文章编号:1673-2812(2008)01-0152-04

# 碳纳米管增强高聚物功能复合材料研究进展

### 黄从树,李彦锋

#### (功能有机分子化学国家重点实验室,兰州大学化学化工学院,甘肃 兰州 730000)

【摘 要】 介绍了碳纳米管的结构、性能及其表面改性。综述了碳纳米管增强高聚物在导电性能、微波吸收 性能、光学性能及导热性能等方面的研究进展。提出了碳纳米管增强高聚物功能复合材料研究过程中面临的一些 问题,并展望了这类复合材料的应用前景。

【关键词】 聚合物基复合材料;碳纳米管;进展;功能性 中图分类号:TB332 文献标识码:A

# **Research Progress of Carbon Nanotubes/Polymer Functional Composites**

### HUANG Cong-shu, LI Yan-feng

(State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**[Abstract]** The structure, properties and surface modification of carbon nanotubes have been introduced. The research progress of carbon nanotubes reinforcing polymer's electrical, radar absorbing, optical and thermal conductivity properties was reviewed. Simultaneously, the problems existed in the study of the carbon nanotubes/polymer composites were discussed and the application prospect of these composites was brought forth.

[Key words] polymer composites; carbon nanotubes; advance; functional

1 引 言

纳米材料近年来备受人们的关注,这是由于当小颗粒 尺寸进入纳米级(1~100nm)时便具有量子尺寸效应、小尺 寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因而展现出许多独 特的物理化学性质<sup>[1]</sup>。高聚物和无机物在纳米粒子及分子 水平上复合,将使各自的优势得到最充分的体现。同时,高 聚物的网络结构还可以帮助解决纳米颗粒的分散和稳定的 问题<sup>[2]</sup>。

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)自 1991 年被日本 NEC 公司的饭岛(Iijima)<sup>[3]</sup>发现以来,就因其优异的电、磁、 光、热等性能而在高聚物功能复合材料的制备方面有很好 的应用前景。碳纳米管良好的电性能、磁性能和光性能可 以大幅度提高复合材料的导电性能、电磁屏蔽性能和光电 子发射性能。碳纳米管较强的宽带微波吸收性能使其成为 一种有前途的微波吸收剂,可用于隐身材料、电磁屏蔽材料 或暗室吸波材料的增强剂。此外,碳纳米管所具有的优异 的导热性能可以大幅度提高复合材料的导热性,使其具备 了应用于更高温度环境的高技术高分子材料特征。本文就 碳纳米管增强高聚物功能复合材料方面的研究进展作简要 介绍。

## 2 碳纳米管的结构与性能

### 2.1 碳纳米管的结构

理想碳纳米管是由碳原子组成的石墨烯片层卷成的无 缝、中空的管体。石墨烯的片层一般可以从一层到上百层, 含有一层石墨烯片层的称为单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotube,SWNT),多于一层的则称为多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes,MWNTs)。根据构成 SWNT的石墨片层的螺旋性,可以将 SWNT分为非手性 (对称)和手性(不对称)碳管。非手性碳管是指 SWNT的镜 像图像同它本身一致,有两种非手性碳管:扶手椅形和 Z字 形。在扶手椅形结构中每个六边形的对位上是与管轴垂直 的 2 个 C-C 键,在 Z 字形结构中这些键和管轴平行,其它的 一些结构中 C-C 键都和管轴呈一定角度<sup>[4]</sup>,其结构如图 1 所示。SWNT 的直径一般为 1~6 nm,最小直径大约为 0.5

收稿日期:2006-12-12;修订日期:2007-02-14

基金项目:功能有机分子化学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLAOC200623)

作者简介:黄从树(1982一),男,硕士研究生,从事高性能高分子复合材料的研究。通讯作者:李彦锋,教授。E-mail: liyf@lzu.edu.cn。

nm,当直径大于 6 nm 以后特别不稳定,会发生塌陷,其长度则可达几百纳米到几个微米。因为 SWNT 的最小直径与富 勒烯分子类似,故也有人称其为巴基管或富勒管。MWNT 的层间距约为 0.34 nm,直径在几个纳米到几十纳米,长度 一般在微米量级,最长的可达数毫米。由于碳纳米管具有 较大的长径比,故可以看作是准一维纳米材料。



图 1 碳纳米管结构示意图 (A) 非手性扶手椅形 SWNT; (B) 非手性 Z 字形 SWNT; (C) 手性 SWNT; (D) 螺旋状 CNT; (E) MWNTs 截面图 Fig. 1 Microstructures of various carbon nanotubes

### 2.2 碳纳米管的性能

碳纳米管由于纳米中空管及螺旋度的共同作用,具有极高的强度和理想的弹性。中国科学院物理研究所的潘正 伟等利用一种特殊的小样品拉伸装置,首次直接地测量了 碳纳米管的杨氏模量(而以往的几个相关实验报道都是间 接的测量实验),发现碳纳米管的扬氏模量为 0.3~0.6 TPa,约为钢的 10 倍,抗拉强度为 3~6 GPa,而其密度仅为 钢的 1/6。

碳纳米管的电学性能受到管的直径、卷绕的螺旋结构 等因素的影响而有规则地变化。因碳纳米管的结构参数不 同,其电学性能可以是金属性的或半导体性的。扶手椅形 SWNT 是金属性的,锯齿形 SWNT 部分是金属性的,其余 的是半导体性的。当管径大于 6 nm 时,其导电能力下降, 当管径小于 6 nm 时其具有良好的导电性<sup>[5]</sup>。

碳纳米管的独特分子结构,特别是螺旋状碳纳米管,其 构筑的吸波材料(Ω材料)具有比一般吸收材料高得多的光 吸收率<sup>[6]</sup>,人们可利用其这一特性研制出新一代隐身复合 材料。

此外,碳纳米管还具有独特的光学性质,很高的热稳定 性和热传导性。

## 3 碳纳米管的改性方法及原理

碳纳米管是由很多处于芳香不定域系统中的碳原子组成的大分子,几乎不溶于任何溶剂,并且由于碳纳米管的管径小、表面能大,容易发生团聚,难以在高聚物中很好地分散。所以必须选择合适的物理和化学预处理,对碳纳米管进行表面改性,赋予碳纳米管与基体材料之间以良好的亲合性。目前用于碳纳米管表面改性的方法主要有聚合物包裹、高能改性和化学处理。

聚合物包裹碳纳米管是改善和调控碳纳米管表面特性

的一个重要途径。通过不同聚合物对碳纳米管表面的包 覆,可以调整其表面特性,提高其与不同基体的相容性。另 一方面,碳纳米管表面包覆一层高聚物后,可使碳纳米管具 有特殊的组装能力,使之在不同的基质上形成规则排列的 结构或有序图案,这对碳纳米管在微电子领域的应用十分 重要。洪炳墩等<sup>[7]</sup>在经酸处理的碳纳米管表面包覆一层阿 拉伯胶,使其在水溶液中有良好的分散性,通过原位聚合制 得碳纳米管/聚丙烯腈复合材料,碳纳米管在聚丙烯腈基体 中能有效地分散,制备的原液具有很好的可纺性。Zhang 等<sup>[8]</sup>用模板直接聚合以 SWNT 为基体的具有核-壳结构的 SWNT/聚苯胺和 SWNT/聚吡咯同轴纳米电缆,结果显示 胶束分子对纳米线材的表面有影响,但对导电聚合物的分 子结构无影响。

高能改性法是利用高能电晕放电、紫外线、等离子射线 等对碳纳米管进行表面改性。Q. Chen 等<sup>[9]</sup>利用乙醛等离 子体在碳纳米管表面上引入官能团,并成功地把多糖链固 定到等离子活化过的碳纳米管表面上。该方法可视为一条 对碳纳米管改性的有效途径。

化学处理法可以在碳纳米管上接枝不同的功能基,是 诸多改性方法中最为有效及常用的方法。一般先用浓盐酸 超声 10 min 以溶解载体和金属催化剂颗粒,得到纯化的碳 纳米管;然后用混合酸(浓 H₂SO₄/浓 HNO₃ 的体积比为 3 :1)在 50℃恒温水浴氧化 6~8 h,即可在碳管表面引入足 够的羟基和羧基等活性官能团<sup>[10]</sup>;在此基础上,通过酰氯化 将羧基活化,然后进一步在碳管表面接上二元胺。对于复 合材料而言,胺化处理使得碳管与尼龙、聚酰亚胺等极性高 分子有着更好的相容性,两者之间甚至还有可能发生化学 反应,形成牢固界面,这为性能优异的复合材料制备提供了 良好基础<sup>[11]</sup>。但此方法也会破坏碳纳米管的结构,影响其 理化性能,所以在用混合酸氧化时要注意控制氧化时间。

4 碳纳米管增强高聚物功能复合材料

### 4.1 碳纳米管复合高聚物的电性能

将具有金属性的碳纳米管与高聚物复合,不但可以增强其强度,还可以大幅度提高其导电性。同时碳纳米管与 有机物的相容性优于金属,所得复合材料质量更轻且性能 更加稳定,特别是长径比高达1000的碳纳米管可以极大地 降低复合材料的渗滤阈值,这是其它填料无法达到的,所以 这方面的研究受到广泛关注。

喻光辉和曾繁涤<sup>[12]</sup>利用超声分散和原位聚合的方法制 备了碳纳米管/聚氨酯复合材料,结果表明碳纳米管在基体 中获得了较好的分散,当碳纳米管含量为0.5wt%(质量分 数)时,材料从绝缘体转变为半导体,可用作抗静电材料。

晁单明<sup>[13]</sup>和黄吉儿<sup>[14]</sup>分别采用原位聚合法和电化学 聚合法制备了多壁碳纳米管/聚苯胺、单壁碳纳米管/聚苯 胺复合材料,碳纳米管和聚苯胺之间强烈的相互作用,有利 于电子离域,促使聚苯胺的质子化,从而使所得复合膜的电 活性增强,电导率增大。同时,碳纳米管的电导性对复合材 料的电导性也有增强作用。

李文春等<sup>[15]</sup>研究了多壁碳纳米管/高密度聚乙烯复合 材料的电阻-温度特性,发现碳纳米管含量为1wt%~2wt% 时复合材料呈渗流行为,表现出优异的导电性。胡平等<sup>[16]</sup> 采用碾磨机混合法制备了碳纳米管/超高分子量聚乙烯复 合材料,并研究了它的电性能,发现碳纳米管的含量仅为 0.3wt%时复合材料就已经达到抗静电材料的要求。

J. Sandler 等<sup>[17]</sup>制备的环氧树脂/碳纳米管复合材料, 碳纳米管的添加量只需 0. 1vol%(体积分数)即可用作静电 屏蔽材料。李宏建等<sup>[18]</sup>制备了碳纳米管/石墨/环氧树脂的 复合型电磁波屏蔽膜,调节碳纳米管/石墨的配比  $1/7 \sim 1/2$ 即可得体积电阻率为 0.  $1 \sim 10 \Omega \cdot cm$ ,加工性能优良的电磁 屏蔽膜。A. Allaoui 等<sup>[19]</sup>也研究了碳纳米管/环氧树脂复 合材料的导电性能,碳纳米管添加量为 0. 5wt%时,所得复 合材料的电导率提高一个数量级( $10^{-9}$  S · cm<sup>-1</sup>);当碳纳 米管添加量为 1wt%时,所得复合材料的电导率可达  $10^{-3}$  S · cm<sup>-1</sup>,超过抗静电标准( $1 \times 10^{-8}$  S · cm<sup>-1</sup>)。

从以上研究我们可以发现,由于碳纳米管的良好导电性能,加入很少的量即可增强复合材料的导电性能,达到抗静电标准。

### 4.2 碳纳米管复合高聚物的微波吸收性能

碳纳米管由于其管状结构和较高的介电常数,并且可 植入磁性粒子,较传统的铁氧体、碳纤维和石墨,呈现出更 好的高频宽带吸收特性,在 2~18 GHz 范围内有更小的介 电损耗。并且由于其低密度、耐腐蚀、耐高温、抗氧化等优 点,所以利用碳纳米管的吸波隐身特性,将其作为吸波剂添 加到高聚物中,制备出兼备吸波性能和优越力学性能的吸 波隐身复合材料,将是新一代吸波隐身材料研制的重要方 向之一<sup>[20]</sup>。

沈曾民等<sup>[21]</sup>采用竖式炉流动法制备的碳纳米管,经液 相阳极氧化表面处理,制备了碳纳米管/ABS树脂复合材 料。复合材料雷达波吸收性能研究表明,当碳纳米管含量 为10wt%时,复合材料在5.39~7.19 GHz频率范围内的 反射率小于-5 dB,有吸波性能;在5.83 GHz时的反射率 达到了最大值-10.79 dB。当提高碳纳米管添加量时,其复 合材料在高频区更宽的频率范围内有吸波性能。

杨杰等<sup>[22]</sup> 在苯胺的盐酸溶液中,用过硫酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)作氧化剂,在碳纳米管上原位生成并包覆了 聚苯胺。用扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)观察了包覆 前后碳纳米管的结构形态,并对这种材料表面性质及微波 电磁参数进行了研究,结果表明碳纳米管与苯胺质量比为4 :1时,生成的聚苯胺可完全包覆在碳纳米管上(包覆层厚 度为10~20 nm)。碳纳米管经聚苯胺包覆后表面能增大, 包覆后的碳纳米管在水中及固体状态时分散性得到明显改 善,微波电磁吸收系数及电磁损耗因子均得到了提高,表明 聚苯胺包覆后的碳纳米管有望成为一种电磁波屏蔽材料。

曹茂盛等<sup>[23]</sup>研究了添加不同质量分数碳纳米管的聚酯 基复合材料的电磁波吸收性能。研究表明,碳纳米管的螺 旋结构和手征性质导致其在 8~40 GHz 波段有良好的吸 收。其中厚度为 1.140±0.105 mm,碳纳米管含量为 8wt% 的碳纳米管/聚酯复合材料在 25 GHz 有较强的吸收峰。厚 度在 2 mm 以下的复合材料的吸收峰位于毫米波段且吸收 频带较宽。导致上述结果的原因可能与吸收剂碳纳米管的 尺寸与结构有关,即碳纳米管的手征性增强了材料的吸波 性能,而且碳纳米管的管径尺寸为纳米量级,故复合材料的 微波吸收峰值一般出现在毫米波段。

孙晓刚<sup>[24]</sup>制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料。100 g 环氧树脂添加 1g 碳纳米管所得复合涂层的厚度为 3 mm 时,在 2~18 GHz, R<-8 dB 的吸波频带宽度为 8.24 GHz, 吸波峰出现在 14.32 GHz, 峰值 R=-10.01dB。厚度 不变, 100 g 环氧树脂添加碳纳米管增加到 5 g, R<-5 dB 的吸波频带宽度为 8.31 GHz, 吸波峰出现在 7.91 GHz, 峰 值 R=-13.89 dB, 波峰移到低频段。添加碳纳米管保持 1 g, 吸波涂层厚度增加到 9 mm, 在 11 GHz 和 17.83 GHz 出 现双吸波峰, 但峰值略有下降。亦即增加碳纳米管的含量 可提高复合材料的吸波性能, 增加碳纳米管复合涂层厚度 将导致双吸波峰出现, 有利于增加带宽。

所以要制备具有良好吸波性能的碳纳米管高聚物复合 材料,首先要选择具有较强吸波性能的碳纳米管,其次要选 择合适的高聚物基体,并探索碳纳米管的最佳含量。这样 就有望制备出宽频、强吸收的新型吸波材料。

### 4.3 碳纳米管复合高聚物的光学性能

材料的光学特性一般与其结构的手性关系密切,手性碳纳米管有良好的光学性能,其从可见光到红外光区有广泛的光限幅性能<sup>[25]</sup>。将手性碳纳米管与某些共轭高聚物复合后能得到具有良好光学性能的复合材料。

Z. X. Jin 等<sup>[26]</sup>研究了碳纳米管/聚合物复合材料的光 学性能,把制备的碳纳米管/聚乙二醇(PEG)和碳纳米管/ 聚氧化乙烯(PEO)接枝共聚物溶解在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)中并用 532 nm 的激光照射,发现所得的两种共聚物 均能使线性光透过率下降 50%,其光限幅性能相似,几乎与 碳纳米管在 DMF 中悬浮液的光限幅性相一致。已证明 PEG,PEO 均聚物并无光限幅性,故该性能源于碳纳米管。

H. Ago 等<sup>[27]</sup> 制备的多壁碳纳米管/聚对苯撑乙烯 (PPV)复合材料可用作高效光伏器件,其光子效率达到标 准 ITO 器件的 2 倍,认为是碳纳米管的影响导致了复合材 料的光致发光效应大幅度降低。光致发光谱的振动结构发 生改变可能是从 PPV 分子链到碳纳米管的能量传递,局部 空穴传递以及碳纳米管的散射和吸收所致。S. Curran 等<sup>[28]</sup>发现把 2,3-苯代聚对苯撑乙烯(PmPv)包裹在单壁碳 纳米管外,可以增强 PmPv 的发光强度和发光寿命,开辟了 不破坏高分子聚合物化学组成即可使其发光性能增强的新 的研究领域。

B. Z. Tang 等<sup>[29]</sup>利用原位聚合反应制得了多壁碳纳 米管/聚苯乙炔复合材料,碳纳米管在复合材料中表现出很 强的光稳定效应,能有效防止聚苯乙炔的光降解。

Y. C. Chen 等<sup>[30]</sup>测得碳纳米管/聚酰亚胺复合材料具 有极快的光学开关速度,响应时间达到亚皮秒,光衰竭时间 小于1皮秒,可用于开发高质量的亚皮秒光学开关。

制备具有光学性能的碳纳米管高聚物复合材料,既开 拓了高聚物在光学领域的应用,还增加了材料的使用寿命, 具有很好的应用价值和研究前景。

### 4.4 碳纳米管复合高聚物的热性能

美国宾夕法尼亚大学的研究人员 J. Hone 等<sup>[31]</sup> 发现碳 纳米管是目前世界上最好的导热材料。纳米碳管依靠超声 波传递热能,其传递速度可达到 1 万米/秒。所以将碳纳米 管和高聚物复合,便可以大大增强高聚物的导热性。

M. Biercuk 等<sup>[32]</sup>研究了碳纳米管/环氧树脂复合材料 的导热性,发现加入 1wt%的单壁碳纳米管时,其导热性在 40K 时提高了 70%,在室温时提高了 125%。同时,碳纳米 管还能提高聚合物的热稳定性,J. N. Coleman 等<sup>[33]</sup>研究发 现碳纳米管/聚乙烯醇复合材料的热分解温度有所提高,这 使其能应用于具有更高温度要求的领域。所以对于那些导 热材料及长期需高温使用的材料添加碳纳米管是一个很好 的选择。

## 5 展 望

碳纳米管具有独特的一维纳米结构及优异的物理化学性能,将它与高聚物复合后能得到具有各种特殊性能的功能复合材料,开辟了碳纳米管一个崭新的应用研究方向。 但要使碳纳米管/高聚物功能复合材料得到进一步发展,使 其在实际生产中得到广泛应用还需解决以下几个问题:

1. 注重碳纳米管制备技术的进步,其批量生产将有利 于大幅度降低碳纳米管的成本。

 2. 深入研究碳纳米管与不同高聚物之间的界面相容性 等基本问题,以期通过提高两相之间的相容性,增强两相之 间的界面作用力,从而使碳纳米管更好地分散在高聚物中。

加强复合材料结构与性能关系,以及对应用性能影响的研究,预测不同结构的高聚物与碳纳米管复合后会产生的特殊性能。

4.针对不同高聚物特性,探索碳纳米管与不同高聚物的复合技术,以期达到规模生产。

通过基础研究,技术开发及产业界的通力合作,相信一 定能制备出性能更加优异的碳纳米管/高聚物功能复合材料,从而推动纳米技术,功能复合材料及航空航天等学科的 发展。

### 参考文献

- [1] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版 社,2001,51~63.
- [2] Godovski D Y. [J]. Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials, 1995, 119:79~122.
- [3] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354(7):56~58.
- [4] Mauricio T. [J]. Annu Rev Mater Res, 2003, 33:419~ 501.

- [5] 张臣. [J]. 精细加工技术, 2003, 19(3):42~48.
- [6] 董树荣,张孝彬,等. [J]. 材料科学与工程, 1998, 16(2):19 ~23.
- [7] 洪炳墩,王彪,等. [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(4);617 ~622.
- [8] Zhang Xuetong, Lv Zhou, et al. [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(3):1101~1107.
- [9] Chen Q, Dai L, et al. [J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 618~622.
- [10] 黄庆华,严军国,等. [J]. 应用化学, 2005, 22 (1):59~62.
- [11] 李娟,方征平,等. [J]. 物理化学学报, 2005, 21(11):1244 ~1248.
- [12] 喻光辉,曾繁涤. [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6):11~13.
- [13] 晁单明,陈靖禹,等.[J]. 高等学校化学学报,2005,26(11): 2176~2178.
- [14] Huang Jier, Li Xiaohong, et al. [J]. Carbon, 2003, 41: 2731~2736.
- [15] 李文春,沈烈,等. [J]. 应用化学, 2006, 23(1):64~67.
- [16] 胡平,范守善,万建伟. [J]. 工程塑料应用, 1998, 26(1):1 ~3.
- [17] Sandler J, Shaffer M S P, et al. [J]. Polymer, 1999, 40: 5967~5971.
- [18] 李宏建,彭景翠,等. [J]. 化学物理学报, 2001, 14(2);211 ~215.
- [19] Allaoui A, Bai S, et al. [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62:1993~1998.
- [20] 黄祖雄,吴唯. [J]. 材料工程, 2004, (7):55~59.
- [21] 沈曾民,扬子芹,等. [J]. 复合材料学报, 2003, 20(2):25~29.
- [22] 杨杰,沈曾民,熊涛. [J]. 新型碳材料,2003,18(2):95~100.
- [23] 曹茂盛, 高正娟, 朱静. [J]. 材料工程 2003, (2):34~36.
- [24] 孙晓刚. [J]. 塑料, 2004, 33(5):66~69.
- [25] Sun X, Yu R Q, et al. [J]. Applied Physics Letter, 1998, 73(25):3632~3634.
- [26] Jin Z X, Sun X, et al. [J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 318 (6):505~510.
- [27] Ago H, Petritsch K, et al. [J]. Adv. Mater., 1999, 11 (15):1281~1285.
- [28] Curran S, Davey A P, et al. [J]. Synthetic Metals, 1999, 103(1-3):2559~2562.
- [29] Tang B Z, Xu H. [J]. Macromolecules, 1999, 32:2569~ 2576.
- [30] Chen Y C, Raravikar N R, et al. [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81:975~977.
- [31] Hone J, Batlogg B, et al. [J]. Science, 2000, 289:1730~ 1733.
- [32] Biercuk M, Llaguno M C, et al. [J]. Appl. Phys. Lett, 2002, 80:2767~2769.
- [33] Coleman J N, Blau W J, et al. [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(11):1682~1685.