



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102443274 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201110281124. 8

C08J 5/18(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 21

(71) 申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿  
生研究所

地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖  
高教区若水路 398 号

(72) 发明人 靳健 李艳香

(51) Int. Cl.

C08L 101/12(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 27/16(2006. 01)

C08L 5/08(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

C08K 7/00(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

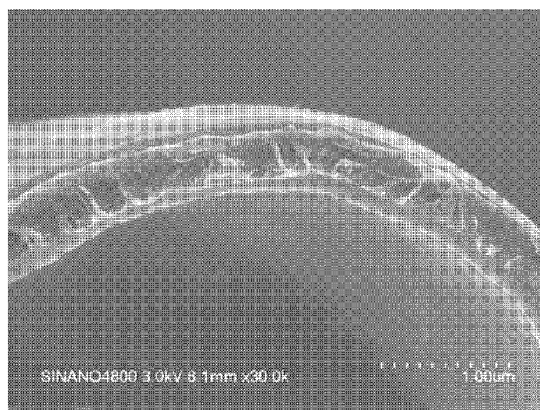
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

碳纳米管 / 高分子复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳纳米管 / 高分子复合膜及其制备方法。该复合膜包含由碳纳米管薄膜形成的骨架网络, 该骨架网络由高分子材料填充和包覆; 并且, 该复合膜的厚度可薄至一百纳米; 该复合膜的制备方法为: 取碳纳米管薄膜铺设到表面设有牺牲层的固体基板上, 再以高分子溶液浸润所述碳纳米管薄膜, 而后将固体基板水平放置, 待高分子溶液固化或干燥后, 除去牺牲层, 并将形成的碳纳米管 / 高分子复合膜从固体基板上剥离, 获得目标产品。本发明复合膜形态均一, 厚度在一百纳米到几十微米范围内可控, 透光度好, 力学强度高, 且其制备工艺简便易操作, 成本低。本发明在防静电、电磁屏蔽、微波吸收、导热传热等领域均具有广泛的应用前景。



1. 一种碳纳米管 / 高分子复合膜, 其特征在于:

所述复合膜包含由碳纳米管薄膜形成的骨架网络, 所述骨架网络由高分子材料填充和包覆;

并且, 所述复合膜的厚度在 100nm 以上, 但小于 100  $\mu$  m, 其中碳纳米管含量在 0.05-30 wt%, 高分子材料的含量在含量 70-99.95 wt%;

所述高分子材料至少选自环氧树脂、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、壳聚糖、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚丙烯和尼龙 6 中的任意一种或两种以上的组合。

2. 如权利要求 1 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 该方法为: 取厚度为 20nm-500nm 的自支撑碳纳米管薄膜铺设到表面设有牺牲层的固体基板上, 再以高分子溶液浸润所述碳纳米管薄膜, 而后将固体基板水平放置, 待高分子溶液固化或干燥后, 除去牺牲层, 并将形成的碳纳米管 / 高分子复合膜从固体基板上剥离, 获得目标产品。

3. 根据权利要求 2 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 该方法包括如下步骤:

(1) 以碳纳米管制成自支撑碳纳米管薄膜;

(2) 碳纳米管薄膜铺设到表面设有牺牲层的第一固体基底上, 再将第一固体基底在高分子溶液浸渍后取出水平放置, 至附着于第一固体基底上的高分子溶液固化或者干燥;

(3) 取能够溶解构成牺牲层的材料的溶剂将第一固体基底上的牺牲层溶解去除, 并将形成的碳纳米管 / 高分子复合膜从第一固体基底上剥离, 获得目标产品。

4. 根据权利要求 3 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)具体为: 取能够溶解构成牺牲层的材料的溶剂溶解去除第一固体基底上的牺牲层, 将形成的碳纳米管 / 高分子复合膜从第一固体基底上剥离, 再将碳纳米管 / 高分子复合膜转移至第二固体基底上, 干燥后剥离, 获得目标产品。

5. 根据权利要求 3 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)具体为: 取市售碳纳米管分散形成碳纳米管分散液, 再以多孔基板过滤该碳纳米管分散液, 在多孔基板上形成碳纳米管薄膜, 而后将碳纳米管薄膜从多孔基板上剥离, 获得自支撑碳纳米管薄膜。

6. 根据权利要求 5 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述碳纳米管分散液含有质量比为 1:10-1:300 的碳纳米管与表面活性剂, 其中碳纳米管浓度为 0.01-0.2mg/ml;

所述碳纳米管包括单壁碳纳米管;

所述表面活性剂至少选自十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠和聚氧乙烯月桂醇中的任意一种以上。

7. 根据权利要求 5 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述碳纳米管是经超声分散处理形成碳纳米管分散液的, 其中, 超声分散时间为 2-6h。

8. 根据权利要求 5 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述多孔基板至少选自微孔阳极氧化铝膜、混合纤维微孔滤膜、醋酸纤维素微孔滤膜、尼龙 6 微孔滤膜和聚醚砜微孔滤膜中的任意一种。

9. 根据权利要求 2 或 3 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述高分子溶液的浓度在 1wt%-15wt%, 所述高分子材料至少选自环氧树脂、聚偏氟乙烯、聚酰亚

胺、壳聚糖、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚丙烯和尼龙 6 中的任意一种或两种以上的组合；

并且,若所述高分子材料采用环氧树脂,则高分子溶液中同时还含有固化剂,且所述固化剂的用量为环氧树脂用量的 20wt%-50wt%；

所述环氧树脂至少选自双酚 A 环氧树脂 E-44、E-51 中的任意一种；

所述的固化剂至少选自乙二胺、二乙烯三胺、三甲基六亚甲基二胺、聚醚胺和改性聚醚胺中的任意一种。

10. 根据权利要求 2-4 中任一项所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法,其特征在于,所述牺牲层是由聚合物材料形成的,所述聚合物材料至少选自甲壳素衍生物、纤维素衍生物、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮中的任意一种。

11. 根据权利要求 4 所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法,其特征在于:所述第二固体基底至少选自硅片、聚四氟乙烯板和表面亲水改性的玻璃中的任意一种。

## 碳纳米管 / 高分子复合膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管复合材料及其制备方法,尤其涉及一种以碳纳米管膜的网络结构为支撑形成的碳纳米管 / 高分子复合膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管自发现以来,引起了学术界和产业界的极大兴趣。碳纳米管具有高比表面积和高的长径比、优良的力学和电学性能、耐强酸强碱等特性,被认为是复合材料的理想填充物。因此,用碳纳米管增强聚合物材料,或者改善聚合物材料的导电导热性能,从而扩展聚合物材料的应用领域具有重要的意义。碳纳米管增强高分子的研究颇多,但主要采用将碳纳米管分散在聚合物基质中的方法,得到的是块体材料。例如,CN 100488758C 公开了一种碳纳米管 / 环氧树脂复合材料的制备方法,将碳纳米管均匀分散在环氧树脂溶液中,经固化后得到碳纳米管 / 环氧树脂复合材料,该材料为块体材料,由于相邻碳管之间间距较大,相互接触性较差,这种方法制备的复合材料不能充分发挥碳纳米管的电学和力学性能。CN101121791B 亦公开了一种碳纳米管 / 聚合物复合材料,碳纳米管分散液的溶剂挥发后在容器底部得到碳纳米管基膜,其上倒入高分子预聚合溶液,通过聚合反应与碳纳米管基膜表层进行复合,从而得到碳纳米管 / 聚合物复合膜,这种方法制备的膜较厚,厚度 0.02-2mm。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种碳纳米管 / 高分子复合膜及其制备方法,该碳纳米管 / 高分子复合膜厚度可薄至几百纳米,可自支持,透光度较好,属轻质高强度材料,且其制备工艺简便,从而克服了现有技术中的不足。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用了如下技术方案

一种碳纳米管 / 高分子复合膜,其特征在于:

所述复合膜包含由碳纳米管薄膜形成的骨架网络,所述骨架网络由高分子材料填充和包覆;

并且,所述复合膜的厚度在一百纳米到数十微米,其中碳纳米管含量在 0.05-30 wt%,高分子材料的含量在含量 70-99.95 wt%;

所述高分子材料至少选自环氧树脂、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、壳聚糖、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚丙烯和尼龙 6 中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0005] 如上所述碳纳米管 / 高分子复合膜的制备方法为:取厚度为 20nm-500nm 的自支撑碳纳米管薄膜铺设到表面设有牺牲层的固体基板上,再以高分子溶液浸润所述碳纳米管薄膜,而后将固体基板水平放置,待高分子溶液固化或干燥后,除去牺牲层,并将形成的碳纳米管 / 高分子复合膜从固体基板上剥离,获得目标产品。

[0006] 进一步的,该方法包括如下步骤:

(1) 以碳纳米管制成自支撑碳纳米管薄膜;

(2) 碳纳米管薄膜铺设到表面设有牺牲层的第一固体基底上,再将第一固体基底在高分子溶液浸渍后取出水平放置,至附着于第一固体基底上的高分子溶液固化或者干燥;

(3) 取能够溶解构成牺牲层的材料的溶剂将第一固体基底上的牺牲层溶解去除,并将形成的碳纳米管/高分子复合膜从第一固体基底上剥离,获得目标产品。

[0007] 优选的,步骤(3)具体为:取能够溶解构成牺牲层的材料的溶剂溶解去除第一固体基底上的牺牲层,将形成的碳纳米管/高分子复合膜从第一固体基底上剥离,再将碳纳米管/高分子复合膜转移至第二固体基底上,干燥后剥离,获得目标产品。

[0008] 优选的,步骤(1)具体为:取市售碳纳米管分散形成碳纳米管分散液,再以多孔基板过滤该碳纳米管分散液,在多孔基板上形成碳纳米管薄膜,而后将碳纳米管薄膜从多孔基板上剥离,获得自支撑碳纳米管薄膜。

[0009] 所述碳纳米管分散液含有质量比为 1:10-1:300 的碳纳米管与表面活性剂,其中碳纳米管浓度为 0.01-0.2mg/ml;

所述碳纳米管包括单壁碳纳米管,但不限于此。

[0010] 所述表面活性剂至少选自十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠和聚氧乙烯月桂醇中的任意一种以上,且不限于此。

[0011] 所述碳纳米管是经超声分散处理形成碳纳米管分散液的,其中,超声分散时间为 2-6h。

[0012] 所述多孔基板至少选自微孔阳极氧化铝膜、混合纤维微孔滤膜、醋酸纤维素微孔滤膜、尼龙 6 微孔滤膜和聚醚砜微孔滤膜中的任意一种。

[0013] 所述高分子溶液的浓度在 1wt%-15wt%,所述高分子材料至少选自环氧树脂、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、壳聚糖、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚丙烯和尼龙 6 中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0014] 并且,若所述高分子材料采用环氧树脂,则高分子溶液中同时还含有固化剂,且所述固化剂用量为环氧树脂用量的 20wt%-50wt%;

所述环氧树脂至少选自双酚 A 环氧树脂 E-44、E-51 中的任意一种,且不限于此;

所述的固化剂至少选自乙二胺、二乙烯三胺、三甲基六亚甲基二胺、聚醚胺和改性聚醚胺中的任意一种,且不限于此。

[0015] 所述牺牲层是由聚合物材料形成的,所述聚合物材料至少选自甲壳素衍生物、纤维素衍生物、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮中的任意一种。

[0016] 所述第二固体基底至少选自硅片、聚四氟乙烯板和表面亲水改性的玻璃中的任意一种,且不限于此。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点在于:采用碳纳米管为成膜基元制成了碳纳米管/高分子复合膜,因碳纳米管间形成类似于高分子链缠绕的网络互穿结构,可极大地提高膜的机械强度,并充分发挥碳纳米管的导电和导热性能,故而得到的复合膜厚度可控,透光度好,强度高,并具有导电性,在抗静电、电磁屏蔽和微波吸收、导热传热领域具有潜在的应用,并且其制备方法简单易操作,成本低廉。

## 附图说明

[0018] 图 1a 和图 1b 分别是本发明实施例 1 中碳纳米管/高分子复合膜的截面和表面的

扫描电镜照片；

图 2 是本发明实施例 1 中碳纳米管 / 高分子复合膜的拉伸强度曲线图；

图 3 是本发明实施例 1 中碳纳米管 / 高分子复合膜的 I-V 曲线图；

图 4 是本发明实施例 1 中碳纳米管 / 高分子复合膜的电磁屏蔽效能曲线图。

### 具体实施方式

[0019] 下面结合附图及若干较佳实施例对本发明的技术方案做进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于以下实施例的内容。

[0020] 实施例 1 本实施例的技术方案为:称 3mg 碳纳米管和 100mg 十二烷基苯磺酸钠,加入 60ml 水,超声分散 2-6 小时,优选 3 小时,离心,保留上清液;取上清液(即碳纳米管分散液)通过混合纤维多孔滤膜抽滤成碳纳米管膜,然后将多孔滤膜溶解,得到自支持的碳纳米管膜,用水反复洗涤,洗去表面活性剂。

[0021] 取环氧树脂 E-44 和固化剂聚醚胺按 5:2 的质量比溶解在丙酮中,制备成 2wt% 的环氧树脂预固化液。

[0022] 在玻璃片上旋涂一层壳聚糖膜作为牺牲层,干燥后将前述碳纳米管膜铺展于其上,晾干,然后将铺有碳纳米管膜的玻璃片浸在上述环氧树脂预固化液中,而后取出室温固化 24 小时,然后浸泡在 1wt% 的醋酸水溶液中,溶掉壳聚糖牺牲层,并用醋酸溶液反复洗涤,洗去牺牲层,得到的碳纳米管 / 环氧树脂复合膜自动铺展于水面上,再用水反复洗涤,最后用聚四氟乙烯板将复合膜捞起,待自然干燥后,小心揭起,得到自支持的碳纳米管 / 环氧树脂复合膜。

[0023] 参阅图 1a- 图 4,该复合膜的厚度 480nm,抗拉强度为 117.5 MPa,模量 4.2 GPa,电导率 95.5 S·cm。

实施例 2 本实施例的技术方案为:称 3mg 碳纳米管,200mg 十二烷基磺酸钠,加入 30ml 水,超声分散 5 小时,离心,保留上清液,取上清液通过阳极氧化铝微孔滤膜抽滤成碳纳米管膜,然后将多孔滤膜溶解,得到自支持的碳纳米管膜,用水反复洗涤,洗去表面活性剂。

[0024] 取环氧树脂 E-51 和三甲基六亚甲基二胺按 3:1 的质量比溶解在乙醇中,制备成 3wt% 的环氧树脂预固化液。

[0025] 在玻璃片上旋涂一层醋酸纤维膜作为牺牲层,待干燥后将碳纳米管膜铺展于其上,晾干,然后将铺有碳纳米管膜的玻璃片浸在上述环氧树脂预固化液中,而后取出室温固化 24 小时,然后浸泡在丙酮中,溶掉醋酸纤维素层,将复合膜从玻璃片上剥离下来,用丙酮反复洗涤,最后用聚四氟乙烯板将复合膜捞起,待自然干燥后,小心揭起,得到自支持的碳纳米管 / 环氧树脂复合膜,该复合膜的形态和性能与实施例 1 相近。

[0026] 实施例 3 本实施例的技术方案为:称 3mg 碳纳米管,60mg 聚氧乙烯月桂醇,加入 100ml 水,超声分散 4 小时,离心,保留上清液,取上清液通过聚醚砜微孔滤膜抽滤成碳纳米管膜,然后将多孔滤膜溶解,得到自支持的碳纳米管膜,用水反复洗涤,洗去表面活性剂。

[0027] 取聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解在 N- 甲基吡咯烷酮中制备成 5wt% 的 PVDF 溶液。

[0028] 在玻璃片上旋涂一层壳聚糖膜作为牺牲层,待干燥后将碳纳米管膜铺展于其上,晾干,然后将铺有碳纳米管膜的玻璃片浸在 PVDF 中,取出,60°C 真空干燥。然后浸泡在 1wt% 的醋酸水溶液中,溶掉壳聚糖牺牲层,并用醋酸溶液反复洗涤,洗去牺牲层,得到的碳纳米

管 /PVDF 复合膜自动铺展于水面上,再用水反复洗涤。最后用亲水改性的玻璃将复合膜捞起,待自然干燥后,小心揭起,得到自支持的碳纳米管 /PVDF 复合膜,该复合膜形态和性能与实施例 1-2 相近。

[0029] 实施例 4 本实施例的技术方案为:称 3mg 碳纳米管,30mg 十二烷基磺酸钠,加入 100ml 水,超声分散 6 小时,离心,保留上清液,取上清液通过阳极氧化铝微孔滤膜抽滤成碳纳米管膜,然后将多孔滤膜溶解,得到自支持的碳纳米管膜,用水反复洗涤,洗去表面活性剂。

[0030] 将壳聚糖溶解在 1wt% 的醋酸水溶液中配成 2wt% 的壳聚糖溶液。

[0031] 在玻璃片上旋涂一层聚乙烯醇膜作为牺牲层,待干燥后将碳纳米管膜铺展于其上,然后将铺有碳纳米管膜的玻璃片浸在上述壳聚糖溶液中,取出,自然晾干。然后浸泡在水中,溶掉聚乙烯醇牺牲层,并用水反复洗涤,得到的碳纳米管 / 壳聚糖复合膜自动铺展于水面上。最后用硅片将复合膜捞起,待自然干燥后,小心揭起,得到自支持的碳纳米管 / 壳聚糖复合膜,该复合膜的形态和性能与实施例 1-3 相近。

[0032] 实施例 5 本实施例的技术方案为:称 3mg 碳纳米管,100mg 十二烷基磺酸钠,加入 30ml 水,超声分散 5 小时,离心,保留上清液,取上清液通过阳极氧化铝微孔滤膜抽滤成碳纳米管膜,然后将多孔滤膜溶解,得到自支持的碳纳米管膜,用水反复洗涤,洗去表面活性剂。

[0033] 将聚酰亚胺溶解在 N- 甲基吡咯烷酮中配制成 10wt% 的聚酰亚胺溶液。

[0034] 在玻璃片上旋涂一层聚乙烯吡咯烷酮膜作为牺牲层,待干燥后将碳纳米管膜铺展于其上,然后将铺有碳纳米管膜的玻璃片浸在上述聚酰亚胺溶液中,取出,60℃ 真空干燥。然后浸泡在水溶液中,溶掉聚乙烯吡咯烷酮牺牲层,并用水反复洗涤。最后用硅片将复合膜捞起,待自然干燥后,小心揭起,得到自支持的碳纳米管 / 聚酰亚胺复合膜,该复合膜的形态和性能与实施例 1-4 相近。

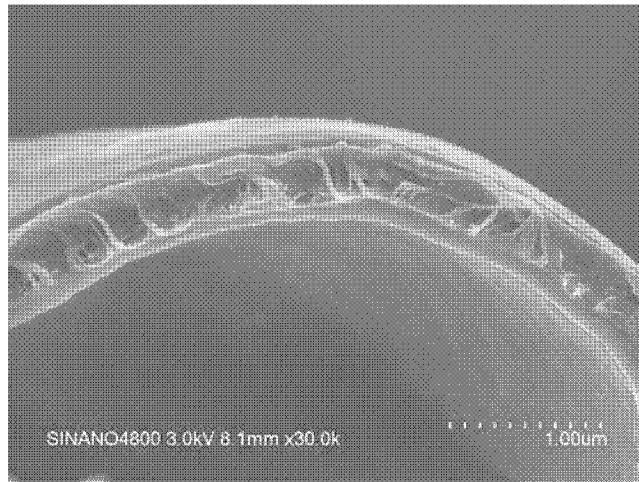


图 1a

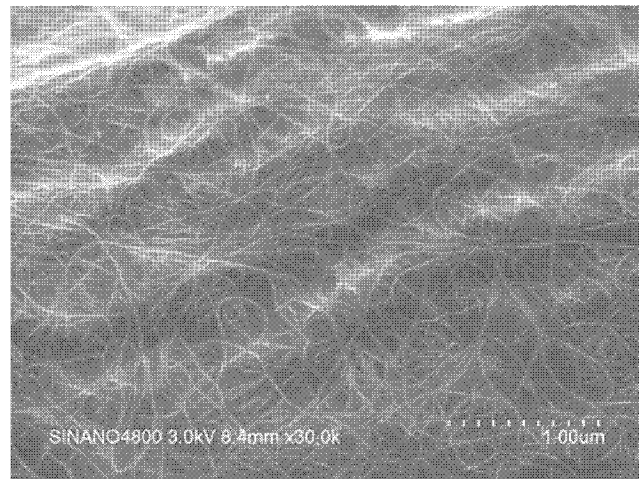


图 1b



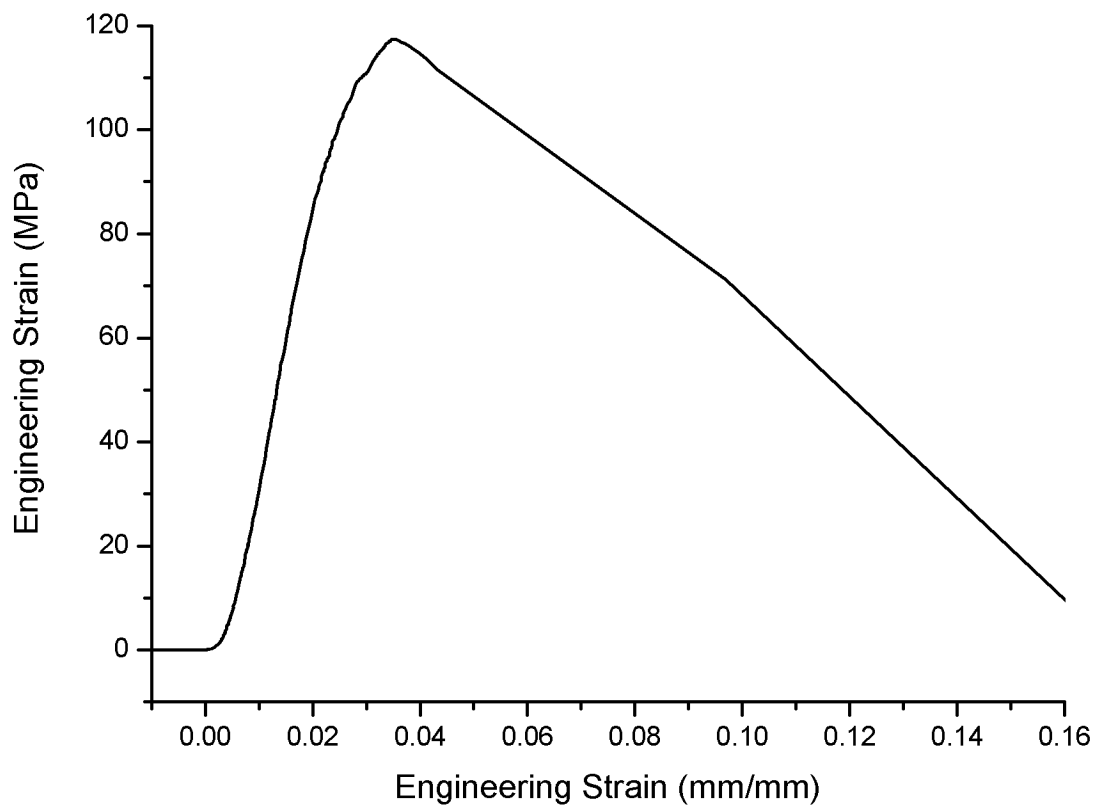


图 2

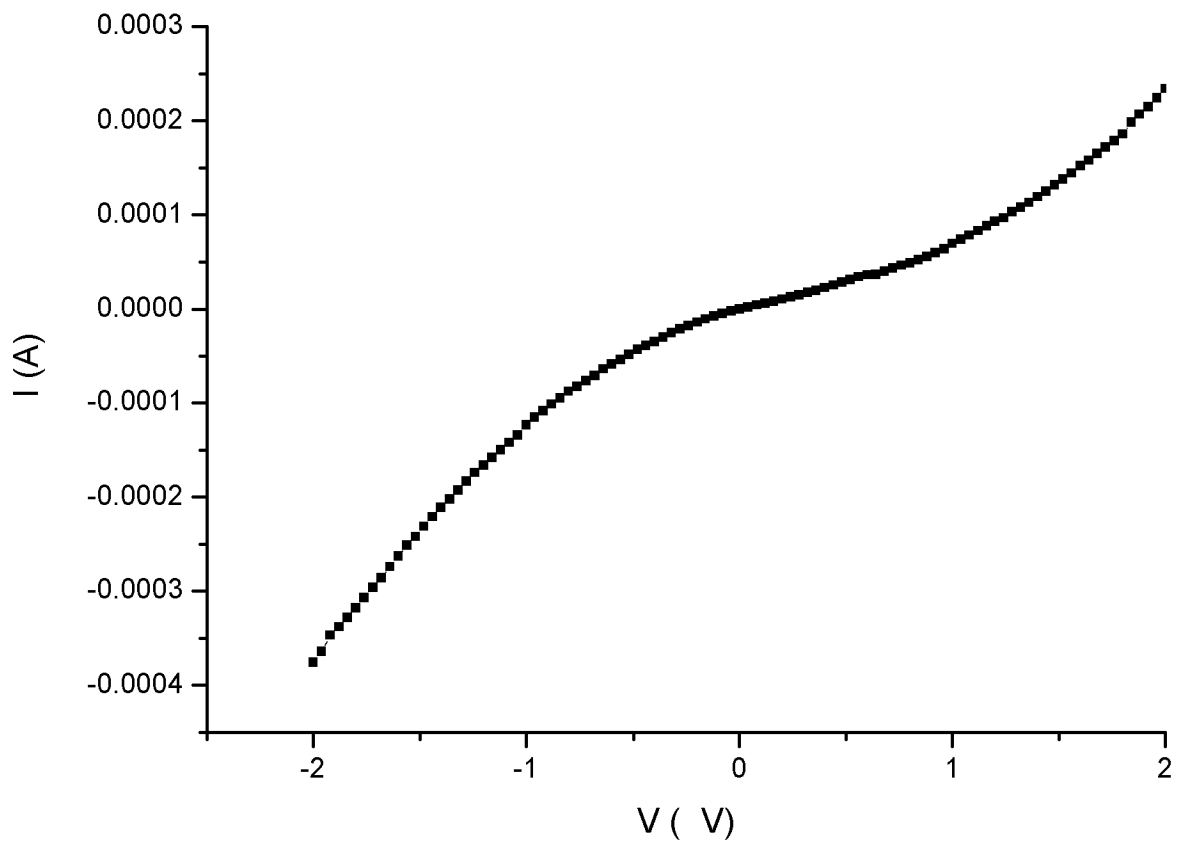


图 3

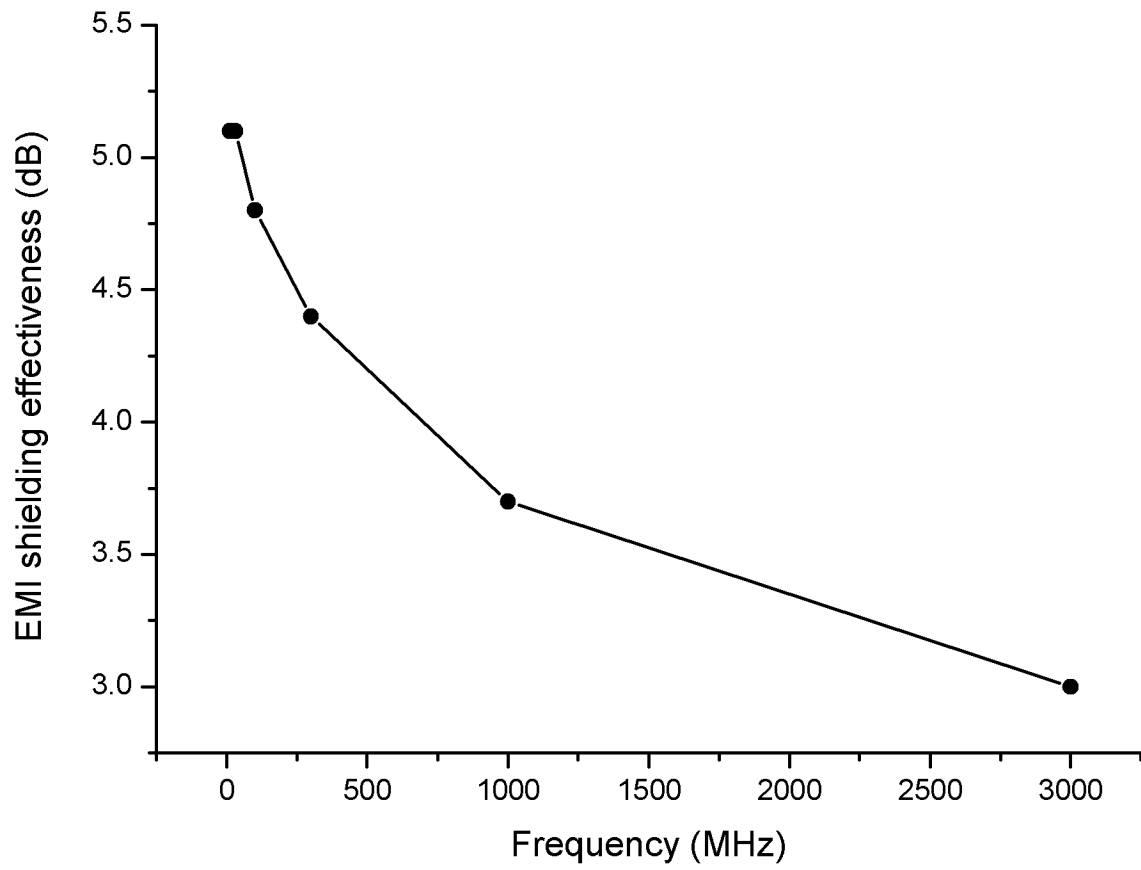


图 4