

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.008

多巴胺改性玄武岩纤维对聚酯型 TPU 性能的影响

贺茂勇¹, 王晓松², 王玉龙¹, 李振中¹, 卫吉祥¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 中建路桥集团有限公司, 石家庄 050001)

摘要: 采用多巴胺溶液对玄武岩纤维 (BF) 进行表面改性, 成功制备了聚多巴胺 (PDA) 改性 BF (PDA-BF), 然后通过熔融共混方法制备了聚酯型热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) / BF 复合材料和高模量的聚酯型 TPU / PDA-BF 复合材料, 研究了纤维含量和纤维改性过程中多巴胺溶液浓度对 TPU / BF 复合材料力学性能、流变性能、热性能以及微观形貌等的影响。结果表明, 随 BF 含量的增加, TPU / BF 复合材料的拉伸弹性模量不断增加, 但其拉伸强度和断裂伸长率均出现明显下降。纤维经表面改性处理后, TPU / PDA-BF 复合材料具备优异的拉伸性能; 当多巴胺溶液浓度为 1.5 g/L、纤维含量为 3% 时, TPU / PDA-BF 复合材料的拉伸弹性模量为 63.30 MPa, 较纯聚酯型 TPU 提高了 37.22%, 与 TPU / BF 复合材料的拉伸弹性模量相差不大; 其拉伸强度和断裂伸长率分别为 27.71 MPa 和 461.59 %, 较 TPU / BF 复合材料分别提高了 25.05% 和 27.95%。另外, TPU / PDA-BF 复合材料的热稳定较纯 TPU 有所改善, 且流变性质并未发生明显变化; 微观形貌分析显示, TPU / PDA-BF 复合材料拉伸断面中纤维表面聚集大量聚合物丝状物, 说明 PDA-BF 与聚酯型 TPU 基体间的界面粘结力得到了显著提高。

关键词: 聚酯型热塑性聚氨酯弹性体; 玄武岩纤维; 多巴胺; 热性能

中图分类号: TQ334.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0036-06

Effects of Basalt Fiber Modified by Dopamine on Properties of Polyester TPU

He Maoyong¹, Wang Xiaosong², Wang Yulong¹, Li Zhenzhong¹, Wei Jixiang¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. CSCEC Road and Bridge Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050001, China)

Abstract: The basalt fiber (BF) was successfully modified by dopamine solution, resulting in the preparation of poly (dopamine) (PDA)-BF, then the polyester thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) / BF composites and high modulus polyester TPU / PDA-BF composites were prepared by melt-blending method, respectively. The effects of BF content as well as the dopamine solution concentration in the surface modification process of BF on the mechanical properties, rheology property, thermal property and microscopic morphology of the composites were investigated. The results showed that the modulus of TPU / BF blends increased with the BF content increasing, whereas the tensile modulus and elongation at break decreased significantly. Moreover, TPU / PDA-BF composites exhibited the excellent tensile properties, especially when the dopamine solution concentration was 1.5 g / L and fiber content was 3%. The tensile modulus of the blends above was 63.30 MPa, which was increased by 37.22% than that of pure TPU, being not much lower than that of the TPU / BF blends. Meanwhile, the tensile strength and the elongation at break of TPU / PDA-BF composites was 27.71 MPa and 461.59 %, which was increased by 25.05 % and 27.95 % than those of polyester TPU / BF compounds, respectively. Additionally, the thermal stability of TPU / PDA-BF composites was improved compared with that of pure polyester-TPU, and the rheological properties also did not change significantly. Micromorphology analysis showed that there was a large amount of polymer filaments on the fiber surface in the section of the tensile specimen of TPU / PDA-BF composites, indicating that the interfacial adhesion between PDA-BF and the matrix polyester-TPU was obviously improved.

Keywords: polyester thermoplastic polyurethane elastomer; basalt fiber; dopamine; thermal property

基金项目: 山西省“1331工程”新型功能材料协同创新中心项目

通讯作者: 李振中, 教授, 博士, 主要从事聚氨酯弹性体的合成及改性研究 E-mail: lzzlyf@126.com

收稿日期: 2018-10-08

引用格式: 贺茂勇, 王晓松, 王玉龙, 等. 多巴胺改性玄武岩纤维对聚酯型 TPU 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):36-41.

He Maoyong, Wang Xiaosong, Wang Yulong, et al. Effects of basalt fiber modified by dopamine on properties of polyester TPU[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):36-41.

与传统塑料、橡胶等材料相比,热塑性聚氨酯弹性体(TPU)具有优良的力学性能、耐磨性能和良好的低温柔顺性等诸多性能优势,近年来在汽车、鞋材、医疗、电子、石油运输等行业的用量呈现出逐年增加的势头^[1]。然而,TPU 依然存在加工流动性不佳、耐热性能不好、强度偏低等缺点,这在一定程度上限制其在特定领域中的应用^[2]。

针对 TPU 强度偏低的缺点,近年来,国内外学者们开展了很多研究工作,其中包括纤维增强改性 TPU^[3-4],共混改性 TPU^[5-6]以及微米、纳米粒子增强改性 TPU^[7-9]等,并且取得了一定的研究成果。目前,玻璃纤维和碳纤维增强 TPU 的研究多现于文献报道,包括纤维含量、纤维长度、纤维表面处理方法等对 TPU/纤维复合材料力学性能、热性能等方面的影响的研究较多,且具有一定的深度和广度。作为一种无机硅酸盐纤维,玄武岩纤维(BF)较 E-玻璃纤维具有拉伸强度高、韧性好的优点,较碳纤维又具有巨大的成本优势,同时还具有优良的电绝缘性能、声绝缘性能以及吸声和隔音等性能^[10],因此,国内外学者关于聚合物/BF 复合材料制备研究的文献报道逐渐增多^[11-12]。然而,关于 BF 增强改性 TPU 的研究工作却鲜见文献报道。另外,具备较强粘附能力的多巴胺易在聚合物、硅酸盐材料、金属等物体的表面附着,自聚合形成聚多巴胺(PDA),因此其常被用作粘土、碳纳米管的表面处理剂,进而制备力学性能优异的聚合物纳米复合材料^[13]。由于聚多巴胺膜表面的酚羟基等极性基团与 TPU 分子链上的羰基极性基团可以形成很强的氢键作用,所以多巴胺可以作为纤维表面改性剂来提高 TPU/BF 复合材料的界面强度。

笔者通过熔融共混法制备聚酯型 TPU/BF 复合材料,研究低 BF 含量(小于 10%)对 TPU/BF 复合材料力学性能、热性能等的影响,然后采用多巴胺对 BF 进行表面改性制备得到 PDA 改性 BF(PDA-BF),并研究了 BF 表面改性过程中多巴胺溶液浓度对 TPU/PDA-BF 复合材料力学性能、热性能、流变性能等的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

BF:直径 7~15 μm ,海宁安捷复合材料有限公司;

聚酯型 TPU:69M92,邦泰新材料有限公司;

盐酸多巴胺:D103111,浓度 98%,上海阿拉丁

生化科技股份有限公司;

三氨基甲烷盐酸盐:T105289,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创有限公司;

平板硫化机:BP-8170-A-20T 型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:AI-7000M 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27 型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM7200F 型,日本电子株式会社;

热重(TG)分析仪:Q800 型,美国 TA 公司;

转矩流变仪:ARES-G2 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) PDA-BF 的制备。

首先将 BF 在 DMF 溶液中超声清洗 2 h,接着用去离子水将 BF 清洗干净,然后在真空烘箱中 100℃干燥 12 h,备用。配置 5 组 10 mmol/L 三氨基甲烷盐酸盐溶液(缓冲液)200 mL 于 250 mL 烧杯中,分别加入干燥后的 BF 并超声分散;然后将盐酸多巴胺加入到缓冲液中,配制成浓度分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 g/L 的多巴胺溶液,调节并保持溶液 pH=8.5,继续超声 2 h,静置 24 h 后将纤维取出,用去离子水反复冲洗,30℃真空干燥 48 h 后得 PDA-BF。

(2) TPU/BF 复合材料的制备。

将 TPU(使用前鼓风烘箱中 100℃干燥 2 h,)和 BF 按表 1 比例加入转矩流变仪中共混 10 min,温度为 180℃,转速 60 r/min,当扭矩平衡时出料;然后在平板硫化机上热压成型,温度为 180℃,时间为 5 min,压力 10 MPa,经冷压(压力 10 MPa,时间 5 min)定型后制备得到 TPU/BF 复合材料。采用同样的制备流程制备 TPU/PDA-BF 复合材料,TPU 与 PDA-BF 的用量分别为 97% 和 3%。

表 1 TPU/BF 复合材料制备实验配方 %

TPU 用量	BF 用量
100.0	0
99.0	1.0
98.0	2.0
97.0	3.0
96.0	4.0
95.0	5.0

1.4 性能测试与表征

拉伸性能测试:按照 GB/T 528-2009,试样为哑铃状Ⅱ型,拉伸速度为 500 mm/min,每组测试 5 个样条取平均值;

FTIR 分析测试:透射红外采用溴化钾压片法,溴化钾与试样质量比为 100 : 1,波数范围 4000 ~ 600 cm^{-1} ,扫描次数 32 次;

TG 分析测试:试样约重 4.0 mg,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气气氛保护,流量 50 mL/min,升温区间为 50 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$;

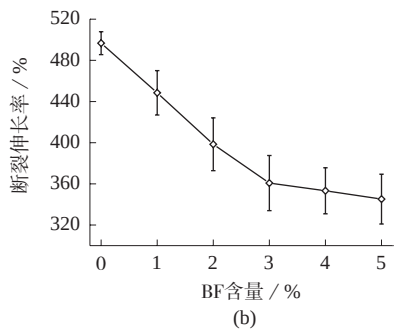
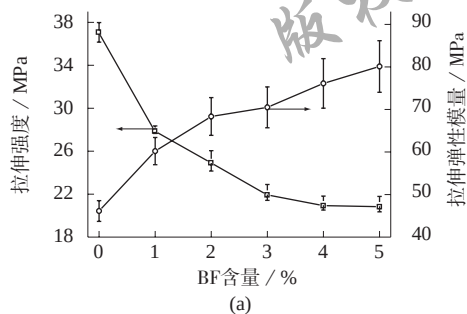
SEM 分析测试:将试样拉伸断面喷金处理后,进行微观形貌的分析研究;

流变性能测试:频率扫描范围为 0.01 ~ 100 Hz,温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,圆片状试样(直径 15 mm,厚度约 2 mm)。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对复合材料拉伸性能的影响

不同 BF 含量时 TPU/BF 复合材料的拉伸性能见图 1。由图 1 可以看出,随着 BF 含量的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈现出逐渐降低的趋势,当 BF 含量超过 3% 时,降低趋势趋于平缓;但是复合材料的拉伸弹性模量却随 BF 含量的增加而不断增加。



a—拉伸强度和拉伸弹性模量; b—断裂伸长率

图 1 不同 BF 含量时 TPU/BF 复合材料的拉伸性能

当在 TPU 中加入少量 BF 时, BF 对基体相起“稀释”作用^[14],纤维在基体相中的分布不均匀以及

较差的界面粘结力,共同造成了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的降低;由于 BF 与基体相 TPU 之间的模量相差巨大,当复合材料受到外力作用时, BF 对 TPU 分子链的运动起到阻碍作用^[15],进而使材料在宏观力学性能上表现出较高的拉伸弹性模量。

2.2 多巴胺溶液浓度对复合材料拉伸性能的影响

由于 BF 与 TPU 基体相之间较差的界面作用,致使材料在受到外力作用时,应力无法通过界面很好地传递,从而使其在界面处发生断裂,为此,采用多巴胺溶液对 BF 进行包面改性的方法来提高其复合材料的力学性能。

图 2 为多巴胺、BF 以及 PDA-BF 的红外光谱图。从图 2 可以看到, PDA-BF 的红外谱图与多巴胺的红外谱图存在巨大的差别,说明 PDA 的生成,这与文献[16]的报道结果相似; 2960, 2925, 2850 cm^{-1} 的特征峰为 C—H 键的伸缩振动吸收峰,且 PDA-BF 试样在此处的振动吸收峰较 BF 有明显减弱,可说明 PDA 成功附着在了 BF 表面;另外,由于附着在 BF 表面的 PDA 上大量酚羟基和 N—H 键的存在,使得 PDA-BF 在 3435 cm^{-1} 处存在较强的红外振动吸收峰。

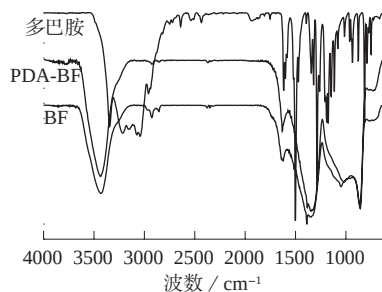
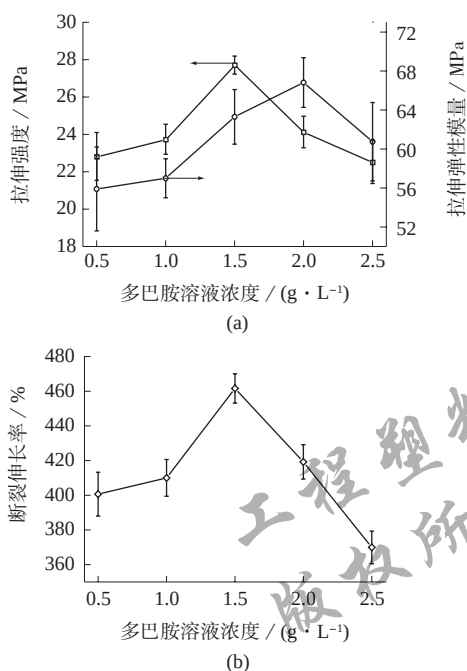


图 2 多巴胺、BF 和 PDA-BF 的红外光谱图

图 3 示出不同多巴胺溶液浓度时 TPU/PDA-BF 复合材料的拉伸性能,其中 PDA-BF 含量为 3%。从图 3 可以看出,随着多巴胺浓度的增加,复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度以及断裂伸长率都呈现出先增加后降低的趋势。当多巴胺溶液浓度为 1.5 g/L 时, TPU/PDA-BF 复合材料的拉伸弹性模量为 63.30 MPa,较纯 TPU 提高了 37.22%,与 TPU/BF (BF 含量 3%) 复合材料的拉伸弹性模量 (70.50 MPa) 相差不大;其拉伸强度和断裂伸长率分别为 27.71 MPa 和 461.59%,较 TPU/BF 复合材料分别提高了 25.05% 和 27.95%,尤其是断裂伸长率接近于纯 TPU 的数据。由于 PDA-BF 表面存在大量的酚羟基,使其与 TPU 基体相中极性基团上的

羰基产生较强的相互作用,使得纤维在熔融共混过程中发生断裂,尺寸有所减小,致使 TPU/PDA-BF 复合材料的拉伸弹性模量较 TPU/BF 复合材料有所减小,但是由于较强的界面作用,其拉伸弹性模量又较纯 TPU 有所提高。PDA-BF 表面 PDA 膜上的酚羟基和 TPU 分子链中的羰基之间形成的氢键作用,促进了复合材料材料的界面强度增加,致使 TPU/PDA-BF 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率较 TPU/BF 复合材料有了明显的提升。



a—拉伸强度和拉伸弹性模量; b—断裂伸长率

图3 不同多巴胺溶液浓度时 TPU/PDA-BF 复合材料的拉伸性能

2.3 复合材料的流变性能

TPU, TPU/BF 及 TPU/PDA-BF 复合材料的流变性能曲线如图 4 所示,复合材料中 BF 或 PDA-BF 含量为 3% (下同)。从图 4 可以看出,纯 TPU 和复合材料的储能模量和损耗因子 $\tan\delta$ 具有强烈的频率依赖性,随着测试频率的增加,复合材料的储能模量不断增加,而损耗角正切值却一直降低;在整个频率范围内,TPU/PDA-BF 复合材料具有最小的储能模量和最大的 $\tan\delta$, TPU/BF 复合材料的 $\tan\delta$ 略大于纯 TPU。这可能是因为 PDA-BF 与 TPU 分子链之间较强的相互作用,致使在熔融共混过程中,纤维对高分子链的运动造成很大的阻碍作用,总体表现为粘性增加,即呈现出较大的 $\tan\delta$,从而使 TPU/PDA-BF 复合材料中纤维长度减小,拉伸弹性模量小于 TPU/BF 复合材料。

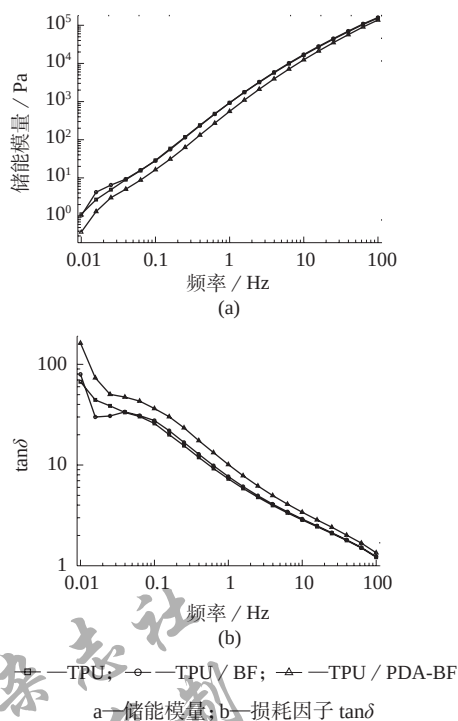


图4 TPU, TPU/BF 及 TPU/PDA-BF 复合材料的流变性能曲线

2.4 复合材料的 TG 分析

图 5 为 TPU, TPU/BF 及 TPU/PDA-BF 复合材料的 TG 和微分热重 DTG 曲线。显然,纯 TPU 和复合材料都呈现出两个失重温度段,240 ~ 380 °C 之间为硬段区氨基甲酸酯的降解,380 ~ 500 °C 为软

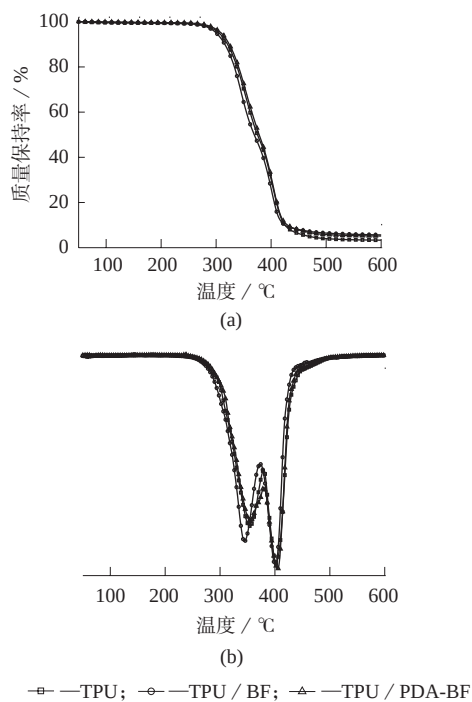
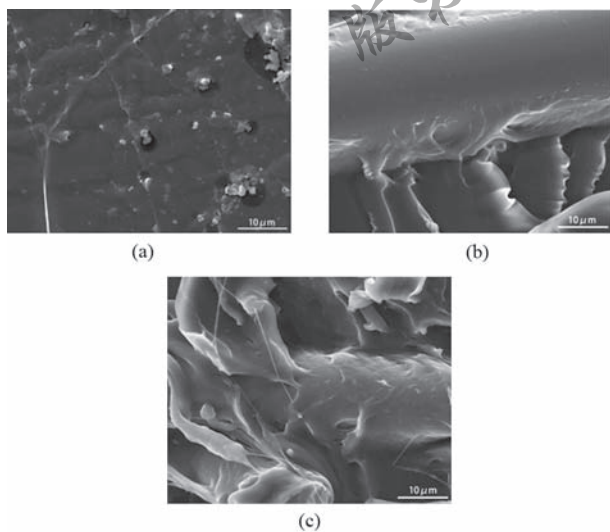


图5 TPU/BF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

段区聚酯多元醇的降解^[16]。从图5还可以得到,TPU/PDA-BF复合材料的初始分解温度和第二失重段最大速率分解温度均高于纯TPU和TPU/BF复合材料,且第一失重阶段失重速率最小;然而,TPU/BF复合材料却具有最低的初始分解温度和最大的第一阶段失重速率。在逐渐升温过程中,由于PDA-BF与TPU分子链间存在较强的相互作用,具有较低导热系数的BF^[11]延缓了TPU的降解历程,致使TPU/PDA-BF复合材料的热稳定性有所提高。

2.5 复合材料的SEM分析

图6为TPU,TPU/BF及TPU/PDA-BF复合材料拉伸试样拉断面的SEM照片。显然,TPU/PDA-BF复合材料拉断面中的纤维表面聚集较多同时连接纤维和基体相TPU的丝状聚合物;而TPU/BF复合材料拉伸断面中的纤维表面却较光滑,且纤维周围的聚合物塑性变形较小;纯TPU的拉伸断面较平整。由于PDA-BF纤维与基体分子链之间的较强的相互作用,使得复合材料在受外力作用时,纤维附近的聚合物发生较大的塑性变形,生成如图6c所示的微观形貌,这从侧面说明了TPU/PDA-BF复合材料较好的拉伸性能,尤其是优异的断裂伸长率。



a—TPU/BF;b—TPU/BF;c—TPU/PDA-BF

图6 TPU/BF复合材料拉断面的SEM照片

3 结论

(1) 随着BF纤维含量的增加,TPU/BF复合材料的拉伸弹性模量在不断增加,拉伸强度和断裂伸长率却在不断降低;

(2) 采用多巴胺溶液(1.5 g/L)对BF表面改性后制备得到PDA-BF,由于其与TPU分子链之间较强的相互作用,使得TPU/PDA-BF复合材料具备较好的综合力学性能,PDA-BF含量为3%时拉伸弹性模量较纯TPU提高了37.22%,且拉伸强度和断裂伸长率较纯TPU下降不多;

(3) 与纯TPU相比,TPU/PDA-BF复合材料高温(200℃)下具有较高的损耗角正切值,且热稳定性也有所提高。

参考文献

- [1] 杨文会,覃新林.热塑性聚氨酯弹性体(TPU)研究及应用[J].塑料制造,2015(7):70-77.
Yang Wenhui, Qin Xinlin. Research and application of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU)[J]. Plastics Manufacture, 2015(7):70-77.
- [2] 杨舒逸,金怀洋,高山俊,等.热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(6):138-142.
Yang Shuyi, Jin Huaiyang, Gao Shanjun, et al. Research progress on modification of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):138-142.
- [3] 张道海,何敏,秦舒浩,等.相容剂对长玻纤增强热塑性聚氨酯弹性体/聚乳酸复合材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2017,33(8):50-55.
Zhang Dao hai, He Min, Qin Shuhao, et al. Effect of compatibilizer on performance of long glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane elastomer and polylactic acid composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(8):50-55.
- [4] 赵雨花,李其峰,王军威,等.短纤维增强热塑性聚氨酯弹性体复合材料的性能研究[J].纤维复合材料,2014(4):15-19.
Zhao Yuhua, Li Qifeng, Wang Junwei, et al. Study of short carbon fibers / thermoplastic polyurethane composites[J]. Fiber Composites, 2014(4):15-19.
- [5] Pan X, Zeng Z, Xue W, et al. Hot melt adhesive properties of PA / TPU blends compatibilized by EVA-g-MAH[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2016, 31(9):943-957.
- [6] Bulatović V O, Mihaljević A, Bajsić G, et al. Morphology and thermal behavior of TPU / PP blends modified with maleic anhydride grafted SEBS-g-MA block copolymer[J]. International Polymer Processing, 2017, 32(1):102-111.
- [7] Mi H Y, Xin J, Salick M R, et al. Carbon nanotube (CNT) and nanofibrillated cellulose (NFC) reinforcement effect on thermoplastic polyurethane (TPU) scaffolds fabricated via phase

- separation using dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 62:417–427.
- [8] Khairatun N M A, Pratheep K A, Darren M. Cellulose nanocrystals with enhanced thermal stability reinforced thermoplastic polyurethane[J]. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017, 21(3):754–761.
- [9] 马驰,孙明月,纪汉锋,等. 四脚状氧化锌晶须 / 热塑性聚氨酯复合材料力学和电性能研究 [J]. *当代化工*, 2018(7):1 328–1 331.
- Ma Chi, Sun Mingyue, Ji Hanfeng, et al. Study on mechanical and electrical properties of T–ZnO / TPU composites[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2018(7):1 328–1 331.
- [10] 袁毅,崔爽,徐绍虎,等. 玄武岩纤维增强聚合物基复合材料的研究进展 [J]. *合成材料老化与应用*, 2018(4):99–103.
- Yuan Yi, Cui Shuang, Xu Shaohu, et al. Research progress of basalt fiber reinforced polymer matrix composites[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2018(4):99–103.
- [11] 武卫莉,王毅文. 玄武岩短纤维增强硅橡胶 / 氟橡胶复合材料的力学性能及热稳定性能 [J]. *合成橡胶工业*, 2018(2):99–103.
- Wu Weili, Wang Yiwen. Mechanical property and thermal stability of basalt chopped fiber reinforced silicone rubber / fluorine rubber composites[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2018(2):99–103.
- [12] Varley R J, Tian W, Leong K H, et al. The effect of surface treatments on the mechanical properties of basalt - reinforced epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(3):320–329.
- [13] Liying Z, Sunanda R, Ye C, et al. Mussel-inspired polydopamine coated hollow carbon microspheres, a novel versatile filler for fabrication of high performance syntactic foams[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(21):18 644–18 652.
- [14] 贺建芸,张建文,刘亚康,等. 短纤维–TPU 复合材料力学性能理论与实验研究 (I) 拉伸强度理论与实验 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 1999, 26(4):49–52.
- He Jianyun, Zhang Jianwen, Liu Yakang, et al. Theoretical prediction and experimental research on the mechanical properties of short fiber-thermoplastic polyurethane composite (I) Longitudinal strength prediction and experimental research[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 1999, 26(4):49–52.
- [15] 贺建芸,张连凯,刘亚康,等. 短纤维–TPU 复合材料力学性能理论与实验研究 (II) 弹性模量理论预测及实验 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2000, 27(1):49–52, 55.
- He Jianyun, Zhang Liankai, Liu Yakang, et al. Theoretical and experimental studies on the mechanical properties of short fiber-TPU (II) Theoretical predication and experimental study on modulus of elasticity[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2000, 27(1):49–52, 55.
- [16] Mondragon G, Santamaria-Echart A, Hormaiztegui M E V, et al. Nanocomposites of waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystals from sisal fibres[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(5):1 869–1 880.
- European Polymer Journal, 2007, 43(8):3 250–3 257.
- [12] Qin H, Zhang S, Zhao C, et al. Thermal stability and flammability of polypropylene / montmorillonite composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(2):807–813.
- [13] 黄学祥,韩勇,严为群,等. UHMWPE 的近熔点挤出技术及制品性能与应用 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):45–49.
- Huang Xuexiang, Han Yong, Yan Weiqun, et al. Extrusion processing of UHMWPE nearby melting point and performance and application of the products[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(11):45–49.
- [14] Cole K S, Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1941, 9(4):341–351.
- [15] Chen R, Zou W, Zhang H, et al. Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate[J]. *Polymer Testing*, 2015, 42:160–167.

(上接第 35 页)

Zhang Jiajia, Zhang Xiaomeng, Li Jiang, et al. Structure and gas barrier properties of polypropylene / montmorillonite and polypropylene / graphene alternating multilayered composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(9):35–38.

- [8] Zehetmeyer G, Scheibel J M, Soares R M D, et al. Morphological, optical, and barrier properties of PP / MMT nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(8):2 181–2 191.
- [9] Tang Y, Hu Y, Wang S, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites[J]. *Polymer International*, 2003, 52(8):1 396–1 400.
- [10] Hu Y, Tang Y, Song L. Poly(propylene) / clay nanocomposites and their application in flame retardancy[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(4):235–245.
- [11] Shi D, Yu W, Li R K Y, et al. An investigation on the dispersion of montmorillonite (MMT) primary particles in PP matrix[J].