

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.004

丙烯酸酯接枝改性天然橡胶增韧聚乳酸^{*}

张春梅¹, 翟天亮², 罗勇悦³

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 贵州省建材产品质量监督检验院, 贵阳 550000;

3. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东湛江 524001)

摘要: 通过在天然橡胶 (NR) 分子链上接枝甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA), 制备了三种丙烯酸酯接枝改性 NR: NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA)。采用核磁共振氢谱对三种接枝物进行了化学结构鉴定。将接枝改性后的 NR 和未改性的 NR 与 PLA 采用哈克密炼机熔融共混, 分别制备了 PLA/NR, PLA/NR-g-PMMA, PLA/NR-g-PBA 和 PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 共混物, 研究了接枝改性 NR 和未改性 NR 含量对共混物力学性能和热性能的影响。各共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度均随接枝改性 NR 和未改性 NR 含量的增加而降低, 断裂伸长率和缺口冲击强度随接枝改性 NR 和未改性 NR 含量的增加而提高。其中, PLA/NR-g-PBA 共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度比其它共混物提高的幅度大, 当 NR-g-PBA 的质量分数为 5% 时, PLA/NR-g-PBA 共混物的断裂伸长率达到 78%, 缺口冲击强度为 5.2 kJ/m², 而纯 PLA 的断裂伸长率仅为 7.7%, 缺口冲击强度为 2.5 kJ/m², 说明 NR 接枝分子柔顺性较高的 BA 更有利于促进其与 PLA 共混物的韧性提高。热分析结果表明, PLA/NR-g-PBA 共混物的热稳定性相比于纯 PLA 也有所提高。

关键词: 聚乳酸; 天然橡胶; 接枝改性; 丙烯酸酯; 增韧

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0019-05

Toughening of Polylactide with Acrylate Grafting Modified Natural Rubber

Zhang Chunmei¹, Zhai Tianliang², Luo Yongyue³

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Guizhou Building Material Quality Supervision Testing Center, Guiyang 550000, China;

3. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: By grafting of natural rubber (NR) with methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA), three kinds of acrylate grafting modified NR: NR-g-PMMA, NR-g-PBA and NR-g-(PMMA, PBA) were prepared. The chemical structures were characterized by hydrogen nuclear magnetic spectra. Polylactide (PLA)/NR, PLA/NR-g-PMMA, PLA/NR-g-PBA and PLA/NR-g-(PMMA, PBA) blends were prepared by melt blending grafting modified NR and unmodified NR with PLA respectively in a Haake internal melt mixer. The mechanical and thermal properties of the blends were investigated as a function of grafting modified NR and unmodified NR content. The tensile modulus of elasticity and tensile strength of the blends decrease with the increase of grafting modified NR and unmodified NR content, but the elongation at break and notched impact strength increase. Among them, the PLA/NR-g-PBA blend shows a higher increasing range in elongation at break and notched impact strength than other blends, when 5% NR-g-PBA is introduced, the elongation at break and notched impact strength of PLA/NR-g-PBA blend is 78% and 5.2 kJ/m², however, pure PLA shows a 7.7% of elongation at break and 2.5 kJ/m² of notched impact strength, respectively. Which indicating that by grafting of NR with a flexible polymer like PBA is more beneficial to promoting the toughness of the blend with PLA. The thermal analysis results show that the thermal stability of PLA/NR-g-PBA blend is also improved compared to that of pure PLA.

Keywords: polylactide; natural rubber; grafting modification; acrylate; toughening

聚乳酸 (PLA) 是一种人工合成的热塑性脂肪族聚酯, 其合成单体来源于可再生资源, 制品可完全降解为水和二氧化碳, 因此 PLA 被誉为“绿色塑料”, 是我国近年来大力推广应用的环境友好高分子材料^[1]。然而, 与传统的聚烯烃、聚酯、聚酰胺等材

料相比, PLA 性脆, 耐冲击性差, 热变形温度较低,

^{*} 贵州省普通高等学校科技拔尖人才支持计划 (黔教合 KY 字 [2016]089), 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2015]2006 号), 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2016QK041)

联系人: 罗勇悦, 男, 博士, 研究员, 主要从事复合材料研究

收稿日期: 2017-08-19

目前广泛应用于生物医用领域和对材料性能要求较低的一般日化品制造,其在工程塑料领域的推广应用受到限制^[2]。针对 PLA 脆性的问题,研究者采取了各种手段尝试提高其韧性。其中,将 PLA 与其它增塑剂或者聚合物共混以提高 PLA 的韧性,是研究得最多并且最有效的方法^[3]。

天然橡胶 (NR) 来源于橡胶树中提取出的胶乳,具有优异的韧性、生物相容性和生物降解性^[4],其主要成分中 91%~94% 的为聚异戊二烯。由于其资源可再生和生物质来源的特性,被认为是增韧 PLA 的理想高分子材料^[5-6]。但是, NR 和 PLA 的极性和分子量差别很大,二者界面结合力很弱。为了提高 PLA 与 NR 的相容性,研究者们制备了一系列 NR 接枝改性物、PLA 接枝改性物、PLA 和 NR 的共聚物以及 NR 的低分子量降解物等作为 PLA/NR 共混物的增容剂^[7]。此外还有引入小分子增塑剂^[8],采用交联剂引发体系形成共连续相^[9],利用接枝反应性单体引发共混体系原位动态硫化^[10]等方法。这些方法在一定程度上提高了 PLA 和 NR 的相容性,使 NR 更有效地对 PLA 进行增韧,为制备性能优异的 PLA/NR 共混物提供了许多新思路。笔者课题组在 NR 增韧改性 PLA 方面也做了大量的研究工作。其中,由于将 NR 环氧化^[11]和引发 PLA/NR 共混体系交联^[12]将引发 NR 一定程度的交联,对 PLA 的增韧效果相对较差;丙烯酸丁酯接枝 NR^[13]和对 NR 进行预热剪切增韧^[14]的效果较好,预热剪切 NR 能显著提高 PLA 的拉伸韧性,而对 PLA 的冲击性能影响不大。

前期研究表明,将 NR 接枝丙烯酸丁酯,对 PLA 有较好的增韧效果。为更好地实现 NR 对 PLA 的增韧改性,笔者制备了三种丙烯酸酯接枝改性 NR: 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 接枝 NR (NR-g-PMMA), 丙烯酸丁酯 (BA) 接枝 NR (NR-g-PBA) 和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯接枝 NR (NR-g-(PMMA, PBA)), 将它们分别与 PLA 熔融共混,研究不同丙烯酸酯接枝改性的 NR 对 PLA 性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 2002D, 数均分子量为 1.2×10^5 g/mol, 美国 Nature Works LLC 公司;

天然胶乳: 固含量为 60%, 农业部热带作物产品加工重点实验室;

MMA, BA 及异丙醇、十二烷基硫酸钠 (SDS)

和过硫酸钾 (KPS): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂;

氢氧化钾 (KOH): 分析纯, 成都长联化工试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

Haake 密炼机: Rheomix OS 型, Thermo Fisher Scientific 公司;

Haake 微型注塑机: Minijet 型, Thermo Fisher Scientific 公司;

核磁共振 (NMR) 波谱仪: ARX600 型, 瑞士 Bruker 公司;

万能材料试验机: 4302 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: XJJV-50, 承德市科承试验机有限公司;

热失重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 型, Netzsch 公司。

1.3 丙烯酸酯接枝改性 NR 的制备

将天然胶乳 100 份装入 500 mL 四颈瓶中, 搅拌过程中加入 0.25 份 KOH (占天然橡胶干重的 0.25%) 作缓冲液和 1 份 SDS 作乳化剂, 室温下通氩气 15 min, 以除去空气中的氧气, 再加 10 份异丙醇作稳定剂, 搅拌 15 min 后逐滴滴加 100 份丙烯酸酯单体 (100 份 MMA, 或 100 份 BA, 或 50 份 MMA 和 50 份 BA), 约 30 min 滴完, 等待 1 h, 使乳胶粒子充分溶胀, 然后加入引发剂 KPS, 将溶液升温到 60℃, 持续搅拌反应 8 h。反应结束后, 取少量接枝聚合物的乳液, 通过称重法计算单体的转化率。剩余的乳液倒入培养皿中, 先在室温下干燥, 然后再转入 60℃ 烘箱中真空干燥 24 h, 以除去残余的单体和水分。将干燥后的产物再于蒸馏水中充分浸泡, 除去水溶性的杂质, 再于 60℃ 烘箱中真空干燥直到质量恒定, 最后得到接枝改性的 NR, 即 NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA)。

1.4 共混物的制备

共混物采用 Haake 密炼机进行熔融共混制备。称取 NR, NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 分别占 PLA 质量分数的 1%, 3%, 5% 和 10%, 设定转子转速为 60 r/min, 于 170℃ 下密炼 10 min, 趁热将共混物剪成颗粒以备注塑时使用。采用 Haake 微型注塑机对各共混物进行注塑成型。注塑得到的哑铃形样条中间细杆尺寸为: 厚 2 mm、宽 4 mm、长 25 mm, 用于拉伸性能测试; 矩形样条尺寸为: 厚 4 mm、宽 10 mm、长 80 mm, 用

于缺口冲击性能测试。纯 PLA 也经同样的条件密炼再注塑成样条。

1.5 测试与表征

(1) 核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 测试。

NR, NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 的 ^1H -NMR 结构采用 NMR 波谱仪分析测试。质子共振频率为 600 MHz, 以氘代氯仿作溶剂使橡胶溶胀, 以四甲基硅烷作内标。

(2) 力学性能测试。

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 5 mm/min, 每组测试五根样条, 取平均值。

缺口冲击强度按照 GB/T 1043-2008 测试, 每组测试 5 根样条, 取平均值。

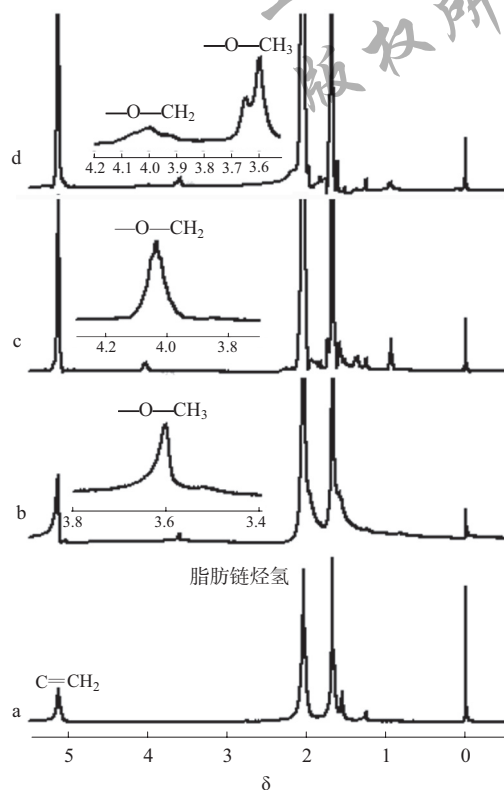
(3) 热稳定性测试。

称取样品约 10 mg, 在氮气气氛下以 10 $^{\circ}\text{C}$ / min 的升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升至 600 $^{\circ}\text{C}$, 用 TG 分析仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯接枝改性 NR 的化学结构分析

图 1 为将 NR, NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 分别溶胀在 CDCl_3 中测得的 ^1H -NMR 谱图。

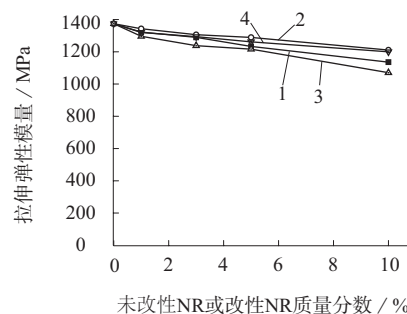


a—未改性 NR ; b—NR-g-PMMA ; c—NR-g-PBA ; d—NR-g-(PMMA, PBA)

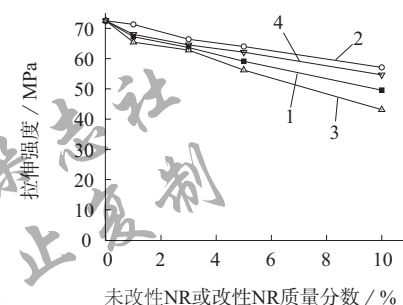
图 1 未改性 NR 及改性 NR 的 ^1H -NMR 谱图

2.2 力学性能分析

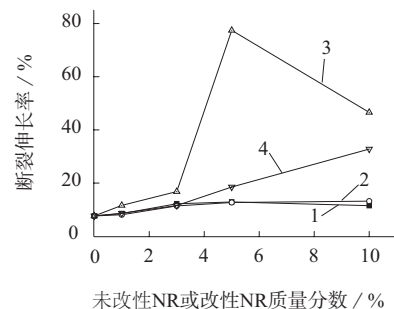
图 2 是共混物 PLA/NR, PLA/NR-g-PMMA, PLA/NR-g-PBA 和 PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 的拉伸性能与未改性 NR 或改性 NR 含量的关系曲线。



(a)



(b)



(c)

1—PLA/NR ; 2—PLA/NR-g-PMMA ; 3—PLA/NR-g-PBA ;
4—PLA/NR-g-(PMMA, PBA)

a—拉伸弹性模量; b—拉伸强度; c—断裂伸长率

图 2 共混物的拉伸性能与未改性 NR 或改性 NR 含量的关系曲线

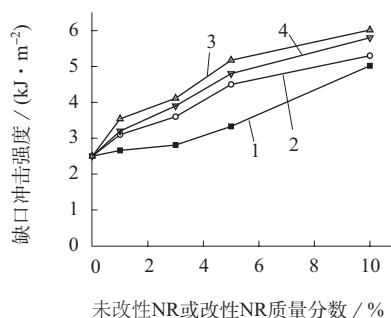
从图 2a、图 2b 可以看出, 将未接枝改性的 NR 或接枝改性后的 NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 分别与 PLA 共混后, 各共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度均会有所下降, 并且随 NR 或改性 NR 含量的增加而进一步降低。但是可以看到, 各共混物拉伸弹性模量和拉伸强度的降低幅度不一样。接枝了 MMA 的 NR (NR-g-PMMA) 与 PLA 的共混物 PLA/NR-g-PMMA, 其拉伸弹性模量和拉伸强度降低的幅度最小, 而接枝

了 BA 的 NR (NR-g-PBA) 与 PLA 的共混物 PLA/NR-g-PBA, 其拉伸弹性模量和拉伸强度降低的幅度最大。纯 PLA 的拉伸弹性模量和拉伸强度分别为 1373.9 MPa 和 72.5 MPa, 添加质量分数 10% 的 NR-g-PMMA 的 PLA/NR-g-PMMA 共混物, 其拉伸弹性模量和拉伸强度分别降低到 1211.0 MPa 和 57.1 MPa, 降低幅度分别为 12% 和 21%; 添加质量分数 10% 的 NR-g-PBA 的 PLA/NR-g-PBA 共混物, 其拉伸弹性模量和拉伸强度分别降低到 1070.5 MPa 和 43.1 MPa, 降低幅度分别达到 22% 和 41%。这与 NR 上接枝的 PMMA 和 PBA 的分子结构有关, PMMA 分子结构极性大, 分子链呈刚性, 而 PBA 分子结构中有较长的亚甲基链, 分子链柔顺性好。因此, PLA/NR-g-PMMA 共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度较 PLA/NR-g-PBA 共混物的高。而未改性的 NR 和同时接枝了 MMA 和 BA 的 NR [NR-g-(PMMA, PBA)] 分别与 PLA 的共混物 PLA/NR 和 PLA/NR-g-(PMMA, PBA), 其拉伸弹性模量和拉伸强度降低幅度居中, 当添加质量分数 10% 的未改性 NR 或 NR-g-(PMMA, PBA) 时, PLA/NR 共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度分别降低了 17% 和 32%, PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度分别降低了 13% 和 25%。

从图 2c 可以看到, 将未接枝改性的 NR 或接枝改性后的 NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 分别与 PLA 共混后, 各共混物的断裂伸长率均较纯 PLA 有所提高。在未接枝改性 NR 或接枝改性后的 NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 质量分数相同的情况下, PLA/NR-g-PBA 共混物的断裂伸长率比其它共混物提高幅度大。特别是当 NR-g-PBA 的质量分数为 5% 时, 共混物的断裂伸长率达到 78%, 而纯 PLA 的断裂伸长率仅为 7.7%, 相对于纯 PLA 有较大幅度的提高。而未改性的 NR 和接枝了 MMA 的 NR (NR-g-PMMA) 分别与 PLA 的共混物 PLA/NR 和 PLA/NR-g-PMMA, 其断裂伸长率提高得并不明显, 当未接枝改性 NR 或 NR-g-PMMA 质量分数为 5% 时, PLA/NR 和 PLA/NR-g-PMMA 共混物的断裂伸长率分别为 12.9% 和 12.7%, 说明未改性的 NR 与 PLA 的相容性较差, 不足以提高 PLA 的拉伸韧性, 而 NR 接枝 MMA (NR-g-PMMA) 后, 由于 MMA 分子结构的刚性, 对共混物的韧性也不利。只有接枝了具有一定分子柔顺性的 BA 的 NR (NR-g-PBA)

才能有效提高与 PLA 的相容性和 PLA 的柔韧性。

图 3 是共混物 PLA/NR, PLA/NR-g-PMMA, PLA/NR-g-PBA 和 PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 的缺口冲击强度与未改性 NR 或改性 NR 含量的关系曲线。



1—PLA/NR ; 2—PLA/NR-g-PMMA ; 3—PLA/NR-g-PBA ;
4—PLA/NR-g-(PMMA, PBA)

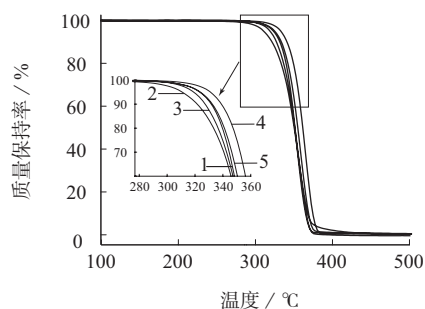
图 3 共混物的缺口冲击强度与未改性 NR 或改性 NR 含量的关系曲线

从图 3 可知, 各共混物的缺口冲击强度均比纯 PLA 的高, 并且随未改性 NR 或改性 NR 含量的增加而逐步提高。但各共混物的缺口冲击强度的提升幅度不一样, PLA/NR-g-PBA 共混物的缺口冲击强度提升幅度最大。纯 PLA 的缺口冲击强度为 2.5 kJ/m², 添加质量分数 5% 的 NR-g-PBA 后, PLA/NR-g-PBA 共混物的缺口冲击强度提高到 5.2 kJ/m², 当添加质量分数为 10% 时, 共混物的缺口冲击强度进一步提高到 6.0 kJ/m²。而 PLA/NR 共混物的缺口冲击强度提升幅度最小, 当添加质量分数 10% 的 NR 时, 缺口冲击强度为 5.0 kJ/m²。在未改性 NR 或改性 NR 含量相同的情况下, 各共混物的缺口冲击强度值大小顺序为: PLA/NR-g-PBA 共混物 > PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 共混物 > PLA/NR-g-PMMA 共混物 > PLA/NR 共混物, 说明接枝改性后的 NR 与 PLA 的相容性更好, 能更有效地提高 PLA 的冲击韧性, 而 NR 接枝分子链柔顺性较高的 PBA (NR-g-PBA) 则比接枝分子链较刚性的 PMMA (NR-g-PMMA) 更有利于促进其与 PLA 的共混物的冲击韧性提高。

2.3 热稳定性分析

图 4 是纯 PLA 以及添加质量分数 5% 的 NR, NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 的共混物 PLA/NR, PLA/NR-g-PMMA, PLA/NR-g-PBA 和 PLA/NR-g-(PMMA, PBA) 的 TG 分析曲线, 各样品的初始分解温度, 分解最快温度和终

止分解温度数据列于表 1。



1—纯 PLA ; 2—PLA / NR ; 3—PLA / NR-g-PMMA ;
4—PLA / NR-g-PBA ; 5—PLA / NR-g-(PMMA, PBA)

图 4 纯 PLA 及共混物的 TG 曲线

表 1 纯 PLA 及共混物的 TG 数据

样品	初始分解温度 / °C	分解最快温度 / °C	终止分解温度 / °C
纯 PLA	330.9	354.4	367.8
PLA / NR 共混物	324.1	350.5	365.1
PLA / NR-g-PMMA 共混物	327.6	352.8	367.1
PLA / NR-g-PBA 共混物	338.7	364.0	377.7
PLA / NR-g-(PMMA, PBA) 共混物	331.4	358.0	370.9

从图 4 和表 1 可以看到,所有的样品均只出现一个失重区间。纯 PLA 的热分解发生在 330.9 ~ 367.8 °C 之间,未改性 NR 的引入使 PLA / NR 共混物的初始分解温度和终止分解温度分别降到 324.1 °C 和 365.1 °C。然而,BA 接枝改性的 NR (NR-g-PBA) 与 PLA 共混后,PLA / NR-g-PBA 的初始分解温度和终止分解温度没有降低,其初始分解温度和终止分解温度分别为 338.7 °C 和 377.7 °C,热稳定性反而有所提高。MMA 接枝改性的 NR 与 PLA 共混后,PLA / NR-g-PMMA 共混物的分解温度相对于纯 PLA 略微下降,初始分解温度和终止分解温度分别降低到 327.6 °C 和 367.1 °C。同时接枝了 MMA 和 BA 的 NR 与 PLA 共混后,PLA / NR-g-(PMMA, PBA) 共混物的初始分解温度和终止分解温度与 PLA 差不多。综上所述,未改性 NR 和经 MMA 接枝改性的 NR (NR-g-PMMA) 会降低 PLA 的热稳定性,但是经 BA 接枝改性的 NR (NR-g-PBA) 有利于提高 PLA 的热稳定性。

3 结论

制备了 NR-g-PMMA, NR-g-PBA 和 NR-g-(PMMA, PBA) 三种丙烯酸酯接枝改性 NR。将接枝改性后的 NR 分别与 PLA 熔融共混得到增韧型 PLA 共混物。¹H-NMR 测试表明,丙烯酸酯单体均成功地接枝到了 NR 分子链上。改性 NR 的引入使得 PLA 的拉伸弹性模量和拉伸强度降低,但是断裂

伸长率和缺口冲击强度相应提高。相比于未改性的 NR,加入接枝改性后的 NR 使得共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度提高幅度更大,其中以接枝 BA 的 NR (NR-g-PBA) 使共混物的韧性提高最多。纯 PLA 的断裂伸长率和缺口冲击强度分别为 7.7% 和 2.5 kJ/m²,而添加质量分数 5% 的 NR-g-PBA 后,PLA / NR-g-PBA 共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度分别提高到 78% 和 5.2 kJ/m²。说明在 NR 分子链上接枝分子柔顺性较高的分子更有利于提高其与 PLA 的共混物的韧性。未改性 NR 和经 MMA 接枝改性的 NR (NR-g-PMMA) 会降低 PLA 的热稳定性,但是经 BA 接枝改性的 NR (NR-g-PBA) 有利于提高 PLA 的热稳定性。

参考文献

- [1] Wang Xiongfei, Zhang Zhixing, Li Jiale, et al. Largely improved fracture toughness of an immiscible poly(L-lactide) / ethylene-co-vinyl acetate blend achieved by adding carbon nanotubes[J]. RSC Advances, 2015, 5(85):69 522–69 533.
- [2] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338–356.
- [3] Ock H G, Ahn K H, Lee S J, et al. Characterization of compatibilizing effect of organoclay in poly(lactic acid) and natural rubber blends by FT-rheology[J]. Macromolecules, 2016, 49(7):2 832–2 842.
- [4] O H G, Kim D H, Ahn K H, et al. Effect of organoclay as a compatibilizer in poly(lactic acid) and natural rubber blends[J]. European Polymer Journal, 2016, 76:216–227.
- [5] Suksut B, Deeprasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of poly(lactic acid) and its blend with natural rubber[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(1):288–296.
- [6] Bitinis N, Verdejo R, Cassagnau P, et al. Structure and properties of polylactide / natural rubber blends[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3):823–831.
- [7] Rosli N A, Ahmad I, Anuar F H, et al. Mechanical and thermal properties of natural rubber-modified poly(lactic acid) compatibilized with telechelic liquid natural rubber[J]. Polymer Testing, 2016, 54:196–202.
- [8] Tanrattanakul V, Bunkaew P. Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(6):387–396.
- [9] Chen Yukun, Yuan Daosheng, Xu Chuanhui. Dynamically vulcanized biobased polylactide / natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6):3 811–3 816.

(下转第 39 页)

备的PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的渗流阈值为3.7%,相比于PE-HD/CB导电复合材料的渗流阈值4.0%有所降低,对应的室温体积电阻率分别为 $1.49 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 和 $1.35 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 。

(3) 测试了两种导电复合材料的电阻率-温度特性,结果表明,PE-HD/CB导电复合材料的PTC强度为0.26,PE-HD/CB/OMMT导电复合材料的PTC强度为0.79,后者有所提高,但二者的PTC强度均不大。

参考文献

- [1] Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, et al. Double percolation effect on the electrical-conductivity of conductive particles filled polymer blends[J]. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270(2):134-139.
- [2] 冯玄圣,季铁正,张教强,等. 溶液法制备的CB/HDPE/UHMWPE复合材料的导电性能[J]. *塑料工业*, 2016(2):101-103, 117.
Feng Xuansheng, Ji Tiezheng, Zhang Jiaoqiang, et al. The electrical properties of CB/HDPE/UHMWPE composites prepared by ultrasonic solution dispersion[J]. *China Plastics Industry*, 2016(2):101-103, 117.
- [3] 张贻川,代坤,陈研慧,等. CB在两相高分子导电高分子材料中选择性分布研究进展[J]. *塑料科技*, 2008, 36(9):84-89.
Zhang Yichuan, Dai Kun, Chen Yanhui, et al. Research progress on selective distribution of carbon black in two-phase conductive polymer composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2008, 36(9):84-89.
- [4] Sumita M, Sakata K, Asai S, et al. Dispersion of fillers and the electrical-conductivity of polymer blends filled with carbon-black[J]. *Polymer Bulletin*, 1991, 25(2):265-271.
- [5] Al-Saleh M H. Carbon nanotube-filled polypropylene/polyethylene blends:compatibilization and electrical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(4):975-987.
- [6] Yan Dingxiang, Huang Huadong, Gao Jiefeng, et al. A conductive carbon nanotube-polymer composite based on a co-continuous blend[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B:Physics*, 2013, 52(1):167-177.
- [7] Lonjon A, Demont P, Dantras E, et al. Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(15):1 859-1 862.
- [8] Nguyen L, Mighri F, Deyrail Y, et al. Conductive materials for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates made from PVDF, PET and co-continuous PVDF/PET filled with carbon additives[J]. *Fuel Cells*, 2010, 10(6):938-948.
- [9] Pang Huan, Chen Tao, Zhang Gangming, et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(20):2 226-2 229.
- [10] Cui Lili, Lu Xiaofeng, Chao Danming, et al. Graphene-based composite materials with high dielectric permittivity via an in situ reduction method[J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2011, 208(2):459-461.
- [11] Mao Cui, Zhu Yutian, Jiang Wei. Design of electrical conductive composites:tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10):5 281-5 286.
- [12] Pang Huan, Piao Yingying, Cui Chenghua, et al. Preparation and performance of segregated polymer composites with hybrid fillers of octadecylamine functionalized graphene and carbon nanotubes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(11):1-8.
- [13] Sabzi M, Jiang Long, Liu Fei, et al. Graphene nanoplatelets as poly(lactic acid) modifier:linear rheological behavior and electrical conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(28):8 253-8 261.
- [14] Mutlay I, Tudoran L B. Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites:theory and experiment[J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2014, 22(5):413-433.
- [15] Via M D, King J A, Keith J M, et al. Electrical conductivity modeling of carbon black/polycarbonate, carbon nanotube/polycarbonate and exfoliated graphite nanoplatelet/polycarbonate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1):182-189.
- [16] Wang Liang, Bai Yang, Lu Xuefei, et al. Ultra-low percolation threshold in ferrite-metal cofired ceramics brings both high permeability and high permittivity[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(5):7 580-7 580.

(上接第23页)

- [10] Wu Ningjing, Zhang Hong, Fu Guoliang. Super-tough poly(lactide) thermoplastic vulcanizates based on modified natural rubber[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1):78-84.
- [11] Zhang Chunmei, Wang Weiwei, Huang Yun, et al. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber[J]. *Materials & Design*, 2013, 45:198-205.
- [12] Huang Yun, Zhang Chunmei, Pan Yonghao, et al. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(2):375-387.
- [13] Zhang Chunmei, Man Changzhen, Pan Yonghao, et al. Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate)[J]. *Polymer International*, 2011, 60(10):1 548-1 555.
- [14] Zhang Chunmei, Huang Yun, Luo Chunhui, et al. Enhanced ductility of polylactide materials:Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(4):doi:https://doi.org/10.1007/s10965-013-0121-9.