

溶液结晶制备聚乙烯/碳纳米管串晶结构*

张 玲^{1**} 陶 涛¹ 李春忠¹ 李良彬²

(¹ 华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

(² 中国科学技术大学高分子科学与工程系 国家同步辐射实验室 合肥 230026)

摘 要 通过等温以及非等温溶液结晶法制备了聚乙烯/碳纳米管复合串晶(shish-kebab)结构. 电镜结果显示, 等温结晶 1 h 得到的聚乙烯/碳纳米管串晶(shish-kebab)结构 kebab 长度为 30 ~ 140 nm, kebab 间距为 35 ~ 80 nm. 使用非等温结晶法得到的产物 kebab 长度为 40 ~ 180 nm, kebab 间距与等温结晶过程得到的相同. 此外实验发现聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构生长过程中, kebab 的生长与新的 kebab 形成是同步发生, 直至结晶结束. 将得到的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构在对二甲苯中静置 3 个月, 光学图像显示仍能保持良好的分散性. 使用沸腾对二甲苯冲洗聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构以验证其稳定性, 发现冲洗过程中虽然部分聚乙烯链溶解, 但仍有部分聚乙烯链吸附于碳纳米管上, 并在降温过程中重新生成 shish-kebab 结构.

关键词 碳纳米管, 聚乙烯, 功能化, 串晶

纳米碳管的发现开创了纳米科技和材料科学的新时代. 纳米碳管具有超强的力学性能、极大的长径比、良好的电学性能、很高的化学和热稳定性等, 在纳米器件、微电子、结构和功能复合材料等领域有着重要的应用前景. 理论和实验研究都表明最易实现应用的领域是纳米碳管/聚合物增强结构材料和功能复合材料. 但由于其极小的尺寸, 碳管束的剥离、在基体相中的良好分散和界面结合是制备纳米碳管复合材料的瓶颈所在. 因此, 研究功能化纳米碳管的可控修饰新方法、新的功能化单元以保证其在聚合物中的良好分散和界面结合性能具有重要的理论意义和应用价值.

目前碳管功能化研究主要有化学改性和物理改性两种, 化学改性法是将功能化基团直接键接到碳管表面或是碳管表面的缺陷位置, 也可通过原位聚合反应在纳米碳管的表面包裹一层聚合物膜, 采用不同的聚合物包覆纳米碳管已经有多个研究组在进行. 有大量报道采用 Bingel 反应、氮宾反应、卡宾(碳烯)反应和自由基加成反应在碳管侧壁直接接枝上更多数量的活性基团^[1~3]. Sun^[1] 研究组利用共聚物与酸化碳管的酯化反应实现纳米碳管的功能化. Ajayan^[2] 研究组和 Gun'ko^[3] 研究组研究了有机化金属如丁基锂与纳米碳管反应

接上丁基基团, 前者通过负离子引发剂电荷转移形成负碳离子, 引发苯乙烯原位接枝聚合, 后者与卤化聚合物的偶联反应制备了共价键结合的新型纳米碳管聚合物复合材料. 共价键结合的化学改性在一定程度上破坏了碳管的结构, 是以削弱碳管的力学和电学性能为代价的. 因此, 许多研究组致力于非共价键增容的物理改性方法研究, 采用表面活性剂、低聚物和聚合物等对纳米碳管进行物理吸附改性, 以增强其可溶性^[4~7]. Baskaran^[4] 研究组采用了聚氧乙烯($C_{12}EO_8$)表面活性剂对纳米碳管进行表面处理. Aida^[5] 研究组发现三烷基咪唑可与碳管通过 π - π 相互作用. 美国加州大学的 Stoddart^[6,7] 研究组一直致力于聚合物包裹纳米碳管的非共价键修饰的研究. 大量的表面活性剂和共轭分子被成功地用于改善碳管的表面化学, 利用这些分子与碳管形成强的 π 键堆积, 形成表面活性剂/功能化分子包覆碳管, 在保持碳管结构完整不被破坏的情况下改变了碳管的表面结构. 但由于非共价键作用力较弱, 其产物往往不稳定.

与此同时, 对于各种形式的炭材料如石墨、碳纤维和碳管等诱导聚合物结晶也是炭材料/聚合物复合材料领域的一个研究热点, 如石墨表面 PE、PA 的外延生长, 碳纤维诱导横穿晶. Sano^[8] 等采

* 2008-10-22 收稿, 2009-01-08 修稿. 国家高技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2006AA03Z358)、国家自然科学基金(基金号 20706015, 50703009)、上海市重点实验室专项基金(基金号 07DZ22016, 06DZ22008)、启明星人才计划(项目号 07QA14014)、上海市重点学科建设项目(项目号 B502)和上海市纳米科技基金(基金号 0752nm010)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn

用 STM、AFM 观察了聚合物如尼龙 6、聚氧化乙烯在石墨表面的外延生长. 为了获得碳纤维增强聚合物复合材料, 约 10 μm 的碳纤被广泛用于诱导聚合物结晶, 聚合物如 iPP、PE、尼龙 66 等能在碳纤表面外延生长. Takenaka 等^[9] 和 Tracz 等^[10] 通过原子力显微镜观察 PE 在高定向热解石墨 (HOPG) 上外延生长, 在界面形成单斜晶而非正交晶. Carroll^[11] 采用隧道扫描电镜研究了高分子量聚合物吸附到纳米碳管上的形态和结构. 在吸附的聚合物中发现了惊人的规整度, 表明纳米碳管可以驱动 PPEI-EI 聚合物有序结晶, 但高度取向的热解石墨不能诱导同样有序的高分子结晶.

人们设想如果可以通过碳管诱导聚合物结晶, 在碳管表面形成一层聚合物结晶层, 不但能避免碳管的团聚及与聚合物的相分离, 也增强了碳管的可溶性. 2005 年, Christopher 等^[12-14] 首次利用稀溶液结晶技术在碳管表面生长了聚合物单晶, 碳管可以诱导聚合物二次成核形成可控周期生长的纳米杂化串晶 (nano-hybrid shish-kebab, NHSK) 结构. 随后 Yue 等^[15] 使用超临界二氧化碳的去溶剂效应同样制备了聚乙烯和聚乙烯醇与碳纳米管的 shish-kebab 结构. 利用结晶聚合物修饰纳米碳管实现其功能化是个很有意义的研究方向. 关于这一高度有序结晶聚合物/碳管 NHSK 结构的研究仅仅开始, 很多重要问题还有待深入的研究.

本文首先考察了结晶时间对溶液等温结晶最后形成的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的影响. 在此基础上我们探索了非等温结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的可行性, 此方法对于制备这种 NHSK 结构提供了一个新的思路. 同时还考察了非等温结晶过程中的中间态形貌, 研究了 shish-kebab 结构的形成机理. 最后验证了聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构在对二甲苯中的分散性以及结构的稳定性.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯, 独山子 6070, 熔融指数为 7.5 g/10 min; 多壁碳纳米管, 由 Alfa Aesar 提供, 平均直径 10 ~ 20 nm, 平均长度 5 ~ 20 μm , 纯度为 95% 溶剂邻二氯苯, 分析纯.

1.2 聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的制备

等温溶液结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构过程是在 125℃ 下将 2 mg 聚乙烯溶解

于 8 g 邻二氯苯中, 同时将 1 mg 多壁碳纳米管置于 2 g 邻二氯苯中, 超声分散 3 h, 将分散好的多壁碳纳米管溶液加入到聚乙烯溶液中, 并在 125℃ 下恒温静置 10 min, 然后迅速冷却到 90℃, 分别等温结晶 3 min、15 min、1 h、3 h, 随后将样品等温过滤并用热的对二甲苯冲洗数遍得到样品. 为了考察结晶温度对聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的影响, 分别在 110℃、95℃ 等温结晶 1 h.

非等温溶液结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构是如上述方法制备聚乙烯/碳纳米管/邻二氯苯溶液, 125℃ 下恒温 10 min 后让溶液自动降温到室温 (约 1 K/min), 将样品过滤并用对二甲苯冲洗数遍得到样品.

1.3 测试

采用 JSM-6700F (日本 JEOL) 型场发射扫描电镜和 JEM-2100 (JEOL) 型透射电镜对样品形貌进行观察. 制样时将样品超声分散于对二甲苯中, 再用铜网收集观察.

2 结果与讨论

2.1 时间对等温结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的影响

首先考察了结晶时间对等温结晶最终产物形态的影响. 图 1(a) 为 90℃ 下等温结晶 3 min 得到的样品的 TEM 照片, 从图中可以看出在 3 min 时已有少量 shish-kebab 结构形成, 但形成的晶 (kebab) 较小 (小于 30 nm), 说明聚乙烯链主要仍以无规自由链的形式存在于溶液中. 由于生成的 kebab 数量过少, 此时并未表现出明显的周期性. 图 2 分别是结晶 3 min 样品不同位置的高分辨 TEM 照片, 图 2(a) 为已经形成的 kebab, 而图 2(b) 为聚乙烯聚集形成的小凸起, 这些小凸起将作为随后 kebab 生长的成核点. 同时从这两张图中我们都发现在碳纳米管壁上包裹了一层薄薄的聚乙烯层, 有的部位开始增厚隆起作为 kebab 生长的晶核. 图 1(b) 为结晶 15 min 后样品的 TEM 照片, 图中 kebab 数量明显增加, 并开始表现出周期性, 间距分布在 35 ~ 80 nm 之间. 同时 kebab 长度也在增大, 箭头所指 kebab 长度以达到 40 nm, 说明 kebab 的生长和新 kebab 形成是同步发生的. 在等温结晶 1 h 后的样品中 (如图 1c 所示) 可以看出制备得到的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构, kebab 长度为 30 ~ 140 nm, 间距为 35 ~ 80 nm, kebab 长度明显增加, 但是间距与 15 min 样

品并无明显差别. 比较聚乙烯等温结晶 1 h 与 3 h 的 TEM 照片(如图 1c 和 1d 所示), 可以发现继续延长结晶时间形成的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的 kebab 长度与间距都无明显变化. 说明聚乙烯在 90℃ 的邻二氯苯中的结晶过程在 1 h 内基本结束. 传统的聚合物串晶结构都是在外加剪切场下溶液/熔融生成的, 剪切使聚合物链伸长成为 shish, 在此, 碳管的纳米纤状结构提供了一维成核表面, 不需要剪切就可诱导 NBSK 结构的形成. Li^[13] 将 NBSK 结构的形成机理解释为尺寸依赖的软外延生长(size-dependent soft epitaxy). 首先, 试验所选用的结晶温度相对较高, 在碳管表面次级成核比聚乙烯均相成核更容易; 其次, 碳管的直径与聚合物链的回转半径相当, 由于碳管高度弧形的表面导致了强的几何结构限制, 强制聚合物链沿平行于碳管轴的方向排列结晶, 只有当聚合物链与碳纳米管轴向平

行时, 形成的结晶才能稳定存在. 因此即使聚合物链与碳纳米管表面石墨层晶格不能完全匹配, 聚合物链仍将沿着碳纳米管轴向排列, 外延生长形成垂直于碳纳米管轴的 kebab.

总之, 从等温结晶不同时间得到的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构可以看出, 在 90℃ 下, 少量聚乙烯 kebab 能在 3 min 之内迅速形成, 并不断生长、完善, 在 15 min 的时候, 聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构基本形成, 并且间距在随后的结晶过程中基本保持不变, 说明间距与结晶时间无明显关系. kebab 的生长过程约在 1 h 内完成. 基于此结论, 如果非等温结晶过程降温速度足够慢, 用非等温溶液结晶方法同样能制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构, 在温度降低到聚乙烯自成核结晶之前, shish-kebab 结构已经形成.

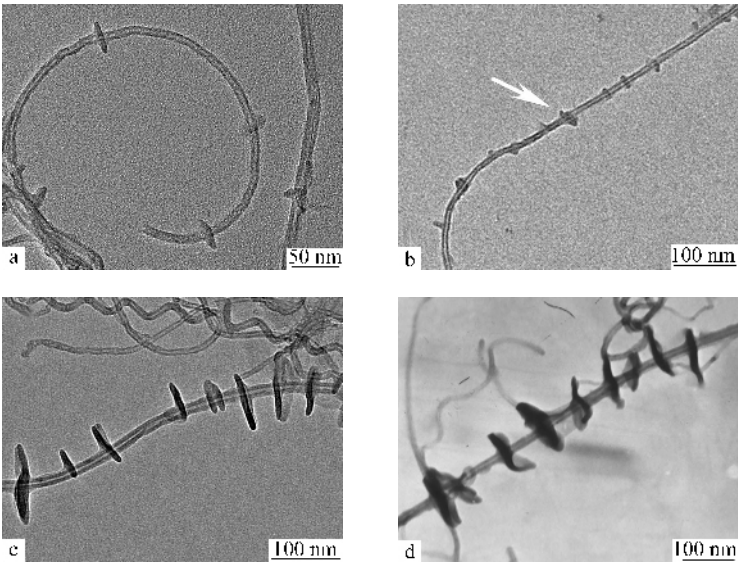


Fig. 1 TEM images of PE/CNTs isothermally crystallized at 90℃ for different times
a) 3 min ; b) 15 min ; c) 1 h ; d) 3 h

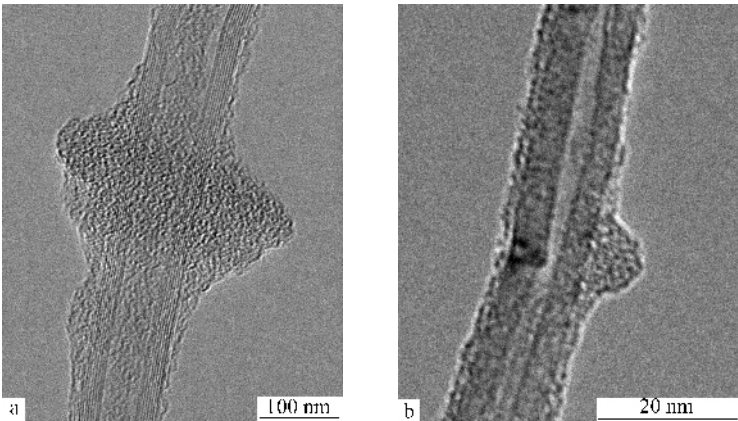


Fig. 2 High resolution-TEM images of PE/CNTs isothermally crystallized at 90℃ for 3 min

2.2 结晶温度对等温结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的影响

图 3 为 110℃ 和 95℃ 等温结晶 1 h 制备得到的 shish-kebab 结构的 TEM 照片. 从图中可以看出 110℃ 样品的 kebab 长度在 30 ~ 70 nm 范围内, 而 95℃ 样品 kebab 长度主要分布在 30 ~ 120 nm 范围内. 2.1 节中提到 90℃ 等温结晶 1 h 样品中 kebab

长度在 30 ~ 140 nm 的范围内, 因此, 在相同时间内, 结晶温度高的样品, kebab 长度较小. 这是因为聚合物晶体的生长速度与过冷度成正比. 95℃ 样品的电子衍射显示 kebab 为聚乙烯晶体, 晶格间距为 0.41 nm, 对应于聚乙烯的 (110) 晶面. 但是由于其尺寸太小, 衍射斑点中通常存在多个 kebab, 因此无法判断其是否为聚乙烯的单晶.

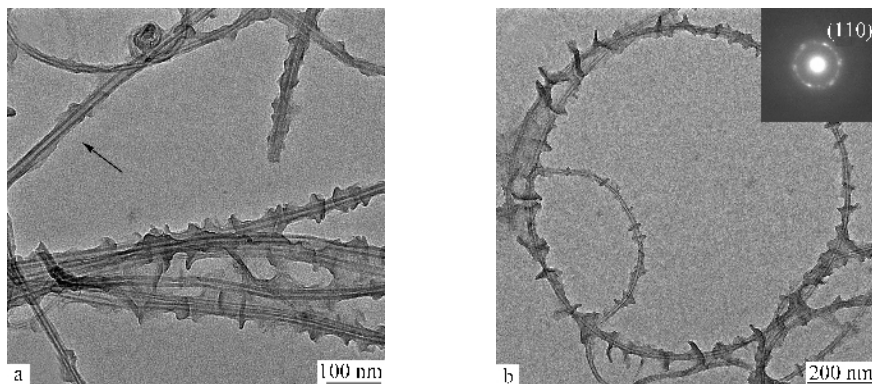


Fig. 3 TEM images of PE/CNTs isothermally crystallized at (a) 110℃ and (b) 95℃ for 1 h

此外, 从图 3 (箭头所指碳纳米管) 以及图 1 中可以发现, 部分碳纳米管表面始终未能诱导聚乙烯结晶形成 kebab, 说明聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构会有选择性地碳纳米管表面生长. 文献中曾报道^[13] 碳纳米管的直径对于制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 有很大影响, 不同直径碳纳米管生长聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构所需的结晶温度各不相同, 例如在 103℃ 对二甲苯溶液中制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构时, 只有直径为 10 nm 的碳纳米管能生长聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构, 而 25 nm 左右的碳纳米管表面始终保持光滑, 但是本实验并未发现此规律. 此外, 碳纳米管的手性, 碳纳米管表面石墨层的缺陷等因素对于聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的生长都有很大影响. 例如, 缺陷较多的碳纳米管不能得到聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构. 但是由于单根碳纳米管表面缺陷以及其手性很难表征, 因此碳纳米管如何影响聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的生长还有待深入研究.

2.3 非等温结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的表征

图 4 为使用非等温结晶方法制备得到的 shish-kebab 结构的大范围 SEM 照片和单根聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的 TEM 照片, 其 kebab 长度为 40 ~ 180 nm, 间距为 35 ~ 80 nm. 对比等温结晶与非等温结晶法制备的 shish-kebab 结构, 两

者间距相似, 表明结晶温度对间距没有明显影响; 同时使用非等温方法得到的样品 kebab 相对较大, 这是因为在结晶后期, 结晶过冷度相对较大, 致使更多聚乙烯链析出结晶. 为了研究非等温结晶制备聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构的形成机理, 我们在不同温度下取样如图 5 所示. 图 5 (a) 为 115℃ 所得样品 TEM 照片, 可以看出已有少量 kebab 形成, 其长度皆小于 50 nm, 但大部分碳纳米管表面仍是光滑的, kebab 并未形成. 这是由于在如此小的过冷度下, 只有极少的晶核能稳定存在并诱导 kebab 生长. 同时由于结晶时间很短, 样品中的 kebab 长度也相对较小. 需要说明的是, 115℃ 取样时, 在取样过滤过程中, 虽然使用了热的对二甲苯冲洗样品以洗去无定形的聚乙烯链, 但是由于碳纳米管具有很高的表面能, 部分碳纳米管周围的聚乙烯链仍被吸附在碳纳米管表面. 过滤时, 体系温度降低, 这些聚乙烯链会快速排列进入 kebab. 这种后期处理过程中 kebab 的生长现象对于中间态的表征有一定影响, 但仅限于 kebab 长度的少量增加, 并不会会有新的 kebab 形成. 图 5 (b) 为 95℃ 所得样品 TEM 照片, 从图中可以看出碳纳米管表面 kebab 数量明显增加, 其原因除了由于结晶时间增加导致的晶核数增加, 另一个原因是随着过冷度的增大, 晶核能稳定存在的临界尺寸减小, 晶核更容易形成. 同时, 相对于 115℃ 样品, kebab 长度明显增大, 主要分布在 30 ~ 100

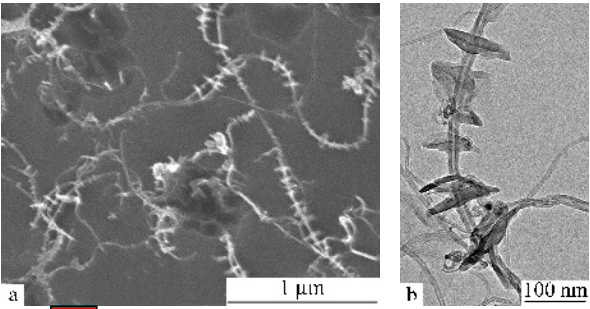


Fig. 4 (a) Wide range SEM image and (b) TEM image of PE/CNTs shish-kebab formed by non-isothermally crystallized

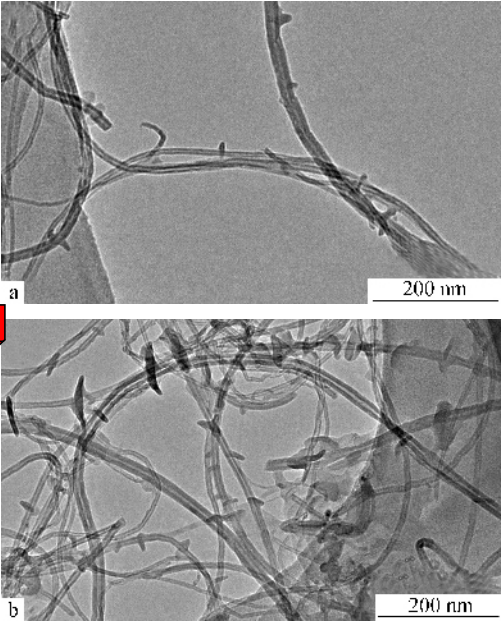


Fig. 5 TEM images of the PE/CNTs obtained at different temperature
a) 115℃ ;b) 95℃

nm 范围内,同时 kebab 排布出现周期性.对比 95℃ 样品与最终产物可以发现,95℃ 样品的 kebab 长度仍然较小,随着温度的降低,kebab 将继续生长.95℃ 样品的间距为 35 ~ 80 nm,与最终产物相同,说明与等温结晶过程相似,kebab 间距不会随着结晶的发展而改变.同时 95℃ 样品中仍有部分碳纳米管表面未形成 kebab,说明在结晶过程中不断有新的 kebab 形成.与等温结晶过程相同,晶核形成与 kebab 生长是同步发生的.因此非等温结晶制备 shish-kebab 结构的机理与等温结晶方法相似.降温初期溶液温度较高,聚乙烯链以无规链的形式存在与溶液中;当温度降低到碳纳米管能诱导聚乙烯异相成核温度时,聚乙烯链开始沿碳纳米管表面排列生长形成 shish-kebab 结构;随着温

度的降低,shish-kebab 结构不断生长、完善.

2.4 聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构在对二甲苯中的分散性及稳定性

图 6 为碳纳米管分散在对二甲苯中存放 3 个月的光学图像,分别为 0.2 g/L 的纯碳纳米管(左)和聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构(右).从图中可以看到,经过 3 个月,未经处理的纯碳纳米管发生团聚,沉淀在容器底部.但是聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构在对二甲苯中没有明显的分层沉淀现象发生.从上文中的 TEM 照片也可以看出,大部分聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构以单根形式分散于对二甲苯中,而纯碳纳米管分散于对二甲苯中的 TEM 照片如图 7 所示,大部分碳纳米管团聚成束.结果表明碳纳米管经过聚合物结晶修饰后形成的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构在对二甲苯中的分散能力得到明显提高.

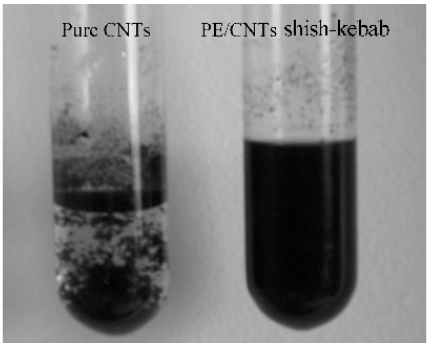


Fig. 6 Photo images of the disperse of pure CNTs (left) and PE/CNTs shish-kebab (right) in *p*-xylene after 3 months

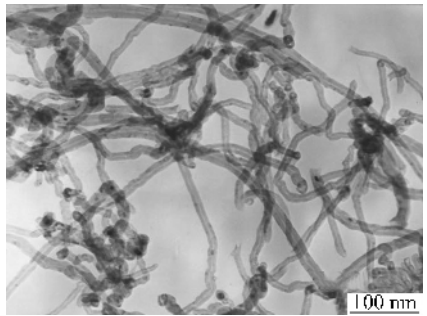


Fig. 7 TEM images of the disperse of pure CNTs in *p*-xylene

使用聚合物结晶修饰碳纳米管相对于传统物理修饰方法最大的优点是其产物稳定.采用沸腾对二甲苯冲洗非等温结晶法制备得到的聚乙烯/碳纳米管 shish-kebab 结构以验证其热稳定性.图 8 为冲洗过后产物的 TEM 照片,从图中可以看出,shish-kebab 结构基本保存下来,碳纳米管仍具有

良好的分散性. 但由于部分聚乙烯链溶解到沸腾对二甲苯中, 其 kebab 长度明显减小, kebab 的规整度有所降低. shish-kebab 结构能够在沸腾对二甲苯冲洗后保存下来的原因可能是由于在过程中, shish-kebab 结构中的聚乙烯 kebab 首先被溶解, 但由于碳纳米管较高的表面能, 一部分溶解后的聚乙烯链仍然吸附于碳纳米管表面上, 而另一

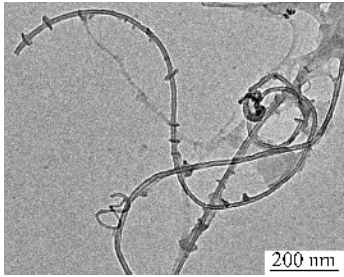


图 8 TEM image of PE/CNTs shish-kebab after washed by boiled *p*-xylene for several times

部分聚乙烯链则被对二甲苯冲洗掉. 当样品冲洗完, 随着温度降低, 碳纳米管表面吸附的聚乙烯链重新结晶形成新的 shish-kebab 结构. 但由于重结晶过程时间很短, 因此重新生成的聚乙烯 kebab 规整度较低, 无定形所占比例较高.

3 结论

通过等温以及非等温溶液结晶法制得聚乙烯/碳纳米管复合 shish-kebab 结构, 并通过电镜表征了产物 kebab 长度、间距等形态特征. 此外实验发现在 shish-kebab 结构生长的整个过程中, kebab 的生长和形成是同步发生地. 为了考察 shish-kebab 结构的分散性, 实验将产物在对二甲苯中静置 3 个月, 光学图像显示其分散状况依然良好. 最后, 沸腾二甲苯冲洗实验证明 shish-kebab 结构具有很好的稳定性.

REFERENCES

- 1 Hill D E, Lin Y, Rao A M, Allard L F, Sun Y P. *Macromolecules*, 2002, 35 :9466 ~ 9471
- 2 Viswanathan G, Chakrapan N, Yang H, Wei B Q, Chung H, Cho K, Ryu C Y, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 :9258 ~ 9259
- 3 Blake R, Gun 'ko Y K, Coleman J, Cadek M, Fonseca A, Nagy J B, Blau W J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 :10226 ~ 10227
- 4 Gong X Y, Liu J, Baskaran S, Voise R D, Young J S. *Chem Mater*, 2000, 12 :1049 ~ 1052
- 5 Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, Yamamoto T, Takigawa T, Ishii N, Aida T. *Science*, 2003, 300 :2072 ~ 2074
- 6 Star A, Kevin Grant Y L, Ridvan L, Stoddart J F, Steuerman D W, Diehl M R, Boukai A, Heath J R. *Macromolecules*, 2003, 36 :553 ~ 560
- 7 Star A, Stoddart J F, Steuerman D, Diehl M, Boukai A, Wong E W, Yang X, Chung S W, Choi H, Heath J R. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 :1721 ~ 1725
- 8 Sano M, Sasaki D Y, Kunitake T. *Science*, 1992, 258 :441 ~ 443
- 9 Takenaka Y, Miyaji H, Hoshino A, Tracz A, Jeszka J K, Kucinska I. *Macromolecules*, 2004, 37 :9667 ~ 9669
- 10 Tracz A, Kucinska I, Jeszka J K. *Macromolecules*, 2003, 36 :10130 ~ 10132
- 11 Czerw R, Guo Z X, Ajayan P M, Sun Y P, Carroll D L. *Nano Lett*, 2001, 1 :423 ~ 427
- 12 Li L Y, Christopher, Li L Y, Ni C Y, Kodjie S L, Tenneti K K. *Adv Mater*, 2005, 17 :1198 ~ 1202
- 13 Li L Y, Li Y C, Ni C Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 :1692 ~ 1699
- 14 Li L Y, Yang Y, Yang G L, Chen X M, Hsiao B S, Chu B C, Spanier J E, Li C Y. *Nano Lett*, 2006, 6 :1007 ~ 1012
- 15 Zhang F, Zhang H, Zhang Z W, Chen Z M, Xu Q. *Macromolecules*, 2008, 41 :4519 ~ 4523

PREPARATION OF PE/CNTs SHISH-KEBAB STRUCTURES USING SOLUTION CRYSTALLIZATION

ZHANG Ling¹, TAO Tao¹, LI Chunzhong¹, LI Liangbin²

⁽¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200230)

⁽²⁾ Department of Polymer Science and Engineering, National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The polyethylene/carbon nanotube shish-kebab structures were prepared by both isothermally and non-isothermally solution crystallization method, and the dispersion of carbon nanotube in xylene was improved. From the TEM images, it is evident that lengths of kebabs were 30 ~ 140 nm and 40 ~ 180 nm, respectively. And the periodicities were both in the range 35 ~ 80 nm. The polyethylene/carbon nanotube shish-kebab structures were well dispersed in the *p*-xylene solutions after 3 months. And based on the samples obtained during the process, it was obviously that the kebab grew and formed simultaneously. Finally, to investigate the stability of shish-kebab structures, it was washed by boiled xylene for several times. Although, PE chains were dissolved in the process, shish-kebab structures would reform when temperature decreased.

Keywords Carbon nanotube, Polyethylene, Functionalization, Shish-kebab