

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.007

自组装 ANFs/GO 复合薄膜的结构与纳米压痕力学性能

许烨^{1,2}, 杨生荣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 将氧化石墨烯 (GO) 在氢氧化钾 / 二甲基亚砷中分散并与对位芳纶聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 聚阴离子分散液混合得到稳定分散的复合分散液, 将该复合分散液通过去离子水处理并利用自组装方法制备由直径为 40 nm 左右的高长径比芳纶纳米纤维 (ANFs) 和表面无羧基、羟基含量相对增多的部分脱氧 GO (DGO) 组成的复合薄膜。对系列复合薄膜进行电子显微镜观察和光谱学分析发现 ANFs 与 DGO 间通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用紧密结合形成多层结构。采用纳米压痕技术测试旋涂自组装方法制备的薄膜的微观力学性能, 发现薄膜弹性模量和纳米硬度在 GO 用量为 PPTA 质量的 1.5% 时, 分别达到了 32 GPa 和 1.5 GPa, 较未加 GO 的 ANFs 提升了 104% 和 87.5%, 表明 ANFs 与 GO 形成的 DGO 之间具有较强的协同增强作用。这种具有高硬度、高弹性模量的新型复合材料有望在个体防护、船壳材料、航空航天等领域发挥重要作用。

关键词: 芳纶; 石墨烯; 复合; 薄膜; 自组装; 结构; 纳米压痕; 力学性能

中图分类号: TQ342.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0035-07

Structure and Nanoindentation Mechanical Properties of Self-assembly Aramid Nanofibers / Graphene Oxide Composite Films

Xu Ye^{1,2}, Yang Shengrong¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) dispersed in KOH/DMSO was mixed with poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) poly-anions to form stable composite dispersions, then the composite dispersions were treated with deionized water to produce composite films comprised of high aspect ratio aramid nanofibers (ANFs) with about 40 nm diameter and partial deoxygenation GO (DGO) containing relative high content of hydroxy and little carboxyl on GO surface through self-assembly method. The results of electron microscopy observation and spectroscopic analysis of the series of composite films reveal that the ANFs and DGO with closeness interfacial adhesion are tightly bonded by hydrogen bonding and $\pi-\pi$ stacking to form a multilayer structure. The micro mechanical properties of the composite films prepared by spin coating self-assembly method were measured by nanoindentation technique. The results show that the modulus and nano-hardness is up to 32 GPa and 1.5 GPa respectively when the content of GO is 1.5% of PPTA mass and increases by 104% and 87.5% compared with ANFs without adding GO, which implies a dominated synergetic enhancement effects of ANFs and DGO generated by GO. This new nanocomposite with excellent property combination of higher modulus and hardness is expected to play an important role in body armor, boathull material, aerospace and other fields.

Keywords: aramid; graphene; composite; film; self-assembly; structure; nanoindentation; mechanical property

芳香族聚酰胺纤维 (芳纶纤维) 是一种新型的高强度合成纤维, 其分子链在纤维轴方向上高度取向的特殊结构决定了它具有优异的力学、耐高温、耐酸碱等优良性能 (拉伸弹性模量可达 200 GPa, 拉伸强度 3.6 GPa, 比强度 2514, 连续使用温度达 205℃), 在个体防护、高温过滤、摩擦密封材料等复合材料领域有着广泛的应用^[1]。对芳纶纤维进行表面原纤化处理得到的浆粕短纤维具有巨大的比表面积 (纤维长度 0.5 ~ 1 mm, 比表面积 7 ~ 11 m²/g),

且比芳纶纤维具有更加优良的加工性能, 使其大量应用于竞赛船帆、防弹衣和树脂增强材料^[2]。然而芳纶纤维昂贵的生产成本和目前国际技术壁垒造成的国内优质产能不足严重限制了其在工业生产中的应用^[3], 因此现阶段开拓芳纶纤维加工工艺并制备新型芳纶复合材料就显得尤为重要和紧迫。

联系人: 杨生荣, 研究员, 博士生导师, 主要从事摩擦材料与技术研究

收稿日期: 2017-02-21

Yang Ming 等^[4]使用超碱溶液[氢氧化钾(KOH)/二甲基亚砷(DMSO)]溶解 Kevlar®49 浆粕得到长度 10 μm 左右,直径可控(3~30 nm)的高长径比芳纶纳米纤维(ANFs),并通过层层自组方法制备出高强度均质高分子薄膜,其由纳米压痕技术测试的弹性模量(以下简称弹性模量)和纳米硬度(以下简称硬度)分别达到 9 GPa 和 0.5 GPa。在此新型工艺基础上,Zhu Jiaqi 等^[5]和 Cao Keqin 等^[6]以 ANFs 作为聚合物基体构筑的 ANFs/碳纳米管复合材料,弹性模量(36 GPa)比 ANFs 提升将近 3 倍。氧化石墨烯(GO)因其优异的力学、热、电性能近年来被广泛用来增强聚合物得到性能超常的聚合物/GO 纳米复合材料^[7-9]。但是目前以 ANFs 作为基体相以 GO 作为分散相的聚合物纳米复合材料仍鲜有研究。

笔者通过溶液共混法制备 ANFs/GO 复合薄膜。首先对 GO 表面的官能团进行改性以获得能够稳定分散的 GO 和芳纶纤维的混合液,然后用旋涂自组方法和真空抽滤自组方法制备系列 GO 含量的 ANFs/GO 复合薄膜,并运用纳米压痕技术测试薄膜的微观力学性能。同时,借助光谱学来探究 GO 与 ANFs 之间存在的相互作用,并且运用电子显微镜技术详细地展示了薄膜的微观形貌和两者紧密的界面接触。

1 实验部分

1.1 主要原料

微粉石墨:325 目,青岛恒胜石墨有限公司;

Kevlar®49 浆粕:杜邦公司;

浓硫酸(浓度 95%~98%)、无水乙醇、KOH、过硫酸钾、五氧化二磷、DMSO、双氧水(H_2O_2 , 浓度 30%):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA):重均分子量 200 000~350 000,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

聚偏二氟乙烯微孔滤膜:直径 5 cm,孔径 0.45 μm ,上海兴亚净化材料厂。

1.2 主要设备及仪器

旋涂仪:VCT-100 型,合肥科晶材料技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IFS 66 v/S 型,德国 Bruker 公司;

紫外-可见光谱(UV-vis)仪:U-2000 型,日本日立公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/MAX 2400 型,日本理学公司;

共焦显微拉曼光谱仪:inVia 型,英国雷尼绍公司;

原子力显微镜(AFM):Nanoscope IIIa 型,美国 Veeco 公司;

高分辨 X 射线光电能谱仪(XPS):ESCALAB™ 250Xi 型,赛默飞世尔公司;

冷场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM-6701F 型,日本电子株式会社;

高分辨透射电子显微镜(HRTEM):JEOL JEM-2100x 型,日本电子株式会社;

原位纳米力学测试系统:TI950 型,美国海思创公司。

1.3 分散液制备

采取改进的 Hummers 氧化法得到 GO 粉末^[10]。将 1 g GO 和 1.5 g KOH 加入到 500 mL DMSO 中,室温磁力搅拌 48 h 得到 GO 分散液,GO 浓度为 2 mg/mL。

将 1 g Kevlar®49 浆粕和 1.5 g KOH 加入到 500 mL DMSO 中,室温密封条件下磁力搅拌 1~2 周直到形成暗红色聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)分散液,浓度 2 mg/mL。该分散液必须隔绝水汽以避免凝胶化聚沉。

1.4 ANFs/GO 复合薄膜制备

PPTA/GO 复合分散液制备:将 GO 用量定义为 PPTA 质量的百分数,取 0%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%,按不同 GO 用量将 GO 分散液分别加入 PPTA 分散液中,磁力搅拌 24 h 制得 PPTA/GO 复合分散液备用。

真空抽滤自组(VASA)方法制备薄膜:用注射器抽取 10 mL 上述的复合分散液,分 10 次加压快速射入高速搅拌的含有大量去离子水(100 mL 左右)的真空抽滤装置漏斗中,经去离子水处理及真空抽滤后得到薄膜,将薄膜用去离子水冲洗后在 80℃ 下恒温 24 h 后冷却至室温备用,将制得的薄膜记为 VASA 薄膜,其主要用于 FTIR 测试和 SEM 表征。

旋涂自组(SCSA)方法制备薄膜:将食人鱼溶液(由浓度为 98% 的浓硫酸与 30% 的 H_2O_2 组成,两者体积比为 3/1)清洗过的载玻片(25.4 mm × 25 mm × 1.2 mm)彻底水洗后浸入浓度为 1% 的 PDDA 水溶液浸泡 1 min,去离子水冲洗 2 min 后氮气吹干,用注射器吸取复合分散液按照 4 000 r/

min+10 s 和 6000 r/min+20 s 的程序旋涂,将旋涂后的载玻片用去离子水处理后氮气吹干,重复 100 次得到 2~5 μm 厚度的 ANFs/GO 复合薄膜,记为 SCSA 薄膜,然后放在 50℃ 真空烘箱烘干后室温平衡 24 h 后备用。

SCSA 薄膜退火处理:将上述制得的 SCSA 薄膜置于真空烘箱中以 3℃/min 的升温速率加热至 200℃,保持 2 h 后自然降温得到退火后的 SCSA 薄膜。

1.5 测试与表征

FTIR 测试:采用透过测试方法,利用 FTIR 仪表征各样品的结构。

UV-vis 测试:将 1 mL 分散液滴入去离子水,搅拌均匀后以纯水作参比进行测试。

XRD 测试:采用广角模式,将粉末压入铅玻璃槽测试。

拉曼光谱测试:室温下采用 633 nm 波长,波数范围 300~3200 cm^{-1} ,分辨率 1 cm^{-1} ,将样品滴至人鱼溶液处理的硅片表面,去离子水清洗、室温烘干后测试,用 LabSpec 5 软件进行基线、非线性降噪和拟合。

AFM 测试:制样方法同拉曼光谱测试,用 AFM 表征样品微观形貌。

XPS 测试:将样品用双面胶粘到铝托表面,并用刮刀压平后进行测试。

SEM 表征:将样品喷金以增加导电性,用 FESEM 观察样品的微观形貌并拍照。

TEM 表征:将 ANFs 分散液滴在微栅上面,然后用水清洗后室温真空干燥 24 h,用 HRTEM 观察并拍照。

纳米压痕力学性能测试:采取准静态测试方法,根据卸载曲线获得 SCSA 薄膜的弹性模量 E 和硬度 H 。为避免基底与表面效应影响,选取压入深度为膜厚的 1/10~1/5(旋涂薄膜试样膜厚 2 μm 左右,故选取 200 nm 压入深度测试)。用光学显微镜确定平滑的表面区域,选定 1 mm^2 左右区域 5 个,每个区域不同点测试 6 次,总计 30 个数据,统计算出标均值和偏差,此为残余弹性模量。再根据 Oliver-Pharr 方法计算薄膜弹性模量 $E_s^{[1]}$,如式(1)所示。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (1)$$

式中: E_r ——压头塑性变形引起的残余弹性模量;

E_s, ν_s, E_i, ν_i ——薄膜和压头的弹性模量与泊松比。

E_i 取 1.14 GPa, ν_i 取金刚石泊松比为 0.07,薄膜 ν_s 为 0.25^[4]。

硬度 H 由式(2)定义并计算:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

式中: $P_{\max}$ ——压头压入过程中最大受力;

A ——压头在样品上投影面积^[12]。

2 结果与讨论

2.1 GO 表面官能团的改性与 ANFs 的制备

GO 若直接加入 PPTA 阴离子溶液会破坏溶液的电荷平衡而导致分散液的团聚。因此首先通过 KOH 使 GO 表面羧酸根成盐 (R-COO-K^+) 被 DMSO 溶剂化,这样再和 PPTA 混合就不会破坏原有体系电荷平衡,同时溶剂中大量被 KOH 极化了的 DMSO 会将 PPTA 分子链包围,这样在强大的静电斥力和位阻效应下,邻近 GO 片层之间的接触受到阻挡,从而形成了可以稳定存在数周而不发生明显沉淀的分散液。当该分散液经去离子水处理(即水化)后,GO 表面的官能团进一步发生变化形成了部分脱氧 GO (DGO)。

图 1 为 GO 与 DGO 的 C1 s XPS 拟合谱图(图 1 中的百分数为各基团的相对含量,其为原子百分数),图 2 为 GO 与 DGO 的 FTIR 谱图,图 3 为 GO 与 DGO 的 XRD 谱图。

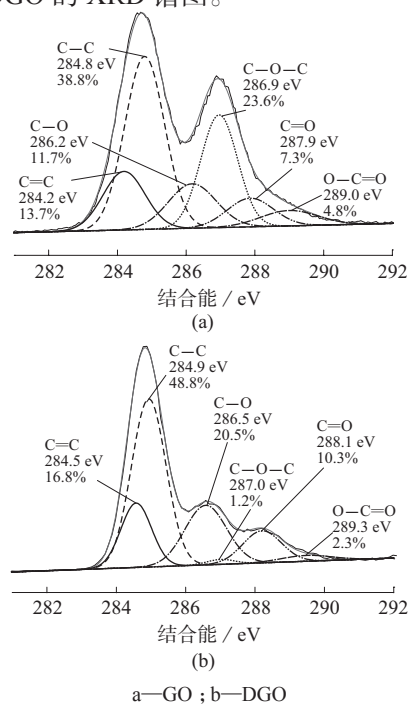


图 1 GO 与 DGO 的 XPS 拟合谱图

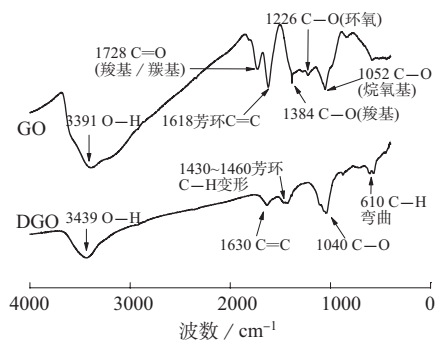


图2 GO与DGO的FTIR谱图

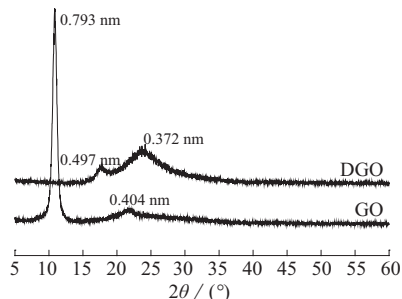
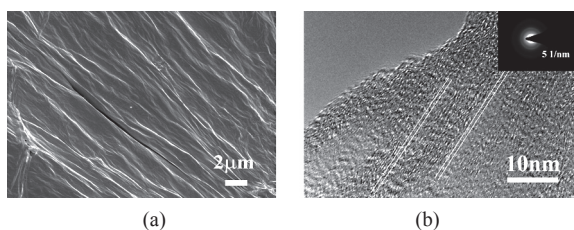


图3 GO与DGO的XRD谱图

由图1a和图1b可以看到, C—O—C 相对含量由 23.6% 减少为 1.2%; 由图2可以看到, 1728 cm^{-1} 处的羧基/羰基特征吸收峰消失, 1226 cm^{-1} 处的环氧基团特征吸收峰消失。以上表明 GO 的羧酸根和环氧基团已被消去, 说明 GO 被部分还原 (即碱处理之后进一步水化得到了 DGO), 这与 XRD 中层间距的变化 [图3中 (001) 晶面间距由 0.793 nm 减小为 0.497 nm] 一致。另外 XPS 谱图中 C—O 的含量由 11.7% 升高到 20.5%, 即羟基相对增多, 说明水化导致环氧基团开环生成了部分羟基。

图4为 DGO 表面形貌的 SEM 及 TEM 照片。图4a显示 DGO 表面有大量的卷曲褶皱, 并且在较大尺度上取向, 这是由于片层边缘 sp^2C 结构的复原 (见图4b中局部规整的晶格条纹) 使层间的范德华力和 $\pi-\pi$ 堆叠作用相对增强, 从而引起 DGO 产生了上述形貌。

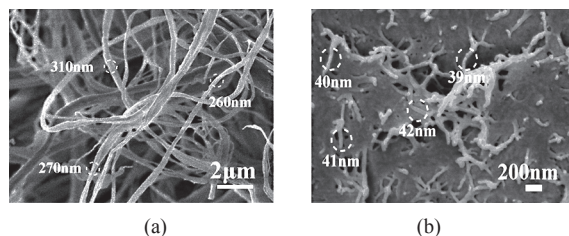
图5为芳纶浆粕和 PPTA 分散液经水化后形



a—SEM 照片; b—TEM 照片

图4 DGO 表面形貌的 SEM 及 TEM 照片

成的 ANFs 的 SEM 照片。由图5可以看出, ANFs 的直径已经由芳纶浆粕的 $250\sim 300\text{ nm}$ 减少到 40 nm 左右, 由于旋涂工艺不会改变纤维的直径, 说明薄膜中 ANFs 已制备成功。同时发现, ANFs 中纤维的互相缠绕变得更加明显, 说明制得的 ANFs 相比芳纶浆粕变得更加柔顺。



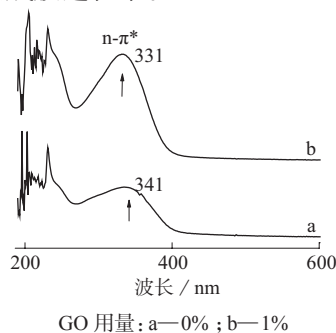
a—芳纶浆粕; b—ANFs

图5 芳纶浆粕和 ANFs 的 SEM 照片

2.2 GO 与 ANFs 之间相互作用研究

GO 在复合分散液中经水洗形成 DGO 后, 其与 ANFs 之间能否形成强的相互作用力是决定薄膜性能的重要因素。

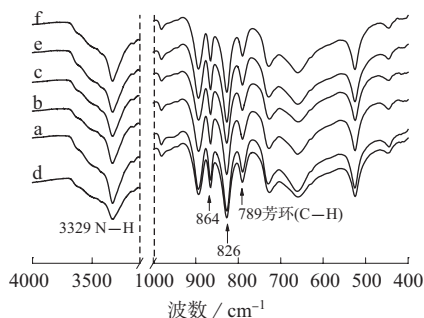
图6示出 GO 用量分别为 0% 及 1% 时的 PPTA/GO 复合分散液水化后的 UV-vis 谱图。图6中复合分散液的 $n-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰由 341 nm 蓝移至 331 nm , 这是由 PPTA 分子上肽键氧受到氢键的诱导从而使羰基极性增大引起的 (在低波长处的乱峰是溶液中的 DMSO 引起), 说明氢键作用力存在于凝胶成膜过程中。



GO 用量: a—0%; b—1%

图6 不同 GO 用量的 PPTA/GO 复合分散液水化后的 UV-vis 谱图

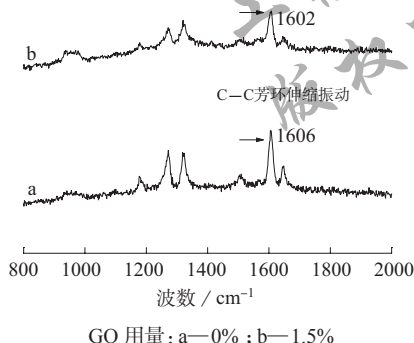
图7为不同 GO 用量的 VASA 薄膜的 FTIR 谱图。图7中红外低频区典型的对位取代芳环 C—H 变形振动并没有明显的吸收强度和波数变化, 而高频区的 3329 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动却随 GO 用量的变化发生了明显的宽化, 有力地证明了复合薄膜中存在着随 GO 用量变化的氢键作用力, 其中在 GO 用量为 1.5% 时候 N—H 伸缩振动峰宽化最明显, 而其它用量的峰宽变化微弱, 说明复合材料中的氢键变化作用存在一个阈值。



GO 用量: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—1.5%; e—2%; f—2.5%

图 7 不同 GO 用量的 VASA 薄膜的 FTIR 谱图。

拉曼光谱是测定材料结构中缺陷与电荷转移的有效手段,化学掺杂和化学环境的变化会导致 G 带的频移^[13]。从结构上看,ANFs 上的芳环与石墨烯中大量共轭结构有可能形成 $\pi-\pi$ 堆叠作用。对石墨烯来说,外来 π 电子给体引入会导致 G 带往低频移动,而 π 电子受体的引入则导致其向高频移动^[14-15]。图 8 示出 GO 用量分别为 0% 及 1.5% 时的 SCSA 薄膜的拉曼光谱谱图。由图 8 可以看到在 1600 cm^{-1} 处左右的芳环 C—C 伸缩振动吸收峰随着 GO 的引入发生了 4 cm^{-1} 红移, Zhu Jiaqi 等^[5]认为这是石墨烯引入的 π 电子与芳纶苯环发生了 $\pi-\pi$ 共轭作用而导致频移^[5]。

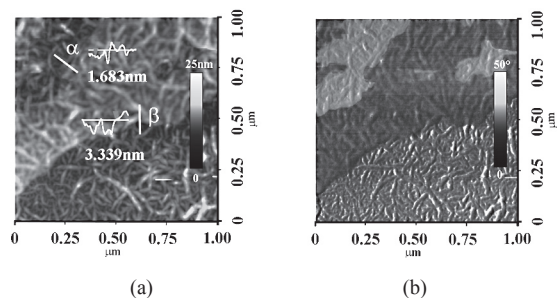


GO 用量: a—0%; b—1.5%

图 8 不同 GO 用量的 SCSA 薄膜的拉曼光谱谱图

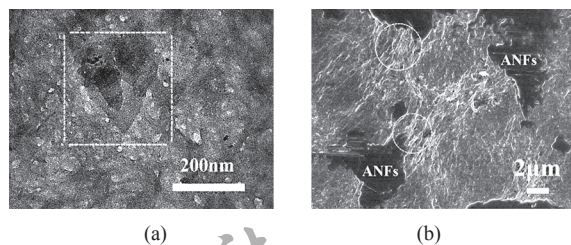
图 9 示出 PPTA/GO 复合分散液水化后在硅片表面的 AFM 高度图与相图。从图 9a 能够直观看到大量纤维随机紧密粘附在石墨烯表面,图中 α , β 处截面的厚度分别为 1.683 nm 和 3.339 nm ,这可能是几层石墨烯过渡区域,各层异质表面性能不同导致了图 9b 中相图明显的对比度差别^[16]。

图 10 示出 PPTA/GO 复合分散液水化后的 TEM 照片和相应的 VASA 薄膜的 SEM 照片。图 10a 矩形虚线框内为镶嵌在 ANFs 的 DGO 片层。从图 10b 可看出 DGO 表面的褶皱能够诱导纤维在其表面取向生长成片层结构。ANFs 片层结构表面规整光滑粗糙度很低,图 10b 中白色圆圈过渡区域



a—高度图; b—相图

图 9 PPTA/GO 复合分散液水化后的 AFM 高度图与相图



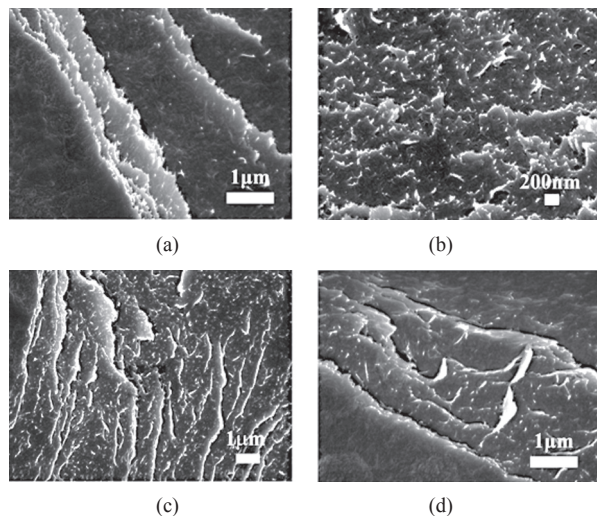
a—TEM 照片; b—SEM 照片

图 10 PPTA/GO 复合分散液水化后的 TEM 照片和相应的 VASA 薄膜的 SEM 照片

显示 DGO 片层与纤维结合紧密,这说明 DGO 表面特殊的褶皱形貌为 ANFs 在其表面凝聚生长成片状结构提供了合适的粗糙度支持。

2.3 复合薄膜表面纳米压痕力学性能

图 11 示出不同 GO 用量下 SCSA 薄膜退火前的 SEM 照片。



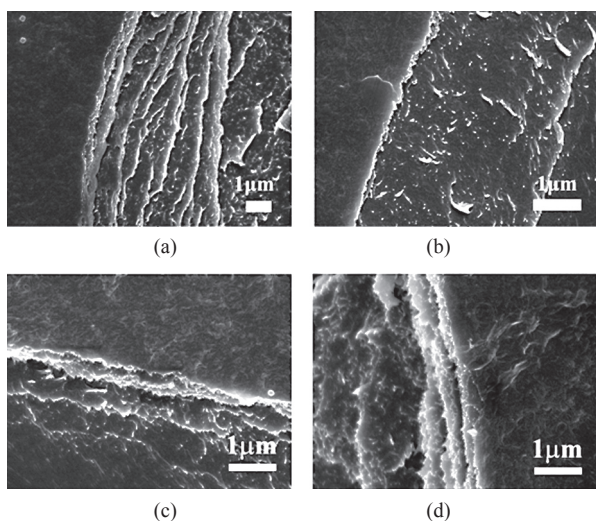
GO 用量: a—0%; b—0.5%; c—1.5%; d—2%

图 11 不同 GO 用量下 SCSA 薄膜退火前的 SEM 照片

由图 11 可以看出,随着 GO 用量的增加, DGO 片层边缘纤维树突状伸出逐渐减少而变得光滑,这说明 DGO 特殊的片层结构以及与纤维的强烈相互作用对边缘纤维的运动有一定的约束作用,使纤维倾向于向边缘内部收缩(如图 11b 所示),降低自身

过高表面能,并且通过边层翘起的方式释放边缘应力(如图11c所示)。然而,在高含量时候这种过强的收缩作用反而引起片层的剥落(如图11d所示)。

图12示出不同GO用量下SCSA薄膜退火后的SEM照片。



GO用量: a—0%; b—0.5%; c—1.5%; d—2%

图12 不同GO用量下SCSA薄膜退火后的SEM照片

由图12可以看出,退火后边缘的绒状纤维突出发生了粘连呈现出更加完整的片层结构并且临近层间比原来更加致密,这有可能是退火释放掉了薄膜过多的内应力而导致的。片层的增多则体现了ANFs具有和石墨烯类似的二维结构,这种结构上的匹配更利于和石墨烯在多尺度上的紧密结合。总之,两相之间界面状态和退火带来的界面相结合强度的变化将会对复合材料的性能产生重大影响^[17]。

图13为不同GO用量下SCSA薄膜退火前后的弹性模量和硬度。

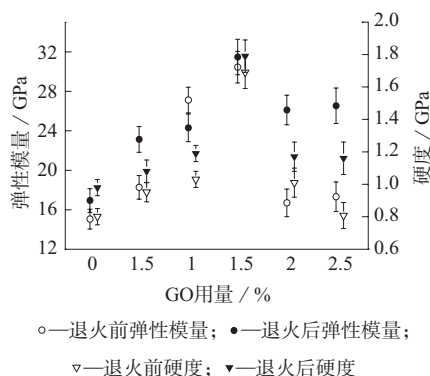


图13 不同GO用量下SCSA薄膜退火前后的弹性模量和硬度

由图13可以看出,随着GO用量的提升,薄膜的弹性模量和硬度均呈上升的趋势,当GO用量为1.5%时弹性模量和硬度均最大,分别为32 GPa和

1.5 GPa,比ANFs分别提升了104%和87.5%,其弹性模量超过GO纸(20 GPa)并接近还原GO(即RGO)纸(32.3~40 GPa)和质量分数为2.5%的碳纳米管增强芳纶的弹性模量(35 GPa)^[5,18]。然而高GO用量引起的纤维片层的剥落却导致GO用量为2%及2.5%时的性能变差。除GO用量为1%的情况外,其它用量下200℃的退火处理均可使薄膜的性能得到提升,这是因为退火处理带来的DGO的进一步还原形成了更高强度的石墨烯^[19]和更加规整的层状结构(图12c和图12d)。GO用量为1.5%的薄膜退火前后性能变化最不明显,可能原因是GO用量为1.5%时,薄膜中DGO与ANFs之间的氢键相互作用力是薄膜性能提高的主因,而退火过程中的热处理对这种氢键相互作用力有一种破坏作用,导致薄膜退火后的性能提升很小。然而此处性能提升幅度远高于其它GO用量意味着该点附近极有可能存在一个阈值,通常在阈值附近性能往往会有剧烈的变化^[20],这与上述FTIR分析显示阈值存在于GO用量为1.5%时是一致的。总之,退火处理对层状结构的保持(图12d)以及石墨烯对纤维片层的约束作用能够抵消高GO用量下薄膜中的DGO剥脱片层引起的性能下降(图11d),与此同时,薄膜中DGO和ANFs之间相似的层状结构以及大量的相互作用位点能够实现协同增强效果,从而最终使得复合材料的性能得到了明显的提升。

3 结论

(1) 利用KOH/DMSO碱性溶液分别将GO及芳纶浆粕进行分散制得GO分散液和PPTA分散液,将两种分散液经搅拌混合后制得稳定的复合分散液;采用旋涂自组装方法将复合分散液经水化得到了用于纳米压痕测试的SCSA复合薄膜,复合薄膜中ANFs的直径在40 nm左右,GO则部分被还原为DGO。

(2) FTIR, UV-vis和拉曼光谱分析表明ANFs和DGO之间的主要作用是氢键和 $\pi-\pi$ 堆叠;纳米压痕测试结果显示SCSA复合薄膜弹性模量和硬度在GO用量为1.5%时达到最大,相比ANFs分别提升了104%和87.5%。

(3) 大量的形貌结构分析证明由DGO和ANFs之间紧密的层状结构和两者之间良好的分散相容性以及维度匹配导致的协同增强作用是实现薄膜优良力学性能的决定因素。

参考文献

- [1] 朱传涛,张曙光,林荣. 我国芳纶技术发展现状[J]. 化工新型材料,2014,42(1):4-6.
Zhu Chuantao, Zhang Shuguang, Lin Rong. Technology development status of aramid fiber in home[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1):4-6.
- [2] 张素凤,张美云,刘文,等. 芳纶/浆粕结构及界面性能研究进展[J]. 合成纤维工业,2010,33(5):42-45.
Zhang Sufeng, Zhang Meiyun, Liu Wen, et al. Research progress in structure and interfacial property of aramide fiber / pulp[J]. Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(5):42-45.
- [3] 汤伟,王瑞岭. 对位芳纶纤维的研究与应用进展[J]. 化工新型材料,2010,38(7):43-45.
Tang Wei, Wang Ruiling. Research review on p-aramid fiber[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(7):43-45.
- [4] Yang Ming, Cao Keqin, Sui Lang, et al. Dispersions of aramid nanofibers: A new nanoscale building block[J]. ACS Nano, 2011, 5:6945-6954.
- [5] Zhu Jiaqi, Cao Wenxin, Yue Mingli, et al. Strong and stiff aramid nanofiber / carbon nanotube nanocomposites[J]. ACS Nano, 2015, 9:2489-2501.
- [6] Cao Keqin, Siepermann C P, Yang Ming, et al. Reactive aramid nanostructures as high-performance polymeric building blocks for advanced composites[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23:2072-2080.
- [7] Xin Guoqing, Yao Tiankai, Sun Hongtao, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers[J]. Science, 2015, 349:1083-1087.
- [8] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442:282-286.
- [9] Kuilla T, Bhadra S, Yao Dahu, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35:1350-1375.
- [10] Liu Jinbin, Li Yulin, Li Yueming, et al. Noncovalent DNA decorations of graphene oxide and reduced graphene oxide toward water-soluble metal-carbon hybrid nanostructures via self-assembly[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20:900-906.
- [11] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6):1564-1583.
- [12] Pharr G M, Oliver W C, Brotzen F R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3):613-617.
- [13] Su Qi, Pang Shuping, Alijani V, et al. Composites of graphene with large aromatic molecules[J]. Advanced Materials, 2009, 21:3191-3195.
- [14] Rao A M, Richter E, Bandow S, et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes[J]. Science, 1997, 275:187-191.
- [15] Poenitzsch V Z, Winters D C, Xie Hui, et al. Effect of electron-donating and electron-withdrawing groups on peptide / single-walled carbon nanotube interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129:14724-14732.
- [16] Jandt K D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces[J]. Surface Science, 2001, 491:303-332.
- [17] Jimenez-Solomon M F, Song Q, Jelfs K E, et al. Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization[J]. Nat Mater, 2016, 15:760-767.
- [18] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448:457-460.
- [19] Acik M, Lee G, Mattevi C, et al. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115:19761-19781.
- [20] Fu M, Yu Y, Xie J J, et al. Significant influence of film thickness on the percolation threshold of multiwall carbon nanotube / low density polyethylene composite films[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94:012904.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>