

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.002

不同增容剂对 PUR-T/亮氨酸复合材料性能的影响^{*}张敏^{1,2},李艺晨¹,王蕾¹,张璐¹

(1. 陕西科技大学,教育部轻工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021; 2. 陕西科技大学环境科学与工程学院,西安 710021)

摘要:采用硅烷偶联剂 KH-560、环氧树脂 E44 两种不同的增容剂改性热塑性聚氨酯(PUR-T)/亮氨酸(Leu)复合材料,利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)仪、傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪对 PUR-T 的结构进行表征,通过万能试验机、X 射线衍射(XRD)仪和热重(TG)分析仪对复合材料的性能进行测试。结合分子模拟技术,探讨了 PUR-T 与 Leu 的界面作用。研究表明,FTIR 谱图中出现 PUR-T 的特征峰,说明合成的 PUR-T 为目标产物,¹H-NMR 谱图中的化学位移也证明了这一结果。当 PUR-T/Leu=80/20, KH-560, E44 添加量均为 1% 时,两种改性复合材料的力学性能显著提高,断裂伸长率分别提高了 14.7%, 5.3%, 拉伸强度分别提高了 6.1%, 7.7%。此外, KH-560 和 E44 中的—OH 与 Leu 中的—OH 形成 H—O…H—O, 同时与 PUR-T 相互吸附,形成 C=O…H—O 氢键作用,促使 PUR-T 与 Leu 间的界面结合增强, KH-560 和 E44 增容改性的 PUR-T/Leu 复合材料的混合能和 Flory-huggins 相互作用参数均低于未改性复合材料,体系可混合性明显提高。

关键词:热塑性聚氨酯;亮氨酸;增容剂;复合材料;热熔;界面作用

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)10-0006-07

Influences of Different Compatibilizers on Thermoplastic Polyurethane / Leucine Composites

Zhang Min^{1,2}, Li Yichen¹, Wang Lei¹, Zhang Lu¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) / leucine (Leu) composites were modified by two different compatibilizers which included silane coupling agent KH-560 and epoxy resin E44. Nuclear magnetic resonance spectrometer (¹H-NMR) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) were employed to characterize the structure of PUR-T. Universal testing machine, X ray diffractometer (XRD) and thermogravimetric (TGA) analyzer were used to analyze the properties of composite. Besides, the interfacial interaction between PUR-T and Leu was further investigated by molecular simulation technique. The experimental results show that when the ratio of PUR-T and Leu is 80 : 20 and the content of compatibilizer KH-560 and E44 is 1%, the mechanical properties of two composites were significantly improved. The elongations at break increase by 14.7% and 5.3%, respectively. The tensile strengths of the composites increase by 6.1% and 7.7%, respectively. Moreover, there exists formation of H—O…H—O between —OH of PUR-T and —OH of KH-560, and then form adsorption with PUR-T. Hydrogen bonding of C=O…H—O is formed, which can enhance the interfacial bonding between PUR-T and Leu. E44 can form H—O…H—O with Leu and C=O—H—O with PUR-T. The mixing energy and Flory-huggins interaction parameters of KH-560 modified PUR-T / Leu composite are the lowest in three systems and the mixing ability of the system is improved obviously. The mixing energy and Flory-huggins interaction parameters of E44 modified PUR-T / Leu composite are the lower than unmodified PUR-T / Leu composite, which illustrates the interface compatibility is improved.

Keywords: thermoplastic polyurethane; leucine; compatibilizer; composite; hot-melt; interfacial interaction

金属设备易受气候、环境等影响而发生腐蚀,导致表面受损、性能下降^[1],可剥离膜是一种行之有效的保护措施,能够缓解甚至杜绝腐蚀现象。目前,溶剂型可剥离膜因施工方式多样等优点占据了较大的市场份额,但较高的 VOC 排放会造成资源浪费及对环境产生严重污染。热熔型可剥离膜的出现使

以上问题迎刃而解,且其固化时间短,充分利用资源,可回收利用,实现了真正的绿色环保。

^{*} 咸阳市科技计划攻关项目 (2016K02-19)

联系人:张敏,博士,教授,博士生导师,主要从事功能高分子复合材料的制备与性能研究

收稿日期:2017-07-12

热塑性聚氨酯(PUR-T)是一种具有 $-(A-B)_n-$ 结构的线型多嵌段共聚物^[2],由于热力学上不兼容的软段和硬段单元^[3-4]共存使PUR-T兼具橡胶的高弹性和塑料的加工性能^[5-6],加之良好的耐低温、耐磨等性能^[7],在涂料领域应用广泛^[8-9]。然而,纯PUR-T对金属设备的防腐蚀效果并不理想,因此需加入辅助填料进行改性。亮氨酸(Leu)是常见的氨基酸之一,在自然界可以完全自然分解,非常环保^[10-11],并且价格低廉、来源广泛^[12]。Leu中富含N原子,提供的孤对电子与Fe表面的空轨道形成配位键,吸附在Fe表面,对金属腐蚀有抑制作用。近年来,Leu在防腐蚀领域已受到了大量科研工作者的关注^[13-15]。分子模拟技术利用计算机来模拟分子的结构及行为,进而模拟分子体系中的理化性质和相互作用,辅助验证实验结果^[16]。

笔者以PUR-T作为基体材料,Leu作为防腐蚀填料,制备PUR-T/Leu复合材料。初步探讨了Leu的添加量对PUR-T/Leu复合材料拉伸性能的影响,并考察了偶联剂(KH-560)、环氧树脂(E44)的引入对PUR-T/Leu复合材料综合性能的影响。结合分子模拟技术,利用Flory-huggins参数和混合能,进一步验证了PUR-T与Leu之间的相互作用,旨在为后续开发绿色环保的防腐蚀可剥离膜提供基础数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG):PTMG1000,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):纯度为98%,上海阿拉丁试剂有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,天津福晨化学试剂厂;

Leu:分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,分析纯,河南恒协化工制品销售有限公司;

环氧树脂:E44,分析纯,无锡树脂厂。

1.2 主要仪器与设备

超导傅立叶数字化核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)仪:AVANCEF300MHz型,德国Bruker公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VECTOR-22型,德国Bruker公司;

广角X射线衍射仪(XRD):D/Max-3c型,日本Rigaku公司;

热重(TG)分析仪:TGAQ500型,美国TA公司;
万能试验拉力机:XWW系列,承德金建检测仪器有限公司;

开放式炼塑机:SK-160型,上海齐才液压机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) PUR-T的制备。

将PTMG, BDO分别置于三口烧瓶中,于80℃油浴中真空脱水2 h,将脱水后的PTMG和BDO按照质量比为6:3.5的配比加入烧杯中,室温下使用电动搅拌机搅拌均匀。将融化的0.5份MDI滴至烧杯中,继续搅拌30 min。将制得的混合物置于110℃烘箱中熟化5 h,结束反应。

(2) 复合材料的制备。

把80份PUR-T和20份Leu置于双辊开放式混炼机中预热3 min后开始塑炼,均匀包辊后,分别加入1%的KH-560和1%的E44进行混炼5~8 min,热压成型,制备KH-560和E44改性前后PUR-T/Leu复合材料。

将未改性的PUR-T/Leu复合材料(80份PUR-T,20份Leu)记为1#样品,以1#样品为基体,加入1%的KH-560改性的复合材料记为2#样品,加入1%的E44改性的复合材料为3#样品。

1.4 性能表征与测试

FTIR测试:对PUR-T的结构进行表征,将样品溶于溶剂二甲基甲酰胺(DMF)中,滴至KBr压片上成膜进行测试。扫描速率为20 cm/s,测试范围500~4000 cm^{-1} 。

$^1\text{H-NMR}$ 测试:表征PUR-T的化学结构,以氘代二甲基亚砜($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$)为溶剂,内标为四甲基硅烷(TMS)。

XRD测试:扫描范围为5°~45°,扫描速率为5°/min。

TG测试:将5~10 mg样品碾碎后放入TG分析仪的坩埚中,按照程序升温,升温速率为10℃/min, N_2 气氛,测试范围为20~600℃。

拉伸性能测试:按照GB/T 1040-2006测试,传感器的量程为500 N,拉伸速率为20 mm/min。

分子模拟:运用分子模拟软件Material Studio 7.0 (MS)对复合材料共混过程中的界面相容性进行模拟研究,计算过程中,能量采样为 1×10^5 个,COMPASS力场,温度控制器和压力控制器分别为Andersen和Berendsen,精度为精细。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 的结构表征

PUR-T 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

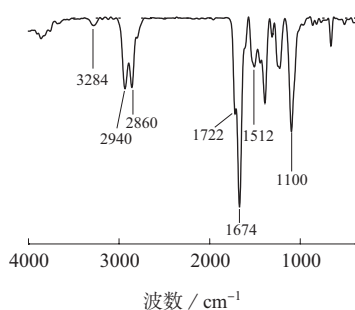


图1 PUR-T 的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出,在 3284, 1722, 1512 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸基的特征吸收峰, 3284 cm^{-1} 处是游离的 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1722 cm^{-1} 处是游离的 C=O 的吸收峰, 1512 cm^{-1} 是 N—H 变形振动吸收峰, 2940 cm^{-1} 和 2862 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 上的 C—H 的伸缩振动吸收峰。2260 cm^{-1} 处附近无吸收峰, 证明反应完全, 体系中含 $-\text{NCO}$ 。FTIR 谱图中的吸收峰证明了氨基甲酸基的存在, 通过实验成功合成了 PUR-T, 合成产物符合预期产物化学结构。

PUR-T 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示。

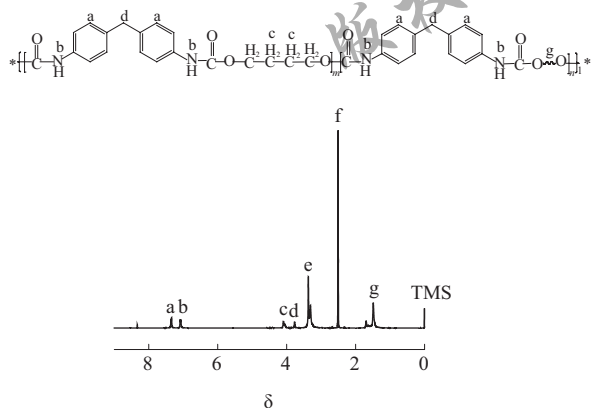


图2 PUR-T 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

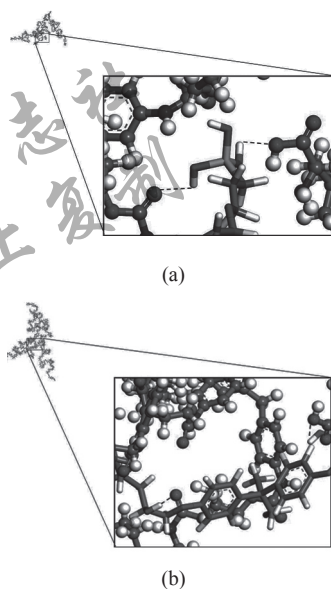
由图 2 可以看出, a 的化学位移 $\delta=7.34$ 是 $-\text{NH}$ 中 H 的位移, b 的化学位移 $\delta=7.07$ 表示聚合物中苯环上的 H, c 的化学位移 $\delta=4.09$ 表示与酯基相连的 CH_2 的 H, d 的化学位移 $\delta=3.77$ 是连接两个苯环的 CH_2 上的 H, e 的化学位移 $\delta=3.37$ 表示溶剂 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 的溶剂峰, f 的化学位移 $\delta=2.50$ 是溶剂 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 中 H_2O 的峰, g 的化学位移 $\delta=1.49$ 是不与吸电子基团 (O) 直接相连的碳原子上的 H。根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的分析结果, 可以证明合成产物符合预期产物的化

学结构。

2.2 复合材料界面作用的分子模拟

为了进一步研究 PUR-T 和 Leu 的可混合性, 运用 Material Studio 7.0 软件对 KH-560 改性 PUR-T /Leu 和 E44 改性 PUR-T /Leu 复合材料的相容性进行研究。在 NPT 正则系综中, 以 PUR-T 的低聚物为基体, Leu, KH-560 和 Leu, E44 和 Leu 为配体, 在 Blends 模块中 403K 条件下进行模拟。由于 PUR-T 与 Leu 之间界面相容性较差, 需要引入亲水性端基, 能够分别与 PUR-T 和 Leu 发生相互作用, 使得非亲水基团暴露于表面, 实现二者的相容。

KH-560 改性 PUR-T /Leu 和 E44 改性 PUR-T /Leu 复合材料的界面作用如图 3 所示。



a—KH-560 改性 PUR-T /Leu 复合材料;
b—E44 改性 TPUR-T /Leu 复合材料

图3 改性 PUR-T /Leu 复合材料的界面作用

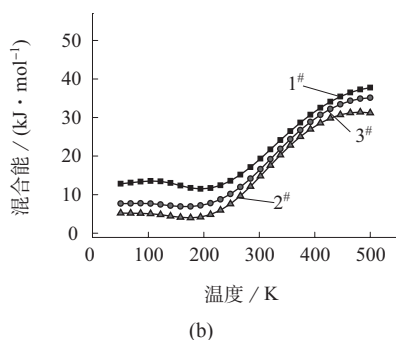
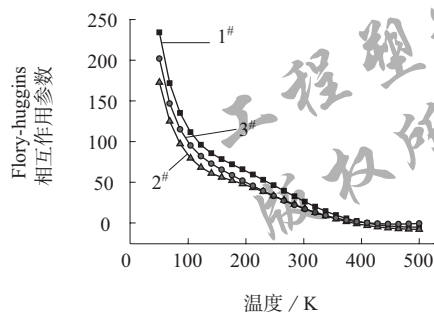
图 3 中的球棍模型分子链代表 KH-560 增容改性的 PUR-T /Leu 复合材料以及 E44 增容改性的 PUR-T /Leu 复合材料, 虚线表示 PUR-T 与 Leu 之间形成的氢键。

Leu 为非极性物质, 不能与 PUR-T 直接进行简单共混, 这是由于二者的极性差异较大导致相容性差。将 PUR-T 与 Leu 共混时, PUR-T 分子主链中含有氨基甲酸酯基 ($-\text{CONH}-$)、醚键 ($-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{COO}-$)、脲基 ($-\text{NHCONH}-$) 等基团^[17], 但是因为 Leu 属于刚性分子链, 导致 Leu 和 PUR-T 之间不易形成氢键作用。使用偶联剂 KH-560 对复合材料进行增容改性时, 亲水端发生水解后^[18], KH-560 与 Leu 之间产生了 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, 使得非

亲水性的基团暴露在表面,和 PUR-T 之间形成氢键作用,从而达到相容的目的。而 E44 中含有的—OH 也可以与 Leu 形成 $\text{H—O}\cdots\text{H—O}$, 同时与 PUR-T 形成 $\text{C=O}\cdots\text{H—O}$, 提高了二者的相容性。

相容性的实质是共混体系内各个组分之间的相互作用力,界面相互作用会直接影响到复合材料的性能,共混体系相容性的好坏可以通过共混体系的混合能和 Flory-huggins 相互作用参数进行判断,虽然不能作为充分判据,但可以对几种体系的共混能进行对比,从而初步预测体系相容性的好坏。Flory-huggins 相互作用参数可以反映材料在共混过程中相互作用能的变化情况;混合能是指溶质分子溶解在溶液中时引起的能量变化,即 PUR-T 与 Leu 或 PUR-T 与 Leu 及 KH-560、E44 共混之后能量的变化,可以判断共混体系相容性的好坏。

图 4 为 PUR-T/Leu, KH-560 改性 PUR-T/Leu 和 E44 改性 PUR-T/Leu 复合材料共混体系的 Flory-huggins 相互作用参数和混合能与温度的关系曲线,表 1 为相应的数据。



1[#]—PUR-T/Leu 复合材料; 2[#]—KH-560 改性 PUR-T/Leu 复合材料;
3[#]—E44 改性 PUR-T/Leu 复合材料
a—Flory-huggins 相互作用参数; b—混合能

图 4 复合材料的 Flory-huggins 相互作用参数和混合能与温度的关系曲线

表 1 复合材料的 Flory-huggins 相互作用参数和混合能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
混合能/(kJ·mol ⁻¹)	7.792	2.200	2.444
Flory-huggins 相互作用参数	2.325	0.656	0.729

一般来说,混合能和 Flory-huggins 相互作用参数的数值越趋近于 0,表明混合体系中各组分的混合越均匀,共混相容性越好。从图 4 和表 1 可以看出,使用 KH-560 和 E44 改性 PUR-T/Leu 复合材料之后,相比于 1[#] 复合材料,2[#],3[#] 复合材料的 Flory-huggins 相互作用参数和混合能更趋近于 0,尤其以 2[#] 复合材料的 Flory-huggins 相互作用参数和混合能最小,数值分别为 0.656 和 2.200 kJ/mol,说明 KH-560 改善 PUR-T/Leu 复合材料相容性的效果更好。进一步印证了增容剂的引入,使其与 Leu 之间形成了 $\text{H—O}\cdots\text{H—O}$, 同时还能与 PUR-T 形成 $\text{C=O}\cdots\text{H—O}$, 增强了 PUR-T 与 Leu 之间的界面结合作用,改善了二者之间的界面相容性。

2.3 增容剂对复合材料拉伸性能的影响

力学性能是材料最为重要的性能之一,是评价材料是否具有使用价值的最直接手段,在一定程度上决定了材料的应用方向和应用前景。图 5 为 PUR-T/Leu 复合材料的拉伸性能。

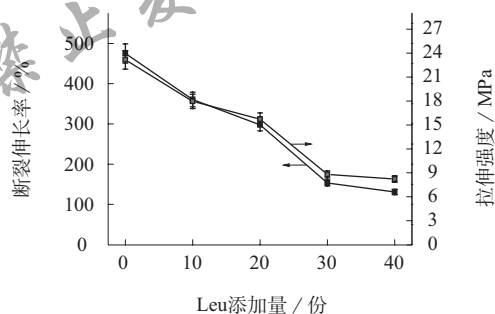


图 5 PUR-T/Leu 复合材料的拉伸性能

由图 5 可以看出,随着体系中 Leu 用量的增加, PUR-T/Leu 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度都呈逐渐降低的趋势,这一方面是因为 PUR-T 是作为体系的弹性体韧性组分而加入,对复合材料起到增韧的作用,因此随着 PUR-T 添加量减少,即 Leu 用量的增加,必然造成复合材料的拉伸性能逐渐降低。另一方面,填料 Leu 与基材 PUR-T 之间的相容性差,填料与聚合物界面之间的结合力较弱,大量填料的填充影响了复合材料的拉伸性能。因此需要加入增容剂以提高 Leu 与 PUR-T 的相容性。综合 PUR-T/Leu 复合材料的拉伸性能和使用要求,选择最优比例为 PUR-T/Leu=80/20,此时拉伸强度为 15.72 MPa,断裂伸长率为 297.71%,可满足功能性材料的使用要求。

图 6 为 KH-560 添加量与 PUR-T/Leu 复合材料拉伸性能的关系曲线。

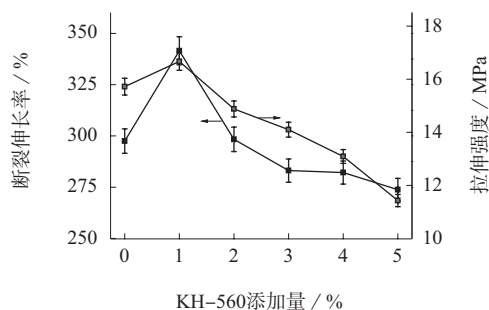


图6 KH-560添加量与PUR-T/Leu复合材料拉伸性能的关系曲线

由图6可以看出,与未改性的PUR-T/Leu复合材料相比,使用1% KH-560改性之后,复合材料的拉伸性能有明显地提高,其拉伸强度和断裂伸长率分别达到16.67 MPa和341.52%,相比于未改性复合材料的15.72 MPa和297.71%,分别提高了6.1%和14.7%。这主要是因为当采用增容剂KH-560对PUR-T/Leu复合材料进行增容时,KH-560的端基水解后,一端能够与PUR-T中大量的氨基甲酸酯形成氢键^[19],另一端与Leu中的一OH发生氢键作用,使得Leu在PUR基材中均匀分散,有效地起到了提高拉伸性能的作用。随着KH-560添加量的继续增加,过量的KH-560会在复合材料中聚集,导致Leu粉末难以形成良好的界面,分散性变差,故复合材料的拉伸性能下降。

图7为E44添加量与PUR-T/Leu复合材料拉伸性能的关系曲线。

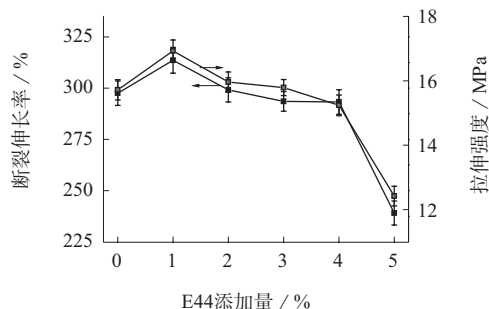


图7 E44与PUR-T/Leu复合材料力学性能的关系曲线

由图7可以看出,当E44添加量为1%时,相比于未用E44改性的复合材料,采用E44改性的PUR-T/Leu复合材料的拉伸性能有大幅度提高,此时拉伸强度为16.93 MPa,断裂伸长率为313.59%,相比于未改性复合材料的15.72 MPa,297.71%,分别提高了7.7%和5.3%。随着增容剂E44添加量的继续增加,复合材料的拉伸性能逐渐降低。增容剂E44的加入使复合材料中的PUR-T和Leu之间的相互作用增强,使得Leu在PUR-T基材中分散得更加均匀,形成相容性良好的界面层。而过多的

E44会影响界面层的相容性,故用E44改性后,随着增容剂E44添加量的增加,复合材料的拉伸性能先提高后降低。

2.4 增容剂对复合材料结晶性能的影响

PUR-T/Leu, KH-560改性PUR-T/Leu和E44改性PUR-T/Leu复合材料的XRD谱图如图8所示。

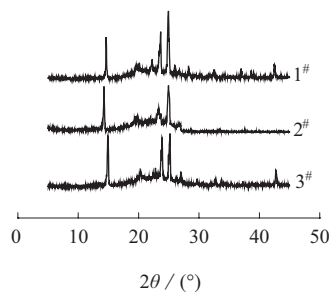


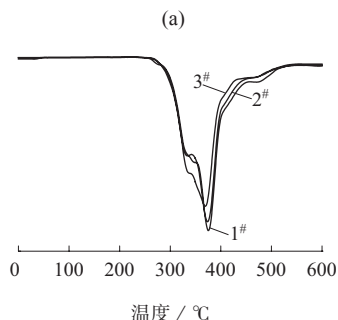
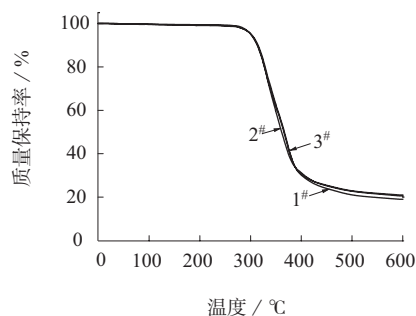
图8 PUR-T/Leu复合材料的XRD谱图

从图8可看出,三种复合材料均出现了3组较强的特征衍射尖峰,说明其中存在多种形式的结晶。其中PUR-T/Leu复合材料对应的 2θ 角为 14.59° , 23.71° 和 24.87° , KH-560改性的PUR-T/Leu复合材料对应的 2θ 角为 14.32° , 23.44° 和 24.95° , E44改性的PUR-T/Leu复合材料对应的 2θ 角为 14.86° , 23.79° 和 25.14° 。由此可知,增容改性后的复合材料与未改性的复合材料相比,衍射峰的出峰位置基本没有发生变化,但KH-560改性PUR-T/Leu复合材料和E44改性PUR-T/Leu复合材料与PUR-T/Leu复合材料相比,衍射峰的出峰强度降低,说明增容剂KH-560和E44的添加增强了PUR-T与Leu之间的界面粘结力,导致PUR-T分子链取向更加困难^[20],阻碍了其结晶,使复合材料的结晶性能下降。

2.5 增容剂对复合材料热性能的影响

通过TG曲线可以分析出材料的热稳定性和热分解情况,对于材料的应用具有非常重要的指导意义。图9示出三种复合材料的TG和DTG曲线,其相对应的TG数据列于表2。

从图9和表2可以看出,在测试温度范围内,复合材料出现2个较快的失重阶段。经过增容改性,复合材料的热稳定性均略有提高, KH-560和E44改性的复合材料的 $T_{50\%}$ 为 366°C ,较未改性的复合材料的 360°C 提高了 6°C ,说明加入增容剂改善了PUR-T与Leu之间的界面相容性,增强了填料与基材之间的相互作用力。同时,复合材料的分解温度也说明了在体系中加入增容剂后,复合材料的热稳



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图9 复合材料的TG和DTG曲线

表2 复合材料的分解温度

试样编号	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
1 [#]	295	311	360
2 [#]	301	315	366
3 [#]	300	313	366

注: $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 分别代表复合材料失重 5%、10% 和 50% 时对应的温度。

定性略有提高。

3 结论

(1) 通过一步法合成聚醚型 PUR-T, FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的结果表明, 成功合成了预期产物 PUR-T。

(2) 通过热熔共混法制备 PUR-T/Leu 复合材料, 并引入 KH-560 和 E44 对其进行增容改性。当增容剂添加量为 1% 时, 相比于未改性的复合材料, KH-560 改性复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 6.1% 和 14.7%, E44 改性复合材料分别提高 7.7% 和 5.3%。此外, 经过改性的复合材料仍具有良好的结晶性能和热稳定性。

(3) 分子模拟结果表明, PUR-T 与 Leu 之间界面相容性较差, 引入增容剂改性后, 其与 Leu 间形成了 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, 致使非亲水性基团暴露在表面, 同时与 PUR-T 中的 $\text{C}=\text{O}$ 产生氢键作用, 增强 PUR-T 与 Leu 间的界面结合。KH-560, E44 改性的 PUR-T/Leu 复合材料的混合能和 Flory-huggins 相互作用参数均小于未改性 PUR-T/Leu 复合材料, 其中 KH-560 改性 PUR-T/Leu 复合材料的最小。

参考文献

- [1] 刘宏宇, 张松. 水性可剥离涂料的制备和性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 89-92.
Liu Hongyu, Zhang Song. Preparation and properties of water-based strippable protected coating [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(1): 89-92.
- [2] Nirmala R, Jeon K S, Lim B H, et al. Preparation and characterization of copper oxide particles incorporated polyurethane composite nanofibers by electrospinning [J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9 651-9 658.
- [3] Silva J, Andrade R, Huang R, et al. Rheological behavior and structure development in thermoplastic polyurethanes under uniaxial extensional flow [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2014, 222: 96-103.
- [4] 高秀梅, 盛德鲲, 刘向东, 等. 热塑性聚氨酯/聚乙烯醇的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(11): 19-22.
Gao Xiumei, Sheng Dekun, Liu Xiangdong, et al. Properties of PUR-T/PVAL Blends [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11): 19-22.
- [5] Feng L idong, Bian Xinchao, Li Gao, et al. Compatibility, mechanical properties and stability of blends of polylactide and polyurethane based on poly(ethylene glycol)-b-polylactide copolymers by chain extension with diisocyanate [J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 125: 148-155.
- [6] Zhang Yuanyuan, Zhang Yizhen, Liu Yuan, et al. A novel surface modification of carbon fiber for high-performance thermoplastic polyurethane composites [J]. Applied Surface Science, 2016, 382: 144-154.
- [7] Nirmala R, Jeon K S, Lim B H, et al. Preparation and characterization of copper oxide particles incorporated polyurethane composite nanofibers by electrospinning [J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9 651-9 658.
- [8] Qu Rongjun, Gao Jingjing, Tang Bo, et al. Preparation and property of polyurethane/nanosilver complex fibers [J]. Applied Surface Science, 2014, 294(3): 81-88.
- [9] Chen Xilei, Ma Cuiyong, Jiao Chuanmei. Enhancement of flame-retardant performance of thermoplastic polyurethane with the incorporation of aluminum hypophosphite and iron-graphene [J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 129: 275-285.
- [10] 钱建华, 张思倩, 刘琳. 五种氨基酸在 HCl 溶液中对铜的缓蚀作用 [J]. 化学通报, 2014, 77(2): 170-173.
Qian Jianhua, Zhang Siqian, Liu Lin. The corrosion inhibition action of five amino acid compounds on copper in HCl solution [J]. Chemistry, 2014, 77(2): 170-173.
- [11] 郭学辉, 王康, 胡百顺, 等. 氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 63-66.
Guo Xuehui, Wang Kang, Hu Baishun, et al. The corrosion inhibition action of five amino acid compounds on copper in HCl solution [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(1): 63-66.

- [12] 石文艳, 仓辉, 夏媛, 等. 5种氨基酸缓蚀机理的量子化学及分子动力学研究[J]. 盐城工学院学报: 自然科学版, 2011, 24(2): 25-30.
Shi Wenyan, Cang Hui, Xia Yuan, et al. Quantum chemical and molecular dynamics studies on the corrosion inhibition mechanism of five kinds of amino acids[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology: Natural Science Edition, 2011, 24(2): 25-30.
- [13] Gece G, Bilgiç S. A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3435-3443.
- [14] 陈武, 郝敬丽, 王大勇, 等. 酸化介质中几种氨基酸的缓蚀性能及缓蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 390-393.
Chen Wu, Hao Jingli, Wang Dayong, et al. Inhibition performance and mechanism of several amino acids in acidic media[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(5): 390-393.
- [15] Sabirneeza A A F, Subhashini S, Rajalakshmi R. Water soluble conducting polymer composite of polyvinyl alcohol and leucine: An effective acid corrosion inhibitor for mild steel[J]. Materials & Corrosion, 2013, 64(1): 74-82.
- [16] 魏庆华, 汪焰恩, 杨明明, 等. HA/PLA 复合材料界面相互作用及其力学性能的 MD 模拟[J]. 功能材料, 2013, 44(21): 3089-3093.
Wei Qinghua, Wang Yanen, Yang Mingming, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical properties and surface interaction for HA/PLA[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3089-3093.
- [17] 闫飞, 张敏, 张璐, 等. 聚偏氟乙烯/聚醚型热塑性聚氨酯弹性体共混物的相互作用及增容机理[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(5): 888-895.
Yan Fei, Zhang Min, Zhang Lu, et al. Interfacial interaction and compatibilizing mechanism of PVDF/TPU blends[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(5): 888-895.
- [18] 宋洁, 延小雨, 张敏, 等. PBS/天然虎杖提取物复合材料的界面作用及其性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8): 13-17.
Song Jie, Yan Xiaoyu, Zhang Min, et al. Interfacial interaction of PBS/natural polygonum cuspidatum sieb. et zucc extracts composite and its performances[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8): 13-17.
- [19] 张敏, 闫飞, 张璐, 等. 增容剂对 PVDF/PUR-T 复合材料的性能影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4): 102-106.
Zhang Min, Yan Fei, Zhang Lu, et al. Influence of compatilizer on properties of PVDF/PUR-T composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4): 102-106.
- [20] 徐阳, 陈漫, 陈晓浪, 等. 表面改性对可膨胀石墨填充 PP/TPU 复合材料的结晶行为, 燃烧与力学性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2086-2089.
Xu Yang, Chen Man, Chen Xiaolang, et al. Effect of surface modification on crystallization behavior, flammability and mechanical properties of PP/TPU filled with expandable graphite composites[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(2): 2086-2089.

欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>