

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.001

生物降解柔性 PBAT/CNT 的导电性能和发泡行为

何仕成,刘伟,杨余杰

(贵州理工学院材料与冶金工程学院,贵阳 550003)

摘要:通过熔融共混法和超临界 CO₂ 发泡技术制备聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)/ 碳纳米管 (CNT) 复合材料及其发泡材料,并对其流变性能、发泡行为和导电性能进行研究。流变性能研究表明, CNT 对 PBAT 的流变性能影响显著,导致 PBAT 的熔体弹性下降。发泡行为研究表明, CNT 含量对泡孔形态影响显著,一方面, CNT 起到泡孔异相成核点作用能够增加泡孔成核密度,但是 CNT 含量过高产生团聚现象导致泡孔密度反而降低;另一方面, CNT 影响熔体弹性,使发泡倍率下降。电性能研究表明,随着 CNT 含量增加, PBAT/CNT 的电阻率最低降低至 $10^5 \Omega \cdot m$ 数量级,达到导体水平;发泡后 PBAT/CNT 的电阻率进一步降低至 $10^4 \Omega \cdot m$ 数量级。

关键词:聚己二酸对苯二甲酸丁二酯;碳纳米管;导电;发泡;可生物降解

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0001-05

Conductive Property and Foaming Behavior of Biodegradable Flexible PBAT/CNT Composites

He Shicheng, Liu Wei, Yang Yujie

(School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract : Polybutylene adipate terephthalate (PBAT) / carbon nano tube (CNT) composites and foams were prepared by melt-mixing method and supercritical CO₂ foaming technology. The rheological property, foaming behavior and conductive property of PBAT / CNT composites and foams were studied. The rheological results implied that the melt elasticity of PBAT / CNT composites was weakened by adding CNT. Studies on foaming behavior showed that the content of CNT had a significant effect on the morphology of foam. On the one hand, CNT could increase the nucleation density of foam holes by acting as the nucleation point of heterogeneous bubbles, but the aggregation phenomenon caused by too high CNT content would reduce the density of foam holes. On the other hand, CNT affected the melt elasticity and the foaming ratio decreased. The electrical results showed that the conductivity of PBAT would reach resistivity level of $10^5 \Omega \cdot m$ grade with the increasing of CNT content. However, the resistivity of PBAT / CNT foam decreased to $10^4 \Omega \cdot m$ grade.

Keywords : polybutylene adipate terephthalate ; carbon nano tube ; conductive ; foam ; biodegradable

聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 是一种生物降解材料。PBAT 的分子链由脂肪链 (聚己二酸丁二酯) 和芳香族链 (聚对苯二甲酸丁二酯) 两部分组成,芳香族链部分贡献良好的宏观力学性能和耐热行为,而脂肪链部分保持可降解性^[1-2]。PBAT 发泡材料具有高柔性和类似发泡聚氨酯和发泡聚乙烯的回弹特性,具有替代传统柔性发泡材料的巨大价值^[3-5]。

碳纳米管 (CNT) 是一种六角网络状石墨片层

卷曲而成的空心圆柱。将 CNT 与 PBAT 共混后, CNT 能够在基体中形成导电网络,因为导电通道、量子隧道导电和场致发射作用,能够制备具有导电性能的柔性可降解发泡材料,在可穿戴柔性传感材料、屏蔽电磁干扰、静电放电防护、吸波和保温隔热领域具有巨大使用价值^[6-8]。

然而,在改进导电性能方面, CNT 在分子基体中的分散均匀程度至关重要。传统的熔融共混技术虽然是一种实现分散混合和分布混合简便而有效

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703039), 大学生创新创业训练计划项目 (201714440216, 2018520629)

通讯作者: 刘伟, 博士, 教授, 主要从事聚合物发泡材料研究 E-mail: liuweil@git.edu.cn

收稿日期: 2019-02-26

引用格式: 何仕成, 刘伟, 杨余杰. 生物降解柔性 PBAT/CNT 的导电性能和发泡行为 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):1-5, 10.

He Shicheng, Liu Wei, Yang Yujie. Conductive property and foaming behavior of biodegradable flexible PBAT / CNT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):1-5, 10.

的方法,但是其实现的剪切场条件只能达到一定的填料分散程度。进一步提高剪切场强度, CNT 在基体中的团聚速度会明显快于分散程度,不会进一步提高分散;甚至由于剪切场过高,将导致 CNT 的断裂,从而降低 CNT 的导电特性^[9]。如何实现弱剪切场下进一步分散 CNT,是制备高性能导电材料的关键。利用超临界 CO₂ 发泡技术,在加工过程中泡孔生长产生剧烈的双向拉伸场,可将填料二次分散,实现在较低填充含量下提高导电性能,是一个比较理想的技术手段。M. P. Tran 等^[10] 制备聚甲基丙烯酸甲酯/CNT 发泡材料时,发现发泡后的逾渗阈值比未发泡的样品更低, CNT 体积含量为 0.66% 时,发泡后的电导率为 1.69 S/m,而未发泡的样品电导率仅有 0.0156 S/m。L. Monnereau 等^[11] 利用聚碳酸酯/CNT 发泡和未发泡材料的导电性能差异,制备了导电梯度材料,利用发泡和未发泡的组合实现良好的电磁屏蔽效果。

目前,针对生物降解柔性 PBAT/CNT 发泡材料的导电性能研究较少,特别是利用超临界 CO₂ 发泡技术对 PBAT 发泡材料中 CNT 填料二次分散进一步提高导电性能的研究更是鲜见报道。因此,笔者制备了 PBAT/CNT 复合材料及其发泡材料,研究了 CNT 对 PBAT 流变特性、发泡性能和电性能的综合影响,探索制备和应用导电、可生物降解和高柔性发泡材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBAT: Ecoflex C1200, 德国巴斯夫公司;

羧基化 CNT: XFM21, 直径 20~30 nm, 长度 10~30 μm, 羧基质量分数 1.23%, 南京先丰纳米材料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

干燥箱: BPG-9140 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

密度天平: JA3003 J 型, 上海恒平仪器公司;

动态流变仪: HAAKE MARS 型, 美国 Thermo Scientific 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Nano 450 型, FEI 公司;

喷金表面处理仪: EMITECH K550 型, Tescan 公司;

四探针电阻仪: SB100A 型, 上海乾峰电子仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PBAT 和 CNT 分别放于 50℃ 和 90℃ 的烘箱中干燥 8 h。根据表 1 配方将 PBAT 和 CNT 置于 190℃ 的密炼机中共混 8 min, 共混转速 60 r/min。然后, 使用超临界 CO₂ 高压釜制备 PBAT/CNT 发泡材料, 发泡温度为 130℃, 压力为 20 MPa, 发泡剂饱和时间为 4 h。随后, 快速释放发泡压力至大气压, 使均相体系变为热力学不稳定状态, 溶解在 PBAT/CNT 中的发泡剂变为气态并聚集形成泡孔。发泡材料制得后截取芯部样品, 用于泡孔结构表征。

表 1 PBAT/CNT 材料配方 %

样品编号	PBAT 质量分数	CNT 质量分数
PBAT	100	0
PBAT/CNT5	95	5
PBAT/CNT10	90	10
PBAT/CNT15	85	15

1.4 性能测试与表征

流变性能表征: 将 PBAT/CNT 复合材料用 50℃ 烘箱干燥 2 h 后使用动态流变仪进行流变性能测试, 样品置于两个直径为 20 mm 的平行板之间, 板间距为 1 mm, 加热两板温度至 190℃, 在剪切速率为 0.1~100 s⁻¹ 的范围内进行测试。

泡孔结构表征: 发泡材料的密度使用排水法表征, 测试 3 次取其平均值; 泡孔结构利用 SEM 观察; 泡孔尺寸利用 Image Tool 软件统计, 泡孔密度通过式 (1) 进行计算。

$$N_c = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{2}{3}} \varphi \quad (1)$$

式中: N_c ——泡孔密度;

φ ——发泡倍率;

n ——SEM 照片中泡孔总数;

A ——SEM 照片的面积。

电阻率测试: 采用四探针电阻仪根据 GB/T 15662-1995 进行测试, 每种配方测试 5 个样品取平均值; 导电逾渗阈值利用式 (2) 计算^[12]。

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (2)$$

式中: σ ——测试样品的电阻率倒数;

p ——CNT 的浓度;

p_c ——测试样品的导电逾渗阈值;

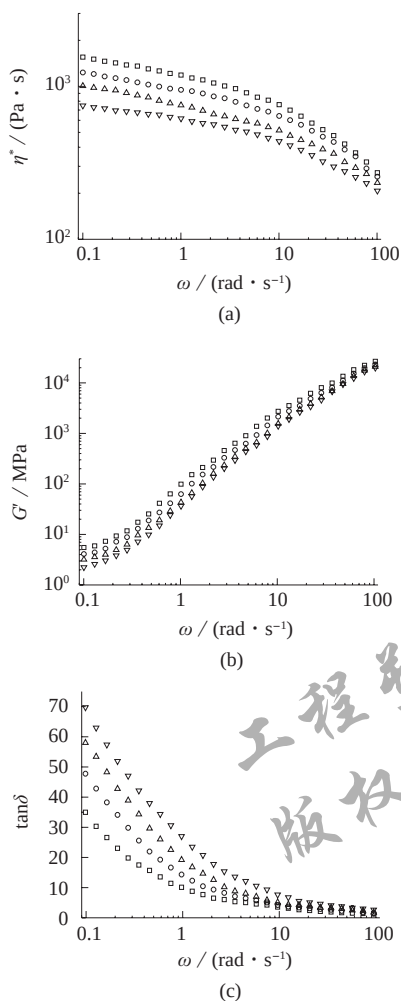
t ——电导率在逾渗阈值附近变化的指数。

2 结果与讨论

2.1 PBAT/CNT 的流变行为

图 1 为 PBAT/CNT 复合材料包含复数黏度

(η^*)、储能模量 (G') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 等流变参数与剪切频率 (ω) 关系的动态流变曲线。流变参数可以直观表征 CNT 含量对熔体弹性的影响,尤其是发泡过程中高分子在非稳态剪切场下的可发性变化^[13]。



□—PBAT; ○—PBAT/CNT5; △—PBAT/CNT10; ▽—PBAT/CNT15

a— η^* 与 ω 关系曲线; b— G' 与 ω 关系曲线; c— $\tan\delta$ 与 ω 关系曲线

图1 PBAT/CNT 的流变曲线

图1a为PBAT/CNT的 η^* 与 ω 之间的关系。调控 η^* 能够控制成核泡孔生长过程。当 η^* 值过低,泡孔在生长过程中阻力小,泡孔容易发生合并,导致发泡倍率低;当 η^* 值过高,对泡孔生长阻碍大,发泡倍率也会降低。从图1a可见,随着CNT含量增加,相同 ω 下 η^* 值逐渐减小。这是因为PBAT与CNT之间混合熵较低且表面张力大,表现出热力学不相容特性。CNT表面约有1.23%的羧基与PBAT的端羟基反应,产生PBAT和CNT之间的共价键结合。然而,该羧基含量较少,CNT和PBAT之间的相互作用仍然以非共价键结合为主,这种相互作用力弱,

也不能形成类似分子链的缠结效果。因此,在动态剪切场下CNT和PBAT分子链之间容易滑移,分子链运动快。随着CNT含量提高这种现象更为显著,导致体系的 η^* 值逐渐降低。

图1b是PBAT/CNT的 G' 与 ω 的关系。 G' 值是黏弹性中的弹性响应贡献, G' 越高,熔体弹性越大。PBAT的熔体弹性来源于分子链的缠结,缠结点起到临时物理交联点的作用。一般而言,分子量越大,缠结点密度越大,弹性响应越大。体系中CNT是具有一定长径比的刚性填料,在PBAT/CNT中难以产生类似分子链的缠结。特别是在高CNT含量下分子链缠结密度降低。故在 G' 曲线中能够观察到随着CNT含量提高,体系的 G' 逐渐降低,表明熔体弹性下降。而在较高的 ω 下,分子链发生解缠结,因此所有 G' 曲线趋于相同。

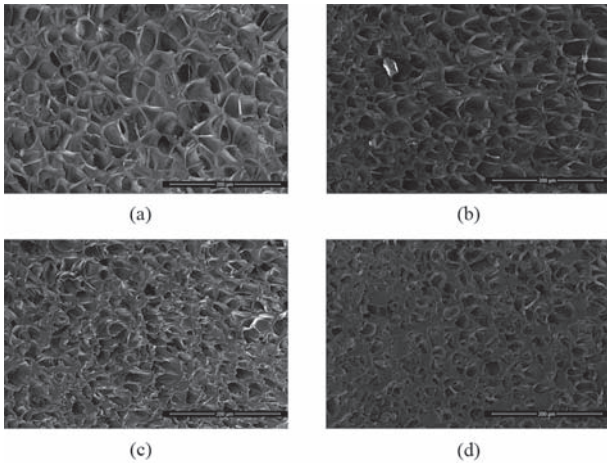
图1c是PBAT/CNT的 $\tan\delta$ 曲线。 $\tan\delta$ 是动态剪切场下应变和所受到的应力相位差损耗角的正切值。 $\tan\delta$ 越小,熔体弹性贡献越大。从图1c可见,随着CNT含量增加,低频区的 $\tan\delta$ 增加。这表明体系中损耗部分的贡献增长速率快于储能部分。其原因在于高CNT含量下,PBAT分子链缠结点密度减少,弹性贡献下降,黏性贡献相对提高。

综上,CNT含量对PBAT/CNT流变性能影响显著。在5%~10%的CNT含量下,对PBAT/CNT熔体弹性影响较小;CNT含量超过15%对熔体弹性有明显降低作用。较合适的CNT含量有利于PBAT/CNT发泡成型。

2.2 PBAT/CNT 的发泡行为

图2、表2分别为PBAT/CNT发泡材料的泡孔结构和泡孔结构参数。从图2可以看出,纯PBAT发泡材料的泡孔尺寸分布均匀,并且以闭孔结构为主,泡孔壁厚约为4 μm 。随着CNT含量由0%增加至15%,泡孔结构由蜂巢型变为椭球型,泡孔壁厚逐渐增加至30 μm 以上。这种泡孔形态变化趋势与流变性能结果一致。引入15%高含量CNT后,熔体弹性降低,导致发泡过程中熔体不能包裹不断聚集的发泡气体,使得熔体破裂发泡气体逃逸,最终表现为高含量CNT下发泡材料的泡孔均匀性差。

从表2可见,随着CNT含量增加,发泡倍率逐渐逐渐降低,由6.25倍降低至2.42倍,泡孔尺寸由50.87 μm 降低至17.94 μm 。另一方面,随着CNT含量增加,发泡材料的泡孔密度值表现出先升



a—PBAT ; b—PBAT /CNT5 ; c—PBAT /CNT10 ; d—PBAT /CNT15

图2 PBAT/CNT 发泡材料的 SEM 照片

表2 PBAT/CNT 发泡材料的泡孔结构参数

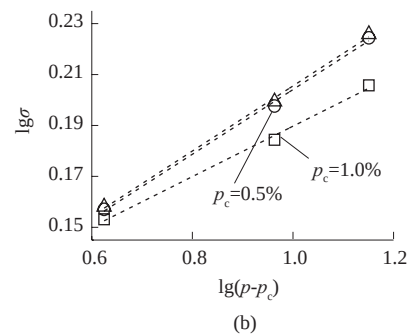
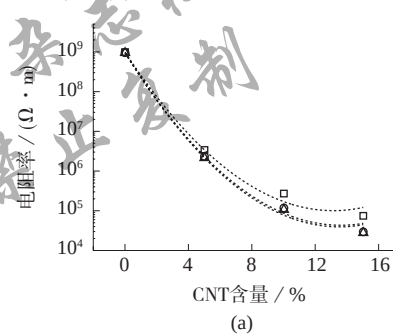
样品编号	发泡密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	发泡 倍率	泡孔密度 / ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)	泡孔尺寸 / μm
PBAT	0.200	6.25	9.38×10^7	50.87
PBAT /CNT5	0.307	4.07	1.03×10^8	33.58
PBAT /CNT10	0.420	2.98	5.91×10^7	26.71
PBAT /CNT15	0.517	2.42	2.32×10^7	17.94

后降的趋势。这一现象主要是 CNT 作为纳米填料具有较高的比表面积,能够为泡孔成核提供异相成核点。在异相成核机理下,泡孔密度值由 9.38×10^7 个/ cm^3 升高至 1.03×10^8 个/ cm^3 ,这表明发泡材料的泡孔结构具有显著改善。但是, CNT 与 PBAT 之间相互作用力弱。当继续提高 CNT 含量至 15% 时,由于相容性差 CNT 趋于团聚,将降低异相成核点数量,导致泡孔密度又降低至 2.32×10^7 个/ cm^3 ,说明 CNT 含量 5%~10% 时较合适于 PBAT 发泡。

2.3 PBAT/CNT 的导电性能

PBAT/CNT 的电性能曲线如图 3 所示。由图 3 可见,发泡和未发泡的 PBAT 电阻率相差不大,约为 $10^9 \Omega/\text{m}$,这主要因为由共价单键连接起来的 PBAT 分子链没有能够自由运动的电子,此外 PBAT 分子链间依靠范德华力堆砌,距离较大,电子云交叠程度差,电子的离域运动极为困难,因此均表现出典型的绝缘性能。随着导电填料 CNT 的加入,发泡和未发泡的 PBAT/CNT 的电阻率均明显降低,逐渐向半导体,甚至导体电阻率水平转变。从图 3a 可以看出,当 CNT 含量超过 10% 时,未发泡的 PBAT/CNT 电阻率接近 $10^5 \Omega/\text{m}$ 。Sheng Ping^[14]认为导电填料在聚合物基体中能够形成无限导电网络,当导电填料的浓度达到一定程度后, CNT 会“排队”

形成导电网络,载流子在导电网络中迁移而形成电流。导电填料浓度提高,导电网络链的连接程度提高^[15]。导电测试结果发现,在 5% 的 CNT 添加量下, LED 灯泡不亮,说明 PBAT 属于绝缘体或半导体;当 CNT 含量超过 10% 后, LED 灯泡亮起, PBAT 由绝缘体变为导体。利用超临界 CO_2 将 PBAT/CNT 进行发泡后,在相同的 CNT 含量下, PBAT 发泡材料的电阻率比未发泡时更低。CNT 含量为 15% 时,其电阻率几乎降低至 $10^4 \Omega/\text{m}$ 。这一现象与 CNT 填料在基体中的分散形态有关。在熔融共混的混合条件下, CNT 以各向同性的方式均匀分散在 PBAT 基体中。当 PBAT 进行发泡时,随着泡孔的成核和生长,泡孔壁上的 PBAT 基体受到强烈的双向拉伸作用,分散于基体中的 CNT 产生二次分散效应^[15],降低填料之间的距离,从而降低导电逾渗值,最终表现为电阻率下降。



□—复合材料; ○—未压缩发泡材料; △—压缩发泡材料

a—电阻率曲线; b—逾渗阈值拟合曲线

图3 PBAT/CNT 材料的电性能曲线

PBAT 发泡材料是典型的柔性材料,可采用机械压缩方式使泡孔产生变形。泡孔壁在变形的过程中相互接触,进一步增加 CNT 填料的接触概率,从而提高导电性能。从图 3 的电阻率曲线中可以看出,压缩发泡 PBAT/CNT (压缩为初始高度的 50%) 后,其电阻率也随着 CNT 含量增加而降低,略微较未压缩的发泡 PBAT/CNT 小,这种现象有利于制

备压力传感材料。

根据公式 (2) 的幂律定理可以计算发泡与未发泡 PBAT/CNT 的导电逾渗阈值。逾渗阈值是聚合物基体内形成供载流子传递的导电网络的临界填料含量,是表征 PBAT/CNT 导电性的直观指标。通常逾渗阈值受限于多重影响,例如 CNT 导电能力和长径比、CNT 在 PBAT 中的分散形态等,逾渗阈值越小,对于导电性能的改善效果越好。采用 $\lg\sigma$ 对 $\lg(p-p_c)$ 作图后进行线性拟合,如图 3b 所示。其结果表明未发泡 PBAT/CNT 的逾渗阈值为 1.0%,发泡后在相同的 CNT 含量下电阻率更低,逾渗阈值约为 0.5%,且压缩与未压缩发泡 PBAT/CNT 的逾渗阈值相差不大。结果表明超临界 CO_2 发泡技术有利于提高 PBAT/CNT 的导电性能。

3 结论

(1) CNT 表面的羧基与 PBAT 的端羟基进行酯化反应产生共价键结合,而 CNT 表面羧基含量仅为 1.23%,导致 CNT 和 PBAT 相互作用以较弱的非共价键结合为主。在动态剪切场下, CNT 和 PBAT 分子链之间易产生滑移,其流变结果也证明随 CNT 含量增加, PBAT 的熔体弹性降低。

(2) 发泡行为研究表明, CNT 含量对泡孔形态影响显著。一方面, CNT 起到泡孔异相成核点作用,能够增加泡孔成核密度,但是 CNT 含量继续增加产生团聚现象导致泡孔密度反而降低。另一方面, CNT 影响熔体弹性,较低熔体弹性使 PBAT 的发泡倍率下降。

(3) PBAT/CNT 的电阻率都随 CNT 含量增加而降低。在相同的 CNT 含量下,发泡过程产生双向拉伸作用力使 CNT 二次分散,降低 CNT 之间的距离,最终表现为发泡后 PBAT/CNT 的电阻率比未发泡的低 1 个数量级,进一步压缩发泡后 PBAT/CNT 能够小幅度降低电阻率。含有 10% CNT 的 PBAT/CNT 所制备的发泡材料具有良好的泡孔结构参数,同时也具有良好的导电性能,电阻率为 $10^4 \Omega/\text{m}$ 数量级。

参考文献

- [1] Ricard H, Lourdes F, Jordi P. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2002, 40(23):4 141-4 157.
- [2] 许颖,杨冰,刘军,等. 淀粉高填充改性 PBAT 体系的力学及流变学性能[J]. *塑料*, 2014, 43(1):22-26.
- [3] 刘伟,何仕成,张纯,等. 环氧基 POSS 对 PLA/PBAT 共混材料发泡行为的影响[J]. *中国塑料*, 2017, 31(11):53-59.
- [4] 刘伟,任粒,张纯,等. 硅酸钙对 PBAT 流变性能与发泡行为的影响[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(3):116-120.
- [5] 宋敬思,王贤增,周洪福,等. PBAT 的扩链反应及其微孔发泡行为研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(11):42-48.
- [6] 李东旭,彭民乐,谢林,等. 一步法制备聚氨酯/碳纳米管复合泡沫材料及其性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(6):158-161.
- [7] 赵静静,张晓黎,孙宝家,等. PLA/CNTs 微发泡复合材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(12):104-109.
- [8] 刘平安,王鹏,叶升,等. 碳纳米管/聚苯胺复合物的制备及其吸波性能的研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(18):18 088-18 091.
- [9] Martin C A, Sandler J K W, Shaffer M S P, et al. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2004, 64(15):2 309-2 316.
- [10] Tran M P, Detrembleur C, Alexandre M, et al. Influence of foam morphology of multi-walled carbon nanotubes / poly(methyl methacrylate) nanocomposites on electrical conductivity[J]. *Polymer*, 2013, 54(13):3 261-3 270.
- [11] Monnereau L, Urbanczyk L, Thomassin J M, et al. Gradient foaming of polycarbonate / carbon nanotube based nanocomposites with supercritical carbon dioxide and their EMI shielding performances[J]. *Polymer*, 2015, 59:117-123.

Xu Ying, Yang Bin, Liu Jun, et al. Mechanical and rheological

(下转第 10 页)

到 480 min 以上。在此基础上,通过各层材料协同阻燃,赋予化学防护面料优异的阻燃性,其续燃时间 ≤ 6 s,阴燃时间为 2 s,损毁长度约 30 mm,且面料燃烧特征为炭化、无熔滴物,对于危化品事故中潜在的闪燃、爆燃威胁具备良好的防护能力,可以为事故处置人员争取宝贵的逃生时间。

参考文献

- [1] 李有望. 从天津港-8.12-特别重大火灾爆炸事故论企业危险化学品管理[J]. 中国新技术新产品, 2017(10):146-148.
- Li Youwang. Discussion on business management of hazardous chemicals based on massive explosion in tianjin[J]. New Technology & New products of China, 2017(10):146-148.
- [2] 王悦. 危险化学品事故的危害及处置措施[J]. 广东化工, 2014, 41:128-129.
- Wang Yue. The discussion about the harm and disposition measure of dangerous chemical[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41:128-129.
- [3] 李珍, 丛继信, 张光友. 化学防护服及其在火箭推进剂作业中的使用[J]. 职业与健康, 2012, 28(13):1 651-1 653.
- Li Zhen, Cong Jixin, Zhang Guangyou. Application of chemical protective clothing in rocket propellant operation[J]. Occup and Health, 2012, 28(13):1 651-1 653.
- [4] 崔雪梅, 郝新敏, 张建春. 化学防护服综述[J]. 中国个体防护装备, 2004(1):28-30.
- Cui Xuemei, Hao Xinmin, Zhang Jianchun. Overview of chemical protective clothing[J]. China Personal Protection Equipment, 2004, (1):28-30.
- [5] 霍瑞亭, 顾振亚. 化学防护服材料及其应用[J]. 产业用纺织品, 2006, 24 (8):1-5.
- Huo Ruiting, Gu Zhenya. Chemical protective clothing materials and its application[J]. Technical Textiles, 2006, 24(8):1-5.
- [6] Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazard[J]. AASCIT Journal of Chemistry, 2015, 2(3):67-76.
- [7] Murray S L, Simon Y L, Sheng L. The effects of chemical protective suits on human performance[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011, 24:774-779.
- [8] Xiang F M, Ward S M, Givens T M. Super stretchy polymer multilayer thin film with high gas barrier[J]. ACS Macro Letters, 2014(3):1 055-1 058.
- [9] 李长金, 焦志伟, 王乾. 微层 PP/(PP+EVOH) 复合材料的结构与阻隔性能[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10):83-86.
- Li Changjin, Jiao Zhiwei, Wang Qian. Structure and barrier property of PP/(PP+EVOH) microlayered composite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):83-86.
- [10] 王得印, 李小银, 黄强. 国内外隔绝式皮肤防护装备的现状与发展趋势[J]. 中国个体防护装备, 2015(6):17-22.
- Wang Deyin, Li Xiaoyin, Huang Qiang. Status and development trend of isolated type skin protective equipments in domestic and overseas[J]. China Personal Protective Equipment, 2015(6):17-22.
- [11] 朱华, 李双会, 赵阳. 工业用化学防护服概述[J]. 上海纺织科技, 2007, 35(11):1-4.
- Zhu Hua, Li Shuanghui, Zhao Yang. Summary of chemical industrial use protective clothing[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2007, 35(11):1-4.
- [12] Gao P F, Tomasovic B, Stein L. Performance evaluation of 26 combinations of chemical protective clothing materials and chemicals after repeated exposures and decontaminations[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011(8):625-635.
- [13] Mao N. High performance textiles for protective clothing [M]// Lawrence C A. High performance textiles and their applications. Woodhead Publishing, 2014:91-143.
- [14] 马倩, 王可. 化学防护服及新材料应用[J]. 纺织科技进展, 2013(4):10-12.
- Ma Qian, Wang Ke. Chemical protective clothing and new material application[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2013(4):10-12.
- [15] 曹永强, 王利民, 李瑜璋. 消防员防生化服装阻燃面料的研究[J]. 中国个体防护装备, 2006(5):8-10.
- Cao Yongqiang, Wang Limin, Li Yuzhang. Flame resistance of the material for biology and chemical protective clothing for firefighters[J]. China Personal Protection Equipment, 2006(5):8-10.
- [12] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites[J]. Carbon, 2012, 50(14):5 117-5 125.
- [13] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, et al. Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(10):779-790.
- [14] Sheng Ping. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials[J]. Physical Review B, 1980, 21(6):347-349.
- [15] Liu Wei, He Shicheng, Zhou Hongfu. Effect of octa(epoxy-cyclohexyl) POSS on thermal, rheology property, and foaming behavior of PLA composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018.doi:10.1002/app.46399.

(上接第 5 页)