

紫外光接枝丙烯酸对聚丙烯微孔膜 抗污染性能的影响研究

田间^{1,2,3} 魏俊富^{1,2,3*} 王翱^{2,3} 董宇^{2,3} 李雪曦^{2,3}

(1.天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;

2.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387;

3.天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心,天津 300387)

摘要 采用紫外光接枝聚合的方法将丙烯酸(AA)引入到聚丙烯(PP)微孔膜表面,制备了亲水改性微孔膜 PP-g-PAA。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)对 PP-g-PAA 微孔膜进行表征,考察了接枝条件对膜接枝密度的影响,分析了接枝密度对膜水通量和抗污染性能的影响。结果表明,水通量随着 PP-g-PAA 微孔膜接枝密度的增加先增大后减小。当 AA 接枝密度为 $1642.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,PP-g-PAA 微孔膜通量损失率降到 36.5%,可逆污染系数提高到 29%,不可逆污染系数降到 9%,通量恢复率提高到 90.7%;随着接枝密度的增大,PP-g-PAA 微孔膜抗污染性得到显著提升。

关键词 聚丙烯微孔膜,丙烯酸,接枝密度,抗污染性

Study on antifouling of polypropylene microporous membrane with UV grafted acrylic acid

Tian Jian^{1,2,3} Wei Junfu^{1,2,3} Wang Ao^{2,3} Dong Yu^{2,3} Li Xuexi^{2,3}

(1.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387; 2.School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387; 3.Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract A novel design of hydrophilic membrane was obtained through grafting polymerization of acrylic acid (AA) onto the surface of polypropylene microporous membrane. Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) spectrum were used to investigate the chemical composition and surface morphologies of PP-g-AA. The research basically included some influencing factors such as monomer type, concentration of photosensitizer and irradiation time. The effect of graft density of acrylic acid on the hydrophilicity and antifouling ability of polypropylene microporous membranes were discussed. The results showed that the total fouling (R_t) was decreased to 36.5%, the reversible fouling (R_r) was increased to 29%, correspondingly the irreversible fouling (R_{ir}) was dropped to 9% and flux recovery ratio (FRR) was increased to 90.7% dramatically when the grafting density of membrane reached $1642.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. The grafting density of membrane gave a great contribution for enhancing the hydrophilicity and improving the antifouling property of membrane.

Key words polypropylene microporous membrane, acrylic acid, graft density, antifouling ability

聚丙烯(PP)微孔膜具有良好的机械性能、热稳定性、化学稳定性,广泛应用于海水淡化、废气处理、污水处理等膜分离领域。由于微孔膜的表面能和表面张力较低,疏水性能较强,在使用过程中容易造成

污染物在微孔膜表面堆积、堵塞膜孔,使膜分离效率降低^[1],因此改善微孔膜的亲水性受到关注。目前,改善微孔膜表面亲水性的方法有很多,如表面辐照法^[2]、涂覆法^[3]、化学接枝法^[4]等,以提高膜的抗污

基金项目:国家自然科学基金(51678409);天津市科技支撑计划重点项目(15ZCZDSF00880)

作者简介:田间(1992-),男,硕士研究生,主要从事环境功能材料研究及应用。

联系人:魏俊富(1963-),男,教授,主要从事水环境监测与环境功能材料研究。

染性。其中,辐照接枝法是一种简单有效的方法,通过紫外辐照、等离子体处理^[5]、臭氧处理^[6]和 γ 射线辐射^[7]等方式对微孔膜表面进行亲水修饰,辐照接枝过程中可通过改变反应条件有效地控制接枝密度^[8]。但等离子体处理、臭氧处理和 γ 射线辐射等方法因工艺条件苛刻限制了其进一步的应用。在众多的亲水化改性方法中,紫外光辐照接枝改性由于具有稳定性好、反应条件温和、成本低及易于操作等特点受到了广泛关注。

本研究采用紫外辐照方法,将丙烯酸(AA)接枝在 PP 微孔膜基体,制备了亲水性 PP-g-PAA 微孔膜,并对该微孔膜表面组成、微观形貌和性能进行分析,考察了接枝条件与接枝密度的关系,分析了接枝密度对膜水通量和抗污染性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PP 微孔膜(孔隙率 45%、孔径 0.22 μ m),天津膜天膜工程技术有限公司;AA(分析纯),天津市光复精细化工研究所;牛血清蛋白(BSA),纯度 $\geq 98\%$,联兴生物科技有限公司;二苯甲酮(分析纯),天津市博迪化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市风帆化学试剂科技有限公司;铜试剂(分析纯),天津市赢达稀贵化学试剂厂。

紫外辐照箱(主谱线波长 365nm,功率 500W),自制;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本 Hitachi 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型),美国 Thermo 公司;静态水接触角测定仪(DSA100 型),德国 KEUSS 仪器公司。

1.2 亲水性 PP-g-PAA 微孔膜的制备

首先将 PP 微孔膜用蒸馏水和乙醇反复清洗除去表面杂质,然后置于 60℃ 烘箱干燥至恒重。将配好的接枝液(乙醇与水体积比为 1:4)、适宜浓度二苯甲酮、1‰铜试剂(wt,质量分数)和质量分数一定的 AA 倒入培养皿中,放入 PP 微孔膜。培养皿顶部加盖石英玻璃,接着通入 15min 氮气去除氧气后,置于密闭反应器中进行紫外辐照接枝。接枝反应完成后,用无水乙醇和蒸馏水反复清洗,去除残留单体或均聚物。

1.3 性能表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜对 PP-g-PAA 微孔膜表面形貌进行观察;采用美国 Thermo 公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪对 PP-g-PAA 微孔膜表面组成进行化学分析。

1.4 接枝密度的计算

目前主要采用称重法^[9]计算接枝率,由于接枝后微孔膜的质量发生改变,因此容易造成称量误差。本研究采用酸碱滴定法^[10]计算 PP-g-PAA 微孔膜中羧基含量。配制 0.01mol/L NaOH 溶液 100mL,将 PP-g-PAA 微孔膜置于溶液中浸泡 12h。取 25mL 浸泡液,以甲基红-亚甲基蓝混合溶液为指示剂,用 0.01mol/L 的 HCl 标准溶液滴定浸泡液。接枝密度按公式(1)计算:

$$GD = \frac{4 \times C_{\text{HCl}} \times (V_2 - V_1)}{A} \quad (1)$$

式中, GD 为接枝密度, $\mu\text{g}/\text{m}^2$; C_{HCl} 为 HCl 浓度, mol/L; V_1 为 PP-g-PAA 微孔膜浸泡液所消耗的 HCl 溶液体积, mL; V_2 为 PP 微孔膜浸泡液所消耗的 HCl 溶液体积, mL; A 为 PP-g-PAA 微孔膜的有效外表面面积, m^2 。

1.5 纯水通量的测定

纯水通量由实验室自制膜通量测试仪测定。在压力 0.1MPa、298K 的条件下测试 PP 微孔膜纯水通量,计算方法见式(2):

$$J = \frac{V}{S \times T} \quad (2)$$

式中, J 为 PP 微孔膜纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为渗出液体积, L; S 为 PP 微孔膜过滤的有效面积, m^2 ; T 为过滤时间, h。

1.6 抗污染性测定

利用 BSA 的渗透效果研究 PP 微孔膜的抗污染性能。以 pH=8 的磷酸盐缓冲溶液为溶剂,配制质量浓度为 1g/L 的 BSA 溶液。用该溶液测试 PP 微孔膜的渗透通量,并以相同的条件测试纯水通量,计算方法见式(2)。通过通量损失率、不可逆污染系数、可逆污染系数和通量恢复率考察 PP-g-PAA 微孔膜的抗污染性能,各项参数的计算方法见式(3)~(6):

$$R_t = \frac{J_1 - J_p}{J_1} \quad (3)$$

$$R_{ir} = \frac{J_1 - J_2}{J_1} \quad (4)$$

$$R_r = \frac{J_2 - J_p}{J_1} \quad (5)$$

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\% \quad (6)$$

式中, R_t 为通量损失率, %; J_1 为 PP-g-PAA 微孔膜纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_p 为 PP-g-PAA 微孔膜中 BSA 溶液渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; R_{ir} 为不可逆污染系数, %; J_2 为 PP-g-PAA 微孔膜水洗后的纯

水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; R_r 为可逆污染系数, %; FRR 为通量恢复率, %。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 1 分别为 PP 微孔膜、接枝密度不同的 PP-g-PAA 微孔膜 FT-IR 谱图。从图可以看出: PP-g-PAA 微孔膜在 1719cm^{-1} 处出现的吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1580cm^{-1} 处是 $-\text{COO}-$ 不对称伸缩振动峰; 1250cm^{-1} 处出现的峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的骨架振动峰, 这表明 PP 微孔膜上成功引入羧基。与 PP 微孔膜相比, PP-g-PAA 膜在 1320cm^{-1} 处所对应的 $\text{C}-\text{H}$ 振动吸收峰明显减弱, 说明单体接枝在叔碳原子上^[11]。

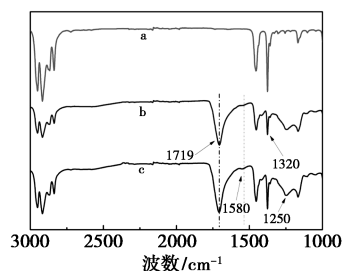


图 1 样品膜 FT-IR 谱图

[(a) PP 微孔膜; (b) PP-g-PAA 微孔膜 (接枝密度 $352.9\mu\text{g}/\text{cm}^2$);
(c) PP-g-PAA 微孔膜 (接枝密度 $842.3\mu\text{g}/\text{cm}^2$)]

图 2 为接枝前后样品膜 SEM 图。从图 2(a) 可以看出, PP 微孔膜的孔隙率较高, 膜孔分布不均, 微孔数量较多, 孔径主要分布在 $5\sim 25\mu\text{m}$ 之间。由图 2(b), 图 2(c) 可以看出, PP-g-PAA 微孔膜表面均出现接枝物, 大孔数量减少。与 PP 微孔膜相比, 随着

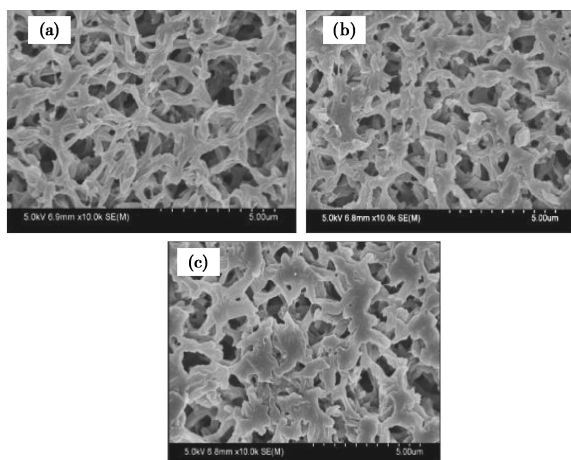


图 2 接枝前后样品膜 SEM 图

[(a) PP 微孔膜; (b) PP-g-PAA 微孔膜 (接枝密度 $150.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$);
(c) PP-g-PAA 微孔膜 (接枝密度 $685.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$)]

接枝密度的增加, PP-g-PAA 微孔膜孔隙率降低, 膜孔径变小, 膜表面覆盖物增多。

2.2 接枝条件对膜接枝密度的影响

PP 微孔膜本身含有光敏性结构基团, 在紫外光辐照下也可产生自由基, 但是辐照效率较低, 为此实验选用二苯甲酮作为光敏剂, 以提高接枝效率和改性效果。

在光敏剂浓度 $0.06\text{mol}/\text{L}$ 、辐照 30min 的条件下, 考察单体含量对膜接枝密度的影响, 见图 3(a)。从图 3(a) 可以看出, 随着单体含量的提高, PP 微孔膜膜接枝密度先增大后减小。当单体含量提高到 25% (体积分数, 下同) 时, 膜接枝密度达到最大值 ($1642.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。因为反应初始阶段随着单体含量增大, 活性自由基可与更多的单体发生反应。但是随着单体含量的进一步增加, PP 微孔膜表面单体大量自聚, 导致体系黏度增大, 单体含量降低, 接枝活性位点受阻导致接枝密度降低不利于接枝反应的进行^[12]。

在单体含量 25% 、光敏剂浓度 $0.06\text{mol}/\text{L}$ 的条件下, 考察辐照时间对膜接枝密度的影响 [见图 3(b)]。从图 3(b) 可知, 随着辐照时间的延长, PP 微孔膜接枝密度呈现先迅速增加然后减缓的趋势。这是因为在反应的初始阶段, 辐照时间的延长会使 PP 微孔膜表面产生大量的自由基, 提高单体与自由基的碰撞几率, 因此膜接枝密度迅速增加^[13]。但辐照时间过长时, 单体发生自聚, 单体与自由基的碰撞几率降低, 使膜接枝密度增长速度减缓。

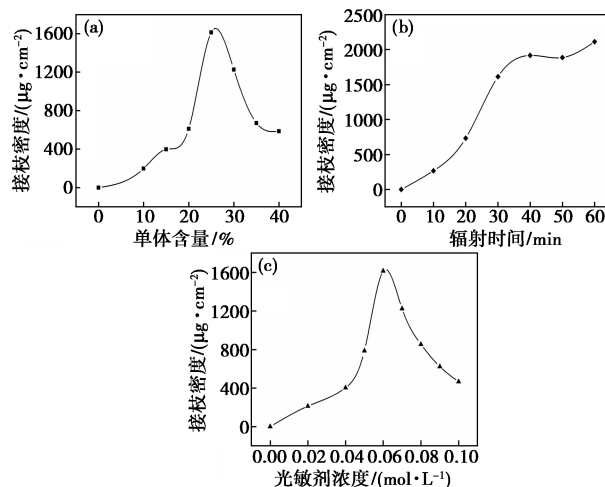


图 3 接枝条件对膜接枝密度的影响

[(a) 单体含量对膜接枝密度的影响; (b) 辐照时间对膜接枝密度的影响; (c) 光敏剂浓度对膜接枝密度的影响]

在单体含量 25% 、辐照时间 30min 条件下, 考

察光敏剂浓度对膜接枝密度的影响[见图 3(c)]。从图 3(c)可以看出,光敏剂浓度达到 0.06mol/L 时,膜接枝密度为 $1642.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。光敏剂浓度的提高为膜表面提供了更多引发接枝点,但光敏剂浓度过高会引发屏蔽效应从而抑制聚合反应的进行,因此出现膜接枝密度先增高后下降的现象^[14]。

2.3 接枝密度对膜渗透性能的影响

接枝密度对膜接触角、水通量的影响见表 1。由表 1 可知,接枝密度达到 $1642.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,PP-g-PAA 微孔膜水接触角为 $(52.4 \pm 1.4)^\circ$ 。随着接枝密度的不断提高,PP-g-PAA 微孔膜的纯水通量先增加后减少,在接枝密度为 $685.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,纯水通量达到 $(1023 \pm 22)\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这是因为在接枝密度提高的初始阶段,膜表面的亲水性是影响水通量的主要因素,PP 微孔膜表面聚集大量羧基,使得膜亲水性增强,膜孔对于水分子透过阻力减小,因此纯水通量增大。当接枝密度继续提高时,膜孔径成为影响水通量的主要因素,PP-g-PAA 微孔膜表面的聚集体越来越多,致使部分膜孔孔径受到影响,甚至堵塞膜孔,造成膜通量下降。亲水基团在接枝密度低时对膜通量起主导作用,从而提高了水通量^[15]。当接枝密度达到一定程度时,膜孔径限制了水通量,导致 PP-g-PAA 微孔膜水通量下降。

表 1 接枝密度对膜接触角、水通量的影响

样品膜	接枝密度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	接触角/ ($^\circ$)	$J_1/[\text{L} \cdot$ ($\text{m}^2 \cdot$ $\text{h})^{-1}]$	$J_p/[\text{L} \cdot$ ($\text{m}^2 \cdot$ $\text{h})^{-1}]$	$J_2/[\text{L} \cdot$ ($\text{m}^2 \cdot$ $\text{h})^{-1}]$
PP 微孔膜	0	108.8 ± 1.4	855 ± 25	376 ± 12	448 ± 15
PP-g-PAA 膜	150.5	84.9 ± 1.3	927 ± 18	449 ± 14	605 ± 9
PP-g-PAA 膜	352.9	81.2 ± 1.5	927 ± 18	560 ± 18	731 ± 17
PP-g-PAA 膜	685.2	77.2 ± 1.5	1023 ± 22	548 ± 11	727 ± 13
PP-g-PAA 膜	842.3	69.3 ± 1.6	815 ± 16	493 ± 12	687 ± 11
PP-g-PAA 膜	1042.7	59.2 ± 1.5	639 ± 19	400 ± 17	559 ± 12
PP-g-PAA 膜	1642.5	52.4 ± 1.4	432 ± 15	273 ± 11	392 ± 10

注: J_1 为 PP-g-PAA 微孔膜纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_p 为 PP-g-PAA 微孔膜中 BSA 溶液渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_2 为 PP-g-PAA 微孔膜水洗后纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2.4 接枝密度对膜抗污染性能的影响

采用过滤 BSA 溶液的方法,通过计算 BSA 溶液过滤时的膜通量表征膜的抗污染性能^[16]。由于 PP 微孔膜的疏水性较强,蛋白质易在膜表面和膜孔内吸附堆积,造成严重的通量损失和膜污染。

从图 4 可以看出,随着 AA 接枝密度的增加,

PP-g-PAA 微孔膜通量损失率(R_t)由 56% 降到 36.5% ,与此同时可逆污染系数(R_r)由 0.8% 提高到 29% ,不可逆污染系数(R_{ir})由 48% 降到 9% ,证明 PP-g-PAA 微孔膜在膜分离过程中具有更强的抗污染能力。此外,当接枝密度为 $1642.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,PP-g-PAA 微孔膜通量恢复率(FRR)提高到 90.7% (见图 5),而 PP 微孔膜的 FRR 仅为 52.4% ,说明膜表面的 AA 接枝链抑制了膜污染的形成。这是因为 PP 微孔膜本身是疏水性的,易与 BSA 形成疏水作用力,造成 BSA 在膜表面大量聚集和沉淀。经过紫外辐照接枝改性之后,PP 微孔膜表面引入了大量亲水性基团,在膜表面形成了一层亲水性聚合物层,改善了 PP 微孔膜表面的亲水性,减少了蛋白质分子在膜表面的吸附沉积,亲水性聚合物层的构建提高了疏水性膜表面的抗污染性能。实验配制的 BSA 溶液 $\text{pH}=8$,由于高于 BSA 的等位点而使 BSA 带负电,因此通过 BSA 分子与膜表面羧基基团之间的静电作用也可阻止蛋白质分子吸附沉积。当接枝密度增大时,PP-g-PAA 微孔膜表面 BSA 吸附位点减少,BSA 与膜表面接触概率降低,表明经过紫外辐照改性之后,PP 微孔膜的抗污染性得到显著增强。

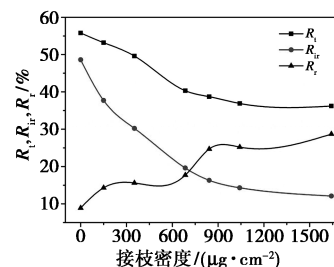


图 4 接枝密度对 R_t 、 R_r 和 R_{ir} 的影响

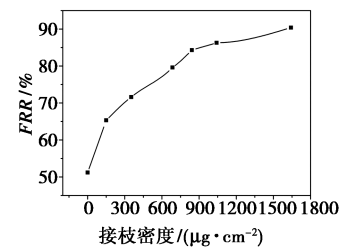


图 5 接枝密度对 FRR 的影响

3 结论

(1)通过紫外光辐照接枝的方法成功将 AA 引入到 PP 微孔膜表面,考察了接枝密度对 PP-g-PAA 微孔膜亲水性和抗污染性能的影响。

(2)单体含量为 25% ,光敏剂浓度为 0.06mol/L

时,PP-g-PAA 微孔膜的接枝密度最大,亲水性最好。随着辐照时间延长,接枝密度增长速度减缓。

(3)水通量随着接枝密度的增加呈现先增大后减小的趋势,当接枝密度为 $685.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,PP-g-PAA 微孔膜纯水通量增加到 $(1023 \pm 22) \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(4)与 PP 微孔膜相比,PP-g-PAA 微孔膜的 R_t 下降了 19.5%, R_{ir} 降低了 39%,说明经过 AA 的亲水改性,PP-g-PAA 微孔膜的抗污染性能得到了显著的提升。

参考文献

- [1] Yang Q, Xu Z K, Dai Z W, et al. Ulbricht, surface modification of polypropylene microporous membranes with a novel glycopolymer[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(1): 3050-3058.
- [2] Ren P F, Fang Y, Wan L S, et al. Surface modification of polypropylene microfiltration membrane by grafting poly(sulfobetaine methacrylate) and poly(ethylene glycol): oxidative stability and antifouling capability[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492(1): 249-256.
- [3] Pan L, Wang H, Wu C, et al. Tannic-acid-coated polypropylene membrane as a separator for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(29): 16003.
- [4] Vitola G, Mazzei R, Fontananova E, et al. PVDF membrane biofunctionalization by chemical grafting[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 476(1): 483-489.
- [5] Liang L, Shi M, Viswanathan V V, et al. Temperature-sensitive polypropylene membranes prepared by plasma polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 177(1): 97-108.
- [6] Wang Y, Kim J H, Choo K H, et al. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169(2): 269-276.
- [7] Liu Z M, Xu Z K, Wang J Q, et al. Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly(stearyl-L-glutamate)[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(12): 2291-2299.
- [8] Yu H, Cao Y, Kang G, et al. Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1): 6-13.
- [9] Deng H, Xu Y, Chen Q, et al. High flux positively charged nanofiltration membranes prepared by UV-initiated graft polymerization of methacrylateethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) onto polysulfone membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1): 363-372.
- [10] Wang X, Wei J, Dai Z, et al. Preparation and characterization of negatively charged hollow fiber nanofiltration membrane by plasma-induced graft polymerization[J]. Desalination, 2012, 286(1): 138-144.
- [11] 王海涛, 魏俊富, 王翱, 等. 应用两步接枝法制备新型改性聚丙烯滤嘴材料[J]. 功能材料, 2013, 44(4): 573-576.
- [12] Lin A, Shao S, Li H, et al. Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 37(1/2): 189-193.
- [13] Yu H Y, He J M, Liu L Q, et al. Photoinduced graft polymerization to improve antifouling characteristics of an SMBR[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 302(1): 235-242.
- [14] Mohd Yusof A H, Ulbricht M. Polypropylene-based membrane adsorbers via photo-initiated graft copolymerization: optimizing separation performance by preparation conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 311(1): 294-305.
- [15] Liu F, Du C H, Zhu B K, et al. Surface immobilization of polymer brushes on porous poly(vinylidene fluoride) membrane by electron beam to improve the hydrophilicity and fouling resistance[J]. Polymer, 2007, 48(1): 2910-2918.
- [16] Yu H Y, Xu Z K, Yang Q, et al. Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1): 658-665.

收稿日期: 2017-07-27

修稿日期: 2018-07-16

(上接第 159 页)

- [2] Liang M, Wong K L. Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles[J]. Energy Procedia, 2017, 110: 156-161.
- [3] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011, 31-33.
- [4] Al-Turaif H A. Effect of nano TiO_2 particle size on mechanical properties of cured epoxy resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(3): 241-246.
- [5] 尹术帮, 杨杰, 刘新东, 等. 环氧树脂增韧改性方法及机理研究进展[J]. 热固性树脂, 2013, 8(4): 46-52.
- [6] 聂亚楠, 王成启. 高凝胶低脆性环氧建筑结构胶的研究[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(1): 77-80.
- [7] 伊浩, 李波, 刘玉婷, 等. 环氧树脂用聚酰胺固化剂的合成与性能[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(1): 9-12.
- [8] Preghenella M, Pegoretti A, Migliaresi C. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(26): 12065-12072.
- [9] 高雅琨. 缓凝型环氧树脂建筑结构胶的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(2): 50-54.
- [10] Zhang D, Wang J, Wen S, et al. Preparation of silica powder in epoxy resin wear-resistant coating[J]. Advances in Materials Physics & Chemistry, 2015, 5(2): 60-66.
- [11] Jin H Y, Yang Y Q, Liang X, et al. Effects of spherical silica on the properties of an epoxy resin system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(2): 648-653.
- [12] 聂亚楠, 谷坤鹏, 王成启. 改性环氧乙烯基酯结构胶黏剂的性能研究[J]. 化学与粘合, 2015, 37(6): 393-396.

收稿日期: 2017-06-27

修稿日期: 2017-08-14