

DOI:10.13475/j.fzxb.20200203806

聚合物基石墨烯复合纤维及其纺织品研究进展

姜兆辉^{1,2}, 李永贵², 杨自涛³, 郭增革¹, 张战旗⁴, 齐元章⁴, 金 剑⁵

(1. 山东理工大学 鲁泰纺织服装学院, 山东 淄博 255000; 2. 闽江学院 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福建 福州 350108; 3. 武夷学院 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300; 4. 鲁丰织染有限公司, 山东 淄博 255100; 5. 中国纺织科学研究院有限公司, 北京 100025)

摘 要 针对高纯石墨烯纤维可纺性差、成本高及分散难等问题, 归纳了石墨烯的功能化改性方法, 并对聚合物基石墨烯及其纺织品的研究进展进行综述。通过石墨烯与聚合物基体相的相互作用分析, 深入探讨石墨烯对聚合物基石墨烯纤维微结构的影响机制, 提出聚合物基石墨烯纺织品开发面临的技术挑战和理论难题。研究表明, 石墨烯的高导电性和聚合物基体的柔性赋予聚合物基石墨烯纤维良好的可编织性, 可确保其在拉伸、扭转、冲击等条件下具有良好的电导率稳定性, 有望加快柔性可穿戴纺织品的开发进程。最后指出, 利用可控和可预测的加工技术, 在解决石墨烯高效分散的基础上可解决石墨烯高成本的问题, 是聚合物基石墨烯纺织品的重要研究方向。

关键词 石墨烯复合纤维; 智能纺织品; 石墨烯改性; 超分子结构; 柔性可穿戴纺织品

中图分类号: TQ 317. 2 文献标志码: A

Research progress in graphene/polymer composite fibers and textiles

JIANG Zhaohui^{1,2}, LI Yonggui², YANG Zitao³, GUO Zengge¹,

ZHANG Zhanqi⁴, QI Yuanzhang⁴, JIN Jian⁵

(1. *Lutai School of Textile and Apparel, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255000, China*; 2. *Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou, Fujian 350108, China*; 3. *Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China*; 4. *Lufeng Company Limited, Zibo, Shandong 255100, China*; 5. *China Textile Academy, Beijing 100025, China*)

Abstract In view of the poor spinnability, high cost and difficult dispersion of high-purity graphene fibers, functional modification methods of graphene are summarized, and the research progress in polymer-based graphene fibers and fabrics is reviewed. Based on the analysis of the interaction between graphene and polymer matrix, the mechanism of graphene effect on the microstructure of polymer-based graphene fibers is also discussed, and the technical challenges and theoretical problems in the development of polymer-based graphene textiles are put forward. This review indicates that due to the high conductivity of graphene and flexibility of polymer matrix, the polymer-based graphene fibers have good flexibility and weavability, ensuring their good conductivity under the conditions of tension, torsion, impact, and so on. This is expected to accelerate the development process of flexible, wearable and smart textiles. It is pointed out that in face of the high cost of graphene, using controllable and predictable processing technology to solve the high dispersion of graphene, to achieve the high-efficiency under the low addition of graphene and to reduce the high cost, is an important research direction of polymer-based graphene textiles.

Keywords graphene composite fiber; intelligent textiles; graphene modification; supramolecular structure; flexible wearable textiles

收稿日期: 2020-02-19 修回日期: 2020-08-17

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019RKB01208); 淄博市校城融合发展计划项目(2018ZBXC474); 福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金资助项目(WYKF2019-5); 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室开放基金项目(FKLTfM1820)

第一作者: 姜兆辉(1982—), 男, 副教授, 博士。主要研究方向为功能纤维材料。

通信作者: 李永贵(1972—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为功能纺织纤维材料。E-mail: lygwjxd@sina.com。

随着经济的快速发展和生活理念的提升,人们对纺织品功能性的需求越来越大,要求越来越高。尤其是智能可穿戴技术的出现,不仅提高了服装的时尚性,也增加了服装的安全性和趣味性。自 2004 年被发现以来,石墨烯以其优异的性能,引起各国科学家的重视,用其制成的聚合物基石墨烯纤维具有导电、抗菌、抗静电、防紫外线等特性,在导电、智能、储能等领域展现出良好的应用前景。石墨烯导电性能优异,这为聚合物基石墨烯纤维在电子智能纺织品领域的开发提供了新思路。

目前,市场仅有少量硬性组装式智能纺织品产品出现,但该产品赋予智能化的同时,损失了纺织品原有的部分风格属性,且附着于柔软织物上的传感器和电池的防水性很差,带来智能纺织品的清洗难题。此外,智能纺织品多采用高端材料,内部制作复杂,电子设备和组件的成本较高,价格昂贵。随着应用领域的不断拓展和深入,开发本体导电智能纤维,并将其与常规纤维交编设计成柔性可穿戴智能纺织品,实现智能化、舒适性、可水洗和低成本的高度融合,是智能纺织品进一步向高端领域发展的迫切需求。

石墨烯呈片状的二维平面结构,可在聚合物基体中形成良好的导电网络,在智能纺织品领域具有巨大的潜力^[1]。尤其是聚合物基石墨烯纤维具有多重复合功能,且其可弯曲、打结,甚至织成柔性导电织物,是柔性可穿戴智能纺织品的发展方向。本文着眼于石墨烯在聚合物基体中的分散性,以及分散性对聚合物基体微结构的影响机制。围绕石墨烯的功能化改性方法、聚合物基石墨烯纤维制备技术中的难点和关键点以及石墨烯与聚合物基体的协同作用等方面进行分析与讨论,以期为批量生产价格低廉且分散良好的聚合物基石墨烯纤维提供理论指导。

1 石墨烯的功能化改性

2010 年以来,石墨烯被广泛用作复合材料的功能相和增强相。聚合物基石墨烯纤维除具有高导电性、高导热性、防紫外线等固有特性外,还可提高复合纤维的拉伸强度、冲击韧性和热稳定性。然而,石墨烯粒子的良好分散以及与基体的相互作用是影响聚合物基石墨烯纺织品功能性的关键。功能化改性可改善石墨烯与聚合物基体之间的界面相互作用,是实现纤维功能化和高性能的有效途径。

对石墨烯的功能化可分为共价键功能化、非共价键功能化以及金属或无机粒子修饰等方法^[2],其

中共价键法在聚合物基复合纤维制备中被普遍采用,其制备过程为:首先采用化学氧化法得到氧化石墨烯(GO),引入大量的羧基、羟基和含氧基等基团,再与氨基、异氰酸苯酯、硅烷等^[3]形成共价键完成表面分子修饰,从而获得良好的化学活性,易与聚合物形成强相互作用或化学键,实现石墨烯的良好分散。

2 聚合物基石墨烯纺织品

2.1 聚合物基石墨烯纺织品研究现状

开发聚合物基石墨烯纤维,可发挥纤维材料柔韧、低尺度、比表面积大等优势,既是纳米改性技术在纤维领域的延伸,也是开发新型功能性、高性能纤维的有益探索。将石墨烯粒子引入聚合物基纤维,对纤维的高性能化将产生积极的影响。在聚合物基石墨烯纤维中,聚合物基体提供优异的柔性,石墨烯粒子形成良好的功能网络,将二者有机融合,既可实现石墨烯纺织品在不同应变条件下的功能稳定,又可解决高纯石墨烯纺织品脆性大、可纺性差的难题。近年来,出现了聚合物基石墨烯纤维相关的研究报道^[4],但因成本高、工艺复杂,大都处于探索阶段。尽管如此,该类纺织品依旧获得了学术界和产业界的持久关注。

作为一种未来的革命性材料,石墨烯的诸多特性赋予聚合物基石墨烯纤维巨大的潜在应用价值。研究者们尝试采用不同的方法致力于石墨烯类纺织品的研究与开发。Xu 等^[5]率先采用原位聚合法,在锦纶 6 缩聚过程中添加少量 GO(质量分数为 0.1%),并进行熔融纺丝工艺探索;Hazarika 等^[6]将 GO/聚吡咯悬浊液涂覆于芳纶织物表面,可赋予芳纶织物高强度、高模量及高导电性;Chen 等^[7]将硅烷偶联剂和 GO 涂覆于聚对苯撑苯并二噁唑纤维(PBO)表面,明显提高了复合纤维的抗氧化能力;Ren 等^[8]提出了将 GO 分散液沉积在棉纱上用来生产导电织物的方法,并设计了基于该导电棉纱的可穿戴式运动传感器;Berendjchi 等^[9]制备了 GO/聚吡咯涂层的多功能聚酯织物,该织物展现出良好的抗菌性、热稳定性、紫外线屏蔽及电化学性能;Guo 等^[10]采用二氨基苯二酚和对苯二甲酸对 GO 进行“两性离子”表面修饰,通过共价键增强 GO 与 PBO 基体间的相互作用;曲丽君等^[11]采用溶液纺丝法制备了 GO/粘胶、GO/壳聚糖、GO/海藻酸钠复合纤维,并研究了纤维制品的阻燃、防紫外线及远红外发射等特性;梁红培等^[12]采用静电纺丝法制备氧化石墨烯改性壳聚糖四元复合纤维,重点研究了组分浓

度对纤维形貌及抗菌性能的影响;Kalantari等^[13]以马来酸酐接枝聚丙烯(PP)为增容剂,通过熔融共混制得GO/PP功能母粒,并熔纺制成聚丙烯基石墨烯复合纤维,指出GO起成核剂和晶体生长抑制剂的作用。

综上所述,文献涉及的聚合物基石墨烯纤维的制备方法包括表面涂覆法、熔融纺丝法和溶液纺丝法,如图1所示。分析发现,尽管对该类纺织品的研究仍处于初级阶段,但已覆盖几乎全部可用的制备方法。表面涂覆法耐久性差;溶液纺丝法存在溶剂回收难题;熔融纺丝法生产效率高,具有大规模生产聚合物基石墨烯纤维的潜能,但石墨烯在高黏熔体中的分散较为困难。

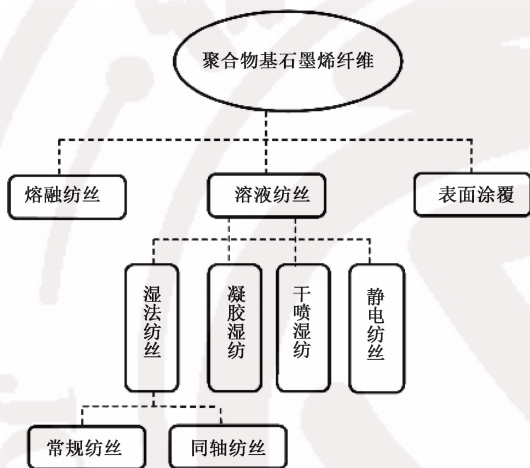


图1 聚合物基石墨烯纤维制备方法

Fig. 1 Preparation methods of graphene/polymer fibers

2.2 聚合物基石墨烯纺织品的技术挑战

柔性导体是可穿戴设备的重要基础材料。聚合物基石墨烯复合纤维利用纤维的柔性和可编织性,完全满足柔性导体在不同应变条件下保持良好电学性能的要求,为柔性可拉伸导体的制备提供了新思路^[14]。

目前,对柔性可穿戴智能复合纤维及其传感性能的研究较为普遍^[15-17]。Ma等^[18]利用花瓣状纳米银与聚氨酯进行共混纺丝,复合纤维的电导率高达41 245 S/cm,由其织成的纬编织物电导率变化小于5%;Yan等^[19]以聚氨酯为基体,碳/石墨烯为功能组分,制备了碳/石墨烯复合纳米纤维纱线应力传感器,经300次拉伸循环后仍保持较高灵敏度;Weise等^[20]采用熔融纺丝法成功纺制了聚丙烯基多层石墨烯储电纤维,其中石墨烯的质量分数可达3%。

以上研究在基体和填料的选择、导电网络的设计与制备等方面为聚合物基石墨烯复合纤维的设计提供了参考。然而,当导电粒子含量较高时,将显著

降低复合纤维的弹性,导致纤维的电导率在大应变下衰减过快且循环性差,缩短了智能纺织品的使用寿命,这是聚合物基智能可穿戴纺织品面临的共性难题。具有层状结构的石墨烯与柔性聚合物基体复合,在拉伸、扭转、冲击等条件下具有良好的电导率保持性,是可穿戴智能纺织品的重要研究方向,因此,如何利用可控和可预测的实验方法,在低添加量的条件下构建高效导电网络结构是制备聚合物基石墨烯可穿戴智能纺织品的关键。

2.3 聚合物基石墨烯纺织品的关键理论

石墨烯粒子在电学、力学、热学、吸附等领域具有与生俱来的卓越性能,可用于导电、储能纺织品开发。理想的聚合物基石墨烯纺织品可兼具聚合物与石墨烯的双重特性,优良性能可否得以保持、功能性能否得以体现,取决于石墨烯含量及其分散状态、聚合物基体的超分子结构及石墨烯与聚合物基体间的协同作用。事实上,该类纺织品优良性能的获得强烈依赖于石墨烯在聚合物基体中的良好分散,而分散又会影响聚合物基体超分子结构的演变以及石墨烯/聚合物之间的界面相互作用。

高效的石墨烯网络结构是赋予纺织品优良性能的结构基础。当石墨烯含量较低时,其主要聚集在聚合物相-石墨烯的相界面处^[21]。通过化学改性可调节石墨烯与聚合物基体的界面相互作用,削弱石墨烯粒子的团聚趋势,当继续增加石墨烯含量达阈值时,即赋予聚合物基体特种功能。同时,均匀分散的石墨烯粒子会显著影响聚合物基体的超分子结构。由于石墨烯粒子的尺寸与基体的微晶尺寸相差较大,其中绝大多数石墨烯粒子无法进入晶相,而被排斥在非晶相或晶相与非晶相界面处,因此,石墨烯粒子不仅关系到聚合物基石墨烯纺织品功能性的体现,还影响聚合物基体超分子结构的形成。然而,该类纺织品的宏观性能(功能)与石墨烯粒子的分散及超分子结构现象之间的关系错综复杂,至今尚未阐述清楚。

近年来,许多学者证实了石墨烯等纳米粒子与复合纤维微观结构之间存在相互作用。Weir等^[22]研究了聚合物基石墨烯复合材料中高聚物链的构象,并指出在界面区大分子链无规线团的半径较小,导致界面区大分子链缠结点减少;Avolio等^[23]通过熔融共混制备了聚酯基碳酸钙复合材料,研究证实碳酸钙粒子表面与聚合物大分子链之间的相互作用,将抑制聚合物结晶和大分子链的运动,易于形成小而完善的晶体,从而改善复合材料的力学性能。在非晶区,纳米粒子因吸附大分子链而形成有序排列结构,表现为非晶区大分子链取向度的提高。

Jiang 等^[24]采用钛酸酯偶联剂对纳米炭黑进行表面分子修饰,以增强其与聚酯基体之间的相容性,并发现纳米粒子表面接枝的偶联剂分子对聚合物基体的晶体生长起抑制作用;Ma 等^[25]将聚酯基二氧化硅纳米复合纤维的相结构分为结晶区、刚性无定形区和柔性无定形区,由于纳米粒子的吸附取向效应,刚性无定形区大分子链的取向度大于柔性无定形区;文献[26-27]的研究均表明,纳米无机粒子的引入提高了复合纤维的非晶区取向。在化学纤维成形过程中,拉伸可诱导大分子沿纺程方向上的取向,同时拉伸可诱导无机粒子的分散,因此,大分子链段的取向与无机粒子的分散性密切相关。文献[28-30]等通过界面结晶增强了聚合物基体与无机粒子之间的界面相互作用,证实了纳米粒子可有效控制聚合物材料的力学、热学和结晶结构等特性。张清华等^[2]分别讨论了石墨烯与柔性链、刚性链聚合物纤维的不同复合过程,并指出石墨烯在聚合物中的分散及其与基体的相互作用是复合纤维制备的关键。

以上研究明确了纳米粒子对复合纤维微观结构的影响。分散性影响纤维的超分子结构,同时合理的超分子结构参数可在一定程度上反映纳米粒子的分散状况。文献涉及的纳米粒子改性聚合物基纤维研究,证实了复合纤维的组成(纳米粒子团聚、粒径分布、聚合物基体黏度及改性剂)与相关现象(抑制结晶效应、吸附取向效应、无机粒子与相当尺寸大分子链的相互作用)之间的关系错综复杂。理论虽涉及纤维的超分子结构、相结构以及基体与纳米粒子之间的界面结构;但并未建立合理的相结构模型和界面结构模型来阐明无机粒子分散性对复合纤维的相界面结构、超分子结构等微观结构的影响机制,因此,深入研究石墨烯粒子的微细化分散问题,揭示石墨烯与聚合物基体之间的作用机制,对于聚合物基石墨烯纤维及其纺织品的结构设计、功能优化及成形过程的结构调控,建立工艺-结构-性能之间的关系具有重要的理论与现实意义。

3 聚合物基石墨烯应用前景

石墨烯粒子具有天然的平面网络结构,又是导电性能最优异的材料,具有开发柔性可穿戴智能纺织品的潜在优势。聚合物基石墨烯纤维是高性能、高附加值的新型功能纤维,可制成长丝或短纤,长丝可与各种纤维交织成不同需求的功能面料,短纤可与棉、粘胶、莫代尔、普通腈纶等其他各种纤维搭配混纺,应用于开发功能纺织品。此外,聚合物基石墨烯纤维不仅可应用于纺织服装领域,还可在车辆内

饰、美容医疗卫材、摩擦材料、吸附及过滤材料等领域发挥特性,应用前景广阔。另外,借助化学纤维成形中的的异形化、细旦化、超细旦化等成熟技术,有望推动石墨烯在柔性可穿戴智能纺织品中的产业化应用进程。

4 结束语

石墨烯具有优异的电学、力学、热学、吸附等性能,可用于导电织物、散热、储能等领域。由于高纯石墨烯纤维的柔韧性能和表面摩擦性能不能满足传统纺纱和织造工艺对纤维可纺性的要求,限制了其在功能和智能纺织品领域的应用,织造高纯石墨烯纺织品仍然是一项颇具挑战性的难题。以传统成纤聚合物为基体,通过添加功能化石墨烯粒子制备聚合物基石墨烯复合纤维,可有效解决高纯石墨烯纤维可纺性差的问题。然而,石墨烯的高昂生产成本,限制了其在智能纺织品领域的进一步推广。如何大批量制备价格低廉且分散良好的聚合物基石墨烯纤维成为影响石墨烯功能纺织品市场化的关键因素,因此,利用可控和可预测的加工技术,在解决石墨烯分散性难题的基础上,有望在低含量下实现高性能化,可解决石墨烯复合纤维制备中的高成本问题,成为制备聚合物基石墨烯纺织品的发展趋势。 FZXB

参考文献:

- [1] LEE K R, JANG S, JUNG I. Analysis of acoustical performance of bi-layer graphene and graphene-foam-based thermoacoustic sound generating devices [J]. Carbon, 2018, 127: 13-20.
- [2] 张清华,张殿波. 石墨烯与纤维的高性能化[J]. 纺织学报, 2016, 37(10): 145-152.
ZHANG Qinghua, ZHANG Dianbo. Graphene and enhanced fibers [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(10): 145-152.
- [3] KUMAR M, SWAMY B E K, MOHAMMED ASIF M H M, et al. Preparation of alanine and tyrosine functionalized graphene oxide nanoflakes and their modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine [J]. Applied Surface Science, 2017, 399: 411-419.
- [4] 赵晓凤,郑兵,杨逢春,等. 原位聚合制备石墨烯/PET 及其性能研究 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(4): 497-501.
ZHAO Xiaofeng, ZHENG Bing, YANG Fengchun, et al. Preparation of graphene/PET by in-situ polycondensation and study on its properties [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences Edition), 2017, 37(4): 497-501.

- [5] XU Z, GAO C. Graphene fiber: a new trend in carbon fiber[J]. *Materials Today*, 2015, 18(9): 480-492.
- [6] HAZARIKA A, DEKA B K, KIM D, et al. Microwave induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxidegrafted woven kevlar fiber[J]. *Composites Science Technology*, 2016, 129: 137-145.
- [7] CHEN L, WEI F, LIU L, et al. Grafting of silane and graphene oxide onto pbo fibers: multifunctional interphase for fiber/polymer matrix composites with simultaneously improved interfacial and atomic oxygen resistant properties [J]. *Composites Science Technology*, 2015, 106:32-38.
- [8] REN J S, WANG C X, ZHANG X, et al. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide[J]. *Carbon*, 2017, 111: 622-630.
- [9] BERENDJCHI A, KHAJAVI R, YOUSEFI A A, et al. Improved continuity of reduced graphene oxide on polyester fabric by use of polypyrrole to achieve a highly electro-conductive and flexible substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 264-272.
- [10] GUO J P, GUO H J, ZHOU W, et al. Preparation of graphene/poly (p-phenylenebenzobisoxazole) composite fibers based on simultaneous zwitterion coating and chemical reduction of graphene oxide at room temperature[J]. *RCS Advances*, 2015 (5): 88646-88654.
- [11] 曲丽君, 田明伟, 迟淑丽, 等. 部分石墨烯复合纤维与制品的研发 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(10): 170-177.
QU Lijun, TIAN Mingwei, CHI Shuli, et al. Research and development of graphene composite fibers and fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(10): 170-177.
- [12] 梁红培, 王英波, 粟智, 等. 电纺制备明胶/壳聚糖/羟基磷灰石/氧化石墨烯抗菌复合纳米纤维的研究 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30(5): 516-522.
LIANG Hongpei, WANG Yingbo, LI Zhi, et al. Electrospinning gelatin/chitosan/hydroxyapatite/graphene oxide composite nanofibers with antibacterial properties [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(5): 516-522.
- [13] KALANTARI B, MOJTAHEDI M R M, SHARIF F, et al. Flow-induced crystallization of polypropylene in the presence of graphene nanoplatelets and relevant mechanical properties in nanocomposite fibres [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 76: 203-214.
- [14] 沈宸, 陆云. 石墨烯/导电聚合物复合材料在超级电容器电极材料方面的研究进展 [J]. *高分子学报*, 2014 (10): 1328-1341.
SHEN Chen, LU Yun. Progress in the research of graphene/conducting polymer composites for the application of supercapacitor electrode materials [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014 (10): 1328-1341.
- [15] JIANG X P, REN Z L, FU Y F, et al. Highly compressible and sensitive pressure sensor under large strain based on 3D porous reduced graphene oxide fiber fabrics in wide compression strains [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11 (40): 37051 - 37059.
- [16] HAQ Y N, TIAN M W, ZHAO H T, et al. High efficiency electrothermal graphene/tourmaline composite fabric joule heater with durable abrasion resistance via a spray coating route [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(40): 13437-13448.
- [17] YOU X L, HE J X, NAN N, et al. Stretchable capacitive fabric electronic skin woven by electrospun nanofiber coated yarns for detecting tactile and multimodal mechanical stimuli [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(47): 12981-12991.
- [18] MA R, KANG B, CHO S, et al. Extraordinarily high conductivity of stretchable fibers of polyurethane and silver nanoflowers [J]. *ACS Nano*, 2015 (9): 10876-10886.
- [19] YAN T, WANG Z, WANG Y Q, et al. Carbon/graphene composite nanofiber yarns for highly sensitive strain sensors [J]. *Materials and Design*, 2018, 143: 214-223.
- [20] WEISE B, STEINMANN W, BECKERS M, et al. Melt spinning of electrically capacitive fibers by addition of graphene multilayers [J]. *International Textile Leader*, 2015 (7): 7-9.
- [21] 胡洪亮, 张国. 石墨烯/超高分子量聚乙烯导电复合材料的电性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(2): 95-98.
HU Hongliang, ZHANG Guo. Electrical properties of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(2): 95-98.
- [22] WEIR M P, JOHNSON D W, BOOTHROYD S C, et al. Distortion of chain conformation and reduced entanglement in polymer-graphene oxide nanocomposites [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(4): 430-434.
- [23] AVOLIO R, GENTILE G, AVELLA M, et al. Polymer-filler interactions in PET/CaCO₃ nanocomposites: Chain ordering at the interface and physical properties [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 419-427.
- [24] JIANG Z H, GUO Z G, PU C C, et al. Effect of coupling agent on crystallization and rheological properties of poly (ethylene terephthalate) composite masterbatches [J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(11): 2358-2367.
- [25] MA Q, MAO B, CEBE P. Chain confinement in electrospun nanocomposites; using thermal analysis to investigate polymer-filler interactions [J]. *Polymer*,

2011, 52:3190-3200.

- [26] CAI J Z, CHAWLA S, NARAGHI M. Microstructural evolution and mechanics of hot-drawn CNT-reinforced polymeric nanofibers[J]. *Carbon*, 2016, 109: 813-822.
- [27] NAIN R, YADAY K, JASSALI M, et al. Aligned ZnO nanorods as effective reinforcing material for obtaining high performance polyamide fibers [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 120: 58-65.
- [28] ZHANG W, NING N Y, GAO Y, et al. Stretching induced interfacial crystallization and property enhancement of poly (l-lactide)/single-walled carbon nanotubes fibers [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 83: 47-53.
- [29] NING N Y, FU S R, ZHANG W, et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37:1425-1455.
- [30] GAO Y, FU Q, NIU L Y, et al. Enhancement of the tensile strength in poly(p-phenylene sulfide) and multi-walled carbon nanotube nanocomposites by hot-stretching [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(10) : 3622-3630.

