

定向碳纳米管阵列应用的研究进展

赵海谦 董 明 王忠华 刘立君 刘晓燕*

(东北石油大学土木建筑工程学院,大庆 163318)

摘 要 与普通碳纳米管相比,定向碳纳米管阵列因具有独特的结构和更优异的力学、电学和热学特性而备受关注。表面超疏水改性、功能材料及强化传热是定向碳纳米管阵列应用的三个主要方面。对定向碳纳米管阵列在这三个领域应用的最新研究进展进行总结和分析,重点阐述定向碳纳米管阵列实际应用中主要存在的问题以及发展方向。

关键词 定向碳纳米管阵列,超疏水表面,功能材料,强化传热

Progress in application of aligned CNT arrays

Zhao Haiqian Dong Ming Wang Zhonghua Liu Lijun Liu Xiaoyan

(School of Civil Engineering and Architectural, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract Compared with ordinary carbon nanotubes (CNT), aligned carbon nanotubes arrays have attracted attention due to their unique structure and superior mechanical, electrical, and thermal properties. Surface superhydrophobic modification, functional materials and enhanced heat transfer are the three main aspects of the application of aligned CNT arrays. A summary and analysis of the latest advances in the application of aligned CNT arrays in these three fields was carried, and highlighted the main problems and development directions of practical applications of aligned CNT arrays.

Key words aligned carbon nanotube array, superhydrophobic surface, functional material, enhanced heat transfer

自 1991 年日本电镜专家 Iijima 发现碳纳米管 (CNT) 以来,其以独特结构和优良的力学、电学和热学性能吸引了众多研究者的目光^[1]。有关碳纳米管的制备、复合及应用等迅速成为国际纳米材料领域的研究热点。

碳纳米管是由六角网状的石墨烯片卷曲而成的一种中空管状结构。根据石墨层数的不同,可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管 2 种不同形态。纳米级的直径,较大的长径比,较高的比表面积以及 sp^2 杂化形成的碳键等特点决定了碳纳米管具有一般材料所不能比拟的性能。碳纳米管已在复合材料、电子元件、储能装置和热管理等诸多领域得到了广泛应用^[2]。

自由生长的无序碳纳米管呈团聚状态,取向杂乱且形态各异,这严重影响了碳纳米管的性能,限制了碳纳米管的实际应用。通过特定方法得到定向有

序的碳纳米管阵列是发挥其优异电学、热学性能的有效方法^[3]。高度有序的碳纳米管阵列已被用于锂离子电池和超级电容器的电极材料、热界面材料、超疏水表面材料及场发射材料等领域。近年来,关于定向碳纳米管阵列制备方法的研究已取得一定的进展,重点正在转向其实际应用领域的研究。笔者对定向碳纳米管阵列的研究应用进展进行了总结和分析,并展望了定向碳纳米管阵列应用的研究前景和发展方向。

1 定向碳纳米管阵列用作超疏水表面

超疏水表面要求水滴与固体表面静态接触角大于 150° ,滚动角小于 10° 。超疏水表面特殊的性质使其在自清洁表面、微流体装置减阻、金属防腐和防霜等领域,具有广泛的应用价值^[4]。超疏水表面主要有 2 种制备方法:一是在材料表面构建粗糙结构;

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51606036);东北石油大学研究生创新项目(JYCX_CX05_2018)

作者简介:赵海谦(1981-),男,教授,博士生导师,主要从事燃烧污染控制及能源功能材料制备。

联系人:刘晓燕(1962-),女,教授,博士生导师,主要从事油田集输系统节能与建筑节能研究。

二是采用低表面能物质进行修饰。碳纳米管是一种典型的一维纳米材料,可用于表面改性制备超疏水材料。

江雷^[5]发现碳纳米管本身的接触角小于 86° ,但形成阵列后可获得很好的疏水性能,阵列的形貌和结构不同也会影响表面疏水性。通过对荷叶表面仿生,制备出具有微纳双层结构的类荷叶状碳纳米管阵列,与只具有纳米结构的碳纳米管阵列对比,类荷叶状碳纳米管阵列具有高接触角和低滚动角。Jung 等^[6]在硅基底表面刻蚀出微米级硅柱,在硅柱上生长碳纳米管制备出分级结构,指出这种结构能形成稳定的 Cassie 状态。Lee 等^[7]在不锈钢网上制备双层碳纳米管阵列,该阵列具有超疏水和超亲油的特性,对水的接触角超过 163° ,而对柴油的接触角约为 0° ,可用于新型油水过滤器材料。Yoon 等^[8]制备出规则排列的多壁碳纳米管超疏水膜用于气体混合物除湿,为电子和环境系统的湿度控制提供一种简便、低能耗和低成本的方法。

随着碳纳米管阵列在疏水方面的应用,疏水的稳定性成为从实验室转向工业应用的瓶颈。Huang 等^[9]在制备的碳纳米管阵列表面上沉积一层氧化锌(ZnO)膜,与不修饰 ZnO 膜的表面相比,该表面具有稳定的疏水性能。Lau 等^[10]对碳纳米管阵列研究时发现由于表面能过高,碳纳米管阵列易发生团束现象,经四氟乙烯进行改性后接触角可达到 160° ,并且能长期保持稳定。Jeong 等^[11]制得具有微纳结构的碳纳米管阵列,采用聚二甲基硅氧烷改性提高疏水性。

在碳纳米管阵列用作超疏水表面方面,研究者们重点考察如何提高定向碳纳米管阵列表面接触角及疏水稳定性。由于碳纳米管多采用化学气相沉积法沉积于基底材料表面,实际应用中存在阵列与基底结合力差和不耐腐蚀等问题。在保证稳定超疏水功能基础上,提高碳纳米管阵列与基底材料之间的结合强度和复合材料的耐腐蚀性是值得进一步关注的问题。

2 定向碳纳米管阵列作为功能材料

2.1 场发射材料

场发射是指在强电场作用下电子从阴极表面释放出来的现象。碳纳米管的尖端具有纳米尺度的曲率半径并且具有良好的导电性,可在较低电压下发射大量的电子,同时还具有极好的发射稳定性和机械强度,是一种优良的场发射阴极材料^[12]。Fan^[13]

首次制得适合场发射材料的碳纳米管阵列,使其在平板显示器、高强电子源和微波装置等领域的应用成为可能。

Zhang 等^[14]认为碳纳米管和基底之间的相互作用在场发射过程中起着重要的作用,并研究了二氧化硅(SiO_2)、铝(Al)、铜(Cu)和钛(Ti)等基底对场发射性能的影响,发现场发射性能是由碳纳米管和衬底之间的界面屏障宽度决定的。Ti 基底可在界面形成导电层从而消除界面屏障,获得最佳的发射性能。场发射性能的提高不仅取决于碳纳米管阵列与基底之间的相互作用,碳纳米管自身的结构和形貌也会对场发射性能产生影响^[15-16]。

为了提高碳纳米管阵列的场发射性能,Jung 等^[17]对阵列进行高温热处理来减少管壁上的缺陷,提高碳纳米管的结晶度,增强其场发射性能。Sridhar 等^[18]研究得出采用 Al 和 Cu 等金属纳米颗粒修饰碳纳米管可以提高场发射性能,并把这种优良的场发射特性归结为边缘效应,修饰金属微粒可减少电子的屏蔽效果,降低基底与碳纳米管间的接触电阻,获得更稳定的场发射性能。Pandey 等^[19]制得多层碳纳米管阵列,使用钛酸锶和聚甲基丙烯酸甲酯进行修饰,来保护碳纳米管尖端在放电过程中结构不被破坏,其发射阈值电场可从 3.8V/m 降低至 0.8V/m 。

研究者们通过定向碳纳米管阵列获得了较为理想的场发射性能。通过优化碳纳米管阵列的形貌以及寻找更优异改性方法,获得更好场发射性能的碳纳米管阵列,深挖碳纳米管阵列作为理想场发射材料的潜力依然是研究者们不断努力的方向。

2.2 锂电池电极材料

锂离子电池由于具有优异的综合性能,在储能领域具有广阔的应用前景,而电极材料是锂离子电池材料领域研究的核心。碳纳米管具有高比表面积,同时表面存在大量缺陷可为锂离子存储提供活性点位;良好的化学稳定性和机械强度可保证多次充放电循环后结构不会塌陷;优异的导电性能使其具有较好的电子传输能力,适合作为锂离子电池电极材料^[20]。

垂直碳纳米管阵列具有更规则的结构可为锂离子提供更有序的导电通道,可直接作为锂离子电池电极材料。Welna 等^[21]在镍基底上生长垂直碳纳米管阵列作为锂离子电池负极材料,在 57mA/g 低比电流条件下可逆比容量高达 782mAh/g ,比无序的阵列结构高出 10 倍。Lahiri 等^[22]制得的碳纳米

管阵列电极材料的比容量是石墨电极材料的 3 倍。但碳纳米管直接作为电极材料存在首次循环不可逆容量较大、电位滞后和循环性能较差等缺点。将阵列与诸如硅和金属氧化物等电极活性材料复合是改善其性能的一种途径。Evanoff 等^[23]通过化学气相沉积法在定向生长的碳纳米管阵列上沉积一层 70nm 厚的纳米硅层,并在硅层外又沉积一层薄碳层,得到碳/硅/碳纳米管复合电极,该电极循环 100 次后容量仍可达 3000mAh/g 以上。Epur 等^[24]同样在碳纳米管阵列上沉积一层纳米硅层,经测试复合电极的首次循环不可逆损失仅为 19%,表现出很高的放电容量和良好的循环性。Susantyoko 等^[25]在不锈钢基底上制备垂直碳纳米管阵列,然后通过离子溅射法沉积一层紧密均匀的氧化镍(NiO)层,50 次循环后比容量仍可达到 864.8mAh/g。这种高性能可以归结为独特的复合电极结构,垂直方向的碳纳米管阵列增强了离子和电子传输,同时吸收了压缩和拉伸应力,并在锂离子转移过程中减少了 NiO 粉化。

综上所述,碳纳米管阵列复合电极材料的研究大多针对其电化学性能提升方面,而简易廉价的制备方法及碳纳米管阵列与活性材料之间作用机理的研究有待深入。通过相关机理的研究控制工艺参数是发挥碳纳米管阵列作为锂离子电池电极高容量和长周期寿命性能的重要途径。

2.3 超级电容器电极材料

超级电容器又称电化学电容器,是一种介于常规电容器和电池之间的新型储能元件。与电池相比,超级电容器具有高的功率密度、使用寿命长和绿色环保等优点,适用于备用电源和混合能量存储系统^[26]。和锂离子电池电极相同,碳纳米管阵列所具有的性能,同样适用于超级电容器的电极材料。

Chen 等^[27]采用化学气相沉积法在氧化铝模板上制备垂直碳纳米管阵列,除去模板后在碳纳米管阵列底部溅射上一层金箔作为超级电容器电极。测得电极比电容为 365F/g,并具有良好的循环稳定性。对碳纳米管阵列进行化学改性或与其他材料复合,可以极大提高其电化学性能,为进一步研究高能量密度的超级电容器电极材料提供基础。Pint 等^[28]以在单晶硅基底上生长的垂直单壁碳纳米管阵列作为模板,采用钛/金(Ti/Au)层作为粘结剂将阵列转移到 Cu 导电基底上,然后在碳纳米管阵列上均匀地覆盖纳米级的氧化铝电介质层,这种材料兼顾了高功率和高能量密度,可进一步应用在微芯

片和柔性设备等超轻量的能源储能器件上。

元素掺杂也是一种十分有效的方法,Zhou 等^[29]以垂直碳纳米管阵列为模板,采用溶剂蒸发乙腈和氟硼酸铵混合溶液制备了硼(B)、氮(N)元素掺杂的碳纳米管阵列电极,这种材料的比电容可达 547F/g,比普通碳基材料的比电容高 2~6 倍,经 3500 次充放电循环后仅有 3% 的容量损失。Iyyamperumal 等^[30]采用化学气相沉积方法以三聚氰胺二硼酸盐为前驱体在硅(Si)基底上合成了垂直排列的 B、N 元素掺杂的碳纳米管阵列,相对于杂乱的 B、N 掺杂碳纳米管束(167.3F/g)和未掺杂的碳纳米管阵列(117.3F/g)具有更高的比电容(321.0F/g)。碳纳米管中 B 和 N 元素共同掺合以及良好排列的碳纳米管结构是产生这种优异的电化学性能的主要原因。

高度有序的二氧化钛(TiO_2)/碳纳米管阵列具有高导电性,Wang 等^[31]采用热溶液沉积法将二氧化锰(MnO_2)纳米颗粒均匀分散在 TiO_2 /碳纳米管阵列上,制备出具有分层三维结构的 $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ /碳纳米管复合电极。该电极的电容为 5.58mF/cm²,比原 TiO_2 /碳纳米管阵列复合电极高出 11 倍,在 5A/g 的电流密度条件下循环 2000 次后初始电容仍保持在 88.6% 左右。针对碳纳米管阵列电极对水溶性电解质溶液的润湿性和在无粘合剂时阵列与电极基底界面处接触电阻过大等问题,Oguntoye 等^[32]直接在导电电极上生长碳纳米管阵列,采用脉冲电沉积技术沉积 Ni 层和强制真空润湿法来改善润湿性,并使用冷冻干燥来防止电沉积后垂直碳纳米管阵列的结构被破坏,得到的电极比电容高达 970F/g,在 3000 次充放电循环中电容量仍保持 83% 以上。

碳纳米管阵列用作超级电容器电极的研究,主要是通过元素掺杂和沉积导电活性物质来提升电容器的电容,但效果有限。将碳纳米管阵列与石墨烯等新型储能材料复合,不仅能增加复合材料的电容量,还可采用石墨烯涂层保护阵列结构的完整性,是最有希望大幅度提升电极材料性能的方法。

3 定向碳纳米管阵列用于强化传热

随着电子元器件的集成度和工作功率的不断提高,导致其热流量的急剧增大,散热也逐渐成了微电子领域发展的首要问题。热界面材料(TIM)是一种普遍用于集成电路封装和电子散热的材料,主要用于填补 2 种材料接合时产生的微空隙,

提高器件散热性能。传统的热界面材料的最小热阻在 $6\text{mm}^2\cdot^\circ\text{C}/\text{W}$ 以上,且存在易老化和腐蚀等问题,难以满足电子元器件发展的需要^[33]。因此,发展高性能的热界面材料迫在眉睫。

作为纳米材料领域的研究热点,碳纳米管沿轴向优良的传热性能受到了广泛关注,同时其还具有低膨胀系数、高强度和良好的化学稳定性等优点,基本满足热界面材料的所有要求。垂直碳纳米管阵列不仅能充分利用轴向高导热率的优点,还可以更好地适应粗糙的接触面降低接触热阻。Pettes 等^[34]发现单壁碳纳米管的导热系数最高,双壁碳纳米管次之,多壁碳纳米管的导热系数最低,并随着壁数和直径的增大,导热系数进一步下降。Chen 等^[35]指出碳纳米管阵列的导热系数随着碳纳米管缺陷和半径的减少而增大,验证了上述实验现象。

Qiu 等^[36]通过研究发现碳纳米管阵列的高度不均匀会导致碳纳米管阵列与散热器界面处产生巨大的接触热阻,通过巧妙地改变催化剂二茂铁的升华温度来调整催化剂微粒的大小进而调节阵列高度均匀性,使接触热阻减少了 60% 以上。Lin 等^[37]在一定压力将碳纳米管阵列与环氧树脂复合,发现复合材料的热导率较原阵列可提高 10 倍,复合环氧树脂阵列与配合基底间的紧密接触可固定碳纳米管取向,减少阵列与配合基底之间的热阻。

从传热角度来看,热界面材料的热阻主要有两部分:界面间接触热阻和碳纳米管阵列自身热阻。由于碳纳米管阵列的垂直度和缺陷等问题,阵列自身热阻远高于理论值。相对减弱界面间接触热阻的研究,碳纳米管阵列自身热阻的研究要少得多,关于碳纳米管阵列自身热阻的研究也是一个不容忽视的问题。

4 结语

定向碳纳米管阵列优异的性能使其在电子器件、储能材料等诸多领域有了初步的应用,但还存在性能、制备工艺和成本等一系列问题。针对定向碳纳米管阵列在表面超疏水改性、功能材料及强化传热 3 个领域的研究应用现状,分别指出不同领域内主要存在的问题以及改进的方法。随着对碳纳米管阵列应用的不断研究,未来研究的热点主要是提高碳纳米管阵列在实际应用的性能并减少成本。对碳纳米管阵列制备技术的优化以及对阵列进行化学改性或与其他材料复合是提高其性能最有前景的 2 种方式。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [3] Lan Y C, Wang Y, Ren Z F. Physics and applications of aligned carbon nanotubes[J]. Advances in Physics, 2011, 60(4): 553-678.
- [4] Guo Z G, Liu W M, Su B L. Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353(2): 335-355.
- [5] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 23(12): 60-65.
- [6] Jung Y C, Bhushan B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag[J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 4155-4163.
- [7] Lee C H, Johnson N, Drelich J, et al. The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water-oil filtration[J]. Carbon, 2011, 49(2): 669-676.
- [8] Yoon D, Lee C, Yun J, et al. Enhanced condensation, agglomeration, and rejection of water vapor by superhydrophobic aligned multiwalled carbon nanotube membranes[J]. ACS Nano, 2012, 6(7): 5980-5987.
- [9] Huang L, Lau S P, Yang H Y, et al. Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(16): 7746-7748.
- [10] Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. Nano Letters, 2003, 3(12): 1701-1705.
- [11] Jeong D W, Shin U H, Kim J H, et al. Stable hierarchical superhydrophobic surfaces based on vertically aligned carbon nanotube forests modified with conformal silicone coating[J]. Carbon, 2014, 79: 442-449.
- [12] Zhu W, Bower C, Zhou O, et al. Large current density from carbon nanotube field emitters[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(75): 873-875.
- [13] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. Science, 1999, 283(5401): 512-514.
- [14] Zhang J H, Wang X, Yang W W, et al. Interaction between carbon nanotubes and substrate and its implication on field emission mechanism[J]. Carbon, 2006, 44(3): 418-422.
- [15] Son Y W, Oh S, Ihm J, et al. Field emission properties of double-wall carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2005, 16(1): 125-128.
- [16] Pan Z W, Au F C K, Lai H L, et al. Very low-field emission from aligned and opened carbon nanotube arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(8): 1519-1522.
- [17] Jung S I, Jo S H, Moon H S, et al. Improved crystallinity of

- double-walled carbon nanotubes after a high-temperature thermal annealing and their enhanced field emission properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (11): 4175-4179.
- [18] Sridhar S, Tiwary C, Vinod S, et al. Field emission with ultralow turn on voltage from metal decorated carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7763-7770.
- [19] Pandey A, Prasad A, Moscatello J P, et al. Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds[J]. *ACS Nano*, 2013, 7 (1): 117-125.
- [20] Zhao J, Gao Q Y, Gu C, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 358(1): 77-82.
- [21] Welna D T, Qu L, Taylor B E, et al. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1455-1460.
- [22] Lahiri I, Oh S W, Hwang J Y, et al. High capacity and excellent stability of lithium ion battery anode using interface-controlled binder-free multiwall carbon nanotubes grown on copper[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3440-3446.
- [23] Evanoff K, Khan J, Balandin A A, et al. Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(4): 533-537.
- [24] Epur R, Ramanathan M, Datta M K, et al. Scribable multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(8): 3504-3510.
- [25] Susantyoko R A, Wang X, Xiao Q, et al. Sputtered nickel oxide on vertically-aligned multiwall carbon nanotube arrays for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2014, 68: 619-627.
- [26] Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management[J]. *Science*, 2008, 321(5889): 651-652.
- [27] Chen Q L, Xue K H, Shen W, et al. Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (24): 4157-4161.
- [28] Pint C L, Nicholas N W, Xu S, et al. Three dimensional solid-state supercapacitors from aligned single-walled carbon nanotube array templates[J]. *Carbon*, 2011, 49(14): 4890-4897.
- [29] Zhou J, Li N, Gao F, et al. Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6083-6088.
- [30] Iyyamperumal E, Wang S Y, Dai L M. Vertically aligned BCN nanotubes with high capacitance[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5259-5265.
- [31] Wang Z C, Wang Y, Shu X, et al. Hierarchical three-dimensional $\text{MnO}_2/\text{carbon@TiO}_2$ nanotube arrays for high-performance supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (68): 63642-63651.
- [32] Oguntoye M, Oak S, Pashazanusi L, et al. Vertically-aligned carbon nanotube arrays as binder-free supports for nickel cobaltite based faradaic supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 408-416.
- [33] Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2006, 94(8): 1571-1586.
- [34] Pettes M T, Shi L. Thermal and structural characterizations of individual single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(24): 3918-3925.
- [35] Chen G H, Futaba D N, Kimura H, et al. Absence of an ideal single-walled carbon nanotube forest structure for thermal and electrical conductivities [J]. *ACS Nano*, 2013, 7 (11): 10218-10224.
- [36] Qiu L, Scheider K, Radwan S A, et al. Thermal transport barrier in carbon nanotube array nano-thermal interface materials [J]. *Carbon*, 2017, 120: 128-136.
- [37] Lin W, Moon K S, Wong C P. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2421-2424.

收稿日期: 2018-03-20

修稿日期: 2019-05-10

(上接第 12 页)

- [22] Sahraro M, Yeganeh H, Sorayya M. Guanidine hydrochloride embedded polyurethanes as antimicrobial and absorptive wound dressing membranes with promising cytocompatibility [J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2016, 59: 1025-1037.
- [23] Muzaffar S, Bhatti I A, Zuber M, et al. Study of the UV protective and antibacterial properties of aqueous polyurethane dispersions extended with low molecular weight chitosan [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 94: 51-60.
- [24] Du S, Wang Y Y, Zhang C X, et al. Self-antibacterial UV-curable waterborne polyurethane with pendant amine and modified by guanidinoacetic acid [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 215-229.
- [25] Liu K, Su Z G, Miao S D, et al. UV-curable enzymatic antibacterial waterborne polyurethane coating [J]. *Biochem Eng J*, 2016, 113: 107-113.

收稿日期: 2018-03-16

修稿日期: 2019-05-24