

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.04.002

# PBS/MMT 纳米复合材料的制备及表征

周志斌, 胡华香, 李祥刚, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 以聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为基材, 经十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性过的纳米蒙脱土为填料, 采用熔融共混法, 制备了 PBS/MMT 纳米复合材料, 并研究了该复合材料的热稳定性能、力学性能和流变性能等。结果表明: 当改性 nano-MMT 的添加质量分数为 5% 时, 复合材料的熔点约提高了 2.55 °C, 热初始分解温度提高了 33 °C; 当其添加质量分数为 3% 时, 复合材料的拉伸强度提高了 9%, 断裂伸长率提高了 3%, 冲击强度提高了 23%; 复合材料的流变性能比纯 PBS 的流变性能有一定程度的提高。

**关键词:** 聚丁二酸丁二醇酯; nano-MMT; 热稳定性能; 力学性能; 流变性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)04-0007-06

## The Preparation and Characterization of PBS/MMT Nanocomposite

Zhou Zhibin, Hu Huaxiang, Li Xianggang, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging,  
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** PBS was blended in a twin-screw extruder with nanoscale MMT modified with CTAB to provide PBS/MMT nanocomposite. The heat resistance, mechanical properties and rheological properties of PBS/MMT nanocomposite were studied. The results showed that when PBS was blended with nanoscale MMT modified by 5wt%, the melting point of PBS/MMT nanocomposite increased by about 2.55 °C, the initial heat decomposition temperature increased by about 33 °C. When PBS was blended with nanoscale MMT modified by 3wt%, the tensile strength of PBS/MMT nanocomposite increased by 9%, break elongating by 3%, impact strength increased by about 23%. Meanwhile, the rheological properties of PBS/MMT nanocomposite increased to certain degree compared with pure PBS.

**Key words:** PBS; nanoscale MMT; heat resistance; mechanical property; rheological property

## 0 引言

聚丁二醇丁二酸酯 (poly(butanediol succinates), PBS) 是一种力学性能、降解性能及加工性能优良,

且具有较好应用前景的可降解包装材料<sup>[1-2]</sup>, 但热稳定性能较差的缺点限制了其在很多领域的应用。一般通过分子共聚反应或与层状硅酸盐熔融共混挤出方法来改善 PBS 的耐热性能<sup>[3-8]</sup>。通过添加纳米蒙脱

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ5021), 湖南省高校创新平台开放基金资助项目 (13K098)

作者简介: 周志斌 (1989-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物降解材料,

E-mail: 1163750946@qq.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料方面的教学与研究,

E-mail: yjliu\_2005@126.com

土 (montmorillonite, MMT) 来提高复合材料性能的文献较多<sup>[9-10]</sup>, 而通过添加纳米 MMT 来改善 PBS 的热稳定性和流变性能的研究报道相对较少。故本研究拟采用熔融共混法, 将经十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 改性过的纳米 MMT 与 PBS 熔融混合, 制备 PBS/MMT 纳米复合材料, 并对该纳米复合材料的结构与性能进行表征。

## 1 实验

### 1.1 原料与仪器

PBS, 注塑级, 安庆和兴化工有限责任公司; 纳米 MMT, 粒径为 20~50 nm, 浙江丰虹粘土化工有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 上海惠世生化试剂有限公司。

真空干燥箱, ZKG-4048, 上海实验仪器厂有限公司; CTE-35 型双螺杆挤出机, 南京科倍隆科亚机械有限公司; 傅里叶转换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), NICOLET380, 美国热电-尼高力仪器公司; 电子天平, PL6000-S, 梅特勒托利多仪器 (上海) 有限公司; 热重分析仪 (thermal gravimetric analyzer, TG), TG-Q50, 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC), DSC-Q20, 均为美国 TA 仪器公司; 高级毛细管流变仪, RH7-D, 英国马尔文仪器有限公司; 高速混合机, SHR-10A, 张家港格兰机械有限公司; 注塑机, HTF90WE, 螺杆型号 B-D36, 合模力 900 kN, 注射容量 153 cm<sup>3</sup>, 宁波海天集团股份有限公司; 悬臂梁冲击试验机, 501B-4, 深圳万测试验设备有限公司。

### 1.2 试样制备

#### 1) 纳米 MMT 的改性

在容量为 2 000 mL 的三口烧瓶中加入 500 mL 去离子水、500 mL 无水乙醇、0.04 mol 十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌升温至 80 °C; 再加入 20 g 经 300 目筛分的 MMT, 保持 80 °C, 搅拌回流 6 h 后, 将所得的浑浊液减压抽滤; 再用体积比为 1:1 的去离子水/乙醇洗涤, 反复数次直至分离液中不含 Br; 最后, 将分离物在 50 °C 下真空干燥后, 研磨至粉末, 过 300 目筛, 得到改性纳米 MMT。

#### 2) PBS/MMT 纳米复合材料的制备

首先, 将 PBS 粒料在鼓风干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 12 h, 将已改性的纳米 MMT 在真空干燥箱中于 80 °C 条件下干燥 12 h。然后, 按不同的比例 (MMT 与 PBS 的质量之比分别为 1%, 3%, 5%, 7%) 在高速共

混机中混合 0.5 h, 再在双螺杆挤出机中挤出造粒, 即得到 PBS/MMT 纳米复合材料。

### 1.3 测试与表征

采用溴化钾压片法, 使用傅里叶转换红外光谱仪分析已改性过的纳米 MMT 和 PBS/MMT 纳米复合材料的化学键组成, 扫描区间为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>;

采用热重分析仪, 测试纳米复合材料的热稳定性, 测试范围为 30~600 °C, 升温速率为 10 °C/min;

采用差示扫描量热仪, 测试纳米复合材料的熔融状态及结晶性能, 测试范围为 -50~200 °C, 升温速率为 10 °C/min;

采用毛细流变仪, 测试纳米复合材料的流变性能, 毛细管的直径为 1 mm, 测试温度为 120, 125, 130 °C;

采用微机控制电子万能试验机, 据 GB/T1040—92《塑料拉伸性能试验方法》, 测试纳米复合材料的拉伸性能, 拉伸速率为 10 mm/min, 分别测试 5 个复合样品材料的拉伸强度;

采用悬臂梁冲击试验机, 按照 GB/T1043.1—2008《塑料简支梁冲击性能的测定 第 1 部分: 非仪器化冲击试验》中的方法, 测试纳米复合材料的缺口冲击强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 所示为改性后纳米 MMT 的 FTIR 图。

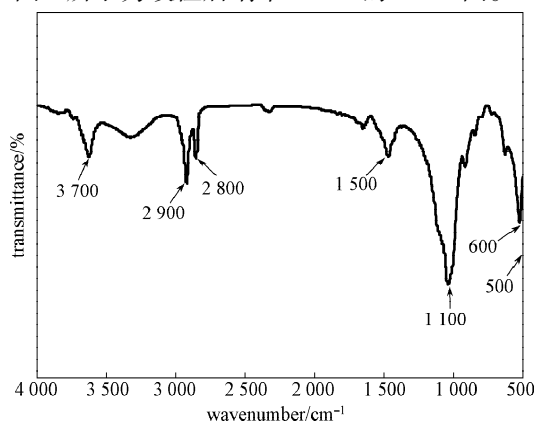


图 1 改性后纳米 MMT 的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR curves of modified nano-MMT

由图 1 可以看出, 改性后的 MMT 不仅具有本身的特征吸收峰, 还存在有机阳离子特征峰, 500~600 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O 和 Al—O 的弯曲振动峰, 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近为 Si—O 的伸缩振动峰, 1 500 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 的弯曲振动吸收峰, 2 800, 2 900 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 的伸缩振动峰, 3 700 cm<sup>-1</sup> 处为 —OH 的伸缩振动峰。这些都表

明 MMT 经过了有机阳离子的改性, 并具有较好的改性效果。MMT 是亲水疏油物质, 有机阳离子插入 MMT 中, 使 MMT 表面有机化, 从而变亲水特性为亲油特性, 这样, MMT 才能与其他聚合物较稳定地结合, 从而使 MMT 在聚合物中均匀分散, 使两者具有良好的相容性, 从而改善聚合物的综合性能。

图 2 所示为添加了不同质量分数的纳米 MMT 的 PBS/MMT 纳米复合材料的 FTIR 图, 其中, 曲线 *a* 为未添加 MMT, 曲线 *b* 为添加质量分数 1% 的 MMT, 曲线 *c* 为添加质量分数 3% 的 MMT, 曲线 *d* 为添加质量分数 5% 的 MMT, 曲线 *e* 为添加质量分数 7% 的 MMT, 图 4~7 同此。

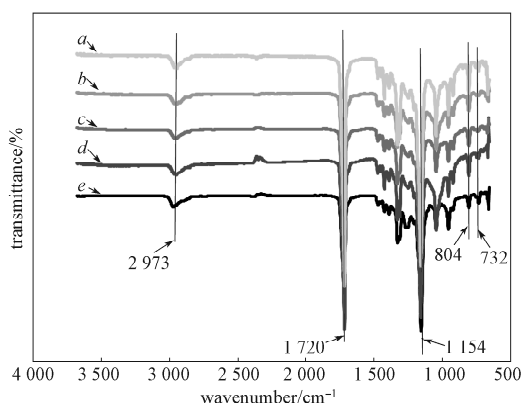


图 2 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR curves of composites with different modified nano-MMT

由图 2 分析可知, 曲线 *a* 的  $1720\text{ cm}^{-1}$  处为酯基团中羰基的特征衍射峰,  $2973\text{ cm}^{-1}$  处为亚甲基的特征衍射峰,  $1154\text{ cm}^{-1}$  处为酯基的特征衍射峰; 图中  $732\text{ cm}^{-1}$  和  $804\text{ cm}^{-1}$  处为蒙脱石中硅氧四面体与铝氧八面体的振动特征衍射峰。此时, 各特征衍射峰对不同添加质量分数的蒙脱土无明显变化, 这表明蒙脱土的特殊夹层骨架结构比较稳定, PBS 插入蒙脱石层间只是起到了增大层间距的作用, 并没有使内部结构发生变化。随着蒙脱土添加质量分数的不断增加, 羟基伸缩振动峰逐渐减弱, PBS 高分子链插入蒙脱石层间后, 破坏了原来 PBS 分子中的羟基, 形成了氢键, 从而使其与蒙脱石片层之间产生的作用力比较微弱。

## 2.2 热稳定性能分析

### 2.2.1 MMT 的 TG 分析

图 3 为改性 MMT 的 TG 测试图。由图 3 可知, 经改性的 MMT 的初始分解温度约为  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 失重 10% 时的温度约为  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 直至温度高达  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 其失重才达 35%, 这表明改性后的 MMT, 其耐热性能极

其优异, 在较高温度下分解缓慢, 热稳定性能较好, 因而采用纳米 MMT 填充到 PBS 中, 能将其优异的耐热性能赋予复合材料, 从而提高 PBS 材料的耐热性能, 使 PBS 材料能在更高温度条件下使用, 从而扩大其使用范围。

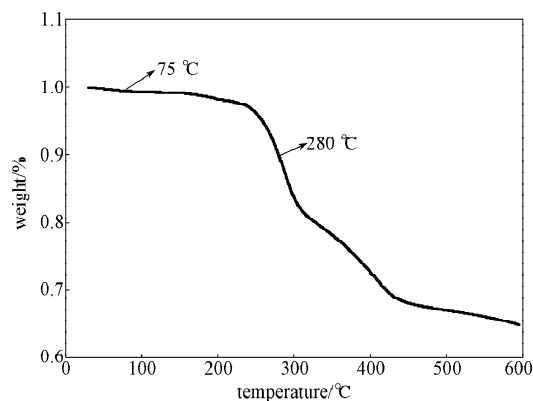


图 3 改性 MMT 的 TG 图

Fig. 3 TG curve of modified nano-MMT

### 2.2.2 添加不同质量分数纳米 MMT 的复合材料的 TG、DSC 分析

图 4 为添加不同质量分数纳米 MMT 的复合材料的 TG 图, 图 5 为添加不同质量分数纳米 MMT 的复合材料的 DSC 图 (向上放热)。

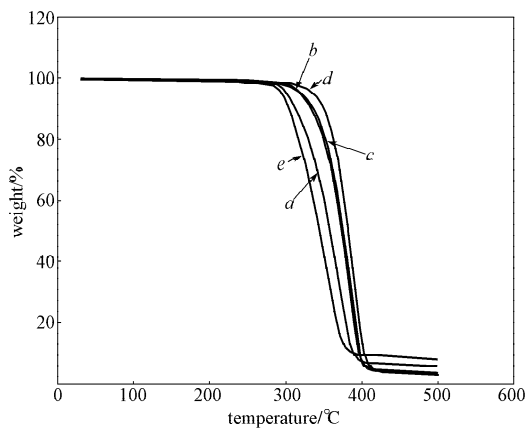


图 4 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料 TG 图

Fig. 4 TG curves of composites with different modified nano-MMT

由图 4 可知, 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料, 其热稳定性能大小依次为  $e < a < b < c < d$ 。这是由于少量 nano-MMT 能在 PBS 中均匀分散, 两相具有较好的相容性, 使分子量增加, 因而提高了复合材料的耐热性能; 而当 nano-MMT 的添加质量分数继续增大时, nano-MMT 在 PBS 中分散不均匀, 两相结合较差, 材料性能不稳定, 反而使耐热性能下降。因此, 当 nano-MMT 的添加质量分数为 5% 时, 复合材料的耐热性能最佳。

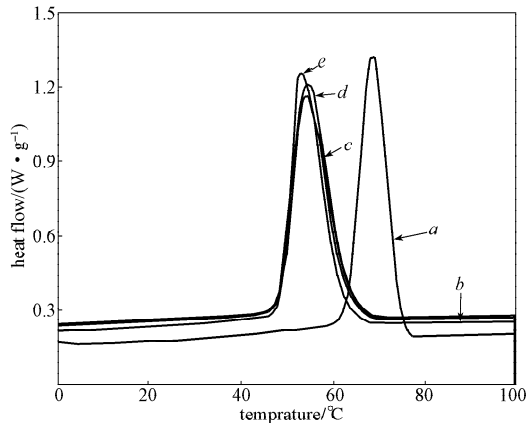


图5 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料 DSC 图

Fig. 5 DSC curves of composites with different modified nano-MMT

将图4~5中的相关数据整理为表1。由表1中的数据可以看出:当 nano-MMT 的添加质量分数为1%, 3%, 5%时,复合材料的初始分解温度上升;而当 nano-MMT 的添加质量分数为7%时,复合材料的初始分解温度下降。这说明添加质量分数为1%, 3%, 5%的 nano-MMT 能使复合材料更难分解,复合材料的热稳定性更高。

表1 不同添加质量分数 nano-MMT 的复合材料的熔点、结晶温度比较

Table 1 Comparison of melting point and crystallization temperature of composites with different modified nano-MMT

MMT 添加质量分数 /%	熔点	热初始分解温度	熔融结晶温度
0	103.23	297	68.45
1	104.84	327	53.22
3	105.33	318	53.64
5	105.78	330	54.92
7	104.68	291	52.68

同时,由图5及表1中的熔融结晶温度可看出, nano-MMT 的加入使复合材料的熔融结晶温度下降了,其结晶难度加大,这是因为 nano-MMT 加入 PBS 中,破坏了 PBS 原有的规整结构, nano-MMT 的片层结构限制了 PBS 的分子运动,使 PBS 的空间位阻增大,分子量增大,这使得结晶行为变得更困难,但也会使复合材料的玻璃化温度升高,从而提高其耐热性能。当 nano-MMT 的添加质量分数为5%时,结晶温度稍有上升,这是由于此添加质量分数的 nano-MMT 与 PBS 具有较好的相容性,两相结合较好,形成较紧密规整的结构,使得复合材料的结晶行为变得更容易。但继续增加 nano-MMT 的添加质量分数时,分子间的缠结点趋于饱和,两相结合变差,复合材料的稳定性降低,所以结晶温度反而降低,结

晶变得困难。

### 2.3 流变性能分析

图6与图7为在120℃条件下,添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料的剪切应力及黏度与剪切速率的关系。

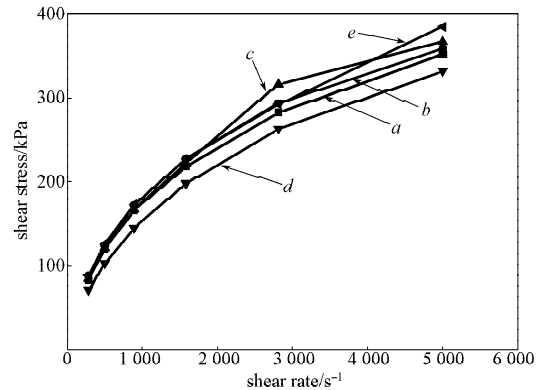


图6 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料的剪切速率-应力曲线

Fig. 6 Shear rate vs. shear stress curves of composites with different modified nano-MMT

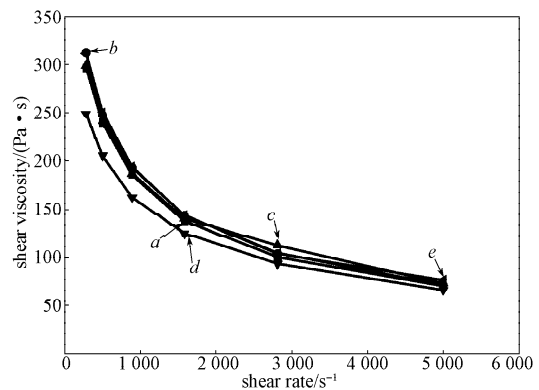


图7 添加不同质量分数 nano-MMT 的复合材料的剪切速率-黏度曲线

Fig. 7 Shear rate vs. shear viscosity curves of composites with different Modified Nano-MMT

由图6~7可以看出,于同一温度120℃条件,在较低剪切速率下,复合材料的剪切黏度随着剪切速率的增大而急剧下降,这是由于剪切应力、剪切速率加快时,分子链段发生快速解离运动,分子黏度迅速下降,复合材料呈现剪切变稀现象;在高剪切速率下,黏度仍然继续降低,只是降低的趋势渐渐缓慢,这是由于大部分聚合物分子缠结的链段被解开,剪切速率的增加对黏度的影响慢慢减弱,因而剪切黏度下降趋势比低剪切速率时平缓些。

图7中,同一温度120℃条件下,随着 nano-MMT 添加质量分数的增加,复合材料的剪切黏度在剪切速率为500 s<sup>-1</sup>时呈现先增加后减少再增加的现象。这是由于低剪切速率下加入少量 nano-MMT 时,复合材料的分子量增加,分子缠结增多,加大了分子流

体的流动阻力, 因而剪切黏度上升; 当上升到一定阶段时, 黏度又开始下降, 说明此时两相开始具有较好的相容性, 流动性能较好, 有利于加工成型; 随着 nano-MMT 添加质量分数的继续增加, 黏度又呈上升趋势, 过量的填充剂反而会降低两者的相容性, 分子结合不稳定, 分子量急剧增大, 使得剪切黏度反而上升。在同一温度、同一剪切速率下, 添加质量分数为 5% 的 nano-MMT 的复合材料的黏度最低, 流动性能最好。当剪切速率增大到一定程度即高剪切速率时, 不同配比的材料具有相似的黏度, 说明 nano-MMT 的添加质量分数对材料的黏度变化影响不大, 这是因为分子链段在高剪切速率作用下发生解缠和滑移, 缠结点减少, 并且链段在流场中发生取向, 流体层间的拖拽力减小, 出现明显的剪切变稀现象, 表现出剪切黏度下降, nano-MMT 的添加质量分数已不是影响材料黏度变化的主要原因, 因此各黏度趋于相似。

图 8 为添加质量分数为 5% 的 nano-MMT 的复合材料剪切应力随剪切速率与温度的变化曲线。

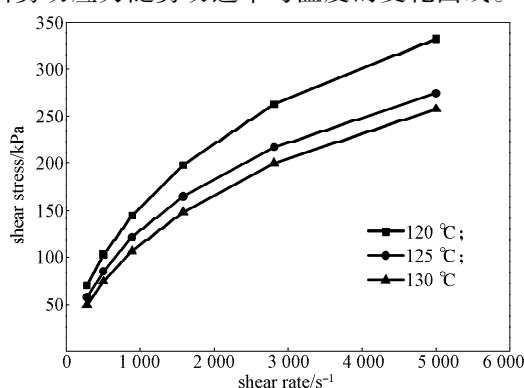


图 8 添加质量分数为 5% 的 nano-MMT 的复合材料在不同温度下的剪切速率 - 黏度曲线

Fig. 8 Shear rate vs. shear stress curves of composites with 5% modified nano-MMT at different temperatures

由图 8 分析可知: 在低剪切速率下, 剪切应力随着温度的升高而减小, 熔体流动曲线下移, 这是由于温度升高, 分子链能量增加, 分子运动加剧, 使分子间的缠结点浓度降低, 表现出熔体黏度下降; 在高剪切速率下, 温度影响逐渐变小, 高剪切流场极大地破坏了分子链段, 减弱了分子间的作用力, 剪切变稀现象明显。

图 9 为添加质量分数为 5% 的 nano-MMT 的复合材料在温度为 120, 125, 130 °C 条件下黏度与剪切速率的关系曲线。由图 9 可知, 在同一低剪切速率下, 随着温度的升高, 黏度急剧下降。这是由于温度上升, 大分子自由体积扩大, 使分子链解离的能量增加, 分子链滑移的速度增大, 表现出黏度大幅度下降。在

高剪切速率时, 剪切应力很大, 表观黏度下降趋势变缓, 温度的影响逐渐减小, 熔体出现较严重的破裂, 剪切变稀现象明显。

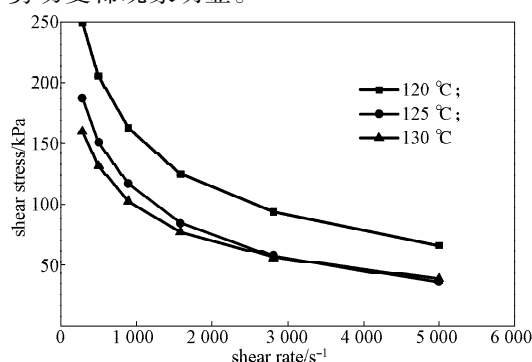


图 9 添加质量分数为 5% 的 nano-MMT 的复合材料在不同温度下的剪切速率 - 黏度曲线

Fig. 9 Shear rate vs. shear viscosity curves of composites with 5% modified nano-MMT at different temperatures

## 2.4 力学性能分析

采用 GB/T1040—1992, 对制备的 PBS/MMT 复合材料样条进行拉伸测试, 所得结果如表 2 所示。复合材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率的变化趋势如图 10 和 11 所示。

表 2 PBS/MMT 复合材料的拉伸与冲击性能

Table 2 Tensile and impact properties of PBS/ MMT

MMT 添加 质量分数 / %	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m <sup>-2</sup> )
0	44.1	25.9	5.50
1	43.9	25.3	6.38
3	45.3	28.1	7.10
5	40.4	25.3	5.00
7	32.9	24.1	5.75

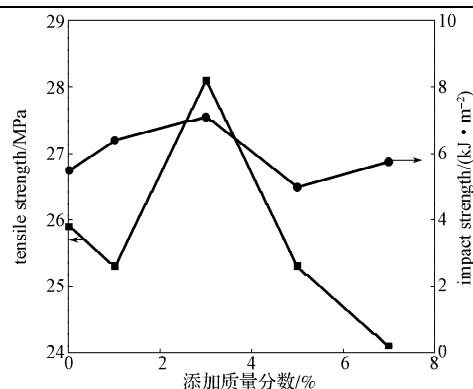


图 10 Nano-MMT 不同添加质量分数对复合材料拉伸强度与冲击强度的影响

Fig. 10 Effects of composites with different modified nano-MMT on tensile strength and impact strength

由图 10 可知, 添加不同质量分数的 nano-MMT 对复合材料的拉伸强度有一定影响, MMT 和 PBS 基体之间具有较好的界面作用, 这使得复合材料的力学性能均有一定程度的提高; 在样品的初始阶段, 少量 MMT 的添加对复合材料的拉伸强度影响不明显,

随着 MMT 添加质量分数的增加, 复合材料的拉伸强度出现大幅度提高; 当 nano-MMT 的添加质量分数达 3% 时, 复合材料的拉伸强度最大, 达 28.1 MPa, 较纯 PBS 的约提高了 10%, 这说明添加质量分数为 3% 的 nano-MMT 对 PBS 具有较好的增强作用, 复合材料的冲击强度相对于未添加 MMT 的纯 PBS 样条也有部分提高, 但并不明显; 随着 nano-MMT 添加质量分数的进一步增大, 复合材料的拉伸强度不断降低, 这可能是由于过量的 MMT 在 PBS 中出现了团聚, 所产生的应力集中降低了复合材料的拉伸强度。

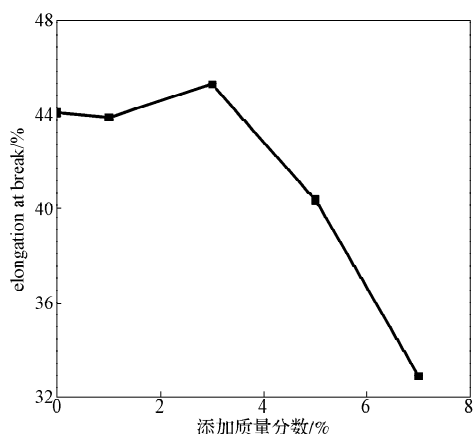


图 11 Nano-MMT 不同添加质量分数对复合材料断裂伸长率的影响

Fig. 11 Effects of composites with different modified nano-MMT on elongation at break

从图 11 可知, 随着 nano-MMT 添加质量分数的增加, 复合材料的断裂伸长率在初始阶段缓慢上升, 在 nano-MMT 添加质量分数为 3% 时达到最大值, 随后急剧下降, 这表明 nano-MMT/PBS 复合材料的断裂伸长率在一定添加量区间优于纯 PBS 的断裂伸长率, 这是因为 nano-MMT/PBS 复合材料中的 MMT 分散性能较好, 使分子间链段的运动更容易, 从而较好地保留了 PBS 的柔韧性能。

### 3 结论

以 PBS 为基材, 经改性的 nano-MMT 为填料, 采用熔融共混法, 制备了 PBS/MMT 纳米复合材料。

1) 随着 nano-MMT 的加入, 复合材料的热稳定性和力学性能均有一定程度的提高, 在 nano-MMT 的添加质量分数为 5% 时, 熔点约提高了 2.55 °C, 热初始分解温度提高了 33 °C; 2) 当 nano-MMT 的添加质量分数为 3% 时, 复合材料的拉伸强度提高了 9%, 断裂伸长率提高了 3%, 冲击强度提高了 23%; 3) 复合材料的流变性能比纯 PBS 的流变性能有一定程度的提高, 这使 PBS/MMT 纳米复合材料更适用于纺丝

和注塑成型。

### 参考文献:

- [1] Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, et al. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review [J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26: 246-265.
- [2] Yang Jing, Zhang Shiping, Liu Xiaoyun, et al. A Study on Biodegradable Aliphatic Poly(Tetramethylene Succinate): The Catalyst Dependences of Polyester Syntheses and Their Thermal Stability[J]. *Polymer Degradability and Stability*, 2003, 81: 1-7.
- [3] Suprakas Sinha Ray, Kazuaki Okamoto, Masami Okamoto. Structure-Property Relation Ship in Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Layered Silicate Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2355-2367.
- [4] 温 乾, 刘跃军, 刘亦武. PBS/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其结构与性能分析[J]. *包装学报*, 2011, 3(3): 15-19.  
Wen Qian, Liu Yuejun, Liu Yiwu. The Preparation, Structure and Properties of PBS/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite[J]. *Packaging Journal*, 2011, 3(3): 15-19.
- [5] Chen Guangxin, Yoon Jinsan. Thermal Stability of Poly(L-Lactide)/Poly(Butylene Succinate)/Clay Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 206-212.
- [6] Nagata M, Goto H, Sakai N, et al. Synthesis and Enzymatic Degradation of Poly(Tetramethylene Succinate) Copolymers with Terephthalic Acid[J]. *Polymer*, 2000, 41: 4373-4376.
- [7] Deng Limin, Wang Yuzhong, Yang Keke, et al. A New Biodegradable Copolyester Poly(Butylene Succinate-Co-Ethylene Terephthalate)[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 5871-5878.
- [8] Suprakas Sinha Ray, Mosto Bousmina. Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate)/Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Organic Modifier Miscibility on Structure, Properties, and Viscoelasticity[J]. *Polymer*, 2005, 46: 12430-12439.
- [9] 王进锋. 聚丁二酸丁二醇酯/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[D]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2008.  
Wang Jinfeng. Preparation and Characterization of Poly(Butylene Succinate)/Montmorillonite Nanocomposite[D]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [10] 邵君鹏. 聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2005.  
Hao Junpeng. Studies on Preparation and Properties of Poly(Ethylene-Terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposites[D]. Shanghai: Donghua University, 2005.

(责任编辑: 徐海燕)