

甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯改性丙烯酸酯乳液压敏胶的制备及其性能

杜方凯^{1,2} 李梦汝¹

(1.广西民族大学化学化工学院,广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室,
广西林产化学与工程重点实验室,南宁 530008;2.广州宏昌胶粘带厂,广州 510800)

摘 要 采用预乳化半连续工艺合成了乙酰乙酰氧基丙烯酸酯压敏胶乳液,以乙二胺为交联剂对其进行了交联改性。探讨了交联单体甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)用量对乳液及胶膜压敏粘接性能的影响。研究结果表明:随着 AAEM 含量的增加,乳液的粒径变大,乳胶膜耐水性能显著提高。当 AAEM 用量为单体总量的 3%(wt,质量分数)时,所制备的压敏胶带具有很好的压敏粘接性能平衡和耐高温性能。

关键词 共聚改性,乳液,交联,甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,压敏胶

Synthesis and property of AAEM modified acrylate latex PSA

Du Fangkai^{1,2} Li Mengru¹

(1.Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products,Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,Guangxi University for Nationalities,Nanning 530008;2.Guangzhou Wang Cheong Adhesive Product Factory,Guangzhou 510800)

Abstract Acetacetyl methacrylate pressure sensitive adhesive emulsion was synthesized by semi-continuous emulsion polymerization,and the crosslinking agent modified with ethylenediamine used as a crosslinker.The effect of the amount of AAEM on the pressure sensitive adhesive (PSA) properties of emulsion and film was investigated.The results showed that the particle size of the emulsion became larger with the increase of AAEM content,and the water resistance performance of the latex film is increased significantly.When the amount of AAEM was 3% (Wt) of the total amount of the monomer,the prepared adhesive tape had good pressure sensitive bonding performance balance and high temperature resistance.

Key words copolymerization modification, emulsion, crosslinking, acetoacetoxyethyl methacrylate, pressure sensitive adhesive

乳液型压敏胶具有合成工艺简单、无污染、VOC 含量低、成本低等诸多优势,因此其市场前景越来越广阔^[1-3]。但普通的乳液压敏胶仍存在持粘力/剥离强度平衡能力弱、耐水性和耐久性差等缺点,故难以满足高端压敏胶领域的使用要求^[4-5]。为了改善其性能,可采用增黏树脂改性、反应性乳化剂改性、纳米粒子改性等方法制备高性能压敏胶乳液。在上述改性方法中,增黏树脂改性存在着乳液性状变化、持粘力下降等问题^[6-8]。此外,交联改性也是改进乳液压敏胶性能最有效的方法之一。通过在乳液制备过程中引入可交联基团的功能单体,在成膜

时发生交联反应生成三维网状结构。目前,常用于乳液压敏胶交联改性体系有环氧树脂类^[9]、酮羧基类^[10]、丙烯酰胺类^[11]等。

近年来,乙酰乙酰基作为一种新型的可反应性活性基团,能与金属、胺、异氰酸酯、活性烯烃及醛发生反应^[12]。甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)是主要的乙酰乙酰基功能单体,其毒性较低,在交联改性乳液方面受到了广泛的关注。张育波等^[13]以 AAEM 为改性功能单体,氮丙啶为固化剂,制备了双组分丙烯酸酯水性涂料,并将其应用到涂料领域中;雷亮等^[14]利用 AAEM 改性丙烯酸酯,并以质量

基金项目:广西自然科学基金青年项目(2017GXNSFBA198026)

作者简介:杜方凯(1985-),男,博士,主要研究方向为功能高分子材料。

分数为 10% 的己二胺溶液为固化剂合成聚合物乳液,探讨了不同 AAEM 用量对胶膜性能的影响。王小荣等^[15]以 AAEM 为功能单体、碳酸二酰肼为交联剂合成了室温自交联丙烯酸酯乳液,并配制了水性清漆。但将 AAEM 功能单体改性丙烯酸酯乳液,并应用到压敏胶方面鲜有报道。

本研究用分子设计法将 AAEM 引入乳液聚合体系,利用乙酰乙酰氧基与外交联剂乙二胺(EDA)作为交联反应体系,制备了高温压敏胶粘接性能优异的外交联乳液压敏胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AAEM(工业级),广州三旺化工材料有限公司;EDA(分析纯),阿拉丁试剂;醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA),均为工业级,来自广州化学试剂厂;壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠(NPES,工业级),江苏圣福来能源科技有限公司;过硫酸铵(APS)、碳酸氢钠、丙酮,分析纯,均为分析纯,来自北京北化精细化学品有限公司;PET 薄膜(厚 25 μ m),深圳市西陆光电技术有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, AVATAR 370DTGS 型),美国 Thermo Nicolet 公司;持粘力测量仪(HD-C524-1 型),海达仪器有限公司;电脑式剥离试验机(KJ-1068 型),科建检测仪器有限公司;初粘测量仪(BLD-1007 型),福建轻工业研究所日化室。

1.2 材料制备

1.2.1 外交联型聚丙烯酸酯乳液制备

乳液聚合各组分及用量如表 1 所示,采用预乳化半连续聚合工艺,在三口瓶中分别加入一定量的乳化剂、引发剂、去离子水;待体系分散均匀后,加入单体 BA、VAc、AA、AAEM,机械快速搅拌 30min,得到预乳液,备用。

表 1 乳液压敏胶的聚合组分及用量

组分	作用	预乳化/g	初始加入量/g
BA	软单体	75	0
VAc	硬单体	25	0
AA	官能单体	2	0
AAEM	交联单体	0~4	0
NPES	乳化剂	0.8	0
APS	引发剂	0.64	0.26
碳酸氢钠	缓冲剂	0	0.15
去离子水	溶剂	75	25

将上述制得的部分预乳液(占总质量的 20%)、引发剂、碳酸氢钠和水加入四口瓶中,室温搅拌后,装上冷凝管、温度计,在 80℃ 的水浴中反应;当蓝相在体系中出现时,开始缓慢滴加剩余的预乳液,2.5h 内滴加完成;升温至 85℃ 继续反应 1h 后,将温度降至 45℃,用质量分数为 30% 的氨水调 pH=8;然后加入一定量的 EDA,搅拌 10min,用 300 目的滤布过滤,出料,得到聚丙烯酸酯(CPA)乳液。

1.2.2 压敏胶带的制备

将上述合成的 CPA 乳液加入与交联单体 AAEM 等当量的交联剂 EDA,搅拌均匀后得外交联型聚丙烯酸酯(PCPA)乳液;通过定厚胶带在 PET 薄膜上固定出一定厚度,用不锈钢棒涂覆 PCPA 乳液,然后放入 105℃ 烘箱中烘烤 3min,控制得到胶层厚度约为 20 μ m 的压敏胶带。

1.3 检测与表征

1.3.1 乳液形貌及稳定性观察

乳液静置后,用肉眼观察其中是否存在沉淀或絮状物;然后离心(5000r/min, 30min)操作,观察其稳定性。

1.3.2 固含量测量

将用锡纸叠成的盒子称重,记为 W_0 ;用天平称取约 1~2g(精确至 0.0001g)的 PCPA 乳液放入锡箔盒中继续称重,记为 W_1 ;然后置于 120℃ 烘箱中加热至恒重称量,记为 W_2 。固含量用质量百分数表示,见式(1)。

$$\text{固含量} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 为盒子质量, g; W_1 为干燥前乳液与盒子的质量, g; W_2 为干燥后乳液与盒子的质量, g。

1.3.3 凝胶含量测量

在透明玻璃板上涂布一层 PCPA 乳液,置于 105℃ 烘箱烘干固化;随后刮取约 2.0g 的乳胶膜,并用质量为 M_2 的滤纸将乳胶膜包裹,称重记为 M_1 ;将其放入索式抽提器中,用丙酮抽提 12h 后,置于 105℃ 烘箱中烘至恒重,称重记为 M_3 。利用式(2)计算凝胶含量。

$$\text{凝胶含量} / \% = \frac{M_3 - M_2}{M_1 - M_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_3 为干燥后乳胶膜与滤纸的质量, g; M_2 为干燥前乳胶膜和滤纸的质量, g; M_1 为滤纸的质量, g。

1.3.4 FT-IR 分析

将压敏胶带烘干固化后,采用美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR370DTGS 傅里叶红外光谱

仪衰减全反射红外扫描技术对胶层表面直接进行测试。

1.3.5 初粘力、持粘力、180°剥离强度分析

压敏胶的初粘力按照 GB/T 4852—847 测定。180°剥离强度按照 GB/T 2792—1998 标准测试 (MIDEL KJ—1065A 电脑式拉力试验机)。裁取长约 50mm、宽为 12.5mm 的压敏胶带试样,并按照 GB/T 4851—1998 的其他条件,采用 MIDEL KJ-6012 温度型胶带保持力试验机测试其持粘力。

1.3.6 高温持粘力测试

选用温度型胶带保持力试验机 (MIDEL KJ-6012),按照 GB/T 4851—1998 制样标准,在 130℃ 下进行持粘力测试,以此来评估压敏胶带的耐高温性能。

1.3.7 耐高温时间测试

将待测压敏胶带贴至标准镜面不锈钢板上,置于 130℃ 的恒温烘箱中,每隔 30min 剥开胶带检查胶层的破损,以剥离后出现残胶暗影的时间来计算耐高温时间。

1.3.8 最高耐温测试

在镜面不锈钢板上贴上待测压敏胶带,放置于不同温度的烘箱中;放置 30min 后剥开胶带检查胶层的破损,以剥离后出现残胶暗影所处的温度视为最高耐温。

2 结果与讨论

2.1 乳液的固含量和稳定性测试

采用预乳化半连续聚合工艺制备出了不同 AAEM 含量的 CPA 乳液和 PCPA 乳液。随后考察了乳液的基本性质:固含量和稳定性。通过称重法测得其固体质量分数为 48.7%~51.2%,在误差允许范围内和理论值 50% 吻合。CPA 乳液静置放置 6 个月无沉淀及絮状物,性状不变,从而证明其具有很好的稳定性。而 PCPA 乳液放置 48h 后有明显絮状物出现,贮存稳定性差。究其原因,一方面可能是在加入氨水中和后,氨水和乙酰乙酰氧基生成烯胺,加入 EDA 后和烯胺形成氢键,导致乳液发生物理交联。由于 AAEM 和 EDA 的反应活性大,随着氨水的挥发,烯胺进一步和乙二胺发生化学交联反应,使乳液发生破乳甚至全部凝胶,反应过程示意图见图 1。另一重要的原因是 EDA 是强碱性的电解质,容易使乳化剂失去保护作用,导致乳液体系不稳定,从而出现凝胶。因此,为了保证乳液的稳定性,AAEM 交联体系的压敏胶乳液不适合做成自交

联反应乳液,只能做成双组分的外交联型丙烯酸酯乳液体系。

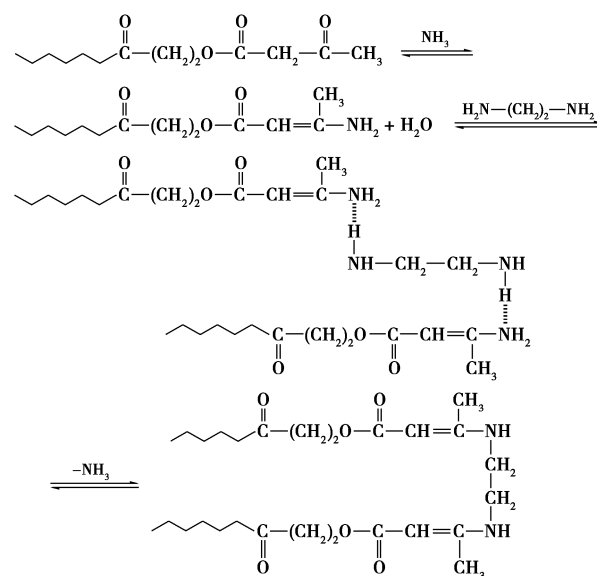


图 1 AAEM 乳液凝胶示意图

2.2 乳液粒径分析

为了进一步研究乳液的性质,对不同 AAEM 含量的乳液粒径进行了动态光散射测试,其结果如图 2 所示。由图可知,当共聚体系中引入 AAEM 后,乳液的平均粒径变大。这是由于 AAEM 不具备强的亲水性,当水溶性的引发剂 APS 进入反应器后,在反应活性中心固定情况下,进入乳胶粒中的单体数增加,因而使形成的乳胶粒变大。

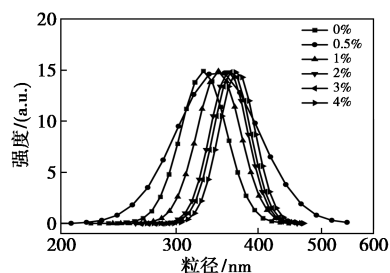


图 2 不同 AAEM 用量的压敏胶乳液粒径分布图

2.3 AAEM 含量对乳胶膜凝胶率的影响

为了考察乳胶膜是否发生交联,测试了不同 AAEM 含量乳胶膜的凝胶率,其结果如图 3 所示。由图可见,随着 AAEM 含量的增大,乳胶膜的凝胶率呈现增加的趋势。当 AAEM 为 2% (wt, 质量分数,下同) 时,凝胶率达到了 85%;进一步增加 AAEM 含量,凝胶率变化很小。主要原因在于,AAEM 中的乙酰乙酰氧基与 EDA 中的氨基发生反应,形成交联网络结构;随着 AAEM 含量的增加,交联点之间的平均分子量更小,交联密度增大,聚合

物结构紧密,因此凝胶率增加;但当 AAEM 含量到一定程度后,交联网络已经趋近于饱和,无法继续扩大,因此,再继续增加 AAEM 含量时,凝胶率变化不大。

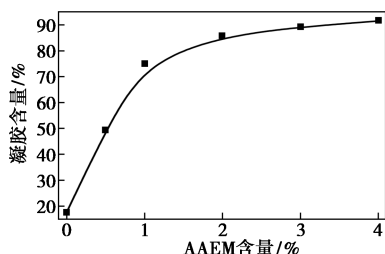


图3 AAEM 含量对固化后胶层凝胶含量的影响

2.4 AAEM 含量对乳胶膜吸水率的影响

为了进一步研究乳胶膜的性能,对不同 AAEM 含量乳液的吸水率进行了测试,其结果见图 4。由图可见,随着 AAEM 含量的增大,乳胶膜的吸水率呈现先快速降低后趋稳的趋势。当 AAEM 含量小于 1% 时,乳胶膜吸水率下降趋势较为明显,这是由于随着 AAEM 含量的增加,压敏胶膜体系

中交联点的数量增多,交联密度增大,交联网络结构更加致密,耐水性显著提高,吸水率随之降低;当 AAEM 含量继续增加时,乳胶膜的吸水率下降趋势变缓慢。这是因为 AAEM 含量到达一定程度后,体系中交联点数目增加困难,因而交联密度无太大变化。

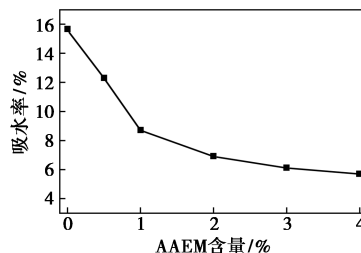


图4 AAEM 含量对乳胶膜吸水率的影响

2.5 乙酰乙酰氧基和 EDA 的交联反应

乙酰乙酰氧基和 EDA 的反应是脱水反应,其机理如图 5 所示。为了便于研究乙酰乙酰氧基和 EDA 的反应,先合成含有 AAEM 的乳液进行 FT-IR 分析(见图 6)。

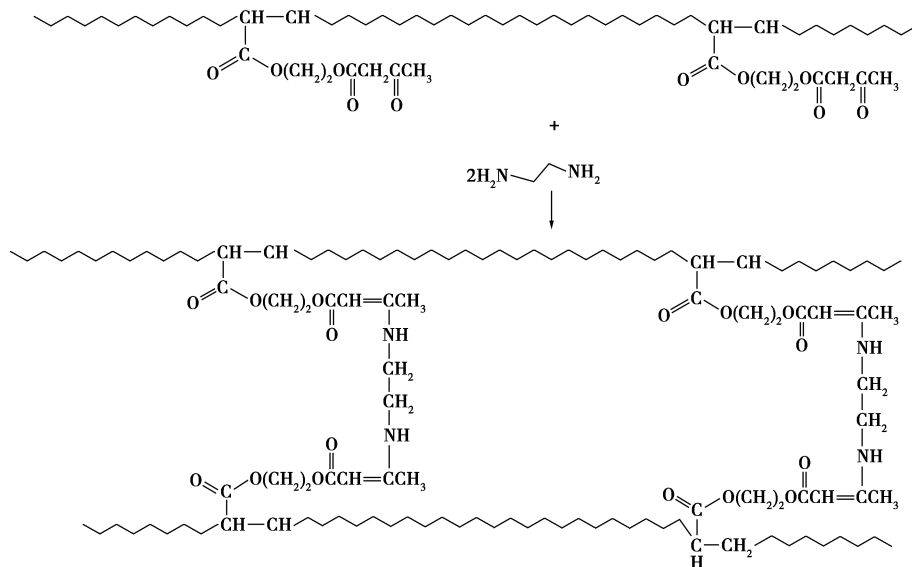


图5 AAEM 和 EDA 的交联反应示意图

图 6 中的曲线(a)和(b)分别是 EDA 和 AAEM 的 FT-IR 谱图,曲线(c)和(d)分别是 CPA、PCPA 乳液的 FT-IR 谱图。从图 6 曲线(a)可以看出,EDA 的胺基伸缩振动吸收峰和变形振动吸收峰分别在 3355cm^{-1} 和 1573cm^{-1} ; 2943cm^{-1} 和 2864cm^{-1} 是 EDA 的亚甲基的特征吸收峰。从图 6 曲线(b)可以看出,AAEM 的甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰分别归属于 2957cm^{-1} 和 2930cm^{-1} ; 1363cm^{-1} 处是甲基的振动吸收峰; 1748cm^{-1} 和 1719cm^{-1} 分别是 AAEM 中的酯羰基和酮羰基的伸

缩振动特征吸收峰; 1630cm^{-1} 是不饱和双键的特征吸收峰。

从未加 EDA 交联剂反应前乳液的 FT-IR 谱(图 6 曲线 c)可以看出, 1630cm^{-1} 处的不饱和双键吸收峰消失,表明 AAEM 单体已经成功聚合到聚合物链中;从图 6 曲线(d)可以看出,羰基吸收峰变为弱而尖的峰,并在 1650cm^{-1} 和 1601cm^{-1} 处出现两个新的吸收峰,分别为烯胺键($-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-$)的不饱和双键及亚胺键的特征吸收峰,表明乙酰乙酰氧基和 EDA 中的氨基已经发生交联反应。

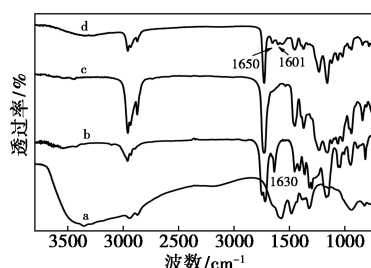


图 6 EDA、AAEM、CPA、PCPA 的 FT-IR 谱图
(a: EDA; b: AAEM; c: CPA; d: PCPA)

2.6 AAEM 用量对乳胶膜压敏胶性能的影响

为了改善丙烯酸压敏胶样品的高温性能,以 AAEM 为交联单体与软硬单体、功能单体共聚;然后将乳液 pH 调至 8,随后加入与 AAEM 等当量的 EDA,涂布干燥后得压敏胶带;并考察了 AAEM 用量对压敏胶性能如初粘力、180°剥离强度、持粘力、高温持粘力、最高耐温的影响,结果如表 2 所示。

表 2 AAEM 含量对压敏胶力学性能的影响

样品	PD0	PD1	PD2	PD3	PD4	PD5
AAEM 含量/%	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
初粘力(球号)	26	13	14	12	12	10
180°剥离强度/ [N·(25mm) ⁻¹]	9.89	8.80	9.08	8.32	7.00	4.83
持粘力/ [min·(12.5mm) ⁻¹]	25	36	84	452	>8640	>8640
耐 130℃ 高温时间/h	0.5	0.5	0.5	3	>8	>8
最高耐温/℃	130	130	130	180	180	180
高温持粘/ [min·(25mm) ⁻¹]	6	5	32	1200	>8640	>8640

从表 2 可以看出,随着 AAEM 含量从 0% 增大到 4%,压敏胶的持粘力、高温持粘力均显著增加。由此可以证明 AAEM 与 EDA 的交联反应确实起到了提高压敏胶持粘力、高温持粘力的效果。因为交联使聚合物由线型变成了网状,提高了聚合物的玻璃化温度,增强了聚合物的内聚力,限制了分子链的运动,降低了聚合物的流动性,阻碍压敏胶对被粘物表面的润湿。因此化学交联体系的引入在促进持粘力升高的同时,也会导致初粘力和 180°剥离强度的降低。

为了进一步考察压敏胶带的高温性能,对不同 AAEM 用量压敏胶带的最高耐温、耐温时长进行了测试。结果发现,当 AAEM 含量大于 3% 时,最高耐温均可达到 180℃,即在 180℃ 下放置 30min 剥离

后无残胶;耐 130℃ 高温时间可达 8h 以上,即在 130℃ 下放置 8h 以上剥离后无残胶。综上所述,AAEM/EDA 交联体系乳液所制备的压敏胶带具有很好的耐高温性能。总体来说,适度交联(AAEM 含量为 3%)的综合性能比较好。

2.7 性能对比

为了对压敏胶性能进行更好的比较,将 AAEM 交联改性压敏胶样品与文献报道进行对比,同时选取了 AAEM 交联体系中 PD3 样品对持粘力进行了测试,粘接面积为 25mm×25mm,测试结果如表 3 所示。由表可知,当以粘接面积为 12.5mm×12.5mm 测试持粘力时,AAEM 交联体系中 PD3 样品表现持粘力为 452min/12.5mm;当以 GB/T 4851—1998 标准,粘接面积为 25mm×25mm 测试时,持粘力大于 43200min,表明该样品持粘力好,具有很强的内聚力。

表 3 压敏胶性能对比

样品	AAEM 体系		乳液型		溶剂型
	PD3	PD4	文献[16]	文献[17]	YN-902
交联单体用量/%	2	3	—	—	—
初粘力(球号)	12	12	—	20	13
180°剥离强度/ [N·(25mm) ⁻¹]	8.32	7.00	9.37	11	8.92
持粘力/[min· (12.5mm) ⁻¹]	452 ^②	>8640	4896 ^①	>6000 ^①	1200 ^①
耐 130℃ 高温时间/h	3	>8	—	—	—
最高耐温/℃	180	180	—	—	—
高温持粘/ [min·(25mm) ⁻¹]	1200	>8640	—	—	—

注:①持粘力单位为 min/25mm;②粘接面积改为 25mm×25mm,持粘力测试>43200min。

由表可以看出,所制备的交联型丙烯酸酯乳液压敏胶的性能优于文献报道^[16-17]中的乳液压敏胶的性能。在与溶剂型产品对比时,其 180°剥离强度及持粘力居中,但在初粘力、180°剥离强度、持粘力及高温持粘力性能平衡方面具有较大的优势。

3 结论

(1)利用 AAEM/EDA 制备了交联的双组分丙烯酸酯乳液压敏胶,因 AAEM 与 EDA 的交联反应速度较快,且会出现物理交联,AAEM 交联体系乳液只能做成双组分的外交联型丙烯酸酯乳液体系。

(2)AAEM 含量对乳液性能有着很重要的影

响。随着 AAEM 含量的增加,乳液的平均粒径变大,吸水率逐渐减小。

(3)AAEM/EDA 的加入可以在聚合物中引入交联点,使乳液压敏胶膜的薄弱点得到改善,可以提高其高温持粘力。

参考文献

- [1] Jovanović R, Dubé M A. Emulsion-based pressure sensitive adhesives: a review[J]. Journal of Macromolecular Science (Part C): Polymer Reviews, 2004, 44(1): 1-51.
- [2] 尉晓丽, 傅和青. 改性水性丙烯酸酯压敏胶研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 176-184.
- [3] Natalija P, Matjaz K. Synthesis of a glucose-based surfmer and its copolymerization with *n*-butyl acrylate for emulsion pressure sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2015, 68: 558-572.
- [4] Tobing S D, Klein A. Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of acrylic pressure sensitive adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(12): 2230-2244.
- [5] Qie L L, Dubé M A. Manipulation of chain transfer agent and cross-linker concentration to modify latex micro-structure for pressure-sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(6): 1225-1236.
- [6] 王雪荣, 焦剑, 黄旭东, 等. 增粘树脂在丙烯酸酯乳液胶粘剂中的共聚改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(7): 13-16.
- [7] Li H Q, Zhong Y, Lai X J, et al. Effect of hydrogenated acrylic rosin on structure and properties of polyacrylates emulsions by seeded semibatch emulsion polymerization method[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(8): 740-752.
- [8] 柴坤刚, 任清刚, 麦堪成, 等. 反应性增粘树脂的合成及改性丙烯酸酯乳液压敏胶研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 110-112.
- [9] 杜方凯, 曾幸荣, 任清刚, 等. 自交联乳液型丙烯酸酯压敏胶的制备及其性能[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(12): 42-47.
- [10] 张蕊, 张云飞, 梁利岩, 等. 外交联型丙烯酸酯乳液压敏胶的制备与性能[J]. 精细化工, 2013, 30(7): 788-804.
- [11] Tobing S D, Klein A. Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of emulsion acrylic pressure-sensitive adhesives(II): effect of crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(14): 2558-2564.
- [12] Tillet G, Boutevin B, Ameduri B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(2): 191-217.
- [13] 张育波, 王炼石, 阮伟明, 等. 丙烯酸酯树脂/氮丙啶双组分水性涂料固化涂膜的结构与性能[J]. 涂料工业, 2014, 44(11): 25-32.
- [14] 雷亮, 夏正斌, 邢俊恒, 等. 乙酰乙酰基丙烯酸酯聚合物乳液的合成及室温交联改性[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(3): 561-566.
- [15] 王小荣, 杨连利, 张卫红, 等. 交联单体改性丙烯酸酯乳液的应用研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(9): 29-34.
- [16] Qie L L, Dubé M A. The influence of butyl acrylate/methylmethacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance[J]. Int J Adhes Adhes, 2010, 30: 654-664.
- [17] 刘国军, 张桂霞, 曾汉民, 等. 聚丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 有机-无机复合压敏胶乳液的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 54-57.

收稿日期: 2018-03-28

修稿日期: 2018-05-15

(上接第 73 页)

- [3] Liu J Y, Ren L, Wei Q, et al. Microstructure and properties of polycaprolactone/calcium sulfate particle and whisker composites[J]. Polymer Composites, 2012, 33(4): 501-508.
- [4] 周健. 硫酸盐晶须改性 ABS 复合材料的性能与微观结构[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 243-248.
- [5] Wang H G, Mu B, Ren J F, et al. Mechanical and tribological behaviors of PA66/PVDF blends filled with calcium sulphate whiskers[J]. Polymer Composites, 2009, 30(9): 1326-1332.
- [6] 李辉, 褚国红, 施强, 等. 硫酸钙晶须改性氟橡胶复合材料的热稳定[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 58-62.
- [7] Zhu Z C, Xu L, Chen G A. Effect of different whiskers on the physical and tribological properties of non-metallic friction materials[J]. Materials and Design, 2011, 32(1): 54-61.
- [8] Li D, Teoh W Y, Gooding J J, et al. Functionalization strategies for protease immobilization on magnetic nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(11): 1767-1777.
- [9] Ho C H, Wang C H, Lin C I, et al. Synthesis and characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends[J]. Polymer, 2008, 49(18): 3902-3910.
- [10] Bensason S, Minck J, Moet A, et al. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content[J]. Journal of Polymer Science Part B(Polymer Physics), 1996, 34(7): 1301-1315.
- [11] Da Silva Aln, Tavares Mib, Politano D P, et al. Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(10): 2005-2014.
- [12] Bao C, Guo Y, Song L, et al. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(36): 13942-13950.
- [13] Carrasco F, Gamez-perez J, Santana O O, et al. Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonitenano-composites: microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178(24): 451-460.

收稿日期: 2019-03-15

修稿日期: 2019-05-28