

碳纳米管/聚酰亚胺纳米复合材料的制备及动态力学性能和介电性能

贺国文, 谢 玲, 谭凯元, 李衡峰

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 依次用混强酸和 SOCl_2 对多壁碳纳米管(MWNTs)进行改性, 解决其在有机溶剂的溶解性和在基体聚酰亚胺中分散性问题, 并采用光电子能谱(XPS)和透射电镜(TEM)对改性前后的 MWNTs 进行表征。以 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)为原料, 以原位聚合法将改性碳纳米管掺杂聚酰亚胺(PI), 制备 MWNTs/PI 纳米复合材料。通过热重分析(TGA)、动态力学分析(DMA)和电容测试对材料的热性能、动态力学和介电性能进行表征。结果表明: 加入 MWNTs 后, 材料仍有很好的热稳定性, 材料的动态力学性能随 MWNTs 增加而增强, 在 50% 和 10% (质量分数)MWNTs 时储能模量为 2.307 GPa, 比纯聚酰亚胺(PI)提高 23.1%; 材料的介电常数随着 MWNTs 含量的增加明显提高, 在 1MHz 和 10% 时介电常数为 66.7, 是纯 PI 的 18.6 倍。制备的碳纳米管/聚酰亚胺材料是一种具有优良的热学、动态力学力学和介电性能性能的纳米复合材料。

关键词: 聚酰亚胺; 多壁碳纳米管; 动态力学性能; 介电性能

中图分类号: TB 33; O 63 文献标志码: A

Preparation of MWNTs/ PI nanocomposite materials and their dynamic mechanical properties and dielectric properties

HE Guo-wen, XIE Ling, TAN Kai-yuan, LI Heng-feng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were modified by mixed strong acids and sulfonyl dichloride (SOCl_2) successively. Their solubility in organic solvents and dispersivity in matrix of polyimides were improved greatly by modification. The unmodified and modified MWNTs were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The polyimide (PI)/MWNTs composites were synthesized by in situ polymerization of 4,4'-diaminodiphenylether (ODA) and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), in which the modified MWNTs were used as the fillers. The composites were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and measurement of capacitance. The results show that the PI/MWNTs composites have preferable heat stability as the same as the pure polyimide (PI). The dynamic mechanical properties improve with the mass fraction of MWNTs increasing. The value of storage modulus is 2.03 GPa at 50% when the mass fraction of MWNTs is 10%. Compared with that of the pure PI, the storage modulus increases by 23.1%. The dielectric properties enhance sharply with the mass fraction of MWNTs increasing. For the nanocomposites containing 10% of MWNTs, the dielectric constant reaches 66.7 at 1 MHz, which comes up to 18.6 times of that of pure polyimide. Therefore, The MWNTs/PI is a kind of nanocomposite material with favorable properties of thermal properties, dynamic mechanical properties and dielectric properties.

Key words: polyimide; multi-walled carbon nanotubes; dynamic mechanical properties; dielectric properties

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (10JJ5057)

收稿日期: 2010-08-25; 修订日期: 2010-10-20

通信作者: 李衡峰, 教授, 博士; 电话: 0731-88877873; E-mail: lihengfeng@gmail.com

碳纳米管(CNTs)具有优异的力学性能和独特的电学性能，是制备先进复合材料优异的添加相^[1]，在增强材料力学性能、提高聚合物介电性能、制备抗静电材料等方面具有十分重要的意义^[2-5]。然而，由于 CNTs 间较大的范德华力使其几乎不能溶解和在基体聚合物中易发生缠绕团聚，且其本身一般不带反应性基团，不具有化学活性。故此，在保持 CNTs 整体结构完整的前提下，解决其分散性是制备高性能复合材料的首要任务。对 CNTs 进行氨基化修饰^[6-9]能够提高其在有机溶剂和聚合物基体中的相容性，但在制备聚酰亚胺复合材料过程中，由于氨基的存在会造成聚酰亚胺分子量的降低。对 CNTs 的酯基^[10]和葡萄糖修饰^[11]能够解决其分散性，但 CNTs 外包覆的大分子会使制备的聚酰亚胺基复合材料耐热性能下降。表面活性剂^[12]或混强酸^[13-16]对 CNTs 的处理存在与聚酰亚胺基作用力弱，而使材料力学性能降低，或在含量增大时出现团聚而使材料性能的不稳定。

聚酰亚胺(PI)由于具有优异的耐热性和力学性能，在航空航天领域得到广泛的应用，是最耐高温的结构材料之一^[3, 17-19]。随着近年来有机/无机纳米复合材料的研究热潮，无机粒子/PI 复合材料得到人们的重视^[20-23]。一般无机粒子，如碳纤维、二氧化钛、二氧化硅、氮化铝和蒙脱土等，与 PI 复合，虽然能显著提高 PI 的热学性能，但在改变材料介电性能的同时会使材料的强度下降。碳纳米管大的长径比和电性能成为制备 PI 复合材料优异的增强相^[24-25]，CHOU 等^[26]报道对碳纳米管进行等离子修饰后，碳纳米管能提高材料的动力学性能和电性能。

本文作者研究对多壁碳纳米管(MWNTs)依次经混强酸和酰氯化处理，解决其在 PI 基体中团聚的问题。将改性后的多壁碳纳米管在与原料二胺充分混合，再与二酐原位聚合得到 MWNTs 的聚酰胺酸(PAA)溶液，将 MWNTs/PAA 溶液浇注成膜，热亚胺化得到复合材料。制备的 MWNTs/PI 复合材料保持了基体原有的耐高温性能，有效提高了材料的力学性能和介电性能，从而，可以满足航天器件耐高温和及时分散运行过程中产生大量的聚集电荷，避免产生一次性放电对外围材料造成大的破坏，延长航天器的使用寿命^[19, 27]。

1 实验

1.1 原料及其预处理

多壁碳纳米管(MWNTs)，深圳纳米港公司，直径

30~40 nm，长度 1~2 μm，纯度 95%~98%)；3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA，纯度 99.8%，北京马尔蒂科技有限公司)，乙酸酐中重结晶和活性炭脱色处理，经 80 真空干燥 5 h 后干燥器中避光备用；4,4'-二氨基二苯醚(ODA，纯度 98%，上海嘉辰化工有限公司)，无水甲醇重结晶和活性炭脱色，经 60 真空干燥后避光备用；N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC，AR，国药集团化学试剂有限公司)，放入 CaH₂ 静置 24 h 后减压蒸馏，馏分中放入 4 Å 分子筛中备用。

1.2 仪器和测定手段

XPS 样品中元素的存在形态采用 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy/ESCA，ESCALAB 250)进行分析。样品形貌采用美国 FEI 公司生产的透射电子显微镜(TEM，Philips Tecnai 20 G2 S-TWIN)和 TEI Sirion 型扫描电子显微镜(SEM，FEI SIRION 200)进行表征。热重分析(TGA)采用 NETZSCH DSC 200 F3 热重分析仪，温度范围从室温到 800 ℃，升温速率 10 °C/min，Ar 保护。动态力学分析(DMA)使用 TA Instruments Q800 动态机械分析仪进行测定，升温速率 3 °C/min，频率为 1 Hz，采用强迫非共振振动模式下做拉伸变形测量，试样长度约 3 cm，宽约为 4 mm，厚度约 30 μm。电容测试采用 KEITHLEY 4200-SCS 半导体测试系统在不同频率下测定，膜的厚度由 Alpha-Step IQ Surface Profiler 测定，每张膜的厚度测定 5 次取其平均值。膜的介电常数由方程(1)进行计算：

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

式中：C 为电容；d 为膜的厚度； ϵ_0 为空气的介电常数；S 为测定时的电极面积。

1.3 碳纳米管的改性

由于在市场上购买的多壁碳纳米管几乎不溶于任何有机溶剂，存在严重成束现象，在有机基体中的分散性很差，从而使所制备复合材料的力学性能和介电性能不稳定，得不到理想的复合材料。基于此原因，有必要对碳纳米管进行改性，本实验依次对碳纳米管进行混酸和酰氯化处理(见图 1)，具体操作是：称取多壁碳纳米管(MWNTs)3.000 g 放入 250 mL 的烧瓶中，加入 80 mL 的混酸(*V*(浓硫酸):*V*(浓硝酸)=3:1)，在 75 ℃回流 4 h 后，冷却，在冰水浴中缓慢加入 4 mol/L 的 NaOH 溶液 250 mL，离心分离，抽滤并水洗至 pH≈7，经 80 真空干燥 12 h，得到羧基化的多壁碳纳米管。

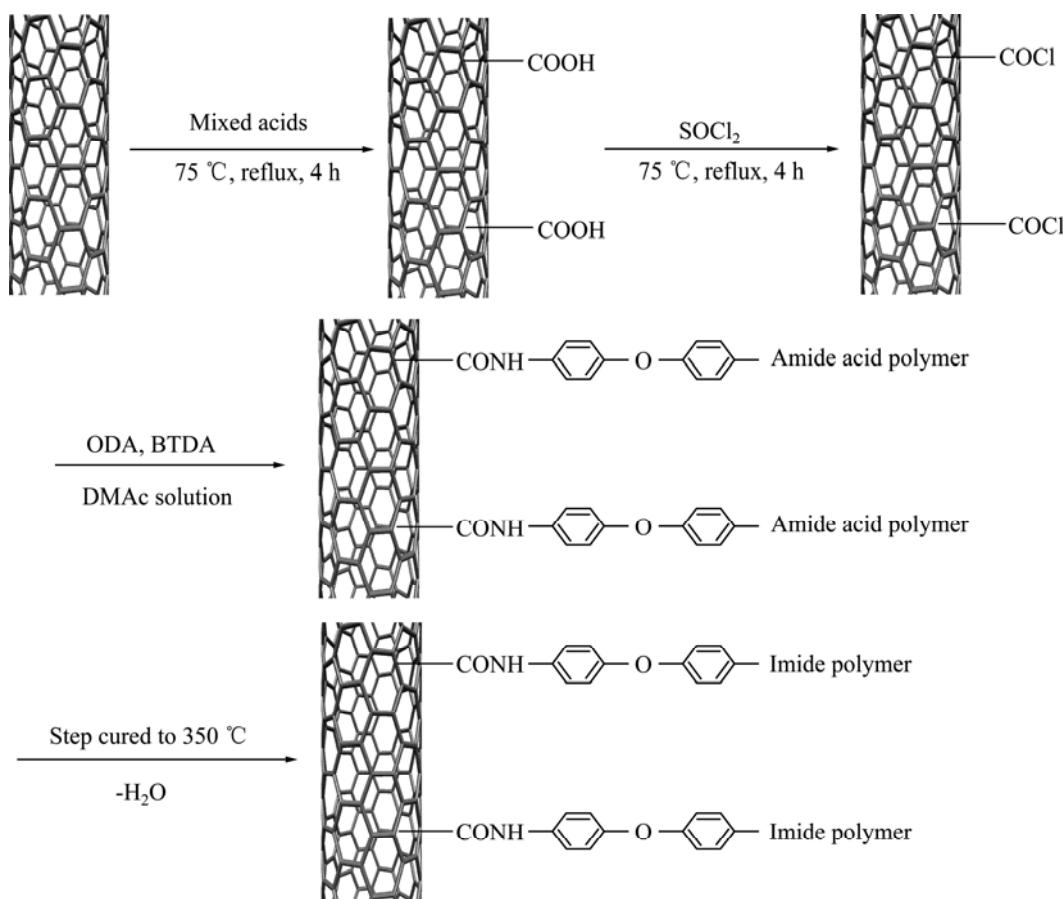


图 1 MWNTs/PI 复合材料的制备路线^[27]

Fig.1 Outline of preparation flow of MWNTs/PI nanocomposites^[27]

(MWNTs-COOH)。

将羧基化的多壁碳纳米管(MWNTs-COOH)放入两口烧瓶中, 加入 20 mL N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)和 50 mL 的 SOCl₂, 在 75 ℃加热回流 4 h 后, 在中间装有碱液吸收装置中减压蒸馏掉 DMF 和多余的 SOCl₂, 得到的固体经 60 ℃真空干燥 24 h, 得到酰氯化的碳纳米管(MWNTs-COCl), 在干燥真空下保存备用。

1.4 聚酰亚胺/碳纳米管复合薄膜的制备

聚酰亚胺(polyimide, PI)采用两步法制备(见图 2), 先将预处理好的二胺 ODA 溶于 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中, 在 Ar 保护下 5 min 之内分批加入二酐 BTDA, 在室温下电磁搅拌 24 h, 得到 PAA 溶液, 将 PAA 溶液在洁净玻璃基片上浇注成膜, 再梯度升温(40 , 2 h; 60 , 2 h; 100 , 2 h; 150 , 2 h; 200 , 2 h; 250 , 1 h; 350 , 1 h), 自然冷却得到 PI 薄膜。

PI/MWNTs 纳米复合材料采用原位聚合法(In situ polymerization)制备(见图 1): 依次将 MWNTs-COCl

和 ODA 溶于 DMAc, 再在电磁搅拌和 Ar 保护下, 在 5 min 内分批加入 BTDA, 室温下反应 24 h, 得到 PAA/MWNTs 溶液。和 PI 成膜方法一样, MWNTs/PAA 溶液在浇注成膜和梯度升温条件下得到 PI/MWNTs 纳米复合膜。

2 结果与讨论

2.1 改性前后碳纳米管的表征

为了表征改性前后 MWNTs 的化学结构, 对改性前后的 MWNTs 进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 结果如图 3 所示。经过比较可以看出, 改性前后的碳纳米管表面主要含有 C 元素, 未改性 MWNTs 中存在少量 O 元素是因为受到材料吸附水中的 O 污染。而经过改性后, MWNTs-COOH 和 MWNTs-COCl 表面的 O 元素大大增加, 混酸处理及 SOCl₂ 处理能使 MWNTs 的表面含有羧基和羟基等含氧基团; 同时, 经过 SOCl₂ 处理后, MWNTs-COCl 的表面有 Cl 元

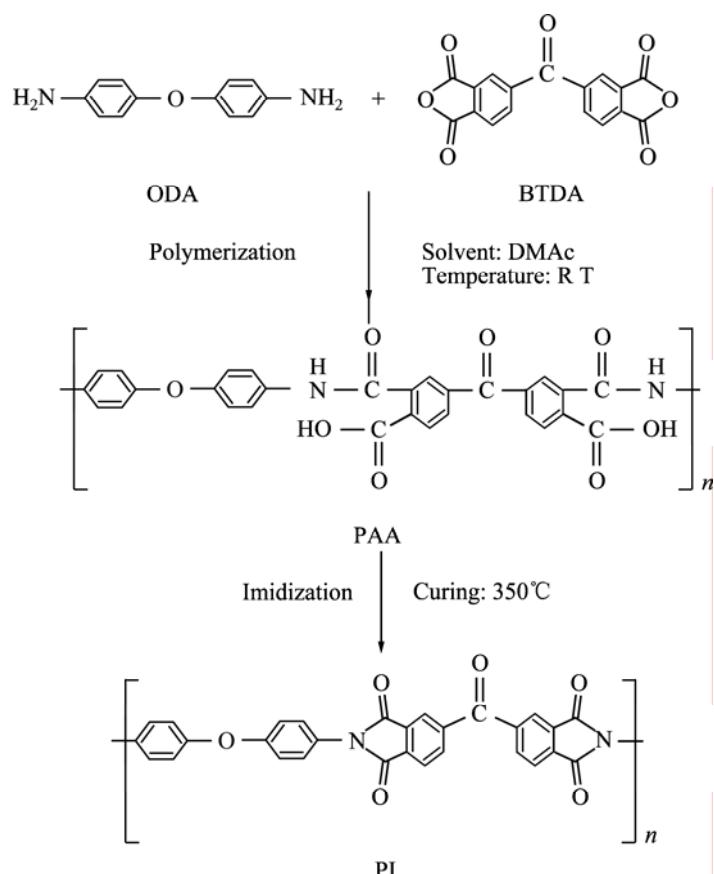


图2 聚酰亚胺的制备路线

Fig.2 Outline of preparation of PI

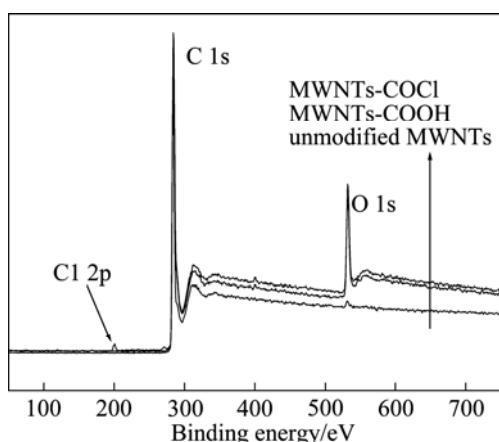


图3 未改性和改性碳纳米管的XPS全谱

Fig.3 Total XPS spectra of unmodified and modified MWNTs

素的存在。经过混酸处理的碳纳米管表面含有大量的羧基和羟基，经过 SOCl_2 处理后的碳纳米管含有酰氯基。

为考察改性前后的碳纳米管在有机溶剂中的分散性，对改性前后的碳纳米管进行了 TEM 观察。将未

改性碳纳米管(MWNTs)、混酸处理的碳纳米管(MWNTs-COOH)和酰氯化处理的碳纳米管(MWNTs-COCl)各自放入 DMAc 中，超声 1 h，各取一滴滴在微栅(铜网)上，放置 12 h，自然风干后做 TEM 分析，结果如图 4 所示。从图 4(a)和(b)可以看出，未改性碳纳米管存在严重的成束状况，分散性很差。图 4(c)所示为混酸处理的碳纳米管 TEM 像。由图 4(c)可见，MWNTs-COOH 的分散性得到较好的改善，出现一些碳纳米管断裂和变短的情况，但仍然存在有聚集成束的情况。图 4(d)所示为进一步酰氯化的碳纳米管(MWNTs-COCl)TEM 像。由图 4(d)可见，碳纳米管可以单独存在，不存在集结成束的情况。依次经过混酸处理和酰氯化处理的碳纳米管在溶剂 DMAc 中的分散性明显得到改善，解决碳纳米管易于成束难以分散的问题，从而有利于在基体聚酰亚胺中的分散。

2.2 复合膜的形貌和性能

2.2.1 复合膜的形貌分析

复合膜在液氮中脆断，对其切面做扫描电镜观察，结果如图 5 所示。图 5(a)所示为含未改性 MWNTs 为

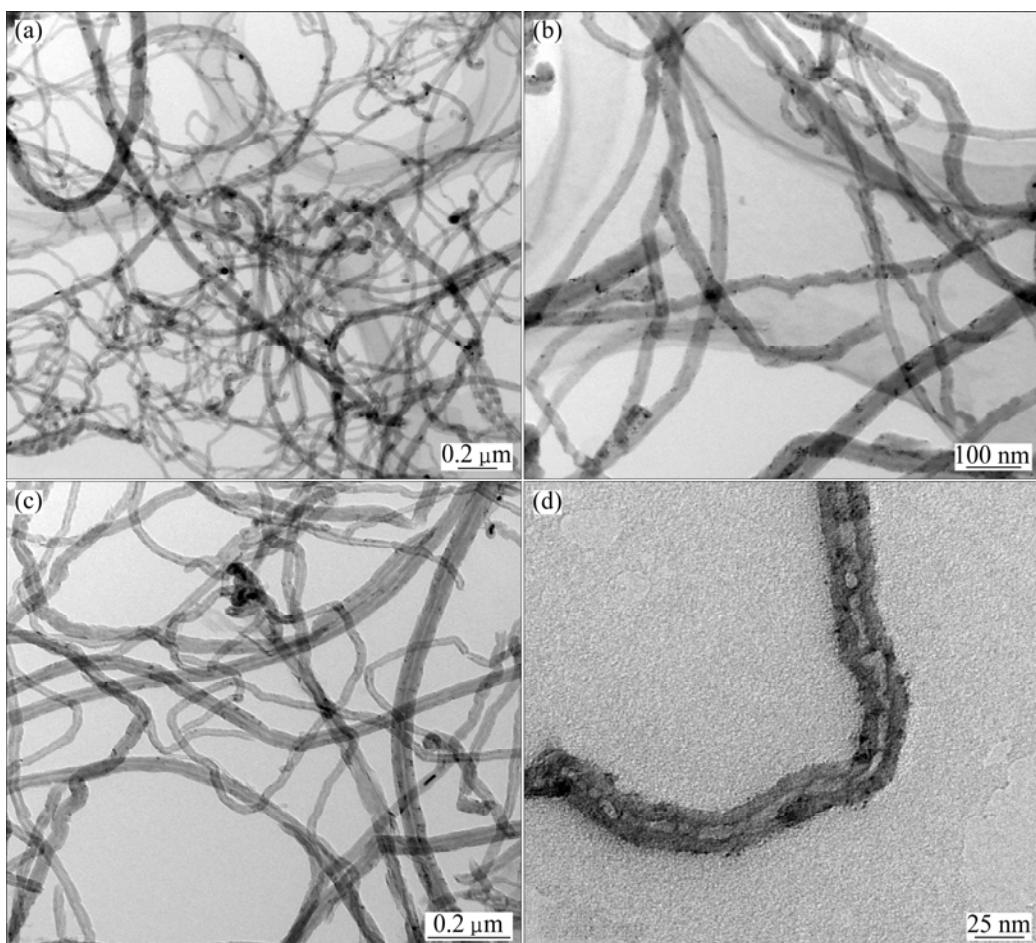


图4 未改性碳纳米管、混酸处理碳纳米管(MWNTs-COOH)和依次混酸处理和酰氯化处理碳纳米管 (MWNTs-COCl)的 TEM 像

Fig.4 TEM images of unmodified MWNTs ((a), (b)), MWCNTs treated with acid mixture (MWNTs-COOH) (c) and MWNTs treated with acid mixture and sulfoxide chloride, successively (MWNTs-COCl) (d)

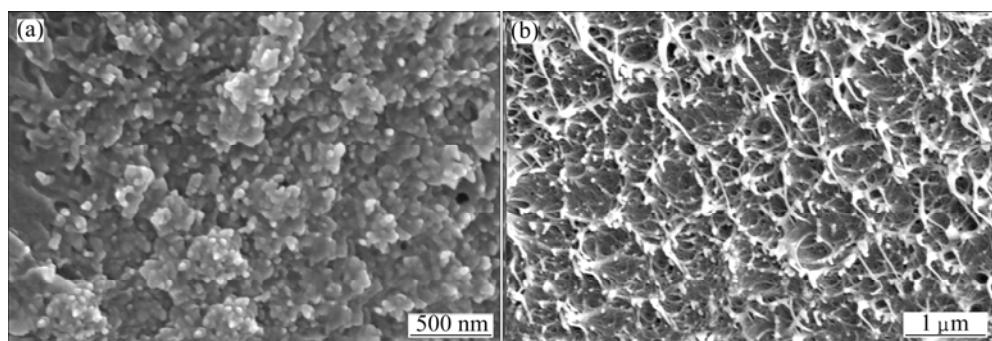


图5 未改性和改性碳纳米管含量均为 10%复合膜的断面 SEM 像

Fig.5 SEM images of broken section of PI/MWNTs composite film containing 10% unmodified MWNTs (a) and modified MWNTs (b)

10%(质量分数)的PI/MWNTs的断面SEM像。可以看出未改性的碳纳米管在聚酰亚胺基体中的分散性很差，出现了聚集成团的现象。图5(b)为含 10%

MWNTs-COCl 的 MWNTs/PI 复合材料的断面 SEM 像。很明显，改性后的 MWNTs 在基体聚酰亚胺中没有出现聚集现象，分散得很均匀，表明碳纳米管和基

体聚酰亚胺相容性很好。

2.2.2 复合膜的热性能

对复合膜的热稳定性进行了研究。图6所示分别为聚酰亚胺薄膜和含5%酰氯化碳纳米管PI复合膜的热重曲线。由图6可见，纯的聚酰亚胺薄膜具有良好的热稳定性，热分解温度在550℃，含有改性碳纳米管的复合薄膜在250~320℃之间出现一个质量损失，这归因于复合膜中微量的残余溶剂DMAc的挥发和碳纳米管表面羟基、羧基和酰氯基在高温下开始分解的缘故^[28]。复合膜在550℃仍保持很好的稳定性，在高于550℃才开始分解，其稳定性稍高于纯的聚酰亚胺薄膜。在800℃时，复合薄膜的剩余质量(61%)明显多于纯聚酰亚胺(57%)，改性碳纳米管的加入使复合膜保持了很好的热稳定性。

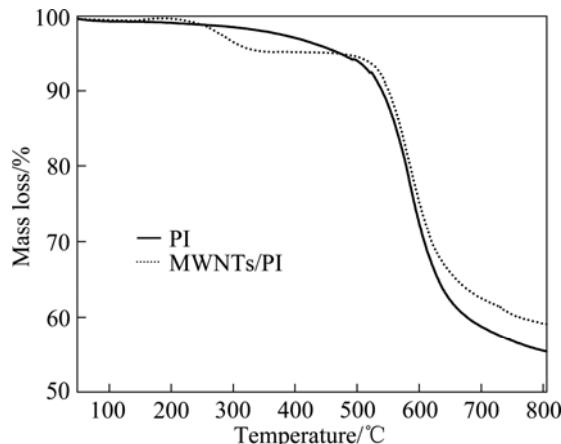


图6 PI和MWNTs/PI复合膜的热重曲线

Fig.6 TGA curves of PI and MWNTs/PI nanocomposite films

2.2.3 复合膜的动力学性能

动态力学热分析是指测定材料在一定温度范围内动态力学性能的变化，是研究高聚物力学性能的重要方法。本研究采用应变控制为0.5%的方式测定复合薄膜的动力学性能，图7所示为纯聚酰亚胺薄膜和碳纳米管质量分数为5%的聚酰亚胺复合薄膜在不同温度下的储能模量变化。从图7可看出，随着温度的升

高，两种薄膜材料的储能模量都不断下降，直到玻璃化转变温度时，储能模量急剧下降，材料出现了屈服现象。很明显，在达到完全屈服之前，对应每一个温度，含碳纳米管的聚酰亚胺的储能模量要高于纯聚酰亚胺，而这两种材料的玻璃化转变温度相差不大，都在280℃以上，碳纳米管的加入保持了聚酰亚胺良好的耐热性能。这是因为碳纳米管本身具有良好的耐热性能，改性碳纳米管与基体聚酰亚胺中相容性很好，在聚酰亚胺中得到了均匀的分散，碳纳米管相互交织

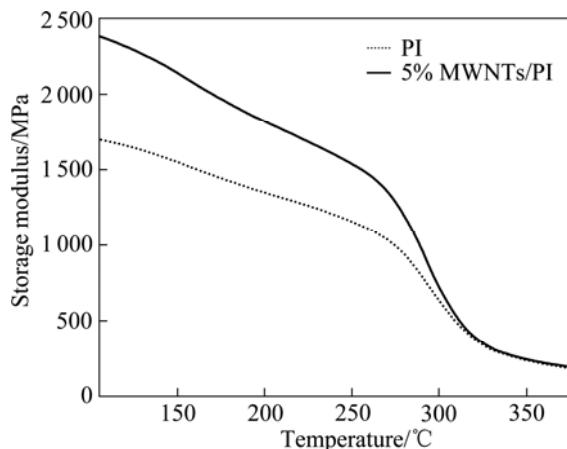


图7 纯聚酰亚胺薄膜和碳纳米管含量为5%的复合膜的动力学图

Fig.7 DMA curves of pure PI film and MWNTs/PI nanocomposite film containing 5% modified MWNTs

在基体中，使制备的复合材料保持了很高的玻璃化转变温度，使较纯聚酰亚胺具备更大的储能模量。

表1为不同碳纳米管质量分数的聚酰亚胺在不同温度下的储能模量值，从表可看出，随着碳纳米管含量的增加，在不同的温度下，材料的储能模量有所增加。在不同的碳纳米管含量下，随着温度的升高储能模量下降。在50%和10% MWNTs时储能模量为2.307Pa，比纯PI提高23.1%。碳纳米管的加入能够提高复合材料的动力学性能。

表1 不同碳纳米管质量分数的聚酰亚胺在不同温度下的储能模量

Table 1 Storage modulus of PI/MWNTs nanocomposites with different mass fractions of MWNTs at different temperatures

Temperature/	Storage modulus/GPa					
	0	0.3%	1.0%	5.0%	7.5%	10.0%
0	2.021	2.087	2.156	2.281	2.343	2.424
50	1.875	1.915	2.098	2.186	2.246	2.307
100	1.700	1.746	1.887	2.098	2.155	2.224
150	1.554	1.599	1.706	1.894	2.088	2.187
200	1.383	1.412	1.536	1.684	1.865	2.043

2.2.4 复合膜的介电性能

在绝缘的聚合物基体中加入导电性的填料能很大的改变材料的介电性能, 作为一种导电物质, 碳纳米管的加入能够很大影响制备的纳米复合材料的介电性能。图8所示为制备的 MWNTs/PI 的介电常数与 MWNTs 质量分数的关系。由图8可以看出, 纳米复合膜的介电常数随着碳纳米管含量的增加而增大, 在 1MHz 和 10%时介电常数为 66.7 是纯 PI 的 18.6 倍(纯 PI 介电常数为 3.6^[29]), 说明加入少量的 MWNTs 就可使材料的介电性能有很大的提高。当 MWNTs 的含量高于 6%时, 介电常数有一个很大的突跃, 这个突跃表明在聚酰亚胺基体中 MWNTs 的导电通道开始形成。

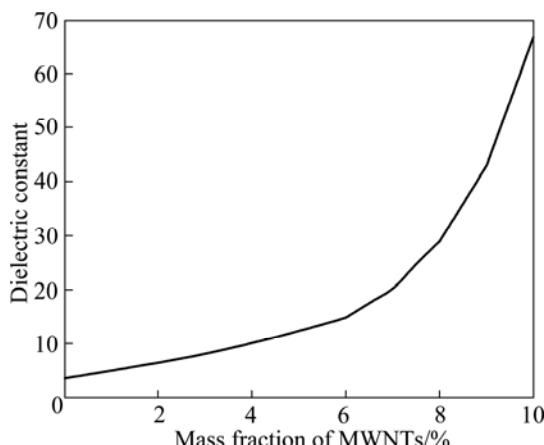


图8 PI/MWNTs 复合膜的介电常数与碳纳米管质量关系

Fig.8 Relationship between dielectric constant of MWNTs/PI nanocomposites and mass fraction of MWNTs at 1 MHz

根据渗滤阈值理论^[30], 复合材料的介电常数(ε)可用式(2)表示:

$$\varepsilon \propto (P_C - P)^{-S} \quad (2)$$

式中: P_C 和 P 分别表示样品中填料粒子在阈值时的和本身复合材料的无机填料的体积分数; S 是介电常数临界指数。 P 的值可以根据聚酰亚胺和碳纳米管的密度及质量分数计算得到, 在本研究中, 聚酰亚胺和碳纳米管的密度都约为 1.455 g/cm³, 因此可以用质量分数代替体积分数进行计算。依据得到的介电常数的实验数据, 对式(2)进行拟合, 得到 P_C 和 S 值分别为 0.06 和 1.28。相对于一般的两相无规复合材料的渗滤阈值(约 0.16)^[30], 本研究体系的渗滤阈值要偏小, 这是由于本研究体系使用的无机填料不是球形粒子, 而是管状粒子, 渗滤阈值会随着粒子的长径比的增加而减小。

因为碳纳米管具有很大长径比的管状结构, 经过修饰的碳纳米管在聚酰亚胺中能和基体产生强的相互作用, 相容性很好, 会以较低的含量在复合材料中形成导电通道, 形成通道后随着碳纳米管含量的增加复合材料的介电常数会突越性的增大。

3 结论

- 1) 采用原位聚合法制备碳纳米管/聚酰亚胺纳米复合材料, 依次经混强酸和氯化亚砜改性后的碳纳米管在基体聚酰亚胺中能够很均匀的分散, 相容性很好。
- 2) 制备的 MWNTs/PI 纳米复合材料保持了基体聚酰亚胺良好的耐热性能, 其玻璃化转变温度在 280 以上。
- 3) 碳纳米管本身良好的热稳定性和在基体中良好的相容性使制备 MWNTs/PI 纳米复合材料具有很好的动态力学性能, 复合材料中碳纳米管的增加能够提高材料的储能模量。
- 4) 碳纳米管较大的长径比和良好的导电性能, 能够在基体中形成导电通道, 碳纳米管的加入能够明显提高复合材料的介电性能。

REFERENCES

- [1] TREACY M, EBBESEN T, GIBSON. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584): 678–680.
- [2] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277(5334): 1971–1975.
- [3] XUE P, PARK K H, TAO X M, CHEN W, CHENG X Y. Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes[J]. Composite Structures, 2007, 78(2): 271–277.
- [4] KATZ E, WILLNER I. Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: Applications in nanobioelectronics[J]. Phys Chem, 2004, 5(8): 1084–1104.
- [5] SHI Q, YANG D, SU Y I, LI J, JIANG Z Y, JIANG Y J, YUAN W K. Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes by lipase[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9(6): 1205–1210.
- [6] SHAM M L, KIM J K. Surface functionalities of multi-walled carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments[J]. Carbon, 2006, 46(7): 768–777.
- [7] VALENTINI L, PUGLIA D, ARMENTANO I, KENNY J M. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with

- aliphatic arnines[J]. *Chevnical Physics Letters*, 2005, 403(4/6): 385–389.
- [8] SHEN J F, HUANG W S, W U L P, HU Y Z, YE M Q. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites: Part A*, 2007, 38: 1331–1333.
- [9] ZHANG Bin-bin, SHEN Jian-feng, HU Yi-zhe, WU Li-ping, YE Ming-xin. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using diamines[J]. *Journal of Fudan University: Natural Science*, 2008, 47(4): 454–460.
- [10] HU Y Z, WU L P, SHEN J F, YE M X. Amino-functionalized multiple-walled carbon nanotubes-polyimide nanocomposite films fabricated by in situ polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(2): 701–705.
- [11] POMPEO F, RESASCO D E. Water solubilization of single-walled carbon nanotubes by functionalization with gluco samine[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(4): 369–373.
- [12] AZAMIAN B R, DAVIS J J, COLEMAN K S. Bioelectrochemical single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(43): 12664–12665.
- [13] MO T C, WANG H W, CHEN S Y, YEH Y C. Synthesis and characterization of polyimide/multi-walled carbon nanotube anocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(4): 451–457.
- [14] ZHU Bao-ku, XIE Shu-hui, XU Zhi-kang, XU You-yi. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(3/4): 548–554.
- [15] SAHOO N G, JUNG Y C, YOO H J, CHO J W. Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(19): 1773–1780.
- [16] GAO C, VO C D, JIN Y Z, LI W, ARMES SP. Multihydroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: Synthesis, derivatization, and metal loading[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8634–8648.
- [17] QU L W, LIN Y HILL D E, ZHOU B, WANG W, SUN X F, KITAYGORODSKIY A, SUAREZ M, CONNELL J W, ALLARD L F, SUN Y P. Polyimide-functionalized carbon nanotubes: Synthesis and dispersion in nanocomposite films[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6055–6060.
- [18] WISE K E, PARK C, SIOCHI E J, HARRISON J S. Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide: The role of noncovalent interactions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 391(4/6): 207–211.
- [19] PARK C, OUNAIRES Z, WATSON K A, CROOKS R E, SMITH J, LOWTHER S E, CONNELL J W, SIOCHI E J, HARRISON J S, ST CLAIR T L. Dispersion of single wall carbon nanotubes by insitu polymerization under sonication[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 364(3/4): 303–308.
- [20] GOSWAMI M G, SINGH R, TIWARI A, NEMA S K. In situ generated diphenylsiloxane-polyimide adduct-based nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 45(1): 142–152.
- [21] BHUVANA S, DEVI M S. Bisphenol containing novel polyimides/glass fiber composites[J]. *Polymer Composites*, 2007, 28(3): 372–380.
- [22] YUEN S M, MA C M, CHIANG C L, LIN YY, TENG C C. Preparation and morphological, electrical and mechanical properties of polyimide-grafted MWCNT/polyimide composite[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(15): 3349–3358.
- [23] 胡爱军, 吴俊涛, 王德生, 范琳, 杨士勇. 功能性聚酰亚胺薄膜的制备[J]. 宇航材料工艺, 2006, 36(2): 23–26.
HU Ai-jun, WU Jun-tao, WANG De-sheng, FAN Lin, YANG Shi-yong. Preparation of nano-sized Al₂O₃/polyimide hybrid films[J]. Aerospace Materials and Technology, 2006, 36(2): 23–26.
- [24] GAO Lei, ZHOU Xiao-feng, DING Yu-long. Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 434: 297–300.
- [25] DESHMUKH S, OUNAIRES Z. Single walled carbon nanotube (SWNT)-polyimide nanocomposites as electrostrictive materials[J]. *Sensors and Actuators A*, 2009, 155: 246–252.
- [26] CHOU W J, WANG C C, CHEN C Y. Characteristics of polyimide-based nanocomposites containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 2208–2213.
- [27] HU N T, ZHOU H W, DANG G D, RAO X H, CHEN C H, ZHANG W J. Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization[J]. *Polymer International*, 2007, 56(5): 655–659.
- [28] KONG H, GAO C, YAN D. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(2): 412–413.
- [29] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 244–247.
DING Meng-xian. Polyimides: Chemistry, relationship between structure and properties and materials[M]. Beijing: Science Press, 2006: 244–247.
- [30] NAN C W. Physics of inhomogeneous inorganic materials[J]. *Prog Mater Sci*, 1993, 37: 1–116.

(编辑 何学锋)