

碳纳米管/酚醛树脂基复合材料的研究进展

卢月美,舒经海

(福州大学机械工程及自动化学院,福州 350108)

摘要:介绍了酚醛树脂(PF)的性质及对其增强改性的必要性,阐述了对碳纳米管(CNTs)进行修饰预处理的原因,并对几种修饰预处理方法进行了归纳对比;然后综述了CNTs/PF基复合材料的制备方法和性能,归纳分析了三种制备方法——溶液共混、干粉混合和原位聚合的优缺点,以及复合材料的力学性能、热学性能和摩擦学性能;最后指出,不能完全有效地阻止CNTs在PF基体中的团聚以及CNTs的增强机理不成熟是现阶段研究CNTs/PF基复合材料面临的两个问题,并针对存在的问题给出了CNTs/PF基复合材料今后的主要研究方向。

关键词:碳纳米管;酚醛树脂;复合材料;制备方法;力学性能;热学性能;摩擦学性能

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2015)11-0001-06

Research Progress on Carbon Nanotube/Phenolic Resin Matrix Composite

LU Yue-mei, SHU Jing-hai

(School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The properties and reinforcement necessity of phenolic resin (PF) are introduced. The causes of modifying carbon nanotubes (CNTs) are expounded and several modification methods are compared. Three kinds of methods of preparing CNTs/PF matrix composite are summarized, including solution blending, dry powder mixing and in-situ polymerization. Meanwhile, their advantages and weakness are analyzed comparatively, and then the mechanical, thermal and tribological properties of the composites are reviewed. Finally, two problems are pointed out in the present research of CNTs/PF matrix composite. One is that carbon nanotubes' reunion in the PF substrate can't be prevented effectively and thoroughly, and the other is the vagueness of carbon nanotubes' reinforcement mechanism. For the above problems, main research directions in the future are proposed.

Key words: carbon nanotube (CNT); phenolic resin (PF); composite; preparation method; mechanical property; thermal property; tribological property

0 引言

酚醛树脂(PF)原料易得,成型加工性好,生产工艺和设备简单,并且其固化物具有良好的力学性能、阻燃性和电气绝缘性等优点,被广泛应用于航空航天、电子产品和汽车制造等领域^[1]。但PF分子链结构上两苯环之间只夹有一个亚甲基,刚性苯环基团的密度过大,导致分子链运动时空间位阻大、链节旋转自由度小,从而使固化后的PF呈明显的脆

性,冲击强度低。同时,PF分子链结构上存在易被氧化的酚羟基和亚甲基,使得树脂的耐氧化性能和耐热性能较差。普通PF在200℃以下能够长期稳定地使用,一旦超过200℃就会发生明显的氧化反应^[2],当温度超过300℃时,热分解现象严重^[1],这大大限制了PF的应用范围。为了克服这些缺点,对PF进行增强改性是一种重要的途径^[3]。

碳纳米管(CNTs)以其优异的力学、热学、电学和化学性能,被认为是当今最理想的一维纳米增强候选材料^[4]。CNTs自被发现以来,一直受到众多国内外学者的青睐^[5]。王赛玉等^[6]研究发现,CNTs的加入可以提高Ti(C,N)基金属陶瓷的抗弯强度;Liu等^[7]发现,与6061铝合金相比,CNTs增强6061Al复合材料的抗拉强度不仅得以提高,而

收稿日期:2014-10-18;修订日期:2015-09-23

基金项目:福建省教育厅科技项目(JA12046);福州大学科技发展基金资助项目(2013-XQ-20)

作者简介:卢月美(1975—),女,福建建阳人,副教授,博士。

且也获得了良好的导电性能。

CNTs 虽然具有各种优异的性能,但由于其长径比很大,比表面能高,这使得 CNTs 间容易发生团聚和缠绕,进而导致其在复合材料基体中难于分散均匀,甚至以非纳米级的状态存在于基体中,阻碍复合材料基体固化时分子链段的运动,破坏基体的连续性。并且,纯 CNTs 通常与基体的界面相容性差,结合强度低,从而使得 CNTs 在复合材料中无法充分发挥自身的优异性能,甚至还可能会降低复合材料的性能。因此在材料的制备阶段,提高 CNTs 的分散均匀性和以及与基体的界面相容性很关键,而这可以通过一定的物理方法或化学反应对 CNTs 进行修饰预处理来实现,使 CNTs 既保留本身的优良特性,又具有功能化后的特殊性能。

在阅读大量文献的基础上,作者综述了 CNTs 的修饰预处理方法以及 CNTs/PF 基复合材料的制备方法;同时综述了 CNTs/PF 基复合材料的力学性能、热学性能和摩擦学性能的研究进展;最后指出了当前研究中存在的一些问题,并对今后 CNTs/PF 基复合材料的主要研究方向进行了展望。

1 CNTs 的修饰预处理

目前,CNTs 修饰预处理的方法主要有机械法、表面化学共价修饰法和表面活性剂的非共价修饰法^[8]。上述预处理方法能达到的分散效果各不相同,且每一种方法亦有其自身的优缺点。

机械法包括球磨分散^[8-10]、超声波震荡分散^[11-12]以及机械搅拌分散^[11]。球磨分散和机械搅拌分散工艺操作简单,但 CNTs 的分散效果较差。对于超声波震荡分散,一般是随着超声波震荡时间的延长,CNTs 的分散效果变好,但这同时增大了超声波对 CNTs 的冲击破坏,使其丧失“长纤维”的增强特性。

表面化学共价修饰法主要是在惰性 CNTs 表面接枝具有较高活性、极性的官能团或原子。Huang 等^[13]通过傅-克酰基化反应成功地将顺丁烯二酸酐嫁接到多壁碳纳米管(MWCNTs)表面;Gau 等^[14]用混合酸(物质的量比为 1:3 的硫酸和硝酸)对 MWCNTs 进行酸化处理,在 MWCNTs 表面接枝上羧基,得到了酸化的 MWCNTs。此外,采用直接氟化法和等离子体法可将氟原子嫁接到 CNTs 表面,得到氟化的 CNTs^[15];采用重氮盐偶合法可将苯磺酸基团嫁接到 CNTs 表面,得到磺化的 CNTs^[16-17]。接枝上官能团或原子的 CNTs 不仅具

有较好的分散性能,而且可以通过接枝后的官能团或原子增强其与基体材料的界面相容性,提高界面结合强度。但是表面化学共价修饰法的工艺较为复杂,处理时间长,而且经表面化学共价修饰后,CNTs 的表面结构常常会因化学反应而遭到破坏,在一定程度上削弱了 CNTs 本身的优异性能^[18]。

相对于表面化学共价修饰法,表面活性剂的非共价修饰不会对 CNTs 的表面结构造成破坏,可以得到完整性较好且具有相应功能化的 CNTs,因此得到了广泛应用。肖奇等^[19]采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)包覆 CNTs 后发现,CNTs 的分散性能得到了提高;王乾乾等^[14,20]以阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)作为分散剂,也得到了分散性能良好的 CNTs。但表面活性剂的非共价修饰法的修饰作用较弱,且活性剂的用量较难控制,其种类及最佳添加量仍需进一步研究和验证。

为了更好地提高 CNTs 的分散效果,可综合利用各种修饰预处理方法。张俊华等^[9]发现,与单独使用球磨或超声分散相比,将这两种工艺结合使用对 CNTs 进行分散可使复合材料的力学性能更好;刘琳等^[11]先对 MWCNTs 进行表面化学共价修饰,然后将其在乙醇溶液中超声分散于 PF 基体中,最后进行高速搅拌,充分利用不同预处理分散工艺的优点,使复合材料得到了较好的增强效果。

2 CNTs/PF 基复合材料的制备

要想获得增强效果良好的 CNTs/PF 基复合材料,除了应选用合适的修饰预处理工艺以提高增强相 CNTs 在 PF 基体中的分散效果外,合理选用制备方法也是一个重要因素。目前,制备 CNTs/PF 基复合材料的常用方法有溶液共混、干粉混合和原位聚合等^[21]。研究人员在选择制备方法时,通常会考虑 CNTs 的修饰预处理方法、PF 的来源(市售 PF 或通过苯酚和甲醛发生缩聚反应合成 PF)以及可用的试验设备等因素。

溶液共混法是将 CNTs 和 PF 共同溶入无水乙醇或甲醇等有机溶剂中(有机溶剂必须能溶解 PF),然后通过超声震荡分散或球磨分散(可配合使用磁力搅拌等工艺)制得 CNTs 分散均匀的 PF 混合溶液(可添加其它原料),然后对混合溶液进行风干或真空干燥。此方法应用普遍,能使 CNTs 达到均匀分散的目的,从而有效增强 PF 基复合材料。文献

[11,22]以乙醇为溶剂,采用溶液共混法制备了CNTs/PF基复合材料,结果表明,与PF基体材料相比,CNTs/PF基复合材料的力学性能得到明显提高。但溶液共混法的制备工艺比较复杂,且后期干燥时间较长。

干粉混合法是称取一定量的CNTs和PF粉,在固态常温下通过球磨或高速搅拌进行分散,从而制得CNTs和PF混合均匀的粉体^[23]。干粉混合法克服了溶液共混法的缺点,工艺简单,操作简便,但CNTs在PF基体中分散的均匀性一般不如溶液共混法制备的。然而值得注意的是,采用干粉混合法制备的复合材料的性能不一定比溶液共混法制备的差。Mathur等^[24]采用溶液共混法和干粉混合法分别制备了MWCNTs/PF基复合材料,结果发现,采用干粉混合法制备的复合材料的弯曲强度可达160 MPa,比纯PF的提高了158%,而采用溶液共混法制得的却没有明显改善。他们认为这可能是由于采用溶液共混法制备复合材料时,残留的溶剂分子削弱了CNTs与PF界面间的相互作用力。

原位聚合法是将CNTs与PF单体(苯酚和甲醛)在有机溶液中混合,在引发剂和一定的反应条件下,单体发生缩聚反应,而此时CNTs表面的π键或接枝的官能团、覆盖的表面活性剂也参与到生成PF的链式聚合反应中,溶液黏度增大,反应完成时混合物一般为黏稠状,然后对其进行真空干燥即可^[25]。原位聚合法充分利用了CNTs表面的活性点——π键、官能团或活性剂,使其与PF的界面相容性得到增强,从而提高了CNTs与PF基体之间的界面结合强度。但原位聚合法的缺点是容易在复合材料中引入未反应完全的PF单体或其它杂质,且CNTs的封端作用会减短PF分子链的长度,并对PF的聚合过程及复合材料强度有很大影响。

此外,制备CNTs/PF基复合材料的方法还有熔融共混和树脂浸透等^[26]。以所需CNTs/PF基复合材料的性能为最终目标,综合对比各种制备方法的优缺点,选择合适的制备方法,最后经过热模压固化可制备得到所需的复合材料。

3 CNTs/PF基复合材料的性能

3.1 力学性能

对CNTs/PF基复合材料力学性能的研究文献较多,且理论也较为成熟。研究的力学性能参数主要有拉伸强度、弹性模量和弯曲强度。

Tai等^[26-27]对CNTs/PF基复合材料进行了大量、系统的研究,他们发现,CNTs加入后可明显提高复合材料的拉伸强度和弹性模量。这是因为PF固化是一个缩聚过程,会有许多低分子量物质释放出,从而使内部产生大量空隙^[22],小尺寸的CNTs可以对这些空隙进行填充,使外加载荷在PF基体与CNTs界面间有效传递,所以复合材料的力学性能得以提高。文献[26]指出,当用质量分数为3.0%的网状MWCNTs增强PF基体时,复合材料的拉伸强度和弹性模量分别提高了97.0%和49.8%(与不含MWCNTs的空白试样相比)。

Tai等^[26-28]还发现,CNTs的形貌不同,增强效果也不同。与相同含量的单壁碳纳米管(SWCNTs)相比,MWCNTs对PF基体的增强效果更好。可能的原因是SWCNTs以束状形式存在于PF基体中,而单根的SWCNT之间以微弱的分子力集合在一起,由于它们之间的间隙是亚纳米级,PF无法渗入对其进行包覆,只能浸润最外层的SWCNTs,从而使载荷不能在SWCNTs之间有效传递,不能充分发挥出所有SWCNTs的力学性能。此外,网状MWCNTs的增强效果比离散状MWCNTs的好,这是因为网状的MWCNTs更长,分散均匀性更好,缺陷更少。

刘琳等^[11]制得了修饰MWCNTs/PF基复合材料,与不含PF材料相比,其弯曲强度最大可提高82.1%。该复合材料除了含有MWCNTs和PF基体外,还含有其它组分,如纤维,但MWCTNs的增强机理与Tai等提出的相似:MWCNTs的尺寸小,可以进入到填料不能填充到的空隙中,一方面起到连接树脂和纤维的作用,提高界面强度,另一方面可以阻碍MWCNTs自身的团聚,使应力通过树脂/纤维界面在复合材料内部有效传递,从而提高了复合材料的弯曲强度^[29]。此外,他们还指出,经过不同方法修饰的MWCNTs对PF基复合材料的增强效果也不同,氨基化修饰的MWCNTs的增强作用大于酸化修饰的MWCNTs。这是因为氨基化修饰的MWCNTs接枝的氨基化支链上含有与PF分子结构相似的苯环,使氨基化MWCNTs与PF之间的界面相容性更好。Srikanth等^[30]在碳纤维/PF基复合材料的基础上添加质量分数为0.5%的CNTs,结果发现,复合材料的室温弯曲强度由225 MPa增加到262 MPa,增强效果比较明显。

除了上述力学性能参数外,CNTs还可以提高

PF 基复合材料的冲击强度、剪切强度和硬度等。文献[11]指出,加入 CNTs 后,复合材料的冲击强度可提高 145.4%,大大改善了 PF 基体固化后本身的脆性;冯青平等^[26,31]采用扫描电镜观察 CNTs/PF 基复合材料断裂面形貌时发现,断面上有被拉出的 MWCNTs 及其被拉出后遗留的痕迹,并保留了拉丝现象。由此可见,MWCNTs 起到了阻碍裂纹扩展的作用,这进一步证明了经 CNTs 增强后,PF 基复合材料具有一定的韧性。

3.2 热学性能

在研究 CNTs/PF 基复合材料的文献中,热学性能也是一个热点。研究的热学性能参数主要有导热系数和耐热性。

Gau 等^[14]将 MWCNTs 加入到 PF 中制备了 MWCNTs/PF 基复合材料,结果发现,复合材料的导热系数比纯 PF 的提高了 140.7%。此外,他们还发现,复合材料导热系数提高的幅度与 MWCNTs 的状态有关。与纯 MWCNTs 相比,经 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)修饰的 MWCNTs 对复合材料导热系数提高的幅度更大。Kim 等^[32]也认为 MWCNTs 的状态会影响复合材料的导热系数,他们发现高温热处理后的 MWCNTs 可显著提高碳纤维/PF 基复合材料的导热系数,当 MWCNTs 的质量分数为 7% 时,复合材料的导热系数最大,为 $393 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这是因为 MWCNTs 经高温热处理后,结构更完整,结晶度更高,高结晶度的 MWCNTs 对相邻的碳纤维能起到有效的“热桥连”作用,从而使复合材料的导热系数显著提高。Saleh 等^[22]将 MWCNTs 和 Al_2O_3 通过化学气相沉积(CVD)法进行结合,然后将它们加入到 PF 粉体中,制得了具有高导热系数的 CNT- Al_2O_3 /PF 复合材料。

热分解温度、烧蚀性能和残炭率可表征复合材料的耐热性。安振河等^[33]发现,加入适量的 CNTs 有利于提高 CNTs/PF 复合材料的热分解温度,当 CNTs 的质量分数为 1.5% 时,复合材料的热分解温度最高,比纯 PF 的提高了 50.1 °C,这归因于 CNTs 的富勒烯结构具有较好的耐热性能。Wang 等^[34]在研究低 CNTs 含量的 PF 基复合材料时发现,PF 中呈连续网状分布的 CNTs 可以提高复合材料的耐烧蚀性能。这是因为少量 CNTs 的碳化过程有效阻碍了热量的传递和扩散,对复合材料内部起到了保护作用。冯青平等^[31]研究了 MWCNTs 对热固化钡 PF 炭化的影响,结果表明,加入质量分数为

0.5% 的 MWCNTs 后,复合材料在 900 °C 下的残炭率比不含 MWCNTs 的提高了 6.05%;他们认为由于 MWCNTs 与钡 PF 会形成 π - π 共轭,可诱导 MWCNTs 周围的钡 PF 紧密堆积,从而增加钡 PF 固化时反应官能团接触碰撞的机会,使钡 PF 炭化过程中的碳结构更趋于规整完善,提高了形成石墨碳的成环能力,因此复合材料的残炭率得到提高。刘琳等^[25]采用硝酸、4,4'-二氨基二苯甲烷和硼酸对 MWCNTs 进行改性(记为 m-MWCNTs),结果发现 m-MWCNTs 可提高硼 PF 的热稳定性,且 m-MWCNTs 含量越多,复合材料的热稳定性越好;相对于纯硼 PF,1.0%(质量分数) m-MWCNTs/硼 PF 复合材料的热分解温度和 800 °C 下的残炭率分别提高了 36.7 °C 和 6.2%。其解释为 m-MWCNTs 上的苯基和硼酸基团与硼 PF 之间的反应增强了 m-MWCNTs/硼 PF 复合材料界面间的相互作用,提高了 m-MWCNTs 与硼 PF 的界面相容性,因此复合材料的热稳定性得到提高。可见,经 CNTs 增强改性后,PF 基体的耐热性能提高,进而使 PF 基复合材料有望应用于高温环境。

由上述研究成果可知,复合材料热学性能的提高主要得益于 CNTs 自身良好的热学性能,以及由 CNTs 预处理或 PF 预改性而增强的界面间的相互作用。

3.3 摩擦学性能

相对于 CNTs/PF 基复合材料的力学性能和热学性能,其摩擦学性能的研究报道比较少。力学性能和热学性能的提高,以及 CNTs 具有的中空结构、管状轴承效应和自润滑效应为 CNTs/PF 基复合材料在摩擦学性能方面的改善奠定了基础。

学者们对聚合物基复合材料的摩擦机理进行研究时发现,在摩擦过程中,其表面容易形成一层致密的聚合物转移膜,这层转移膜在一定程度上承担了整个摩擦材料的摩擦力,因此转移膜的结构和性能对摩擦性能的影响至关重要^[35]。在聚合物基体系中,CNTs 可明显改善聚四氟乙烯(PTFE)^[36]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[13]、环氧树脂(EP)^[37]、双马来酰亚胺树脂(BMI)^[38]等聚合物的摩擦学性能,对聚合物起到增强和自润滑的作用,减少其磨损量。Vander 等^[39]认为主要是 CNTs 可以填充摩擦副表面的凹坑,基于其良好的力学性能,可降低其表面粗糙度,同时在摩擦副之间形成一个“隔离层”,避免摩擦副之间的直接接触,从而有效降低了摩擦副的磨

损量。微滚动效应理论解释为具有自润滑性的 CNTs 在摩擦副表面有效滚动起到了“微轴承”作用,改变了摩擦接触面的性质,从而提高了耐磨性^[40]。

在 CNTs/PF 基复合材料的摩擦学性能研究中,摩擦因数和磨损率是两个主要参数,其次是与之相关的热衰退性能和摩擦稳定性等。Igarashi 等^[41]发现,随着 CNTs 含量增加,复合材料的摩擦因数逐渐减小,磨损率随之增大,综合摩擦学性能变差。而王红艳等^[42]对 CNTs 进行酸化改性后发现,复合材料摩擦因数降低的同时磨损率亦有明显减小;当酸化 CNTs 的质量分数为 5% 时,复合材料的摩擦因数和磨损率最小,此时对磨件表面上的转移膜较薄且连续均匀。

良好的摩擦学性能不仅要求磨损率小,而且在不同温度下的摩擦因数也要比较稳定,即抗热衰退性能和摩擦稳定性要好。刘琳等^[43]用硼酸化 MWCNTs 增强改性酚 PF,结果发现,制备的复合材料的抗热衰退性能和摩擦稳定性均得到了提高;当硼酸化 MWCNTs 的质量分数为 1% 时,复合材料的磨损率降低了 42.6% (与基体相比);从室温到 400 ℃ 范围内,摩擦因数和磨损率的变化分别仅为 10.3% 和 28.6%。其解释是因为硼酸化 MWCNTs 参与了酚 PF 固化时网络结构的形成,发挥了它良好的力学性能和耐热、导热性能;并且呈交联状分布的硼酸化 MWCNTs 参与了摩擦表面转移膜的形成,有效抑制了基体的粘着和犁削磨损,使复合材料的摩擦表面基本保持完好,故而摩擦学性能得以提高。

4 结束语

经 CNTs 增强改性后的 PF 基复合材料的力学性能和热学性能有明显提高,且摩擦学性能也得到改善,但其性能提高的程度还远低于研究人员的期望。面临的主要问题是不能完全有效地阻止 CNTs 在 PF 基体中的团聚,尤其当 CNTs 含量较大时,分散不均匀的现象尤为突出。当前研究中存在的另一个重要问题是,在 CNTs/PF 基复合材料中,CNTs 作为一维纳米增强纤维材料的增强机理还不成熟,现有的理论各有其局限性。

今后研究的一个重要方向是如何根据 PF 分子链的结构特点,在少破坏甚至不破坏 CNTs 分子结构的情况下对其进行有效地修饰或同时预改性 PF 本身,从而达到使 CNTs 在 PF 基体中均匀分散并定向排列,从而增强 CNTs 和 PF 界面间的结合强

度。此外,与之相适合的制备方法的开发也同样重要。另一个主要方向是对 CNTs/PF 基复合材料增强机理的研究,仍需要大量、精确的试验和更加先进的分析方法对其做进一步详细、系统地完善,从而反过来对 CNTs 的修饰预处理和复合材料的制备提供理论指导。

参考文献:

- [1] 刘涛,曾黎明. 摩擦材料用改性酚醛树脂的研究进展[J]. 塑料科技,2008,36(12):84-89.
- [2] 方群,杜官本,崔会旺. 纳米材料在酚醛树脂中的应用[J]. 中国胶粘剂,2008,17(4):44-46.
- [3] 赵世海,蒋秀明,淮旭国,等. 玄武岩纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料,2010,34(5):52-55.
- [4] TANG Z K,ZHANG L Y,WANG N, et al. Super conductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes [J]. Science Magazine,2001,292(5526):2462-2465.
- [5] JANAS D, BONCEL S, KOZIOL K K K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films[J]. Carbon, 2014, 73: 259-266.
- [6] 王赛玉,熊惟皓,蔺绍江,等. 碳纳米管预处理及其对 Ti(C,N) 基金属陶瓷性能的影响[J]. 机械工程材料,2012,36(10):66-69.
- [7] LIU Z Y,XIAO B L,WANG W G, et al. Tensile strength and electrical conductivity of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing[J]. Journal of Materials Science and Technology,2014,30(7):649-655.
- [8] 姚武,陈雷,刘小艳. 碳纳米管分散性研究现状[J]. 材料导报,2013,27(5):47-50,60.
- [9] 张俊华,李锦文,魏化震,等. 连续玄武岩纤维平纹布增强碳纳米管改性酚醛树脂复合材料的研究[J]. 纤维复合材料,2011,(4):10-13.
- [10] 黄民富,魏嘉麒,曾效舒,等. 球磨分散工艺对碳纳米管分散的影响[J]. 材料导报,2013,27(增2):35-38.
- [11] 刘琳,叶紫平,胡楠. 修饰碳纳米管对树脂基摩擦材料力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2009,37(9):13-17.
- [12] LIANG F, LI N, LI X K, et al. Effect of the addition of carbon black and carbon nanotubes on the structure and oxidation resistance of pyrolysed phenolic carbons[J]. New Carbon Materials,2012,27(4):283-287.
- [13] HUANG Y L,YUEN S M,MA C C M, et al. Morphological, electrical, electromagnetic interference (EMI) shielding, and tribological properties of functionalized multi-walled carbon nanotube/polymethyl methacrylate(PMMA) composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69 (11/12): 1991-1996.
- [14] GAU C,CHEN S Y,TSAI H L, et al. Fabrication of carbon nanotubes/phenolic nano-composite and its electrical and thermal conductivity measurements [R]. Tainan: 3rd

- International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics. [S. l.]: [s. n.], 2008.
- [15] 李瑀,陈彦芳,冯奕钰,等.氟化碳纳米管的制备方法及相关性质研究进展[J].中国科学:技术科学,2010,40(7):727-736.
- [16] STEPHENSON J J, HUDSON J L, AZAD S, *et al.* Individualized single walled carbon nanotubes from bulk material using 96% sulfuric acid as solvent[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(2):374-377.
- [17] LU Y M, GONG Q M, LU F P, *et al.* Preparation of sulfonated porous carbon nanotubes/activated carbon composite beads and their adsorption of low density lipoprotein[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011, 22(8):1855-1862.
- [18] 陈文亮,黄春平,柯黎明.碳纳米管增强铜基复合材料的研究进展[J].机械工程材料,2012,36(6):5-8, 12.
- [19] 肖奇,王平华,纪伶伶,等.分散剂CTAB对碳纳米管悬浮液分散性能的影响[J].无机材料学报,2007,22(6):1122-1126.
- [20] 王乾乾,王全杰,李超.正交试验法分散碳纳米管的初步研究[J].西部皮革,2012,34(4):29-33.
- [21] 顾书英,任杰.聚合物基复合材料[M].第二版.北京:化学化工出版社,2013:353-369.
- [22] 魏化震,李莹,高传民,等.碳纳米管对酚醛树脂/碳纤维复合材料力学性能的影响[J].工程塑料应用,2006,34(6):13-15.
- [23] SALEH S S M, HAZIAN M A, NASIR R M, *et al.* Thermal and tribological properties of phenolic/CNT-alumina hybrid composites[J]. Advanced Materials Research, 2013, 812: 226-230.
- [24] MATHUR R B, SINGH B P, DHAMI T L, *et al.* Influence of carbon nanotube dispersion on the mechanical properties of phenolic resin composites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(2):321-327.
- [25] LIU L, YE Z P. Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(11):1972-1978.
- [26] TAI N H, YEH M K, LIU J H. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement[J]. Carbon, 2004, 42(12/13):2774-2777.
- [27] YEH M K, TAI N H, LIN Y J. Mechanical properties of phenolic-based nanocomposites reinforced by multi-walled carbon nanotubes and carbon fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(4):677-684.
- [28] TAI N H, YEH M K, PENG T H. Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(6):926-932.
- [29] MATHUR R B, CHATTERJEE S, SINGH B P. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 1608-1615.
- [30] SRIKANTH I, PADMAVATHI N, KUMAR S, *et al.* Mechanical, thermal and ablative properties of zirconia, CNT modified carbon/phenolic composites[J]. Composites Science and Technology, 2013, 80:1-7.
- [31] 冯青平,谢续明.多壁碳纳米管改性热固性酚醛树脂的研究[J].玻璃钢/复合材料,2007(3):25-27.
- [32] KIM Y A, KAMIO S, TAJIRI T, *et al.* Enhanced thermal conductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(9):093125/1-093125/3.
- [33] 安振河,魏化震,李莹,等.碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响[J].工程塑料应用,2006,34(1):19-21.
- [34] WANG Z J, KWON D J, GU G Y, *et al.* Ablative and mechanical evaluation of CNT/phenolic composites by thermal and microstructural analyses[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 60:597-602.
- [35] WIRTH A, EGGLESTONA D, WHITAKER R. A fundamental tribochemical study of the third body layer formed during automotive friction braking[J]. Wear, 1994, 179(1/2):75-81.
- [36] CHEN W X, LI F, HAN G, *et al.* Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites [J]. Tribology Letters, 2003, 15(3):275-278.
- [37] ZHANG L C, ZARUDI I, XIAO K Q. Novel behavior of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes[J]. Wear, 2006, 261(7):806-811.
- [38] LIU L, GU A, FANG Z P. The effects of the variations of carbon nanotubes on the micro-tribological behavior of carbon nanotubes/bismaleimide nanocomposite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38 (9): 1957-1964.
- [39] VANDER WAL R L, MIYOSHI K, STREET K W, *et al.* Friction properties of surface-fluorinated carbon nanotubes [J]. Wear, 2005, 259(1/6):738-743.
- [40] MIYOSHI K, STREET K W, VANDER WAL R L, *et al.* Solid lubrication by multi-walled carbon nanotubes in air and in vacuum[J]. Tribology Letters, 2005, 19(3):191-201.
- [41] IGARASHI A, TERASAWA T, KANIE M, *et al.* A morphological study of the effect of carbon nanotube filler on tribology of phenol/formaldehyde resin-based composites[J]. Polymer Journal, 2005, 37(7):522-528.
- [42] WANG H Y, LU R G, HUANG Z Y, *et al.* Effect of surface-treated carbon nanotubes on the mechanical and tribological performances of phenolic resin[J]. Journal of Macromolecular Science: Physics, 2012, 51(6):1148-1158.
- [43] 刘琳,宋静,叶紫平.修饰碳纳米管对硼酚醛树脂摩擦性能的影响[J].同济大学学报(自然科学版),2011, 39 (12): 1844-1849.