

功能化碳纳米管/聚合物复合材料的研究进展

侯从聪, 安立宝*, 王惠颖

(华北理工大学机械工程学院, 唐山 063210)

摘要: 功能化碳纳米管/聚合物复合材料因其优异的性能被广泛应用于储能和电子器件等领域。本文首先介绍了碳纳米管的三种功能化方法, 其次对功能化碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法包括近年来出现的静电纺丝、电沉积、3D 打印等新技术进行了分类总结, 最后对功能化碳纳米管/聚合物复合材料在超级电容器、电磁干扰屏蔽和传感器等领域的应用研究动态进行了综述。在此基础上, 对功能化碳纳米管/聚合物复合材料的未来发展方向进行了展望。

关键词: 碳纳米管; 功能化; 聚合物; 复合材料

引言

碳纳米管(CNTs)作为具有独特结构^[1]、优异力学^[2]和电学^[3]性能的一维纳米材料, 受到了来自不同领域研究人员的高度关注^[4]。根据碳纳米管中碳原子层数的不同, 可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[5]。

自 1994 年 Ajayan 等^[6]制备出 CNTs/聚合物复合材料之后, 关于 CNTs 增强聚合物的研究便成为一大热点^[7]。CNTs 因具有低密度、高强度、高纵横比等特性成为聚合物的理想填料^[8], 可在很大程度上提高环氧树脂(EP)、聚苯胺(PANI)、聚丙烯(PP)等聚合物的性能。Chatterjee 等^[9]制备了 SWCNTs/聚吡咯(PPy)复合材料, 测试结果表明复合材料电导率提高了 2 倍多, 热导率提高了约 55 倍。Yetgin^[10]将 MWCNTs 与熔融状 PP 进行共混, 结果显示 MWCNTs 的掺入可使 PP 的弹性模量提高 45%, 拉伸强度增强 18.4%。但 CNTs 易成束难分散^[11], 很难分散在聚合物中。对 CNTs 进行功能化可有效提高 CNTs 的分散性及其与聚合物基体间的界面结合力^[12]。研究表明^[13], 与纯碳纳米管/聚合物复合材料相比, 功能化碳纳米管/聚合物复合材料在导电、介电、传感等方面的性能更突出, 应用前景更广阔。

基于 CNTs 表面功能化对碳纳米管/聚合物复合材料产生的重要作用, 本文首先介绍了 CNTs 的功能化方法, 然后对碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法包括静电纺丝、电沉积、3D 打印等新技术进行了总结, 最后综述了碳纳米管/聚合物复合材料在超级电容器、电磁干扰屏蔽和传感器领域的最新研究进展, 并对功能化碳纳米管/聚合物复合材料的未来发展方向进行了展望。

1 碳纳米管的功能化方法

依据作用机理的不同, CNTs 的功能化方法可分为共价功能化和非共价功能化^[14]。在该两种方法的基础上, 研究人员又提出了混杂功能化这一新概念。

1.1 共价功能化

共价功能化是指在 CNTs 的管壁上或者端部通过化学反应引入氨基、羧基等特定的官能团^[14], 其中

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.004

收稿: 2021-03-26; 修回: 2021-08-16;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51472074), 河北省百人计划资助项目(E2012100005);

作者简介: 侯从聪(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为碳纳米管复合材料制备及应用;

* 通讯联系人: 安立宝(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为微纳制造技术、先进纳米材料特性及应用。E-mail: lan@ncst.edu.cn.

最常使用的是酸处理法。王闯等^[15]用体积比为 3 : 1 的浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 处理 MWCNTs, 将 MWCNTs 表面接枝了少量羧基, 提高了 MWCNTs 分散性。Guo 等^[16]将螺吡喃接枝到 MWCNTs 的表面, 合成了一系列具有紧密刚性连接模式的共价功能化 MWCNTs。结果表明, 螺吡喃功能化的 MWCNTs 在水和许多常见有机溶剂中都具有很高的分散性, 其稳定性在 2 周以上。

共价功能化可明显改善 CNTs 的分散性, 加强 CNTs 与聚合物的界面结合作用^[14]。但化学处理会使 CNTs 发生 sp^3 杂化, 碳管变短^[17], 削弱 CNTs 的导电性和机械性能, 对复合材料的增强效果产生影响。

1.2 非共价功能化

非共价功能化是指利用范德华力、 π - π 相互作用等非共价作用将聚合物、表面活性剂包覆或吸附在 CNTs 的表面^[18], 改变其表面活性。Cui 等^[19]发现聚 2-丁基苯胺(PBA)可通过 π - π 相互作用吸附在 MWCNTs 表面, 将 PBA 作为分散剂可有效改善 MWCNTs 在溶剂中的分散性及 MWCNTs 与聚合物的相容性。Gallay 等^[20]使用聚精氨酸(Polyarg)对 MWCNTs 进行非共价功能化, 基于乙醇脱氢酶与 MWCNTs-Polyarg 悬浮液之间存在相互作用的原理, 构建了乙醇生物传感器, 并将其成功地应用于不同商品饮料中乙醇的定量。

非共价功能化最大程度保持了 CNTs 的原有结构^[21], 使 CNTs 在聚合物中得到良好分散的同时, 保留了其本身的优异性能。但与共价键作用相比, CNTs 与聚合物间的非共价键作用较弱, 界面间结合性能较差^[22], 会削弱 CNTs 对聚合物的增强作用。

1.3 混杂功能化

混杂功能化是指先在 CNTs 上以共价键的方式引入活性基团, 再进行非共价功能化^[22]。Liu 等^[23]提出了一种非共价和共价功能化的混合体系。先将羧基等少量的共价官能团附着到 CNTs 的外壁上, 再通过聚合物包裹进行非共价功能化。研究发现与单独的共价或非共价功能化相比, 混杂功能化可进一步提高 CNTs 的分散性。Ya 等^[24]先对 CNTs 进行酸处理, 在 CNTs 侧壁引入含氧官能团, 随后分别采用聚乙二醇(PEG)、壳聚糖(CS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)三种不同的表面活性剂对 CNTs 进行非共价功能化修饰, 最后分别将三种混杂功能化的 CNTs 与 EP 进行复合。实验表明, 三种混杂功能化 CNTs 在聚合物中均具有良好的相容性和分散性。

2 碳纳米管/聚合物复合材料的制备方法

碳纳米管/聚合物复合材料的传统制备方法主要有溶液共混法、熔融共混法、原位聚合法^[25], 以及一些新型的制备方法如静电纺丝法、电沉积法和 3D 打印技术等。这些制备方法在保证 CNTs 在聚合物基质中均匀分散的前提下实现了 CNTs 与聚合物的复合。

2.1 溶液共混法

溶液共混法是指先将 CNTs 和聚合物分散到溶剂中, 然后将溶剂挥发去除制得复合材料的方法^[26]。该方法主要适用于热固性聚合物和热塑性高聚物, 其优点是可以改善 CNTs 在溶剂和聚合物中的分散性, 不足之处在于残留的溶剂很难彻底去除, 会对材料的性能造成影响。

张明艳等^[27]先对 CNTs 进行混酸处理得到羧基化碳纳米管(C-CNTs), 然后将 C-CNTs 分散到丙酮溶液中, 将 EP 与固化剂依次加入到含 C-CNTs 的丙酮溶液中, 最后升温将丙酮挥发并固化 EP 得到 C-CNTs/EP 复合材料。李丽霞等^[28]将 MWCNTs 超声分散到 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液中, 随后向混合溶液中加入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制得含有不同质量分数的 MWCNTs/PMMA 复合材料。

2.2 熔融共混法

熔融共混法是指先将 CNTs 加入到熔融状聚合物中, 然后通过压延成型或热压成型进行复合的一种方法^[29]。该方法复合速度快, 可实现规模生产, 缺点在于 CNTs 在熔融状聚合物中分散性相对较差。因

此,进行复合时 CNTs 的含量不宜过高。

Bian 等^[30]先制备了由 L-天冬氨酸、乙二胺共价功能化石墨烯(GS-EDA)、羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH)组成的复合物(LGC),再将 LGC 分散到熔融状的高密度聚乙烯(HDPE)中,最后通过热压成型制备了 LGC/HDPE 复合材料。Shajari 等^[31]以 CNTs 和不锈钢纤维(SSF)为增强填料,与 PP 进行熔融共混,通过压延成型法制备了具有优异电磁屏蔽性能的 SSF/CNTs/PP 复合材料。

2.3 原位聚合法

原位聚合法是指先把 CNTs 分散到聚合物单体中,再引发单体聚合的一种方法^[14]。与前两种方法相比,聚合反应在 CNTs 的表面进行,可以保证 CNTs 在聚合物基体中的分散更为均匀^[32]。

Sun 等^[33]分别采用原位聚合法和溶液共混法制备了可进行气体分离的功能化 MWCNTs/聚酰亚胺(PI)混合基质膜。通过比较发现用原位聚合法制备的混合基质膜具有更高的气体分离性能,复合膜性能的改进归功于原位聚合法可以增强 PI 与功能化 MWCNTs 之间的界面相互作用。Zhang 等^[34]使用 β -环糊精聚合物(CDP)对 CNTs 进行非共价功能化,将 CDP-CNTs 分散到苯胺单体中,使用过硫酸铵引发聚合反应得到 CDP-PANI/CNTs 复合材料。结果表明,CDP-PANI/CNTs 复合材料的导电性明显优于纯 PANI。

2.4 新型制备方法

传统方法制备的复合材料中功能化 CNTs 大都随机分散在聚合物基体中。而研究表明^[35],CNTs 的有序排列有利于提高 CNTs 对聚合物的增强效果。随着科研水平的不断提高,静电纺丝法、电沉积法以及 3D 打印技术等新型制备方法应运而生,以改善 CNTs 在聚合物中的分布问题。

静电纺丝法是指先将功能化 CNTs 分散在聚合物溶液中形成纺丝液,然后进行静电纺丝制备聚合物纳米纤维及其复合材料的一种技术^[36]。通过在聚合物纤维中加入功能化 CNTs,可有效增强聚合物纤维的力学、光学和热学性能。静电纺丝法简单易行,可以实现 CNTs 在聚合物中的有序排列,所制得的复合膜通常具有较大的比表面积和孔隙率,在众多领域具有潜在的应用价值。但纤维特性受到纺丝电压、喷丝速率及环境温湿度等多种因素的影响,实验条件把控具有一定的难度。King 等^[37]采用静电纺丝工艺将十二烷基硫酸钠(SDS)功能化 CNTs 排列在聚氧乙烯(PEO)纳米纤维中,制得 CNTs/PEO 复合纳米材料。当 CNTs 负载量为 3.9wt% 时,复合材料的极限拉伸强度和延展性提高了 3 倍以上,杨氏模量提高了 4 倍以上,高达 260MPa。Agyemang 等^[38]通过静电纺丝法将碳纳米纤维(CNF)与 CNTs 和 PANI 进行复合,成功制备了 CNF-CNTs-PANI 复合膜,并将其应用于超级电容器的电极材料。

电沉积法是指通过借助电化学手段实现 CNTs 与聚合物复合的一种方法。该方法易操作、成本低,所制备的复合材料具有较高的密度和有序度。但材料受电压电流影响较大,易产生不均匀的现象。Aydinli 等^[39]首先采用化学气相沉积法制备了垂直排列的 CNTs(VACNTs)来修饰铝箔,随后在 VACNTs 表面电沉积了一层 PANI,并将其制成纳米复合电极。测试表明,经过 15 次电沉积循环制备的 VACNTs/PANI 复合电极表现出了优异的电化学性能。Kulandaivalu 等^[40]采用电化学沉积法在氧化钨锡(ITO)导电膜玻璃上依次沉积了一层聚吡咯/氧化石墨烯/多壁碳纳米管(PGM)和一层聚吡咯/氧化锰(PMnO₂),形成 PGM/PMnO₂ 层状复合材料。通过材料层间协同效应,该复合材料具有高比电容(755.99F/g)以及非凡的循环稳定性(110%)。

3D 打印技术的兴起为复合材料的制备开拓了新思路。Wang 等^[41]使用 3D 打印的聚乳酸(PLA)支架作为聚合物基质,采用浸涂法将 PLA 支架浸入 CNTs 分散液中,最后通过热压成型,制备了具有间隔结构的 CNTs/PLA 复合材料。Liu 等^[42]首先在超声处理下用单链脱氧核糖核酸(ssDNA)对 CNTs 进行非共价化修饰,产生带负电荷的 ssDNA@CNTs 纳米复合物(图 1a)。然后将 3D 打印的聚富马酸丙二酯(PPF)支架进行氨解引入带有正电荷的氨基,再通过静电力作用将 ssDNA@CNTs 复合材料涂覆在 PPF 支架表面,获得了具有良好细胞相容性的 3D-PPF-ssDNA@CNTs 支架(图 1b)。对支架进行电刺激,可促进细胞的增殖和成骨(图 1c)。3D-PPF-ssDNA@CNTs 复合材料制备及测试过程如图 1 所示。采用

3D 打印技术制备碳纳米管/聚合物复合材料可以对材料的结构进行设计,从而可提高材料的力学稳定性。同时,还可以保证 CNTs 在聚合物支架上均匀分布,使 CNTs 形成互连的导电网络,防止团聚现象的产生,进一步提高复合材料的导电性。

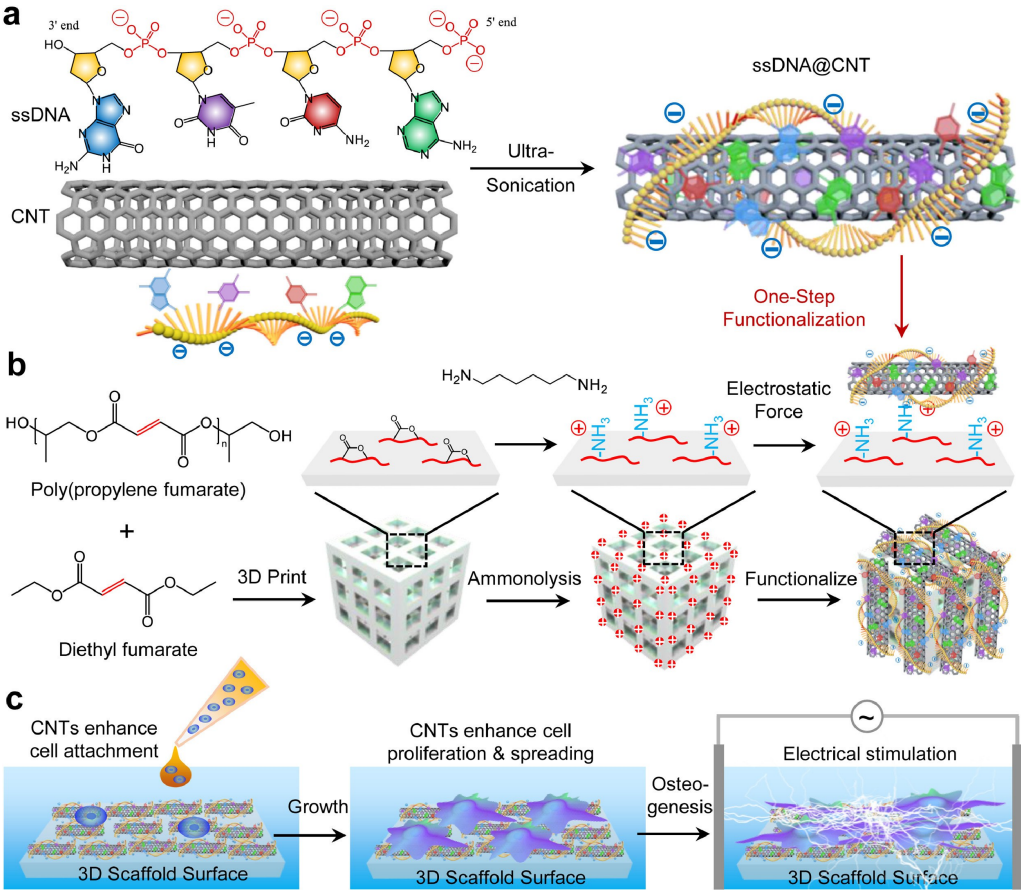


图 1 3D-PPF-ssDNA@CNTs 复合材料制备及测试示意图(a)ssDNA@CNTs 的制备;(b)3D 支架的氨解及其与 ssDNA@CNTs 的复合;(c)在有 ssDNA@CNTs 存在的电刺激下,促进细胞增殖和成骨(2020 Elsevier 版权许可)^[42]

Figure 1 Preparation and test schematic of 3D-PPF-ssDNA@CNTs composite material. (a) Fabrication of ssDNA@CNTs; (b) Ammonolysis of 3D scaffold and its composite with ssDNA@CNTs; (c) Enhanced cell proliferation and osteogenesis under electrical stimulation in the presence of ssDNA@CNTs
(Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2020 Elsevier)

另外,科研人员还衍生出了微波烧结法、发泡技术等新型制备方法。Xu 等^[43] 首先采用球磨机将 CNTs 包覆在乙烯辛烯共聚物(POE)粉体上得到复合颗粒,然后将颗粒通过微波烧结成具有偏析结构的三维产品。所制备的 POE/CNTs 复合材料具有较高的导电性和优异的电磁屏蔽效能。Wang 等^[44] 采用发泡技术制备了电磁屏蔽效果极佳的 PLA/MWCNTs 复合材料,发泡技术所产生的多孔结构不仅可以降低材料的密度,还可以降低导电渗流阈值,为高电导率、轻质、可降解复合材料的制备提供了新思路。

新型制备方法的出现为功能化碳纳米管/聚合物复合材料的制备和应用提供了更广阔的思路。但目前一些方法的工作原理还尚不清晰,同时对于功能化 CNTs 与聚合物结合时所存在的分子扩散、纠缠和熔融的结构演化还有待进一步研究,特别是在进行多元复合时功能化 CNTs 与聚合物间所存在的界面相互作用机理还没有被完全揭示出来。

3 功能化碳纳米管/聚合物复合材料的应用研究

功能化碳纳米管/聚合物复合材料因具有卓越的物理化学特性在各个领域展现出了巨大的应用潜力,已广泛应用于超级电容器、电磁干扰屏蔽和传感器领域。

3.1 超级电容器

社会日益增长的能源需求使得具有高效储能系统的超级电容器备受关注。电极材料是超级电容器的核心部分^[45],将功能化碳纳米管/聚合物复合材料用作电极材料,能在一定程度上提高电极的比电容和循环寿命^[46]。

Fathi 等^[47]采用不同含量的高锰酸钾通过氧化反应对 CNTs 进行预处理形成了未压缩碳纳米管(UCNTs),随后将 UCNTs 作为沉积 PANI 的支撑材料进行原位聚合。电极测试表明,纯 PANI 的比电容为 295F/g,而含有部分 UCNTs 的复合电极比电容可高达 762F/g。

Chen 等^[48]将不锈钢网丝(SS)浸泡在含有功能化 MWCNTs(FM)和 DMF 的混合溶液中得到改性的 SS (MS),采用电沉积法分别在 SS 和 MS 上制备了 PPy/FM 复合材料。该复合材料通过氢键形成核(FM)-壳(PPy)结构。电化学测试表明,MS-PPy/FM 复合材料的各项性能均优于 SS-PPy/FM 和 PPy。FM 加入量为 0.8wt%时,MS-PPy/FM 复合材料的比电容高达 1269F/g,循环 1000 次后,电容保持率为 88.1%。

Cao 等^[49]以磷钼酸和磷钨酸的混合物为掺杂剂,在 MWCNTs 的表面原位聚合了 PPy 纳米球。当 MWCNTs 的加入量为 10wt%时,复合材料比电容可达到 570F/g。组成对称超级电容器后,面积比电容为 466mF/cm²,质量比电容为 93F/g,且在 10000 次循环后表现出优异的稳定性。

Che 等^[50]将 PNAI 原位聚合在氨基功能化碳纳米管(A-CNTs)的表面,并通过使用 CaCO₃ 纳米颗粒模板形成互穿孔,所形成的多孔形态为离子的传输提供了足够的通道,同时避免了粘合剂的使用,制备过程如图 2 所示。结果表明,具有多孔结构的 PANI/A-CNTs 复合电极在 1A/g 的电流密度下比电容为 1266F/g,即使在 128A/g 的高电流下,比电容也可达到 864F/g。

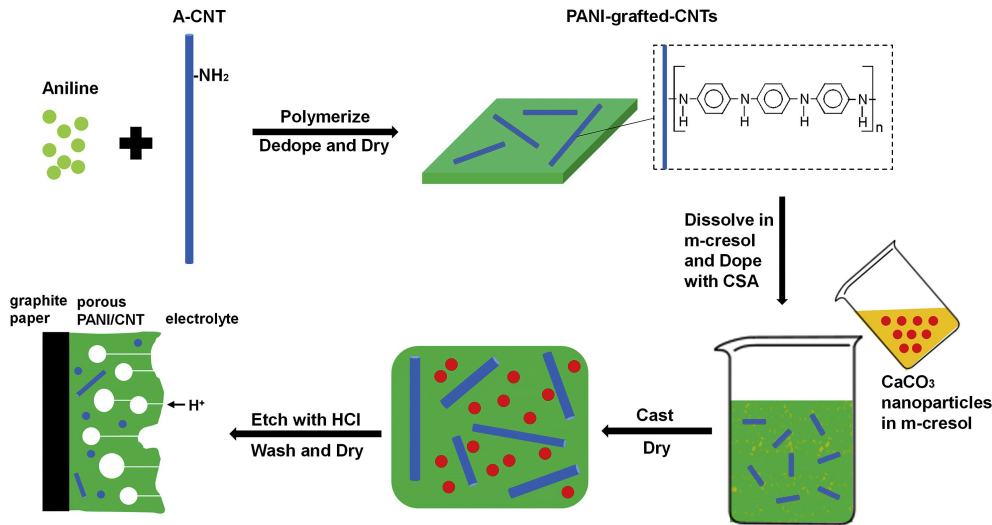


图 2 多孔 PANI/A-CNTs 电极的制备过程示意图(2019 Elsevier 版权许可)^[50]

Figure 2 Preparation of porous PANI/A-CNTs electrodes(Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2019 Elsevier)

3.2 电磁干扰屏蔽

随着无线网络和电子设备的激增,电磁干扰带来的不利影响备受关注^[51]。电磁干扰不仅会导致设

备故障,而且还会危害人类健康。功能化碳纳米管/聚合物复合材料因具有高电导率、质量轻、耐腐蚀等特点可用作电子设备的电磁屏蔽材料^[52]。

Li 等^[53]通过原位聚合法制备了轻质柔性的氨基功能化 CNTs(A-CNTs)/PANI 复合膜,氨基功能化使得 CNTs 表面具有更好的润湿性,增强了 A-CNTs 与 PANI 之间的界面相互作用。同时 A-CNTs 在复合材料中充当了导电桥的作用,有利于电荷传输的进行,使电导率得到提高。当薄膜厚度为 0.005mm,A-CNTs/PANI 复合膜的单位密度屏蔽效能高达 $7.5 \times 10^4 \text{ dB} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ 。

罗璐等^[54]首先用混酸对 MWCNTs 进行羧基化处理,然后将质量分数不同的 MWCNTs 超声分散在 DMF 中与聚偏氟乙烯(PVDF)进行溶液共混,最后将溶剂蒸发制得 MWCNTs/PVDF 复合膜。结果表明,MWCNTs 掺入量为 8wt%时,MWCNTs/PVDF 复合膜的介电常数可达到 163.5,介电损耗较低,仅为 0.06。

Li 等^[55]利用 MWCNTs 与 α -磷酸锆(ZrP)之间的强静电相互作用对羧基化 MWCNTs 进行解缠,并用表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)稳定解缠的 MWCNTs,随后通过酸诱导法从 ZrP 中分离出 MWCNTs。然后用磺胺取代 SDS 形成功能化 MWCNTs (F-MWCNTs)。最后,将 EP 分散到含有 F-MWCNTs 的丙酮溶液中进行共混,采用模压成型法制备了具有微孔结构的 EP/F-MWCNTs 复合材料,制备过程如图 3 所示。当 F-MWCNTs 含量为 5wt%时,电磁屏蔽效能达到 20.5dB。为进一步改善电磁干扰屏蔽效果,Zeraati 等^[56]开发了一种混合纳米结构材料,以 CNTs 为导电填料,以氧化锌纳米线(ZnONW)为介电填料与 PVDF 进行熔融共混,制备了 CNTs/ZnONW/PVDF 复合材料。测试表明,与二元纳米复合材料相比,该三元复合材料的屏蔽效能更高,可达到 41dB。

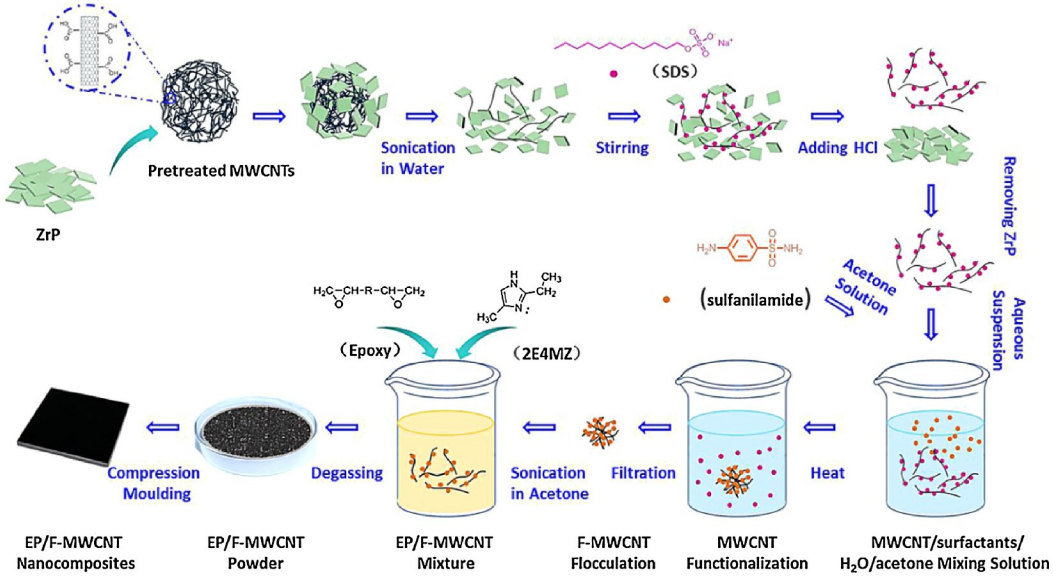


图 3 MWCNTs 功能化和 EP/F-MWCNTs 纳米复合材料制备示意图(2018 Elsevier 版权许可)^[56]

Figure 3 Schematic diagram of MWCNTs functionalization and preparation of EP/F-MWCNTs nanocomposites (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2018 Elsevier)

3.3 传感器

电化学及生物传感器通过感受被测信息将其转变成人们所需求的信号。功能化碳纳米管/聚合物复合材料因具有较多的表面活性位点、较快的响应时间、较好的灵敏度等特点被广泛应用于传感器领域。

Bora 等^[57]以羧基化碳纳米管/聚苯胺纳米管(c-MWCNTs/PAniNT)复合材料为传感元件,制备了一种新型的甲醇蒸汽传感器。研究表明,传感器响应与传感元件的电导率成正比关系,c-MWCNTs 的加入有效提高了 PAniNT 的电导率,同时 PAniNT 链被认为是桥接键,在 c-MWCNTs 表面提供导电路径,

增加了电荷传递速率。当 c-MWCNTs 的质量分数为 6% 时, c-MWCNTs/PAniNT 的电导率达到最高, 此时对甲醇具有出色的敏感性, 表现出较高的响应。

Ni 等^[58]将热敏性聚合物聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺 (PDEA) 与羧基化多壁碳纳米管 (MWCNTs (COOH)) 进行结合, 构建了一种新型热控电化学传感器。MWCNTs (COOH) 的加入为 PDEA 提供了更多的活性位点, 增强了材料的催化性, 提高了 PDEA/MWCNTs (COOH) 复合膜对解热镇痛药物对乙酰氨基酚 (AP) 的检测性能。结果表明, 该传感器对 AP 的响应在 2.9~340 μmol/L 范围内呈线性关系, 检出限为 0.42 μmol/L, 为急性胰腺炎的检测提供了一种新思路。

同时, 功能化碳纳米管/聚合物复合材料因具有出色的弹性和灵敏度可应用于应变传感器。Wang 等^[59]通过超声技术将 MWCNTs 修饰在电纺聚酰胺 6 (PA6) 纳米纤维的表面上, 预先形成导电网络, 然后将含有 MWCNTs 的 PA6 纳米纤维网络嵌入聚乙烯醇 (PVA) 基体中合成了 MWCNTs/PA6/PVA 复合材料。循环拉伸试验结果表明, 该复合材料在不同的变形水平上表现出明显的应变感应特性, 可用于损伤检测。Chen 等^[60]通过在氨纶纤维的表面连续涂覆一层由 1-苄羧酸 (PCA) 非共价功能化的 MWCNTs/热塑性聚氨酯 (TPU) 纳米复合材料, 制备了一种新型的纤维应变传感器, 制备过程如图 4 所示。结果显示, MWCNTs 在 TPU 中分散均匀, 形成丰富的导电通道, 经过 PCA 功能化的 MWCNTs 与 TPU 之间具有较强的界面相互作用, 电导率得到提高, 使得该传感器具有高达 200% 的工作应变能力和优异的稳定性。

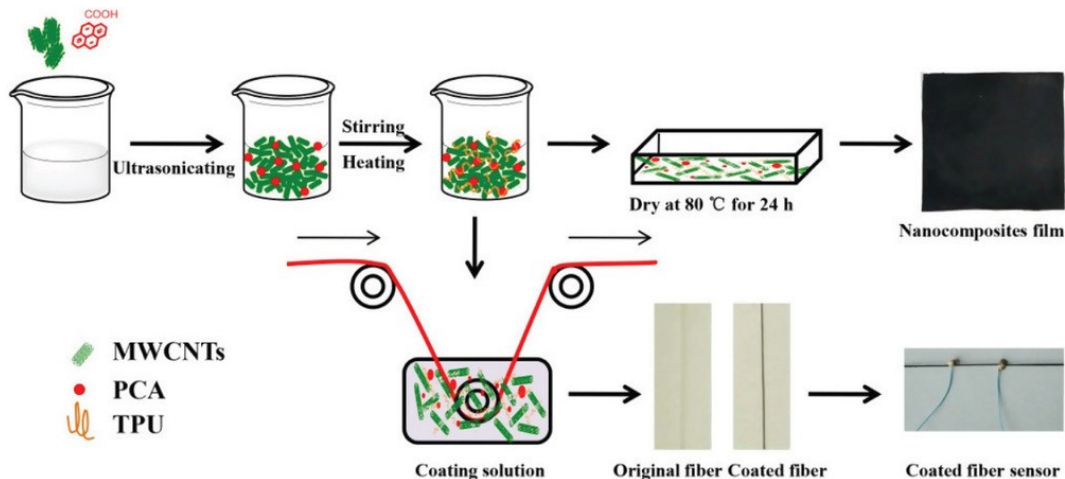


图 4 MWCNTs/PCA/TPU 应变传感光纤的制备示意图(2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[60]

Figure 4 Preparation of MWCNTs/PCA/TPU strain sensing optical fibers(Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.)

由此看出, 功能化碳纳米管/聚合物复合材料在超级电容器、电磁干扰屏蔽、传感器方面应用广泛。不同应用领域复合材料的 CNTs 功能化方法及制备方法汇总见表 1。

4 结语

功能化 CNTs 作为聚合物增强体可有效提升复合材料的各项性能, 但要真正实现功能化碳纳米管/聚合物复合材料在超级电容器、电磁干扰屏蔽及纳米传感器等领域的实际应用, 未来复合材料的制备应注重以下三个方面问题: (1) 进一步改善 CNTs 的制备工艺, 降低使用成本; (2) 在不破坏 CNTs 优异性能的前提下, 寻找更简单的 CNTs 功能化方法和复合材料制备方法; (3) 实现多元复合, 同时深入探究多元复合下功能化 CNTs 与聚合物界面间相互作用机理以及功能化 CNTs 改善聚合物性能所存在的影响规

表 1 功能化碳纳米管/聚合物复合材料应用于不同领域的文献汇总

Table 1 Summary of the application of functionalized CNTs/polymer composites in different fields

应用领域	复合材料	CNTs 功能化方法	制备方法	参考文献
超级电容器	CNF-CNTs-PANI	共价功能化;羧基功能化	静电纺丝法+原位聚合法	[38]
	PGM/PMnO2	共价功能化;羧基功能化	电沉积法	[40]
	PANI/UCNTs	共价功能化;羧基功能化	原位聚合法	[47]
	MS-PPy/FM	共价功能化;羧基功能化	电沉积法	[48]
	MWCNTs/PPy	共价功能化;羧基功能化	原位聚合法	[49]
	多孔 PANI/CNTs	共价功能化;氨基功能化	原位聚合法	[50]
电磁干扰屏蔽	C-CNTs/EP	共价功能化;羧基功能化	溶液共混法	[27]
	PLA/MWCNTs	非共价功能化;表面活性剂改性	发泡技术	[44]
	A-CNTs/PANI	共价功能化;氨基功能化	原位聚合法	[53]
	MWCNTs/PVDF	共价功能化;羧基功能化	溶液共混法	[54]
	EP/F-MWCNTs	混杂功能化;羧基功能化+表面活性剂改性	溶液共混法	[55]
	CNTs/ZnONW/PVDF	非共价功能化;表面活性剂改性	熔融共混法	[56]
传感器	MWCNTs-Polyarg	非共价功能化;聚精氨酸包裹	溶液共混法	[20]
	c-MWCNTs/PAniNT	共价功能化;羧基功能化	原位聚合法	[57]
	PDEA/MWCNTs(COOH)	共价功能化;羧基功能化	溶液共混法	[58]
	MWCNTs/PA6/PVA	混杂功能化;羧基功能化+表面活性剂改性	溶液共混法	[59]
	MWCNTs-PCA/TPU	非共价功能化;1-苊羧酸包裹	溶液共混法	[60]

律。相信在轻量化、柔性化、微型化的工业设计发展背景下,未来功能化碳纳米管/聚合物复合材料会在柔性穿戴、生物医学、液晶显示等潜在应用领域得到更广泛的研究与发展。

参考文献:

[1] 李文,安立宝. 高分子通报,2016,8:44~50.

[2] Dong S, Li T T, Zhang Z M, Sun M M, An L B. Mater Lett, 2019, 253: 420~423.

[3] 刁加加,常春蕊,张志明,张好强,孙红婵,安立宝. 材料研究学报,2017,31(7):511~516.

[4] 赵春雷,王锐,宫红,姜恒. 高分子通报,2018,7:113~117.

[5] Abbasi H, Antunes M, Velasco J I. Prog Mater Sci, 2019, 103: 319~373.

[6] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Science, 1994, 265(5176): 1212~1214.

[7] 余清华. 碳纳米管/聚合物复合材料的力学性能模拟研究. 广州:暨南大学,2014.

[8] Wu G, Chen Y, Zhan H, Chen H T, Lin J H, Wang N J, Wan L Q, Huang F R. Carbon, 2020, 158: 472~480.

[9] Chatterjee M J, Mitra M, Banerjee D. Mater Today: Proc, 2018, 5(3): 9743~9748.

[10] Yetgin S H. J Mater Res Technol, 2019, 8(5): 4725~4735.

[11] 安立宝,董帅. 南京工业大学学报(自然科学版),2019,41(3):395~402.

[12] Behera R P, Rawat P, Tiwari S K, Singh K K. Mater Today: Proc, 2020, 22: 2109~2117.

[13] Wang T, Zhang Y, Shi X, Wu L, Zhang X, Zhang S. Chem Eng Sci, 2019, 201: 191~200.

[14] Sahoo N G, Rana S, Cho J W, Li L, Chan S. Prog Polym Sci, 2010, 35(7): 837~867.

[15] 王闯,赵朗,贾静,王德意,彭宗仁. 电工技术学报,2019,34(S2):457~464.

[16] Guo T Q, Wu J M, Gao H Q, Chen Y. Inorg Chem Commun, 2017, 83: 31~35.

[17] 孙蒙蒙,常春蕊,张志明,安立宝. 高等学校化学学报,2019,40(1):11~17.

[18] Chen J, Yan L, Song W, Xu D. Compos Part A: Appl S, 2018, 114: 149~169.

[19] Cui M J, Ren S M, Qiu S H, Zhao H C, Wang L P, Xue Q J. Surf Coat Tech, 2018, 340: 74~85.

- [20] Gallay P, Eguilaz M, Rivas G. *Electroanal*, 2019, 31(5): 805~812.
- [21] Wang Z, Zhao S, Kang H, Zhang S, Li J. *Appl Surf Sci*, 2018, 434: 1086~1100.
- [22] 卫保娟,郑伟玲,肖潭,吴萍. *复合材料学报*, 2011, 28(5): 27~33.
- [23] Liu J Q, Xiao T, Liao K, Wu P. *Nanotechnology*, 2007, 18(16): 165701.
- [24] Ya B, Wang Y S, Meng L G, Zhou B W, Zhang X G. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(16): 48586.
- [25] 彭家松,孙宁,李珩,姜少华,李亦彪. *化学通报*, 2014, 77(5): 410~416.
- [26] Mittal G, Dhand V, Rhee K Y, Park S, Lee W. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 11~25.
- [27] 张明艳,王登辉,吴子剑,杨振华,刘居等. *复合材料学报*, 2020, 37(6): 1285~1294.
- [28] 李丽霞,任金忠,赵薇,曹建蕾,范培. *化工新型材料*, 2020, 48(5): 141~144.
- [29] 饶红红,薛中华,卢小泉. *碳纳米材料在电分析化学中的应用*. 北京:化学工业出版社, 2016, 92~93.
- [30] Bian J, Wang G, Lin H L, Zhou X, Wang Z J, Xiao W Q, Zhao X W. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(29): 45055.
- [31] Shajari S, Arjmand M, Pawar S P, Sundararaj U, Sudak L J. *Compos Part B: Eng*, 2019, 165: 662~670.
- [32] Wu M L, Chen Y, Zhang L, Zhan H, Qing L, Wang J N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(12): 8137~8144.
- [33] Sun H X, Wang T, Xu Y Y, Gao W, Li P, Niu Q J. *Sep Purif Technol*, 2017, 177: 327~336.
- [34] Zhang W, Kong Y Y, Jin X Z, Yan B Y, Diao G W, Piao Y Z. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135345.
- [35] Jia L C, Yan D X, Cui C H, Jiang X, Ji X, Li Z M. *J Mater Chem C*, 2015, 3(36): 9369~9378.
- [36] Lee J K Y, Chen N, Peng S, Li L, Tian L, Thakor N, Ramakrishna S. *Prog Polym Sci*, 2018, 86: 40~84.
- [37] King S G, Terrill N J, Goodwin A J, Goodwin A, Stevens R, Stolojan V, Silva S R P. *Carbon*, 2018, 138: 207~214.
- [38] Agyemang F O, Tomboc G M, Kwofie S, Kim H. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 1110~1119.
- [39] Aydinli A, Yuksel R, Unalan H E. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(40): 18617~18625.
- [40] Kulandaivalu S, Azahari M N M, Azman N H N, Sulaiman Y. *J Energy Storage*, 2020, 28: 101219.
- [41] Wang Y, Fan Z W, Zhang H, Guo J, Yan D X, Wang S F, Dai K, Li Z M. *Mater Design*, 2021, 197: 109222.
- [42] Liu X, George M N, Park S, Millerll A. L, Gaihre B, Li L, Waletzki B E, Terzic A, Yaszemski M J, Lu L. *Acta Biomater*, 2020, 111: 129~140.
- [43] Xu D, Chen W, Liu P. *Compos Sci Technol*, 2020, 199: 108355.
- [44] Wang G L, Wang L, Mark L H, Shaayegan V, Wang G Z, Li H P, Zhao G Q, Park C B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(1): 1195~1203.
- [45] Fang Z, Cao L, Lai F, Kong D, Du X, Lin H, Lin Z, Zhang P, Li W. *Compos Sci Technol*, 2019, 183: 107792.
- [46] 高萧萧. *功能化碳纳米管/导电聚合物纳米复合材料的制备与电化学性能*. 青岛:山东科技大学, 2018.
- [47] Fathi M, Saghafi M, Mahboubi F, Mohajerzadeh S. *Synthetic Met*, 2014, 198: 345~356.
- [48] Chen Y, Li J J, Tan L, Li Q, Zhang X, Xu H. *Electrochim Acta*, 2017, 258: 43~50.
- [49] Cao A, Li Y, Chen Z, Wang Y, Li T, Han Y. *Polymer*, 2020, 204: 122829.
- [50] Che B, Li H, Zhou D, Zhang Y, Zeng Z, Zhao C, He C, Liu E, Lu X. *Compos Part B: Eng*, 2019, 165: 671~678.
- [51] Shi Y D, Li J, Tan Y J, Chen Y F, Wang M. *Compos Sci Technol*, 2019, 170: 70~76.
- [52] Mo J H, Kim K C, Jang K S. *J Ind Eng Chem*, 2019, 80: 190~196.
- [53] Li H, Lu X H, Yuan D, Sun J T, Erden F, Wang F K, He C B. *J Mater Chem C*, 2017, 5(34): 8694~8698.
- [54] 罗璐,李小瑞,王海花,费贵强,沈丁一. *功能材料*, 2018, 49(2): 02103~02112.
- [55] Li J T, Zhang G C, Zhang H M, Fan X, Zhou L S, Shang S Y, Shi X T. *Appl Surf Sci*, 2018, 428: 7~16.
- [56] Zeraati A S, Sundararaj U. *Can J Chem Eng*, 2020, 98(5): 1036~1046.
- [57] Bora A, Mohan K, Pegu D, Gohain C B, Dolui S K. *Sensor Actuat B: Chem*, 2017, 253: 977~986.
- [58] Ni M J, Xu Y T, Wang C X, Zhao P C, Yang P P, Chen C, Zheng K, Wang H, Sun X Q, Li C Y, Xie Y X, Fei J J. *Diam Relat Mater*, 2020, 107: 107877.
- [59] Wang N, Xu Z Y, Zhan P F, Dai K, Zheng G Q, Liu C T, Shen C Y. *J Mater Chem C*, 2017, 5(18): 4408~4418.
- [60] Chen Q, Li Y T, Xiang D, Zheng Y F, Zhu W Q, Zhao C X, Li H, Han H C, Shen Y C. *Macromol Mater Eng*, 2020, 305(2): 1900525.

Research Progress of Functionalized Carbon Nanotubes/Polymer Composites

HOU Cong-cong, AN Li-bao^{*}, WANG Hui-ying

(College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Functionalized carbon nanotubes/polymer composites have been widely used in energy storage and electronic devices due to their excellent properties. In this paper, three methods for functionalizing carbon nanotubes are introduced firstly. Then, the preparation processes of functionalized carbon nanotubes/polymer composites, including new preparation techniques such as electrospinning, electrodeposition and 3D printing which have emerged in recent years, are classified and summarized. At last, the research development of functionalized carbon nanotubes/polymer composites in the fields of supercapacitors, electromagnetic interference shielding and sensors is reviewed. Based on the literature, the future development directions of functionalized carbon nanotubes/polymer composites are prospected.

Key words: Carbon nanotubes; Functionalization; Polymer; Composites