

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.024

聚合物/CNTs 复合材料制备及其力学性能影响因素

徐井利,王丹勇,陈以蔚,李树虎,秦贞明,刘成阳

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要: 综述了近年 CNTs 增强聚合物复合材料的制备方法,重点分析了制备过程中影响复合材料力学性能的主要因素,总结了聚合物/CNTs 复合材料制备过程中存在的技术难题并对其未来的发展应用进行了展望。

关键词: CNTs; 聚合物; 制备; 力学性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0091-05

Preparation and Influence Factors of Mechanical Properties of Polymer / Carbon Nanotubes Composites

Xu Jingli, Wang Danyong, Chen Yiwei, Li Shuhu, Qin Zhenming, Liu Chengyang

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The preparation methods of carbon nanotubes embedded in polymer matrices composites were summarized. The influencing factors during preparation process on mechanical properties of the composites were mainly analyzed. The technical problems during composite's preparation process were summarised and the development of polymer / CNTs composites was prospected.

Keywords: carbon nanotubes; polymer; preparation; mechanical properties

1991年 S.Iijima^[1]在用电弧法制备富勒烯时,首先发现了碳纳米管(CNTs)。CNTs是由石墨烯卷曲形成的无缝纳米管,两端由类似富勒烯结构的碳帽封口,其径向尺寸是纳米级,轴向尺寸可达厘米级。CNTs可分为单壁CNTs(SWNTs)和多壁CNTs(MWNTs),SWNTs根据其手征性不同分为锯齿形、扶手形和手性CNTs,锯齿形和扶手形CNTs属于非手性CNTs。理论预测和试验研究表明CNTs模量高达1 TPa,强度可达200 GPa,同时具有长径比大,热、电、光学等性能优异的特点。因此,近些年众多科学工作者开展了CNTs相关领域研究工作,并取得了显著成果。尤其1994年 P.M.Ajayan^[2]等将CNTs加入至环氧树脂(EP)中,首次制得了EP/CNTs复合材料,该类复合材料将CNTs优异的综合性能与聚合物质轻、易成型的特点相结合,使EP材料性能提升。由此,聚合物/CNTs复合材料开始成为研究热点。

近些年来,CNTs增强聚合物复合材料制备技术在国内外虽有众多研究,但到目前为止,尚无可靠、实用的制备技术供工程化生产应用。笔者首先对近些年聚合物/CNTs复合材料的制备方法进行总结,然后对制备过程中影响复合材料力学性能的因素进行了重点分析,为科研人员对其制备技术做进一步深入研究提供借鉴。

1 聚合物/CNTs 复合材料制备

目前CNTs工业化制备技术虽然已经形成,但在制备过

程中还不能制备出具有统一直径和长度的高纯CNTs,且在制备中还会产生诸如无定形碳、碳纳米粒子、催化剂粒子等杂质,因此CNTs与聚合物复合时需要将CNTs进行纯化处理。同时,为了得到性能优异的复合材料,需要对CNTs进行修饰、分散处理,这些处理会使得聚合物/CNTs复合材料制备技术复杂化。目前聚合物/CNTs常规制备方法主要有如下四种。

1.1 溶液混合法

溶液混合法是将纯化修饰的CNTs、聚合物分别加至溶剂中或将纯化修饰的CNTs直接加入液态聚合物中均匀混合,同时对CNTs分散,最后通过蒸发或沉淀析出等手段来除掉溶剂制备出复合材料。J.H.Choi等^[3]先将纯化后MWNTs用体积比为3:1的H₂SO₄和HNO₃的混合酸进行酸化处理后干燥,然后将20 g聚砜(PSU)溶解在80 g N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,匀速搅拌后形成PSU/NMP溶液,取2.3 g修饰的MWNTs溶解在97.7 g NMP中,经超声分散后形成悬浮液,再将两种溶液混合后形成的混合液浇铸成型制备了PSU/MWNTs复合材料薄膜,结果发现薄膜的选择渗透性与MWNTs的含量有关。Feng J.T.等^[4]利用溶液混合法将MWNTs和MWNTs/Fe₃O₄分别加入至聚乳酸(PLLA)中制备出PLLA/MWNTs和PLLA/Fe₃O₄/

联系人:徐井利,硕士,主要从事高分子材料及其表征研究

收稿日期:2012-01-18

MWNTs 复合材料,试验结果发现 PLLA/MWNTs 和 PLLA/ Fe_3O_4 /MWNTs 较纯 PLLA 的力学性能有所提高,并且室温下 PLLA/ Fe_3O_4 /MWNTs 为超导材料。溶液混合法操作简单、方便,然而分散在溶液中的 CNTs 容易团聚。

1.2 熔融混合法

熔融混合法是将聚合物基体熔融后与 CNTs 进行混合分散、固化,从而制得聚合物/CNTs 复合材料。如 Wang I.C. 等^[5]将全同立构聚丙烯(iPP)、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和 MWNTs 在高速搅拌机下以 25 000 r/min 速度搅拌 3 min 后,将混合物 iPP/PP-g-MAH/MWNTs 在双螺旋挤出机中熔融复合制备出 PP/MWNTs 复合材料,发现材料的力学性能和电性能明显提高。熔融混合法的一个重要特点是利用高温和高速剪切力对 CNTs 进行分散,并且与现有工业化应用的设备兼容,所需设备一般为挤出机、注塑机等,其优点是制备方法简单,制备过程中不需要添加表面活性剂或溶剂等,因此制备出的复合材料不会因溶剂或表面活性剂等的加入而产生污染。对于热塑性聚合物如聚丙烯^[6]、聚苯乙烯^[7]等,该方法尤其适用。然而同溶液混合法一样,会存在 CNTs 在聚合物基体内分散不均的问题。

1.3 原位聚合法

原位聚合法是将聚合物单体和 CNTs 混合后使单体发生聚合反应形成复合材料的一种制备方法,该方法也可以在引发剂的作用下打开 CNTs 的 π - π 键或使 CNTs 表面的官能团参与聚合反应制得聚合物/CNTs 基复合材料。如 Ji L.J. 等^[8]将 MWNTs 分散在体积比为 3:1 的水和酒精的混合液中,然后让聚氨酯(PUR)泡沫体吸收混合液,蒸发掉溶剂之后 MWNTs 会均匀附着在 PUR 泡沫体上,再将附着 MWNTs 的 PUR 泡沫体高温碳化制得 C/MWNTs 骨架,最后将 C/MWNTs 骨架浸至苯乙烯(St)单体内原位聚合生成聚苯乙烯(PS)/C/MWNTs 复合材料,试验发现 C/MWNTs 骨架可以提高复合材料的热性能和力学性能。原位聚合法的优点是 CNTs 经修饰或官能化后可以与聚合物基体形成共价键,从而实现较强的界面结合,提高了材料力学性能,同时 CNTs 在聚合物基体内可以更有效分散。缺点是加入的 CNTs 参与到聚合反应中,引起的封端作用会使聚合物的长链变短。

1.4 胶乳加工工艺法

胶乳加工工艺法^[9-10]是近些年发展的一种较为新颖制备聚合物/CNTs 复合材料的制备技术。该方法首先在水介质表面活性液中对 SWNTs 或 MWNTs 进行分散,随后将活性处理的 CNTs 分散液混合在聚合物胶乳中,最后经过冷冻干燥和熔融工艺后制备出聚合物/CNTs 复合材料。所谓的胶乳实际上是一种水介质的聚合物微粒相分离的胶体分

散系。相对于原位聚合法来说,采用胶乳加工工艺法使得 CNTs 的添加可以在聚合物合成之后。这种制备技术的优点是工艺简单、可靠,用途广泛,重复性好。该方法可以使得 CNTs 加至黏性大的聚合物基体中,由于使用的溶剂是水,所以安全、成本低廉,并且现在聚合物胶乳工业应用比较成熟,应用这种制备技术制备聚合物/CNTs 复合材料前景广阔。

除上述方法之外,近些年还出现使用溶胶-凝胶法、低压化学气相沉积法、树脂传递注塑成型(RTM)、共沉淀等新颖方法制备聚合物/CNTs 基复合材料。I.T.Kim 等^[11]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入 100% 乙醇中搅拌至 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解后,再加入经纯化修饰的 MWNTs 悬浮液,随后加入十二烷基苯磺酸钠和环氧丙烷,分别搅拌 30 min,从而利用溶胶-凝胶反应制得磁性 MWNTs,随后将混合液放入 100℃ 的炉中干燥 3 d,所得粉末用水和乙醇反复清洗后在 50℃ 下干燥,再将粉末于 500℃ 炉内煅烧 2 h,最后利用溶液混合法定向制备了 $\text{EP}/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)/\text{MWNTs}$ 复合材料,试验结果发现磁导率沿着定向方向高于垂直于定向方向。Cheng Q F 等^[12]利用低压化学气相沉积法(LPCVD)在硅片上制备出 CNTs 阵列预制体,然后将预制体插入至 RTM 模具中,再将 EP、固化剂按比例调好后利用 RTM 工艺制备出 EP/CNTs 复合材料,结果表明复合材料具有非常优异的力学性能。赵海玉等^[13]通过共沉淀法制备了尼龙 6/CNTs 复合材料,试验发现添加 2% 的 CNTs 增强复合材料的力学性能最优。

由于各种制备技术都存在优缺点,因此研究人员甚至不断尝试将其他制备技术移植到聚合物/CNTs 复合材料的制备中。未来不断创新和改善的制备技术主要朝着两个方向发展:一是寻求更简单的制备方法和工艺,实现聚合物/CNTs 复合材料产业化应用。二是寻求合适的制备技术和工艺以使得复合材料的性能更加优异,以克服 CNTs 自身缺点。这两个发展方向的有机融合将成为制备聚合物/CNTs 复合材料的产业化应用的一个重要目标。

2 聚合物/CNTs 复合材料力学性能影响因素

虽然聚合物/CNTs 复合材料的制备技术众多,但制备的复合材料力学性能并未达到理论预期水平,目前制备过程中主要有以下因素会影响到复合材料的力学性能。

2.1 CNTs 含量

聚合物/CNTs 复合材料力学性能研究中, CNTs 的含量对复合材料力学性能影响很大,通常聚合物/CNTs 复合材料中 CNTs 添加质量分数低于 5%。A.Montazeri 等^[14]研究了不同含量的 MWNTs 对 EP/CNTs 复合材料力学性能的影响,结果表明,当 CNTs 含量达到 2% 时拉伸强度和拉伸弹性模量最大,但力学性能提高有限。张昊等^[15]利用超声分散和模具浇注成型法制备了 EP/CNTs 复合材料。结果表明,

随着 CNTs 含量增加,其力学性能先增大后减小,当 CNTs 质量分数达到 0.5% 时,力学性能最优。梁叔全等^[16]采用超声分散和真空浇注法制备了 EP/CNTs,结果表明, CNTs 质量分数超过 1.75%,材料的力学性能比纯 EP 的力学性能还要差。熊磊等^[17]利用偶联剂 KH550 修饰 MWNTs 对 EP 进行增韧,发现经修饰的 MWNTs 质量分数超过 0.5%,材料的力学性能反而下降。付继伟等^[18-24]也曾研究 CNTs 含量对力学性能的影响,都发现当 CNTs 超过一定含量之后,复合材料力学性能下降,甚至低于基体力学性能。

对于 CNTs 含量达到一定程度之后,材料力学性能反而下降,目前比较一致的看法基于以下两点:①当 CNTs 含量增加到一定程度之后, CNTs 由于其高的表面能、大的比表面积以及 CNTs 之间的范德华力反而容易团聚,易在材料中形成缺陷,从而降低了材料的力学性能。② CNTs 含量过高使得溶液或聚合物黏度增大,流动性能变差,更使得 CNTs 不易分散,致使过高含量的 CNTs 复合材料的力学性能下降。

上述研究中不难发现, CNTs 含量均是以试凑法或按照一定的经验选取来研究其对聚合物/CNTs 复合材料力学性能的影响,而对不同的基体材料所使用的 CNTs 最佳含量的设计研究还鲜有报道。通过理论计算预测 CNTs 最佳含量的工作还有待研究以指导实践,对未来 CNTs 复合材料的产业化应用将有很大的指导作用。

2.2 CNTs 的分散性

由于 CNTs 之间存在较强的范德华力以及很大的比表面积和很高的表面能,加之 CNTs 表面缺陷少,缺乏活性基团,在各种溶剂中的溶解度很低,十分容易团聚缠绕在一起,形成 CNTs 束,造成了 CNTs 在聚合物中的分散性能差,影响 CNTs 复合材料的力学性能。因此,提高 CNTs 在复合材料中的分散性就显得尤为重要。Song Y.S. 等^[25]研究发现 EP/CNTs 复合材料的流变性、力、电、热学性能变化与 CNTs 分散状态有关,分散性好的 EP/CNTs 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率大于分散性差的复合材料,但 Song Y.S. 也发现具有较差分散性的复合材料存储模量大、模量损失小。从流变学观点看,分散性差的复合材料更像固态。王国建等^[21]则利用超声和机械分散的方法研究了 EP/CNTs 复合材料力学性能的影响因素,发现搅拌 8 h,超声分散 4 h,复合材料的力学性能最佳。王平等^[26]将 PMMA 接枝到修饰后的 MWNTs,然后用双辊塑炼机在 180℃ 温度下使甲醛熔融,将接枝后的 MWNTs 加入至熔融甲醛制备出聚甲醛(POM)/CNTs 复合材料。试验发现, MWNTs 添加量为 4% 时,其在复合材料中分散性最好, POM 复合材料韧性最好。I.T.Amr 等^[27]利用原位聚合法用羧基化的 MWNTs 和未修饰的 MWNTs 制备出 PS/MWNTs 复合材料,研究发现,羧基化

的 MWNTs 质量分数在 0.1%~0.2% 时分散效果较好,且复合材料力学性能较优,虽然羧基化的 MWNTs 可以在基体中很好地分散,但降低了 CNTs 之间的相互作用。I.T.Amr 认为羧基化的 MWNTs 含量增大使拉伸弹性模量下降的原因:一是 CNTs 含量增大使使得聚合过程中 PS 的分子量减小;二是 CNTs 的团聚。Yang K. 等^[28]分别用体积比为 3:1 的 H_2SO_4/HNO_3 , H_2SO_4 以及 HNO_3 酸化 MWNTs,用 H_2SO_4/HNO_3 酸化后的 MWNTs 接枝 TETA,最后利用溶液混合法制备出 EP/MWNTs 复合材料,试验表明,用 H_2SO_4/HNO_3 混酸酸化后接枝 TETA 的 MWNTs 有助于在 EP 中的分散,并且冲击强度、弯曲强度都有提高。

较差的分散性还会对试验再现或产业化生产工艺产生很大的影响。目前国内外有许多学者为提高 CNTs 在聚合物基体中的分散性选择合适的分散剂做了大量的研究工作。如马传国等^[29]应用 Fenton 试剂对 CNTs 羟基化后再利用硅烷偶联剂 KH550, KH560, KH570 以及钛酸酯偶联剂 NDZ201 对羟基化的 CNTs 进行表面修饰,结果发现使用 KH560 修饰 CNTs 具有更好的分散作用,其他三种分散效果大致相同。V.Lordi 等^[30]则利用原位还原 K_2PtCl_4 ,可使 Pt 团簇通过羧基(—COOH)吸附在 CNTs 上,可以起到分散 CNTs 的作用。

2.3 CNTs 的取向性

自由生长的 CNTs 形态各异、相互缠绕、取向杂乱,甚至常与无定形碳等杂质伴生、难以提纯,这不仅限制人们对其物理、化学性质的研究,同时也大大影响 CNTs 复合材料的各种性能和实际应用。一些研究人员发现,合理地利用 CNTs 取向性,可大幅提高复合材料的预定性能。因此,复合材料中 CNTs 的取向制备技术是提高其性能的关键因素之一。M.Abdalla 等^[31]将 CNTs 加入 EP 中分散后,在 9.4 T 的磁场作用下对 EP 进行固化,制备出的复合材料具有取向性,复合材料的模量增加并且模量的增加也呈各项异性,即在沿着磁场方向模量增加大于垂直于磁场取向方向。Wang Q.^[32]等将 EP/SWNTs 复合材料在半干状态下进行拉延比为 50 的 100 次反复拉伸后发现,单壁 CNTs 能得到良好的分散和取向效果。力学测试表明复合材料沿拉伸方向的强度、弹性模量都比垂直于拉伸方向明显提高。C.A.Coopera^[33]等使用 CNTs 增强 PMMA 时,通过双螺杆挤出机的捏合剪切作用使 PMMA 微球塑化,利用高速剪切力的作用促使 CNTs 在聚合物中定向。结果发现,在垂直于挤出方向上硬度值最高,而沿着挤出方向的硬度值最低。T.Kimura 等^[34]将聚酯单体、CNTs 及引发剂混合,超声分散后,在 10 T 超导强磁场中固化,发现 CNTs 经取向后,材料的力学性能呈现各向异性。Kang M. 等^[35]成功地使用静电纺丝方法定向制

备出蚕丝蛋白和 MWNTs 复合纳米纤维,试验通过对比纳米纤维的力学性能,发现在较小添加量的情况下复合材料的拉伸强度明显增强。

2.4 CNTs 与基体的界面结合

CNTs 是由 SP^2 轨道杂化形成的平面六边形的网状卷绕而成的中空管,这种结构使得 CNTs 表面具有很强的惰性,不易与聚合物结合形成较强作用的界面。因此, CNTs 与聚合物界面结合较弱,不利于应力传递,使得聚合物 / CNTs 复合材料的力学性能受到很大的影响。罗冬梅等^[36]应用数值分析计算了 CNTs 增强复合材料的界面特性对材料力学性能的影响。计算发现,界面模量的几何特性对 CNTs 复合材料的纵向模量有很大影响,而且发现交错排列的 CNTs 复合材料要比规则排列的 CNTs 复合材料刚度大。Wang Shiren 等^[37]将引发剂 BPO 引发的丙烯酸缩水甘油酯环氧树脂自由基加成到 CNTs 的侧壁,使得 CNTs 与 EP 的界面作用增强。

众多聚合物 / CNTs 复合材料研究表明: CNTs 在基体中断裂形式主要是 CNTs 从基体中拔出,其主要原因就是基体与 CNTs 的结合较弱造成的。如何改善 CNTs 与基体的界面结合性能,一些研究人员突破以往传统改性的思路进行了研究。黄佳琦等^[38]采用一种较为新颖的螺旋状 CNTs 克服目前 CNTs 修饰改性后界面结合依然不好的缺点。他在 CNTs 中引入非碳六元环使得 CNTs 呈螺旋状的碳管,这种螺旋状的 CNTs 不需要对 CNTs 进行修饰,利用自身结构就可以提高复合材料的性能,尤其是力学性能,其难点是如何在 CNTs 预定位置引入非碳六元环。

目前对聚合物 / CNTs 复合材料的界面结合作用的直接研究比较少见,主要原因是: ①目前直接研究界面作用表征的手段有限,研究者们缺少直接的表征手段研究 CNTs 聚合物复合材料的界面。②对 CNTs 复合材料的界面作用机理研究还不够成熟,现有的界面相关理论已不大适合 CNTs 复合材料。

2.5 CNTs 的长径比

在 CNTs 聚合物基复合材料中,大长径比的 CNTs 可以更有效地传递载荷,对提高材料的力学性能更有效^[39]。另外长径比的大小还对 CNTs 复合材料的热性能及热传导性等有很大的影响,因此制备高长径比的 CNTs 对发展高性能的 CNTs 复合材料将有重要影响。

另外,不同工艺技术制备的 CNTs 对复合材料的力学性能也有一定影响。J.Sumfleth 等^[40]将 CVD 法制备的普通工业级的 CNTs, CVD 法制备的定向 CNTs 阵列以及电弧法制备的 CNTs 分别加入至 EP 中,制备出三种 EP / CNTs 复合材料,其研究表明 CVD 法制备的定向 CNTs 阵列与 EP 制备的复合材料的断裂韧性最好,但与 CVD 法制备的普通

工业级的 EP / CNTs 复合材料的韧性并无统计学意义的显著差别。

上述影响因素不仅使得聚合物 / CNTs 复合材料制备技术复杂化,还对所增强材料的力、电、热学性能产生很大影响以及对复合材料产业化产品的稳定性提出考验,同时影响因素之间还存在交互影响,例如为提高 CNTs 与基体的界面结合及其分散性,需要对 CNTs 进行官能化,官能化的同时会因剪短 CNTs 而减小了其长径比。因此综合分析上述影响因素,寻求更佳的制备技术才能使得聚合物 / CNTs 复合材料实现大规模产业化应用。

3 存在问题与展望

CNTs 具有优异的性能,是一种非常有应用前景的增强体,应用 CNTs 增强聚合物可以制备出高性能的聚合物基复合材料。目前科学家们正不断探索用简单的制备方法制备出性能优异的聚合物 / CNTs 复合材料,以实现低成本化。从目前的研究看来,还有许多问题亟待解决:

(1) CNTs 制备的问题。目前 CNTs 的制备技术也仅限于小批量的工业化应用,并且制备出的 CNTs 的纯度不高,存在无定形碳、碳纳米粒子以及催化剂粒子等。杂质的存在使得聚合物 / CNTs 的制备工艺复杂化,同时若杂质处理不彻底还会直接影响到复合材料的力学性能,此外制备出的 CNTs 一般不具有统一的直径和长度。

(2) 聚合物 / CNTs 复合材料产业化制备方法尚不成熟。由于 CNTs 自身材料的制备较为复杂,还不足以进行大规模产业化应用,直接影响到其改性的复合材料规模化制备。另外,制备出的复合材料的力学性能也不尽如人意。复合材料性能优异,且制备技术简单将是探索的主要目标。

(3) CNTs 在聚合物中的均匀分散问题。从当前 CNTs 分散工艺研究结果看来,采用化学方法修饰、改性或者接枝是目前比较理想的方法,但这些方法同时也需要牺牲 CNTs 自身性能为代价,尚需一种更为合理的 CNTs 分散方法。

(4) CNTs 的取向问题。CNTs 在聚合物中的合理取向是人们为之努力的一个方向,取向率高的聚合物 / CNTs 复合材料,不仅可以增强取向方向材料的力学性能,也可以提高材料电性能、热性能以及磁性能等,然而目前尚未出现可供工程大规模制备具有取向性的聚合物 / CNTs 复合材料的工艺方法。

(5) CNTs 与聚合物的界面结合问题。良好的界面结合可以使应力在复合材料中有效传递而大大提高材料的力学性能。目前 CNTs 与聚合物之间的界面结合多是通过 CNTs 接枝官能团,利用官能团与聚合物反应来增强界面结合,但效果还不甚理想。

(6) CNTs 含量与长径比问题。增加 CNTs 在聚合物基

体中的含量,理论上可提高复合材料的力学性能,但目前的试验研究表明,CNTs 含量增加到一定程度反而会使复合材料力学性能下降,同时 CNTs 含量在一定程度范围内的增加对力学性能的提高也很有限,如何增加 CNTs 的含量,大幅提升复合材料力学性能也是颇为重要的问题之一。另外,增加 CNTs 的长径比也会提高复合材料的力学性能,然而在提高 CNTs 的分散性以及增强 CNTs 与聚合物的界面接枝官能团时会对 CNTs 进行酸化或碱化也会减短 CNTs 的长度而使其长径比减小,从而影响了复合材料的力学性能,也是有待解决的问题之一。

总之,要充分利用 CNTs 高性能,尚需对其增强复合材料的制备技术进行大量研究,其研究具有很大价值和应用前景。

参考文献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354 : 56-58.
- [2] Ajayan P M, et al. Science, 1994, 265 : 1 212-1 214.
- [3] Choi J H, et al. Journal of Membrane Science, 2006, 284 : 406-415.
- [4] Feng J T, et al. Materials Science and Engineering B, 2008, 150 : 208-212.
- [5] Wang Z C, et al. Composites Science and Technology, 2011, 71 : 1 397-1 403.
- [6] Zhang Q H, et al. Material Science, 2004, 39 : 1 751-1 757.
- [7] Hill DE, et al. Macromolecules, 2002, 35 : 9 466-9 471.
- [8] Ji L J, et al. Carbon, 2009, 47 : 2 733-2 741.
- [9] Grossiord N, et al. Chemistry of Materials, 2006, 18 : 1 089.
- [10] Du J H, et al. Express Polymer Letters, 2007, 1 : 253.
- [11] Kim I T, et al. Carbon, 2011, 49 : 54-61.
- [12] Cheng Q F, et al. Carbon, 2010, 48 : 260-266.
- [13] 赵海玉,等. 塑料, 2006, 5 (35) : 1-4.
- [14] Montazeri A, et al. Materials and Design, 2011, 32 : 2 301-2 307.
- [15] 张昊,等. 北京化工大学学报, 2011, 38 (1) : 62-67.
- [16] 梁叔全,等. 矿冶工程, 2008, 28 (5) : 94-96.
- [17] 熊磊,等. 航空材料学报, 2009, 29 (4) : 63-66.
- [18] 付继伟,等. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (11) : 176-179.
- [19] 张娇霞,等. 中国胶粘剂, 2008, 17 (1) : 4-7.
- [20] 刘明贤,等. 塑料工业, 2007, 35 (8) : 1-6.
- [21] 王国建,等. 玻璃钢/复合材料, 2007 (4) : 18-22.
- [22] 王芳,等. 宇航材料工艺, 2009 (3) : 34-40.
- [23] 郑亚萍,等. 化学与黏合, 2008, 30 (5) : 1-25.
- [24] 李其祥,等. 武汉理工大学学报, 2009, 31 (5) : 25-28.
- [25] Song Y S, et al. Carbon, 2005, 43 : 1 378-1 385.
- [26] 王平华,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (10) : 74-77.
- [27] Amr I T, et al. Composites : Part B : Engineering-Elsevier, 2011, 42 : 1 554-1 561.
- [28] Yang K, et al. Carbon, 2009, 47 : 1 723-1 737.
- [29] 马传国,等. 复合材料学报, 2010, 27 (3) : 22-28.
- [30] Lordi V, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13 (3) : 733.
- [31] Abdalla M, et al. Polymer, 2010, 51 : 1 614-1 620.
- [32] Wang Q, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68 : 1 644-1 648.
- [33] Cooper C A, et al. Composites Science and Technology, 2002, 62 (8) : 1 105-1 112.
- [34] Kimura T, et al. Advanced Materials, 2002, 14 (9) : 1 380-1 383.
- [35] Kang M, et al. Current Applied Physics, 2009, 9 (1) : 95-97.
- [36] 罗冬梅,等. 武汉科技大学学报, 2009, 32 (3) : 279-283.
- [37] Wang Shiren, et al. Carbon, 2007, 45 (15) : 3 042-3 059.
- [38] 黄佳琦,等. 化学进展, 2009, 21 (4) : 637-643.
- [39] Robert B, et al. Method to synthesis high volume fraction CNT composites by micro-align-ment of carbon nanotubes through chemically assisted mechanical stretching [M]. Long Beach : SAMPE, 2008.
- [40] Sumfleth J, et al. Composites Science and Technology, 2010, 70 : 173-180.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878057