

Preparation and Funtionalization of Carbon Nanotubes and the Properties of Its Nanocomposites

Fahimeh Askari*, Salva Farhangzadeh, and Hajar Jamshidi
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box:14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 September 2014, Accepted: 19 November 2014

Abstract

The nanofiller reinforced polymer matrices are a class of composite materials, which have received significant attention both in academia and industry due to their high mechanical, physical and thermal properties. The carbon nanotubes (CNTs) are the most important nanofillers which can be used as ideal reinforcing agents for high performance polymer matrixes because of their excellent mechanical, thermal and electrical properties and multi-functionality. CNTs are rolled-up graphene sheets formed into long coaxial cylinders. Properties of carbon nanotubes depend on atomic arrangement, diameters and length of the tubes and their morphology of nanostructures. Due to their natural agglomeration caused by Van de Waals interactions, they are extremely difficult to disperse and align in a polymer matrix. The critical challenge is the development of methods to improve the dispersion of CNTs in polymer matrices so to improve the mechanical, electrical and optical properties of the composites as the end products. The functionalization of CNT is an effective way to prevent nanotube aggregation which can maximize interfacial adhesion between CNTs and the polymer matrix. CNTs can be prepared using various methods. In this review, the methods for the dispersion of nanotubes in the polymer matrix, funtionalization and their corresponding effects on properties of composites are described.

Keywords

carbon nanotubes,
nanocomposite,
funtionalization,
dispersion,
properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f.askari@ippi.ac.ir

تهیه و عامل دار کردن نانولوله‌های کربن و خواص نانوکامپوزیت‌های آن

فهیمه عسکری*، سلوی فرهنگزاده، هاجر جمشیدی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۶/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۲۸

ماتریس‌های پلیمری تقویت‌شده با نانوپرکننده‌ها گروهی از مواد کامپوزیتی هستند که در دهه‌های اخیر به واسطه داشتن خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی مطلوب، توجه بسیاری از دانشمندان و صنعتگران را به خود معطوف کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی (CNTs) از مهم‌ترین نانوپرکننده‌ها هستند که به دلیل خواص عالی مکانیکی، گرمایی و الکتریکی و چندعاملی بودن به‌طور گسترده به‌عنوان تقویت‌کننده ایده‌آل در ماتریس‌های پلیمری کارآمد استفاده می‌شوند. CNTها صفحه‌های گرافنی لوله شده‌ای هستند که استوانه‌های هم‌مرکز بلندی را تشکیل می‌دهند. خواص CNTها به آرایش اتمی، قطر و طول لوله‌ها و شکل‌شناسی یا نانوساختار آنها وابسته است. CNTها معمولاً به دلیل برهم‌کنش‌های واندروالسی کلوخه‌ای می‌شوند. بنابراین، پراکنش و جهت‌گیری آنها در ماتریس پلیمری بسیار مشکل است. چالش بحرانی در این زمینه، توسعه روش‌هایی برای بهبود پراکنش CNTها در ماتریس پلیمری است. زیرا، پراکنش یکنواخت‌تر آنها در ماتریس پلیمر خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشد. عامل‌دار کردن CNTها روشی مؤثر برای ممانعت از کلوخه‌ای شدن آنهاست که چسبندگی بین‌سطحی CNTها و ماتریس پلیمری را بیشینه می‌کند. توجه روزافزون به کاربرد CNTها در زمینه‌های گوناگون منجر به توسعه روش‌های پراکنش و عامل‌دار کردن آنها شده است. CNTها به روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند. در این مقاله، ضمن معرفی روش‌های مختلف تهیه CNTها، روش‌های پراکنش در ماتریس پلیمری و عامل‌دار کردن آنها و آثار پراکنش و عامل‌دار کردن بر خواص نانوکامپوزیت‌ها بحث شده است.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال پنجم، شماره ۲
صفحه ۸۶-۱۰۶، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

چکیده



فهیمه عسکری



سلوی فرهنگزاده



هاجر جمشیدی

واژگان کلیدی

نانولوله‌های کربن،
نانوکامپوزیت،
عامل‌دار کردن،
پراکنش،
خواص

پرکننده‌ها مساحت بین سطحی ابرگسترده‌ای را در واحد حجم میان ماتریس پلیمری و جزء نانو فراهم می‌آورند. در نتیجه، کامپوزیت‌های تقویت شده با نانوپرکننده‌ها چقرمگی افزایش یافته‌ای بدون تضعیف سفتی یا کاهش شفافیت نوری دارند. همچنین، این کامپوزیت‌ها از پایداری گرمایی و اکسایشی بیشتر، نفوذناپذیری و خواص مکانیکی بهتر و نیز خواص منحصر به فرد برخوردارند [۶،۷].

به تازگی برخی پژوهشگران از نانولوله‌های کربنی عامل دار شده (f-CNTs) برای اصلاح برهم کنش‌های میان سطحی بین پرکننده‌های معدنی و ماتریس آلی استفاده کرده‌اند. به طور کلی، زمینه توسعه مواد هوشمند، قوی و رسانا بر پایه CNTs آغاز شده و به عرصه‌ای برای پژوهش‌های مهم در مراکز تحقیق و توسعه تبدیل شده است [۷]. در کار حاضر، ضمن بررسی ساختار و خواص نانولوله‌های کربنی و عامل دار کردن آنها، خواص نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانولوله‌های کربنی عامل دار شده ارائه شده است.

نانولوله‌های کربن

نانولوله‌های کربن یکی از دگرشکل‌های (allotrop) کربن مانند الماس، گرافیت، گرافن، فولرن و کربن‌های بی‌شکل هستند. این ترکیبات استوانه‌های بلندی از اتم‌های کربن پیوند یافته کووالانسی‌اند که برخلاف سایر مواد کربنی مانند گرافیت، الماس و فولرن‌ها، نسبت منظر بسیار زیاد در حد بیش از ۱۰۰۰ دارند. این مواد را می‌توان به شکل استوانه‌ای از صفحه‌های پیچیده شده گرافن با قطری در مقیاس نانومتر در نظر گرفت. نانولوله‌های استوانه‌ای معمولاً دارای حداقل یک سر بسته شده با ساختار فولرن نیم‌کره‌ای هستند. بسته به روش ساخت، می‌توان آنها را به نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (single-wall carbon nanotubes, SWCNTs)، نانولوله‌های کربنی دودیواره (double-wall carbon nanotubes, DWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs) دسته‌بندی کرد [۸-۱۰].

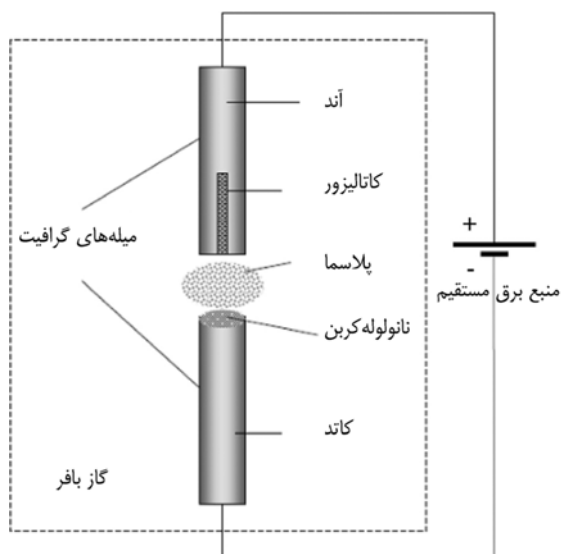
SWCNTs دارای یک لایه گرافن پیچیده شده به دور یک استوانه هستند، در حالی که MWCNTs شامل دو یا چند ورقه گرافن‌اند که لایه‌ها با نیروهای واندروالسی به شکل هم‌مرکز به دور یک هسته توخالی پیچیده شده‌اند. به طور کلی، پیوند شیمیایی کربن - کربن در نانولوله‌های کربن نوع sp^2 است. این ساختار قوی‌تر از پیوند sp^3 در الماس است که باعث می‌شود تا نانولوله‌های کربن حداکثر خواص مکانیکی را داشته باشند. به همین دلیل، خواص مکانیکی نانولوله‌های کربن از نانولوله‌های هر ماده دیگری بیشتر است [۱۱-۱۳]. نوع چنددیواره ساختار استوانه‌ای با استوانه‌های

در نیمه‌های سال ۱۹۸۰، Smalley و همکاران [۱] در دانشگاه رایس، شیمی فولرن‌ها را توسعه دادند. فولرن‌ها ساختارهای هندسی قفس‌مانندی از اتم‌های کربن هستند که رویه‌های پنج و شش‌وجهی دارند. اولین ساختار بسته تشکیل شده مولکول C_{60} با توجه به معماری گنبدی‌شکل دارای سطوح هندسی (geodesic domes) را Buckminster Fuller انجام داد. فولرن Buckminster قفس فشرده‌ای از ۶۰ اتم کربن است که در هر جانب آن یک پنج‌وجهی در مجاورت یک شش‌وجهی مانند توپ فوتبال قرار گرفته است. گاهی به این مولکول، توپ باکی هم گفته می‌شود. چند سال بعد، این اکتشاف به سنتز نانولوله‌های کربن منجر شد.

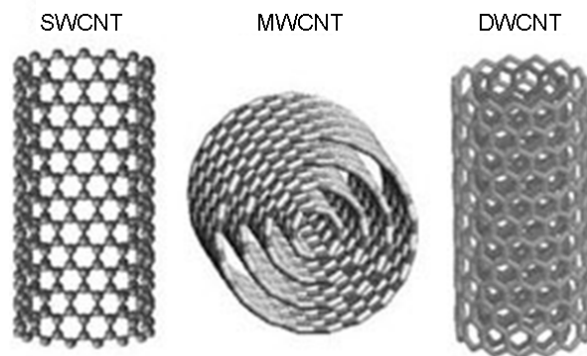
برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹، Endo به‌عنوان بخشی از کار رساله دکتری خود در دانشگاه اورلئان فرانسه نانولوله‌های کربن را کشف کرد. اما تا گزارش Iijima در سال ۱۹۹۱، به‌طور جدی بدان توجه نشد. از آن هنگام، این نانولوله‌ها به دلیل کاربردهای متعدد بالقوه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اولین گزارش درباره خواص جالب مکانیکی و الکترونیکی آنها در سال ۱۹۹۶ منتشر شد. نانولوله‌های کربن با توجه به خواص ویژه آنها، در وسایل نانوالکترونیکی و فوتولتایی، ابررساناها، محرک‌های الکترومکانیکی، ساخت پوشش‌های رسانا برای کاربردهای الکتروگرمایی [۲]، سلول‌های خورشیدی آلی [۳]، خازن‌های الکتروشیمیایی نانوسیم‌ها، به‌عنوان هیدروژل‌های هیبریدی در سامانه‌های رهایش کنترل شده دارو [۴] و الیاف نانوکامپوزیتی [۵] کاربردهای مختلفی یافته‌اند. خواص بسیار خوب CNTs این ترکیبات را به عامل تقویت‌کننده ایده‌آلی برای کامپوزیت‌های پلیمری کارآمد با خواص مکانیکی عالی تبدیل کرده است [۶،۷].

ایده استفاده از نانولوله‌های کربن برای ساخت مواد کامپوزیتی جدید به اوایل سال ۲۰۰۰ بازمی‌گردد. طی این سال‌ها مقالات مختلفی درباره استفاده از CNTs در ماتریس‌های پلیمری مختلف به منظور هم‌افزایی خواص مواد منتشر شده است. Ajayan و همکاران در سال ۱۹۹۴، ساخت اولین نانوکامپوزیت‌های پلیمری را با به‌کارگیری CNTs به‌عنوان پرکننده گزارش کرده‌اند. ماتریس‌های پلیمری مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری به‌کار رفته‌اند، از جمله رزین‌های گرمانرم و گرماسخت، پلیمرهای بلورماید، پلیمرهای انحلال‌پذیر در آب، پلیمرهای مزدوج و سایر پلیمرها که طی پژوهش‌های انجام شده استفاده شده‌اند.

ابعاد نانوپرکننده‌های به‌کار رفته در نانوکامپوزیت‌ها در حد چند نانومتر (تقریباً ۱۰ هزار بار نازک‌تر از موی سر انسان) است. این



شکل ۲- تجهیزات تخلیه قوس پلازما [۱۴].



شکل ۱- نمایی از نانولوله‌های کربن تک‌دیواره (SWCNT)، دودیواره (DWCNT) و چنددیواره (MWCNT) [۱۰].

هم‌محور و نوع تک‌دیواره ساختار استوانه‌ای پایه دارند (شکل ۱) [۲،۶]. این ساختار استوانه‌ای دارای قطری در حد چند نانومتر است، اما طول آن می‌تواند به ده‌ها میکرون هم برسد که در انتهای آن نیمه‌مولکول‌های فولرن تعبیه شده‌اند.

CNTs با روش‌های مختلف سنتز می‌شوند که در ادامه توضیح داده می‌شوند. این ترکیبات دارای خواص مکانیکی، الکتریکی، گرمایی و مغناطیسی بسیار عالی هستند. مقدار کلی این خواص به قطر و کایرالیته نانولوله‌ها و نوع آنها از نظر تک‌دیواره یا چنددیواره بودن بستگی دارد. نمونه‌ای از این خواص در جدول ۱ آمده است [۲].

اغلب این فرایندها در خلأ یا با استفاده از گازهای فرایند انجام می‌شود. CVD می‌تواند در خلأ یا فشار اتمسفری رخ دهد. به کمک این روش‌ها، می‌توان نانولوله‌های کربن را با کیفیت و در مقادیر زیاد تولید کرد [۲،۶]. در ادامه اساس هر یک از این روش‌ها به طور مختصر توضیح داده می‌شود.

تخلیه قوس الکتریکی

روش تخلیه قوس الکتریکی ابتدا برای تهیه فولرن‌های C_{60} به‌کار رفت که رایج‌ترین روش موجود برای تولید CNTs است. اما، این فن ناخالصی‌های گرافیتی نظیر دوده، تولید می‌کند که دارای کربن بی‌شکل، آنیون‌ها و فولرن‌هاست. در این روش، یک گاز اتمسفری خنثی در ظرف واکنش با عبور گاز با فشار کنترل شده به‌وجود می‌آید. بین دو میله گرافیتی که الکترودها را تشکیل

سنتز نانولوله‌های کربن

نانولوله‌های کربن به چهار روش زیر تهیه می‌شوند:

- تخلیه قوس الکتریکی (arc discharge)،
- فداشوندگی با لیزر (laser ablation)،
- کربن مونواکسید پرفشار (high pressure carbon mono-oxide, HiPCO) و
- نشانیدن شیمیایی در فاز بخار (chemical vapor deposition, CVD).

جدول ۱- نمونه‌ای از خواص CNTs [۲].

MWCNT	DWCNT	SWCNT	خاصیت
۱۰-۶۰	۲۳-۶۳	۵۰-۵۰۰	استحکام کششی (GPa)
۰/۳-۱	-	~۱	مدول کشسانی (TPa)
-	۲۸	۵/۸	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۱/۸-۲	۱/۵	۱/۳-۱/۵	چگالی (g/cm^3)
~۱۰ ^۶	~۱۰ ^۶	~۱۰ ^۶	رسانندگی الکتریکی (S/m)
> ۷۰۰	> ۷۰۰	> ۷۰۰	پایداری گرمایی در هوا (°C)
~۲۰	~۵	۱	قطر نمونه (nm)
۱۰-۲۰	۱۰-۲۰	۱۰-۲۰	مساحت سطح ویژه (m^2/g)

تهیه و عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن و خواص ...

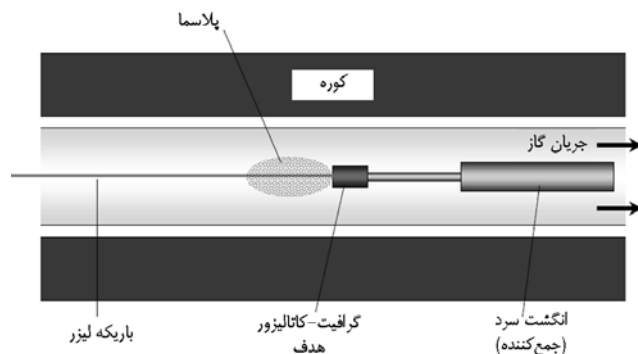
فصلنامه علمی-ترویجی، سال پنجم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴

کربن مونواکسید پرفشار (HiPCO)

این روش برپایه تجزیه کاتالیزوری کربن مونواکسید در فشار زیاد است که برای تولید SWCNTs استفاده می شود. از کربن مونواکسید پرفشار به عنوان منبع کربن استفاده می شود. کاتالیزور به کار رفته در این فرایند از پیش ماده کاتالیزور آلی فلزی فرار در فاز گازی در راکتور تشکیل می شود. نمونه های آلی فلزی در دمای زیاد تجزیه شده و خوشه های فلزی به وجود می آورند که SWCNTs روی آنها هسته گذاری شده و رشد می کنند. فرایند HiPCO را Smalley و همکاران در دانشگاه رایس ابداع کردند. در این روش، کربن مونواکسید با فشار زیاد (۱۰۰-۳۰ atm) و دمای زیاد (۱۰۵۰°C) با $Fe(CO)_5$ به عنوان پیش ماده کاتالیزور، SWCNTs با کیفیت را با سرعت تقریبی ۴۵۰ mg/h به وجود می آورد [۱۵]. در همین زمینه استفاده از گازهای خوراک و پیش ماده های کاتالیزور دیگری نیز گزارش شده است. برخی پژوهشگران از متالوسن های مخلوط با C_2H_2 و برخی دیگر از مخلوط کربن مونواکسید و هیدروژن برای تهیه SWCNTs استفاده کرده اند.

نشاندن شیمیایی در فاز بخار (CVD)

در این فرایند، مخلوطی از هیدروکربن و کاتالیزور فلزی با گاز خنثی وارد محفظه واکنش می شود (شکل ۴). طی واکنش، با تجزیه هیدروکربن در دماهای ۷۰۰-۹۰۰°C و فشار اتمسفری، نانولوله ها روی بستر (substrate) تشکیل می شوند. قطر نانولوله های رشد یافته به اندازه ذرات فلز بستگی دارد. سازوکار رشد CNT هنوز در دست مطالعه است. در شکل ۵، دو شیوه رشد نانولوله ها مشاهده می شود. شیوه اول، رشد در نوک است که در آن ذرات کاتالیزور طی فرایند رشد می توانند روی نوک نانولوله رشد یابنده قرار گیرند. دیگری شیوه رشد در پایه است که ذرات کاتالیزور روی پایه نانولوله باقی



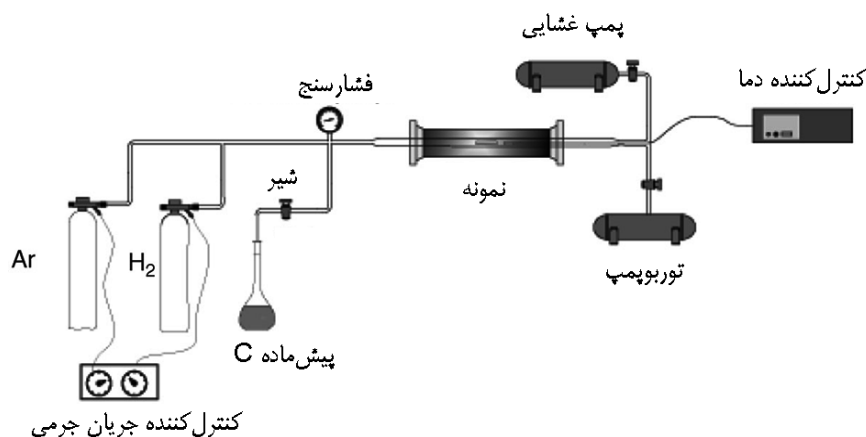
شکل ۳- تجهیزات فداشوندگی با لیزر [۱۴].

می دهند، اختلاف پتانسیل اعمال می شود. با نزدیک کردن میله ها به یکدیگر تخلیه الکتریکی انجام شده در نتیجه پلازما ایجاد می شود (شکل ۲).

رسوب که دارای CNTs است، روی کاتد (الکتروود منفی) تشکیل می شود، در حالی که آنود (الکتروود مثبت) مصرف می شود. هنگامی که کاتالیزور فلزی با گرافیت استفاده می شود، یک سوراخ در آنود کربنی ایجاد شده که با مخلوطی از پودر گرافیت و فلز پر می شود. در این حالت اغلب نانولوله ها در دوده نشسته بر دیواره محفظه قوس یافت می شوند [۱۴، ۶].

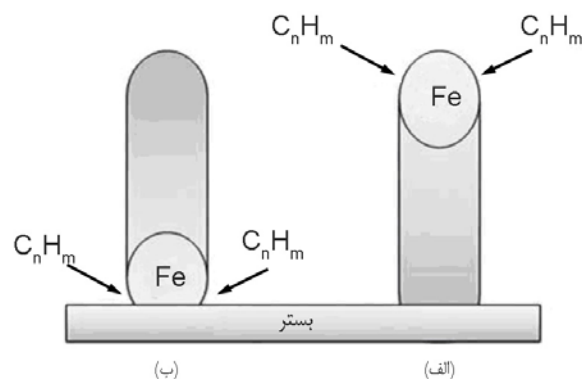
فداشوندگی با لیزر

در روش فداشوندگی با لیزر از ضربان های لیزری قوی برای تبخیر کربن هدف حاوی مقادیر کمی از فلزات نظیر نیکل و کبالت استفاده می شود که درون کوره لوله ای شکل با دمای ۱۲۰۰°C قرار می گیرد. کربن فدا شده با یک گاز خنثی، مانند هلیم، از محفظه عبور داده می شود تا نانولوله های رشد یافته روی انگشت سرد (cold finger) جمع آوری شوند (شکل ۳). با این روش، به طور عمده نانولوله های کربن تک دیواره تولید می شود.



شکل ۴- روش نشاندن شیمیایی در فاز بخار [۱۴].

آب و هوا و مانند آنها فراهم می‌کند [۱۶]. خواص نانولوله‌های کربن تحت تأثیر ساختار آنها با کایرالیته‌های متفاوت است که در اثر پیش‌ش صفحه گرافیتی به‌وجود آمده‌اند (شکل ۶). دستیابی به خواص عالی و تهیه کامپوزیتی کارآمد، مشروط به پراکنش خوب ذرات نانولوله کربن در ماتریس پلیمری است. از طرفی پراکنش آنها در پلیمر به دلیل ناسازگاری شیمیایی دو فاز و برهمکنش ضعیف بین نانولوله کربن و پلیمر به‌سختی امکان‌پذیر است. بنابراین، اصلاح نانولوله و بهبود پراکنش آن، از جمله مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۵- شیوه‌های رشد نانولوله‌های کربن در روش CVD: (الف) رشد در نوک و (ب) رشد در پایه [۶].

نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانولوله‌های کربن

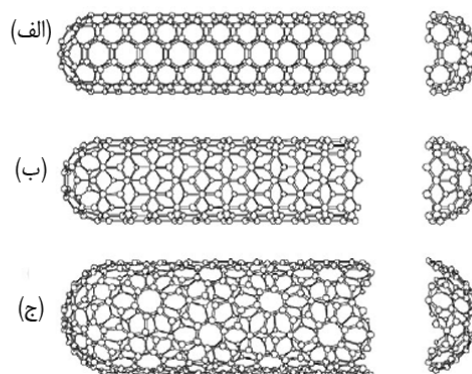
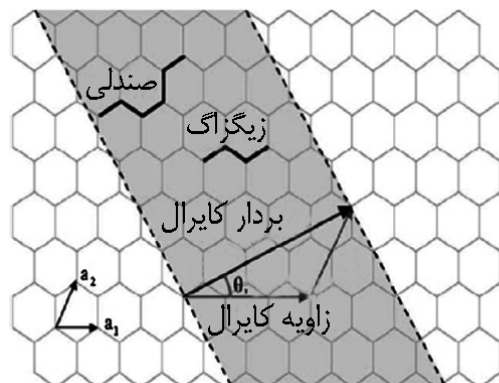
پژوهش‌های بسیاری برای تهیه کامپوزیت‌های نانولوله کربن - پلیمر انجام شده است. به‌طورکلی، دو روش برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمر - نانولوله کربن وجود دارد:

- شرکت مستقیم نانولوله کربن در ماتریس پلیمری (اتصال بدون پیوند کووالانسی) و

- پلیمر شدن درجا در سطح (اتصال با پیوند کووالانسی) [۱۷، ۱۸]. کاربرد نانولوله‌های کربن در کامپوزیت به دلیل مشکلات پراکنش نانولوله‌های به هم گره‌خورده و برهمکنش ضعیف بین آنها و پلیمر با محدودیت‌های زیادی مواجه است [۱۹]. این مشکلات به مراتب بیشتر از پراکنش سایر پرکننده‌های معمولی مانند ذرات کروی و الیاف کربن است. زیرا، نانولوله‌های کربن با طول بلند و قطر کوچک در مقیاس نانو مساحت سطح بسیار زیادی دارند. افزون بر این، انواع تجاری آنها به شکل دسته‌های به هم گره‌خورده تهیه شده و

می‌مانند و به چسبندگی میان این ذرات و بستر بستگی دارد. در این فن، طول و ساختار نانولوله‌های ایجاد شده در مقایسه با دو روش قوس و لیزر بیشتر قابل کنترل است. برای تولید CNTs در مقدار صنعتی می‌توان این فرایند را به مقیاس درآورد. تعدادی مقاله مروری (Thostenson 2001, 2002 Monthieux و Awashi 2005) در این زمینه به‌چاپ رسیده‌اند که در آنها این روش به‌طور واضح شرح داده شده است [۱۴، ۶].

نتایج نظری و تجربی نشان می‌دهد، مدول یانگ نانولوله کربن حدود ۱/۲ TPa، استحکام کششی آن ۲۰۰-۵۰ GPa و سفتی خمشی برای تک‌لوله ۵-۱ TPa است [۱۲]. بنابراین، نانولوله‌های کربن از قوی‌ترین و سفت‌ترین مواد هستند. خواص الکتریکی و گرمایی نانولوله‌های کربن در مقایسه با سایر مواد کربنی، امکان استفاده از آنها را در نشر میدانی (field emission) و پلاستیک‌های رسانا و رساناهای گرمایی، ذخیره انرژی، چسب‌های رسانا، مواد ساختاری، الیاف، سرامیک‌ها، پایه کاتالیزورها، کاربردهای زیستی، صافی‌های



شکل ۶- طرح‌واره‌ای از پیش‌ش ورقه گرافن شش‌وجهی و تشکیل ساختار نانولوله کربن با کایرالیته‌های متفاوت: (الف) صندلی، (ب) زیگزاگ و (ج) کایرال [۱].

جدول ۲- خواص فیزیکی انواع مواد کربنی [۱۶].

مواد کربنی					خواص
MWCNT	SWCNT	فولرن	الماس	گرافیت	
۱/۸	۰/۸	۱/۷	۳/۵	۲/۳-۱/۹	وزن مخصوص (g/cm ³)
۱۰ ^۲ -۱۰ ^۵	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۶	۱۰ ^{-۵}	۱۰ ^{-۱۵} -۱۰ ^{-۲}	۳/۳ ^C و ۴۰۰۰ ^P	رسانایی الکتریکی (S/cm)
۱۰ ^۴ -۱۰ ^۵	~۱۰ ^۵	۰/۵-۶	۱۸۰۰	۲×۱۰ ^۴	تحرک الکترونی (cm ² /Vs)
۲۰۰۰	۶۰۰۰	۰/۴	۹۰۰-۲۳۲۰	۲/۲ ^C ، ۲۹۸ ^P	رسانایی گرمایی (W/mK)
قابل صرف نظر	قابل صرف نظر	۶۲×۱۰ ^{-۵}	(۱~۳)×۱۰ ^{-۶}	-۱×۱۰ ^{-۶P} ، -۱×۱۰ ^{-۵C}	ضریب انبساط گرمایی (K ⁻¹)
۶۰۰<	۶۰۰<	~۶۰۰	۶۰۰>	۴۵۰-۶۵۰	پایداری گرمایی در هوا (°C)

P داخل صفحه و C محور C.

داده شده که فلئوئوردار کردن نانولوله کربن تک دیواره خالص در دمای ۳۲۵°C فرایندی برگشت پذیر است که با استفاده از هیدرازین خشک، فلئوئور جدا می شود [۱۶]. در نانولوله کربن فلئوئوردار پیوند C-F ضعیف تر از آلکیل فلئوئورید است، بنابراین مرکزی برای جایگزینی اتم های فلئوئور و عامل دار کردن نانولوله کربن ایجاد می شود. جایگزینی اتم های فلئوئور با گروه های آمین، آلکیل و هیدروکسیل امکان پذیر است. به تازگی در کنار فلئوئوردار کردن دیواره نانولوله کربن، از روش های دیگری مانند حلقه زایی (cycloaddition) از جمله واکنش دیلز آلدِر (Diels-Alder)، افزایش کربن و نیترو، کلردار، برم دار و هیدروژن دار کردن و آزومتین (azomethine ylides) نیز استفاده می شود.

روش دیگری که برای عامل دار کردن کووالانسی نانولوله کربن به کار می رود، ایجاد نقص است. این روش، مزیت انتقال شیمیایی مراکز نقص را در سطح نانولوله کربن فراهم می سازد (شکل ۷-ب). مراکز نقص می تواند انتهای باز یا حفره دیواره جانبی و بی نظمی پنتاگون یا هپتاگون شبکه شش ضلعی گرافن ها باشد. مراکز اکسید شده نیز نقص به شمار می آیند. با روش های اکسایشی، نانولوله های کربن از ذرات فلزات یا کربن بی شکل جدا و مواد خام خالص می شوند. این روش ها نواقصی را در انتهای باز نانولوله به وجود می آورند. نواقص دیواره جانبی و نیز انتهای باز نانولوله کربن با فرایند اکسایشی به وسیله اکسند های قوی مانند نیتریک اسید و سولفوریک اسید یا مخلوط آنها و نیز سایر اکسند های قوی مانند پتاسیم پرمنگنات، ازن و پلاسما به وجود می آید. نواقص ایجاد شده با اکسایش نانولوله کربن و تشکیل پیوند کربوکسیلیک اسید (-COOH) یا گروه هیدروکسی (-OH) پایدار می شوند. این گروه های عاملی قابلیت انجام واکنش های شیمیایی مختلف مانند

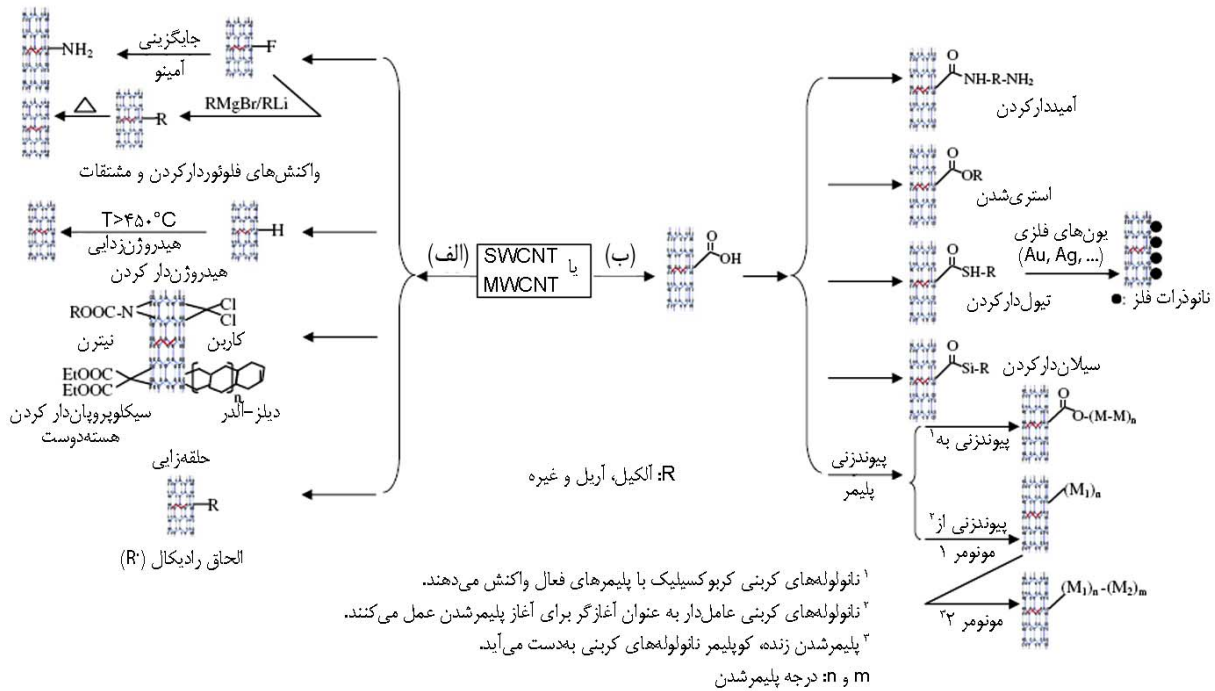
به سختی پراکنده می شوند. در جدول ۲ خواص فیزیکی انواع مواد کربنی آمده است. همان طور که گفته شد، نانولوله های کربن به دلیل مساحت سطح بسیار زیاد به سختی در ماتریس پراکنده می شوند. روش های گوناگونی برای پراکنش نانولوله کربن وجود دارد که عبارت از روش فراصوتی، روش ورقه سازی با غلتک، استفاده از آسیاب گلوله ای، روش اکستروژن و همزدن است. همچنین، به روش های پیشرفته ای مانند آسیاب گلوله ای و اکستروژن با فراصوت ضربانی نیز اشاره شده است [۱۶].

عامل دار کردن نانولوله کربن

کارایی کامپوزیت نانولوله کربن-پلیمر به مقدار پراکنش نانولوله کربن در ماتریس و برهم کنش های بین سطحی بین نانولوله کربن و پلیمر بستگی دارد. اتم های موجود روی دیواره به دلیل ماهیت آروماتیک پیوندها، از لحاظ شیمیایی پایدارند. در این حالت، خاصیت تقویت کنندگی نانولوله کربن بی اثر بوده و برهم کنش ها از نوع و اندروالسی است و انتقال بار اعمال شده در طول سطح مشترک نانولوله کربن و ماتریس امکان پذیر نیست. به طور کلی، دو روش شیمیایی و فیزیکی برای عامل دار کردن نانولوله کربن استفاده می شود.

عامل دار کردن به روش شیمیایی

عامل دار کردن شیمیایی به اتصالات کووالانسی روی بدنه نانولوله کربن بستگی دارد. عامل دار کردن مستقیم بدنه با تغییر هیبرید از sp² به sp³ و از بین رفتن سامانه اتصال p-مزدوج روی لایه های گرافن انجام می شود. این فرایند با واکنش بعضی از مولکول های واکنش پذیر مانند فلئوئور انجام شدنی است (شکل ۷-الف). نشان



شکل ۷- روش‌های راهبردی برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن (CNTs): (الف) عامل‌دار کردن دیواره جانبی و (ب) عامل‌دار کردن با ایجاد نقص [۱۶].

مراکز فعال کم است. از طرف دیگر، ساختار گرافیتی خوب در دمای بیش از 600°C تا 700°C بسته به نوع نانولوله کربن اکسید می‌شود.

شکل ۸ دانگاشت TGA نانولوله کربن اصلاح شده با کلریدریک اسید را در چند مرحله نشان می‌دهد. مرحله اول، کاهش وزن ۱٪ در دمای 150°C مربوط به تبخیر آب جذب شده به وسیله نانولوله کربن اصلاح شده است. مرحله دوم از 150°C تا 350°C مربوط به دی‌کربوکسیل‌دار شدن گروه‌های کربوکسیل موجود در دیواره نانولوله کربن است. تخریب گرمایی 350°C تا 500°C به دلیل حذف عامل‌های هیدروکسیل متصل به نانولوله است. در نهایت، در دمای بیش از 500°C تخریب گرماکسایشی باقی‌مانده نانولوله‌های نامنظم رخ می‌دهد. افزون بر این، بیشترین پایداری با فرایند اکسایش غیراسیدی ایجاد می‌شود که در این حالت تا دمای 650°C یا بیشتر شیب کاهش وزن افقی خواهد بود. عدم تخریب نانولوله اصلاح شده با مخلوط آمونیوم هیدروکسید و هیدروژن اکسید می‌تواند ناشی از نبود کربن نامنظم در نمونه باشد. توافق این یافته با نتایج طیف‌نورسنجی پرتو ایکس (X-ray photospectroscopy, XPS) و رامان نشان می‌دهد، این روش اصلاح‌کردن برای خالص‌سازی و اکسایش کم نمونه‌های نانولوله اولیه بسیار مؤثر است. باید تأکید کرد، درصد کل اکسیژن (۲/۶٪) در نانولوله اصلاح شده با مخلوط

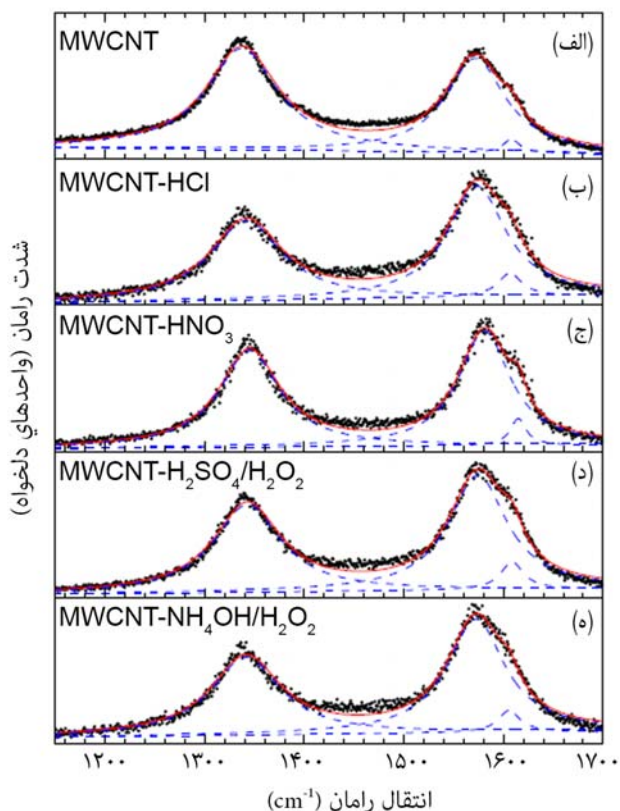
سیلان‌دار شدن، پیوند زنی با پلیمر، استری شدن، تیونیل‌دار شدن و آلکیل‌دار و آریل‌دار شدن و حتی واکنش‌های زیستی را دارند [۱۶]. نانولوله کربن اصلاح شده در بسیاری از حلال‌های آلی محلول‌اند، زیرا ماهیت آبگریزی نانولوله کربن با اتصال این گروه‌های عاملی تغییر کرده و آبدوست می‌شوند. با عامل‌دار کردن نانولوله کربن با بسیاری از پلیمرها، پیوندهای شیمیایی قوی ایجاد شده و امکان فرایند نانوکامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی فراهم می‌شود. اکسندگی‌های دیگری نیز برای اصلاح نانولوله کربن و حتی خالص‌سازی آنها استفاده می‌شوند که آثار مختلفی بر ساختار نانولوله کربن می‌گذارند و بر مقدار پراکنش و ایجاد پیوند کووالانسی با ماتریس پلیمری نیز مؤثرند.

اثر اکسایش بر ساختار MWCNT با استفاده از عوامل اکسندگی مختلف از جمله کلریدریک اسید، نیتریک اسید، مخلوط سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید (محلول پیران‌ها، Piranha) و مخلوط آمونیوم پراکسید (۲۵٪) و هیدروژن پراکسید (۳۰٪) به نسبت ۵۰:۵۰ بررسی و مقدار کربوکسیل‌دار شدن با تیتراژ اندازه‌گیری شد [۲۰]. طبق این پژوهش، مخلوط H_2O_2 و NH_4OH کربن نامنظم را به‌آسانی از MWCNT جدا می‌کند. این نتیجه با TGA نیز تأیید شد. همان‌طور که می‌دانید، کربن بی‌شکل در دمای 500°C اکسید می‌شود، زیرا انرژی فعال‌سازی آن به دلیل وجود تعداد زیاد

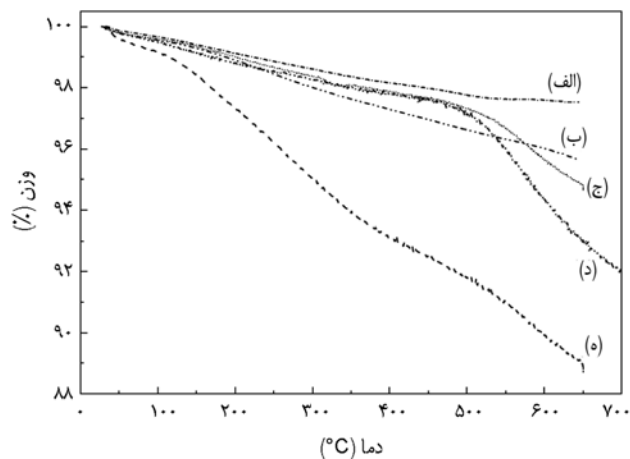
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ نسبت IG/ID بهبود می یابد، زیرا این نوع اصلاح باعث نواقص اضافی در دیواره نانولوله نمی شود و روشی مناسب است. استفاده از محلول پیران ها نشان می دهد، در سطح گرافیت نواقص وجود ندارد و درصد اثر اکسایش با نیتریک اسید و مخلوط سولفوریک اسید: نیتریک اسید به نسبت ۱:۳ نیز مقایسه شد [۲۰]. مقدار کاهش وزن نانولوله کربن پس از ۳۰ min بازروانی با نیتریک اسید ۱۰٪ و در مخلوط سولفوریک اسید ۳۰٪ گزارش شد.

Wepasinck و همکاران [۲۱] اثر شش اکسنده شیمیایی از جمله HNO_3 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ و H_2O_2 را برای اکسایش نانولوله کربن چنددیواره بررسی و مقایسه کردند. نانولوله کربن اصلاح شده با آمونیوم پرسولفات و هیدروژن پراکسید و از غلظت بیشتری از گروه های عاملی کربونیل و هیدروکسیل و اکسنده های خورنده مانند نیتریک اسید و پتاسیم پرمنگنات غلظت بیشتری از گروه کربوکسیل ایجاد می کنند.

معمولاً مقدار کربوکسیل دار شدن با استفاده از اکسنده های قوی نسبتاً کم است. Chen و همکاران روش دیگری را برای اکسایش نانولوله کربن و ایجاد گروه کربوکسیلیک پیشنهاد کردند [۲۲، ۲۳]. در این روش، سوکسینیک اسید پراکسید از واکنش پراکسیدی شدن



شکل ۹- طیف رامان نمونه های نانولوله کربن چنددیواره پس از اصلاح با عوامل مختلف [۲۰].



شکل ۸- دمانگاشت TGA نمونه های نانولوله کربن چنددیواره: (الف) $\text{MWCNT-NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، (ب) $\text{MWCNT-H}_2\text{SO}_4/$ ، (ج) MWCNT-HCl ، (د) MWCNT- و (ه) MWCNT-HNO_3 [۲۰].

برای $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ برای بعضی از کاربردها که به پیوندهای قوی بین سطحی و ترشوندگی ترمودینامیکی با تقویت کنندگی متوسط نیاز دارند، کم است.

طیف سنجی رامان، روش مؤثری برای بررسی ساختار نانولوله کربن است. طیف رامان نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده با رامان نوع لیزر ۵۱۴/۵ nm در شکل ۹ آمده است. هر یک از طیف ها دارای سه پیک هستند. 1338 cm^{-1} مربوط به کربن بی شکل یا صفحه های نامنظم گرافیتی بوده و G-band در 1527 cm^{-1} مربوط به کشش تانژانتی پیوند کربن-کربن در صفحه های گرافن است. D' پیک ضعیف تری از G-band در 1608 cm^{-1} در بسامدهای بیشتر است و از رزونانس القا شده از بی نظمی و نواقص ایجاد می شود. با اندازه گیری سطح زیر پیک های D و G، نسبت IG/ID تخمین زده می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت، شست و شو با هیدروکلریک اسید (کلریدریک اسید در آب) باعث حذف نانوذرات گرافیت می شود. نانولوله اصلاح شده با کلریدریک اسید می تواند مرجعی برای مطالعه رامان پس از اکسایش نانولوله باشد. در اصلاح با نیتریک اسید نسبت IG/ID به شدت کاهش می یابد. درصد کل اکسیژن نسبت به اکسایش با نیتریک اسید بسیار کمتر است. این نتیجه با XPS تأیید شد که با نتایج SEM نیز مطابقت دارد. افزون بر این، افزایش نواقص با XPS می تواند با یافته های رامان تأیید شود. D-band با توجه به حساسیت ایجاد مراکز نقص روی دیواره و نوک نانولوله بسته به شرایط نهایی اکسایش، محصولاتی با درصد اکسیژن بهینه به دست می آیند. در نانولوله اصلاح شده با مخلوط

کربن و تجمع آنها باشد. همچنین گروه‌های آمینی، در پراکنش نانولوله کربن در حلال‌های مختلف مؤثرند.

Yang و همکاران [۲۶] نانوکامپوزیتی از نانولوله چنددیواره پیوندزده شده با تترااتیلن تترآمین (TETA) و رزین اپوکسی تهیه کردند که باعث بهبود استحکام ضربه‌ای، استحکام خمشی و رسانایی الکتریکی کامپوزیت شد. آنها برای اصلاح و کربوکسیل‌دار کردن نانولوله کربن از سه روش اکسایش استفاده کردند. برای انتخاب بهترین روش، مقدار بلورینگی نانولوله پیش و پس از اصلاح با WAXD و آزمون رامان و بازده اصلاح‌شدن با XPS بررسی شد. طبق نتیجه‌گیری آنها اصلاح اولیه نانولوله کربن با مخلوط اسید و سپس آمین‌دار کردن آن خواص و بازده بهتری را نشان داد.

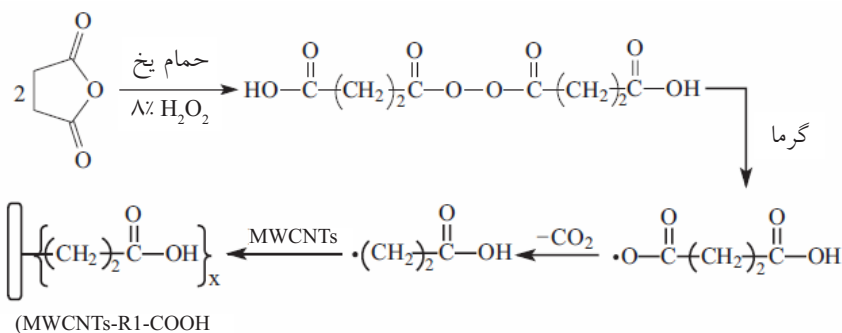
Kim و همکاران [۲۷] اثر زمان پراکنش و مقدار بهینه نانولوله کربن اصلاح شده را بر خاصیت رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت PU-MWCNT بسته به شرایط پراکنش بررسی کردند. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌هایی با پلی‌یورتان‌ها و درصد‌های مختلفی از نانولوله کربن چنددیواره اصلاح شده با مخلوط ۱:۳ سولفوریک اسید و نیتریک اسید تهیه و خواص آنها مقایسه شد. پیش از اصلاح با اسید، کاتالیزورهای فلزی و ناخالصی‌ها با عملیات گرمایی در 450°C جدا شدند. طبق نتیجه‌گیری آنها خواص الکتروستاتیک خوب (کمتر از $10^6 \Omega\text{cm}$) در زمان پراکنش بیش از ۲ h و مقدار نانولوله بیش از ۲٪ به دست می‌آید.

Wang و همکاران [۲۸] مقدار بهینه عامل‌دار کردن نانولوله کربن را با مدلی نظری معین کردند. عامل‌دار کردن کوالانسی به‌ویژه اکسایش باعث بهبود سطح نانولوله می‌شود. ولی ممکن است، نواقص غیرقابل انتظاری را در دیواره جانبی ایجاد کند. مقدار بهینه عامل‌دار کردن براساس نیازهای تجاری انتقال بار مطرح و نواقص القا شده بر دیواره جانبی نانولوله کربن و اثر منفی آن بر مدول کشسانی محاسبه می‌شود. نتایج محاسبه شده نشان

سوکسنیک انیدرید با هیدروژن پراکسید (۸٪) در مخلوط آب و یخ تهیه و با گرمادهی به رادیکال آزاد گروه‌های آلکیل با انتهای کربوکسیلیک اسید تبدیل شد (شکل ۱۰).

سپس از واکنش افزایشی رادیکال آزاد با نانولوله کربن، نانولوله کربن اصلاح شده با گروه عاملی کربوکسیلیک (CNT-COOH) ساخته شد. با این روش مقدار کربوکسیل‌دار شدن نانولوله کربن بازده بیشتری را نشان داد. گروه‌های کربوکسیلیک ضمن واکنش با تیونیل کلرید حدواسط CNT-COCl تشکیل داده و پس از واکنش با گروه‌های آمینی به $\text{MWCNT-R}_1\text{-NH}_2$ تبدیل شدند. در این مطالعه، آستانه زهش (percolation threshold) نانوکامپوزیت یورتان - نانولوله کربن با کامپوزیت دوده - پلی‌یورتان مقایسه شد. به دلیل برهمکنش بین نانولوله کربن با ماتریس پلیمری، آستانه زهش در مقایسه با دوده در مقادیر کمتری از نانولوله کربن اصلاح شده، مشاهده شد. روش مستقیم کربوکسیل‌دار کردن نانولوله کربن با پیوند کوالانسی به روش فریدل کرافت، نیز از روش‌های پیشنهادی Yang برای اصلاح نانولوله کربن بدون تخریب سطح آن است [۲۴]. طیف رامان تأییدی بر خلوص و اصلاح نانولوله کربن بدون تخریب ساختار آن است. با این روش، شبکه جریان گرمایی کامل بین نانولوله کربن چنددیواره پیوندزده شده با بنزن تری‌کربوکسیک اسید (BTC-MWCNTs) و ماتریس اپوکسی ایجاد شد و رسانایی گرمایی افزایش یافت.

نانولوله کربن چنددیواره طی چندمرحله کربوکسیل‌دار کردن، آسیل‌دار کردن و آمیدی شدن با چهار نوع دی‌آمین از جمله اتیلن دی‌آمین، ۶،۱-هگزامتیلن دی‌آمین، ۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل متان و ۴،۴-دی‌آمینودی‌سیکلو هگزیل متان، عامل‌دار شد [۲۵]. مقدار پراکنش با جذب UV و آزمون پایداری محلول بررسی و نتیجه گرفته شد، پراکنش نانولوله کربن اصلاح شده با آمین در اغلب حلال‌ها ایده‌آل نیست. شاید به دلیل انجام سایر واکنش‌های نانولوله



شکل ۱۰- عامل‌دار کردن دیواره جانبی نانولوله کربن چنددیواره [۲۲].

پلیمر را به سطح نانولوله کربن به روش پلیمرشدن حلقه گشا و واکنش کلیک انجام دادند. در این روش، ابتدا نانولوله کربن چنددیواره به روش اصلاح اسیدی به MWCNT-COOH تبدیل شد. نانولوله کربوکسیل دار با تیونیل کلرید تبدیل به MWCNT-COCl و پس از واکنش با اتیلن گلیکول به MWCNT-OH تبدیل شد. گروه هیدروکسیل متصل به نانولوله کربن به عنوان آغازگر کمکی در پلیمرشدن پلی کاپرولاکتون یا پلی کلروکاپرولاکتون به روش پلیمرشدن حلقه گشا در سطح نانولوله کربن شرکت کردند و MWCNT-g-PCLs یا MWCNT-g-PαCICL تهیه شدند.

گروه کلرآویزان به نانولوله کربن در کلروکاپرولاکتون با سدیم آزید واکنش کرده و با کاتالیزور پایه مس طی واکنش کلیک MWCNT-g-(PαN₃CL-g-alkyne) سنتز شد. اثر پیوندزنی کوپلیمر با انتهای آلکوکسی آمین به نانولوله کربن چنددیواره بررسی شد. کوپلیمر با انتهای آلکوکسی آمین با مونومرهای استیرن و کاپرولاکتون به روش پلیمرشدن رادیکال آزاد با حدواسط نیتروکسید تهیه و در حلال تولوئن به سطح نانولوله کربن پیوند زده شد [۳۵].

Yang و همکاران [۳۶] MWCNT را به روش افزایشی رادیکال آزاد با آغازگر آزوبیس سیانوپتتانول در حدواسط محلول آبی، سنتز و MWCNT-OH را اصلاح کردند. در مرحله بعد، کاپرولاکتون به روش حلقه گشا با آغاز سطحی در محلول یونی BF₄ (Bmim) در دیواره جانبی نانولوله کربن پلیمر و MWCNT-g-PCL تهیه شد. این روش، فرایند شیمیایی سبز برای عامل دار کردن نانولوله کربن است. مجموعه نانولوله کربن با فلز یا بستر نیمه رسانا با توجه به خواص الکتریکی، مکانیکی و گرمایی منحصر به فرد، امکان ساخت وسایل و ابزارهایی در مقیاس نانو را برای کاربردهای الکترونیکی، الکترونیکی نوری و آشکارسازهای شیمیایی و زیستی فراهم می سازد.

Hauquier و همکاران [۳۷] دیواره جانبی نانولوله کربن چنددیواره را با حدواسط اکسایش-کاهش با استفاده از تک لایه با انتهای اسید، با پیوند کووالانسی خودگرد همایی (self-assembled) و به طور موازی به سطح سیلیکون به عنوان چسب مولکولی متصل کردند. این روش، براساس واکنش آمیدی شدن بین آمین های محلول دیواره نانولوله چنددیواره عامل دار و سر گروه های N- هیدروکسی سوکسینیمید (تک لایه آلکیل که به روش کووالانسی به سیلیکون p-type Si(111) متصل شده انجام شد. دلایل انتخاب این روش، اولاً ایجاد فیلم مولکولی از واکنش سیلیکون با انتهای هیدروژن با ۱-آلکن جایگزین شده به شکل منظم و تشکیل تک لایه فشرده و

می دهد، حدود ۱۰٪ عامل دار کردن نانولوله اولیه بدون نقص به روش اکسایش برای انتقال مناسب بار بهینه است. اثر طول و قطر نانولوله و نیز غلظت نانولوله بر مقدار بهینه عامل دار کردن مؤثر است. عامل دار کردن اکسایشی نانولوله کربن سازگاری شیمیایی و انحلال پذیری آنها را بهبود می بخشد. اصلاح نانولوله کربن با پلیمر ممکن است، انحلال پذیری و پراکنش را بهتر نکند، ولی برهمکنش بین سطحی را در کامپوزیت بهبود دهد. روش اصلی اصلاح نانولوله کربن با پلیمر به وسیله پیوندهای غیر کووالانسی (لفاف پیچی با پلیمر یا جذب) یا کووالانسی است [۲۹].

با اصلاح نانولوله کربن به روش پیوند شیمیایی کووالانسی (پیوندزنی)، پیوند شیمیایی بسیار قوی بین نانولوله کربن و زنجیر پلیمر ایجاد می شود. بسته به ساختار زنجیر پلیمر دو روش اصلی برای پیوندزنی وجود دارد. پیوند به (grafted to) روشی است که در آن پلیمر با وزن مولکولی مشخص با انتهای واکنش پذیر یا به روش رادیکالی سنتز شده و در واکنش های بعدی زنجیر پلیمر با واکنش افزایشی به سطح نانولوله کربن متصل می شود. از معایب این روش، محدود بودن مقدار پلیمر پیوندزده شده به دلیل واکنش پذیری نسبتاً کم و ممانعت فضایی درشت مولکول است. در مقایسه با آن پیوند از (grafted from) روشی است که رشد پلیمر از سطح نانولوله به روش پلیمرشدن در جای مونومرهای جا داده شده در دیواره جانبی نانولوله کربن یا انتهای آن آغاز می شود. مزیت این روش، امکان پیوندزنی مناسب، قابل کنترل و قابل طراحی به دلیل فعالیت زیاد مونومرهاست [۳۰].

Xia و Song [۳۱] نانوکامپوزیت پلی یورتان-پلی (پروپیلن گلیکول)-MWCNT را از MWCNTs با عامل هیدروکسیل در دو مرحله تهیه کردند. طبق گزارش آنها، زمانی که از نانولوله کربن اصلاح شده PP-g-MWCNT استفاده شد، خواص رئولوژیکی و پراکنش نانولوله در پلی ال بهبود یافت و در مقایسه با نانولوله اصلاح نشده، خواص مکانیکی نیز تقویت شد و منحنی پسماند (hysteresis) کاهش یافت. در پژوهشی مقایسه ای نیز اتلاف انرژی کامپوزیت نانولوله کربن- پلی یورتان و ورقه ای شدن نانوکامپوزیت خاک رس آلی اصلاح شده- پلی یورتان [۳۲] بررسی و مشخص شد، اتلاف انرژی در نانوکامپوزیت دارای نانولوله کربن پیوند یافته- پلی یورتان کمتر است. در این پژوهش با پیوندزنی پلی کاپرولاکتون بر نانولوله تک دیواره، نانوکامپوزیت SWNT-g-PU تهیه شد.

پژوهش های زیادی به روش اصلاح با ایجاد نقص، عامل دار کردن غیر کووالانسی، عامل دار کردن کووالانسی و عامل دار کردن با استفاده از شیمی کلیک انجام شد [۳۳]. Lee و همکاران [۳۴] پیوندزنی

نانولوله کربن چنددیواره استفاده می‌شود و پراکنش و چسبندگی بین سطحی نانولوله کربن و ماتریس را افزایش می‌دهد [۴۱].

عامل‌دار کردن به روش فیزیکی

عامل‌دار کردن به روش کووالانسی روش مفیدی برای عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌هاست. ولی این روش، دو مشکل اصلی نیز دارد. عامل‌دار کردن حین واکنش به‌ویژه در طول فرایند فراصوتی، تعداد زیادی نقص روی دیواره نانولوله کربن ایجاد می‌کند و در بسیاری از موارد نانولوله کربن به اجزای کوچک‌تر تقسیم می‌شود. این آثار باعث تخریب خواص مکانیکی نانولوله‌های کربن و نیز گسیختگی سامانه الکترون π در آنها می‌شود. از طرفی، گسیختگی الکترون π برای انتقال خواص نانولوله زیان‌آور است. زیرا، مراکز نقص پراکنده‌کننده الکترون و فونون بوده که به‌ترتیب مسئول رسانایی الکتریکی و گرمایی نانولوله کربن است. از طرف دیگر، اسید غلیظ یا سایر اکسنده‌های قوی که اغلب برای عامل‌دار کردن به‌کار می‌روند، از لحاظ زیست‌محیطی نامناسب هستند، بنابراین سعی بر آن است تا از روش‌هایی استفاده شود که ضمن کم‌کردن هزینه، حداقل تخریب ساختار نانولوله را موجب شود.

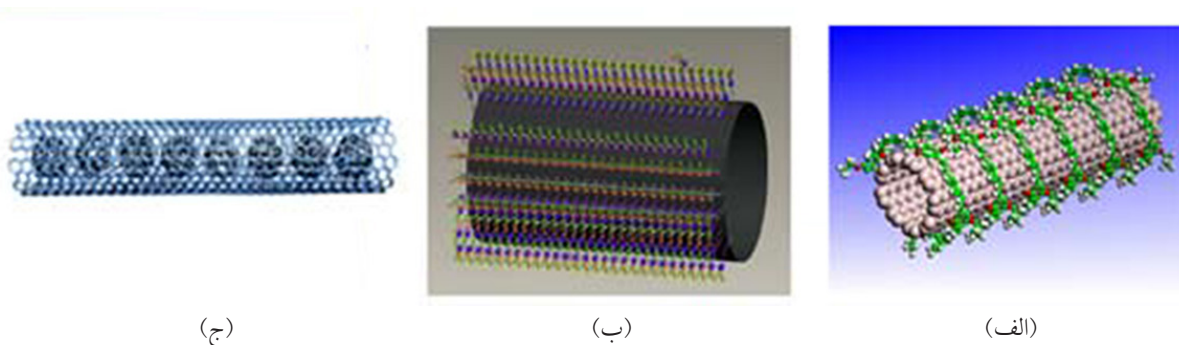
عامل‌دار کردن غیرکووالانسی، روش دیگری برای سازگار کردن سطح مشترک نانولوله‌هاست. به‌عنوان مثال، تعلیق نانولوله کربن در مجاورت پلیمرهایی مانند پلی(فنیلن وینیلن) یا پلی‌استیرن باعث ایجاد لفافی از پلیمر به‌دور نانولوله کربن شده و تشکیل کمپلکس‌های ابرمولکولی از نانولوله کربن می‌دهد (شکل ۱۱). فرایند لفاف‌پچی از برهم‌کنش‌های واندروالسی و انباشتن π - π (stacking) بین نانولوله و زنجیرهای پلیمری دارای حلقه‌های آروماتیک انجام می‌شود.

در کنار پلیمرها، مواد سطح‌فعال نیز برای عامل‌دار کردن به‌کار

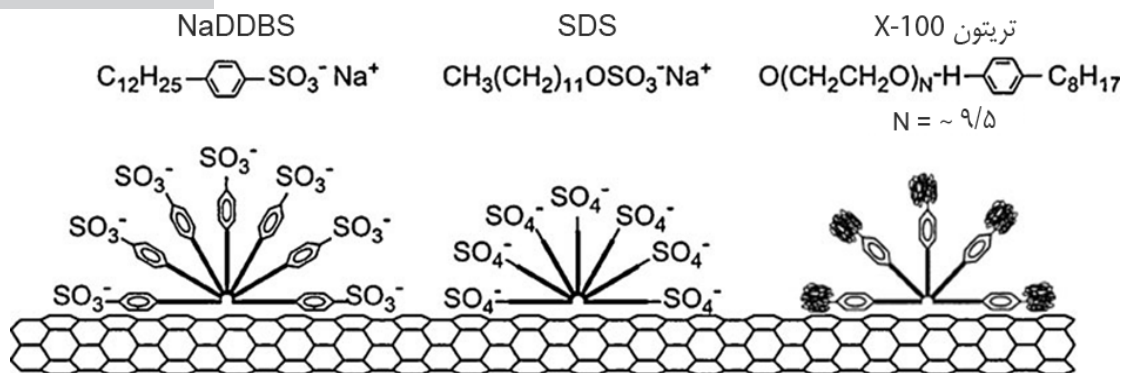
ثانیاً بازده زیاد واکنش استرهای فعال شده با آمین در شرایط اختلاط بود. نانولوله چنددیواره با ۷-اکتیل تری‌کلروسیلان و n-اکتیل تری‌کلروسیلان برای تهیه نانوکامپوزیت سیلیکون - نانولوله به روش پلیمرشدن درجا، اصلاح شد [۳۸]. با افزایش ۰/۲٪ وزنی نانولوله اصلاح شده مدول یانگ حدود ۵۰٪ افزایش یافت. این نتیجه از یک طرف به دلیل سازگاری خوب ماتریس سیلیکونی با نانولوله کربن پوشش یافته با شبکه سیلوکسانی و از طرف دیگر اتصالات کووالانسی ایجاد شده بین وینیل انتهای و ماتریس به‌دست آمد.

Schopf و همکاران [۳۹] روش ساده‌ای را برای اتصال مستقیم نانولوله کربن بر سطح سیلیکون استفاده کردند. ابتدا پیرن (payrene) عامل‌دار شده با پلی‌اتیلن گلیکول آکریلات (PEGA) را به روش پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی برگشت‌پذیر (RAFT) تهیه کردند. سپس، این پلیمر با لیتوگرافی پرتو الکترونی بر سطح ویفر سیلیکونی پوشانده شده و نانولوله کربن به‌طور انتخابی روی این سطح متصل شد. این روش قابلیت کنترل محل اتصال نانولوله کربن بر ماتریس را در مقیاس نانو فراهم می‌کند.

انواع پلاسما برای اصلاح و پیوندزنی فعال، سطح نانولوله به‌کار گرفته می‌شود. این روش‌ها از محدوده پلاسمای کم فشار تا پلاسمای اتمسفر مانند تخلیه هاله (corona-discharge) و تخلیه سد دی‌الکتریک (dielectric barrier discharge) را در برمی‌گیرد. با پیوندزنی ۲-هیدروکسی متاکریلات بر سطح نانولوله کربن چنددیواره به روش تخلیه هاله و پلیمرشدن آن، کپسولی از پلی-۲-هیدروکسی متاکریلات به دور نانولوله کربن پوشانده شده که مقدار پیوندزنی به زمان کرونا بستگی دارد، نانولوله اصلاح شده، خواص مکانیکی و دینامیکی نانوکامپوزیت HEMA-g-CNTs/Epoxy را بهبود داد [۴۰]. به‌طورکلی، پلاسما برای عمل‌آوری و اصلاح



شکل ۱۱- نانولوله کربن عامل‌دار شده به روش‌های غیرکووالانسی: (الف) لفاف پلیمری، (ب) جذب مواد سطح‌فعال و (ج) روش درون‌وجهی [۱۶].



شکل ۱۲- چگونگی جذب مواد سطح فعال به سطح نانولوله کربن [۳۳].

قابلیت انحلال رزین پلیمری را نیز داشته باشد. سپس، نانولوله کربن پراکنده شده در حلال با محلول ماتریس پلیمری در دمای محیط یا دماهای بیشتر مخلوط می شود. در انتها نانوکامپوزیت، با رسوب دادن یا ریخته گری مخلوط حاصل می شود. این روش اغلب برای تهیه فیلم های کامپوزیتی به کار می رود.

مخلوط مذاب

روش مذاب نیز از روش های رایج برای تهیه نانوکامپوزیت از پلیمرهای گرمانرم مانند پلی پروپیلن، پلی استیرن، پلی اتیلن، ۶،۲- نفتالن، PVC، نایلون و پلی اکسی متیلن با نانولوله کربن است [۱۶]. مزیت اصلی این روش عدم استفاده از حلال برای پراکنش نانولوله کربن است. در روش مذاب، دما و نیروی برشی زیادی برای پراکنش نانولوله کربن در ماتریس پلیمری اعمال می شود که اغلب با اهداف صنعتی سازگار است. تجهیزات خاصی مانند ماشین اکسترودر و تزریق، قابلیت عملکرد در دما و نیروی برشی زیاد را برای پراکنش فراهم می سازد. در مقایسه با روش محلولی این روش کارایی کمتری در پراکنش نانولوله کربن دارد و کاربرد آن به استفاده از مقادیر کم نانولوله در پلیمرهای گرمانرم محدود می شود [۴۵].

فناوری شیرابه

فناوری شیرابه (latex) روشی نسبتاً جدید است. شیرابه، پراکنش کلئیدی از ذرات پلیمر در حدواسط آبی است. با استفاده از این فناوری پراکنش نانولوله کربن تک دیواره و چند دیواره در اغلب پلیمرها به روش پلپمر شدن امولسیون امکان پذیر است. برعکس پلیمر شدن درجا، افزایش نانولوله پس از سنتز پلیمر انجام می شود. مرحله اول شامل ورقه ای شدن (برای نانولوله تک دیواره) یا پراکنش پایدار (برای نانولوله چند دیواره) در حدواسط حاوی مواد سطح فعال فعال است. در این روش نانولوله اصلاح شده با مواد سطح فعال

می روند. مطالعات زیادی در باره اثر مواد سطح فعال بر پراکنش و سایر خواص نانولوله ها انجام شده است [۱۶].

انواع مواد سطح فعال غیر یونی، آنیونی و کاتیونی قابل استفاده هستند. از آنجا که جذب فیزیکی مواد سطح فعال روی سطح نانولوله کربن کمتر از کشش سطحی آنهاست، از تشکیل تجمع نانولوله ها ممانعت می شود. بنابراین، نانولوله اصلاح شده با عامل سطح فعال بر نیروی دافعه برهم کنش های واندروالسی الکتروستاتیک- ممانعت فضایی غلبه می کند. بازده این روش به خواص مواد سطح فعال، شیمی حدواسط و ماتریس پلیمری بستگی دارد [۴۲-۴۴]. شکل ۱۲ نحوه جذب مواد سطح فعال را به سطح نانولوله کربن نشان می دهد. درون وجهی (endohedral) روش غیر کووالانسی دیگری برای عامل دار کردن نانولوله کربن است (شکل ۱۱-ج). در این روش اتم ها یا مولکول های مهمان با استفاده از اثر موینگی در حفره داخلی نانولوله کربن ذخیره می شوند. مواد الحاقی در مراکز نقص موضعی در انتها یا دیواره نانولوله کربن قرار می گیرند. جاگیری یا الحاق (insertion) نانوذرات معدنی در نانولوله کربن [۴۵] و مولکول های کوچک زیستی مانند پروتئین و DNA مثالی برای عامل دار کردن به روش درون وجهی به شمار می آید. مجموعه هیبرید دوجزئی (نانولوله کربن و مولکول مهمان) برای کاربردهایی مانند کاتالیزورها، ذخیره انرژی، نانوفناوری و ابزار در مقیاس مولکولی مناسب است.

روش های ساخت نانو کامپوزیت نانولوله کربن- پلیمر

اختلاط محلول

روش محلول، روش رایجی برای ساخت نانوکامپوزیت هاست [۴۳، ۴۶]. معمولاً اختلاط به روش محلول سه مرحله دارد که شامل پراکنش نانولوله کربن در حلال مناسب با استفاده از همزن مکانیکی، همزدن مغناطیسی یا فراصوت دهی است. حلال باید

کامپوزیت پراکنده شده و تعداد اندکی خوشه‌های مجزا ایجاد شد. گروه‌های آمید پیوند یافته روی نانولوله کربن با ایزوسیانات (قطعه سخت پلی‌یورتان) واکنش کرده و باعث اتصال نانولوله عامل دار به قطعه سخت می‌شوند. نتایج تجزیه گرمایی نشان داد، دمای انتقال شیشه‌ای حدود 10°C درجه افزایش یافته و با ازدیاد ۲٪ نانولوله کربن، استحکام کششی و پایداری گرمایی بهبود می‌یابد.

Zheng و همکاران نانولوله کربن را با MOCA اصلاح و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نانولوله کربن را با پلیمر شدن درجا به روش توده با استفاده از زنجیرافزا تهیه کردند [۵۱]. بررسی ریزساختار نشان داد، با کمتر از ۲٪ نانولوله اصلاح شده، پراکنش یکنواختی از نانولوله کربن در ماتریس به وجود آمد، ولی با افزایش مقدار CNT خوشه‌هایی از آنها ایجاد می‌شود. با افزایش ۵٪ نانولوله کربن ازدیاد طول تا پارگی کاهش و T_g کامپوزیت حدود 20°C افزایش و پایداری گرمایی بهبود می‌یابد.

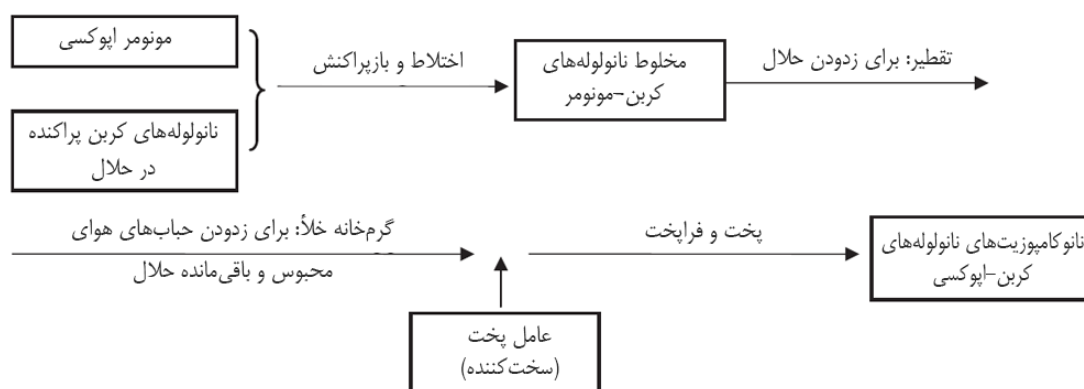
در پژوهشی نانوکامپوزیت (MWCNT-PU) به روش پلیمر شدن تراکمی درجا با استفاده از نانولوله کربن اصلاح شده تهیه شد [۵۲]. الگوی پراش پرتو X نشان داد، با افزایش نانولوله کربن، شدت پیک‌ها کاهش یافته و در نتیجه بلوری شدن پلی‌یورتان با افزایش نانولوله کمتر می‌شود. این اطلاعات با نتایج DSC نیز تأیید شد. همچنین، دمانگاشت TGA افزایش چشمگیری را در دمای شروع تخریب کامپوزیت دارای ۲٪ نانولوله کربن نشان می‌دهد. بهبود خواص مکانیکی به دلیل تقویت نانولوله کربن پراکنده شده کارآمد در ماتریس پلیمری و برهمکنش گروه‌های کربوکسیلیک با OH ماتریس پلی‌یورتان است. Ryzkowska [۵۳] با بررسی سطح شکست نانو کامپوزیت PU-MWCNT تهیه شده به روش پلیمر شدن درجا، به کمک HRSEM و AFM دریافت، نانولوله‌های کربن حین فرایند جدایی فاز به سمت نواحی سخت می‌روند.

در شیرابه پلیمری پراکنده می‌شود. پس از خشک کردن انجمادی (freeze-drying)، با فرایند ذوب کامپوزیتی از نانولوله کربن در ماتریس پلیمری تهیه می‌شود. این روش به دلیل سهولت اختلاط، تجدیدپذیری و قابل اعتماد و چندکاره بودن و نیز امکان پراکنش نانولوله کربن در ماتریس پلیمری با گرانش زیاد، بسیار مورد توجه است [۴۶،۴۷]. حلال استفاده شده در این روش آب است. بنابراین، فرایندی ایمن و از لحاظ زیست‌محیطی مناسب است. این فرایند نسبتاً آسان بوده، از این رو ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر-CNT به این روش بسیار ساده است.

پلیمر شدن درجا

پلیمر شدن درجا برای دستیابی به پراکنشی یکنواخت از نانولوله کربن در پلیمرهای گرماسخت بسیار کاراست. در این روش، نانولوله با وجود حلال یا نبود آن با مونومر مخلوط می‌شود. سپس، این مونومرها از راه واکنش افزایشی یا تراکمی با عامل پخت یا سخت‌کننده‌ها در دمای زیاد، پلیمر می‌شوند. از اصلی‌ترین مزیت‌های این روش، ایجاد پیوند کووالانسی بین گروه عاملی روی نانولوله کربن و ماتریس پلیمری است که باعث می‌شود، خواص مکانیکی کامپوزیت از راه پیوندهای بین‌سطحی قوی بهبود یابد. انواع مختلفی از رزین‌های اپوکسی به این روش تهیه شده‌اند [۴۸،۴۹].

شکل ۱۳ مراحل این فرایند را برای نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله کربن نشان می‌دهد. Xiong و همکاران [۵۰] نانولوله کربن چنددیواره را با آمید اصلاح و نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-نانولوله کربن را با پلیمر شدن درجا به روش توده با استفاده از زنجیرافزای متیلن‌بیس‌ارتوکلروآنیلین (MOCA) تهیه کردند. بررسی ساختار نانوکامپوزیت نشان داد، نانولوله کربن به خوبی در



شکل ۱۳- مراحل ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی- نانولوله کربن [۱۶].

روش‌های دیگر

در سال‌های اخیر، روش‌های جدیدی برای تهیه نانوکامپوزیت پلیمر- نانولوله کربن با درصد زیادی نانولوله از جمله ریسندگی انعقادی لایه‌به‌لایه رسوب و پودر گزارش شده است [۱۶].

خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمر- نانولوله کربن

خواص مکانیکی

نانولوله کربن با مدول یانگ $1/2$ TPa و استحکام کششی $200-50$ GPa خواص مکانیکی بسیار خوبی را نشان می‌دهد. به دلیل تلفیق خواص مکانیکی استثنایی آنها با چگالی کم، نسبت منظر و مساحت سطح ویژه زیاد، برای تقویت کردن پلیمرهای گرماسخت مانند اپوکسی، پلی‌یورتان، فنول-فرمالدهید و نیز پلاستیک‌های گرمانرم مانند پلی‌استیرن، پلی‌پروپیلن، نایلون و مانند آنها انتخاب می‌شوند. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها به شدت تحت تأثیر مقدار پراکنش نانولوله‌های کربن است. افزون بر پراکنش، عواملی همچون نسبت منظر زیاد، آرایش و جهت‌یافتگی و برهمکنش‌های بین‌سطحی بین نانولوله کربن و ماتریس نیز مهم هستند [۵۴]. نسبت منظر باید به اندازه کافی زیاد باشد تا انتقال نیروی اعمال شده بین نانولوله کربن و ماتریس حداکثر باشد. برای مثال، کامپوزیت دارای ۱٪ وزنی CNTs با نسبت منظر زیاد باعث افزایش ۳۵٪ مدول کشسانی و ۲۵٪ استحکام کششی می‌شود [۵۵]. همچنین، با مقایسه نمونه‌های دارای نانولوله کربن چنددیواره با نسبت منظر متفاوت، در نمونه‌ای که نسبت منظر بیشتر است، استحکام ضربه‌ای و چقرمگی شکست بهبود می‌یابد [۵۶]. از لحاظ هندسی تفاوت در آرایش نانولوله‌ها و پراکنش اتفاقی آنها می‌تواند در تغییر خواص کامپوزیت اثر زیادی داشته باشد [۵۴].

مدول ذخیره کامپوزیت پلی‌استیرن حاوی نانولوله پراکنده شده به‌طور اتفاقی و جهت‌یافته به‌ترتیب ۱۰ و ۴۹٪ بیشتر از نمونه بدون نانولوله است [۵۷]. مقدار آرایش‌یافتگی با دو عامل قطر نانولوله و مقدار آن کنترل می‌شود. هرچه قطر نانولوله کمتر باشد، نظم و جهت‌یافتگی در اثر جریان کششی بهبود یافته و هرچه مقدار نانولوله بیشتر باشد، جهت‌یافتگی به دلیل تجمع CNT و محدودیت در حرکت نانولوله‌های همسایه کمتر می‌شود. روش‌های معدودی از جمله کشش مکانیکی، مذاب‌ریسی، دی‌الکتروفورز، کاربرد در میدان‌های مغناطیسی برای تهیه نانوکامپوزیت با الیاف آرایش‌یافته به‌کار رفته است. با افزایش مقدار نانولوله، در مقادیر کمتر از مقدار بحرانی استحکام افزایش می‌یابد [۴۹]. اما، در مقادیر بیشتر از مقدار بحرانی، خواص مکانیکی کامپوزیت کاهش می‌یابد، به‌طوری که

گاهی کمتر از خواص ماتریس می‌شود. این مشاهدات ناشی از پراکنش نایک‌نواخت یا ضعف واکنش پلیمرشدن به دلیل زیادبودن مقدار نانولوله است. تلاش‌های فراوانی برای غلبه بر مشکلاتی از جمله مقدار نانولوله کربن، طول و گره‌خوردگی نانولوله‌ها و نیز گرانروی ماتریس برای کسب پراکنشی یکنواخت در نانوکامپوزیت انجام شده است.

خواص الکتریکی

کامپوزیت‌های رسانای الکتریسیته با رسانایی حجمی بیش از 10^{10} S/cm از مهم‌ترین مواد نسبتاً ارزان برای کاربردهای مهندسی مانند چسب‌های رسانا، پوشش‌ها و فیلم‌های ضدالکتریسیته ساکن، سپرهای تداخل مغناطیسی برای وسایل الکترونیک و مواد بین‌سطحی گرمایی هستند [۵۸]. نظریه زهش برای توضیح رفتار رسانایی کامپوزیت دارای پرکننده‌های رسانا و ماتریس عایق به‌کار می‌رود. مقدار بحرانی پرکننده با آستانه زهش بررسی می‌شود، جایی که رسانایی الکتریکی اندازه‌گیری شده به دلیل تشکیل مسیر پیوسته الکترونی یا شبکه‌ای رسانا به‌سرعت به چند برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد. پرکننده‌های رسانای الکتریکی عبارت از پودرهای فلزی در مقیاس میکرو و مواد کربنی مانند دوده، گرافیت ورقه‌ای و الیاف کربن هستند. برای دستیابی به آستانه زهش، حدود ۱۰٪ تا ۱۵٪ وزنی از این پرکننده‌ها لازم است. در این حالت، کامپوزیتی با خواص مکانیکی ضعیف و چگالی زیاد ساخته می‌شود. استفاده از نانولوله‌های کربن در پلیمر روش جالبی است که مشکلات نام‌برده را کاهش می‌دهد. برای تبدیل پلیمر عایق به کامپوزیتی رسانا مقدار بسیار کمی (اغلب حدود ۰/۵٪ وزنی) نانولوله کربن لازم است. مقدار بحرانی نانولوله کربن بسیار متغیر است و برای بعضی از سامانه‌ها ۰/۰۲٪ و برای گروه دیگر ۷٪ درصد وزنی گزارش شده است. Li و همکاران [۵۹] عامل بحرانی در تعیین آستانه زهش را به نسبت منظر نانولوله، عدم گره‌خوردگی، تجمع نانولوله در مقیاس نانو و پراکنش یکنواخت نانولوله‌ها یا تجمع آنها در مقیاس میکرو نسبت داده‌اند. Bauhofer و همکاران [۶۰] دریافتند، با پراکنش خوب نانولوله کربن، رسانایی الکتریکی ۵۰ بار نسبت به همان کامپوزیت با گره‌خوردگی الیاف نانولوله کربن افزایش می‌یابد. اثر عامل‌دار کردن نانولوله بر خواص الکتریکی نشان می‌دهد، با عامل‌دار کردن نانولوله پراکنش آن آسان‌تر و در آستانه زهش کمتری شبکه رسانا در کامپوزیت تشکیل می‌شود. عامل‌دار کردن زیاد نیز اتم‌های ناهمگن بسیار زیادی را در سطح نانولوله کربن به‌وجود آورده و در الکترون‌های p مزاحمت ایجاد می‌کند، در نتیجه، خواص

گرمایی بین‌سطحی با رفتار میرایی ارتعاش فونون شود. Ma و همکاران [۶۱] رسانایی گرمایی کامپوزیت‌های پر شده با CNTs با عاملیت‌های مختلف را مقایسه کرده و نشان دادند، به‌طور کلی رسانایی گرمایی CNTs اولیه بیشتر از انواع دارای عاملیت آمین (گروه‌های عاملی آمین و آمید روی سطح نانولوله) است. افزون بر رسانایی گرمایی، وجود نانولوله کربن در پلیمر می‌تواند پایداری گرمایی (دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و دمای تجزیه گرمایی) و نیز خاصیت بازدارندگی اشتعال را با اثر محدودیت بر قطعه‌ها و زنجیرهای پلیمری بهبود بخشد. Kashiwagi و همکاران [۶۶] اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت CNT/PMMA را بررسی کردند. آنها نشان دادند، CNTs بازدارنده اشتعال بهتری نسبت به نانوخاک رس هستند، به شرط اینکه نانولوله‌ها ساختار شبکه بسته‌ای را ایجاد کنند. سازوکاری که در پی این پدیده اتفاق می‌افتد عبارت است از: الف- شبکه‌های دارای CNTs در زیر لایه پلیمر خالص به‌عنوان سپر گرمایی عمل می‌کنند. در نتیجه به‌طور قابل ملاحظه‌ای سرعت رهایش گرمای نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد.

ب- وارد کردن CNTs در پلیمر باعث بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت می‌شود، به‌طوری که از تشکیل ترک‌ها به‌طور مؤثری جلوگیری می‌کند، یا بازدارندگی اشتعال نانوکامپوزیت را حین سوختن بهبود می‌بخشد. پراکنش ضعیف یا غلظت کم نانولوله‌ها باعث تشکیل لایه ناپیوسته‌ای از جزایر پراکنده در اندازه ۱ mm تا ۱۰ mm می‌شود. کارایی بازدارندگی اشتعال نانوکامپوزیت‌های دارای این نوع جزایر، بسیار کمتر از نانوکامپوزیت‌های است که دارای یک لایه شبکه‌ای پیوسته محافظ باشند [۶۶].

خواص نوری

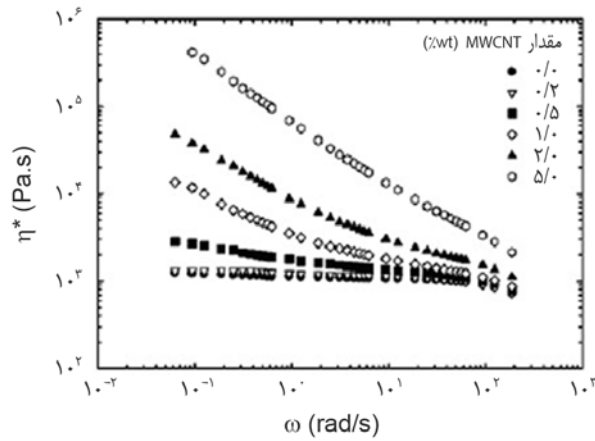
خواص نوری نانوکامپوزیت CNT-پلیمر خواص غیرخطی و محدود نوری، فوتولومینسانس، انتشار نوری و خواص فوتونی است. خواص غیرخطی نوری مواد عبارت از رفتار غیرخطی در حدواسطی است که قطبند نسبت به میدان الکتریکی نور پاسخ غیرخطی دارد. خواص غیرخطی در نورهای با شدت زیاد مانند آنهایی که با لیزرهای ضربانی ایجاد شده، مشاهده می‌شود. نشان داده شده که تعلیق‌های SWCNTs و MWCNTs هر دو دارای خواص غیرخطی هستند. بنابراین، می‌توان از آنها برای اصلاح خواص نوری وسایل موج‌بر ساخته شده از کامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد. Tang و همکاران [۶۷] از پیشگامان مطالعه در این زمینه هستند. رنگ سیاه نانولوله کربن و مساحت سطح ویژه و وابستگی الکترونی زیاد آن، شانس انتخاب CNTs را برای بهبود

الکتریکی ذاتی نانولوله را کاهش می‌دهد. عامل‌دار کردن نانولوله با اسیدهای غلیظ، CNTs را به اجزای کوچک‌تر تخریب کرده و باعث کاهش نسبت منظر می‌شود که هر دو حالت در تشکیل شبکه رسنا در نانوکامپوزیت مؤثرند. CNTs عامل‌دار شده با سیلان آلی باعث تشکیل لفافه‌ای عایق بر سطح نانولوله کربن می‌شود. لفاف‌دار شدن نانولوله‌های کربن برای پراکنش بهینه آنها بسیار مهم است و کامپوزیت‌های دارای این نوع نانولوله اصلاح شده آستانه زهشی را نشان نمی‌دهند [۶۱].

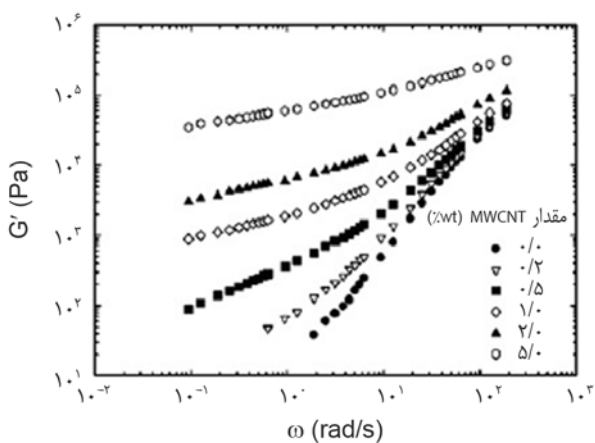
خواص گرمایی

رسانایی گرمایی مواد تحت تأثیر ارتعاش اتمی یا فونون‌هاست و معمولاً برای مواد عایق، رسانایی به وسیله الکترون قابل اغماض است [۶۲]. در کامپوزیت‌های نانولوله کربن و پلیمر، رسانایی گرمایی به چند عامل از جمله مقدار، نسبت منظر، پراکنش نانولوله کربن و برهم‌کنش بین‌سطحی آنها با ماتریس پلیمری بستگی دارد. انتظار می‌رود، نانولوله کربن به دلیل رسانایی گرمایی و پایداری گرمایی زیاد، برای اصلاح خواص گرمایی پلیمرها مناسب باشد. تلاش‌های زیادی برای استفاده از نانولوله کربن به‌عنوان پرکننده رسنای گرما در کامپوزیت‌های پلیمری انجام شده است. به‌عنوان مثال، Biercuk و همکاران [۶۳] نانولوله تک‌دیواره را برای تقویت خواص انتقال گرمای اپوکسی به‌کار بردند. آنها نشان دادند، در دمای ۴۰ K و محیط به ترتیب افزایش ۷۰٪ و ۱۲۵٪ در رسانایی گرمایی اپوکسی دارای ۱٪ SWNTs به‌وجود می‌آید. همچنین Evseeva و همکاران [۶۴] دریافتند، افزایش ۰/۱٪ تا ۱٪ وزنی نانولوله چنددیواره، خواص گرمایی اپوکسی را تا ۴۰٪ بهبود می‌بخشد. منیرالزمان و همکاران [۴۷] معتقدند، فونون‌ها حامل اصلی رسانایی گرمایی هستند و احتمال می‌دادند، انتقال گرما از راه ماتریس و نه از راه شبکه نانولوله کربن باشد. زیرا، تفاوت رسانایی گرمایی نانولوله کربن (با ضریب رسانندگی گرمایی $K_{CNT} \approx 1000 \text{ W/mK}$) و پلیمر (با ضریب رسانندگی گرمایی حدود $K_{polymer} \approx 10^{-1} \text{ W/mK}$) است که بسیار کمتر از تفاوت رسانایی الکتریکی نانولوله کربن (با ضریب رسانندگی الکتریکی $\sigma_{CNT} \approx 10^6 - 10^2 \text{ S/cm}$) و پلیمر (با ضریب رسانندگی الکتریکی $\sigma_{polymer} > 10^{-13} - 10^{-19} \text{ S/cm}$) حدود است. عامل مهم نسبت منظر بر رسانایی گرمایی نیز مؤثر است [۶۵].

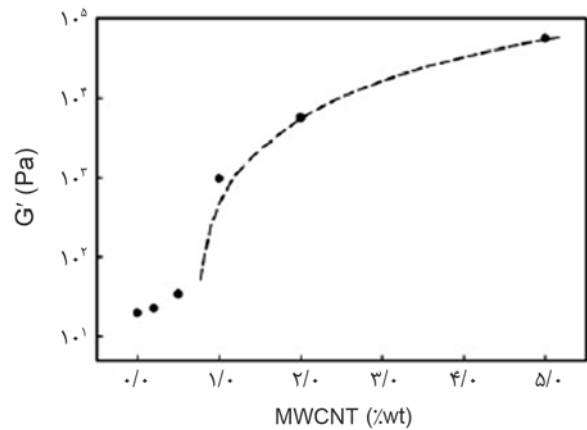
دیگری در رسانایی گرمایی، چسبندگی بین‌سطحی نانولوله کربن و ماتریس پلیمری است. بهبود برهم‌کنش‌های بین‌سطحی پلیمر-CNT می‌تواند مانع انتقال فونون در طول CNTs و افزایش مقاومت



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۴- پاسخ رئولوژیکی: (الف) گرانروی مختلط، (ب) مدول ذخیره نانوکامپوزیت پلی کربنات CNT به عنوان تابعی از بسامد در دمای ۲۳۰°C و (ج) آستانه زهش در بسامد ۱ rad/s [۶۹].

پلیمری و برهمکنش‌های پلیمر - نانولوله کربن است. حرکت این شبکه‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای در دماهای زیاد بهبود می‌یابد. در

فوتولومینسانس کامپوزیت‌های CNT-پلیمر افزایش می‌دهد. از کاربردهای دیگر نانولوله‌های کربن استفاده از آنها در وسایل نشر نور و فوتون برپایه پلیمر است. مزایای استفاده از دیودهای آلی نشر نور (OLEDs) بر پایه پلیمر عبارت از قیمت کم، ولتاژ کاربردی کم، فراورش پذیری و انعطاف پذیری عالی است. ولی، بازده کوانتومی و پایداری کم آنها، کاربرد این ترکیبات را محدود می‌کند. Kim و همکاران [۶۸] مشاهده کردند، با افزایش ۰/۲٪ نانولوله SWCNTs در دیود OLEDs کیفیت بازده کوانتومی دو تا سه برابر می‌شود.

خواص رئولوژیکی

مطالعه پاسخ‌های رئولوژیکی نانوکامپوزیت CNT-پلیمر از لحاظ عملی درباره فرایند کامپوزیت و از لحاظ علمی درباره ریزساختار و دینامیک اهمیت دارد [۴۷]. خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت CNT-پلیمر به عوامل گوناگونی مانند خواص پرکننده، نسبت منظر و پراکنش آن، وزن مولکولی پلیمر و برهم‌کنش بین سطحی پلیمر و پرکننده بستگی دارد. تفاوت گرانروی و مدول ذخیره کامپوزیت به‌عنوان تابعی از بسامد برای بررسی خواص رئولوژیکی به‌کار می‌رود.

شکل ۱۴-الف و ۱۴-ب گرانروی مختلط و مدول ذخیره نانوکامپوزیت CNT-پلیمر را با مقادیر مختلف نانولوله کربن نشان می‌دهد [۶۹]. در بسامدهای کم، گرانروی مختلط به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، در حالی که کل روند گرانروی با افزایش بسامد در مقدار مشخص نانولوله کم می‌شود. این روند نشان می‌دهد، آسایش زنجیرهای پلیمری در نانوکامپوزیت با وجود نانولوله‌ها به‌طور مؤثری محدود می‌شود. مدول ذخیره نانوکامپوزیت به تدریج با افزایش بسامد و مقدار نانولوله افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده انتقال رفتار گرانروی از حالت مایع به حالت جامد است. شبیه به رفتار زهش الکتریکی، رئولوژی نانوکامپوزیت CNT-پلیمر یک انتقال از حالت سیال به حالت جامد را نشان می‌دهد، جایی که گرانروی یا مدول ذخیره به افزایش مقدار نانولوله حساس نیست یا کمی تغییر می‌کند. غلظت در این انتقال با نام آستانه زهش شناخته می‌شود که در شکل ۱۴-ج نشان داده شده است. تفاوت آستانه زهش‌های الکتریکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت CNT-پلیمر به شدت به دما بستگی دارد. در نانوکامپوزیت MWCNT/PC آستانه زهش رئولوژیکی در محدوده دمای ۲۱۰°C تا ۳۱۰°C از حدود ۸٪ به حدود ۳٪ وزنی کاهش می‌یابد [۶۹].

دلیل مشاهدات مزبور این است که پاسخ رئولوژیکی نانوکامپوزیت، تحت تأثیر شبکه تشکیل شده به وسیله زنجیرهای

میرایی بهتری در نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص منجر می‌شود [۷۴، ۷۵].

نتیجه گیری

خواص مکانیکی عالی CNTها همراه با خواص منحصر به فرد انتقال و چندعاملی بودن آنها، امکان استفاده از این مواد را در ساخت نانوکامپوزیت‌ها فراهم آورده است. با توجه به مطالعات بسیار زیاد، پیش‌بینی استفاده از نانوکامپوزیت‌های CNT - پلیمر برای اهداف مختلف فراهم شده، ولی کاربرد آنها در محصولات در مراحل اولیه است. تمام مقالات ارائه شده در این زمینه براساس انحلال‌ناپذیری و پراکنش در رزین پلیمر و نیز ضعف چسبندگی بین ذرات نانولوله‌های کربنی و انواع پلیمرها به دو گروه دسته‌بندی می‌شوند. پراکنش یکنواخت CNTها به روش‌های مکانیکی فراصوت‌دهی، اختلاط با برش، ورقه‌سازی با غلتک، آسیاب گلوله‌ای، همزدن و اکسترودر قابل دستیابی است. انتخاب این روش‌ها براساس خواص مدنظر است. زیرا، هر یک از این روش‌ها تفاوت زیادی در تخریب CNT و شکستن آنها به قطعات کوچک‌تر دارند. هم‌زمان با توسعه روش‌های پراکنش، دو روش اصلی فیزیکی و شیمیایی برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن استفاده شده است. فلئوئوردار کردن، حلقه‌زایی، افزایش کاربن و نیترو، کلر، برم، هیدروژن و سیلان‌دار کردن از روش‌های شیمیایی و پیچیدن پلیمر به دور CNT با استفاده از امولسیون‌کننده‌های آنیونی و روش درون‌وجهی از انواع روش‌های فیزیکی است. از مزایای عامل‌دار کردن این است که پراکنش آسان نمی‌شود، ولی برهمکنش‌های بین‌سطحی بهبود می‌یابد که هر دوی اینها پیش‌نیاز بهبود خواص مکانیکی و برخی خواص فیزیکی است. به‌عنوان مثال، فرایند پراکنش با استفاده از اسید زیاد یا با غلظت زیاد ممکن است، نانولوله کربن را تخریب کند. نکاتی که در عامل‌دار کردن CNTها باید به آنها توجه شود عبارت‌اند از:

- در روش‌هایی که ابتدا CNTها در حلال پراکنده شده و سپس با مونومر یا پلیمر مخلوط می‌شود، روش‌های مناسبی برای دستیابی به پراکنش مناسب نانولوله کربن در نانوکامپوزیت هستند. پارامترهای مؤثر در این روش‌ها عبارت از نسبت منظر، سطح عامل‌دار شده نانولوله کربن و انرژی سطحی است.

- بررسی‌های اسلوب‌مند ارتباط بین اصلاح سطح، مقدار عامل‌دار شدن، شرایط ساخت نانولوله کربن، خواص مکانیکی،

حالی که آستانه زهش الکتریکی برای تشکیل شبکه‌های جامد رسانا به تماس نانولوله کربن نیاز دارد، یعنی اثر دما کم می‌شود. از آنجا که زنجیرهای پلیمری در پاسخ‌های رئولوژیکی نانوکامپوزیت شرکت زیادی دارند، به‌آسانی می‌توان فهمید، مقدار CNTs مورد نیاز برای تشکیل آستانه زهش رئولوژیکی بسیار کمتر از مقدار نانولوله کربن در آستانه زهش الکتریکی است. Bose و همکاران [۷۰] دریافتند، آستانه زهش رئولوژیکی در نانوکامپوزیت MWCNT/PA6-ABS حدود ۱٪ تا ۲٪ وزنی است که به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از آستانه زهش الکتریکی حدود ۳٪ تا ۴٪ وزنی است. پاسخ الکتریکی نانوکامپوزیت دارای مقدار مشخص نانولوله زیر مقدار آستانه زهش را می‌توان به‌عنوان روش غیرمستقیم برای اندازه‌گیری مقدار پراکنش نانولوله در ماتریس پلیمری به‌کار برد. معمولاً با پراکنش بهتر نانولوله، گرانیوی کمتر می‌شود. در نتیجه، CNT عامل‌دار آستانه زهش رئولوژیکی را به دلیل پراکنش بهتر، کاهش می‌دهد [۷۱].

خواص میرایی

برخلاف پژوهش‌های زیادی که روی خواص کشسان نانوکامپوزیت‌های پلیمر نانولوله کربن انجام شده توجه کمتری بر سازوکار میرایی انجام شده است. روند کاهش دامنه نوسان در سامانه نوسانی را برای مواد میرایی گویند. خواص میرایی نانوکامپوزیت مانند ضریب اتلاف و سرعت میرایی پارامترهای اساسی طراحی برای بسیاری از کاربردهای مهندسی است. خواص میرایی در نانوکامپوزیت می‌تواند از اصطکاک بین‌سطحی نانوپرکننده و ماتریس پلیمری حاصل شود [۷۲، ۷۳]. در مطالعات اخیر آمده است که خواص میرایی نانوکامپوزیت پلیمری با ترکیب مقدار بسیار کمی از CNTs می‌تواند تا ۲۰۰٪ افزایش یابد. سازوکار این افزایش را می‌توان با نظریه چسبندگی - لغزش (stick-slip) توضیح داد. وقتی که نانولوله کربن تحت نیروی خارجی قرار گیرد، بین دیواره نانولوله و ماتریس احاطه‌کننده آن به دلیل تفاوت خواص کشسانی آنها مطابق نظریه تأخیر برش (shear lag) تنش برشی ایجاد می‌شود. اگر CNTs به‌خوبی با ماتریس پیوندخورده باشند باهم تغییر شکل می‌دهند. اگر نیروی خارجی بیشتر از مقدار بحرانی باشد، باعث جدا شدن اتصال نانولوله کربن از ماتریس می‌شود و ازدیاد طول هم‌زمان CNTs با ماتریس متوقف شده و اعمال نیروی بیشتر باعث تغییر شکل ماتریس می‌شود. بنابراین پلیمر بر سطح CNTs، شروع به جریان کرده و انرژی تغییر شکل از راه لغزش بین ماتریس و نانولوله کربن اتلاف می‌شود. این پدیده به خواص

همراه پرکننده ارزان قیمت، افزون بر کاهش قیمت ایجاد خاصیت هم افزایی را در خواص موجب می شود.

به تازگی گرافن (ورقه تک اتمی)، کربن با پیوند sp^2 به دلیل مساحت سطح زیاد و خواص مکانیکی و الکتریکی قابل ملاحظه در مقایسه با نانولوله کربن بسیار مورد توجه واقع شده است. ورقه گرافن از اکسید گرافیت با روش شیمیایی ارزان تر از روش تولید نانولوله کربن تهیه می شود. گرافن آخرین رقیب نانولوله کربن در ساخت نانوکامپوزیت است. استفاده از مقدار بسیار کمی از گرافن، خواص مکانیکی را بهبود می دهد. ورقه های بسیار نازک گرافن قابلیت جایگزینی فیلم های ایندیم قلع اکسید را دارند. در این زمینه مطالعات و پژوهش ها هنوز ادامه دارد.

الکتریکی و گرمایی، سازوکار شکست هنگام سرویس دهی در شرایط محیط را موجه می سازد.

- انتقال تنش به چسبندگی بین سطحی نانولوله کربن و ماتریس پلیمری بستگی دارد. هرچه چسبندگی بین سطحی قوی تر باشد، خواص مکانیکی بهبود می یابد. مطالعات پایه ای برای درک سازوکار انتقال تنش به شکل ارائه مدلی برای پیش بینی و اندازه گیری چسبندگی بین سطحی، راه را برای گسترش کاربرد نانوکامپوزیت ها هموار می سازد.

- قیمت زیاد CNTها در مقایسه با سایر پرکننده ها از جمله خاک رس، گرافیت ورقه ای شده، دوده و الیاف کربن استفاده از آن را به عنوان پرکننده محدود می کند. استفاده هم زمان از CNTها به

مراجع

1. Thostensona E.T., Renb Z., and Choua T.W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912, 2001.
2. Janas D. and Koziol K.K., A Review of Production Methods of Carbon Nanotube and Graphene Thin Films for Electrothermal Applications, *Nanoscale*, **6**, 3037-3045, 2014.
3. Keru G., Ndungu P.G., and Nyamori V.O., A Review on Carbon Nanotube/Polymer Composites for Organic Solar Cells, *Int. J. Energ. Res.*, **38**, 1635-1653, 2014.
4. Cirillo G., Hampe S., Spizzirri U.G., Parisi O.I., Nevio P., and Iemma F., Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery: A Perspective Review, *BioMed. Res. Int.*, **2014**, doi.org/10.1155/2014/825017, 2014.
5. Liu Y. and Kumar S., Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Fibers-A Review, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6069-6087, 2014.
6. Choudhary V. and Gupta A., Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, www.intechopen.com, 2013.
7. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., and Castano V.M., Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites: The Role of Interfaces, *Compos. Interfaces*, **11**, 567-586, 2005.
8. Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Saito R., Physics of Carbon Nanotubes, *Carbon*, **33**, 883-891, 1995.
10. Sathyanarayana S. and Hübner C., Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes, *Structural Nanocomposites*, Njuguna J. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
11. Yakobson B.I. and Avouris P., Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, *Top Appl. Phys.*, **80**, 287-327, 2001.
12. Qian D., Wagner G.J., Liu W.K., Yu M.F., and Ruoff R.S., Mechanics of Carbon Nanotubes, *Appl. Mech. Rev.*, **55**, 495-533, 2002.
13. Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., and Kim J.K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review, *Composites, Part A*, **41**, 1345-1367, 2010.
14. *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Guldi D.M. and Martin N. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
15. Liu J., Fan S., and Dai H., Recent Advances in Methods of Forming Carbon Nanotubes, *MRS Bull.*, 244-250, 2004.
16. Che Y., Chen H., Gui H., Liu J., Liu B., and Zhou Ch., Review of Carbon Nanotube Nanoelectronics and Macroelectronics, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 073001, 2014.
17. Koo J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York, 2006.
18. Coleman J.N., Khan U., and Gunko Y.K., Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, **18**, 689-706, 2006.
19. Esumi K., Ishigami M., Nakajima A., Sawada K., and Honda H., Chemical Treatment of Carbon Nanotubes, *Carbon*, **34**,

- 279-281, 1996.
20. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., and Galiotis C., Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, **46**, 833-840, 2008.
 21. Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., and Fairbrother D.H., Surface and Structural Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments, *Carbon*, **49**, 24-36, 2011.
 22. Chen X., Chen X., Lin M., Zhong W., Chen X., and Chen Z., Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Prepared by In Situ Polycondensation of Polyurethane, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 964-972, 2007.
 23. Chen X., Wang J., Zou J., Wu X., Chen X., and Xue F., Mechanical and Thermal Properties of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Multi-Walled Carbon Nanotube-Polyurethane Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3407-3413, 2009.
 24. Yang S.Y., Ma C.C.M., Teng C.C., Huang Y.W., Liao S.H., Huang Y.L., Tien H.W., Lee T.M., and Chiou K.C., Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on the Thermal Conductivity of Epoxy Composites, *Carbon*, **48**, 592-603, 2010.
 25. Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., and Ye M., Study on Amino-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **464**, 151-156, 2007.
 26. Yang K., Gu M., Guo Y., Pan X., and Mu G., Effects of Carbon Nanotube Functionalization on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites, *Carbon*, **47**, 1723-1737, 2009.
 27. Kim S.J., Kim J.H., and Park J.H., Measurement of Characteristics of PU/MWCNT Films Made of Modified MWCNT by Dry Heat Treatment, *JFBI*, **3**, 216-223, 2011.
 28. Wang S., Optimum Degree of Functionalization for Carbon Nanotubes, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1146-1150, 2009.
 29. Hill D.E., Lin Y., Rao A.M., Allard L.F., and Sun Y.P., Functionalization of Carbon Nanotubes with Polystyrene, *Macromolecules*, **35**, 9466-9471, 2002.
 30. Liu P., Modifications of Carbon Nanotubes with Polymers, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2693-2703, 2005.
 31. Xia H., Song M., Jin J., and Chen L., Poly(propylene glycol)-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotube Polyurethane, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1945-1952, 2006.
 32. Xia H. and Song M., Preparation and Characterisation of Polyurethane-g-Grafted Single-Walled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1843-1851, 2005.
 33. Sahoo N.G., Rana S., Chob J.W., Li L., and Chan S.H., Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837-867, 2010.
 34. Lee R.S., Chen W.H., Lin J.H., Polymer-grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization and Click Reaction, *Polymer*, **52**, 2180-2188, 2011.
 35. Lou X., Detrembleur C., Sciannamea V., Pagnoulle C., and Jerome R., Grafting of Alkoxyamine End-capped (co) Polymers onto Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Polymer*, **45**, 6097-6102, 2004.
 36. Yang Y., Qiu S., He C., He W., Yu L., and Xie X., Green Chemical Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(ϵ -caprolactone) in Ionic Liquids, *Appl. Sur. Sci.*, **257**, 1010-1014, 2010.
 37. Hauquier F., Pastorin G., Hapiot P., Prato M., Bianco A., and Fabre B., Carbon Nanotube-Functionalized Silicon Surfaces with Efficient Redox Communication, *Chem. Commun.*, 4536-4538, 2006.
 38. Vast L., Carpentier L., Lallemand F., Colomer J.F., Tendeloo G.V., Fonseca A., Nagy J.B., Mekhalif Z., and Delhalle J., Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with 7-Octenyltrichlorosilane and n-Octyltrichlorosilane: Dispersion in Sylgard-184 Silicone and Young's Modulus, *J. Mater. Sci.*, **44**, 3476-3482, 2009.
 39. Schopf E., Broyer R., Tao L., Chen Y., and Maynard D.H., Directed Carbon Nanotube Assembly Using a Pyrene-functionalized Polymer, *Chem. Commun.*, 4818-4820, 2009.
 40. Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., and Youn J.R., Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/Epoxy Composites, *Carbon*, **44**, 1898-1905, 2006.
 41. Wang S.C., Chang K.S., and Yuan C.J., Enhancement of Electrochemical Properties of Screen-Printed Carbon Electrodes by Oxygen Plasma Treatment, *Electrochim Acta*, **54**, 4937-4943, 2009.
 42. Vaisman L., Wagner H.D., and Marom G., The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **128**, 37-46, 2006.
 43. Grossiord N., Loos J., Regev O., and Koning C.E., Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers to Get Con-

- ductive Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **18**, 1089-1099, 2006.
44. Geng Y., Liu M.Y., Li J., Shi X.M., and Kim J.K., Effects of Surfactant Treatment on Mechanical and Electrical Properties of CNT/Epoxy Nanocomposites, *Composites Part A*, **39**, 1876-1883, 2008.
 45. Georgakilas V., Gournis D., and Tzitzios V., Decorating Carbon Nanotubes with Metal or Semiconductor Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2679-2694, 2007.
 46. Du J.H., Bai J., and Cheng H.M., The Present Status and Key Problems of Carbon Nanotube Based Polymer Composites, *Express Polym. Lett.*, **1**, 253-273, 2007.
 47. Moniruzzaman M. and Winey K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205, 2006.
 48. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Köpke U., Fiedler B., and Schulte K., Carbon Nanotube Reinforced Epoxy-Composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2363-2371, 2004.
 49. Ma P.C., Liu M.Y., Kim J.K., and Tang B.Z., Development of Electrically Conducting Nanocomposites by Employing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1090-1096, 2009.
 50. Xiong J., Zheng Z., Qin X., Li M., Li H., and Wang X., The Thermal and Mechanical Properties of a Polyurethane/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite, *Carbon*, **44**, 2701-2707, 2006.
 51. Xiong J., Zheng Z., Song W., Zhou D., and Wang X., Microstructure and Properties of Polyurethane Nanocomposites Reinforced with Methylene-Bis-ortho-chloro-Aniline-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Composites. Part A*, **39**, 904-910, 2008.
 52. Sahoo N.G., Jung Y.C., So H.H., and Cho J.W., Synthesis of Polyurethane Nanocomposites of Functionalized Carbon Nanotubes by In-Situ Polymerization Methods, *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, S1-S6, 2007.
 53. Ryszkowska J., Kowalska M J., Szymborski T., and Kurzyd K.J., Dispersion of Carbon Nanotubes in Polyurethane Matrix, *Physica E*, **39**, 124-127, 2007.
 54. Kim J.K. and Mai Y.W., *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, Elsevier, Oxford, 1-100, 1998.
 55. Qian D. and Dickey E.C., Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube Polystyrene Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868-2870, 2000.
 56. Hernandez P.A., Aviles F., May P.A., Valadez G.A., Herrera F.P.J., and Bartolo P.P., Effective Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites Using two Different Tubes, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1422-14231, 2008.
 57. Thostenson E.T. and Chou T.W., Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Composites: Processing and Mechanical Characterization, *J. Phys. D.*, **35**, 77-80, 2002.
 58. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., and Blackburn R.S., Carbon based Conductive Polymer Composites, *J. Mater. Sci.*, **42**, 3408-3418, 2007.
 59. Li J., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., and Kim J.K., Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State and Aspect Ratio of Carbon Nanotube, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3207-3215, 2007.
 60. Bauhofer W. and Kovacs J.Z., A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1486-1498, 2009.
 61. Ma P.C., Kim J.K., and Tang B.Z., Effects of Silane Functionalization on the Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965-2972, 2007.
 62. Phillpot S.R. and McGaughey A.J.H., Introduction to Thermal Transport, *Mater. Today*, **8**, 18-20, 2005.
 63. Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T., and Fischer J.E., Carbon Nanotube Composites for Thermal Management, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767-2769, 2002.
 64. Evseeva L.E. and Tanaeva S.A., Thermal Conductivity of Micro-and Nanostructural Epoxy Composites at Low Temperatures, *Mech. Compos. Mater.*, **44**, 87-92, 2008.
 65. Guthy C., Du F., Brand S., Winey K.I., and Fischer J.E., Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotube/PMMA Composites, *J. Heat Trans.*, **129**, 1096-1099, 2007.
 66. Kashiwagi T., Du F., Douglas J.F., Winey K.I., Harris R.H., and Shields J.R., Nanoparticle Networks Reduce the Flammability of Polymer Nanocomposites, *Nat. Mater.*, **4**, 928-933, 2005.
 67. Tang B.Z. and Xu H.Y., Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenyl acetylene) Wrapped Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **32**, 2569-2576, 1999.
 68. Kim J.Y., Kim M., Kim H., Joo J., and Choi J.H., Electrical and Optical Studies of Organic Light Emitting Devices Using SWCNTs-Polymer Nanocomposites, *Opt. Mater.*, **21**, 147-151, 2003.

69. Abbasi S., Carreau P.J., Derdouri A., and Moan M., Rheological Properties and Percolation in Suspensions of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate, *Rheol. Acta*, **48**, 943-959, 2009.
70. Bose S., Bhattacharyya A.R., Kulkarni A.R., and Pötschke P., Electrical, Rheological and Morphological Studies in Co-continuous Blends of Polyamide 6 and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene with Multi-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Melt Blending, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 365-372, 2009.
71. Mitchell C.A., Bahr J.L., Arepalli S., Tour J.M., and Krishnamoorti R., Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene, *Macromolecules*, **35**, 8825-8830, 2002.
72. Koratkar N.A., Wei B.Q., and Ajayan P.M., Carbon Nanotube Films for Damping Applications, *Adv. Mater.*, **14**, 997-1000, 2002.
73. Ajayan P.M., Schadler L.S., and Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Weinheim, Wiley-VCH, 77-80, 2003.
74. Suhr J., Schadler L., Ajayan P., and Koratkar N., Comparing Damping Properties of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotube Polymer Composites, *46th Structural Dynamics and Materials Conference*, 1550, 2005.
75. Koratkar N.A., Wei B.Q., and Ajayan P.M., Multifunctional Structural Reinforcement Featuring Carbon Nanotube Films, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1525-1531, 2003.