



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101121791 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200610062034.9

(22) 申请日 2006.08.09

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华 - 富士康纳米科技研究中心 310#

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 张丘岑 宋鹏程 刘长洪 范守善

(51) Int. Cl.

C08J 5/24(2006.01)

C08L 101/00(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1501483 A, 2004.06.02, 说明书第 3-4 页.

TW 200427961 A, 2004.12.16, 全文.

CN 1706890 A, 2005.12.14, 全文.

审查员 张海成

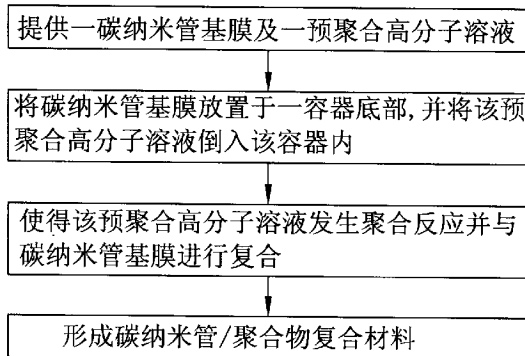
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 6 页

(54) 发明名称

碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法。该方法包括以下步骤:提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液;将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将该预聚合高分子溶液倒入该容器内;使该预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成碳纳米管 / 聚合物复合材料。本发明碳纳米管 / 聚合物复合材料的导电性和导热性能良好,可作为电磁屏蔽材料、抗静电材料、热界面材料等。



1. 一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法,其包括以下步骤:  
提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液;  
将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将该预聚合高分子溶液倒入该容器内,使该预聚合高分子溶液的高度大于该碳纳米管基膜的厚度;  
使得预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成一碳纳米管 / 聚合物复合层及一聚合物层。
2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管基膜的制备方法包括以下步骤:  
将碳纳米管和二甲基甲酰胺溶液混合,并通过超声波震荡法使得碳纳米管进一步分散在二甲基甲酰胺溶液中,形成一混合液;  
挥发去除上述混合液中的二甲基甲酰胺,从而得到一碳纳米管基膜。
3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管为单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。
4. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管在二甲基甲酰胺溶液中的溶解度小于或等于碳纳米管在二甲基甲酰胺溶液中的饱和溶解度。
5. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述超声波震荡时间为 0.5 ~ 4 小时。
6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管基膜为碳纳米管阵列。
7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管基膜是利用化学气相沉积方法制备。
8. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述预聚合高分子溶液配制方法包括如下步骤:  
将单体、引发剂及助剂混合形成一混合溶液,该混合溶液中,所述单体的质量百分含量为 93 ~ 99.98%,引发剂的质量百分含量为 0.02 ~ 2%,助剂的质量百分含量为 0 ~ 5%;  
将上述混合溶液放置于 80 ~ 95 摄氏度的温度环境下搅拌 5 ~ 30 分钟,使得溶液发生预聚合反应至溶液有一定粘性时停止搅拌;  
冷却溶液直至预聚合反应停止。
9. 如权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,放置于空气中对所述有一定粘性的预聚合高分子溶液进行自然冷却。
10. 如权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,所述单体是甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈中的至少一种,引发剂是过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈中的至少一种,助剂是邻苯二甲酸二丁酯、十六烷基三甲基溴化胺、聚乙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的至少一种。
11. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,将该预聚合高分子溶液倒入该底部装有碳纳米管基膜的容器内之后,进一步将该容器放置 0.5 ~ 2 小时,使预聚合高分子溶液填充碳纳米管基膜的间隙,从而于容器底部形成碳纳米管基膜和预聚合高分子溶液的混合层。
12. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述使该预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合的过程包括如下步骤:

将上述装有碳纳米管基膜和预聚合高分子溶液的容器放置于 50 ~ 60 摄氏度温度环境中 1 ~ 4 小时,使上述容器中的预聚合高分子溶液进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合;

将上述容器加热至 90 ~ 100 摄氏度并保持 2 小时,使上述预聚合高分子溶液继续进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合。

13. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述复合是在预聚合高分子溶液与碳纳米管基膜相互接触的界面间进行。

14. 一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

第一步,提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液;

第二步,将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将该预聚合高分子溶液倒入该容器内,使该预聚合高分子溶液的高度大于该碳纳米管基膜的厚度;

第三步,使得预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成第一层碳纳米管 / 聚合物复合层及第一层聚合物层;

第四步,在上述形成的第一层聚合物层表面放置另一层碳纳米管基膜,并再倒入一定量预聚合高分子溶液,使该预聚合高分子溶液发生聚合反应,并与该另一层碳纳米管基膜及第一层碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面进行复合,形成第二层碳纳米管 / 聚合物复合材料;

第五步,在第四步的基础上重复第四步,得到多层碳纳米管 / 聚合物复合材料。

## 碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管复合材料的制备技术,尤其涉及一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima 发现碳纳米管 (Carbon Nanotube, CNT) 以来 (Iijima S., Nature, 1991, 354, 56-58), 立即引起科学界及产业界的极大重视。碳纳米管具有优良的机械和光电性能,被认为是复合材料的理想添加物。碳纳米管 / 聚合物复合材料首次报道后已成为世界科学研究的热点 (Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Tranth D. Science. 1994, 265, 1212-1215; Calvert P., Nature, 1999, 399, 210-211)。碳纳米管作为增强体和导电体,形成的复合材料具有抗静电,微波吸收和电磁屏蔽等性能,具有广泛的应用前景。

[0003] 碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法通常有原位聚合法、溶液共混法和熔体共混法。原位聚合法是利用碳纳米管表面的官能团参与聚合或利用引发剂打开碳纳米管的  $\pi$  键,使其参与聚合反应而达到与有机相的良好相容。溶液共混一般是把碳纳米管分散到聚合物的良溶剂中,再将聚合物溶入其中,而后加工成型并将溶剂清除,从而制得复合材料。融体共混法是把碳纳米管与聚合物基体材料在大于基体材料熔点的温度下熔融并均匀混合而得到碳纳米管 / 聚合物复合材料。

[0004] 这些制备方法所得到的碳纳米管 / 聚合物复合材料的电阻通常较大。各碳纳米管间没有形成良好的导电网络,有些相邻碳纳米管之间间距较大,相互间接触性较差,因而不能充分发挥碳纳米管的优良导电性及导热性能。

[0005] 因此,提供一种碳纳米管间相互接触良好的碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法十分必要。

### 发明内容

[0006] 以下将以实施例说明一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法。

[0007] 一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法,其包括以下步骤:提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液;将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将该预聚合高分子溶液倒入该装有碳纳米管基膜的容器内;使得预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成碳纳米管 / 聚合物复合材料。

[0008] 一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法,其包括以下步骤:第一步,提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液;第二步,将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将该预聚合高分子溶液倒入该装有碳纳米管基膜的容器内;第三步,使得预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成第一层碳纳米管 / 聚合物复合材料;第四步,在上述形成的第一层碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面放置另一层碳纳米管基膜,并再倒入一定量预聚合高分子溶液,使该预聚合高分子溶液发生聚合反应,并与该另

一层碳纳米管基膜及第一层碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面进行复合, 形成第二层碳纳米管 / 聚合物复合材料; 第五步, 在第四步的基础上重复第四步, 得到多层碳纳米管 / 聚合物复合材料。

[0009] 与现有技术相比较, 本技术方案碳纳米管基膜中碳纳米管之间连接充分, 使得制备的碳纳米管 / 聚合物复合材料导电层导电性能与导热性能良好, 电导率达到了 120 西门子 / 米, 比普通碳纳米管 / 聚合物复合材料的电导率约高了两个数量级; 另外, 碳纳米管基膜之间紧密填充有高分子材料, 使得碳纳米管之间连接稳定, 也使得碳纳米管基膜与高分子材料层连接牢固, 比现有技术性能更为优良。本技术方案还可以重复制作碳纳米管 / 聚合物复合材料的步骤, 制备出多层碳纳米管 / 聚合物复合材料。

### 附图说明

[0010] 图 1 是本技术方案碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法的流程示意图。

[0011] 图 2 是依据本技术方案第一实施例制得的碳纳米管 / PMMA 单面导电复合薄膜的正面扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 照片。

[0012] 图 3 是依据本技术方案第一实施例制得的碳纳米管 / PMMA 单面导电复合薄膜的侧面扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0013] 图 4 是依据本技术方案第一实施例制得的碳纳米管 / PMMA 单面导电复合薄膜在 77K 低温环境下的电流 - 电压曲线。

[0014] 图 5 是依据本技术方案第一实施例制得的碳纳米管 / PMMA 单面导电复合薄膜 297K 室温环境下的电流 - 电压曲线。

[0015] 图 6 是依据本技术方案第一实施例制得的碳纳米管 / PMMA 单面导电复合薄膜 420K 高温环境下的电流 - 电压曲线。

[0016] 图 7 是依据本技术方案第二实施例制得的碳纳米管阵列 / PMMA 单面导电复合薄膜的侧面扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0017] 图 8 是依据本技术方案第三实施例制得的多层碳纳米管阵列 / 聚合物复合薄膜的剖面结构示意图。

[0018] 图 9 是依据本技术方案第三实施例制得的多层碳纳米管 / 聚合物复合薄膜的剖面结构示意图。

### 具体实施方式

[0019] 下面将结合附图及具体实施例, 对本技术方案作进一步的详细说明。

[0020] 请参阅图 1, 本实施方式提供一种碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法, 其包括以下步骤: 步骤 1, 提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液; 步骤 2, 将碳纳米管基膜放置于一容器底部, 并将上述预聚合高分子溶液倒入该装有碳纳米管基膜的容器中; 步骤 3, 使得该预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合, 从而形成一碳纳米管 / 聚合物复合材料。下面将逐步说明碳纳米管 / 聚合物复合材料的制备方法。

[0021] 步骤 1, 提供一碳纳米管基膜及一预聚合高分子溶液。

[0022] 该碳纳米管基膜可以通过将碳纳米管与二甲基甲酰胺溶液混合后挥发去除二甲基甲酰胺的方法制备, 也可以通过化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 方法制

得。

[0023] 所述将碳纳米管与二甲基甲酰胺溶液混合后挥发去除二甲基甲酰胺形成碳纳米管基膜的方法包括以下步骤：首先，将碳纳米管和二甲基甲酰胺溶液混合，并通过超声波震荡法使得碳纳米管进一步分散在二甲基甲酰胺溶液中，形成一混合液；其次，挥发去除上述混合液中的二甲基甲酰胺，从而得到一碳纳米管基膜。

[0024] 本实施方式采用的预聚合高分子溶液为预聚合聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶液。该预聚合聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶液制备步骤包括：

[0025] 首先，将甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合物主体、偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂以及临苯二甲酸二丁酯 (DBP) 助剂混合形成一混合液，该混合液中，甲基丙烯酸甲酯的质量百分含量为 93 ~ 99.98%，偶氮二异丁腈的质量百分含量为 0.02 ~ 2%，临苯二甲酸二丁酯的质量百分含量为 0 ~ 5%。

[0026] 本实施方式中，主体不限于甲基丙烯酸甲酯，可以为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈中的至少一种，引发剂可以为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈中的至少一种，助剂可以为邻苯二甲酸二丁酯、十六烷基三甲基溴化胺、聚乙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、 $C_{12}$ - $C_{18}$  高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的至少一种。

[0027] 其次，将上述混合液放置于大约 80 ~ 95 摄氏度的温度环境中并加以搅拌，使其进行预聚合反应，待溶液预聚合至具有一定粘性时，停止加热。

[0028] 本实施方式中采用 80 ~ 95 摄氏度的水浴加热，搅拌时间约为 5 ~ 30 分钟，待溶液预聚合至呈甘油状时停止加热。

[0029] 再次，将上述预聚合溶液进行冷却，直至预聚合反应停止。

[0030] 本实施方式中将甘油状预聚合溶液放置于空气中进行自然冷却。

[0031] 步骤 2，将碳纳米管基膜放置于一容器底部，并将上述预聚合溶液倒入该装有碳纳米管基膜的容器内。

[0032] 优选地，在上述装有碳纳米管基膜的容器内倒入了预聚合溶液后，进一步将该容器放置一定时间，使该预聚合溶液充分填充碳纳米管基膜的间隙，从而在容器底部形成一碳纳米管基膜和预聚合溶液的混合层。优选地，将上述容器放置 0.5 ~ 2 小时。

[0033] 步骤 3，使得预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合，从而形成碳纳米管 / 聚合物复合材料。本实施方式中可形成一碳纳米管 / 聚合物单面导电复合薄膜。

[0034] 本实施方式中所述复合是在所述容器底部的碳纳米管基膜和预聚合溶液相互接触的界面间进行。预聚合溶液发生聚合反应后生成的聚合物与碳纳米管基膜中的碳纳米管充分紧密连接，从而形成碳纳米管 / 聚合物复合材料。

[0035] 上述甘油状预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合的过程具体如下：首先将上述装有碳纳米管基膜和预聚合高分子溶液的容器放置于 50 ~ 60 摄氏度的温度环境中，使上述容器中的预聚合溶液进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合 1 ~ 4 小时后；将上述容器继续加热到 90 ~ 100 摄氏度的温度环境下，使上述预聚合溶液继续进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合约 2 小时后，可得到碳纳米管 / 聚合物单面导电薄膜。

[0036] 碳纳米管 / 聚合物单面导电薄膜在实际应用中，根据不同的用途，其所需厚度也不尽相同。本实施方式中，通过调整预聚合溶液的加入量，可制得不同厚度的碳纳米管 / 聚合物单面导电薄膜，如可制得 0.02 ~ 2 毫米厚度范围的各种碳纳米管 / 聚合物单面导电薄

膜。

[0037] 另外,在上述形成的碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面放置另一层碳纳米管基膜,并再倒入一定量预聚合溶液且放置一定时间,聚合该预聚合溶液并与该另一层碳纳米管基膜进行复合,形成第二层碳纳米管 / 聚合物复合材料;在形成的第二层碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面重复形成第二层碳纳米管 / 聚合物复合材料的步骤,得到多层碳纳米管 / 聚合物复合材料。

[0038] 实施例 1

[0039] 实施例 1 提供一种碳纳米管 / PMMA 单面导电薄膜的制备方法,其具体包括以下步骤:

[0040] (一) 提供一碳纳米管基膜及一预聚合 PMMA 溶液。

[0041] 该碳纳米管基膜采用由碳纳米管与二甲基甲酰胺混合液挥发二甲基甲酰胺后形成的碳纳米管基膜。本实施例中碳纳米管基膜的制备过程具体为:

[0042] 首先,将 2 ~ 4mg 碳纳米管和 20ml 二甲基甲酰胺溶液混合,最好通过超声波震荡的方法使碳纳米管进一步均匀分散在二甲基甲酰胺溶液中。本实施例采用频率为 20 ~ 100Hz 的超声波,震荡时间约为 0.5 ~ 4 小时,优选地,为 2 小时,得到碳纳米管分散均匀的混合液。

[0043] 其中,上述碳纳米管可以为单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。所述二甲基甲酰胺是一种可以较好均匀分散碳纳米管的溶剂,碳纳米管在其中的饱和溶解度约为 0.25mg/ml。

[0044] 其次,将混合液装入容器中,并将装有混合液的容器置于干燥箱中,在 100 摄氏度温度环境下对其进行通风干燥,干燥时间约为 2 小时,待二甲基甲酰胺基本完全挥发后,得到一碳纳米管基膜,该碳纳米管基膜位于容器底部。

[0045] 该预聚合聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶液制备步骤包括:

[0046] 首先,将甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合物主体、偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂以及临苯二甲酸二丁酯 (DBP) 助剂混合形成一混合液,该混合液中,甲基丙烯酸甲酯的质量百分含量为 97%,偶氮二异丁腈的质量百分含量为 0.1%,临苯二甲酸二丁酯的质量百分含量为 2.9%;

[0047] 其次,将溶液加热到 92 摄氏度,搅拌 10 分钟,使溶液发生预聚合反应,待溶液反应至具有一定粘性时停止加热。

[0048] 本实施例中,采用水浴法将溶液加热到 92 摄氏度,并待其反应至具有一定粘性呈甘油状时停止加热。

[0049] 再次,冷却甘油状预聚合溶液直至预聚合反应停止。

[0050] 本实施例中,将甘油状预聚合溶液放置于空气中待其自然冷却。

[0051] (二) 将碳纳米管基膜放置于一容器底部,并将甘油状预聚合溶液倒入该装有碳纳米管基膜的容器内。

[0052] 本实施例中,将甘油状预聚合溶液倒入了装有碳纳米管基膜的容器内以后,放置一定时间使该预聚合溶液充分填充碳纳米管基膜的间隙,从而在容器底部形成一碳纳米管基膜和预聚合溶液的混合层。优选地,将上述容器放置 0.5 ~ 2 小时。

[0053] (三) 使预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成碳纳米管 / 聚合物复合材料。本实施方式中可形成一碳纳米管 / 聚合物单面导电复合薄膜。

[0054] 本实施例中,上述甘油状预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合的过程具体如下:首先将上述装有碳纳米管基膜和预聚合溶液的容器放置于 50 ~ 60 摄氏度的温度环境中,使上述容器中的预聚合溶液进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合 1 ~ 4 小时后;将上述容器继续加热到 90 ~ 100 摄氏度的温度环境下,使上述预聚合高分子溶液继续进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合约 2 小时,从而可得到碳纳米管 /PMMA 单面导电薄膜。

[0055] 请参见图 2 和图 3,图 2 为依据本实施例形成的碳纳米管 /PMMA 单面导电薄膜正面 SEM 照片,可以看出有很多碳纳米管露出;图 3 为依据本实施例形成的碳纳米管 /PMMA 单面导电薄膜侧面 SEM 照片,可以看出碳纳米管的层厚大约为 10 微米。

[0056] 请参见图 4、图 5 及图 6,图 4 为依据本实施例形成的碳纳米管 /PMMA 单面导电薄膜在低温环境 77K 下的电流 - 电压曲线,图 5 为碳纳米管 /PMMA 单面导电薄膜在室温环境 297K 下的电流 - 电压曲线,图 6 为在高温环境 420K 下的电流 - 电压曲线,可以看出,在各种温度环境下,其电阻均很小,性能比较稳定。

[0057] 实施例 2

[0058] 实施例 2 提供另一种碳纳米管阵列 /PMMA 单面导电薄膜的制备方法,其具体包括以下步骤:

[0059] (一) 提供一碳纳米管阵列及一预聚合 PMMA 溶液。

[0060] 该碳纳米管阵列采用由化学气相沉积法制得的碳纳米管阵列。本实施例中碳纳米管阵列的制备过程具体为:

[0061] 首先,提供一基底;

[0062] 其次,在基底上沉积一个催化剂层,催化剂可以选用铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 或者其任意组合的合金之一;

[0063] 再次,将沉积有催化剂层的基底放置在空气中,在 300 摄氏度 ~ 500 摄氏度下热处理 0.2 ~ 12 小时,催化剂层经退火后形成氧化颗粒;

[0064] 再次,将基底放置在反应装置中,在反应装置内通入保护气体,在保护气体的保护下加热至一个预定温度,一般为 400 摄氏度 ~ 750 摄氏度,另外,预先加热时使用的保护气体为惰性气体或氮气,优选地,保护气体为氩气;以及

[0065] 再次,通入碳源气与保护气体的混合气体,加热至 400 摄氏度 ~ 750 摄氏度反应 0.1 ~ 2 小时生长出碳纳米管阵列,碳源气与保护气体的混合气体中的碳源气为碳氢化合物,可为乙炔、乙烯等,优选地,碳源气为乙炔;保护气体为惰性气体或者氮气,优选地,保护气体为氩气。

[0066] 该预聚合聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶液,制备步骤包括:

[0067] 首先,将甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合物主体、偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂以及临苯二甲酸二丁酯 (DBP) 助剂混合形成一混合液,该混合液中,甲基丙烯酸甲酯的质量百分含量为 95%,偶氮二异丁腈的质量百分含量为 1%,临苯二甲酸二丁酯的质量百分含量为 4%;

[0068] 其次,将溶液加热到 95 摄氏度,搅拌 10 分钟,使溶液发生预聚合反应,待溶液反应至具有一定粘性时停止加热。

[0069] 本实施例中,采用水浴法将溶液加热到 95 摄氏度,并待其反应至具有一定粘性呈



甘油状时停止加热。

[0070] 再次,冷却预聚合溶液直至预聚合反应停止。

[0071] 本实施例中,将甘油状预聚合溶液放置于空气中待其自然冷却。

[0072] (二)将碳纳米管阵列放置于一容器底部,并将甘油状预聚合溶液倒入底部放置有碳纳米管阵列的容器内。

[0073] 优选地,将甘油状预聚合溶液倒入底部放置有碳纳米管阵列的容器内以后,进一步将上述容器放置一定时间,使该预聚合溶液充分填充碳纳米管基膜的间隙,从而在容器底部形成一碳纳米管基膜和预聚合溶液的混合层。优选地,将上述容器放置 0.5 ~ 2 小时。

[0074] 本实施例中,放置时间为 1 个小时。

[0075] (三)使甘油状预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合。

[0076] 本实施例中,上述甘油状预聚合溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合的过程具体如下:首先将上述装有碳纳米管基膜和预聚合溶液的容器放置于 50 ~ 60 摄氏度的温度环境中,使上述容器中的预聚合溶液进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合 2.5 小时后;将上述容器继续加热到 90 ~ 100 摄氏度的温度环境下,使上述预聚合高分子溶液继续进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合约 2 小时,从而可得到碳纳米管阵列 /PMMA 单面导电薄膜。

[0077] 请参阅图 7,图 7 为依据本实施例形成的碳纳米管阵列 /PMMA 单面导电复合膜的侧面 SEM 照片,可以看出碳纳米管阵列高度约为 100 微米,与 PMMA 层分层明显。

[0078] 实施例 3

[0079] 实施例 3 提供一种多层碳纳米管 / 聚合物复合薄膜的制备方法,其具体包括以下步骤:

[0080] 第一步,将实施例 1 或实施例 2 制得的碳纳米管基膜放置于一容器底部;

[0081] 第二步,将实施例 1 或实施例 2 制得的预聚合高分子溶液倒入上述装有碳纳米管基膜的容器内,放置一定时间,使该预聚合高分子溶液充分填充碳纳米管基膜的间隙,从而在容器底部形成一碳纳米管基膜和预聚合高分子溶液的混合层;

[0082] 优选地,将上述容器放置 0.5 ~ 2 小时。本实施例中,放置时间为 1 个小时。

[0083] 第三步,使得预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合,从而形成第一层碳纳米管 / 聚合物复合材料;

[0084] 本实施例中,上述预聚合高分子溶液发生聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合的过程具体如下:首先将上述装有碳纳米管基膜和预聚合高分子溶液的容器放置于 50 ~ 60 摄氏度的温度环境中,使上述容器中的预聚合高分子溶液进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合约 2 小时后;将上述容器继续加热到 90 ~ 100 摄氏度的温度环境下,使上述预聚合高分子溶液继续进行聚合反应并与碳纳米管基膜进行复合约 2 小时,从而可得到第一层碳纳米管 / 聚合物复合膜。

[0085] 第四步,在上述形成的碳纳米管 / 聚合物复合材料的聚合物层表面放置另一层碳纳米管基膜,并再倒入一定量预聚合高分子溶液且放置一定时间,聚合该预聚合高分子溶液,并与该另一层碳纳米管基膜及第一层碳纳米管 / 聚合物复合膜的聚合物层表面进行复合,形成第二层碳纳米管 / 聚合物复合膜;

[0086] 第五步,在第四步的基础上重复第四步,得到多层碳纳米管 / 聚合物复合膜。

[0087] 请参见图8,图8为采用实施例2制得的碳纳米管阵列及预聚合高分子溶液制备的多层碳纳米管阵列/聚合物复合膜10。第一层碳纳米管阵列/聚合物复合膜11包括碳纳米管/聚合物复合层110和聚合物层120,碳纳米管阵列/聚合物复合层110是因为第二步中预聚合高分子溶液渗入填充碳纳米管阵列间空隙而形成。实施例2采用由气相沉积方法制备的碳纳米管阵列,其碳纳米管100排列规则有序,故制成的碳纳米管阵列/聚合物复合层110中碳纳米管100有序排列。第二层碳纳米管阵列/聚合物复合膜12也同第一层碳纳米管阵列/聚合物复合膜11一样,包括碳纳米管阵列/聚合物复合层130和聚合物层140。重复制备第二层碳纳米管阵列/聚合物复合膜的步骤,形成多层碳纳米管阵列/聚合物复合膜10。

[0088] 请参见图9,图9为采用实施例1制得的碳纳米管基膜及预聚合高分子溶液制备的多层碳纳米管/聚合物复合膜20。第一层碳纳米管/聚合物复合膜21包括碳纳米管/聚合物复合层210和聚合物层220,碳纳米管/聚合物复合层210是因为第二步中预聚合高分子溶液渗入填充碳纳米管基膜间空隙而形成。实施例1采用由碳纳米管与二甲基甲酰胺混合液挥发二甲基甲酰胺后形成的碳纳米管基膜,其碳纳米管200分布杂乱无序,故碳纳米管/聚合物复合层210中碳纳米管200无序排列。第二层碳纳米管/聚合物复合膜22也同样包括碳纳米管/聚合物复合层230和聚合物层240。重复制备第二层碳纳米管/聚合物复合膜的步骤,形成多层碳纳米管/聚合物复合膜20。

[0089] 本实施方式制作的碳纳米管/聚合物复合材料具有良好导电和导热性能,电导率达到了120西门子/米,比普通碳纳米管/聚合物复合材料的电导率约高了两个数量级;另外,碳纳米管基膜之间紧密填充有高分子材料,使得碳纳米管之间连接稳定,也使得碳纳米管基膜与高分子材料层连接牢固,比现有技术产品的力学性能更为优良。

[0090] 实施例1与实施例2制作的碳纳米管/PMMA单面导电复合薄膜中,碳纳米管层导电性与导热性能良好,且碳纳米管层与PMMA层连接稳定,该碳纳米管/PMMA单面导电复合薄膜可应用作抗静电材料,热界面材料。

[0091] 实施例3制作的多层碳纳米管/聚合物复合薄膜中层与层之间绝缘,且可以在较薄的厚度上做出多层,工艺简单,性能优于体复合材料和直接热塑压膜方法制备的产品。该种多层碳纳米管/聚合物复合薄膜可应用作电容器、电磁屏蔽材料等。

[0092] 另外,本领域技术人员还可以在本发明精神内做其它变化,当然,这些依据本发明精神所做的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围内。

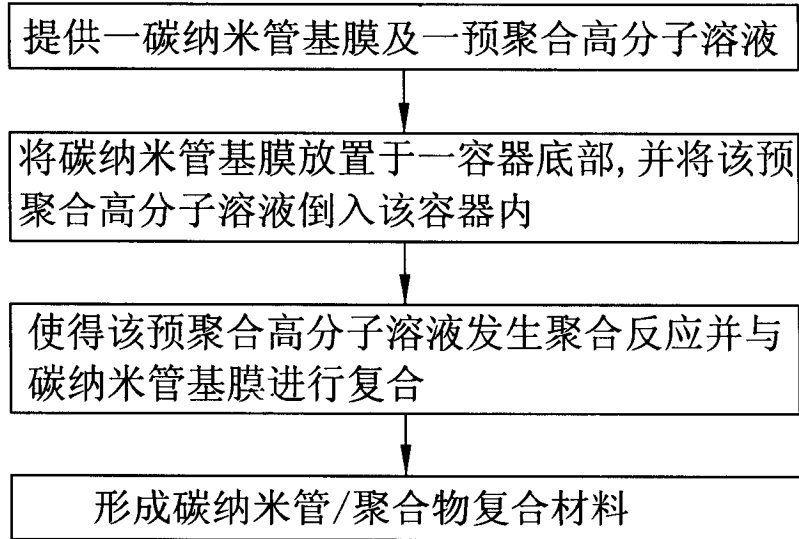


图 1

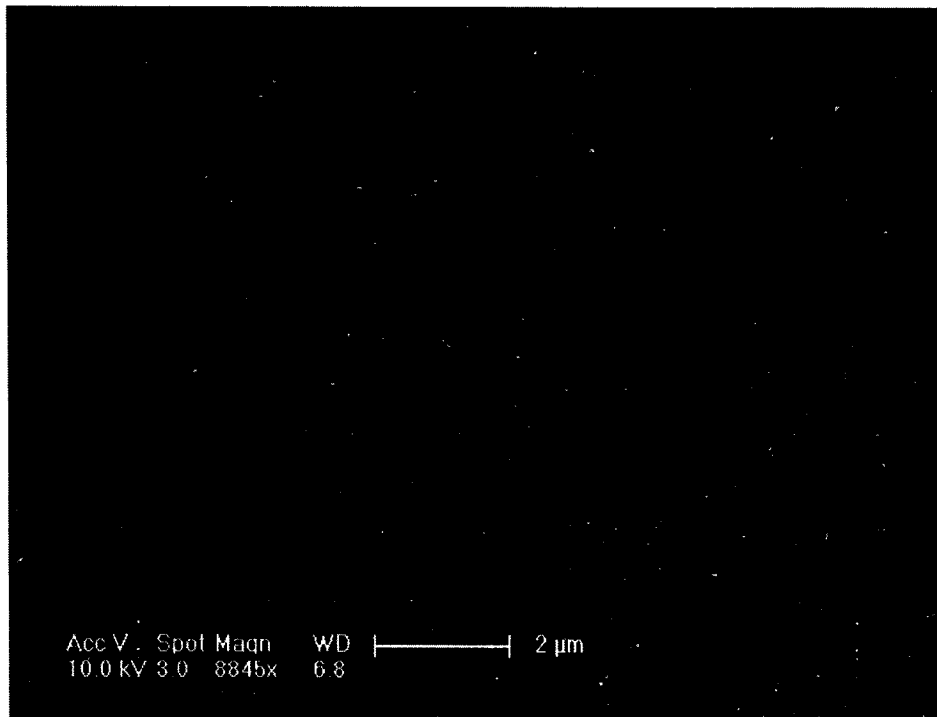


图 2

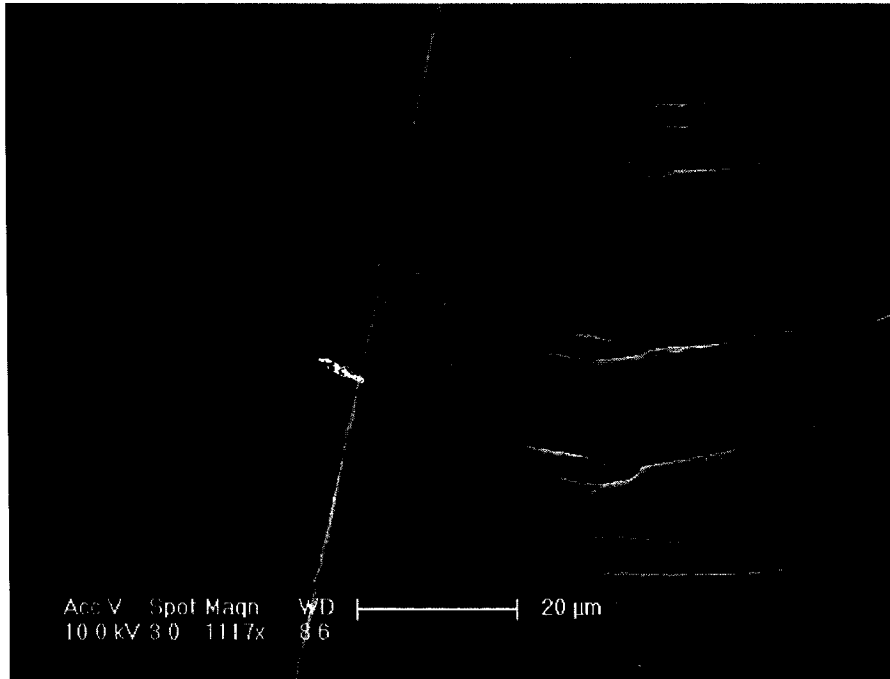


图 3

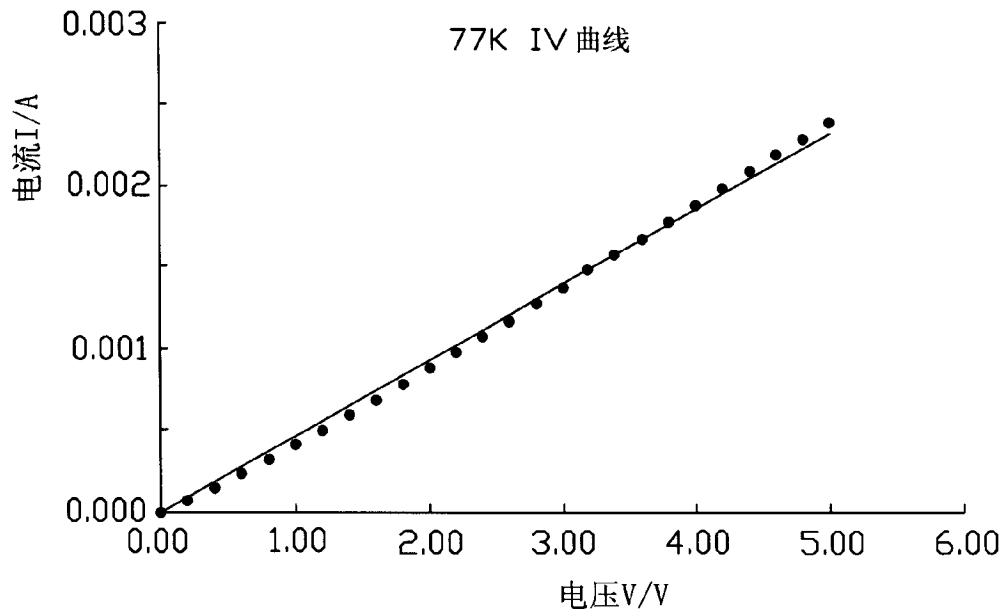


图 4

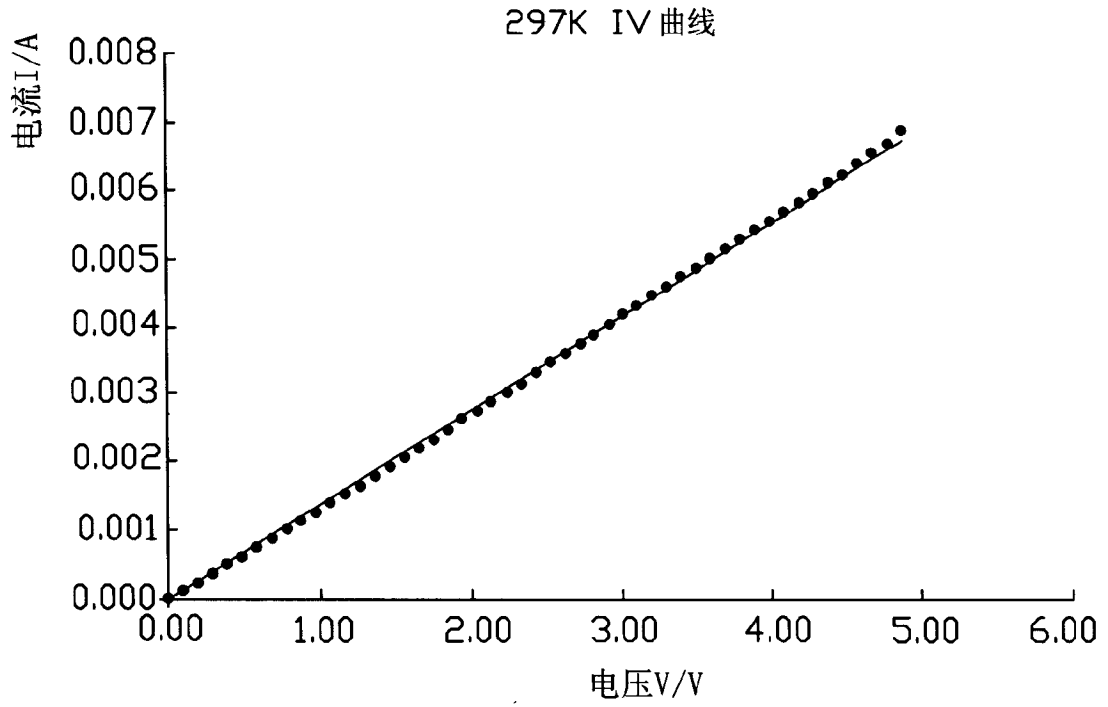


图 5

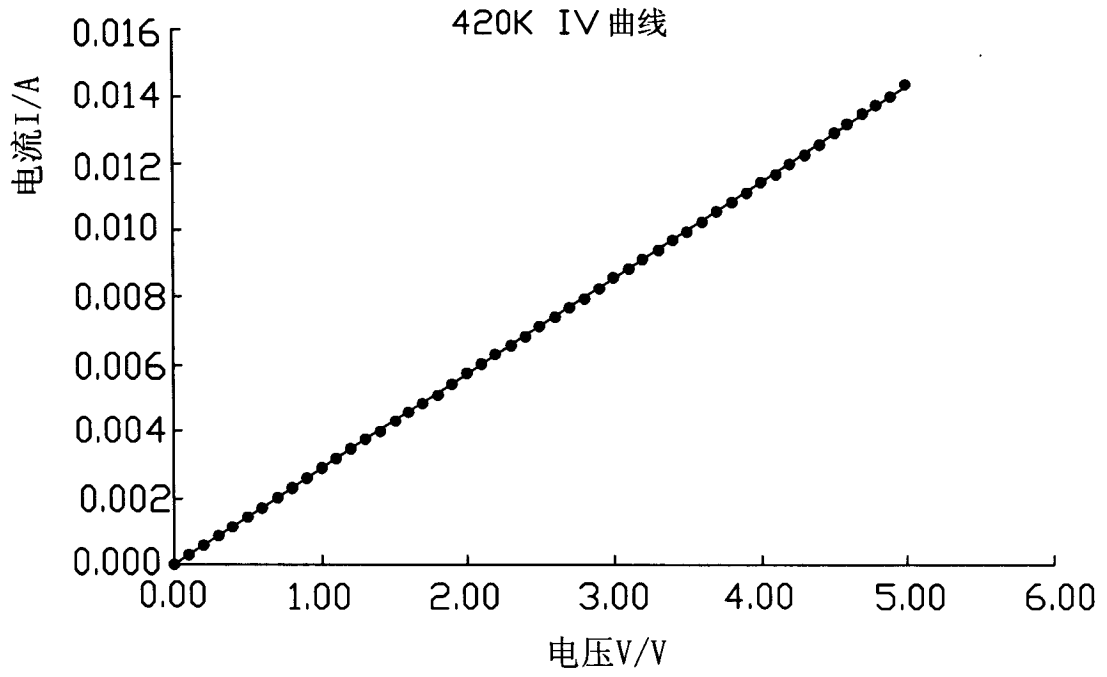


图 6

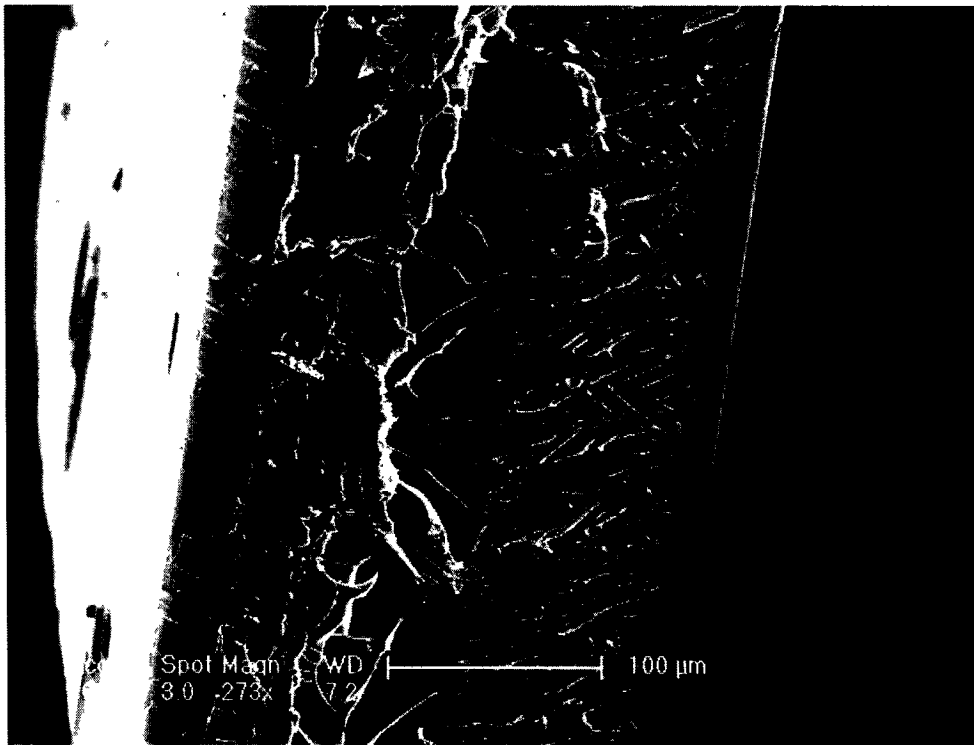


图 7

10

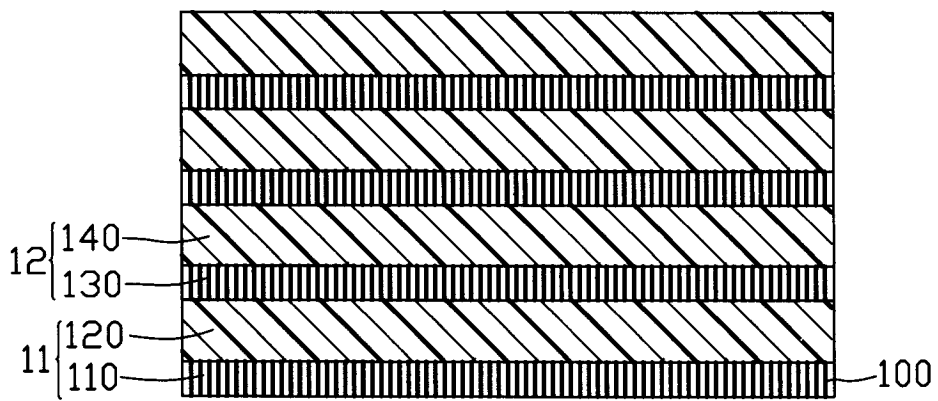


图 8

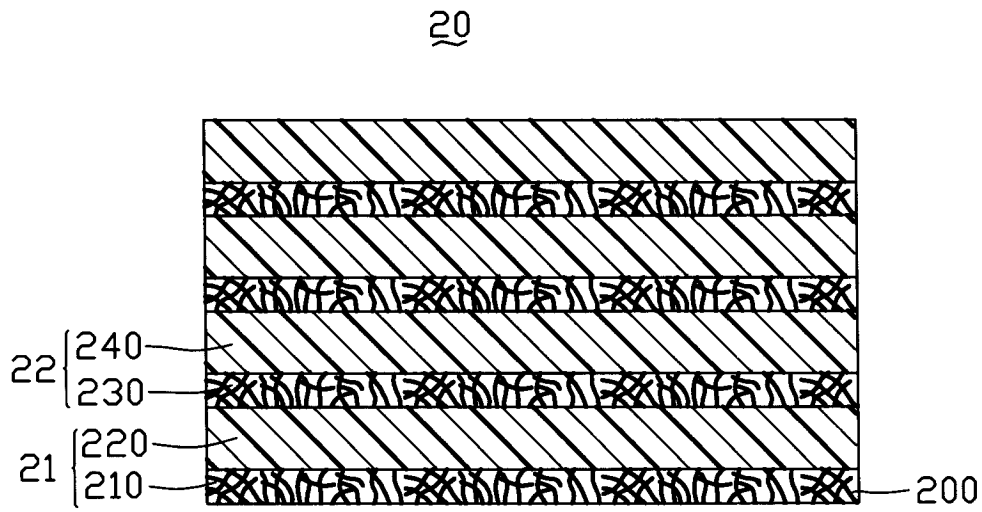


图 9