

# 功能化碳纳米管/聚丙烯腈基 复合材料

张海龙 著



中国水利水电出版社  
[www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn)

# 功能化碳纳米管 / 聚丙烯腈基 复合材料

张海龙 著



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

## 内 容 提 要

本书系统阐述了碳纳米管和聚丙烯腈的结构及其性能的影响。主要内容包括绪论、功能化碳纳米管的制备、功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的化学结构、功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的晶态结构、功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的热化学反应、功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的结构、功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的热化学反应。

本书可供从事碳纳米管和聚丙烯腈基碳纤维的研究和生产的科研人员使用，也可供高等院校、科研单位材料学专业人士参考使用。

### 图书在版编目 (C I P) 数据

功能化碳纳米管 聚丙烯腈基复合材料 / 张海龙著

· 一 北京 : 中国水利水电出版社, 2016. 4

ISBN 978-7-5170-4479-6

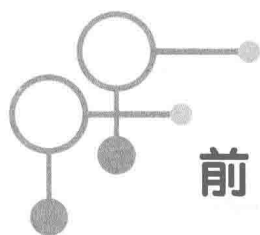
I. ①功… II. ①张… III. ①碳—纳米材料—影响—聚丙烯腈—复合材料—研究 IV. ①TB383②TQ325.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第145720号

书 名	功能化碳纳米管/聚丙烯腈基复合材料
作 者	张海龙 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心 (零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京九州迅驰传媒文化有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 9.5印张 213千字
版 次	2016年4月第1版 2016年4月第1次印刷
定 价	35.00元

凡购买我社图书, 如有缺页、倒页、脱页的, 本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



## 前言

碳纳米管是一维纳米材料，具有优异的力学性能、电学性能和热学性能等，从而作为添加剂在聚合物基复合材料中得到广泛应用。然而，由于其独特的结构和性质使其很难在基体中均匀分散，并且表面的惰性使其难与基体形成强的界面作用。因此，需要对其表面进行修饰。

聚丙烯腈聚合物是一种半结晶性的高聚物，结晶度随着外界条件的变化而改变，在高倍牵伸力的作用下可获得高度结晶和高度取向的聚丙烯腈纤维，可作为腈纶或者聚丙烯腈基碳纤维的前驱体使用。聚丙烯腈聚合物分子链上含有强极性基团——氰基，一方面阻碍分子链的旋转，另一方面在受热过程中放出大量的热，难以控制。因此，在生产聚丙烯腈纤维时往往加入第二单体或第三单体来缓和放热。

碳纳米管具有很高的长径比，直径为纳米尺寸，与聚合物中的“原纤”结构为同一数量级，碳纳米管的刚性结构使其在牵伸力的作用力非常容易取向，从而起到微纤增强的作用。而碳纳米管表面少量的功能基团在对聚丙烯腈纤维预氧化过程中还起到缓和放热作用。结合碳纳米管其他优异的性能，碳纳米管/聚丙烯腈复合材料非常适宜作高性能、功能性的复合材料。

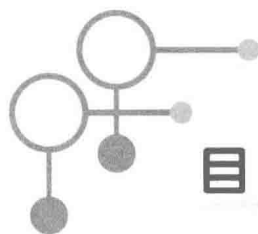
本书共分7章。第1章主要介绍碳纳米管/聚合物基复合材料的制备方法以及本书的研究内容；第2章介绍碳纳米管的修饰方法及其表征；第3章介绍功能化碳纳米管对聚丙烯腈复合微球化学结构的影响；第4章介绍功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的晶态结构；第5章介绍功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的热化学反应；第6章介绍经过湿法纺丝技术得到的功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维成纤过程中结构的变化；第7章介绍功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的热化学反应。

本书在撰写过程中参阅了大量的文献资料，在此向这些文献资料的作者表示诚挚的谢意。

由于本人知识水平有限，书中难免有些错漏和不妥之处，敬请读着批评指正。

编者

2015年10月



# 目 录

## 前言

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 碳纳米管 .....	1
1.1.1 碳纳米管的结构与性质 .....	1
1.1.2 碳纳米管的修饰 .....	2
1.2 碳纳米管/聚合物复合材料的制备 .....	4
1.2.1 熔融共混法 .....	4
1.2.2 溶液共混法 .....	5
1.2.3 原位聚合法 .....	5
1.3 碳纳米管/聚合物复合材料的结构 .....	6
1.3.1 碳纳米管/聚合物复合材料的形貌结构 .....	6
1.3.2 碳纳米管/聚合物复合材料的取向结构 .....	7
1.3.3 碳纳米管/聚合物复合材料的晶态结构 .....	7
1.4 碳纳米管/聚合物复合材料的性能 .....	8
1.4.1 碳纳米管/聚合物复合材料的力学性能 .....	8
1.4.2 碳纳米管/聚合物复合材料的电学性能 .....	9
1.4.3 碳纳米管/聚合物复合材料的热学性能 .....	9
1.5 聚丙烯腈 .....	10
1.6 碳纳米管/聚丙烯腈复合材料的研究现状 .....	10
1.7 本书的理论依据和研究内容 .....	13
参考文献 .....	14
第 2 章 功能化碳纳米管的制备 .....	22
2.1 实验部分 .....	22
2.1.1 实验原料 .....	22

2.1.2 碳纳米管的修饰 .....	23
2.1.3 测试与表征 .....	24
2.2 结果与讨论 .....	24
2.2.1 酸性碳纳米管的表征 .....	24
2.2.2 碱性碳纳米管的表征 .....	32
2.3 小结 .....	38
参考文献 .....	39
<b>第3章 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的化学结构 .....</b>	<b>43</b>
3.1 实验部分 .....	44
3.1.1 实验原料 .....	44
3.1.2 功能化碳纳米管/聚丙烯腈均聚物复合微球 .....	44
3.1.3 功能化碳纳米管/聚丙烯腈共聚物复合微球 .....	45
3.1.4 测试与表征 .....	46
3.2 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的相互作用 .....	47
3.2.1 功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物复合微球的红外光谱 .....	47
3.2.2 功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物复合微球的拉曼光谱 .....	53
3.2.3 功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物复合微球的形貌结构 .....	58
3.3 小结 .....	62
参考文献 .....	63
<b>第4章 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的晶态结构 .....</b>	<b>66</b>
4.1 实验部分 .....	66
4.1.1 实验原料 .....	66
4.1.2 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的制备 .....	66
4.1.3 测试与表征 .....	67
4.2 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的晶体结构 .....	67
4.2.1 酸性碳纳米管/聚丙烯腈均聚物复合微球的晶态结构 .....	67
4.2.2 碱性碳纳米管/聚丙烯腈均聚物复合微球的晶态结构 .....	68
4.2.3 酸性碳纳米管/聚丙烯腈共聚物复合微球的晶态结构 .....	69
4.2.4 碱性碳纳米管/聚丙烯腈共聚物复合微球的晶态结构 .....	70
4.3 小结 .....	71
参考文献 .....	72
<b>第5章 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的热化学反应 .....</b>	<b>73</b>
5.1 实验部分 .....	73

5.1.1	实验原料	73
5.1.2	热稳定化处理工艺	73
5.1.3	测试与表征	74
5.2	结果与讨论	74
5.2.1	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球的热性能	74
5.2.2	酸性碳纳米管/聚丙烯腈共聚物复合微球热稳定化过程中的结构转变	84
5.2.3	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合微球热稳定化过程中的动力学	86
5.3	小结	92
	参考文献	93
<b>第6章 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的结构</b>		<b>94</b>
6.1	实验部分	94
6.1.1	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的制备	94
6.1.2	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的测试与表征	95
6.2	结果与讨论	96
6.2.1	功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物成纤过程中结晶度的变化	96
6.2.2	功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物成纤过程中晶粒尺寸的变化	99
6.2.3	功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物成纤过程中取向结构的变化	103
6.2.4	功能化碳纳米管/聚丙烯腈聚合物成纤过程中的形貌结构	110
6.2.5	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合原丝的化学结构	114
6.3	小结	117
	参考文献	117
<b>第7章 功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的热化学反应</b>		<b>119</b>
7.1	实验部分	120
7.1.1	实验原料	120
7.1.2	不同复合材料热化学反应工艺参数	120
7.1.3	测试与表征	120
7.2	结果与讨论	121
7.2.1	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合纤维的放热性能	121
7.2.2	功能化碳纳米管/聚丙烯腈纤维的环化反应	128
7.2.3	功能化碳纳米管/聚丙烯腈复合原丝的动力学	132
7.3	小结	139
	参考文献	140



## 绪论

### 1.1 碳纳米管

#### 1.1.1 碳纳米管的结构与性质

碳纳米管自从被发现以来,以其独特的力学性能、电学性能和磁学性能等在复合材料中得到广泛的关注。碳纳米管可看作是一维结构的纳米材料,在轴向上具有很高的长度,而在径向上是纳米尺寸。碳纳米管还可以看作片层石墨结构卷曲而成的管子,在管子的两端由富勒烯半球封盖而成。因此,根据碳纳米管管壁的层数不同,可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。多壁碳纳米管管层之间的距离为  $0.34\text{nm}$ ,稍微大于石墨结构中碳层之间的距离  $0.335\text{nm}$ ,这使得多壁碳纳米管的结构不能够简单地看做是由石墨卷曲而成,它具有更加复杂的结构。

碳纳米管中的碳原子之间通过共价键结合在一起,碳原子最外层的 4 个电子通过  $\text{sp}^2$  杂化,产生 3 个能级相同的轨道,与其碳原子之间形成结合力更强的  $\sigma$  键。这使碳纳米管具有很高的强度、抗形变能力和弹性模量。Treacy 等<sup>[1]</sup>通过测试得到单根多壁碳纳米管的弹性模量可到  $1\text{TPa}$ ,与金刚石的弹性模量处于同一个数量级上。其强度大约是钢的 100 多倍,而密度却只有钢的  $1/6$ 。Wong 等<sup>[2]</sup>研究了多壁碳纳米管的轴向力学性能,得到弹性模量大小为  $200\sim 4000\text{GPa}$ ,弯曲强度为  $14\text{GPa}$ ,压缩强度为  $100\text{GPa}$ 。碳纳米管还具有极高的抗形变能力,在拉伸为  $18\%$  时才会断裂。Iijima 等<sup>[3]</sup>研究了碳纳米管的弯曲强度,通过实际测试和理论分析的对比得到碳纳米管具有很好的韧性,最大的弯曲角度超过  $100^\circ$ 。

碳纳米管中碳原子之间类似于石墨结构,以  $\text{sp}^2$  杂化形式存在,每个碳原子中有一个未成对的电子垂直于碳纳米管的片层上。这种独特的价键结构使碳纳米管具有优良的导电性能。碳纳米管根据其管壁上的六角形网络沿着轴向的不同取向可分为锯齿形、扶手椅形和螺旋形等 3 种结构<sup>[4]</sup>。根据取向角的不同,碳纳米管具有不同的手性角,而碳纳米管的电学性能与它的直径和手性角有关,而这两个参数均与  $n$  和  $m$  有关。Stroschio 等<sup>[5]</sup>通过研究发现,对于扶手椅形碳纳米管 ( $n=m$ ),其可以跨越费米能级,呈现金属性;对于螺旋

形碳纳米管, 当  $n-m$  为 3 的整数倍时, 碳纳米管为金属性, 其余的碳纳米管呈现半导体性。Rocheffort 等<sup>[6,7]</sup>研究了碳纳米管弯曲和径向的变化对电子结构的影响。结果发现碳纳米管的碳原子  $\alpha$  键和  $\pi$  键混合程度的不同使得碳纳米管的电导率发生变化, 可以由半导体转变为金属。Dai 等<sup>[8]</sup>通过测试表明结构规整的碳纳米管具有较高的导电性, 而碳纳米管有缺陷的地方电导率相对有所降低。

碳纳米管中的碳碳键以  $sp^3$  杂化存在, 且在径向上尺寸为纳米量级, 降低了声子的维数, 更有利于声子的传播, 使其具有很高的热导性。Berber 等<sup>[9]</sup>通过分子动力学模拟从理论上计算了碳纳米管的热导率, 其高达  $6600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 达到了金刚石和石墨片层的热导性, 他们认为碳纳米管的高热导率主要是由于碳纳米管具有很长的声子平均自由程。Hone 等<sup>[10]</sup>研究了单壁碳纳米管毡在  $8\sim 350\text{K}$  温度范围内的热导率, 并对得到的结果进行了修正。最后结果表明, 单壁碳纳米管的热导率为  $1800\sim 6000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。他们认为声子传播是主要的热导机理, 声子的平均自由程为  $100\text{nm}$ , 远小于碳纳米管的长度。

## 1.1.2 碳纳米管的修饰

碳纳米管在制备过程中, 伴随着无定型碳、金属催化剂颗粒等杂质附着在碳纳米管的周围。因此, 在使用碳纳米管之前, 需要把这些杂质除去, 这就是碳纳米管的纯化处理。碳纳米管的纯化是根据无定型碳与碳纳米管之间结构上的差异, 采用烧蚀、酸处理等方法对其处理。金属催化剂可以采用酸处理生成可溶解的金属盐。但是, 纯化后的碳纳米管表面还是不活泼, 在制备碳纳米管/聚合物复合材料中与聚合物之间的界面作用力较弱, 难以充分发挥碳纳米管优异的性能, 因此, 需要对其表面进行修饰。碳纳米管的表面修饰方法主要分为两种, 即物理法和化学法。

### 1. 物理法

物理法不改变碳纳米管的结构, 主要采用表面活性剂或者聚合物来修饰碳纳米管。表面活性剂可以降低碳纳米管的表面张力, 利用其亲水和亲油的特性, 改变碳纳米管在溶剂或者聚合物中的分散性。聚合物修饰主要是利用碳纳米管表面的碳原子  $sp^2$  杂化所形成的  $\pi$  键与含有  $\pi$  电子的聚合物之间通过  $\pi-\pi$  非共价键相互作用, 得到碳纳米管表面包覆上一层聚合物, 从而改变碳纳米管在基体材料中的分散性。

Islam 等<sup>[11]</sup>采用十二烷基苯磺酸钠与单壁碳纳米管在溶液中超声, 发现修饰后的碳纳米管在溶液中的质量浓度高达  $20\text{mg}/\text{mL}$ , 但是采用十二烷基硫酸钠修饰的碳纳米管, 在质量浓度达到  $0.5\text{mg}/\text{mL}$  时就不能够再得到稳定的悬浮液。

Ning 等<sup>[12]</sup>采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵来修饰碳纳米管, 结果显示表面活性剂吸附在碳纳米管的表面, 其亲水基团远离碳纳米管的表面, 可以延伸至水中, 能够改善碳纳米管在溶液中的分散性, 减少了团聚现象。

Bandyopadhyaya 等<sup>[13]</sup>利用高度支化的天然多糖聚合物阿拉伯树胶修饰碳纳米管, 经过超声波振荡后, 其能够将碳纳米管剥离成单根的碳纳米管, 形成高度稳定的碳纳米管分

散溶液。

Bergin 等<sup>[14]</sup>采用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠修饰碳纳米管。通过原子力显微镜观察到单壁碳纳米管可以剥离成单根的管子。

Sun 等<sup>[15]</sup>采用不同的 6 种表面活性剂修饰单壁碳纳米管, 分别为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸锂、十四烷基三甲基溴化铵、胆酸钠和液体表面活性剂。经过测试表明, 碳纳米管的含量为 1mg/mL 时得到的悬浮液最稳定, 通过各种参数的分析, 得到表面活性剂十二烷基硫酸钠的分散效率最好。

Kato 等<sup>[16]</sup>采用 Tween80 表面活性剂修饰碳纳米管的表面。结果表明, 表面活性剂与碳纳米管的表面之间有强的界面作用力, 通过分析证明复合溶液可以稳定存在 3 周左右。

Star 等<sup>[17]</sup>采用聚间亚苯亚乙烯衍生物来修饰碳纳米管, 能够得到稳定的单壁碳纳米管悬浮液。结果表明: 聚间亚苯亚乙烯衍生物通过苯基、乙烯基官能团与碳纳米管表面的  $\pi$  键形成了  $\pi-\pi$  非共价键, 随着聚合物含量的增加, 碳纳米管管束的直径逐渐变小。

## 2. 化学法

化学法采用强氧化剂来修饰碳纳米管, 在其表面有缺陷的地方接枝上某些官能团, 根据这些官能团的性质改变碳纳米管在溶剂或者聚合物基体中的分散性, 同时碳纳米管表面的官能团还可以与聚合物基体之间有化学反应, 生成强的界面作用力, 充分发挥碳纳米管的优异性能。

Green 等<sup>[18,19]</sup>首先发现采用强酸处理可对碳纳米管进行切割。利用碳纳米管表面的缺陷地方将其剪切变短, 同时在碳纳米管的端口接枝上一些官能团, 从而能够与其他聚合物发生化学反应。

Liu 等<sup>[20]</sup>采用体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸来修饰碳纳米管, 结果表明混酸处理可将长径比很高的碳纳米管剪切成 100~300nm 的短管, 并在其表面接枝上羧基官能团。羧基化的碳纳米管进一步采用二氯亚砷修饰, 再用 11-巯基十一胺修饰, 得到含有硫醇官能团的碳纳米管。

Zhao 等<sup>[21]</sup>采用强酸修饰碳纳米管, 在其表面接枝上了一定数量的羧基官能团, 然后通过酰氯化修饰, 再与具有长链的氨基化合物反应, 得到了可溶性的单壁碳纳米管。

Sun 等<sup>[22]</sup>和 Jiang 等<sup>[23]</sup>分别将碳纳米管在氨气气氛中于 600℃ 进行热处理, 成功地将氨基官能团通过共价键接枝到了碳纳米管的表面上。经过红外分析得到碳纳米管的表面存在着含有氮元素共价键的吸收峰, 并且经过氨气处理后碳纳米管的端口被打开。

周小平等<sup>[24]</sup>首先把多壁碳纳米管用硝酸氧化, 然后酰氯化, 再与十二烷基胺反应形成碳纳米管表面含有酰胺化基团。结果表明, 氧化后的碳纳米管在强极性溶剂中有良好的分散性, 酰胺化的碳纳米管在弱极性溶剂中有良好的分散性。

Viswanathan 等<sup>[25]</sup>通过原位聚合反应在碳纳米管的表面接枝上聚合物。他们首先通过仲丁基锂在碳纳米管的表面接枝上卡宾基团, 通过卡宾活性基团引发苯乙烯阴离子聚合反应, 最终生成聚苯乙烯接枝在单壁碳纳米管的表面。

Tong 等<sup>[26]</sup>把 Ziegler-Natta 催化剂接枝到了单壁碳纳米管的表面,通过引发聚合乙烯得到碳纳米管/聚乙烯复合材料。

Qin 等<sup>[27]</sup>将对苯乙烯磺酸钠单体分散在含有碳纳米管的水溶液中,然后进行聚合反应,产生的聚合自由基有效地接枝到了碳纳米管的表面上,接枝率高达 40%,改性的碳纳米管能够稳定分散在水中。

Liu 等<sup>[28]</sup>制备了含有氮氧自由基封端的聚苯乙烯或聚苯乙烯/聚丙烯酸叔丁酯的嵌段共聚物,溶解在含有单壁碳纳米管的二甲基甲酰胺的溶剂中,加热到 125℃进行反应,聚合物中末端的氮氧自由基分解与碳纳米管表面的活性官能团发生相互反应,聚合物接枝到碳纳米管的表面上。

## 1.2 碳纳米管/聚合物复合材料的制备

碳纳米管具有优异的力学性能、电学性能和磁学性能等,在复合材料中作为填料添加到聚合物中,使复合材料的相关性能得到提高。但是碳纳米管由于自身的原因难以在聚合物中均匀分散,且与聚合物之间的界面作用力较弱,直接影响到碳纳米管/聚合物复合材料的性能。到目前为止,碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法主要有 3 种,即熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法。

### 1.2.1 熔融共混法

熔融共混法是将处理过的碳纳米管加入到聚合物基体中,混合后共同加热到材料的熔点以上,利用剪切作用力使碳纳米管分散在聚合物基体中<sup>[29-38]</sup>。

Liu 等<sup>[39,40]</sup>将多壁碳纳米管酸修饰后与尼龙 6 混合在一起,然后加热至 250℃以 100r/min 的转速熔融共混 10min 制备得到复合材料。结果表明碳纳米管可以均匀分散在尼龙 6 基体中且二者之间形成了强的界面作用力。在碳纳米管的质量百分含量为 2%时,复合材料的弹性模量和拉伸强度分别提高了 214%和 162%,并且碳纳米管的加入影响到了尼龙 6 结晶结构的转变。

Hunley 等<sup>[41]</sup>通过熔融共混制备了非功能化的多壁碳纳米管/聚氨酯复合材料,并采用电纺丝技术得到了复合纤维。透射电镜表明碳纳米管在复合纤维中高度取向,且碳纳米管可以保持较高的长径比。

Bangarusampath 等<sup>[42]</sup>通过双螺杆挤出机制备了多壁碳纳米管/聚醚醚酮复合材料,并研究了其流变性能。透射电镜表明,碳纳米管可均匀分散在复合材料中,随着碳纳米管含量的提高,碳纳米管在其中可以形成网络结构,导致复合材料的熔融流变性能有一个门槛。碳纳米管的加入使复合材料具有很好的热性能、电性能和力学性能。

Han 等<sup>[43]</sup>通过熔融共混法分别制备了碳纳米管/聚乙烯和碳纳米管/聚苯硫醚复合材

料, 并研究碳纳米管对其电性能、形貌结构和流变性能的影响。结果表明, 碳纳米管导致复合材料电磁性能的转折点所用的含量不同, 这与碳纳米管之间的分散性有关。碳纳米管加入使聚苯硫醚复合材料的复合黏度高于聚乙烯复合材料, 这是由于碳纳米管在聚苯硫醚中的分散性好于在聚乙烯中的分散性。

Huang 等<sup>[44]</sup>通过熔融共混法制备了多壁碳纳米管/尼龙 11 复合材料。结果表明, 碳纳米管的加入提高了复合材料的热稳定性、复合黏度、储蓄模量和损耗模量。碳纳米管的质量百分含量低于 1% 时, 复合材料的流变性在低频下呈现牛顿流变行为。碳纳米管的含量达到 2% 时, 碳纳米管与复合材料之间形成的网络结构被破坏。复合材料的复合黏度大于纯尼龙 11 的复合黏度, 且随着温度的升高黏度降低。

### 1.2.2 溶液共混法

溶液共混法是将处理过的碳纳米管加入到聚合物溶液中, 然后把聚合物溶解到此溶液中, 除去多余的溶剂得到复合材料; 或者直接把碳纳米管加入到聚合物溶液中, 除去溶剂得到复合材料<sup>[45-49]</sup>。

Zhang 等<sup>[50]</sup>采用溶液共混法制备了碳纳米管/聚乙烯醇复合薄膜。单壁碳纳米管用表面活性剂修饰后分散在水溶液中, 然后加入聚乙烯醇水溶液, 通过蒸发除去多余的溶剂得到复合薄膜。结果表明, 碳纳米管可以均匀分散在复合材料中, 且提高了复合材料的拉伸强度和模量。

Ruan 等<sup>[51]</sup>先把纯化后的碳纳米管加入到二甲苯中先经过 2h 磁力搅拌, 再超声分散 2h, 把此混合物倒入超高分子量聚乙烯与二甲苯的混合物中, 在 140℃ 回流 3h, 把二甲苯挥发掉得到多壁碳纳米管/超高分子量聚乙烯复合材料。

Zhang 等<sup>[52]</sup>先用表面活性剂十二烷基硫酸钠修饰单壁碳纳米管, 然后把碳纳米管加入到聚乙烯基吡咯烷酮中, 得到碳纳米管分散均匀的水溶液, 再加入聚乙烯醇的水溶液, 蒸发出多余的水得到了聚乙烯醇/单壁碳纳米管复合薄膜。

### 1.2.3 原位聚合法

原位聚合法是将碳纳米管加入到聚合物单体或者溶剂中, 然后加入引发剂进行聚合。在聚合过程中, 聚合物单体和碳纳米管表面有缺陷的地方或者可反应基团之间以化学键连接在一起<sup>[53-64]</sup>。一方面在聚合过程中实现碳纳米管的均匀分散; 另一方面得到碳纳米管与聚合物之间强的界面作用力, 充分发挥碳纳米管的优异性能。

Jia 等<sup>[65,66]</sup>采用自由基原位聚合法制备碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料, 发现引发剂偶氮二异丁腈可以打开碳纳米管表面的  $\pi$  键, 单体在引发过程中与碳纳米管之间可形成强的化学键。

Kwon 等<sup>[67]</sup>通过原位聚合法制备了一系列的碳纳米管/聚氨酯和酸性碳纳米管/聚氨

酯复合材料。结果表明,碳纳米管的加入使复合材料的热性能、力学性能和抗静电性提高。硝酸处理后得到的酸性碳纳米管在复合材料中分散性较好,与聚合物之间的界面作用力强于没有修饰过的碳纳米管。

Gao 等<sup>[68]</sup>通过化学修饰在碳纳米管的表面接枝上了酸性基团和碱性基团,采用原位聚合法与尼龙 6 进行聚合。结果表明,碳纳米管表面的酸性基团与尼龙 6 之间有强的界面作用力,导致杨氏模量和力学强度提高。而碳纳米管表面的碱性基团参与了聚合反应,使尼龙 6 接枝到了碳纳米管的表面,导致了复合材料的韧性和硬度提高。

Haggenmueller 等<sup>[69]</sup>通过原位聚合法分别制备了碳纳米管/尼龙 6,6 复合材料,对碳纳米管分别进行了纯化处理、功能化修饰和表面活性剂修饰。结果表明,功能化后的碳纳米管在复合材料中有更好的分散性,且与聚合物之间有强的界面作用力。

Hu 等<sup>[70]</sup>采用原位聚合法制备了酰氯化碳纳米管/聚酰亚胺复合材料。结果表明,碳纳米管表面的酰基参与了反应形成了胺基化学键,通过聚合碳纳米管可以均匀分散在复合材料中,碳纳米管和聚合物基体之间有很强的作用力。

Du 等<sup>[71]</sup>采用通过原位聚合法制备了碳纳米管/聚芳醚酮复合材料。结果表明,修饰过的碳纳米管可以均匀分散在聚合物基体中,在碳纳米管的含量为 0.5% 时,复合薄膜具有透光性和良好的力学性能。

## 1.3 碳纳米管/聚合物复合材料的结构

### 1.3.1 碳纳米管/聚合物复合材料的形貌结构

在制备碳纳米管/聚合物复合材料中,由于碳纳米管自身的原因很容易团聚在一起,难以分散。因此,如何得到碳纳米管在聚合物基体中均匀分散是制备复合材料的首要条件。

Hu 等<sup>[72]</sup>采用原位聚合法制备了碳纳米管/聚酰亚胺复合材料。碳纳米管表面修饰后分别接枝上了酸基官能团和氨基官能团,结果表明,含有氨基官能团的碳纳米管在复合材料中的分散性高于含有酸基官能团的碳纳米管。

Kim 等<sup>[73]</sup>采用原位聚合法制备了单壁碳纳米管/尼龙 610 复合材料。通过透射电镜分析得知碳纳米管分散在聚合物基体中,尼龙 610 的分子链接枝在碳纳米管的表面上。通过原位聚合法能够制备出碳纳米管分散均匀的复合材料。

Gojny 等<sup>[74]</sup>通过透射电镜分析了碳纳米管在环氧树脂中的分散性,碳纳米管经过修饰后在其表面接枝上了氨基官能团。结果表明,胺化后的碳纳米管在环氧树脂中分散比较均匀,但是与基体树脂之间的界面作用力不是很强,在断裂处有拔出现象。

Wang 等<sup>[75]</sup>用表面活性剂包覆化学修饰过的碳纳米管,然后与丙烯腈/硫氰酸钠溶液通过水相沉淀聚合制备出碳纳米管/聚丙烯腈复合纺丝液。结果表明,原位聚合可以提高

碳纳米管在复合纺丝液中的分散性。

王川等<sup>[76]</sup>通过溶液共混法制备了多壁碳纳米管/芳纶 1313 复合薄膜。碳纳米管用混酸修饰后,分散在溶剂 N,N-二甲基乙酰胺中,再加入芳纶 1313,蒸发多余的溶剂得到复合薄膜。通过扫描电镜和透射电镜得到处理后的多壁碳纳米管在芳纶 1313 中分散比较均匀。

### 1.3.2 碳纳米管/聚合物复合材料的取向结构

碳纳米管的长径比很高,在外力的作用下很容易取向。特别是对于碳纳米管/聚合物复合纤维,纤维在成纤过程中需要经过多次拉伸,有利于碳纳米管在复合纤维中的取向。碳纳米管的取向也会影响到纤维中取向结构的变化。

Sreekumar 等<sup>[77]</sup>采用溶液共混法制备了单壁碳纳米管/聚丙烯腈复合纺丝液,通过干湿法纺丝得到复合纤维。用偏振拉曼光谱分析碳纳米管在复合纤维中的取向,X 射线衍射分析聚丙烯腈在复合纤维中的取向。结果表明,碳纳米管在复合纤维中比聚丙烯腈有更高的取向。

Hobbie 等<sup>[78]</sup>研究了在熔融剪切时碳纳米管在聚合物中的取向结构。结果表明,在低剪切速率下碳纳米管沿着剪切方向取向。

Wood 等<sup>[79]</sup>通过拉曼光谱来研究碳纳米管在聚合物基体中的取向。拉曼光谱显示碳纳米管在平行流动方向和垂直流动方向上有明显的不同,材料的拉曼位移与碳纳米管的取向程度有密切的关系。

### 1.3.3 碳纳米管/聚合物复合材料的晶态结构

碳纳米管的直径很小,为纳米尺寸,作为填料加入到聚合物中可起到成核剂的作用。在聚合物成纤过程中,聚合物大分子链随着牵伸的方向取向,伴随着结晶度的提高、构象的转变。而碳纳米管具有很高的长径比,被认为是刚性纳米材料,在牵伸力的作用下很容易取向,其取向也会影响到聚合物成纤过程中晶态结构的变化。

Wu 等<sup>[80]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚己内酯晶态结构的影响。等温 DSC 结果表明,含有羧基官能团的碳纳米管使复合材料中含有较多的异质成核结构,碳纳米管在含量较低时诱导了聚己内酯成核,而在含量高时又阻止了其成核。

Bhattacharyya 等<sup>[81]</sup>用熔融共混法制备了单壁碳纳米管/聚丙烯复合材料,研究了碳纳米管对复合材料结晶行为的影响。结果表明,碳纳米管的加入使聚丙烯的球径尺寸较纯聚丙烯小,球晶分布变窄,结晶晶型没有发生变化,这是由于碳纳米管在复合材料中起到成核剂的作用。

Trujillo 等<sup>[82]</sup>通过原位聚合制备了碳纳米管/聚乙烯复合材料。结果表明,碳纳米管加入后有利于聚乙烯成核,复合材料中的晶态结构比纯聚乙烯中的晶态结构稳定。

Xie 等<sup>[83]</sup>研究了多壁碳纳米管/超高分子量聚乙烯复合材料的结晶性能,发现随着碳纳米管的加入,复合材料的起始结晶温度向高温方向移动,使超高分子量聚乙烯的总结晶速率增加,当多壁碳纳米管含量低时,其使超高分子量聚乙烯的晶片厚度增加,含量高时阻碍了链段的运动,限制了晶片厚度的增加。

Saeed 等<sup>[84]</sup>通过原位聚合法制备了碳纳米管/尼龙6复合纺丝液,采用电纺丝得到复合纤维。结果表明,复合纤维中尼龙6的晶态结构中 $\gamma$ 晶态占主要部分。采用热压法制备的复合薄膜中, $\alpha$ 晶态占主要部分。

Vega 等<sup>[85]</sup>采用原位聚合法制备了多壁碳纳米管/高密度聚乙烯复合材料。通过分析得到碳纳米管在聚合过程中诱导了聚合物链的增长,起到成核剂的作用,但是其没有影响到复合材料在熔融过程中的状态变化。

## 1.4 碳纳米管/聚合物复合材料的性能

### 1.4.1 碳纳米管/聚合物复合材料的力学性能

碳纳米管具有很强的力学性能,加入到聚合物基体中可以得到性能更加优异的复合材料。因此被广泛地作为增强体加入聚合物中<sup>[86-92]</sup>。

Jin 等<sup>[93]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚对苯二甲酸乙二酯力学性能的影响。碳纳米管表面分别接枝上了酸基官能团和氨基官能团,结果表明碳纳米管的加入使复合材料的力学性能得到提高。当含有氨基官能团的碳纳米管含量分别为0.5%和2.0%时,复合材料的拉伸强度分别提高了350%和290%。

Zeng 等<sup>[59]</sup>研究了多壁碳纳米管对尼龙1010聚合物力学性能的影响,碳纳米管表面含有羧基官能团。结果表明,随着碳纳米管含量的增加复合材料的力学性能提高,而断裂伸长率降低。当碳纳米管的含量为30%时,复合材料的杨氏模量和储蓄模量分别提高了87.3%和197%。相对于熔融共混得到的复合材料,采用原位聚合法制备的复合材料具有更高的杨氏模量。

吴鹏飞等<sup>[94]</sup>研究了多壁碳纳米管对尼龙6纤维力学性能的影响。多壁碳纳米管氧化处理后,进行酰氯化处理,然后采用熔融共混法与氨基封端的尼龙6进行共混,并纺丝得到复合纤维。结果表明,当碳纳米管的质量分数为0.05%时,复合纤维的断裂强度和初始模量分别增加了60%和86%。

Gorga 等<sup>[95]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的影响。发现碳纳米管在复合材料中的取向有利于材料力学性能的提高,而且碳纳米管的长径比越大效果越好。当碳纳米管的含量为1wt%时,拉伸强度提高了170%,含量再增加时反而降低;碳纳米管含量为10wt%时,拉伸模量和拉伸强度最大,分别增加38%和25%。

Mo 等<sup>[96]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚酰亚胺力学性能的影响。碳纳米管采用混酸处理修





饰, 复合材料通过原位聚合法制备。结果表明, 在室温下复合材料的储蓄模量提高了 9 倍, 当碳纳米管的质量分数为 7% 时拉伸强度提高了 2 倍。

Guo 等<sup>[97]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚氨酯结构与性能的影响。结果表明, 当碳纳米管的质量分数为 1% 时, 杨氏模量和拉伸强度均提高了约 90%, 复合材料的断裂延长率提高了 500%。

### 1.4.2 碳纳米管/聚合物复合材料的电学性能

碳纳米管的碳原子之间是  $sp^2$  杂化, 且每个碳原子有一个未成对电子位于垂直于片层的 p 轨道上, 赋予其优良的导电性能。将碳纳米管加入到聚合物基体中, 可以提高复合材料的导电能力<sup>[98-107]</sup>。

贾志杰等<sup>[65]</sup>用原位聚合法制备了碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料, 当碳纳米管的含量为 7wt% 时, 材料的体积电阻率降低 3 个数量级, 表面电阻率降低了 4 个数量级。

高绪珊等<sup>[108]</sup>首先把碳纳米管与抗静电剂混合在一起制备出抗静电母料, 然后通过熔融共混法制备出碳纳米管/聚酯复合纤维。研究发现, 复合纤维具有良好的抗静电效果。

潘胜强等<sup>[109]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚氨酯复合超细纤维导电性能的影响, 采用静电纺丝技术得到了复合纤维, 并收集成无纺布薄膜。当碳纳米管的质量分数为 40% 时, 复合纤维的电导率提高了近  $10^{10}$  倍。

Maity 等<sup>[110]</sup>研究了单壁碳纳米管对聚 N-乙炔咪唑导电性能的影响。发现碳纳米管加入后使复合材料的导电性有明显的提高, 当碳纳米管的含量为 9% 时, 复合材料的电导率从原始的  $10^{-16} \sim 10^{-12}$  S/cm 提高到了  $10^{-6}$  S/cm。

Du 等<sup>[111]</sup>研究发现单壁碳纳米管的排列取向使单壁碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的导电性变差。多壁碳纳米管的含量为 2wt% 时, 排列取向膜的电导率为  $10^{-10}$  S/cm, 而未取向膜的电导率为  $10^{-4}$  S/cm, 这是由于排列取向造成单壁碳纳米管之间连接减少所致。

### 1.4.3 碳纳米管/聚合物复合材料的热学性能

Xu 等<sup>[112]</sup>研究了单壁碳纳米管对聚偏氟乙烯热性能的影响。随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的热膨胀系数降低, 热分解温度降低。在温度为  $25 \sim 150^\circ\text{C}$  之间时, 随着温度的升高热导性能提高。碳纳米管中的杂质和缺陷会影响到复合材料的热导性能。

Saeed 等<sup>[113]</sup>研究了碳纳米管对尼龙 6 热性能的影响。碳纳米管采用硝酸修饰后在其表面接枝上了羧基官能团, 结果表明, 复合材料中晶态结构的最大放热温度从纯尼龙 6 的  $189^\circ\text{C}$  提高到了  $195^\circ\text{C}$ 。

Qi 等<sup>[114]</sup>研究了多壁碳纳米管对聚苯胺热稳定性和玻璃化转变温度的影响。结果表明, 随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的热稳定性提高, 而玻璃化转变温度先提高然后降低。