科学通报 2010 年 第 55 卷 第 22 期：2165 ~ 2176
评 述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用

高云[①③], 李凌云[①④], 谭平恒[②], 刘璐琪[①*], 张忠[①*]

① 国家纳米科学中心, 北京 100190;
② 中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083;
③ 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871;
④ 中国科学院研究生院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: liulq@nanoctr.cn; zhong.zhang@nanoctr.cn

2009-12-03 收稿, 2010-05-12 接受
国家重大科学研究计划(2007CB936803)、国家自然科学基金(20874023)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-YW-MO1)资助

摘要 拉曼光谱学不仅被广泛地用来确定碳纳米管的物理性质、表面功能化程度及取向性等, 也逐渐被发展成为研究碳纳米管聚合物复合材料界面相互作用的绝佳工具. 本文综述了拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料领域的应用研究. 基于碳纳米管拉曼光谱峰位的变化能够灵敏地反映碳纳米管的形变程度, 因此通过拉曼光谱能够定量地评估复合材料中碳纳米管与聚合物分子之间的相互作用、监测聚合物的相变过程、以及进行碳纳米管在复合材料中的应力分析和计算碳纳米管的杨氏模量. 同时, 给出了将拉曼光谱应用到碳纳米管宏观聚集体(包括碳纳米管薄膜、碳纳米管纤维及其复合材料纤维)研究方面的最新进展, 如分析了碳纳米管宏观聚集体材料的微观变形机理和从宏观结构到微观结构的应变传递效率, 揭示了影响材料性能的关键性因素, 并实现了碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的准确预测.

关键词
显微拉曼光谱
碳纳米管
复合材料
碳纳米管宏观聚集体

拉曼光谱是物质的非弹性散射光谱, 能够提供材料在振动和电子性质方面的独特信息. 碳质材料种类繁多, 多具有和石墨片层相似的微观结构; 不同碳质材料在结构或尺寸方面存在微小的差异, 其振动形式和电子特性往往就在拉曼光谱中表现出不同的特征. 由于拉曼散射对碳质材料结构中的偏移对称性十分敏感, 同时又具备所需样品量少、对样品无损伤等优点, 使得拉曼散射成为一种探测纳米碳质材料微观结构信息的理想手段[1].

近些年来, 随着碳纳米管物性研究的逐步深入, 显微拉曼光谱已经发展成为研究和表征碳纳米管物理性质的重要方法之一. 一方面它可以用来确定单根碳纳米管的直径大小和管束的直径分布[2~4]、碳纳米管的金属性或非金属性[5]、以及碳纳米管的取向性[6~8]等; 另一方面, 利用拉曼光谱也可定量评估动态条件下碳纳米管所承受的应力或应变的相对大小[9]. 在外加载荷作用下, 碳纳米管中 C═C 键长会发生相应变化, 导致碳纳米管拉曼光谱的特征峰位发生相应的移动. 碳纳米管拉曼光谱特征峰对应力或应变环境的高灵敏度使得拉曼光谱成为研究碳纳米管聚合物复合材料中碳纳米管和聚合物分子间相互作用的绝佳工具. 本文在概述碳纳米管拉曼光谱的基础上, 着重评述了拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料研究中的最新进展.

1 碳纳米管的拉曼光谱

自碳纳米管发现以来, 其独特的一维纳米结构特性和优异的力、电、热等多种功能特性, 引起了科学家的广泛关注[10]. 在过去十多年中, 科学家对碳纳米管的结构和物理性质进行了充分全面的研

英文版见: Gao Y, Li L Y, Tan P H, et al. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4100-9

究[2,11~13]. 拉曼光谱作为一种无损伤的探测手段, 能够快速表征碳纳米管的存在, 提供关于碳纳米管在直径分布和结构性质等方面的相关信息[13]. 此外, 结合偏振拉曼光谱技术, 还可以确定碳纳米管在基底上或者聚合物基体中的取向性[14~17].

1.1 碳纳米管的特征拉曼光谱与碳纳米管结构

如图 1 所示, 碳纳米管的特征拉曼光谱图主要包含 4 种模式的特征峰: 分别为位于 160~300 cm^{-1} 的呼吸振动模式、1250~1450 cm^{-1} 的双共振拉曼模式、1500~1605 cm^{-1} 的切向振动模式和 2500~2700 cm^{-1} 的二阶模. 不同的特征峰分别对应着 C═C 键的不同振动方式, 每种振动模式的差异又与碳纳米管的结构密切相关.

(1) 碳纳米管的呼吸振动模式(radial breathing mode, RBM). 碳纳米管拉曼光谱中的呼吸模反映了碳纳米管中所有碳原子在径向的对称振动, 其位于拉曼光谱的最低频区域, 是指认碳纳米管结构最可靠的证据. Rao 等[18]采用 514.5 到 1320 nm 的激光光源激发单壁碳纳米管, 分别观测了直径分布在 1.2~1.4 nm 的单壁碳纳米管的拉曼光谱, 并详细研究了碳纳米管的拉曼光谱与激发光能量的依赖关系, 确定了单壁碳纳米管的特征振动模式——呼吸模. 进一步研究表明, 无论是从拉曼峰的形状还是强度来说, 碳纳米管的呼吸模随激发能量的变化会发生明显变化, 这主要是由于碳纳米管一维纳米结构的量子限制效应所引起的对样品中不同直径碳纳米管的选择性共振拉曼增强效应, 这一结论与早期力常数[19]和密度泛函[20]的理论计算结果相互吻合. Jorio 等[17]在 Si/SiO_2 衬底上用化学气相沉积法生长得到单分散的单壁碳纳米管, 实现了利用共振拉曼光谱技术表征单根碳纳米管. 在此基础上, Dresselhaus 等[2]指出单根单壁碳纳米管拉曼光谱的呼吸振动模式与全部碳原子在径向的对称运动相关; 并在实验中证实了径向呼吸模式的频率与单根碳纳米管的直径成反比. 上述工作表明, 碳纳米管呼吸模的频率可以被用来测定单根单壁碳纳米管的直径.

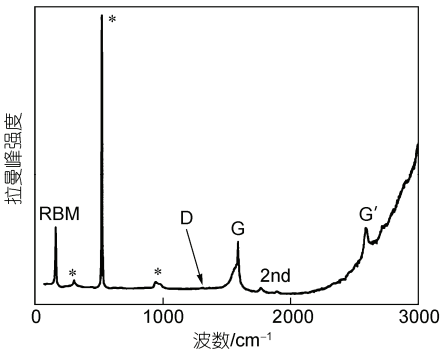


图 1 单根碳纳米管的拉曼光谱

激发光能量 E_{laser}=1.58 eV, 带"*"标记的拉曼谱峰来源于 Si/SiO_2 衬底[17]

通常单壁碳纳米管以管束形式存在, 碳纳米管束的形成会显著地改变纳米管束中单根碳纳米管的物理性质[21]. 同时, 碳纳米管束中管的直径大小具有一定的分布范围. 在拉曼光谱中, 不同直径大小的碳纳米管分别与激发拉曼光谱的不同激发能量产生共振; 据 Hulman 和 Kuzmany 等[3,4]报道, 通过拉曼光谱的呼吸振动模式可以定量求解得到碳纳米管的直径分布函数. 近年来, Chen 等[22]进一步研究了双壁碳纳米管的呼吸模, 发现其呼吸模分别对应了内外两层管壁的呼吸振动; 并且通过拉曼理论计算获得的内外管壁的直径大小与高分辨透射电子显微镜测量结果非常吻合.

通过对碳纳米管拉曼光谱呼吸模的研究, 还可以进一步指认碳纳米管的结构指数(n, m). 通常, 指认结构指数(n, m)需要确定碳纳米管两方面的性质, 即碳纳米管的直径(可由呼吸模频率计算)及其电子共振的跃迁能量 E_{ii}. 利用可调谐激光共振拉曼系统, 调谐激发光的能量使其覆盖单根碳纳米管中某一电子跃迁能量, 即可确定 E_{ii}. 基于调谐激光共振拉曼系统的实验已经成功地应用到单根碳纳米管的结构指数的指认, 如单根碳纳米管的拉曼呼吸模位于 173.6 cm^{-1}, 通过计算得到单根碳纳米管的直径(248/173.6=1.43 nm); E_{ii}=1.655±0.003 eV; 根据已知直径和 E_{ii}, 就可以指认出所探测的单根碳纳米管为(18, 0)的金属型单壁碳纳米管[23]. 例如, Zhang 等[24]通过有效调控化学气相沉积生长单壁碳纳米管的生长过程, 在单壁碳纳米管手性调控生长方面取得重要突破, 制备了不同异质结构的单根单壁碳纳米管, 并应用拉曼光谱表征单根碳纳米管上不同位置的结构指数(n, m).

(2) 碳纳米管的切向振动模式(tangential shear mode, G 模). 碳纳米管的切向振动模式 G 模反映的是碳纳米管中 C═C 键的切向伸缩振动, 其波数范围为 1500~1605 cm^{-1}, 具有 6 个拉曼活性模式, 可简化

为 G^+和 G^-两个模群. 尽管没有碳纳米管拉曼呼吸模精确, 碳纳米管的 G 模也可用来表征碳纳米管的直径大小、区别金属型和半导体型的碳纳米管, 并可用来做偏振拉曼分析.

Jorio 等[25]的研究结果表明, G^+模的频率基本上与碳纳米管的直径大小无关, 而 G^-模的频率则随着碳纳米管直径的减小而降低. 另外, 根据 G^-模的谱型能够判断碳纳米管属于金属型还是半导体型, 相对于半导体型碳纳米管的洛伦兹线型特征来说, 金属型纳米管的线性很宽, 这种展宽与碳纳米管中具有金属特征的自由电子的存在相关[26,27].

(3) 碳纳米管的双共振拉曼散射——缺陷模(defect mode, D 模)及其二阶模(second order mode, G′模). 碳纳米管拉曼光谱中的 D 模位于 1250~1450 cm^{-1} 处, 它是碳纳米管中石墨片层的空位、原子取代等缺陷所诱导产生的碳纳米管的拉曼模式[28]. 事实上, 几乎所有的 sp^2 碳质材料都具有相应的 D 模, 例如石墨[29]、石墨晶须[30]、管状石墨锥[31]、碳纤维和多壁碳纳米管[32]等. 由于碳纳米管拉曼 D 模与碳纳米管的结构缺陷相关, 因此 D 模的相对强度大小反映了碳纳米管的缺陷程度: 即 D 模的相对强度越大, 碳纳米管中的缺陷就越多; 反之, 缺陷就少[33]. 通常情况下, 单壁碳纳米管拉曼光谱中 D 模与 G 模的强度比(I_D/I_G)可用来表征碳纳米管的石墨化程度高低以及表面功能化碳纳米管后引入的新的官能团[34]. 从碳纳米管表面功能化角度而言, 该方法已经成为判断碳纳米管表面功能化程度的重要判据之一[35,36]. 如 Simmons 等[37]用拉曼光谱方法系统分析了臭氧化过程中, 反应时间对碳纳米管表面功能化程度的影响, 如图 2 所示. 随臭氧化时间的逐渐延长, I_D/I_G 数值呈逐步增加趋势(图 2(b)), 反映了碳纳米管表面功能基团的数目逐渐增加. Rafailov 等[38]也观察到了类似的现象, 单壁碳纳米管束通过电化学方法进行表面功能化, 随施加电压的增加, I_D/I_G 比值明显变大, 说明增加电压有利于提高单壁碳纳米管束表面功能化的程度.

G′模通常认为是 D 模的二阶倍频, 位于 2500~2700 cm^{-1} 之间, 可以为单壁碳纳米管提供电子能带结构方面的信息, 这主要是因为当拉曼光谱的入射激光能量 E_{laser} 改变时, G′模表现出非常强的频率色散行为, $\Delta\omega_{G'}/\Delta E_{laser} = 106\ cm^{-1}\cdot eV^{-1}$[39]. 基本上所有 sp^2 碳质材料的 D 模和 G′模都具有相似的性质[29~32,40]. 另外, G′模依赖于(n, m)的特殊双峰结构能够给出关

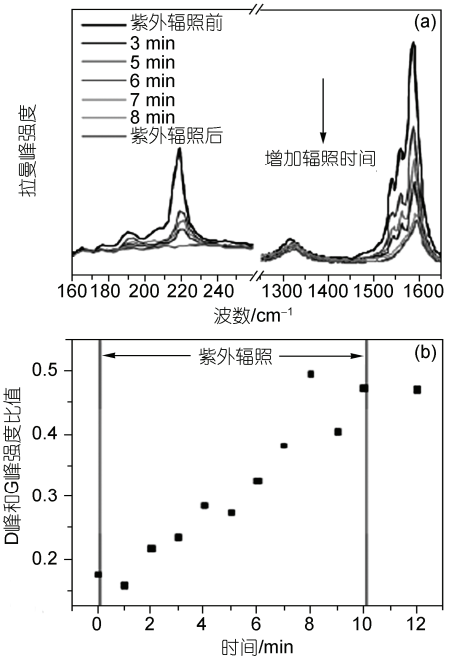


图 2 不同反应时间下碳纳米管的拉曼光谱(RBM 峰, D 峰和 G 峰)(a)及 I_D/I_G 随反应时间的变化(b)

于碳纳米管电子范霍夫奇点位置的详细信息[39]. D 模和 G′模均为双共振拉曼峰, 散射过程相对复杂, 反映的碳纳米管声子和电子结构的信息也非常有趣, 很多此方面的研究还在继续进行.

1.2 碳纳米管的偏振拉曼光谱

偏振拉曼光谱是研究碳纳米管取向性的理想工具之一. 对于具有一定取向性的碳纳米管样品来说, 当碳纳米管轴向和激光的偏振方向之间的夹角逐渐增大, 拉曼光谱的 G 模强度会出现单调下降的取向效应, 利用这种取向效应可以确定碳纳米管的取向程度[41~43].

Gommans 等[6]以取向良好的碳纳米管管束为研究对象, 发现碳纳米管的 G 模和 RBM 模的强度随碳纳米管轴向和偏振片偏振方向之间夹角的增大(从 0°到 90°)而逐渐降低. 通过偏振拉曼光谱中纳米管特征峰强度的变化可以计算得到大部分的碳纳米管处于与碳纳米管束轴向±31°的范围内. 此外, 利用偏振拉曼光谱技术, 还可以研究碳纳米管在聚合物基体中的取向性. Bhattacharyya 等[7]将 X 射线衍射和偏振拉曼光谱结合, 研究了熔融共混法制备的单壁碳纳米管聚丙烯复合材料微米纤维中的聚合物晶体方向和碳

纳米管的取向性, 结果发现在纤维制备过程中, 牵伸比对复合材料纤维中碳纳米管的取向性有着明显的影响. Hwang 等[8]对碳纳米管聚甲基丙烯酸甲酯的复合材料纤维体系的拉曼光谱研究也得到了类似的结论.

1.3 单根碳纳米管形变导致拉曼峰的变化

单根碳纳米管在沿轴向外力作用下会发生结构变形, C═C 键长发生变化, 导致化学键力常数改变, 反映在拉曼光谱上就会导致碳纳米管特征拉曼峰位的频率发生移动. Cronin 等[44]用金属电极将单根单壁碳纳米管两端固定, 通过操纵原子力探针, 向碳纳米管施加沿轴向方向形变(测试方法如图 3 所示). 在单根碳纳米管变形的过程中, 原位记录拉曼峰位置随形变的变化趋势. 如碳纳米管形变在 0.65%拉伸形变下, 拉曼光谱中的 D, G^+, G^-和 G′峰分别向低频率移动了 16.1, 14.8, 12.3 和 27.7 cm^{-1}. 当形变超过某一数值后, 碳纳米管将发生断裂, 拉曼特征峰又回复至初始位置.

与拉伸形变模式下, 碳纳米管拉曼特征峰的位置向低频方向移动相反, 对碳纳米管轴向进行压缩会导致碳纳米管的特征拉曼峰向高频率方向移动. 但是, 实验中很难直接向单根碳纳米管施加压缩形变. 将碳纳米管分散在聚合物基体中, 通过降低复合材料的温度, 聚合物基体发生收缩, 可以向碳纳米管施加主要沿着管轴方向的压缩形变. 研究结果证实, 随基体温度的降低, 碳纳米管拉曼光谱中的 G 与 G′峰逐步向高频率方向移动[45].

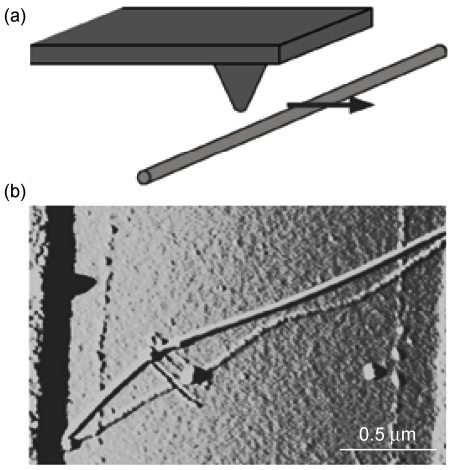


图 3 AFM 针尖移动单根碳纳米管的示意图(a)和金属电极固定的碳纳米管的 AFM 图像(b)

上述研究表明, 结构形变会导致碳纳米管拉曼光谱特征峰位发生相应的频率移动, 这为分析碳纳米管复合材料中碳纳米管与聚合物基体的相互作用提供了十分有力的工具.

2 碳纳米管拉曼光谱在聚合物复合材料中的应用

2.1 碳纳米管在复合材料中作为力传感器

在一些传统纤维增强聚合物复合材料中, 如碳纤维复合材料, 通过监测纤维拉曼特征峰的频率移动, 可以揭示纤维应力/应变的分布情况, 反映纤维复合材料结构变化方面的信息. 但是有些纤维(如玻璃纤维)不具有拉曼活性, 因此无法通过拉曼光谱方法分析纤维上承担的应力/应变的分布情况. 此外, 拉曼光谱虽然可以提供复合材料中聚合物基体的结构信息, 但是大部分聚合物(如聚碳酸酯, 环氧树脂等)的拉曼峰对应变不敏感, 因此分析纤维聚合物复合材料基体承担应力/应变的情况较为困难. 在不明显影响复合材料基体力学性能的前提下, 将少量碳纳米管加入聚合物基体中, 利用碳纳米管拉曼峰对应力或应变环境变化敏感的特点, 通过观察碳纳米管的拉曼特征峰位置变化的情况, 可以间接反映基体的受力信息. 另外, 在碳纳米管增强的纳米聚合物复合材料中, 碳纳米管不仅能够发挥增强体的作用, 也可以将其作为力的传感器, 利用碳纳米管的拉曼特性分析复合材料中的应力/应变情况, 甚至分析界面对应变传递效率的影响.

(1) 利用碳纳米管拉曼光谱研究传统复合材料中的局域应力分布及界面作用. 在传统纤维增强聚合物复合材料中, 基体中存在的微小孔洞或者断裂纤维导致的结构缺陷, 都会产生应力集中现象. Zhao 等[46]以碳纳米管作为力传感器研究了材料缺陷处的应力集中问题, 如图 4(a)所示. 由图 4(b)可知, 通过拉曼光谱得到的材料缺陷处的应力分布与经典线性弹性理论相符.

在此工作基础上, Zhao 等[47]又进一步研究了基体中含有少量单壁碳纳米管的玻璃纤维复合材料, 当纤维发生断裂后周围基体应力集中因子的分布, 如图 5 所示. 从图中可以看出纤维断点处的应力集中因子最大, 随距纤维断点位置变远, 基体应力集中因子逐渐变小.

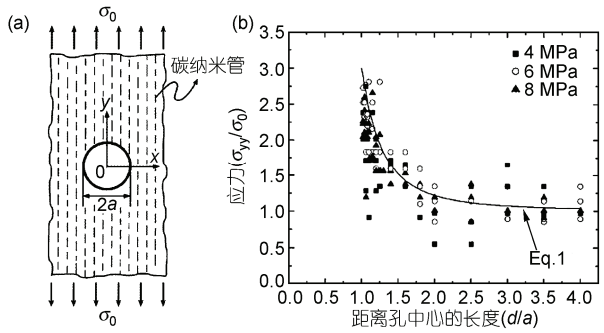


图 4

(a) 单向拉应力作用下, 带有圆形孔洞复合材料薄膜示意图, 图中复合材料中单壁碳纳米管的取向与外加载荷方向平行; (b) 由(a)图中SWNTs的拉曼D*峰频率移动计算得到圆形孔洞边缘沿x轴向的正交方向归一化后应力, 图中实线为线弹性理论的理论曲线

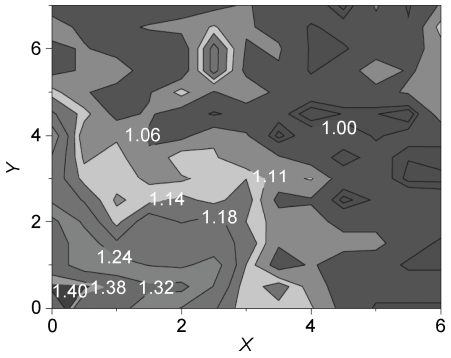


图 5 单根玻璃纤维聚氨基丙烯酸酯复合材料中纤维断点附近的应力集中因子二维分布图(四分之一区域)

以纤维断点处为原点, X 轴和 Y 轴分别代表沿纤维轴向和纤维径向方向, 以纤维半径为单位长度, 最高应力集中区域发生在纤维断裂处

由于测试技术的制约, 传统纤维复合材料试验中很难同时监测纤维和基体的应力分布情况. 向基体中添加少量单壁碳纳米管, 并选择具有拉曼活性的纤维材料为研究对象, 通过拉曼光谱技术可以同时研究纤维复合材料中纤维和基体的应力分布情况, 如图 6 所示[48]. 如在 10 MPa 应力作用下, 碳纤维首先发生断裂, 在纤维两个断点附近的纤维应力分布与断点附近的基体应力分布互为镜像关系. 该实验结果与 Kelly-Tyson 的应力传递分析模型吻合, 进一步证实了以碳纳米管为力传感器研究复合材料基体应力分布的可行性.

Barber 等[49]用单壁碳纳米管作为力传感器, 研究了不同分子量的聚合物上浆剂对玻璃纤维-聚丙烯基体之间的界面性能的影响. 研究结果表明, 以模量

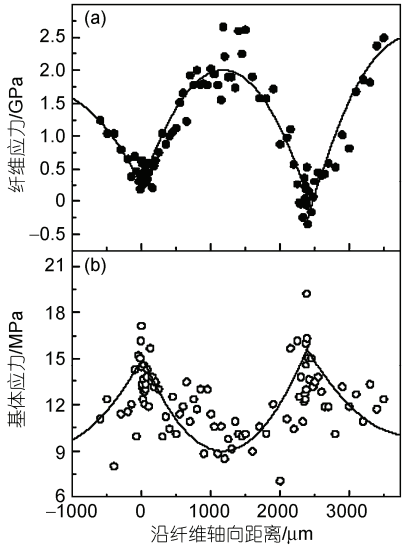


图 6 碳纤维聚氨基丙烯酸酯复合材料在应力为 10 MPa 时, 高模量碳纤维应力分布(a)和聚氨基丙烯酸酯基体中的应力分布(b)

较高的聚合物为上浆剂, 两相界面性能较好, 这一结果与他们的单根纤维断裂实验结果较为吻合.

(2) 利用拉曼光谱分析碳纳米管在复合材料中的受力. 由于碳纳米管拉曼谱特征峰频率的移动与其结构变形直接相关, 因此利用这一特征可以揭示碳纳米管在复合材料中承担载荷的情况. 如碳纳米管聚合物复合材料中, 基体承担的应力通过界面层传递到碳纳米管, 通过原位监测碳纳米管拉曼特征峰的移动情况, 可以揭示碳纳米管在复合材料中承担载荷的能力. Schadler 等[50]以多壁碳纳米管质量分数为 5%的环氧基复合材料为研究对象, 分别研究了在拉伸和压缩模式下, 复合材料的宏观力学性能变化和碳纳米管承担载荷的情况. 测试结果表明, 多壁碳纳米管的加入使复合材料的拉伸模量和压缩模量可分别提高 20%和 24%. 原位拉曼光谱结果表明, 在1%压缩形变下, 拉曼 G′峰位向高频移动约 7 cm^{-1}; 而拉伸模式下, 1%形变时 G′峰仅观测到微弱的频率移动. 微观拉曼实验结果与复合材料宏观力学行为不相符合的现象, 与不同变形模式下多壁碳纳米管的微观结构变化相关. 在拉应力作用下, 多壁碳纳米管中最外层碳原子受到外加载荷作用而使C═C键变长, 但内外层间弱的范德华作用力较容易发生层间滑移, 导致碳纳米管内层受拉伸程度较小. 因此在拉伸形变下, 内外壁的信号平均化, 拉曼特征G′峰位置

移动不明显; 而在压应力作用下, 碳纳米管中 C═C 键受压键长变短, 并且层间滑移会因为碳纳米管的弯曲变形以及碳纳米管外层几何结构对内层的限制等因素而得到有效抑制, 因此可以观察到拉曼特征 G′峰显著地向高频移动的现象.

与多壁碳纳米管应力作用下产生的结构变化不尽相同, Ajayan 等[51]发现在单壁碳纳米管增强复合材料中, 拉曼光谱特征 G′峰位置在压应力下不发生移动; 而拉应力下只能观测到微弱的移动. 当复合材料基体应力传递到碳纳米管时, 以管束形式存在的单壁碳纳米管非常容易发生管间滑移, 并且存在碳纳米管自身的弯曲、卷曲和缠结等结构因素影响, 导致碳纳米管发生沿轴向方向结构变形非常小, 因此实验中观察不到由碳纳米管本征结构变形引起的拉曼特征峰的移动. 此外, 拉曼光谱技术的局限性也是需要考虑的一个问题. 通常情况下拉曼激光光斑直径约为 1~5 μm, 而单壁碳纳米管的直径仅几个纳米. 复合材料在拉应力作用下, 沿拉伸方向分布的碳纳米管可能被拉伸, 而垂直于拉伸方向的碳纳米管由于泊松效应被压缩, 在这种情况下采集到的拉曼光谱反映了光斑处各个方向上碳纳米管的平均值, 并不能够反映拉应力作用下碳纳米管的真实信息, 因此实验中很难观测到明显的拉曼频率移动.

Cooper 等[52], Zhao 等[53]和 Frogley 等[54]在 Schadler 的研究工作基础上, 应用偏振拉曼光谱技术观测到碳纳米管拉曼特征峰明显的频率移动, 如碳纳米管复合材料发生 1%拉伸形变, 拉曼特征 G′峰向低频率移动 14 cm^{-1}. 通过偏振拉曼技术, 选择与外加应力方向平行的碳纳米管为研究对象, 可以从实验中观测到明显的拉曼特征峰频率移动; 而当通过偏阵片选择与外力方向处于垂直取向的碳纳米管作为研究对象时, 拉伸过程中碳纳米管拉曼 G′峰不会发生明显频移. 这与前述 Ajayan 等的结论相吻合, 证实了偏振拉曼光谱技术的应用在碳纳米管复合材料微观应力分析方面的重要性.

应用拉曼光谱技术研究碳纳米管复合材料受力分析时, 不仅需要考虑外加应力从基体传递到碳纳米管的效率, 还需要考虑碳纳米管自身结构的特点、碳纳米管取向性等因素对实验结果的影响. 偏振拉曼光谱实验技术的应用较好地解决了这一问题, 可以从微观尺度揭示碳纳米管增强的相关机理以及碳纳米管自身结构的变化, 这些都是宏观力学实验所无法实现和解决的.

(3) 利用碳纳米管拉曼光谱研究碳纳米管聚合物界面性能对应力传递的影响. 界面性能是影响复合材料力学性能的关键性因素之一. 对于碳纳米管增强的聚合物复合材料, 拉曼光谱在研究碳纳米管在复合材料基体中受力的同时, 还可以用来分析碳纳米管聚合物之间界面作用的相对强弱.

Hadjiev 等[55]分别以表面功能化和未功能化单壁碳纳米管为原料, 制备碳纳米管聚苯乙烯复合材料, 研究比较了碳纳米管表面功能基团对界面应变传递的影响. 变温拉曼实验结果表明, 表面功能化碳纳米管复合材料的界面应变传递效率远高于未修饰的碳纳米管复合材料, 即碳纳米管的表面功能基团改善了两相界面性能, 有利于应变的传递. 但是目前针对表面功能基团对界面性能的影响仍存在一定程度的异议. 如 Hadjiev 等[56]以表面修饰十八烷基的单壁碳纳米管环氧复合材料为研究对象, 分别在弯曲变形和热收缩模式下, 研究了碳纳米管拉曼特征 G 峰的频率移动. 在较小形变范围内, 拉曼特征 G 峰出现平台, 表明表面功能基团的引入, 减弱了环氧与碳纳米管间的界面相互作用, 导致碳纳米管容易发生弯曲; 随形变量的增大, 碳纳米管环氧界面还会发生脱黏现象. 与此相反, 表面未功能化碳纳米管环氧复合材料界面间的相互作用力较强, 因此需要较大压缩形变作用, 使碳纳米管发生结构弯曲. 碳纳米管表面功能基团对界面性能的影响与表面功能基团类型、功能化程度以及聚合物结构类型等都存在一定的关系, 相关的研究仍在进行中.

Liu 等[57]以表面羟基化单壁碳纳米管-聚乙烯醇复合材料为对象, 研究了表面功能基团对应力传递的影响. 研究结果显示, 在弹性变形范围内碳纳米管拉曼特征 G′峰的频率移动与外加应变之间呈现一定的线性关系, 如图 7 所示. 直线斜率的大小反映纳米复合材料中应变传递效率的差异, 功能化碳纳米管复合材料在一定形变范围内, 具有较高的应变传递效率. 其主要原因是由于碳纳米管表面羟基基团与聚乙烯醇分子中的羟基官能团形成氢键的相互作用.

(4) 利用碳纳米管拉曼光谱监测聚合物的相变. 温度的变化会影响聚合物分子链的运动情况, 使其发生相转变. 利用碳纳米管拉曼光谱中 G′峰的敏感性, 可以监测聚合物的分子链所处的状态以及相转变的发生.

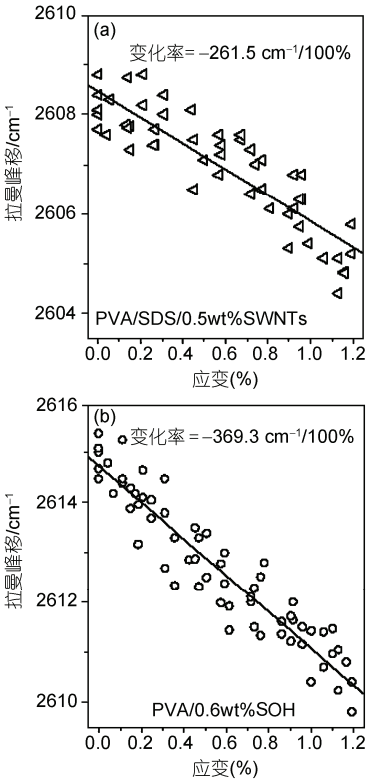


图 7　碳纳米管拉曼 G′峰随拉伸应变变化关系曲线

(a) 聚乙烯醇/十二烷基硫酸钠/0.5%单壁碳纳米管复合材料薄膜; (b) 聚乙烯醇/0.6%表面修饰单壁碳纳米管复合材料薄膜

Zhao 等[58]研究结果表明, 在碳纳米管-聚碳酸酯复合材料中, 碳纳米管拉曼特征 G′峰的位置与温度具有一定的关系. 当聚碳酸酯处于玻璃化温度以下(T_g=150℃), 聚合物链段表现为刚性结构, 随测试温度逐步降低, 聚合物基体收缩产生应力, 使碳纳米管拉曼 G′峰向高频率方向移动; 当测试温度处于聚合物玻璃化温度以上时, 碳纳米管拉曼 G′峰位置变化不明显. 因此, 通过拉曼 G′峰随温度的变化趋势可以间接反映出聚合物玻璃化转变温度的范围和相变的发生.

2.2　利用拉曼光谱方法计算碳纳米管及其复合材料的杨氏模量

(1) 利用拉曼光谱方法计算碳纳米管的杨氏模量. 在碳纳米管聚合物复合材料中, 利用碳纳米管和聚合物的热收缩系数的差异性, 伴随复合材料体系温度的降低, 碳纳米管会受到压缩作用, 拉曼光谱 G′峰将明显地向高频率方向移动, 并且频率移动与体系温度变化呈一定线性关系. 由于碳纳米管拉曼 G′峰的移动与碳纳米管中 C═C 键长改变相关, 即与碳纳米管的形变相关, Lourie 等[59]提出了利用变温拉曼光谱方法计算碳纳米管杨氏模量的实验方法, 通过碳纳米管拉曼 G′峰频率的变动直接计算碳纳米管发生的轴向形变大小(公式(1)); 根据同轴柱状模型计算碳纳米管轴向压力[60](公式(2)); 通过公式(3)推算碳纳米管的杨氏模量, 虽然实验值与理论计算值较为接近, 如表 1. 但是需要指出的是对于碳纳米管一维刚性结构纳米材料, 通过公式(1)的拉曼频率变化直接计算碳纳米管的形变量并不十分准确.

$$\varepsilon_{\mathrm{nt}} = -\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta\omega}{\omega}, \tag{1}$$

$$\sigma_{\mathrm{nt}} = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1+\dfrac{\phi_{\mathrm{nt}}}{\phi_{\mathrm{m}}}} E_{\mathrm{nt}}, \tag{2}$$

$$E_{\mathrm{nt}} = \frac{\sigma_{\mathrm{nt}}}{\varepsilon_{\mathrm{nt}}}. \tag{3}$$

(2) 利用拉曼光谱预测碳纳米管宏观聚集体及其复合材料的杨氏模量. 近些年来, 碳纳米管宏观聚集体(如碳纳米管纤维、碳纳米管薄膜等)的制备和性能研究引起了广泛的兴趣, 推动了碳纳米管的应用[61~63]. 从材料的力学性能角度而言, 碳纳米管宏观聚集体中, 碳纳米管间的相互作用力较弱, 同时不可避免地存在一些结构缺陷, 导致其宏观力学性能较差, 因此提高碳纳米管间的应力/应变传递的效率是摆在材料学家面前的一个重要问题. 此外, 针对碳纳米管聚集体(如碳纳米管纤维)力学性能的研究表明, 碳纳米管聚集体的杨氏模量和拉伸强度的实验结果非常发散[61,62,64~66], 不利于对碳纳米管聚集体的力学性质形成一个全面系统的认识. 因此, 在如何提高碳纳米管聚集体力学性能的基础上, 探索一种新的有效评价碳纳米管聚集体力学性能的实验方法显得非常重要. 最近两年, 我们与中国科学院物理研究

表 1　通过拉曼光谱中碳纳米管 G′峰的移动计算碳纳米管的模量并与碳纳米管的理论杨氏模量相比较

温度差/K	单壁碳纳米管计算模量(ϕ_{nt}=0.079%)/GPa	单壁碳纳米管模量理论值/GPa	多壁碳纳米管计算模量(ϕ_{nt}=1.0 %)/GPa	多壁碳纳米管模量理论值/GPa
−122	3577		2236	
−192	2825	5000	1718	1800
−264	3005		2437	

所解思深研究小组合作, 利用拉曼光谱技术研究了碳纳米管聚集体及其复合材料的微观力学行为, 提出了预测碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的新方法, 并与宏观力学实验结果可以很好地吻合[67,68].

实验中所用的碳纳米管薄膜通过气相沉积法制备, 薄膜中碳纳米管管束之间在高温条件下形成良好连接和高密度的网络结构, 如图 8(a)所示[69]. 利用这种具有连续网络结构的碳纳米管薄膜, 通过加捻方法可以获得碳纳米管纤维, 如图 8(b). 我们应用拉曼光谱技术对碳纳米管薄膜、碳纳米管纤维的杨氏模量、应变传递效率及材料微观形变过程进行了详尽的分析研究.

(ⅰ) 应变传递因子. 前面已经提到单根单壁碳纳米管在拉伸变形模式下, 拉曼光谱 G′峰频率向低频方向移动, 移动速率约 37.5 cm^{-1}/1% 形变[44]. 与单根碳纳米管拉曼 G′峰移动趋势类似, 碳纳米管聚集体(如薄膜和纤维)在拉伸模式, 拉曼光谱 G′峰位也向低频率移动, 如图 9(a)所示. 在低应变条件下, 拉曼光谱 G′峰频率移动呈线性趋势, 如图 9(b). 碳纳米管纤维拉曼光谱 G′峰移动速率约 1.7 cm^{-1}/1% 形变; 碳纳米管薄膜移动速率约 0.65 cm^{-1}/1%形变. 碳纳米管聚集体表现出的极小的移动速率预示材料宏观变形中碳纳米管的轴向的形变占非常小的一部分; 大部分形变来自于碳纳米管聚集体自身网格结构的变形.

为了客观准确地描述碳纳米管聚集体中碳纳米管的轴向真实形变程度, 我们提出应变传递因子 α(strain transfer factor)的概念, 即 $\alpha=(\Delta\omega/1\%)/(37.5\ cm^{-1}/1\%)$. 如碳纳米管薄膜与碳纳米管纤维的应变传递因子分别为 0.017 和 0.045 ($\Delta\omega$为碳纳米管拉曼光谱 G′峰的频率移动). 为了进一步提高碳纳米管聚集体的应变传递因子, 我们将聚合物分子, 如环氧树脂或者聚乙烯醇等高分子材料加入碳纳米管聚集体中, 制备碳纳米管复合材料纤维. 拉曼光谱研究结果

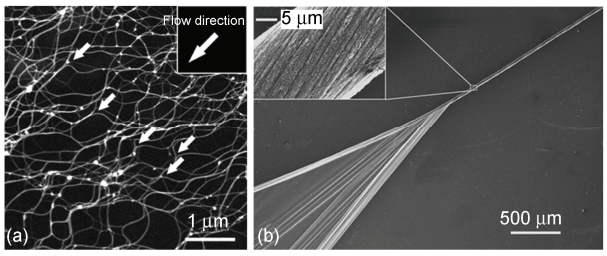


图 8 扫描电子显微镜下碳纳米管薄膜的连续网络结构(a)和碳纳米管薄膜拧制的碳纳米管纤维(b)

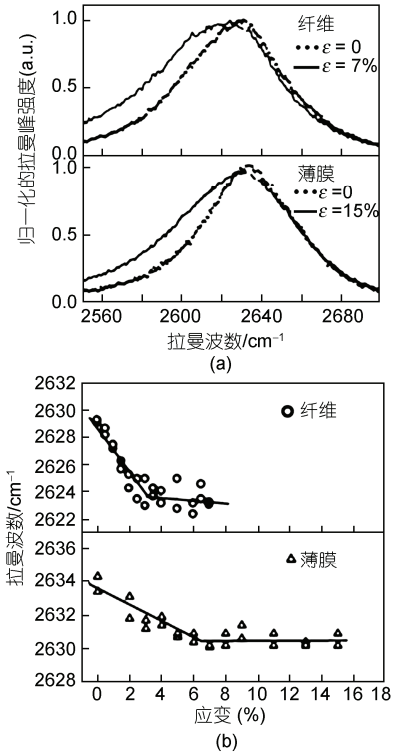


图 9 碳纳米管聚集体(纤维和薄膜)在拉伸变形模式下的拉曼 G′峰变化趋势

(a) 不同应变条件下, 碳纳米管纤维和薄膜的拉曼光谱 G′峰; (b) 碳纳米管纤维和薄膜拉曼光谱 G′峰随应变的变化曲线

表明, 复合材料纤维应变传递因子得到明显提高, 分别为 0.4(碳纳米管环氧树脂复合材料纤维)和 0.18(碳纳米管聚乙烯醇复合材料纤维). 这主要是因为聚合物分子填充在碳纳米管纤维的间隙, 充分限制了碳纳米管聚集体网格结构的变形. 因此, 在相同的宏观形变下, 碳纳米管的轴向变形程度明显增大, 应变传递效率相应得到提高.

(ⅱ) 碳纳米管宏观聚集体及其复合材料杨氏模量的预测. 应变传递因子反映了碳纳米管轴向变形程度的大小. 在传统复合材料混合定律的基础上, 我们提出了通过应变传递因子预测碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的理论公式:

$$E=\left\langle\cos^2\theta\right\rangle\alpha fE_t+(1-f)E_m, \tag{4}$$

其中, E 代表碳纳米管宏观聚集体的杨氏模量, f 表示碳纳米管在宏观聚集体中所占的体积分数, α 是应变传递因子, $\langle\cos^2\theta\rangle$ 表示碳纳米管束的定向度, E_t 是单根碳纳米管的平均杨氏模量. 在没有聚合物分

子存在的碳纳米管聚集体中, 公式(4)中第二项可以忽略不计; 而在碳纳米管复合材料纤维中, 公式(4)中聚合物分子的贡献需要考虑在内, E_m 是聚合物的杨氏模量, 由此可以得到复合材料的杨氏模量.

表 2 是根据公式(4)进行预测得到的宏观体的杨氏模量, 通过与宏观力学实验结果对比, 看出纤维中碳纳米管的定向度 $\langle \cos^2\theta \rangle$ 取 0.4~0.6 时, 理论计算值与宏观力学拉伸试验结果可以很好地吻合. 因此, 根据低形变条件下的拉曼频率移动就能够实现对碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的准确预测.

实验结果证明, 应用应变传递因子的方法预测碳纳米管宏观聚集体的杨氏模量, 揭示了影响聚集体力学性能的关键性影响因素, 阐明了宏观聚集体力学测试结果波动较大的关键原因, 提供一种评价碳纳米管聚集体力学性能的新方法, 特别是针对碳纳米管复合材料的力学性能的研究, 具有重要的研究价值.

(3) 微观变形过程的研究. 低形变条件下, 通过碳纳米管拉曼光谱峰频率移动分析可以得到聚集体的应变传递因子及其杨氏模量. 此外, 当聚集体处于较大形变时, 我们可以根据拉曼光谱中 G′峰的频率移动特征推断碳纳米管聚集体的微观断裂行为. 图 10(a)是碳纳米管聚集体纤维在拉伸模式下拉曼 G′峰的变化情况. 碳纳米管纤维与碳纳米管聚乙烯醇复合材料纤维的变化过程可分成两个阶段, 即线性变化区域和平台区域; 而碳纳米管环氧树脂复合材料纤维, 在整个拉伸变形过程中拉曼 G′峰频率的移动始终呈线性变化.

上述曲线形状的差异反映了碳纳米管聚集体纤维不同的断裂机理. 如碳纳米管环氧树脂复合材料纤维(图 10(b)), 环氧树脂的三维网络结构特性, 一方面显著抑制了碳纳米管网络结构的变形, 碳纳米管的轴向变形明显, 应变传递因子增加; 另一方面容易表现出与环氧树脂分子类似的脆性断裂特征, 当纤维出现裂纹后快速发生断裂. 在碳纳米管聚乙烯醇纤维中, 聚乙烯醇分子链段对碳纳米管的网络结构变形具有一定的抑制作用, 因此复合材料纤维在低应变下, G′峰移动频率要高于碳纳米管纤维. 基于聚乙烯醇的线性分子链特征, 在拉伸变形过程中分子链容易发生相对滑移和取向(图 10(c)), 当纤维中出现微裂纹时, 聚合物发生局域颈缩, 通过聚合物分子链段的滑移和取向可以有效释放应力. 只有外加载荷超过碳纳米管束结点平均强度后, 碳纳米管的网络结点才发生逐步破坏, 随载荷的继续增大, 仅有小部分强度较大的网络结点依然承力, 因此拉曼 G′峰频率的变化出现平台区. 碳纳米管纤维表现出与碳纳米管/聚乙烯醇纤维类似的行为, 只是在线性区域内, 拉曼 G′峰的频率移动更小.

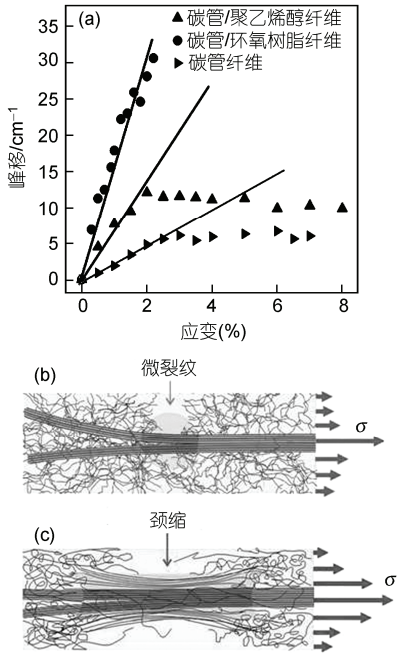


图 10

(a) 碳纳米管聚集体纤维的拉曼 G′模峰位随应变移动的曲线; (b)碳纳米管/环氧树脂纤维的微观变形机制; (c) 碳纳米管/聚乙烯醇纤维的微观变形机制

表 2 碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的预测值与实验值

样品	体积分数	应变传递因子	预测模量/GPa				实验模量/GPa
			$\langle \cos^2\theta \rangle$ =1/3	$\langle \cos^2\theta \rangle$ =0.4	$\langle \cos^2\theta \rangle$ =0.5	$\langle \cos^2\theta \rangle$ =0.6	
SWNT 薄膜	0.7~0.8	0.017	/	/	3.8~4.3	4.6~5.2	4~6
SWNT 纤维	0.65~0.75	0.045	6~7	7~9	9~11	11~13	9~15
Epoxy/SWNT	0.3~0.4	0.4	27~36	32~43	40~53	48~63	30~50
PVA/SWNT	0.4~0.5	0.18	17~21	19~25	24~31	29~37	20~35
SWNTfiber	0.65~0.75	0.045	6~7	7~9	9~11	11~13	9~15

3 结论

本文综述了拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用研究, 并给出了拉曼光谱在碳纳米管宏观聚集体及其复合材料方面的最新研究进展. 碳纳米管的拉曼光谱学不仅可以用来确定其物理性质、表面功能化程度及取向性等, 也被广泛地应用于碳纳米管聚合物的复合材料体系. 基于碳纳米管拉曼光谱特征峰位的变化能够灵敏地揭示碳纳米管的轴向形变, 通过拉曼光谱就能够定量评估复合材料中碳纳米管与聚合物分子之间的相互作用, 反映聚合物的相变过程. 通过拉曼光谱对碳纳米管复合材料的应力分析, 可以粗略推算碳纳米管的杨氏模量. 将拉曼技术应用到碳管宏观聚集体(包括碳纳米管薄膜、碳纳米管纤维及其复合材料)时, 可以分析其微观形变机制以及从宏观的碳纳米管材料到微观结构的应变传递, 并实现了碳纳米管宏观聚集体杨氏模量的准确预测. 总之, 通过碳纳米管宏观聚集体的拉曼光谱学研究可以实现微观尺度基于碳纳米管及其复合材料宏观力学性能研究的补充和探索.

参考文献

1 Ferrari A C, Robertson J, 编. 谭平恒, 李峰, 成会明, 译. 碳材料的拉曼光谱——从纳米管到金刚石. 北京: 化学工业出版社, 2007
2 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A, et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. Carbon, 2002, 40: 2043—2061
3 Milnera M, Kurti J, Hulman M, et al. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinouous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2000, 84: 1324—1327
4 Kuzmany H, Plank W, Hulman M, et al. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode. Eur Phys J B, 2001, 22: 307—320
5 Tan P H, Tang Y, Hu C Y, et al. Identification of the conducting category of individual carbon nanotubes from Stokes and anti-Stokes Raman scattering. Phys Rev B, 2000, 62: 5186—5190
6 Gommans H H, Alldredge J W, Tashiro H, et al. Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy. J Appl Phys, 88: 2509—2514
7 Bhattacharyya A R, Sreekkumar T V, Liu T, et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. Polymer, 44: 2373—2377
8 Hwang J, Gommans H H, Ugawa A, et al. Polarized spectroscopy of aligned single-wall carbon nanotubes. Phys Rev B, 2000, 62: R13310—13313
9 Zhao Q, Wagner H D. Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites. Phil Trans R Soc Lond A, 2004, 362: 2407—2424
10 Meyyappan M. Carbon Nanotubes Science and Applications. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005
11 Collins P C, Arnold M S, Avouris P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. Science, 2001, 292: 706—709
12 Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. Adv Mat, 1998, 11: 154—157
13 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A, et al. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy. J Raman Spectrosc, 2007, 38: 728—736
14 Duesberg G S, Loa I, Burghard M, et al. Polarized Raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2006, 85: 5436—5439
15 Tartakovskii A I, Krizhanocskii D N, Kulakovskii V D. Polartion-polariton scattering in semiconductor microavities: Distinctive features and similarities to the three-dimensional case. Phys Rev B, 2000, 62: 13298
16 Jorio A, Souza-Filho A G, Brar V W, et al. Polarized resonant Raman study of isolated single-wall carbon nanotubes: Symmetry selection rules, dipolar and multipolar antenna effects. Phys Rev B, 2002, 65: 121402
17 Jorio A, Saito R, Hafner J H, et al. Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. Phys Rev Lett, 2001, 86: 1118—1121
18 Rao A M, Richter E, Shunji Bandow, et al. Diameter selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. Science, 1997, 275: 187—191
19 Jishi R A, Venkataraman L, Dresselhaus M S, et al. Phonon modes in carbon nanotubules. Chem Phys Lett, 1993, 209: 77—82
20 Kurti J, Kresse G, Kuzmany H. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. Phys Rev B, 1999, 58: R8869—R8872
21 Tan P H, Rozhin A G, Hasan T, et al. Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles: Evidence for exciton energy transfer.

Phys. Rev Lett, 2007, 99: 137402
22 Ren W C, Li F, Chen J, et al. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. Chem Phys Lett, 2002, 359: 196—202
23 Jorio A, Souza F, Dresselhaus G, et al. Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant Raman scattering. Phys Rev B, 2001, 63: 245416
24 Yao Y G, Li Q W, Zhang J, et al. Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions. Nat Mater, 2007, 6: 283—286
25 Jorio A, Pinmenta M A, Dresselhaus G, et al. Resonance Raman spectra of carbon nanotubes by cross-polarized light. Phys Rev Lett, 2003, 90: 107403
26 Brown S D, Jorio A, Dresselhaus M S, et al. Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes. Phys Rev B, 2001, 64: 073403—073406
27 Jiang C, Kempa K, Zhao J, et al. Strong enhancement of the Breit-Wigner-Fano Raman line in carbon nanobute bundles caused by Plasmon band formation. Phys Rev B, 2002, 66: 161404—161407
28 Osswald S, Flahaut E, Gogotsi Y. *In situ* Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes. Chem Mater, 2006, 18: 1525—1533
29 Tan P H, Deng Y M, Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. Phys Rev B, 1998, 58: 5435
30 Tan P H, Hu C Y, Dong J, et al. Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. Phys Rev B, 2001, 64: 214301
31 Tan P H, Zhang J, Wang X C. Raman scattering from an individual graphite tubular cone. Carbon, 2007, 45: 1116—1119
32 Tan P H, An L, Liu L Q, et al. Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multi-walled carbon nanotubes. Phys Rev B, 2002, 66: 245410
33 Pimenta M A, Jorio A, Brown S D, et al. Diameter dependuence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes. Phys Rev B, 2001, 64: 041401
34 Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, et al. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. Science, 2003, 301: 1519—1522
35 Dillon A C, Gennett T, Jones K, et al. A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials. Adv Mater, 1999, 11: 1354—1358
36 Zhang Y Y, Zhang J, Son H B, et al. Substrate-induced Raman frequency variation for single-walled carbon nanotubes. J Am Chem Soc, 2005, 127: 17156—17157
37 Simmons J M, Nichols B M, Baker S E, et al. Effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes. Phys Chem B, 2006, 110: 7113—7118
38 Rafailov P M, Thomsen C, Monev M, et al. Electrochemical functionalization of SWNT bundles in acid and salt media as observed by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. Phys Stat Soli, 2008, 245: 1967—1970
39 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Phys Rep, 2005, 409: 47—99
40 Tan P H, Tang Y, Deng Y M, et al. Resonantly enhanced Raman scattering and high-order Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. Appl Phys Lett, 1999, 75: 1524
41 Philippe P, Brigitte V, Pascale L. Films and fibers of oriented single wall nanotubes. Carbon, 2002, 40: 1741—1749
42 Ren W C, Li F, Cheng H M. Polarized Raman analysis of aligned double-walled carbon nanotubes. Phys Rev B, 2005, 71: 115428
43 Ren W C, Li F, Cheng H M. Aligned double-walled carbon nanotube long ropes with a narrow diameter distribution. J Phys Chem B, 2005, 109: 7169—7173
44 Cronin S B, Swan A K, Unlu M S, et al. Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain. Phys Rev B, 2005, 72: 035425
45 Hadjiev V G, Iliev M N, Arepalli S, et al. Raman scattering test of single-wall carbon nanotube composites. Appl Phys Lett, 2001, 78: 3193—3195
46 Zhao Q, Wood J R, Wagner H D. Stress fields around defects and fibers in a polymer using carbon nanotubes as sensors. Appl Phys Lett, 2001, 78: 1748—1750
47 Zhao Q, Wagner H D. Two-dimensional stress field mapping of fiber reinforced polymer composites using carbon nanotubes strain sensors. Compos A, 2003, 34: 1219—1225
48 Zhao Q, Forgley M D, Wagner H D. Direction-sensitive stress measurements with carbon nanotube sensors. Poly Adv Tech, 2001, 200-213: 759—764

49 Barber A H, Zhao Q, Wagner H D, et al. Characterization of E-glass-polypropylene interfaces using carbon nanotubes as strain sensors. Compos Sci Tech, 2004, 64: 1915—1919

50 Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3842—3844

51 Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, et al. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. Adv Mater, 2000, 12: 750—753

52 Cooper C A, Young R J, Halsall M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy. Composites A, 2001, 32: 401—411

53 Zhao Q, Frogley M D, Wagner H D. The use of carbon nanotubes to sense matrix stresses around a single glass fiber. Compos Sci Tech, 2001, 61: 2139—2143

54 Frogley M D, Zhao Q, Wagner H D. Polarized resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes within a polymer under strain. Phys Rev B, 2002, 65: 113413

55 Hadjiev V G, Mitchell C A, Arepalli S, et al. Thermal mismatch strains in sidewall functionalized carbon nanotube/polystyrene nanocomposites. J Chem Phys, 2005, 122: 124708

56 Hadjiev V G, Lagoudas D C, Oh E S, et al. Buckling instabilities of octadecylamine functionalized carbon nanotubes embedded in epoxy. Compos Sci Tech, 2006, 66: 128—136

57 Liu L Q, Barber A H, Nuriel S, et al. Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. Adv Func Mater, 2005, 15: 975—980

58 Zhao Q, Wood J R, Wagner H D. Using carbon nanotubes to detect polymer transitions. J Poly Sci B, 2001, 39: 1492—1495

59 Lourie O, Wagner H D. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro Raman spectroscopy. J Mater Res, 1998, 13: 2418—2422

60 Wagner H D. Thermal residual stress in composites with anisotropic interphases. Phys Rev B, 1996, 53: 5055—5058

61 Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. Science, 2004, 306: 1358—1361

62 Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. Science, 2004, 304: 276—278

63 Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparentcarbon nanotube thin film loudspeakers. Nano Lett, 2008, 8: 4539—4545

64 Koziol K, Vilatela J, Moisala A, et al. High-performance carbon nanotube fiber. Science, 2007, 318: 1892—1895

65 Ericson L M, Fan H, Peng H Q, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. Science, 2004, 305: 1447—1450

66 Zhang X B, Jiang K L, Chen F, et al. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. Adv Mater, 2006, 18: 1505—1510

67 Ma W J, Liu L Q, Yang R, et al. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers. Adv Mater, 2009, 21: 603—608

68 Ma W J, Liu L Q, Zhang Z, et al. High-strength composite fibers: Realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings. Nano Lett, 2009, 9: 2855—2861

69 Ma W J, Song L, Yang R, et al. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films. Nano Lett, 2007, 7: 2307—2311