

Fenton 试剂作用下 PVP 接枝碳纳米管及其环氧复合材料的制备与性能研究

丁 盛¹, 成骏峰², 刘春林²

(1. 常州大学怀德学院, 江苏 靖江 214500; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:为提高碳纳米管(CNTs)在环氧树脂(EP)纳米复合材料中的分散性以及两者的界面相互作用,从而制备综合性能优良的 EP 纳米复合材料,本研究在 Fenton 试剂作用下通过共价键作用将 PVP 高分子链接枝到 CNTs 表面,研究改性 CNTs 在乙醇和丙酮中的分散性,然后将改性后的 CNTs 与 EP 复合制备得到纳米复合材料,并对纳米复合材料的综合性能进行研究。结果表明:利用 Fenton 试剂分解出具有强氧化性的 HO·,可以使 PVP 对 CNTs 传统的物理包覆改性变为具有共价键作用的化学改性,同时可以实现羟基化改性,提高了 PVP 的接枝率。改性后的 CNTs 在乙醇和丙酮中都有较好的分散性。改性后的 CNTs 与 EP 具有较强的界面作用,可以显著提高 EP 的力学性能,当改性 CNTs 的质量分数为 0.25% 时,纳米复合材料的冲击强度提高了 58.6%,弯曲强度提高了 5.20%。

关键词:碳纳米管;Fenton 试剂;PVP 接枝;分散性;纳米复合材料

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2022)09-0016-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.09.003

Preparation and Properties of Carbon Nanotubes Grafted by PVP Under Fenton Reagent and Its EP Composites

DING Sheng¹, CHENG Junfeng², LIU Chunlin²

(1. Changzhou University Huaide College, Jingjiang 214500, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to improve the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in epoxy resin (EP) nanocomposites and the interface interaction between them, so as to prepare EP nanocomposites with excellent comprehensive properties, polyvinyl pyrrolidone (PVP) molecular chains were grafted to the surface of CNTs by covalent bonding under the action of Fenton reagent, and the dispersion of modified CNTs in ethanol and acetone was studied. Then the modified CNTs were compounded with EP to prepare nanocomposites, and their comprehensive properties were studied. The results show that the traditional physical coating modification of CNTs by PVP can be changed into chemical modification with covalent bond through the HO· with strong oxidation decomposed by Fenton reagent, and hydroxylation modification can be realized, which improves the grafting rate of PVP. After modification, the CNTs have good dispersion in ethanol and acetone. There is a strong interface interaction between the modified CNTs and EP, which can improve the mechanical properties of EP obviously. When the mass fraction of modified CNTs is 0.25%, the impact strength and flexural strength of the nanocomposites increase by 58.6% and 5.2%, respectively.

Key words: carbon nanotubes; Fenton reagent; PVP grafting; dispersion; nanocomposites

0 引言

碳纳米管(CNTs)由于其特殊的结构,在机械、

光、电、磁等方面表现出卓越的性能^[1-3],成为最受关注的纳米材料之一,在化学^[4]、环境^[5]、生物^[6]、电子^[7]以及材料^[8]等诸多领域具有广泛的应用前景。近几年,CNTs/聚合物纳米复合材料的研究与应用受到广泛关注,相关研究内容主要集中在利用 CNTs 来

收稿日期:2021-08-12 修回日期:2021-10-19

作者简介:丁盛(1985-),男(汉族),江苏常州人,工程师,主要从事高分子材料的教学和科研工作。

改善复合材料的力学性能、热性能和导电性能等,所涉及的聚合物达到 30 种以上^[9],其中主要包括热塑性树脂如聚乙烯(PE)^[10]、聚丙烯(PP)^[11]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[12]、聚碳酸酯(PC)^[13]、尼龙(Nylon)^[14]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[15]等,以及热固性树脂如环氧树脂(EP)^[16-17]等。与其他纳米材料一样,由于较强的范德华力作用,CNTs 极易团聚,很难在聚合物中分散,且与大多数聚合物的亲和力和不好,因此,要进一步提高 CNTs/聚合物复合材料的性能,尤其是力学性能,需要解决以下两个问题:①使 CNTs 在聚合物中分散良好;②使 CNTs 和聚合物基体之间具有较好的界面作用,从而有效地在聚合物基体和 CNTs 之间传递应力。

对 CNTs 进行适当的表面改性是解决上述两个问题的较好途径,因此关于 CNTs 的表面改性工作一直是学者们关注的重点,孟胜皓等^[18]和刘翔等^[19]分别对 CNTs 表面改性工作及其在聚合物复合材料应用中取得的研究进展进行了综述。CNTs 的表面改性主要分为物理改性(physical modification)和化学改性(chemical modification)。物理改性的方法一般较简单,主要利用表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS)、聚合物如聚苯硫醚(PPS)、聚对苯乙烯(PPV)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[20]或者生物大分子如蛋白质等物质吸附或缠绕在 CNTs 上来提高其分散性或界面特性。这类方法一般对 CNTs 的原有结构破坏较小,可以保持 CNTs 某些独特的物理性能。CNTs 化学改性中的共价化学改性是将某些功能官能团或者带有功能官能团的小分子或者聚合物以共价键的形式接枝到 CNTs 表面。该方法灵活多样,可以针对性的获得目标特性。其中聚合物共价键化学改性可以使 CNTs 获得更好的分散性,同时与聚合物具有较好的界面作用,因此共价化学改性是目前 CNTs 改性研究的热点^[21]。但是共价化学改性会对 CNTs 本身结构有一定的破坏作用,而且改性过程也比物理改性复杂,此外改性过程中用到较多有机溶剂,对环境有一定的污染且成本较高。目前,聚合物共价化学改性 CNTs 的方法主要分为“grafting to”和“grafting from”两种,具体方法在文献^[9]的研究中有详细综述。

在对 CNTs 进行改性时,应根据不同的聚合物基体进行不同的改性。EP 热固性树脂具有优异的力学性能、热学性能以及加工性能,因此在 CNTs/聚合物复合材料研究中 EP 是很受欢迎的基体之一。

在 CNTs/EP 纳米复合材料中,CNTs 的改性方法主要有强酸氧化^[22]、氨基化^[22]、纳米粒子杂化^[23]、硅烷偶联剂改性^[24]、表面活性剂改性^[25]、聚合物接枝^[26]等。Fenton 试剂是由双氧水(H₂O₂)和亚铁离子(Fe²⁺)按一定比例复配而成,可以分解出具有强氧化性的 HO·,在处理难降解有机污染物时具有独特的优势,当用于 CNTs 表面处理时,HO·攻击 CNTs 上的不饱和化学键和缺陷位置可得到羟基化 CNTs。聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)结构独特,既有吡咯烷酮的亲水基团,主链上又有 C-C 键的疏水链段,是同时具有亲水和亲油性的聚合物,因此其能溶于水和许多有机溶剂中,与 EP 也有很好的亲和性。T HASAN 等^[27]和申前进等^[28]采用物理包覆的方法制备了具有水溶性和油溶性的 PVP 改性 CNTs。J A G BARROS 等^[29]研究了 Fenton 试剂作用下 PVP 的凝胶行为,表明 Fenton 试剂可以将 PVP 变为大分子自由基或者自由基碎片。由此推断,在 PVP 物理修饰 CNTs 过程中加入 Fenton 试剂,可以采用“grafting to”的方法将 PVP 大分子自由基片段接枝到 CNTs 表面,从而实现 PVP 化学改性 CNTs。

本研究在 Fenton 试剂作用下采用 PVP 化学改性 CNTs,并将改性后的 CNTs 用于制备 EP 复合材料,研究 CNTs 改性对 EP 复合材料力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

碳纳米管(CNTs)由成都有机化学研究所提供,直径为 40~60 nm,长度为 5~15 μm,纯度高于 98%;环氧树脂(EP),E828 型,无锡树脂厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),K30 型,分析纯;丙酮,分析纯;氯化亚铁,分析纯;四乙烯五胺,分析纯;双氧水,分析纯,以上试剂均为市售。

1.2 CNTs 的 PVP 改性

取两份质量为 1 g 的原始 CNTs。第 1 份 CNTs 用双氧水与氯化亚铁摩尔比为 10:1 的 Fenton 试剂和 PVP 处理,具体过程如下:将 CNTs 分散在一定量的氯化亚铁水溶液中,磁力搅拌 10 min 后加入 1.5 g PVP,高速搅拌 5 min,并超声分散 30 min,使用稀盐酸调节 pH=3,在室温下搅拌并缓慢滴入双氧水,滴定结束后静置 4 h,用去离子水稀释,再用多孔膜过滤。滤出物用去离子水洗至中性,然后在 120℃ 下真空干燥 8 h,得到 Fenton 试剂和 PVP 共同改性的

CNTs, 用 CNT-F-PVP 表示。第 2 份 CNTs 置于和前 1 种方法等量等浓度的 PVP 水溶液中, 在室温下超声分散 1 h, 用去离子水稀释, 然后用多孔滤膜过滤。滤出物用去离子水洗至中性, 然后在 120℃ 下真空干燥 8 h, 得到 PVP 改性的 CNTs, 用 CNT-PVP 表示。

1.3 复合材料的制备

将 0.25 g 原始 CNTs、CNT-F-PVP 分别和 100 g EP、100 g 丙酮加入到烧瓶中混合, 在室温下超声分散 2 h 后常压蒸发一定时间, 在真空状态下进一步蒸发去除残留的丙酮和气泡, 加入 15 g 固化剂四乙炔五胺, 边抽真空边搅拌一定时间后将混合液浇注到长方形模具中, 常温固化 12 h 后移入 80℃ 真空干燥箱固化 4 h, 得到 CNTs 质量分数为 25% 的 CNTs/EP 和 CNT-F-PVP/EP 复合材料。

1.4 性能测试

扫描电镜测试: 采用日本 JEOL 公司 JSM5610 LV 型扫描电子显微镜进行测试。将原始 CNTs 和改性 CNTs 分别在丙酮中超声分散, 取少量悬浊液滴在样品台上, 丙酮挥发后放入烘箱干燥, 然后进行 SEM 分析; 采用脆断法得到复合材料断面, 并对断面进行喷金处理, 然后进行 SEM 分析。

红外光谱测试: 采用德国 BRUKER 公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。用溴化钾和 CNTs 混合压片, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

热失重测试: 采用德国 NETZSCH 公司 STA449 F3 型热失重分析仪进行测试。氮气气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度为 40~800℃。

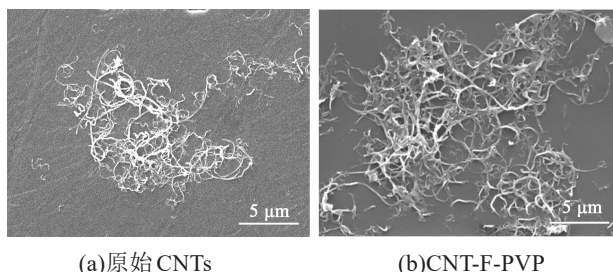
DSC 测试: 采用德国 NETZSCH 公司 Phoenix204 型差示扫描量热仪(DSC)进行测试。取样品 6~8 mg 置于坩埚中, 氮气气氛, 流量为 20 mL/min, 先以 10℃/min 的速率从 30℃ 升温至 200℃, 保温 10 min, 然后以 10℃/min 的速度降温至 30℃, 接着再以相同的速率升温至 200℃, 利用第二次升温曲线进行分析。

力学性能测试: 采用承德市金建测验仪器公司 XJJD-5 型电子筒支梁冲击试验机测试复合材料的冲击强度; 采用日本岛津公司 AG-X 型电子万能试验机测试复合材料的弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 扫描电镜分析

图 1 为 PVP 和 Fenton 试剂改性前后 CNTs 的



(a)原始CNTs (b)CNT-F-PVP

图1 CNTs经Fenton试剂和PVP改性前后的SEM图

Fig.1 SEM images of CNTs before and after modified with Fenton reagent and PVP

SEM 图。从图 1 可以看出, 改性后的 CNTs 直径稍微增大, 并且其外壁被一些无定型物质所覆盖, 猜测这些无定型物质应该是两亲性聚合物 PVP。PVP 不是均匀地缠绕在 CNTs 表面, 这可能是因为 CNTs 管壁每个部位的活性不同, 接枝的 PVP 量不相同, 另外也与 PVP 之间会产生部分交联反应形成凝胶有关^[29]。以上现象间接说明两亲性聚合物 PVP 可能以共价键的方式接枝到 CNTs 表面。

2.2 CNTs 热失重分析

图 2 为 CNT-F-PVP 和 CNT-PVP 的热重分析曲线。从图 2 可以看出, 两种 CNTs 的 TGA 曲线上都出现了一个明显的失重台阶, 失重现象是由于接枝或缠绕的 PVP 分解引起的, CNT-F-PVP 的起始失重温度约为 250℃, 失重率约为 6.21%, CNT-PVP 的起始失重温度约为 300℃, 失重率约为 2.83%。失重率越大表明 PVP 的接枝率越高, 显然在 Fenton 试剂作用下, PVP 的接枝率提高。这可能是由于在 Fenton 试剂作用下, PVP 不仅可以物理吸附的形式改性 CNTs, 还可以通过化学键的形式与 CNTs 作用, 因此 PVP 接枝率提高。另外还可以看出, CNT-F-PVP 的初始分解温度明显低于 CNT-PVP, 这可能是在 Fenton 试剂作用下, PVP 发生了化学降解, 分子量降低造成的。

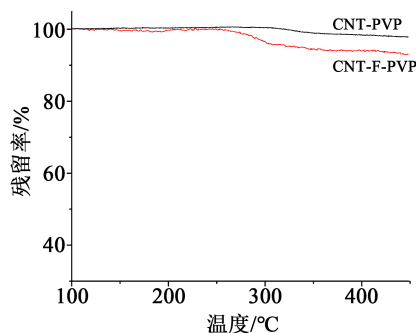


图2 改性CNTs的TGA曲线

Fig.2 TGA curves of modified CNTs

由于 Fenton 试剂的原料配比决定了其氧化能力的强弱,而试剂氧化能力的强弱会影响 CNT-F-PVP 接枝率,因此考察了不同原料配比 Fenton 试剂作用下不同 PVP 用量对 CNT-F-PVP 接枝率的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,当 H₂O₂ 和 FeCl₂ 的摩尔比为 10:1 对应的接枝率要高于 H₂O₂ 和 FeCl₂ 摩尔比为 5:1 对应的接枝率,这是因为 H₂O₂ 和 FeCl₂ 摩尔比为 10:1 时,能够产生更多羟基自由基 HO·,此比例的 Fenton 试剂氧化能力更强,从而使更多的 PVP 接枝到 CNTs 表面。随着 PVP 用量的增加,接枝率有增加的趋势,但增幅较小,说明在本研究用量范围内,PVP 用量不是决定接枝率的主要因素。

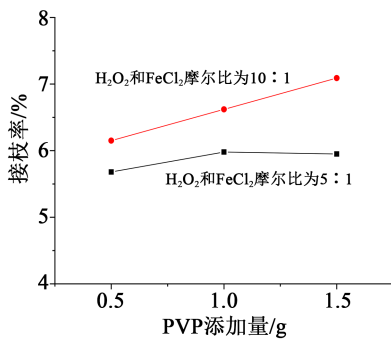


图3 不同原料配比 Fenton 试剂作用下 PVP 用量对 PVP 改性 CNTs 接枝率的影响

Fig.3 Effect of PVP dosage on the grafting percent of PVP modified CNTs under the action of Fenton reagent with different raw material ratio

2.3 CNTs 红外光谱分析

图 4 为原始 CNTs 和改性 CNTs 的红外光谱图。从图 4 可以看出,3 种 CNTs 的红外光谱曲线上在 3 200~3 600 cm⁻¹ 处都出现了 -OH 较宽的伸缩振动峰。原始 CNTs 的红外光谱曲线上微弱的 -OH 吸收峰可能是 CNTs 表面吸附了少量水,CNT-PVP 的 -OH 吸收峰强度提高,这是由于其表面接枝了 PVP 分子,亲水性变强。CNT-F-PVP 的 -OH 吸收峰强度进一步提高,这一方面是由于 PVP 接枝率提高,另一方面应该是 Fenton 试剂引入了 -OH 基团。CNT-F-PVP 和 CNT-PVP 在 2 926 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ 处出现了 PVP 分子链中 -CH₂- 的碳氢键伸缩振动峰,而 CNT-PVP 由于接枝率较低此特征峰不明显。CNT-F-PVP 和 CNT-PVP 在 1 665 cm⁻¹ 处均出现了 C=O 伸缩振动峰,在 1 425 cm⁻¹ 处又出现了 -CH₂- 的弯曲振动峰^[30],而原始 CNTs 没有出现这些特征吸收峰。以上结果表明两种处理方法都能够在 CNTs 表面引入 PVP,但不

同的是 CNT-F-PVP 中 PVP 含量较高,且在 CNTs 表面引入了羟基基团。

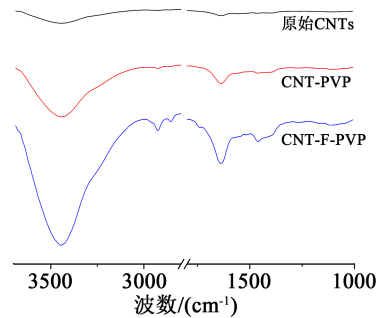
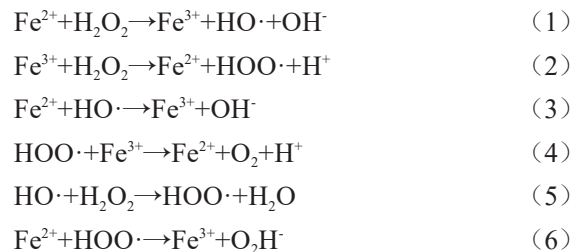


图4 原始CNTs和改性CNTs的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of origin CNTs and modified CNTs

根据 SEM、TGA 和 FTIR 分析,可以得出在 Fenton 试剂作用下 PVP 改性 CNTs 的机理。Fenton 试剂的氧化能力来源于其产生的羟基自由基 HO·,HO·是缺电子基团,具有很高的亲电性和很强的加成反应特征,能够攻击 CNTs 上的不饱和化学键和缺陷位置,从而实现 CNTs 的氧化作用而在 CNTs 表面引入羟基。因此 Fenton 试剂对 CNTs 表面羟基数量的影响是由 Fenton 试剂产生 HO· 的机理决定的,反应机理如式(1)~(6)所示^[31-34]。



HO·与 CNTs 表面的化学键反应会形成自由基活性中心,或进一步氧化成 -OH,同时也会攻击 PVP 的主链和侧链形成自由基碎片,可能的形式见图 5^[29]。PVP 自由基碎片再与 CNTs 表面上的缺陷位或自由基终止,从而使 PVP 化学接枝到 CNTs 表面,同时物理缠绕作用也存在,在没有 Fenton 试剂的情况

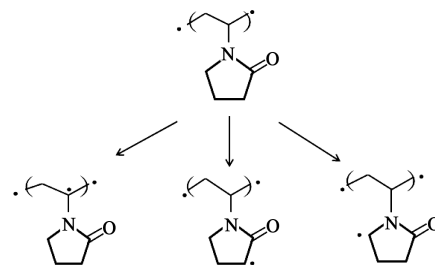


图5 PVP 自由基结构示意图

Fig.5 Scheme of PVP free radical structure

下,PVP 改性 CNTs 只能是物理包覆的形式^[27],以上过程如图 6 所示。

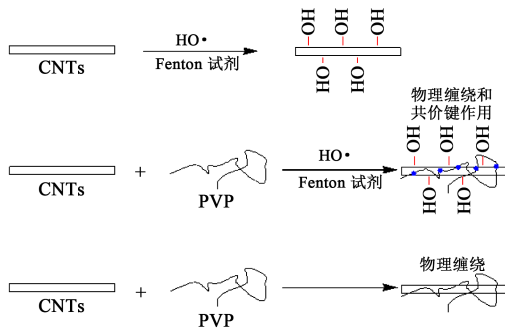


图 6 PVP 改性 CNTs 的示意图

Fig.6 Scheme of CNTs modified by PVP

2.4 CNTs 分散性实验

图 7 为改性前后 CNTs 在乙醇和丙酮中放置 5 h 后的照片,其中图 7(a)~(c)溶剂为乙醇,图 7(d)~(f)溶剂为丙酮。

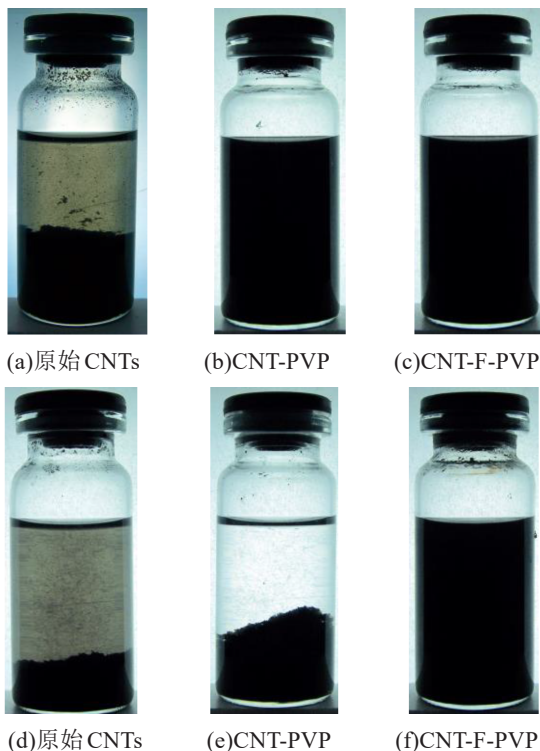


图 7 改性前后 CNTs 在乙醇和丙酮中的沉降试验结果

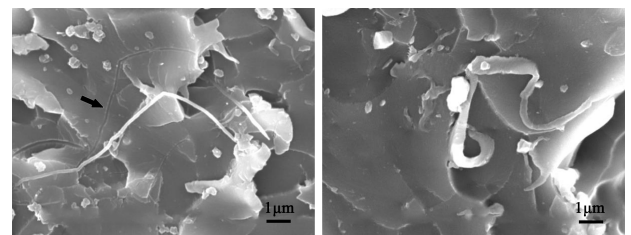
Fig.7 Sedimentation test results of CNTs in ethanol and acetone before and after modification

从图 7 可以看出,CNT-PVP 和 CNT-F-PVP 在乙醇中均具有较好的分散性,而原始 CNTs 在乙醇中几乎完全沉淀。由于两性聚合物 PVP 在乙醇中具有良好的溶解性,当一定量的 PVP 接枝或缠绕到

CNTs 表面后,PVP 分子链在乙醇中溶解会带动 CNTs 的分散,这可以间接说明两种方法都能将 PVP 引到 CNTs 表面,并促进 CNTs 的分散。从图 7 还可以看出,CNT-PVP 和 CNT-F-PVP 在丙酮中的分散性表现出明显区别,前者分散性差于后者,这主要是因为单纯的 PVP 处理仅使 CNTs 表面引入 PVP 分子链,而 PVP 不溶于丙酮,致使改性后的 CNTs 在丙酮中的分散性较差。而在 Fenton 试剂作用下,在 CNTs 表面可以引入羟基,使其在丙酮中的分散性大幅改善,可以推断,在 Fenton 试剂作用下利用 PVP 处理 CNTs,不仅能在 CNTs 表面引入 PVP,同时还能够引入羟基,因此能够提高 CNTs 在丙酮中的分散性。

2.5 CNTs/EP 复合材料 SEM 分析

图 8 为改性前后 CNTs/EP 复合材料断面的 SEM 图。从图 8 可以看到,原始 CNTs 与 EP 较容易发生剥离,图中箭头所指为复合材料断裂后界面 CNTs 留下的痕迹,这说明原始 CNTs 与 EP 的界面结合作用较差。相比之下,在 Fenton 试剂作用下 PVP 修饰后的 CNTs 与 EP 的界面结合力有很大的改善,EP 和 CNT-F-PVP 较难剥离,而且 CNTs 外面包覆了较厚的界面层,表明在 Fenton 试剂作用下的 PVP 改性可以显著提高 CNTs 与基体 EP 的相容性和界面结合作用。



(a)原始 CNTs/EP

(b)CNT-F-PVP/EP

图 8 改性前后 CNTs 和 EP 复合材料断面的 SEM 图

Fig.8 SEM images of fracture surfaces of EP composites containing CNTs before and after modification

2.6 EP 和 CNTs/EP 复合材料力学性能分析

表 1 中给出了纯 EP 和改性前后 CNTs/EP 复合材料的力学性能数据。从表 1 可以看出,原始 CNTs 和 CNT-F-PVP 的加入都可以改善 EP 的韧性,使其冲击强度相比于 EP 分别提高 30.3% 和 58.6%,结合 SEM 分析看出,这是由于在材料的冲断过程中,填充其中的 CNTs 和 EP 之间发生剥离而吸收了部分冲击能造成的,而 CNTs 经过 Fenton 试剂作用下 PVP 的改性后,CNTs 与 EP 的界面作用更强,吸收的

冲击能更多,因此增韧效果更好。相比于纯 EP, CNTs/EP 复合材料的弯曲强度降低了 1.63%,而 CNT-F-PVP/EP 复合材料的弯曲强度提高了 5.20%,前者弯曲强度略微降低可能是方差较大,部分样品中 CNTs 聚集导致测试数据偏差较大,而后者在提高材料韧性的同时表现出对弯曲强度更好的保持能力,也得益于 CNT-F-PVP 与 EP 之间良好的界面作用。相比于纯 EP, CNTs/EP 复合材料的弯曲模量提高了 5.05%,而 CNT-F-PVP/EP 复合材料的弯曲模量降低了 1.57%,前者的模量略有提高,这是由于 CNTs 本身比 EP 具有更高的模量,因此能够提高复合材料的模量,而经过改性后的 CNTs 使复合材料的模量略有降低的原因可能由两方面综合导致,一方面由于 CNT-F-PVP 表面接枝物 PVP 分子链较柔顺,与 EP 形成的界面作用虽然较强,但是分子链较柔软而导致应力减小;另一方面可能是部分样品中 CNTs 轻微团聚导致测试数据偏差较大。

表 1 纯 EP 和改性前后 CNTs/EP 复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of pure EP and CNTs/EP composites before and after modification

样品	冲击强度 (kJ/m ²)	方差	弯曲强度 (MPa)	方差	弯曲模量 (MPa)	方差
纯 EP	12.56	0.16	128.9	4.9	2 869	5 240
CNTs/EP	16.36	1.58	126.8	48.6	3 014	32 291
CNT-F-PVP/EP	19.92	1.77	135.6	18.4	2 824	51 481

3 结论

利用 Fenton 试剂分解出具有强氧化性的 HO·, 可以使 PVP 对 CNTs 的传统物理包覆改性变为具有共价键作用的化学改性,同时可以实现羟基化改性,使 PVP 的接枝率显著提高。Fenton 试剂作用下 PVP 修饰后的 CNTs 在乙醇和丙酮溶剂中具有良好的溶解性,与 EP 的界面作用显著改善,与原始 CNTs 相比对 EP 纳米复合材料综合性能的提高更有利。在 CNTs 质量分数为 0.25% 时, CNT-F-PVP 的加入显著提高了 EP 复合材料的冲击强度,并且弯曲强度也略有提高,但弯曲模量略有降低。

参考文献:

[1] ENDO M, STRANO M S, AJAYAN P M. Potential applications of carbon nanotubes[J]. Carbon Nanotubes,2008,111:13-62.

[2] AVOURIS P. Molecular electronics with carbon nanotubes[J]. Accounts of Chemical Research,2002,35(12):1026-1034.

[3] LI S, PARK J G, LIANG Z Y, et al. In situ characterization of structural changes and the fraction of aligned carbon nanotube networks produced by stretching[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3859-3867.

[4] SHARMA N, TIWARI S, SAXENA R. Comparative insight into the performance of two different amine-functionalized CNTs for the chemical speciation of chromium[J]. Chemistry Select,2020,5(21):6415-6423.

[5] WU L, ZHANG X J, WANG M H, et al. Preparation of Cu₂O/CNTs composite and its application as sensing platform for detection nitrite in water environment[J]. Measurement, 2018, 128: 189-196.

[6] 殷萌,胡银春,魏延,等.碳纳米管复合材料在生物检测中的应用[J].化工新型材料,2019,47(10):38-40.

[7] RAZA M M, SADIQ M, KHAN S, et al. A single step in-situ process for improvement in electron emission properties of surface-modified carbon nanotubes (CNTs): Titanium dioxide nanoparticles attachment[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 110: 108-139.

[8] ZHAO S N, XIANG D P. A novel route for the synthesis of CNTs/WC composite powders from melamine and metal oxides[J]. Ceramics International,2018,45(3):4133-4136.

[9] SPITALSKY Z, TISIS D, PAPAGELIS K, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. Progress in Polymer Science,2010,35(3): 357-401.

[10] 马国亮,杨剑群,李兴冀,等.电子辐照聚乙烯/碳纳米管拉伸变形机理[J].物理学报,2016,65(17):354-365.

[11] 蔡红雷,闫晓鑫,张安江,等.CB/CNTs/PP 导电高聚物力/温度作用下介电性能的研究[J].功能材料,2019,50(11):11024-11029.

[12] 范宇轩,张睿智,朱雨璇,等.PMMA/CNT 微孔泡沫复合材料的本构方程与吸能特性研究[J].塑料工业,2019,47(8):101-105.

[13] 王乾坤,辛勇.超声波对 CNT 在 CNT/PC 复合材料中分散性的影响[J].塑料工业,2020,48(12):80-84.

[14] VANKAYALA R R, LAI W J, CHENG K C, et al. Enhanced electrical conductivity of nylon 6 composite using polyaniline-coated multi-walled carbon nanotubes as additives[J]. Polymer, 2011,52(15):3337-3343.

[15] 武荣瑞.PET/碳纳米管共混物的研究进展[J].合成纤维工业, 2012,35(6):32-37.

[16] 唐婷,何栋.炭黑/碳纳米管/环氧树脂复合材料的导电渗流行为研究[J].炭素技术,2016,35(1):7-10.

[17] MARTONE A, FORMICOLA C, GIORDANO M, et al. Reinforcement efficiency of multi-walled carbon nanotube/epoxy nano composites[J]. Composites Science and Technology,2010,70(7):1154-1160.

[18] 孟胜皓,闫军,汪明球,等.碳纳米管表面改性及其应用于复合材料的现状[J].化工进展,2014,33(8):2084-2088.

[19] 刘翔,王杰,王艳春,等.碳纳米管/聚合物复合材料研究进展[J].

- 中国胶粘剂,2015,24(4):49-53.
- [20] HULSEY S, ABSAR S, SULTANA Q N, et al. Synthesis and characterization of UHMWPE nanocomposite fibers containing carbon nanotubes coated with a PVP surfactant layer[J]. *Polymer Composites*,2018,39(S2):1025-1033.
- [21] SALEHI S, MAGHMOOMI F, SAHEBIAN S, et al. A study on the effect of carbon nanotube surface modification on mechanical and thermal properties of CNT/HDPE nanocomposite[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,2021,34(2):203-220.
- [22] YANG K, GU M Y, GUO Y P, et al. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites[J]. *Carbon*,2009,47(7):1723-1737.
- [23] 寇伍轩,赵岳,高崇杰,等. SiO₂@MWCNTs/EP 纳米复合材料性能研究[J]. *绝缘材料*,2017,50(4):5-10.
- [24] 张明艳,王晨,吴子剑. 碳纳米管-有机化蒙脱土多维纳米界面构筑及其对环氧树脂的增韧机制[J]. *复合材料学报*,2018,35(7):1841-1849.
- [25] 楼平,王利民,孟晓明,等. 表面活性剂对 CNTs/EP 复合材料性能的影响[J]. *化工新型材料*,2016,44(9):167-169.
- [26] 王登武,王芳. 环氧树脂/氟化碳纳米管复合材料的制备与性能[J]. *中国塑料*,2014,28(12):41-44.
- [27] HASAN T, SCARDACI V, TAN P H, et al. Stabilization and "debundling" of single-wall carbon nanotube dispersions in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*,2007,111(34):12594-12602.
- [28] 申前进,刘新斌,晋卫军. 水溶性多壁碳纳米管的制备[J]. *新型炭材料*,2013,28(2):94-100.
- [29] BARROS J A G, FECHINE G J M, ALCANTARA M R, et al. Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by Fenton reaction [J]. *Polymer*,2006,47(26):8414-8419.
- [30] SIONKOWSKA A, KOZLOWSKA J, PLANECKA A, et al. Photochemical stability of poly(vinyl pyrrolidone) in the presence of collagen[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2008,93(12):2127-2132.
- [31] 李伟,成荣明,徐学诚,等. 红外光谱研究 Fenton 试剂对多壁碳纳米管表面的影响[J]. *化学物理学报*,2005,18(3):416-420.
- [32] 阴强,李爱菊,孙康宁,等. Fenton 试剂对碳纳米管表面改性研究[J]. *人工晶体学报*,2009,38(6):1481-1484.
- [33] 李鑫,李伟,吴娟,等. Fenton 试剂改性单壁碳管的 FTIR 和 Raman 光谱研究[J]. *河南科学*,2007,25(4):557-560.
- [34] MASAMI F, KENJI T, KENGO M, et al. The fate of aniline after a photo-fenton reaction in an aqueous system containing iron (III), humic acid, and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science and Technology*,2000,34:2006-2013.