

文章编号: 2096-3424(2023)04-0312-08

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.04.003

## 碳纳米管改性高密度聚乙烯的研究进展

何琪<sup>1</sup>, 马莹莹<sup>1</sup>, 胡泽汇<sup>1</sup>, 郑玉玲<sup>1</sup>, 穆罕穆德·亚新<sup>2</sup>, 王鹏<sup>3</sup>

(1. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418; 2. 白沙瓦大学 化学科学研究所, 白沙瓦 25120, 巴基斯坦; 3. 嘉兴高正新材料科技股份有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

**摘要:** 高密度聚乙烯(HDPE)因具有加工成型容易和化学稳定性高的优点,在各个领域得到广泛应用,但是高密度聚乙烯存在容易产生和积累静电、拉伸强度低、热导率和电导率低等问题限制了其在某些领域的应用。而碳纳米管/高密度聚乙烯材料具有独特的一维纳米管分散微结构,其电学性能、热学性能和力学性能等优于HDPE,应用前景广阔,因此,通过改性碳纳米管可以开发新型的碳纳米管/高密度聚乙烯复合材料。分析了碳纳米管的改性和碳纳米管改性高密度聚乙烯复合材料的最新研究进展,展望了碳纳米管改性高密度聚乙烯复合材料的研究方向。

**关键词:** 碳纳米管; 高密度聚乙烯; 复合材料

**中图分类号:** TQ31 **文献标志码:** A

### Progress of carbon nanotubes modified high density polyethylene

HE Qi<sup>1</sup>, MA Yingying<sup>1</sup>, HU Zehui<sup>1</sup>, ZHENG Yuling<sup>1</sup>, MUHAMMAD Yaseen<sup>2</sup>, WANG Peng<sup>3</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Institute of Chemical Sciences, University of Peshawar, Peshawar 25120, Pakistan; 3. Jiaxing Gaozheng New Material Technology Co., Ltd., Jiaxing 314000, Zhejiang, China)

**Abstract:** High-density polyethylene (HDPE) is widely used in various fields due to its advantages of easy processing and high chemical stability. However, HDPE is liable to generate and accumulate static electricity and has problems of low tensile strength and low thermal conductivity, which limits its application in some fields. HDPE/CNTs composites with a unique one-dimensional nanotube dispersed microstructure demonstrate better electrical, thermal and mechanical properties than HDPE, and have a wide application prospect. Therefore, HDPE/CNTs composites with excellent properties can be developed by modifying CNTs. The modification of CNTs and the latest research progress of HDPE/CNTs composites were investigated, and the research direction of HDPE/CNTs nanocomposites was prospected.

**Key words:** carbon nanotube; high density polyethylene(HDPE); composite material

收稿日期: 2022-05-03

基金项目: 上海市自然科学基金(19ZR1454900); 上海应用技术大学引进人才基金项目(YJ2016-40)资助

作者简介: 何琪(1984-),女,讲师,博士,主要研究方向高分子化学与物理。E-mail: heqi@sit.edu.com

通信作者: 郑玉玲(1990-),女,讲师,硕士,主要研究方向碳纳米管及其应用。E-mail: fisherwllsz@sina.com

穆罕穆德·亚新(1981-),男,副教授,博士,主要研究方向碳纳米管及清洁燃料。E-mail: myyousafzai@uop.edu.pk

引文格式: 何琪,马莹莹,胡泽汇,等. 碳纳米管改性高密度聚乙烯的研究进展[J]. 应用技术学报,2023,23(4): 312-319.

Citation: HE Qi, MA Yingying, HU Zehui, et al. Progress of carbon nanotubes modified high density polyethylene[J]. Journal of Technology, 2023, 23(4): 312-319.



高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE) 具有化学稳定性高、加工成型容易和价格低廉等优点,被广泛应用于管道、薄膜以及包装领域<sup>[1]</sup>。但是,HDPE 具有拉伸强度低、耐热稳定性差和硬度小等缺陷,限制了其在某些领域的应用。因此,对 HDPE 进行改性是非常必要的。

碳纳米管 (carbon nano tube, CNTs) 改性是改善 HDPE 性能的有效途径之一。CNTs 分为多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 和单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWCNTs)。SWCNTs 是指将一个单原子厚的石墨片轧成直径为 1 nm 的管;MWCNTs 为多层石墨烯片无缝卷起成的管。管状结构增强了 CNTs 的力学性能,其拉伸强度是钢的 100 倍以上;CNTs 中的碳主要以  $sp^2$  杂化为主, $p$  轨道重叠,具有大离域  $\pi$  键和能带,共轭效应显著,使其具有

优异的电学性质;同时,CNTs 具有纳米尺寸和极高的长径比 ( $100\sim 1\ 000$ )<sup>[2]</sup>,但是,CNTs 在复合材料中分散性较差,与聚合物基体的相互作用弱,因此,将改性 CNTs 掺入聚合物基质既开发了优异的新型材料,又发挥了 CNTs 的应用潜力。

目前,通过改性 CNTs 开发优异的 CNTs/HDPE 纳米复合材料已经成为 HDPE 材料领域的研究热点之一,本论文针对 HDPE 的改性,综述分析了国内外关于 CNTs 的改性、CNTs/HDPE 制备以及性能等方面的研究。

## 1 CNTs 改性

CNTs 生产技术主要有激光烧蚀、电弧放电以及化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)(见表 1),不同生产技术制备的 CNTs 特性也不同,对改性 HDPE 的性能具有较大的影响<sup>[3]</sup>。

表 1 制备 CNTs 典型技术的优缺点

Tab. 1 The advantages and disadvantages of typical techniques for preparing CNTs

| 技术     | 优点  | 缺陷                                    |
|--------|---|---------------------------------------|
| 电弧法    | CNTs 产率高、结晶度高、缺陷少。  | 不能大规模生产, CNTs 随机排列,并且会生成无定形碳,需要进一步纯化。 |
| 激光法    | 与电弧法相比,条件温和, CNTs 产率更高,缺陷很少,管径分布比电弧法均匀,可以大量生产高质量的 CNTs,并将辐射能量应用于合成反应。 | 高能耗,成本相对较高;粘附杂质,需要进一步净化。              |
| 化学气相沉积 | 工艺简单、能耗低、成本小、纯度高,可以大规模工业化生产;与电弧放电和激光烧蚀相比,可以更好地控制 CNTs 的生长。            | 结晶度低,相对缺陷率较高。                         |

CNTs 在 HDPE 中分散性差且与基体的相互作用弱导致无法制备具有 CNTs 的刚性、化学惰性和强  $\pi$ - $\pi$  作用的复合材料。因此,通过界面结构及性质设计,对 CNTs 改性,改善 CNTs 在聚合物中的分散性和氢键作用,是制备多功能 CNTs/HDPE 复合材料的关键<sup>[4-5]</sup>。而制备分散均匀的 CNTs 主要解决 3 个问题:①保证 CNTs 分散状态;②破坏 CNTs 的管状缠结;③克服团聚 CNTs 的强作用力。

因此,CNTs 的分散技术对开发优异的 CNTs/HDPE 材料至关重要,分为化学分散和物理分散。超声分散、机械球磨、共混搅拌及其组合方法等属于物理分散<sup>[6]</sup>。高吉成等<sup>[7]</sup>采用搅拌摩擦填充工艺制备了 MWCNTs/HDPE 复合材料,研究表明随搅拌速度的增加,含量 1%~4% MWCNTs 的复合材料的拉伸强度呈现先增加后降低的现象,MWCNTs 含量越高复合材料结晶度越低,单一的物理分散在一定程度上解决了 CNTs 的分散问题,但是由于 CNTs 和 HDPE 之间的作用较弱,使界面附着力较差,导致 CNTs 在 HDPE 内易聚集,从而导致复合材料的机械、热和电性能削弱。

Kanagaraj 等<sup>[8]</sup>采用超声与化学处理相结合的方法进一步改善了 CNTs 在 HDPE 中的分散性,提高了 CNTs/HDPE 材料的力学性能和摩擦性能。

化学分散是改善 CNTs 在 HDPE 中分散性能的有效手段之一。化学分散是通过化学反应使 CNTs 的侧壁和侧链功能化,从而增强其在聚合物表面的分散性,分为非共价化修饰和共价化修饰。

### 1.1 CNTs 的共价化修饰

共价化修饰是通过改变碳原子的  $sp^2$  杂化或者破坏共轭大  $\pi$  键,实现 CNTs 与官能团的共价键结合<sup>[9]</sup>。加成、氧化和原位接枝属于共价化修饰,其中氧化是 CNTs 改性常用方法之一。氧化改性主要是利用强酸在 CNTs 表面产生羟基、羧基等功能性基团,改善 CNTs 与聚合物基体之间的作用力,同时,有机基团与 CNTs 之间的静电排斥,降低了 CNTs 的团聚,从而实现 CNTs 在聚合物基质中的稳定分散。Ferreira 等<sup>[10]</sup>采用 HCl 和  $H_2SO_4/HNO_3$  对 CNTs 酸处理后,产生的氧化物附着在 CNTs 表面,氧化物将电荷转移到 CNTs 表面,从而改善了 CNTs 的分散,提高了 CNTs/HDPE 复合材料的机

械性能,但是单一酸处理也会降低 CNTs 固有的特性。而 De-menezes 等<sup>[11]</sup>采用硫酸和硝酸将 CNTs 功能化形成的 CNT-COOH 分散在十八胺(octadecylamine, ODA)中引发烷基官能化得到 CNT-ODA。ODA 功能化的 CNTs 显著降低了 CNTs 表面能,提高 HDPE 对 CNTs 的润湿性。为了改善 HDPE 的导电性能, Yu 等<sup>[12]</sup>采用混合酸( $H_2SO_4:HNO_3=3:1$ )和正辛基三乙基硅烷(octyltriethoxysilane, OTES)改性的 MCNTs,制备了 MNCTs/HDPE 复合材料。研究表明,5%OTES 对 MNCTs 改性时, MNCTs/HDPE 复合材料表现出最优的导电性。除了采用硫酸、硝酸和有机物对 CNTs 改性外,也可以采用硫酸和有机酸改性 CNTs,从而改善改性 CNTs 对 HDPE 性能的影响。Salehi 等<sup>[13]</sup>采用浓硝酸和硬脂酸(stearic acid, SA)改性 CNTs,改善了 CNTs 在 HDPE 中的分散度。研究表明,未经 SA 改性的 CNTs/HDPE 复合材料,弹性模量和屈服强度分别提高了 4% 和 6%,而 SA 改性的复合材料的强度略有下降,但断裂韧性提高了 10%,并且 CNTs 的分散程度最优,可能是由于有机酸对 CNTs 改性比较柔和。同样,采用接枝工艺也是改善 CNTs/HDPE 复合材料的界面相互作用的有效途径。Wang 等<sup>[14]</sup>采用乙烯基硅烷接枝 CNTs(vinyl silane grafted carbon nanotubes, VCNTs)作为共连续聚乳酸/高密度聚乙烯(PLA/HDPE)共混物的反应增容剂, PLA/HDPE/VCNTs 共混复合材料具有较强的界面相互作用,拉伸强度随着 VCNTs 含量的增加呈现明显的增加趋势,含 2.0%VCNTs 的 PLA/HDPE/VCNTs 复合材料在 60~80 °C 范围内的弹性模量最大。虽然共价化能够有效改善 CNTs 分散性,但是破坏了表面的  $sp^2$  杂化结构,降低了自身的力学和电学性能,因此,需要根据 HDPE 的功能需求对 CNTs 进行共价修饰。

## 1.2 CNTs 非共价化修饰

CNTs 非共价化修饰是指借助静电吸附、 $\pi$ - $\pi$  共轭和氢键等物理吸附包覆实现,该技术没有破坏 CNTs 的大  $\pi$  键电子,最大限度的保持其导电性能,相关研究已经取得一定的成果。CNTs/HDPE 体系中,在 CNTs 表面吸附的 HDPE 分子链被诱导结晶, CNTs 的高曲率和高比表面积限制了表面分子链的排列选择性, HDPE 只能沿 CNTs 轴向外延生长,形成纳米混合杂化串晶结构,使 CNTs 表面粗糙度增加,有效改善 CNTs 管间性能传递,从而影响其力学性能。刘佳林等<sup>[15]</sup>采用浮动催化化学

气相沉积法直接生长 CNTs 薄膜,以 HDPE 为原料,采用等温结晶工艺制备了具有纳米混合杂化串晶结构特征的 CNTs/HDPE 复合薄膜,其结构参数与溶液浓度、超声时间均呈现相关性,断裂应力和应变提高了 30% 和 270%,该工艺技术为高性能纳米复合材料的制备提供可能。

## 2 CNTs/HDPE 的制备

近年来,通过改性 CNTs 改善 HDPE 材料的性能是 HDPE 领域研究的热点之一,其改性方法主要有 4 种:熔融共混、溶液共混、原位聚合、化学气相沉积法以及。

### 2.1 熔融共混法

熔融共混法是将 HDPE 和 CNTs 熔融,然后通过冷却和加工生产 CNTs/HDPE/复合材料,具有加工快速简易、无污染、实效性高等优点。童昕等<sup>[16]</sup>通过熔融混合制备的 CNTs/HDPE 的拉伸模量和屈服强度分别提高了 28.6% 和 18.5%,但其断裂伸长率下降,同时, CNTs 在体系中的分散呈弱静态平衡,温度升高,分子热运动加剧, CNTs 的分散状态破坏,导致 CNTs 团聚,因此,通过添加高分子物质,利用高分子化合物的体积占位效应,达到改善体系性能的目的,从而避免该工艺存在的缺陷。殷小春等<sup>[17]</sup>采用熔融共混法制备了 HDPE/PA6/CNTs(HDPE:PA6:CNTs=78.5:20:1.5)复合材料,研究表明, HDPE、PA6 和 CNTs 的混合顺序对 HDPE/PA6/CNTs 复合材料的拉伸强度、分散、热性能具有一定的影响, HDPE/CNTs+PA6 共混物的热性能最好,主要是因为正应力流场使 CNTs 较容易地进入 PA6 分散相,从而改善了 CNTs 在共混物体系分散性。为了改善 HDPE 材料的抗菌效果, Ge 等<sup>[18]</sup>将纳米银和 CNTs 分别与 HDPE 和 PET 熔融共混制备了 HDPE/CNTs/纳米银复合材料,其拉伸性能优于纯 CNTs/纳米银,当 CNTs/纳米银含量为 10% 时, HDPE/CNTs/纳米银拉伸强度达到最大。为了弥补反式 1,4-聚异戊二烯(trans 1,4-polyisoprene, TPI)形状记忆聚合物的缺陷, Wang 等<sup>[19]</sup>采用机械熔融共混技术结合动态硫化和热压成型技术制备了 TPI/HDPE/CNTs 三元杂化形状记忆纳米复合材料, CNTs 促进了 TPI 和 HDPE 晶体结构的形成,强化了界面之间的能量传递,提高了纳米复合材料的热导率和力学性能。

### 2.2 溶液共混法

溶液共混法是指 HDPE 和 CNTs 在溶剂中混

合均匀,通过沉析或浇注制备 HDPE/CNTs 材料。Jaffal 等<sup>[20]</sup>提出了两步法制备 MWCNTs/HDPE 纳米复合材料,先通过溶液混合法获得碎片状纳米复合材料,然后在短时间内通过热压方法获得均匀的纳米复合薄片,HDPE 基体的结晶度和电导率随着 MWCNTs 含量的增加而增加,MWCNTs 在 HDPE 基体上分散均匀,但是该工艺主要是利用体系中官能团的亲和力提高 CNTs 的相容性,因此,溶剂的选择至关重要。

### 2.3 原位聚合法

原位聚合法是指 CNTs 和 HDPE 的单体混合发生聚合反应,生成 CNTs/HDPE 复合材料,该工艺在 CNTs 和 HDPE 之间引入化学键,是一种能够显著提高 HDPE 和 CNTs 之间作用力有效途径。Kazakova 等<sup>[21]</sup>采用原位聚合工艺制备了 Co/MWCNTs-PE 纳米复合材料,Co/MWCNT 在聚乙烯基体中分散均匀,MWCNTs 提高了复合材料的导电性,Co 纳米颗粒增加了复合材料的磁介电常数,使其具有顺磁性,该复合材料在导电表面上弱反射电磁辐射,在较宽的频率范围内具有电磁兼容性。

### 2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是金属薄膜生产方法之一,研究人员将该法应用于高性能 CNTs/HDPE 复合材料的制备,取得了一定的进展。通过化学气相沉积法制备 CNTs 薄膜,再经溶液共混法生产 CNTs/HDPE 复合薄膜,该复合膜断的裂应力为 117.69 MPa,应变为 52.85%,比原始 CNTs 膜增加了 30% 与 270%<sup>[14]</sup>,该工艺的开发为高性能纳米复合材料提供了可能。

## 3 CNTs/HDPE 性能的研究

### 3.1 CNTs 在 HDPE 中的取向

CNTs 在聚合物基体中的排列直接影响 CNTs/HDPE 的电学和力学性能,实现 CNTs 有序排列的方法主要有模板组装、力场取向、电场排列以及磁场排列。模板组装是在模板的几何约束下,通过旋涂、原位聚合或电沉积等方法将以 CNTs 为模板植入 HDPE 或者以 HDPE 为模板植入 CNTs 形成纳米复合材料,前者通用性强,后者精度高,但是 CNTs 相的周期性和一致性受模板的影响较大。力场取向是通过对熔融的 HDPE 施加力场,在熔体的摩擦作用下使 CNTs 定向排列。磁场/电场排列是利用磁场/电场中的定向偶极作用使 CNTs 发生排列,磁场/电场排列都是利用外场能控制组装过

程,环境友好、路线简单,适应于制备有序的块体材料和复合厚膜。

### 3.2 导电性能

HDPE 容易产生和积累静电,因此,需要通过添加导电填料使累积电荷迅速释放,提高其抗静电性能,但是导电填料导致 HDPE 拉伸性大幅度下降,因此,国内外研究者针对 CNTs/HDPE 复合材料导电性做了大量研究,具有代表性是采用“熔融挤压-压延”工艺制备的各向异性导电 HDPE/CNTs/PEO 复合材料,该材料具有交替的微层结构和双重渗透,具有良好的导电性和显著的导电各向异性,当 CNTs 含量低于 1.5% 时,HDPE/CNTs/PEO 在任一方向上都不导电;随着 CNTs 含量的增加,X、Y 方向的电导率呈现上升趋势,说明当 CNTs 含量超过临界值时,在 HDPE/CNTs/PEO 复合材料中可以形成良好的导电网络。然而,Z 方向的电导率随着 CNTs 含量的变化而呈现出不同的趋势,当 CNTs 含量小于或等于 3.5% 时,Z 方向的电导率几乎不变;复合材料表现出交替的微层结构使得电子很容易在 HDPE/CNTs 微层平面上移动,但相邻的 HDPE/CNTs 微层之间存在绝缘 PEO 微层,导致无法在 Z 方向上形成有效的导电路径。CNTs 分布会影响 HDPE/CNTs 复合材料在电磁屏蔽领域的低渗行为<sup>[22]</sup>,从而影响材料的导电性能。Moazen 等<sup>[23]</sup>发现由于弱界面和 HDPE 之间颗粒空隙形成偏析结构,导致不同的分布结构使纳米复合材料的导电性能出现偏差。该研究表明,HDPE/CNTs 纳米复合材料可以应用于电磁屏蔽领域。另外,采用 PMMA、硅烷偶联剂 KH590 改性 CNTs 制备的 HDPE/CNTs,随着 CNTs 含量的增加,复合材料的拉伸强度和导电性能上升,而冲击强度下降。改善材料的导电性也可以通过在 CNTs 表面引入极性官能团,改善 CNTs 分散性,从而提高 CNTs/HDPE 的导电性能<sup>[24]</sup>。同样,CNTs/HDPE 的制备工艺也会影响导电性能。与传热热压法相比,柱塞式注射成型技术制备的 CNTs/HDPE/UHMWPE 复合材料,生产周期缩短了 45%,具有极低的渗透阈值(0.45%)和优良的导电隔离网络<sup>[25]</sup>。

通过添加亚微米微米碳酸钙、石墨烯纳米片(graphene nanosheets,GNPs)以及高分子化合物等,也可以改善 CNTs/HDPE 体系的导电性能。亚微米碳酸钙改善了 CNTs 在 HDPE 复合材料的分散性,含 1%~2% CNTs 的 HDPE 复合材料的表面电阻为 106~109  $\Omega$ ,且不受成型工艺的影响<sup>[26]</sup>。利用 GNPs 与 MWCNTs 协同效应,采用熔融混合

和模压成型法制备的 GNP<sub>s</sub>/MWCNT<sub>s</sub>/HDPE 纳米复合材料,具有较高的电导率,当 GNP<sub>s</sub>:MWCNT<sub>s</sub>=0.25 时,该材料的电导率最高<sup>[27]</sup>。聚 3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸盐 (poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV) 作为第 3 组份,制备的 PHBV/MWCNT<sub>s</sub>/HDPE 的复合材料,由于 PHBV 的体积效应,使该材料具有 20 dB 电屏蔽的导电性<sup>[28]</sup>。改善 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料导电性能有多种方式,可以根据材料应用环境,选择不同的改性方法。上述研究虽然存在一定的缺陷,但对丰富和发展导电型 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料具有重要理论和实践意义。

### 3.3 力学性能

CNT<sub>s</sub> 对 HDPE 分子链在拉伸过程中的取向不利,导致 HDPE 拉伸强度降低,而提高 CNT<sub>s</sub> 与 HDPE 的界面作用力可以降低断裂伸长率和提高拉伸强度,因此,国内外科研人员通过优化 CNT<sub>s</sub> 含量和改善 CNT<sub>s</sub> 与 HDPE 的界面作用力,提高 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料力学性能。通过喷涂 CNT<sub>s</sub> 改善碳纤维 (carbon fiber, CF) 的表面粗糙度,从而改善 CF、CNT<sub>s</sub> 涂层和 HDPE 间界面作用力,CNT<sub>s</sub>-CF/HDPE 复合材料具有更高的整体机械性能<sup>[29]</sup>。采用共混改性的方法制备的 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料,CNT<sub>s</sub> 和 HDPE 之间有良好的负荷转移效应和界面连接<sup>[7,30]</sup>,其力学性能随着 CNT<sub>s</sub> 含量的增加而提高,当 CNT<sub>s</sub> 含量 1% 时,CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料的拉伸强度、弹性模量和伸长率分别提高 23.4%、60.4% 和 29.7%;如果采用 SWCNT<sub>s</sub> 对 HDPE 改性时,当 SWCNT<sub>s</sub> 纳米颗粒含量为 1.5% 时,在 2 kN 和 3 kN 的压缩载荷下处理的 SWCNT<sub>s</sub>/HDPE 纳米复合材料的弹性模量分别提高了 36% 和 29%,该材料包含应力-应变曲线所示的脆性材料特征<sup>[31-32]</sup>。除了 CNT<sub>s</sub> 含量之外,CNT<sub>s</sub> 的尺寸以及制备工艺对 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料的力学性能影响也比较显著<sup>[33]</sup>,与溶液共混方法相比,熔融共混过程螺杆强大的塑化作用使 CNT<sub>s</sub> 更加分散,因此,熔融共混方法制备的 CNT<sub>s</sub>/HDPE 具有较好的力学性能。为了更有效地实现 CNT<sub>s</sub> 改性 HDPE 性能的研究,国内外科研工作者通过微观理论计算对复合材料合成、性能等进行分析和设计,Arora 等<sup>[34]</sup> 采用多尺度有限元方法探究了 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料的弹塑性和断裂性能,CNT<sub>s</sub> 在整个体积内随机嵌入 HDPE 基体中,通过典型体积单元 (representative volume element, RVE) 的数值模拟,在微观尺度上

估算了 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料的弹性性能,并采用霍洛蒙模型计算了 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料的塑性性能,将其应用于实际断裂分析的宏观模拟,并对 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料中不同体积分数的 CNT<sub>s</sub> 的应力强度因子进行了详细研究,该研究采用理论计算和实验相结合方法,是快速、有效地开发多功能新复合材料有效途径。

### 3.4 导热性能

HDPE 材料存在分子链缠结、无规取向、空隙和杂质等问题导致其导热性能较差,不能满足日益发展的微电子封装技术的要求。HDPE 复合材料的制备工艺和添加导热材料是改善了 HDPE 的导热性能的有效途径,Che 等<sup>[35]</sup> 首先通过熔融共混法制备了 HDPE/EG 二元复合材料,然后采用不同的渗透方式制备了 HDPE/EG/CNT<sub>s</sub> 三元复合材料,研究表明不同的加料方式使 CNT<sub>s</sub> 在填料网络中的空间位置的改变,影响了复合材料的导热性能,HDPE/EG/CNT<sub>s</sub> 复合材料的导热系数与 CNT<sub>s</sub> 含量呈正相关,该研究为制备具有良好导热性能的复合材料提供了新的路径。而 Li 等<sup>[36]</sup> 采用牺牲模板法、熔融共混法和水溶剂蚀刻法制备了 CNT<sub>s</sub>/HDPE 复合材料,并采用真空浸渍方法制备了具有高储热密度的 HDPE/PW 和 HDPE/CNT<sub>s</sub>/PWSSCPCMs,研究表明通过添加 CNT<sub>s</sub> 作为导热材料可以使 HDPE/CNT<sub>s</sub>/PWSSCPCMs 具有优异的吸光性、导电性和导热性,快速实现光热转换和电热转换;虽然 CNT<sub>s</sub> 添加量以及添加方式对 HDPE 复合材料的导热性能影响较大,但是,CNT<sub>s</sub> 本身的特性是影响 HDPE 复合材料导热性能关键因素之一,因此,通过 CNT<sub>s</sub> 氧化、胺基官能化,采用熔融复合法可以将 SWCNT<sub>s</sub>、MWCNT<sub>s</sub>、氧化单壁和双壁碳纳米管 (O-SWCNT/O-MWCNT)、酰胺单壁和双壁碳纳米管分别与 HDPE 混合制备不同的功能复合材料。研究表明,O-MWCNT/HDPE 稳定性最高,O-SWCNT/HDPE 结晶度最低,氧化和功能化的 CNT<sub>s</sub> 在 HDPE 基体中的分散更均匀,有效地改善了复合材料的导热性能<sup>[37]</sup>。当 CNT<sub>s</sub> 含量为 9% 时,在室温下,CNT<sub>s</sub>/HDPE 的电阻率为 100 Ω·cm,正温度系数 (positive temperature coefficient, PTC) 强度达 4 个数量级<sup>[38-39]</sup>。

### 3.5 流变性能

由于 CNT<sub>s</sub> 降低了 HDPE 复合材料表观黏度,从而改善 HDPE 复合材料的流变性能和加工性能。利用 FMWCNT<sub>s</sub> 在共混体系中产生的纳米桥效应

可以提高不混溶 HDPE/PA6 共混体系的可能性,因此,在 HDPE/PA6 纳米复合材料熔融过程中,将 PA6 与 FMWCNTs 预复合,可以使 PA6 在 FMWCNTs/HDPE/PA6 体系中的粒径变小,并形成椭圆形颗粒,有效增强 FMWCNTs/HDPE/PA6 界面的粘附作用<sup>[40]</sup>,这也证明了复合材料的流变性能与 FMWCNTs 在混合体系的分散性能有关。

### 3.6 结晶性能

HDPE 材料的结晶性能影响材料的热稳定及力学性能,因此,通过改善 HDPE 的结晶工艺不但可以优化材料的加工工艺,而且提高了材料的热稳定性和力学性能。通过添加少量的 CNTs, CNTs/HDPE 复合材料熔融焓值增加,有助于结晶,而添加过量的 CNTs 会影响 HDPE 分子链的运动,降低了 CNTs/HDPE 复合材料的结晶能力和晶区的规整性,导致熔融温度和熔融焓都降低。因此,如何通过 CNTs 改善 CNTs/HDPE 复合材料的结晶性能,是开发多功能 CNTs/HDPE 复合材料的关键技术之一。Depan 等<sup>[41]</sup>利用 CNTs 和 HDPE (LDPE) 混合物在二甲苯溶液沉淀,然后在乙醇溶液中絮凝,使 CNTs 均匀分散在聚合物基体上,制备了 CNTs/LDPE 和 CNTs/HDPE,利用该结晶工艺 HDPE 在 CNTs 管轴上横向生长,并且随着 CNTs 含量的增加,提供了较多的成核位点,加速了晶体的生长速率,晶体的形状从球形变为盘状; CNTs/LDPE 在 5 °C/min 的半结晶时间为 128 s,在 12 °C/min 的冷却速率下,半结晶时间为 89 s。与 CNTs/HDPE(5 °C/min, 61 s 和 12 °C/min, 33 s) 相比, CNTs/HDPE 的结晶速度明显高于 CNTs/LDPE,这主要是由于支化的聚合物链需要更多的能量和时间才能有效地扩散到 CNTs 表面的晶体生长前沿界面。同样,采用酸和十八胺官能化的 CNTs 改性 HDPE 能够有效地改善 CNTs/HDPE 复合材料的结晶性能, CNT-P 和 CNT-COOH 使复合材料的结晶温度升高,结晶活化能降低, CNTs 可以加速 PE 的结晶,减小微晶尺寸并改变了复合材料的形貌<sup>[42]</sup>。此外,通过分子模拟技术模拟计算接枝在不同密度 CNTs 上的 HDPE 的结晶行为,模拟结果表明:较高的接枝密度导致分子链的拥挤效应增强,迁移率减少, HDPE 的结晶度随着接枝密度的增加而增加,将 HDPE 接枝在 CNTs 表面有效改变了复合材料的机械性能<sup>[43]</sup>。

### 3.7 再加工性能和稳定性

HDPE 材料的重复加工性能和稳定性对材料的应用至关重要,因此,广大科研工作者都在探索

一种能够改善 HDPE 材料的再加工性能和稳定性的新途径。Svensson 等<sup>[44]</sup>探究了 MWCNTs 对改善 HDPE 的重复加工性能的影响规律, MCNTs/HDPE 纳米复合材料反复挤压 10 次,热性能和机械性能几乎没有变化,拉伸强度没有显著变化,但是冲击强度有所降低; MCNTs/HDPE 纳米复合材料经过 200 min 的处理后,分子量几乎不受影响,表明 MCNTs 对热氧化降解 HDPE 具有非常显著的保护作用;针对海上防护用 CNTs/HDPE 复合材料,当 CNTs 填充量为 4% 和 6% 的 CNTs/HDPE 纳米复合材料具有良好的机械性能和抗紫线性能,其力学性能(风化前后)几乎没有差异,主要是由于 CNTs 通过产生较低的光降解产物(羰基和乙烯基)抑制 CNTs/HDPE 纳米复合材料的光降解<sup>[45]</sup>。

## 4 结 语

CNTs 可以提高 HDPE 的导电、导热、流变及结晶等性能,扩大了 HDPE 应用领域。虽然 CNTs 改性 HDPE 已经取得了一定进展,但是 HDPE/CNTs 复合材料性能的开发仍存在一定的局限性,限制了 HDPE/CNTs 复合材料的应用,今后需要从以下 3 个方面开展 HDPE/CNTs 复合材料的研究:

(1) 采用分子模拟技术,从微观上探究 HDPE 和 CNTs 不同的改性方法对 HDPE/CNTs 复合材料性能的影响,设计、制备具有特种性能的 HDPE/CNTs 复合材料,实现精准调控 HDPE/CNTs 复合材料性能。

(2) 由于 CNTs 的性能对 HDPE/CNTs 复合材料的性能的影响较大,因此,针对 HDPE/CNTs 的功能需求,进一步探讨修饰 CNTs 工艺技术是今后开发 HDPE/CNTs 复合材料的主要方向之一。

(3) 由于改性 CNTs 仍存在一定的缺陷,通过第 3 组份或者第 4 组份与 CNTs 共同改性 HDPE 复合材料或者采用第 3 组份修饰 HDPE/CNTs 复合材料也是今后 HDPE/CNTs 复合材料的研究方向之一。

### 参考文献:

- [1] EKVALL M T, GIMSKOG I, HUA J, *et al.* Size fractionation of high-density polyethylene breakdown nanoplastics reveals different toxic response in *Daphnia magna* [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12 (1): 1-11.
- [2] GUPTA N, PENEV E S, YAKOBSON B I. Polycrystalline morphology and mechanical strength of nanotube

- fibers [J]. *npj Computational Materials*, 2022, 8 (1): 1-6.
- [3] MOHD NURAZZI N, ASYRAF M R M, KHALINA A, *et al.* Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview [J]. *Polymers*, 2021, 13 (7): 1047.
- [4] KANOUN O, BOUHAMED A, RAMALINGAME R, *et al.* Review on conductive polymer/CNTs nanocomposites based flexible and stretchable strain and pressure sensors [J]. *Sensors*, 2021, 21 (2): 341.
- [5] MAMUNYA Y, MATZUI L, VOVCHENKO L, *et al.* Influence of conductive nano and microfiller distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of polymer/carbon composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2019 (170): 51-59.
- [6] ENNHOFER H, ZANGHELLINI B. Dispersion state and damage of carbon nanotubes and carbon nanofibers by ultrasonic dispersion: a review [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11 (6): 1469.
- [7] 高吉成, 崔锡锡. 水下搅拌摩擦加工制备碳纳米管增强PE-HD结构与拉伸性能研究 [J]. *中国塑料*, 2018, 32 (1): 34-38.
- [8] KANAGARAJ S, VARANDA F R, ZHIL'TSOVA T V, *et al.* Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67 (15-16): 3071-3077.
- [9] CHIO L, PINALS R L, MURALI A, *et al.* Covalent surface modification effects on single-walled carbon nanotubes for targeted sensing and optical imaging [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (17): 1910556.
- [10] FERREIRA F A, FRANCISCO W, MENEZES B R C, *et al.* Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2016 (389): 921-929.
- [11] DE-MENEZES B R C, FERREIRA F V, SILVA B C, *et al.* Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53 (20): 14311-14327.
- [12] YU S H, YEH J T, HUANG B C, *et al.* Preparation of a HDPE/carbon nanotube composite [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, 49 (15): 1534-1539.
- [13] SALEHI S, MAGHMOOMI F, SAHEBIAN S, *et al.* A study on the effect of carbon nanotube surface modification on mechanical and thermal properties of CNT/HDPE nanocomposite [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2021, 34 (2): 203-220.
- [14] WANG B, ZHENG Q, LI M, *et al.* Enhancing interfacial interactions of cocontinuous poly (lactic acid) /polyethylene blends using vinylsilane grafted carbon nanotubes as generic reactive compatibilizers [J]. *Express Polymer Letters*, 2022, 16 (5): 524-539.
- [15] 刘佳林, 周庚衡, 于妍妍, 等. 碳纳米管/高密度聚乙烯复合薄膜的结构与性能研究 [J]. *中北大学学报 (自然科学版)*, 2019, 40 (3): 250-256.
- [16] 童昕, 赫秀娟, 成会明. 添加纳米碳管对高密度聚乙烯力学行为和结晶过程的影响 [J]. *新型炭材料*, 2004 (4): 261-267.
- [17] 殷小春, 尹有华, 成迪, 等. 正应力支配下混合顺序对PA6/HDPE/CNTs体系结构及性能的影响 [J]. *材料工程*, 2020, 48 (2): 87-93.
- [18] GE F, YAO W H, LIN X, *et al.* Preparation and physical properties of polyethylene/carbon nanotubes/nanosilver composite [C] //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020, 774 (1): 012120.
- [19] WANG Z, TENG J, SUN X, *et al.* Development of novel TPI/HDPE/CNTs ternary hybrid shape memory nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32 (40): 405706.
- [20] JAFFAL A, ABU-ZURAYK R, AL-HUSSEIN M. Two-step approach based on solution mixing and hot compaction for CNT/HDPE nanocomposite preparation [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019: 6488-6499.
- [21] KAZAKOVA M A, SEMIKOLENOVA N V, KOROVIN E Y, *et al.* In situ polymerization technique for obtaining composite materials based on polyethylene, multi-walled carbon nanotubes and cobalt nanoparticles [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, 91 (1): 127-135.
- [22] LI L, SHI H, LIU Z, *et al.* Anisotropic conductive polymer composites based on high density polyethylene/carbon nanotube/polyoxyethylene mixtures for microcircuits interconnection and organic vapor sensor [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2 (6): 3636-3647.
- [23] MOAZEN S, SAHEBIAN S, HADDAD-SABZEVAR M. Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: random distribution to segregated structure [J]. *Synthetic Metals*, 2021 (281): 116900.
- [24] 周希武, 罗超云, 刘鹏涛. 碳纳米管改性HDPE的性能研究 [J]. *广东化工*, 2021, 48 (9): 73-75.
- [25] ZHAI W, SUN R, SUN H, *et al.* Segregated conductive CNTs/HDPE/UHMWPE composites fabricated by plunger

- type injection molding [J]. *Materials Letters*, 2018 (229): 13-16.
- [26] SHEN W, ZHU A. Sub-micron calcium carbonate isolated carbon nanotubes/ polyethylene composites with controllable electrical conductivity [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138 (47): 51412.
- [27] EVGIN T, TURGUT A, HAMAOUI G, *et al.* Size effect of hybrid carbon nanofillers on the synergetic enhancement of the properties of HDPE-based nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32 (31): 315704.
- [28] ARMADA D F, RODRIGUE V G, COSTA P, *et al.* Polyethylene/poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/carbon nanotube composites for eco- friendly electronic applications [J]. *Polymer Testing*, 2022, 112: 107642.
- [29] HU C, LIAO X, QIN Q H, *et al.* The fabrication and characterization of high density polyethylene composites reinforced by carbon nanotube coated carbon fibers [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019 (121): 149-156.
- [30] WU Y, DONG C, YUAN C, *et al.* MWCNTs filled high-density polyethylene composites to improve tribological performance [J]. *Wear*, 2021 (477): 203776.
- [31] AZIZI S, FATTAHI A M, NEL W. Investigation of elastic properties of PE/CNT injected composites [J]. *International Journal of Engineering and Technology*, 2018 (7): 3330-3334.
- [32] TEBETA R T, AHMED N A, FATTAHI A M. Experimental study on the effect of compression load on the elastic properties of HDPE/SWCNTs nanocomposites [J]. *Microsystem Technologies*, 2021, 27 (9): 3513-3522.
- [33] 马连湘, 程凯, 何燕, 等. HDPE/CNTs复合材料的制备及性能研究 [J]. *塑料科技*, 2017, 45 (4): 25-30.
- [34] ARORA G, PATHAK H. Experimental and numerical approach to study mechanical and fracture properties of high-density polyethylene carbon nanotubes composite [J]. *Materials Today Communications*, 2020 (22): 100829.
- [35] CHE J, WU K, LIN Y, *et al.* Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network- network synergy [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017 (99): 32-40.
- [36] LI X, SHENG X, GUO Y, *et al.* Multifunctional HDPE/CNTs/PW composite phase change materials with excellent thermal and electrical conductivities [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021 (86): 171-179.
- [37] 马红雷. 集成电路封装用GNPs/CNTs/HDPE导热高分子复合材料的研究 [J]. *电镀与精饰*, 2018, 40 (1): 5-11.
- [38] BOZEYA A, MAKABLEH Y F, ABU-ZURAYK R, *et al.* Thermal and structural properties of high density polyethylene/carbon nanotube nanocomposites: a comparison study [J]. *Chemosensors*, 2021, 9 (6): 136.
- [39] 秦艳丽, 徐海萍, 代秀娟, 等. 改性碳纳米管/高密度聚乙烯复合材料正温度系数性能 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2018, 35 (2): 117-122.
- [40] XIANG F, WU J, LIU L, *et al.* Largely enhanced ductility of immiscible high density polyethylene/polyamide blends via nano-bridge effect of functionalized multiwalled carbon nanotubes [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22 (12): 2533-2542.
- [41] DEPAN D, KHATTAB A, SIMONEAUX A, *et al.* Crystallization kinetics of high-density and low-density polyethylene on carbon nanotubes [J]. *Polymer Crystallization*, 2019, 2 (4): e10062.
- [42] MENEZES B R C, CAMPOS T M B, MONTANHEIRO T L A, *et al.* Non-isothermal crystallization kinetic of polyethylene/carbon nanotubes nanocomposites using an isoconversional method [J]. *Journal of Composites Science*, 2019, 3 (1): 21.
- [43] HAN Z, DONG Y, TAN Z, *et al.* Study on the crystallization behaviour of polyethylene grafted onto carbon nanotubes using molecular dynamics simulation [J]. *Molecular Simulation*, 2020, 46 (17): 1390-1397.
- [44] SVENSSON S, ÅKESSON D, BOHLÉN M. Reprocessing of high-density polyethylene reinforced with carbon nanotubes [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28 (7): 1967-1973.
- [45] OKOLO C, RAFIQUE R, IQBAL S S, *et al.* Carbon nanotube reinforced high density polyethylene materials for offshore sheathing applications [J]. *Molecules*, 2020, 25 (13): 2960.

(编辑 陈红)