

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.022

加工方式对 PP/EAA/LDH 复合材料性能影响

杨红艳^{1,2}, 杨珊^{1,2}, 王伟^{1,2}

(1. 贵州工程应用技术学院贵州省煤化工工程 2011 协同创新中心, 贵州毕节 551700 ;

2. 贵州省典型高原湿地保护与修复重点实验室, 贵州毕节 551700)

摘要: 进行了聚丙烯 (PP)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 及水滑石 (LDH) 复合材料改性一体化研究, 并研究了一次熔融挤出加工法和二次熔融挤出加工法对 PP 复合材料性能的影响。X 射线多晶衍射、透射电子显微镜分析表明: 两种加工方法制备的复合材料中 EAA 均插层和剥离了 LDH, 改善了 LDH 在 PP 基体中分散性, 并且一次挤出加工效果优于二次挤出加工效果; 热失重分析表明, 两种加工方式均提高了复合材料的热稳定性; 静态力学性能测试表明: 一次挤出加工制备的复合材料 PP1 的拉伸强度、拉伸弹性模量和缺口冲击强度均高于二次挤出加工制备的复合材料 PP2。实验表明一次熔融挤出加工方法对复合材料中 LDH 插层和剥离效果以及 LDH 在 PP 基体中分散效果优于二次熔融挤出加工。

关键词: 聚丙烯; 水滑石; 熔融挤出; 剥离; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0115-04

Effect of Processing Method on Properties of PP/EAA/LDH Composites

Yang Hongyan^{1,2}, Yang Shan^{1,2}, Wang Wei^{1,2}

(1. Guizhou University of Engineering Science, The coal chemical engineering 2011 Collaborative Innovation Center of Guizhou province, Bijie 551700, China ; 2. Plateau Wetland Conservation and Restoration Key Laboratory of Guizhou Province, Bijie 551700, China)

Abstract : The modification of polypropylene (PP), ethylene-acrylic acid copolymer (EAA) and hydrotalcite (LDH) composites were studied, and the effects of one-step melt extrusion and two-step melt extrusion processes on the properties of PP composites were studied. X-ray polycrystalline diffraction and transmission electron microscopy analysis show that EAA intercalate and strip LDH, which improve the dispersion of LDH in the polypropylene matrix, and the effect of one extrusion processing is better than that of two extrusion processing. Thermogravimetry analysis show that the thermal stability of the composites is improved by the two processing methods. The results of static mechanical properties test show that the tensile strength, elastic modulus and impact strength of PP1 composite prepared by one extrusion are higher than those of PP2 composite prepared by two extrusion. The results show that the intercalation and stripping effect of LDH in the composites and the dispersion effect of LDH in the polypropylene matrix are better than that of the second melt extrusion process.

Keywords : polypropylene ; hydrotalcite ; melt extrusion ; exfoliation ; mechanical property

聚合物基纳米复合材料是指分散相尺寸至少有一维方向尺寸小于 100 nm 的复合材料^[1-2]。目前, 有不少利用镁铝碳酸根型水滑石 (LDH)、类水滑石 (LDHs) 与聚合物制备的聚合物基复合材料的商业化产品, 但是由于非极性的聚烯烃与极性高的 LDH

之间的相容性差, 两者之间形成的界面强度较弱, LDH 易发生团聚现象, 所以在加工前需要对 LDH 进行改性, 改善其与高聚体的相容性^[3-11]。目前研究比较多的是采用有机物改性 LDH, 但是大量有机分子存在会降低 LDH 使用价值^[12-14]。笔者采用乙

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2017]299), 贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2020] 159)

通信作者: 杨红艳, 硕士研究生, 主要从事聚合物改性及其应用研究 E-mail : hongyang@163.com

收稿日期: 2021-01-26

引用格式: 杨红艳, 杨珊, 王伟. 加工方式对 PP/EAA/LDH 复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):115-118, 126.

Yang Hongyan, Yang Shan, Wang Wei. Effect of processing method on properties of PP/EAA/LDH composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):115-118, 126.

烯-丙烯酸共聚物(EAA)代替传统有机改性剂对LDH进行改性,并实现了聚丙烯(PP)、EAA、LDH复合材料的合成与改性一体化工艺^[15]。并研究了一次熔融挤出加工法、二次熔融挤出加工法(先熔融挤出制备EAA/LDH母粒,再将母粒与PP熔融挤出制备PP/EAA/LDH复合材料)对复合材料的热稳定性和力学性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚PP:EPS30R,熔体流动速率为1.2 g/(10 min),密度为0.905 g/cm³,新疆独山子石化有限公司;

LDH:表面未改性,平均粒径小于2 μm,分子式[Mg_{0.68}Al_{0.32}(OH)₂](CO₃)0.16·0.7 H₂O,湖北襄樊市油建化工有限公司;

EAA:AA含量为9.7%,熔体流动速率为5 g/(10 min),美国陶氏化学公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆混炼挤出机:TE-40型,南京瑞亚高聚物制品有限公司;

注塑成型机:CJ-80型,震德塑料机械有限公司;

缺口制样机:QYJ1251型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B型,深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机:WdW-10C型,上海华龙测试仪器公司;

X射线多晶衍射(XRD)仪:X'Pert PRO型,荷兰帕纳科公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-100CX-II型,日本电子公司;

热失重(TG)分析仪:TGA-Q50型,美国TA公司。

1.3 复合材料制备

将PP, LDH和EAA按质量比为75/25/6一次性加入到双螺杆挤出机中熔融共混制备PP/EAA/LDH复合材料命名为PP1;将EAA与LDH按照一定比例充分混合,经双螺杆挤出机挤出,制备EAA-LDH母粒,80℃下干燥12 h备用;将母粒与PP基体充分混合,经双螺杆挤出机挤出,PP/EAA/LDH质量比分别为75/25/6,将二次挤出制备

的复合材料命名为PP2。

1.4 性能测试

XRD测试:用XRD仪收集2θ为1~60℃的衍射图,转角速率为2℃/min。实验采用Cu靶为X射线源,工作电压为40 kV,电流为40 mA,扫描步长0.01°,扫描速率0.334°/s。

热稳定性测试:在空气条件下,用TG仪以10℃/min升温速率,使样品炉的温度从室温升至800℃对样品进行TG实验,热天平自动记录样品质量的变化信号,所有数据由数据处理机记录。

TEM分析:将样品在液氮中冷冻超薄切片,在TEM下观察复合材料中LDH的微观结构,工作电压为100 kV。

力学性能:拉伸性能按GB/T 1040-2018测试,拉伸速率为50 mm/min;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,弯曲速率为2 mm/min;拉伸性能和弯曲性能采用电子万能试验机测试。

冲击性能测试:采用液晶式摆锤冲击试验机,按GB/T 1843-2008标准测试,A形缺口,缺口深度2 mm,冲击能2.75 J,每组样条5根,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料表征

对纯LDH及复合材料PP1和PP2进行了XRD测试,结果如图1所示。

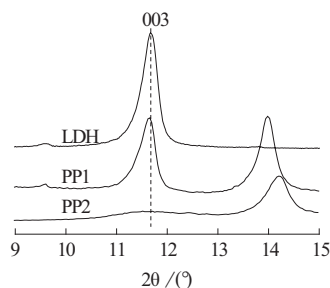


图1 LDH及复合材料的XRD图

由图1可知,一次挤出法制备的复合材料中的LDH在纯LDH的003面特征衍射峰出现的位置具有一个相对较弱的特征衍射峰,这表明LDH的晶形规整度下降,有部分LDH发生了插层和剥离。采用二次挤出法制备的复合材料中,在纯的LDH的003面特征衍射峰出现的位置几乎没有特征衍射峰,这可能是由于制备EAA/LDH母粒时EAA和LDH熔融共混时发生了部分插层和剥离,EAA有效减弱了LDH的晶体衍射峰,而进行二次挤出破坏了LDH的层状堆砌的、长而有序的晶体结构,这说明LDH可能进一步发生了插层和剥离。

2.2 复合材料的热稳定性

图 2 为复合材料的热重分析。表 1 为复合材料的 TG 曲线参数。对纯 PP 和复合材料的 TG 分析表明,一次挤出制备的复合材料的失重 5% 的温度 ($T_{0.05}$) 与纯 PP 相比变化不大,而二次挤出的复合材料的 $T_{0.05}$ 均高于纯 PP 的 $T_{0.05}$ 高。这可能是由于相同 EAA 含量下,一次挤出的复合材料中游离的 EAA 分子链较二次挤出的复合材料多。而游离在复合材料中的低聚物 EAA 分子链与 PP 相互作用力较弱,而且 EAA 分子链的热稳定性差,从而降低了聚合物的失重 50% 的温度 ($T_{0.5}$)。两种方法制备的复合材料的失重 10% 的温度 ($T_{0.1}$)、 $T_{0.5}$ 和 T_f 较纯 PP 相比都有提高,复合材料的 $R_{\max}$ 低于纯 PP 但残余量也较高。这是由于插层和剥离的 LDH 在基体中提高了复合材料热稳定性,降低了复合材料的最大损失速率,提高了复合材料的残余量,但是其对聚合物的热稳定性提高程度并不理想。这主要是由于复合材料中游离 EAA 分子链与 PP 相容性较差。

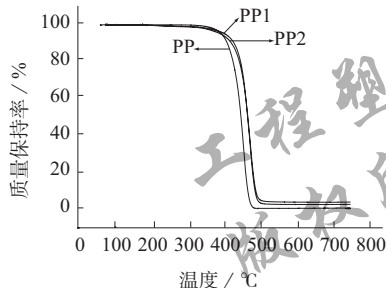


图 2 复合材料的热重分析

表 1 复合材料的 TG 曲线参数

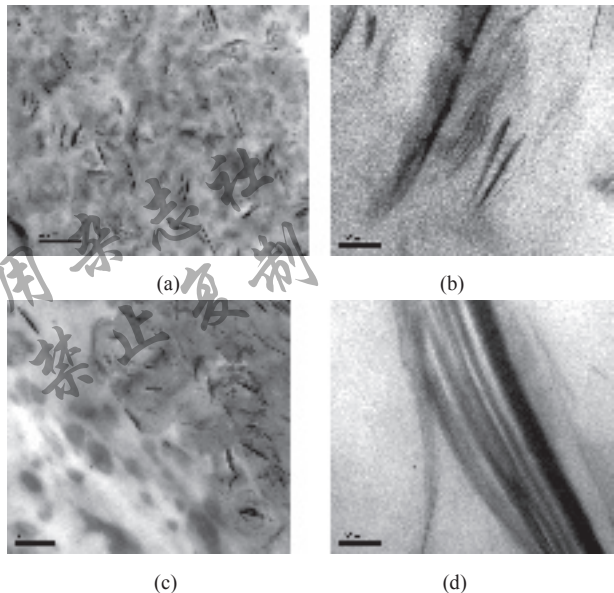
样品	$T_{0.05} / ^\circ\text{C}$	$T_{0.1} / ^\circ\text{C}$	$T_{0.5} / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$R_{\max} / \%$
PP	401.79	417.66	455.56	463.58	2.355
PP1	399.98	429.43	474.69	481.17	2.100
PP2	411.25	436.51	474.03	481.52	2.252

注: T_f 为失重最快时的温度; $R_{\max}$ 为最大质量损失速率。

2.3 复合材料 TEM 分析

对纯 PP 和 PP 复合材料进行 TEM 测试分析,结果如图 3 所示。图 3 中浅灰色部分即 EAA 相分别是以团聚的形式分布 PP 基体中。而黑色的 LDH 几乎只分布在了浅灰色 EAA 相中。而且一次挤出法制备的复合材料中 EAA 团聚体的尺寸较二次挤出中的尺寸小,在 PP 基体中的分布也较二次挤出的均匀。从图 3a 和图 3c 中可以看到,复合材料中 PP 和 LDH 二相之间的界面清晰,相容性较差;但是一次挤出制备的复合材料中 EAA 相的分布较二次挤出的复合材料的 EAA 的分布均匀。正是由于 EAA 与 PP 的相容性较差,从而导致 EAA 分子链

和 EAA 与 LDH 的交联体各自团聚在一起分布在 PP 中。从图 3b 和图 3d 中也可以看出,在复合材料中 EAA 不仅能包裹 LDH 粒子,抑制 LDH 粒子发生团聚,而且能与 LDH 粒子形成微米级和纳米级的 EAA-LDH 复合结构。这些说明 EAA 分子链能够插入高约 0.279 nm 的 LDH 片层间,从而剥离 LDH,与 LDH 形成纳米尺度的 EAA-LDH 交联体;而在一次挤出法制备的复合材料中,剥离的 LDH 粒子较少,大多数 LDH 粒子能够发生插层,LDH 仍然是以尺度较小的束状的形式分布在 PP 基体中,这与 XRD 的分析结果一致。



a—PP1 ($\times 15\,000$); b—PP1 ($\times 200\,000$);
c—PP2 ($\times 15\,000$); d—PP2 ($\times 200\,000$)

图 3 PP 复合材料的 TEM 图

综上所述, XRD 和 TEM 分析结果表明, EAA 分子链能插入 LDH 片层间,甚至能够剥离 LDH 粒子。在一次挤出的复合材料中, EAA 相在 PP 基体中分布较二次挤出的复合材料中的 EAA 相的分布均匀。LDH 在一次挤出和二次挤出的复合材料中均发生了插层和剥离。

2.4 复合材料静态力学性能

表 2 是纯 PP, PP1 和 PP2 的拉伸性能数据和冲击强度数据。

表 2 复合材料的静态力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
PP	27.64	0.78	0.948
PP1	35.75	1.32	1.965
PP2	30.25	1.21	0.866

由表 2 可知,复合材料 PP1 的拉伸强度、拉伸弹性模量和缺口冲击强度都较纯 PP 有所提高,

这是由于EAA插层和剥离了LDH并且形成的EAA-LDH交联体在基体PP中分散性较好,LDH与EAA形成的交联体在受到外力作用时很好分散吸收了外力。从TEM分析图中可以看到,PP1复合材料中LDH分散更均匀,PP2复合材料中EAA-LDH母粒有较大的团聚体,所以PP1复合材料的拉伸强度和弹性模量都较PP2高。PP1复合材料中分散均匀的EAA-LDH交联体受到外力冲击时,形成了一定的应力集中点,吸收了冲击功的能量,从而提高了复合材料的冲击强度。而PP2复合材料中有游离的EAA的分子链,游离的极性EAA的分子链与基体即非极性的PP分子链的相容性较差,而插层和剥离的LDH会将那些与之反应的EAA分子链团聚在一起,使得EAA分子链构成的小的团聚体与EAA-LDH的大团聚体不均匀分布在PP基体中。从而降低了EAA对PP的“纤维”增韧作用。

3 结论

(1) XRD及TEM测试结果表明:LDH在两种方法制备的复合材料中均发生了插层和剥离,并且一次挤出加工效果优于二次挤出加工效果;二次挤出和一次挤出的复合材料中均含有与LDH粒子反应的EAA分子链,而且这些游离的EAA分子链与PP的界面清晰,相容性较差。

(2) TG测试结果表明:两种方法制备的复合材料的热稳定性与纯PP相比都有提高,说明复合材料中LDH发生了插层和剥离,从而提高了复合材料的热稳定性能。

(3) 静态力学性能测试表明:一次挤出加工的复合材料PP1的拉伸强度、弹性模量和缺口冲击强度都较纯PP有所提高,二次挤出加工的复合材料PP2的拉伸强度和弹性模量较纯PP有所提高,缺口冲击强度低于纯PP,说明一次加工方法对复合材料中LDH插层和剥离效果以及LDH在PP基体中分散效果更好。

参考文献

- [1] F.Alharbi et al. Enhanced photocatalytic degradation, micro-structural evolution and optical performance of SZ / TiO₂ nano-composite materials[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10):14 972-14 977.
- [2] 袁海兵. 硅酮耐刮擦剂对车用PP复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(9):120-124.
Yuan Haibing. Effect of silicone anti-scratch agent on properties of polypropylene composites of auto-mobile[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(9):120-124.
- [3] 高达利,吴大鸣,刘颖,等. 纳米水滑石(LDH)的有机化改性及其在高聚物中的分散[J]. *塑料工业*, 2005, 33(8):54-56.
Gao Dali, Wu Daming, Liu Ying, et al. Organic modification of nano-meter LDH particle and its dispersion in polymer[J]. *China Plastics Industry*, 2005, 33(8):54-56.
- [4] 李丹,倪哲明,王力耕. 超分子结构二氟尼柳插层镁铝水滑石的合成与表征[J]. *无机化学学报*, 2006, 9(22):76-80.
Li Dan, Ni Zheming, Wang Ligeng. Synthesis and characterization of magnesium aluminum layered double hydroxides intercalated with diflunisal[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 9(22):76-80.
- [5] 谭琦,刘新海,李一波,等. 纳米水滑石的表面改性研究[J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(10):30-33.
Tan Qi, Liu Xinhai, Li Yibo, et al. Study on surface modification of nanometer hydrotalcite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(10):30-33.
- [6] Vieille L, Taviot-Guého C, Besse J P, et al. Hydrocalumite and its polymer derivatives. 2. Polymer incorporation versus in situ polymerization of styrene-4-sulfonate[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(23):4 369-4 376.
- [7] 支景鹏,田瑶珠,秦军,等. 聚丙烯/改性水滑石复合材料的等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(8):103-109.
Zhi Jingpeng, Tian Yaozhu, Qin Jun, et al. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene / modified layered double hydroxides composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):103-109.
- [8] 陈伟,瞿保钧,冯莉. 原位聚合法制备聚丙烯酸甲酯/ZnAl层状双氢氧化物插层纳米复合材料及其形貌特征[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(10):1 920-1 922.
Chen Wei, Qu Baojun, Feng Li. Synthesis of PMA / ZnAl-LDH intercalation nanocomposite by in situ polymerization and its morphology[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, 24(10):1 920-1 922.
- [9] 丁鹏. 聚烯烃/层状双氢氧化物纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2007.
Ding Peng. Preparation and properties of Polyolefin / layered Dihydroxide nanocomposites[D]. Heifei: University of Science and Technology of China, 2007.
- [10] 涂永鑫,张胜,唐武飞,等. 插层改性水滑石对聚丙烯阻燃及力学性能的影响[J]. *塑料*, 2017(1):19-21.
Tu Yongxin, Zhang Sheng, Tang Wufei, et al. Effect of intercalated modified hydrotalcite on flame retardant and mechanical properties of polypropylene[J]. *Plastics*, 2017(1):19-21.
- [11] 杨东洁. 聚丙烯/水滑石纳米复合材料制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2018(8):69-71.
Yang Dongjie. Preparation and properties of polypropylene / hydrotalcite nanocomposites[J]. *China Plastics Industry*, 2018(8):69-71.

为 25 份时,共混物的断面变得粗糙,而且不平整,冲击强度超过了 1200 J/m。

3 结论

设计并制备了一种具有杂环结构和烷基长链的新型生物基增塑剂 SDN,并用于改性 PVC 树脂。研究了增塑剂 SDN 对 PVC 共混物性能的影响。结果表明,FTIR 测试证实合成了目标产物,增塑剂的加入可以明显地降低共混物的 T_g ,提高材料的韧性和加工性,说明开发的增塑剂起到了很好的增塑作用,具有替代传统邻苯类增塑剂的潜力。

参考文献

- [1] Espinosa L M D, Gevers A, Woldt B, et al. Sulfur-containing fatty acid-based plasticizers via thiolene addition and oxidation; synthesis and evaluation in PVC formulations[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16, 1 883–1 896.
- [2] Braun D. Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 3(42), 578.
- [3] 安晓通. 聚氯乙烯行业的生产现状及发展趋势[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(5):205.
An Xiaotong. Production status and development trend of PVC industry[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2019, 45(5):205.
- [4] 王柏楠, 李俊华, 齐立芬, 等. 新型环保增塑剂研究进展[J]. *河南化工*, 2019, 36(3):7–10.
Wang Bainan, Li Junhua, Qi Lifeng, et al. Research progress of new environmentally friendly plasticizers[J]. *Henan Chemical Industry*, 2019, 36(3):7–10.
- [5] 李敏, 李红春, 牛永盛. 聚氯乙烯增塑剂研究进展[J]. *聚氯乙烯*, 2016(12):10–12.
Li Min, Li Hongchun, Niu Yongsheng. Research progress of polyvinyl chloride plasticizer[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2016(12):10–12.
- [6] 张颖, 陈浩乾. 增塑剂的研究与发展[J]. *广州化工*, 2009, 37(4):10–12.
Zhang Ying, Chen Haoqian. Research and development of plasticizers[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2009, 37(4):10–12.
- [7] 石万聪, 赵晨阳. 增塑剂的毒性与相关限制法规[J]. *塑料助剂*, 2010(3):43–47.
Shi Wancang, Zhao Chenyang. Toxicity of plasticizers and related restrictions regulations[J]. *Plastics Additives*, 2010(3):43–47.
- [8] Marcilla A, Garcia S, Gracia-Quesada J C. Migrability of PVC plasticizers[J]. *Polymer Testing*, 2007(10):1–13.
- [9] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983:30–38.
Shanxi Institute of Chemical Industry. Processing additives of plastics and rubber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983:30–38.
- [10] 雍奎刚, 刘忠科, 刘宝钊. PVC 无毒增塑剂的应用和发展[J]. *塑料科技*, 2007, 35(6):88–91.
Yong Kuigang, Liu Zhongke, Liu Baozhao. Application and development of non-toxic plasticizers for PVC[J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(6):88–91.
- [11] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(11):2 169–2 174.
- [12] Yin Bo, Aminlashgrai N, Yang Xi, et al. Glucose esters as biobased PVC plasticizers[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 58:34–40.
- [13] 蒋平平, 张书源, 冷炎, 等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. *化工进展*, 2012(5):953–964.
Jiang Pingping, Zhang Shuyuan, Leng Yan, et al. Research on catalytic synthesis of environmentally friendly plasticizers and its application progress[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012(5):953–964.
- [14] Yang Yong, Xiong Zhu, Zhang Lisheng, et al. Isosorbide dioctate as a 'green' plasticizer for poly(lactic acid)[J]. *Materials & Design*, 2015, 91:262–268.
- [15] Yang Yong, Huang Juncheng, Zhang Ruoyu, et al. Designing bio-based plasticizers: Effect of alkyl chain length on plasticization properties of isosorbide diesters in PVC blends[J]. *Materials & Design*, 2017, 126: 29–36.
- [12] 杜隆超. 聚合物/水滑石类层状双氢氧化物复合材料的制备和结构性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
Du Longchao. Preparation and structural properties of polymer/hydrotalcite laminated dihydroxide composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006.
- [13] 施燕琴, 钟明强, 武艳辉. 插层改性水滑石及其对聚丙烯力学和阻燃性的影响[J]. *塑料助剂*, 2009(2):37–42.
She Yanqin, Zhong Mingqiang, Wu Yanhui. Effect of intercalated hydrotalcite on mechanical properties and flame retardancy of polypropylene[J]. *Plastics Additives*, 2009(2):37–42.
- [14] 王松林, 董合贺, 邢仁卫, 等. 改性水滑石对聚丙烯阻燃和力学性能的影响[J]. *精细化工*, 2019, 36(5):813–819.
Wang Songlin, Dong Hehe, Xing Renwei, et al. Effect of modified hydrotalcite on flame retardant and mechanical properties of polypropylene[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(5):813–819.
- [15] 杨红艳, 顾雪梅, 周兰, 等. 聚丙烯/乙烯-丙烯酸共聚物共混物的相容性及性能[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39(3):220–224.
Yang Hongyan, Gu Xuemei, Zhou Lan, et al. Compatibility and properties of polypropylene/ethylene-acrylic acid copolymer blend[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2016, 39(3):220–224.

(上接第 118 页)

69–71.