DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.05.014

碳纳米管/聚合物纳米复合材料研究进展

许孔力* 许学伟 李丽英 夏 雨 谢永旺
(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

摘要: 碳纳米管/聚合物纳米复合材料作为材料领域的研究热点,受到人们的广泛关注. 本文从制备方法、性能研究以及应用等方面出发,阐述了近年来国内外学者对碳纳米管/聚合物纳米复合材料的研究成果,最后对碳纳米管/聚合物基复合材料的应用前景进行了展望,以期对后续碳纳米管/聚合物纳米复合材料研究工作有指导性作用.

关键词: 碳纳米管; 纳米复合材料; 制备方法; 性能研究
中图分类号: O631.2

0 引 言

纳米复合材料(nanocomposites)作为一种新型的复合材料,近些年来受到科研界和工业界的广泛关注. Roy [1] 在1987年提出纳米复合材料的概念,即在具备两相或者两相以上的复合材料体系中,至少在一维方向上分散相尺寸处于纳米级,也就是1~100 nm范围的一类复合材料. 由于纳米复合材料的纳米分散相具有较大的比表面积,相与相之间存在较强的相互作用,因此,有可能赋予基体材料一些意想不到的特性. 而聚合物基纳米复合材料特指分散相为无机纳米材料,连续相为聚合物材料的纳米复合材料. 研究学者期待通过复合作用,聚合物基纳米复合材料可以将无机纳米材料的的刚度及多重功能性与聚合物的高韧性、可加工性等优势叠加,从而诞生出不同于一般复合材料的特性,在制备高强度/高模量复合材料以及功能一体化材料(如电学、光学、磁学、生物活性等)方面具有广阔的前景. 由于纳米复合材料表现出的卓越性能,被认为是21世纪最有前途的材料之一,因此,在物理学、化学、材料学、生物学等领域均成为研究的热点[2].

作为一维纯碳材料,碳纳米管(carbon nanotubes,CNTs)自1991年发现以来[3],因其在力学、导电、导热、光学等方面都具备特殊性能,因此在增强复合材料、导热复合材料、抗静电材料、电磁屏蔽材料、储氢材料、传感器材料、分子器件等领域引起了广泛关注. 自从1994年Ajayan等[4]首次报道了碳纳米管/环氧纳米复合材料以来,碳纳米管/聚合物纳米复合材料便成为了材料领域的一大热点.

从结构上来说,碳纳米管可看做是由单层或多层石墨烯卷成的圆管,同时两端由五元或六元环封端. 按构成碳纳米管壁数不同,碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes,SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon-nanotubes,MWCNTs)[5]. 透射电子显微镜下碳纳米管的结构如图1所示[6].

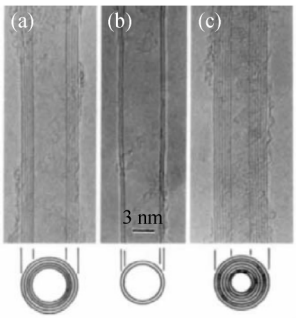


图1 碳纳米管的透射电子显微镜图[6]
(a) 单壁碳纳米管;(b) 单壁碳纳米管;(c) 多壁碳纳米管

与石墨烯一样,碳纳米管基本网络是由sp2杂化的C═C共价键组成. 大量研究结果表明,碳纳米管具有优异的力学性能,Treacy和Ebbesen[7]通过探索碳纳米管的热振动行为,计算出MWCNTs的拉伸模量可达1.8 TPa,大约是钢的100倍,甚至比碳纤维都高出一个数量级. Walters等[8]利用侧向力显微镜(lateral force microscopy,LFM)的结果辅以理

收稿日期: 2019-02-27
* 通信作者: xukl@iccas.ac.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

论计算,得出 CNTs 的拉伸强度居然达到了(45 ± 7) GPa. Wong 等[9] 研究了 CNTs 的弯曲性能,发现 CNTs 最大弯曲角度超过 110°,具有让人惊叹的韧性. 正是由于碳纳米管具有上述如此优良的性能特性,它被认为是非常理想的聚合物基增强填料. 本文将围绕碳纳米管/聚合物纳米复合材料制备方法、性能研究、应用等方面进行综述.

1 制备方法

1.1 熔融复合法

熔融复合法是制备热塑性聚合物复合材料的常用方法,多用于制备热塑型纳米复合材料. 该过程通过加热并辅以剪切分散的方式,将碳纳米管等纳米填料与聚合物熔体进行混合,熔融复合法由于复合速度快,复合工艺非常简便,经常会被选用与标准工业设备结合,通过热压、注射或挤压等热塑性材料典型成型工艺制备出复合型材料,因此,也是一种具备工程应用前景的复合方法. 不过熔融复合法的主要缺点在于复合过程中所能提供的剪切及分散效果有限,碳纳米管在聚合物基体中的分散性往往要比下面所述的另外两种复合过程得到的结果差. 目前应用此方法制备碳纳米管/聚合物纳米复合材料的研究报道较为少见.

1.2 溶液复合法

溶液复合法是一种最为常见的纳米复合材料制备方法. 由于大量加入溶液,混合物体系的粘度往往较低,因此,该方法所得到的纳米复合材料,其碳纳米管在基体中的分散往往更加均匀. 溶液复合法通常先借助超声波、高速搅拌等高能分散过程,将碳纳米管分散在对碳纳米管亲和的溶剂中,随后再将聚合物以同样的方法加入到混合溶液/悬浮液体系中并分散,然后通过挥发、沉降等多种方法去除溶剂,最后为成型纳米复合材料. 该方法在制备膜材料方面有非常大的优势和前景. 如 Ajayan 等[4] 采用溶液复合法制得多壁碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料.

1.3 原位聚合法

原位聚合法是应用较广泛的一种制备环氧等多基团 CNTs/聚合物纳米复合材料的方法. 该过程是将碳纳米管通过高能分散方法均匀分散在聚合物单体或者预聚物中,然后添加固化剂或者辅以固化反应条件引发聚合物聚合,从而形成碳纳米管/聚合物纳米复合材料. 在聚合过程中,由于聚合速度一般较快,体系粘度升高限制了碳纳米管的自发团聚,同时碳纳米管由于较大的比表面积,容易在其表面形成原位聚合位点,吸附单体沿其表面进行原位聚合. 因此,原位聚合法可以实现碳纳米管较为充分的分散. 在原位聚合法中,研究人员也常对碳纳米管进行化学或者物理改性,在碳纳米管与聚合物基体间形成共价或者物理作用,增强 CNTs 与聚合物分子之间的界面作用以及相容性,从而进一步提高复合材料的各项性能.

2 性能研究

2.1 力学性能

尽管碳纳米管是复合材料理想的增强材料,但是获得具有优良机械性能的碳纳米管/聚合物纳米复合材料仍然是个挑战,碳纳米管在聚合物体系中的良好分散,是充分发挥碳纳米管力学、电学、热学等多项性能的前提条件. Cooper 等[10] 通过超声振动和高速混合两次复合作用,将碳纳米管均匀分散在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 当中,并通过挤出成型得到 CNTs/PMMA 纳米复合材料. 结果表明 CNTs 在 PMMA 基体中的分散效果良好,仅需加入质量分数为 0.1% 的 CNTs,材料的冲击强度便从 40 kJ/m^2 大幅提升至 160 kJ/m^2.

贾志杰和王正元[11] 通过采用原位聚合法制备了 CNTs/尼龙 6(PA6) 纳米复合材料,作者认为由于 CNTs 与 PA6 之间存在化学键连接,因此 CNTs 与 PA6 具有理想的界面相容特性,结果证明 CNTs 在 PA6 基体中分散均匀,所制备的纳米复合材料拉伸强度实现了较大幅度的提升,同时依旧具有良好的韧性. 当 CNTs 加入量为 15% 时,复合材料的拉伸强度为 130 MPa,冲击韧性为 4.03 $kJ \cdot m^{-2}$,断裂伸长率为 31%.

Zhu 等[12] 通过烷羧基改性的 SWCNTs 与芳香二胺固化剂缩合反应,从而将固化基团引入 SWCNTs 并参与固化反应过程,使得改性 SWCNTs 成为环氧三维交联网络的一部分. 研究表明,经过改性的 SWCNTs 共价结合到环氧树脂三维网状体系中,所得到的 SWCNTs/环氧其力学性能提升显著,仅添加 1% 质量分数的改性 SWCNTs,复合材料的拉伸强度与模量分别提高了 29% 和 25%,最为关键的是,其断裂伸长率也提升显著,可以称之为实现了碳纳米管的协同增强增韧.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Velasco-Santos 等[13] 采用原位聚合法制备了 MWNTs/PMMA 复合材料. 当使用 1% 的羧基化 MWNT 时,复合材料的拉伸强度提高了 41%,储能模量提高了 1 135%,玻璃化温度提高了近 40℃,作者通过研究认为,通过在 MWNTs 表面构建聚合物包覆结构,可以促使应力在聚合物基体与 MWNTs 之间更好地传递,从而显著提高复合材料的力学性能.

碳纳米管在聚合物中的取向对复合材料的力学性能也有较大的影响. Haggenmueller 等[14] 采用熔融纺丝获得了不同拉伸比(20 ~ 300) 的 SWCNTs/PMMA 复合纤维,通过极化共振拉曼光谱证实了复合纤维中 SWCNTs 发生了取向. 当 SWCNTs 质量分数为 5%,而拉伸比从 40 增大到 300 时,SWCNTs/PMMA 复合纤维的屈服应力提高了 1 倍. 而当拉伸比为 70,SWCNTs 质量分数为 8% 时,SWCNTs/PMMA 复合纤维的弹性模量则提高了 1 倍.

2.2 电学性能

当聚合物中碳纳米管的含量超过一定值时,碳纳米管之间的相互交叠可能形成导电逾渗网络,使得复合材料的电导率出现较为显著的提升,该逾渗阈值与树脂基体本征特性以及碳纳米管的特性有关. Bryning 等[15] 采用高压裂解法和激光蒸发法得到的 2 种 SWCNTs,制备了 SWCNTs/环氧复合材料,通过研究显示,激光烧蚀法制得的 SWCNTs 由于比高压裂解法制得的 SWCNTs 长径比更高,因此,通过激光烧蚀法所制得的 SWCNTs/环氧体系的电逾渗值仅为高压裂解法体系的 1/2,由于碳纳米管自身巨大的长径比,其纳米复合材料体系的逾渗阈值往往极低,该特点赋予复合材料体系良好的加工性能与机械性能,这对于聚合物微电子机械系统十分重要.

Ji 等[16] 以聚氨酯(PU) 泡沫材料为模板,通过预构建 MWNT/PU 泡沫结构,形成导电连续相,然后引发聚苯乙烯(PS) 原位聚合制备 SWCNTs/PU/PS 纳米复合材料,当 SWCNTs/PU 的质量分数达到 4% 时,复合材料的电导率达到 0.03 S/cm,与纯 PS 树脂材料相比提高了 14 个数量级. 而相比之下,当 SWCNTs 的添加量达到质量分数为 4% 时,无规分散的 SWCNTs/原位聚合 PS 纳米复合材料的电导率,电导率与纯 PS 基体相比几乎没有变化.

Grunlan 等[17] 采用阿拉伯胶分散 SWCNTs,然后将其与聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate, PVAc) 乳液混合,乳液体系的中的水不断挥发,PVAc 胶粒通过聚集效应将 SWCNTs 挤压在乳胶颗粒的间隙之中并形成了 SWCNTs 的导电通路,该过程如图 2 所示. 通过此方法所得到的 SWCNTs/PVAc 电逾渗阈值非常低,仅为 0.04%,并且当 SWCNTs 的含量为 4% 时,体系的电导率可以达到 10 S/m.

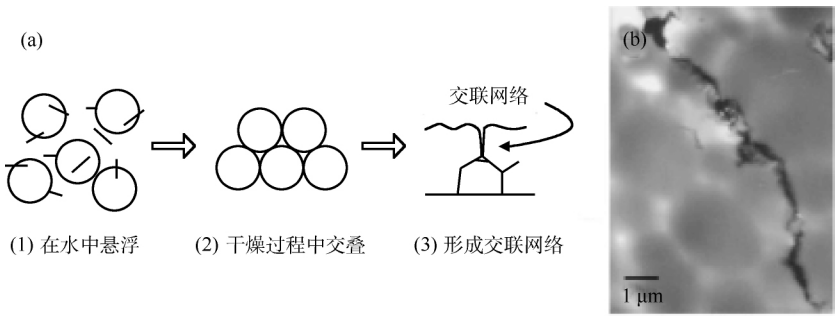


图 2 SWCNTs/PVAc 复合膜中 SWCNTs 导电通路的形成示意图(a) 与透射电子显微镜图(b) [17]

碳纳米管不仅对常规聚合物有显著的电学性能增强效果,对导电聚合物的电性能改善作用也非常明显. Liang 等[18] 报道了通过在导电高分子体系中加入碳纳米管,制备了一种可拉伸、柔韧和并具有机械稳定性的碳纳米管/聚吡咯复合材料的热电薄膜. 通过普通真空过滤实现直径为 18 cm 的机械可拉伸薄膜,其厚度和尺寸可以方便地调节,并且在机械弯曲或拉伸之后,没有发现热电性能的明显恶化.

Wu 等[19] 利用 SWCNTs 的高导电特性,制备了一种含有 SWCNTs 和氨基的高性能 n 型热电复合材料. 获得的 n 型复合材料显示出极大增强的热电性能,最大功率因子分别达到了(112 ±8) 和(135 ± 14) $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$, 由 50 个 p - n 结组成的相应 TE 模块在 50℃温度梯度下达到 3.3 μW 的大输出功率. 此外,这种 n 型热电复合材料表现出高的空

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气稳定性和优异的热稳定性,有利于未来制造高性能 n 型热电材料和器件.

3 应 用

目前,对于碳纳米管/聚合物基复合材料的应用较少,仅在美国等国家有些许的应用案例. 比如 Zyvex Performance Materials (ZPM) 公司推出了 Arovex™型碳纳米管增强碳纤维预浸料,与未添加碳纳米管的预浸料相比,这种预浸料所制备复合材料在强度上有 30% ~50% 的提高. ZPM 公司还拥有 Epovex 和 Nanosolve 等产品. Epovex 是一种碳纳米管增强粘结剂,而 Nanosolve 则是一种分散剂,可将碳纳米管与水基或溶剂基聚合物系统结合为一体. 更让人瞩目的是,ZPM 公司设计了一款轻型复合材料 Piranha 水上无人机如图 3 所示. Piranha 几乎全部由 Arovex™型碳纳米管增强碳纤维预浸料建造而成,是目前使用碳纳米管增强材料的最大舰艇,与目前市面上水上无人机相比,Piranha USV 运载能力与续航能力分别可提高至他们的 3 与 10 倍[20].



图 3 碳纳米管增强水上无人机

近期,美国麻省理工学院报道了一种用碳纳米管"装订"技术[20]. 该技术通过特殊工艺预先将碳纳米管与碳纤维织物层垂直排列,然后对层间的聚合物树脂进行加热,聚合物熔融后会将碳纳米管"吸收"进入碳纤维织物层之间,众所周知,碳纤维增强材料的层间性能是复合材料的瓶颈之一,通过将碳纳米管引入层间,可以显著提高碳纤维层与层之间的连接能力,也就是起到"装订"碳纤维层的效果. 用于"装订"的碳纳米管只占复合材料总重的 1%,但复合材料的强度和抗雷电能力却得以实现大幅增强.

多年来,美国国家航空航天局(NASA) 对碳纳米管保持了浓厚的兴趣,NASA 与科技公司、科研院所及高校保持密切合作,寻找具有革命性的技术,用于开发高速碰撞屏蔽物的超强碳纳米管复合材料,该材料在航天飞机、航天服等航天领域具有重要的战略意义. 目前国外已经尝试将碳纳米管/聚合物纳米复合材料逐渐应用在飞机蒙皮、壁板、雷达罩等产品上[21]. 可惜的是国内尚未见到关于碳纳米管/树脂基复合材料的应用方面的报道.

4 展 望

碳纳米管/聚合物纳米复合材料在航空航天、船舶、高速列车及其他高科技领域有着极其广阔的应用前景. 碳纳米管/聚合物纳米复合结构材料正广泛应用于航空航天飞行器机身、机翼、发动机、螺旋桨等; 而功能性碳纳米管/聚合物纳米复合材料在传感器、仪表、通信、雷达等高科技领域也得到越来越多的应用. 而且,随着碳纳米管/聚合物批量生产化能力提升和生产成本的日益降低,其应用前景也将越来越光明. 可以相信在未来 10 年内,碳纳米管/聚合物纳米复合材料应用技术及产品会对众多领域产生重大而深远的影响.

参 考 文 献

[1] Roy R. Ceramics by the solution-sol-gel route [J]. Science, 1987, 238: 1664 - 1666.

[2] 白春礼. 纳米科学与技术 [M]. 昆明: 云南科学技术出版社,1995.

[3] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[4] AJAYAN P M, STEPHAN O, COLLIEX C, et al. Aligned carbon nanotubearrays formed by cutting a polymer resin–nanotube composite [J]. Science, 1994, 265(5176): 1212 – 1214.
[5] TJONG S C. Nanocrystalline materials and coating [J]. Mater Sci & Eng R, 2006, 53(3 – 4): 73 – 197.
[6] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 273(5274): 483 – 487.
[7] TREACY M M J, EBBESEN T W. Exceptionally high young´s modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 381(6584): 678 – 680.
[8] WALTERS D A, ERICSON L M, CASAVANT M J, et al. Elastic strain of freely suspended single–wall carbon nanotube ropes [J]. Appl phys lett, 1999, 74(25): 3803 – 3805.
[9] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277(5334): 1971 – 1975.
[10] COOPER C A, YOUNG R J, HALSALL M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of raman spectroscopy [J]. Compos Part A–Appl S, 2001, 32(3 – 4): 401 – 411.
[11] 贾志杰,王正元. 原位法制取碳纳米管/尼龙 6 复合材料 [J]. 清华大学学报(自然科学版),2000,40(4):14 – 16.
[12] ZHU J, PENG H Q, RODRIGUEZ–MACIAS F, et al. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes [J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(7): 643 – 648.
[13] VELASCO–SANTOS C, MARTÍNEZ–HERNÁNDEZ A L, FISHER F T, et al. Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization [J]. Chem Mater, 2003, 15(23): 4470 – 4475.
[14] HAGGENMUELLER R, GOMMANS H H, RINZLER A G, et al. Aligned single–wall carbon nanotubes meltprocessing methods chem [J]. Chem Phys Lett, 2000, 330(3 – 4): 219 – 225.
[15] BRYNING M B, ISLAM M F, KIKKAWA J M, et al. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single wall carbon nanotube epoxy composites [J]. Adv Mater, 2005, 17(9): 1186 – 1191.
[16] JI L J, STEVENS M M, ZHU Y F, et al. Preparation and properties of multi–walled carbon nanotube/carbon/polystyrene composites [J]. Carbon, 2009, 47(11): 2733 – 2741.
[17] GRUNLAN J C, MEHRABI A R, BANNON M V, et al. Water based single walled nanotube filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold [J]. Adv Mater, 2004, 16(2): 150 – 153.
[18] LIANG L, GAO C, CHEN G, et al. Large–area, stretchable, super flexible and mechanically stable thermoelectric films of polymer/carbon nanotube composites [J]. J Mater Chem C, 2016, 4(3): 526 – 532.
[19] WU G, ZHANG Z G, LI Y, et al. Exploring high–performance n–type thermoelectric composites using amino–substituted rylene dimides and carbon nanotube [J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5746 – 5752.
[20] 张宪华,高艳秋,赵龙,等. 碳纳米管/连续碳纤维增强树脂基复合材料进展及其应用 [J]. 复合材料构件制造技术,2014,15:71 – 73.
[21] 李小兵,曹正华. 碳纳米管及其复合材料的研究进展和应用前景 [J]. 材料导报,2005,19(4):162 – 165.

Research Progress of Carbon Nanotubes(CNTs)/Polymer Nanocomposites

XU Kongli XU Xuewei LI Liying XIA Yu XIE Yongwang

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Process Technology, Beijing 100074)

Abstract: Carbon nanotubes(CNTs)/polymer nanocomposites have attracted much attention in materials research field. In this paper, the aspects of preparation method, performance research and application, recent research results of CNTs/polymer nanocomposites were expounded. And finally the application prospects of CNTs/polymer nanocomposites were carried out, hoping to have a guiding role in the subsequent research work of CNTs/polymer nanocomposites.

Keywords: carbon nanotubes; nanocomposite; preparation method; performance research

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net