

《高分子物理》课程中结合碳纳米管的案例教学研究

王绍凯, 杨继萍*

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要:碳纳米管分子结构、性能与传统的液晶高分子材料具有非常多共性之处,是《高分子物理》课程教学中极具代表性的学科前沿教学案例。本文以碳纳米管为案例教学对象,从结构、物理和力学性能以及溶液相行为等方面,对碳纳米管与棒状刚性结构液晶高分子材料进行类比;在此基础上,将教学知识点延伸至借鉴芳纶纤维等液晶纺丝技术制备高取向度碳纳米管纤维的新方法,并对比分析碳纳米管纤维与有机纤维性能特点。通过合理设计课程主线、优选教学内容,培养学生的自主学习、学科交叉创新能力,激发学生学习的能动性,提高授课效果和教学质量。

关键词:高分子物理; 碳纳米管; 案例; 教学

碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)可视为单层或多层石墨片绕中心按一定角度卷曲而成的无缝、中空纳米管。自 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来,针对其结构与性能的构效关系开展了大量理论与实验研究工作。碳纳米管与传统高分子中的刚性棒状分子(如聚对苯二甲酰对苯二胺 PPTA、聚对苯撑苯并二噁唑 PBO)具有众多相似之处。与高分子材料对照,运用高分子物理基础理论剖析碳纳米管的结构与性能关系,将是《高分子物理》课程教学中极具代表性的学科前沿教学案例。

1 教学内容:明晰关联知识点,细化教学内容

本案例教学围绕“一条主线、两个对象”进行课程设计,即以分子结构-性能-应用为主线,以碳纳米管与液晶高分子两者作为研讨对象(见图 1)。通过认知、对比、分析、讨论、归纳等思维活动,将掌握的理论知识升华为一种分析能力^[1],结合碳纳米管的新现象提出问题,对比高分子与碳纳米管两个对象的异同,引发学生思考。教学重点在于分析案例的内在机理,应用高分子理论解析碳纳米管结构与性能内在联系。在夯实高分子基础的同时,从全新角度解读碳纳米管材料特点,同时,全面提升学生对基础知识的应用能力和研究创新能力。

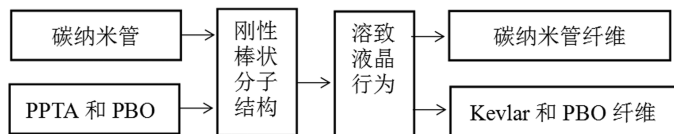


图 1 教学框图设计

Figure 1 The diagram of teaching design

1.1 碳纳米管与液晶高分子结构相似性对比分析

高分子一般指相对分子质量高达 $10^4 \sim 10^6$ 的化合物,一个大分子往往由许多简单的结构单元通过

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.008

收稿:2019-03-18;修回:2019-11-03;

基金项目:北航双百工程(优质课程 A)建设项目;

作者简介:王绍凯,博士,讲师,从事高分子及复合材料科研与教学工作。E-mail:wsk@buaa.edu.cn;

* 通讯联系人:杨继萍,博士,教授,从事功能高分子材料科研与教学工作。E-mail:jyang@buaa.edu.cn.

共价键重复链接而成。碳纳米管可视为由石墨片层卷曲而成,具有纳米级一维管状结构的纳米碳材料。以单壁碳纳米管为例,其分子结构由石墨烯条带结构单元通过共价键重复链接而成,两端由半个富勒烯封闭,碳纳米管的直径一般在几纳米到几十纳米之间,长度可达几百微米甚至更长,这些结构特征亦符合高分子的定义描述。同时,碳纳米管中碳原子以 sp^2 杂化为主,六角型网格结构一定程度弯曲,形成空间拓扑结构,具有刚性棒状分子的结构特征。这与传统的液晶高分子,如聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯撑苯并二噁唑等,具有极其相似的分子结构特点,如图 2 所示。同时,碳纳米管独特的分子结构赋予其优异的力学性能,单壁碳纳米管杨氏模量约 $0.64\sim 1\text{TPa}$,拉伸强度 $150\sim 180\text{GPa}$,断裂伸长率 $5\sim 30\%$ 。此外,受量子效应的影响,单壁碳纳米管随螺旋角及直径的不同可呈金属性或半导体性,金属性单壁碳纳米管电导率可高达 10^6S/cm ;而文中涉及的几种高分子材料载流子迁移率很低,是绝缘体。

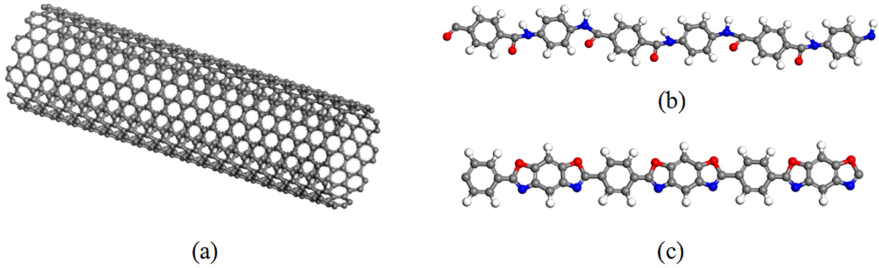


图 2 分子结构示意图
(a) 单壁碳纳米管;(b) 聚对苯二甲酰对苯二胺;(c) 聚对苯撑苯并二噁唑
Figure 2 Molecular structures of (a) single wall carbon nanotube, (b) poly-p-phenylene terephthalamide and (c) poly-p-phenylenebenzobisoxazole

虽然高分子结构单元简单,但由于结构单元具有不同的空间构型、结构单元之间可由不同的链接方式与序列连接,且高聚物具有分子量的多分散性,因此高分子链结构复杂,如高分子中由化学键所固定的原子之间不同几何排列可产生不同的高分子链构型。碳纳米管依其结构特征,亦可分为锯齿管、椅型管和手性管。两种材料结构的复杂性均给其可控制备带来了巨大挑战。

碳纳米管制备方法主要包括电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法等,目前工艺水平尚未达到碳纳米管生长的有效控制,合成的碳纳米管直径、手性及缺陷均具有分散性。这与高分子分子量的多分散性类似。虽然目前通过化学气相沉积法已经可以制备出长度相对均一的碳纳米管阵列,然而正如 Ziegler-Natta 引发剂开启了定向聚合制备立构规整高分子一样,现阶段合成具有特定手性的碳纳米管仍有待突破^[2]。

1.2 碳纳米管溶液的液晶行为

基于分子动力学模拟单壁碳纳米管熔融温度高达 4800K ,远大于碳纳米管的分解温度(氩气气氛 2000°C ,空气气氛 600°C),这与碳纳米管的高分子量直接相关。类似地,聚对苯撑苯并二噁唑达到熔融之前在氩气气氛 700°C 或空气气氛 600°C 下发生分解。因此,对比分析碳纳米管与液晶高分子的溶液行为更具工程应用价值。

高分子的溶解度与其分子量和分子形态密切相关,碳纳米管的刚性棒状分子结构决定了碳纳米管溶液与液晶高分子溶液极度相似。然而,碳纳米管的长径比大、易缠结,并且范德华力极易使分散的碳纳米管重新团聚。为克服该问题,通常采用两类技术手段。第一类方法包括超声波、机械研磨等,将团聚的碳纳米管强制分散,并采用高分子链进行碳纳米管表面改性,从而提高碳纳米管的分散性;另一类方法,类似于传统的刚性棒状高分子,将碳纳米管自发溶解在溶剂中^[3],如单壁碳纳米管可以溶解于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮中形成浓度 0.001% (wt)的碳纳米管溶液,单壁碳纳米管溶解于浓硫酸中可获得更高浓度。

聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯撑苯并二噁唑等液晶高分子溶解于浓硫酸可获得向列型高分子液

晶。单壁碳纳米管/浓硫酸溶液的流动性同样表现出类似向列型液晶高分子的特点,其粘度随浓度增加而提高,当达到某临界浓度,溶液粘度随着浓度进一步增加而降低,当整个体系全部转化为液晶相,溶液粘度降到最低值,当浓度继续增加,粘度随浓度的增加而提高。碳纳米管溶液的液晶行为已获得大量的实验验证^[4],多壁碳纳米管溶液由许多有序微区构成,且微区内碳纳米管一维平行排列,并且在正交偏光显微镜下呈现典型的纹影织构,如图 3 所示。

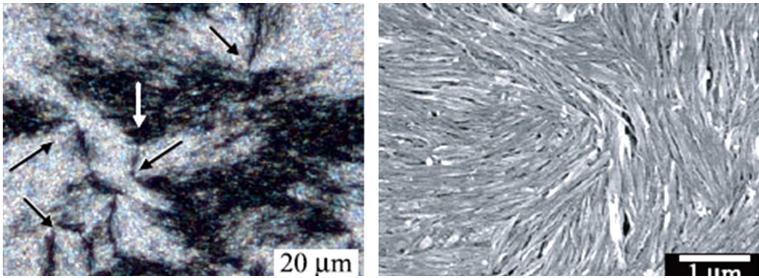


图 3 多壁碳纳米管的向列型液晶形貌^[4]

Figure 3 Morphology of nematic liquid crystallinity of multiwall carbon nanotubes^[4]

1.3 基于碳纳米管高分子特性的工程应用

上世纪 60 年代,美国杜邦公司成功地以刚性链芳族聚酰亚胺液晶纺丝制得高性能 Kevlar 纤维。碳纳米管具有优异的力学与物理性能,制备高性能碳纳米管纤维获得广泛关注。Behabtu 等基于碳纳米管/浓硫酸的液晶特性,将高分子液晶纺丝技术用于高体积分数碳纳米管纤维制备,得到高取向度的碳纳米管纤维,并已获得巨大成功^[5],如图 4 所示。

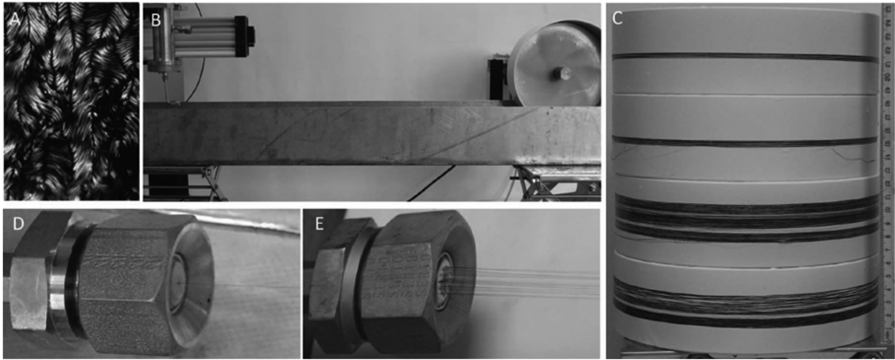


图 4 基于碳纳米管溶液液晶行为的纤维制备^[5]

Figure 4 Fabrication of carbon nanotube fiber based on its liquid crystallinity behavior^[5]

碳纳米管纤维拉伸强度和模量可达 5.9GPa 和 330GPa,断裂韧度可达 600J/g^[2, 6]。尽管 PPTA 和 PBO 分子链长度低于碳纳米管,由其制备的纤维仍可获得优异的力学性能,Kevlar 纤维拉伸强度和模量为 3GPa 和 70~112GPa,PBO 纤维的拉伸强度和模量为 5.8GPa 和 180~270GPa。Kevlar 纤维和 PBO 纤维的断裂韧度均低于碳纳米管纤维,分别为 36J/g 和 66J/g。对于 Kevlar 纤维,优异的力学性能得益于分子间氢键作用,PBO 纤维的优异力学性能与其分子取向和排列密切相关。碳纳米管纤维与超高分子量聚乙烯纤维类似,分子间仅有范德华力作用,因此分子链长度是获得高性能碳纳米管纤维的关键。然而,随着碳纳米管分子链长度的增加其溶解性降低。目前,碳纳米管阵列纺丝技术已实现利用较长的碳纳米管制备高性能碳纳米管纤维^[7, 8],碳纳米管宏观体中碳纳米管具有大长径比且相互缠结,其借鉴超高分子量聚乙烯分子链取向方法,通过牵伸取向在范德华力作用下,制备而成的高度取向与类石墨晶粒的碳纳米管集束结构,可进一步获得超高的拉伸强度与模量。

2 教学特色与创新

作为课程理论讲授的补充,案例教学是理论教学最为直接的练兵场^[9~11]。本案例教学是一个利用高分子理论知识去探索新兴纳米前沿领域的创造过程。学科交叉是科技创新的重要源泉,可有效激发科研工作者的创造力。将高分子学科发展成熟的知识、技术和方法应用到纳米学科前沿,亦将产生重大的创新成果。通过具体案例剖析,让学生了解创新的过程。

案例教学中以碳纳米管材料作为线索,教学过程中围绕其提出问题,学生通过解决案例中的问题达到学习新知识的目的^[12]。从结构、物理和力学性能以及溶液相行为等方面,类比碳纳米管与棒状刚性结构液晶高分子材料,引导学生利用高分子物理理论知识回答解决碳纳米管材料中的实际问题,将经典理论与前沿技术相结合,从而形成知识网络,系统化知识要点,同时增加学习的趣味性。

3 结语

《高分子物理》是重要的专业基础课,案例教学符合课程特点,提供了运用基础知识的平台。案例教学克服了知识传授式教学中学生被动学习的问题,培养了学生的自主学习、自主探究能力,利用案例教学丰富教学内容,优化教学模式,激发学生学习的能动性,提高授课效果和教学质量。结合纳米材料发展前沿的碳纳米管与常规液晶高分子的结构与性能比较开展案例教学工作,更能激发学生通过学科交叉进行原始创新的兴趣,对解决前沿科学问题跨学科探索具有重要指导意义,是一种行之有效的创新型人才教学方法。

参考文献:

[1] 黄海波,陈素清,杨健国,武承林. 广州化工, 2014,42(21):191~193.

[2] Green M J, Behabtu N, Pasquali M, Adams W W, Wade W. Polymer, 2009, 50(21): 4979~4997.

[3] Davis V A, Parra-Vasquez A N G, Green M J, Rai P K, Behabtu N, Prieto V, Booker R D, Schmidt J, Kesselman E, Zhou W, Fan H, Adams W W, Hauge R H, Fischer J E, Cohen Y, Talmon Y, Smalley R E, Pasquali M. Nat Nanotechnol, 2009, 4(12): 830~834.

[4] Song W, Kinloch I A, Windle A H. Science, 2003, 302(5649): 1363.

[5] Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, Kleinerman O, Wang X, Ma A W K, Bengio E A, ter Waarbeek R F, de Jong J J, Hoogerwerf R E, Fairchild S B, Ferguson J B, Maruyama B, Kono J, Talmon Y, Cohen Y, Otto M J, Pasquali M. Science, 2013, 339(6116): 182~186.

[6] 李敏,王绍凯,顾轶卓,张佐光. 航空学报, 2014, 35(10): 2699~2721.

[7] Gspann T S, Montinaro N, Pantano A, Elliott J A, Windle A H. Carbon, 2015, 93: 1021~1033.

[8] Vilatela J J, Elliott J A, Windle A H. ACS Nano, 2011, 5(3): 1921~1927.

[9] 余旺旺,雷文. 化工时刊. 2017, 31(12): 47~48.

[10] 刘东青,余金山,祖梅. 高教学刊, 2017, 11: 84~85.

[11] 赵呈孝,雷文. 当代化工研究, 2017,10: 56~57.

[12] 王香梅,张丽华,汪存东. 高分子通报, 2007,4:71~73.

Case Teaching of *Polymer Physics* Based on Carbon Nanotubes

WANG Shao-kai, YANG Ji-ping*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) and liquid crystalline polymers have many similarities in the aspects of molecular structure and properties. These similarities enable carbon nanotube to be a typical case for the teaching of polymer physics. This paper focuses on the molecular structure, physical and mechanical properties, and the phase behavior of carbon nanotube solution by comparing with rigid-rod polymers. Furthermore, the application of liquid crystal spinning on the fabrication of highly oriented CNT fiber is further introduced, which refers to the manufacture process of Kevlar fiber. In addition, the characteristics of CNT fiber and organic fibers are compared. By optimizing the main line and content, this case teaching may raise consciousness of students' independent learning. Students' innovative ability and initiative will be promoted by strengthening cross-disciplinary study. The case teaching may also help to enhance the teaching effect and improve teaching quality.

Key words: Polymer physics; Carbon nanotube; Case; Teaching