

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.006

不同改性剂对 PE-LLD/纳米 ZnO 复合抗菌薄膜性能的影响

樊卫华^{1,2}, 张臻臻², 张悦², 刘玉坤², 陈金周², 赵坤^{1,2}

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 将纳米氧化锌 (ZnO) 粉体分别用硅烷偶联剂 (KH-560, KH-570)、硬脂酸、钛酸酯偶联剂 NDZ-105 四种改性剂进行表面改性处理, 将改性处理后的纳米 ZnO 粉体分别与线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 熔融共混, 然后采用向上吹塑成膜法制得 PE-LLD/改性纳米 ZnO 复合抗菌薄膜。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测试和活化指数分析, 研究了四种不同改性剂对纳米 ZnO 的改性效果, 利用贴膜抗菌法和力学性能测试法研究了四种不同改性剂对复合薄膜抗菌性能和力学性能的影响。结果表明, 钛酸酯偶联剂和硬脂酸的改性效果均较好且二者的测试结果基本相同; 当纳米 ZnO 含量为 0.6% 时, 经过钛酸酯偶联剂和硬脂酸改性后的纳米 ZnO 制得的复合薄膜对大肠杆菌的抗菌性能分别为 90.9% 和 90.6%, 具有抗菌作用; 且两种复合薄膜对应的拉伸强度、撕裂强度、断裂标称应变 (横向/纵向) 分别为 36.2 MPa/38.9 MPa, 124 MPa/118 MPa, 1145%/692% 和 36.2 MPa/38.0 MPa, 120 MPa/115 MPa, 1143%/680%, 较纯 PE-LLD 薄膜分别提高 29.3%/14.4%, 14.8%/19.2%, 17.4%/11.6% 和 29.3%/11.8%, 11.1%/16.2%, 17.2%/9.7%。

关键词: 线型低密度聚乙烯; 表面改性剂; 纳米氧化锌; 抗菌性能; 力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0030-05

Effect of Modifiers on Properties of PE-LLD / Nano-ZnO Antibacterial Composite Films

Fan Weihua^{1,2}, Zhang Zhenzhen², Zhang Yue², Liu Yukun², Chen Jinzhou², Zhao Kun^{1,2}

(1. Nursing College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The nano-ZnO powders were modified respectively with silane coupling agent KH-560 and KH-570, stearic acid and titanate coupling agent NDZ-105 four modified surface agent. The antibacterial composites films of linear low density polyethylene (PE-LLD)/nano-ZnO were achieved with the modified nano-ZnO powders and PE-LLD by melt blending and blow molding upward. The modification effects of four different modifiers on nano-ZnO were studied by FTIR tests and activation index analysis. The influences of four different modifiers on the antibacterial and mechanical properties of the composite films were researched by the antiseptic of sticking film and mechanical properties test. It shows that the modification effects of NDZ-105 and stearic acid coupling agent on the nano-ZnO are better and the two test results are basically the same. While the content of nano-ZnO is 0.6%, the antibacterial rates against E coli of the composite films which nano-ZnO are modified by NDZ-105, stearic acid coupling agent are 90.9%, 90.6% respectively and it shows that the two have antibacterial action. The tensile strength, tearing strength and fracture normal strain of the two composite films (horizontal/vertical) are 36.2 MPa/38.9 MPa, 124 MPa/118 MPa, 1145%/692% and 36.2 MPa/38.0 MPa, 120 MPa/115 MPa, 1143%/680% respectively. Compared with the pure PE-LLD film, they were respectively increased by 29.3%/14.4%, 14.8%/19.2%, 17.4%/11.6% and 29.3%/11.8%, 11.1%/16.2%, 17.2%/9.7%.

Keywords: linear low density polyethylene; surface modifier; nano-ZnO; antibacterial property; mechanical property

随着科技的进步和人们生活质量的不断提升, 食品卫生安全问题越来越受到关注, 因此抗菌包装薄膜也逐渐普遍进入人们的日常生产和生活中^[1-4]。抗菌包装薄膜即在包装材料中添加适量的抗菌剂, 赋予薄膜抑制有害微生物和细菌的功能, 已成为近

年来塑料行业研究的热点^[5-12]。

纳米氧化锌 (ZnO) 因其具有高效抗菌、抗菌长效、无毒环保等优点而广泛应用于抗菌材料研究, 但

联系人: 赵坤, 硕士, 助教, 主要从事高分子复合材料研究

收稿日期: 2017-08-08

是由于其尺寸小,极易团聚,且粒径大小对纳米粒子的性能起决定性作用等^[13],所以一般在使用之前都会对其进行改性处理。

笔者采用硅烷偶联剂 KH-560、KH-570、硬脂酸、钛酸酯偶联剂 NDZ-105 四种改性剂分别对纳米 ZnO 进行表面处理,并将四种改性后的纳米 ZnO 粉体分别与线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 熔融共混、挤出造粒,制得抗菌母料,然后将抗菌母料再与 PE-LLD 熔融共混并用向上吹塑成膜,制得 PE-LLD/改性纳米 ZnO 复合抗菌薄膜。经过对其抗菌性能和力学性能研究,探索出较好的改性剂,为制备高效抗菌性和综合力学性能优良的复合包装薄膜打下了理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LLD: FB2230, 东莞东硕塑胶原料有限公司;

纳米 ZnO 粉体: 粒径为 (30 ± 10) nm, 上海麦克林生化科技有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, KH-570, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

硬脂酸: 分析纯, 南京创世化工助剂有限公司;

钛酸酯偶联剂: NDZ-105, 分析纯, 南京创世化工助剂有限公司;

无水乙醇、异丙醇: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂科技有限公司;

酵母浸粉、琼脂粉、蛋白胨: 分析纯, 郑州江大生物科技有限公司;

氯化钠: 分析纯, 湖北长达盐业有限公司;

大肠杆菌: DH5a 型, 郑州大学生物工程学院。

1.2 主要设备及仪器

电热恒温真空箱: DZF-6050 型, 中新医疗仪器有限公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 上海化工研究所;

吹膜机: SJ-30 $\times$ 30 型, 大连政华洋塑料机械有限公司;

电子万能试验机: HF-9002B 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

无菌超净工作台: JD-CJ-1AH 型, 苏州金大净化工程设备有限公司;

手提式压力蒸汽灭菌器: YX-18LDJ 型, 江阴滨江医疗设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet

Protege 460 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 试样制备

(1) 改性纳米 ZnO 粉体的制备。

配制无水乙醇和未改性纳米 ZnO 粉体的质量比为 4 : 1 的溶液, 超声 1 h, 加入纳米 ZnO 粉体质量分数为 6% 的 KH-560, 将混合溶液转移至磁力搅拌油浴锅中, 于 85 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 90 min。将反应后的溶液离心, 烘干、备用。

改变反应温度和时间, 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 反应 60 min 制得 6% 的 KH-570 改性的纳米 ZnO 粉体; 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 60 min 制得 6% 的硬脂酸改性的纳米 ZnO 粉体; 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 反应 90 min 制得 6% 的 NDZ-105 改性的纳米 ZnO 粉体。

(2) 抗菌母料的制备。

将四种改性纳米 ZnO 粉体分别与 PE-LLD 粒料按照一定质量配比分别混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中熔融共混, 制得四种抗菌母料, 从加料段到机头各段温度分别为: 135, 150, 160, 170, 165, 150 $^{\circ}\text{C}$; 螺杆转速为 80 r/min。

(3) 复合抗菌膜的制备。

将含有 KH-560, KH-570 及硬脂酸和 NDZ-105 的四种抗菌母料与 PE-LLD 粒料分别置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温鼓风干燥箱中干燥 4 h, 然后将抗菌母料分别与 PE-LLD 粒料按照一定配比混合均匀后, 在双螺杆挤出机中熔融复合并冷却造粒, 分别经吹膜机吹塑制成厚度为 80 μm , 纳米 ZnO 质量分数为 0.6% 的复合薄膜, 分别记为 L/G1, L/G2, L/G3, L/G4; 此外还制备了对照样纯 PE-LLD 薄膜和纳米 ZnO 未经改性剂处理的复合薄膜, 分别表示为 L 和 L/Z。吹膜机各段温度为: 125, 155, 165, 175, 175, 155 $^{\circ}\text{C}$; 螺杆转速为 25 r/min。

1.4 性能测试

(1) 改性纳米 ZnO 粉体的表征。

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法制样, 扫描范围为 500 ~ 4000 cm^{-1} 。

活化指数测试: 将改性纳米 ZnO 粉体加入蒸馏水中搅拌静置, 出现分层后计算漂浮粉体质量与总粉体质量之比, 表征活化指数。

(2) 抗菌性能测试。

根据 QB/T 2591-2003A, 采用贴膜抗菌法测试复合薄膜的抗菌率。复合薄膜面积为 40 mm $\times$ 40 mm, 厚度为 0.08 mm。

(3) 力学性能测试。

拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 测试;

撕裂性能按照 QB/T 1130-1991 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同改性剂对纳米 ZnO 改性效果的分析

(1) FTIR 分析。

图 1a~图 1d 分别为硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570、硬脂酸及钛酸酯偶联剂 NDZ-105 改性纳米 ZnO 的 FTIR 谱图。

由图 1a 和图 1b 可以看出:

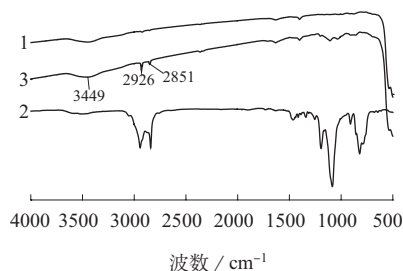
在图 1a 和图 1b 的纳米 ZnO 谱图 (曲线 1) 中,在 3448 cm^{-1} 附近出现纳米 ZnO 表面极性键—OH 的特征吸收峰,而且纳米 ZnO 经 KH-560 和 KH-570 改性后此—OH 振动吸收峰没有明显变弱,表明经 KH-560 和 KH-570 改性后的纳米 ZnO 表面的一OH 基本没有与偶联剂结合。

在图 1a 的 KH-560 改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 和图 1b 的 KH-570 改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 上出现了硅烷偶联剂基团的特征吸收峰,其中在 2926 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 附近出现 C—H 键伸缩振动峰, 1190 cm^{-1} 附近出现 Si—O 键伸缩振动峰,表明 KH-560 和 KH-570 成功地包覆到了纳米 ZnO 表面。

由图 1c 和图 1d 可以看出:

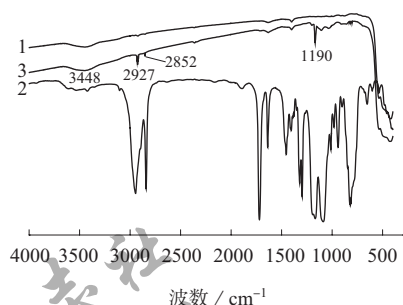
在图 1c 的纳米 ZnO 谱图 (曲线 1) 和图 1d 的纳米 ZnO 谱图 (曲线 1) 中,在 3448 cm^{-1} 附近存在纳米 ZnO 表面极性键—OH 的特征吸收峰,而从图 1c 的硬脂酸改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 和图 1d 的 NDZ-105 改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 可看出,此特征吸收峰经硬脂酸和 NDZ-105 改性后变弱,几乎消失,表明经硬脂酸和 NDZ-105 改性后的纳米 ZnO 表面的一OH 大部分已与偶联剂结合。

在图 1c 的硬脂酸改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 和图 1d 的 NDZ-105 改性纳米 ZnO 谱图 (曲线 3) 中,在 2926 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 附近均出现了一 CH_3 和一 CH_2 的特征吸收峰,此为亲油化基团,说明无机纳米颗粒和有机界面之间成功形成了一层有机活性单分子层,因此具备亲油性特征,表面极性发生了变化;此外,硬脂酸改性纳米 ZnO 的谱图 (图 1c 的曲线 3) 在 1539 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 附近出现了一OH 的弯曲振动吸收峰;NDZ-105 改性纳米 ZnO 的谱图 (图 1d 的曲线 3) 在 1350 cm^{-1} 附近出现 Si—O 键特征振动吸收峰^[14],因此,硬脂酸和 NDZ-105 中的非极性基团以及纳米 ZnO 表面极性基团结合,接



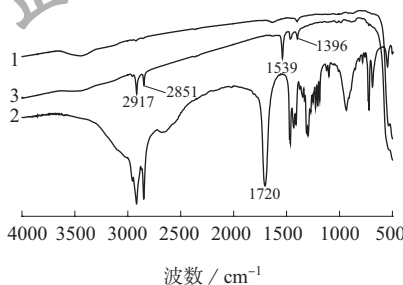
1—纳米 ZnO ; 2—KH-560 ; 3—KH-560 改性纳米 ZnO

(a)



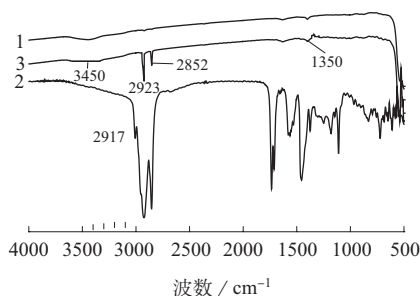
1—纳米 ZnO ; 2—KH-570 ; 3—KH-570 改性纳米 ZnO

(b)



1—纳米 ZnO ; 2—硬脂酸 ; 3—硬脂酸改性纳米 ZnO

(c)



1—纳米 ZnO ; 2—NDZ-105 ; 3—NDZ-105 改性纳米 ZnO

(d)

a—纳米 ZnO, KH-560 及 KH-560 改性纳米 ZnO ;

b—纳米 ZnO, KH-570 及 KH-570 改性纳米 ZnO ;

c—纳米 ZnO、硬脂酸及硬脂酸改性纳米 ZnO ;

d—纳米 ZnO, NDZ-105 及 NDZ-105 改性纳米 ZnO

图 1 未改性纳米 ZnO、硅烷偶联剂 KH-560 及 KH-570、硬脂酸和钛酸酯偶联剂 NDZ-105 及其改性纳米 ZnO 的 FTIR 谱图

枝成功。

对比图 1a~图 1d 可以看出,硬脂酸及钛酸酯偶联剂 NDZ-105 改性纳米 ZnO 的效果优于硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570。

(2) 活化指数分析。

表 1 为四种不同改性剂改性纳米 ZnO 的活化指数。

表 1 不同改性剂改性的纳米 ZnO 的活化指数

样品	活化指数 / %
KH-560 改性纳米 ZnO	27.1
KH-570 改性纳米 ZnO	24.9
硬脂酸改性纳米 ZnO	81.6
NDZ-105 改性纳米 ZnO	80.2

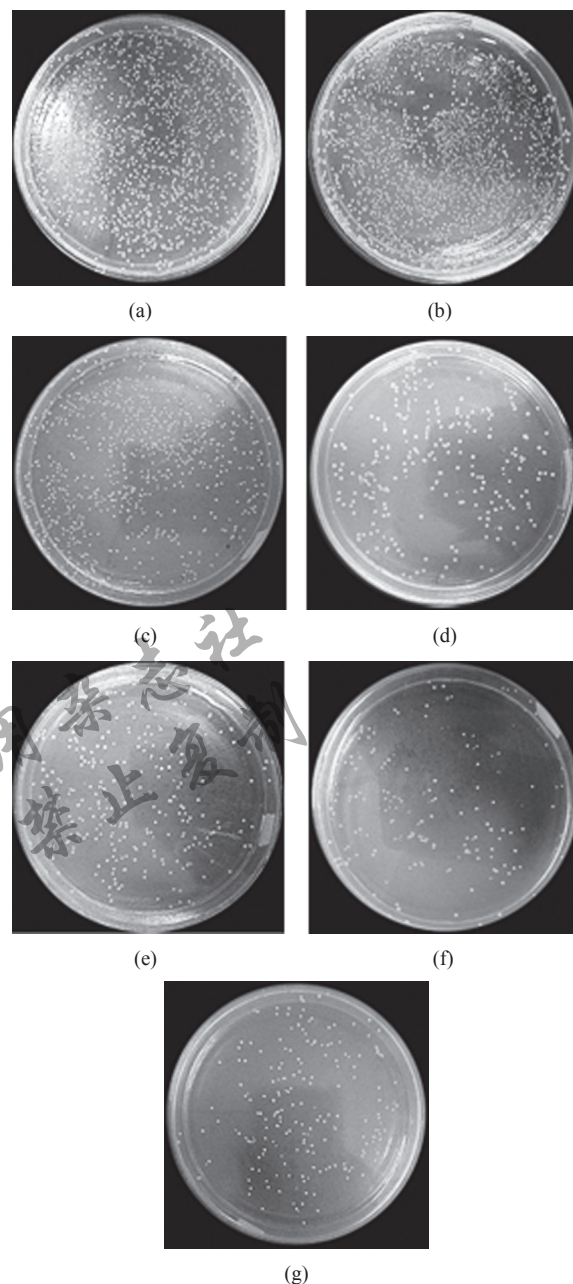
从表 1 数据发现,硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570 改性纳米 ZnO 的活化指数较低;硬脂酸和钛酸酯偶联剂 NDZ-105 改性纳米 ZnO 的活化指数均达到了 80% 以上,活化率大大提高。这与 FTIR 图谱的测试结果一致。

2.2 不同改性剂对复合薄膜抗菌性能的影响

图 2 为四种不同改性剂处理纳米 ZnO 后制得 PE-LLD/ 改性纳米 ZnO 复合薄膜对大肠杆菌的抗菌效果对比图,表 2 为抗菌率计算结果。

由图 2d、图 2e 和表 2 可知,L/G1 和 L/G2 复合薄膜较未改性纳米 ZnO 制备的复合薄膜对大肠杆菌的抗菌率提高不是很大,L/G1 和 L/G2 复合薄膜对大肠杆菌的抗菌率分别为 70.9% 和 65.5%,即不具有抗菌作用。这是由于纳米 ZnO 的抗菌机理为金属离子溶出机理和光催化机理。纳米 ZnO 改性后偶联剂的加入在有机物和无机单分子层的界面形成的硅烷偶联剂单分子层包裹住无机离子,在一定程度上阻碍了 Zn^{2+} 的释放,同时也使纳米 ZnO 表面的一OH 很少与偶联剂结合,此点在 FTIR 分析中已得到证明。

由图 2f、图 2g 及表 2 并结合前述 FTIR 分析可知,L/G3 复合薄膜和 L/G4 复合薄膜的抗菌率均达到 90% 以上,且较纳米 ZnO 未改性前制备的复合薄膜的抗菌率提高了 50%。这是由于纳米 ZnO 经过改性后一方面减少了表面羟基的数量,增大了纳米粒子之间的静电排斥作用;另一方面硬脂酸或钛酸酯偶联剂起到了使无机纳米粒子和有机聚合物结合的桥梁作用,使两者的亲和力增强,从而使纳米 ZnO 粉体在 PE-LLD 基体树脂中由未改性之前的团聚减弱,增大了与细菌接触的面积,因此提高了抗菌率。



a—空白样; b—L; c—L/Z; d—L/G1;
e—L/G2; f—L/G3; g—L/G4

图 2 PE-LLD/ 改性纳米 ZnO 复合薄膜对大肠杆菌的抗菌效果对比图

表 2 PE-LLD/ 改性纳米 ZnO 复合膜对大肠杆菌的抗菌率

样品	平均菌落数 / ($\times 10^5 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$)	抗菌率 / %
空白样	1.000	/
L	0.960	4.0
L/Z	0.396	60.4
L/G1	0.291	70.9
L/G2	0.345	65.5
L/G3	0.094	90.6
L/G4	0.091	90.9

2.3 不同改性剂对复合薄膜力学性能的影响

四种不同改性剂改性的复合薄膜的力学性能

列于表3。

表3 PE-LLD/改性纳米 ZnO 复合薄膜的力学性能

样品	拉伸强度 /MPa		撕裂强度 /MPa		断裂标称应变 /%	
	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向
L	28.0	34.0	108	99	975	620
L/Z	28.8	34.3	111	103	1 104	630
L/G1	34.9	36.9	115	111	1 130	670
L/G2	34.8	36.9	115	110	1 129	667
L/G3	36.2	38.0	120	115	1 143	680
L/G4	36.2	38.9	124	118	1 145	692

由表3数据可以看出,当改性纳米 ZnO 在基体中的质量分数为 0.6% 时,相比于纯 PE-LLD 薄膜,PE-LLD/改性纳米 ZnO 复合薄膜在横向、纵向两个方向上的各项力学性能均得到不同程度的提高,其中,L/G4,L/G3 复合薄膜的力学性能较佳,其拉伸强度、撕裂强度、断裂标称应变(横向/纵向)分别为 36.2 MPa/38.9 MPa,124 MPa/118 MPa,1 145%/692% 和 36.2 MPa/38.0 MPa,120 MPa/115 MPa,1 143%/680%,较纯 PE-LLD 薄膜分别提高了 29.3%/14.4%,14.8%/19.2%,17.4%/11.6% 和 29.3%/11.8%,11.1%/16.2%,17.2%/9.7%。这主要是由于钛酸酯偶联剂 NDZ-105 的分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOTiCOOC}_{17}\text{H}_{35}$,属于单烷氧基脂肪酸类型偶联剂,其左端的烷氧基团 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ 水解后与纳米 ZnO 表面—OH 形成氢键,右端的亲油基团硬脂酸酰基与高分子聚合物中有机链段既可以物理缠绕又可以化学键合^[15];硬脂酸分子的极性端基—COOH 也极易和纳米 ZnO 表面—OH 形成氢键,而另一端的非极性基团 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$ —与高分子聚合物中有机链段进行物理缠绕或化学键合。两种改性剂均大大提高了纳米 ZnO 纳米粒子与基体树脂间的相容性,从而改善纳米 ZnO 的分散性,使纳米 ZnO 在基体中的利用率大大提高,因此提高了复合薄膜的综合力学性能。

3 结论

(1) FTIR 测试和活化指数分析表明,钛酸酯偶联剂 NDZ-105 和硬脂酸对纳米 ZnO 的改性效果大大优于硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570。

(2) 当改性纳米 ZnO 用量为 0.6% 时,经钛酸酯偶联剂 NDZ-105 和硬脂酸改性后的纳米 ZnO 制得的复合薄膜对大肠杆菌的抗菌率分别为 90.9% 和 90.6%,具有抗菌作用,且复合薄膜的拉伸强度、撕裂强度及断裂标称应变(横向/纵向)分别较纯 PE-LLD 薄膜提高了 29.3%/14.4%,14.8%/19.2%,17.4%/11.6% 和 29.3%/11.8%,11.1%/

16.2%,17.2%/9.7%;而经过硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570 改性后的纳米 ZnO 制得的复合薄膜对大肠杆菌的抗菌率均低于 71%,不具有抗菌作用,且力学性能劣于前者。

参考文献

- [1] 王海丽,杨春香,杨福馨,等. 抑菌及抗氧化活性食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程,2016,37(23):83-88.
Wang Haili, Yang Chunxiang, Yang Fuxin, et al. Research progress in antimicrobial and antioxidant active food packaging film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23):83-88.
- [2] Gu Guangqin, Han Changbao, Tian Jingjing, et al. Antibacterial composite film-based triboelectric nanogenerator for harvesting walking energy[J]. Acta Applied Materials & interfaces, 2017, 9(12):11 882-11 888.
- [3] Zhu Qi, Hu Xiaohong, Stanislaus M S, et al. A novel P / Ag / Ag₂O / Ag₃PO₄ / TiO₂ composite film for water purification and antibacterial application under solar light irradiation[J]. Science of the Total Environment, 2017, 577:236-244.
- [4] Shankar S, Rhim J W. Preparation and characterization of agar / lignin / silver nanoparticles composite films with ultraviolet light barrier and antibacterial properties[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71:76-84.
- [5] Deng Zilong, Jung L, Zhao Yanyun. Development, characterization, and validation of chitosan adsorbed cellulose nanofiber (CNF) films as water resistant and antibacterial food contact packaging[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 83:132-140.
- [6] Aani S A, Gomez V, Wright C J, et al. Fabrication of antibacterial mixed matrix nanocomposite membranes using hybrid nanostructure of silver coated multi-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326:721-736.
- [7] Zhang Xiaodong, Xiao Gang, Wang Yaoqiang, et al. Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169:101-107.
- [8] Mokheena T C, Luyt A S. Development of multifunctional nano / ultrafiltration membrane based on a chitosan thin film on alginate electrospun nanofibres[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 156:470-479.
- [9] Tao Gang, Cai Rui, Wang Yejing, et al. Biosynthesis and characterization of AgNPs-Silk / PVA film for potential packaging application[J]. Materials, 2017, 10(6):doi:10.3390/ma10060667.
- [10] Lei Jia, Zhou Lei, Tang Yongjian, et al. High-strength konjac glucomannan / silver nanowires composite films with antibacterial properties[J]. Materials, 2017, 10(5):doi:10.3390/ma10050524.
- [11] Jafarzadeh S, Alias A, Ariffin F, et al. Characterization of semolina protein film with incorporated zinc oxide nano rod intended for food packaging[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences,

(下转第 45 页)

- 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.