复合材料学报 第27卷 第6期 12月 2010年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 27 No. 6 December 2010

文章编号：1000-3851(2010)06-0009-07

湿法纺丝 Amid-CNT/PAN 复合纤维的结构与性能

张海龙，靳玉伟，徐樑华*
（北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室，北京 100029）

摘 要：通过溶液聚合得到胺化碳纳米管(Amid-CNT)/聚丙烯腈(PAN)复合溶液，采用湿法纺丝技术制备了Amid-CNT/PAN复合纤维。利用红外光谱、拉曼光谱、差示扫描量热仪、热失重仪和扫描电镜等方法分析Amid-CNT对PAN纤维结构的影响。结果表明：Amid-CNT与PAN大分子之间有很强的化学作用力；Amid-CNT在复合纤维中具有很高程度的取向，使PAN纤维中氰基的取向从1.61提高到了2.30；复合纤维在空气中的起始放热温度相对PAN纤维从212.30 ℃提前到206.01 ℃，反应放热量从3054 J/g降低到2346 J/g；复合纤维比PAN纤维的起始失重温度提前了3.7 ℃，在700 ℃时的剩余质量提高了13.5%；复合纤维的断面比PAN纤维具有更多的絮状结构。

关键词：碳纳米管；聚丙烯腈；取向；湿法纺丝；复合纤维
中图分类号：TB342 **文献标志码：**A

Structure and properties of Amid-CNT/PAN composite fibers by wet spinning method

ZHANG Hailong, JIN Yuwei, XU Lianghua*
(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: The amide carbon nanotubes (Amid-CNT)/polyacrylonitrile (PAN) composite solution was synthesized by solution polymerization. The Amid-CNT/PAN composite fibers were prepared by wet spinning methods. The effects of Amid-CNT on the structure of PAN fiber were characterized by Fourier transform infrared spectrum, Raman spectrum, different scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results show that the Amid-CNT and PAN macromolecules form the strong interfacial interactions. The Amid-CNTs in the Amid-CNT/PAN composite fibers are highly orientated in the processing of the formation, which increase the orientation of nitrile groups in the fiber from 1.61 to 2.30. The initiation temperature of the exothermic reaction for the composite fibers shifts from 212.30 ℃ to 206.01 ℃ in the air atmosphere compared with the PAN fiber, and the total evolve heat decreases from 3054 J/g to 2346 J/g. The initiation temperature of loss weight for the Amid-CNT/PAN composite fibers decreases by 3.7 ℃ compared with PAN fiber, and the residual mass for the composite fibers improves by 13.5% compared with PAN fiber at 700 ℃. The structures from SEM images show that the Amid-CNT/PAN composite fibers have more fibrillations than the PAN fiber.

Keywords: carbon nanotubes; polyacrylonitrile; orientation; wet spinning; composite fibers

碳纳米管(CNTs)是一维纳米材料，因其具有很高的力学强度、导电性和热性能而得到广泛的关注[1-6]。由于CNTs的直径与聚合物大分子尺寸在同一数量级[7]，以CNTs作为填料加入到聚合物中制备聚合物/CNT复合材料成为当今研究的热点。然而，CNTs由于管间有较强的范德华力和自身具有很高的长径比，使其在聚合物中均匀分散非常困难，同时CNTs表面的惰性使其与聚合物之间的界面作用力较弱[8-9]。因此，需要对CNTs进行修饰使其表面具有可发生化学反应的官能团，并可借助于超声波的作用力进行分散。

CNT/聚合物复合材料的制备方法主要有三种：熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法。原位聚合法被认为是当今碳纳米管最有效均匀分散

收稿日期：2009-11-16；**收修改稿日期：**2010-03-15
基金项目：国家重点基础研究发展计划(2006CB605302)
通讯作者：徐樑华，教授，博士生导师，主要从事聚丙烯腈碳纤维的研究 E-mail：xulh@mail.buct.edu.cn

的一种方法，而且还可以使碳纳米管与聚合物基体在聚合过程中产生强的界面相互作用力，有利于载荷的传递，充分发挥碳纳米管的优良性能。Jia[10]等用原位聚合法制备了 CNT/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料，结果表明 CNTs 表面上的活性基团与甲基丙烯酸甲酯的发生了化学反应。王杨勇[11]等通过原位溶液聚合制备了 CNT/聚苯胺复合材料，得到苯胺在 CNTs 的表面进行聚合，复合材料的电导率和耐热性均得到提高。Zhao[12]等研究了用原位聚合法制备的 CNT/聚酰胺 6(PA6)复合材料，结果表明 CNTs 很够很好地分散在 PA6 基体中，且羧基化的 CNTs 与 PA6 之间有化学键作用力。

聚丙烯腈(PAN)是制备高强碳纤维的主要聚合物之一，第二单体(如衣康酸，甲基丙烯酸甲酯等)的加入影响到 PAN 纤维结构的形成，而 PAN 纤维的结构对碳纤维性能的影响有着决定的作用。郑成斐[13]等研究了酸化后的 CNTs 与 PAN 溶液之间的相互作用力，得到 CNTs 分散均匀的复合溶液。Sreekumar[14]等研究了酸化后的 CNTs 对 PAN 热稳定性的影响，得到 CNTs 表面的官能团参与到了氰基的环化反应。Chae[15]等研究了单壁碳纳米管(SWNTs)对凝胶纺丝的 PAN 纤维热稳定性和碳化性能的影响。发现 PAN/SWNT 复合纤维比 PAN 纤维在空气气氛下放热量低，并有较多未反应的氰基；碳化后的复合纤维具有较多的“原纤”结构，并且存在着较多的石墨区域，而碳化后的 PAN 纤维主要结构为无序碳；同时，碳化后的复合纤维比 PAN 纤维具有更高的拉伸模量和拉伸强度。

本文中作者采用化学修饰法对 CNTs 进行修饰得到表面含有胺基官能团的 CNTs(Amid-CNT)，然后借助于超声波的作用力，Amid-CNT 在丙烯腈单体和衣康酸单体的二甲基亚砜溶剂中进行溶液聚合得到 Amid-CNT/PAN 纺丝复合溶液，利用湿法纺丝技术制备 Amid-CNT/PAN 复合纤维，研究 Amid-CNT 对 PAN 纤维结构及其性能的影响。

1　实　验

1.1　原　料

丙烯腈(AN)：分析纯，北京兴津化工厂，聚合前进行精致；衣康酸(IA)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；偶氮二异丁腈(AIBN)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司，应用前提纯；二甲基亚砜(DMSO)：分析纯，北京益利精细化学品有限公司；碳纳米管(CNTs)：深圳纳米港有限公司；双氧水(H_2O_2)，氯化亚砜($SOCl_2$)和三乙烯四胺(TETA)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2　碳纳米管的修饰

先将 CNTs 用浓度为 30% 的 H_2O_2 处理使其表面获得羧基等官能团，然后在 $SOCl_2$ 饱和溶液中修饰，最后用 TETA 处理获得表面含有胺基的碳纳米管(Amid-CNT)[16]。修饰过程如图 1 所示。图 2 为修饰后的 Amid-CNT 透射电镜图。

1.3　Amid-CNT/PAN 复合纤维的制备

先把定量的 Amid-CNT、AN、IA、DMSO 加入到反应釜中，采用溶液聚合法制备复合纺丝液，然后利用湿法纺丝技术制备 Amid-CNT/PAN 复合纤维。

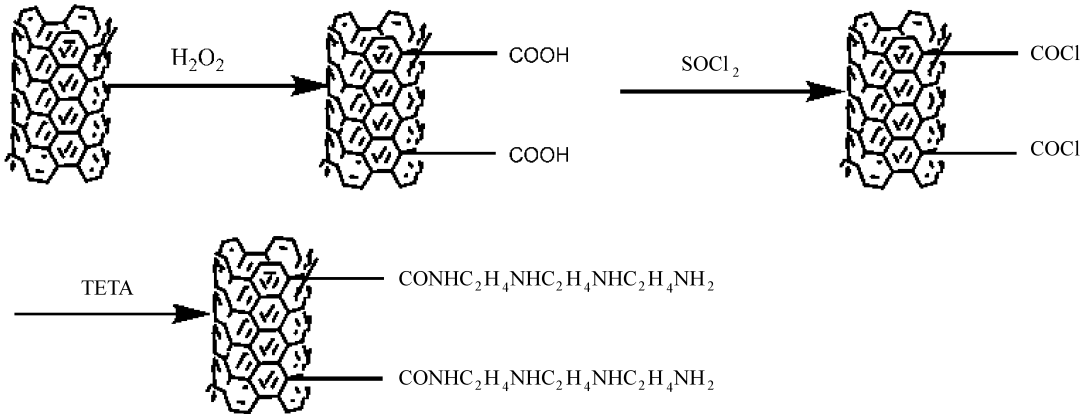


图 1　碳纳米管修饰示意图

Fig. 1　Schematic representation of the modification of the CNTs

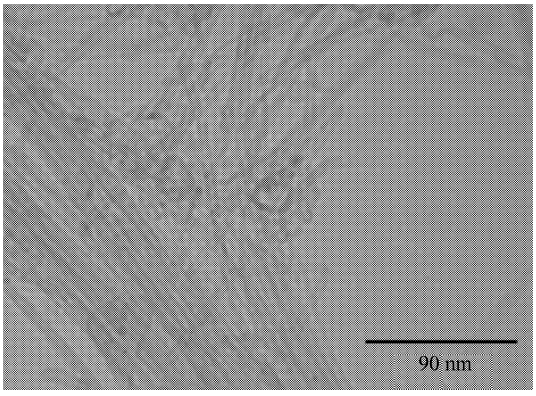


图 2　Amid-CNT TEM 结构形貌

Fig. 2　TEM image of amid-CNT

1.4　结构与表征

采用 Nicolet(5700 型)红外光谱仪分析胺化后 CNTs 表面的官能团，Amid-CNT/PAN 复合纤维和 PAN 纤维的官能团变化。安装偏振片，分别测试 0°和 90°时氰基(—CN)的偏振红外光谱，根据二向色性 $R=A_{/\!/}/A_{\perp}$ 计算纤维中氰基(—CN)的取向。采用英国 Renishaw 公司(RM2000 型)显微共焦拉曼光谱仪表征 Amid-CNT 与 PAN 纤维之间的相互作用力及 Amid-CNT 在复合纤维中的取向。利用 TA 公司差示扫描热分析仪(Q100 型)分析 Amid-CNT 对 PAN 纤维放热性能的影响，测试条件：升温速率为10 ℃/min，在空气气氛下进行。使用 Netzsch TG(209)热重分析仪分析 Amid-CNT 对 PAN 纤维热失重的影响，测试条件为：升温速率为 20 ℃/min，在氮气气氛下进行。采用日本 Hitachi 公司(S4700 型)扫描电子显微镜(SEM)观察纤维断面的形貌结构。

2　结果与讨论

2.1　Amid-CNT 及其对 PAN 纤维红外光谱的影响

图 3 为 Amid-CNT、PAN 纤维和 PAN/CNT 复合纤维的红外谱图。从图中可以看出，修饰后 Amid-CNT 红外谱图上在 1661 cm^{-1} 处出现强吸收峰，为胺化后在 CNTs 表面的胺基吸收峰，这说明 CNTs 的表面成功被修饰上胺基官能团。PAN 纤维在 2244 cm^{-1} 处有强的吸收峰，为氰基的特征峰，1454 cm^{-1} 处为 CH 的伸缩振动峰，1076 cm^{-1} 处为 CO 伸缩振动峰，1736 cm^{-1} 处为 PAN 大分子上羧基伸缩振动峰。加入 CNTs 后，Amid-CNT/PAN 复合纤维的 CH 伸缩振动峰从 1454 cm^{-1} 偏移到了 1451 cm^{-1}，而羧基伸缩振动峰从 1736 cm^{-1} 偏移至 1727 cm^{-1}，且 CO 伸缩振动峰也从 1076 cm^{-1} 偏移到了 1074 cm^{-1}，这说明了 CNTs 表面的胺基与 PAN 大分子上的羧基发生了化学反应，形成了化学键，如下式所示。

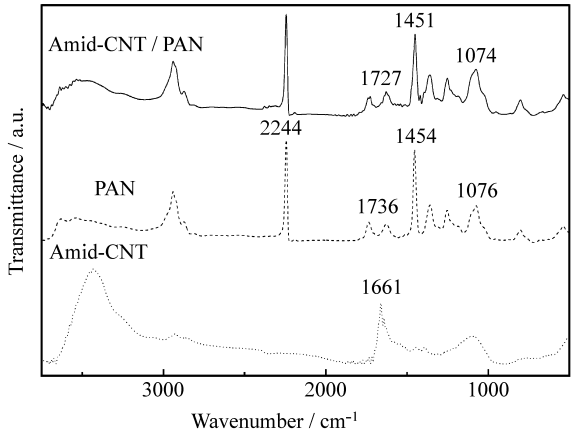
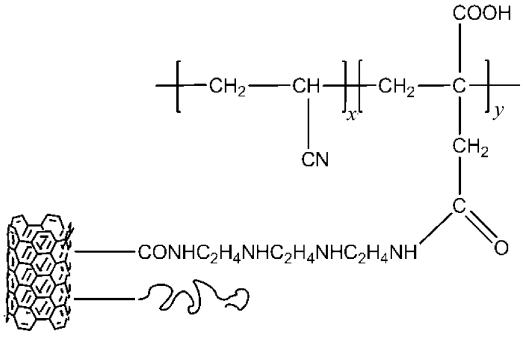


图 3　Amid-CNT、PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的红外光谱

Fig. 3　FTIR spectra of Amid-CNT, PAN fiber and Amid-CNT/PAN composite fibers



2.2　Amid-CNT 及其在复合纤维中的拉曼光谱

拉曼光谱可用来表征 CNTs 与聚合物之间的界面相互作用力[17]。图 4 分别为 Amid-CNT 与 Amid-CNT/PAN复合纤维的 Raman 光谱图，从图中可以看出，胺化后的 CNTs 有明显的 2 个特征峰，其中 1325.9 cm^{-1} 为碳纳米管表面杂原子引起的特征峰(D 峰)，1583.7 cm^{-1} 为碳纳米管 sp^2 的特征峰(G 峰)[18]。而复合纤维的 Raman 光谱也表现出了 CNTs 的特征吸收峰，说明复合纤维中存在着一定量的碳纳米管(质量分数为 1%)。然而复合纤维中 CNTs 的 G 峰在 1587.3 cm^{-1} 处，偏移了3.6 cm^{-1}。而在复合纤维中 CNTs 的 G 峰偏移说明了在复合纤维的制备过程中，Amid-CNT 与 PAN 大分子之间有化学相互作用力[19]。这从另一

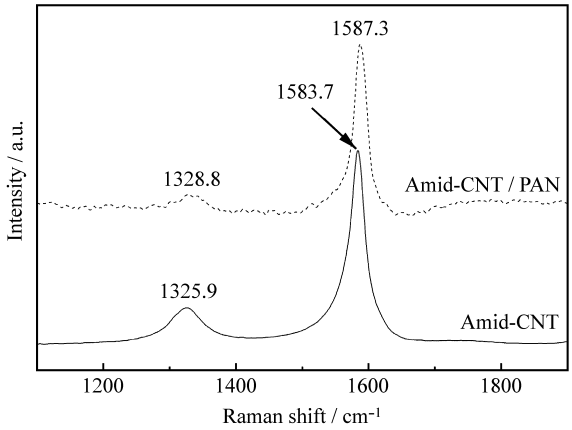


图 4　Amid-CNT 和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的拉曼光谱

Fig. 4　Raman spectra of Amid-CNT and Amid-CNT/PAN composite fibers

方面间接地证明了 Amid-CNT 与 PAN 大分子之间存在着相互作用力。

2.3　Amid-CNT 取向和氰基取向

采用偏振拉曼光谱研究 Amid-CNT 在复合纤维中的取向[20]。从喷丝板喷出的复合溶液在喷丝孔剪切力和纤维成型过程中牵伸力的作用下发生取向，其制备得到的复合纤维中 Amid-CNT 的取向如图 5 所示。其中在沿着 Amid-CNT 水平方向上的吸收强度远远高于沿着垂直方向上的吸收强度，结果如表 1 所示。这说明了 Amid-CNT 在复合纤维中制备过程中发生了很高程度上的取向。用偏振红外光谱研究 Amid-CNT 对 PAN 纤维中氰基取向的影响[21]，如图 6 所示。沿着纤维水平方向上($A_{//}$)氰基(—CN)有较大的吸收强度，而垂直纤维方向上($A_{\perp}$)吸收强度较弱，结果如表 1 所示。从

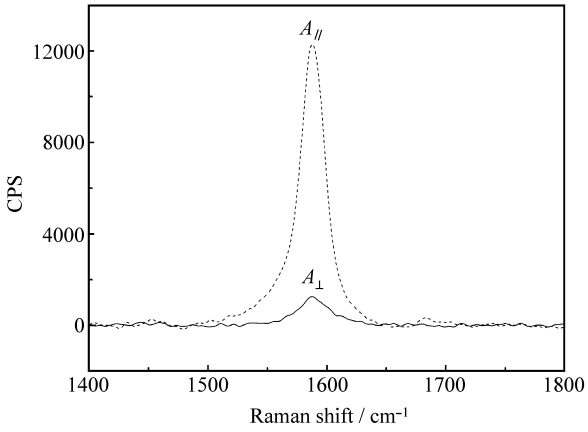


图 5　Amid-CNT 在复合纤维中的偏振拉曼光谱

Fig. 5　Polarized Raman spectra of Amid-CNT in the composite fibers

表 1　Amid-CNT 和氰基的取向

Table 1　Orientation of Amid-CNT and nitrile group

	$A_{//}$	$A_{\perp}$	$A_{//}/A_{\perp}$
—CN(PAN)	0.00803	0.00499	1.61
—CN(Amid-CNT/PAN)	0.00986	0.00429	2.30
Amid-CNT	12040	1253	9.61

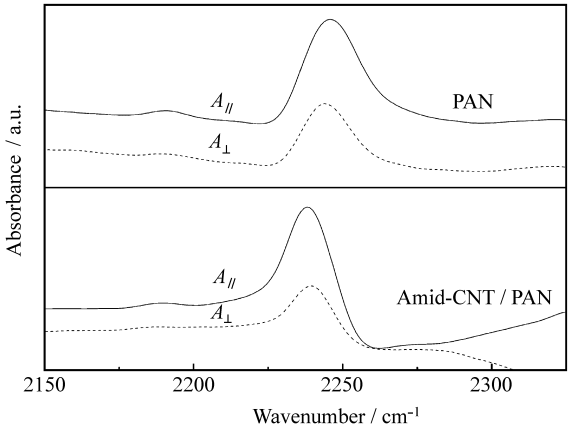


图 6　PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的偏振红外光谱

Fig. 6　Polarized FTIR spectra of PAN fiber and Amid-CNT/PAN composite fibers

前面分析可知，Amid-CNT 与 PAN 大分子之间有着较强的相互作用。因此，Amid-CNT 在复合纤维中的高度取向影响到了 PAN 纤维中氰基的取向，结果造成复合纤维中氰基的取向程度比 PAN 纤维中氰基的取向程度高。

2.4　Amid-CNT 对 PAN 纤维放热性能的影响

图 7 为 PAN 纤维和 PAN/CNT 复合纤维在空气气氛中的 DSC 曲线，升温速度为 10 ℃/min。PAN 在空气中 200～400 ℃之间发生氧化反应、脱氢反应和环化反应。起始温度(T_i)、终止温度(T_f)、最大放热温度(T_{m1})、第二大放热温度(T_{m2})、放热量($\triangle H$)如表 2 所示。由表 2 可知，Amid-CNT/PAN 复合纤维比 PAN 纤维具有低的起始反应温度，这可能是 CNTs 表面的胺基与 PAN 大分子上的羧基发生反应生成了—CONH 基团，使反应起始温度提前。但是对终止温度影响不大。对于 PAN 纤维，T_{m1} 被认为是氰基的环化反应引起的，Amid-CNT 的加入使最大放热温度 T_{m1} 从 298.51 ℃提前到了 293.93 ℃。在空气气氛下，T_{m2} 被认为是 PAN 纤维发生的氧化反应[22]，对于 Amid-CNT/PAN 复合纤维，由于 CNTs 表面的胺基

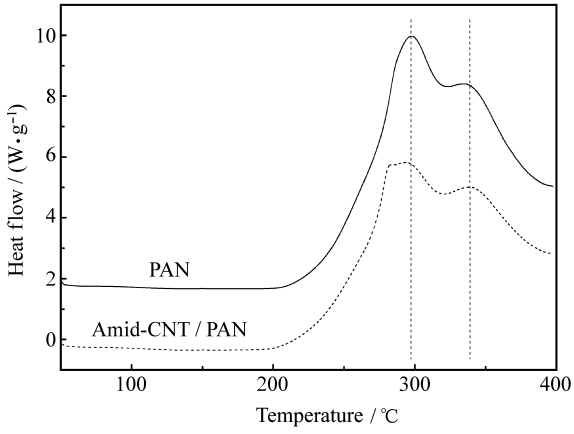


图 7　PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的 DSC 曲线

Fig. 7　DSC curves of PAN fiber and Amid-CNT/PAN composite fibers

表 2　PAN 纤维和 Amid－CNT/PAN 复合纤维的 DSC

Table 2　DSC date of the PAN fiber and Amid－CNT/PAN composite fibers

	T_i/℃	T_f/℃	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	$\triangle H$/(J·g^{-1})
PAN	212.30	389.18	298.51	335.54	3054
Amid-CNT/PAN	206.01	388.55	293.93	339.55	2346

官能团与 PAN 大分子上的羧基发生了反应，使其中的氧含量降低，结果造成了复合纤维的氧化反应温度从 335.54 ℃滞后到了 339.55 ℃。同时，Amid-CNT 的加入使反应放热量从 3054 J/g 降低到 2346 J/g。从图 7 还可以看出，Amid-CNT/PAN 复合纤维在最大放热温度处的峰形明显不同于 PAN 纤维，这说明 Amid-CNT/PAN 复合纤维中的 Amid-CNT 影响到了 PAN 纤维中的氰基在空气中的环化反应。

2.5　Amid-CNT 对 PAN 纤维热失重的影响

图 8 为 PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线。PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的起始失重温度(T_i)，最大失重速率温度(T_m)和剩余质量百分数(RW)如表 3 所示。从表 3 中可以看出，Amid-CNT/PAN 复合纤维的起始放热温度比 PAN 纤维的起始放热温度提前了 3.7 ℃，最大失重速率温度也提前了 3.7 ℃，少量 Amid-CNT 的加入(质量分数为 1%)使 PAN 纤维在 700 ℃的剩余质量增加了 13.5%。在 280～320 ℃范围内，Amid-CNT/PAN 复合纤维的 TG 的斜率小于 PAN 纤维，这说明 Amid-

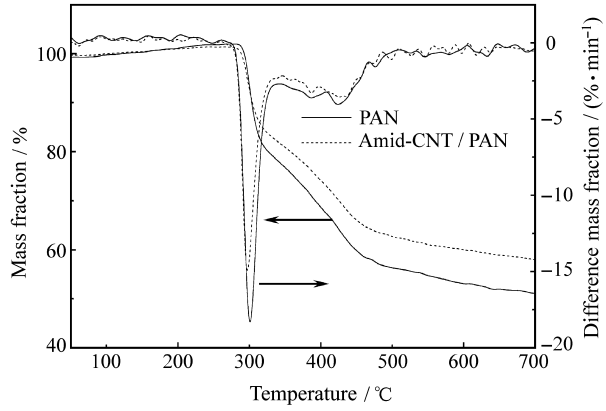


图 8　PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的热重曲线

Fig. 8　Curves of TG and DTG of PAN fiber and Amid-CNT/PAN composite fibers

表 3　PAN 纤维和 Amid－CNT/PAN 复合纤维的热失重

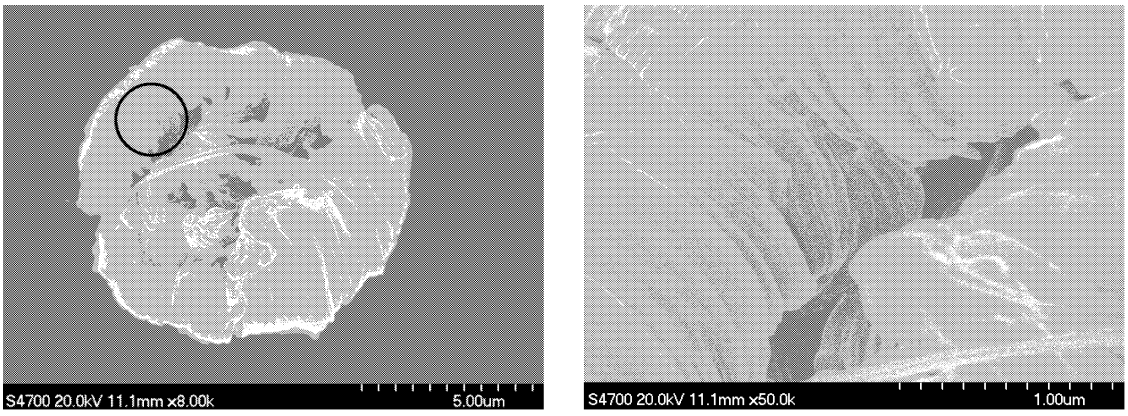
Table 3　TG and DTG data of PAN fiber and Amid－CNT/PAN composite fibers

	T_i/℃	T_m/℃	RW/%
PAN	292.4	301.1	51.1
Amid-CNT/PAN	288.7	297.4	58.0

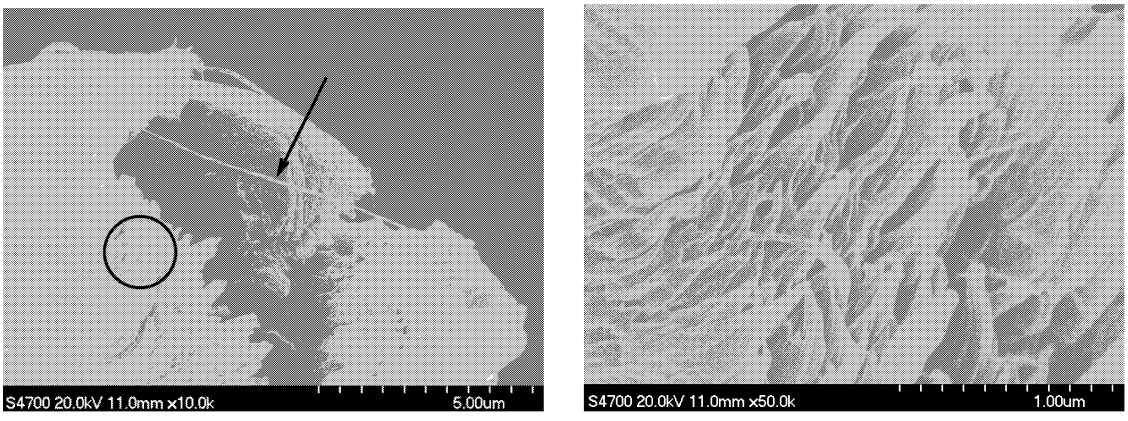
CNT 的加入在一定程度上影响到了 PAN 纤维在此阶段所发生的反应，这应该归因于 Amid-CNTs 与 PAN 大分子发生化学反应所形成的—CO—NH—结构。而在 320～700 ℃范围内，复合纤维与 PAN 纤维的 TG 曲线基本上区域平行，说明在此阶段 Amid-CNT 的加入对这段温度范围内 PAN 的失重影响不是很大。

2.6　PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的断面结构

图 9 为 PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维在液氮中的断面结构。从图 9(a)中可以看出，PAN 纤维的断面相对较规整，从圆圈所示的放大图中还可以看到 PAN 结晶所形成的层状结构。加入Amid-CNT后，复合纤维的断面结构变得不规整，如图 9(b)，其断面有絮状结构，如圆圈所示，从其放大图中可以看到与 PAN 纤维明显的不同结构。而且还可以看到一个较长的 Amid-CNT 在其中，Amid-CNT 的两端分别包埋在 PAN 基体中，形成了桥连结构，如箭头所示。



(a) PAN



(b) Amid-CNT / PAN

图 9　PAN 纤维和 Amid-CNT/PAN 复合纤维的断面结构

Fig. 9　SEM images of PAN fiber and Amid-CNT/PAN composite fibers

3　结　论

（1）CNTs 的表面成功修饰上了胺基基团得到了 Amid-CNT。在原位聚合过程中，Amid-CNT 与 PAN 大分子发生了相互反应生成了化学键，形成了强的相互作用力。

（2）Amid-CNT 在湿法纺丝形成 Amid-CNT/PAN 复合纤维过程中发生了很高程度的取向，使复合纤维中的氰基取向程度高于 PAN 纤维中氰基的取向。

（3）在空气气氛下，Amid-CNT 的加入使 PAN 纤维的起始放热温度从 212.30 ℃提前到 206.01 ℃，放热量从 3054 J/g 降低到 2346 J/g，并且在最大放热温度处的峰形发生了改变。

（4）在氮气气氛下，Amid-CNT 的加入使 PAN 纤维的起始失重温度从 292.4 ℃降低到 288.7 ℃，并使 PAN 纤维的剩余质量增加了 13.5%。

（5）在纤维的断面结构上，Amid-CNT 的加入造成 Amid-CNT/PAN 复合纤维有更多的纤维絮状结构。

参考文献：

[1] Coleman J N, Khan U, Gun′ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes [J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 689-706.

[2] Rochefort A, Avouris P, Lesage F, et al. Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 1999, 60(19): 13824-13830.

[3] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.

[4] 潘胜强，刘　玲，黄争鸣. MWNTs/PU 复合微/纳米纤维的形态及力学性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：98-104.
Pan Shengqiang, Liu Ling, Huang Zhengming. Morphology and mechanical properties of MWNTs/PU compound nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 98-104.

[5] 朱慧君，金俊弘，李　光，等. MWNTS/PBO 共混纤维的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(4)：40-44.
Zhu Huijun, Jin Junhong, Li Guang, et al. Preparation and properties of MWNTs/PBO blend fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 40-44.

[6] 潘胜强，刘　玲，黄争鸣. MWNTs/PU 复合超细纤维的热性能以导电性能[J]. 复合材料学报，2009，26(2)：79-84.
Pan Shengqiang，Liu Ling，Huang Zhengming. Thermal and electrical properties of MWNTs/PU compound ultrafine fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(2)：79-84.

[7] 程瑞玲，王依民. 超高相对分子质量聚乙烯/碳纳米管复合纤维的制备[J]. 合成纤维工业，2004，27(3)：25-27.
Cheng Ruiling，Wang Yimin. Preparation of UHMWPE/CNTs composite fiber [J]. China Synthetic Fiber Industry，2004，27(3)：25-27.

[8] Xie X L，Mai Y W，Zhou X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix：A review [J]. Materials Science and Engineering R：Reports，2005，49(4)：89-112.

[9] Zeng H，Gao C，Wang Y，et al. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites：Mechanical properties and crystallization behavior [J]. Polymer，2006，47(1)：113-122.

[10] Jia Z，Wang Z，Xu C，et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube compostes [J]. Materials Science and Engineering，1999，A271(1/2)：395-400.

[11] 王杨勇，井新利，强军锋. 聚苯胺/碳纳米管的原位复合[J]. 复合材料学报，2004，21(3)：38-43.
Wang Yangyong，Jing Xinli，Qiang Junfeng. In-situ polymerization of polyaniline/carbon nanotube composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(3)：38-43.

[12] Zhao C，Hu G，Justice R，et al. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization [J]. Polymer，2005，46(14)：5125-5132.

[13] 郑成斐，杨胜林，李　光，等. 碳纳米管在聚丙烯腈中的分散状态[J]. 功能高分子学报，2004，17(1)：25-29.
Zheng Chengfei，Yang Shenglin，Li Guang，et al. Disperse of carbon nanotubes in polyacrylonitrile [J]. Journal of Functional Polymers，2004，17(1)：25-29.

[14] Sreekumar T V，Chandra L，Srivastava A，et al. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile in the presence of functionalized carbon nanotubes [J]. Carbon，2007，45(5)：1114-1116.

[15] Chae H G，Minus M L，Rasheed A，et al. Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers [J]. Polymer，2007，48(13)：3781-3789.

[16] Gromov A，Dittmer S，Svensson J，et al. Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes [J]. Journal of Materials Chemistry，2005，15(32)：3334-3339.

[17] Owens F J. Raman and mechanical properties measurements of single walled carbon nanotube composites of polyisobutylene [J]. Journal of Materials Chemistry，2006，16(5)：505-508.

[18] Ma H Y，Tong L F，Xu Z B，et al. Functionalizing carbon nanotubes by grafting on intumescent flame retardant：Nanocomposite synthesis，morphology，rheology，and flammability [J]. Advanced Functional Materials，2008，18(3)：414-421.

[19] Owens F J. Properties of composites of fluorinated single walled carbon nanotubes and polyacrylonitrile [J]. Materials Letters，2005，59(28)：3720-3723.

[20] Sreekumar T V，Liu T，Min B G，et al. Polyacrylonitrile single-walled carbon nanotube composite fibers [J]. Advanced Materials，2004，16(1)：58-61.

[21] Davidson J A，Jung H T，Hudson S D，et al. Investigation of molecular orientation in melt-spun high acrylonitrile fibers [J]. Polymer，2000，41(9)：3357-3364.

[22] Bajaj P，Bahrami S H，Sen K，et al. Thermal and rheological behavior of acrylonitrile-carboxylic acid copolymers and their metal salt complexes [J]. Journal of Applied Polymer Science，1999，74(3)：567-582.