

Carbonene Materials Modified High-Performance Polymer Fibers: Preparation, Properties, and Applications

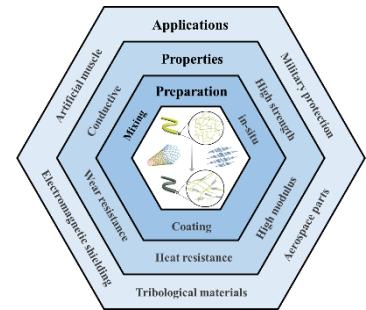
Hang Zhou^{1,2}, Kun Jiao^{2,3,*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

² Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, China.

³ School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: The development of high-performance polymer fibers is one of the main focus areas for the global polymer fiber industry. To ensure the advancement of important industries such as national aerospace, the performance of existing fibers should be improved, while new fibers that combine various properties and functions should also be developed. Carbonene materials, mainly comprising graphene and carbon nanotubes, exhibit excellent mechanical, electrical, thermal, and other properties; thus, they are considered ideal modifiers for high-performance polymer fibers. Herein, carbonene materials modified high-performance polymer fibers are reviewed to provide a comprehensive overview of their preparation, properties, and applications. Firstly, the preparation methods for these fibers, such as the dispersion of carbonene materials and polymer fiber modification methods, will be discussed. The dispersion methods employed for carbonene materials include mechanical mixing as well as covalent and non-covalent functionalization. Although mechanical mixing is relatively straightforward, functionalization typically provides better dispersion. To obtain well-dispersed carbonene materials, these methods should be combined. Polymer fiber modification methods include mixing, *in situ* polymerization, and coating. Although mixing can be performed during compounding of carbonene materials as well as a wide range of polymers, *in situ* polymerization generates stronger connections between carbonene materials and polymers, thus resulting in better properties compared to that obtained from mixing. Employing coating as a modification method offers the advantage of improving the surface properties as well as the possibility to introduce additional functionalities to the high-performance polymer fibers. Therefore, during preparation, the structure and function design of carbonene materials modified high-performance polymer fibers should be considered when the compounding method is selected. Subsequent discussions on the properties associated with these fibers will primarily focus on mechanical, electrical, and thermal properties. As carbonene materials can support loads and promote polymer crystallization and molecular chain orientation, it will contribute to improved mechanical properties. In addition, carbonene materials can develop conductive paths in the polymer fiber, thereby improving the electrical properties. These conductive networks further contribute to reducing segment motions in polymer molecular chains at a high temperature, thereby improving the thermal conductivity and thermostability of the materials. Through the addition of carbonene materials, new functions, such as UV resistance, resistance to photo-degradation, and improved surface affinity, can also be introduced. Finally, applications of carbonene materials modified high-performance polymer fibers will be addressed. These include potential applications as structural, heat-resistant, and wear-resistant materials that can be expected to exhibit superior performance when compared to conventional high-performance polymer fibers. Furthermore, additional functions that can be introduced to these modified fibers should make them ideally suited for applications in supercapacitors, sensors, electromagnetic shields, and artificial muscles. To conclude, existing challenges and potential future developments in carbonene materials modified high-performance polymer fibers will be discussed. The excellent properties associated with the modified fibers,



Received: November 30, 2021; Revised: January 7, 2022; Accepted: January 10, 2022; Published online: January 20, 2022.

*Corresponding author. Email: jiakun-cnc@pku.edu.cn; Tel.: +86-15101147258.

The project was supported by the Ministry of Science and Technology of China (2016YFA0200100, 2018YFA0703502), the Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS-CXTD-202001), and the National Natural Science Foundation of China (52021006, 51720105003, 21790052, 21974004).

中国科学技术部(2016YFA0200100, 2018YFA0703502), 北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001), 国家自然科学基金(52021006, 51720105003, 21790052, 21974004)资助项目

as well as continuous development of materials and techniques should ensure their future applications in numerous fields.

Key Words: Carbonene material; High-performance polymer fiber; Preparation; Property; Application

烯碳材料改性有机高性能纤维：制备、性能及应用

周航^{1,2}, 焦琨^{2,3,*}

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 北京石墨烯研究院, 北京 100095

³ 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871

摘要: 有机高性能纤维是全球化纤工业的重要发展方向之一。提升现有纤维力学性能的同时研发新型结构功能一体化的纤维对提升我国在航天航空等领域的国际地位具有重要意义。以石墨烯和碳纳米管为代表的烯碳材料具备优异的力、电、热学等性能，可用于改性传统有机高性能纤维。通过制备不同物化性质的烯碳材料并设计合理的改性方式，可将烯碳材料优异的性能传递到传统纤维中，形成具备更高力、电、热学等性能的烯碳材料改性有机高性能纤维。本文首先综述了烯碳材料改性有机高性能纤维的制备方式，包括烯碳材料的分散与功能化、烯碳材料对有机高性能纤维的改性方法，阐述了烯碳材料改性有机高性能纤维的力、电、热学等性能以及烯碳材料的增强机理，进而总结了烯碳材料改性有机高性能纤维的应用，并对其现存的挑战和未来的发展做出展望。

关键词: 烯碳材料；有机高性能纤维；制备；性能；应用

中图分类号: O645

1 引言

高性能纤维根据化学构成可分为有机高性能纤维和无机高性能纤维两大类。有机高性能纤维由于其化学结构特殊，对外界物理或化学作用具有一定特殊耐受能力，通常具有高强度、高模量、耐高温、抗燃或耐腐蚀等性能。与广泛用于服装、家纺等领域的常规有机纤维不同，有机高性能纤维主要运用于国防军工等高端领域，也是近年来全球化学纤维工业的主要发展方向之一。

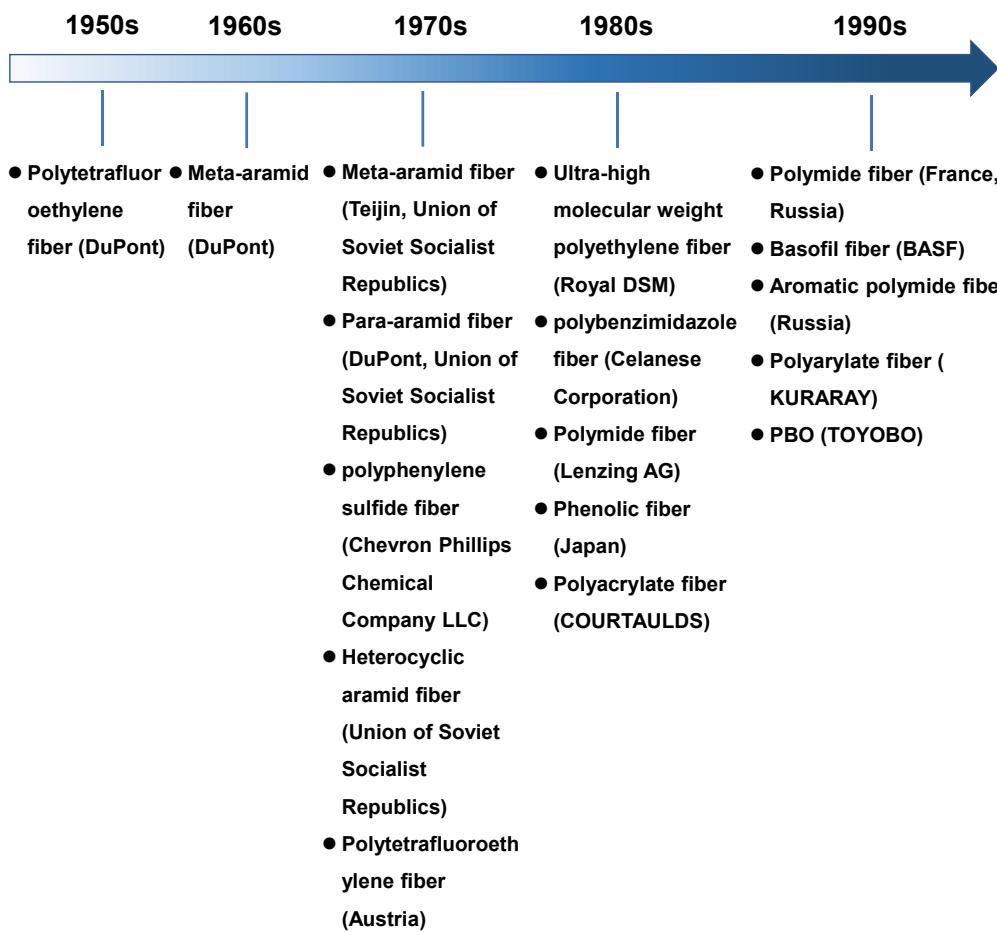
有机高性能纤维的产业化可以追溯到上世纪50年代¹(图1)，常见的有机高性能纤维包括：以对位芳纶(PPTA)、杂环芳纶、超高分子量聚乙烯

(UHMWPE)、聚苯撑苯并二噁唑(PBO)、聚芳酯(PAR)、聚苯撑吡啶并二咪唑(PIPD)等为代表的高强度高模量纤维；以间位芳纶(PMIA)、聚酰亚胺(PI)、聚苯并咪唑(PBI)、芳砜纶(PSA)、等为代表的耐高温纤维；以聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯硫醚(PPS)等为代表的耐强腐蚀纤维；以密胺(MF)、酚醛(PF)等为代表的抗燃纤维。有机高性能纤维不仅是推动航空航天、国防工业发展的重要资源，也在推进各类新兴产业、低碳经济和节能减排中起到重要作用。目前的有机高性能纤维工业正向着制造技术先进化、高效率低成本化、材料高性能化、结构功能一体化、应用扩大化的方向发展，通过加强工业信息技术、高分子制造技术、尤其是与纳米技术等的交叉融合，进一步提升现有纤维的性能，促进新型有机高性能纤维的开发，推动上下游相关产业的进一步发展。

烯碳材料是以碳原子 sp^2 杂化六元环结构组成的低维全碳材料，具有优异的力、电、热等性能，主要包括石墨烯(G)和碳纳米管(CNT)。石墨烯为二维层状结构²，其强度约130 GPa，模量可达1000 GPa。室温下电子迁徙率为 $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ，热导率高达 $3000\text{--}5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。碳纳米管可以看做是卷曲的石墨烯³，根据管径的不同，其强度在



焦琨，北京大学材料科学与工程学院特聘副研究员，北京石墨烯研究院石墨烯纤维技术研究部部长助理，主要从事与纳米材料化学、纳米碳材料复合纤维相关的研究，在纳米材料的可控合成与表界面性质调控方面开展了系统的研究工作，取得了多项创新性成果，先后参与了国家级、北京市级重点项目，并与中蓝晨光等国企合作高性能纤维产业化项目，在*Small*、*Dalton Transactions*、*Microporous and Mesoporous Materials*等刊物上的文章获得广泛关注。

图1 高性能纤维主要品种发展历程¹Fig. 1 History of high-performance polymer fibers¹.

60–150 GPa, 模量可达400–1000 GPa。室温下电子迁移率约 $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 单壁碳纳米管(SWCNT)的理论室温热导率⁴也可达 $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。大量研究表明, 对于常见的聚合物材料例如: 聚丙烯(PP)、聚乙烯醇(PVA)、聚酯(PET), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氨酯(PU)、聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)等, 烯碳材料的改性可以使其力、热、电学性能均得到显著提升^{5–17}。对于高性能聚合物, 尤其是有机高性能纤维, 烯碳材料也具有明显的增强效果^{18–20}。将烯碳材料用于聚合物的改性, 不仅可以从应用出口的角度推动烯碳材料乃至整个纳米碳材料产业的发展, 还能够推动当前聚合物产业的产品、技术更新。对于有机高性能纤维来说, 开发基于烯碳材料改性的有机高性能纤维契合我国高性能纤维工业的发展趋势, 对促进现有纤维性能的提升, 以及推出新一代结构功能一体化的有机高性能纤维产品都至关重要。

本文综述了烯碳材料改性有机高性能纤维的制备工艺、性能及应用。制备工艺主要涉及烯碳材料的分散及改性方式, 其中, 分散主要从分散机理

和分散方式两方面介绍, 而改性方式则重点介绍物理混合、原位聚合和表面改性三种。性能部分主要综述了烯碳材料对高有机性能纤维力、电、热性能的增强机理及效果, 此外也介绍了其他性能的改善, 例如摩擦性能、抗紫外性能等。应用部分综述了烯碳材料改性有机高性能纤维在结构材料、功能材料、智能材料等方面的应用前景。最后, 对烯碳材料改性有机高性能纤维的未来发展进行了展望。

2 改性纤维的制备

传统有机高性能纤维的制备通常由三步组成: 聚合物的制备、纺丝原液的配制和纺丝成型。聚合物的物理、化学性质决定了纺丝液的配制方式及相应的纺丝工艺。例如, 对位芳纶(PPTA)由于自身分子链刚性强, 不易溶于大部分溶剂, 需要在发烟浓硫酸体系中配制。在所配置的纺丝原液中, PPTA呈液晶状态, 因此可通过干喷湿纺工艺进行纺丝。而超高分子量聚乙烯(UHMWPE)由于自身熔点低的特点, 纺丝液可直接由UHMWPE熔化制

备，之后通过熔融纺丝工艺进行纺丝。

烯碳材料改性有机高性能纤维制备通常是在传统有机高性能纤维制备工艺基础上，增加了烯碳材料的制备及添加过程，关键在于烯碳材料的分散及纤维的改性方法。本节将对不同方法的特点及利弊进行详细阐述。

2.1 烯碳材料分散

烯碳材料由于自身比表面积大、共轭结构及既不亲水也不亲油的特性，在大多数溶剂中分散困难。因此，烯碳材料的分散性一直是制约其应用的关键因素。单层的石墨烯和单根的单壁碳纳米管都展现出了出色的性能，然而其团聚体的性能却与材料理论值相差甚远。实现烯碳材料的均匀、稳定分散，是将烯碳材料的优异性能由微观传递到宏观复合材料体系的基本前提。烯碳材料的分散方式主要可分为物理分散和化学分散两大类。

2.1.1 物理分散

物理分散目的是通过机械作用打破烯碳材料片层或管束间的范德华力及物理缠绕等相互作用，从而达到单分散的目的。机械搅拌、超声、球磨、微波辐射等是常用的物理分散手段。

机械搅拌操作简单，基本上可用于烯碳材料在所有介质中的分散，然而并不是任何场合都能获得很好的分散效果。Qaiss等人²¹使用双螺旋搅拌机分别将石墨烯和多壁碳纳米管(MWCNT)与聚乙烯混合，结果表明石墨烯在机械搅拌作用下可以达到很好的分散效果；而在使用同样的方法制备MWCNT/聚乙烯(PE)复合材料时，依然能观察到MWCNT的团聚体，其原因可能是机械搅拌无法打开碳纳米管的缠结，从而无法实现深度分散。

超声分散烯碳材料是利用超声的空化作用产生高能高震荡，降低烯碳材料的表面能，从而达到改善分散效果的分散方式。超声分散效果要普遍优于机械搅拌，因此被广泛运用^{22–25}。然而，超声只适用于烯碳材料在液相介质中的分散，对于烯碳材料在高粘度介质或固态介质中的分散则需要辅助其他分散方式。

球磨分散可以解决上述问题，球磨过程中产生的剪应力和冲击作用不仅可以克服烯碳材料的范德华力达到分散的效果，还可以将烯碳材料碎片化，有利于其在高粘度的介质或固体中的分散，例如环氧树脂、水泥、金属颗粒等^{26–30}。

微波辐射法采用微波加热的方式产生高能高热，用来克服烯碳材料的范德华力，达到改善分散效果的目的。此外，所产生的气体可以进一步修饰和打碎烯碳材料。Janowska等人³¹使用微波辐射的

方法，使石墨在氨水中膨胀，成功将石墨分散成石墨烯，形成稳定的石墨烯分散液。

物理分散操作简单且应用范围广，然而其分散效果有限，且在停止外力作用后烯碳材料容易重新团聚，通常需要配合化学分散，协同提高烯碳材料的分散效果。

2.1.2 化学分散

化学分散是通过化学改性来改变烯碳材料的极性，达到提高其分散性的目的，通常分为共价改性和非共价改性两种。其中共价改性是通过共价键的形式将化合物与烯碳材料连接，除了可以有效提升烯碳材料分散性外，还可以给烯碳材料修饰上所需的官能团，用于纤维原位改性；非共价改性主要是利用分散剂与烯碳材料的分子间作用力进行改性，可以最大程度的保护烯碳材料结构不受破坏，但是由于分散剂与烯碳材料的分子间作用力较弱，因此烯碳材料分散液的稳定性一般，且纤维体系中易引入杂质大分子。

以氧化石墨烯(GO)为例，常见的共价改性方法包括通过羧基或羟基的酯化反应^{32,33}(图2a)，通过C=C的加成反应³⁴(图2b)，通过羧基的酰胺化反应^{6,35}(图2c)等。此外，对氧化石墨烯进行掺杂也可获得更好的分散效果。Joh等人³⁶对氧化石墨烯进行氮掺杂(图2d)，制备的掺氮石墨烯在丙酮、四氢呋喃等有机溶剂中均表现出良好的分散性。Zhang等人³⁷制备的掺硼石墨烯其分散性也明显提升(图2e)。

将石墨烯氧化后进行官能化或掺杂的改性方式常常会严重破坏石墨烯的sp²结构，进而影响石墨烯的性能。因此，可通过一些反应直接对石墨烯进行共价改性，常见的方法包括：甲亚胺叶立德反应^{38–40}(图2f)、Michael加成反应⁴¹(图2g)、D-A加成反应^{42–44}(图2h)、使用偶氮盐进行接枝^{45–47}(图2i)等。

通过强酸对碳纳米管进行羧基化^{48–50}，也可提高碳纳米管的加工性。类似于氧化石墨烯的接枝，羧基化碳纳米管可通过羧基进一步与胺类、亚砜类化合物反应，使其接枝上不同的官能团^{25,51–53}。此外，通过Michael加成、D-A加成、偶氮盐也可直接在碳纳米管上引入各类官能团^{54,55}，从而提高碳纳米管的分散性。

共价改性通常可获得更好的分散性，并且可赋予烯碳材料不同的功能，实际应用时可根据溶剂的种类和聚合物的结构等因素选择特定的改性方式。

非共价键改性法主要利用分散剂与烯碳材料

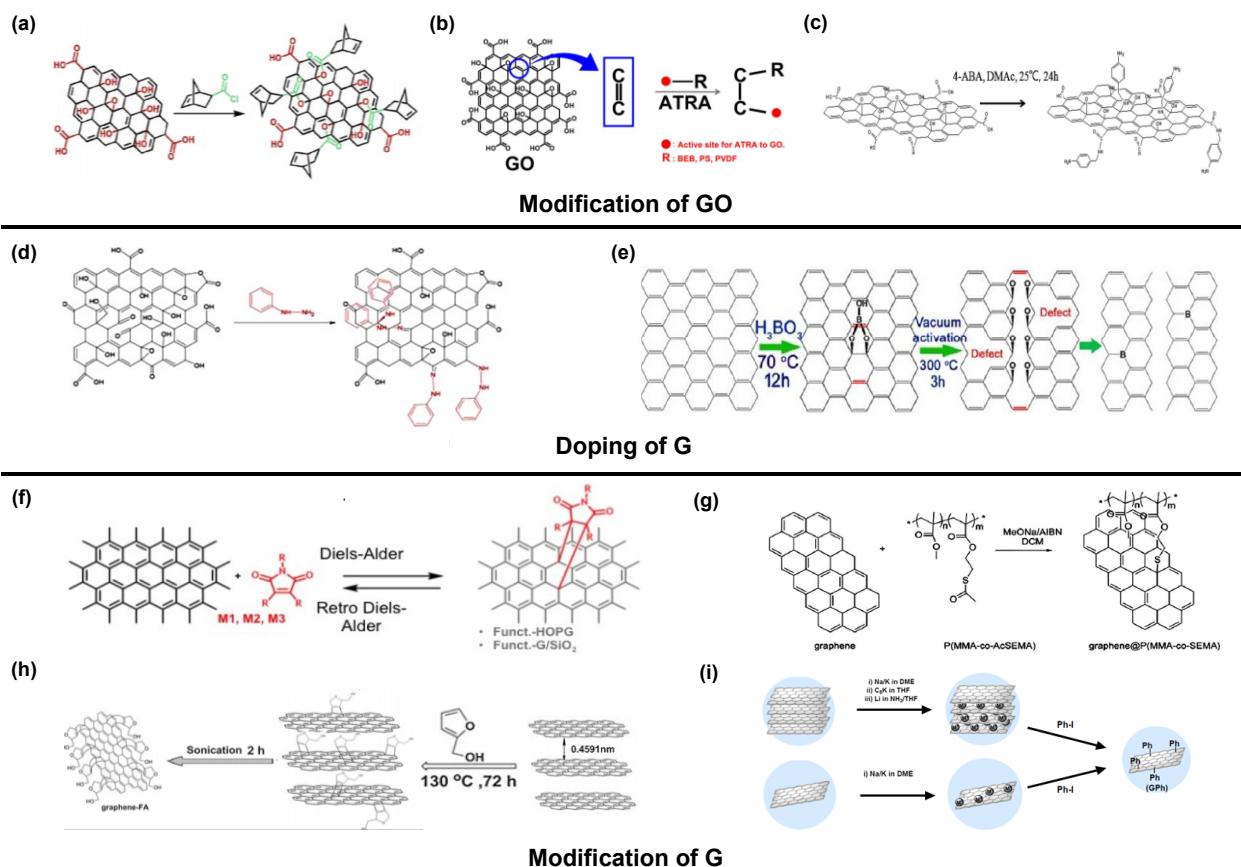


图2 石墨烯材料的化学改性

Fig. 2 Functionalization of graphene.

(a) Functionalization of GO through the esterification reaction³³. Adapted with permission from Ref. 33. Copyright 2014, Elsevier. (b) Functionalization of GO through the atom-transfer addition reaction³⁴. Adapted with permission from Ref. 34. Copyright 2014, Wiley Periodicals, Inc. (c) Synthetic of amino-functionalized GO³⁵. Adapted with permission from Ref. 35. Copyright 2012, Wiley Periodicals, Inc. (d) Synthetic route of Nr-GO³⁶. Adapted with permission from Ref. 36. Copyright 2014, Elsevier. (e) Synthetic route of B-GNRs³⁷. Adapted with permission from Ref. 37. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry. (f) Functionalization of graphene by cycloaddition reactions³⁹. Adapted with permission from Ref. 39. Copyright 2017, American Chemical Society. (g) Functionalization of graphene through thiyl-radical mediated reaction⁴¹. Adapted with permission from Ref. 41. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry. (h) Functionalization of graphene through Diels–Alder cycloaddition reaction⁴². Adapted with permission from Ref. 42. Copyright 2016, Springer Nature. (i) Synthesis of arylated graphene⁴⁷. Adapted with permission from Ref. 47. Copyright 2013, American Chemical Society.

表1 常见烯碳材料材料分散剂

Table 1 Usual dispersion agents for carbonene materials.

Interactions	Dispersion agents	Ref.
$\pi-\pi$	Pyrenoids, Benzophenanthrene, Dinaphthalene-inbenzene, <i>p</i> -phenylacetylene oligomer, Diazaperopyrenium double cation, Porphyrin, Tetrathiofulvarene	56–64
Ionic bond	Sodium dodecyl benzene sulfonate, Sodium cholate hydrate	65,66
Hydrogen bond	Flavin mononucleotide	67
Static electricity	KOH	68
Coating	SiO ₂ , Sodium <i>p</i> -styrenesulfonate	69

之间存在相互作用，在不破坏烯碳材料结构的情况下对其改性，几种常见的相互作用包括 $\pi-\pi$ 键共轭作用、离子键相互作用、氢键作用和静电作用等^{56–69}。该过程中分散剂的选择尤为重要，表1列

举了常用的石墨烯分散剂以及其分散原理。分散剂分散通常也可获得很好的分散效果，但分散剂可能会成为整个改性体系中的杂质，因此需要根据实际情况选择合适的分散剂。

2.2 纤维的改性方式

根据有机高性能纤维不同的分子结构和加工特性，烯碳材料对有机高性能纤维的改性方式大体可分为物理共混、原位聚合和表面涂覆三种。

2.2.1 物理共混

物理共混是将烯碳材料与聚合物进行物理混合的改性方式。物理共混时，烯碳材料不参与聚合物的合成过程，因此不影响聚合物的聚合度与分子结构，聚合物与烯碳材料混合后可直接进行纺丝。烯碳材料用于UHMWPE的改性通常使用物理共混的方式，图3a展示了石墨烯与UHMWPE共混的工艺，石墨烯和UHMWPE母粒分别分散、溶解后再进行共混，之后通过溶剂蒸发获得石墨烯/UHMWPE复合母粒，用于后续加工。Alam等人⁷⁰将石墨烯和UHMWPE粉末分别分散在乙醇中进行共混，通过热压的方式成功制备了石墨

烯/UHMWPE复合薄膜，断裂强度提高20.6% (1.0% (w)添加量)，拉伸模量提高30.4% (0.5% (w)添加量)。Ruan等人⁷¹将乙醇分散液与UHMWPE十氢化萘溶液混合，后经过湿法纺丝、热拉伸工序制备了MWCNT改性UHMWPE纤维，拉伸模量和断裂强度分别提高了11.6%和18.8% (图3b)。物理共混的改性方式工艺简单，可广泛用各类纤维改性中。

2.2.2 原位聚合

不同于物理共混，通过原位聚合制备烯碳改性聚合物材料时，烯碳材料先与聚合物单体或者低聚物同时分散在介质中，然后在一定条件下单体直接聚合，形成聚合物包裹烯碳材料纳米颗粒的状态⁷² (图3c)。相比于物理共混，原位聚合的可以使烯碳材料获得更稳定、均匀的分散。Das等人⁷³通过原位聚合的方式将PA包裹在石墨烯表面，由此方式制备的石墨烯改性PA颗粒具有显著的防团

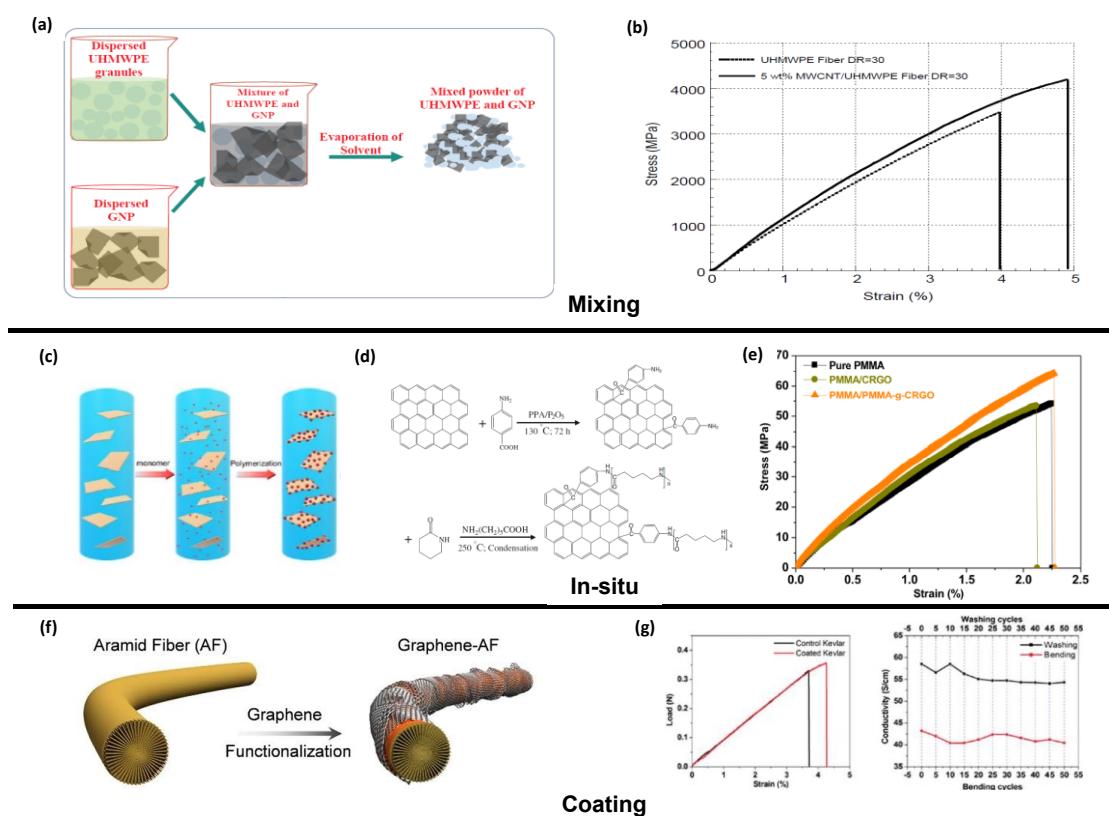


图3 烯碳材料对聚合物的改性方式

Fig. 3 Mechanisms of carbonene modified polymers.

- (a) Schematic showing the steps involved in the fabrication of GNP/UHMWPE nanocomposites⁷⁰. Adapted with permission from Ref. 70. Copyright 2019, Elsevier. (b) Mechanical properties of MWNT/UHMWPE composite fiber⁷¹. Adapted with permission from Ref. 71. Copyright 2006, Elsevier. (c) *In situ* polymerization process of the PMMA-rGO/SAN composite⁷². Adapted with permission from Ref. 72. Copyright 2020, Elsevier. (d) Synthesis of FG-PA6 composites by *in situ* polymerization of e-caprolactam in the presence of FG⁹. Adapted with permission from Ref. 9. Copyright 2012, Springer Nature. (e) Mechanical properties of GO/PMMA composite with and without covalent bond connection⁸¹. Adapted with permission from Ref. 81. Copyright 2016, Elsevier. (f) Illustration of graphene coated aramid fiber⁸³. Adapted with permission from Ref. 83. Copyright 2021, Elsevier. (g) Mechanical properties of CNT coated Kevlar⁸⁵. Adapted with permission from Ref. 85. Copyright 2012, American Chemical Society.

聚功能。Kumar等人⁷⁴在SWCNT与PBO的原位聚合中发现, SWCNT的添加并不影响PBO的聚合, SWCNT/PBO聚合液的粘度与纯PBO聚合液基本一致, 制备的SWCNT (5% (w))改性PBO纤维的强度较纯PBO纤维提高了60%, 达到4.2 GPa。

此外, 对于功能化的烯碳材料, 原位聚合还可以使烯碳材料与聚合物共聚形成共价键连接(图3d), 有效提升两种材料间的界面强度, 从而大幅提高力学性能^{75–81} (图3e)。Zhou等人⁷⁶将酰氯化SWCNT通过原位聚合的方式与PBO共聚, 并通过湿法纺丝制备了共价键连接的SWCNT改性PBO纤维, 0.57% (w) SWCNT添加量下拉伸强度达到1.51 GPa, 提高了23.8%。Li等人⁷⁷通过原位聚合的方式将氨基化的石墨烯与PBO共聚, 制备的石墨烯改性PBO薄膜的拉伸模量达到了6.7 GPa, 较纯PBO薄膜提高了近一倍。

采用物理共混或原位聚合需根据聚合物材料的结构进行选择。相较于物理混合, 原位聚合可生成共价键来连接烯碳材料与聚合物分子链, 形成高强度的界面, 制备的改性材料通常具备更高的力学性能, Liu⁹和Chatterjee⁸², Salavagione⁸³等人的研究均证实了这一现象。

2.2.3 表面涂覆

不同于共混和原位聚合, 表面涂覆是将烯碳材料覆盖在纤维表面, 形成烯碳材料包裹纤维的结构。Cao等人⁸⁴将石墨烯涂覆在PPTA表面制备了具有导电性的石墨烯改性PPTA纤维(图3f)。Tour等人⁸⁵使用聚氨酯作为粘黏剂, 将SWCNT涂覆在PPTA表面, 制备的SWCNT改性PPTA纤维不光具有导电性, 力学性能也有明显提升(图3g)。Hao等人⁸⁶通过高温热压的方法将CNT压入UHMWPE表层, 在UHMWPE外部形成CNT涂层, 且CNT在UHMWPE外层形成了传导网络, 为纤维提供了良好的导电性能, 3% (w) CNT添加量下电阻下降了12个数量级。此外, Liu等人⁸⁷通过表面涂覆制备了氨基化石墨烯改性对位芳纶纤维, 改性纤维与环氧树脂基体复合时的界面强度比纯芳纶提高了34%。

相较于其他两种改性方式, 表面涂覆对力学性能的增强效果通常不如共混和原位聚合, 但是可以赋予有机高性能纤维一些新的功能, 例如上述提到的导电性等。

3 烯碳改性有机高性能纤维的性能

3.1 力学性能

烯碳材料具有高比强度、比模量的本征优异

性能, 是聚合物的理想改性材料。但由于其制备、纯化、分散方法的不同, 实际得到的烯碳材料力学性能大打折扣, 因而改性效果也将产生一定影响。本小节将基于烯碳材料自身力学性能的影响因素, 结合经典复合材料理论与烯碳改性聚合物材料的多级结构特点, 探讨其对聚合物中的改性增强机理。此外, 本小节还将对烯碳改性有机高性能纤维的力学性能研究进展进行综述, 提出当前研究中面临的主要问题。

3.1.1 烯碳材料的力学性能

石墨烯超高的力学性能由其自身结构决定。通过其C=C键的键能($607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和键密度计算可知, 单层石墨烯的理论模量为1000 Gpa, 理论强度为180 GPa。Hone等人⁸⁸采用纳米压痕技术, 通过计算探针压断石墨烯时的力值, 第一次测量出了单层石墨烯的弹性模量为 $340 \pm 50 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 强度为 $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。单层石墨烯的有效厚度为0.335 nm, 因此单层石墨烯对应的模量为 $1000 \pm 100 \text{ GPa}$, 强度为130 GPa, 与理论值吻合。然而实际上, 实验室制备的石墨烯力学性能很难达到理论水平, 自身存在的褶皱和缺陷会大幅降低石墨烯的力学性能。Ruiz-Vargas⁸⁹、Nicholl⁹⁰和Picu⁹¹等人报导了带褶皱和缺陷的石墨烯模量为200–800 GPa, 小于理论值1000 GPa。在实际应用中, 石墨烯常以多层形式存在, 其力学性能往往明显低于单层。Zhang等人⁹²通过Molecular Dynamics (MD)模拟的方法, 研究了不同层数石墨烯的力学性能。结果表明, 结构完整的石墨烯的弹性模量对层数不敏感, 而强度则随层数增加呈线性下降趋势, 但是下降幅度并不明显, 7层石墨烯的强度仍能保持在单层的90%左右。

碳纳米管与石墨烯类似, 都是由 sp^2 杂化的C原子以六元环形式排列构成。不同的是, 碳纳米管中的C=C键呈弯曲状态, 会造成键强的变化, 因此力学性能和石墨烯有一定差别。单根碳纳米管力学性能的理论值依据不同的理论模型和模拟方式有较大的差异。采用连续体模型、Tersoff势分子动力学模拟、第一原理分子动力学模拟、紧束缚分子动力学模拟的方法计算出单壁碳纳米管的理论弹性模量为800–1300 GPa^{93–101}。而实际中, 由于碳纳米管的纳米级尺寸和独特的管状结构, 对其力学性能的测量只能通过非直接测量的方式进行, 并且管径的不同会造成测得的力学性能具有较大差异。Treacy等人¹⁰²通过多壁碳纳米管的热震动首次测得多壁碳纳米管的模量为 $1800 \pm 900 \text{ GPa}$ 。利用原子力显微镜(AFM)探针偏折或拉伸测得的碳

纳米管的模量普遍在800–13000 GPa之间^{103–105}。

总体来说，无论石墨烯还是碳纳米管，烯碳材料力学性能的实际测量值普遍没有达到理论计算的水平。其原因除了目前纳米碳材料力学性能的测试技术不完备之外，烯碳材料制备过程中产生的缺陷是影响其实际力学性能的主要因素。尽管如此，相比于现有高性能纤维，烯碳材料的力学性能依旧突出。因此，烯碳材料完全具备增强有机高性能纤维的基础条件。

3.1.2 烯碳材料的增强机理

烯碳材料改性有机高性能纤维从本质上可看作纳米/聚合物复合材料的一种，其机理与纳米材料/聚合物复合材料类似，而与传统宏观复合材料不尽相同。Wagner等人^{106,107}讨论了纳米材料/聚合物复合材料是否可以看作是传统复合材料，他们认为：对于不同的聚合物基体，纳米材料/聚合物复合材料展现出不同的增强机理，既包含经典复

合材料增强机理，也存在纳米材料诱导聚合物结晶、取向的机理。因此，纳米材料/聚合物复合材料的增强机理需要具体问题具体分析。

经典复合材料增强理论是基于低模量基体和高模量纤维增强体发展而来，当对复合材料拉伸时，纤维增强体承担了大部分载荷，达到增强基体的效果。复合材料受到沿增强体方向的作用力时，载荷通常直接加载在基体上，再通过界面的剪切作用传递到增强体。不同于传统的连续纤维增强体，对于烯碳材料这一类长度有限且不连续的增强体而言，尺寸是影响应力传递效率的重要因素。Young等人¹⁰⁸引用了应力从基体传递到增强体上的剪切力作用模型，指出当复合材料受到轴向拉伸时，增强体中间部分形变大于边界部分，造成边界部分的界面剪切力大于中间部分(图4a)。同时，此模型引入了临界长度(l_c)的概念¹⁰⁹，定义为从增强体的边界到增强体上应变达到基体应变90%处

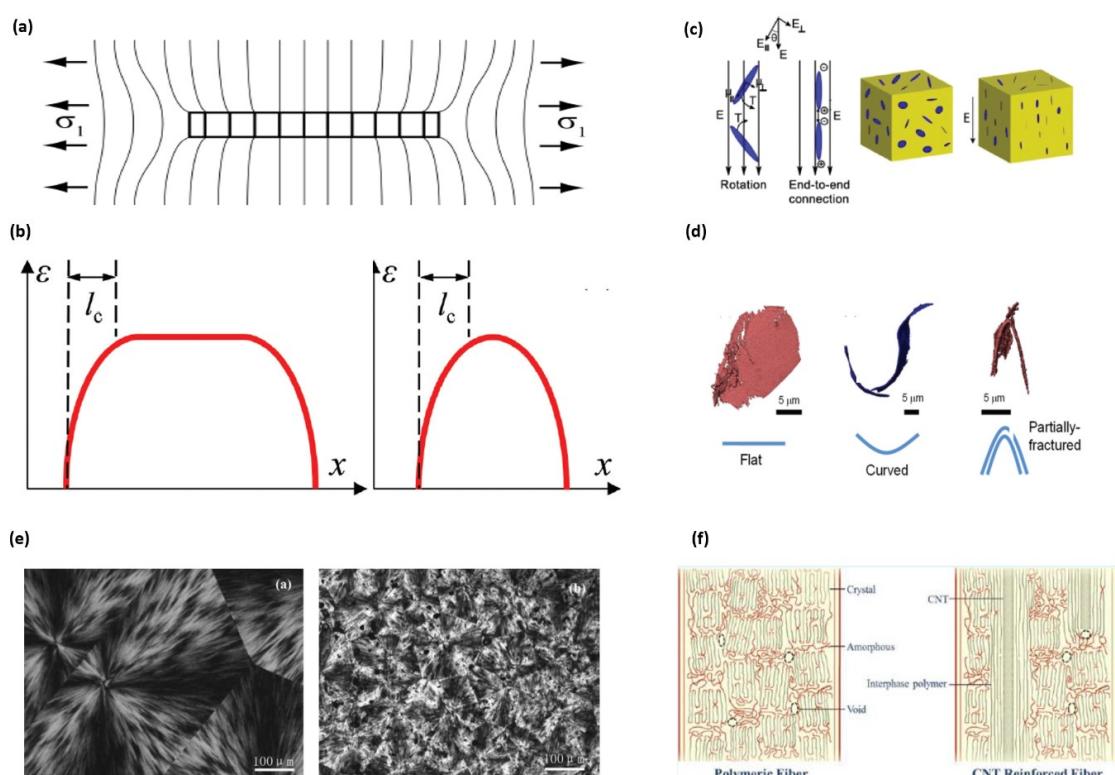


图 4 烯碳改性聚合物的力学增强机理

Fig. 4 Mechanisms of reinforcement of carbonene/polymer composites.

(a) Deformation patterns for a discontinuous nanoplatelet in a polymer matrix under stress¹⁰⁸. Adapted with permission from Ref. 108. Copyright 2018, Elsevier. (b) The strain distribution in a filler (either 1D or 2D) along the strain direction for various filler lengths¹⁰⁹. Adapted with permission from Ref. 109. Copyright 2010, John Wiley and Sons. (c) Random orientation of GNPs within an epoxy resin, oriented GNPs along within an epoxy resin¹¹⁴. Adapted with permission from Ref. 114. Copyright 2015, Elsevier. (d) The taxonomy of individual GNP flakes as obtained from X-ray computed tomography in an epoxy/GNP composite⁸¹. Adapted with permission from Ref. 81. Copyright 2019, Elsevier. (e) POM images of neat PLLA and its nanocomposites¹². Adapted with permission from Ref. 12. Copyright 2012, Elsevier. (f) Template effect of CNT in polymer¹²⁶.

Adapted with permission from Ref. 126. Copyright 2014, American Chemical Society.

的距离(图4b)。当增强体的尺寸达到的10倍以上时,由应变分布可知增强体上大部分区域可以有效的承担应力,使增强体产生了与基体相同的形变,从而获得良好的增强效果。随着尺寸的减小,尤其是当尺寸小于 l_c 时,增强体无法产生与基体相同的形变,造成复合界面被破坏,因此很难达到增强效果。这一模型与Riggleman等人¹¹⁰对纳米复合材料的增强效果模拟结果相吻合。烯碳材料领域也有类似研究,Ramasubramaniam等人¹¹¹通过MD模拟研究了石墨烯的尺寸对石墨烯/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料力学性能的影响,结果表明大尺寸的石墨烯可以获得更高的力学性能。然而在实际应用中,小尺寸纳米增强体有时候反而能够达到更好的增强效果。Slipenyuk等人¹¹²研究了SiC纳米颗粒增强铝合金复合材料,研究结果表明减小尺寸的纳米颗粒能够获得更高的力学性能。对于烯碳材料,Allaoui等人¹¹³的研究发现MWCNT的长度从50 μm减小到10 μm后,MWCNT/环氧树脂复合材料的模量和强度分别提高了35%和28%。其原因是小尺寸的MWCNT具有更好的分散性,避免了大尺寸团聚体的形成,造成增强体力学性能下降。因此,在复合材料设计时,需同时兼顾尺寸效应及分散性对复合材料力学性能的影响。

烯碳材料与聚合物形成高强度界面可以有效提升应力传递效率。Salavagione等人⁸³对比了共价键和非共价键连接的RGO/PVC复合材料及纯PVC的力学性能,发现只有通过共价键形成高强度界面才能使复合材料达到增强的效果。此外,烯碳材料在复合材料中的排列方式对复合增强效果也有一定影响,通常烯碳材料沿受力方向排列会使复合材料在该方向的抗拉性能明显提升(图4c)¹¹⁴。而实际情况下,烯碳材料在聚合物中可呈平铺、弯曲、折叠等状态(图4d)⁸¹,不同的状态对复合材料的力学性能影响并没有统一结论。一些人认为,平铺的结构能够增加烯碳材料与聚合物基体的相互作用面积,因而有助于提升复合材料的强度。但另一些研究者则有不同观点,Ramanathan等人¹¹⁵认为带有褶皱的石墨烯能够与基体形成互锁结构,进而构筑更高强度的界面,因而具有更好的增强效果。值得一提的是,波浪状的碳纳米管并不能像褶皱的石墨烯一样具有更高的增强效果,其原因是碳纳米管的一维结构无法与基体形成有效的互锁,而褶皱会造成其整体模量的下降^{116–118}。

烯碳材料对聚合物的增强作用除了承担载荷外,还会在一定程度上诱导聚合物分子链的排列和取向,这一特性是烯碳/聚合物复合材料与传统

复合材料最显著的区别。有机高性能纤维乃至大部分聚合物纤维普遍具有结晶性和取向性,烯碳材料的添加会诱导或改变其原本的结晶、取向结构。烯碳材料具有成核特性和模板特性,可诱导周围聚合物分子链沿其表面有序排列,提高聚合物分子链的规整度,加快聚合物结晶速度并提高结晶度¹¹⁹。Lee等人¹²⁰的研究报导了在PP中添加1%的SWCNT后,PP的晶核数量明显增加,其球晶半径由400 μm降至20 μm。更多研究表明,碳纳米管诱导成核的特性在PVA、PE、PA、PET等高分子材料中也有很明显体现^{121–124}。对于有机高性能纤维,Yeh等人¹²⁵报导了随着CNT的添加量由0% (w)增加到0.005% (w)时,UHMWPE纤维的结晶度由68%提高到76.8%,拉伸模量提高了约100%。Gao等人⁷¹发现CNT的添加使UHMWPE结晶温度提高了5 °C,结晶温度的升高表明CNT促进了UHMWPE成核,证明了其具备诱导结晶的特性,复合纤维拉伸强度较纯UHMWPE提高了23%。

碳纳米管诱导其周围的高分子链沿着碳纳米管的方向整齐的排列,也可提高聚合物材料的取向(图4f)¹²⁶。取向度的提升可在一定程度上增强高分子材料的性能,Barber等人¹²⁷报导了由于CNT的模板效应提高了CNT周围聚合物的取向度,CNT/PEB复合材料中CNT周围PEB的性能显著高于其他地方PEB的性能。同样现象在CNT改性PE、PP等有机纤维中也被报导过^{120,124}。

石墨烯也被证实在有机高性能纤维以及其他高分子材料中具有明显的成核及模板作用。Qiu等人¹²发现石墨烯的添加明显增加了聚乳酸(PLA)结晶时的成核密度(图4e)。Zhu等人¹²⁸发现2% (w)石墨烯的添加使PPS纤维的结晶度由52%提高到60%,结晶温度提高了6.4 °C。Li等人⁸发现rGO加速了PVA的结晶,加速的效果随着rGO尺寸的减小明显增加。Shi等人¹²⁹报导了在1.5% (w)的石墨烯添加量下,PBT除了结晶速度显著提升外,结晶度也提高了13%。Fina等人¹³⁰将rGO加入到PBT材料中,观察到了rGO诱导PBT分子链平行于rGO平面取向的效应,并且这种效应在rGO结构缺陷减小时更加明显。

总体来说,烯碳材料对聚合物纤维的增强机理主要包括以下两个方面:(1)烯碳材料作为增强体承担载荷,达到增强的目的;(2)烯碳材料通过自身的诱导成核和模板效应,提高聚合物分子链的结晶和取向,进而提升纤维整体性能。该机理对于自身就具有较高结晶度和取向度的有机高性能纤维同样适用,因而可以用来指导烯碳材料改性

表 2 烯碳材料改性有机高性能纤维力学性能

Table 2 Mechanical properties of carbonene materials modified high-performance polymer fibers.

	Addition (w%)	Modulus (GPa)	Improvement (%)	Strength (GPa)	Improvement (%)	Preparation	Ref.
Aramid							
G/PPTA	1			0.06	300	Mixture	131
CNT/PPTA		163.5	-2.6	2.31	19.1	Simulation	132
GO/PPTA	3.5	129	4.0	3.85	8.5	Coating	133
PBO							
CNT/PBO	5	156	13.0	3.2	23.1	Mixture	18
	10	167	21.0	4.2	61.5		
CNT/PBO	1	95.16	76	1.56	38	In situ	134
CNT/PBO	0.54	99.8	11.1	1.51	23.8	In situ	76
G/PBO	1.5	145	39.4	3.4	54.5	In situ	134
G/PBO	0.2	94.9	178.3	2.34	81.4	In situ	135
PI							
SWCNT/PI	1	3.2	45.4	0.105	0	Mixture	136
G/PI	0.8	123	123	2.5	60	In situ	137
PIP							
MWCNT/PIP				6.56	-3	Coating	138
UHMWPE							
MWCNT/UHMWPE	5	136.8	11.6	4.17	18.8	Mixture	71

有机高性能纤维的结构设计及制备方法。

3.1.3 烯碳材料改性有机高性能纤维的力学性能

表2列举了当前烯碳材料改性有机高性能纤维的力学性能研究进展^{18,71,76,131-138}, 可以看出烯碳材料的添加可普遍达到增强传统有机高性能纤维的效果。但是由于制备条件不同, 各项研究中同种类纤维的力学性能存在较大差异。只有Huang¹⁸和Liang¹³³等人制备的PPTA和PBO纤维本身强度3.5 GPa和2.5 GPa, 模量120 GPa和150 GPa, 与商品级PPTA和PBO纤维的性能具有一定可比性。不可否认, 在有机高性能纤维制备方面, 实验室的工艺及装备与工厂确实有一定差距, 因而导致对照试验中未改性的纤维性能普遍较低, 烯碳材料的添加体现了积极的作用。但对于商品级的有机高性能纤维, 其自身结晶和取向性较好, 如何在此基础上实现力学性能的进一步提升, 如何最大化发挥烯碳材料的优势, 是未来烯碳材料改性有机高性能纤维研究的重大挑战。

3.2 电学性能

如前所述, 烯碳材料具有优异的导电性能, 因此可作为添加剂用于提升聚合物的导电性。烯碳材料增强聚合物导电性的机理可以通过渗流理论来描述: 当烯碳材料的含量小于临界值时, 在聚合物中呈分散状态, 没有相互作用, 含量的变化对导电性无明显影响。当烯碳材料的含量超过临界值时, 则会互相搭接形成导电通路(图5a, b)^{139,140},

聚合物的导电性会大幅提升, 这个临界值称为渗流阈值。在烯碳材料含量超过该值后, 聚合物导电性随添加量的增加缓慢提升¹⁴¹。图5c¹⁴²和图5d¹⁴⁰展示了烯碳改性聚合物材料的导电性随烯碳材料添加量变化的趋势, 图中可观察到明显的渗流阈值。

Liu等人¹⁴³通过轴向切割多壁碳纳米管的方式, 制备了碳纳米管和石墨烯混合物。研究表明这种混合物可以更容易在有机聚合物内部形成导电通路, 制备的CNT/G改性PI纳米纤维膜在烯碳材料添加量达到1% (w)时获得明显的导电性, 达到 $8.3 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。Chen等人¹⁴⁴通过表面涂覆的方法分别将rGO附着在芳纶和UHMWPE纤维表面, 制备的改性纤维电导率达到了可用于电子产品的标准。由于影响烯碳材料导电网络形成因素的复杂性和多样性, 例如: 烯碳材料的尺寸、形状及在基体中的分布状况、界面结合方式等对渗流网络都有很大影响, 因此, 目前渗流理论只能描述部分体系的规律, 对于有机高性能纤维的适用条件仍有待进一步研究。

此外, 在纤维的制备过程中, 烯碳材料会随着纤维被拉伸而获得取向。对于碳纳米管这种一维的纳米碳材料, 取向过程可造成改性纤维导电性的下降。Winey等人¹⁴⁵报导了SWCNT改性PMMA纤维的电导率远低于相同添加量下SWCNT/PMMA复合块状材料的电导率。Pötschke等人¹⁴⁶报导了

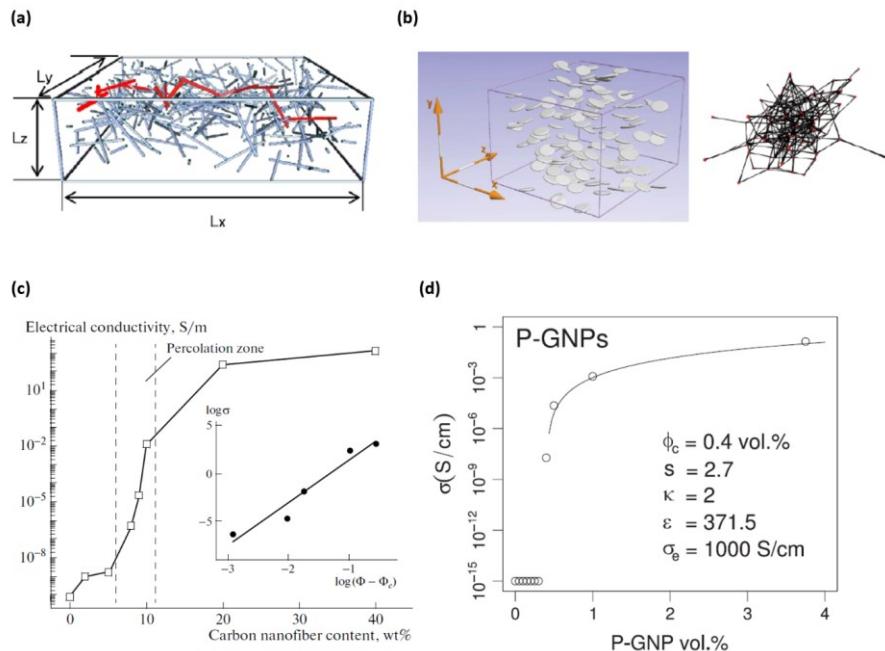


图 5 烯碳/聚合物复合材料导电机理

Fig. 5 Electric conductivity mechanisms of carbon/polymer composites.

(a) Schematic view of a representative 3D element with randomly dispersed CNTs¹³⁹. Adapted with permission from Ref. 139. Copyright 2008, Taylor & Francis Group. (b) Schematically simulated visualization of particle distribution in a graphene-polymer nanocomposite and graph/network representation of the actual nanocomposite¹⁴⁰. Adapted with permission from Ref. 140. Copyright 2014, Taylor & Francis Group. (c) Electrical conductivity of CNF-PI films as a function of the weight fraction of CNFs¹⁴². Adapted with permission from Ref. 142. Copyright 2014, Springer Nature. (d) Electrical conductivity of GNP filled PMMA nanocomposites as a function of volume¹⁴⁰. Adapted with permission from Ref. 140.

Copyright 2014, Taylor & Francis Group.

MWCNT (2% (w))改性PC纤维基本无导电性，而MWCNT/PC (2% (w))复合块体材料的电导率可达到 $0.18 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。Kumar等人¹²⁶指出碳纳米管的过度取向可能会造成传导通路的破坏，成为造成导电性能下降的主要原因。

3.3 热学性能

烯碳材料本身具有良好的导热性，可以作为提高聚合物导热性的填料。与导电性增强机理相似，在添加量达到阈值后，烯碳材料可以在聚合物中形成导热网络，大幅提升聚合物的导热性能。Zhang等人⁹⁷报导了石墨烯/UHMWPE复合材料的导热性在4.3% (体积分数)石墨烯添加量下能大幅提升，并在21.4% (体积分数)添加量下提高到纯UHMWPE的9倍。烯碳材料与聚合物间形成高强界面可减少热阻，优化导热网络。Yang等人⁹⁸报导了共价键连接的石墨烯改性PI薄膜比非共价键连接的改性薄膜具有更高的导热性，其原因可归结于共价键提高了石墨烯和PI间的热传导效率。此外，对于烯碳材料改性聚合物纤维而言，烯碳材料诱导取向和结晶结晶的作用也能进一步减小热阻，提升纤维轴向热导率¹²⁶。

另一方面，烯碳材料可提高聚合物的热稳定性，其原因可归结于烯碳材料提高了聚合物的结晶度，并且阻碍了聚合物分子链在高温下的运动，以此维持结晶结构的稳定^{147,148}。在本身就具有高结晶度的有机高性能纤维中添加烯碳材料，也可观察到热稳定性的提升。在Zhang等人¹⁴⁹的研究中，0.8% (w)的碳纳米管就可使UHMWPE纤维的热分解温度由420 °C提高到450 °C。Xiang等人¹⁵⁰发现1% (w)的MWCNT添加可使PPS纤维的熔点小幅提升，并且热分解温度由480.5 °C提高到483.4 °C。Zhu等人¹²⁸制备的G (1% (w))改性PPS纤维的熔点较纯PPS纤维有小幅提升，热分解温度由460.7 °C提高到472.2 °C。Zhuang等人⁷⁶发现，0.54% (w)的MWCNT添加量可使PBO纤维热分解温度由627 °C提升到645 °C。Huang等人¹⁸将石墨烯添加入PBO纤维，发现包含1% (w)石墨烯的复合纤维热分解温度达到539.7 °C，比纯PBO提高了56.9 °C。

3.4 其他性能

烯碳材料还可赋予传统有机高性能纤维力、电、热以外的性能，弥补其在实际应用中的短板。

Liang等人¹³³将氧化石墨烯通过表面涂覆的方式与对位芳纶复合，石墨烯在芳纶外形成保护层，制备的改性纤维具有明显提升的耐紫外性能。Xiang等人¹⁴⁹报导了MWCNT改性PPS纤维具有更高的光稳定性，光照老化速度只有纯PPS纤维的一半。Bao等人¹⁵¹发现将UHMWPE纤维表面涂覆CNT，其弯曲模量提高了47%。Cai等人¹⁵²发现将CNT加入PI中，可显著提升其摩擦性能，30% (w)添加量下摩擦系数降低30%，磨损测试中的磨损量减少80%。

4 应用

4.1 高性能化应用

4.1.1 结构材料

有机高性能纤维因为其轻质高强的特性，是结构轻量化的首选材料，也是极端服役环境不可替代的材料。烯碳材料的添加不仅有利于提升传统有机高性能纤维的力学性能，对于对位芳纶、PBO、PPS等纤维来说，烯碳材料的添加还可以弥补其耐紫外、耐光老化性等方面的短板，从而延长其服役时间。此外，烯碳材料改性有机高性能纤维也具有更出色的表面性能，应用于织物复合材料时，烯碳材料的添加可增强复合材料中纤维与基体间的相互作用，达到优化纤维与基体间应力传递的目的，实现复合材料整体力学性能的提升。烯碳材料改性有机高性能纤维未来将作为主、次要承重部件应用于防护装甲、火箭、军用载具、海底缆绳等特种、高端领域，并具有比传统有机高性能纤维更出色的表现。

4.1.2 耐高温材料

间位芳纶(PMIA)、聚酰亚胺、聚苯硫醚等有机高性能纤维具有出色的热稳定性，已被广泛用于防护、能源等领域。烯碳材料的添加在提高这些材料力学性能的同时，进一步提升其热稳定性。Hu等人¹⁵³报导了G/CNT混合物改性PMIA薄膜在2% (w) 烯碳材料添加量下，强度提高了22.6%的同时，导热系数达到 $7.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Qiu等人¹⁵⁴制备的MWCNT/PI复合材料在900 °C下的质量损失仅为18%。因此烯碳材料改性耐高温纤维可应用于消防服、高温过滤毡、隔热罩等各类阻燃和高温防护制品，并获得比传统有机耐高温纤维更好的防护效果。

4.1.3 润滑&耐摩擦材料

有机高性能纤维PTFE由于分子链具有螺旋结构，分子主链被氟包围，分子比较僵硬，分子间吸引力较弱，所以摩擦系数很小，常被用于各类摩

擦元件。烯碳材料的添加可以增强PTFE的力学性能，减少磨损。Chen团队¹⁵⁵报导了CNT的添加可显著降低PTFE材料的摩擦系数，制备的CNT/PTFE复合材料的摩擦系数在30% (w) CNT添加量下降至0.17，较纯PTFE下降15%。Wang等人¹⁵⁶报导了4% (w) 石墨烯添加量的G/PTFE复合材料在磨损实验中的磨损量仅为纯PTFE的2.4%。在此基础上制备的烯碳材料改性PTFE纤维也有望具备更高的耐摩擦性能，用于轴承、轴衬、方向舵等摩擦元件时可获得更佳的润滑效果和更长的使用寿命。

4.2 结构功能一体化应用

除了上述有机高性能纤维的应用之外，烯碳材料的添加还赋予其导电、导热等多功能性，从而为改性纤维在更多领域的应用奠定基础。Lutkenhaus团队^{157,158}报导了石墨烯、碳纳米管改性芳纶纳米纤维和还原氧化石墨烯改性芳纶纳米纤维用于超级电容器的应用前景。Choosri等人¹⁵⁹、Jiang等人¹⁶⁰报导了CNT/UHMWPE、G/PI复合材料在高性能柔性传感器的应用潜力。Liu¹⁶¹, Zhai¹⁶²和Xie¹⁶³等人报导了烯碳材料加入PI和UHMWPE时，可得到具有良好电磁屏蔽性能的改性材料，在此基础上制备的改性纤维有望制成电磁屏蔽布、屏蔽罩用于防辐射、国防等领域。Tenison等人¹⁶⁴报导了CNT的添加增强了UHMWPE耐摩擦性能和使用寿命，CNT改性UHMWPE纤维有望用于人造关节材料。Kumar等人¹⁶⁵报导了G/UHMWPE复合材料优异的导电性能和压阻特性，在弹性形变范围内，复合材料的电阻随形变量呈线性变化，超出弹性形变范围，电阻的变化也具备很高的灵敏度，因此在人工肌肉等领域有着巨大的应用潜力。

5 结论与展望

不同于普通的有机纤维，有机高性能纤维具有超高的取向度和结晶度，因此具备优异的力学性能以及耐高温、阻燃等特殊性能，被广泛用于各类尖端领域。然而人们对于高性能的追求是永恒的，对于有机高性能纤维而言，烯碳材料的添加可以增其长、补其短、赋其新，使现有有机高性能纤维的应用价值得到更好的发挥。

然而，目前烯碳材料改性有机高性能纤维的性能与其理论预测值还存在较大差距，烯碳材料的优异性能并不能完全传递到聚合物基体中。因此，科研工作者需要继续优化材料体系与改性纤维制备技术，以实现我国有机高性能纤维的高性能化、结构功能一体化的战略目标。在这个过程中，研究者需要重点关注：1) 烯碳材料制备技术，

烯碳材料作为重要的增强体，其制备及功能化过程中会产生难以修复的缺陷，尤其是功能化过程不可避免的会对烯碳材料的结构造成破坏，从而影响其本征性能，所以实现高品质烯碳材料的制备，以及设计合理功能化过程，是制备高性能改性纤维的重要前提；2) 烯碳材料的分散性，分散性是制约复合材料性能的关键因素，由于烯碳材料团聚体的性能远低于其在分散状态下的性能，且大尺寸的团聚体会破坏有机高性能纤维的自身的结晶结构，影响纤维可纺性，因此发展先进的烯碳材料分散技术至关重要；3) 界面结构的设计，烯碳材料与有机高性能纤维形成的界面结构也是影响烯碳材料优异性能传递的关键因素，需要结合纤维的应用目标，选择合理的改性方案，从而实现特定结构改性纤维的制备；4) 先进的装备与工艺，有机高性能纤维的优异性能除了源于其独特的分子结构，生产装备和制备工艺也是不可或缺的因素。烯碳材料的添加必定会对原有装备及工艺提出新的挑战，因此针对烯碳材料改性有机高性能纤维设计独特的生产装备并定制特定的工艺参数也极其重要。

前已述及，烯碳材料已经在增强有机高性能纤维方面展露出巨大潜力。各类研究中制备的烯碳材料改性有机高性能纤维已展现出一定的性能优势，除力学性能的提升之外，导电、导热、耐候性等也得到一定改善。虽然，烯碳材料的优异性能目前还无法完全传递到宏观的复合纤维中，但是我们相信，随着材料和工艺的持续优化，烯碳材料改性有机高性能纤维的研究将迎来里程碑式的进展，并作为具有轻质、高强、高模、高导电、高导热等优势于一体的新一代纤维在航空航天、国防军工、能源等领域发挥巨大的应用价值。

References

- (1) Zhu, M. F.; Zhou, Z. High Performance Fiber. China Railway Publishing House: Beijing, 2017, p. 1. [朱美芳, 刘哲. 高性能纤维. 北京: 中国铁道出版社, 2017: 1.]
- (2) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, 442 (7100), 282. doi: 10.1038/nature04969
- (3) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galotis, C. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35 (3), 357. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003
- (4) Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (20), 4613. doi: 10.1103/PhysRevLett.84.4613
- (5) Ren, Y.; Ren, L.; Li, J.; Lv, R.; Wei, L.; An, D.; Maqbool, M.; Bai, S.; Wong, C.-P. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, 199, 108340.
- doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108340
- (6) Fu, X.; Zhao, X.; Li, L.; Zhou, C.; Dong, X.; Wang, D.; Yang, G. *Composites Part C* **2020**, 2, 100043. doi: 10.1016/j.jcomc.2020.100043
- (7) Li, S.; Zhang, J.; Liu, M.; Wang, R.; Wu, L. *Polym. Bull.* **2020**, 78 (11), 6493. doi: 10.1007/s00289-020-03439-2
- (8) Lee, S.; Hong, J.-Y.; Jang, J. *Polym. Int.* **2013**, 62 (6), 901. doi: 10.1002/pi.4370
- (9) Liu, H.; Hou, L.; Peng, W.; Zhang, Q.; Zhang, X. *J. Mater. Sci.* **2012**, 47 (23), 8052. doi: 10.1007/s10853-012-6695-5
- (10) Han, P.; Fan, J.; Jing, M.; Zhu, L.; Shen, X.; Pan, T. *J. Compos. Mater.* **2014**, 48 (6), 659. doi: 10.1177/0021998313476526
- (11) Fim, F. de C.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128 (5), 2630. doi: 10.1002/app.38317
- (12) Wang, H.; Qiu, Z. *Thermochim. Acta* **2012**, 527, 40. doi: 10.1016/j.tca.2011.10.004
- (13) Morales-Zamudio, L.; Lozano, T.; Caballero-Briones, F.; Zamudio, M. A. M.; Angeles-San Martin, M. E.; de Lira-Gomez, P.; Martinez-Colunga, G.; Rodriguez-Gonzalez, F.; Neira, G.; Sanchez-Valdes, S. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, 261, 124180. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124180
- (14) Bansal, S. A.; Singh, S.; Srivastava, A.; Singh, A. P.; Kumar, S. *Polymer* **2021**, 213, 123195. doi: 10.1016/j.polymer.2020.123195
- (15) Kim, H.; Kobayashi, S.; AbdurRahim, M. A.; Zhang, M. J.; Khusainova, A.; Hillmyer, M. A.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Polymer* **2011**, 52 (8), 1837. doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.017
- (16) Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. *Polymer* **2011**, 52 (18), 4001. doi: 10.1016/j.polymer.2011.06.045
- (17) Yu, W.; Zhang, X.; Gao, X.; Liu, H.; Zhang, X. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55 (21), 8940. doi: 10.1007/s10853-020-04652-0
- (18) Li, J.; Chen, X.; Li, X.; Cao, H.; Yu, H.; Huang, Y. *Polym. Int.* **2006**, 55 (4), 456. doi: 10.1002/pi.1998
- (19) Bahrami, H.; Ramazani S. A., A.; Kheradmand, A.; Shafeiee, M.; Baniasadi, H. *Adv. Polym. Technol.* **2015**, 34 (4), 21508. doi: 10.1002/adv.21508
- (20) Li, C.; Li, Z.; Cao, L.; Cheng, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (41), 10860. doi: 10.1021/acs.iecr.6b01706
- (21) El Achaby, M.; Qaiss, A. *Mater. Des.* **2013**, 44, 81. doi: 10.1016/j.matdes.2012.07.065
- (22) Tai, Z.; Chen, Y.; An, Y.; Yan, X.; Xue, Q. *Tribol. Lett.* **2012**, 46 (1), 55. doi: 10.1007/s11249-012-9919-6
- (23) Korayem, A. H.; Barati, M. R.; Chen, S. J.; Simon, G. P.; Zhao, X. L.; Duan, W. H. *Powder Technol.* **2015**, 284, 541. doi: 10.1016/j.powtec.2015.07.023
- (24) Yuan, W.; Che, J.; Chan-Park, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, 23 (18),

4149. doi: 10.1021/cm200909x
- (25) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir* **2008**, *24* (19), 10560. doi: 10.1021/la801744a
- (26) Tang, L.-C.; Wan, Y.-J.; Yan, D.; Pei, Y.-B.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q. *Carbon* **2013**, *60*, 16. doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.050
- (27) Jing, G.; Ye, Z.; Li, C.; Cui, J.; Wang, S.; Cheng, X. *New Carbon Mater.* **2019**, *34* (6), 569. doi: 10.1016/S1872-5805(19)60032-6
- (28) Jargalsaikhan, B.; Bor, A.; Lee, J.; Choi, H. *Adv. Powder Technol.* **2020**, *31* (5), 1957. doi: 10.1016/j.apt.2020.02.031
- (29) Krause, B.; Villmow, T.; Boldt, R.; Mende, M.; Petzold, G.; Pötschke, P. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71* (8), 1145. doi: 10.1016/j.compscitech.2011.04.004
- (30) Zhou, L.; Zhang, H.; Zhang, H.; Zhang, Z. *Particuology* **2013**, *11* (4), 441. doi: 10.1016/j.partic.2013.01.001
- (31) Janowska, I.; Chizari, K.; Ersen, O.; Zafeiratos, S.; Soubane, D.; Costa, V. D.; Speisser, V.; Boeglin, C.; Houllé, M.; Bégin, D.; *et al.* *Nano Res.* **2010**, *3* (2), 126. doi: 10.1007/s12274-010-1017-1
- (32) Zhang, S.-P.; Liu, B.; Li, C.-Y.; Chen, W.; Yao, Z.-J.; Yao, D.-T.; Yu, R.-B.; Song, H.-O. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25* (2), 355. doi: 10.1016/j.cclet.2013.11.018
- (33) Zhang, Q.; Li, Q.-L.; Xiang, S.; Wang, Y.; Wang, C.; Jiang, W.; Zhou, H.; Yang, Y.-W.; Tang, J. *Polymer* **2014**, *55* (23), 6044. doi: 10.1016/j.polymer.2014.09.049
- (34) Peng, K.; Wang, K.; Hsu, K.; Liu, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52* (11), 1588. doi: 10.1002/pola.27154
- (35) Lee, D.; Choi, M.-C.; Ha, C.-S. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50* (8), 1611. doi: 10.1002/pola.25932
- (36) Lee, C.-H.; Yun, J.-M.; Lee, S.; Jo, S. M.; Yoo, S. J.; Cho, E. A.; Khil, M.-S.; Joh, H.-I. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *59*, 145. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.07.015
- (37) Xing, M.; Fang, W.; Yang, X.; Tian, B.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (50), 6637. doi: 10.1039/C4CC01341G
- (38) Hadad, C.; Ke, X.; Carraro, M.; Sartorel, A.; Bittencourt, C.; Van Tendeloo, G.; Bonchio, M.; Quintana, M.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (7), 885. doi: 10.1039/C3CC47056C
- (39) Daukiya, L.; Mattioli, C.; Aubel, D.; Hajjar-Garreau, S.; Vonau, F.; Denys, E.; Reiter, G.; Fransson, J.; Perrin, E.; Bocquet, M.-L.; *et al.* *ACS Nano* **2017**, *11* (1), 627. doi: 10.1021/acsnano.6b06913
- (40) Giofrè, S.; Tiecco, M.; Celesti, C.; Patanè, S.; Triolo, C.; Gulino, A.; Spitaleri, L.; Scalese, S.; Scuderi, M.; Iannazzo, D. *Nanomaterials* **2020**, *10* (12), 2549. doi: 10.3390/nano10122549
- (41) Liras, M.; García, O.; Quijada-Garrido, I.; Ellis, G.; Salavagione, H. *J. J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (9), 1723. doi: 10.1039/c3tc32136c
- (42) Zhang, J.; Wang, W.; Peng, H.; Qian, J.; Ou, E.; Xu, W. *J. Iran Chem. Soc.* **2017**, *14* (1), 89. doi: 10.1007/s13738-016-0960-5
- (43) Zhang, J.; Hu, K.; Ouyang, Q.; Gui, Q.; Chen, X. *Front. Mater. Sci.* **2020**, *14* (2), 198. doi: 10.1007/s11706-020-0501-0
- (44) Seo, J.-M.; Baek, J.-B. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (93), 14651. doi: 10.1039/C4CC07173E
- (45) Englert, J. M.; Dotzer, C.; Yang, G.; Schmid, M.; Papp, C.; Gottfried, J. M.; Steinrück, H.-P.; Spiecker, E.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (4), 279. doi: 10.1038/nchem.1010
- (46) Dasler, D.; Schäfer, R. A.; Minameyer, M. B.; Hitzenberger, J. F.; Hauke, F.; Drewello, T.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11760. doi: 10.1021/jacs.7b04122
- (47) Englert, J. M.; Vecera, P.; Knirsch, K. C.; Schäfer, R. A.; Hauke, F.; Hirsch, A. *ACS Nano* **2013**, *7* (6), 5472. doi: 10.1021/nn401481h
- (48) Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Schrote, K. E.; Wilson, H. K.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H. *Carbon* **2011**, *49* (1), 24. doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.034
- (49) Yan, X.; Tay, B. K.; Yang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (51), 25844. doi: 10.1021/jp065434g
- (50) Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Tzitzios, V.; Boukos, N.; Herrera, R.; Giannelis, E. P. *Small* **2006**, *2* (10), 1188. doi: 10.1002/smll.200600221
- (51) Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; *et al.* *J. Mater. Res.* **1998**, *13* (9), 2423. doi: 10.1557/JMR.1998.0337
- (52) Li, Y.; Duan, Q.; Li, Y.; Hu, Z.; Li, J.; Song, Y.; Huang, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 86245. doi: 10.1039/C6RA16541A
- (53) Paiva, M. C.; Zhou, B.; Fernando, K. A. S.; Lin, Y.; Kennedy, J. M.; Sun, Y.-P. *Carbon* **2004**, *42* (14), 2849. doi: 10.1016/j.carbon.2004.06.031
- (54) Mata, D.; Amaral, M.; Fernandes, A. J. S.; Colaço, B.; Gama, A.; Paiva, M. C.; Gomes, P. S.; Silva, R. F.; Fernandes, M. H. *Nanoscale* **2015**, *7* (20), 9238. doi: 10.1039/C5NR01829C
- (55) Gobbo, P.; Biesinger, M. C.; Workentin, M. S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (27), 2831. doi: 10.1039/c3cc00050h
- (56) Qi, X.; Pu, K.-Y.; Li, H.; Zhou, X.; Wu, S.; Fan, Q.-L.; Liu, B.; Boey, F.; Huang, W.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (49), 9426. doi: 10.1002/anie.201004497
- (57) Mao, L.; Li, Y.; Chi, C.; On Chan, H. S.; Wu, J. *Nano Energy* **2014**, *6*, 119. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.03.018
- (58) Sampath, S.; Basuray, A. N.; Hartlieb, K. J.; Aytun, T.; Stupp, S. I.; Stoddart, J. F. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (19), 2740. doi: 10.1002/adma.201205157
- (59) Parviz, D.; Das, S.; Ahmed, H. S. T.; Irin, F.; Bhattacharia, S.; Green, M. J. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 8857. doi: 10.1021/nn302784m
- (60) Yoon, W.; Lee, Y.; Jang, H.; Jang, M.; Kim, J. S.; Lee, H. S.; Im, S.; Boo, D. W.; Park, J.; Ju, S.-Y. *Carbon* **2015**, *81*, 629. doi: 10.1016/j.carbon.2014.09.097

- (61) Geng, J.; Jung, H.-T. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (18), 8227. doi: 10.1021/jp1008779
- (62) Das, S.; Irin, F.; Tanvir Ahmed, H. S.; Cortinas, A. B.; Wajid, A. S.; Parviz, D.; Jankowski, A. F.; Kato, M.; Green, M. J. *Polymer* **2012**, *53* (12), 2485. doi: 10.1016/j.polymer.2012.03.012
- (63) Ghosh, A.; Rao, K. V.; Voggu, R.; George, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *488* (4–6), 19. doi: 10.1016/j.cplett.2010.02.021
- (64) Wojcik, A.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2010**, *4* (11), 6697. doi: 10.1021/nn102185q
- (65) Chang, H.; Wang, G.; Yang, A.; Tao, X.; Liu, X.; Shen, Y.; Zheng, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (17), 2893. doi: 10.1002/adfm.201000900
- (66) Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4031. doi: 10.1021/nl902200b
- (67) Ayán-Varela, M.; Paredes, J. I.; Guardia, L.; Villar-Rodil, S.; Munuera, J. M.; Díaz-González, M.; Fernández-Sánchez, C.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (19), 10293. doi: 10.1021/acsami.5b00910
- (68) Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (21), 6592. doi: 10.1021/cm801932u
- (69) Kou, L.; Gao, C. *Nanoscale* **2011**, *3* (2), 519. doi: 10.1039/C0NR00609B
- (70) Alam, F.; Choosri, M.; Gupta, T. K.; Varadarajan, K. M.; Choi, D.; Kumar, S. *Mater. Sci. Eng. B* **2019**, *241*, 82. doi: 10.1016/j.mseb.2019.02.011
- (71) Ruan, S.; Gao, P.; Yu, T. X. *Polymer* **2006**, *47* (5), 1604. doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.020
- (72) Oh, H.; Kim, Y.; Kim, J. *Org. Electron.* **2020**, *85*, e105877. doi: 10.1016/j.orgel.2020.105877
- (73) Das, S.; Wajid, A. S.; Shelburne, J. L.; Liao, Y.-C.; Green, M. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (6), 1844. doi: 10.1021/am1011436
- (74) Kumar, S.; Dang, T. D.; Arnold, F. E.; Bhattacharyya, A. R.; Min, B. G.; Zhang, X.; Vaia, R. A.; Park, C.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; et al. *Macromolecules* **2002**, *35* (24), 9039. doi: 10.1021/ma0205055
- (75) Kim, H.-S.; Myung, S. J.; Jung, R.; Jin, H.-J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *492* (1), 20. doi: 10.1080/15421400802333279
- (76) Zhou, C.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhuang, Q.; Han, Z. *Polymer* **2008**, *49* (10), 2520. doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.003
- (77) Li, N.; Hu, Z.; Huang, Y. *Polym. Compos.* **2018**, *39* (8), 2969. doi: 10.1002/pc.24299
- (78) Wang, C.; Lan, Y.; Yu, W.; Li, X.; Qian, Y.; Liu, H. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *362*, 11. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.201
- (79) Hu, N.; Wei, L.; Wang, Y.; Gao, R.; Chai, J.; Yang, Z.; Kong, E. S.-W.; Zhang, Y. *J. Nanosci. Nanotech.* **2012**, *12* (1), 173. doi: 10.1166/jnn.2012.5144
- (80) Liu, Z.; Zhou, H.; Huang, Z.; Wang, W.; Zeng, F.; Kuang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (10), 3454. doi: 10.1039/c3ta01162c
- (81) Li, Z.; Slater, T. J. A.; Ma, X.; Yu, Y.; Young, R. J.; Burnett, T. L. *Carbon* **2019**, *142*, 99. doi: 10.1016/j.carbon.2018.10.043
- (82) Chatterjee, S.; Nüesch, F. A.; Chu, B. T. T. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *557*, 92. doi: 10.1016/j.cplett.2012.11.091
- (83) Salavagione, H. J.; Martínez, G. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2685. doi: 10.1021/ma102932c
- (84) Cao, C.; Peng, J.; Liang, X.; Saiz, E.; Wolf, S. E.; Wagner, H. D.; Jiang, L.; Cheng, Q. *Composites Part A* **2021**, *140*, 106161. doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106161
- (85) Xiang, C.; Lu, W.; Zhu, Y.; Sun, Z.; Yan, Z.; Hwang, C.-C.; Tour, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (1), 131. doi: 10.1021/am201153b
- (86) Hao, X. Y.; Hua, X. Y.; Lu, J.; Gai, G. S.; Kong, X. M. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *454*, 67. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.454.67
- (87) Gong, X.; Liu, Y.; Wang, Y.; Xie, Z.; Dong, Q.; Dong, M.; Liu, H.; Shao, Q.; Lu, N.; Murugadoss, V.; et al. *Polymer* **2019**, *168*, 131. doi: 10.1016/j.polymer.2019.02.021
- (88) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321* (5887), 385. doi: 10.1126/science.1157996
- (89) Ruiz-Vargas, C. S.; Zhuang, H. L.; Huang, P. Y.; van der Zande, A. M.; Garg, S.; McEuen, P. L.; Muller, D. A.; Hennig, R. G.; Park, J. *Nano Lett.* **2011**, *11* (6), 2259. doi: 10.1021/nl200429f
- (90) Nicholl, R. J. T.; Conley, H. J.; Lavrik, N. V.; Vlassiouk, I.; Puzyrev, Y. S.; Sreenivas, V. P.; Pantelides, S. T.; Bolotin, K. I. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8789. doi: 10.1038/ncomms9789
- (91) Zandiashbar, A.; Lee, G.-H.; An, S. J.; Lee, S.; Mathew, N.; Terrones, M.; Hayashi, T.; Picu, C. R.; Hone, J.; Koratkar, N. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3186. doi: 10.1038/ncomms4186
- (92) Zhang, Y. Y.; Gu, Y. T. *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *71*, 197. doi: 10.1016/j.commatsci.2013.01.032
- (93) Salvetat, J.-P.; Briggs, G.; Bonard, J.-M.; Bacsa, R.; Kulik, A.; Stöckli, T.; Burnham, N.; Forró, L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (5), 944. doi: 10.1103/PhysRevLett.82.944
- (94) Robertson, D. H.; Brenner, D. W.; Mintmire, J. W. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (21), 12592. doi: 10.1103/PhysRevB.45.12592
- (95) Lu, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (7), 1297. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1297
- (96) Cornwell, C. F.; Wille, L. T. *Solid State Commun.* **1997**, *101* (8), 555. doi: 10.1016/S0038-1098(96)00742-9
- (97) Gu, J.; Li, N.; Tian, L.; Lv, Z.; Zhang, Q. *RSC Adv.* **2015**, *5* (46), 36334. doi: 10.1039/C5RA03284A
- (98) Wu, X.; Li, H.; Cheng, K.; Qiu, H.; Yang, J. *Nanoscale* **2019**, *11* (17), 8219. doi: 10.1039/C9NR02117E
- (99) Ogata, S.; Shibutani, Y. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (16), 165409.

- doi: 10.1103/PhysRevB.68.165409
- (100) Dumitrică, T.; Belytschko, T.; Yakobson, B. I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (21), 9485. doi: 10.1063/1.1577540
- (101) Samsonidze, G. G.; Samsonidze, G. G.; Yakobson, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (6), 065501. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.065501
- (102) Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W. *Microsc. Microanal.* **1997**, *3* (S2), 393. doi: 10.1017/S1431927600008850
- (103) Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science* **1997**, *277* (5334), 1971. doi: 10.1126/science.277.5334.1971
- (104) Yu, M.-F.; Files, B. S.; Areppalli, S.; Ruoff, R. S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (24), 5552. doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5552
- (105) Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Yianilos, P. N.; Treacy, M. M. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (20), 14013. doi: 10.1103/PhysRevB.58.14013
- (106) Wagner, H. D.; Lourie, O.; Feldman, Y.; Tenne, R. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72* (2), 188. doi: 10.1063/1.120680
- (107) Marom, G.; Daniel Wagner, H. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (14), 8357. doi: 10.1007/s10853-017-1113-7
- (108) Young, R. J.; Liu, M.; Kinloch, I. A.; Li, S.; Zhao, X.; Vallés, C.; Papageorgiou, D. G. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *154*, 110. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.11.007
- (109) Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (24), 2694. doi: 10.1002/adma.200904264
- (110) Chao, H.; Riggelman, R. A. *Polymer* **2013**, *54* (19), 5222. doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.018
- (111) Lu, C.-T.; Weerasinghe, A.; Maroudas, D.; Ramasubramaniam, A. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 31735. doi: 10.1038/srep31735
- (112) Slipenyuk, A.; Kuprin, V.; Milman, Y.; Spowart, J. E.; Miracle, D. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *381* (1–2), 165. doi: 10.1016/j.msea.2004.04.040
- (113) Bai, J. B.; Allaoui, A. *Composites Part A* **2003**, *34* (8), 689. doi: 10.1016/S1359-835X(03)00140-4
- (114) Wu, S.; Ladani, R. B.; Zhang, J.; Bafekrpour, E.; Ghorbani, K.; Mouritz, A. P.; Kinloch, A. J.; Wang, C. H. *Carbon* **2015**, *94*, 607. doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.026
- (115) Ramanathan, T.; Abdala, A. A.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Herrera-Alonso, M.; Piner, R. D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Chen, X.; Ruoff, R.; et al. *Nat. Nanotech.* **2008**, *3* (6), 327. doi: 10.1038/nano.2008.96
- (116) Liu, Y.; Wu, H.; Chen, G. *Polym. Compos.* **2016**, *37* (4), 1190. doi: 10.1002/pc.23283
- (117) Fisher, F. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (11), 1689. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00069-1
- (118) Bradshaw, R. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (11), 1705. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00070-8
- (119) Xu, J.-Z.; Chen, T.; Yang, C.-L.; Li, Z.-M.; Mao, Y.-M.; Zeng, B.-Q.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* **2010**, *43* (11), 5000. doi: 10.1021/ma100304n
- (120) Lee, G.-W.; Jagannathan, S.; Chae, H. G.; Minus, M. L.; Kumar, S. *Polymer* **2008**, *49* (7), 1831. doi: 10.1016/j.polymer.2008.02.029
- (121) Sandler, J. K. W.; Pegel, S.; Cadek, M.; Gojny, F.; van Es, M.; Lohmar, J.; Blau, W. J.; Schulte, K.; Windle, A. H.; Shaffer, M. S. P. *Polymer* **2004**, *45* (6), 2001. doi: 10.1016/j.polymer.2004.01.023
- (122) Probst, O.; Moore, E. M.; Resasco, D. E.; Grady, B. P. *Polymer* **2004**, *45* (13), 4437. doi: 10.1016/j.polymer.2004.04.031
- (123) Anand, K. A.; Jose, T. S.; Agarwal, U. S.; Sreekumar, T. V.; Banwari, B.; Joseph, R. *Inter. J. Polym. Mater.* **2010**, *59* (6), 438. doi: 10.1080/00914030903538587
- (124) Haggenmueller, R.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *Macromolecules* **2006**, *39* (8), 2964. doi: 10.1021/ma0527698
- (125) Yeh, J.-T.; Lai, Y.-C.; Liu, H.; Shu, Y.-C.; Huang, C.-Y.; Huang, K.-S.; Chen, K.-N. *Polym. Int.* **2011**, *60* (1), 59. doi: 10.1002/pi.2911
- (126) Liu, Y.; Kumar, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (9), 6069. doi: 10.1021/am405136s
- (127) Barber, A. H.; Cohen, S. R.; Wagner, H. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (23), 4140. doi: 10.1063/1.1579568
- (128) Hu, Z. X.; Meng, S.; Lu, Q. X.; Xiang, H. X.; Chen, Z. Y.; Wei, P.; Zhu, M. F. *Mater. Sci. Forum* **2017**, *898*, 2246. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.898.2246
- (129) Qian, P.; Zhang, Y.; Mao, H.; Wang, H.; Shi, H. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (5), 443. doi: 10.1007/s42452-019-0466-8
- (130) Colonna, S.; Pérez-Camargo, R. A.; Chen, H.; Liu, G.; Wang, D.; Müller, A. J.; Saracco, G.; Fina, A. *Macromolecules* **2017**, *50* (23), 9380. doi: 10.1021/acs.macromol.7b01865
- (131) Roberts, A. D.; Kelly, P.; Bain, J.; Morrison, J. J.; Wimpenny, I.; Barrow, M.; Woodward, R. T.; Gresil, M.; Blanford, C.; Hay, S.; et al. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (78), 11703. doi: 10.1039/C9CC04548A
- (132) Mao, Z.; Li, T.; Zhang, K.; Li, D.; Zhou, C.; Ren, M.; Gu, Y.; Wang, B. *Adv. Theory Simul.* **2020**, *3* (10), 2000135. doi: 10.1002/adts.202000135
- (133) Zhu, J.; Yuan, L.; Guan, Q.; Liang, G.; Gu, A. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 134. doi: 10.1016/j.cej.2016.10.099
- (134) Hu, Z.; Shao, Q.; Moloney, M. G.; Xu, X.; Zhang, D.; Li, J.; Zhang, C.; Huang, Y. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1422. doi: 10.1021/acs.macromol.6b02694
- (135) Jeong, Y. G.; Baik, D. H.; Jang, J. W.; Min, B. G.; Yoon, K. H. *Macromol. Res.* **2014**, *22* (3), 279. doi: 10.1007/s13233-014-2043-8
- (136) Siochi, E. J.; Working, D. C.; Park, C.; Lillehei, P. T.; Rouse, J. H.; Topping, C. C.; Bhattacharyya, A. R.; Kumar, S. *Composites Part B*

- 2004**, *35* (5), 439. doi: 10.1016/j.compositesb.2003.09.007
- (137) Dong, J.; Yin, C.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhang, Q. *Polymer* **2013**, *54* (23), 6415. doi: 10.1016/j.polymer.2013.09.035
- (138) Taloub, N.; Liu, L.; Rahoui, N.; Hegazy, M.; Huang, Y. *Polym. Test.* **2019**, *75*, 344. doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.02.016
- (139) Hu, N.; Masuda, Z.; Yan, C.; Yamamoto, G.; Fukunaga, H.; Hashida, T. *Nanotechnology* **2008**, *19* (21), 215701. doi: 10.1088/0957-4484/19/21/215701
- (140) Mutlay, I.; Tudoran, L. B. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2014**, *22* (5), 413. doi: 10.1080/1536383X.2012.684186
- (141) Last, B. J.; Thouless, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27* (25), 1719. doi: 10.1103/PhysRevLett.27.1719
- (142) Tian, G.; Zhang, H.; liu, J.; Qi, S.; Wu, D. *Polym. Sci. Ser. A* **2014**, *56* (4), 505. doi: 10.1134/S0965545X14040154
- (143) Liu, M.; Du, Y.; Miao, Y.-E.; Ding, Q.; He, S.; Tjiu, W. W.; Pan, J.; Liu, T. *Nanoscale* **2015**, *7* (3), 1037. doi: 10.1039/C4NR06117A
- (144) Wang, K.; Liu, M.; Song, C.; Shen, L.; Chen, P.; Xu, S. *Mater. Des.* **2018**, *148*, 167. doi: 10.1016/j.matdes.2018.03.069
- (145) Du, F.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.* **2003**, *41* (24), 3333. doi: 10.1002/polb.10701
- (146) Pötschke, P.; Brünig, H.; Janke, A.; Fischer, D.; Jehnichen, D. *Polymer* **2005**, *46* (23), 10355. doi: 10.1016/j.polymer.2005.07.106
- (147) Joseph, J.; Koroth, A. K.; John, D. A.; Sidpara, A. M.; Paul, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (29), 47792. doi: 10.1002/app.47792
- (148) Yuan, B.; Bao, C.; Qian, X.; Jiang, S.; Wen, P.; Xing, W.; Song, L.; Liew, K. M.; Hu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (3), 1143. doi: 10.1021/ie403438k
- (149) Zhang, T.; Ma, T.; Zhang, J. C.; Gao, P. G.; Zhang, H.; Shen, F. C. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *627*, 761. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.627.761
- (150) Hu, Z.; Hou, K.; Gao, J.; Zhu, G.; Zhou, Z.; Xiang, H.; Qiu, T.; Zhu, M. *Composites Part A* **2020**, *129*, 105716. doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105716.
- (151) Ruan, F.; Bao, L. *Fibers Polym.* **2014**, *15* (4), 723. doi: 10.1007/s12221-014-0723-9.
- (152) Cai, H.; Yan, F.; Xue, Q. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *364* (1–2), 94. doi: 10.1016/S0921-5093(03)00669-5
- (153) Duan, G.; Wang, Y.; Yu, J.; Zhu, J.; Hu, Z. *Appl. Nanosci.* **2019**, *9* (8), 1743. doi: 10.1007/s13204-019-00955-0
- (154) Jiang, Q.; Wang, X.; Zhu, Y.; Hui, D.; Qiu, Y. *Composites Part B* **2014**, *56*, 408. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.064
- (155) Chen, W. X.; Li, F.; Han, G.; Xia, J. B.; Wang, L. Y.; Tu, J. P.; Xu, Z. D. *Tribol. Lett.* **2003**, *15* (3), 27. doi: 10.1023/A:1024869305259
- (156) Wang, X.; Wu, J.; Zhou, L.; Wei, X.; Wang, W. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J* **2018**, *232* (11), 1428. doi: 10.1177/1350650117754000
- (157) Patel, A.; Loufakis, D.; Flouda, P.; George, I.; Shelton, C.; Harris, J.; Oka, S.; Lutkenhaus, J. L. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (12), 11763. doi: 10.1021/acsaelm.0c01926
- (158) Flouda, P.; Feng, X.; Boyd, J. G.; Thomas, E. L.; Lagoudas, D. C.; Lutkenhaus, J. L. *Batteries Supercaps* **2019**, *2* (5), 464. doi: 10.1002/batt.201800137
- (159) Reddy, S. K.; Kumar, S.; Varadarajan, K. M.; Marpu, P. R.; Gupta, T. K.; Choosri, M. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *92*, 957. doi: 10.1016/j.msec.2018.07.029
- (160) Jiang, Y.; He, Q.; Cai, J.; Shen, D.; Hu, X.; Zhang, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (52), 58317. doi: 10.1021/acsami.0c19484
- (161) Yu, Z.; Dai, T.; Yuan, S.; Zou, H.; Liu, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (27), 30990. doi: 10.1021/acsami.0c07122
- (162) Li, Y.; Pei, X.; Shen, B.; Zhai, W.; Zhang, L.; Zheng, W. *RSC Adv.* **2015**, *5* (31), 24342. doi: 10.1039/C4RA16421K
- (163) Tang, J.; Ye, F.; Xie, Y.; Liu, P. *High Perform. Polym.* **2020**, *32* (10), 1140. doi: 10.1177/0954008320933322
- (164) Tenison, N.; Baena, J. C.; Yu, J.; Peng, Z. X. *Key Eng. Mater.* **2017**, *739*, 81. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.739.81
- (165) Gupta, T. K.; Choosri, M.; Varadarajan, K. M.; Kumar, S. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (11), 7939. doi: 10.1007/s10853-018-2072-3