

摘 要

碳纳米管极高的强度、韧性、弹模量及其纳米尺寸和极大的长径比，使其有望成为复合材料理想的增强体。同时，其优良的电导率、热导率、化学稳定性和热稳定性，也可能使复合材料多功能化。

本文采用溶胶-凝胶法制备了镍催化剂，在此基础上用化学气相沉积法高产率地制备了碳纳米管。采用混合酸回流的方法除去了产物中的杂质，获得了比较纯净的碳纳米管。同时具有氧化性质的混合酸对碳纳米管表面和端口具有一定程度的侵蚀，在碳纳米管表面和端口产生了许多缺陷和官能团，促进了碳纳米管对水和溶液的浸润性，这为进一步制备碳纳米管复合材料打下了基础。

采用溶液混合并用超声辅助分散的方法制备了碳纳米管/硅橡胶和碳纳米管/聚丙烯两种复合材料，并对所制备的复合材料的力学、电学、热学等性能进行了比较全面的研究。实验结果表明：碳纳米管的加入可以提高复合材料的强度、电学性能以及热稳定性。在碳纳米管含量较低的情况下就获得了力学性能和电学性能较好的复合材料。其中碳纳米管/硅橡胶复合材料的电阻率具有负温度系数效应和较好的力敏特性。碳纳米管在聚丙烯中起到异相成核作用，促使晶粒细化。碳纳米管的加入，不仅提高了复合材料的电导率，同时提高了其力学性能。碳纳米管/聚丙烯复合材料的电阻率具有正温度系数效应。特别是碳纳米管加入后，极大地提高了聚丙烯的热稳定性。聚丙烯的热失重率在碳纳米管含量很小的情况下可以降到原来的 1/10。

关键词：碳纳米管；复合材料；硅橡胶；聚丙烯；力敏；电阻率；温度系数

Abstract

The super high strength, ductility, Young's modulus nanometer scale and large aspect ratio of carbon nanotubes (CNTs) make it an ideal reinforcement additive for composites. At the same time, the good electrical conductivity, high thermal conductivity, good thermal and chemical stability of carbon nanotubes could make the composites versatile.

In this paper, the catalyst was first produced by sol-gel method and the carbon nanotubes were high yield synthesized by the catalytic chemical vapor decomposition method. In order to get rid of the impurity, the as-CNTs were refluxed by nitric acid and muriatic acid. After refluxing, the carbon nanotubes were completely purified, the end and wall of carbon nanotubes were attached with carboxyl and hydroxyl groups. These functional groups could make carbon nanotubes hydrophilic.

The carbon nanotube/silicone rubber and carbon nanotube/polypropylene composites were prepared by solution-evaporation method assisted by high-energy sonication. The mechanical, electrical and thermal properties of composites were investigated systematically. The results indicated that the incorporation of carbon nanotubes could enhance the strength, conductivity and thermal stability of composites. The resistivity of carbon nanotube/silicone composite showed strong negative temperature coefficient effect and were sensitivity to force. The carbon nanotubes enhanced the nucleation of polypropylene crystallization and made the crystal smaller and enen. The resistivity of carbon nanotube/polypropylene composite showed strong positive temperature coefficient. Very low concentration of carbon nanotubes could greatly enhance the thermal stability of polypropylene in nitrogen at high temperature.

Key Words: Carbon Nanotube; Composite; Silicone Rubber; Polypropylene; Force Sensitivity; Resistivity; Temperature Coefficient

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：张刚 日期：2004年5月24日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密 ，在_____年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：张刚 日期：2004年5月24日
导师签名：陈伟 日期：2004年5月25日

第1章 碳纳米管复合材料概述

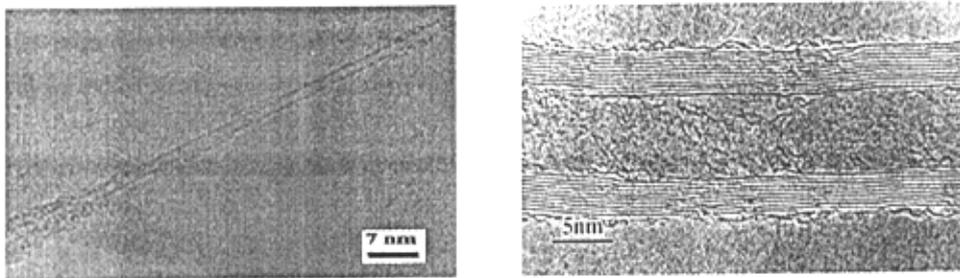
1.1 纳米复合材料简述

纳米复合材料是分散相材料至少在一维方向上是纳米尺度（100nm）的复合材料。纳米复合材料由于其分散相的纳米尺度效应，大的比表面积以及强的界面相互作用和独特的物理化学性能，使纳米复合材料具有优于相同组分常规复合材料的物理化学性能，同时又可用来制备多种功能复合材料。如制备磁性、光吸收、热阻、化学活性、生物活性的复合材料等。因此，纳米复合材料越来越受到人们的关注，被认为是21世纪最有前途的材料之一。

碳纳米管（CNTs）作为一种新型的自组装单分子材料，其管径为纳米级，比微米级碳纤维小三个数量级，长径比大于1000，六边形结构完美，质量轻，已吸引了各国的关注。到目前为止，有关碳纳米管制备、表征及性能方面已进行了大量研究，已经发现碳纳米管在量子导线、电子器件、储氢储能材料、复合材料、催化剂载体等领域有广泛的应用前景。在碳纳米管众多的应用前景中，利用碳纳米管制备超强或功能复合材料最有可能首先在实际应用中取得突破。

1.2 碳纳米管的结构

1991年，日本NEC公司的Iijima^[1]博士用真空电弧放电蒸发石墨电极，对阴极沉积物进行高分辨电镜进行观察时，在沉积物中发现具有纳米尺寸的碳的管状物——碳纳米管。碳纳米管是由单层或多层石墨平面卷曲而成的无缝管状结构，管壁一般由碳六边形环构成。此外，还有一些五边形碳环和七边形碳环可以使碳纳米管顶端封闭或发生弯曲。根据管壁层数的不同，可将碳纳米管分为单壁碳纳米管



a) 单壁碳纳米管

b) 多壁碳纳米管

图 1.1 碳纳米管的高分辨电镜像^[2]

(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)。碳纳米管的管径一般为几到几十纳米(如图1.1),长度约几到几百微米。

图1.2为碳纳米管的平面结构示意图,它是由碳原子轨道作 sp^2 杂化而成的二维六角网面,任一格点可以用格矢 $\vec{C}_k = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ 表示(m, n 均为整数, \vec{a}_1, \vec{a}_2 为石墨平面基矢)。根据不同的卷曲方式碳纳米管可用(n, m)这对整数来描写,这对整数一经确定,碳纳米管的结构就完全确定^[3]。当 $n = m$ 时称为扶手椅型

(armchair);当 $m = 0$ 时称为锯齿型(zigzag);其它的则为手型(chiral)。多壁碳纳米管则是由若干个单层管同心套迭而成,它的层片间距约为0.34nm,比石墨的层片间距0.335nm稍大。由于管径和卷曲方式的不同,碳纳米管可以是金属性的也可以是半导体性的。当 $n - m = 3r$ (r 为整数)时,碳纳米管是金属性的,否则是半导体性的。对单个的碳纳米管,大约2/3的单壁纳米管属于半导体型(图1.2中●),1/3属于金属型^[3](图1.2中⊙)。至于多壁纳米管,由于各层壳的性能的叠加,难以做出明显区别,但大体上是金属型^[2]。

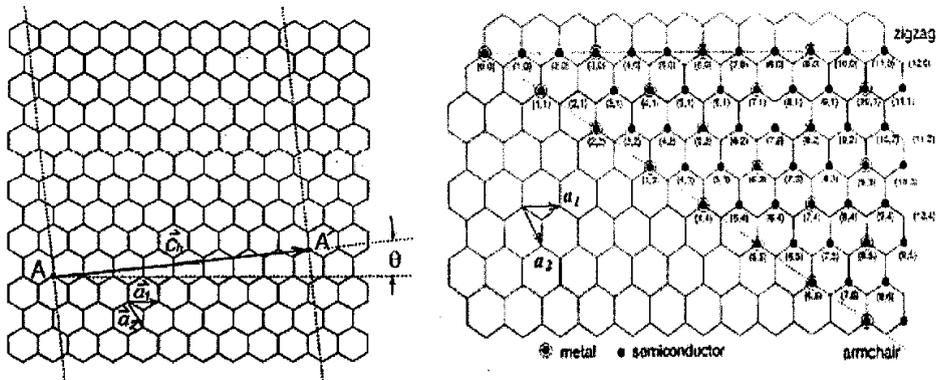


图 1.2 碳纳米管的平面结构^[3]

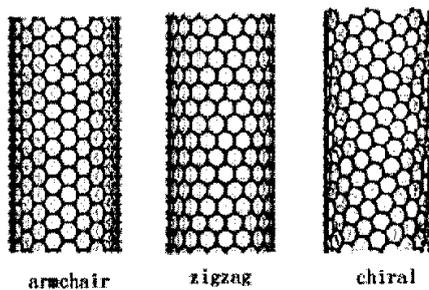


图 1.3 碳纳米管的卷曲结构^[2]

1.3 碳纳米管的制备和性能

碳纳米管作为典型的一维纳米材料自发现以来就受到了各个领域科学家的关注。人们在研究碳纳米管性质的同时，对其制备方法也进行了探索。早期的制备方法获得的产物当中碳纳米管含量极低，只有毫克量级，限制了其研究及应用。经过对各种制备方法的摸索与改进，现在，碳纳米管的日产量已经可以达到公斤级。目前，大规模生产碳纳米管主要有三种方法：

1.3.1 石墨电弧法

电弧法^[1,4]是最早、最典型的碳纳米管制备方法，碳纳米管正是在电弧法中被首次发现的。该方法主要以掺有过渡族金属或氧化物为催化剂的石墨为电极，在惰性气体环境中，电弧放电，阳极石墨被蒸发消耗，同时在阴极石墨上沉积碳纳米管。其生长机理被认为是^[5]：在电弧放电条件下，两电极间充满浓度很高的等离子体，对两电极空间起屏蔽效应。阳极由于受到电子轰击和等离子体辐射，其温度很高（比阴极要高），蒸发石墨电极而形成自由碳原子，在温度低的阴极表面上沉积。阴极表面较高的电压降产生的电场对碳管的开口生长起稳定作用并诱导碳纳米管生长。当电流局域受到扰动变化时，就导致了五边形环和七边形环的出现，因而形成弯曲或封闭端。电弧法具有简单、快速的特点，而且制得的碳纳米管较直、较细，但由于电弧温度高，碳纳米管容易烧成束，难于分离和提纯。

1.3.2 激光蒸发石墨法

激光蒸发石墨法^[6,7]是在惰性气氛中利用激光的高能量蒸发含有金属催化剂的石墨靶来获得碳纳米管。该方法中碳纳米管的生长原理^[8]是石墨在激光作用下产生大量的碳原子簇和碳原子簇碎片，其中环状碳原子簇的原始结构决定了碳纳米管的管状结构，以某一碳原子环簇为起点结构，其它碳原子簇聚集其上而使碳纳米管不断生长。这种方法得到的碳纳米管结构完整，缺陷比较少，适合生长单壁碳纳米管，但成本高，产率低。

1.3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法^[9-12]是利用纳米尺度的过渡族金属或其氧化物为催化剂，在相对较低的温度下（600-1000℃）热解含碳的源气体（甲烷、乙炔、乙烯、丙烯、苯和CO等）来制备碳纳米管。催化剂的制备工艺和热解条件的控制是影响碳纳米管产量和纯度的关键，尤其是碳纳米管的直径很大程度上依赖于催化剂颗粒的成分和直径^[12]。化学气相沉积法制得的粗产品中碳纳米管管径不均匀，存在较多的结晶缺陷，石墨化程度较差，常常发生弯曲和变形，并且端口和管中往往会包有催化剂颗粒。这些对碳纳米管的力学性能及物理化学性能都会有不良的影响，并

且给分离和提纯带来了困难,因此采取一定的后续处理是必要的。如通过高温退火处理可消除部分缺陷,使碳纳米管变直,石墨化程度提高^[13]。由于该方法产率高,生产过程适合批量制备,特别是它可以通过调整催化剂及合成条件来达到控制碳纳米管的形貌和结构,因而受到广泛的关注。关于化学气相沉积法制备碳纳米管的生长机理,目前普遍的观点认为CNTs的生长分为两个步骤:首先吸附在催化剂上的碳氢分子裂解产生碳原子,然后碳原子通过扩散到催化剂另一面析出形成CNTs。依据催化剂颗粒与衬底结合力强弱的不同,碳纳米管可能按顶端生长方式生长(Tip Growth),也可能按底端生长方式生长(Root Growth)^{[[14, 15]]}(如图1.4)。

碳纳米管被发现以来,尽管其制备技术取得了很大的进展和突破,但要真正要付诸实际应用仍有许多关键的技术问题需要解决。如低成本,宜于大规模工业化生产;实现碳纳米管的结构生长可控,制备管径、长度分布均匀,螺旋度相同的单壁碳纳米管或多壁碳纳米管;制备具有特殊结构和性能的碳纳米管以应用于纳米电子器件以及提高碳纳米管的纯度以简化提纯工艺等,还需要做许多工作。

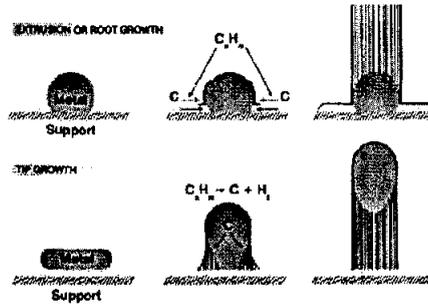


图 1.4 碳纳米管化学气相沉积法生长模型^[14]

1.3.4 碳纳米管的性能

由于碳纳米管是由单层或多层石墨平面卷曲而成的无缝管状结构,缺陷很少,而石墨平面中C—C键是自然界最强、最稳定的化学键之一,因而赋予碳纳米管极高的强度、韧性及弹性模量。理论估计其杨氏模量高达5TPa^[16],实验测得平均为1.8TPa^[17],比一般的碳纤维高一个数量级,与金刚石的模量几乎相同,为已知的最高材料模量;弯曲强度14.2GPa,所存应变能达100KeV,是最好微米级晶须的两倍^[18],其弹性应变可达5~18%,约为钢的60倍^[19];抗拉强度为钢的100倍;密度约为1.2~2.1g/cm³,仅为钢的1/6~1/7。碳纳米管具有极好的韧性,在垂直于轴向施加压力或弯曲碳纳米管时,外加压力超过Euler强度极限或弯曲强度时,碳纳米管不会断裂而是发生大角度弯曲,弯曲的角度超过110°(如图4.15),当外力释

放后碳纳米管又恢复原状^[20]。

碳纳米管耐强酸、强碱，在空气中973K以下基本不被氧化，在真空状态下可以在2800℃下保持稳定^[2]，具有很好的热稳定性。其轴向电导率可达 10^3S/cm ，能够通过的电流密度达 $10^9\text{--}10^{10}\text{A/cm}^2$ ，是铜的1000倍^[21]，并且在该电流密度下，250℃下两周，碳纳米管的结构和电阻仍然没有明显变化。热导率达到 6600 W/mK ，与金刚石相当^[22]。因此，利用碳纳米管制备复合材料，在力学性能增强的同时，还可以赋予复合材料其它优异的性能，有希望制备出轻质高强同时兼具功能特性的新型复合材料。

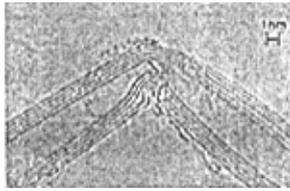


图 4.15 碳纳米管的大角度弯曲的电镜照片^[20]

1.4 碳纳米管的纯化、修饰与改性

1.4.1 碳纳米管的纯化

用各种方法制备的碳纳米管产物中，常常伴生有大量杂质—碳纳米颗粒、无定型碳颗粒、石墨碎片、催化剂颗粒等。这些杂质很难用常规的方法将其与碳纳米管分离，因而大大限制了对碳纳米管的研究和利用。为了获得干净的碳纳米管，必须对其进行纯化。

碳纳米管的纯化主要是采用合适的氧化剂，利用氧化剂对碳纳米管、碳纳米颗粒以及石墨碎片之间的氧化速率不一致将生成物中的杂质氧化。碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成，其两端由五边形、六边形、七边形碳原子环组成的半球形帽封闭。碳纳米管的制备过程中会有碳纳米颗粒、无定形炭等粘附在碳纳米管壁四周，它们有着和封口相似的结构。六元环与五元环、七元环相比，没有悬挂键，比较稳定。在氧化剂存在的情况下，五元环和七元环会首先被氧化。

目前碳纳米管纯化主要有空气氧化法^[23, 24]、二氧化碳氧化法^[25]、酸氧化法^[26, 27]、电化学氧化法^[28]等。空气氧化法、二氧化碳氧化法的选择性较差，碳纳米颗粒被氧化侵蚀的过程要持续一个较长时间，而且纳米颗粒与纳米管交织在一起，当碳纳米颗粒被全部氧化时，多层碳纳米管的管壁也被氧化侵蚀掉，最后剩下单层的碳纳米管，碳纳米管的损失率太高，几乎达到 99%^[23]。现在普遍采用的是酸氧化法，即

利用不同浓度的硝酸、硫酸或二者的混合物，在超声辅助的情况下静态浸泡或回流，可除去大部分杂质。但有少量催化剂颗粒是包裹在碳纳米管内，即使经酸浸泡也很难被彻底清除，这也是一个困扰碳纳米管纯化的问题。但经高温处理后，可以使碳纳米管内的金属或氧化物催化剂颗粒汽化^[13]。

1.4.2 碳纳米管的修饰及改性

碳纳米管长径比大，表面能大，极容易发生团聚，影响它在溶液或复合材料中的均匀分散。同时其表面完整光滑，悬挂键极少，很难与基体键合，因而复合材料达不到理想的性能。为了提高碳纳米管的分散能力，增加其与基体的界面结合力，需要对碳纳米管的表面进行改性。主要是降低碳纳米管的表面能，消除其表面电荷，提高其与基体的亲和力，减弱其表面极性。以下是几种常见的改性方法

(1) 机械改性 将碳纳米管进行球磨，碳纳米管被打断变短，断口处的活性点增加^[29]。

(2) 化学改性 利用化学手段处理 CNTs，在 CNTs 上获得某些官能团，改变其表面性质以符合某些特定的要求(如亲水性,生物相容性等)。如将碳纳米管经过硝酸浸泡或回流后，就可以得到开口的碳纳米管，其表面结构也发生了变化。红外谱图显示其表面和开口产生大量-COOH 和-OH 官能团^[30]，这将极大地改善碳纳米管在溶液中的润湿性。也可以利用化学反应在 CNTs 表面引入其它官能团。

Haddon^[31]等用十八胺与碳纳米管进行反应，在世界上首次得到了可溶性的碳纳米管。这种碳纳米管可溶于多种有机溶剂，为碳纳米管的应用开辟了新的领域。Michael^[32]等将碳纳米管与功能化的冠醚反应，反应后的碳纳米管可溶于水以及其它十多种有机溶剂，并且其在水及甲醇中的溶解能力达到了 1g/ml 左右。TEM、AFM、NMR 显示，碳纳米管开口处的羟基与功能化的冠醚上的氨基发生了键合。碳纳米管还可以与葡萄糖胺反应，碳纳米管还可以与葡萄糖胺之间形成胺键。接枝后的碳纳米管在水溶液中的溶解能力大约为 0.1-0.3mg/ml^[33]。化学改性一个特别吸引人的地方就在于改性后的 CNTs 可以保持其结构的完整性。

(3) 表面覆盖改性 在 CNTs 表面均匀包覆一层其它物质，使其表面性质发生变化。如采用电化学方法将导电高聚物如聚吡咯、聚苯胺均匀沉积在碳纳米管上^[34,35]，这种碳纳米管具有良好的机械强度、导电性能和导热性能。也可以利用电镀或化学镀的方法在碳纳米管表面沉积镍、铜、银等金属或合金^[36,37]。包覆后的碳纳米管的矫顽力和电磁波吸收性能有较大提高，可望用在高密度磁记录材料和吸波材料中。同时在制备碳纳米管金属基复合材料中，包覆金属后的碳纳米管，其金属包覆层可以阻止碳纳米管在高温下与基体金属反应形成界面脆相，有望解决困扰碳纳米管金属基复合材料的难题。

(4) 高能改性 利用高能量电晕放电、紫外线、等离子等在 CNTs 表面上引入官能团。如利用辉光等离子技术对碳纳米管进行活化,可以得到表面还含有醛基的碳纳米管^[38]。若采用电子束照射碳纳米管,可以在碳纳米管表面引入点缺陷^[39]。碳纳米管几乎没有顺磁性,但经电子束照射后,顺磁性明显增强。

1.5 碳纳米管复合材料的研究进展

1.5.1 碳纳米管/金属基及碳纳米管/陶瓷基复合材料

碳纳米管复合材料的研究最早始于金属基复合材料。主要是将碳纳米管和金属粉混合后热压,如CNTs/Al^[40,41]、CNTs/Ti^[42]、CNTs/Cu^[43]等复合材料。这些复合材料的研究取得了一定的成果,如用CNTs作增强纤维的铜基复合材料其耐磨性远远大于铜轴承^[43]。但在改善基体材料的力学性能方面进展有限,因为CNTs与金属在高温复合过程中已化合形成脆性的界面^[41],削弱了两者之间的连接。同时由于碳纳米管的尺寸比金属晶格的尺寸大,碳纳米管无法进入晶粒内部,被排斥在晶界上。当碳纳米管含量超过3wt%时就在晶界上团聚成团,降低基体的强度。采用高温热压法制备碳纳米管/陶瓷复合材料的研究也进行过尝试,由于致密度不高,复合材料的力学性能提高不明显,但却获得了导电性能^[44]。考虑到碳纳米管与聚合物分子链具有相似的结构,近年来碳纳米管复合材料的重点已转移到碳纳米管/聚合物复合材料方面。

1.5.2 碳纳米管/聚合物基复合材料的制备及性能

1.5.2.1 碳纳米管/聚合物基复合材料的制备

目前碳纳米管/聚合物基复合材料的研究主要集中以下几个方面:(1)碳纳米管在各种聚合物中的取向性、分散性对复合材料力学性能的影响;(2)研究碳纳米管和聚合物之间相互作用力和载荷的有效转移对复合材料的力学性能的影响及其表征手段;(3)对碳纳米管/聚合物纳米复合材料的力学性能进行理论计算和模拟。

碳纳米管/聚合物复合材料的合成方法通常有两种:一种是在CNTs存在下的原位聚合^[45,46],该方法是利用CNTs表面的官能团参与聚合,或利用引发剂打开CNTs的 π 键,使其参与聚合而达到与有机相的良好相容;另一种是物理共混(包括溶液共混和熔融共混)^[47,48],它是利用CNTs上的官能团和有机相的亲合力或空间位阻效应来达到与有机相的良好相容。

1.5.2.2 碳纳米管/聚合物基复合材料的性能

碳纳米管侧壁碳原子的 SP^2 杂化形成大量离域的 π 电子,这些电子可以被用来

与含有 π 电子的共轭聚合物通过 $\pi - \pi$ 非共价键作用相结合, 制备碳纳米管/聚合物功能复合材料。

Ago 等^[49]制备了 SWNT/PPV 复合材料制备了聚合物光电器件, 其光子效率达到标准 ITO (Indium Tin Oxide) 的 2 倍。Curran^[50]等将单壁碳纳米管加入共轭发光聚合物 PmPV 中, 发现 10wt% 碳纳米管使 PmPV 的导电性能提高了 10 个数量级, 并且这种复合材料具有非线性光学性能, 在电流激发下能够发光, 可以用来制作发光二极管。

利用碳纳米管优异的导电性能可以制备抗静电材料。要使复合材料导电, 用一般添加剂, 如金属粉、碳黑、碳纤维等, 导电填料加入的量, 以致于会影响材料的性能, 如降低强度、韧性、加工性和表面外观。碳纳米管的纳米尺寸、优异的电导率, 加之其极大的纵横比, 相互之间容易形成网络结构, 在较低含量时就可以极大地提高聚合物的电导率, 使聚合物达到抗静电或导电的要求, 而不影响聚合物的其它性能。

Musa^[51]制备了聚(3-octylthiophene)/碳纳米管复合材料, 发现碳纳米管加入后, 复合材料的电导率提高了 5 个数量级, 并且复合材料的硬度和稳定性都得到了提高。Harry^[52]制备了单壁碳纳米管/苯乙烯-异戊二烯复合材料, 8.5wt% 的碳纳米管就使复合材料的电阻率下降了 10 个数量级。Sandler^[46]用未处理过的碳纳米管作为环氧树脂的填料, 研究表明, 不到 0.1vol% 的碳纳米管就使复合材料的电导率升至 10^{-2} S/m, 而基体的力学性能基本不受影响。

日本三菱化学公司采用直接分散法已成功工业化含纳米碳管的聚碳酸酯纳米复合材料, 商品名为 Hypersite W1000^[47]。复合材料物性如下: 密度 1.3g/cm^3 , 拉伸强度 60MPa, 断裂伸长率 80%, 弯曲强度 100MPa, 弯曲模量 2.5GPa, Izod (悬壁梁) 缺口冲击强度 150J/m, 热变形温度 158°C (0.45MPa 下) 和 145°C (1.81MPa 下), 体积电阻 $10^3 - 10^{11}\ \Omega \cdot \text{cm}$, 表面电阻 $10^4 - 10^{12}\ \Omega$ 。特别是纳米碳管含量小的牌号, 由于其电阻率小, 并且制品表面极为平滑和均一, 很少发生所谓的粒子脱落, 是理想的高性能抗静电材料。

碳纳米管要作为增强材料必须很好的分散在聚合物基体当中并且与之进行良好的粘接, 这样才能使负载转移到管上, 而不发生表面滑动。可用化学方法在管上引入“缺陷”或官能团, 使之能与聚合物很好地结合。在碳纳米管/聚合物基复合材料当中, 碳纳米管承受载荷, 并且由于其极高的比表面积, 以及与基体之间的相互作用, 可以减少聚合物分子链的运动, 因此提高了聚合物的力学强度。

Gong 等^[53]研究表明非离子表面活性剂可促进 CNTs 在 EP 中分散并改变 CNTs 和 EP 间的界面能, 有助于提高复合材料的弹性模量和玻璃化温度。CNTs 含量为 1wt% 时, 复合材料的弹性模量提 30%。

Arif^[54]等用 layer-by-layer 法制备了碳纳米管/polyelectrolyte (聚电解质)

复合材料薄膜。该方法可以使碳纳米管在聚合物中的最大含量达到50wt%并且分散性仍较好,其抗拉强度与陶瓷接近。

Qian^[55]等采用溶液蒸发法并用微型双螺杆挤出机制备了碳纳米管/聚苯乙烯薄膜,发现1wt%的碳纳米管就能使薄膜的弹性模量提高36%-42%,撕裂应力提高25%。

Allaouia^[56]制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料,1wt%和5wt%的碳纳米管使复合材料的杨氏模量和屈服强度分别提高2倍和4倍。同时4wt%的碳纳米管使复合材料的电导率提高了9个数量级,由绝缘体变成导体。

Andrews^[57]将5wt%的单壁碳纳米管分散在沥青中,制备了含碳纳米管的沥青基碳纤维,所得复合材料的拉伸强度、弹性模量和电导率与未添加碳纳米管的沥青碳纤维基体相比分别提高90%、150%、340%,这为设计和制备硬度高又柔软的碳纤维提供一个新的方法。

碳纳米管在聚合物中的取向对复合材料的微观力学性能也有较大的影响。如含5wt%碳纳米管的聚苯乙烯薄膜中,定向碳纳米管/聚苯乙烯复合材料比无序分散的碳纳米管/聚苯乙烯复合材料的弹性模量高5倍,其储能模量比基体提高了49%,并且屈服强度和极限强度都比基体提高很多。而碳纳米管无序分散时,复合材料储能模量仅比基体提高10%^[55]。

1.5.3 碳纳米/聚合物基复合材料的界面

碳纳米管与聚合物基体界面结合的好坏严重影响复合材料的力学性能。界面结合的情况可通过SEM照片来反映。同时碳纳米管受力时,其原子间距将会发生变化,导致其特征Raman谱线会发生变化,碳纳米管受力越大,其Raman谱线的偏移也就越大^[58]。因此可以测量复合材料中碳纳米管Raman谱线的变化来判断碳纳米管与基体之间的力传递效果。

Wagner^[59]等观察到在热应力下,多壁碳纳米管的Raman谱线会往低频方向发生 6cm^{-1} 的移动,产生所谓的“红移”。单壁碳纳米管的Raman谱线移动更多。他们通过喇曼谱研究了聚合物复合膜中碳纳米管在拉伸下的断裂行为,测得聚合物/碳纳米管界面的应力传递能力达到500MPa以上,至少比传统的碳纤维增强复合材料应力传递能力高出10倍,界面的作用里主要为化学键合。分子动力学模拟和弹性散射计算^[60]表明:碳纳米管与聚合物的界面处存在静电和van der Waals相互作用,碳纳米管/PS界面的应力传递约为160Mpa,比传统的碳纤维/聚合物界面应力传递高得多。复合材料的破坏主要是因为增强体和基体的热膨胀系数不匹配所致。

O. Lourie^[61]研究了单壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的断裂情况。TEM像表明复合材料在拉力下被破坏时,碳纳米管发生了断裂。由于碳纳米管管壁比石墨层

的 sp^2 杂化键具有更高的活性,更易与基体键合,因而碳纳米管与环氧树脂基体结合牢固。但D. Qian^[62]的研究表明,在1wt%多壁碳纳米管/聚乙烯复合材料当中,碳纳米管与基体并没有键合,在断裂面上多数碳纳米管实际上被拔出,只有少数碳纳米管发生断裂。当碳纳米管的轴向平行于拉力的方向时,碳纳米管容易发生所谓的sword-in-sheath拔出,当碳纳米管的轴向垂直于应力方向时,容易发生断裂。碳纳米管的sword-in-sheath拔出是由于其层状管壁层与层之间的力较弱,当有外力与其轴向平行时,层间容易发生滑动^[63]。

1.5.4 碳纳米管/聚合物基复合材料的应用前景

将碳纳米管均匀地分散到基体特别是聚合物当中,可获得强度更高并具有导电性能的复合材料。由于碳纳米管复合材料具有良好的导电性能,不会象绝缘塑料产生静电堆积,因此是静电喷涂、静电消除、晶片加工、磁盘制造及洁净空间等领域的理想材料。

由于特殊的结构和介电性质,碳纳米管表现出较强的宽带微波吸收性能,它同时还具有重量轻、导电性可调变、高温抗氧化性能强和稳定性好等特点,是一种有前途的理想的微波吸收剂,可用于隐形材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料。

用碳纳米管与聚合物骨架制作的复合材料,在其断裂前的变形率可达15%,传统的碳纤维/聚合物复合材料只有1%左右,这是对碳纤维制品的很大改进。并且这种复合材料易于加工成型,非常适合制作各种运动器材。

用碳纳米管作为复合材料的增强相,不仅力学性能优良,而且可改善由于碳纤维复合材料各向异性的问题,并进一步降低复合材料的密度,这对于航空工业具有很大的吸引力。

总之,高性能碳纳米管复合材料的研究已成为碳纳米管的一个极为重要的应用研究方向,具有重要的基础理论研究意义和广泛的应用前景。

1.6 本研究的意义、目的及内容

理论研究表明,纳米材料可以大幅度地提升聚合物材料的性能。但到目前为止,用碳纳米管作为增强相制备复合材料的研究虽然取得了一定的成果,但在改善材料的性能方面进展有限。碳纳米管聚合物基复合材料的发展水平仍处在实验室研究或专利阶段,工业化的项目不多,还有许多问题亟待研究和解决。如碳纳米管复合材料的制备技术,增强机制和界面的相互作用机理等内容还需要在理论和实践上做大量细致的研究工作。

硅橡胶具有优异的耐热性、耐寒性、电气特性等,是可以在-60~250℃获得应用的胶种。以Si-O键为骨架的硅橡胶与一般以C-C键为骨架的橡胶相比,具有体积电阻率小、硬度低、耐高低温、耐老化等特点,而广泛应用于电子元件和电

磁屏蔽制品等方面。

聚丙烯作为通用塑料,因其物美价廉,在塑料工业中占据着越来越重要的位置,为了拓宽其应用范围,对聚丙烯的改性一直是塑料工业发展的重要内容之一。利用碳纳米管来改性聚丙烯塑料,是一种新的尝试。利用碳纳米管的优异的综合性能,将可能实现其工程化和功能化,得到一种全新的高性能纳米塑料。因此,此项研究具有重要的理论意义和广泛的应用前景,因而到了国家自然科学基金的资助。

本项目选择硅橡胶基和聚丙烯基复合材料作为研究对象,从碳纳米管的纯化、分子尺度上的改性及修饰,到碳纳米管的分散、界面结构及特性、纳米尺度的复合技术、功能设计、成型工艺及性能的测试和分析等仔细的研究,力求找到一条制备高性能碳纳米管复合材料的有效技术路线,并探索解决纳米复合材料中团聚和相分离关键技术和瓶颈问题的有效途径。

本文主要以化学气相沉积法制备了碳纳米管,分别以室温硫化硅橡胶和聚丙烯为基体,采用溶液混合的方法制备了碳纳米管/硅橡胶、碳纳米管/聚丙烯复合材料。研究了碳纳米管含量对复合材料力学性能、导电能力以及热稳定性的影响,在以上工作的基础上,采用基于剪切迟滞模型的无序短纤维增强复合材料模型对实验结果进行了验证,同时计算了复合材料的界面结合强度。

第 2 章 碳纳米管/硅橡胶复合材料

2.1 前言

导电高分子复合材料是高分子功能材料的重要研究课题之一。所谓的导电高分子复合材料是高分子材料与导电填料混合构成的一种功能高分子材料。作为一种新型的功能复合材料具有质量轻，易于加工成型，成本较低，宜于大规模生产等特点，因而广泛应用于抗静电、自控温发热材料、电流过载保护、电磁屏蔽、电子元器件、压（拉）力传感器等方面。在这些导电高分子复合材料中，通常用导电物质（如金属粉末、石墨、碳纤维、碳黑、氧化物等）作为填料^[64-67]。但要使复合材料达到一定的导电性能，这些传统填料的用量大，不可避免地影响了复合材料的力学性能和加工性能。

自 Iijima^[1]发现了碳纳米管以来，碳纳米管作为典型的一维纳米材料，极大的长径比，极高的弹性模量和弯曲强度，耐强酸，强碱，耐高温，优良的电导率以及热导率使得其可能成为理想的复合材料增强体，并受到了广泛的关注^[16-22]。但应用碳纳米管作为橡胶增强相的研究却少有报道。考虑到硅橡胶具有较好的耐热性、耐寒性、电绝缘性能以及密封性能，我们采用碳纳米管作为填充物制备了碳纳米管/硅橡胶复合材料并对其性能进行了研究。

2.2 实验部分

2.2.1 碳纳米管的制备及纯化

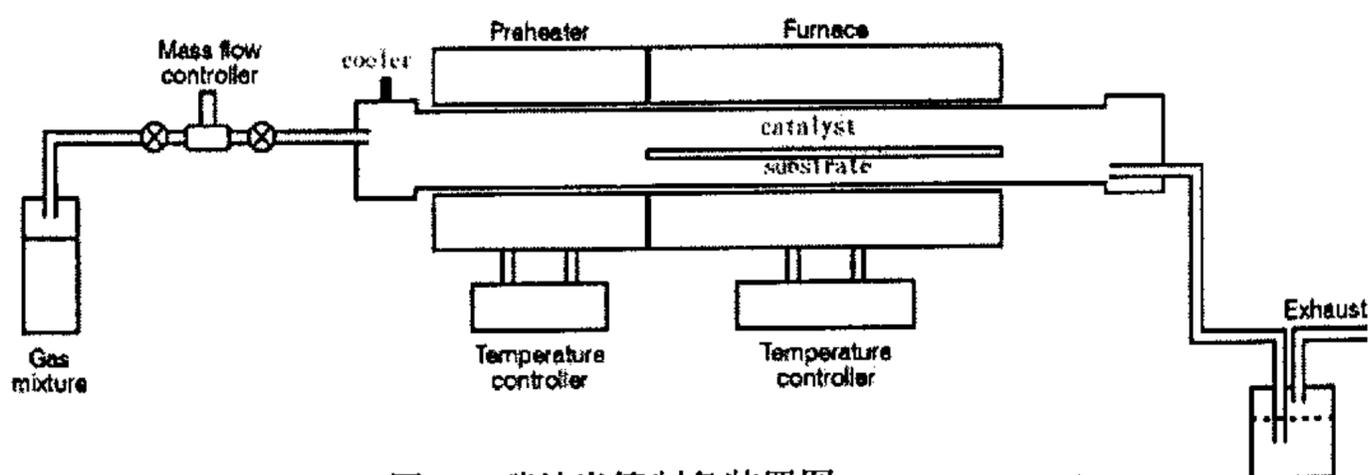


图 2.1 碳纳米管制备装置图

碳纳米管制备装置如图 2.1 所示。我们采用溶胶—凝胶法制备了 Ni 催化剂，将 Ni 盐制备成粘稠状溶胶，干燥烧结后研磨，即得到所需催化剂。将催化剂均匀洒在钼衬底上，对卧式不锈钢炉升温 and 通 N_2 气，当炉温升至 $750^\circ C$ 时，将催化剂

放入炉中并使炉内温度稳定，再通入 C_2H_2 ，反应 30 分钟，即可生长出碳纳米管。

由于产物中含有杂质较多，我们采用混合酸回流的办法来去除杂质。首先将含碳纳米管的原始产物放入 3mol/L 的硝酸溶液中，超声（Bransan BUG25-06 超声波发生器）分散 30min。然后置于三口瓶中并用磁力搅拌器搅拌回流 2h，过滤、去离子水冲洗；将经硝酸处理后的产物再放入 5mol/L 盐酸中继续超声 30min，并回流 2h，过滤并用去离子水冲洗至 PH=7，烘干即得到纯净的碳纳米管。

2.2.2 原材料

GMX332 型室温硫化硅橡胶，成都晨光化工研究所
 交联剂，正硅酸乙脂，成都晨光化工研究所
 促进剂，二月桂酸二丁基锡，成都晨光化工研究所
 二甲苯，化学纯，湖南师大试剂厂
 碳纳米管（自制）

2.2.3 复合材料试样的制备

将碳纳米管加入到适量二甲苯中，超声分散 30min。将液体硅橡胶加入到含碳纳米管的二甲苯溶液中，充分搅拌溶解后继续超声 30min。然后迅速脱去混合溶液中的二甲苯，加入交联剂，搅拌均匀，装模。待完全硫化后，制成 50.0mm×20.0mm×5.0mm 条状样品进行测试。

2.2.4 复合材料性能测试

2.2.4.1 复合材料的形貌

用 JEOL-5600 型扫描电子显微镜观察复合材料的断面，试样为拉断后新鲜的断面喷金。

2.2.4.2 体积电阻 (ρ_v) 的测定

体积电阻率 $\rho_v \geq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时，用 ZC36 型超高电阻测试仪（上海精科第六仪表厂）测定，装置如图 2.2 所示。在两电极之间嵌入一试样并用导电银胶粘接。施于两电极上的直流电压与流过它们之间试样体积内的电流之比称为体积电阻 R_v 。由 R_v 及电极和试样尺寸可以算出体积电阻率 ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

$$\rho_v = R_v S / d \quad (2.1)$$

其中： S 为测量电极面积 (cm^2)， d 为试样厚度 (cm)， R_v 为体积电阻 (Ω)

$\rho_v < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时，以导电银胶粘接铜片作为电极，用 DT930F 数字万用表（深圳中佳滨江仪器仪表厂）测定。

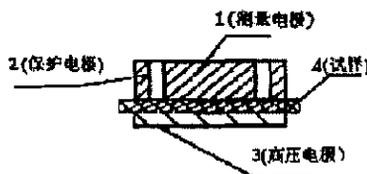


图 2.2 体积电阻率测试装置

2.2.4.3 复合材料的力学性能测试

在 WDW-100 微机控制万能试验机(上海申力实验机厂)上测试材料的力学强度, 拉伸速度为 10.0mm/min, 拉伸强度取拉伸过程中最大值, 断裂伸长率为拉断时的形变值。

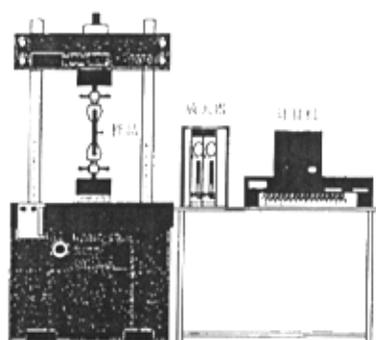


图 2.3 拉伸实验装置图

2.2.4.4 电阻率—拉力关系测定

分别测定导电硅橡胶的电阻率与载荷的关系及电阻率在加载后随时间的变化并绘制曲线, 图中的点是每隔 1min 的测试值。

2.2.4.5 电阻—温度曲线测定

将试样置于恒温干燥箱内, 测温点恒温 20min 的条件下, 分别记录电阻和温度值, 并绘制电阻—温度曲线。

2.2.4.6 DSC 测试

用 Perkin-Elmer DSC 进行 DSC 测定 (样品重量约 10mg), 气氛: 空气, 升温速度: 15°C/min, 温度范围: 50—500°C。

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化剂的制备

称量一定比例的柠檬酸、硝酸镁、硝酸镍，用去离子水配制成溶液。此时，无论是 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 还是 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，都和柠檬酸高度互溶，形成一个液态、分散高度均匀的溶液，此过程为溶胶过程。将该溶胶在适当温度下加热使水分蒸发，当溶液变成深绿色胶状时，再将其置于真空干燥箱中并抽真空，则胶状物迅速膨胀并干燥，形成非常蓬松、浅绿色的泡沫状固体，此过程为凝胶过程。将凝胶干燥后的泡沫状物质放入马弗炉中于 700°C 下烧结 6h，充分研磨后即可得到所用催化剂。

由于 NiO 和 MgO 同属于面心立方结构， Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 不仅价态相同，它们的离子半径也很接近（分别为 0.070nm 和 0.065nm ）。X 射线结果显示(图 2.4)， NiO 和 MgO 之间形成了高度互溶的固溶体。固溶体的形成，不仅使 Ni 在催化剂中分布均匀，而且由于 MgO 晶格场的稳定作用， Ni^{2+} 被固溶体晶格的晶格场所稳定，难以向固溶体表面富集，使 Ni 被碳氢气体的还原受到抑制，只有固溶体表面的 Ni^{2+} 被还原成 Ni 。这样就避免了 Ni^{2+} 含量太高时被大量还原，导致 Ni 过度聚集长大，影响其催化活性。因此，在 Ni-Mg-O 催化剂当中，被还原为 Ni 的 Ni^{2+} 相对较少，其颗粒也较小，较为均匀，催化活性较高。

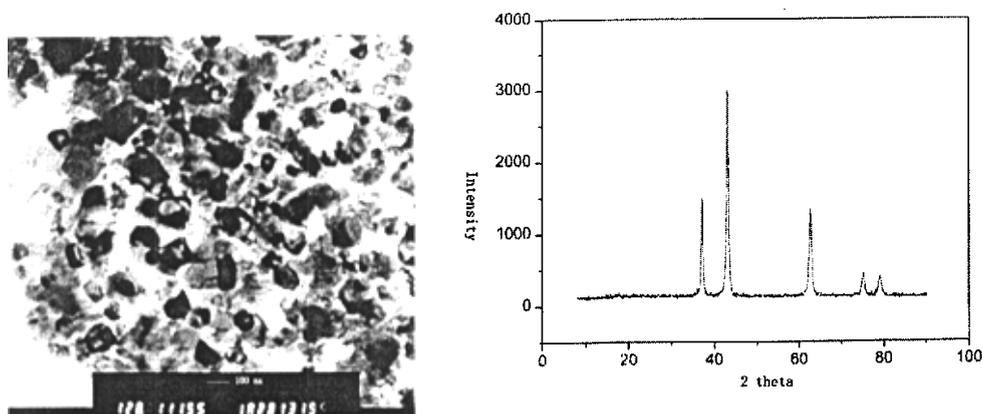


图 2.4 Ni-Mg-O 催化剂的 TEM 像和 XRD 谱

2.3.2 制备工艺对碳纳米管生长的影响

化学气相沉积法中，除催化剂外，还有很多因素，如温度、时间、气流量、气体比等，都对碳纳米管的生长有很大影响。

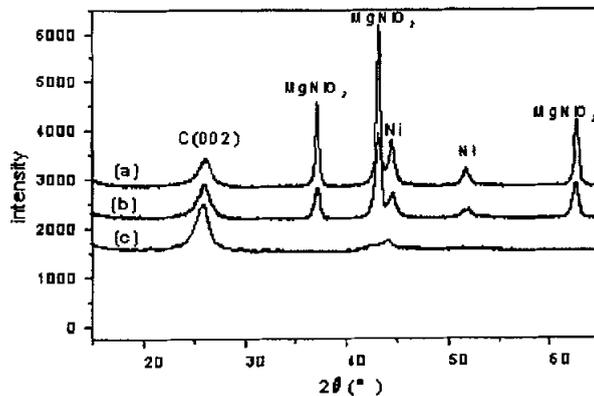
我们首先考察了温度对碳纳米管生长的影响。实验发现,当温度在 700~750℃ 之间时,都可以生长出碳纳米管。碳纳米管的产率先随温度升高而增加,在 725℃ 时,达到最大值,温度继续上升时,产率又下降。这主要是温度太低时,乙炔不能充分分解,碳原子浓度低,反应活性低,沉积困难。反应温度高时,乙炔分解剧烈,碳原子浓度高,活性高,碳纳米管的产量提高,但较高的温度会使催化剂聚集长大,降低其催化活性。

从碳纳米管的化学气相沉积法生长模型可以看出,由于碳氢气体在催化剂表面吸附后分解产生碳原子,碳原子重新聚集、排布形成碳纳米管。当反应进行一段时间之后,催化剂完全被碳纳米管或无定型碳包围,催化剂就失去活性。实验发现,我们所用的催化剂,大约在 30min 左右产率已经达到最高。再延长反应时间,产率不再提高,说明 30 分钟后催化剂已经失去活性。

气体流量及气体流量比是另一个重要的参数。经过对不同的流量和流量比进行正交实验,我们发现,当 $C_2H_2:N_2=1(0.5L/min):3(1.5L/min)$,反应温度 725℃ 时,30min 能生长出蓬松的碳纳米管,所得到的碳纳米管的产率最高,产率约为,催化剂:产物=1:3~1:4。当改变任何一个参数时,碳纳米管的产率均降低或无碳纳米管生成。

2.3.3 碳纳米管的纯化结果的表征

碳纳米管的纯净程度直接影响到复合材料的性能。为了解每一个步骤在碳纳米管纯化中所起的作用,我们对每个纯化步骤后的样品都进行了 X 射线衍射分析。



a) 原始产物 b) 经过 3M HNO₃ 回流处理 c) 经过 3M HNO₃ 和 5M HCl 回流处理

图 2.5 酸处理前后碳纳米管的 XRD 图谱

各个样品的 X 射线衍射图分别如图 2.5 中 a)、b)、c) 所示。其中 a) 为原始产物的 X 射线衍射谱, b) 和 c) 则分别为经过硝酸处理和经过混合酸(盐酸+硝酸)处理后的 X 射线衍射谱。从 a) 中可以看到,原始产物 X 射线衍射谱中除了典型的石

墨峰外，还具有催化剂 Ni 的单质峰和 Ni、Mg 的氧化物峰。这表明原始产物中含有较多的残余金属和金属氧化物颗粒。从 b) 中可以看到，经硝酸处理后的产物相对于原始产物而言，其 X 射线衍射谱中催化剂颗粒的单质峰和氧化物峰均有所下降，这表明经过硝酸处理后，催化剂颗粒部分发生了溶解，但样品中仍有一定量的金属和金属氧化物颗粒存在。从 c) 中可以看出，经过盐酸处理后，催化剂颗粒的单质峰和氧化物峰基本消除。

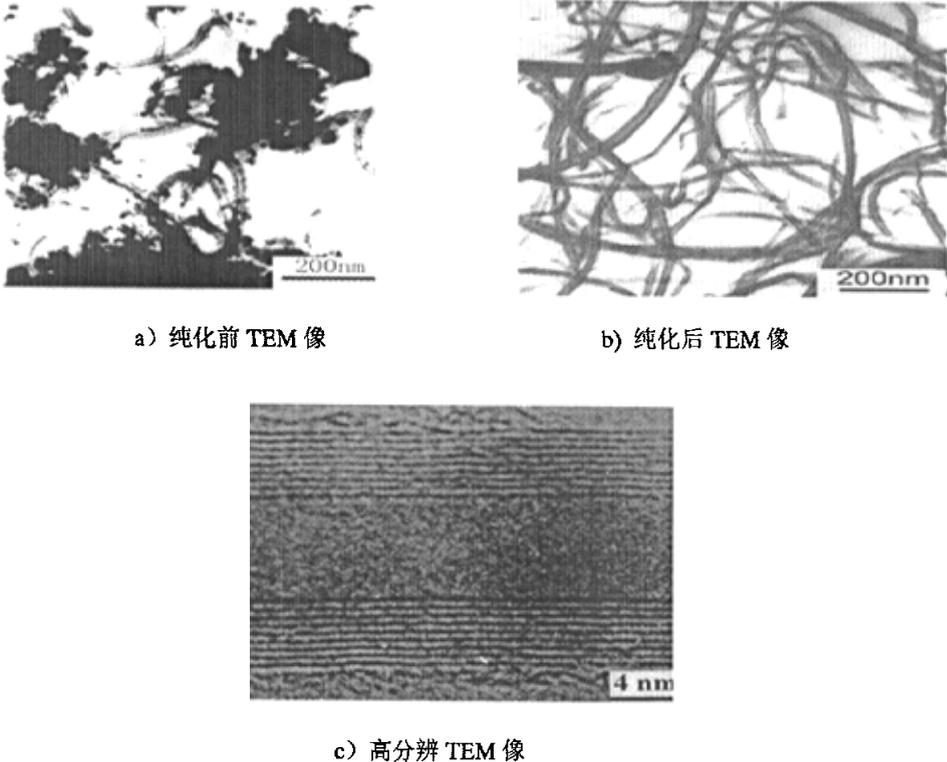


图 2.6 碳纳米管纯化前后的 TEM 像和高分辨 TEM

用 H-800 透射电镜对所制备的碳纳米管进行观察，透射电镜像如图 2.6 所示。图 2.6 a) 为纯化前的碳纳米管，图 2.6 b) 为纯化后的碳纳米管，图 2.6 c) 为纯化后碳纳米管的高分辨电镜像。可以看到，我们所制备的碳纳米管具有明显的中空内径。纯化前碳纳米管中含有较多的杂质，碳纳米管被杂质所包裹。纯化后碳纳米管已经十分纯净。对纯化后的碳纳米管用 JEX5600 型扫描电镜进行观察，结果如图 2.7 所示。可以看出纯化后碳纳米管管径约几十纳米，长为几十微米。我们所制备的碳纳米管粗细不均匀，并且十分弯曲，大量的碳纳米管纠缠在一起（图 2.7）。

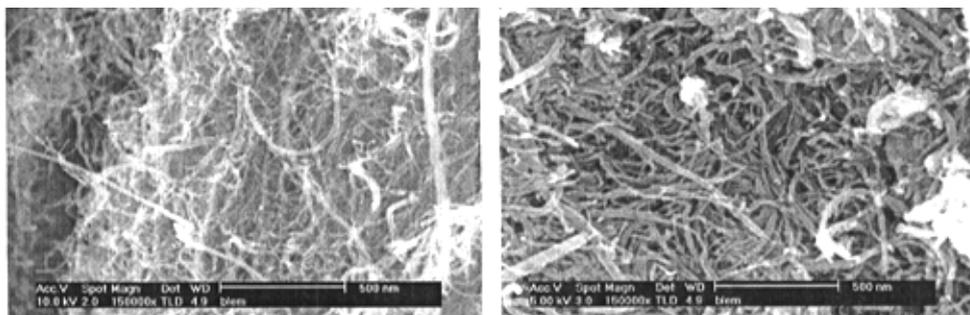


图 2.7 纯化后碳纳米管的 SEM 像

酸处理不但可以除去碳纳米管中金属催化剂颗粒以及一些无定型碳、石墨碎片等杂质，氧化性质的酸还可以对碳纳米管的表面和端口进行侵蚀，在碳纳米管表面形成羟基、羧基等官能团^[70]，这将极大地改善碳纳米管与溶液的浸润性以及与聚合物的相容性。图 2.8 为酸处理后碳纳米管的红外谱图。经混合酸回流后，出现了较强的羟基吸收峰(ν OH \sim 3444 cm^{-1})和羧基吸收峰(ν COOH \sim 1730 cm^{-1} 附近)。

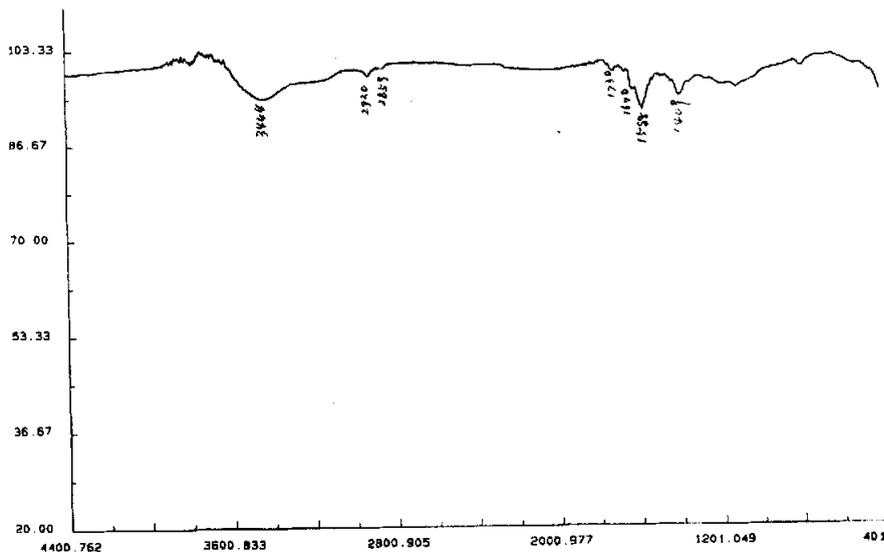


图 2.8 纯化后碳纳米管的红外图谱

2.3.4 碳纳米管/硅橡胶复合材料形貌

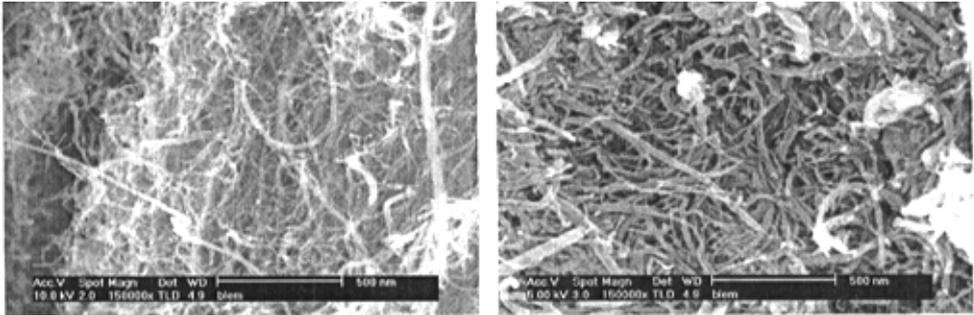


图 2.9 不同放大倍数下含 5wt%碳纳米管的硅橡胶复合材料断口 SEM 像

图 2.9 为含 5wt%碳纳米管的复合材料断口的 SEM 像，可以看到碳纳米管在硅橡胶基体中分散均匀，没有团聚现象。同时也表明采用溶液混合并辅以超声分散的方法可以使碳纳米管较为均匀地分散在硅橡胶中。

2.3.5 碳纳米管/硅橡胶复合材料的力学性能

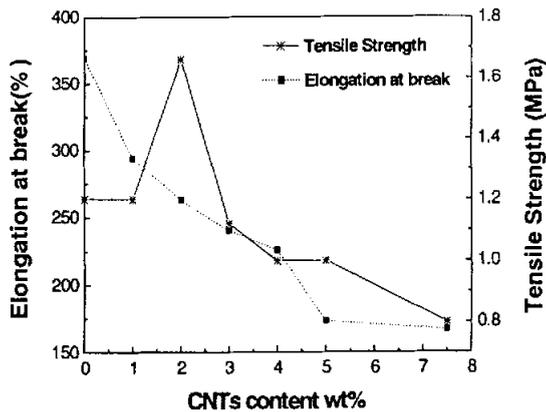


图 2.10 碳纳米管含量与复合材料拉伸强度和断裂伸长率的关系

图 2.10 为碳纳米管含量与复合材料拉伸强度和断裂伸长率的关系图。可以看出，随着碳纳米管含量的增加，复合材料的断裂拉伸强度先增大后减小，大约在 2wt% 左右达到最大值，约为基体的两倍。随着碳纳米管含量的进一步增大，复合材料的强度逐渐下降。分析其原因可能是：首先，碳纳米管比表面积大，与硅橡胶基体接触面积大，二者之间地相互作用强。其次，碳纳米管经酸处理后，表面和端口处缺陷和活性点增加。加入到硅橡胶中后，硅橡胶分子链可以与这些活性

点相连。这种相连使很多的硅橡胶大分子链以碳纳米管为交联点连接在一起而使复合材料的交联密度增大，从而使外界应力负荷更多地传递到与橡胶分子链段连接的碳纳米管上。分子动力学模拟结果^[60]也表明，碳纳米管可以与聚合物分子在很多位置上形成化学键，从而能使负荷有效的从基体传递到碳纳米管上来。负荷的有效转移阻止了因应力集中而引起的橡胶银纹和微裂纹的发展，最终提高了拉伸强度。当碳纳米管含量过高时，碳纳米管就会团聚难以分散，在应力的作用下就会成为材料断裂的起点而使复合材料断裂。

2.3.6 碳纳米管含量对复合材料体积电阻率的影响

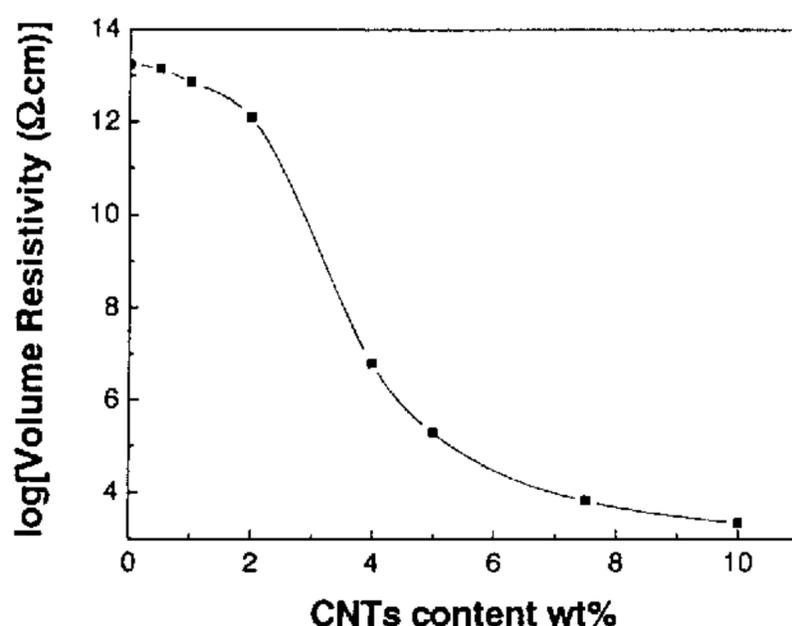


图 2.11 碳纳米管含量与硅橡胶体积电阻率之间的关系

图 2.11 为碳纳米管含量与硅橡胶复合材料体积电阻率之间的关系曲线（室温）。可以看出，随着碳纳米管的加入，复合材料电阻率逐渐下降。当碳纳米管含量达到一定的值时，复合材料的电阻率迅速降低，之后电阻率随碳纳米管含量的增加又变化缓慢。我们认为碳纳米管/硅橡胶复合材料中存在两种导电机理—接触导电和隧道导电。碳纳米管加入后，开始时含量较低，碳纳米管之间的间距大，很难形成完整的导电通道。但由于碳纳米管的纳米尺寸以及其极高的长径比，在很低电压下就可以发射电子^[2]，部分间距较小的碳纳米管之间可以形成隧道电流，因此复合材料的电阻率随碳纳米管含量的增加而缓慢下降。当碳纳米管含量增至某一临界值（渗滤阈值 Percolation Threshold），大概为 2wt% 时，部分碳纳米管相互缠绕连接，形成完整的导电通道，复合材料的电阻率急剧降低。在电阻率—碳纳米管含量曲线上出现一个突变区（碳纳米管含量约为 2—5wt%），在此区域内，碳纳米管含量的变化将导致复合材料电阻率的显著改变。其后，大量的碳纳米管相互接触形成导电通路，电阻率随碳纳米管含量的变化又趋于平缓。

2.3.7 碳纳米管/硅橡胶复合材料的力敏特性

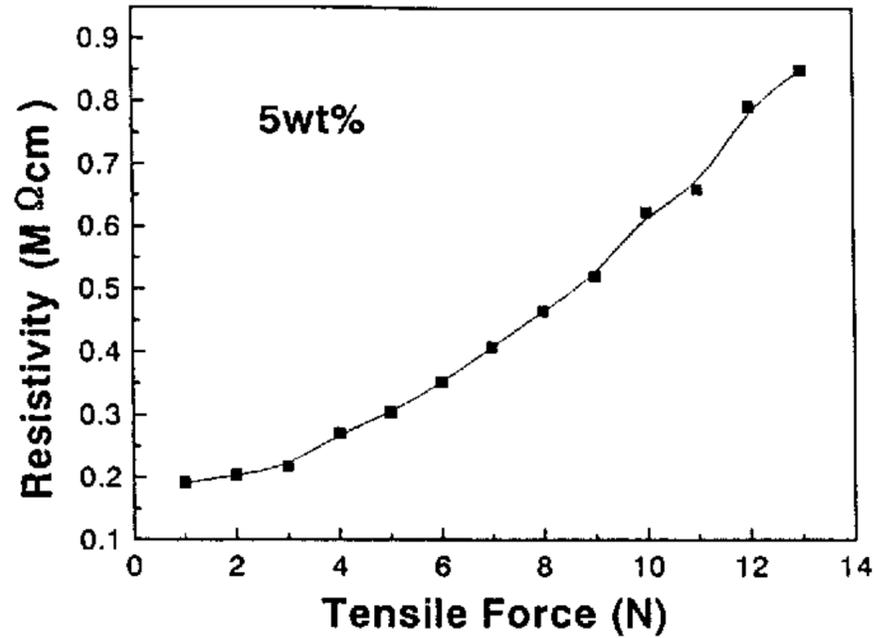


图 2.12 含 5wt%碳纳米管的硅橡胶复合材料的电阻率与拉力的关系

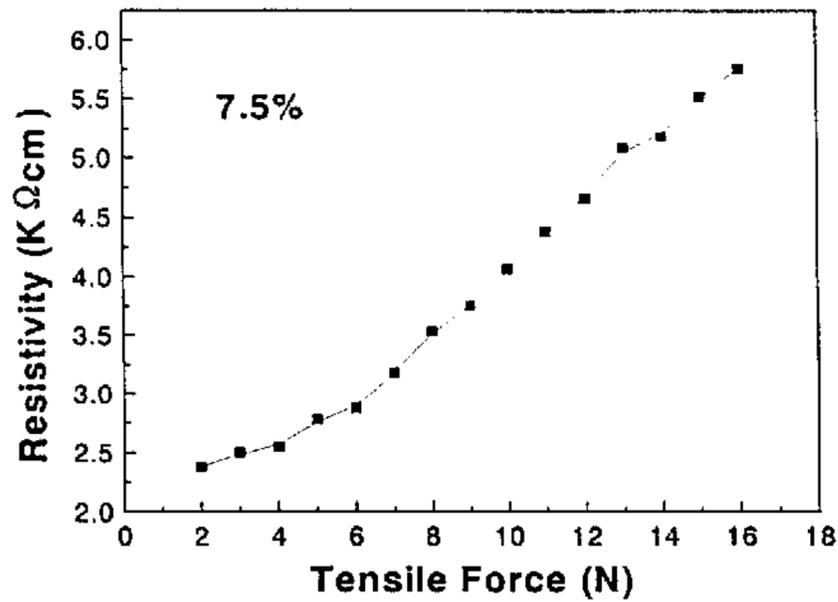


图 2.13 含 7.5wt%碳纳米管的硅橡胶复合材料的电阻率与拉力的关系

当材料受外力而产生弹性形变时，其电阻率将发生变化，这种效应称为压阻效应。从图 2.12 和 2.13 可以看出，含碳纳米管的导电硅橡胶具有明显的压阻效应。拉力较小 (<5N) 时，复合材料 (50mm×20mm×5mm) 的体积电阻率随拉力增加变化较小，当拉力继续增大时，电阻率与拉力近似成线性关系，压阻效应较为显著。在碳纳米管/硅橡胶复合材料中，由于碳纳米管极大的长径比，碳纳米管连接缠绕形成网状结构。由于碳纳米管的结构与橡胶高分子的分子链结构相似，因此二者可以相互贯穿形成网状交联结构。当受到外力作用时，外力引起的形变在微观上表现为橡胶高分子链段的相对滑移、扭转以及折叠等运动。橡胶分子链的运

动导致部分碳纳米管构成的导电连续通道被破坏（如图 2.14），导电网络减少，因此复合材料的电阻率随拉力得增大而增大。

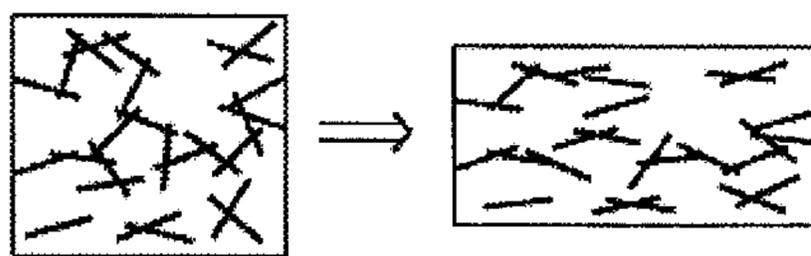


图 2.14 外力作用下碳纳米管导电网络的破坏

Sheng 等^[64]认为，在无序导电填料填充的聚合物中，导电填料含量较低时，导电主要由隧道导电机理决定。假设无外力作用时能形成隧道电流的导电填料之间的平均距离为 w ，势垒的高度为 V_0 ，在外加电场很小的情况下，由量子力学中隧道电流的公式，可得隧道电流密度为：

$$j = j_0 \exp(-\chi w) \quad (2.2)$$

其中 χ 是隧道常数，

$$\chi = \frac{(32\pi^2 m^* V_0)^{1/2}}{h} \quad (2.3)$$

m^* 是电子的有效质量， e 是电子电荷，并且

$$j_0 = \frac{3e^2 \chi u}{8\pi h} \quad (2.4)$$

令外力为零时碳纳米管间距的统计平均值为 w_0 ，在外力 F 作用下，间距变成 w ， w 与 w_0 满足如下关系

$$w = w_0 + kF \quad (2.5)$$

将 w 代入 j 中，有

$$\begin{aligned} \rho &= u / j \\ &= u / j_0 \exp(\chi w) \\ &= u / j_0 \exp(\chi w_0) \exp(\chi kF) \\ &= \rho_0 \exp(\chi kF) \end{aligned} \quad (2.6)$$

公式中

$$\rho_0 = \frac{8\pi h}{3e^2 \chi} e^{\chi w_0} \quad (2.7)$$

根据实验测得的 $R(F) \sim F$ 的数据 (图中点), 采用指数拟合, 可以得到得到如下曲线:

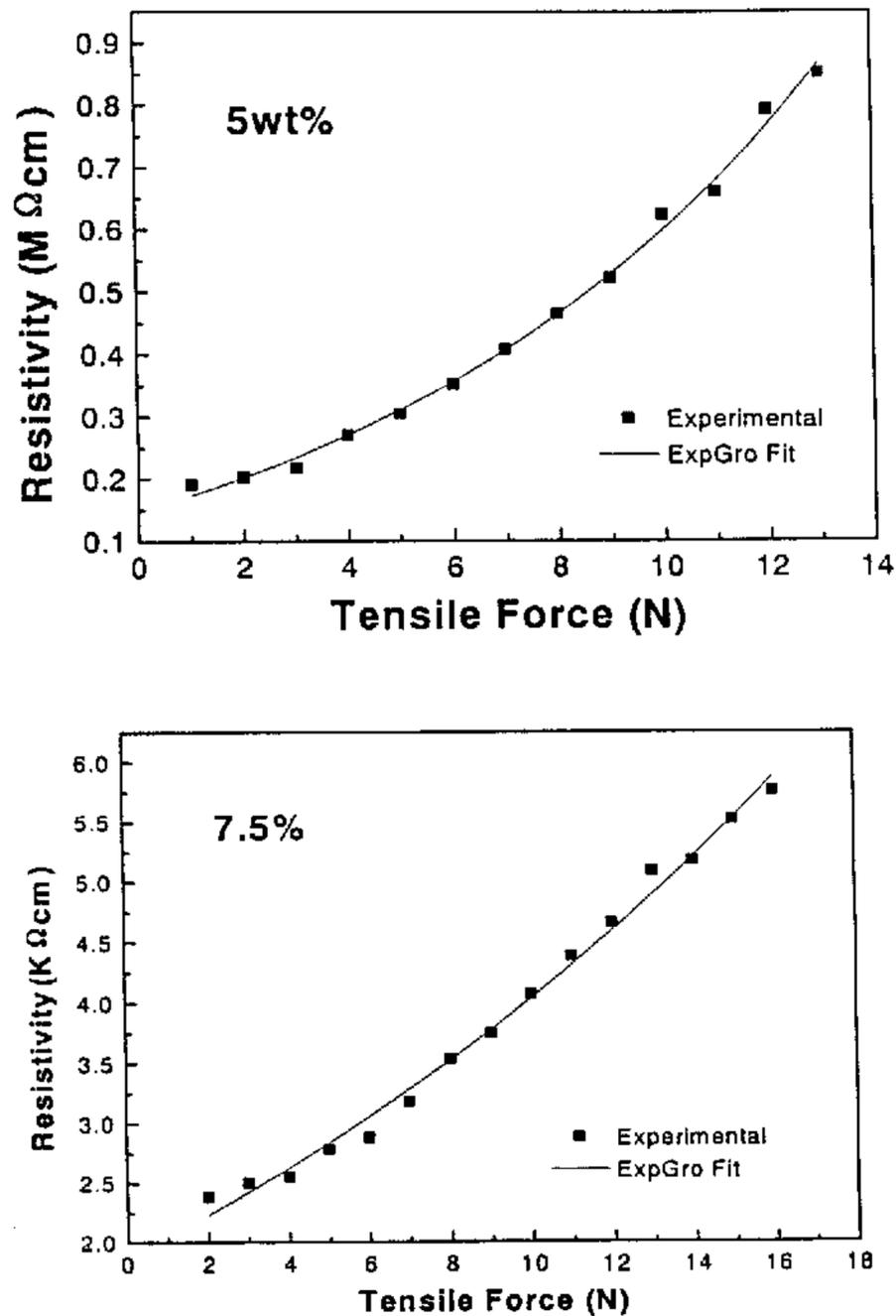


图 2.15 复合材料电阻率与拉力关系的实验与指数拟合结果

Sherman^[68]认为, V_0 一般可取为 1eV , m^*/m 为 0.05 , m 为电子的质量。因此, 可以得到隧道常数为 $\chi = 2.29 \times 10^9/m$ 。根据拟合的结果 (图 2.15 中的实线), 将以上数据代入 (2.7) 可以得到, 当碳纳米管含量为 $5\text{wt}\%$ 和 $7.5\text{wt}\%$ 时, w_0 分别为 3.41nm 和 2.8nm 。Sherman^[68]通过计算得到, 当 w_0 小于 10nm 时, 电子因隧道效应可以传递。实验结果与 Sherman 的计算结果一致。Sheng^[69]在无序半导体体系中得到 $w_0 = 7\text{nm}$ 。Hu^[67]也得到在碳黑填充聚合物体系中, w_0 为 $3 \sim 5\text{nm}$ 。当碳纳米管含量由 $5\text{wt}\%$ 增加到 $7.5\text{wt}\%$ 时, w_0 由 3.41nm 减少到 2.8nm , 可见, 采用隧道效应公式可以较好的描述电阻率随拉力的变化关系。

2.3.8 碳纳米管/硅橡胶复合材料受力时电阻率的弛豫过程

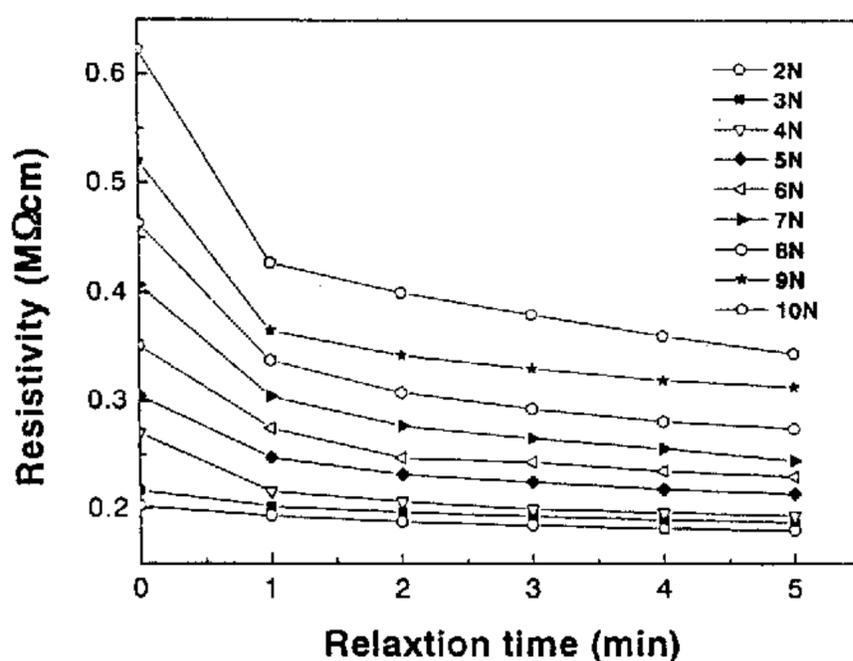


图 2.16 含 5wt% CNTs 复合材料受力时电阻率的弛豫过程

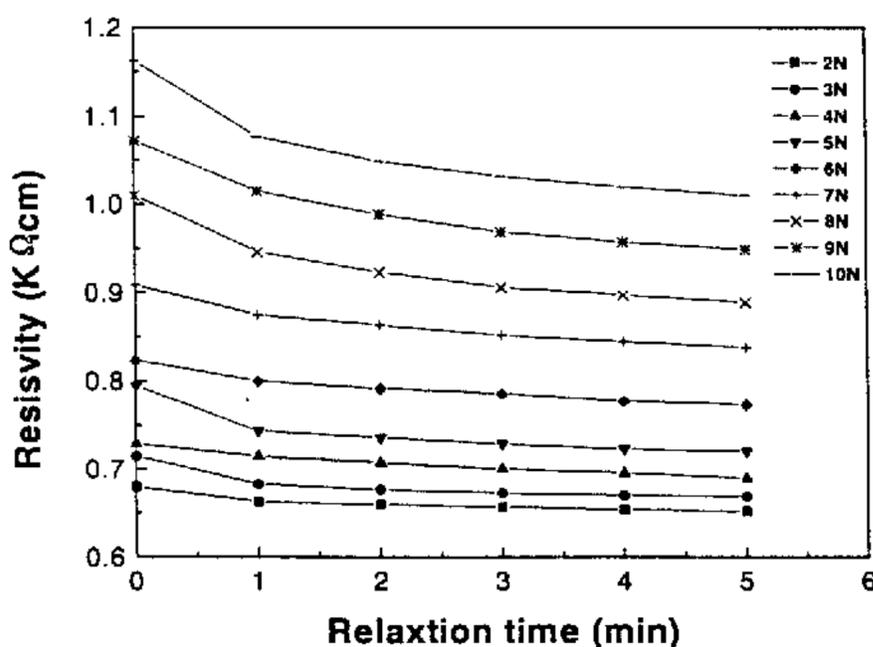


图 2.17 含 7.5wt% CNTs 复合材料受力时电阻率的弛豫过程

图 2.16、2.17 分别为含碳纳米管 5wt% 和 7.5wt% 的硅橡胶复合材料 (50mm×20mm×5mm) 在不同拉力下, 体积电阻率随时间变化的关系。可以看出, 复合材料的电阻率在外力作用下, 明显存在迟豫现象。这主要是因为橡胶的分子链为柔性大分子, 在受到外力作用时很容易发生滑移、扭转以及折叠等运动。而碳纳米管则为刚性纤维, 不容易发生变形。当橡胶分子链发生运动时, 导致复合材料中碳纳米管形成的导电网络部分断开, 因此复合材料的电阻率增大。但由于聚合物材料具有蠕变特性, 随着时间的增加, 受外力作用的橡胶分子链逐渐松弛, 原来由橡胶分子链运动断开的碳纳米管导电网络又部分恢复导通, 因此复合材料

的电阻率逐渐减小并趋于稳定。在 CNTs 含量相同的情况下，拉力越大，迟豫现象越明显，迟豫时间也越长。不同 CNTs 含量的复合材料，其迟豫情况也不同。CNTs 含量越大，硅橡胶的弹性下降，在相同外力作用下，形变较小，碳纳米管形成的导电通道被破坏相对较弱，因而复合材料电阻率的迟豫现象越不明显。

2.3.9 碳纳米管/硅橡胶复合材料的电阻—温度特性

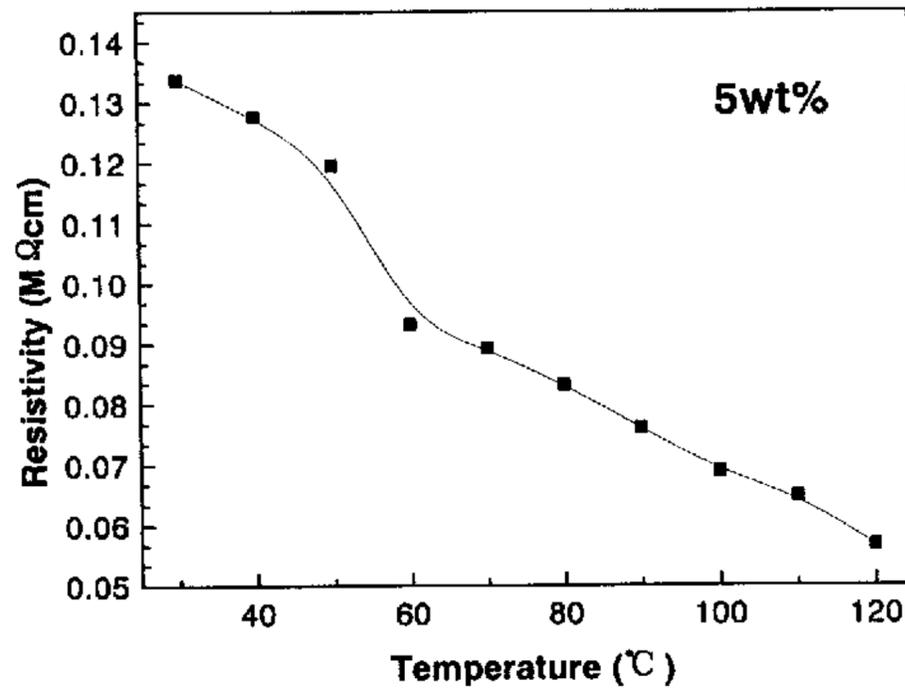


图 2.17 含 5wt% CNTs/硅橡胶复合材料电阻率随温度变化的关系

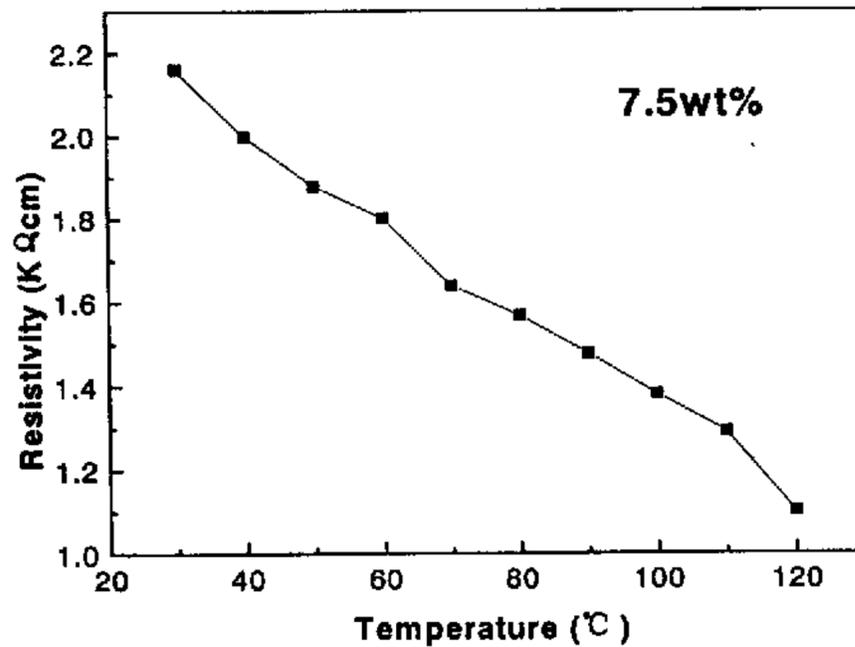


图 2.18 含 7.5wt% CNTs/硅橡胶复合材料电阻率随温度变化的关系

图 2.17、2.18 为含 5wt% 和 7.5wt% 碳纳米管的硅橡胶体积电阻率随温度变化的曲线。可以看出，复合材料的电阻率随温度的升高而逐渐降低，具有负温度系数 (NTC Negative Temperature Coefficient) 效应。由于碳纳米管的纳米尺寸及其极高的长径比，更容易发射电子。温度升高时，碳纳米管间的电子发射大大加剧，

使得隧道效应明显增强。同时由于硅橡胶的分子链为硅氧结合，比一般橡胶分子的碳碳结合具有更高的键能。因而硅橡胶具有很好的耐热性能，在极大的温度范围内可以保持很小的变形量。小的变形量不至于破坏碳纳米管形成的导电通道。所以碳纳米管/硅橡胶复合材料的电阻率随温度的升高而降低，呈现出很强的负温度系数效应。

2.3.10 碳纳米管/硅橡胶复合材料的热稳定性

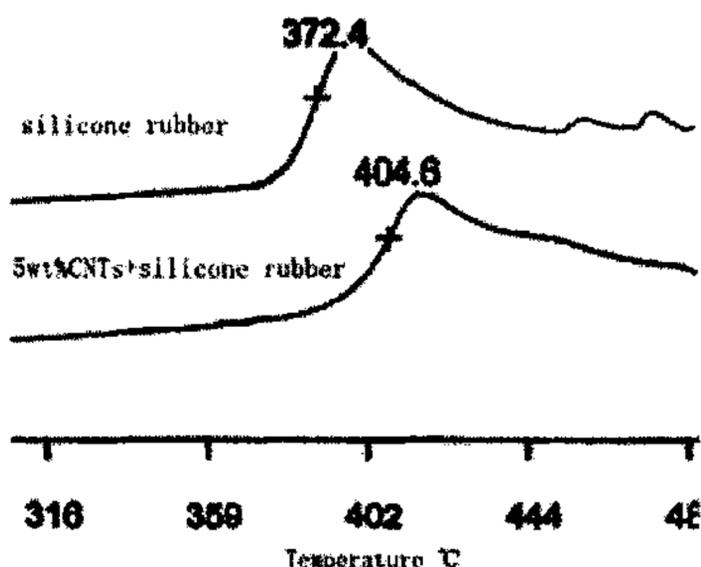


图 2.19 CNTs/硅橡胶复合材料的 DSC 曲线

图 2.19 为添加 5wt% 碳纳米管的硅橡胶及硅橡胶试样在空气气氛中的 DSC 曲线。从图中可以看出：硅橡胶在 372.4°C 开始氧化分解，而添加 5wt% CNTs 的硅橡胶在 404.6°C 分解，其分解温度比纯硅橡胶提高了 32°C。室温硫化硅橡胶主要是以羟基硅油为基础胶，在交联剂和有机锡盐的催化下制备的。它要在催化剂和微量水分的存在下才能交联硫化，而催化剂及交联反应的副产物在高温又会引起硅橡胶主链迅速降解^[71]。碳纳米管/硅橡胶耐热性提高的主要是由于以下几个方面原因：首先，碳纳米管的加入使残存交联剂（有机锡）的浓度降低；其次，硅氧烷主链降解时的活性末端触碰到碳纳米管以及其碳纳米管中残留的杂质时会失去活性，不再引发主链剩余部分的降解^[72]。而且由于碳纳米管的比表面积大，其表面和断口存在大量的官能团，硅橡胶大分子链可能直接与这些官能团相连，这种相连使很多的硅橡胶大分子链连接在一起而使复合材料的交联密度增加，较高的交联密度会抑制硅氧烷主链的降解。

2.4 小结

(1) 采用溶胶-凝胶得方法制备了 Ni 催化剂，通过正交实验方法确定了碳纳

米管生长的工艺参数，如温度、反应时间、气体流量及流量比等，高产率地制备了碳纳米管。

(2) 采用硝酸和盐酸回流的方法可以除去碳纳米管原始产物中的杂质，获得较纯净的碳纳米管。经混合酸回流后，碳纳米管上出现了羟基、羧基等官能团。

(3) 采用溶液混合并用超声辅助的方法获得了表面光洁平整，弹性良好的导电硅橡胶，碳纳米管在硅橡胶基体中分散良好，没有出现明显的团聚。

(4) 在碳纳米管含量较低的情况下复合材料可获得具有较好的力学性能和导电能力。

(5) 含碳纳米管 5wt%~7wt%的硅橡胶表现出很强的负温度系数效应。

(6) 碳纳米管/硅橡胶复合材料的电阻率在外力作用下，明显存在迟豫现象，碳纳米管的含量越大，迟豫现象越不明显。

(7) 5wt%碳纳米管的加入使硅橡胶的热氧化分解温度提高了 32℃。

第3章 碳纳米管/聚丙烯复合材料

3.1 前言

聚丙烯(PP)自1957年工业化以来,发展极其迅速,由于原料来源丰富。价格便宜,综合性能优良,已成为一种应用广泛的塑料。

根据分子链立体结构的不同,聚丙烯可分为三种:等规聚丙烯(IPP),间规聚丙烯(SPP)和无规聚丙烯(APP)。聚丙烯密度小($0.89\sim 0.91\text{g/cm}^3$),是塑料中最轻的品种之一。聚丙烯熔点达 165°C ,可在 $100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 下长期使用。聚丙烯还具有优良的耐腐蚀性、电绝缘性。它的力学性能,包括拉伸强度、压缩强度、硬度以及刚性都较优异,而且聚丙烯易加工成型,因此广泛应用于注塑成型、薄膜、纤维、挤出成型等制品。但聚丙烯韧性差,对缺口十分敏感,低温脆性突出,成型收缩大,耐光及抗氧化性差等,这些都限制了PP的工程化应用。同时聚丙烯的体积电阻率达 $10^{16}\sim 10^{18}\ \Omega\cdot\text{cm}$,表面电阻率达 $10^{16}\sim 10^{17}\ \Omega$,其制品在使用过程中易集聚静电,容易导致火花放电,引发燃爆事故,这大大限制了其在石油化工、采矿、电子、军工等领域的应用。如何使聚丙烯工程塑料化和特殊功能化,扩大其使用领域,是聚丙烯发展的一个重要方向。

目前对聚丙烯进行改性的方法有多种,主要可分为化学改性和物理改性。化学改性主要包括共聚、接枝、交联、氯化等。物理改性主要包括共混改性、填充改性、复合增强、表面改性等。特别是填充改性是最为简单方便而又行之有效的方法。填充改性的聚丙烯复合材料已广泛应用于汽车、电器、仪表、建材等行业^[72]。

纳米材料由于其纳米尺寸,比表面积大,表面原子数、表面能和表面张力等急剧增大,表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等与常规材料不同的性能。如将其与聚合物复合,有望能制备出一类高性能、多功能的聚合物基纳米复合材料。不少研究表明,纳米材料在改性PP模量、强度和韧性方面取得了较明显的效果^[74-77]。

碳纳米管优异的力学和电学性能使其有望作为复合材料理想的增强体。CNTs/环氧树脂、CNTs/PMMA、CNTs/聚乙烯、CNTs/聚苯乙烯、CNTs/PA6等复合材料的制备与性能都受到了研究者的广泛关注^[45-57]。但到目前为止,用CNTs来改善PP性能的研究很少,只有Brian等人^[78,79]用溶液共混法制得了SCNT/PP复合材料并研究了其结晶性能。考虑到聚丙烯的性能及其广泛用途,如用碳纳米管对其进行改性,可能提高其性能并进一步扩大其应用范围。本研究用溶液混合的方法,制备了CNTs/PP复合材料。考察了碳纳米管的加入对PP结晶行为、导电性、力学性能以及热稳定性的影响,并对增强的机理做了初步探讨,以期开拓CNTs在复合材料中

的应用提供参考。

3.2 实验部分

3.2.1 原材料

无规聚丙烯 (Exxon Mobile), 粒料, 新加坡产
顺丁烯二酸酐(马来酸酐 MAH), 化学纯, 湘中地质实验研究所
过氧化苯甲酰 (BPO), 化学纯, 上海三浦化工有限公司
二甲苯, 化学纯, 湖南师大试剂厂
丙酮, 化学纯, 湖南师大试剂厂
碳纳米管(制备及纯化见第三章 3.2.1)

3.2.2 碳纳米管/聚丙烯复合材料的制备

将适量碳纳米管加入二甲苯中, 超声分散 30min, 制成碳纳米管的悬浮溶液。将聚丙烯颗粒以及马来酸酐接枝后的聚丙烯按比例加入二甲苯中, 于三口瓶加热至完全溶解。将两种溶液混合, 超声分散, 然后迅速脱去二甲苯。将剩余物质放入模具中于 190℃、20MPa 下压制 10min, 保压冷却, 得到 50.0mm×20.0mm×5.0mm 复合材料板材。

3.2.3 碳纳米管/聚丙烯复合材料的性能测试

3.2.3.1 光学显微镜观察

为观察碳纳米管的加入对 PP 结晶性能的影响, 将复合材料置于载玻片上加热熔化, 用另一载玻片覆于其上, 施以适当的压力, 自然冷却后成膜, 用 MM6 金相显微镜观察其形貌并拍照。

3.2.3.2 扫描和透射电镜观察

将复合材料的新鲜断面喷金后在扫描电镜 (JEOL-5600) 下观察并拍照。
将复合材料超薄切片后置于铜网上用透射电镜 (日立 H-800) 观察并拍照。

3.2.3.3 红外光谱

用 Jasco 615 FTIR 红外光谱仪记录各样品的红外光谱图。碳纳米管采用 KBr 压片制样法制备, 聚合物样品采用薄膜法制样。

3.2.3.4 Raman 光谱

Raman 光谱采用 JobinYvon (France) Raman 光谱系统。用 632.8nm (1.96eV) He-Ne 激光为光源, 激光的功率由 100 倍的透镜来调节, Raman 谱的分辨率优于 1cm^{-1} 。

采集时间为 30s。

3.2.3.5 复合材料的力学性能

将复合材料板材切成哑铃型样品(如图 3.1),在 WDW100 微机控制万能试验机(上海申力试验机厂)上进行力学性能测试。温度为室温,拉伸速度为 10mm/min。

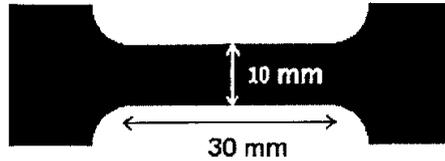


图 3.1 复合材料拉伸试样

3.2.3.6 复合材料的电学性能

在圆柱体复合材料试样两端各嵌入一铜片为电极,当体积电阻率 $\rho_v \geq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,用 ZC36 型超高电阻测试仪(上海精科第六仪表厂)测定; $\rho_v < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,用 DT930F 数字万用表(深圳中佳滨江仪器仪表厂)测量。将试样放入恒温干燥箱内逐渐升温,每隔 10°C 记录一隔数据,每个测温点恒温 20min。

3.2.3.7 DSC 分析

DSC 在 BO1F 微机差热天平(北京光学仪器厂)上进行。将样品(5~10mg)在氮气气氛下快速升温到 200°C ,恒温 10min,消除热历史影响。自然冷却到室温后,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率到升温到 300°C ,记录升温曲线。

3.2.3.7 TGA 分析

TGA 在 BO1F 微机差热天平(北京光学仪器厂)上进行,样品 100-200mg,氮气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描范围 $50-600^\circ\text{C}$ 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 马来酸酐接枝聚丙烯的合成

聚丙烯中加入填料、纤维可实现其高性能化或功能化。但由于 PP 为非极性结晶聚合物,与无极填料、纤维粘结和相容性差。填料直接加入得到的制品性能往往较差。为提高填充和增强复合材料的界面粘结和性能,常用有机偶联剂对填料或纤维进行处理。偶联剂虽然能以化学键同填料或纤维结合,但由于偶联剂的有

机部分与 PP 结合不强, 因此改善作用有限。另一方法是对 PP 基体进行改性, 如在非极性 PP 分子链中引入极性基团对其接枝官能化。官能化的 PP 用作高分子偶联剂或基体时, 其分子链上的极性基团可与填料或纤维表面官能团起化学或氢键等强极性相互作用, 使 PP 大分子链与填料或基体亲和力及粘结性增强。另外官能化 PP 中的 PP 链段又可与基体 PP 相容或共结晶, 使得界面变模糊或消失, 从而提高复合材料的界面粘结和力学性能。

对聚丙烯进行接枝功能化的接枝单体一般可为酸性或碱性单体, 常用的有丙烯酸 (AA) 及其盐、甲基丙烯酸 (MMA)、马来酸酐 (MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 等。马来酸酐 (MAH) 由于分子结构对称, 该单体上双键的 1,2-双取代作用, 产生立体阻碍以及强烈的吸电子性, 致使 MAH 的均聚反应难以进行, 但能共聚。以 MAH 单体作为接枝单体同聚烯烃反应, 实际上只是单个的 MAH 在聚烯烃大分子链上的联挂, 形成极性支化点, 不会形成较长的支链^[80]。我们用溶液接枝的办法, 在 PP 分子链上接上可与无机物反应的极性单体马来酸酐。如果将这种接枝物同无机填料混合, 聚丙烯分子链上的马来酸酐基团与无机物间会形成化学键, 而聚丙烯分子链则与基体分子链相互缠绕, 大大提高复合材料的界面结合强度。

马来酸酐接枝聚丙烯常用的方法有三种: 熔融接枝、溶液接枝和固相接枝^[1]。熔融接枝是在聚丙烯熔融过程中, 将 MAH 和引发剂按一定比例加入后高速搅拌, 利用剪切力将 MAH 接枝到 PP 分子链上。溶液法是将按比例配好的聚丙烯、MAH 和引发剂溶于合适溶剂中, 在较低温度下将 MAH 接枝到 PP 分子链上。固相接枝是将 PP 粉末和适当的 MAH 以及引发剂在机械力的反应, 将 MAH 接枝到 PP 分子链上。由于溶液法反应温度较低, 副反应少, 易于控制, 适合实验室制备。因此, 我们采用该方法制备马来酸酐接枝聚丙烯。

(1) 溶液接枝

于三口瓶中分别加入一定量的 PP、MAH 及适量的二甲苯, 通 N_2 除去 O_2 , 升温搅拌至溶解后, 再加入适量的引发剂—过氧化苯甲酰, 迅速升至反应温度 ($130^\circ C$), 反应 2 小时。冷却到 $70^\circ C$ 后, 用适量丙酮, 在强烈的搅拌下, 将沉淀析出的产物破碎成粉状。然后用丙酮反复冲洗、吸滤, 真空干燥至恒重, 即得接枝马来酸酐的聚丙烯 (PP-g-MAH), 接枝率 1wt% 左右^[81]。

(2) 接枝反应的反应机理^[80, 82, 83]

马来酸酐接枝聚丙烯的接枝反应示意图如图 3.2 所示。首先是引发剂分解产生自由基 R^* , 自由基 R^* 夺取聚丙烯 P 上活泼的氢原子—叔碳氢原子, 生成聚丙烯大分子自由基 P^* 。MAH 的 $C=C$ 键可被打开而接枝到聚丙烯分子链的末端。同时由于聚丙烯存在特殊的叔碳分子结构, 分子链也可以发生 β 断裂, 断裂的键可分别与 MAH 发生偶合反应。接枝过程和接枝产物的结构如图 3.2 所示。不过, NMR 显示, 接枝物当中 MAH 主要是接在 PP 分子链的末端^[80]。

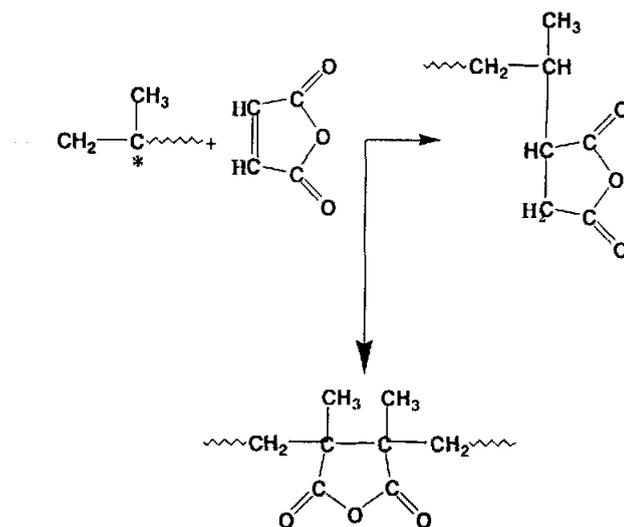
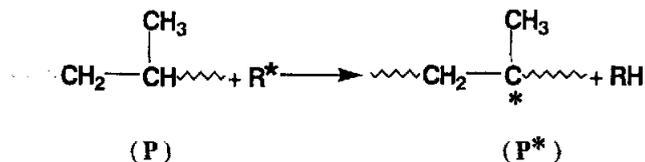


图 3.2 马来酸酐接枝聚丙烯的反应机理

(3) 马来酸酐接枝聚丙烯产物的表征

图 3.3 和图 3.4 分别为纯 PP 和马来酸酐接枝 PP 的红外图谱。从纯 PP 红外图谱来看：在 1700-1800 cm^{-1} 曲线比较平直，接枝后的红外谱图上可以看出：在 1790 cm^{-1} 和 1865 cm^{-1} 处出现两个明显的吸收峰，这正是马来酸酐中羰基的特征峰。由于接枝产物用丙酮沉淀、冲洗以及干燥后，未反应的马来酸酐已经溶于丙酮被冲洗掉或在干燥过程中升华，接枝产物中已不存在马来酸酐单体。因此接枝物中马来酸酐特征峰的出现表明有马来酸酐接枝到 PP 分子链上。

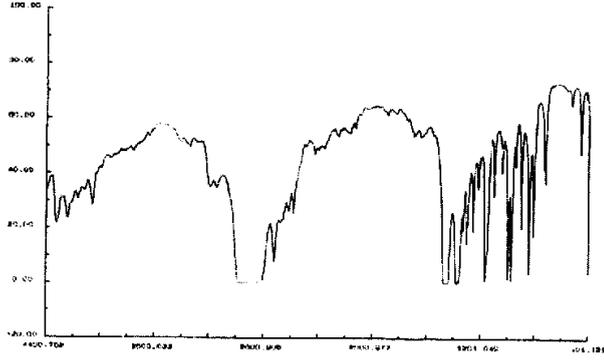


图 3.3 聚丙烯的红外图谱

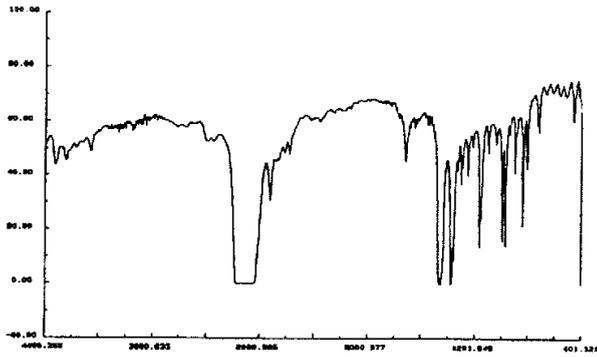
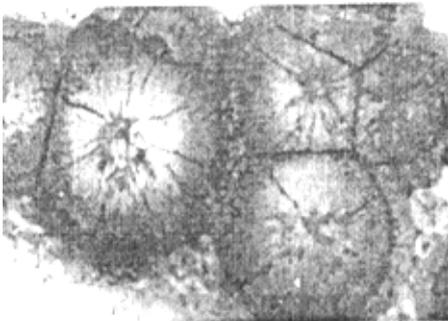
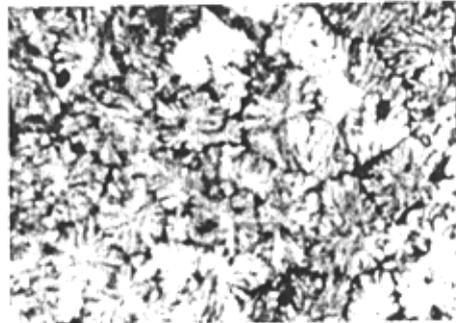


图 3.4 马来酸酐接枝聚丙烯的红外图谱

3.3.2 光学显微镜下复合材料的形貌及结晶行为分析

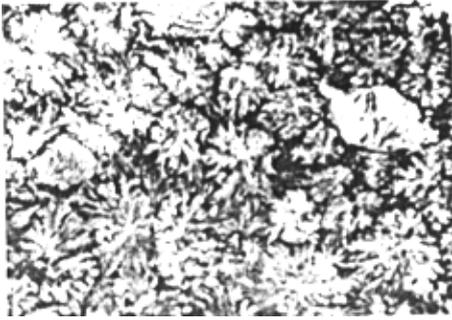


a) 聚丙烯 (×30)

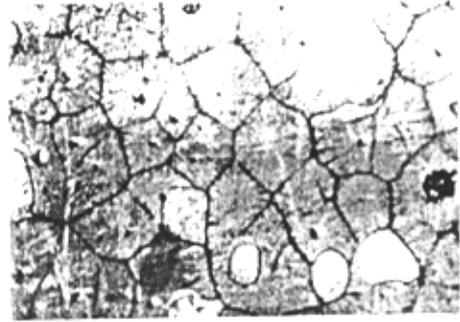


b) 5wt% CNTs (×100)

图 3.5 聚丙烯和含 5wt% CNTs 的复合材料的光学照片

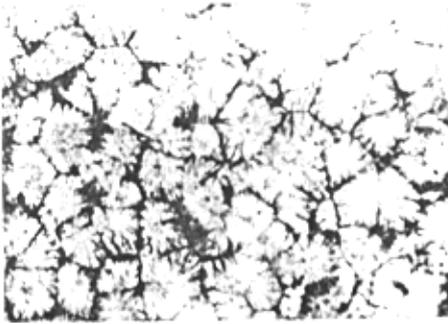


a) 1wt% CNTs ($\times 30$)

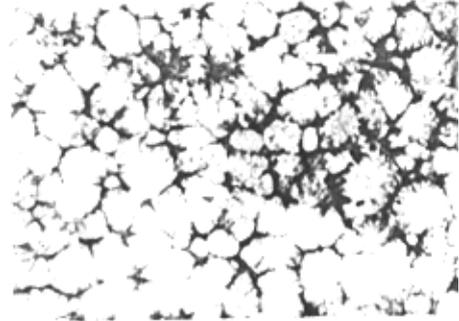


b) 10wt% 接枝物 ($\times 30$)

图 3.6 含 1wt% CNTs 和含 10wt% 接枝物的复合材料的光学照片



a) 10wt% 接枝物+5wt% CNTs ($\times 100$)



b) 20wt% 接枝物+5wt% CNTs ($\times 100$)

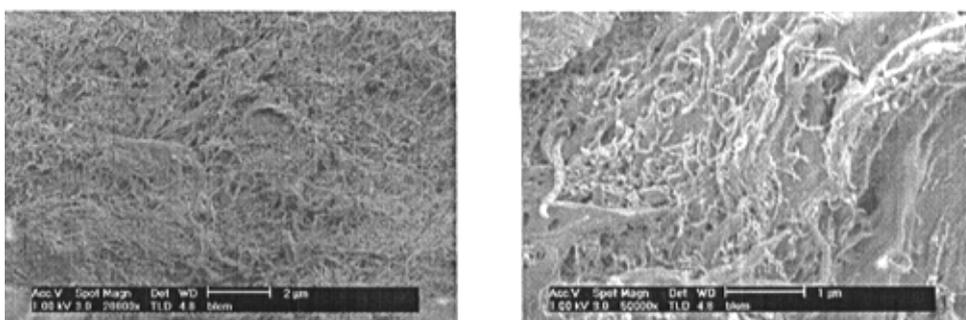
图 3.7 10wt% 接枝物+5wt% CNTs 和 20wt% 接枝物+5wt% CNTs 复合材料的光学照片

聚丙烯是一种多晶型聚合物，在不同的条件下可以得到 α 、 β 、 γ 、 δ 及拟六方五种不同形态^[1]。研究发现聚丙烯的强度、韧性与其晶型、球晶的大小和晶体规整性有关^[84]。在无外力作用下聚丙烯球晶最先以晶核为起点，对称生长，形成完整的球晶。从熔融体结晶得到的通常是单斜 α 晶，加入 β 晶型成核剂或者在剪切作用下结晶可以生成六方 β 晶。一些无机填料如碳酸钙、硅灰石等也可诱导部分 β 晶生成， β 晶不稳定，在外界作用下极易转变成更稳定的 α 晶型。而三斜 γ 晶通常是在高压下或者低分子量聚丙烯结晶生成的。 δ 只有在无定形含量极高的透明制品中见到。

图 3.5、3.6、3.7 分别为纯 PP 以及复合材料在 130℃ 下等温结晶 2h 的照片，从图中可以看出，纯 PP 的结晶形态是以球晶为主，晶粒很大，球晶结构规整，边界清晰，球晶之间有较大的非晶区域。加入马来酸酐接枝的聚丙烯后，晶粒尺寸略有减小，但晶粒仍保持完整，晶粒边界较为清晰。碳纳米管加入后，PP 的球晶

尺寸迅速变小，呈微细化。球晶的完整性也被破坏，晶粒边界更多的呈现出树枝状，晶粒边界变得模糊，说明 CNTs 在 PP 中有异相成核作用。大量的碳纳米管或碳纳米管的团簇成为聚丙烯结晶的晶核，促使 PP 晶粒变细，结晶形态得到控制，晶粒界面间的不完善区域和空隙减少。通常，纯 PP 在结晶时为均相成核过程，体系的均相成核需要足够的温度落差。由于这一成核过程相对困难，因而体系中的晶核就较少，球晶相碰的机会就越少，球晶可以长得很大，直到碰到临近的晶粒才停止生长。对于碳纳米管/PP 复合材料，碳纳米管可以充当晶核，PP 分子在晶核周围进行重排，出现结晶。由于碳纳米管的数目较多，PP 结晶的晶核数目也较多，晶粒生长过程中容易碰到周围的晶粒而停止生长，因而晶粒很小，这也将有利于复合材料力学性能的提高。

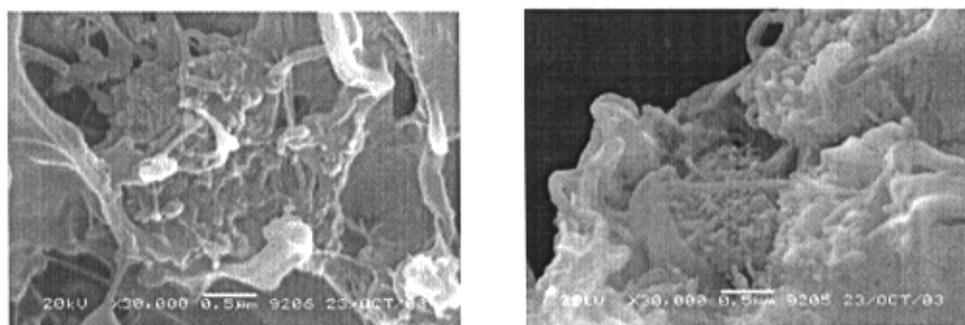
3.3.3 复合材料的 SEM 和 TEM 形貌



a) 表面

b) 断面

图 3.8 含 5wt% CNTs 和 5wt% 接枝物复合材料的 SEM 像



a) 俯视图

b) 侧视图

图 3.9 含 5wt% CNTs 和 5wt% 接枝物复合材料断面的 SEM 像

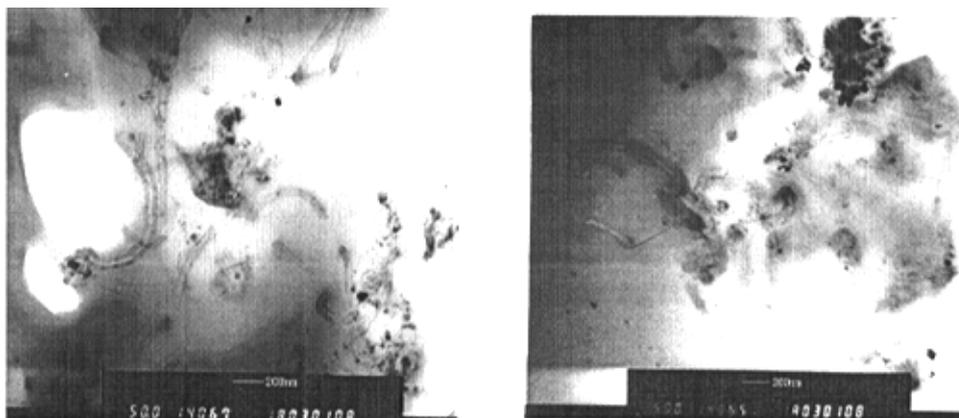


图 3.10 含 5wt% CNTs 和 5wt% 接枝物复合材料的 TEM 像

图 3.8、3.9 分别为含 5wt% 碳纳米管和 5wt% 接枝马来酸酐复合材料表面和断面的 SEM 像。可以看到，碳纳米管在聚丙烯基体中相互纠缠连接，呈网状分布。碳纳米管被一层聚丙烯紧密包裹，与基体相容良好。碳纳米管与基体相容性较好也说明马来酸酐接枝聚丙烯可以作为一种较好的高分子偶联剂，用来改善碳纳米管与聚丙烯基体的相容性。

图 3.10 为含 5wt% CNTs 和 5wt% 接枝物复合材料的 TEM 像。很明显可以看出，碳纳米管在聚丙烯基体中基本呈单根分布，分散比较均匀，没有发生团聚，基本上达到了纳米级分散。这说明超声辅助溶液混合法能够使碳纳米管以纳米结构状态分散在基体中。

图 3.8 b) 和 3.9 为含 5wt% 碳纳米管和 5wt% 接枝物复合材料断面的 SEM 像。从图中可以看出，复合材料在断裂时只有部分碳纳米管从基体拔出，大部分碳纳米管与聚丙烯基体结合良好，这一点可以从 3.8 b) 中部分碳纳米管与基体连接部分的空洞看出。由于马来酸酐接枝聚丙烯改善了碳纳米管与聚丙烯基体的相容性，碳纳米管与基体有结合较好的界面，使得复合材料的断裂面大部分出现在 PP 包裹层和基体之间，而不象一般纤维增强的高分子复合材料那样出现在纤维和基体界面上。这使负载转移到了碳纳米管上，成为 PP/碳纳米管复合材料拉伸强度提高的主要原因。同时碳纳米管具有纳米级尺寸，比表面积比普通纤维大很多，因此在同样含量的复合材料中，与碳纳米管直接相连的基体分子数量就很大，碳纳米管的增强作用也很大。表面经过处理的碳纳米管形成大量的缺陷，这些缺陷可能会与基体分子链发生键合，增加了界面结合强度。

3.3.4 复合材料的 Raman 光谱

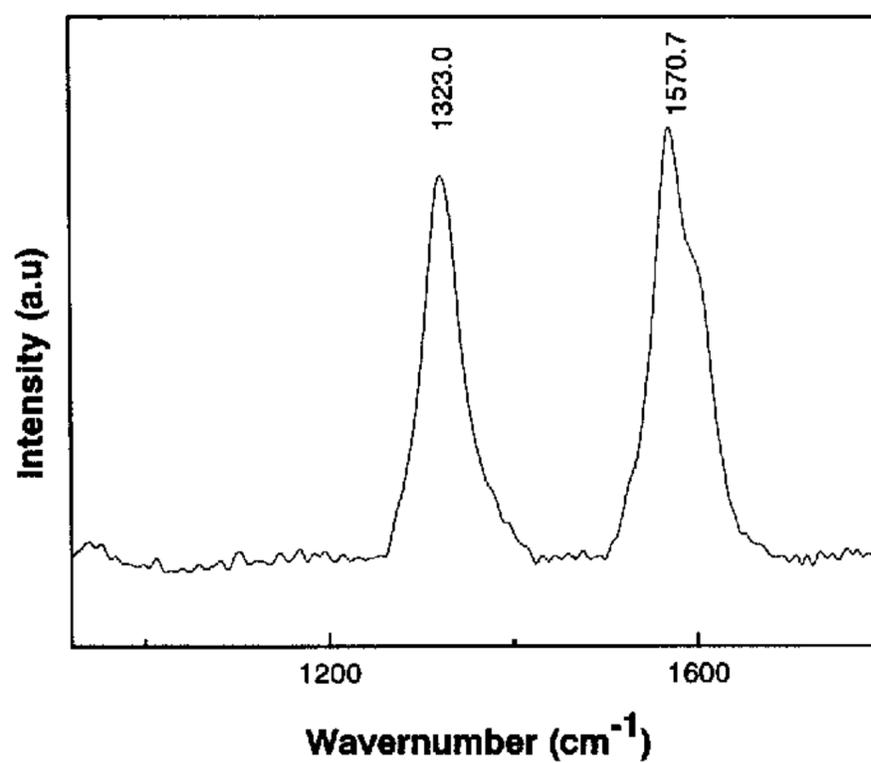


图 3.11 碳纳米管的 Raman 谱

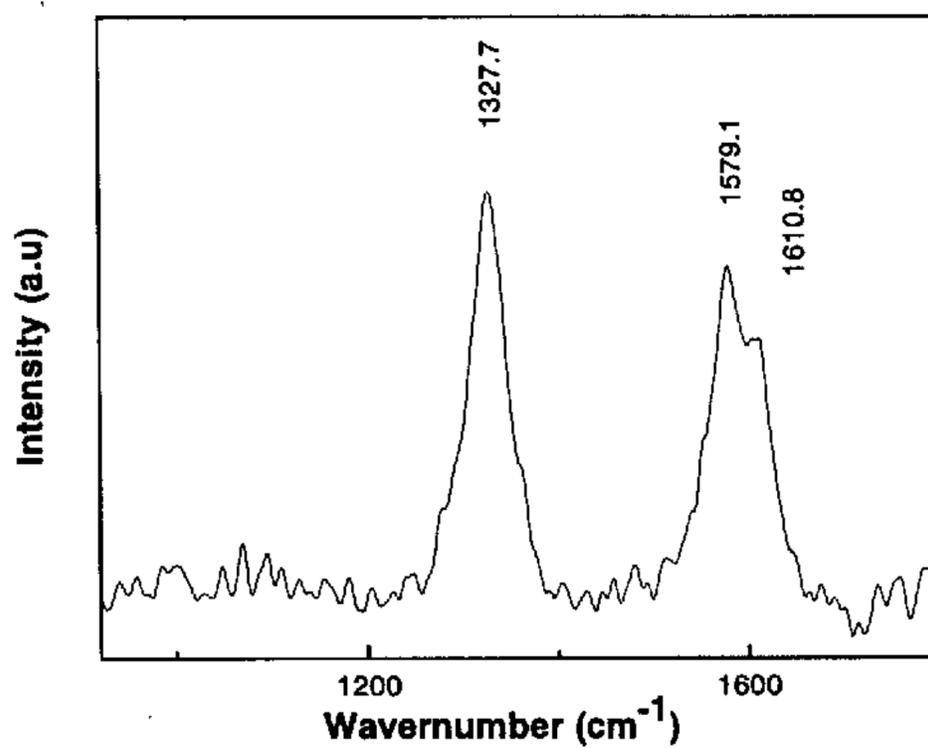


图 3.12 添加 5wt%碳纳米管复合材料的 Raman 谱

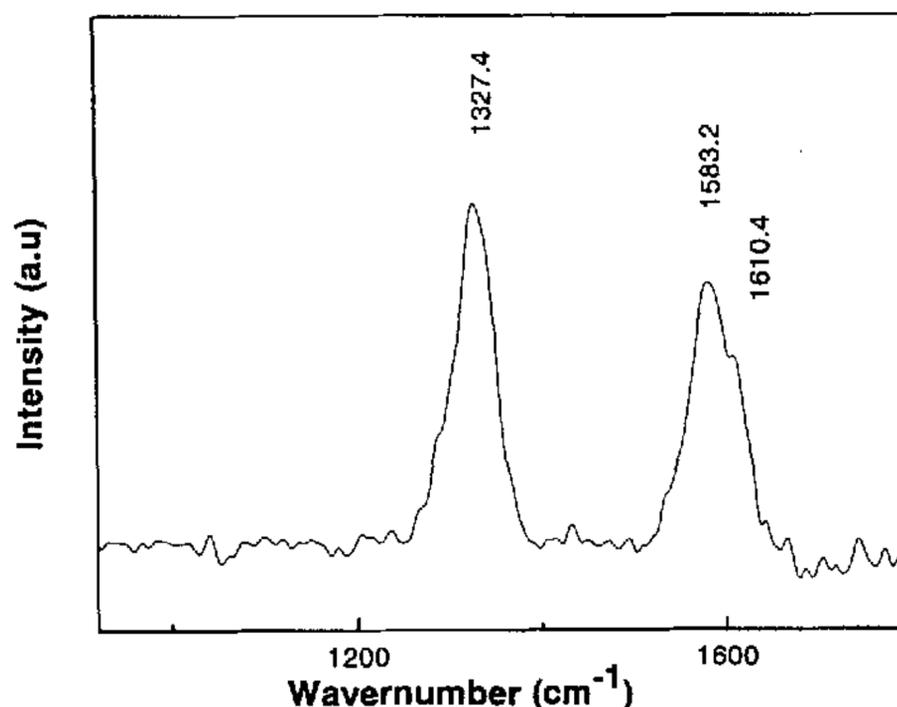


图 3.13 添加 5wt% CNTs 与 5wt% 接枝 PP 复合材料的 Raman 谱

图3.11为纯化后碳纳米管的Raman图谱。从图中可以看出，碳纳米管的喇曼光谱线出现在 1570cm^{-1} 和 1323cm^{-1} 。前者是石墨层状结构中C—C键振动的特征峰，称为G—mode；后者则是因为碳纳米管中残存的无定型碳以及碳纳米管的本征缺陷所致，称为D—mode^[85]。石墨单晶的Raman光谱线只会有G—mode，碳纳米管由于石墨结构的畸变则同时存在G—mode和D—mode。碳纳米管的石墨化程度越高，则D—mode的相对强度也就越弱。但我们制备的碳纳米管，其D—mode强度很强。而从碳纳米管的SEM像和TEM像可以看出，纯化后碳纳米管十分干净，基本没有无定型碳等杂质。强的D—mode很可能是气相沉积法生产的碳纳米管本身缺陷很多以及碳纳米管在纯化过程中由酸氧化所产生的缺陷所致。

图 3.12 和 3.13 分别为添加 5wt% 碳纳米管和 5wt% 碳纳米管与 5wt% 马来酸酐接枝聚丙烯复合材料的 Raman 谱图。聚丙烯中添加 5wt% 碳纳米管后，碳纳米管的 D—mode 明显增强，并且碳纳米管的 G—Mode 明显往高频方向移动。这主要是碳纳米管与基体之间的界面结合力作用增强^[58]，二者之间的作用力使碳纳米管的缺陷结构和 C—C 键的振动发生变化。当马来酸酐接枝聚丙烯加入后，碳纳米管的 G—mode 进一步往高频方向移动，这表明马来酸酐接枝聚丙烯进一步改善了碳纳米管和聚丙烯基体的相容性，碳纳米管与聚丙烯基体之间的作用力进一步增强。

3.3.5 复合材料的力学性能

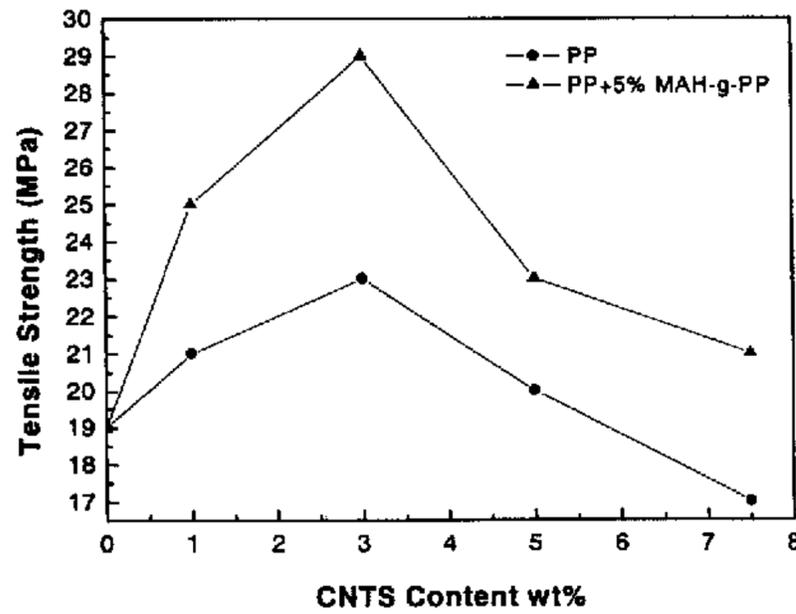


图 3.14 复合材料拉伸强度与碳纳米管含量的关系

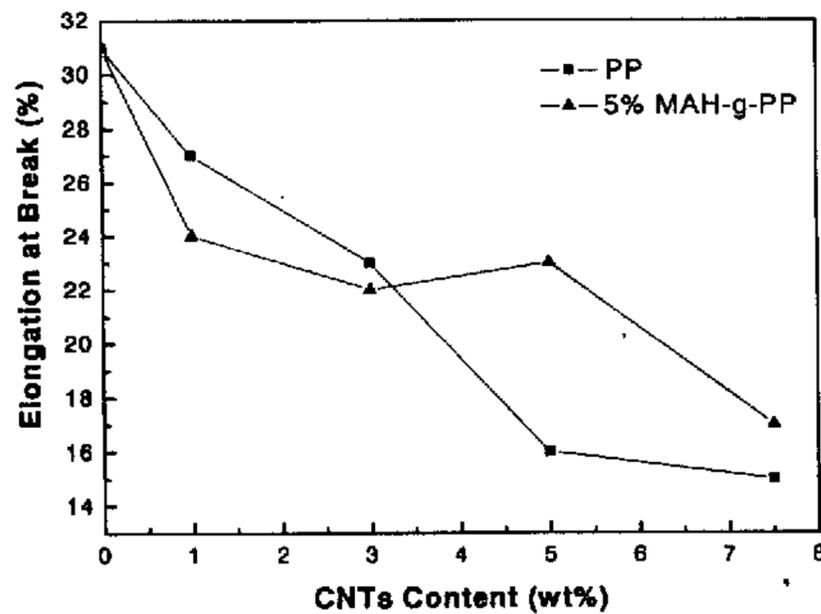


图 3.15 复合材料断裂伸长率与碳纳米管含量的关系

图 3.14 为复合材料拉伸强度随碳纳米管含量的变化关系。从我们的实验曲线图上仍然可以看出，随着碳纳米管的加入，复合材料的抗拉强度得到了提高，大约在 3wt% 左右，抗拉强度达到最大值。随着碳纳米管含量的进一步增加，碳纳米管不易分散，容易团聚形成缺陷，导致复合材料的强度逐步下降。在未添加马来酸酐接枝聚丙烯的测试中，复合材料的最大抗拉强度仅比基体约提高 20%，而添加 5wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯后，复合材料的抗拉强度比基体提高了 50% 多。这主要是碳纳米管的优异的力学性能，起到了较好的增强作用。由于碳纳米管的

极大的表面积，增加了与基体的接触面积，在拉伸过程中，聚丙烯分子的运动受到的阻力增大。同时由于聚丙烯为非极性聚合物，与无机材料的相容性较差。加入马来酸酐接枝聚丙烯后，马来酸酐接枝聚丙烯分子链上的马来酸酐极性基团，可以与碳纳米管表面及端口的基团产生键合，而马来酸酐接枝聚丙烯分子链则与聚丙烯分子链相互纠缠。这大大改善了碳纳米管与聚丙烯基体的相容性，提高了复合材料的强度。

3.3.6 复合材料的电学性能

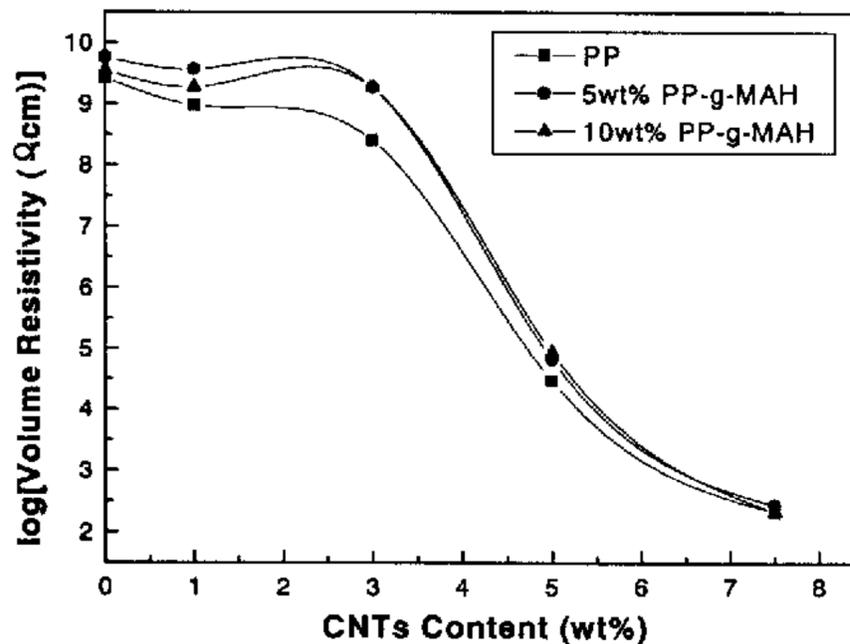


图 3.16 复合材料电阻率与碳纳米管含量的关系

图 3.16 为复合材料的碳纳米管含量与复合材料体积电阻率之间的关系（室温）。实验显示，随着碳纳米管的加入，开始时复合材料的体积电阻率仅略有下降。此时，碳纳米管含量较低，在基体中比较分散，相互之间的间距大，很难形成完整的导电通道。但由于碳纳米管的纳米尺寸以及其极高的长径比，发射电子的能力很强，在极小的电压下就可以发射电子^[2]。虽然碳纳米管之间未形成导电通道，但少量碳纳米管间距离很近，可以产生隧道电流，因而复合材料的电阻率随碳纳米管的加入缓慢下降。当碳纳米管含量增至某一临界值（渗滤阈值）（Percolation threshold），大概为 3wt% 以后，碳纳米管的数目足够多，以至于可以相互缠绕连接，形成完整的导电通道，复合材料的电阻率急剧降低。当碳纳米管的含量超过 7.5wt% 时，由于大量的导电通道已经形成，碳纳米管含量进一步增加时，对复合材料的导电能力已无太大帮助，因此复合材料的电阻率不再明显下降。

当碳纳米管的含量为 7.5wt% 时，复合材料的电阻率由未添加碳纳米管时的 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，下降了 8 个数量级，由绝缘体变成了导体。而要

达到同样的电阻率，如果用碳黑，一般添加量要到 10-15wt%，用金属粉末则要达到 30-40wt%左右。虽然碳黑和金属粉末等也可以使复合材料的导电能力大为提高，但却使复合材料的力学性能和加工性能变得很差。碳纳米管由于其特殊的结构，加入到聚合物中之后，在提高复合材料导电性能的同时，不但不会破坏复合材料的力学性能，还会使其力学性能得到一定程度的提高。从图中还可以看到，复合材料的电阻率在添加马来酸酐接枝聚丙烯前后基本上没有变化。但马来酸酐接枝聚丙烯却使复合材料的强度得到了进一步提高。在碳纳米管的含量达到 7.5wt%时，复合材料的抗拉强度仍与纯聚丙烯的强度相当。

3.3.7 复合材料的电阻—温度特性

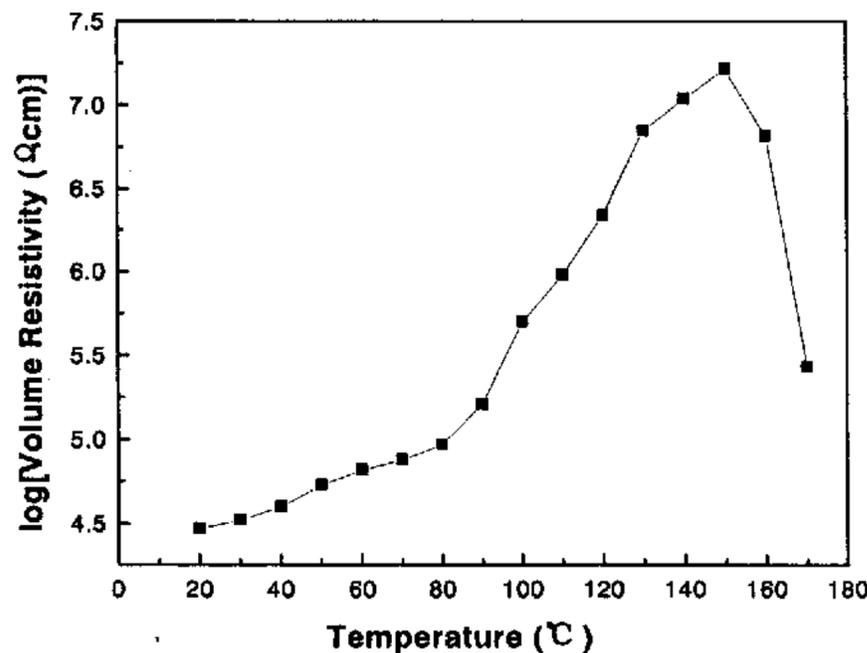


图 3.17 含碳纳米管 5wt%的复合材料的电阻率-温度曲线

图 3.17 为含碳纳米管 5wt%的复合材料的电阻率随温度变化的曲线图。可以看出，复合材料的电阻率随着温度的升高而增大，呈现出较强的正温度系数（PTC-Positive Temperature Coefficient）效应。当温度接近复合材料基体的熔点时，电阻率达到最大值。随着温度的进一步升高，电阻率又急剧下降，呈现出负温度系数（NTC-Negative Temperature Coefficient）效应。

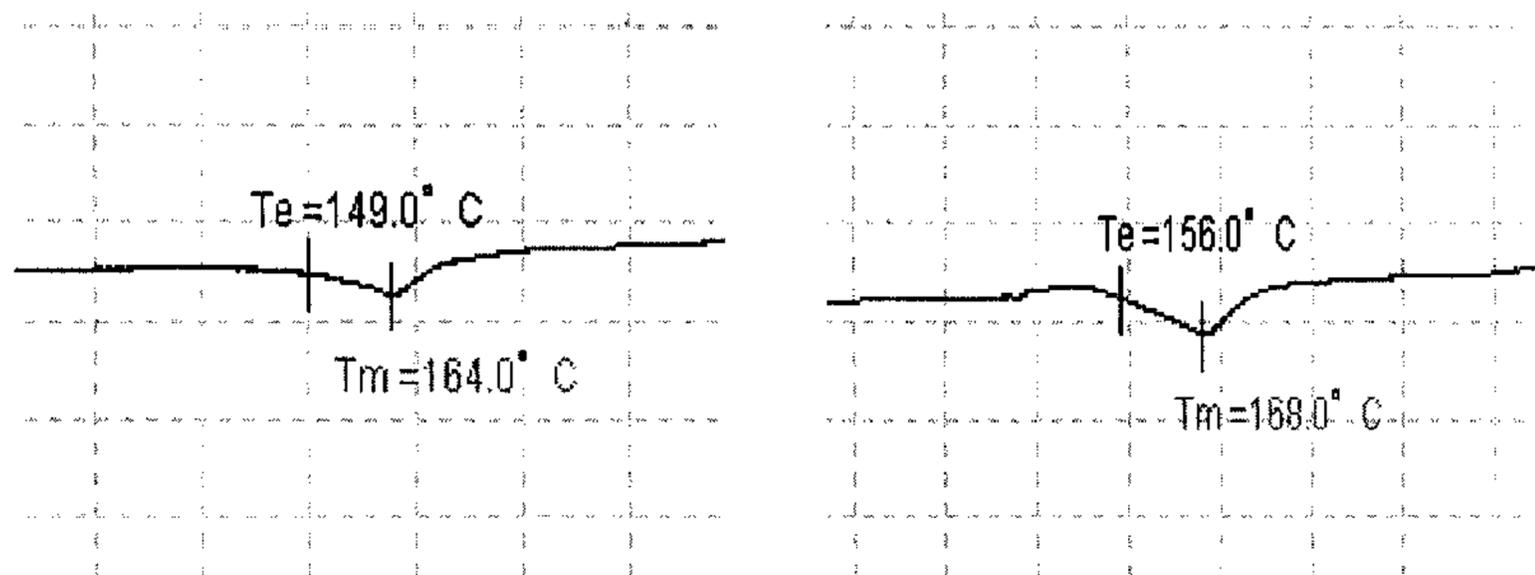
PTC 现象一般发生在结晶聚合物中，而在非结晶聚合物中很少发生^[86]。主要是非晶聚合物结构比较一致，导电填料在聚合物中分布均匀，温度变化时，并不导致导电粒子不均匀热位移变化，而不呈现 PTC 现象。结晶聚合物内存在结晶区与非结晶区。结晶区结构致密，非晶区松散。聚合物结晶时，导电填料除了部分参与异相成核而留在晶相中外，还有部分未参与成核的被排斥到分子链形成无规

排列的非晶相和晶相间的界面处^[86]。在常温下，由于晶相的存在，使得未参与成核的导电填料可填充空间减少，相对来讲也就增大了非晶相和晶界处的导电填料的浓度，使得导电填料的间距减小，形成导电回路的几率较大，因而复合材料的电阻率小。在聚合物的熔点以下，由于聚合物分子的链的运动不太剧烈，因而复合材料的电阻率随温度的升高变化不太大。当温度达到熔点附近时，晶相开始熔融，聚合物体积急剧膨胀。熔融过程中聚合物分子链的剧烈运动使得导电填料发生移动进入原来的结晶区域。导电填料的重新分布和聚合物基体的膨胀，使得导电填料在复合材料中的相对浓度降低，导电粒子间距增大，导电通路大量中断，复合材料的电阻率增大，产生 PTC 效应。当温度进一步升高时，聚合物熔融过程中分子链的剧烈运动，使导电填料重新排列分布，重新形成大量的导电通路，复合材料的电阻率又急剧下降，出现 NTC 效应。

关于具有 PTC 效应的材料其电阻率达到最大值后出现 NTC 效应，目前对其产生原因了解很少。但 NTC 效应的存在对 PTC 材料来说是一种严重的缺陷，因为由于 PTC 效应赋予材料的热敏电开关特性会因 NTC 效应而失效，应予以消除。有文献指出^[86]，在聚丙烯 PTC 复合材料中加入多官能团单体如丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯等，并用 γ 射线辐照后可以使聚丙烯产生交联，消除 NTC 效应。

3.3.8 复合材料的热学性能

3.3.8.1 DSC 测试



a) 聚丙烯

b) 5wt%CNTs

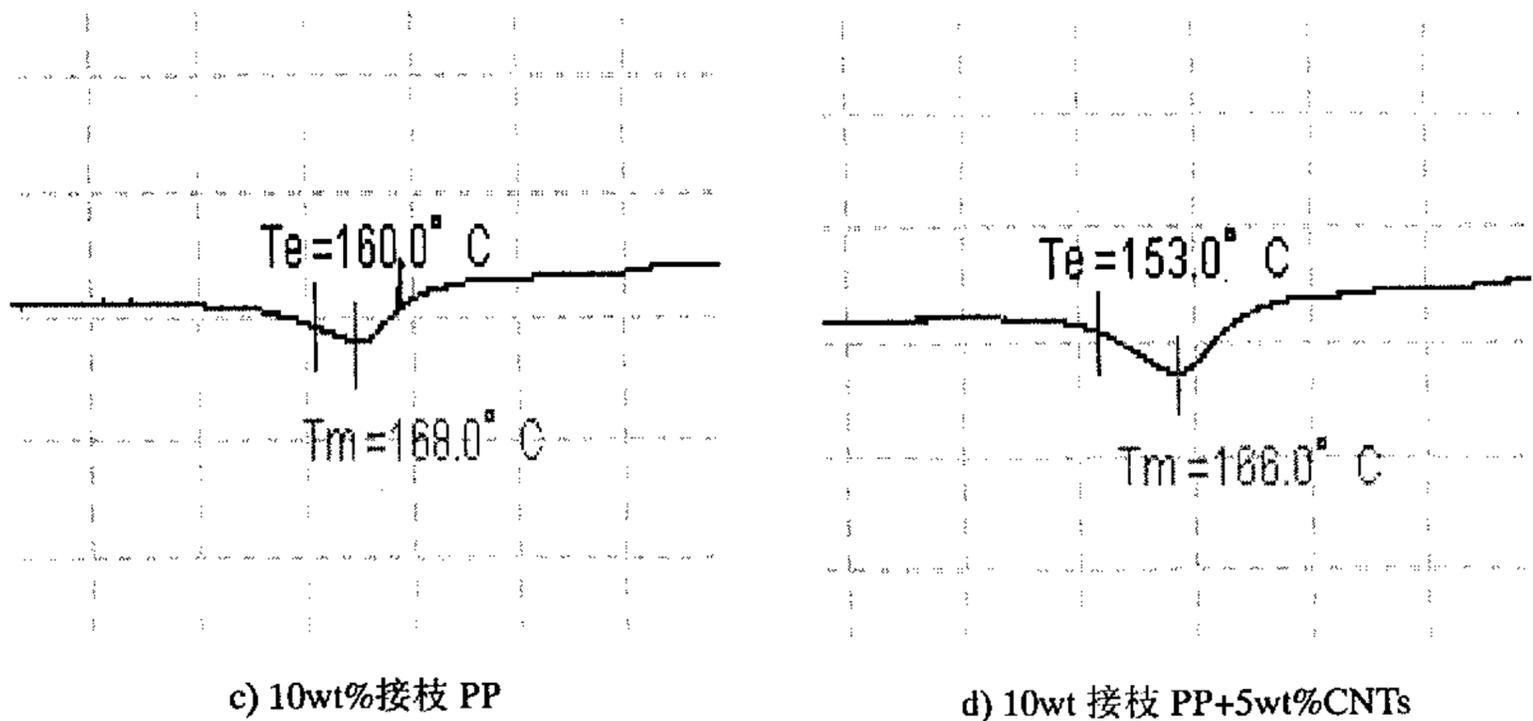


图 3.18 聚丙烯及复合材料的 DSC 曲线

图 3.18 为聚丙烯及其复合材料的熔融 DSC 曲线。图中 T_g 为熔融起时温度， T_m 为熔融吸热峰的峰值温度。从图中可以看出，无论是单独加入碳纳米管、接枝马来酸酐的聚丙烯，还是同时加入碳纳米管与马来酸酐接枝聚丙烯，复合材料的熔融起始温度及熔融吸热峰的峰值温度均比纯聚丙烯有所提高。这表明，复合材料的耐热性能得到了提高。同时，从各个样品的熔融吸热峰的面积来看，复合材料的熔融吸热峰的面积均比纯聚丙烯明显增大。吸热峰面积的增大表明复合材料的结晶度增加，因而复合材料熔融时，吸热也就增加。由碳纳米管复合材料的光学照片也可以看出，无论是单独加入碳纳米管、接枝马来酸酐的聚丙烯，还是同时加入碳纳米管与接枝物，复合材料的晶粒都明显细化。较小的晶粒使晶粒间的非晶区域减少，因而复合材料的结晶度提高。特别是同时添加碳纳米管和马来酸酐接枝物后，吸热峰的面积增加明显。这可能是聚丙烯接枝马来酸酐可提高碳纳米管与聚丙烯的相容性，提高碳纳米管在聚丙烯中的均匀分散度，导致复合材料的结晶度更高，因而熔融时吸热也就更多。

由于碳纳米管的力学强度极高，受力时不易变形，碳纳米管的加入，在复合材料中起到骨架作用，并且两相界面的相互作用阻碍了基体分子链段的运动，使得复合材料的熔融温度提高。

3.3.8.2 TGA 测试

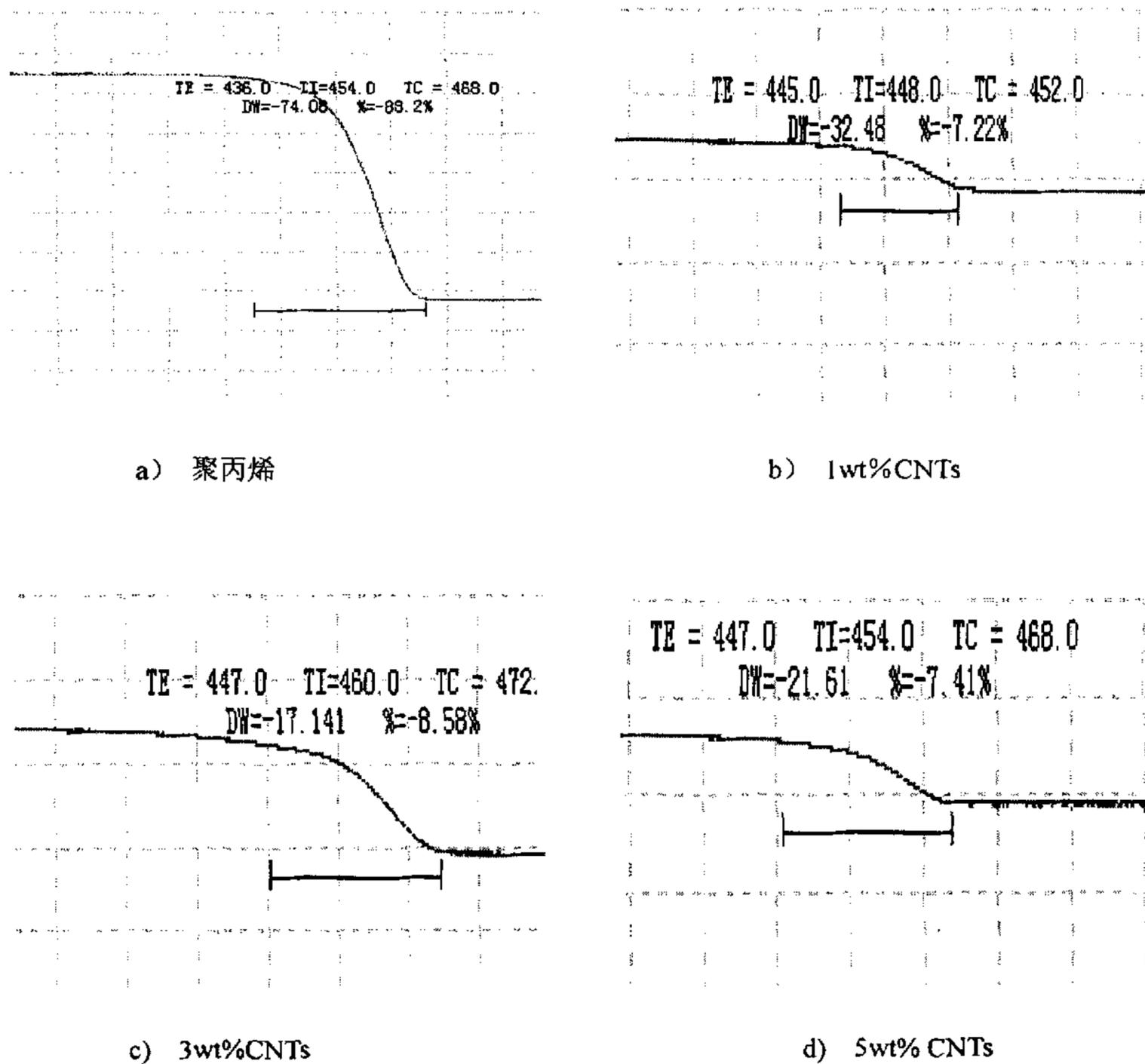


图 3.19 聚丙烯及复合材料的 TGA 曲线

图 3.19 为氮气气氛中聚丙烯及其复合材料的 TGA 曲线。图中横坐标为温度，纵坐标为重量。从图 3.19 (a) 中可以看到，纯聚丙烯在 436°C 开始分解失重，到 468°C 时失重率已达到 88.2%。而添加碳纳米管后，热分解的起始温度得到提高，失重率也急剧减小。图 3.19 (b) 显示，仅仅添加 1wt% 的碳纳米管就使聚丙烯的失重率由 88.2% 下降到 7.22%，热分解的起始温度也提高了 9°C。当碳纳米管含量进一步增加，直到 5wt%，复合材料的失重率都在 8% 左右，热分解的初始温度从 445°C 上升到 447°C，变化不大。

我们认为，碳纳米管加入后复合材料的热稳定性得到了提高，主要原因如下：首先，碳纳米管的尺寸与聚丙烯分子链结构相似，而我们所制备的碳纳米管为卷

曲结构,当碳纳米管与聚丙烯混合时,碳纳米管与聚丙烯分子相互纠缠,交织在一起,其网状结构在复合材料中起到骨架作用,限制了聚丙烯分子的运动。由于碳纳米管极大的表面,使得其与聚丙烯分子的接触面积增大,因而二者之间的作用力也大为增强,两相界面的相互作用阻碍了基体分子链段的运动。这些都使得聚丙烯分子链的稳定性大大增强,因而复合材料的耐热性得到了提高,热失重率大大降低。

3.4 小结

(1) 溶液法制备马来酸酐接枝聚丙烯,由于方法简单、反应温度低、聚丙烯分解较少,适合实验室制备。我们采用溶液法制备了接枝马来酸酐的聚丙烯,红外谱显示,马来酸酐接枝到聚丙烯分子链上。

(2) 采用溶液混合的方法制备了碳纳米管/聚丙烯以及碳纳米管/马来酸酐接枝聚丙烯/聚丙烯复合材料。光学显微镜照片显示,碳纳米管的加入起到了异相成核作用,使聚丙烯晶粒细化,同时使晶粒大小比较均一。球晶的完整性被破坏,晶界变得模糊。

(3) 拉伸实验结果表明,碳纳米管对聚丙烯起到了增强作用。3wt%的碳纳米管使聚丙烯的抗拉强度提高了20%。而添加3wt%碳纳米管和5wt%接枝马来酸酐后,聚丙烯的抗拉强度则提高了50%多。马来酸酐接枝聚丙烯起到了相容剂的作用,改善了碳纳米管和聚丙烯基体的相容性。

(4) 材料表面和断口SEM像表明,当碳纳米管含量为5wt%时,碳纳米管在聚丙烯基体中仍分散较好,没有明显的团聚现象。因而溶液混合并辅以超声分散的办法可以将碳纳米管较好的分散在聚合物基体中。

(5) Raman光谱显示,碳纳米管加入到聚丙烯中后,其D-mode明显增强,同时D-mode和G-mode都明显发生移动,表明碳纳米管和基体之间存在较强的作用力,这也是复合材料抗拉强度得到提高的主要原因。

(6) 碳纳米管的加入使聚丙烯的导电能力大为提高。7.5wt%的碳纳米管使聚丙烯的体积电阻率下降了8个数量级,由绝缘体变成了导体。温度-电阻率测试表明,含碳纳米管5wt%的聚丙烯具有较强的PTC效应,但当电阻率达到峰值后又出现明显的NTC效应。

(7) DSC测试表明,碳纳米管加入后,聚丙烯的玻璃化温度以及熔点均有所升高。吸热峰面积变大,聚丙烯的结晶度增加。TGA测试表明,碳纳米管加入后,聚丙烯的热失重率急剧降低。1wt%的碳纳米管使聚丙烯的热失重率由88.2%下降到7.22%,同时热分解起始温度也略有提高。聚丙烯的热失重率和热分解起始温度随碳纳米管含量的增加没有明显变化。

第4章 碳纳米管对聚合物复合材料增强效果的理论研究

4.1 前言

根据短纤维材料对聚合物的增强机理，增强效果取决于增强纤维的刚性、长径比以及纤维与基体材料界面的结合强度。碳纳米管与聚合物大分子尺寸在同一数量级上，可近似看作是一种刚性大分子。碳纳米管长径比大，强度高、韧性好、比表面积大，与基体接触面积大，相容性相对较好。碳纳米管由于其纳米尺寸，与聚合物共混后对材料的流动性影响小，复合材料易于加工成型，再加上其密度低，因而可以获得轻质、高强的复合材料。

碳纳米管自从发现以来就成为研究热点。特别是利用其长径比大、强度高、韧性好等优点来制备复合材料更受到了广泛的关注。虽然多种碳纳米管/聚合物基复合材料都被制备出来，许多实验结果也表明碳纳米管的加入会改善材料的力学性能，但到目前为止，不同的实验得到的结果分散性很大。同时，碳纳米管的尺寸太小，其与基体的结合强度难以用常规测量手段直接加以测试。Lorie^[69]指出，碳纳米管表面上含有 sp^2 杂化键，并在很大程度上弯曲，因此与聚合物基体间容易形成较好的界面。分子动力学模拟和弹性散射计算^[60]表明：碳纳米管与聚合物的界面处存在 Van der Waals 相互作用，碳纳米管/PS 界面的应力传递约为 160MPa，比传统的碳纤维/聚合物界面应力传递高得多。复合材料的破坏主要是因为增强体和基体的热膨胀系数不匹配所致。Qian^[62]等利用原位透射电镜观察了碳纳米管/聚苯乙烯复合材料膜的受力形变断裂过程。结果表明无论碳纳米管取向如何，碳纳米管先在聚合物材料的界面上解键，然后再从中拔出，与短纤维增强的复合材料的断裂机理相似。

我们把碳纳米管添加到聚丙烯中，制备了碳纳米管/硅橡胶、碳纳米管/聚丙烯复合材料，测试了其力学性能，基于这些实验结果，我们从无序短纤维增强聚合物复合材料的模型出发，结合碳纳米管的结构、应用短纤维增强复合材料模型进行了计算，计算结果表明，该模型在一定程度上适用于碳纳米管/聚合物复合材料。我们又从中空纤维界面应力方程出发，计算了碳纳米管聚合物复合材料的界面应力传递大小。

4.2 复合材料增强理论研究

对短纤维复合材料内应力传递和分配进行分析的一个最重要的理论方法就是 Cox^[87]基于剪切迟滞 (Shear-Lag) 理论得到的短纤维增强模型。他假设：

- (1) 在外力作用下，纤维和基体均发生弹性形变；
- (2) 纤维/聚合物界面无限薄，纤维附近的材料与基体性质相同；
- (3) 纤维/聚合物界面结合良好；

根据 Cox 的模型，短纤维增强复合材料的弹性模量与增强纤维的弹性模量、体积分数之间满足以下关系：

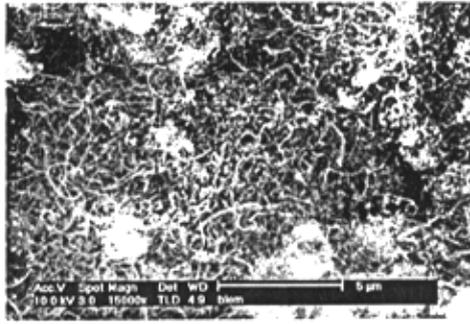
$$E_c = (1-V_f)E_m + n \left[1 - \frac{\tanh \beta}{\beta} \right] V_f E_f \quad (4.1)$$

其中： E_c 、 E_m 、 E_f 分别代表复合材料、基体材料和增强纤维的模量； V_f 为增强纤维的体积分数； n 是与纤维排列方向相关的一个常数，当纤维三维随机取向时， $n = 1/6$ ，二维随机取向时， $n = 1/2$ ，纤维单向平行分布时， $n = 1$ ； β 是考虑到纤维的长度及尺寸后所引入的修正因子。 β 可用以下公式表示

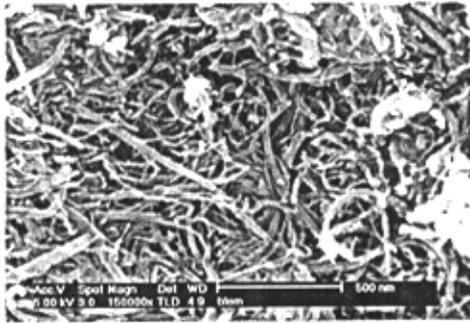
$$\beta = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{E_m}{(1+\nu)E_f \ln(\pi/4V_f)}} \quad (4.2)$$

其中 d 是纤维的直径， ν 为纤维的泊松比。对碳纳米管来说 ν 通常为 0.15~0.28，我们取 0.2。从图 4.1 碳纳米管的 SEM 照片可以看出，我们所制备的碳纳米管的长度约为几十微米，直径在 50nm 以内，我们取碳纳米管的平均直径 $d = 30\text{nm}$ ，碳纳米管的密度为 1.8g/cm^3 。以上数据均取自文献[88]。聚丙烯的弹性模量取 1.2GPa ^[73]。将以上数据分别代入方程 4.1 和 4.2，可以得到碳纳米管/聚丙烯复合材料弹性模量的理论结果（图 4.3）。从 4.1 式可以看出，碳纳米管的弹性模量 E_f 对复合材料的弹性模量影响很大。目前，不同实验结果得到的碳纳米管的弹性模量数据比较分散，一般认为小于 1TPa 。由于 CVD 法制备的碳纳米管缺陷较多，再加上被酸氧化后表面进一步受到了破坏，因此其力学性能相对较差。我们分别计算了其弹性模量取 300GPa 、 600GPa 、 1TPa 时复合材料的弹性模量。图 4.3 为复合材料弹性模量的理论计算和实验结果。

聚合物材料由于本身长链分子的结构特点，使其具有多重的运动效果，因此在外力作用下的力学行为是一个松弛过程。其拉伸试验与试验条件有很大关系，不同条件下的拉伸行为有很大区别。与聚合物材料在拉伸过程中，应力和应变曲线上没有明显的线性区域，因此很难直接测量其弹性模量。可按 GB1447-83 标准中取材料伸长 0.2% 时的割线弹性模量（拉伸应力—应变曲线上原点和规定应变相对应点的连线的斜率），测量结果如图 4.3。可以看出，无论是理论计算还是实验结果都表明，碳纳米管加入后，复合材料的弹性模量得到了提高。



a) 15000 倍



b) 150000 倍

图 4.1 碳纳米管的 SEM 像

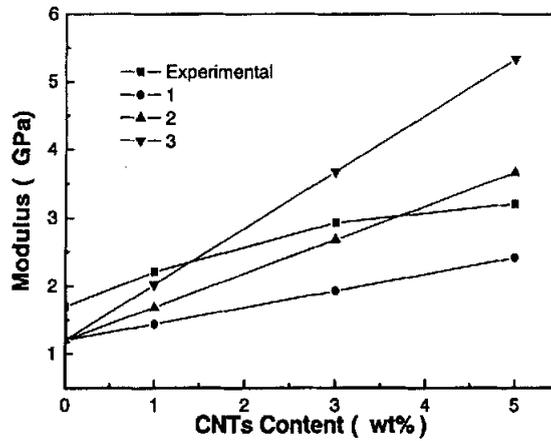


图 4.3 碳纳米管/聚丙烯复合材料的弹性模量与碳纳米管含量的关系
1、2、3 分别为碳纳米管的弹性模量取 300GPa、600GPa 和 1TPa 时的理论计算结果

尽管 Cox 的理论假设与实际体系有一些出入，但其考虑的因素比较全面，得到的结果也与实验结果比较接近，因而其经常被研究人员作为基础数学模型使用。从图可以看出，我们的实验结果与理论计算值存在一定的误差。考虑到我们理论计算中存在的因素较多，特别是碳纳米管的弹性模量对计算结果影响很大，我们认为该理论在一定程度上可以反映碳纳米管在碳纳米管/聚合物体系中的增强效果。

4.3 复合材料的界面结合强度

短纤维或不连续纤维的复合材料中，高分子是唯一的连续相。基体中全部剪切应力是以纵向拉应力形式加在纤维上的。基体中这些剪切应力，以纤维末端附近为最大，随着远离末端而慢慢降到零。纤维的拉伸负荷，在纤维末端处为零，逐渐增加，在纤维中部达到平衡值。所以纤维末端附近受的拉伸负荷比纤维中部受的小。假设界面结合良好，作为复合材料的增强体，纤维必须满足一个最小的长径比，断裂时才能达到最大应力。当纤维直径确定时，要使纤维承受最大应力，纤维至少具有 l_c 的长度， l_c 称为临界长度。假如作用在复合材料上的外力通过界面转移到碳纳米管上，根据剪切迟滞模型理论，临界长度可表示为^[88]：

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{\max}}{2\tau} \quad (4.3)$$

其中 τ 为界面剪切应力， σ_{\max} 为碳纳米管断裂的最大应力， d 为纤维的直径。

考虑到碳纳米管为中空结构，Wagner^[59]在公式 4.3 的基础上得到了中空纤维的界面应力方程：

$$\tau = \frac{\sigma_{\max}}{2l_c} \left(1 - \frac{d^2}{D^2} \right) \quad (4.4)$$

公式 4.4 中， d 是碳纳米管的内径， D 是碳纳米管的外径。对碳纳米管来说，能够实现最大断裂应力的长径比一般在 (100~1000): 1 之间，一般方法制备的碳纳米管均满足这一要求。根据文献[88]报道的实验结果， σ_{\max} 在 20—80GPa。因此，可以计算出不同临界长径比下碳纳米管断裂的界面应力。

表 4.1 不同临界长径比下碳纳米管断裂时的界面剪切应力

l/D	100: 1	100: 1	1000: 1	1000: 1
σ_{\max} (GPa)	20	80	20	80
τ (MPa)	88.9	355.5	8.89	35.5

可以看出,如果碳纳米管发生断裂,界面剪切应力 τ 最小也接近 10Mpa,而一般的碳纤维复合材料其界面结合强度一般不超过 10MPa^[89]。显然,碳纳米管复合材料比一般碳纤维复合材料的界面结合强度要高,这是碳纳米管复合材料中碳纳米管含量较低情况下就能起到增强作用的主要原因。

复合材料中的基体起连接纤维和传递载荷的作用界面效果,纤维和基体复合过程的本质就是将纤维单位体积内数千平方厘米的表面形成为完全湿润而能完全传递应力的界面。界面的作用首先是将施加于复合材料的外力,经由基体通过界面传递到增强体,这需要适当的粘结强度。因此界面的形成,首先需要两相接触和表面湿润。在这一过程中纤维与基体向产生化学、物理和力学的作用,使界面因定下来。在碳纳米管/聚合物复合材料中,还不清楚到底碳纳米管与聚合物之间到底以何种作用力结合。不过因为两相的热膨胀系数不匹配,复合材料从加工温度冷却下来时,产生了对碳纳米管的挤压力。同时碳纳米管比表面积大,与聚合物基体接触的面积大,酸处理后形成的缺陷以及其弯曲的结构都使聚合物材料在受到外力作用时,分子链的运动受到阻碍增大,即使不存在化学键结合,碳纳米管从基体中拔出需要作的功也比较大。

4.4 小结

采用短纤维增强复合材料模型计算了碳纳米管/聚合物基复合材料的弹性模量,并与实验结果进行了对比。同时采用修改后的剪切迟滞模型计算了碳纳米管/聚合物基复合材料的界面结合强度。计算结果表明碳纳米管的加入,使复合材料的弹性模量的到了提高,理论计算结果与实验结果存在一定的误差,但在一定程度上可以反映碳纳米管/聚合物基复合材料体系。碳纳米管/聚合物基复合材料比一般的碳纤维复合材料的界面结合强度要高,这是碳纳米管对复合材料起增强作用的主要原因。

结 论

在本文中，我们高产率地制备了碳纳米管，在此基础上制备了碳纳米管/硅橡胶复合材料和碳纳米管/聚丙烯复合材料，并对复合材料的性能进行了初步测试。主要结论如下：

采用溶胶-凝胶法制备了催化剂并用化学气相沉积的方法高产率地制备了碳纳米管，获得了大批量制备碳纳米管的工艺参数。碳纳米管经硝酸和盐酸回流后基本可以除去碳纳米管原始产物中的杂质，获得比较纯净的碳纳米管。经混合酸回流后，碳纳米管上出现了羟基、羧基等官能团，碳纳米管对水和溶剂的浸润性大大增加，为制备碳纳米管/聚合物复合材料打下了基础。

采用溶液混合并用超声辅助分散的方法获得了表面光洁平整，弹性良好的导电硅橡胶。碳纳米管在硅橡胶基体中分散较好，没有出现明显的团聚。碳纳米管的加入使复合材料的电阻率下降。当碳纳米管含量超过 2wt% 时，复合材料的电阻率急剧降低，在电阻率-碳纳米管含量曲线上出现一个突变区（碳纳米管含量约为 2-5wt%）。在碳纳米管含量较低的情况下就获得了具有较好的力学性能和导电能力的导电硅橡胶。2wt% 的碳纳米管使硅橡胶的抗拉强度提高了一倍。7.5wt% 的碳纳米管使得硅橡胶的电阻率下降了 10 个数量级。含碳纳米管 5wt%-7wt% 的硅橡胶表现出很强的负温度系数效应。碳纳米管/硅橡胶复合材料的电阻率在外力作用下，明显存在迟豫现象，碳纳米管的含量越大，迟豫现象越不明显。DSC 测试表明 5wt% 碳纳米管的加入使硅橡胶的热氧化分解温度提高了 32℃。

考虑到聚丙烯为非极性结晶聚合物，与无机物的相容性较差，我们采用马来酸酐接枝聚丙烯作为界面改性剂来改善碳纳米管与聚丙烯基体的相容性。溶液法制备马来酸酐接枝聚丙烯，由于方法简单、反应温度低、聚丙烯分解较少，适合实验室制备。我们采用该方法制备了接枝马来酸酐的聚丙烯，红外谱显示，马来酸酐接枝到聚丙烯分子链上。

采用溶液混合超声分散的方法制备了碳纳米管/聚丙烯以及碳纳米管/马来酸酐接枝聚丙烯/聚丙烯复合材料。光学显微镜照片显示，碳纳米管的加入起到了异相成核作用，使聚丙烯晶粒细化，同时使晶粒大小比较均一。球晶的完整性被破坏，晶界变得模糊。拉伸实验结果表明，碳纳米管对聚丙烯起到了增强作用。复合材料的抗拉强度随碳纳米管含量的增加而增大，大约在 3wt% 时抗拉强度达到最大值，碳纳米管含量继续增加，则抗拉强度又逐渐降低。3wt% 的碳纳米管使聚丙烯的抗拉强度提高了 20%。而添加 3wt% 碳纳米管和 5wt% 接枝马来酸酐后，聚丙烯的抗拉强度则提高了 50% 多。这表明马来酸酐接枝聚丙烯起到了相容剂的作用，改善了碳纳米管和聚丙烯基体的相容性。

复合材料表面和断口 SEM 像以及 TEM 像表明,当碳纳米管含量为 5wt% 时,碳纳米管在聚丙烯基体中仍分散较好,没有明显的团聚现象。因而溶液混合并辅以超声分散的办法可以将碳纳米管较好的分散在聚合物基体中。碳纳米管在复合材料断裂时部分被拔出,这与短纤维增强复合材料的结果比较相似。Raman 光谱显示,碳纳米管加入到聚丙烯中后,其 D-mode 明显增强,同时 D-mode 和 G-mode 都明显发生移动,表明碳纳米管和基体之间存在较强的作用力,这也是复合材料抗拉强度得到提高的主要原因。碳纳米管的加入使聚丙烯的导电能力大为提高。电阻率突变的区域大约在 3wt% 到 5wt%。7.5wt% 的碳纳米管使聚丙烯的体积电阻率下降了 8 个数量级,由绝缘体变成了导体。温度-电阻率测试表明,含碳纳米管 5wt% 的聚丙烯具有较强的 PTC 效应,但当电阻率达到峰值后又出现明显的 NTC 效应。DSC 测试表明,碳纳米管加入后,聚丙烯的玻璃化温度以及熔点均有所升高。吸热峰面积变大,聚丙烯的结晶度增加。TGA 测试表明,碳纳米管加入后,聚丙烯的热失重率急剧降低。1wt% 的碳纳米管使聚丙烯的热失重率由 88.2% 下降到 7.22%,同时热分解起始温度也略有提高。碳纳米管含量的增加对聚丙烯的热失重率和热分解起时温度没有明显变化。

采用短纤维增强复合材料模型计算了碳纳米管/聚合物基复合材料的弹性模量,并与实验结果进行了对比。同时采用修改后的剪切迟滞模型计算了碳纳米管/聚合物基复合材料的界面结合强度。计算结果表明碳纳米管的加入,使复合材料的弹性模量的到了提高,理论计算结果与实验结果存在一定的误差,但在一定程度上可以反映碳纳米管/聚合物基复合材料体系。碳纳米管与聚合物基体的界面结合强度至少超过 10MPa,这比一般的碳纤维复合材料的界面结合强度要高,这是碳纳米管对复合材料起增强作用的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58
- [2] M S Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito. *Physics of carbon nanotubes*. *Carbon*, 1995, 33(7): 883-891
- [3] R Saito, M Fujita, G Dresselhaus, et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(18): 2204-2206
- [4] Journet C, Maser W K, Bernier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 1997, 388: 756-758
- [5] Eugene G Gamaly, Thomas Webbesen. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Phys Rev B*, 1995, 52(18): 2083-2089
- [6] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273: 483-487
- [7] A A Puretzky, D B Geohegan, X Fan, et al. Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Appl Phys A*, 2000, 70: 153-160
- [8] C D Scott, S Arepalli, P Nikolaev. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Appl Phys A*, 2001, 72: 573-580
- [9] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274(5293): 1701-1703
- [10] H M Cheng, F Li and G Su, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3282-3284
- [11] Nikolaev P, Bronikowski M J, Bradley R K, et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem Phys Lett*, 1999, 313(2): 91-97
- [12] Nerushev, S Dittmar, R E Morjan, et al. Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2003, 93(7): 4185-4190
- [13] Young S P, Young C C, Keun Soo Kim. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*, 2001, 39(5): 655-661
- [14] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science*, 1994, 265(5172): 635-639

- [15] J Gavillet, A Loiseau, C Journet. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(27): 2755-2759
- [16] X Zhou, J Zhou and Z Ou-Yang. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory. *Phys Rev B*, 2000, 62(20): 13692-13696
- [17] Treacy M M J, Ebbesen W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 381: 678-680
- [18] Wong W E, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics:elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277(5334): 1971-1975
- [19] C Bower, R Rosen, L Jin. Deformation of carbon nanotube in nanotube-polymer composites. *Appl Phys Lett*, 1999,74(22): 3317-3319
- [20] Iijima S, Brabec C, Maiti A, et al. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J Chem Phys*, 1996, 104(5): 2089-2092
- [21] B Q Wei, R Vajtai, P M Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(8): 1172-1174
- [22] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, David Tománek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(20): 4613-4616
- [23] Ebbesen T W, Ajayna P M, H Hiura, et al. Purification of nanotubes. *Nature*, 1994, 367: 519-519
- [24] P M Ajayan, T W Ebbesen, T Ichihashi, et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 1993, 362: 522-525
- [25] Tsang S W, Harris P J F, Green M L H, et al. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, 1993, 362: 520-522
- [26] Tohji K, Goto T, Takahashi, et al. Purifying single walled carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 383: 679-680
- [27] Hiura H, Thomas W, Ebbesen T W, et al. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Adv Mater*, 1995, 7(3): 275-276
- [28] G U Sumanasekera, J L Allen, S L Fang, et al. Electrochemical oxidation of single wall carbon nanotube bundles in sulfuric acid. *J Phys Chem B*, 1999, 103(21): 4292-4297
- [29] Y A Kim, T Hayashi, Y Fuki, et al. Effect of ball milling on morphology of cap-stacked carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2002, 355(3): 279-284
- [30] S L Tsang, Y K Chen, P J F Harris, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotube. *Nature*, 1994, 372(10): 159-162
- [31] Chen Y, Haddon R C, Smally R E, et al. Chemical attachment of organic

- functional groups to single-walled carbon nanotube materials. *J Mater Res*, 1998,13(9): 2423-2431
- [32] M G C Kahn, S Banerjee, S S Wong. Solubilization of oxidized single-walled carbon nanotubes in organic and aqueous solvents through organic derivatization. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1215-1218
- [33] Francisco Pompeo, Daniel E Resasco. Water solubilization of single-walled carbon nanotubes by functionalization with glucosamine. *Nano Lett*, 2002, 2(4): 369-373
- [34] J H Chen, Z P Huang, D Z Wang, et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each over each of well-aligned carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2002, 125: 289-294
- [35] Gao M, Huang S M, Dai L M, et al. Aligned coaxial nanowires of carbon nanotube sheathed with conductive polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(20): 3664-3667
- [36] B Xue, P Chen, Q Hong, et al. Growth of Pd, Pt, Ag, and Au nanoparticles on carbon nanotubes. *J Mater Chem*, 1999, 11: 2378-2381
- [37] Ang L M, Hor T S, Xu G O, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. *Carbon*, 2000,38: 363-372
- [38] Chen D Q, Dai L M, Gao M, et al. Plasma activation of carbon nanotube for chemical modification. *J Phys Chem B*, 2001,105: 618-622
- [39] F Beuneu, J P Salvetat, J M Bonard, et al. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: an ESR study. *Phys Rev B*, 1999, 59(8): 5945-5949
- [40] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *J Mater Res*, 1998,13(9): 2445-2449
- [41] C L Xu, B Q Wei, R Z Ma, et al. Fabrication of aluminum—carbon nanotube composites and their electrical properties. *Carbon*, 1999, 37: 855—858
- [42] T Kuzumaki, O Ujiie , H Ichinose , et al. Mechanical characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti composite. *Adv Eng Mater*, 2000, 2 (7) : 416-418
- [43] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes. *Mat Sci Eng A* 2001,313(1-2): 83—87
- [44] G D Zhan, Joshua D Kuntz, Javier E, et al. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2003,

- 83(6): 1228-1230
- [45] Zhijie Jia, Zhengyuan Wang, Cailu Xu, et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Mater Scie & Eng*, 1999, A271: 395-400
- [46] J Sandler, M S P Shaffer, T Prasse, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 1999, 40: 5967-5971
- [47] 工业化 PC 纳米复合材料 http://cn.globaltexnet.com/data/info/2003/07-28/005001_25152.html, 2003-07-28
- [48] Petra Potschke, Arup R Bhattacharyya, Andreas Janke. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 137-148
- [49] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, et al. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1281-1285
- [50] J N Coleman, S Curren, A B Dalton, et al. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Phys Rev B*, 1998, 58(12): R7492-R7495
- [51] Musa I, Baxendale M, Amaratunga, et al. Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multiwall carbon nanotube composites. *Synthetic Materials*, 1999, 102(3): 1250-1252
- [52] Harry J Barraza, Francisco Pompeo, Edgar A O'Rear, et al. SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 802-805
- [53] Gong X, Liu J, Baskaran S, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chemistry of Materials*, 2000, 12: 1049-1052
- [54] Arif A Mamedov, Nicholas A Kotov, Maurizio Prato, et al. Molecular design of carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. *Nature*, 2002, 1: 1940-1942
- [55] D Qian, E C Dickey, R Andrews, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(20): 2868-2870
- [56] A Allaouia, S Baia, H M Chengb, et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Comp Sci Tech*, 2002, 62: 1993-1998
- [57] R Andrews, D Jacques, A M Rao, et al. Nanotube composite carbon fibers, *Appl*

- Phys Lett. 1999, 75(9): 1329-1331
- [58] L S Schadler, S C Giannaris, P M Ajayan. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Appl Phys Lett, 1998, 73(26): 3842-3844
- [59] H D Wanger, O Lourie, Y Feldman, et al. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a poly matrix. Appl Phys Lett, 1998, 72(2):188-190
- [60] Kin Liao, Sean Li. Interfacial characteristics of a carbon nanotube polystyrene composite system. Appl Phys Lett, 2001, 79(25): 4225-4227
- [61] O Lourie and H D Wagner. Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension. Appl Phys Lett, 1998, 73(24): 3527-3529
- [62] D Qian, E C Dickey. In-situ transmission electron microscopy studies of polymer-carbon nanotube composite deformation. Journal of Microscopy, 2001, 204(1): 39-45
- [63] Yu M-F, Yakobson B I, Ruoff R S. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. J Phys Chem B, 2000, 104: 8764-8767
- [64] Ping Sheng, E K Sichel, J I Gittleman. Fluxion-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. Phys Rev Lett, 1978, 40(18): 1197-1200
- [65] Hu K A, Moffatt Dawn, Runt J, et al. V₂O₃-polymer composite thermistors. J Am Ceram Soc, 1987, 70(8): 583-585
- [66] M Hussain, Y H Choa, K Niihara. Conductive rubber materials for pressure sensors. J Mater Sci Lett, 2001, 20: 525-527
- [67] Wangyu Hu, Lihua Zhao, Lijun Wu, et al. Force-sensitive resistor of carbon-filled liquid silicone rubber. J Appl Phys, 1996, 79(2): 866-870
- [68] R D Sherman, L M Middleman, S M Jacobs. Electron transport processes in conductor-filled polymers. Poly Eng Sci, 1983, 23(1): 36-46
- [69] Ping Sheng. Fluxion-induced tunneling conduction in disordered materials. Phys Rev B, 1980, 21(6): 2180-2195
- [70] Jian Chen, Mark A Hamon, Hui Hu, et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. Science, 1998, 282: 95-98
- [71] 彭文庆, 谢择民. 高热稳定性硅橡胶的研究. 高分子通报, 2000, 1: 1-8
- [72] Takashi Kashiwagi, Eric Grulke, Jenny Hilding, et al. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites. Macromol Rapid Commun. 2002, 23: 761-765
- [73] 赵敏, 高俊刚, 邓奎林等. 改性聚丙烯新材料, 化学工业出版社, 北京,

- 2002, 9-15
- [74] Masao S, Yasutoshi T, Keizo M, et al. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *J Mater Sci*, 1983, 18: 1758-1760
- [75] Jiang Sujun, Li Guangxian, Lu Yuben, et al. Synergistic toughening effect of nano calcium carbonate and EPDM-g-MAH on polypropylene. *China Synthetic Rubber Industry*, 2002, 25(1): 42-45
- [76] Qin Zhang, Qiang Fu, Luxia Jiang, et al. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposite. *Polymer International*, 2000, 49(12): 1561-1564
- [77] E Manias, A Touny, L Wu, et al. Polypropylene/silicate nanocomposites synthetic routes and materials properties. *Polymeric Materials: Science & Eng*, 2000, 82: 282-283
- [78] Brian P Grady, Francisco Pompeo, Robert L Shambaugh, et al. Nucleation of Polypropylene Crystallization by Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 5852-5858
- [79] L Valentini, J Biagiotti, J M Kenny, et al. Effects of single-walled carbon nanotubes on the crystallization behavior of polypropylene. *J Appl Poly Sci*, 2003, 87: 708-713
- [80] B De Roover, M Sclavons, V Carlier, et al. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *J Poly Sci Part A: Poly Chem*, 1995, 33(5): 829-842
- [81] 章苏宁, 姜颖, 顾明初等. 马来酸酐溶液法接枝无规聚丙烯的研究. *功能高分子学报*, 1999, 12 (4) : 419-422
- [82] 施德安, 殷敬华, 柯卓. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐反应机理的研究. *应用化学*, 2001, 18 (11) : 865-868
- [83] F Severini, M Pegoraro, L Yuan. Free radical grafting of maleic anhydride in vapour phase on polypropylene film. *Polymer*, 1999, 40: 7059-7064
- [84] R Seguela, E Staniek, B Escaig, et al. Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1873-1876
- [85] M Lamy de la Chapelle, C Stephan, T P Nguyen, et al. Raman characterization of single walled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites. *Synthetic Metals*, 1999, 103: 2510-2512
- [86] 张雄伟, 黄锐. LDPE/碳黑复合导电材料PTC/NTC效应形成机理的探讨. *成都科技大学学报*, 1994, 5: 38-44
- [87] Cox H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials.

British Journal of Applied Physics, 1952, 3: 72-79

- [88] 成会明编著. 纳米碳管—制备、结构、物性及应用. 化学工业出版社, 2002, 北京, 203-230
- [89] Rex J Kuriger, M Khairul Alam, David P Anderson, et al. Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene. Composites: Part A, 2002, 33: 53-62

致 谢

本论文是在导师陈小华教授的悉心指导下完成的。陈老师渊博的学识、活跃的学术思想、严谨的治学和科研作风、孜孜以求的敬业精神使我受益匪浅，并将对我今后的学习和生活产生深远的影响。陈老师平易近人的长者风范、宽广的胸襟是我做人的楷模。衷心感谢陈老师、陈师母在我这三年的求学生涯当中对我学习、生活上无微不至的关怀和照顾。

感谢材料测试中心的李绍禄老师、周灵平老师、李得意老师、成奋强老师为我的实验提供方便和为我的试样做耐心的测试。

感谢陈传盛博士、易国军、孙心瑗、张华、胡静、许龙山、杨植、林良武等几位硕士对我实验工作的大力协助和论文完成过程中进行的有益讨论，同时感谢我的室友在我学业和生活方面给予的关心和帮助。感谢材料学院所有关心支持我的老师和同学。

感谢我的父母以及家人，他们不仅是我物质生活上的坚强后盾，也是我精神上的支柱。感激之情无言以表，唯有励志以酬殷切期望。

感谢国家自然科学基金对本课题的资助。

附录:攻读硕士期间所发表论文目录

- [1] 张刚, 陈小华等. 碳纳米管/镍基复合镀层的腐蚀行为. 中国有色金属学报, 2003, 13 (4): 996-1000
- [2] Xiao Hua Chen, Gang Zhang, Chuan Sheng Chen, et al. Carbon nanotubes composite deposits with high hardness and high wear resistance. Advanced engineer materials, 2003, 5 (7): 514-518
- [3] 陈小华, 张刚, 陈传盛等. 镍磷化学复合镀碳纳米管德摩擦磨损性能研究. 无机材料学报, 2003, 18 (6): 1320-1324
- [4] 张刚, 陈小华, 易国军等. 碳纳米管改性硅橡胶性能研究. 《功能材料》2004年增刊 (《第五届中国功能材料及其应用学术会议论文集》), 北京. 北戴河, 2004, 11 (已接收)