

纤维素-聚丁二酸丁二醇酯复合薄膜的制备

王咚，黄颖为
(西安理工大学，西安 710048)

摘要：目的 利用添加剂改善离子液体溶剂再生纤维素的性能。方法 以离子液体为纤维素溶剂，利用柔性聚丁二酸丁二醇酯（PBS）增韧纤维素薄膜，并对复合薄膜的结构进行研究。利用拉伸实验仪和扫描电子显微镜，研究复合薄膜的力学性能及拉伸机理。结果 PBS 质量分数为 1% 时，复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率由纯纤维素的 45.6 MPa 和 7.21% 提高到 58 MPa 和 15.6%，分别提高了 30.7% 和 48.2%。**结论** PBS 是以共混的形式存在于纤维素基体中，它们之间没有化学键作用，PBS 的含量显著影响其颗粒的大小和分散状态。低含量下 PBS 微颗粒均匀分散在纤维素基体内，降低了纤维素分子间氢键的密度，有利于纤维素分子链滑移，增强复合薄膜韧性。

关键词：纤维素；聚丁二酸丁二醇酯；复合薄膜；韧性

中图分类号：TB484.9 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2016)21-0086-06

Preparation of Cellulose-poly (Butylene Succinate) Films

WANG Dong, HUANG Ying-wei
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to use additive to improve the properties of cellulose (CE) in ionic liquid solvents. IL was used as CE solvent and flexible poly (PBS) was added to improve the toughness of CE film. The structure of composite film was studied. The mechanical property and stretching mechanism of composite film were researched by tensile tester and SEM. The results showed that when PBS content was 1%, the tensile strength and elongation at break of CE/PBS-1 were increased from 45.6 MPa and 7.21% to 58 MPa and 15.6% respectively, which were increased by 30.7% and 48.2% respectively. In conclusion, the PBS in the CE matrix is in the form of blending and no chemical bonding exists between them. The content of PBS significantly effects on the particle size and decentralized state. Lower content of PBS particles can be uniformly dispersed in CE matrix, which reduces the density of hydrogen bonds between the CE molecules, and is beneficial to the slip of molecular chain. Hence, the toughness of the composite film is enhanced.

KEY WORDS: cellulose; poly (butylene succinate); composite film; toughness

目前，随着“白色污染”对环境造成的影响日益加重以及石油资源的紧缺，石油基聚合物的发展面临着严峻的考验，可生物降解的绿色高分子聚合物材料因此受到极大的关注^[1]。纤维素（CE）作为一种取之不尽，用之不竭的天然聚合物，具有良好的

生物降解以及可再生性^[2]，有望代替石油基聚合物在食品药品包装方面发挥巨大潜能。由于 CE 分子存在大量的分子间和分子内氢键，使得纤维素很难高温熔融或直接加工^[3—4]。常温离子液体（IL）是环境友好的纤维素绿色溶剂^[5]。溶解得到的再生纤

收稿日期：2016-05-11

作者简介：王咚（1993—），男，陕西西安人，西安理工大学硕士生，主攻包装材料。

通讯作者：黄颖为（1962—），女，陕西周至人，西安理工大学教授，主要研究方向为包装印刷质量控制。

维素溶液可通过水、乙醇、丙酮等溶剂将溶解的纤维素析出，通过低压蒸发去除挥发性溶剂后离子液体可循环使用^[6]。利用离子液体制备的再生纤维素薄膜脆性较大，这在很大程度上限制了纤维素膜材料的应用范围^[7]。为了赋予 CE 薄膜良好韧性，简单有效的方法是在 CE 基体中混入韧性高分子聚合物。

聚丁二酸丁二脂（PBS）是一种具有良好生物相容性，可以完全生物降解聚合物材料，它具有优良的加工特性和柔韧性，通过与其他脆性聚合物共混，可以有效地改善这些聚合物的加工特性和韧性^[8]。PBS 作为一种脂肪族聚合物在微生物作用下可以发生降解，降解的本质是聚合物中化学键的断裂。其中既包括主链中化学键的断裂，又包括支链中化学键的断裂，主链结构中化学键的断裂对聚合物的降解起着决定性的作用^[9~10]。其微生物降解过程为：微生物首先侵蚀脂肪族聚酯表面，然后由微生物分泌的脂肪酶对聚酯中的酯键发生作用使其水解^[11]。

目前，为了赋予聚合物更优异的综合性能，常常采用熔融共混或溶液混合等方式将 2 种或 2 种以上不同高聚物混合。研究表明，PBS 为分散相与其他聚合物共混时，PBS 以颗粒形式分散在聚合物基体中^[12~13]。李志庭等^[14]讨论了乙酰淀粉/PBS/聚乙烯醇（PVA）三元体系复合材料的性能，随着 PBS 的加入，复合材料的断面呈显著的韧性断裂。Nontete Shibata 通过熔融混合法制备了聚丙烯/PBS/蒙脱土纳米复合材料^[15]，电镜结果表明，在聚丙烯和 PBS 质量比为 80:20 的复合材料中，PBS 以微球状形态分散在聚丙烯基体中，形成较好的界面结合。基于上述方法，PBS 具有良好的韧性，并且可以和其他物质均匀混合提高其性能。文中研究将 PBS 添加进离子溶液的纤维素中，用于改善纤维素薄膜的力学性能。

1 实验

1.1 原料和仪器

原料：纤维素（棉短绒纸浆）， α -纤维素质量分数大于 95%。PBS（数均分子量为 1.2×10^5 ，重均分子量为 1.6×10^5 ），天津化纤公司提供。离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐（BMImCL），分子式为 $C_8H_{15}ClN_2$ ，质量分数为 96%。西安中煤研究所提

供。仪器：Y-2000X 射线衍射仪，VECTOR-22 型 FTIR 红外光谱仪，德国布鲁克光谱仪公司，Q2000 型示差扫描仪，美国 TA 公司，S4800 II 型电子扫描电镜，日本日立公司，PT-1176C 拉伸试验仪，宝大仪器有限公司。

1.2 步骤

CE-PBS 复合薄膜的制备：将 20 g 离子液体加入 50 mL 的三颈圆底烧瓶，油浴加热至 130 ℃，加入一定量的聚丁二酸丁二酯（PBS）颗粒，搅拌至 PBS 完全熔融，搅拌速率为 200 r/min。待含有 PBS 的离子液体降温至 90 ℃，加入 0.8 g 经过干燥处理的纤维素（CE），保持 90 ℃下搅拌 2 h 直至纤维素完全溶解。将上述混合溶液在常温下，均匀的涂覆在玻璃板上，在水中浸泡 2 d 以去除离子液体。将制备的湿膜在常温下自然干燥 24 h，得到 CE-PBS 复合薄膜。将 PBS 的质量分数分别为 0, 1%, 5%, 10% 时，制得的复合膜材料记为 CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(5%), CE-PBS(10%)。

1.3 测试与表征的方法

1) X-射线衍射分析（XRD）。为了表征纤维素经过离子液体再生后的晶体结构，采用 Y-2000X 型衍射仪对 PBS, CE 以及 CE-PBS 复合薄膜进行 X-射线衍射分析，分析条件为 Cu 靶，波长为 0.143165 mm，辐射管电压为 30 kV，管电流为 70 mA，测试速度 0.05 °/s，扫描范围为 4°~60°。

2) 傅里叶变换红外光谱（FTIR）。研究 CE 在离子液体溶解再生以及加入 PBS 后有无新的化学键，利用 VECTOR-22 型红外光谱仪对所制备的 CE-PBS 薄膜进行反射测试，采用热压膜法压片，分辨率为 5 cm⁻¹。

3) 示差扫描量热法（DSC）。通过热扫描后熔融峰的对比，表征 CE 以及 PBS 两者结构是否变化，采用 Q2000 型示差扫描量热仪进行分析，取 5 mg 试样首先从室温以 10 °C/min 的升温速率升温至 200 °C，恒温保持 5 min，再以 20 °C/min 的降温速率降温至 20 °C（以充分去除材料中的水分），再以 10 °C/min 的升温速率升温至 200 °C。

4) 力学性能测试。将试样裁成 7 mm×70 mm 的条状，采用 PT-1176C 拉伸试验仪进行测试，其中拉伸性能按 GB/T 1040—2006 测试，每组试样准备 5 根样条。拉伸速率为 1 mm/min。

5) 扫描电镜分析(SEM)。将拉伸断裂的试样的断面喷金后使用 S4800 II 型扫描电镜进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 CE-PBS 复合薄膜的结构表征

天然纤维素如棉、麻等是纤维素 I 晶型，而经过碱处理后的天然纤维素一般都是纤维素 II 晶型。PBS, CE 以及 CE-PBS 复合薄膜的 XRD 图谱见图 1, 插图为 XRD 图谱中 $5^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 的局部放大图。从图中可以看出, 位于 2θ 为 15.2° 和 16.7° 的衍射峰分别对应纤维素晶体中的 $(1\bar{1}0)$ 晶面和 (110) 晶面, 位于 22.7° 的衍射峰对应的是 (200) 晶面, 这种晶型代表典型的 I 晶型纤维素结构, 说明实验中的纤维素经过离子液体中的再生, 其结晶结构没有发生变化, 同时说明离子液体是纤维素的直接溶剂。纯 PBS 的特征衍射峰分别位于 $2\theta=19.7^{\circ}$ 和 $2\theta=22.8^{\circ}$ 。添加 PBS 颗粒后, CE-PBS 复合材料的特征衍射峰和 CE 的特征衍射峰相比, 复合材料的特征衍射峰位置几乎没有变化, 说明 PBS 对 CE 的结晶结构没有造成影响; PBS 特征衍射峰的消失, 是由于成膜过程中, PBS 在 CE 之间有氢键生成, 影响了 PBS 链段的运动, 导致玻璃化转变温度升高, 降低了结晶能力和结晶度^[16]。

复合薄膜经过红外光谱分析, 见图 2。纤维素在 $3368, 1060\text{ cm}^{-1}$ 存在 2 个明显的振动峰, 这分别对应的是纤维素分子上的羟基 ($-\text{OH}$) 和醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动。此外, 在 $2920, 1421, 1310\text{ cm}^{-1}$ 处也出现较小的振动峰, 它们分别对应 $\text{C}-\text{H}, \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键。这些红外特征峰表明了典型的纤维素结构, 同时也说明纤维素溶解过程和再生过程没有形成新的化学键作用, 这充分说明离子液体对 CE 是直接溶解, 不会破坏 CE 的分子结构或生成了新的物质。 1711 cm^{-1} 处出现的峰对应的是 PBS 分子结构中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 振动峰。与纯 CE 相比, CE-PBS 复合材料的红外光谱曲线中没有新的振动峰出现。这说明 PBS 与 CE 分子间不存在化学键作用, 仅存在简单的物理接触作用^[17]。

采用示差扫描量热法, 对升温过程进行讨论。图 3 中为升温过程, 由图 3 可看出, PBS 的熔融峰

分别出现在 $85, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。纯的 CE 和 CE-PBS 复合薄膜均在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现较宽的吸热峰, 这主要是由于大量的氢键导致纤维素极容易吸收水分引起的。CE-PBS 复合薄膜的 DSC 曲线均在 $95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现较明显的熔融峰, 这个峰与纯 PBS 的 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的熔融峰相对应, CE 和 PBS 之间形成了氢键, CE 影响了 PBS 晶体的完整程度, 使晶体熔融所需的温度降低^[18], 而氢键属于分子间作用力, 说明 PBS 是以共混的方式存在于 CE 之中, CE 和 PBS 之间没有化学键作用。

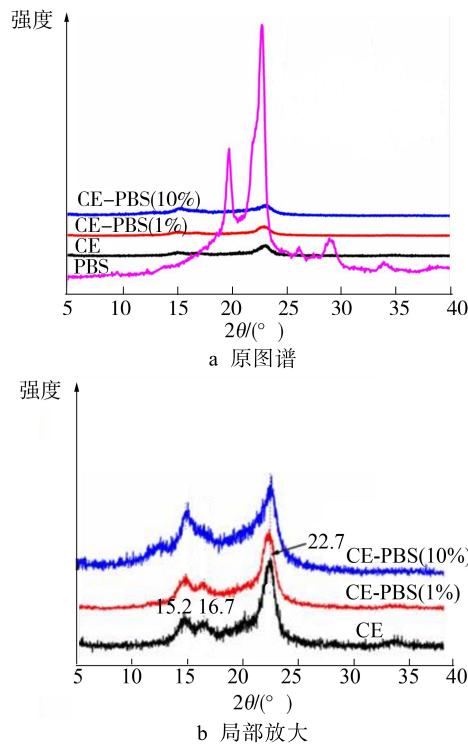


图 1 CE 以及 PBS 质量分数分别为 1% 和 10% 的 CE-PBS 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CE-PBS composite film with 1% CE and 10% PBS content

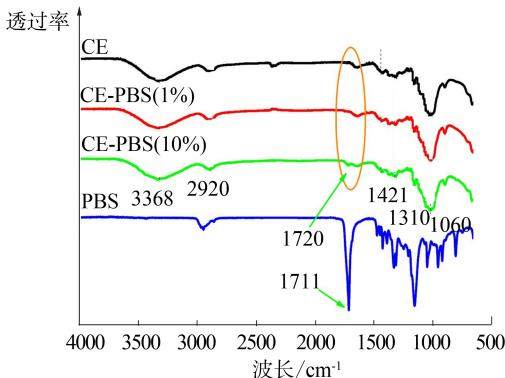


图 2 CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(10%) 和 PBS 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(10%) and PBS

PBS与CE基体间的这种物理接触关系主要是因为PBS不能溶解在离子液体(IL)中,在高温搅拌下PBS则以微粒均匀分散在离子液体中,形成PBS/IL分散液。因此,在纤维素溶解过程中,离子液体直接对纤维素进行溶解;再生过程中,离子液体和纤维素分离,这样就形成了CE和PBS二元混合材料。

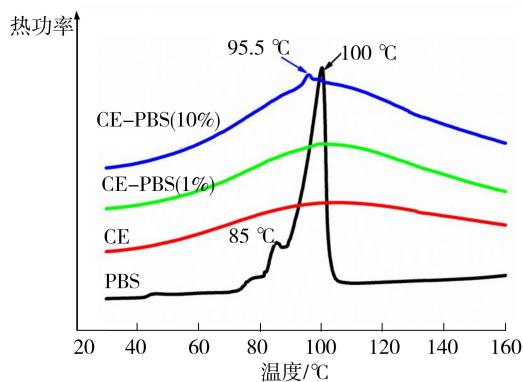


图3 PBS, CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(10%)升温过程的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of PBS, CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(10%) in heating process

2.2 CE-PBS复合薄膜的力学性能

复合材料的应力-应变曲线见图4,显示了PBS的含量对CE-PBS复合材料的拉伸性能的影响。可以看出,纯CE表现出明显的脆性断裂,没有出现屈服点。其拉伸强度和断裂伸长率分别为45.6 MPa和7.21%,表现出明显的脆性。加入PBS,CE薄膜的断裂伸长率提高,薄膜韧性得到显著改善。CE-PBS复合薄膜的拉伸性能参数具体见表1。当PBS质量分数较低时,CE-PBS复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都明显提高,随着PBS质量分数的增加,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率又有所降低。当PBS质量分数仅为1%时,CE-PBS复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为由纯CE的45.6 MPa和7.21%提高到58 MPa和15.6%,分别提高了30.7%和48.2%。当PBS质量分数增加到5%时,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别降低为37 MPa和9.36%。当进一步将PBS质量分数增加到10%时,复合薄膜的拉伸强度和伸长率分别为28.5 MPa和5.22%,低于纯CE。随着PBS的加入,CE-PBS复合薄膜的模量变化不大,这说明PBS对CE薄膜的强度影响并不大,只是起到了显著的增韧效果。

表1 CE和CE-PBS复合薄膜的拉伸数值
Tab.1 The tensile values of CE and CE-PBS composite film

试样	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/GPa
CE	45.6	7.21	1.53
CE-PBS(1%)	58	15.6	1.55
CE-PBS(5%)	37	9.36	1.95
CE-PBS(10%)	28.5	5.22	1.68

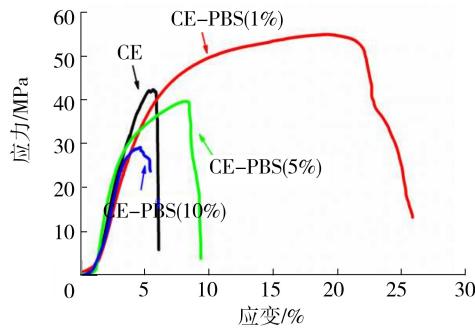


图4 CE-PBS复合薄膜的应力-应变曲线
Fig.4 Typical stress-strain curves of CE-PBS composite film

2.3 CE-PBS复合薄膜的形貌分析

CE及CE-PBS的复合薄膜拉伸断裂后的断面扫描电镜见图5。由图5中可看出,与纯CE相比,CE-PBS(1%)复合膜的断面较为粗糙,充分说明了CE-PBS(1%)复合薄膜拉伸强度和断裂伸长率提高的原因。由于PBS不能溶于离子液体,但是高温下熔化的PBS会在高速搅拌作用下均匀分散于CE基体中,再结晶时则以颗粒的形式存在于CE基体中。当PBS质量分数较低时,颗粒尺寸较小,在离子液体中分散均匀。PBS使CE-PBS复合薄膜的柔韧性得到了很大的改善。当PBS质量分数为5%时,复合薄膜的断面形貌呈现脆性断裂,这是由于PBS的颗粒逐渐变大,形成结构缺陷。当PBS质量分数为10%时,PBS颗粒变得更大,形成应力集中点,导致复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率的急剧下降。这充分验证了力学性能测试的结果,即低质量分数的PBS可以显著地提高CE-PBS复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率,PBS质量分数较高时,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率反而会降低。

2.4 CE-PBS复合薄膜拉伸机理分析

CE-PBS复合薄膜拉伸增强机制结构见图6,可以看出,纤维素(CE)结构中存在庞大的氢键网络结构,氢键密度大,使分子间形成很强的分子间作用力,且分子间排列整齐,阻碍链段的运动。

分子在外力作用下，不易产生形变，因此，断裂呈脆性断裂^[19—20]。当添加少量 PBS 时，熔融的 PBS 再结晶时，PBS 微颗粒则粘附在 CE 分子链段上，微颗粒的 PBS 的存在不仅扰乱了 CE 分子链段的整体排列，还降低了 CE 分子链间的氢键密度。在受到外力作用时，由于柔韧性较高的 PBS 的存在，外力就由 CE 分子链间转移到 PBS 微颗粒上，随后这些微颗粒产生大的形变；粘附了 PBS 颗粒上的 CE 分子链可以相互滑移，这就是加入微量 PBS 后 CE 拉伸强度和断裂伸长率显著提高的主要原因。当 PBS 质量分数继续增加时，由于基体中 PBS 颗粒的尺寸增加，容易形成结构缺陷，造成应力集中，从而引起拉伸强度和断裂伸长率的急剧下降。

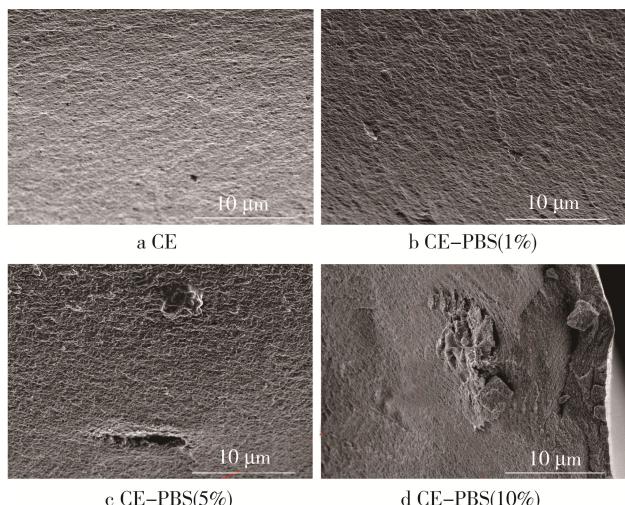


图 5 CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(5%),CE-PBS(10%)复合薄膜的扫描电镜

Fig.5 SEM photomicrographs of CE, CE-PBS(1%), CE-PBS(5%) and CE-PBS(10%) composite film

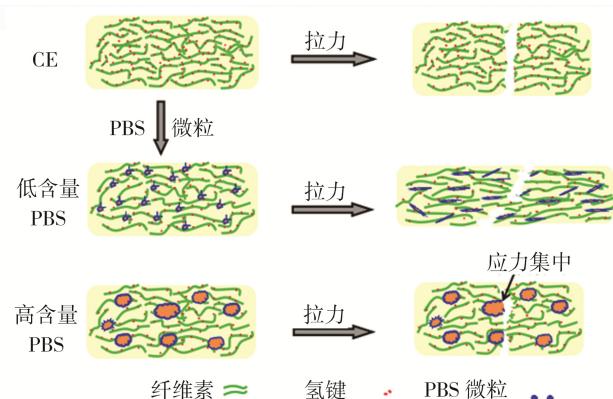


图 6 CE-PBS 复合薄膜拉伸增强机制结构

Fig.6 Schematic diagrams of the enhancement of mechanical property of cellulose film with various PBS contents

3 结语

离子液体可以直接对 CE 进行溶解，并不影响 CE 的结构。PBS 以物理接触的形式分布在 CE 基体中，PBS 质量分数影响着其颗粒的大小以及分布情况；低质量分数 PBS 以微颗粒形式均匀分散在 CE 基体中；高质量分数 PBS 则在 CE 基体中形成较大的颗粒。低质量分数 PBS 可以显著改善 CE 薄膜的韧性，当 PBS 质量分数为 1% 时，CE-PBS 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率比纯的 CE 分别提高了 30.7% 和 48.2%。当 PBS 质量分数为 10% 时，在复合薄膜中形成应力集中点，导致复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率急剧下降。

参考文献：

- [1] 张智峰. 纤维素改性研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1493—1501.
ZHANG Zhi-feng. Research Progress in Cellulose Modification[J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2010, 29(8): 1493—1501.
- [2] 郝喜海. 水溶性塑料包装薄膜的研究、开发与应用[J]. 包装工程, 2004, 25(4): 175—176.
HAO Xi-hai. Study, Development and Application of Soluble Plastic Packing[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(4): 175—176.
- [3] 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 等. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 北京科学出版社, 2009.
ZHANG Suo-jiang, XU Chun-ming, LYU Xing-mei, et al. Ionic Liquids and Green Chemistry[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2009.
- [4] ANTOVA G, VASVASOVA P, ZLATANOV M. Studies Upon the Synthesis of Cellulose Stearate under Microwave Heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57 (2): 131—134.
- [5] 周理龙, 吴廷华, 吴瑛. 纤维素在离子液体中降解转化[J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1534—1543.
ZHOU Li-long, WU Ting-hua, WU Ying. Degradation and Conversion of Cellulose in Ionic Liquids[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(8): 1534—1543.
- [6] CREPY L, CHAVERIAT L, BANOUB J, et al. Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics-influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties[J]. Chem. Sus. Chem., 2009(2): 165—170.
- [7] IGNATYEV I A, DOORSLAER C V, MERTENS P G N, et al. Reductive Splitting of Cellulose in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. Chemsuschem, 2010, 3(1): 91—96.

- [8] 王群旺, 熊杰, 张红萍, 等. 聚丁二酸丁二醇酯调控丝素蛋白超细纤维形貌及其力学性能[J]. 复旦材料学报, 2010, 27(5): 24—28.
WANG Qun-wang, XIONG Jie, ZHANG Hong-ping, et al. Morphology and Mechanical Properties of Electro Spun Silk Fibroin Ultrafine[J]. Fibrous Membranes Adjusted and Controlled by PBS. Acta Material Composite Sinica, 2010, 27(5): 24—28.
- [9] 杨辉, 张林, 张宏, 等. 丝素蛋白/羟基磷灰石复合材料的制备及性能表征[J]. 复合材料学报, 2013, 24(3): 141—146.
YANG Hui, ZHANG Lin, ZHANG Hong, et al. Preparation and Characterization of the Silk Fibroin/hydroxyl Apatite Composites[J]. Acta Material Composite Sinica, 2013, 24(3): 141—146.
- [10] 石峰晖, 王晓青, 季君晖, 等. 新型生物材料聚丁二酸丁二醇酯体外水解[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 23(12): 4473—4476.
SHI Feng-hui, WANG Xiao-qing, JI Jun-hui, et al. Degradation of Poly(Butylenes Succinate)as a Novel Biomaterial in Vitro[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008, 23(12): 4473—4476.
- [11] 刘俊玲, 侯小刚, 秦俊岭, 等. PBS 降解性能与环境影响评价的研究[J]. 应用化工, 2009, 10(3): 234—237.
LIU Jun-ling, HOU Xiao-gang, QIN Jun-ling, et al. Study on Biodegradation of Poly(Butylene Succinate) and Environmental Impact Evaluation[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 10(3): 234—237.
- [12] 张维, 季君晖, 赵剑, 等. 生物质基聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 17(9): 15—18.
ZHANG Wei, JI Jun-hui, ZHAO Jian, et al. Progress of Biomass-based Poly(Butylene Succinate)(PBS)[J]. New Chemical Materials, 2011, 17(9): 15—18.
- [13] 周晓东, 朱平, 王炳, 等. 纤维素的活化对其溶解性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2008, 16(5): 4—8.
ZHOU Xiao-dong, ZHU Ping, WANG Bing, et al. Effect of Cellulose Activation on Its Dissolvability[J]. Fibers Materials and Modern Textile, 2008, 16(5): 4—8.
- [14] 李志庭, 张世奇, 郭绍强. 乙酰淀粉/PBS/PVA 共混体系流变性能及力学性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 11(10): 52—56.
LI Zhi-ting, ZHANG Shi-qi, GUO Shao-qiang. Study on Rheological Property and Mechanical Property of Acetyl Starch/PBS/PVA Blend[J]. Plastic Technology, 2008, 11(10): 52—56.
- [15] SHIBATA N, RAY S S, FOCKE W W, et al. Morphology and Properties of Nanostructured Materials Based on Poly/Polypropylene Blend and Organ Clay[J]. European Polymer Journal, 2009, 12(2): 353—367.
- [16] 包乐. 生物基 PBS/纤维素复合材料的制备与性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
BAO Le. Preparation and Characterization of Bio-based PBS and Cellulose Composites[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [17] YANG D, ZHONG L X, YUAN T Q, et al. Studies on the Structural Characterization of Lignin, Cellulose and Hemi Cellulose Fractionated by Ionic Liquid Followed by Alkaline Extraction from Bamboo[J]. Ind. Crops. Prod, 2013, 43(1): 141—149.
- [18] 丁晨. 纤维增强聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
DING Chen. Preparation and Research of Fiber Reinforced Poly(Butylene Succinate) Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [19] YAO H, CHU C C, SUE H J, et al. Electrically Conductive Superhydrophobic Octadecylamine Functionalized Multiwall Carbon Nanotube Films[J]. Carbon, 2013, 53(1): 366—373.
- [20] ZHANG J, CHEN Y, FAN T, et al. Vertically Aligned Multi-walled Arrays Coated by Gold Nanoparticles for Surface-enhanced Raman Scattering[J]. Microsystem Technologies, 2014, 20(1): 113—117.