具有较高力学性能的改性分子材料。

余颖等^[7] 研究了 CNTs 改性尼龙 6 (PA6) 复合材料的力学性能, 发现 CNTs 可以使 PA6 的拉伸强度明显提高, 而且随着 CNTs 用量的增加, 改性 PA6 的拉伸强度逐渐提高, 虽

然冲击强度有所降低, 但其降低的幅度相对较小, CNTs 的加入对 PA6 强度的增加起到了一定的作用。经过表面处理的 CNTs 可能与 PA6 形成了以 CNTs 为节点的交联结构, 从而增大了 PA6 基体的变形阻力, 也可能是由于 CNTs 与 PA6 界面粘结较牢固, 受外力时负载转移到 CNTs 上, 从而使得复合材料的拉伸强度提高。

M. Wong 等^[8] 对 CNTs 与聚苯乙烯 (PS) 的共混物进行了研究。发现由于 CNTs 的聚集, 共混物的拉伸强度不但没有提高反而有所降低。这是因为 CNTs 在 PS 基体中未能良好分散, 使得其聚集部位成为应力集中点。C. A. Cooper 等^[9] 认为良好的分散是充分发挥 CNTs 力学性能的前提条件, 他们把经过超声波振动和高速混合机两次混合后的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和 CNTs 的混合物挤出成型制得复合材料。扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察发现, CNTs 在 PMMA 中的分散效果相当好, 复合材料的力学性能有了很大程度的提高, CNTs 的质量分数为 0.1% 时, 材料的冲击强度从不含 CNTs 时的 40 kJ/m² 提高到 160 kJ/m², 拉伸强度从 2.0 GPa 提高到 2.075 GPa。

夏军宝等^[10] 研究了聚四氟乙烯 (PTFE) /CNTs 复合材料在干摩擦条件下与不锈钢对磨时的摩擦、磨损行为。PTFE /CNTs 复合材料的摩擦系数随着 CNTs 用量的增加呈降低趋势, 其耐磨性能明显优于纯 PTFE, 当 CNTs 的体积分数为 15% ~ 20% 时, 其耐磨性能最好。SEM 观察发现, 纯 PTFE 的断面上分布着大量的带状结构, 而填充 CNTs 后则未观察到带状结构, 这说明 CNTs 有效地抑制了 PTFE 结构的破坏; PTFE 的摩擦表面分布着较明显的犁削和粘着磨损的痕迹, 而 PTFE /CNTs 的摩擦表面则平整光滑, 表明 CNTs 可有效地抑制 PTFE 的磨损。

Tang Wenzhong 等^[11] 用双螺杆挤出机共混高密度聚乙烯 (HDPE) 和 CNTs, 发现 CNTs 质量分数为 1%、3% 和 5% 的共混体系中, CNTs 均以部分团聚状出现, 这表明机械混合的效果有限。即便如此, 材料的硬度和最大承受载荷都随着 CNTs 用量的增加而增大。

M. Olaf 等^[12] 用相同质量分数的 CNTs、炭黑填充改性 PA6 / (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯) 共聚物 (ABS) 合金, 发现前

者比后者的拉伸弹性模量高 15% 以上; CNTs 和炭黑均使 PA6/ABS 合金的断裂伸长率有所降低,但 CNTs 填充 PA6/ABS 合金的断裂伸长率降幅较小。

M. Hiroaki 等^[13]将表面进行过氧化处理的 CNTs 与环氧树脂 (EP) 共混。所制复合材料的储能模量较原来有很大的提高,加入质量分数 0.3% 的氟化 CNTs,材料的储能模量就可提高 0.63 GPa。

T. E. Changa 等^[14]在研究聚丙烯 (PP) 与 SWNT 的共混体系时发现,加入质量分数 1% 的 SWNT 时,材料的拉伸弹性模量提高很多,但是继续加入 SWNT 后其提高率降低。

最近,隋刚等^[15]以金属皂类化合物、长链脂肪酸与粘合剂配成的分散-粘合体系对 CNTs 进行改性,再通过机械混炼的方法与天然橡胶复合。加入改性 CNTs 的橡胶试样的硬度、拉伸强度和撕裂强度都有很大提高,例如邵氏硬度从 40 提高到 72,300% 定伸强度从 1.6 MPa 提高到 12.5 MPa。

2.2 CNTs 改善高分子材料的电学性能

随着电子技术的发展和人们对抗静电和导电高分子材料需求的不断扩大,具有一定导电性能的高分子材料越来越受到人们的青睐。电子器件的包装、电极材料、抗静电材料和屏蔽材料等都需要高分子材料具有一定的导电性能。众所周知,高分子材料普遍具有绝缘性,当前普遍采用的提高高分子材料导电性的方法就是向高分子材料中混入一定量的炭系或者金属填充物,但是这种方法获得的高分子复合材料的力学性能和加工性能都会受到一定程度的影响。CNTs 凭借其优异的导电性和极低的加入量,成为一种极具潜力的导电改性剂。

J. Sandler 等^[6]将经过超声波处理的 CNTs 与 EP 混合并固化成型。仅加入质量分数 0.04% 的 CNTs 就可达到 EP 的逾渗阈值,并且改性 EP 的加工性能和外观基本不受影响。M. Olaf 等^[12]发现向 PA6 中分别加入相同质量分数的炭黑、CNTs 时,CNTs 改性 PA6 比炭黑改性 PA6 的电阻率低至少 2 个数量级。

P. P tschke 等^[16]将 CNTs 加入到聚碳酸酯 (PC) 中,再将 PC 和 PE 制备成 PC/PE 合金达到共连续结构。当 PC - CNTs 的体积分数达到 30% (此时 CNTs 的体积分数为 0.41%) 时,复合材料的电导率有显著 (7 个数量级) 的提升,表现出逾渗阈值的特征。Wu Man 等^[17]在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) / 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 合金的 PET 相中混入一定量的 CNTs,构成了 (PET/CNTs) / PVDF 三相网络通路。CNTs 的体积分数为 6% 时合金的电导率可提高 25 倍。

P. P tschke 等^[16]用微型挤出机研究不同质量分数的 CNTs 改性 PC 的导电性,发现 CNTs 改性 PC 的逾渗阈值为 1.0% ~ 1.5%。当达到逾渗阈值时,整个体系的电导率可从 1×10^{-13} S/m 提高到 1×10^{-3} S/m。相比于螺杆转速,混合时间对复合材料的电性能有更大的影响,长时间的混合能得到分散性更好的复合材料,材料的电导率会相应更高。

Deng Jianguo 等^[18]通过原位聚合法制备了聚苯胺 (PA-

NI) / CNTs 复合材料。PANI 的分子链将 CNTs 相连成高效的导电通路,使复合材料的导电性能大为增加,甚至只加入质量分数 0.2% 的 CNTs 就能使材料的电导率提高 3 倍。

J. K. Yoon 等^[19]将经不同化学处理的 CNTs 与 EP 共混,发现 H_2O_2 和 NH_4OH 氧化处理的 CNTs 与 EP 共混体系的导电性能优于 HNO_3 处理的共混体系;高温和长时间的氧化处理虽然能使 CNTs 得到良好的纯化,但是会破坏 CNTs 的结晶结构,导致复合材料电导率的降低和逾渗阈值的增大。因此,在化学处理 CNTs 时,溶剂的种类及其浓度、处理温度和处理时间等对复合材料的导电性能影响很大。J. K. W. Sandler 等^[20]将已取向的 CNTs 加入到 EP 中,通过改变温度来控制体系的粘度从而控制剪切强度,使 CNTs 达到良好的分散。已取向的 CNTs 能够在 EP 中达到很好的分散,复合材料的逾渗阈值可以降低至 0.005%,加入微量的 CNTs 就能达到很好的抗静电效果。

C. A. Martin 等^[21]向双酚 A 和胺类固化剂处理的 EP / MWNT 复合材料中施加直流和交流电场,发现 MWNT 在电场中能够形成定向排列,有效地解决了 CNTs 的团聚问题。这种方法制备的薄膜或块状试样中的 CNTs 呈定向排列。相比于直流电场作用下 CNTs 的呈网格状分布,交流电场作用下 CNTs 的分散更均匀,定向状态更好,能够形成更好的导电通路。在低频和 MWNT 质量分数分别为 0.005%、0.01% 和 0.02% 的条件下,交流电场比直流电场作用下的复合材料试样的电导率高两个数量级左右,达到 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ S/m,满足抗静电的要求。提高电场强度可以提高 MWNT 在复合材料中的定向程度,从而提高材料的导电性。例如将外部交流电场从 1 Hz 提高到 1×10^5 Hz 时,MWNT 质量分数为 0.005% 的复合材料的电导率从 1×10^{-6} S/m 提高到 5×10^{-4} S/m,少量的 CNTs 极大地提高了 EP 的导电性,并且材料的力学性能和光学性能基本未受影响。

3 结语

CNTs 自发现之日起就引起了全世界科学家的广泛关注。随着人类科技的进步,人们对具有高力学性能和导电性的高分子材料的需求迅速增加。CNTs 改性高分子材料凭借其轻质、高强和优异的光学和电学特性,正在逐步应用于航空航天材料、电极材料和电子器件等领域。目前,CNTs 改性高分子材料还需要在以下几个方面继续寻求突破:其一,改善 CNTs 在聚合物材料中的分散状态,深入研究 CNTs 在聚合物材料中的取向对复合材料性能的影响;其二,研究 CNTs 和聚合物材料两相界面的作用机理;其三,探讨 CNTs 对高分子材料结构、性能的影响;其四,探讨表面处理技术对 CNTs 改性高分子材料性能的影响。不言而喻,通过对 CNTs 作用机理的深入研究,其在聚合物材料中的应用前景必然更加广阔。

参考文献

- 1 Lijima S. Nature, 1991, 354 (7): 56
- 2 聂海瑜. 塑料工业, 2004, 30 (10): 11

- 3 Appenzeller J, et al. Microelectronic Eng, 2002, 64: 391
- 4 Kin-Tak L, et al. Composites(Part B), 2002, 33: 263
- 5 Dufresne A, et al. J Mater Sci, 2002, 37(18): 3915
- 6 Sandler J, et al. Polymer, 1999, 40: 5967
- 7 余颖, 等. 塑料工业, 2002, 30(6): 18
- 8 Wong M, et al. Polymer, 2003, 44: 7757
- 9 Cooper C A, et al. Composites Science and Technology, 2002, 62: 1105
- 10 夏军宝, 等. 浙江大学学报(工学版), 2003, 37(4): 471
- 11 Tang Wenzhong, et al. Carbon, 2003, 41: 2779
- 12 Olaf M, et al. Polymer, 2004, 45: 739
- 13 Hiroaki M, et al. Polymer, 2004, 45: 5163
- 14 Changa T E, et al. Polymer, 2005, 46: 439
- 15 隋刚, 等. 清华大学学报(自然科学版), 2005, 45(2): 151
- 16 P tschke P, et al. Polymer, 2003, 44: 8061, 5023
- 17 Wu Man, et al. Journal of Power Sources, 2004, 136: 37
- 18 Deng Jianguo, et al. European Polymer Journal, 2002, 38: 2497
- 19 Yoon J K, et al. Carbon, 2005, 43: 23
- 20 Sandler J K W, et al. Polymer, 2003, 44: 5893
- 21 Martin C A, et al. Polymer, 2005, 46: 877

APPLICATION PROGRESS IN MODIFICATION OF POLYMER MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES BY CARBON NANOTUBES

Li Wei, He Yuan, Liu Tinghua

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Yang Jie

(The Institute of Material Science and Technology, Sichuan University, Chendu 610064, China)

ABSTRACT The basic properties of carbon nanotubes (CNTs) are introduced. Latest advance in the research and application of CNTs in the modification of polymer mechanical and electrical properties is reviewed, and the development is forecasted.

KEYWORDS carbon nanotubes, polymer, mechanical property, electrical property

美 Fortron 公司扩增聚苯硫醚产能

美国 Fotron 公司(Ticona 公司与日本 Kureha 化学工业公司合资企业) 将扩增聚苯硫醚(PPS) 产能, 使在美国 Wilmington 的 PPS 产能翻番, 到 2007 年上半年将达年产 1.5 万 t 规模, 总投资为 6500 万美元。扩能后, 该装置将成为世界最大 PPS 装置。

(钱伯章)

平顶山华邦工程塑料有限公司被认定为

《河南省高新技术企业》

河南省平顶山华邦工程塑料有限公司于 2005 年 10 月 20 日被河南省科学技术厅认定为《河南省高新技术企业》, 企业的生产工艺、技术水平处于国内同行业领先水平。该公司主要生产产品有改性工程塑料、合金、塑料增韧剂、润滑剂等 100 多个品种。

(芳)

大众汽车使用 PC/PET 散热器格栅

德国大众集团汽车公司已选用德国拜耳公司的 PC/PET 共混物牌号 Makroblend DP 7645 加工生产其帕萨特新型号轿车的散热器格栅。PC/PET 共混物具有散热器格栅向大型化发展而要求的综合性能, 因为 Makroblend DP 7645 具有高刚性、优良的耐热性和低温(-40°C) 冲击强度。

(李伟)

日本企业在英新建 ETFE 工厂

日本 Asahi Glass 公司将在英国 Lancashire 新建(乙烯/四氟乙烯) 共聚物(ETFE) 工厂。新工厂预计明年 1 月动工, 2007 年 1 月完工, 届时将可使 Asahi Glass 公司 ETFE 产能提升 20%。这是 Asahi Glass 公司 1999 年购买 ICI 氟聚合物业务以来, 在日本以外的最大投资项目。受汽车工业和工程建设拉动, 全球 ETFE 需求正以每年 5% 的速度增长。

(孟晶)

广东省揭西县塔头东兴塑胶厂

本厂专业生产热塑性弹性体(TPE)材料

其主要产品有:

1. TPV动态硫化EPDM / PP, 具有优异的弹性和耐温、耐油、耐候性能, 相当于 Santoprene 的性能;
2. 笔套专用料, 手感好, 具有亚光效果;
3. 汽车防尘罩专用料;
4. 密封条专用料, 具有优异的耐候、耐臭氧性能。

欢迎惠顾! 欢迎来电、来函、来人垂询!

地 址: 广东省揭西县塔头东兴塑胶厂

电话/传真: (0663) 5729700

联系人: 吴小姐

邮 编: 515436

手 机: 13642465216

