

# Radiation Processing of Carbon Nanomaterial and Its Polymer Composite

**Chengfei Zhou**

Beijing Key Laboratory of Radiation Technology and Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing

Email: [zhou\\_chengfei@163.com](mailto:zhou_chengfei@163.com)

Received: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2014; revised: Jun. 24<sup>th</sup>, 2014; accepted: Jul. 13<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The radiation effect of carbon nanomaterial was introduced, and the research progress on radiation modification of carbon nanomaterial was summarized in this paper. Furthermore, the development of carbon nanomaterial/polymer composites using radiation method was reviewed.

## Keywords

Carbon Nanomaterial, Carbon Nanotubes, Graphene, Carbon Nanofiber, Radiation Processing, Polymer Composite

---

# 纳米碳材料及其聚合物复合材料的辐射加工

周成飞

北京市射线应用研究中心, 辐射新材料北京市重点实验室, 北京

Email: [zhou\\_chengfei@163.com](mailto:zhou_chengfei@163.com)

收稿日期: 2014年6月3日; 修回日期: 2014年6月24日; 录用日期: 2014年7月13日

---

## 摘 要

本文讨论了纳米碳材料的辐射效应, 评述了纳米碳材料辐射改性的研究进展, 并还介绍了辐射法制备纳

米碳材料/聚合物复合材料的进展。

## 关键词

纳米碳材料, 碳纳米管, 石墨烯, 碳纳米纤维, 辐射加工, 聚合物复合材料

## 1. 引言

纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的碳材料。分散相既可以由碳原子组成, 也可以由异种原子(非碳原子)组成, 甚至是纳米孔。纳米碳材料尽管涉及面很广, 但主要包括碳纳米管、石墨烯、纳米纤维, 还有如  $C_{60}$ 、纳米碳点等多种碳材料。纳米碳材料因其具有许多优良的特性而在许多方面都有应用前景, 而制备复合材料是其极其重要的应用之一。

近些年来, 人们又将辐射技术成功地应用于纳米碳材料及其聚合物复合材料的研究当中, 这将对此领域的发展起到推动作用。具体而言, 辐射加工就是利用  $\gamma$  射线、电子束以及质子、中子、X、原子氧等各种辐照, 对纳米碳材料及其聚合物复合材料进行加工处理, 由此达到对材料进行改性的目的。

## 2. 辐射诱导纳米碳材料的结构变化

### 2.1. 碳球

众所周知, 原子碳是一个非常短寿命的活性种, 因此, 碳以称之为同分异构体的不同分子构象的各种多原子结构而稳定化, 如图 1 所示。富勒烯是继金刚石和石墨之后, 发现的碳元素第 3 种同分异构体。与金刚石的正四面体和石墨的平面结构不同, 它们是由碳原子按照五元环和六元环组合而成的, 呈现出球笼状结构。

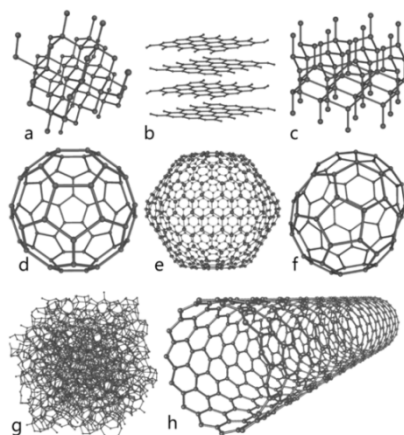
除了富勒烯之外, 碳球还包括未完全石墨化的纳米碳球及碳微珠等。根据尺寸大小碳球可分为: 1) 富勒烯族系  $C_n$  和洋葱碳(具有封闭的石墨层结构, 直径在 2~20 nm 之间), 如  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  等; 2) 未完全石墨化的纳米碳球, 直径在 50 nm~1  $\mu\text{m}$  之间; 3) 碳微珠, 直径在 11  $\mu\text{m}$  以上。另外, 根据碳球的结构形貌可分为空心碳球、实心硬碳球、多孔碳球、核壳结构碳球和胶状碳球等。Yazyev 等[1]指出, 了解碳材料的辐射诱导缺陷形成对于利用核技术来创建所需性能的纳米结构是至关重要的。Banhan 等[2]曾研究了在电子束辐射作用下巴基葱转变为金刚石, 巴基葱在电子束作用下层间距缩小, 这种压缩使巴基葱中心生成金刚石核。

最近, 陈振玲等[3]通过介绍反应堆中子催化引起的富勒烯反应, 特别是聚合反应的设计方法、分离纯化过程, 产物分析和结构表征等研究, 建立了堆中子合成全碳富勒烯二聚体  $C_{121}$ ,  $C_{131}$  和  $C_{141}$  的方法, 探索开辟利用中子等放射性辐射技术, 发展新型纳米结构物质, 如全碳富勒烯二聚体、三聚体的新方法, 如图 2 和图 3 所示。

### 2.2. 石墨烯

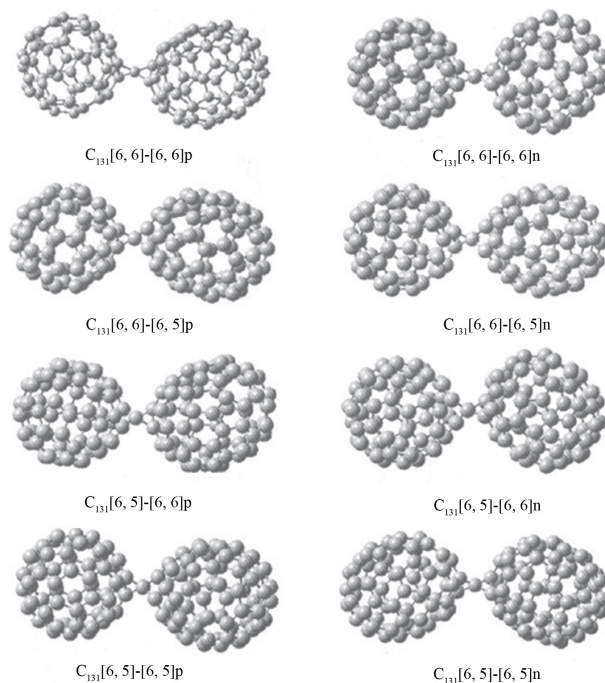
石墨烯是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成的六角形呈蜂巢晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维材料。石墨烯具有超大的比表面积, 优异的电学、力学和热学性能, 其常温下其电子迁移率超过 15,000  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 又比纳米碳管或硅晶体高, 而电阻率只约 10~6  $\Omega\cdot\text{cm}$ , 比铜或银更低, 为世上电阻率最小的材料; 其导热系数高达 5300  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ , 并且研究表明, 石墨烯是世界上强度最高的材料, 达 130 GPa。

Teweldebrhan 等[4]及 Hossain 等[5]都研究过电子束照射对石墨烯晶格的影响, 结果发现, 电子束照射会导致石墨烯的晶格损伤。Withers 等[6]还探讨了电子束辐照氟化石墨烯的纳米结构, 如图 4 所示。结



**Figure 1.** Some isomers of carbon. (a) Diamond; (b) Graphite; (c) Lonsdaleite; (d)-(f) Fullerene ( $C_{60}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{70}$ ); (g) Amorphous carbon; (h) Carbon nanotubes

**图 1.** 碳的某些同分异形体。(a) 金刚石; (b) 石墨; (c) 六方碳; (d)~(f) 富勒烯( $C_{60}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{70}$ ); (g) 无定形碳; (h) 碳纳米管



**Figure 2.** The structures of the most thermally stable isomers of  $C_{131}$  products

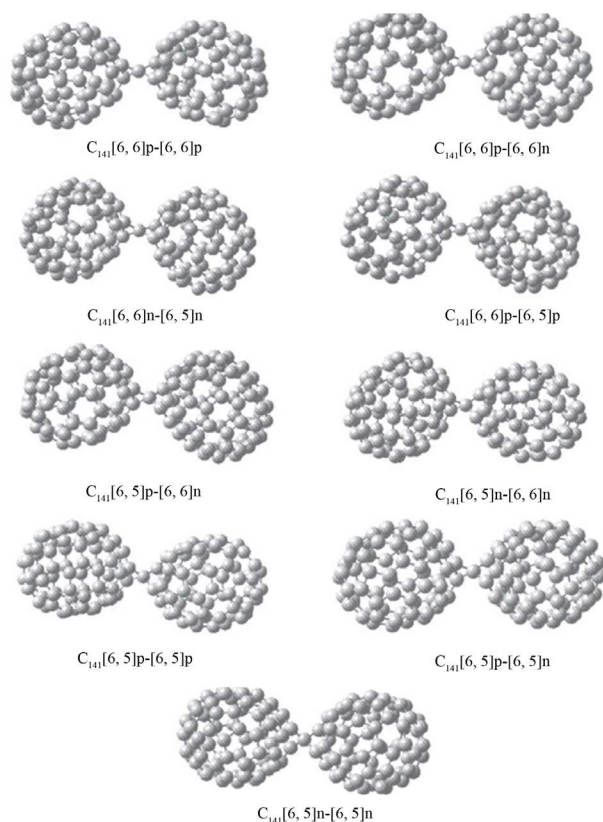
**图 2.** 中子催化合成的  $C_{131}$  的 8 个同分异构体结构示意图

果表明, 电子束辐照氟化石墨烯的电阻率会发生 7 个数量级(从 1 TΩ 到 100 kTΩ)的变化。

Kotakoski 等[7]则探讨了透射电子显微镜的电子束对石墨烯纳米带形态的影响, 如图 5 所示, 结果发现, 透射电子显微镜的电子束可以用来改变石墨烯纳米带的形态。另外, 韩买兴等[8]还研究过  $\gamma$  射线辐射导致的石墨烯缺陷。结果表明,  $\gamma$  射线辐照会导致石墨烯产生缺陷, 并指出这与石墨烯中的晶格变形有关。

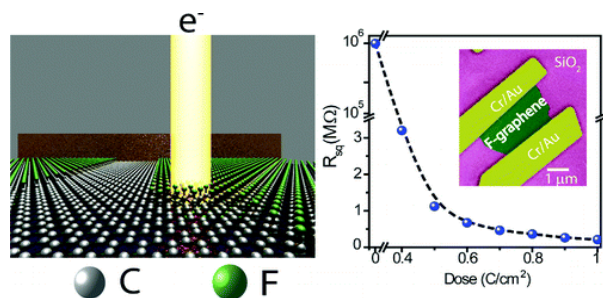
### 2.3. 碳纳米管

碳纳米管可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管仅含一层石墨烯, 直径为 1~3 nm, 而



**Figure 3.** The structures of the most thermally stable isomers of  $C_{141}$  products

**图 3.** 中子催化合成的  $C_{141}$  的 9 个可能的同分异构体结构



**Figure 4.** Effect of electron beam irradiation on fluorinated graphene

**图 4.** 电子束照射对氟化石墨烯的影响

多壁碳纳米管包含两层以上石墨烯片层，片层间距为 0.34~0.40 nm 的同心圆柱结构，层与层之间通过范德瓦耳斯作用耦合。由于片层之间存在耦合作用，多壁碳纳米管与单壁碳纳米管具有不同的电子结构。

Xu 等[9]曾研究过  $\gamma$  射线辐射所导致的多壁碳纳米管(MWCNTs)的结构变化，将 MWCNTs 在空气和环氧氯丙烷(ECP)中用 200 kGy 的吸收剂量进行辐照。结果发现，MWCNTs 在两种不同介质中辐照时在结构变化上表现出相反的行为。在空气条件下， $\gamma$  射线辐照使 MWCNTs 的壁间距减小，并提高了石墨的有序性；而在 ECP 条件下，却使 MWCNTs 的壁间距增大，并降低结构的有序性。另外，Ritter 等[10]还研究了不同吸收剂量(0.5 MGy、1.0 MGy、1.5 MGy 和 2.0 MGy)的高能电子束辐射对 MWCNTs 的影响。结果表明，由于辐射会导致碳纳米管层分离而造成损伤。

Banhart 等[11]用在扫描电镜下观察到因电子束辐照而使碳纳米管之间形成连接,如图 6 所示。还有, Li 等[12]在电子显微镜下采用聚焦电子束于高温条件下对单壁和多壁碳纳米管进行辐照, 结果发现, 纳米管能够以单层的层次上进行重组, 形成新型形态结构的纳米管。并且, 可以从多壁管的层面上删除原子, 纳米管可以按照预定的角度发生弯曲。单壁管可以通过两种修饰直接的相干转换而局部地转换成多壁管。另外, Kiang 等[13]也曾用电子束对单层碳纳米管进行结构修饰, 结果表明, 电子束作用下碳纳米管可能会发生弯曲、褶皱、扭结和径向变形。

曾乐勇等[14]还研究过多壁碳纳米管的辐射诱导交联。研究结果表明, 如图 7 所示, 与相似直径的无辐射样品相比, 在 200 keV, 电子辐射 0、100、1800 s 可以导致最大承载提高 2.4、7.9、11.6 倍。

孙浩等[15]研究了多壁碳纳米管在硫酸溶液中的  $\gamma$  辐射剪切。在硫酸溶液中系统地研究了 7 辐射法剪切多壁碳纳米管, 以及影响碳管长度的反应条件, 详细讨论了多壁碳纳米管的剪切机理。采用透射电子

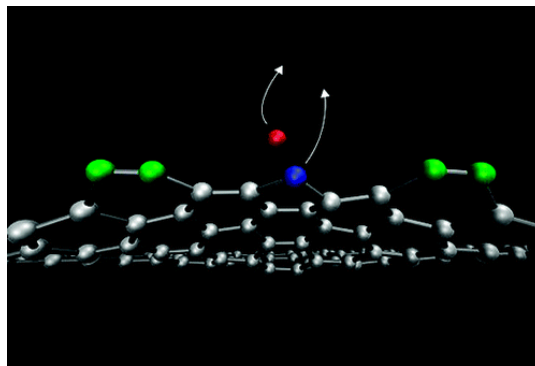


Figure 5. Effects of electron beam of transmission electron microscopy on the morphology of graphene nanoribbons  
图 5. 透射电子显微镜的电子束对石墨烯纳米带形态的影响

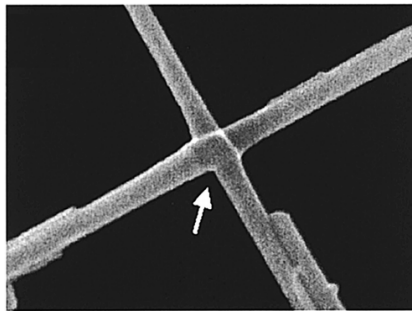


Figure 6. The linking function between nanotubes and nanotubes formed by electron beam irradiation  
图 6. 电子束辐照下碳纳米管间形成的连接作用

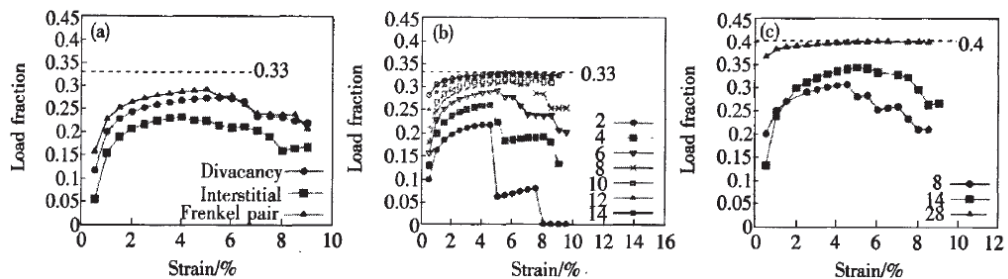


Figure 7. Effect of crosslinking defects on the load transfer  
图 7. 交联缺陷对负载转移的影响

显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外可见分光光度计(uv-Vis)和 Raman 光谱对短多壁碳纳米管进行了分析与表征, 分析了多壁碳纳米管浓度与其对 UV270 nm 吸光度的关系, 得出了多壁碳纳米管质量浓度与其对 UV270 nm 吸光度的线性回归方程。结果表明, 7 辐射和硫酸氧化作用在剪切多壁碳纳米管的过程中存在协同效应。随着辐射剂量和酸浓度的增加, 剪切后的碳管长度不断缩短。当辐射剂量增加到 200 kGy、酸浓度为 5 mol/L 时, 短多壁碳纳米管长度为 200~300 nm。辐射剪切的方法在碳纳米管外侧及末端引进 C-OH、-C(X)H 等官能团, 从而对 MWNTs 的石墨型结构造成微弱损伤。另外, 制备的短多壁碳管在水中可以均匀分散 2 周而不出现沉淀。

此外, 李秀兰等[16]还采用真空热蒸发方法实现了使碳纳米管向金刚石纳米晶粒的转变。结果如图 8、图 9 和图 10 所示, 真空热蒸发碳纳米管形成了具有很好晶体结构的纳米晶粒, 这些纳米晶粒尺度一致(12~15 nm)、分布均匀、具有整齐的晶格, 显微结构分析表明与金刚石结构一致, 其转变机制是碳纳米管 - 巴基葱 - 金刚石。

## 2.4. 碳纤维

碳纤维分为丙烯腈碳纤维和沥青碳纤维两种。碳纤维质轻于铝而强力高于钢, 它的比重是铁的 1/4,

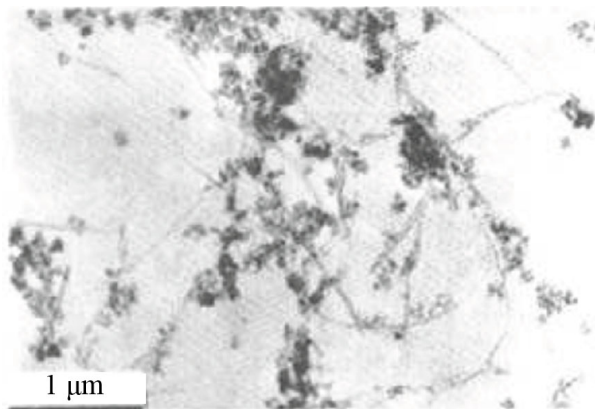


Figure 8. TEM image of carbon nanotubes before evaporation  
图 8. 蒸发前的碳纳米管的 TEM 图像

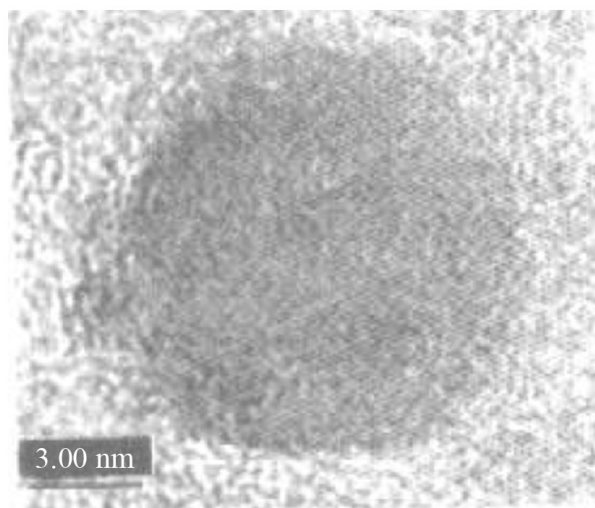


Figure 9. HRTEM image of diamond nanocrystals  
图 9. 金刚石纳米晶粒的 HRTEM 图像

强力是铁的 10 倍，除了有高超的强力外，其化学性能非常稳定，耐腐蚀性高，同时耐高温和低温、耐辐射、消臭。就一般的碳纤维而言，Xu 等[17]曾考察过  $\gamma$  射线辐照对聚丙烯腈基碳纤维的微观结构和力学性能的影响。结果表明，辐照会导致碳纤维的层间距减少，纤维的杨氏模量和密度都随吸收剂量的增加而增加，而纤维的拉伸强度在低剂量时是增加，但在高剂量时是降低。

对于碳纳米纤维来说，Evora 等[18]曾考察过 3MeV 的电子束在 350℃、空气气氛中用 1000 kGy/3500 kGy 的吸收剂量进行辐照所产生的影响。结果表明，辐照会导致碳纳米纤维表面发生氧化反应，但这种氧化反应仅限于纤维表面，而对纤维的本体结构影响不大。刘玉文等[19]还研究过电子束辐射对碳纤维表面结构的影响，结果表明，如图 11 所示，随着剂量的增加，碳纤维表面石墨微晶尺寸增大。碳原子在 高能电子束的作用下离位，使表面棱角趋于圆滑，当剂量较大时，处于石墨片层边缘的活性碳原子重新增多。碳纤维表面极性官能团受辐射介质产生的活性种的影响，同时 在高能电子束辐射下激活，发生自淬

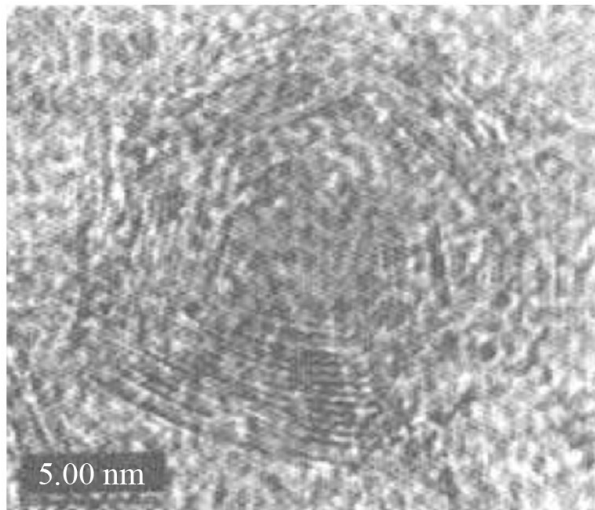


Figure 10. HRTEM image of Bucky onions  
图 10. 巴基葱的 HRTEM 图像

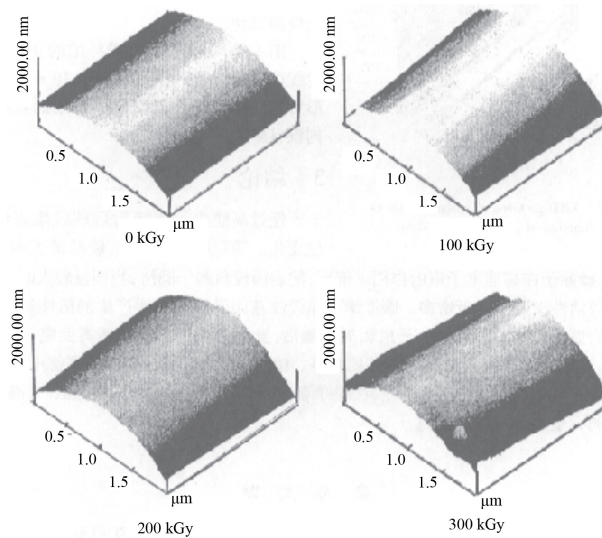


Figure 11. AFM image of AS4 carbon fiber surface by different EB radiation dose  
图 11. 在不同 EB 辐射剂量下 AS4 碳纤维表面的 AFM 图像

灭反应和解离反应，前者占优势时，高价态的 C=O 增多，反之，C-O 基团增多。

### 3. 纳米碳材料的辐射改性

#### 3.1. 辐射接枝改性

辐射接枝改性是通过对某种碳材料进行辐射，使其产生自由基活性点，进而引发单体进行接枝聚合，接枝上聚合物，达到改性的目的。如 Yang 等[20]通过乙烯基单体的辐射接枝聚合而制备了功能化 MWNTs，所用乙烯基单体是丙烯酸(AAc)、甲基丙烯酸(MAc)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和马来酸酐(MAn)。相类似，Yu 等[21]也用 GMA-Man 在水溶液中的一步辐射接枝方法制备了功能化 MWNTs。

另外，Chen 等[22]则采用  $\gamma$  射线辐射方法对聚(乙烯-嵌段-环氧乙烷)(PE-b-PEO)吸附的气相生长碳纤维(VGCF)在无溶剂体系中进行辐照，制备了 PE-b-PEO 接枝改性的碳纤维，如图 12 所示。研究发现，在 110 °C 用 40kGy 的吸收剂量来辐照，接枝率可达到 15%，而在 75 °C 这样较低温度的条件下，接枝反应几乎不发生，这说明  $\gamma$  射线辐射所产生的聚合物自由基是在 PE-b-PEO 的熔点以上才很好地被 VGCF 表面俘获。另一方面，当 VGCF 分散在 PE-b-PEO 的 THF 溶液中进行辐照时，PE-b-PEO 的接枝率小于 4%。

#### 3.2. 其他化学修饰

Guo 等[23]用  $\gamma$  射线对 MWNTs 进行辐照，以实现用氯化亚砷和癸胺对 MWNTs 进行化学改性的目的。结果表明， $\gamma$  射线辐照增加了 MWNTs 上的官能团浓度，这可归因于因  $\gamma$  射线辐照增加了 MWNTs 上形成的缺陷部位。Showkat 等[24]借助于  $\gamma$  射线辐照，使金纳米粒子分散在巯基功能化的 MWNTs 中。另外，Wang 等[25]还用  $\gamma$  射线辐照方法制备了碳纳米管负载铂(Pt)纳米粒子。结果表明，Pt 纳米粒子的直径为 2.5~4.0 nm，其形状和大小都很均匀，并很好地分散在碳纳米管上。Stolojan 等[26]也在电子束辐射下室温控制 Ni 催化碳纳米管的生长逆转，结果发现，C 极有可能是分散在 Ni 催化剂表面而形成碳纳米管(图 13)。

另外还有报道，如郭金学等[27][28]研究过  $\gamma$  射线对 CNTs 的化学修饰，具体是对多壁碳纳米管进行剂量分别为 50、100、150、200、250 kGy 的  $\gamma$  辐照，再将  $\gamma$  辐照后的碳纳米管进行超声氧化，后经酰氯化反应使直链的癸胺被连接到碳纳米管的表面，从而得到有机基团功能化化学修饰的多壁碳纳米管。结果表明，癸胺是通过酰胺键和碳纳米管连接在一起的。随着辐照剂量的增加，N 和 H 元素的含量增加，提示连接到碳纳米管表面的癸胺的浓度也随着辐照剂量的增加而增加。功能化修饰后的多壁碳纳米管能够溶解于四氢呋喃和丙酮等有机溶剂中，并且它们的溶解度也随辐照剂量而增加。另外，还用  $\gamma$  射线辐射方法制备了葡糖胺共价修饰的多壁碳纳米管。而许书珍等[29]也进行了多壁碳纳米管的  $\gamma$  辐射修饰研究。

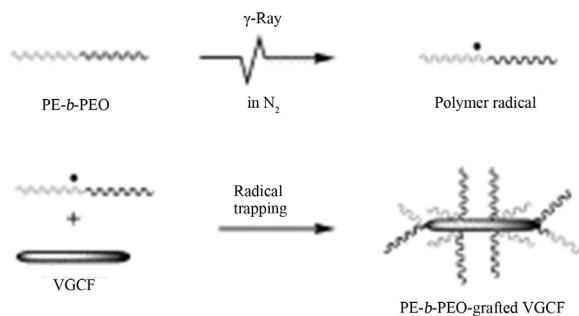


Figure 12. PE-b-PEO grafted modified carbon fiber by  $\gamma$ -ray irradiation

图 12.  $\gamma$  射线辐射方法制备 PE-b-PEO 接枝改性碳纤维



结果表明，水中辐射没有在碳纳米管表面接枝上羧基；酸中辐射和干态辐射后用混酸处理都可以使碳纳米管接枝上羧基，但酸中辐射后的碳纳米管接枝上的羧基更多。酸中辐射使碳纳米管的石墨化程度降低，结构变得不完善。且辐射剂量越大，石墨化程度降低得越厉害，结构越不完善。并且，原始碳纳米管是一步分解，酸中辐射修饰后的碳纳米管是两步分解。且辐射剂量越大，碳纳米管的起始热分解温度越低。

还有，Li 等[30]将石墨烯氧化物(GO)分散在乙二醇/水溶液中，再在氮气保护下于室温用  $\gamma$  射线进行辐照，并验证了其还原和改性效果。相类似，Zhang 等[31]也在无氧条件下对分散在醇/水溶液中的 GO 进行  $\gamma$  射线辐照，以达到还原的目的。并且，Wang 等[32]还用  $\gamma$  射线辐射方法制备了银还原氧化石墨烯，并指出，在这一过程中离子液体的加入起着重要的作用，即可清除辐照过程中产生的氧自由基而使 GO 还原。另外，Zhang 等[33]则通过石墨烯氧化物的  $\gamma$  射线蚀刻来制备具有凹凸边缘和纳米孔洞缺陷的石墨烯，如图 14 所示。

Pino 等[34]曾用电子束辐射方法对碳纤维表面进行改性，结果表明，电子束辐射不仅可以提高纤维的抗张强度，同时还能改善其粘合性能。而 Li 等[35]则用  $\gamma$  射线辐射方法来改性碳纤维表面。由电子能谱(XPS)测试分析表明，经  $\gamma$  射线辐照，碳纤维表面显著地生成含氧官能团。

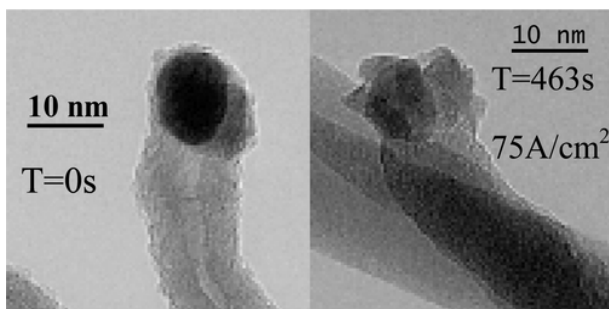


Figure 13. The structure of carbon nanotubes formed by Ni catalysis under electron beam irradiation

图 13. 电子束辐射下 Ni 催化形成碳纳米管的形态结构

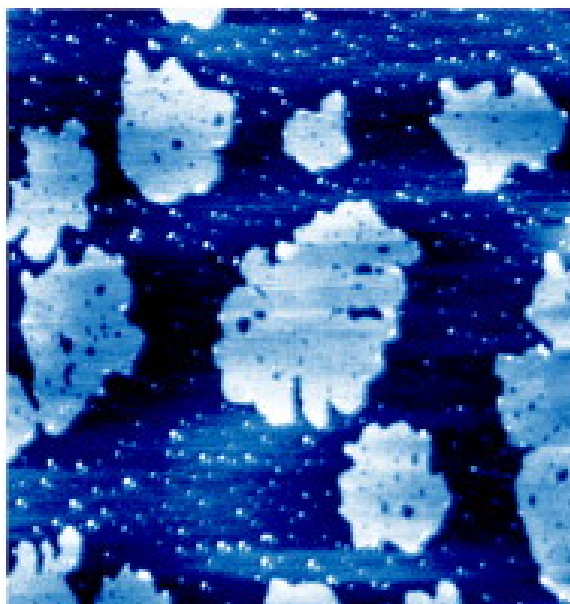


Figure 14. The nanostructure of graphene by  $\gamma$ -ray etching

图 14.  $\gamma$  射线蚀刻方法获得石墨烯纳米结构

## 4. 纳米碳材料/聚合物复合材料的辐射法制备

### 4.1. 碳纳米管/聚合物复合材料

由于碳纳米管与聚合物的结构相近,又具有优良的力学性能、电学性能等,将之与高分子材料进行复合,能获得较高强度或导电性能的纳米复合材料。碳纳米管/聚合物复合材料的辐射制备一般采用原位聚合方法进行。具体来说,就是先将碳纳米管与聚合物单体均匀分散,再在射线作用下引发单体聚合从而生成复合材料。Lee等[36]采用 $\gamma$ 射线辐射方法将金(Au)纳米粒子分布到碳纳米管-聚苯胺复合材料中。具体地,碳纳米管为单壁碳纳米管,所采用的方法是一步合成,由 $\gamma$ 射线辐射来引发聚合和Au纳米粒子形成。另外,Karim等[37]以多壁碳纳米管为主填料,采用原位 $\gamma$ 射线辐射聚合方法于室温下合成了导电聚噻吩(PTh)复合材料。结果表明,多壁碳纳米管和PTh之间形成了界面陷阱,多壁碳纳米管在PTh的聚合中起到了模板作用。并且,从导电率测试可知,用这种方法制得复合材料的导电率要比相同方法制备的PTh粉体的高得多。

此外,还可采用辐射固化方法制备碳纳米管/聚合物复合材料。如陈雅君等[38]通过原位复合法制备MWCNT/环氧树脂(EP)复合材料。结果表明:电子束辐照处理使MWCNTs表面接入了少量的含氧基团,同时破坏了MWCNTs的完整结构,当辐照剂量为170 kGy时,接枝含氧基团的量最多(约为4%),且结构破坏程度较小。与原始MWCNT/EP体系相比,经电子束辐照处理后的MWCNTs在EP中分散得更均匀,并能使材料的最大热分解温度和玻璃化转变温度较纯EP有所提高,在EP中加入质量分数0.5%的经170 kGy辐照处理后的MWCNTs,能够使材料的最大热分解温度和玻璃化转变温度分别提高约14 $^{\circ}$ C和8 $^{\circ}$ C。李卞等[39]也研究了多壁碳纳米管-环氧树脂纳米复合材料的 $\gamma$ -射线固化行为,研究发现,通过 $\gamma$ -射线辐射固化的复合体系的凝胶含量随着辐射剂量、光引发剂含量的增加而增加;由于多壁碳纳米管对活性反应中心的影响,转化率随着多壁碳纳米管加入量的增加呈先下降,后增加的趋势。复合体系中多壁碳纳米管含量较高时易发生团聚,团聚会对复合体系的固化行为产生一定影响。另外,路雁雁等[40]则研究了电子束固化PVP非共价功能化碳纳米管/环氧树脂。具体是先制得PVP非共价功能化的多壁碳纳米管(MWNTs),而后利用电子束辐射固化制备PVP功能化的MWNTs(PVP-MWNTs)/环氧树脂复合材料。对PVP-MWNTs进行FTIR光谱表征及热重分析,表明碳纳米管表面有PVP包覆,PVP功能化的MWNTs的碳纳米管在环氧树脂中有良好的分散性。对电子束固化的复合材料进行拉伸性能测试,1.0 wt% PVP-MWNTs/环氧树脂复合材料的拉伸模量较纯环氧树脂提高25%。动态力学性能分析表明添加PVP-MWNTs提高了环氧基体的储能模量。

另还值得介绍的是,可以用辐射交联方法来制备碳纳米管/聚合物复合材料。如李博等[41]考察过辐射交联对MWNTs/PE复合材料导电行为的影响。具体是采用溶液混合、超声波分散的方法,制备了多壁碳纳米管(MWNTs)/高密度聚乙烯(HDPE)、MWNTs/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)两种复合材料,并对其进行50、150、300 kGy的 $^{60}\text{Co}$ 射线辐照,研究了MWNTs/PE复合材料的辐射交联对电性能的影响。结果表明MWNTs/PE复合材料经过辐射交联后,室温体积电阻率增加,正温度系数(PTC)强度增加;在小于300 kGy的吸收剂量下,MWNTs/UHMWPE复合材料的负温度系数(NTC)效应得到消除。

### 4.2. 碳纤维/聚合物复合材料

纳米碳纤维在复合材料中的应用主要集中于三个方面,即作为材料增强体、改善材料导电性和光电性能,而辐射法制备碳纤维/聚合物复合材料已有不少报道[42]-[48],如Zhang等[42]用电子束固化技术制备碳纤维-酚醛环氧树脂复合材料,其中,碳纤维经电化学处理,再用与电子束可匹配的偶联剂进行涂敷处理。由此制备的电子束固化复合材料,其层间剪切强度由72.1 MPa提高至81.1 MPa。而Tiwari等[43]

则采用  $\gamma$  射线辐射方法制备了碳纤维 - 聚醚酰亚胺(PEI)复合材料, 辐照时的吸收剂量为 100~300 kGy。结果表明, 这种方法可明显地提高层间剪切强度, 改善其耐摩擦性能。

另外, Xu 等[46]还用  $\gamma$  射线辐射接枝方法对碳纤维进行改性, 以改善其环氧复合材料的界面粘接性能。环氧树脂和环氧氯丙烷经共辐射接枝而与碳纤维反应, 丙烯酸是通过预辐射接枝而被接枝到碳纤维表面。结果表明, 辐射接枝后, 粗糙度、表面能和含氧官能团数目都明显增加。并发现, 辐射接枝也轻微地改善了碳纤维的拉伸强度。与未经处理的碳纤维/环氧树脂复合材料相比, 处理后, 碳纤维/环氧树脂的层间剪切强度至少提高 17.5%。并且, 臧真娟等[48]还采用电子束加速器辐射接枝方法对聚两烯腈(PAN)基碳纤维进行表面改性, 研究了接枝单体种类对接枝率及其环氧树脂基复合材料力学性能的影响。分析了辐射接枝前后 PAN 基碳纤维的表面形貌与化学结构以及其复合材料界面断裂的形貌变化。结果表明: 电子束辐射接枝改性的 PAN 基碳纤维表面粗糙度增加。表面活性官能用增多, 与树脂的机械楔合作用增强, 其树脂基复合材料断裂表面较为平整; 乙二醇/水溶液体系是辐射接枝改性的理想溶液。在 200 kGy 的电子束辐射下, PAN 基碳纤维表面的接枝率为 6.66%, 复合材料的层间剪切强度提高了 45.1%。

### 4.3. 石墨烯/聚合物复合材料

石墨烯具有独特的结构和优异的性能, 在改善聚合物的热性能、力学性能和电性能等方面具有很大的潜力, 已成为聚合物复合材料研究的热点。与纯的聚合物相比, 石墨烯的加入可赋予复合材料不同的功能性, 不但表现出优异的力学和电学性能, 且具有优良的加工性能, 为复合材料提供了更广阔的应用空间。

在利用辐射加工技术制备石墨烯/聚合物复合材料方面, Kim 等[49]采用由石墨烯引发的原位自由基聚合而进行聚合物接枝的方法制备了高机械强度的石墨烯纳米复合水凝胶。石墨烯过氧化氢(GPO)是用  $\gamma$ -射线在有氧条件下对石墨烯的水分散物进行辐照而得到, 它是被用作制备石墨烯基聚合物水凝胶的功能化引发剂和交联中心。所制备的水凝胶纳米复合材料表现出很高的抗张强度, 弹性模量, 以及非常高的可扩展性(5300%), 并还表现出极低的滞后性和优异的弹性。

事实上, 聚合物功能化石墨烯的合成及应用是石墨烯的一个研究热点, 而聚合物功能化石墨烯的一个很有前途的应用就是制备聚合物纳米复合材料, 并且, 辐射加工技术在制备聚合物功能化石墨烯方面也表现出极其突出的优势。这里值得介绍的是, Cheng 等[50]通过石墨烯在单体中经  $\gamma$ -射线辐照而发生的接枝和还原等一系列相互作用而制得功能化石墨烯。还有, Zhang 等[51]介绍的一种简便方法, 即  $\gamma$ -射线诱导辐射接枝来制备聚(醋酸乙烯酯)(PVAc)功能化石墨烯。这种改性石墨烯在普通溶剂中具有极为稳定的分散性, 在用溶剂加工方法制备石墨烯基复合材料方面具有巨大的潜力。

## 5. 结语

总的来说, 辐射加工所涉及的范围很广, 研究内容也很多。仅就辐射加工技术本身而言, 就包括  $\gamma$  射线、电子束以及质子、中子、X、原子氧等各种辐照, 但就纳米碳材料及其聚合物复合材料的辐射加工来看, 现有的研究主要集中在  $\gamma$  射线和电子束, 而中子等其他方面涉及很少。并且, 对于纳米碳材料来说, 除了石墨烯、碳纳米管和纳米纤维之外, 还包括碳球等许多内容, 但不管是纳米碳材料的辐射改性, 还是其聚合物复合材料的辐射制备, 至今的研究主要是涉及石墨烯、碳纳米管和纳米纤维。

当然, 纳米碳材料及其聚合物复合材料的辐射加工作为材料辐射加工的一个新领域已取得了长足的进步。毫无疑问, 随着这方面研究的不断深入, 不仅会大大丰富材料辐射加工的内容, 还必将对碳材料的发展和應用起到推动作用。

## 参考文献 (References)

- [1] Yazyev, C.V., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., et al. (2007) Early stages of radiation damage in graphite and carbon nanostructures: A first-principles molecular dynamics study. *Physical Review B*, **75**, 1-5.
- [2] Banhard, F. and Ajayan, P.M. (1996) Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, **382**, 433-435.
- [3] 陈振玲, 赵宇亮, 柴之芳 (2009) 中子辐照法合成新型纳米结构材料. *核化学与放射化学*, **1**, 75-85.
- [4] Teweldebrhan, D. and Balandin, A.A. (2009) Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters*, **1**, 94-97.
- [5] Hossain, Z., Rumyantsev, S., Shur, M.S., et al. (2013) Reduction of 1/f noise in graphene after electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters*, **102**, 153-156.
- [6] Withers, F., Bointon, T.H., Dubois, M., et al. (2011) Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation. *Nano Letters*, **11**, 3912-3916.
- [7] Kotakoski, J., Santos-Cottin, D. and Krasheninnikov, A.V. (2012) Stability of graphene edges under electron beam: Equilibrium energetic versus dynamic effect. *ACS Nano*, **6**, 671-676.
- [8] Han, M.X., Ji, Z.Y., Ahang, L.W., et al. (2011)  $\gamma$  radiation caused graphene defects and increased carrier density. *Chinese Physics B*, **20**, 086102-086105.
- [9] Xu, Z.W., Chen, L., Liu, L.S., et al. (2011) Structural changes in multi-walled carbon nanotubes caused by  $\gamma$ -ray irradiation. *Carbon*, **49**, 350-351.
- [10] Ritter, U., Scharff, P., Siegmund, C., et al. (2006) Radiation damage to multi-walled carbon nanotubes and their raman vibrational modes. *Carbon*, **44**, 2694-2700.
- [11] Crespi, V.H., Chopra, N.G., Cohen, M.L., et al. (2001) The formation of a connection between carbon nanotubes in an electron beam. *Nano Letters*, **1**, 329-332.
- [12] Li, J.X. and Banhart, F. (2004) The engineering of hot carbon nanotubes with a focused electron beam. *Nano Letters*, **4**, 1143-1146.
- [13] Kiang, C.H., Goddard, W.A., Beyers, R. and Bethune, D.S. (1996) Structural modification of single-layer carbon nanotubes with an electron beam. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 3749-3752.
- [14] 曾乐勇 (2009) 多壁碳纳米管的极限强度测量及其辐射诱导交联改进. *光机电信息*, **9**, 12-17.
- [15] 孙浩, 戴耀东, 李江苏, 张瑜, 李俊 (2010) 多壁碳纳米管在硫酸溶液中的  $\gamma$  辐射剪切. *材料导报*, **14**, 22-25.
- [16] 李秀兰, 刘惟敏, 薛增泉, 等 (2000) 碳纳米管向金刚石纳米晶粒的转变. *物理化学学报*, **9**, 772-775.
- [17] Xu, Z.W., Huang, Y.D., Min, C.Y., Chen, L. and Chen, L. (2010) Effect of  $\gamma$ -ray radiation on the polyacrylonitrile based carbon fibers. *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 839-843.
- [18] Evora, M.C., Klosterman, D., Lafdi, K., Li, L. and Abot, J.L. (2010) Functionalization of carbon nanofibers through electron beam irradiation. *Carbon*, **48**, 2037-2046.
- [19] 刘玉文, 张志谦, 李凤梅, 等 (2002) 高能电子束辐射对碳纤维表面结构的影响. *辐射研究与辐射工艺学报*, **3**, 197-203.
- [20] Yang, D.S., Jung, D.J. and Choi, S.H. (2010) One-step functionalization of multi-walled carbon nanotubes by radiation-induced graft polymerization and their application as enzyme-free biosensors. *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 434-440.
- [21] Yu, H.B., Mo, X.Y., Peng, J., Zhai, M.L., Li, J.Q., Wei, G.S., et al. (2008) Radiation-induced grafting of multi-walled carbon nanotubes in glycidyl methacrylate-maleic acid binary aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **77**, 656-662.
- [22] Chen, J.H., Wei, G., Maekawa, Y., Yoshida, M. and Tsubokawa, N. (2003) Grafting of poly(ethylene-block-ethylene oxide) onto a vapor grown carbon fiber surface by  $\gamma$ -ray radiation grafting. *Polymer*, **44**, 3201-3207.
- [23] Guo, J.X., Li, Y.G., Wu, S.W. and Li, W.X. (2005) The effects of  $\gamma$ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, **16**, 2385.
- [24] Showkat, A.M., Lee, K.P., Anantha Gopalan, A.L., Choi, S.H. and Nho, Y.C. (2007) Dispersion of gold nanoparticles into thiol-functionalized carbon nanotubes by  $\gamma$ -radiation. *Diamond and Related Materials*, **16**, 1688-1692.
- [25] Wang, H.D., Sun, X.Q., Ye, Y. and Qiu, S.L. (2006) Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, **161**, 839-842.
- [26] Stolojan, V., Tison, Y., Chen, G.Y. and Silva, R. (2006) Controlled growth-reversal of catalytic carbon nanotubes under electron-beam irradiation. *Nano Letters*, **6**, 1837-1841.

- [27] 郭金学, 李宁国, 吴胜伟, 李文新 (2005) CNTs 化学修饰的  $\gamma$  剂量效应. *辐射研究与辐射工艺学报*, **2**, 112.
- [28] 郭金学, 李文新 (2006)  $\gamma$  辐射后 MWNTs 的水溶性修饰. *辐射研究与辐射工艺学报*, **4**, 193-196.
- [29] 许书珍, 刘文涛, 李中原, 等 (2008) 多壁碳纳米管的  $\gamma$  辐射修饰. *化工新型材料*, **3**, 44-46.
- [30] Li, J.H., Zhang, B.W., Li, L.F., Ma, H.J., Yu, M. and Li, J.Y. (2014)  $\gamma$ -ray irradiation effects on graphene oxide in an ethylenediamine aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **94**, 80-83.
- [31] Zhang, B., Li, L., Wang, Z., Xie, S.Y., Zhang, Y.J., Shen, Y., *et al.* (2012) Radiation induced reduction: An effective and clean route to synthesize functionalized graphene. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 7775-7781.
- [32] Wang, S., Zhang, Y., Ma, H., Zhang, Q.L., Xu, W.G., Peng, J., *et al.* (2013) Ionic-liquid-assisted facile synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide hybrids by gamma irradiation. *Carbon*, **55**, 245-252.
- [33] Zhang, Y., Chen, L., Xu, Z., Li, Y.L., Zhou, B.M., Shan, M.J., *et al.* (2012) Preparing graphene with notched edges and nanopore defects by  $\gamma$ -ray etching of graphite oxide. *Materials Letters*, **89**, 226-228.
- [34] Pino, E.S., Machado, L.D.B. and Giovedi, C. (2007) Improvement of carbon fiber surface properties using electron beam irradiation. *Nuclear Science and Techniques*, **18**, 39-41.
- [35] Li, J.Q., Huang, Y.D., Xu, Z.W. and Wang, Z. (2005) High-energy radiation technique treat on the surface of carbon fiber. *Materials Chemistry and Physics*, **94**, 315-321.
- [36] Lee, K.P., Gopalan, A.L., Santhosh, P., Lee, S.H. and Nho, Y.C. (2007) Gamma radiation induced distribution of gold nanoparticles into carbon nanotube-polyaniline composite. *Composites Science and Technology*, **67**, 811-816.
- [37] Karim, M.R., Yeum, J.H., Lee, M.S. and Lim, K.T. (2008) Synthesis of conducting polythiophene composites with multi-walled carbon nanotube by the  $\gamma$ -radiolysis polymerization method. *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 779-782.
- [38] 陈雅君, 杨春壮, 郭正虹, 张艳, 程捷, 方征平 (2012) 多壁碳纳米管的辐照处理及其对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料热性能的影响. *新型碳材料*, **1**, 67-73.
- [39] 李卞, 路雁雁, 刘河洲, 李华, 李永军 (2009) 多壁碳纳米管 - 环氧树脂纳米复合材料的  $\gamma$ -射线固化行为. *功能高分子学报*, **2**, 159-164.
- [40] 路雁雁, 李华, 刘河洲 (2012) 电子束固化 PVP 非共价功能化碳纳米管/环氧树脂. *宇航材料工艺*, **4**, 51-54.
- [41] 李博, 季铁正, 李佳, 刘文亮 (2011) 辐射交联对 MWNTs/PE 复合材料导电行为的影响. *辐射研究与辐射工艺学报*, **1**, 12-16.
- [42] Zhang, Z.Q., Liu, Y.W., Huang, Y.D., Liu, L. and Bao, J.W. (2002) The effect of carbon-fiber surface properties on the electron-beam curing of epoxy-resin composites. *Composites Science and Technology*, **62**, 331-337.
- [43] Tiwari, S., Bijwe, J. and Panier, S. (2011) Gamma radiation treatment of carbon fabric to improved fiber-matrix adhesion and tribo-performance of composites. *Wear*, **271**, 2184-2192.
- [44] Zsigmond, B., Halász, L. and Czvikovszky, T. (2003) Electron beam processing of carbon fibre reinforced braided composites. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 441-445.
- [45] Oshima, A., Udagawa, A. and Morita, Y. (2001) Radiation processing for carbon fiber-reinforced polytetrafluoroethylene composite material. *Radiation Physics and Chemistry*, **60**, 95-100.
- [46] Xu, Z.W., Huang, Y.D., Zhang, C.H., Liu, L., Zhang, Y.H. and Wang, L. (2007) Effect of  $\gamma$ -ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, **67**, 3261-3270.
- [47] Singh, A. (2001) Radiation processing of carbon fiber-reinforced advanced composites. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **185**, 50-54.
- [48] 臧真娟, 王源升, 石继梅, 任小孟 (2012) 电子束辐射接枝对 PAN 基碳纤维的表面改性. *合成纤维工业*, **2**, 9-11.
- [49] Kim, S., Wang, S.W., Kim, M.K., Shin, D.Y., Shin, D.H., Kim, C.O., *et al.* (2012) Anomalous behaviors of visible luminescence from grapheme quantum dots: Interplay between size and shape. *ACS Nano*, **6**, 8203-8208.
- [50] Chen, L., Xu, Z.W., Li, J.L., Shan, M.J., Wang, C.H., Wang, Z., *et al.* (2012) A facile strategy to prepare functionalized grapheme via intercalation, grafting and self-exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 13460-13463.
- [51] Zhang, B., Zhang, Y., Peng, C., Yu, M., Li, L.F., Deng, B., *et al.* (2012) Preparation of polymer decorated graphene oxide by  $\gamma$ -ray induced graft polymerization. *Nanoscale*, **4**, 1742-1748.