

多壁碳纳米管的表面磺基化修饰

单英杰¹ 邱 丽^{1*} 胡雅菲¹ 李 莎² 陈永康^{3*} 刘旭光^{1,3}

(1.太原理工大学化学化工学院,太原 030024;2.太原理工大学轻纺工程学院,太原 030024;

3.太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024)

摘 要 用 H_2SO_4 与 HNO_3 (体积比为 3:1) 的混酸对原始多壁碳纳米管 (p-MWCNTs) 进行修饰,使 p-MWCNTs 表面氧化生成酸化多壁碳纳米管 (a-MWCNTs);通过 N,N' -二环己基碳二胺 (DCC) 缩合作用,使对氨基苯磺酸的氨基与 a-MWCNTs 表面羧基缩合脱水得到磺化多壁碳纳米管 (s-MWCNTs)。采用热压成型法在聚醚醚酮 (PEEK) 基体中分别加入不同改性的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 制得 MWCNTs/PEEK 复合材料。在磺化过程中研究了 DCC 用量、反应时间和对氨基苯磺酸用量对 s-MWCNTs 表面接枝率的影响。采用热重分析、场发射电子显微镜、红外和拉曼光谱对不同改性 MWCNTs 进行形貌和结构分析。结果表明,在 a-MWCNTs 用量为 0.3g, DCC 用量为 0.5g、反应时间为 6h 和对氨基苯磺酸用量为 0.3g 条件下,所得 s-MWCNTs 之间堆积松散,分散性较好,失重率最大。动态力学分析表明,s-MWCNTs/PEEK 复合材料的储能模量显著增加。

关键词 多壁碳纳米管,对氨基苯磺酸,磺化,修饰

Surface modification of multi walled carbon nanotube by sulfonic group

Shan Yingjie¹ Qiu Li¹ Hu Yafei¹ Li Sha² Chen Yongkang³ Liu Xuguang^{1,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024;2.College of Textile Engineering,Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024;3.Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education,Taiyuan 030024)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were oxidized by a mixture of concentrated sulfuric acid and nitric acid (volume ratio of 3:1) to improve their surface activity,resulting in the formation of carboxyl groups on their surfaces.Then,the oxidized MWCNTs reacted with sulfanilic acid to prepare sulfonated MWCNTs with N,N' -dicyclohexyl carbodiimide (DCC) as condensation agent by forming amido bond.The influences of DCC dosage,reaction time and sulfanilic acid dosage were studied.The morphology and structure of the products were characterized by thermogravimetry,field emission scanning electron microscopy,Fourier transformation infrared spectrometry and Raman spectra.The results showed that the preferable optimized factors of DCC dosage,reaction time and sulfanilic acid dosage were 0.5g,6h,0.3g for 0.3g of oxidized MWCNTs respectively.The characteristic peak of sulfonic acid group was observed in the surface of s-MWCNTs,MWCNTs stacked loosely and dispersed well.Meanwhile,weightlessness of MWCNTs was maximum.Dynamic mechanical analysis demonstrated that improvement of storage modulus was even higher at the same level of s-MWCNTs in the MWCNTs/PEEK composite.

Key words multi-walled carbon nanotube,sulfanilic acid,sulfonate,modification

碳纳米管 (CNTs) 具有较好的力学性能、电学性能和热学性能^[1],将其作为填料分散到聚合物基体中,可以增加复合材料的机械、电学和热学性能等^[2]。但是,CNTs 管径小、表面能大,难于在水、有

机溶剂以及聚合物基体中分散;而且 CNTs 的表面惰性,使其与聚合物基体间的界面相容性较差,导致未能充分发挥其优异的性能,限制了其应用范围^[3-4]。因此,对 CNTs 进行表面功能化处理,提高

基金项目:山西省基金(201601D202018,201601D202019);山西省国际科技合作项目(2015081045)

作者简介:单英杰(1990-),男,硕士,主要从事聚合物的功能化研究。

联系人:邱丽(1976-),女,博士,讲师;陈永康,男,教授。

CNTs 的表面活性已成为目前研究的方向。

聚醚醚酮(PEEK)具有优异的热稳定性、耐溶剂性和低可燃性等性能,然而由于自身的储能模量较低等特性在一定程度上限制了其使用范围。研究表明,在 CNTs 表面引入有机官能团,可以降低其表面能,提高其表面活性,改善其团聚现象,提高在 PEEK 基体中的分散性,增强两者之间的界面粘结力^[5-7],从而充分发挥 CNTs 对 PEEK 基体的机械性能^[5,8-9]。因此,本研究首先对原始多壁碳纳米管(p-MWCNTs)进行酸化改性,在 p-MWCNTs 表面引入羧基官能团;接着,用对氨基苯磺酸与羧基进行反应,生成含有磺酸基团的磺化多壁碳纳米管(s-MWCNTs)。探讨了其在不同反应条件下的失重率,并结合扫描电子显微镜分析其形貌,以得到较优的磺化反应条件。用红外光谱和拉曼光谱分析了不同改性 MWCNTs 表面官能团和结构的变化。通过热压法制备出不同改性 MWCNTs/PEEK 复合材料,通过 DMA 分析了不同改性 MWCNTs 对 PEEK 复合材料储能模量的影响。

1 实验部分

1.1 原料

多壁碳纳米管(MWCNTs,纯度>95%,外径30~50nm,内径5~12nm,长度10~20 μ m,分析纯),中国科学院成都有机化学研究所;PEEK(型号150G,分析纯),英国 Victrex 公司; N,N' -二环己基碳二胺(DCC,分析纯),阿拉丁化工试剂有限公司;浓硫酸(分析纯),太原化学试剂厂;浓硝酸(分析纯),太原化学试剂厂;对氨基苯磺酸(分析纯),天津福辰化学试剂厂; N,N -二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),天津博迪化工股份有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市兴复科技发展有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 MWCNTs 的表面改性

将3g p-MWCNTs 分散在240mL 浓 H_2SO_4 与 HNO_3 (体积比为3:1)的混合溶液中,在50℃下超声2h,冷却至室温,用去离子水稀释溶液,静置24h 后去除了上层溶液;将剩余溶液进行抽滤,用去离子水洗涤滤饼,直到滤液 $pH \approx 7$;将滤饼在90℃下真空干燥12h,即得酸化多壁碳纳米管(a-MWCNTs)^[10]。取0.3g a-MWCNTs,超声分散到75mL 含有一定量 DCC 的无水乙醇溶液,然后将75mL 含有一定量对氨基苯磺酸的水溶液与其混合,在50℃下反应一定时间,接着将混合溶液进行过滤,用无水乙醇和去离

子洗涤滤饼,直到滤液的 $pH \approx 7$;将滤饼在90℃下,真空干燥12h,即得 s-MWCNTs。

1.2.2 不同改性 MWCNTs/PEEK 复合材料的制备

将不同改性 MWCNTs 超声分散于 DMF 中,然后加入 PEEK 进行悬浮混合(MWCNTs 占 PEEK 总质量的0.5%),50℃机械搅拌2h后,在90℃下真空干燥12h;称取一定量的不同改性 MWCNTs/PEEK 混合原料于模具中,160℃预热1h,然后将其放入平板硫化机中,380℃下热压成型,常温自然冷却,制得不同改性 MWCNTs/PEEK 复合材料。

1.3 测试表征

采用热重分析仪(TG, TG209F3 型,德国 Netzsch 公司)分析不同条件下样品的热稳定性,得到 CNTs 表面官能团的接枝率, N_2 气氛下流量为80mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为100~900℃;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F 型,日本 Jeol 公司)观察粉末样品表面形貌的变化,加速电压0.5~30kV;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型,德国 Tnsor 公司)分析样品表面官能团的变化,KBr 压片,扫描范围为400~4000 cm^{-1} ;采用拉曼光谱仪(Raman, InVia, 英国雷尼绍公司)分析样品特征峰 G 峰和 D 峰的变化,光谱范围为200~1000nm,光谱分辨率为1 cm^{-1} ,波数范围为1000~2000 cm^{-1} ;采用动态力学分析仪(DMA, 242E 型,德国 Netzsch 公司)对材料的动态力学性能进行测试,测试频率为1Hz,测试温度范围为-120~250℃,升温速率为2℃/min,样品长、宽和厚分别为20、6.5和2.7mm。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 表面磺化条件的确定

本研究主要探讨了 MWCNTs 在表面磺化过程中,缩合剂 DCC 的用量、磺化反应时间和对氨基苯磺酸用量对所得 s-MWCNTs 的影响,从而确定最优的磺化反应条件。

2.1.1 DCC 用量对 MWCNTs 表面磺化的影响

图1为 p-MWCNTs 和 a-MWCNTs 以及不同 DCC 用量下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图。s-MWCNTs 的制备反应条件是 a-MWCNTs 用量为0.3g,对氨基苯磺酸用量为0.3g,反应时间为3h。由曲线(a)可知,在惰性气氛下,p-MWCNTs 几乎不分解;由曲线(b)可知,a-MWCNTs 的失重率为8%左右,其质量损失来源于 a-MWCNTs 表面接枝含氧官能团

的分解^[11]。当 DCC 用量为 0.1g[图 1(c)]时,s-MWCNTs 没有明显的失重,这可能是因为 DCC 用量过少,催化剂与羧基接触时没有形成足够的活性中心;当 DCC 用量为 0.5g[图 1(d)]时,s-MWCNTs 在 200℃左右出现明显的失重,失重率为 49%。而对氨基苯磺酸的分解温度为 300℃,因此该失重台阶不是未反应对氨基苯磺酸的分解,而是 s-MWCNTs 表面接枝官能团的分解。相关文献显示^[12],酰胺键($-\text{NH}-\text{CO}-$)的分解温度在 150℃左右,实际分解温度高于此温度,说明 MWCNTs 与磺酸基团之间是通过化学键相结合。当 DCC 用量为 0.9g[图 1(e)]时,s-MWCNTs 没有出现明显的失重,这可能是因为 DCC 用量过多时,形成的过多活性中心阻碍了氨基与羧基接触反应,反而使 MWCNTs 表面接枝的官能团含量降低。

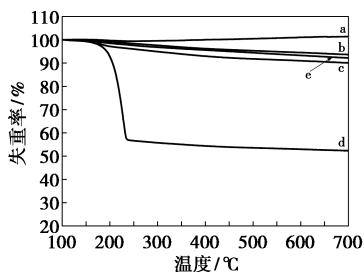


图 1 p-MWCNTs 和 a-MWCNTs 以及不同 DCC 用量下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图

[(a)p-MWCNTs;(b)a-MWCNTs;(c)DCC 用量为 0.1g 的 s-MWCNTs;(d)DCC 用量为 0.5g 的 s-MWCNTs;(e)]DCC 用量为 0.9g 的 s-MWCNTs]

为了进一步确定 DCC 含量对 MWCNTs 改性效果的影响,采用 FESEM 对改性前后 MWCNTs 的形貌进行了分析。

图 2 为 p-MWCNTs 和 a-MWCNTs 以及不同 DCC 用量下 s-MWCNTs 的 FESEM 图。由图 2(a)可知,p-MWCNTs 堆积松散,呈无规则相互缠绕,管径均匀,表面比较光滑。图 2(b)显示,a-MWCNTs 管长变短,管间缠绕程度降低,但堆积致密,出现明显粘连,这是由于混酸氧化使其表面生成了极性羧基官能团,产生氢键作用力而导致的^[13-16]。从图 2(c)一图 2(e)中可以看出,s-MWCNTs 表面粗糙,呈蠕虫状,说明表面包覆了不同程度有机物质。当 DCC 含量为 0.3g[图 2(c)]时,s-MWCNTs 之间粘连现象没有明显改善,分散性较差,结合 TG 分析,s-MWCNTs 失重无明显增加,这是由于 DCC 含量过少,DCC 不足以使 a-MWCNTs 表面羧基形成活性中心进而发生脱水反应,因此,a-MWCNTs 表面

的氢键作用力仍然存在,导致粘连严重;随着 DCC 含量增加到 0.5g[图 2(d)],s-MWCNTs 粘连现象消失,堆积松散,表面粗糙度均匀,分散性较好,这是因为适当 DCC 用量,形成了足够的活性中心,使 a-MWCNTs 表面羧基与对氨基苯磺酸反应,消除了氢键作用所致;而 DCC 含量增加到 0.9g[图 2(e)]时,s-MWCNTs 之间出现了明显的团聚现象,说明 DCC 用量增多,a-MWCNTs 之间发生了自聚反应^[17-18],导致对氨基苯磺酸无法与羧基进行缩合反应,在图 1 的 TG 曲线中,DCC 含量较高时 s-MWCNTs 的失重率较低。因此,结合 TG 曲线和 FESEM 图,确定了较优的 DCC 用量为 0.5g。

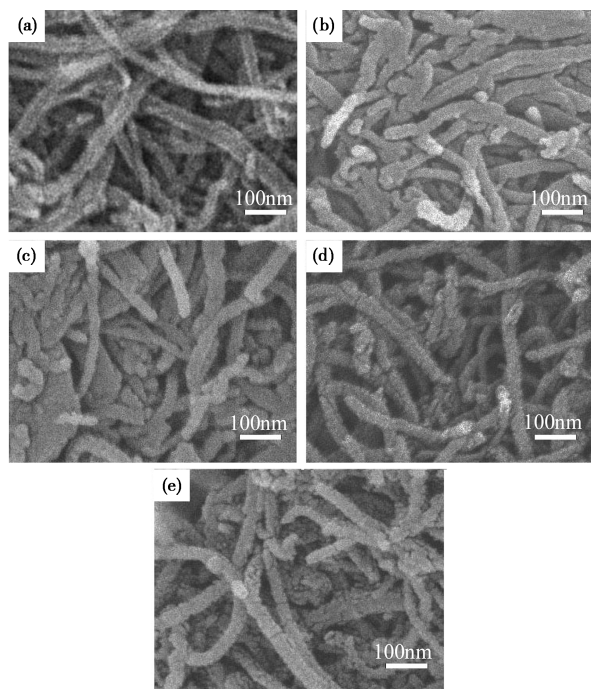


图 2 p-MWCNTs 和 a-MWCNTs 以及不同 DCC 用量下 s-MWCNTs 的 FESEM 图

[(a)p-MWCNTs;(b)a-MWCNTs;(c)DCC 用量为 0.1g 的 s-MWCNTs;(d)DCC 用量为 0.5g 的 s-MWCNTs;(e)]DCC 用量为 0.9g 的 s-MWCNTs]

2.1.2 反应时间对 MWCNTs 表面磺化的影响

图 3 为不同反应时间下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图。s-MWCNTs 的制备反应条件是 a-MWCNTs 用量为 0.3g,DCC 用量为 0.5g,对氨基苯磺酸用量为 0.3g,从图 3 可以看出,相比于 DCC 含量的影响,随着反应时间的延长,所得 s-MWCNTs 均有明显失重,表明适合的 DCC 含量均能使 a-MWCNTs 表面羧基与对氨基苯磺酸发生缩合反应;同时分解温度随反应时间的增加而升高,说明 s-MWCNTs 的热稳定性增加。由曲线(a)可知,反应时间为 3h

时,s-MWCNTs 的失重率为 47%左右,而当反应时间为 6h[曲线(b)]时,s-MWCNTs 的失重率增大到 52%;随着反应时间的继续增加到 12h[曲线(c)]时,s-MWCNTs 的失重率反而降低到 39%。这是由于反应时间较短时,a-MWCNTs 与对氨基苯磺酸反应不充分;随着时间的增加,a-MWCNTs 与对氨基苯磺酸充分反应,所以失重率增大,当反应时间继续增加,部分 DCC 失活,而且对氨基苯磺酸溶液中的水与氨基发生竞争,水占主导地位,使缩合反应停止,导致失重率降低。因此,反应时间为 6h,s-MWCNTs 表面引入的磺基团较多,磺化效果好。

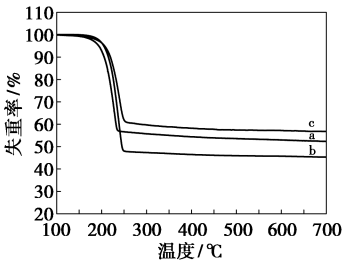


图 3 不同反应时间下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图
[(a)3h;(b)6h;(c)12h]

图 4 为不同反应时间下 s-MWCNTs 的 FESEM 图。由图可知,反应时间为 3[图 4(a)]时,s-MWCNTs 之间略有粘连现象,分散性较差;而反应时间为 6h[图 4(b)]时,s-MWCNTs 团聚粘连现象得到改善,分散性提高;当反应时间为 12h[图 4(c)]时,s-MWCNTs 团聚现象较为严重。结合 TG 曲线和 FESEM 图,选择磺化适合的反应时间为 6h。

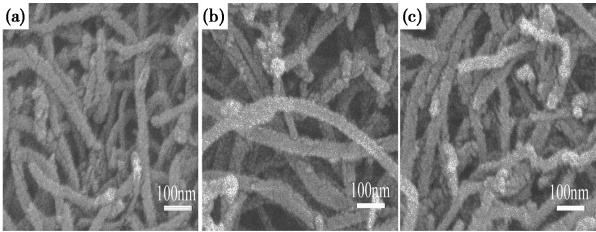


图 4 不同反应时间下 s-MWCNTs 的 FESEM 图
[(a)3h;(b)6h;(c)12h]

2.1.3 对氨基苯磺酸用量对 MWCNTs 表面磺化的影响

图 5 为不同对氨基苯磺酸用量下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图。s-MWCNTs 的制备条件是 a-MWCNTs 用量为 0.3g,反应时间为 6h,DCC 用量为 0.5g。由图可知,对氨基苯磺酸用量的影响与反应时间相似,所得 s-MWCNTs 均有明显的失重,表明适合的

DCC 用量下,反应时间和对氨基苯磺酸用量的影响仅表现在 MWCNTs 表面磺基团接枝率的不同。从图中还可以看出,分解温度随着对氨基苯磺酸用量的增加逐渐减小,说明 s-MWCNTs 的热稳定性降低。当对氨基苯磺酸用量为 0.3g[曲线(a)]时,s-MWCNTs 的失重率最大为 55%;随着对氨基苯磺酸用量的增加,s-MWCNTs 的失重率逐渐降低[分别见曲线(b)和曲线(c)]。这是因为随着对氨基苯磺酸用量的增加,多个氨基进攻同一个活性中心,容易形成较大的空间位阻,同时部分对氨基苯磺酸发生了自聚,阻止了反应的进行。

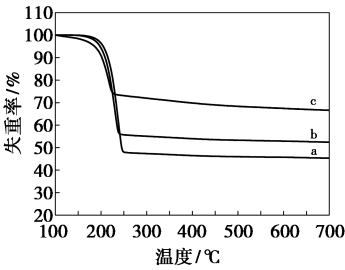


图 5 不同对氨基苯磺酸用量下 s-MWCNTs 的 TG 曲线图
[(a)0.3g;(b)0.6g;(c)0.9g]

图 6 为不同对氨基苯磺酸用量下 s-MWCNTs 的 FESEM 图。当对氨基苯磺酸用量为 0.3g[图 (a)]时,s-MWCNTs 基本没有粘连和缠绕现象,分散性较好,s-MWCNTs 粗细均匀;当对氨基苯磺酸用量为 0.6g[图(b)]时,s-MWCNTs 开始出现粘连和缠绕现象,当对氨基苯磺酸为 0.9g[图(c)]时,粘连现象更加严重。结合 TG 和 FESEM,确定对氨基苯磺酸的用量为 0.3g。

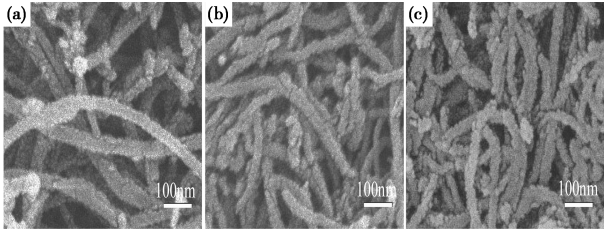


图 6 不同对氨基苯磺酸用量下 s-MWCNTs 的 FESEM 图
[(a)0.3g;(b)0.6g;(c)0.9g]

2.2 改性 MWCNTs 的结构分析

2.2.1 FT-IR 分析

图 7 为改性 MWCNTs 的 FT-IR 光谱图。p-MWCNTs[曲线(a)]在 3430cm⁻¹处出现了较弱—OH 吸收峰外,该峰的出现与 MWCNTs 具有吸水性有关。a-MWCNTs [曲线(b)]分别在

1730cm⁻¹ 出现了一COOH 的伸缩振动和 1634cm⁻¹ 处出现了 2 个 C=O 的伸缩振动,同时在 1400cm⁻¹ 处出现了 C—O 键的吸收峰^[19]。s-MWCNTs[曲线(c)]在 3306 和 1548cm⁻¹ 处的吸收峰,分别归因于 N—H 的伸缩振动和变形振动吸收峰;而在 1631cm⁻¹ 处的强吸收峰是酰胺中 C=O 的伸缩振动^[20],并出现了 1423cm⁻¹ 处的 C—N 的吸收峰,以及 1306 和 1239cm⁻¹ 处的—SO₃H 的吸收峰。FT-IR 光谱结果表明,通过磺化反应,在 MWCNTs 表面引入了酰胺基团和磺酸基团。

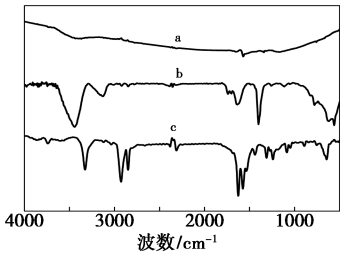


图 7 改性 MWCNTs 的 FT-IR 光谱图
[(a)p-MWCNTs; (b)a-MWCNTs; (c)s-MWCNTs]

2.2.2 拉曼光谱分析

图 8 为改性 MWCNTs 的拉曼光谱图。从图中可以看出,在改性前后特征峰的位置并未发生变化,分别在 1350 和 1580cm⁻¹ 附近出现代表 C 原子晶格缺陷的 D 峰和石墨结构的 G 峰。改性 MWCNTs 的 D 峰强度和 G 峰强度之比,即 I_D/I_G(见表 1)代表了 MWCNTs 的非晶态碳和晶态碳含量之比,可以用于表征 MWCNTs 的结构变化^[21]。其中,a-MWCNTs 的 I_D/I_G 值约为 0.8497,明显大于 p-MWCNT 的 0.7150,说明酸化处理后 MWCNTs 表面缺陷增多,使 MWCNTs 反应活性增强,有利于 MWCNTs 进一步功能化。随着对氨基苯磺酸的引入,s-MWCNTs 的 I_D/I_G 值减小到 0.8258,说明 MWCNTs 的进一步表面功能化,使 MWCNTs 的有序化程度提高,进而有利于改善 MWCNTs 自身的分散性。

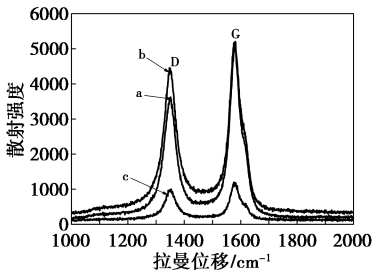


图 8 改性 MWCNTs 的拉曼光谱图
[(a)p-MWCNTs; (b)a-MWCNTs; (c)s-MWCNTs]

表 1 改性 MWCNTs 的 I_D/I_G 值

样品	I _D	I _G	I _D /I _G
p-MWCNTs	3527	4933	0.7150
a-MWCNTs	4388	5164	0.8497
s-MWCNTs	986	1194	0.8258

2.3 反应机理探讨

p-MWCNTs 通过混酸氧化,表面生成羧基(—COOH),得到的 a-MWCNTs 在 DCC 作用下与对氨基苯磺酸缩合生成 s-MWCNTs。由于 a-MWCNTs 表面所含—COOH 活性较低,DCC 的加入使 a-MWCNTs 表面—COOH 中 C=O 被活化,引发 C=O 中孤对电子进攻 DCC 中的 C,导致 C=O 的电活性增强,促使对氨基苯磺酸中—NH₂ 与—COOH 相互作用,发生缩聚反应,脱除一分子 H₂O,生成带酰胺键的端磺酸基 MWCNTs^[22]。

2.4 改性 MWCNTs/PEEK 复合材料的动态力学性能

图 9 为纯 PEEK 和改性 MWCNTs/PEEK 复合材料的储能模量 E' 随温度变化曲线图。从图中可以看出,随着改性 MWCNTs 的加入,改性 MWCNTs/PEEK 复合材料的 E' 比纯 PEEK[曲线(a)]均明显增加。25℃ 时,p-MWCNTs/PEEK[曲线(b)]、a-MWCNTs/PEEK[曲线(c)]和 s-MWCNTs/PEEK[曲线(d)]的 E' 比纯 PEEK 分别提高了 16%、29% 和 51%。其中,s-MWCNTs/PEEK 复合材料的储能模量最大,说明 s-MWCNTs 表面官能团与 PEEK 基体之间的界面结合力最强。这是由于 s-MWCNTs 表面的苯环和极性—SO₃H 与 PEEK 基体中的官能团相互作用,提高了 MWCNTs 与 PEEK 的界面相容性,增加了两者的黏结力,有利于将 MWCNTs 良好的机械性能传递到 PEEK 基体,从而使复合材料性能得到提高^[5,23]。

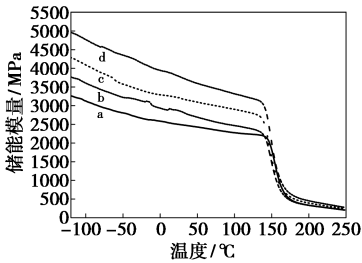


图 9 纯 PEEK 和改性 MWCNTs/PEEK 复合材料的储能模量 E'-温度曲线图
[(a)纯 PEEK; (b)p-MWCNTs/PEEK; (c)a-MWCNTs/PEEK; (d)s-MWCNTs/PEEK]

3 结论

(1) 用混酸氧化得到的 a-MWCNTs 与 p-MWCNTs 相比, FT-IR 和 FESEM 分析表明, 在 p-MWCNTs 表面引入了羧基、羟基等含氧官能团, 但 a-MWCNTs 之间粘连严重。

(2) 通过改变反应条件, 将 a-MWCNTs 与对氨基苯磺酸反应, 可制得 s-MWCNTs。在 a-MWCNTs 用量为 0.3g, 在 DCC 用量为 0.5g, 反应时间 6h, 对氨基苯磺酸用量为 0.3g 时, 所得 s-MWCNTs 分散性较好, 堆积松散, 对氨基苯磺酸接枝率较高。磺化改性不仅没有改变 MWCNTs 的结构, 反而提高了 MWCNTs 的有序性。

(3) 动态力学分析表明, s-MWCNTs/PEEK 复合材料的储能模量显著增加。

参考文献

- [1] 邱丽, 杨永珍, 徐丽华, 等. 碳纳米管/尼龙 66 复合物的纳米压痕和结晶性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 639-642.
- [2] Diez-Pascual A M, Guan J W, Simard B, et al. Poly(phenylene-sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I-Structure, thermal stability and crystallization behaviour[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(6): 997-1006.
- [3] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. Macromolecules, 2006, 39(16): 543-545.
- [4] Cao Z S, Qiu L, Yang Y Z, et al. The effects of surface modifications of multiwalled carbon nanotubes on their dispersibility in different solvents and poly(ether ether ketone)[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(22): 2625-2633.
- [5] Cao Z S, Qiu L, Yang Y Z, et al. The surface modifications of multi-walled carbon nanotubes for multi-walled carbon nanotube/poly(ether ether ketone) composites[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 873-881.
- [6] Joshi A, Punyani S, Bale S S, et al. Nanotube-assisted protein deactivation[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 41-45.
- [7] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment[J]. Carbon, 2002, 40(2): 145-149.
- [8] Si Y, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [9] Thi D T, Viet H P, Seung H H, et al. Effect of reduced graphene oxide functionalization by sulfanilic acid on the mechanical properties of poly(styrene-co-acrylonitrile)/reduced graphene oxide composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(1): 44-50.
- [10] 邱丽. 碳纳米管/尼龙 66 复合材料的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [11] Yan X L, Li S, Bao J H, et al. Immobilization of highly dispersed Ag nanoparticles on carbon nanotubes using electron-assisted reduction for antibacterial performance[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(27): 17060-17067.
- [12] 赵雪霞, 宋静静, 杨永珍, 等. 十二胺对碳微球的功能化修饰[J]. 功能材料, 2013, 44(9): 1332-1337.
- [13] 胡洁, 张宇军, 李鹏, 等. 碳纳米管分散形态的电镜研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(5): 415-419.
- [14] Ogasawara T, Tsuda T, Takeda N. Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(2): 73-78.
- [15] Qiu L, Chen Y K, Yang Y Z, et al. A study of surface modification of carbon nanotubes on the properties of polyamide 66/multiwalled carbon nanotube composites[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013: 1-8.
- [16] Ming J, Wu Y Q, Yu Y C, et al. Steaming multiwalled carbon nanotubes via acid vapour for controllable nanoengineering and the fabrication of carbon nanoflutes[J]. Chemical Communications, 2011, 47(18): 5223-5225.
- [17] Ogino S, Sato Y, Yamamoto G, et al. Relation of the number of cross-links and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube films formed by a dehydration condensation reaction[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(46): 23159-63.
- [18] 杨永珍, 宋静静, 李勇, 等. 1,6-己二胺对碳微球的功能化修饰[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3350-3357.
- [19] Zhang J, Zou H L, Mahaling R N, et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(16): 3712-3718.
- [20] Kumar S, Rath T, Mahaling R N, et al. Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites[J]. Materials Science and Engineering: B, 2007, 141: 61-70.
- [21] 高云, 李凌云, 谭平恒, 等. 拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用[J]. 科学通报, 2010, 55(22): 2165-2176.
- [22] Aresta M, Dibenedetto A, Stufano P, et al. The solid state structure and reactivity of $\text{NbCl}_5 \cdot (\text{N}, \text{N}'\text{-dicyclohexylurea})$ in solution: evidence for co-ordinated urea dehydration to the relevant carbodiimide[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(30): 6985-6992.
- [23] 邱丽, 单英杰, 曹宗双, 等. 碳纳米管表面改性对碳纳米管/尼龙 66 复合材料机械性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 75-77.

收稿日期: 2017-01-09

修稿日期: 2017-02-24