

杰青论坛

低维度碳纳米填料诱导聚合物结晶

徐家壮, 唐 虎, 李忠明*

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 低维度纳米填料(LDCN)具有优异的物理机械性能。研究发现 LDCN 与聚合物复合, 可显著提高复合材料的力学性能或者增加功能, 并且 LDCN 可诱导多种聚合物结晶。LDCN 不仅可作为异相成核剂, 提高聚合物的结晶温度和结晶速率, 而且可诱导聚合物形成特殊的晶体形貌。研究 LDCN 对聚合物结晶的影响, 进而调控聚合物的结晶度和晶体形态, 以改善复合材料的多方面性能, 具有理论研究和实际应用意义。本文从结晶动力学和结晶形貌两方面综述了 LDCN 诱导聚合物结晶的研究现状, 并阐述了其诱导结晶机理。

关键词: 低维度碳纳米填料; 聚合物; 结晶

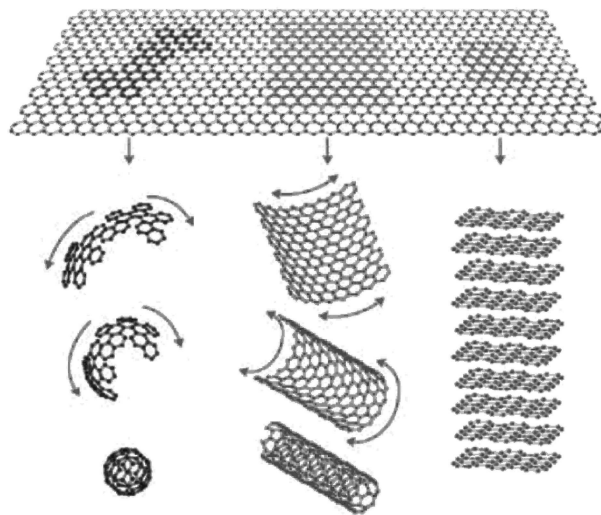
引言

低维度碳纳米填料(Low-dimensional carbon nanofillers, LDCN)是具有高维度比, 可忽略其某些维度方向尺寸的碳质纳米材料, 如碳纳米管(CNT)、气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米纤维(CNF)的轴向与径向尺寸之比通常大于 1000, 可认为是一维碳纳米材料; 仅有单层碳原子厚的石墨烯(Graphene), 其长度和宽度达微米级, 可看作二维碳纳米材料。如图 1 所示, 石墨烯是二维碳纳米材料, 也是构成维度材料的基本结构。它可以包覆成零维的富勒烯, 卷曲成一维的碳纳米管或堆叠成三维的石墨^[1]。LDCN 加入到聚合物中, 若与聚合物基体界面粘结良好, 可显著提高复合材料的力学性能或者增加功能(如电、磁等)^[2~13]。因此, LDCN/聚合物复合材料已被广泛用于基础和应用研究^[14~17]。

高分子结晶是高分子物理的基本科学问题之一。高分子材料的结晶度、晶粒大小及晶体形貌对制品的物理机械性能有重要影响, 在聚合物材料中添加异相填料又会使结晶变得复杂。目前, 广泛报道了 LDCN 可诱导多种聚合物结晶, 如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚乳酸(PLLA)等。LDCN 不仅可作为异相成核剂, 提高聚合物的结晶速率, 且因其低维度特性, 聚合物在其表面附生结晶后, 又可形成特殊晶体形态结构。因此, 研究 LDCN 对聚合物结晶的影响, 进而调控聚合物的结晶度和晶体形态, 以改善碳纳米复合材料的多方面性能, 具有理论研究和实际应用意义。本文从结晶动力学和结晶形貌两方面综述了 LDCN 诱导聚合物结晶的研究现状, 并

基金项目: 国家自然科学基金项目(50527301);

作者简介: 李忠明, 男, 1969 年生, 博士, 四川大学教授。1993 年毕业于西北工业大学高分子材料专业, 获学士学位。1996 年毕业于四川联合大学塑料工程专业, 获硕士学位并留校任教。2002 年获四川大学材料加工工程专业博士学位。1998 年任讲师, 2000 年和 2003 年先后破格晋升副教授、教授, 2005 年任博士生导师。2008~2009 年在美国纽约州立大学 Stony Brook 分校 Benjamin Hsiao 教授课题组做访问学者。2001 年和 2003 年连续两届入选四川大学“214 重点人才工程计划”, 2004 年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”, 2004 年入选“四川省杰出青年学科带头人培养计划”、“教育部新世纪优秀人才支持计划”和“教育部创新团队发展计划”, 2005 年获霍英东青年教师基金奖励, 2006 年获四川省青年科技奖(天府英才奖), 2009 年获国家杰出青年科学基金。讲授了《高分子材料加工基础》(四川大学精品课程)及《橡胶加工原理与技术》等课程。2004 年获四川省优秀教学成果二等奖。参加编写了《模压技术》、《塑料工程手册》、《材料科学大典》等著作。指导硕、博士研究生 30 余名。主要从事聚合物加工、形态、结构与性能, 聚合物导电复合材料。在国内外核心刊物发表论文 150 余篇, 其中 SCI 收录 100 余篇, EI 收录 100 余篇, SCI 他引 600 余次。以第一发明人申请国家发明专利 12 项(授权 5 项), E-mail: zmli@scu.edu.cn.

图1 碳质材料结构示意图^[1]Figure 1 Mother of all graphitic forms^[1]

阐述了其诱导结晶机理。

1 LDCN 诱导聚合物结晶动力学

在聚合物中加入异相成核剂,可以降低成核位垒,促进聚合物结晶。LDCN 有很强的异相成核能力,可明显提高聚合物的非等温结晶温度^[19~31]。其中 CNT 因管径最小,表面能最大,表现出最强的异相成核能力。

Lozana 等^[18]发现 5%(wt) VGCF 可使 PP 的结晶温度提升 8℃。而 Park 等^[19]报道了 5%(wt) 的 CNT 可以使 PP 的结晶温度升高 12℃。Shaffer 等^[20]对比研究了 CNF 和 CNT 增强尼龙 12(PA12)复合材料,发现当两种 LDCN 含量都为 5%(wt) 时,尼龙 12(PA12)的结晶温度分别升高 3℃和 6℃。可见 CNT 的异相成核能力要强于 CNF,但不同种类的 CNT 也表现出不同的诱导结晶能力。Lu 等^[21]发现当多壁碳纳米管(MWNT)含量为 1%(wt) 时,PP 起始结晶温度为 131℃,相比于纯 PP(起始结晶温度为 122℃)增加了 9℃,而 1%(wt) 的单壁碳纳米管(SWNT)却使 PP 起始结晶温度提高了 14℃,表现出更强有异相成核能力。

LDCN 还可提高聚合物的结晶速率,缩短聚合物的半结晶时间($t_{1/2}$)。当等温结晶为 130℃时,0.8%(wt) 的 SWNT 使 PP 的结晶速率提高了一个数量级^[22]。而 0.1%(wt) 的 SWNT 使 PBT 在等温结晶为 208℃时的 $t_{1/2}$ 减少 90%^[23]。Winey 等^[24]发现当体系中含有 1%(wt) SWNT 时,高密度聚乙烯(HDPE)在 122℃下等温结晶的 $t_{1/2}$ 缩短了 93%。并且对 HDPE 的不同结晶温度下的等温结晶过程用 Avrami 方程进行拟合,发现纯 HDPE 的 Avrami 指数(n)为 2.5~3,即形成了球晶,而 1%(wt) SWNT 使 HDPE 的 Avrami 指数(n)为 1.6~2,即形成了碟状晶体。

相比聚合物的其它填料,LDCN 具有相当大的比表面积,在很低含量下,就可以明显促进聚合物结晶。本课题组对极低含量的 MWNT(<0.08%(wt))诱导 PLLA 等温和非等温结晶进行了研究,发现以 2℃/min 降温,含 0.08%(wt) MWNT 复合材料的结晶温度相比纯 PLLA 的提高了 12℃。对其等温结晶过程研究,发现极低含量的 MWNT(0.08%(wt)和 0.2%(wt))可以使 PLLA 的半结晶时间缩短 75%^[25]。也正是因为 LDCN 较大的比表面积,使其在较低含量就可提供足够的异相成核点,达到诱导饱和值,所以 LDCN 含量较低(1%(wt))时,其成核能力随浓度变化较大,而含量较高时成核能力变化并不明显。Grady 等^[26]发现当 SWNT 含量分别为 0.6%(wt)和 1.8%(wt) 时,PP 结晶温度变化并不大,说明含 0.6%(wt) 的 SWNT 就可为 PP 提供足够的表面供其晶体生长。类似的研究也报道了^[21],当 CNT 的含量达到 1%(wt) 后,PP 的起始结晶温度基本没有增加(见图 2),即在此浓度下,CNT 已经为 PP 提供了

足够的成核位。

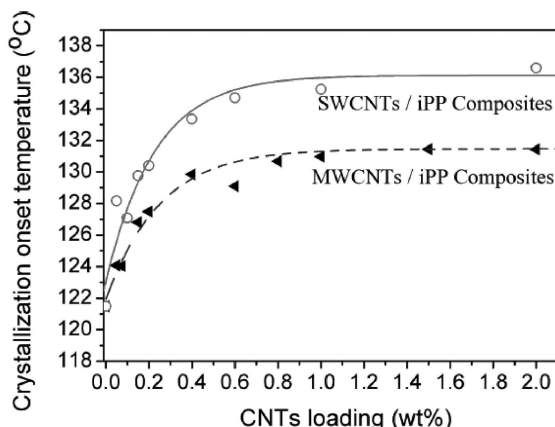


图2 *i*PP 起始结晶温度与 SWNT (○) 和 MWNT (▲) 含量的关系^[24]

Figure 2 Plot of the *i*PP crystallization onset temperature of CNT/*i*PP composites versus their actual loading with SWCNTs (○) and MWCNTs (▲)^[24]

石墨烯是近来广受关注的二维碳纳米材料,但对其诱导聚合物结晶研究的报道并不多。最近,本课题组利用原位傅立叶红外 (FTIR) 和同步辐射广角 X 射线衍射 (WAXD), 对比研究了 CNT 和 Graphene 诱导 PLLA 的等温结晶行为,发现 Graphene 也可以作为 PLLA 的异相成核剂,缩短其结晶诱导期并加速其结晶速率,但诱导能力并没有 CNT。结果还表明 CNT 和 Graphene 诱导 PLLA 结晶机理相同, CNT 和 Graphene 没有引起 PLLA 晶型的改变,我们认为不同维度的 CNT 和 Graphene 吸附 PLLA 分子的能力不同,同时二者能够提供 PLLA 晶体的生长空间也不同,因此造成了它们诱导 PLLA 结晶的能力不同^[27]。

对于结晶速率较慢或通常认为是非晶的聚合物, LDCN 也有很强诱导其结晶的能力。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种热塑性塑料,但是其较慢的结晶速度限制了其工程应用。Agarwal 等^[28] 发现仅 0.03% (wt) 的 SWNT 就可使 PET 在快速降温过程中 (20 °C/min) 的结晶温度提升 10 °C。对此含量的复合材料在 220 °C 下等温结晶研究,发现半结晶时间相比纯 PET 的缩短了 50% 以上。工程塑料聚碳酸酯 (PC) 具有优异的力学性能,但因其分子链成刚性,使其结晶速率非常慢,通常认为 PC 是无定形材料,有报道通过添加表面活性剂^[29]、共溶剂和超临界 CO₂^[30] 改变分子链运动能力,可以诱导其结晶。Sung 等^[31] 发现未退火的 SWNT/PC 复合材料有 2 个 $\tan \delta$ 和弥散的 XRD 衍射峰,说明此时 PC 处于无定形状态。在退火条件下,复合材料出现了一个较宽泛的 $\tan \delta$ 并有尖锐的 XRD 衍射峰,表明 MWNT 在退火条件下可诱导 PC 形成晶体。

2 LDCN 诱导聚合物结晶的结晶形貌

LDCN 不仅可以明显地提升聚合物结晶速率,同时由于它们维度特性,可使聚合物在其表面附生结晶,形成特殊形貌的晶体。这不仅对 LDCN 功能化,保证其在聚合物基体中分散良好,而且可以提高复合材料的力学性能^[32~34]。

Li 等通过^[32,33] 溶液等温结晶法制备了 CNT/聚合物和 CNF/聚合物复合材料。溶液法制备 LDCN/聚合物复合材料的优点是聚合物分子链在溶剂中具有相对较大的运动能力,同时通过超声处理又可使 CNT 均匀地分散在稀溶剂中,避免了其团聚的发生,可使聚合物在单根分散 CNT 或者 CNF 的表面附生结晶。研究发现,聚合物可以在 CNT 或 CNF 表面形成周期性出现的碟状晶体 (见图 3), 类似于传统的聚合物 shish-kebab 结构。通常外加剪切场可使聚合物熔体或溶液形成 shish-kebab 结构,伸直的分子链为 shish, 其上的折叠链片晶为 kebab, 但当 CNT 或 CNF 存在时,在静态条件下就可以形成这种结构,其径向尺寸为纳米级,称为 Nano-hybrid shish-kebab (NHSK)。作者认为聚合物在碳纳米材料的一维表面

发生了附生结晶,进而形成了 N HSK。当 shish 为 CNT 时,kebab 垂直于 CNT 的轴向方向,而当 shish 为 CNF 时,kebab 却表现出了多重取向,导致这种现象的原因是具有尺寸依赖性的软附生机理(Size-dependent soft epitaxy (SSE))。随后,Zhang 等^[35]利用 HDPE 溶液非等温结晶法,也观察到了 CNT 诱导的 N HSK 结构,但由于在冷却过程中,不同温度下形成的片晶拥有不同的过冷度,相对于等温结晶法形成的 N HSK,非等温结晶获得的片晶尺寸分布更宽。N HSK 出现并不是偶然现象:高压裂解法制备的 SWMT、电弧放电法和化学气相生长法制备的 MWNT 和 CNF 都可以诱导 N HSK 形成,而作为 kebab 的聚合物可以是 PE、PA66、PBT 和聚偏二氟乙烯(PVDF)等^[32, 33, 36~39]。由于聚合物和 CNT(或 CNF)间没有共价键相互作用,CNT(或 CNF)的结构没有被破坏,保留了其优异的性能。同时,在 CNT(或 CNF)周围的聚合物单晶又可避免 CNT(或 CNF)团聚,因此,N HSK 结构对制备高性能的聚合物碳纳米复合材料有十分重要的意义。

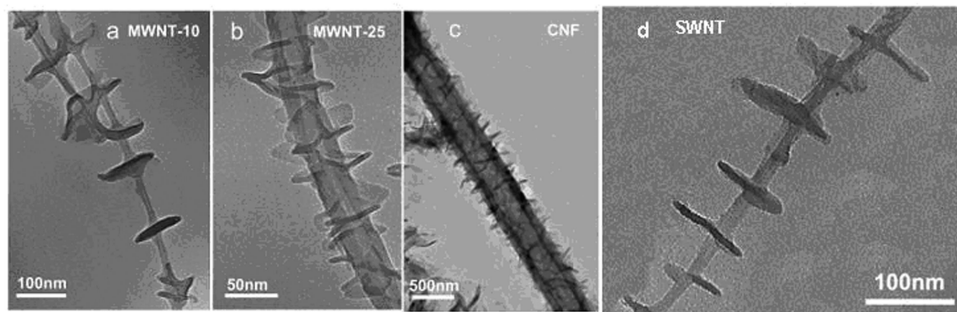


图3 PE/MWNT-10 N HSK (a),PE/MWNT-25 N HSK (b),PE/CNF N HSK (c) 和 PE/SWNT (d) 的 TEM 照片^[32, 33]

Figure 3 TEM images of PE/MWNT-10 N HSK (a), PE/MWNT-25 N HSK (b), PE/CNF N HSK, and PE/SWNT N HSK structures^[32, 33]

Lu 等^[21]报道了 PP 可以在 SWNT 和 MWNT 表面形成高度取向的横晶层,并且片晶的 c 轴垂直于 CNT 轴线方向,作者认为这种形态结构的形成机理可能是先于均相成核,PP 分子链已经在 CNTs 表面发生了定向排列。Mago 等^[39]通过溶液法制备了 CNF/PBT 复合材料,观察到了 PBT 可在 CNF 表面附生结晶,PBT 单晶垂直于 CNF 表面生长,但 CNF 已经完全被 PBT 包覆,不能直接地看出来,因此认为形成了“overgrown N HSK”。Garé a-Gutiérrez 等^[23]研究发现,在相同的剪切速率下 SWNT 可以明显加快 PBT 结晶速率,值得注意的是,他们利用在线的小角 X 射线光散射(SXAS)观查了平行于剪切方向的 PBT 的晶体形态,发现 SWNT 的存在可使 PBT 形成取向晶体,随后作者利用原子力显微镜(AFM)证实了 PBT 在 SWNT 表面形成了取向片晶,即形成了 N HSK 结构,而 SWNT 充当了 PBT 分子链取向的模板。

相比于溶液法制备的 CNT/聚合物复合材料,熔融共混法简化了复合材料的制备过程,提高了制备效率,有助于实现工业化。最近,Fu 等^[34]在实际熔融加工条件下,观察到了 PE/CNT N HSK 结构,并发现 CNT 无论垂直或是平行于剪切方向,PE 片晶都垂直于 CNT 轴线方向(见图 4),说明相对于 PE 分子链预取向方向,CNT 诱导 PE 附生结晶能力更强,同时形成的 PE/CNT N HSK 结构可明显改善复合材料的力学性能,如通过动态保压注塑成型,添加 5%(wt) MWNT 的 PE 试样的拉伸强度和杨氏模量相对于纯 PE 增加了 50%和 30%。

3 LDCN 诱导聚合物的结晶机理

通常认为 LDCN 诱导聚合物结晶的原因是其具有较高的表面能,降低了成核能垒,使结晶过程易于发生,但是此观点并不能充分地解释 LDCN 诱导聚合物结晶的动态过程和聚合物晶体的特殊形貌形成的原因。近来,学者提出尺寸依赖性的软附生机理和表面诱导构象有序可对上述的问题给予较合理的解释。

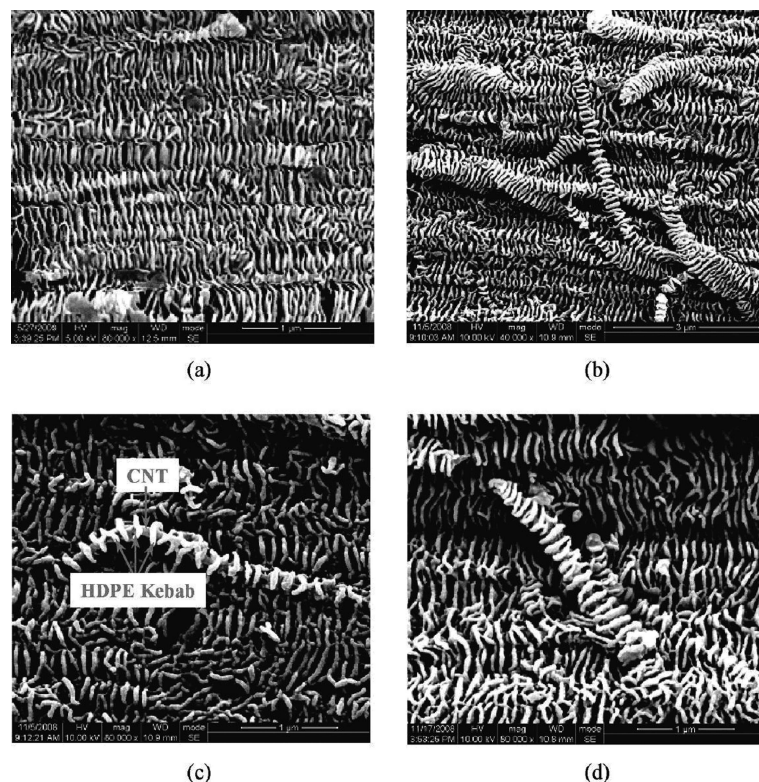


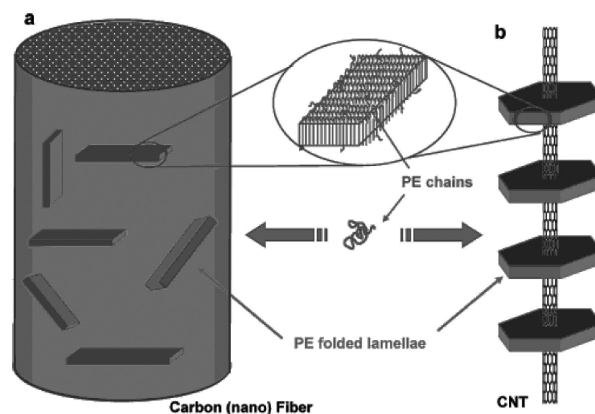
图 4 纯 HDPE, 放大 80 000 倍 (a), 含 5% CNT 的复合材料, 放大 40 000 倍 (b) 及含 5% CNT 的复合材料, 放大 80 000 倍 (c 和 d) 的 DPIM 样条的结晶形态 (水平方向为剪切方向)^[34]

Figure 4 Crystalline morphologies in the DPIM bars of (a) pure HDPE, magnification of 80 000_, (b) composite with 5% CNT, magnification of 40 000_, and (c and d) composite with 5% CNT, magnification of 80 000_ (the shear flow direction is horizontal)^[34]

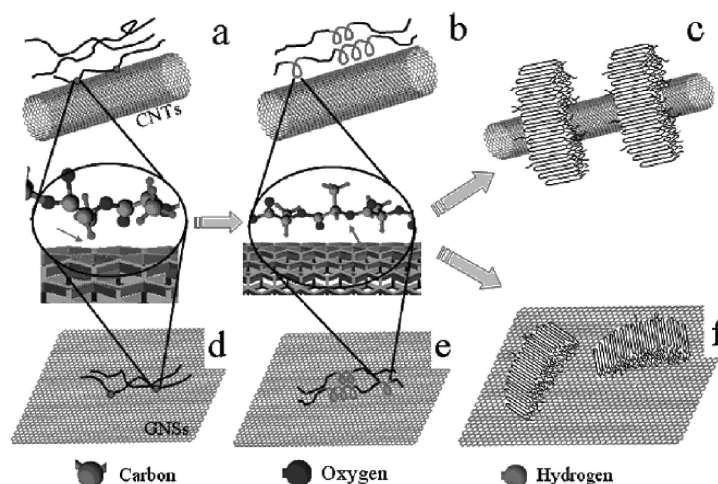
Li 等^[33, 38] 提出软附生 (SSE) 对 CNT 和 CNF 诱导聚合物结晶的晶体形貌进行了分析。认为影响 NBSK 生长有 2 个可能原因: 一是聚合物在 CNT (或 CNF) 表面的附生生长, 聚合物分子链和石墨片层间遵循严格的晶格匹配关系; 二是 CNT (或 CNF) 维度和半径尺寸的几何限制。对于半径尺寸较大的纤维 (如: 碳纤维的直径有 $10\mu\text{m}$), 其表面曲率很小, 聚合物分子链吸附碳纤表面犹如吸附在平面上一样, 晶体生长机制归功于晶格匹配, 如图 5a 所示。由于 CNT 半径尺寸很小, CNT 可看成“刚性大分子”, 因此可忽略晶格匹配作用, 聚合物分子链倾向于沿着管的轴向方向排列, 可认为是聚合物分子链在 CNT 表面发生了“软附生” (如图 5b 所示)。因此, 对于半径较小的 CNT, 考虑几何限制因素, kebab 与 CNT 轴向方向垂直。对于半径较大的 CNF, 考虑晶格匹配因素, kebab 表现出多重取向。

许多学者通过分子动力学模拟手段, 发现 CNT 可以和聚合物分子链的某些基团率先发生作用, 进而聚合物分子链可包覆 CNT^[40, 41]。Tallury 等^[42] 对 8 种柔性聚合物分子链包覆 CNT 进行了分子动力学模拟, 发现体积较大的芳香族侧基的聚合物, 如聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 发生链内卷曲, 并没有包覆 CNT。带有氨基的 PAN 分子链沿着 CNT 轴向方向排列。其它柔性聚合物, 如 PP、PLA 和 PEO 等都可以包覆 CNT。作者认为之所以发生了包覆作用, 是因为这些聚合物和 CNT 之间存在较大的相互作用能。

Baskaran 等^[43] 研究发现, 聚合物与 CNT 存在分子间的 $\text{CH}-\pi$ 相互作用, 这可能是 CNT 吸附聚合物的直接原因。对 CNT 诱导 PE、PP 及 PET 结晶研究中也提出了相似的观点^[21, 23, 34], 如 Lu 等^[21] 认为 PP 的 CH_3 和 CNT 的表层石墨相互作用, 使分子链沿 CNT 轴向方向排列, 从而诱导形成 PP 横晶。最近, 本课题组提出了表面诱导构象有序 (SICO) 机理, 对 LDCN 诱导聚合物结晶的动态过程给出较合理的解释。我们利用原位傅立叶红外光谱, 报道了 CNT 和 Graphene 诱导 PLLA 的等温结晶行为^[27, 44]。红外

图 5 尺寸依赖性的“软附生”机理示意图^[33]Figure 5 Schematic representation of the proposed “size-dependent soft epitaxy” mechanism^[33]

特征谱带所代表的特定基团的振动可以分为构象有序峰和结晶峰。在线跟踪结晶过程中傅立叶红外光谱不同波数峰强度和峰形状的变化,可以研究分子链构象有序情况及随后的结晶行为,使之成为研究聚合物结晶的有力手段,尤其针对结晶早期的情况。研究发现在结晶诱导期,纯 PLLA 分子间 CH_3 相互作用率先发生。但当体系中存在 CNT 或 Graphene 时,分子构象峰的变化顺序发生了改变,即发生了表面诱导构象有序(SICO)过程(见图 5): PLLA 的 CH 基团和 CNT (或 Graphene) 的表层石墨发生 $\text{CH}-\pi$ 相互作用,使得 PLLA 的分子主链首先吸附到石墨层的表面,随后通过 $\text{COC}+\text{CH}_3$ 相互作用,使得 PLLA 分子主链由无规构象逐渐调整到有序构象,最终发生了附生结晶。

图 6 碳纳米管(a-c)和石墨烯(d-f)诱导 PLLA 构象有序和结晶示意图^[27]Figure 6 Schematic Diagrams of Conformational Ordering and Crystallization of PLLA in the Presence of CNT (a-c) and GNS (d-f)^[27]

4 结束语

LDCN 业已证明可以显著提高聚合物的力学性能,增加功能,并可广泛地诱导聚合物结晶和形成特殊晶体形貌。高分子材料的晶体结构与形态强烈影响其性能,因此系统地研究 LDCN 诱导聚合物结晶动力学和晶体形态结构,尤其是 LDCN 与聚合物界面形态结构的形成机理和演变过程有深入理解,可更好地调控复合材料界面结构,提高 LDCN/聚合物复合材料的宏观性能。进一步工作可开展 LDCN 和聚合物界面的相互作用, LDCN 维度与聚合物结晶行为的关系及功能化 LDCN 诱导聚合物结晶等。

参考文献:

- [1] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7752 ~ 7777.
- [2] Shaffer M S P, Windle A H. *Adv Mater*, 1999, 11(11): 937 ~ 941.
- [3] Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. *Adv Mater*, 2000, 12(10): 750 ~ 753.
- [4] Cadek M, Coleman J N, Barron V, Heddicke K, Blau W J. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(27): 5123 ~ 5125.
- [5] Lozano K, Yang S Y, Jones R E. *Carbon*, 2004, 42(11): 2329 ~ 2366.
- [6] Coleman J N, Khan U, Blau W J, Gun'ko Y K. *Carbon*, 2006, 44(9): 1624 ~ 1652.
- [7] Chen J, Ramasubramaniam R, Xue C H, Liu H Y. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(1): 114 ~ 119.
- [8] Spinks G M, Mottaghitalab V, Bahrami-Samani M, Whitten P G, Wallace G G. *Adv Mater*, 2006, 18(5): 637 ~ 640.
- [9] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. *Adv Mater*, 2006, 18(6): 689 ~ 706.
- [10] Moniruzzaman M, Winey K I. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5194 ~ 5205.
- [11] Tibbetts G G, Lake M L, Strong K L, Rice B P. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(7): 1709 ~ 1718.
- [12] 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 S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud'homme R K, Brinson L C. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 327 ~ 331.
- [13] Zhao Y Y, Qiu Z B, Yang W T. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(5): 627 ~ 632.
- [14] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. *Science*, 1994, 265(5176): 1212 ~ 1214.
- [15] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C H, Lee Y H, Kim S G, Rinzler A G, Colbert D T, Scuseria G E, Tománek D, Fischer J E, Smalley R E. *Science*, 1996, 273(5274): 483 ~ 487.
- [16] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*, 2002, 297(5582): 787 ~ 792.
- [17] 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: 282 ~ 286.
- [18] Lozano K, Barrera E V. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(1): 125 ~ 133.
- [19] Seo M K, Lee J R, Park S J. *Mater Sci Eng A*, 2005, 404(1): 79 ~ 84.
- [20] 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 ~ 2015.
- [21] Lu K B, Grossiord N, Koning C E, Miltner H E, van Mele B, Loos J. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 8081 ~ 8085.
- [22] Bhattacharyya A R, Sreekumar T V, Liu T, Kumar S, Ericson L M, Hauge R H, Smalley R E. *Polymer*, 2003, 44(8): 2373 ~ 2377.
- [23] Garó-Gutiérrez M C, Hernández J J, Nogales A, Panine P, Rueda D R, Ezquerro T A. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 844 ~ 851.
- [24] Haggenueller R, Fischer J E, Winey K I. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 2964 ~ 2971.
- [25] Xu H S, Dai X J, Lamb P R, Li Z M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47(23): 2341 ~ 2352.
- [26] Grady B P, Pompeo F, Shambaugh R L, Resasco D E. *J Phys Chem B*, 2002, 106(23): 5852 ~ 5858.
- [27] 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 ~ 5008.
- [28] Anand K A, Agarwal U S, Joseph R. *Polymer*, 2006, 47(11): 3976 ~ 3980.
- [29] Sundararajan P R, Singh S, Moniruzzaman M. *Macromolecules*, 2004, 37(26): 10208 ~ 10211.
- [30] Zhai W T, Yu J, Ma W M, He J S. *Polym Eng Sci*, 2007, 47(9): 1338 ~ 1343.
- [31] Sung Y T, Kum C K, Lee H S, Byon N S, Yoon H G, Kim W N. *Polymer*, 2005, 46(15): 5656 ~ 5661.
- [32] Li C Y, Li L Y, Cai W W, Kodjie S L, Tenneti K K. *Adv Mater*, 2005, 17(9): 1198 ~ 1202.
- [33] Li L Y, Li C Y, Ni C Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(5): 1692 ~ 1699.
- [34] Yang J H, Wang C Y, Wang K, Zhang Q, Chen F, Du R N, Fu Q. *Macromolecules*, 2009, 42(18): 7016 ~ 7023.
- [35] Zhang L, Tao T, Li C Z. *Polymer*, 2009, 50(15): 3835 ~ 3840.
- [36] Li L Y, Yang Y, Yang G L, Chen X M, Hsiao B S, Chu B, Spanier J E, Li C Y. *Nano Lett*, 2006, 6(5): 1007 ~ 1012.
- [37] Li L Y, Li C Y, Ni C Y, Rong L X, Benjamin H. *Polymer*, 2007, 48(12): 3452 ~ 3460.
- [38] Li L Y, Li B, Hood M A, Li C Y. *Polymer*, 2009, 50(4): 953 ~ 965.
- [39] Mago G, Kalyon D M, Fisher F T. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114(2): 1312 ~ 1319.
- [40] Yang M J, Koutsos V, Zaise M. *J Phys Chem B*, 2005, 109(20): 10009 ~ 10014.
- [41] Foroutan M, Nasrabadi A T. *J Phys Chem B*, 2010, 114(16): 5320 ~ 5326.
- [42] Tallury S S, Pasquini M A. *J Phys Chem B*, 2010, 114(12): 4122 ~ 4129.
- [43] Baskaran D, Mays J W, Bratcher M S. *Chem Mater*, 2005, 17(13): 3389 ~ 3997.
- [44] Hu X, An H N, Li Z M, Geng Y, Li L B, Yang C L. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3215 ~ 3218.

Progress in Polymer Crystallization Induced by Low-dimensional Carbon Nanofiller

XU Jia-zhuang, TANG Hu, LI Zhong-ming

*(College of Polymer Science and Engineering of Sichuan University, State Key Laboratory
of Polymer Material Engineering, Cheng du 610065, China)*

Abstract: Low-dimensional carbon nanofillers (LDCN) have outstanding mechanical properties. It has been reported that adding LDCN into polymers can improve mechanical properties or enhance function of the composites and LDCN can also induce kinds of polymers crystallization. Not only are the crystallization temperatures and crystallization rates of polymers elevated by the presence of LDCN acting as nucleating agents, but unique crystalline morphology may also be induced to form. There are great significance of theoretical research and practical application to investigate the effect of LDCN on crystallization of polymers. It is expected that kinds of properties of LDCN/polymer composites are improved by regulating crystallinity and crystalline morphology of the polymers. The research progress in LDCN inducing polymer crystallization was summarized in crystallization kinetics and crystalline morphologies. Moreover, their inducing mechanism was also discussed.

Key words: Low-dimensional carbon nanofiller; Polymer; Crystallization