TiO_2@MWCNTS对环氧涂层性能的影响

何 毅[1],陈春林[2],钟 菲[2],罗 智[2],徐中浩[2]

(1.西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室,成都 610500;2.西南石油大学 化学化工学院,成都 610500)

摘 要:为了比较多壁碳纳米管(MWCNTS)及二氧化钛包覆碳纳米管(TiO_2@MWCNTS)杂化材料的性能,采用硅烷偶联剂(KH560)对MWCNTS以及TiO_2@MWCNTS进行了改性,并利用红外分光光度计对其改性结果作了表征.制备了MWCNTS/epoxy、TiO_2@MWCNTS/epoxy复合涂层,用BGD523 ABRASER型耐磨仪比较了其耐磨性,通过热重、抗冲击、高温高压以及MTS实验检测了质量分数2%时,MWCNTS/epoxy(2%)、TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层以及纯的epoxy的热稳定性及机械性能,利用扫描电镜观察了纳米粉体为2%时复合涂层的表面形貌.研究表明:对于含不同质量分数纳米粉体的MWCNTS/epoxy、TiO_2@MWCNTS/epoxy的复合涂层,当其含量为2%时,其耐磨性达到最高;纳米材料的加入,对其热稳定性存在负面影响;TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的机械性能较MWCNTS/epoxy(2%)有所提高.

关键词:硅烷偶联剂;MWCNTS;TiO_2@MWCNTS;复合涂层;热稳定性;分散性

中图分类号:TQ63 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-0299(2014)02-0036-07

Effect of TiO_2@MWCNTS on the properties of the epoxy coating

HE Yi[1], CHEN Chunlin[2], ZHONG Fei[2], LUO Zhi[2], XU Zhonghao[2]

(1.State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: To compare the performance of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS) and titanium dioxide coated carbon nanotubes hybrid materials (TiO_2@MWCNTS), the silane coupling agent (KH560) was used to modify the multi-walled MWCNTS and TiO_2@MWCNTS, and then the infrared spectrophotometer (IR) was used to characterize the modification results. TiO_2@MWCNTS/epoxy, MWCNTS/epoxy composite coating were prepared, and the wear resistance of the coating was tested using BGD523 ABRASER wear tester. The results show that, for containing different quality score of MWCNTS and TiO_2@MWCNTS of the composite coating, when its content is 2%, the wear resistance is the highest. The nano material has negative effect on the thermal stability of composite coating; the mechanical properties of TiO_2@MWCNTS/epoxy (2%) composite coatings are better than those of MWCNTS/epoxy(2%).

Keywords: silane coupling agent; MWCNTS; TiO_2@MWCNTS; composite coating; thermal stability; dispersibility

近年来,随着经济的发展,腐蚀也越来越严重,在化工生产中,化工设备和管道都会受到一些酸性或碱性液体和气体的腐蚀,从而影响到化工生产的质量以及人们的生命安全[1].现阶段有许多防腐措施,而又以防腐涂层最为经济、最为常用.在涂料领域,纳米材料已经得到广泛的关注.由于其表面原子数所占的比例大,具有不饱和性质,使其在与其他组份作用时,在两个混合相之间产生很大的作用力,从而很大程度地对材料增强增韧[2].纳米TiO_2由于表面丰富的-OH能够促进纳米粒子与环氧树脂之间的相互作用,较大程度地提高其力学性能[3],且具有良好的光泽性,因此,常作为填料用于涂料中.碳纳米管具有石墨优良的本征特性:耐热、耐腐蚀、耐冲击、传热和导电性好等.研究发现,碳纳米管是有史以来力学性能最好的材料之一.但其高的长径比以及非常大的比表面积使得在树脂体

收稿日期:2013-04-23.

基金项目:油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金资助项目(PLN0806);四川省应用基础研究计划资助项目(2013JY0099).

作者简介:何 毅(1975-),男,副教授.

通信作者:何 毅,E-mail:heyi007@163.com.

系中不易分散.这极大地限制了碳纳米管在各个领域的应用研究.通过制备 TiO_2@ MWCNTS 杂化材料,一方面可以将两种无机材料的优异性能相结合,另一方面适当地降低了其比表面积,得到相对较高长径比的纳米复合材料[4],大大改善了其在树脂体系中的分散性.

现阶段对于 TiO_2@ MWCNTS 杂化材料以及 MWCNTS 复合涂层性能的对比研究还很缺乏.为此,本文采用 KH560 对 TiO_2@ MWCNTS 和 MWCNTS 的纳米颗粒进行了改性,制备了 MWCNTS/epoxy(多壁碳纳米管/环氧树脂)复合涂层、TiO_2@ MWCNTS/epoxy(二氧化钛包覆碳纳米管/环氧树脂)复合涂层,通过耐磨仪、TG、高温高压实验测定了其耐磨性以及热稳定性,并用扫描电镜观察了其表面形貌.

1　实　验

1.1　原料和仪器设备

无水乙醇(AR),去离子水,硅烷偶联剂(KH560),多壁碳纳米管(中国科学院成都有机化学有限公司提供),TiO_2@ MWCNTS (通过溶胶-凝胶法自制),浓硫酸,浓硝酸,KQ22OOD 型数控超声波清洗器,傅里叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司),BGD 750 搅拌机(广州标格达实验室仪器用品有限公司),BGD301 Tubular Impact Tester(广州标格达实验室仪器用品有限公司),准动态高温高压釜(海安石油科研仪器有限公司),金相显微镜,ML204/02 电子天平(Mettler Toledo 仪器(上海)有限公司),YX-6050 吸入式喷砂机(四川渝鑫机械设备有限公司),MTS810 试验机,圆形玻璃片(r = 10 cm),BGD523 ABRASER 型耐磨仪.

1.2　实验方法

1.2.1　MWCNTS 以及 TiO_2@ MWCNTS 表面改性

称取一定量的碳纳米管于烧杯中,向其中加入浓硫酸:浓硝酸 = 3:1 的混酸,再移入三口烧瓶中,在 40 ℃下搅拌 12 h[5].然后,加入一定量去离子水稀释,抽滤,用氢氧化钠溶液洗至中性,在 80 ℃烘干.称取一定量的酸化后的 MWCNTS 和 TiO_2@ MWCNTS 于烧杯中,并加入适量的去离子水和乙醇的混合溶液,超声搅拌 30 min,再向其中加入等比例的 KH560,再超声 20 min,然后移入三口烧瓶中,在 80 ℃下搅拌 1 h,过滤、烘干[6-7].得到改性后的纳米粉体.

1.2.2　复合涂层的制备

用喷砂机对钢片表面进行预处理,使其表面清洁度为 Sa2.5 级,喷涂在喷砂完成后 1 h 内进行,将含有 2% TiO_2@ MWCNTS 和 MWCNTS 纳米粉体的复合涂料以及纯的环氧树脂经过超声和机械搅拌,均匀的喷涂在钢片上.将涂层在室温放置 30 min,在 120 ℃烘烤 60 min,随后在 220 ℃烘烤 120 min,得到样品.

1.2.3　红外光谱的测定

分别取少量以上改性后的 TiO_2@ MWCNTS、MWCNTS,未改性的 MWCNTS、TiO_2@ MWCNTS 与一定量的溴化钾研磨成均匀的粉末,通过红外分析仪确定其改性是否成功.

1.2.4　耐磨性测定

称取 12 份一定量的环氧树脂及固化剂(环氧树脂:固化剂 = 3:1)于烧杯中,然后加入不同质量分数的 MWCNTS、TiO_2@ MWCNTS 粉末,分别配成 5%、3%、2%、1%、0.7%、0(MWCNTS/epoxy、TiO_2@ MWCNTS/epoxy)的混合浆液,将其均匀的喷涂在圆形玻璃片上,固化 2.5 h,得到样品.采用 BGD523 ABRASER 型耐磨仪测试圆形玻璃片涂层耐磨性,耐磨仪主要参数:采用美国 CS-17 转子;载荷 1 kg;旋转圈数 1 000 r.通过试片与涂层之间的摩擦使其产生摩擦坑,用万分之一天平测其磨损量.

1.2.5　抗冲击性测试

将喷涂好的 MWCNTS/epoxy(2%)、TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层在 BGD301 Tubular Impact Tester 上测其耐冲击性,涂层厚度均为(120±5)μm,冲击高度 50 cm.

1.2.6　压平试验

将制备好的 MWCNTS/epoxy(2%)、TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)的复合涂料以及纯的 epoxy 喷涂在相同弧度的钢片上,烘干、固化得到涂层,涂层厚度均为(120±5)μm,将其在 MTS810 试验机上一次性压平,在金相显微镜下观察其裂纹大小.

1.2.7　热重分析实验

热重分析(TGA) 采用 TA 公司 Q50 型仪器测定,在氮气环境下测试,升温速率为20 ℃/ min,温度截止 800 ℃.

1.2.8　高温高压试验

将涂布好的 MWCNTS/ epoxy (2%)、TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)的复合涂层以及epoxy 放入准动态高温高压釜中(涂层厚度均为(120±5)μm),加入 5 L NaOH 溶液(PH = 12.5),工作压力 60 MPa,工作温度 165 ℃,工作时间24 h.

1.2.9　扫描电镜分析

将 MWCNTS/epoxy(2%)、TiO_2@ MWCNTS/

epoxy(2%)的复合涂层脆断后表面喷金,在 FEI Quanta 环境扫描电子显微镜下观察 TiO_2@MWCNTS 在树脂中的分散情况.

2 结果与讨论

2.1 改性前后 IR 光谱分析

图 1 分别为 TiO_2@MWCNTS/KH560、TiO_2@MWCNTS、MWCNTS/KH560、MWCNTS 的红外谱图.

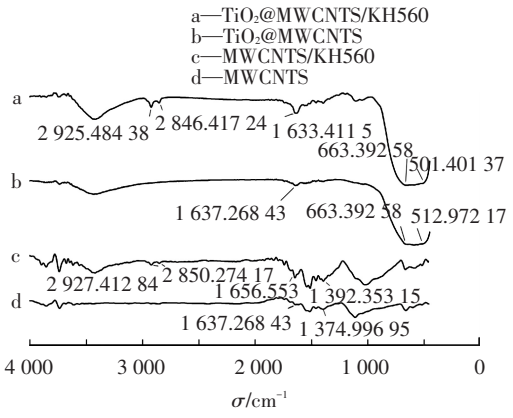


图 1 有机改性的红外光谱

由图1可以看到,在1 630 cm^{-1}左右均存在吸收峰,这是因为经酸化后,MWCNTS 表面存在 -COOH[8].曲线 a、b 中 500~660 cm^{-1}处的宽峰是 TiO_2的特征峰,这是由于经包覆后,MWCNTS 表面存在 TiO_2. 由 a~d 曲线对比可知,a、c 在 2 925.484 3、2 846.417 2 cm^{-1}处出现了 KH560 的红外特征峰[9],而 b、d 中不存在此吸收峰,说明通过 KH560 成功地改性了纳米粉体.

2.2 耐磨性测试

将制备好的耐磨玻璃片在耐磨仪上磨1 000 r,重复 3 次,然后算出平均值,得到以下数据.表 1 为不同含量(质量分数)MWCNTS 的复合涂层 3 次磨前、磨后以及 3 次损失量的平均值数据,可以看出 3 次得到耐磨结果的变化趋势均一样,都是在加入量为 2%时得到的最好耐磨结果,说明加入量为 2%时,涂层的耐磨性最好.这是由于当加入 2%的纳米粒子后,纳米 MWCNTS 与环氧树脂有较好的相容性,MWCNTS 起到了物理交联点的作用[10],且由于多壁碳纳米管的极大的长径比,使之可以与环氧树脂更好地吸附、黏合,增强基体与粒子的粘结作用,使其有利于分散所受应力,从而增加其耐磨性[11].

表 1 不同含量 MWCNTS 的复合涂层的损失量 mg

失重量/mg	MWCNTS 含量					
	5%	3%	2%	1%	0.7%	0
第一次失重	55.789 1	55.515 5	56.887 2	59.770 4	57.087 7	57.317 4
	55.775 6	55.505 2	56.879 6	59.762 3	57.078 4	57.306 7
	13.5	10.3	7.6	8.1	9.3	10.7
第二次失重	55.763 6	55.495 1	56.872 2	59.754 4	57.068 7	57.296 5
	12	10.1	7.4	7.9	9.7	10.2
	55.751 1	55.484 5	56.863 8	59.745 7	57.058 7	57.284 9
第三次失重	12.5	10.6	8.4	8.7	10	10.8
平均失重	12.67	10.33	7.8	8.23	9.67	10.56

表 2 为不同含量 TiO_2@MWCNTS 复合涂层的耐磨数据,可以看出重复 3 次得到耐磨结果的变化趋势均一样,也是在加入力量 2%时得到最好的耐磨结果.说明 2%纳米粒子加量为一个临界值.

表 2 不同含量 TiO_2@MWCNTS 的复合涂层的损失量 mg

失重量/mg	TiO_2@MWCNTS 含量					
	5%	3%	2%	1%	0.7%	0
第一次失重	56.768 8	57.305 5	56.619 9	56.731 5	55.357 2	57.317 4
	556.755 9	57.294 9	56.611 9	56.722 7	55.347 4	57.306 7
	12.9	10.6	8	8.8	9.8	10.7
第二次失重	57.296 5	56.743 6	57.284 8	56.604 1	56.713 5	55.337 9
	12.3	10.1	7.8	9.2	9.5	10.2
	56.731 7	57.274 9	56.596 8	56.705 1	55.327 8	57.284 9
第三次失重	11.9	9.9	7.3	8.4	10.1	10.8
平均失重	12.36	10.2	7.68	8.8	9.8	10.56

图 2 分别是不同含量 TiO_2@ MWCNTS/epoxy、MWCNTS/epoxy 复合涂层的平均磨损值.

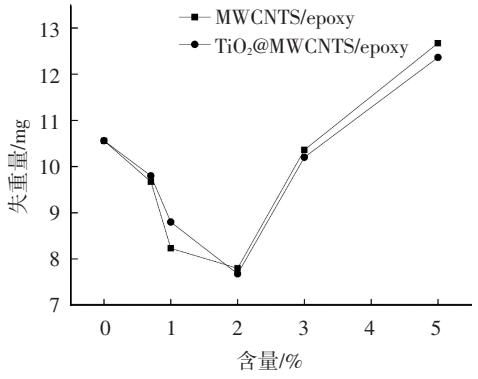


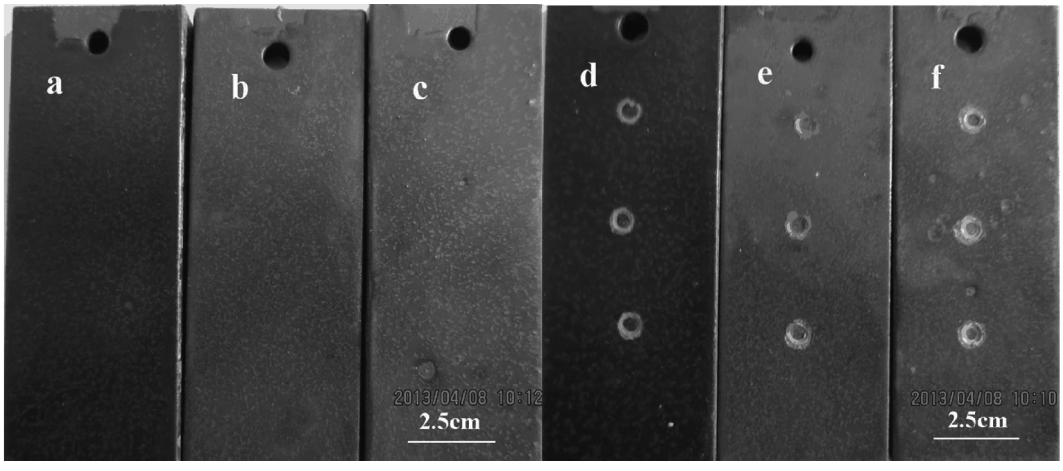
图 2　MWCNTS/epoxy 及 TiO_2@MWCNTS/epoxy 的平均磨损值

从图 2 可以看到,两条曲线差别不大,在加量 2% 以前 MWCNTS/epoxy 的磨损量略小于 TiO_2@ MWCNTS/epoxy,加量为 2% 及大于 2% 以后,情况发生逆转,TiO_2@ MWCNTS/epoxy 复合涂层的磨损量反而比较小,这可能是由于加量较小(小于 2%),MWCNTS 以及 TiO_2@ MWCNTS 均能很好地分散,而MWCNTS的极大的长径比使得其耐磨性较好,当加量大于 2%时,MWCNTS 极大的表面能使之更加容易团聚,而 TiO_2@ MWCNTS 杂化材料,由于在 MWCNTS 表面包覆了一层 TiO_2 膜,适当降低了其表面能,使之更加容易分散于环氧树脂中,从而使其耐磨性得到一定的改善.

2.3　复合涂层抗冲击性能测试

TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层、epoxy、MWCNTS/epoxy (2%) 复合涂层采用 BGD301 Tubular Impact Tester 测试其抗冲击性,冲击前后结果如图 3 所示.

MWCNTS/epoxy 复合涂层冲击后(图 3(d))其冲击面比 TiO_2@ MWCNTS/epoxy(图 3(e))的冲击面更大,且周围有少量的涂层脱落,说明 TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的抗冲击性能比 MWCNTS/epoxy (2%) 复合涂层好. epoxy (图 3(f))冲击后其冲击面积比MWCNTS/epoxy(2%)(图3(d))更大,且其表面涂层脱落的更多,说明碳纳米管的加入可以改善 epoxy 的抗冲击性,总的看来,TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的抗冲击性是最好的.且纳米粒子的加入能显著提高涂层的抗冲击性.

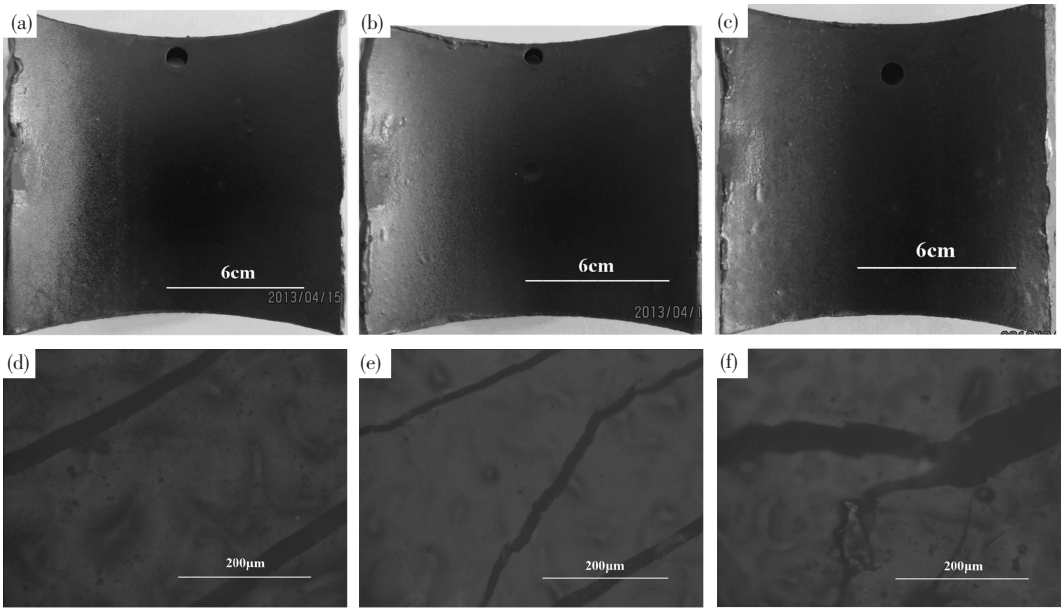


(a) MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层;(b) TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层;(c) epoxy;(d) 冲击后 MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层;(e) 冲击后 TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层;(f) 冲击后 epoxy

图 3　复合涂层冲击前后表面形貌

2.4　压平试验

图 4 中(a)、(b)、(c)分别是 MWCNTS/epoxy (2%)复合涂层、TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层以及 epoxy 未压平之前的图片,图 4(d)、(e)、(f)是钢片以同样的弧度压平后用金相显微镜放大 500 倍的形貌(轧平方向移动距离均是14.00 mm),可以看到,未加纳米材料的纯的 epoxy 的裂纹最大,而 MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的裂纹又比 TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的裂纹大,由此可以看出,TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的韧性最好,而未加任何填料的纯的环氧树脂由于较大的内应力使其韧性最差.相关研究表明,添加质量分数 1%、1.5%的TiO_2@ MWCNTS杂化粒子使得环氧树脂的力学性能分别提高了 10.2% 和 14.5%,而对于加入 MWCNTS 的涂层其力学性能仅提高了 7.4% 和 11.6%[12].这是由于 TiO_2 降低了 MWCNTS 与环氧树脂之间的模量失配的作用,从而大大提高了其力学性能.



(a) MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层压平前照片;(b) TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层压平前照片;(c) epoxy压平前照片;(d) MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层压平后形貌;(e) TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层压平后形貌;(f) epoxy压平后形貌

图 4　压平试验试样

2.5　复合涂层的热稳定性研究

TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层、epoxy、MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层在 N_2 下的热降解行为通过 TGA/DTA 进行测试,结果如图 5 所示.

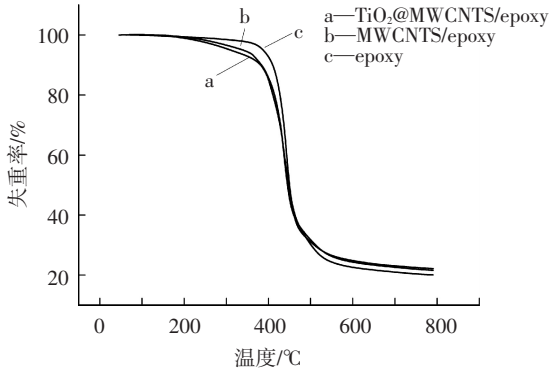


图 5　复合涂层的热失重曲线

由图 5 可以看到,TiO_2@ MWCNTS、MWCNTS 的加入对复合涂层的热稳定性有负面影响.从表 3 可以看到:在 400 ℃时,TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层、epoxy、MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层损失量分别为 14.874 3%、7.281 8%、14.256 3%,纯树脂的降解量远远小于添加填料后的复合涂层;500 ℃时,MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层的热降解量比纯树脂略小,而TiO_2@ MWCNTS/ epoxy(2%)复合涂层的损失量仍然是最大的;800 ℃时,TiO_2 @ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层剩余 20.036 3%, MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层剩余 21.557 0%, epoxy 剩余 22.12%. 由以上分析可知,TiO_2 @ MWCNTS 以及 MWCNTS 的加入对环氧树脂的耐热性没有起到改善作用.相反,由于纳米材料具有一定的活性[13],使得其热稳定性降低.

表 3　不同温度时复合涂层热降解量　　%

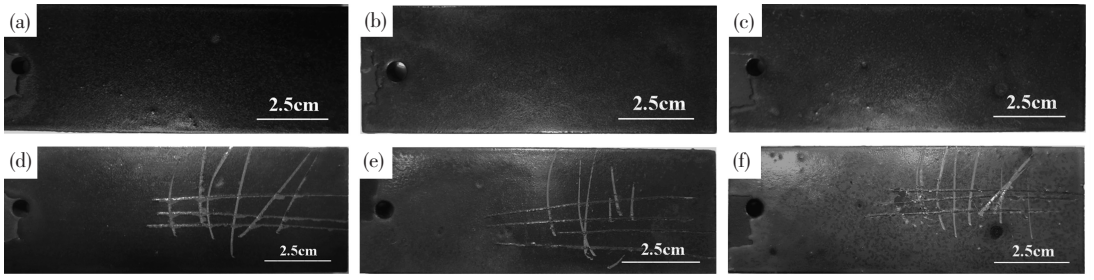
涂层	温度		
	400 ℃	500 ℃	800 ℃
TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)	14.874 3	69.813 7	79.963 7
epoxy	7.281 8	68.973 4	77.880 0
MWCNTS/epoxy(2%)	14.256 3	68.291 9	78.433 0

2.6　高温高压实验

TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层、epoxy、MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层用准动态高温高压釜测试其耐高温高压性能,试片测试前后如图 6 所示.

通过高温高压试验后,用刀挑法测其附着力得到图 6(d)、(e)、(f),可以看到,实验后涂层表面均出现了颜色的变化,但未出现气泡、裂纹及变软现象,使用划痕法测试试样,从 6(f)可以看到,涂层出现大块脱落,表明其附着力已经丧失,涂层附着力为 E 级.由 6(d)可知,MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层经刀挑后有少许脱落,说明复合涂层附着力为 B 级. 由 6(e)可知, TiO_2@ MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层刀挑后与基材之间无脱落现象,附着力良好,复合涂层附着力为 A 级[14].由此

说明,一方面纳米粒子的加入能显著提高环氧树脂的附着力,另一方面,由于无机材料的包覆使得纳米材料更容易分散,从而可以使涂层机械性能得到进一步的提升.



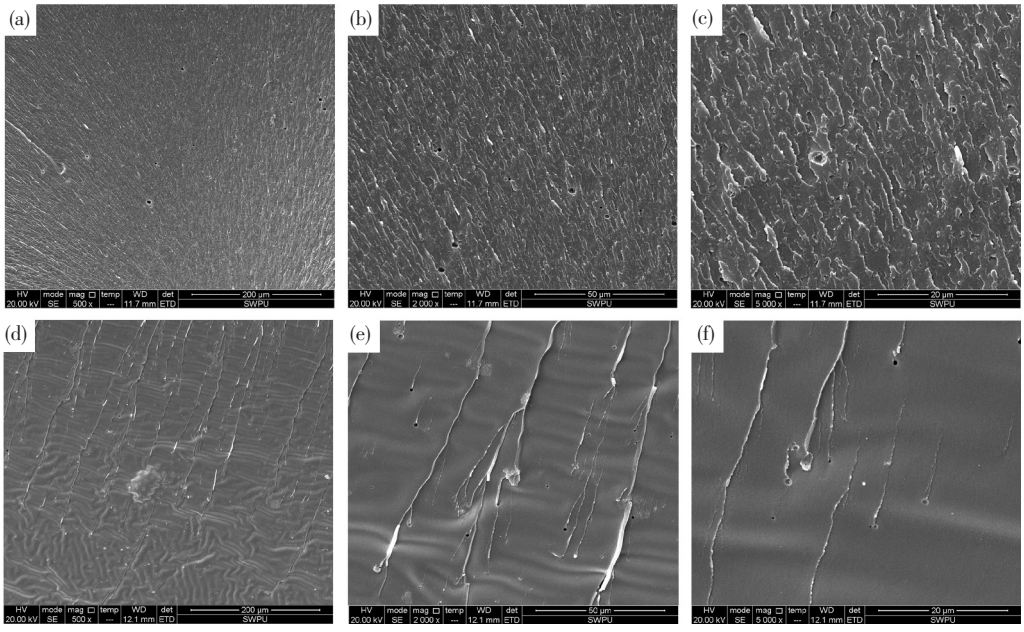
(a) MWCNTS/epoxy(2%)高温高压试验前图片;(b) TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)高温高压试验前图片;(c) epoxy 复合涂层高温高压试验前图片;(d) MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层高温高压试验后图片;(e) TiO_2@MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层高温高压试验后图片;(f) epoxy 复合涂层高温高压试验后图片

图 6　高温高压评价试样

2.7　复合材料 SEM 分析

图 7 中(a)~(c)分别是 TiO_2 @ MWCNTS/epoxy(2%)的涂层放大 500 倍、2 000 倍、5 000 倍的电镜图片,从图 7(a)可以看出,TiO_2@ MWCNTS/epoxy 为一个非常均匀的表面状态,从图 7(b)和(c)可以看出,在TiO_2@ MWCNTS/epoxy 的表面为非常均匀的"海岛"结构,没有明显的颗粒状物质.图 7 中(e)~(f)分别是 MWCNTS/epoxy(2%)复合涂层放大 500 倍、2 000 倍、5 000 倍的 SEM 图片,由图 7(e)可以看出,其表面状态不及包覆 TiO_2后涂层表面光滑,从图 7(e)和(f)也可以看到其表面有少许团聚颗粒的出现.

纳米材料可以提高涂层的各方面性能,但必须保证其在涂料中的均匀分散.对于 MWCNTS/epoxy涂层,由于其表面存在少量团聚颗粒,使得对其机械性能存在负面影响.而在包覆 TiO_2后,不仅使之能够均匀分散,且其表面的片状"海岛"结构能够很好地分散应力[15],从而提高涂层的机械性能,这也是加入量超过 2% 时,包覆了 TiO_2 的 MWCNTS 的耐磨性比未包覆的 MWCNTS 的耐磨性略好的原因.



(a)、(b)(c)为TiO_2@MWCNTS/epoxy 放大 500、2 000、5 000 倍图片;(d)、(e)、(f)MWCNTS/epoxy 放大 500、2 000、5 000 倍图片

图 7　不同放大倍数下 TiO_2@MWNTS/epoxy 及 MWNTS/epoxy 的形貌

3　结　论

1)对于不同质量分数 MWCNTS/epoxy 以及 TiO_2@ MWCNTS/epoxy 复合涂层,当质量分数为 2%时,其耐磨性均达到最好.

2)通过 TiO_2包覆后,复合涂层的抗冲击性能有较大的改善.

3)MWCNTS 用 TiO_2包覆后,能够大大提高复

合涂层的韧性.

4)MWCNTS 以及 TiO_2@ MWCNTS 杂化粒子的加入,对环氧树脂的热稳定性均存在负面影响.

5)用 TiO_2包覆碳纳米管后,其复合涂层的耐高温高压性能有所提高.

参考文献:

[1] 王永厚. 实用涂料防腐手册 [M] . 北京: 冶金工业出版社, 1994, 3.

[2] 边蕴静.纳米材料在涂料中的应用[J].化工新型材料,2001,29(7):31-32.
BIANyunjing. Application of nanometer materials in coatings[J]. New chemical materials,2001,29(7):31-32.

[3] HU G J, MENG X F, FENG X Y, et al. Anatase TiO_2 nanoparticles/carbon nanofibers: preparation, characterization and photocatalytic properties[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17):7162-7168.

[4] EDER D, WINDLE A H. The carbon-nanotube/TiO_2 interface [J]. Carbon-Inorganic Hybrid Materials, 2008,20(9):1787-1793.

[5] HYE Jin Park, JUNKYUNG Kim, JI Young Chang, et al. Preparation of transparent conductive multilayered films using active pentafluorophenyl ester modified carbon nanotubes[J]. Langmuir , 2008, 24: 10468 - 10469.

[6] 姚超,高国生,林西平,等.硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J].无机材料学报,2006,21(2):316-318.
YAO Chao, GAO Guosheng,LIN Xiping, et al . Study on silane coupling agent, surface modification of nanosized titanium dioxide [J]. Journal of inorganic materials, 2006,21(2): 316-318.

[7] 廖晓宁,李凤仪,华丽,等.碳纳米管的改性与应用[J].化工新型材料,2006,34(6):25-26.
LIAO Xiaoning, LI Fengyi, HUA li, et al. Application of and modified by carbon nanotubes [J]. New Chemical Materials, 2006,34 (6): 25-26.

[8] 单燕君, 张顺花. 多壁碳纳米管的化学功能化改性及分散性研究[J].浙江理工大学学报, 2010,27(5):726-727.
SHAN Yanjun, ZHANG Shunhua. Chemical functionalization and dispersion of mult-i walled carbon nanotubes[J]. Journal of Zhejiang Sci Tech University, 2010,27(5):726-727.

[9] WANG Chaoxia, MAO Haiyan, WANG Chunxia, et al. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2011(50) :11932-11933.

[10] DARIUSZ Ozimina , MONIKA Madej, TADEUSZ Kadon′ski. The wear resistance of HVOF sprayed composite coatings[J]. Tribol Lett, 2011 (41): 104 - 107.

[11] 龚建斌,龙春光,栗洋,等.基于原位反应制备 CuO/PPS 复合涂层的热性能和摩擦学性能[J].长沙理工大学学报, 2012, 9(2):88-89.
GONG Jianbin, LONG Chunguang, LI Yang , et al. The thermal and tribological properties studies of CuO/PPS composite coatings prepared by in-situ reaction [J]. Journal of Changsha University of Science and Technology, 2012, 9(2):88-89.

[12] 崔伟. 表面修饰碳纳米管/环氧树脂复合材料的界面结构与性能[D]. 武汉:华中科技大学高分子化学与物理系, 2011.

[13] 王淑丽,滕雅娣,舒燕,等. 纳米/微米复合二氧化钛改性聚氨酯涂层的耐腐蚀性能研究[J].电镀与涂饰, 2010, 29(3):58-59.
WANG Shuli, TENG Yadi, SHU Yan,et al. The study of polyurethane coating corrosion resistance properties modified by nano / micro composite titanium dioxide [J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29 (3): 58 -59.

[14] 周斌葛,何毅,王雅诗,等.管道用酚醛环氧树脂内涂层失效分析[J].广东化工,2012,39(7):7-8.
ZHOU Binge, HE Yi, WANG Yashi,et al. Analysis of failure with phenolic epoxyresin coating pipe [J]. Guangdong Chemical, 2012,39 (7): 7-8.

[15] 买淑芳,方文时,李敬玮. “海岛结构”环氧“合金”抗冲磨防护材料[J].施工技术,2005,34(4):38.
MAI Shufang, FANG Wen, LI Jingwei. "Alloy" island structure "epoxyanti-abrasion protective material" [J]. Construction Technology, 2005,34 (4): 38.

(编辑 吕雪梅)