

تهیه و بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت پلی وینیل پیرولیدون - نانولوله کربن چند دیواره دارای گروه کربوکسیل

فاطمه حقیقت

گروه مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

مسعود مختاری*⁺

گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

سعید مرتضوی

گروه مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

چکیده: نانوکامپوزیت پلی وینیل پیرولیدون (PVP) نانولوله کربن دارای گروه عاملی کربوکسیل (MWCNT-COOH) در محیط آبی تهیه شد. ساختار، ریخت شناسی، ویژگی‌های گرمایی نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH به وسیله فناوری‌های FT-IR، SEM، TGA و DSC بررسی شد. براساس آنالیز DSC، دمای انتقال شیشه ای 159°C برای نمونه PVP/MWCNT-COOH (5 w/w) به دست آمد. افزودن MWCNT-COOH (5 w/w) به PVP پایداری گرمایی پلیمر را تا دمای 400°C که در دمانگاشت TGA دیده شده است، افزایش داد. طیف FT-IR تشکیل پیوند هیدروژنی را بین MWCNT-COOH و PVP در نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH (5 w/w) تأیید کرده است. تصویرهای SEM نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH (5 w/w) به طور روشن توزیع MWCNT-COOH را در ماتریس پلیمر نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پلی وینیل پیرولیدون؛ نانولوله کربن چند دیواره کربوکسیل دار؛ نانوکامپوزیت؛ دمای انتقال شیشه‌ای.

KEYWORDS: Polyvinylpyrrolidone; MWCNT-COOH; Nanocomposite; Glass transition temperature.

مقدمه

و گوناگون مواد کامپوزیتی، از آن‌ها در پیل‌های سوختی، باتری‌ها و نیز به عنوان الکتروود در ابر خازن‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود [۱]. بیش‌تر کربن، لیف‌های شیشه و رزین‌های فنولی وارد پلیمر می‌شوند و در نتیجه سبب بهبود چشمگیری در ویژگی‌های مکانیکی،

کامپوزیت‌های پلیمری و آمیزه‌هایی که پلیمر به عنوان ماتریس برای پرکننده‌های معدنی، آلی یا کربن به کار برده می‌شوند، تأثیر زیادی به عنوان مواد مهندسی دارند و به صورت گسترده در فراورده‌های تجاری استفاده می‌شوند. در کنار کاربردهای بسیار

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: mmokhtary@iaurasht@iaurasht.ac.ir

ما در تهیه پلی وینیل پلی پیرولیدون حامل تری فلوتورید بور به‌عنوان کاتالیزگر برای اکسایش آلدهیدها به اسیدهای کربوکسیل و استرها [۳۶]، در این پژوهش نانوکامپوزیت پلی وینیل پیرولیدون/ نانولوله کربن چند دیواره دارای گروه عاملی کربوکسیل (PVP/MWCNT-COOH) در محیط آبی تهیه شد (شما ۱). همچنین دیده شد که نانوکامپوزیت (۵ w/w) PVP/MWCNT-COOH ویژگی‌های گرمایی پلی وینیل پیرولیدون را بهبود داد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و ابزارها

پلی وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی متوسط ۴۰۰۰۰، از شرکت سیگما-آلدریچ و نانولوله کربن دارای گروه عاملی کربوکسیل (MWCNT-COOH) با طول ۳۰ μm و قطر خارجی ۳۰-۴۰ nm از شرکت نانو رادپهان خریداری شد. طیف بین فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) تنظیم شده در حالت عبور (مدل KBr، Shimadzu، Sp-۱۱۰۰-p-uv-com) به صورت نمونه قرص با KBr گرفته شد. پایداری گرمایی با تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA، مدل Mettler Toledo) با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در گستره‌ی دمایی از دمای اتاق تا ۶۰۰ °C در محیط جو تعیین شد. دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) به وسیله گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC، Mettler Toledo) با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در گستره‌ی دمایی ۳۰۰-۰ °C اندازه‌گیری شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی مورفولوژی نمونه، با استفاده از دستگاه (SEM مدل Vega) انجام شد.

تهیه نانوکامپوزیت (۵ w/w) PVP/MWCNT-COOH

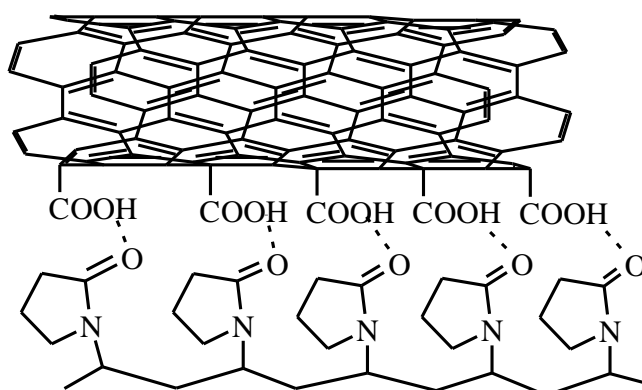
به یک محلول از پلی وینیل پیرولیدون (۱ گرم) در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر، ۰/۰۵ گرم نانولوله کربن دارای گروه عاملی کربوکسیل افزوده شد و به مدت چهار ساعت در دمای ۶۰ °C در حمام فراصوت مخلوط شد. سپس، مخلوط واکنش درون یک پتری‌دیش ریخته شد و در دمای ۸۰ °C در آن خشک شد.

نتیجه‌ها و بحث

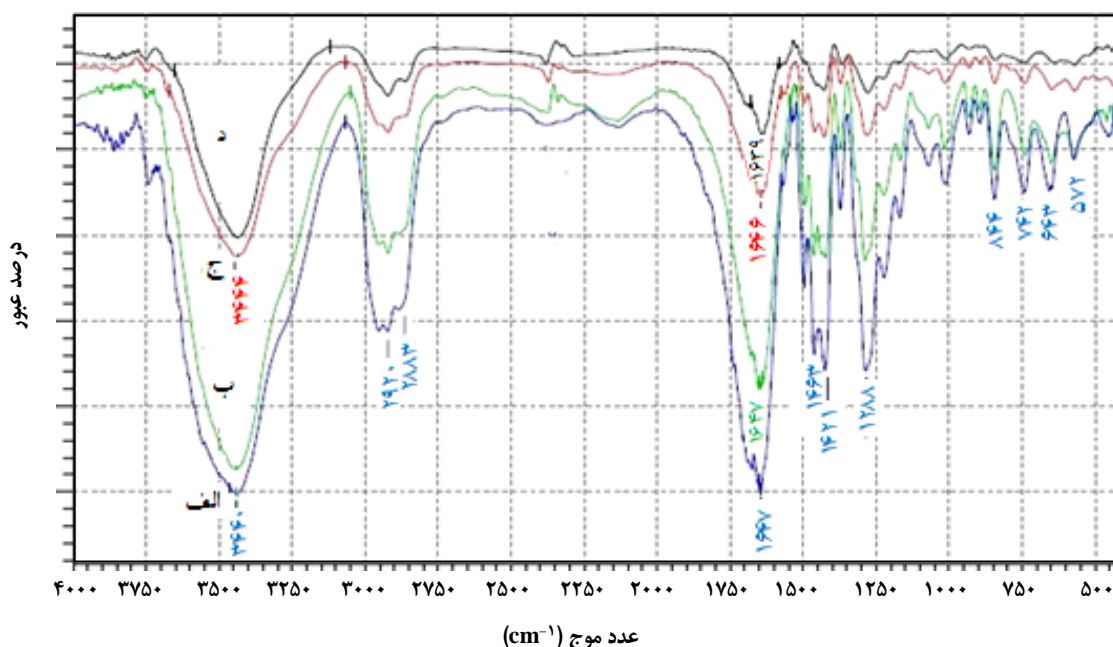
بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH

طیف FT-IR پلی وینیل پیرولیدون و نانوکامپوزیت‌های (۵w/w)، (۳w/w)، (۱w/w) PVP/MWCNT-COOH در شکل ۱ نشان داده شده است. ارتعاش کششی پیوند C-N، ارتعاش کششی

شامل استحکام ضربه، استحکام کششی و مدول نسبت به پلیمر پر نشده می‌شوند. پژوهش‌هایی که بر روی کامپوزیت‌های پلیمری نانولوله چند دیواره انجام شده است، نشان می‌دهند که ویژگی‌های مکانیکی این کامپوزیت‌های پلیمری نسبت به پلیمرهای عادی، به دلیل استحکام و مدول بالای آن‌ها، بهبود یافته است [۵-۲]. پیشرفت‌های قابل دیدنی برای تهیه فیلم‌ها [۶] و لیف‌های کامپوزیتی نانولوله کربن/ پلیمر صورت گرفته است [۷]. همچنین مطالعه کامپوزیت‌ها برای پلیمرهای نیمه بلوری [۸]، بی‌شکل [۹]، رزین‌های گرما سخت [۱۰]، پلیمرهای محلول در آب [۱۱]، پلیمرهای بلور - مایع [۱۲] و پلیمرهای دارای پیوندهای دوگانه مزدوج [۱۳] توسعه داده شده است. در نتیجه برهمکنش بین نانولوله و پلیمر، ویژگی‌های شامل مدول کششی [۱۴]، استحکام کششی [۱۵]، مدول پیچشی [۱۶]، استحکام فشاری [۱۷]، چقرمگی [۱۸]، دمای انتقال شیشه‌ای [۱۹]، هدایت الکتریکی [۲۰]، هدایت حرارتی [۲۱] و مقاومت در برابر حلال [۲۲] افزایش یافته است. نانولوله‌های کربن پیوند شده با پلیمر به‌طور ویژه برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ نانولوله کربن (CNT) دارای اهمیت هستند [۲۳، ۲۴]. نانولوله کربن دارای گروه عاملی کربوکسیلیک، می‌تواند برای اتصال پلیمرهای دارای گروه عاملی آمینو، با تشکیل پیوند آمیدی به‌کار گرفته شود [۲۵]. به‌عنوان نمونه، نانولوله‌های کربن پیوند شده به پلیمر/ می‌توانند با پیوند کووالانسی نانولوله‌ها به پلیمرهای خطی بسیار انحلال‌پذیر مانند پلی (پروپیلن اتیلن ایمین - کو - اتیلن ایمین) (PPEI-EI)، با اتصال آمیدی یا پلی(وینیل استات - کو - وینیل الکل) (PVA-VA) با پیوند استری، تشکیل شوند [۲۶]. پلی وینیل پیرولیدون (PVP) یک پلیمر بی‌شکل است که به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند چسبندگی، سازگاری فیزیولوژیکی عالی، سمیت پایین و انحلال‌پذیری مناسب در آب و بیشتر حلال‌های آلی، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه زیست پزشکی دارد [۲۷]. افزون بر این، پلی وینیل پیرولیدون زیست سازگاری خوبی دارد و برای سال‌های زیادی به‌عنوان یک زیست ماده یا افزودنی به کامپوزیت‌های دارویی به‌عنوان یک منبسط کننده پلاسمای خون [۲۸] کاربرد داشته است. در سال‌های اخیر تعدادی روش‌های مؤثر برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل پیرولیدون گزارش شده است [۲۹-۳۳]. همچنین نانوالیاف پلی وینیل پیرولیدون دارای نانولوله کربن چند دیواره [۳۴] و نانوالیاف پلی وینیل پیرولیدون دارای سلولز و نانوذره‌های نقره [۳۵] به روش ریسندگی الکتریکی گزارش شده است. در ادامه پژوهش‌های



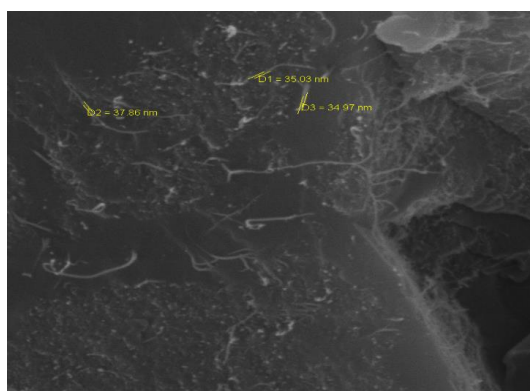
شماي ۱- مدل برهمکنش بين ملکولي PVP با MWCNT-COOH



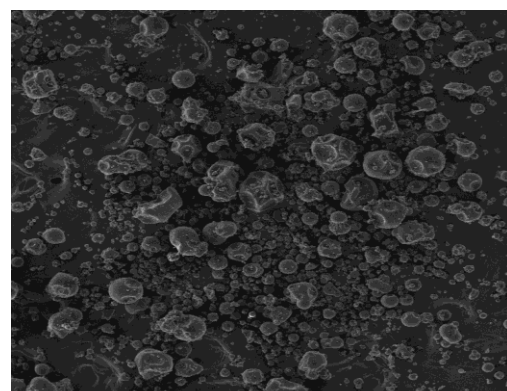
شکل ۱- طيف FT-IR (الف) PVP، (ب) PVP/MWCNT-COOH (۱w/w)، (ج) PVP/MWCNT-COOH (۳w/w)، (د) PVP/MWCNT-COOH (۵w/w)

جذب آب در سطح پلیمر به واسطه تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربونیل PVP و گروه هیدروکسیل آب است [۳۸]. افزودن مقادیرهای وزنی متفاوت (۱ w/w، ۳ w/w، ۵ w/w) MWCNT-COOH در ماتریس پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. براساس آنالیز FT-IR نانوکامپوزیت‌های (۱ w/w، ۳ w/w، ۵ w/w) PVP/MWCNT-COOH که در شکل ۱ نشان داده شده است، ارتعاش کششی گروه کربونیل برای نانوکامپوزیت‌های PVP/MWCNT-COOH (۱ w/w، ۳ w/w، ۵ w/w)

پیوند C=O، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن CH₂ و ارتعاش کششی OH برای PVP خالص بترتیب در ۱۶۴۷ cm⁻¹، ۱۲۸۸ cm⁻¹، ۲۸۸۳ cm⁻¹، ۲۹۲۰ cm⁻¹ و ۳۴۴۰ cm⁻¹ دیده شده است (شکل ۱a). منومر وینیل پیرولیدون به‌طور معمول در محلول آبی با استفاده از هیدروژن پراکسید به‌عنوان آغازگر پلیمری می‌شود. در محلول آبی رادیکال‌های هیدروکسیل از هیدروژن پراکسید تولید می‌شوند که ایجاد گروه‌های هیدروکسیل در انتهای زنجیر پلیمر می‌کنند [۳۷]. افزون بر این، پیک په‌ن در ناحیه ۳۴۴۰ cm⁻¹ نشان دهنده حضور



(ب)



(الف)

شکل ۲- تصویرهای SEM (الف) PVP (ب) PVP/MWCNT-COOH (۵٪ w/w)

حضور MWCNT-COOH را در ماتریس پلیمر نشان می دهد.

تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)

رفتار گرمایی PVP و نانوکامپوزیت‌های (۵٪ w/w، ۳٪ w/w، ۱٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH در شکل ۳ نشان داده شده است. تجزیه وزن سنجی گرمایی PVP خالص (شکل ۳ الف)، دو پیک کاهش را نشان داده است. پیک اول در دمای حدود 100°C - 65°C به دلیل وا جذب مولکول‌های آب و به دنبال آن پیک دوم در 350°C - 400°C به دلیل تجزیه و سوختن PVP ظاهر شده است. داده‌های به دست آمده از تجزیه وزن سنجی گرمایی پلی وینیل پیرولیدون خالص و نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که در بازه‌ی دمایی 50°C تا 300°C کاهش وزن به نسبت با شیب کمی همراه است. کاهش وزن در دمای 400°C برای PVP خالص و نانوکامپوزیت‌های (۵٪ w/w، ۳٪ w/w، ۱٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH بترتیب برابر با ۲۲٪، ۲۰٪، ۲۴٪ و ۱۵٪ است (جدول ۱). همچنین کاهش وزن در دمای 600°C برای نانوکامپوزیت‌های (۵٪ w/w، ۳٪ w/w، ۱٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH به ترتیب حدود ۹۴٪، ۹۵٪ و ۹۹٪ است. با توجه به این نتیجه‌ها، نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH، پایداری گرمایی پلی وینیل پیرولیدون خالص را با کاهش وزن ۱۵٪ در دمای 400°C بهبود بخشیده است. همچنین نانوکامپوزیت (۱٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH، با مقدار پلیمر باقی مانده ۶۳٪ در دمای 600°C پایداری گرمایی پلی وینیل پیرولیدون خالص را تا حدودی بهبود داده است.

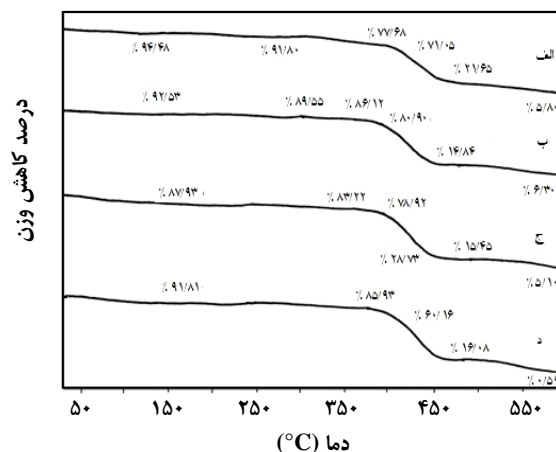
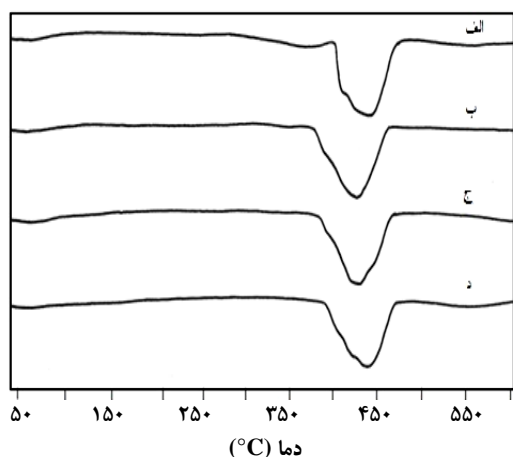
به ترتیب در 1647 cm^{-1} ، 1646 cm^{-1} و 1639 cm^{-1} دیده شده است. یک برهمکنش قوی برای نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH در 1639 cm^{-1} با اختلاف 8 cm^{-1} نسبت به PVP، به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربونیل PVP با MWCNT-COOH دیده شده است. همچنین شدت پیک گروه کربونیل PVP و گروه هیدروکسیل موجود در سطح پلیمر در نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH کاهش چشمگیری داشته است که نشان دهنده برهمکنش قوی MWCNT-COOH با PVP در نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH است (شکل ۱د).

آنالیز SEM

مطالعه ریخت شناسی PVP و نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد و تصویرهای آن در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که MWCNT-COOH به صورت یکنواخت در ماتریس پلیمر پراکنده شده است که نشان دهنده سازگاری خوب بین نانولوله کربن چند دیواره دارای گروه عاملی کربوکسیل با زنجیره‌های پلیمر پلی وینیل پیرولیدون است (شکل ۲ب). این سازگاری به دلیل برهمکنش بین ملکولی خوب (تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی) MWCNT-COOH با گروه‌های عاملی کربونیل PVP است. همچنین، پراکندگی MWCNT-COOH در نانوکامپوزیت از طریق آنالیز SEM تعیین شد (شکل ۲ب). پراکندگی نانوکامپوزیت (۵٪ w/w) PVP/MWCNT-COOH به طور روشن

جدول ۱- داده های تجزیه وزن سنجی گرمایی.

PVP												
دما (°C)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
کاهش وزن (%wt)	۱	۴	۵	۶	۸	۹	۱۰	۲۲	۷۲	۸۰	۹۲	۹۴٫۲
PVP/MWCNT-COOH (۱٪ w/w)												
دما (°C)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
کاهش وزن (%wt)	۱	۴	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۳	۲۰	۷۰	۸۶	۹۰	۹۳٫۷
PVP/MWCNT-COOH (۳٪ w/w)												
دما (°C)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
کاهش وزن (%wt)	۱	۴	۱۰	۱۳	۱۴	۱۹	۲۱	۲۴	۶۸	۸۵	۸۸	۹۴٫۹
PVP/MWCNT-COOH (۵٪ w/w)												
دما (°C)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
کاهش وزن (%wt)	۱	۴	۸	۱۰	۱۱	۱۲	۱۴	۱۵	۶۲	۸۴	۹۰	۹۹٫۴



شکل ۳- دمانگاشت TG/DTG (الف) PVP (ب) PVP/MWCNT-COOH (۱٪ w/w) (ج) PVP/MWCNT-COOH (۳٪ w/w) (د) PVP/MWCNT-COOH (۵٪ w/w).

برای نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH (۵w/w) مقدار Tg به ۱۵۹ °C افزایش یافته است (شکل ۴). برهم کنش قوی بین نانولوله کربن و پلیمر و امکان تشکیل پیوند کووالانسی یا پیوند هیدروژنی یکی از عوامل مهم در افزایش مقدار دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها است. افزایش یک درجه سلسیوس مقدار Tg نانوکامپوزیت PVP/MWCNT-COOH (۵ w/w) به دلیل برهمکنش بین مولکولی (تشکیل پیوند هیدروژنی) میان گروه کربونیل آمیدی PVP و MWCNT-COOH به دست آمده است. همچنین دیدن یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان دهنده سازگاری خوب بین PVP و MWCNT-COOH است.

گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)

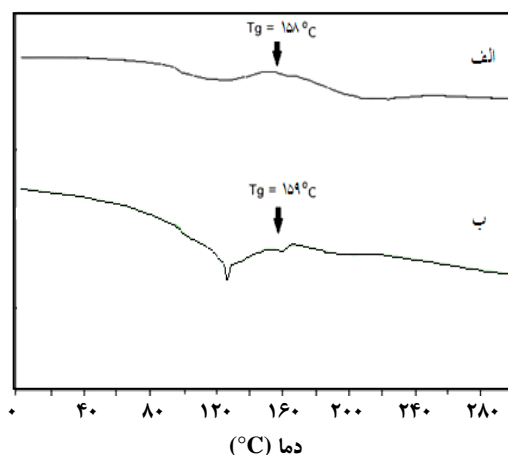
گرماسنج روبشی تفاضلی به یافتن دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها، آمیزه های پلیمری و کامپوزیت‌های پلیمر کمک می‌کند. دمای انتقال شیشه ای (Tg)، به عنوان نقطه میانی تغییرهای ظرفیت گرمایی تعیین می‌شود. دمای انتقال شیشه ای PVP با افزایش جرم مولکولی افزایش می‌یابد و برای پلی وینیل پیرولیدون با جرم مولکولی ۴۰۰۰۰ نزدیک ۱۶۰ °C است [۳۷]. شکل ۴ الف، منحنی DSC پلی وینیل پیرولیدون را نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه ای PVP خالص در حدود ۱۵۸°C دیده شده است. پیک گرماگیر در محدوده دمایی ۱۴۰-۱۰۰ °C مربوط به ازدست دادن آب از سطح پلیمر است [۳۹].

پلیمر تا دمای 400°C که در دمانگاشت TGA دیده شده است، بهبود می‌دهد. همچنین، افزودن (۱ w/w) MWCNT-COOH به PVP پایداری گرمایی پلیمر را تا دمای 600°C تا حدودی بهبود داده است. طیف FT-IR تشکیل پیوند هیدروژنی بین PVP و MWCNT-COOH در نانوکامپوزیت (۵ w/w) را تأیید کرده است. کامپوزیت‌های پلیمری دارای نانولوله کربن، پتانسیل کاربردی مهمی در تثبیت زیست مولکول‌ها دارند. بنابراین نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده، پتانسیل استفاده در کاربردهای زیست پزشکی را خواهد داشت.

قدردانی

تشکر ویژه از دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت برای حمایت مالی شماره ۴/۵۸۳۰ و همچنین تشکر از دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود برای حمایت از این پروژه.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱



شکل ۴- دمانگاشت DSC (الف) PVP (ب) (۵ w/w) PVP/MWCNT-COOH

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های PVP/MWCNT-COOH در محیط آبی تهیه شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که افزودن (۵ w/w) MWCNT-COOH به PVP پایداری گرمایی

مراجع

- [۱] دیده بان، خدیجه؛ اکبری، مینا؛ عادل‌خانی، هادی؛ مطالعه رفتار کامپوزیت پلی‌آکریل آمید روی اکسید به عنوان الکتروُد در ابرخازنه‌های الکتروشیمیایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۴ تا ۴۱ (۱۳۹۴).
- [2] Qian D., Dickey E. C., Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-Polystyrene Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 2868-2870 (2000).
- [3] Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R., Stress-Induced Fragmentation of Multiwall Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix, *Appl. Phys. Lett.*, **72**: 188-190 (1998).
- [4] Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M., Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **73**: 3842-3844 (1998).
- [5] Cooper C.A., Young, R.J., Investigation of Structure/Property Relationships in Particulate Composites Through the Use of Raman Spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, **30**: 929-938 (1999).
- [6] Benoit J.M., Corraze B., Chauvet O., Localization, Coulomb Interactions, and Electrical Heating in Single-Wall Carbon Nanotubes/Polymer Composites, *Phys. Rev. B.*, **65**: 241405 (2002).
- [7] Sreekumar T.V., Liu T., Min B.G., Guo H., Kumar S., Hauge R H., Smalley R.E., Polyacrylonitrile Single-Walled Carbon Nanotube Composite Fibers, *Adv. Mater.*, **16**: 58-61 (2004).

- [8] Wu M., Shaw L.L., [On the Improved Properties of Injection-Molded, Carbon Nanotube-Filled PET/PVDF Blends](#), *J. Power Sources*, **136**: 37–44 (2004).
- [9] Sen R., Zhao B., Perea D., Itkis M. E., Hu H., Love J., Bekyarova E., Haddon, R. C., [Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polystyrene and Polyurethane Nanofibers and Membranes by Electrospinning](#), *Nano Lett.*, **4**: 459–464 (2004).
- [10] Martin C.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Schwarz M.K., Bauhofer W., Schulte K., Shaffer M.S.P., [Electric Field-Induced Aligned Multi-Wall Carbon Nanotube Networks in Epoxy Composites](#), *Polymer*, **46**: 877–886 (2005).
- [11] Zhao B., Hu H., Haddon R.C., [Synthesis and Properties of a Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotube-poly\(m-aminobenzene sulfonic acid\) Graft Copolymer](#), *Adv. Funct. Mater.*, **14**: 71–76 (2004).
- [12] Mrozek R.A., Kim B.S., Holmberg V.C., Taton T.A. [Homogeneous, Coaxial Liquid Crystal Domain Growth from Carbon Nanotube Seeds](#), *Nano Lett.*, **3**: 1665–1669 (2003).
- [13] Huang, J.E., Li, X. H., Xu, J.C., Li, H.L., [Well-Dispersed Single-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films](#), *Carbon*, **41**: 2731–2736 (2003).
- [14] Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Fisher F.T., Ruoff R., Castano V. M., [Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites Through Chemical Functionalization](#), *Chem. Mater.*, **15**: 4470–4475.
- [15] Coleman J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J.B., Gun'ko Y.K., Blau W.J., [High-Performance Nanotube-Reinforced Plastics: Understanding the Mechanism of Strength Increase](#), *Adv. Funct. Mater.*, **14**: 791–798 (2004).
- [16] Ma H.M., Zeng, J.J., Realff, M.L., Kumar, S., Schiraldi, D.A., [Processing, Structure, and Properties of Fibers from Polyester/Carbon Nanofiber Composites](#), *Compos. Sci. Technol.*, **63**: 1617–1628 (2003).
- [17] Zeng J.J., Saltysiak B., Johnson W.S., Schiraldi D.A., Kumar, S. [Processing and Properties of Poly\(methyl methacrylate\)/Carbon Nano Fiber Composites](#), *Composites Part B*, **35**: 173–178 (2004).
- [18] Pham J.Q., Mitchell C.A., Bahr, J.L., Tour, J.M., Krishnamoorti, R. Green, P.F., [Glass Transition of Polymer/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Films](#), *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, **41**: 3339–3345 (2003).
- [19] Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L., [Water-Based single-Walled-Nanotube-Filled Polymer Composite with an Exceptionally Low Percolation Threshold](#), *Adv. Mater.*, **16**: 150–153 (2004).
- [20] Shenogin S., Xue L.P., Ozisik R., Keblinski P., Cahill D.G., [Role of Thermal Boundary Resistance on the Heat Flow in Carbon-Nanotube Composites](#), *J. Appl. Phys.*, **95**: 8136–8144 (2004).

- [21] Guo H., Sreekumar T.V., Liu T., Minus M., Kumar S., [Structure and Properties of Polyacrylonitrile/Single Wall Carbon Nanotube Composite Films](#), *Polymer*, **46**: 3001–3005 (2005).
- [22] Baek J.B., Lyons C.B., Tan L.S., [Grafting of Vapor-Grown Carbon Nanofibers Via in Situ Polycondensation of 3-Phenoxybenzoic Acid in Poly\(phosphoric acid\)](#), *Macromolecules*, **37**: 8278–8285 (2004).
- [23] Abraham J.K., Philip B., Witchurch A., Varadan V.K., Reddy, C.C., [A Compact Wireless Gas Sensor Using a Carbon Nanotube/PMMA Thin Film Chemiresistor](#), *Smart Mater. Struct.*, **13**: 1045–1049 (2004).
- [24] Jin Z.X., Sun X., Xu G.Q., Goh S.H., Ji W., [Nonlinear Optical Properties of Some Polymer/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites](#), *Chem. Phys. Lett.*, **318**: 505–510 (2000).
- [25] Philip B., Xie J.N., Chandrasekhar A., Abraham J., Varadan V.K., [A Novel Nanocomposite from Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with a Conducting Polymer](#), *Smart Mater. Struct.*, **13**: 295–298 (2004).
- [26] Lin Y., Rao A.M., Sadanadan B., Kenik E.A., Sun Y.P., [Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers](#), *J. Phys. Chem. B*, **106**: 1294–1298 (2002).
- [27] Riggs J.E., Guo Z.X., Carroll D.L., Sun Y.P., [Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 5879–5880 (2000).
- [28] Bühler V., [“Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals: Povidone, Crospovidone and Copovidone”](#), Berlin, Heidelberg, New York: Springer, (2005).
- [29] Altemeier W.A., Schiff, L., Gall, E.A., Giuseffi, J., Freiman, D., Mindrum, G., Braunstein, H., [Physiological and Pathological Effects of Long-Term Polyvinylpyrrolidone Retention](#), *A.M.A. Archives of Surgery*, **69**: 309–314 (1954).
- [30] Achaby M.E., Essassi E.M., Qaiss A., [Coted Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Preparation of Nanocomposite Films](#), *Plastic Research Online*, 10.1002/spepro.004342 (2012).
- [31] Khan W. S., Asmatulu R., Eltabey M.M., [Electrical and Thermal Characterization of Electrospun PVP Nanocomposite Fibers](#), *J. Nanomater.*, 10.1155/2013/160931 (2013).
- [32] Tripathy M. K., Mohamed M., Shah S.A.A., Mohamed R., Majeed A.B.A., [Solute Solvent Interactions of Polyvinylpyrrolidone Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes \(PVP-SWNTs\) in Water by Viscometric Studies](#), *Orient. J. Chem.*, **29** (2): 539-544 (2013).
- [33] Sudha P.N., Aisvarya S., [F-Multiwalled Carbon Nanotube-Grafted-Chitosan/Polyvinyl Pyrrolidone Blends: Preparation and Characterization](#), *Der Pharmacia Lettre.*, **6**(3): 9-14 (2014).
- [34] Zhang K., Choi H.J., Kim J.H., [Preparation and Characteristics of Electrospun Multiwalled Carbon Nanotube/Polyvinylpyrrolidone Nanocomposite Nanofiber](#), *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**: 5446-5449 (2011).
- [35] Huang S., Zhou L., Li M.C., Wu Q., Kojima Y., Zhou D., [Preparation and Properties of Electrospun Poly\(vinylpyrrolidone\)/Cellulose Nanocrystal/Silver Nanoparticle Composite Fibers](#), *Materials*, **9**: 523-536 (2016).

- [36] Mokhtary M., Rastegar Niaki M., Polyvinylpyrrolidone-Supported Boron Trifluoride (PVPP-BF₃); Highly Efficient Catalyst for Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids and Esters by H₂O₂, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32**(1): 43-48 (2013).
- [37] Haaf F., Sanner A., Strub F., Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, *Polymer J.*, **17**(1): 143-152 (1985).
- [38] Koo C.M., Ham H.T., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J., Characteristics of Polyvinylpyrrolidone-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Attrition Ball Milling, *Polymer*, **44**: 681-689 (2003).
- [39] Turner D.T., Schwartz A., The Glass Transition Temperature of Poly(N-vinyl pyrrolidone) by Differential Scanning Calorimetry, *Polymer* **26**: 757-762 (1985).