

导电型高分子/碳纳米管复合材料研究

孙 尧, 鲍哈达, 郭朝霞*, 于 建*

(清华大学化学工程系, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:介绍了作者课题组近年来在导电型高分子/碳纳米管(CNT)复合材料研究中若干有代表性的工作, 我们从设计多相多组分体系角度出发, 通过向单一高分子/CNT 体系中添加包括无机粉体、有机高分子和第二种导电介质等第三组分来调控 CNT 在体系中的分布状态, 以期建立提高复合材料的导电性能的技术方法, 并研究了添加第三组分引致材料导电性能提高的机制。

关键词:碳纳米管; 多相多组分体系; 导电型复合材料; 聚合物

引言

与本征型导电高分子材料相比, 由导电介质和高分子材料复合而成的复合型导电高分子材料因其具有高分子种类广泛、易于工业化生产、易于加工成型等优点, 已在电子、电器、通讯、汽车等工业领域作为导电、抗静电、面状发热体、抗电磁干扰、防爆等各种器件, 并获得了广泛的应用。作为高分子材料功能化研究的重要方向之一, 导电复合材料相关理论与技术的发展历来为人们所重视。目前可供选择的导电介质主要有金属系和炭系, 其中, 在传统的炭系导电介质中, 炭黑(CB)和石墨的应用最为广泛, 但这些碳素介质一般需要较大的添加量才能使高分子材料达到理想的导电性能, 因此, 在使用炭黑和石墨等导电介质对高分子材料进行性能改性时, 往往会产生材料力学性能、耐热稳定性能及加工性能下降等问题。

碳纳米管(CNTs)作为一种新型的碳素介质, 由于其本身具有良好的电学和力学等性能^[1], 因此, 在导电高分子复合材料应用中也表现出导电性能优异、添加量少、对材料有增强作用等优点。虽然目前 CNTs 成本较高, 但鉴于其巨大的发展前景, 人们一直对导电型高分子/CNT 复合材料的研究倾注了极大的热情, 已有很多涉及导电型高分子/CNT 复合材料方面的研究报道, 其中制备方法包括: 原位聚合法^[2]、溶液复合法^[3]、熔融复合法^[4]等。

许多学者在如何提高高分子/CNT 复合材料导电性能方面已经做了很好的研究工作, 其中比较有代表性的如对 CNTs 进行表面修饰^[5~10], 该方法一般是在 CNTs 表面引入一定的数量的极性官能团, 通过改善碳纳米管在聚合物基体中的分散性, 从而提高复合材料的导电性能; 利用 Sumita^[4]提出的双逾渗效应(Double Percolation Effect)来降低体系逾渗值的方法^[11~16], 该方法利用双组分高分子共混体系在某种特定条件下形成具有旋节状双连续相结构的特点, 使 CNTs 选择性地分散在其中一相, 并且在该相中形成逾渗, 可显著地提高 CNTs 的使用效率。这些研究虽然在应用技术方面还存在很大的局限性, 但对丰富和发展导电型高分子/CNT 复合材料的理论与实践有着重要的意义和价值。

近年来, 本课题组对导电型高分子/CNT 复合材料进行了一系列研究, 从探讨提高材料导电效率的技术方法、导电介质间协同作用及模型分析、体系的逾渗和碳纳米管分散/分布关系等角度出发, 采用材料组成、组成分布、表面界面、聚集态形态结构、分散相形态结构和工艺参数等调控与设计方法, 针对聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚甲醛(POM)、聚碳酸酯(PC)、聚酯(PET 和 PBT)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)等十多种高分子体系进行了一系列的研究工作。本文将对其中若干有代表性的工作进行简要介绍。

基金项目:国家自然科学基金(50973053)和高等学校博士学科点专项科研基金(20090002110072);

作者简介:于建(1953—), 教授, 博导, 主要从事聚合物基纳米复合材料的研究, E-mail: yujian03@mails.tsinghua.edu.cn.

1 体积占位效应

本课题组在分子纳米复合材料、分子复合材料、分子合金等方面具有深厚的研究基础,并具有各种产业化技术基础。例如在分子复合材料研究中,我们曾采用基于新型偶联剂、第三相界面导入、界面诱导、共复合等界面设计的方法和手段,实现了对分子材料增强、增韧、耐热、耐低温、阻燃或永久抗静电等方面的技术。本课题组利用以上各种技术方法,采用无机粉体或分子分散相的占位作用,使 CNTs 在分子体系中的“有效浓度”增大或促进 CNTs 的分散性,这不仅有效地提高了分子/CNT 复合体系的导电性能,实现了对材料物理机械性能的改善,而且可以降低材料成本。

以导电型 PP/CNT 复合材料为例,一般熔融复合法制得的 PP/CNT 体系的逾渗值通常在 1~2% (wt)之间^[17],在此基础上,我们将 CaCO₃ 填充到 PP/多壁碳纳米管(MWCNT)体系中,进一步改善体系的导电性能^[18]。实验结果表明,PP/MWCNT 体系加入 CaCO₃ 后,逾渗值降低。这是由于 CaCO₃ 占据体系一部分体积,而 MWCNTs 无法分散到 CaCO₃ 的内部,只能分散在分子基体中,使得 MWCNTs 在 PP 中的有效浓度提高,MWCNTs 之间相互连接的几率增加,更容易形成导电网络。利用 CaCO₃ 的体积占位效应使体系电阻率降低,导电性能提高的机制如图 1 所示。

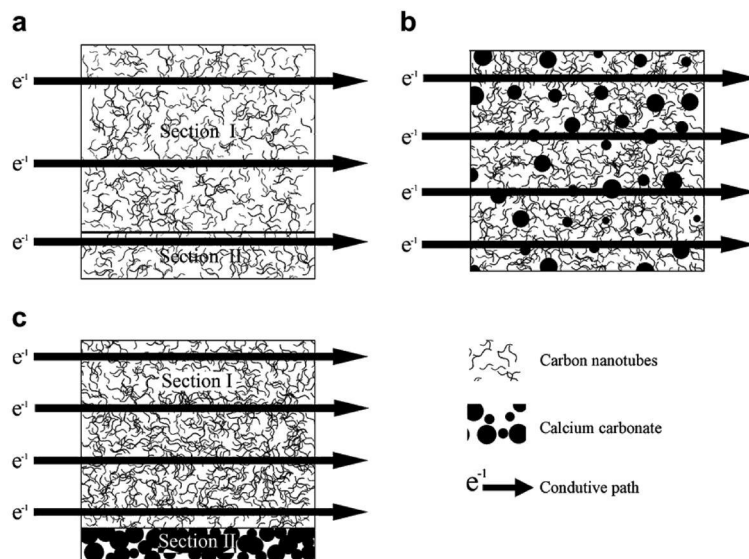


图 1 CaCO₃ 对 PP/MWCNT 体系电阻率影响示意图

(a)没有添加 CaCO₃ 的 PP/MWCNT 体系,(b)添加 CaCO₃ 的 PP/MWCNT 体系的真实状态和(c)拟合状态

Figure 1 Illustration of the influence of CaCO₃ on the resistivity of PP/MWCNT composite:(a) PP/MWCNT composite without CaCO₃, (b) PP/MWCNT/CaCO₃ composite, real state, and (c) PP/MWCNT/CaCO₃ composite, imaginary state

据此,我们提出了有效浓度的概念:体系中碳纳米管的体积与聚合物和碳纳米管体积之和的比值,即

$$C_{effe} = \frac{V_{MWCNT}}{V_{MWCNT} + V_{polymer}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_{effe} 是碳纳米管的有效浓度; V_{MWCNT} 是多壁碳纳米管的体积; $V_{polymer}$ 是聚合物的体积。

PP/CaCO₃/MWCNT 的体积电阻率-MWCNT 含量曲线,如图 2(a)中的三条曲线所示,能够拟合到 PP/MWCNT 的体积电阻率-MWCNT 含量的一条曲线上,图 2(b)所示,验证了体积占位效应的合理性。此外,我们还对其它填料(如滑石粉和硅灰石)以及其它聚合物基体(如尼龙 6 和聚甲醛)进行了验证,其体积电阻率与有效浓度的概念一致,验证了有效浓度的普适性。

除此之外,针对特定的多相多组分分子/CNT 体系,利用聚合物之间的热力学相互作用,也可以使一些有机高分子在体系中起到体积占位的作用。我们曾经在研究 PC/MWCNT 体系时^[19,20],通过熔融

复合的办法,将 SAN 等苯乙烯系聚合物(与苯乙烯相关的均聚物和共混物)加入到体系中,在组成物之间的热力学驱动作用下, MWCNTs 将选择性地分散在 PC 基体相,这使得 MWCNTs 在 PC 基体中的有效浓度提高,体系的电阻率大大降低,如图 3 所示。通过实验和计算证明,当体系中形成“海岛”结构和典型的“双连续”结构时,有效浓度的概念仍具有合理性,如图 4(a)和(b)所示。

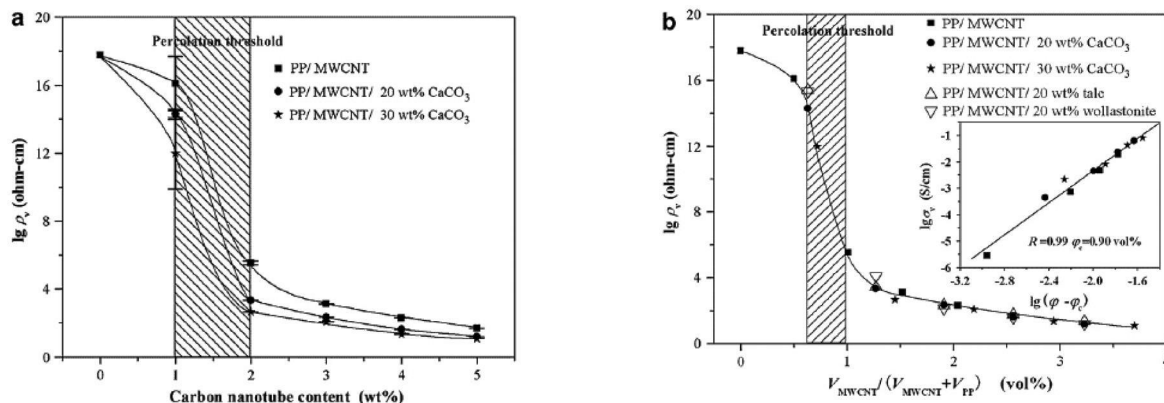


图 2 (a)CaCO₃对 PP/MWCNT 导电性能的影响,(b)PP/MWCNT/CaCO₃ 复合材料的体积电阻率-有效浓度曲线

Figure 2 (a) The influence of CaCO₃ on the electrical resistivity of PP/MWCNT composites and (b) electrical resistivity-effective concentration curve of PP/MWCNT/CaCO₃ composites

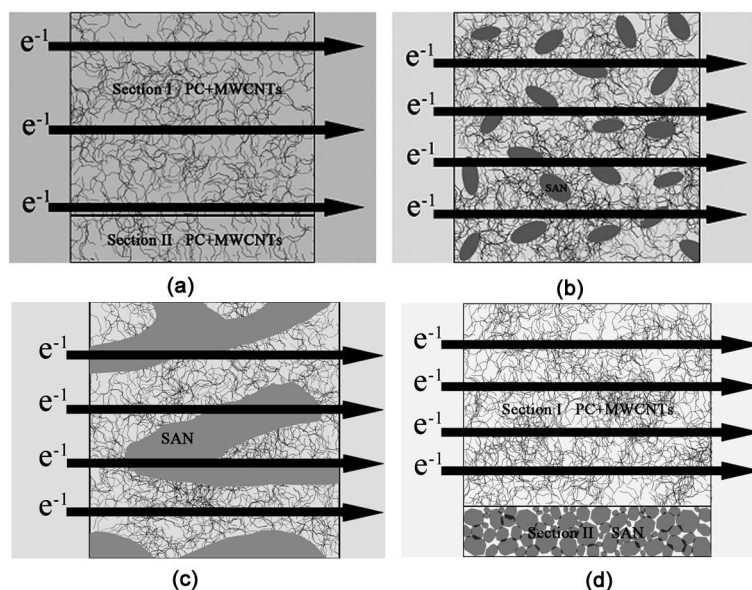


图 3 SAN 对 PC/MWCNT 体系导电性能的影响示意图

(a)有没加入 SAN 的 PC/MWCNT 体系;(b)海岛结构的 PC/MWCNT/SAN 体系;
(c)双连续结构的 PC/MWCNT/SAN 体系;(d)PC 为连续相的 PC/MWCNT/SAN 体系,拟合状态

Figure 3 Illustration of the influence of SAN on the resistivity of PC/MWCNT composite

(a) PC/MWCNT composite without SAN; (b) PC/MWCNT/SAN composite having sea-island blend morphology;
(c) PC/MWCNT/SAN composite having co-continuous blend morphology and (d) PC/MWCNT/SAN composite with PC as the continuous phase, imaginary state

2 CNTs 在共混体系中的分布控制

利用本课题组在分子新合金技术方面相关研究的基础和经验,以多相多组分分子体系为研究对

象,通过组分之间的相互作用,实现对 CNTs 在多相多组分高分子体系中的分布及分布形态的控制。该技术方法不仅可以用于制备导电型高分子合金,而且还可以在提高高分子/CNT 复合体系导电性能的同时,实现材料的高性能化和低成本化。

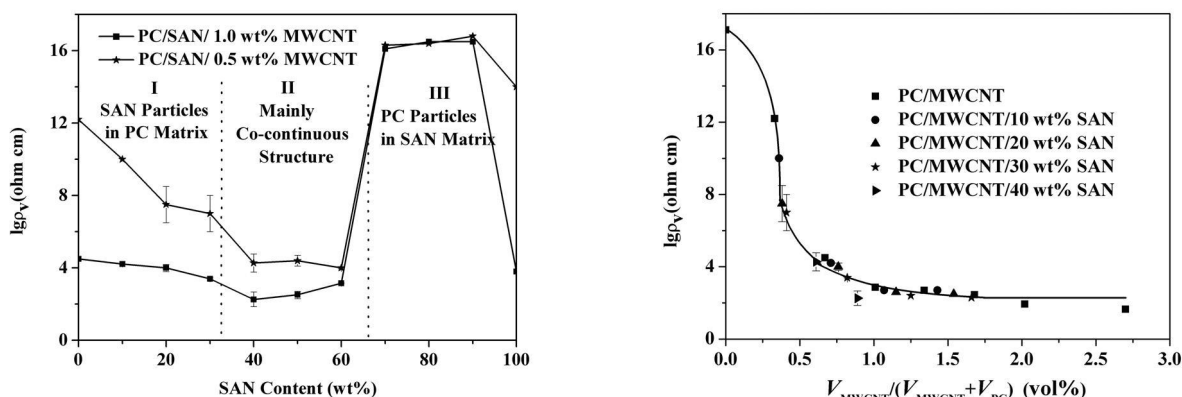


图4 (a)PC/MWCNT 体积电阻率随 SAN 含量变化曲线;(b)PC/MWCNT/SAN 复合材料的体积电阻率-有效浓度曲线

Figure 4 (a) The electrical resistivity of PC/MWCNT composite as a function of SAN content;(b) Electrical resistivity-MWCNT concentration curve for PC/MWCNT composites and electrical resistivity-effective volume concentration data points for PC/SAN/MWCNT composites

研究表明,在多相多组分高分子体系中,物质间的热力学相互作用对 CNTs 的分布状态起决定性作用。因此,理论上可以利用热力学相互作用原理建立制备导电型高分子/CNT 复合材料的技术方法,但在材料制备中必考虑各种实际情况,才能达到预期效果。这是因为与单一高分子体系相比,CNTs 在多相高分子体系中的分布状态比较复杂,不仅涉及 CNTs 与高分子基体相和分散相之间的亲和性、分散相粒子尺寸大小、形状、相形态的稳定性等热力学因素,还包括混合顺序、混炼时间、高分子之间的粘度比等动力学因素,以及 CNTs 本身的性能等等^[21]。因此,在建立材料的制备技术中,聚集态形态结构设计、分散相形态结构设计、组成分布设计、工艺方法设计等技术方法尤其重要。

对于单一高分子/CNT 体系,添加某些特定的高分子作为第三组分,利用其体积占位效应改善体系导电性能,如前所述在 PC/MWCNT 体系中添加 SAN 等苯乙烯系聚合物,其导电性能将随 SAN 添加量增加而提高,完全符合体系导电性能和有效浓度之间的变化规律。但是,并不是所有的第三组分高分子都能在 PC/MWCNT 体系中起到体积占位作用,本课题组曾分别将 ABS、HDPE 和聚酯等聚合物添加到 PC/MWCNT 体系中,导致 MWCNTs 在体系中的分布状态发生改变,使体系的导电性能发生完全不同的变化。因此,研究各种热力学和动力学因素对 CNTs 在多相多组分高分子体系中的分布状态的影响,有助于理解和掌握导电型高分子/CNT 复合材料的导电机制^[11~16, 22~26],为获得优良导电性能的导电型高分子复合材料奠定理论与实践基础。

PC/ABS 是工业上应用最广泛、用量最大的高分子合金材料,本课题组首先报道了 MWCNTs 填充 PC/ABS 合金的导电性能,研究结果表明,体系的导电性能因 ABS 的不同特征而发生显著变化,并结合热力学和动力学因素揭示了 MWCNTs 在 PC/ABS 合金中分布及其对材料导电性能影响的原因。

我们选用三种不同含胶量的 ABS,考察了聚合物的粘度比对 MWCNTs 在 PC/ABS/MWCNT 体系中分布状态的影响^[27],研究结果表明,当 ABS 含胶量较低时(5%(wt)),由于热力学原因,MWCNTs 选择性分散在 PC 相,这与 Sumita 模型^[28]预测的结果一致,如图 5(a)和(b)所示;而当 ABS 含胶量增大时(20%(wt)),MWCNTs 选择性地分散在 ABS 相,如图 5(c)和(d)所示,这是由于在熔融加工过程中,虽然 MWCNTs 与 PC 的亲水性较好,但是由于 ABS 的粘流温度较低($\sim 170^\circ\text{C}$),MWCNTs 首先进入 ABS 相;当 PC 熔融时($220\sim 230^\circ\text{C}$),按热力学规律,MWCNTs 本应从 ABS 相迁移至 PC 相,但是由于 ABS 的粘度增加,MWCNTs 很难在有限的加工时间内迁移至 PC 相而停留在 ABS 相。当使用 ABS 胶粉(未

与 SAN 共混, 粘度较前两种 ABS 更高) 时, MWCNTs 选择性地分散在 ABS 胶粉中, 如图 5(e) 和(f) 所示。

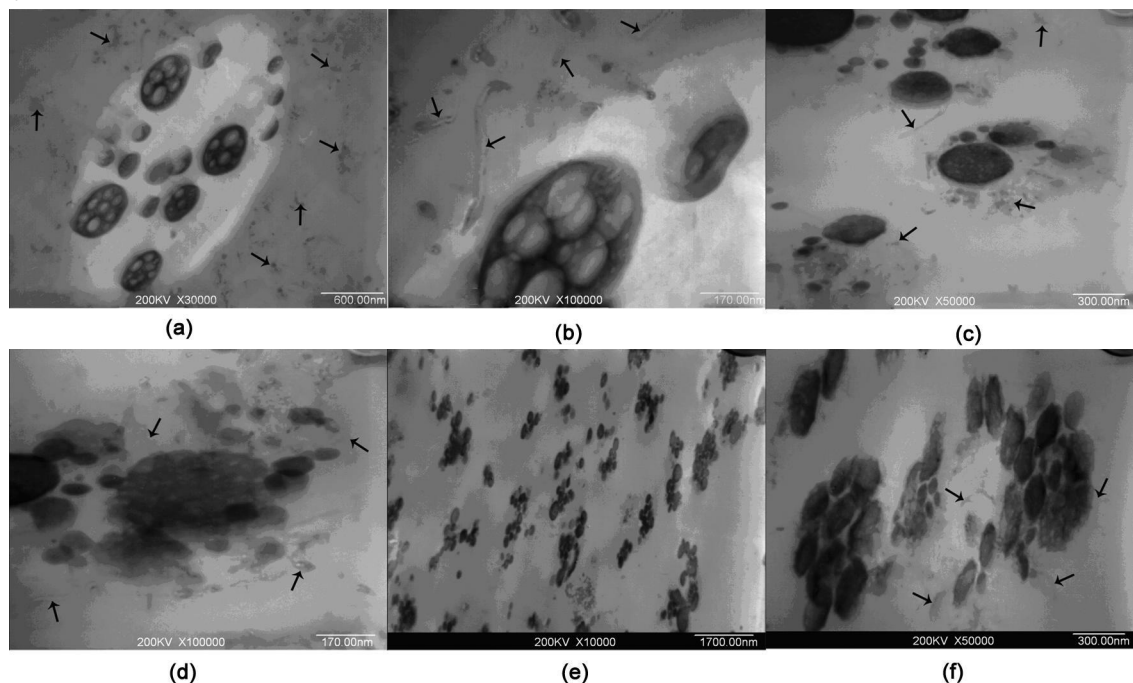


图 5 MWCNTs 填充 PC/ABS 体系的 TEM 照片

(a) 和 (b) ABS 含胶量 5%(wt); (c) 和 (d) ABS 含胶量 20%(wt); (e) 和 (f) ABS 胶粉

Figure 5 TEM micrographs of MWCNTs filled PC/ABS blends (a) and (b) ABS rubber content 5%(wt), (c) and (d) ABS rubber content 20%(wt), (e) and (f) ABS rubber powder

当 CNTs 添加量为 1.0%(wt) 时, 单一高分子的 PC/CNT 体系的体积电阻率对数值 $\lg \rho_v$ 为 4, 而加入 20~30%(wt) 含胶量为 20%(wt) 的 ABS 后, 体系的 $\lg \rho_v$ 增大至 16, 导电性能降低了 12 个数量级; 此外, 在 PC/CNTs 体系加入 PET, 也将使体系的导电性能降低了 10 个数量级以上。针对 ABS 和 PET 体系, 分别采用工艺条件设计的方法和组成设计的方法, 均可使相应体系的 $\lg \rho_v$ 降低为 4 以下。以上结果说明, 针对不同体系条件, 可以采用合理的方法实现对 CNTs 在多相多组分体系中的分布及分布形态控制, 这对建立导电型高分子/CNT 复合材料的制备技术具有极其重要的意义。目前, 我们已经系统研究了 PC、PA、POM 等重要工程塑料与 CNTs 复合成的多相多组分体系中相形态、相形态演变、CNTs 分布与分布形态和导电性能之间的关系, 并合理地解释了 CNTs 在不同体系中所表现的不同分布状态的原因, 为进一步揭示 CNTs 在多相多组分体系中分布的影响因素, 预测 CNTs 的分布状态, 建立导电型高分子/CNT 复合材料的可行性技术提供了可借鉴的研究基础。

3 混合导电填料导电逾渗模型

以往研究表明, 将两种形状和性能各异的导电介质混配使用, 可以降低每种导电介质的使用量, 提高材料的综合性能和性/价比, 实现导电介质之间的优势互补^[29~34]。我们以碳纳米管/炭黑、碳纳米管/石墨为研究对象, 建立了混合导电填料填充聚合物的三维导电逾渗模型^[35]。根据排除体积理论, 如图 6(a) 所示, 当 CNTs 单独填充, 体系发生逾渗时, 单位体积等于所有 CNTs 的排除体积之和; 同理, 当 CB 单独使用, 体系发生逾渗时, 单位体积等于所有 CB 的排除体积之和, 如图 6(b) 所示; 当 CNTs 和 CB 同时使用, 体系产生逾渗时, 单位体积等于所有 CNTs 和 CB 的排除体积之和, 如图 6(c) 和 (d) 所示。并由此推导出预测双导电填料填充聚合物的含量的方程式, 发展了体积排除理论:

$$\frac{m_A}{P_{c,A}} + \frac{m_B}{P_{c,B}} = 1 \quad (2)$$

式中 m_A 为导电填料 A 的质量分数; m_B 为导电填料 B 的质量分数; $P_{c,A}$ 为导电填料 A 单独填充聚合物时的逾渗值(质量分数); $P_{c,B}$ 为导电填料 B 单独填充聚合物时的逾渗值(质量分数)。

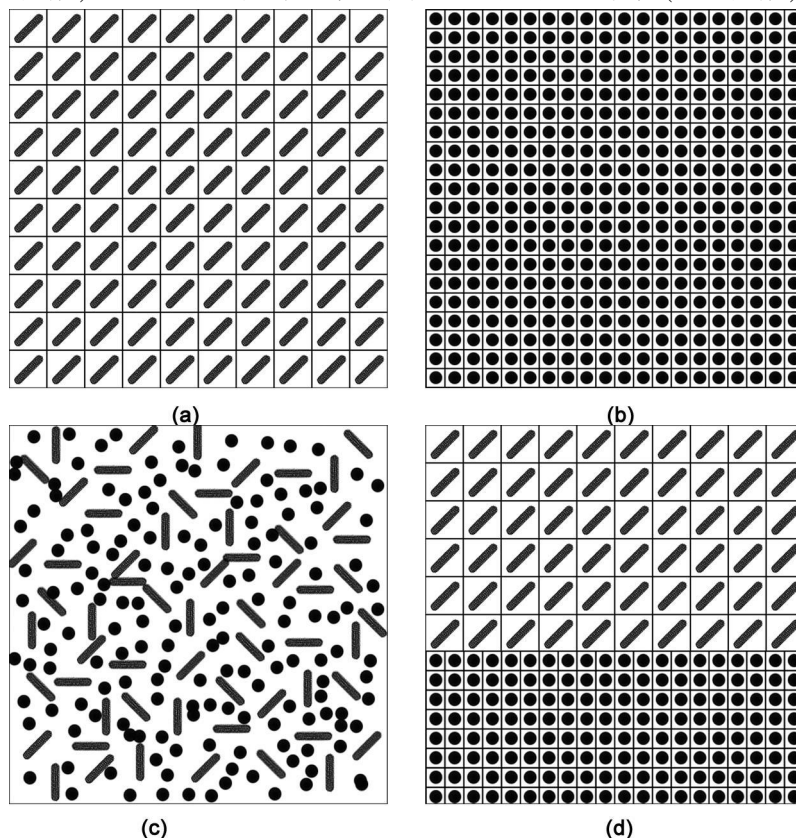


图6 导电填料在聚合物基体中产生逾渗时的体积排除示意图

(a)CNTs, (b)CB, (c)CNT 和 CB(真实分布状态), (d)CNT 和 CB(拟合分布状态)

Figure 6 Schematic illustrations of the excluded volume for single filler system at percolation

(a) CNT and (b) CB, and two filler (CNT and CB) system (c) the real state and (d) an extreme state

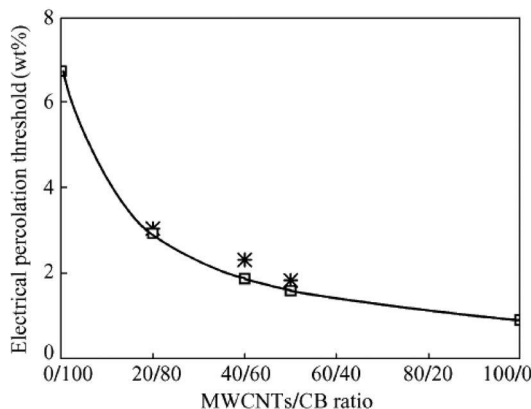


图7 逾渗值 P 与两种导电填料 MWCNT/CB 的质量比 R 的工作曲线

Figure 7 Working curve describing electrical percolation threshold as a function of MWCNT/CB ratio and the total filler contents (star dots) at different MWCNT/CB ratio

实际上,公式(2)利用实验测量的逾渗值来预测混合导电填料的含量,相当于把各种影响因素对体系逾渗值的影响考虑在内,因此,具有一定的合理性。我们还用 PP/CNT/CB、PP/CNT/graphite、POM/CNT/graphite、POM/Claviform CNT/CB、PC/CNT/CB 等各种混杂复合体系进一步验证了公式(2)的

合理性。为方便实际应用,我们将公式(2)进行推导^[36],得到逾渗值和两种导电填料的质量比之间的关系式:

$$P = \frac{R+1}{\frac{R}{P_A} + \frac{1}{P_B}} \quad (3)$$

式中 R 为 A, B 两种导电填料混合以后的质量比,即 $m_A = Rm_B$ 。以此描绘出工作曲线,如图 7 所示,并通过 POM/CNT/CB 体系验证了公式(3)的合理性。此工作曲线作为判断体系是否发生逾渗的标准,对实践具有指导意义,可以为导电材料的设计提供重要的参考依据。

4 结语

本文对本课题组近年来在导电型高分子/CNT 复合材料进行的若干工作进行了概括性介绍。主要包括:利用某些无机惰性填料和有机聚合物的体积占位效应,以提高 CNTs 在体系中的有效浓度;根据体系实际情况,结合热力学和动力学因素,实现对 CNTs 在多相多组分体系中的分布和分布状态控制;利用双导电介质填充聚合物时产生的逾渗条件,寻求和发现导电介质间协同作用,并建立可显著提高 CNTs 使用效率的方法。除此之外,我们还从事体系逾渗的形成条件、逾渗值与 CNTs 分散状态之间定量关系、促进 CNTs 在体系中分散方法以及高分子/CNT 复合材料导热性能等方面的研究工作。关于后续工作成果,我们将通过不同的形式展现给读者,相信随着人们对导电型高分子/CNT 复合材料认识的不断提高,以及 CNTs 规模化生产技术的不断进步,导电型高分子/CNT 复合材料一定会得到越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354, 56~58.
- [2] Long Y Z, Chen Z J, Zhang X T, Zhang J, Liu Z F. *J Phys D: Appl Phys*, 2004, 34, 1965~1969.
- [3] Li S P, Qin Y J, Shi J H, Guo Z X, Li Y F, Zhu D B. *Chem Mater*, 2005, 17, 130~135.
- [4] Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, Miyasaka K, Nakagawa H. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270, 134~139.
- [5] Li S P, Qin Y J, Shi J H, Guo Z X, Li Y F, Zhu D B. *Chem Mater*, 2005, 17, 130~135.
- [6] Kim Y J, Shin T S, Choi H D, Kwon J H, Chung Y C, Yoon H G. *Carbon*, 2005, 43, 23~30.
- [7] Yoon K R, Kim W J, Choi I S. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205, 1583~1583.
- [8] Paiva M C, Zhou B, Fernando K A S, Lin Y, Kennedy J M, Sun Y P. *Carbon*, 2004, 42, 2849~2854.
- [9] Qu L W, Lin Y, Hill D E, Zhou B, Wang W, Sun X F, Kitaygorodskiy A, Suarez M, Connell J W, Allard L F, Sun Y P. *Macromolecules*, 2004, 37, 6055~6060.
- [10] Lin Y, Zhou B, Fernando K A S, Liu P, Allard L F, Sun Y P. *Macromolecules*, 2003, 36, 7199~7204.
- [11] Wu M, Shaw L L. *J Power Sources*, 2004, 136, 37~44.
- [12] Wu M, Shaw L L. *Int J Hydrog Energ*, 2005, 30, 373~380.
- [13] Wu M, Shaw L L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99, 477~488.
- [14] Pötschke P, Bhattacharyya A R, Janke A. *Carbon*, 2004, 42, 965~969.
- [15] Pötschke P, Bhattacharyya A R, Janke A. *Polymer*, 2003, 44, 8061~8069.
- [16] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H. *Polymer*, 2004, 45, 739~748.
- [17] Seo M K, Park S J. *Chem Phys Lett*, 2004, 395, 44~48.
- [18] Bao H D, Guo Z X, Yu J. *Polymer*, 2008, 49, 3826~3831.
- [19] Sun Y, Jia M Y, Guo Z X, Yu J, Nagai S. *J Appl Polym Sci*, In Press.
- [20] 孙尧, 郭朝霞, 于建. *中国塑料*, 2010, 24, 17~22.
- [21] Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J C. *Polymer*, 2009, 50, 1333~1350.
- [22] Pötschke P, Kretschmar B, Janke A. *Compos Sci Technol*, 2007, 67, 855~860.
- [23] Pötschke P, Pegel S, Claes M, Bonduel D. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29, 244~251.
- [24] Gödel A, Kasaliwal G, Pötschke P. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30, 423~429.
- [25] Li Y J, Shimisu H. *Macromolecules*, 2008, 41, 5339~5344.
- [26] Khare R A, Bhattacharyya A R, Kulkarni A R, Saroop M, Biswas A. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2008, 46, 2286~2295.

- [27] Sun Y, Guo Z X, Yu J. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295, 263~268.
- [28] Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. *Polym Bull*, 1991, 25, 265~271.
- [29] Lee J H, Kim S K, Kim N H. *Scripta Materialia*, 2006, 55, 1119~1122.
- [30] Bokobza L, Rahmani M, Belin C, Bruneel J L, Bounia N - E E. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2008, 46, 1939~1951.
- [31] Thongruang W, Spontak R J, Balik M. *Polymer*, 2002, 43, 2279~2286.
- [32] Barton R L, Keith J M, King J A. *J New Mat Electrochem Systems*, 2008, 11, 181~186.
- [33] Lu G H, Li X T, Jiang H C, Mao X J. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62, 2193~2199.
- [34] Drubetski M, Siegmann A, Narkis M. *J Mater Sci*, 2007, 42, 1~8.
- [35] Sun Y, Bao H D, Guo Z X, Yu J. *Macromolecules*, 2009, 42, 459~463.
- [36] 尹贺滨, 鲍哈达, 李杰, 郭朝霞, 于建. *高分子学报*, 2010, 9, 1152~1156.

Study on Conductive Polymer/Carbon Nanotube Composites

SUN Yao, BAO Ha-da, GUO Zhao-xia^{*}, YU Jian^{*}

(*Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: A series of representative work regarding CNTs filled conductive polymer composites in our research group is introduced. The multi-phase and multi-component systems are created by incorporating inorganic powders, polymer components and other carbon fillers into single polymer/CNT system to regulate the localization of CNTs in the composites, thus the technological methods to improve the conductivity of the composites are built. The conductive mechanism of the systems is also investigated.

Key words: Carbon nanotubes; Multi-phase and multi-component system; Conductive composites; Polymer