

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.008

PCL/CNTs 复合材料的性能^{*}

阳范文¹, 尹朝辉², 冼彩虹¹, 徐蒙蒙¹, 欧阳效州¹, 幸灵化¹, 陈美曦¹, 李健婷¹, 谭泳琳¹, 陈基德¹

(1. 广州医科大学生物医学工程系, 广州 511436; 2. 江西中辉新材料有限公司, 江西新余 338019)

摘要:以聚己内酯(PCL)和碳纳米管(CNTs)为主要材料,采用熔融共混制备PCL/CNTs复合材料。随着CNTs含量增加,以直径为10 nm的CNTs(简称CNTs10)制备的PCL/CNTs10复合材料的拉伸强度先增加后降低,以直径为5 nm的CNTs(简称CNTs5)制备的PCL/CNTs5复合材料的拉伸强度先减小后增大,断裂伸长率先降低后增加,体积电阻率逐步降低。CNTs含量相同时,PCL/CNTs5复合材料的体积电阻率小于PCL/CNTs10;CNTs5含量分别为12%和14%时,复合材料的体积电阻率分别为 $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.52 \Omega \cdot \text{cm}$ 。扫描电子显微镜分析发现,随着CNTs含量增加,复合材料表面暴露的CNTs5数量逐渐增多,当CNTs10含量 $\geq 12\%$ 和CNTs5含量 $\geq 10\%$ 时出现一定的团聚。CNTs5含量为12%的复合材料综合性能最佳,其体积电阻率为 $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$ 、拉伸强度为26.4 MPa、断裂伸长率为267.7%、撕裂强度为46.0 N/cm;在3.7 V直流电压下通电12 min,可从28℃上升到36℃,20 min后达到38℃,随后温度缓慢上升,该复合材料在热敷保健和医疗器械领域具有良好的应用前景。

关键词:聚己内酯;碳纳米管;体积电阻率;微观形态;力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0040-06

Properties of PCL/CNTs Composites

Yang Fanwen¹, Yin Zhaohui², Xian Caihong¹, Xu Mengmeng¹, Ouyang Xiaozhou¹, Xing Linghua¹, Chen Meixi¹,
Li Jianting¹, Tan Yonglin¹, Chen Jide¹

(1. Biomedical Engineering Department, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Jiangxi Zhonghui New Material Co., Ltd., Xinyu 338019, China)

Abstract: Polycaprolactone (PCL) / carbon nanotubes (CNTs) composites were prepared by melt blending with PCL and CNTs. As the content of CNTs increases, the tensile strength of the PCL / CNTs with 10 nm diameter (CNTs10) composites increases first and then decreases, The tensile strength of the PCL / CNTs with 5 nm diameter (CNTs5) composites decreases and then increases, The breaking elongations first decrease and then increase, the volume resistivities gradually decrease. When the content of CNTs is the same, the volume resistivity of PCL / CNTs5 composites was less than that of PCL / CNTs10. When the amounts of CNTs5 are 12% and 14%, the volume resistivity of composites are $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$ and $0.52 \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. Scanning electron microscopy analysis shows that the numbers of CNTs exposed on the surface of the composites increase with the increase of the amounts of CNTs, and the some agglomeration occur when the CNTs content is more than 12% for PCL / CNTs10 and 10% for PCL / CNTs5. The properties of composite with 12% CNTs5 content is the best, the volume resistivity is $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$, the tensile strength is 26.4 MPa, the elongation at break is 267.7% and the tear strength is 46.0 N/cm. The temperature of composite with 12% CNTs5 content increases from 28℃ up to 36℃ and 38℃ for 12 min and 20 min in the 3.7 V DC voltage, then the temperature rises slowly. The composites have a good application prospect on the hot health care products and hot medical equipment.

Keywords: polycaprolactone; carbon nanotube; volume resistivity; microstructure; mechanical property

碳纳米管(CNTs)是一种新型的一维纳米材料,具有密度小、力学性能、导电性能和化学性能优异等优点,是材料科学领域近年来的研究热点之一^[1-2]。应用CNTs尺寸小、表面积大和导电性能优异等特点^[3],将其与高分子材料共混可以获得力学性能优良、导电性好、耐腐蚀和电磁屏蔽功能等新型复合材料^[4-7]。

将CNTs与高分子材料共混可制备发热材料,

^{*} 广东省攀登计划(pdjh2017a0410),2017年度广州市教育局本科质量工程教改项目(广医2017-005),2017年度广医-江西中辉新材联合研究项目

联系人:阳范文,博士,教授,主要研究方向为生物医用高分子材料和医疗器械

收稿日期:2017-07-06

如将 CNTs 添加在聚乙烯和聚砜醚等材料中,可制备具有导电性能的高分子复合材料^[8-11]。李贻连^[12]利用中密度聚乙烯、尼龙、CNTs、碳黑、镍粉等作为原料,制备了一种具有正温度效应 (PTC) 特性的高分子发热材料。葛吉平等^[13]利用低密度聚乙烯、石墨粉、CNTs 等发明了一种综合性能优越的聚合物 PTC 电发热材料。上述 PTC 发热材料在工业保温、家用电器、医疗器械、石油化工、电子电器等领域具有广泛的应用前景。

聚己内酯 (PCL) 具有良好相容性和生物可降解性能,然而其拉伸强度和耐热性能不佳,对其进行共混改性可提高结晶性能和力学性能^[14-17]。田黎明等^[18]利用羟基化的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 催化己内酯开环聚合,制备了 PCL-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)嵌段共聚物/MWCNTs 复合材料,并对其结晶性能进行深入研究。邓刚等^[19]通过溶液法制备了 PCL/MWCNTs 薄膜,研究了不同结晶温度下 PCL 的结晶形态及 MWCNTs 对 PCL 结晶的影响。上述研究主要关注结晶性能和力学性能的改善,对材料的体积电阻率和发热性能未开展相关研究。

笔者开展了 PCL/CNTs 共混改性研究,旨在制备 12 V 以下直流电源可发热的复合材料。主要研究材料的体积电阻率、力学性能与 CNTs 种类和含量的关系,制备体积电阻率低、低直流电压下可加热和使用安全的复合材料,在热敷医疗器械和保温用品等领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL:工业级,深圳易生公司;

CNTs:工业级,直径分别为 10 nm 和 5 nm,深圳市三顺中科新材料有限公司;

增塑剂:HM-528,广州市海珥玛植物油脂有限公司;

偶联增容复合改性剂:YY-502A,广州源泰合成材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:RT0I-55/20 型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

热压成型机:BL-6170-A 型,东莞宝轮精密检测仪器有限公司;

冲片机:CP-25 型,上海化工机械四厂;

万能试验机:CMT40204(20KN) 型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):MVE 0329591690 型,复纳科学仪器(上海)有限公司;

36 V 直流电源:IPL-2010 型,成都英特罗科技有限公司。

1.3 配方设计

确定增塑剂和偶联增容复合改性剂含量不变,改变 CNTs 含量,研究 2 种不同直径的 CNTs (直径分别为 5 nm 和 10 nm 的 CNTs 简称为 CNTs5 和 CNTs10) 对材料力学性能、体积电阻和微观结构的影响。配方设计见表 1 和表 2。

表 1 PCL/CNTs10 复合材料配方

项目	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PCL	82	80	78	76	74
增塑剂	10	10	10	10	10
CNTs10	6	8	10	12	14
偶联增容复合改性剂	2	2	2	2	2
合计	100	100	100	100	100

表 2 PCL/CNTs5 复合材料配方

材料名称	样品编号				
	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
PCL	82	80	78	76	74
增塑剂	10	10	10	10	10
CNTs5	6	8	10	12	14
偶联增容复合改性剂	2	2	2	2	2
合计	100	100	100	100	100

1.4 试样制备

将 PCL, CNTs 和增塑剂以及偶联增容复合改性剂等组分按配比称量,然后采用转矩流变仪在温度 160℃、转速 80 r/min 条件下进行熔融共混,混炼时间 5 min,制备复合材料。

采用热压成型机将上述复合材料在 150℃热压制备厚度为 1 mm 和 0.05 mm 的薄片,预热时间 5 min、热压时间 1 min、冷却时间 2 min。

将 0.05 mm 厚度的薄片表面复合铜电极后,制得发热元器件样品。

1.5 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528-2009 测试。试样放置 24 h 后采用冲片机制备标准样条,拉伸速率为 500 mm/min。

撕裂强度按 GB/T 529-2008 中的裤形法测试。

体积电阻率按 GB/T 1410-2006 测试。

微观形态结构测试:直接将样片镀金后采用 SEM 观察。

发热性能测试:将直流电源的电压调节为 3.7 V,给发热元器件施加电压,采用接触式热电偶

测试温度变化。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能分析

CNTs 含量对 PCL/CNTs 复合材料拉伸强度的影响如图 1 所示。

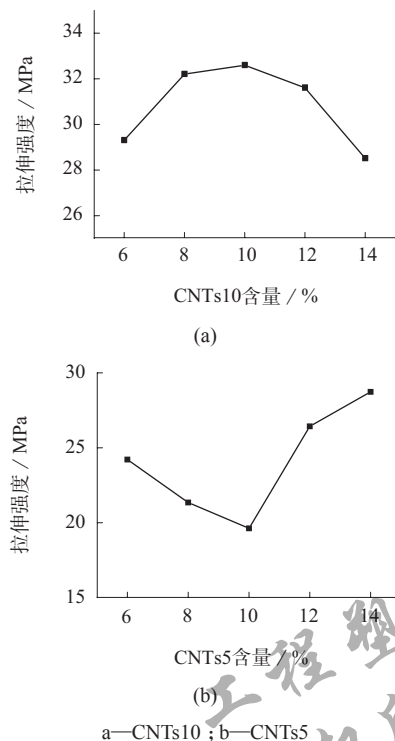


图 1 CNTs 含量对复合材料拉伸强度的影响

从图 1 可以看出,对于 PCL/CNTs10 复合材料而言,随着 CNTs10 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈先增加后降低的变化趋势;当 CNTs10 含量为 10% 时,拉伸强度达到最大值,为 32.6 MPa。对于 PCL/CNTs5 复合材料而言,随着 CNTs5 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈先减小后增加的变化趋势;当 CNTs5 含量为 10% 时,拉伸强度达到最小值,为 19.6 MPa;当 CNTs5 含量为 12% 时,拉伸强度为 26.4 MPa 当 CNTs5 含量为 14% 时,拉伸强度达到最大值,为 28.7 MPa。当 CNTs 含量 $\leq 12\%$ 情况下,添加 CNTs10 的拉伸强度优于 CNTs5 体系。

CNTs 含量对复合材料断裂伸长率的影响如图 2 所示。

从图 2 可知,对于 PCL/CNTs10, PCL/CNTs5 复合材料,随着 CNTs 含量的增加,复合材料的断裂伸长率呈现先降低后略有增加的变化趋势。产生上述现象的原因可能是:在偶联增容复合改性剂含量不变的情况下,随着 CNTs 含量的增加,两相界面增大, CNTs 与 PCL 基体之间得不到充分的增容,两相

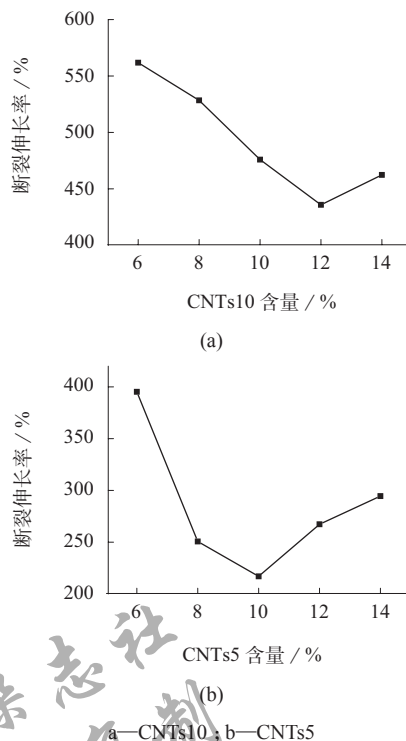


图 2 CNTs 含量对复合材料断裂伸长率的影响

之间的结合力不理想,界面缺陷数量增加,拉伸过程中容易出现应力集中点,故断裂伸长率降低。随着 CNTs 含量进一步增加,由于部分 CNTs 产生团聚,形成相对较长较粗的纤维束,起到类似长玻纤增强效果,故断裂伸长率略有增加。

在 CNTs 含量相同时, PCL/CNTs10 复合材料的断裂伸长率高于 PCL/CNTs5 复合材料。当 CNTs10 含量为 10% 时,复合材料的断裂伸长率为 475.9%;当 CNTs10 含量为 12% 时,断裂伸长率达到最小值,为 435%;当 CNTs5 含量为 10% 时,复合材料的断裂伸长率达到最小值,为 217%;当 CNTs5 含量为 12% 时,断裂伸长率为 267.7%。其原因在于 CNTs5 的直径比 CNTs10 小,比表面积更大,随着其含量增加,两相界面产生缺陷的临界值更低,故当 CNTs5 含量达到 10% 时,断裂伸长率达到最小值。

2.2 撕裂性能分析

CNTs 含量对 PCL/CNTs 复合材料撕裂强度的影响如图 3 所示。

从图 3 可知, PCL/CNTs10 复合材料的撕裂强度在 34 ~ 42 N/cm 之间波动,没有明显变化规律;当 CNTs10 含量为 10% 时,复合材料的撕裂强度为 36.1 N/cm。PCL/CNTs5 复合材料的撕裂强度呈先减小后增加的变化趋势。当其用量 10% 时,撕裂

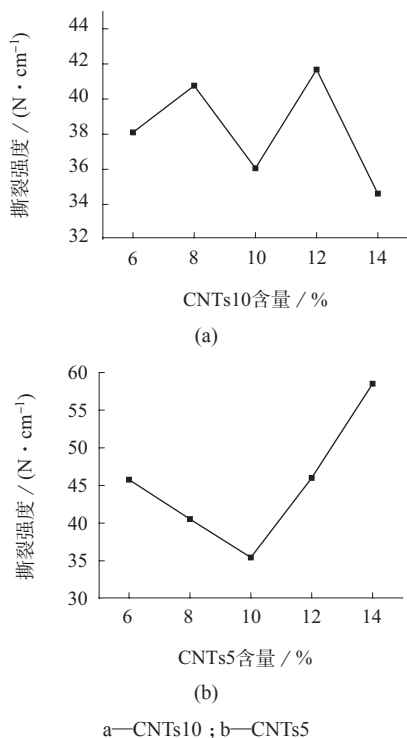


图3 CNTs 含量对复合材料撕裂强度的影响

强度达到最小值,为 35.4 N/cm; 当其含量为 12% 时,撕裂强度为 46.0 N/cm。产生上述现象的原因是由于 CNTs5 数量增加,两相界面增大,在偶联增容复合改性剂含量不变情况下, CNTs5 与 PCL 基体之间得不到充分的增容,两相之间界面缺陷增多,容易产生应力集中效应,故撕裂强度逐渐降低;随着 CNTs5 含量进一步增加,部分 CNTs5 产生团聚形成更长更粗的纤维,可能产生了类似长玻纤的补强效应,故撕裂强度反而有所增加。

2.3 导电性能分析

碳纳米管含量对 PCL/CNT 复合材料导电性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可看出,随着 CNTs 含量增加,复合材料的体积电阻率呈下降趋势。在 CNTs 含量相同的情况下, PCL/CNTs5 复合材料的体积电阻率小于 PCL/CNTs10 复合材料。对于 PCL/CNTs10 复合材料,当 CNTs10 含量达到 10% 时, PCL/CNTs10 复合材料的体积电阻率比其含量为 6% 时有明显降低,达到 1.1 $\Omega \cdot \text{cm}$; 继续增加其含量,体积电阻率变化不大; 当其含量增加到 14% 时,达到最小值,为 1.03 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。对于 PCL/CNTs5 复合材料,复合材料的体积电阻率随 CNTs5 含量增加不断降低,当 CNTs5 含量分别为 12% 和 14% 时,复合材料的体积电阻率分别为 0.92 $\Omega \cdot \text{cm}$ 和 0.52 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

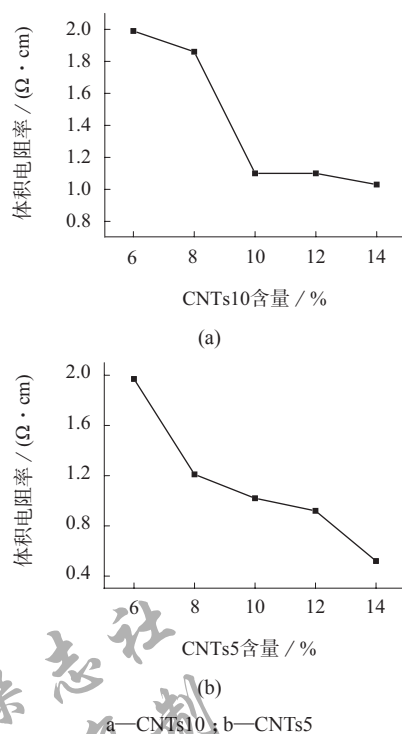


图4 CNTs 含量对复合材料体积电阻率的影响

2.4 微观结构分析

PCL/CNTs10 复合材料微观结构的 SEM 照片如图 5 所示。

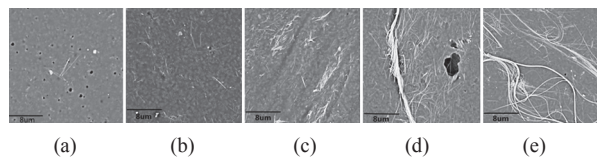
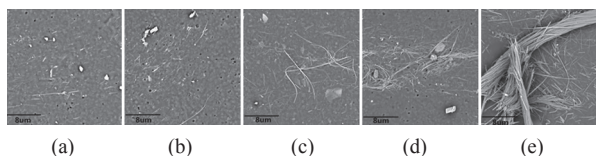


图5 PCL/CNTs10 复合材料微观结构的 SEM 照片

从图 5 可知,随着 CNTs10 含量增加,从 PCL/CNTs10 复合材料表面观察到的 CNTs 数量逐步增多,说明随着 CNTs10 含量增加,表面暴露的数量越多。当 CNTs10 含量为 10% 时,表面能观察到明显的 CNTs,其分布也比较均匀,没有出现团聚现象,此时,体积电阻率较低,为 1.1 $\Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度达到最大值,为 32.6 MPa,撕裂强度和断裂伸长率分别为 36.1 N/cm 和 475.9%。当 CNTs10 含量 $\geq 12\%$ 时, CNTs 出现团聚现象,说明 CNTs 含量太多,分散不理想,此时体积电阻率下降得趋势不明显。故对于 PCL/CNTs10 复合材料而言, CNTs10 含量为 10% 时, PCL/CNTs10 复合材料的综合性能比较理想。

PCL/CNTs5 复合材料微观结构的 SEM 照片如图 6 所示。



CNTs5 含量: a—6%; b—8%; c—10%; d—12%; e—14%

图6 PCL/CNTs5 复合材料微观结构的 SEM 照片

从图6可以看出,随着CNTs5含量增加,从PCL/CNTs5复合材料表面观察到的CNTs数量逐步增多,对应的体积电阻率逐步降低。当CNTs5含量 $\geq 10\%$ 时,观察到了CNTs5的团聚现象,形成了较长较粗纤维结构,其类似长玻纤形态结构,可产生一定增强效应,故复合材料的拉伸强度、撕裂强度有所增加。对于PCL/CNTs5复合材料,当CNTs5含量为12%时,综合性能比较理想,此时体积电阻率为 $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$ 、拉伸强度为26.4 MPa、断裂伸长率为267.7%、撕裂强度为46.0 N/cm。

此外,通过SEM照片可观察到,复合材料内部发现一些孔洞现象。其原因可能与制样时空气没有完全排干净有关。重复试验发现,材料中的空气仍然无法完全排出。其原因在于添加CNTs后产生一定的补强效应,材料的黏度明显增加,熔融共混过程不可避免地会裹入一定的空气,热压成型时由于黏度太高,难以将气体完全排出,导致出现孔洞现象。这是后续研究和应用时必须重点解决的关键问题。

2.5 发热性能测试

将CNTs5含量为12%的PCL/CNTs5复合材料压制薄片,植入电极后制备如图7所示的发热元器件,在3.7 V直流电压下,测试其表面温度变化,结果如图8所示。



图7 发热元器件照片

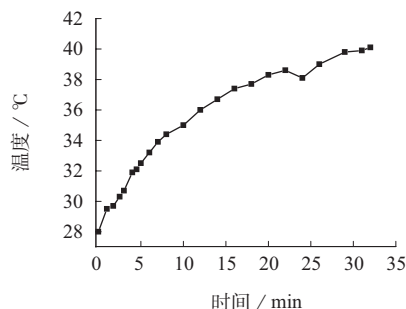


图8 直流电压下的复合材料表面的温度-时间曲线

从图8可以看出,PCL/CNTs5复合材料在12 min左右可从室温28℃上升到36℃,20 min后达到38℃,随后温度缓慢上升,在热敷保健和医疗器械领域将具有良好的应用前景。

3 结论

(1) 随CNTs含量增加,PCL/CNTs10复合材料的拉伸强度先增加后降低,PCL/CNTs5复合材料的拉伸强度先减小然后增大,2种复合材料的断裂伸长率先降低后增加,体积电阻率逐步降低。

(2) 当CNTs10含量为10%时,PCL/CNTs10复合材料的综合性能比较理想,此时,体积电阻率为 $1.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、拉伸强度达到最大值,为32.6 MPa,撕裂强度和断裂伸长率分别为36.1 N/cm和475.9%。

(3) 当CNTs5含量12%时,PCL/CNTs5复合材料的综合性能比较理想,此时,体积电阻率为 $0.92 \Omega \cdot \text{cm}$ 、拉伸强度26.4 MPa、断裂伸长率267.7%、撕裂强度为46.0 N/cm。

(4) 随着CNTs含量增加,复合材料表面的CNTs数量增多,当CNTs10含量 $\geq 12\%$,CNTs5含量 $\geq 10\%$ 时,观察到CNTs产生团聚。

(5) 在3.7 V直流电压作用下,CNTs5含量为12%的复合材料在12 min左右可从室温28℃上升到36℃,20 min后达到38℃,随后温度缓慢上升。

参考文献

- [1] 黄改燕. 碳纳米管热学性质和电学性质的测试及应用[D]. 上海: 上海交通大学,2008.
Huang Gaiyan. Test and application of carbon nanotube thermal properties and electrical properties[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University,2008.
- [2] Tripathy S, Bhattacharyya T K. Role of inter-tube coupling and quantum interference on electrical transport in carbon nanotube junctions[J]. Physica E:Low-dimensional Systems and Nanostructures,2016,83:314-321.
- [3] 赵乃秋. 水滑石接枝碳纳米管的制备及其催化性能研究及水滑石掺杂高聚物静电纺丝的初步研究[D]. 北京: 北京化工大学,2008.
Zhao Naiqiu. Study on preparation and catalytic properties of hydro-talitegrafted carbon nanotubes and the catalytic properties of hydro-talc and the electrostatic spinning of water-talc doped polymers[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2008.
- [4] 曹素芝,孙晓刚,李静,等. 分散剂对碳纳米管在聚合物基体中分散性能的影响[J]. 塑料,2008(3):42-44,81.
Cao Suzhi, Sun Xiaogang, Li Jing, et al. Effects of dispersants

- on dispersion of carbon nanotubes in polymer matrix[J]. *Plastics*, 2008(3):42–44, 81.
- [5] 谢凝钰. 碳纳米管 / 聚合物复合材料导电特性的研究 [D]. 衡阳: 南华大学, 2016.
- Xie Ningyu. Research on the conductivity of carbon nanotube / polymer composites[D]. Hengyang:South China University, 2016.
- [6] 方芳, 张清华, 常振军, 等. 碳纳米管 / 聚苯乙烯复合材料的制备及导电性能研究 [J]. *功能材料*, 2007(4):659–661.
- Fang Fang, Zhang Qinghua, Chang Zhenjun, et al. Study on preparation and conductive properties of carbon nanotubes / polystyrene composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007(4):659–661.
- [7] 刘柯妍, 丁长坤, 郭成跃, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 多壁碳纳米管复合材料制备与性能研究 [J]. *功能材料*, 2014(23):23 025–23 028.
- Liu Keyan, Ding Changkun, Guo Chengyue, et al. Preparation and performance of polyethylene terephthalic acid glycol ester / multi-wall carbon nanotube composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014(23):23 025–23 028.
- [8] Jouni M, Boiteux G, Massardier V. New melt mixing polyethylene multiwalled carbon nanotube nanocomposites with very low electrical percolation threshold[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(10):909–915.
- [9] 陈彦海, 张大国, 聂鹏. 基于 SEM 图像的碳纳米管薄膜均匀性表征方法研究 [J]. *传感器与微系统*, 2016(2):52–54, 57.
- Chen Yanhai, Zhang Daguo, Nie Peng. Research on the uniform characterization of carbon nanotube films based on SEM images[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2016(2):52–54, 57.
- [10] 武玺旺, 肖建中, 夏凤, 等. 碳纳米管的分散方法与分散机理 [J]. *材料导报*, 2011(9):16–19.
- Wu Xi Wang, Xiao Jianzhong, Xia Feng, et al. The dispersion mechanism of carbon nanotubes[J]. *Materials Review*, 2011(9):16–19.
- [11] Jogi B F, Sawant M, Kulkarni M, et al. Dispersion and performance properties of carbon nanotubes(CNTs) based polymer composites:A review[J]. *Journal of Encapsulation & Adsorption Sciences*, 2012, 2(4):69–78.
- [12] 李贻连. 具有 PTC 特性的高分子发热材料及其制备方法: 中国, 103304871A[P]. 2013-09-18.
- Li Yilian. A polymer heating material with PTC characteristics and its preparation method:CN, 103304871A[P]. 2013-09-18.
- [13] 葛吉平, 张浩杰. 一种聚合物 PTC 电发热材料及其制备方法: 中国, 106750796A[P]. 2017-05-31.
- Ge Jiping, Zhang Haojie. A polymer PTC electrothermal material and its preparation method:CN, 106750796A[P]. 2017-05-31.
- [14] 郑雅轩. 基于石墨烯复合材料的热学性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2014.
- Zheng Yaxuan. Research on thermal properties of graphene composites[D]. Shenyang:Shenyang University of Architecture, 2014.
- [15] 宋鑫月, 朱光明, 王宗瑶, 等. 聚己内酯的制备及改性研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2016(4):52–56.
- Song Xinyue, Zhu Guangming, Wang Zongyao, et al. Preparation and modification of polyhexylester[J]. *China Adhesives*, 2016(4):52–56.
- [16] 胡雪岩, 高兆哲, 刘慧芳, 等. 生物降解塑料聚己内酯改性研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2015(11):108–111.
- Hu Xueyan, Gao Zhaoying, Liu Huifang, et al. Modification progress of biodegradable material poly ϵ -caprolactone[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015(11):108–111.
- [17] 王培, 周晓霞, 牛丽丽, 等. 可生物降解聚己内酯材料共混改性研究进展 [J]. *塑料科技*, 2016(6):92–95.
- Wang Pei, Zhou Xiaoxia, Niu Lili, et al. Research progress of biodegradable polyhexyl ester material blending modification[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016(6):92–95.
- [18] 田黎明, 杨丹丹, 聂康明, 等. 多壁碳纳米管 / PCL-b-PNIPAM 复合材料的制备 [J]. *复合材料学报*, 2016(12):2 706–2 711.
- Tian Liming, Yang Dandan, Nie Kangming, et al. The preparation of multi-walled carbon nanotubes / PCL-b-PNIPAM composites [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2016 (12):2 706–2 711.
- [19] 邓刚, 华成武, 遆永周, 等. 多壁碳纳米管对 PCL 结晶行为的影响 [J]. *合成树脂及塑料*, 2010(6):17–20.
- Deng Gang, Hua Chengwu, Di Yongzhou, et al. The effects of multi-walled carbon nanotubes on PCL crystal behavior[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2010(6):17–20.

(上接第 34 页)

- 2017, 67:183–193.
- [12] Vasile C, Rapa M, Stefan M, et al. New PLA / ZnO:Cu / Ag bio-nanocomposites for food packaging[J]. *Express Polymer Letters*, 2017, 11:531–544.
- [13] Faramarzi S, Bajelan S, Akbarian H. Manipulation of ZnO / polymer nanocomposites generated by nanosecond laser ablation in organic liquid[J]. *Acta Physica Polonica*, 2013, 123(1):152–155.
- [14] Jang I, Shin K H, Yang I, et al. Enhancement of thermal conductivity of BN / epoxy composite through surface modification with silane coupling agents[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518 :64–72.
- [15] Wah C A, Choong L Y, Gan S N. Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36(4):789–801.