复合材料学报 第28卷 第5期 10月 2011年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0027-07

混杂功能化多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能

卫保娟[1]，郑伟玲[1]，肖 潭*[2]，吴 萍[1]
（1. 汕头大学 理学院，汕头 515063；2. 中山大学 工学院，广州 510275）

摘 要： 对多壁碳纳米管(MWCNTs)分别进行共价、非共价和混杂功能化改性，然后采用溶液共混法，将三种功能化类型的MWCNTs按不同质量分数分别加入环氧树脂(EP)制备MWCNTs/EP复合材料。通过拉伸试验和热重分析，研究MWCNTs的功能化类型及含量对复合材料力学性能和热学性能的影响，并对复合材料拉伸试件断面进行SEM观察分析。结果表明：与共价功能化复合材料(MWCNTs-Epon828/EP)和非共价功能化复合材料(MWCNTs-PPA/EP)相比，混杂功能化复合材料(MWCNTs-Epon828-PPA/EP)的力学性能和热学性能最佳。当MWCNTs质量分数为0.3%时，其拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率较纯EP分别提高30%，62%和26%。

关键词： 多壁碳纳米管；功能化；复合材料；力学性能；热学性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and properties of hybrid functionalized multi-walled carbon nanotube/epoxy resin composites

WEI Baojuan[1], ZHENG Weiling[1], XIAO Tan*[2], WU Ping[1]
(1. College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China;
2. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by covalent, noncovalent, or hybrid functionalization respectively. By means of solution blending, three types of functionalized MWCNTs were incorporated into the epoxy resin (EP) with various mass fractions to prepare MWCNTs/EP composites. The effect of the content and functionalization method of MWCNTs on the mechanical and thermal properties of the composites was studied through tensile test and thermal gravimetric analysis. The fracture sections of the tensile specimen were examined by SEM. The results indicate that the hybrid functionalized composites (MWCNTs-Epon828-PPA/EP) exhibit the best mechanical and thermal properties comparing with covalent and noncovalent functionalized composites (MWCNTs-Epon828/EP, MWCNTs-PPA/EP). With 0.3% mass fraction of MWCNTs, the tensile strength, elastic modulus, and the elongation at break increase by 30%, 62%, and 26% compared with that of the pure EP, respectively.

Keywords: multi-walled carbon nanotube; functionalization; composites; mechanical properties; thermal properties

碳纳米管(CNTs)具有极大的长径比、优异的力学特性、良好的化学稳定性和热稳定性，可用作复合材料的增强体[1-2]，有着广阔的应用前景。结构复合材料的性能主要取决于CNTs与基体间的界面作用、CNTs在基体中的分散性和取向[3-4]。由于比表面积大，碳管易发生团聚，几乎不溶于大多数的有机溶剂[5-6]，在聚合物基体中的分散性差，因此碳管在聚合物复合材料中的增强效果受到制约。对CNTs进行功能化处理是改善CNTs在基体中的分散性的常用方法。按照化学活性基团与碳

收到初稿日期： 2010-09-20；**收到修改稿日期：** 2011-01-04；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:14:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1014.008.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1014.008
基金项目： 国家自然科学基金项目(10772102)；广东省自然科学基金项目(07008103,9152841101000001)；中山大学后备重点课题资助项目(1132249)；中山大学百人计划项目(3181304)
通讯作者： 肖 潭，教授，博士生导师，主要从事纳米结构和纳米复合材料研究工作 E-mail：xiaotan@mail.sysu.edu.cn

纳米管是否发生化学反应，碳管功能化可分为共价功能化[7]和非共价功能化[8]两类。共价功能化是指碳管与功能基团发生化学反应，通过共价键相连。通常共价功能化的路线是采用混酸处理，在碳纳米管的端部和缺陷部位引入羧基或羟基，并根据需要进一步在这些基团上嫁接其它功能团[9]。实验[3-10]和数值分析结果[11-12]表明，共价功能化能提高碳管与基体间界面作用力，但是其中的混酸氧化会使碳管长度变短[13]或产生缺陷，影响碳管增强效果。因此人们只能缩短碳管的酸处理时间，即进行轻度的共价功能化，以保证碳管长度基本不变，并将缺陷数量控制在一个较低的水平[4]，但是轻度共价功能化碳管的分散效果却不够理想。另一方面，碳管的非共价功能化则是指功能基团通过 π-π 作用、范德华力等物理作用对碳管形成包覆[14]。与共价功能化相比，非共价功能化的优点是不破坏碳管的固有结构，同时非共价功能化的碳管能够溶解于水[4]或有机溶剂[15]中；缺点是碳管和功能团之间的非共价键作用较弱[16-17]，传递载荷的能力较低。针对以上两种功能化方法所存在的问题，肖潭课题组首次提出了混杂功能化的方法[9]，即对碳管先轻度共价功能化，再进行非共价功能化。相关数值模拟结果显示，混杂功能化在改善碳管分散性的同时，又能增强碳管与基体间界面结合力，提高载荷传递效率。

本文中通过实验来验证混杂功能化方案的可行性。利用超声波分散和浇铸成型，制备了不同类型的功能化多壁碳纳米管/环氧树脂(MWCNTs/EP)复合材料，通过拉伸试验和热重分析，研究碳管的功能化方法以及碳管含量对环氧树脂力学性能和热稳定性的影响。利用扫描电子显微镜对复合材料断面的形貌进行分析，并对混杂功能化多壁碳纳米管的增强机制进行了探讨。

1　实验部分

1.1　实验原料

多壁碳纳米管(MWCNTs)：外径 8～15 nm，长度<20 μm，纯度>90%(质量分数，下同)，比表面积>400 m^2/g，灰分<3%，购于北京纳辰科技；苯乙炔(PA)：纯度>97%，购于 Fluka 公司；环氧树脂 Epon828：环氧值为 0.51，由深圳利德荣有限公司提供；环氧树脂 E-44：环氧值为 0.41～0.47，由湖南省三雄化工厂提供；2-乙基-4-甲基咪唑：纯度≥96%，购于浙江临海市凯乐化工厂；脱模剂 HD-820：分析纯，购于上海东恒化工有限公司；浓盐酸、硝酸、浓硫酸、甲苯、二氯甲烷、氢氧化钾、甲醇、丙酮、石油醚、无水氯化铝，均是分析纯，购于汕头西陇化工。

1.2　聚苯乙炔的合成

量取一定量的 PA 倒入充有氮气的圆底烧瓶中，缓慢加入少量无水三氯化铝($AlCl_3$)，并用玻璃棒不断的搅拌，反应结束(完全成为固态)后将产物置于恒温油浴锅中保温 30 min，然后将产物溶于一定量的苯中，过滤弃去残渣，滤液在通风处浓缩至干。再用甲醇和石油醚分别冲洗三次，在 30 ℃下真空干燥 12 h，得到聚苯乙炔(PPA)粉末。

1.3　MWCNTs 功能化改性

1.3.1　MWCNTs 的非共价功能化

将一定量纯化的 MWCNTs 和 PPA 溶于甲苯溶液中，超声振荡 5 h，得到了 PPA 包覆的 MWCNTs，记作 MWCNTs－PPA。

1.3.2　MWCNTs 的共价功能化

将纯化的 MWCNTs 溶于体积比为 3∶1 的浓硫酸/浓硝酸溶液中，在 50 ℃恒温水浴中超声振荡 3 h。完成后将上述溶液用去离子水稀释至中性，用孔径为 0.22 μm 的微孔滤膜抽滤，滤得的产物在 105 ℃下真空干燥 12 h，得到表面接有羧基和羟基的 MWCNTs，记作 MWCNTs－COOH。然后用电子天平称取一定量的 MWCNTs－COOH，加入 100 mL丙酮溶液中，超声振荡 1 h。再将一定量的 Epon828 溶解到 50 mL 丙酮溶液中，倒入到上述超声好的混合液中，超声振荡 1 h。加入 10 mL 的饱和氢氧化钾溶液，在 70 ℃恒温回流的条件下，搅拌 5 h。反应完成后，用 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜进行抽滤，并用二氯甲烷反复冲洗。最后将产物在 105 ℃条件下真空干燥 12 h，得到表面接有环氧基团的 MWCNTs，记作 MWCNTs－Epon828。

1.3.3　MWCNTs 的混杂功能化

将一定量的 MWCNTs－Epon828 和 PPA 溶于甲苯溶液中，超声振荡 5 h，得到了 PPA 包覆的 MWCNTs－Epon828，记作 MWCNTs－Epon828－PPA。

1.3.4　MWCNTs/EP 复合材料制备

将一定量的功能化 MWCNTs 分散在甲苯溶液中，超声振荡 2 h，然后加入一定量的环氧树脂 E-44，继续超声振荡 2 h。超声结束后，将上述混合液置于真空干燥箱中，抽真空 1～3 h 使甲苯溶剂

挥发。升温至 50 ℃，加入一定量的固化剂，搅拌后浇铸于模具中，抽真空脱出气泡后分步固化。将制得的试件自然冷却至室温脱模，脱模后的试件用细砂纸打磨光滑。根据 MWCNTs 功能化方式的不同，将制备出的复合材料试件归为三类：(1) 非共价功能化碳管复合材料，记为 MWCNTs－PPA/EP；(2) 共价功能化碳管复合材料，记为 MWCNTs－Epon828/EP；(3) 混杂功能化碳管复合材料，记为 MWCNTs－Epon828－PPA/EP。

1.4 表征

红外光谱分析采用美国 Tremo Nicolet 公司 Avater360 FTIR 进行测试。拉曼光谱分析采用英国 Renishaw 公司 Invia Raman Microscope 进行测试，测试条件：波长 514.5 nm，曝光时间 60 s，实际镜头功率为 20 mW (1%)。先测量试样中部试验段的宽度和厚度，采用 CMT－4204 型电子万能试验机进行拉伸试验，拉伸速率为 2 mm/min。热学性能测试采用日本岛津公司 TA－50H 系列综合热分析仪，实验条件：N_2 保护下，升温速率 10 ℃/min，升温范围：室温～600 ℃。断面的微观形貌观察采用分析型 SEM，断面经喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 MWCNTs－Epon828 和 Epon828 的红外光谱图，可见 Epon828 在 914.14 cm^{-1} 处的吸收峰在 MWCNTs－Epon828 中没有出现，说明环氧基被打开发生了反应。在 1085.78 cm^{-1} 处的吸收峰，是羧基和环氧基反应的 C—O 键。在 1267.07 cm^{-1} 处的吸收峰，是与芳香基相连的酯中的 C—O 键。由此推断，环氧树脂分子中的环氧基开环发生了反应，MWCNTs 表面连接了环氧基。

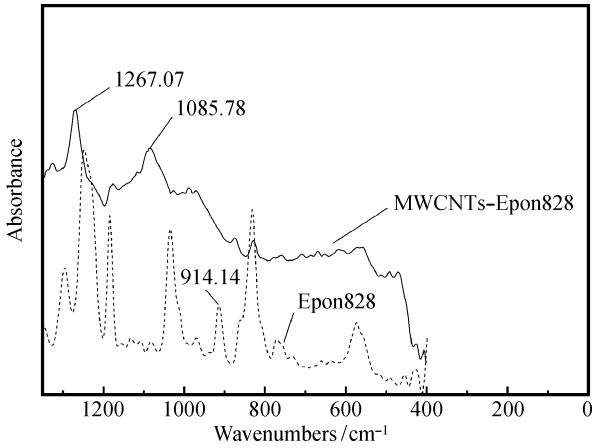

图 1 MWCNTs－Epon828 和 Epon828 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of MWCNTs－Epon828 and Epon828

2.2 拉曼光谱分析

图 2 是纯化 MWCNTs 和 MWCNTs－Epon828 的拉曼光谱图，其中位于 1357 cm^{-1} 附近的吸收峰与晶格缺陷相关，位于 1589 cm^{-1} 附近的吸收峰是管状石墨结构振动峰[18]，两个吸收峰的积分面积比值 R 体现了 MWCNTs 的结构有序程度[19]。对比两条谱线，可发现两个吸收峰的位置基本相同，但 R 有所升高，表明 MWCNTs 的表面接上了官能团后，其有序程度有所下降。

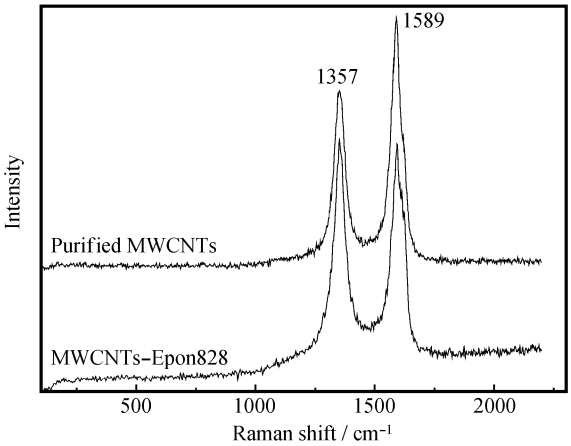

图 2 纯化 MWCNTs 和 MWCNTs－Epon828 的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of purified MWCNTs and MWCNTs－Epon828

2.3 复合材料力学性能分析

图 3(a) 表示 MWCNTs 添加量对复合材料拉伸强度的影响。总体上来看，随着 MWCNTs 含量的增加，复合材料的拉伸强度都是先增加后下降。当 MWCNTs 含量不超过 0.5% 时，3 类复合材料的拉伸强度都高于纯 EP，通常 MWCNTs－Epon828－PPA/EP 试件的拉伸强度最大。当 MWCNTs 含量为 0.3% 时，所有复合材料的拉伸强度均达最大值，MWCNTs－Epon828－PPA/EP，MWCNTs－PPA/EP 和 MWCNTs－Epon828/EP 三种复合材料的拉伸强度分别比纯 EP 增加了 30%，21% 和 18%。当 MWCNTs 含量为 1% 时，三类复合材料试件的拉伸强度反而低于纯 EP。分析其原因，应该是当 MWCNTs 含量较低时，MWCNTs 可以较好的分散于基体材料中，随着 MWCNTs 含量的增加，复合材料强度逐步提高。当 MWCNTs 含量增加到超过 0.3% 以后，由

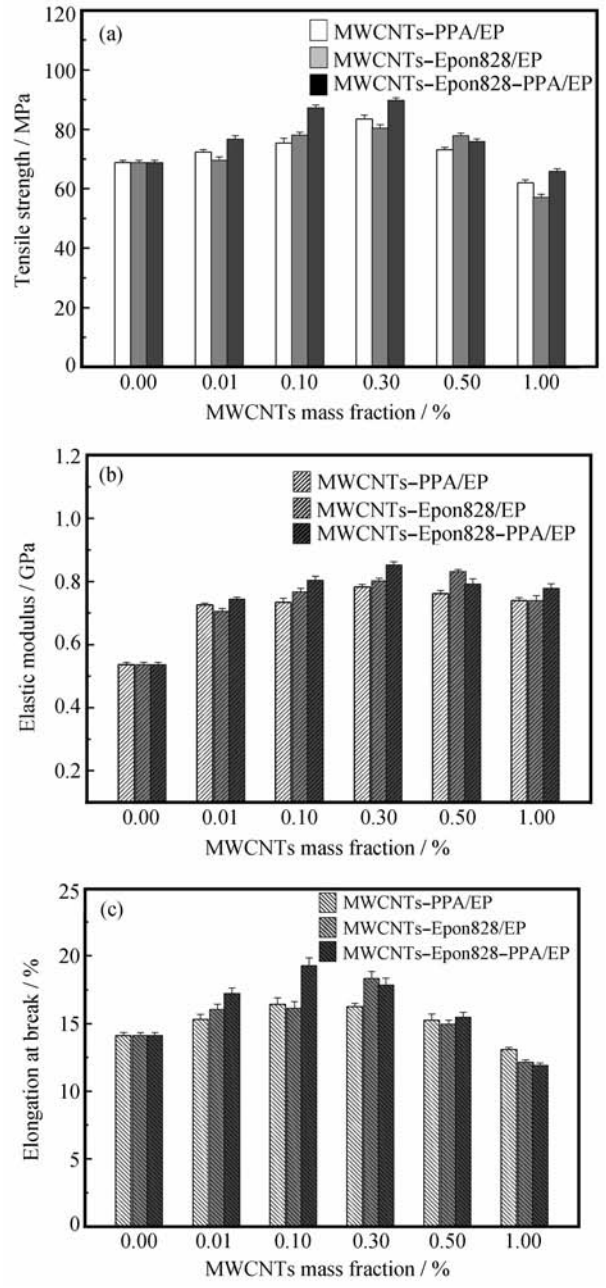

图 3　MWCNTs 添加量对复合材料力学性能的的影响

Fig. 3　Effect of MWCNTs content on properties of the composites

于复合材料制备工艺所限，MWCNTs 在有机溶剂中的分散情况不够理想，在聚合物基体中存在团聚，导致应力集中，最终影响复合材料的力学性能。

图 3(b)表示 MWCNTs 添加量对复合材料弹性模量的影响。与拉伸强度类似，随着 MWCNTs 含量的增加，复合材料的弹性模量也是先增加后下降。不同之处在于，所有复合材料与纯 EP 相比，弹性模量都有明显提高。由于碳管的弹性模量要远远高于 EP，碳管的添加使得复合材料的弹性模量都得到显著提高。MWCNTs 含量达 0.5%以后，复合材料弹性模量数值并没有随着碳管含量的增加而继续增大，可能是因为碳管含量达到一定数值后，随着含量的继续增加，碳管分散效果开始变差，聚集的碳管相互滑移引发缺陷，导致碳管与基体界面作用失效，影响载荷传递。另外还可以看出，通常 MWCNTs－Epon828－PPA/EP 试件的弹性模量要比 MWCNTs－PPA/EP 和 MWCNTs－Epon828/EP 试件大。当 MWCNTs 含量为 0.3%时，上述三种复合材料的弹性模量分别较纯 EP 增加了 62%，48%和 52%。

断裂伸长率的大小反映了材料的拉伸韧性。图 3(c)反映了 MWCNTs 添加量对复合材料断裂伸长率的影响。从左到右，随着 MWCNTs 含量的增加，所有材料断裂伸长率的变化趋势都是一致的，即先增加后下降。当碳管含量不超过 0.5%时，复合材料的韧性与纯 EP 相比都有所提高。当碳管含量为 1%时，三种复合材料试件的韧性都低于纯 EP，这可能是由于碳管含量的增加导致碳管聚集而引发裂纹，导致材料过早断裂失效。当碳管含量为 0.1%时，与纯 EP 相比，MWCNTs－Epon828－PPA/EP，MWCNTs－PPA/EP 和 MWCNTs－Epon828/EP 三种复合材料断裂伸长率分别增加了 26%，17%和 14%。

综合图 3(a)～3(c)可以发现，三种不同类型的复合材料试件中，MWCNTs－Epon828－PPA/EP 的综合力学性能较好。根据以往的研究结果[9-14]，混杂功能化的方法能够在保证碳纳米管与基体间界面结合力的同时，较好地实现碳管在基体中的均匀分散。因此，在三种类型碳管增强复合材料中，混杂功能化碳管增强的复合材料具有较好的增强效果。

2.4　复合材料热学性能分析

图 4 是纯 EP 和 MWCNTs 含量为 0.3%的三种 MWCNTs/EP 复合材料的热失重曲线。与纯 EP 相比，三种不同功能化类型的 MWCNTs/EP 复合材料的热分解温度明显向高温方向移动，其中 MWCNTs－Epon828－PPA/EP 复合材料试件的移动幅度最大。纯 EP 的外延起始温度为 413 ℃，复合材料 MWCNTs－Epon828－PPA/EP，MWCNTs－PPA/EP 和 MWCNTs－Epon828/EP 的外延起始温度分别为 439 ℃，418 ℃和 429 ℃，热稳定性较纯 EP 均有所提高，其中混杂功能化 MWCNTs/EP 复合材料提高的幅度最大。纳米复合材料热稳定性的提高与碳管在基体中的分散以及碳管与基体间相互

作用有关。因为 MWCNTs 本身具有优良的热性能，MWCNTs 经过共价功能化改性或非共价功能化包覆后与 EP 基体的界面结合力增强。三类复合材料试件中，混杂功能化 MWCNTs 在基体中的分散最好，碳管与基体界面作用较强，所以混杂功能化 MWCNTs/EP 复合材料的热稳定性较高。

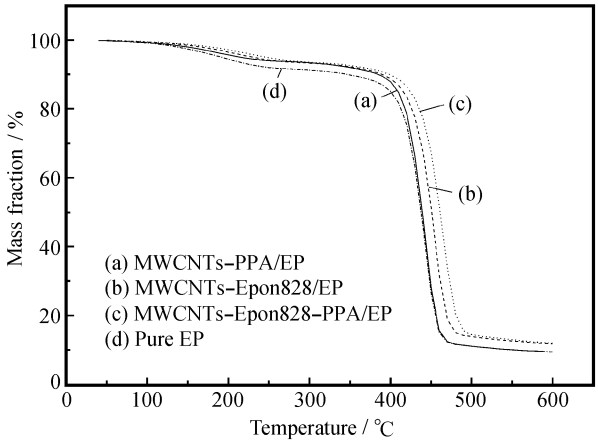

图 4　纯 EP 和 MWCNTs 含量为 0.3%时复合材料的热失重曲线

Fig. 4　Thermal gravimetric curves for pure epoxy resin and composites with 0.3% mass fraction of MWCNTs

2.5　复合材料拉伸试件断面分析

图 5 是纯 EP 试件和不同碳管含量的 MWCNTs－Epon828－PPA/EP 试件断面的 SEM 图片，它们所反映的是相关试件断面局部的形貌特点。在图 5(a)中，纯 EP 试件的断面比较平滑整齐，裂纹呈直线型且均匀有序，属于典型的脆性断裂。图 5(b)～5(d)为在 EP 中分别添加 0.01%，0.1%，0.3% MWCNTs 所制成的复合材料试件断面图，可以看出随着 MWCNTs 含量的增加，断面趋于粗糙，变得凹凸不平；裂纹方向趋于无序，形貌趋于细碎。以上现象可以解释为碳管的存在能够阻止基体裂纹的宏观扩展，防止裂纹过快增长，同时使裂纹呈杂乱分布，消耗断裂能量[20-22]，从而提高了 MWCNTs/EP 复合材料的强度和韧性。但是当 MWCNTs 的含量高于临界值时，MWCNTs 容易形成团聚，成为应力集中点，反而降低 MWCNTs/EP 复合材料的强度和韧性。

图 6 是纯 EP 和碳管含量为 0.3%时，三种不同类型 MWCNTs/EP 复合材料拉伸试件断面的 SEM 照片，所反映的是试件断面整体的形貌特点。

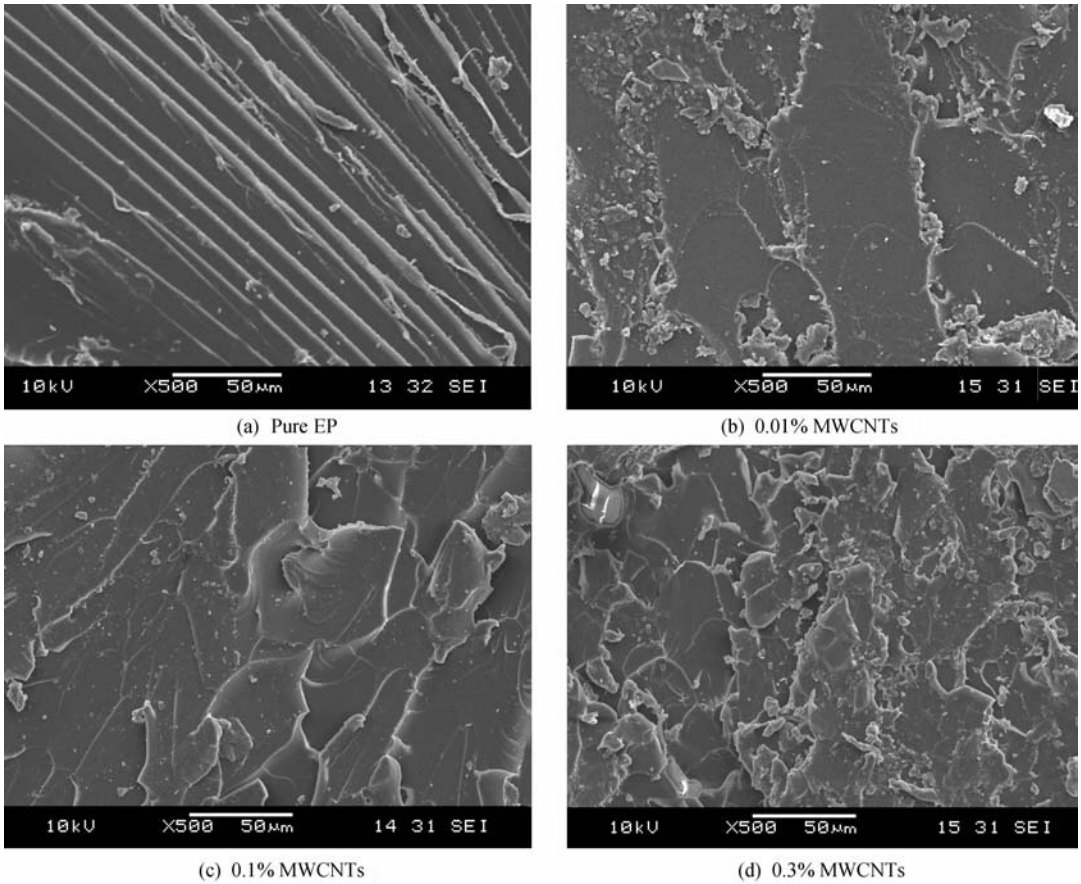

图 5　纯 EP 和混杂功能化复合材料拉伸试件断面的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of fracture sections for specimens of pure epoxy resin and MWCNTs－Epon828－PPA/EP composites

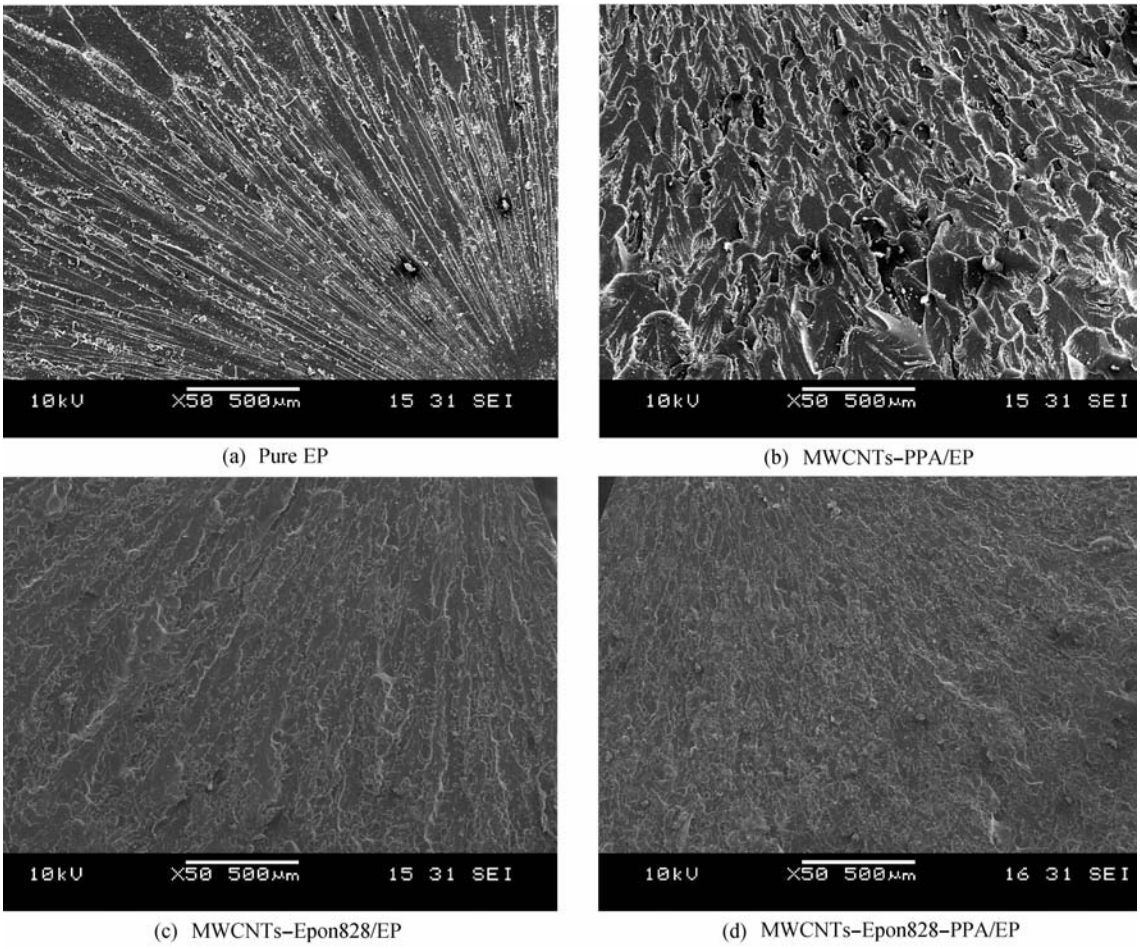

图 6　纯 EP 和三类 MWCNTs/EP 复合材料拉伸试件断面的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of fracture sections for specimens of pure epoxy resin and three types of MWCNTs/EP composites

与图 6(a)中纯 EP 的平滑放射状裂纹明显不同，图 6(b)～6(d)三种情况下断面形貌均较粗糙，可以观察到图 6(b)中的裂纹呈光滑鱼鳞状，图 6(c)中的裂纹呈片层碎云状，图 6(d)中的裂纹呈细小碎云状。试件断面粗糙度相同时，裂纹越细小越不规则，意味着阻止裂纹扩展的效果越明显。本文中的拉伸试验结果表明，混杂功能化碳管复合材料所表现出的宏观力学性能要优于共价功能化或非共价功能化碳管复合材料，而图 6(b)～6(d)中试件断面的形貌特征则证实复合材料的宏观性能与其微观结构确实存在关联。因此，针对碳管的分散性问题进行研究以及对纳米复合材料微观结构进行设计具有理论意义和应用价值。

3　结　论

制备了三类 MWCNTs/EP 复合材料并进行了力学和热学试验。

(1) 随着 MWCNTs 含量的增加，复合材料的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率的变化规律都是先增加后下降。

(2) 当 MWCNTs 含量为 0.3%时，三类复合材料表现出最好的综合力学性能，其中混杂功能化复合材料(MWCNTs－Epon828－PPA/EP)的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率与纯 EP 相比，分别提高 30%，62%和 26%。

(3) 与共价功能化和非共价功能化 MWCNTs/EP 复合材料相比，混杂功能化 MWCNTs/EP 复合材料的综合力学性能最佳。

(4) 三种不同类型 MWCNTs/EP 复合材料的热稳定性较纯 EP 均有所提高，其中混杂功能化 MWCNTs/EP 复合材料提高的幅度最大。

参考文献：

[1]　汪华峰，李振华，王新庆，王　淼. 纳米碳管/环氧树脂复合材料的制备及力学性能 [J]. 复合材料学报，2005，21(5)：48－51.

Wang Huafeng, Li Zhenhua, Wang Xinqing, Wang Miao. Preparation and mechanical properties of carbon nanotubes/resin epoxy composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 23(4): 495 - 498.

[2] 王志苗，白世河，张兴祥，王学晨. 溶液共混法制备碳纳米管/尼龙 66 复合材料及其性能 [J]. 复合材料学报，2010，27(1)：12 - 17.
Wang Zhimiao, Bai Shihe, Zhang Xingxiang, Wang Xuechen. Preparation and characterization of carboxylic multi - walled carbon nanotubes/PA66 composite by solution mixing process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 12 - 17.

[3] Gojny F H, Nastalczyk J, Roslamiec Z, Schulte K. Surface modified multi - walled carbon nanotubes in CNT/epoxy - composites [J]. Chem Phys Lett, 2003, 370(5): 820 - 824.

[4] Zhu J, Kim J D, Peng H Q, Margrave J L, Khabashesku V N, Barrera E V. Improving the dispersion and integration of single - walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization [J]. Nano Lett, 2003, 3(8): 1107 - 1114.

[5] Coleman J N, Dalton A B, Curran S, et al. Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer [J]. Advanced Materials, 2000, 12(3): 213 - 216.

[6] Ausman K D, Piner R, Lourie O, et al. Organic solvent dispersions of single - walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(38): 8911 - 8915.

[7] Eitan A, Jiang K Y, Dukes D, et al. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: Toward the tailoring of the interface in polymer composites [J]. Chemical of Materials, 2003, 15(16): 3198 - 3201.

[8] Steuerman D W, Star A, Narizzano R, et al. Interaction between conjugated polymers and single - walled carbon nanotubes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(12): 3124 - 3130.

[9] Liu J Q, Xiao T, Liao K, Wu P. Interfacial design of carbon nanotube polymer composites: A hybrid system of noncovalent and covalent functionalizations [J]. Nanotechnology, 2007, 18(16): 165701.

[10] Xia H S, Wang Q, Qiu G H. Polymer - encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in situ emulsion polymerization [J]. Chemical of Materials, 2003, 15(20): 3879 - 3886.

[11] Frankland S J V, Caglar A, Brenner D W, Griebel M. Molecular simulation of the influence of chemical cross - links on the shear strength of carbon nanotube - polymer interfaces [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(12): 3046 - 3048.

[12] Namilae S, Chandra N. Multiscale model to study the effect of interfaces in carbon nanotube - based composites [J]. J Eng Mater Technol, 2005, 127(2): 222 - 232.

[13] 刘演新，杜中杰，励杭泉. 多壁碳纳米管的表面乙烯基功能化 [J]. 材料科学与工程学报，2005，23(4)：495 - 498.
Liu Yanxin, Du Zhongjie, Li Hangquan. Vinyl - functionalization of multi - walled carbon nanotubes [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(4): 495 - 498.

[14] 郑伟玲，肖 潭，朱朦琪，吴 萍. 聚苯乙炔包覆多壁碳纳米管的制备及其分散性 [J]. 物理化学学报，2009，25(11)：2373 - 2379.
Zheng Weiling, Xiao Tan, Zhu Mengqi, Wu Ping. Preparation and dispersivity of multiwalled carbon nanotubes coated by Poly(phenylacetylene) [J]. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25(11): 2373 - 2379.

[15] Jin L, Bower B, Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(9): 1197 - 1199.

[16] Vincenzo L, Nan Y. Molecular mechanics of binding in carbon nanotube polymer composites [J]. J Mater Res, 2000, 15(12): 2770 - 2779.

[17] Zhu J, Peng H Q, Rodriguez - Macias F, Margrave J L, Khabashesku V N, Iman A M, Lozano K, Barrera E V. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes [J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(7): 643 - 648.

[18] Eklund P C, Holden J M, Jishir A. Vibrational modes of carbon nanotubes: Spectroscopy and theory [J]. Carbon, 1995, 33(7): 959 - 972.

[19] Kastner J, Piehler T, Kuzmany H, et al. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 1994, 221(1/2): 53 - 58.

[20] Yu R, Feng L, Hui M C. Tension fatigue behavior of unidirectional single walled carbon nanotube reinforced epoxy composite [J]. Carbon, 2003, 41(11): 2177 - 2179.

[21] Zhang P H, Lammert P E, Crespi V H. Plastic deformations of carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81(24): 5346 - 5349.

[22] Riehard P, Prasse T, Cavaille J Y, Chazeau L, Gauthier C, Duehet J. Reinforcement of rubbery epoxy by carbon nanofibres [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352(1): 344 - 348.