

# The Research Advances on Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites

Nannan Chao, Rao Fu, Changmei Sun\*, Rongjun Qu\*, Ying Zhang

School of chemistry material science, Ludong University, Yantai Shandong  
Email: \*sunchangmei0535@126.com, \*rongjunqu@sohu.com

Received: May 13<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 30<sup>th</sup>, 2017; published: Jun. 2<sup>nd</sup>, 2017

---

## Abstract

Carbon nanotubes are ideal reinforcing materials due to their large aspect ratio and specific surface area. The research advances on carbon nanotubes/polymer nanocomposites in recent years have been reviewed in this paper. The reinforced polymers mainly included polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, polysulfone and polymethyl methacrylate. The preparation methods, applications and mechanical properties, thermal stability and electrical conductivity of the composites were summarized.

## Keywords

Carbon Nanotubes, Polymer, Nanocomposites, Mechanical Property

---

# 碳纳米管增强聚合物复合材料的合成及应用进展

晁楠楠, 付 饶, 孙昌梅\*, 曲荣君\*, 张 盈

鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台  
Email: \*sunchangmei0535@126.com, \*rongjunqu@sohu.com

收稿日期: 2017年5月13日; 录用日期: 2017年5月30日; 发布日期: 2017年6月2日

---

## 摘 要

碳纳米管由于具有很大的长径比和比表面积, 是理想的增强材料。本文主要综述了近年来碳纳米管增强聚合物复合材料的研究进展, 所增强的聚合物主要包括聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚砜和聚甲基丙烯酸甲酯。

\*通讯作者。

文章引用: 晁楠楠, 付饶, 孙昌梅, 曲荣君, 张盈. 碳纳米管增强聚合物复合材料的合成及应用进展[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(3): 70-79. <https://doi.org/10.12677/amc.2017.53009>

对复合材料的制备方法、应用及所得材料的力学性能、热稳定性、导电性等各方面性能进行了总结。

## 关键词

碳纳米管, 聚合物, 纳米复合材料, 力学性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

碳纳米管(CNTs), 又名巴基管(buckytubes), 是 1991 年日本电子公司(NEC)的 Iijima 在用高分辨透射电镜分析电弧放电产生的阴极沉积物时首先发现的[1]。自此以后, 碳纳米管便迅速成为世界范围内的研究热点之一。碳纳米管属于富勒碳系, 是一种新型的碳结构 - 维纳米材料, 是由单层或多层石墨片围绕同一中心轴, 按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级中空管状结构, 两端通常被由五元环和七元环参与形成的半球形大富勒烯分子封住, 每层纳米管的管壁是一个圆柱面这个圆柱面是由碳原子通过  $sp^2$  杂化与周围 3 个碳原子完全键合后所构成的六边形网络平面所围成的。根据石墨层数的不同, 碳纳米管可以大致分为单壁碳纳米和多壁碳纳米管[2]。

碳纳米管具有优异的力学性能[3], 相对密度虽然只有钢的 1/6, 但是强度却比钢高 100 倍, 其弹性应变约为 5%, 最高可达 12%, 约为钢的 60 倍, 与此同时, 它的理论拉伸强度为钢的 100 倍。其超强的力学性能可以极大地改善聚合物复合材料的强度和韧性, 独特的光电性能可以赋予聚合物复合材料新的光电性能[4]。同时碳纳米管自身纳米级的中空管状结构赋予其很大的表面积且其表面易氧化或表面负载, 即在表面产生了大量的吸附活性位点, 因此碳纳米管在吸附性能方面的应用也极有发展前景。

碳纳米管与聚合物的复合可以实现不同组元材料的优势互补或加强, 并且最经济有效地利用碳纳米管的独特性能, 是碳纳米管稳定化的有效途径, 因此, 一时间碳纳米管的化学改性以及碳纳米管与聚合物的复合成为人们关注的热点[5]。随着研究日益进展, 人们还发现碳纳米管/聚合物复合材料在信息材料、生物医用材料、隐身材料、催化剂、高性能结构材料、多功能材料等方面有着广阔的应用前景[6]。为了进一步发掘碳纳米管的更多应用潜能, 科研工作者正努力从不同角度拓展碳纳米管的应用途径, 从而掀起了一股碳纳米管的研究热潮。

碳纳米管管径小, 表面能大, 在范德华力以及相互之间的  $\pi$  电子作用的影响很容易相互吸引形成尺寸较大的团聚体, 影响它在聚合物中的分散。为了提高碳纳米管和聚合物的界面粘结力, 通常会在碳纳米管表面进行物理和化学修饰[7]。物理修饰主要通过吸附、包覆和涂敷对碳纳米管进行表面改性, 这种方法不会对碳纳米管的结构有破坏, 保留了碳纳米管原始的优异性能。而化学修饰则是碳纳米管和改性剂进行化学反应, 改变碳纳米管的表面结构和状态。无论是物理还是化学改性, 都可以提高碳纳米管的分散性。目前制备碳纳米管/聚合物复合材料的方法主要有物理共混法和原位聚合法。溶液混合法是将碳纳米管分散在适当的溶剂中, 然后在一定温度下将碳纳米管与聚合物进行共混, 最后通过蒸发、沉淀或浇铸成膜的方法制得碳纳米管/聚合物复合材料。其中, 利用高能超声波法可以将碳纳米管/聚合物混合在不同的溶剂中以获得碳纳米管/聚合物的亚稳态的悬浮液[8]。原位聚合法主要是利用引发剂打开碳纳米管的  $\pi - \pi$  键或其表面的官能团使其参与聚合, 这样通过缩聚反应使碳纳米管与聚合物之间形成共价键, 加

强了碳纳米管与聚合物间的界面作用, 以达到碳纳米管的增强作用[9]。

鉴于聚合物种类繁多, 综合近年来科研工作者对碳纳米管增强聚合物的研究, 本文选取了聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚砜和聚甲基丙烯酸甲酯为主要增强对象, 对碳纳米管增强聚合物的纳米复合材料的研究进展进行了综述。

## 2. 碳纳米管增强聚氯乙烯(PVC)复合材料

聚氯乙烯(PVC)是一种重要的热塑性塑料, 是通用树脂之一, 优点颇多, 例如阻燃性能优良、绝缘性能好、耐腐蚀等优良的综合性能以及价格低廉、原材料来源广泛, 已被广泛的应用于建筑、包装及汽车工业等领域, 其产量仅次于聚乙烯(PE)而居世界树脂产量的第二位[10]。同样用于膜合成的 PVC 材料具有优良的化学稳定性及机械性能, 价格低廉, 是一种优良的膜合成材料, 在我国实际生产中已较为成熟。但该材料属于疏水性材料, 合成膜的通量低, 易吸附污物, 耐热变形性差及热稳定性差、加工性能不佳, 这在一定程度上使它的应用受到限制[11]。为了改进这些性能, 近年来, 科研工作者利用碳纳米管的优良性能改性增强 PVC 复合材料, 其相关研究报道得到了广泛关注。

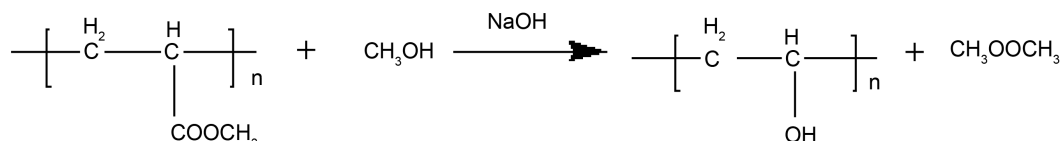
赵方波等[12]首次采用浸没沉淀相转化法(L-S法)制备了单壁碳纳米管(SWCNTs)及聚氯乙烯(PVC)共混膜, 发现 SWCNTs 在聚氯乙烯铸膜液中表现出良好的分散性能, SWCNTs/PVC 共混膜表面分布均匀微孔, 断面形成不对称膜孔道。膜表面亲水性得到改善, 且当 SWCNTs 含量不同时, SWCNTs/PVC 表面接触角会依次降低, SWCNTs/PVC 共混膜纯水通量明显提高。吴浩等[13]采用硫酸、硝酸混酸改性多壁碳纳米管(MWCNTs), 通过化学水热法在改性的 MWCNTs 表面负载纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 将负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 MWCNTs(MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )与 PVC 在无磁场、有磁场作用下共混制膜, 获得 MWCNTs 无序排列、有序排列修饰的 PVC 超滤膜, 并与纯 PVC 膜作比较。研究结果表明: MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入使膜的亲水性、纯水通量、截留性能等有了显著提高, MWCNTs 有序排列修饰使膜在表皮层形成了更加致密, 更为狭长的微孔结构, 具有了更优异的导流网络通道, 提高了膜的性能。Rajabi 等[14]用溶液浇铸的方法制备了 PVC/MWCNTs 混合薄膜, 在制备过程中分别加入了原始碳纳米管(R-MWCNT)和羧基功能化的碳纳米管(C-MWCNT), 羧基碳纳米管比原始碳纳米管表现出来更好的气体分离性能, 特别是对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的分离。研究发现含有 5w% 羧基碳纳米管的膜在 2 个大气压下对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性最高可达 52.18, 含有 3w% 羧基碳纳米管的膜对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性最高可达 63.52。

除此之外, 研究人员还针对碳纳米管增强聚氯乙烯复合材料的导电性能做了一系列研究。Vasanthkumar 等[15]同样使用溶液混合浇铸的方法制备了高品质的 MWCNT-PVC 复合材料薄膜, 碳纳米管负载从 0.1% 增加到 44.4 w% 时, 其电导率从  $10^{-7}$  显著提高到 9S/cm。Lei [16]等用溶液共混法制得了 MWNTs/PS-PVC 复合材料, 进行了电导率的测试分析。通过对载流子浓度、迁移率的测量以及电导活化能的计算等分析研究了影响 MWNTs/PS-PVC 复合材料电导率的因素和导电机制。结果表明: 当 PS 与 PVC 的质量比为 1: 1 时, MWNTs/PS-PVC 复合材料的导电阈值最低; 当 MWNTs 的质量分数为 1.5%, PS 在 PS-PVC 基体中的质量分数为 50% 时, MWNTs/PS-PVC 复合材料的电导率比 MWNTs/PVC 单一聚合物复合材料的提高了 4 个数量级。在导电网络的形成过程中, MWNTs/PS-PVC 复合材料中形成的与无机化合物超晶格结构类似的 n-i-p-i 结构降低了 MWNTs / PS-PVC 复合材料的电导活化能, 增加了载流子浓度, 使 MWNTs/PS-PVC 复合材料电导率显著提高。王俊[17]等采用原子转移自由基聚合(ATRP)在多壁碳纳米管(MWNTs)表面接枝聚丙烯酸丁酯(PBA)得到 MWNTs—PBA, 并以此对聚氯乙烯(PVC)改性, 采用熔融共混法制备了 PVC/MWNTs—PBA 复合材料。结果表明接枝了聚合物的碳纳米管可以提高复合材料的结晶温度( $5^\circ\text{C}$ 左右)、耐热温度( $20^\circ\text{C}$ 左右); 复合材料的流变性能、导电性能也同时得以提高。

由此可见，碳纳米管增强聚氯乙烯复合材料在吸附分离、导电等研究领域尚有极大的潜力。

### 3. 碳纳米管增强聚乙烯醇(PVA)复合材料

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, 简称 PVA)是人工合成的高分子聚合物，同时也是为数不多的具有水溶性的高聚物。它是由醋酸乙烯聚合制得聚醋酸乙烯(PVAC)，通过聚醋酸乙烯醇解而得到的，其分子式为 [18]-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>。聚乙烯醇最早是于 1924 年由德国化学家赫尔曼(W O Herrmann)和海涅尔(W W Hachnel)博士在实验室将碱液加入到聚醋酸乙烯的醇溶液中醇解制得[19]，反应方程式如下：



聚乙烯醇(PVA)作为为数不多的可人工合成的水溶性有机高分子聚合物，品种繁多，无毒无味，还具有优良的力学性能、可调节的表面活性、强粘结性、耐油性等许多优异的性能，是环境友好型高分子材料，已被广泛应用于生物医用材料、纺织上浆剂、粘结剂、纸张处理剂、乳化分散剂、薄膜等领域[20]。并且，它还具有优越的成膜性，其溶液经干燥可生成无色透明、柔韧及有粘着力之薄膜，PVA 膜具有良好的机械性能、耐油性、耐药品性、优异的气体阻隔性、透明度、非带电性、水溶性等特点，这些都受聚乙烯醇自身聚合度和醇解度制约[21]。聚乙烯醇膜凭借其多种优良的性能已被广泛应用于薄膜的各个行业。聚乙烯醇的应用之广泛，其与碳纳米管的复合材料薄膜在国内外已进行了大量的研究，取得了大量的成果。

Mallakpour 等[22]用已氧化的碳纳米管在蒸馏水中分散好并与苯丙酸氨、NaOH 室温反应 24h 得到功能化的碳纳米管(f-MWCNT)，再利用溶液浇铸法制备 PVA/f-MWCNT 复合材料薄膜，其中功能化的碳纳米管可以在水中稳定存在数月，在蒸馏水中的分散性得到提高。经拉力测试可得该复合材料薄膜与 PVA 相比，弹性模量和屈服力增加而破坏应变降低，机械性能得到极大提高；热重分析显示该薄膜热稳定性也有所增加，因此，推测这种复合材料在制备新型涂料和粘合剂上有极大的应用潜力。Fan 等[23]使用一种简单的溶液混合再超声的方法成功制备了 Kevlar 纳米纤维功能化的碳纳米管(KNCNTs)，并研究了其对聚合物 PVA 和 PMMA 的增强作用。通过拉力测试得到 PVA/KNCNTs 和 PMMA/KNCNTs 薄膜的杨氏模量和拉伸强度都有极大的提高，其中 PVA/KNCNTs 拉伸强度可达 122MPa，PMMA/KNCNTs 可达 54.2 MPa，这也表明 KNCNTs 对聚合物的增强作用比原始碳纳米管强。王旭东[24]采用重氮盐法将碳纳米管磺化，以溶液共混法制备高分散性的碳纳米管/聚乙烯醇(MWNT/PVA)纳米复合材料。结果发现在碳纳米管含量较低的情况下就可以有效地增强聚乙烯醇的耐热性能。于海容等[25]以羧基化碳纳米管(c-CNT)为添加剂，采用浸没沉淀相转化法制备了一种新颖的 PVA/c-CNT 复合超滤膜，研究了羧基碳纳米管的用量对复合膜性能的影响及膜对印染废水中偶氮类及三苯甲烷类物质的去除情况。发现当 c-CNT 的用量为 2 时，复合膜的拉伸强度和断裂伸长率同时达到最大值，比未加 c-CNT 时分别提高了 57.4%和 150%。同时还得到结论：复合超滤膜对偶氮类和三苯甲烷类印染废水这两类物质的吸附性能较强，再生能力达 95%以上，复合超滤膜可应用于印染废水的处理中。

碳纳米管除了对聚乙烯醇薄膜力学性能的提高方面突出之外，其电学性能也相当优异。将其加入聚乙烯醇材料中可以有效地提高聚乙烯醇材料的导电性，从而聚乙烯醇可以制备成各种导电纤维、导电薄膜等材料，应用到防静电、防辐射等领域中。Beenish 等[26]利用静电纺丝技术制备了聚苯胺/聚乙烯醇/

多壁碳纳米管(PANI/PVA/MWCNTs)复合纳米纤维。结果表明,由于碳纳米管和三维和多孔的静电纺丝纳米纤维结构的优良性能,PANI/PVA/MWCNTs复合纳米纤维修饰电极表现出良好的电子传输性能,与聚苯胺/聚乙烯醇/多壁碳纳米管纳米纤维共价固定化的葡萄糖氧化酶(葡萄糖氧化酶)通过氧化还原活性以及生物相容性介质铁蛋白(FRT)对氧化葡萄糖具有良好的电催化活性,在20毫米葡萄糖溶液中使用这种纳米生物阳极最大电流密度可达 $7.5\text{ mA cm}^{-2}$ ,异相电子转移速率常数(Ks)是 $3.09\text{ s}^{-1}$ 。Yun等[27]先分别将PVA和碳纳米管各自磺化得到s-PVC和s-MWNT(如图1-1),然后用二者不同组分制成纳米复合薄膜SPVA,该膜直接用于质子交换膜,SPVA膜的质子电导率随着s-MWNTs在SPVA膜中的含量的增加而增加,且质子电导率在60度下可达0.032到0.075 S/cm之高。

#### 4. 碳纳米管增强聚砜(PSF)复合材料

聚砜类材料分为脂肪族聚砜和芳族聚砜两大类。芳族聚砜中的双酚A型聚砜(PSF)是最常用的聚砜类材料之一。聚砜(PSF)作为一个高分子材料,由于其高强度、抗蠕变、耐高温和pH使用范围广等优点,广泛应用于微滤、超滤及反渗透与纳滤膜的支撑材料。但由于聚砜具有强疏水性,导致膜表面易被污染,聚砜类膜材料的表面自由能较低,水接触角较大,影响膜通量和选择性能,从而使膜的使用效率下降,限制了聚砜膜材料在水基体系中的应用[28][29];其次,具有低拉伸强度的聚合物容易受到操作应力的破坏,包括通常在中空纤维模块内出现的高压和振动剪切应力[30][31][32]。近年来,各国的研究人员都在对聚砜类膜材料进行改性研究,主要致力于提高其膜表面的亲水性,从而进一步增强聚砜膜的抗污染能力,使其的优异性能得到充分性发挥[33]。

某些聚合物膜对氯的耐受性会限制膜的化学清洗。Xie等[34]分别制备了聚砜改性聚乙烯吡咯烷酮(PVP-PSF)薄膜(PVP-PSF)和羧基化碳纳米管修饰的PVP-PSF薄膜(CNT-PVP-PSF),结果表明CNT-PVP-PSF膜比PVP-PSF膜对氯的耐受性更强,表面粗糙度更加平滑和膜的性能包括透气性、亲水性和抗污染能力都有所提高。Xu等[35]研究了碳纳米管(CNTs)对碳纳米管/聚合物复合膜理化性能和过滤性能的影响,运用逆向反转的方法制备了三种复合膜:原始碳纳米管修饰的PSF复合膜(M-rCNT),功能化碳纳米管修饰的PSF复合膜(M-fCNT),以及纯净的PSF复合膜(M-PSF),表征结果显示碳纳米管复合

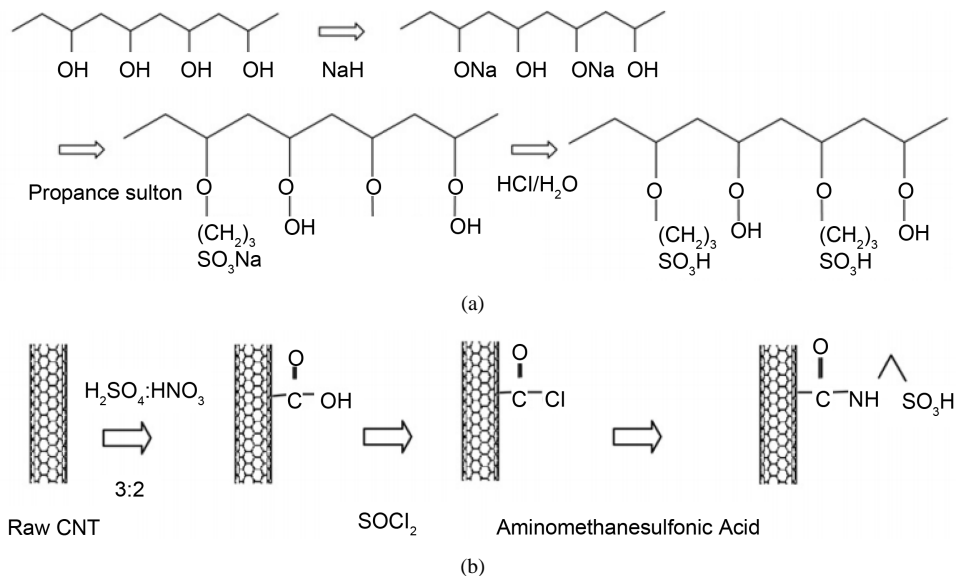


Figure 1. The sulfonation of PVA (a) and MWNT (b)

图1. PVA(a)和 MWNT(b)的磺化反应

膜的孔隙率、表面亲水性、热稳定性和应变应力依赖于 CNT 含量,碳纳米管的负载显著提高了聚砜膜的纯水通量。其中, M-fCNT 对有机污染物的抗污染能力最强。Khalid 等[36]通过相位反转技术制备了聚砜 (PSF)/银掺杂的碳纳米管(Ag-CNT)纳米复合膜,经表征结果发现该纳米复合膜比原始的 PSF 膜具有更好的耐污染能力和更稳定的水通量值,含有 0.2%Ag-CNT 负载的 PSF 纳米复合膜具有最高的通量回收率约 80%和最低的总膜电阻为 56%,减少了不可逆的污垢热阻 21%。

碳纳米管片状的石墨螺旋形状、中空管状结构,使其具有较大的比表面积,对液体和气体都有显著的吸附性,而碳纳米管增强聚砜复合材料中因为有碳纳米管的存在,其在吸附分离金属离子及气体方面也有巨大潜力。Shah 等[37]同样使用相反转法合成了多壁碳纳米管/聚砜(MWNT/PSF)复合材料薄膜,发现 MWNT/PS 复合膜热稳定性更好,热降解温度更高,相比原始 PSF 膜,该膜更具有亲水性,更好的吸附性能以及孔径减少到 20~30 nm。这种较小的孔径以及更好吸附性能使得该膜可以有效而充分的去除饮用水里的金属离子。郭瑞乾等[38]以多壁碳纳米管作为无机添加颗粒,含氟聚砜膜作为母体膜制备了不同含量的复合膜。研究了  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  气体在不同碳纳米管添加量下的渗透选择性能,随着碳纳米管添加量的增加, $\text{CO}_2$  气体渗透系数增加, $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择系数降低,另外还研究了不同跨膜压差和温度条件下的气体渗透选择性能,随着压力升高, $\text{CO}_2$  气体渗透系数降低, $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择系数降低,温度升高, $\text{CO}_2$  气体渗透系数增加, $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择系数降低。当碳纳米管添加量为 2%时,复合膜的气体渗透选择性能最优。

## 5. 碳纳米管增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料

PMMA 即聚甲基丙烯酸甲酯,是无毒环保的材料,可用于生产餐具,卫生洁具等,具有良好的化学稳定性、耐候性、质轻、价廉等优点,分子结构式如图 2 所示。PMMA 表面硬度不够,在  $80^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$  以上就会软化变形,这些缺陷限制了它的应用范围。

近年来,为了提高 PMMA 的机械强度,开发其更多的应用潜能,多数科研工作者致力于将更加强的填充物添加到 PMMA 中制备复合材料进而研究它的各种性能的变化情况。其中,拥有独特结构[39] [40] 和机械性能的碳纳米管就是这样一种填充材料。Zeng 等[41]研究了 PMMA/MWCNTs 纳米复合材料泡沫,这种材料的性能表现出了极大的不同点,促进了新型纳米材料的发展。Makireddi 等[42]制备的多壁碳纳

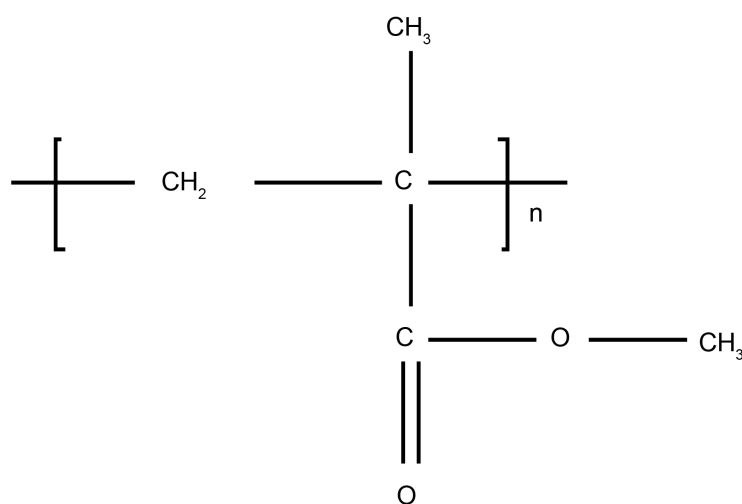


Figure 2. Molecular structural formula of PMMA

图 2. 聚甲基丙烯酸甲酯分子结构式

米管增强 PMMA 的复合材料薄膜,发现随着碳纳米管添加量的增加,复合材料的导电性,抗拉强度,破坏应力,弹性模量都有所提高,其压阻特性和应变灵敏度在碳纳米管添加量为 3%时达到最高,之后随着碳纳米管的增加将有所下降。该研究开辟了 MWCNT/PMMA 复合材料在结构健康监测方面的应用前景。Jindal[43]研究了含有不同百分含量的碳纳米管的 MWCNT/PMMA 纳米复合材料的准静态和动态机械性能。研究发现 6.25wt% PMMA/MWCNT 复合材料比纯净的 PMMA 材料在硬度和模量上分别提升了近 44% 和 28%,这也预示着该复合材料在需要静态负载电阻的工程上具有潜在的应用价值。然而由于碳纳米管容易团聚,随着碳纳米管添加量的增加,该复合材料的硬度和模量也会降低。Banks-Sills 等[44]用功能化的碳纳米管增强 PMMA 得到复合材料,碳纳米管的功能化采用嫁接法和接枝法两种方法,将两种方法功能化的碳纳米管增强 PMMA 的复合材料的力学性能与非功能化的碳纳米管进行对比,发现功能化的碳纳米管增强 PMMA 复合材料在聚合物中的分散能力得到提高,力学性能更好,而不同含量的碳纳米管对其三者的力学性能影响也不同,碳纳米管含量较低时,无论是功能化还是非功能化,都可能导致复合材料弹性模量的降低或者保持不变。Ryu 等[45]用 MWNT 包覆在 PMMA 粒子上制备了 PMMA/MWNT 复合材料,发现该材料的导电性能得到提高,其渗流阈值与 PMMA/MWNT 树脂相比有明显的降低。

制备碳纳米管增强聚合物纳米复合材料主要解决的问题在于提高碳纳米管表面与聚合物基质的兼容性,而提高碳纳米管表面与聚合物基质的兼容性首先必须提高碳纳米管的分散性。碳纳米管良好的分散性能使一些材料在某些应用上成为可能,如燃料电池、传感器、电子器件的透明电极、电磁干扰屏蔽、静电电荷耗散、抗静电电荷耗散等。目前提高碳纳米管分散性的方法主要是通过对碳纳米管尾端和侧壁进行表面修饰,从而提高纳米填充聚合物复合材料的电,机械或热性能。然而,因为强大的范德华力阻碍了碳纳米管在基体中的分散,这成为一个很棘手的问题[46] [47] [48]。Zhang 等[49]制得氨基功能化的碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯(MWNT-NH<sub>2</sub>/PMMA)纳米复合材料,提高了碳纳米管的分散性及在聚合物基质中的载荷传递。Pantoja-Castro 等[50]利用声化学法将偶氮二异丁腈(AIBN)修饰的碳纳米管(AIBN-MWNT)与甲基丙烯酸甲酯混合,这样有利于 MWNT 均匀的分散,得到可导电的聚合物基质纳米复合材料薄膜。Mammeri 等[51]也研究了 CNT 在 PMMA 中的分散性,他们采用重氮盐对碳纳米管侧壁进行表面修饰,进而用 PMMA 聚合物刷再对其功能化,结果表明,碳纳米管在 PMMA 中的分散性得到提高。Zanotto 等[52]先用微波净化碳纳米管,再用聚乙二醇(PEG)功能化净化后的碳纳米管得到 sh-MWNT-PEG,最后将 sh-MWNT-PEG 加入到 PMMA 中,成功制备了均匀和透明的纳米复合材料。经微波处理和聚乙二醇(PEG)功能化的 MWNTs 显示出良好的分散性,其与 PMMA 相互影响,对聚合物的热性能有很明显的影响。

## 6. 结论与展望

聚合物/碳纳米管复合材料是碳纳米管产业化应用的一个重要途径,具有较大的理论意义和实际意义。碳纳米管增强不同聚合物的复合材料都各有各的特点,一方面聚合物本身有着各自的力学、电学和光学特点;另一方面来说碳纳米管在不同基体中分散性的差异,碳纳米管与不同聚合物相互作用的不同以及碳纳米管在不同聚合物中的添加量对于不同聚合物也会表现出来不同的差异。可见,作为基体材料,不同聚合物也会因为碳纳米管的加入带来前所未有的独特新性能。

在未来对整个复合材料体系的研究的过程中,我们应该重点研究:1) 探索碳纳米管的加入对整个薄膜性能的影响及影响机制,解决碳纳米管自身的易团聚缺陷,使碳纳米管更好地分散在聚合物中。2) 比较碳纳米管添加前后复合薄膜性能的变化规律,研究碳纳米管和聚合物之间的界面作用,探讨碳纳米管在不同聚合物中各个性能达到最佳值时的添加量,注重开发复合薄膜所体现的新性质。相信在不远的将来,碳纳米管增强聚合物复合材料能够更好地运用到人们的生产生活中去。

## 项目基金

国家自然科学基金(Nos.56173089,51302127,51373074,51073075,51143006),山东省中青年科学家奖励基金(No.2008BS04011),山东省自然科学基金(Nos. 2009ZRB01463, Y2007B19), 烟台市科技发展计划项目(No.2013ZH350)资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [2] Endo, M., Takeuchi, K., Kobori, K., *et al.* (1995) Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor-Grown Carbon Fibers. *Carbon*, **33**, 873-881. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00016-7)
- [3] Jindal, P. and Jindal, V.K. (2005) Strains in Axial and Lateral Directions in Carbon Nanotubes. *Journal of Computational & Theoretical Nanoscience*, **3**, 127-134.
- [4] Oliva-Avilés, A.I., Avilés, F. and Sosa, V. (2011) Electrical and Piezoresistive Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymer Composite Films Aligned by an Electric Field. *Carbon*, **49**, 2989-2997. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.017>
- [5] Punetha, V.D., Rana, S., Yoo, H.J., *et al.* (2016) Functionalization of Carbon Nanomaterials for Advanced Polymer Nanocomposites: A Comparison Study between CNT and Graphene. *Progress in Polymer Science*, **67**, 1-47. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010>
- [6] Mirfakhrai, T., Oh, J., Kozlov, M., *et al.* (2007) Electrochemical Actuation of Carbon Nanotube Yarns. *Smart Materials & Structures*, **16**, S243. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/2/s07>
- [7] 吴崇浩, 王世敏. 纳米微粒表面修饰的研究进展[J]. 化工新型材料, 2002, 30(7): 1-5.
- [8] Zhu, Y., Du, Z., Li, H., *et al.* (2011) Preparation and Crystallization Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes/Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, **51**, 1770-1779. <https://doi.org/10.1002/pen.21964>
- [9] Gilbert, A.C.C., Derail, C., Bounia, N.E.E., *et al.* (2011) Unexpected Behaviour of Multi-walled Carbon Nanotubes During *In Situ* Polymerization Process: When Carbon Nanotubes Act as Initiators and Control Agents for Radical Polymerization. *Polymer Chemistry*, **3**, 415-420.
- [10] 赵德仁. 高聚合物合成工艺学[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 152-156.
- [11] 李德华. 我国聚氯乙烯的生产及市场[J]. 中国塑料, 1996, 10(5): 1-10.
- [12] 赵方波, 邱峰, 张晓辉, 等. 纳米管/聚氯乙烯共混膜制备及其表征[J]. 哈尔滨工程大学学报(英文版), 2012, 33(2): 244-248.
- [13] 吴浩, 牛晓君, 王彩虹, 等. 多壁碳纳米管序列修饰聚氯乙烯超滤膜的制备及性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2013-2019.
- [14] Rajabi, Z., Moghadassi, A.R., Hosseini, S.M., *et al.* (2013) Preparation and Characterization of Polyvinylchloride Based Mixed Matrix Membrane Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes for Carbon Dioxide Separation. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **19**, 347-352. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.023>
- [15] Vasanthkumar, M.S., Bhatia, R., Arya, V.P., *et al.* (2014) Characterization, Charge Transport and Magnetic Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube-Polyvinyl Chloride Nanocomposites. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **56**, 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.08.010>
- [16] Lei, S.X. and Cheng, X.U. (2013) Electrical Property of MWNTs/PS-PVC Composites. *Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica*, **30**, 7-12.
- [17] 王俊, 何璟, 刘凯, 等. PVC/碳纳米管复合材料的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2013(2): 13-16.
- [18] 北京有机化工研究所. 聚乙烯醇的性质与应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1979: 187-190.
- [19] Kim, D.S., Park, H.B. and Rahim, J.W. (2004) Preparation and Characterization of Cross-Linked PVA/SiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Membrane Science*, **240**, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.010>
- [20] 雷春堂, 潘晓勇, 姚国红, 王炼, 周刚, 王琪, 李莉, 陈宁. 水溶性聚乙烯醇的研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 10-13.
- [21] Li, C.F., Shao, H.Q. and Zhong, S.H. (2004) Preparation Technology of Organic-Inorganic Hybrid Membrane. *Progress in Chemistry-Beijing*, **16**, 83-89.



- [22] Mallakpour, S., Abdolmaleki, A. and Borandeh, S. (2014) l-Phenylalanine Amino Acid Functionalized Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT) as a Reinforced Filler for Improving Mechanical and Morphological Properties of Poly(vinyl alcohol)/MWCNT Composite. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1966-1971.
- [23] Fan, J., Wang, J., Shi, Z., *et al.* (2013) Kevlar Nanofiber-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement. *Materials Chemistry & Physics*, **141**, 861-868. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.015>
- [24] 王旭东, 张丽园, 王传虎, 等. 高分散性碳纳米管/聚乙烯醇纳米复合材料的制备及其性能研究[J]. 淮北师范大学学报: 自然科学版, 2016, 37(4): 65-68.
- [25] 于海容, 王宗花, 张菲菲, 等. 聚乙烯醇/碳纳米管复合超滤膜的制备及应用研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9): 59-63.
- [26] Beenish, I. and Asiri, A.M. (2017) Electrospun Polyaniline/Polyvinyl Alcohol/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanofibers as Promising Bioanode Material for Biofuel Cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **789**, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.02.025>
- [27] Yun, S., Im, H., Heo, Y., *et al.* (2011) Crosslinked Sulfonated Poly(vinyl alcohol)/Sulfonated Multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*, **380**, 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.010>
- [28] Phelane, L., Muya, F.N., Richards, H.L., *et al.* (2014) Polysulfone Nanocomposite Membranes with Improved Hydrophilicity. *Electrochimica Acta*, **128**, 326-335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.156>
- [29] Chen, Y.F., Wang, T., Zhang, Y.T., *et al.* (2012) Preparation and Antibacterial Property of Halloysite Nanotube Loaded with Silver Nanoparticles/Polyethersulfone Hybrid Ultrafiltration Membrane. *CIESC Journal*, **63**, 1922-1928.
- [30] Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Cornelissen, E.R. and Hofman, J.A.M.H. (2006) Fiber Failure Frequency and Causes of Hollow Fiber Integrity Loss. *Desalination*, **194**, 251-258.
- [31] Childress, A.E., Le-Clech, P., Daugherty, J.L., *et al.* (2005) Mechanical Analysis of Hollow Fiber Membrane Integrity in Water Reuse Applications. *Desalination*, **180**, 5-14.
- [32] Tsai, H.A., Huang, D.H., Ruohchyu, R.A., *et al.* (2001) Mechanical Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Containing Surfactant as Additives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 5917-5922. <https://doi.org/10.1021/ie010026e>
- [33] Moghimifar, V., Livari, A.E., Raisi, A., *et al.* (2015) Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using NaX Zeolite and Titanium Oxide Nanoparticles. *Rsc Advances*, **5**, 55964-55976. <https://doi.org/10.1039/C5RA06986F>
- [34] Xie, P., De Lannoy, C.F., Ma, J., *et al.* (2016) Improved Chlorine Tolerance of a Polyvinyl Pyrrolidone-Polysulfone Membrane Enabled by Carboxylated Carbon Nanotubes. *Water Research*, **104**, 497-506.
- [35] Xu, L., He, J., Yu, Y., *et al.* (2017) Effect of CNT Content on Physicochemical Properties and Performance of CNT Composite Polysulfone Membranes. *Chemical Engineering Research & Design*, **121**, 92-98.
- [36] Khalid, A., Ibrahim, A., Al-Hamouz, O.C.S., *et al.* (2016) Fabrication of Polysulfone Nanocomposite Membranes with Silver-Doped Carbon Nanotubes and Their Antifouling Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 44688-44700.
- [37] Shah, P. and Murthy, C.N. (2013) Studies on the Porosity Control of MWCNT/Polysulfone Composite Membrane and Its Effect on Metal Removal. *Journal of Membrane Science*, **437**, 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.042>
- [38] 郭瑞乾, 张萌, 罗居杰, 等. 酸化多壁碳纳米管/含氟聚砜复合膜的制备及其对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(1): 79-82.
- [39] Ruoff, R.S., Dong, Q. and Liu, W.K. (2003) Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Theoretical Predictions and Experimental Measurements. *Comptes Rendus Physique*, **4**, 993-1008.
- [40] Sears, A. and Batra, R.C. (2004) Macroscopic Properties of Carbon Nanotubes from Molecular-Mechanics Simulations. *Physical Review B*, **69**, 1681-1685. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235406>
- [41] Zeng, C., Hossieny, N., Zhang, C., *et al.* (2013) Morphology and Tensile Properties of PMMA Carbon Nanotubes Nanocomposites and Nanocomposites Foams. *Composites Science & Technology*, **82**, 29-37.
- [42] Makireddi, S., Shivaprasad, S., Kosuri, G., *et al.* (2015) Electro-Elastic and Piezoresistive Behavior of Flexible MWCNT/PMMA Nanocomposite Films Prepared by Solvent Casting Method for Structural Health Monitoring Applications. *Composites Science & Technology*, **118**, 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.compotech.2015.08.014>
- [43] Jindal, P., Sain, M. and Kumar, N. (2015) Mechanical Characterization of PMMA/MWCNT Composites under Static and Dynamic Loading Conditions. In: Swadesh, K. and Singh., Ed., *Proceedings of International Conference on Materials Processing and Characterization Mechanical*. Elsevier Sci Ltd, Hyderabad, 1364-1372.
- [44] Banks-Sills, L., Shiber, D.G., Fourman, V., *et al.* (2016) Experimental Determination of Mechanical Properties of

- PMMA Reinforced with Functionalized CNTs. *Composites Part B Engineering*, **95**, 335-345.
- [45] Ryu, S.H., Cho, H.B., Moon, J.W., *et al.* (2016) Highly Conductive Polymethly(Methacrylate)/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites by Modeling a Three-Dimensional Percolated Microstructure. *Composites Part A*, **91**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.002>
- [46] Benoit, J.M., Corraze, B., Lefrant, S., *et al.* (2001) Transport Properties of PMMA-Carbon Nanotubes Composites. *Synthetic Metals*, **121**, 1215-1216.
- [47] Barraza, H.J., Pompeo, F., And, E.A.O., *et al.* (2002) SWNT-Filled Thermoplastic and Elastomeric Composites Prepared by Miniemulsion Polymerization. *Nano Letters*, **2**, 797-802. <https://doi.org/10.1021/nl0256208>
- [48] Pandis, C., Pissis, P., Pionteck, J., *et al.* (2011) Highly Conducting Poly(Methyl Methacrylate)/Carbon Nanotubes Composites: Investigation on Their Thermal, Dynamic-Mechanical, Electrical and Dielectric Properties. *Composites Science & Technology*, **71**, 854-862. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.029>
- [49] Zhang, K. and Choi, H.J. (2015) Fabrication and Viscoelastic Characteristics of Amino-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites. *Composite Structures*, **125**, 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.02.023>
- [50] Pantoja-Castro, M.A., Pérez-Robles, J.F., González-Rodríguez, H., *et al.* (2013) Synthesis and Investigation of PMMA Films with Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes. *Materials Chemistry & Physics*, **140**, 458-464. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.037>
- [51] Mammeri, F., Teyssandier, J., Darche-Dugaret, C., *et al.* (2014) Carbon Nanotube-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Films: Preparation Using Diazonium Salt Chemistry and Mechanical Properties. *Journal of Colloid & Interface Science*, **433**, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.023>
- [52] Zanutto, A., Spinella, E., Luyt, A.S., *et al.* (2013) Improvement of Interaction in and Properties of PMMA-MWNT Nanocomposites; Through Microwave Assisted Acid Treatment of MWNT. *European Polymer Journal*, **49**, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.030>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [amc@hanspub.org](mailto:amc@hanspub.org)