

丙烯酸系列化学品

涂料用苯丙乳液的制备、复配及性能

陈阳芳^{1,2}, 白 阳^{1,2*}, 段仪豪^{1,2}, 高腾腾^{1,2}, 费贵强^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 化学化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 以硬单体苯乙烯、软单体丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯、功能单体丙烯酸为原料, 通过调整硬软单体质量比值 (记为 h/s)、乳化剂 (十二烷基二苯醚二磺酸钠) 用量和合成工艺制备了一系列不同 h/s、不同粒径的苯丙乳液, 考察了 h/s 和不同粒径比对复配乳液、乳液胶膜和涂膜性能的影响, 并构建了不同粒径比复配乳液模型。采用 FTIR、AFM、SEM、TGA、DSC 对样品进行了表征, 对样品的黏度、稳定性、粒径、吸水率、水接触角及力学性能进行了测试。结果表明, 硬相占比 (即硬相苯丙乳液质量占复配苯丙乳液总质量的百分数, 下同) 均为 50% 的苯丙乳液与复配乳液的特性存在明显差异, 复配乳液平均粒径更小 (91 nm), 体系更稳定, 乳液胶膜吸水率更低; 复配乳液中, 当硬相占比从 30% 增至 60% 时, 乳液胶膜的吸水率从 3.95% 降至 2.65%, 水接触角从 75.45° 升至 104.15°, 拉伸强度随着硬相占比的增加而增加, 但当硬相占比 > 60% 时, 乳液胶膜变脆, 硬相占比 50% 的复配乳液胶膜的耐水性和机械性能更好, 复配乳液的粒径比越大, 其在室温下越难成膜。将复配乳液应用于水性涂料中, 当硬相占比为 30% 时, 粒径比基本相同的涂膜的光泽度最高, 达到 81.4°, 粒径比较小的涂膜抗冲击性最高, 为 100 cm, 硬相占比从 30% 增至 50% 时, 不同粒径比的涂膜铅笔硬度均有所提升, 其中, 粒径基本相同的涂膜铅笔硬度从 B 增至 H。

关键词: 苯丙乳液; 乳液复配; 硬相占比; 粒径比; 机械性能; 丙烯酸化学品

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0668-10

Preparation, compounding and properties of styrene-acrylic emulsions for coating

CHEN Yangfang^{1,2}, BAI Yang^{1,2*}, DUAN Yihao^{1,2}, GAO Tengting^{1,2}, FEI Guiqiang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A series styrene-acrylic emulsions with different mass ratios (recorded as h/s) of hard monomer to soft monomers and different particle sizes were prepared from hard monomer styrene, soft monomers butyl acrylate and isooctyl acrylate as well as functional monomer acrylic acid by adjusting h/s, emulsifier (sodium dodecyl diphenyl ether disulfonate) amount and synthesis technology. The effects of h/s and different particle size ratios on the properties of compound emulsions, emulsion films and coatings were analyzed, and the compound emulsion models with different particle size ratios were constructed. The samples were characterized by FTIR, AFM, SEM, TGA, and DSC, and evaluated on their viscosity, stability, particle size, water absorption rate, water contact angle, and mechanical properties. The results showed that, when the hard phase ratio (the mass of hard phase styrene-acrylic emulsion account for the total mass of the compound styrene-acrylic emulsions, the same below) was 50%, the styrene-acrylic emulsions and the compound emulsions exhibited significantly different characteristics, with the compound emulsion having smaller average particle size (91 nm), more stable system, and lower emulsion film water absorption. The compound emulsion, when the proportion of hard phase increased from 30% to 60%, showed a decrease

收稿日期: 2024-02-09; 定用日期: 2024-03-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240139

基金项目: 陕西省教育厅产业化项目 (19JC010); 陕西省特支计划—科技创新人才项目; 陕西省重点研发项目 (2020GY-243)

作者简介: 陈阳芳 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 173897343@qq.com。联系人: 白 阳 (1988—), 男, 副教授, E-mail: baiyang@sust.edu.cn; 费贵强 (1980—), 男, 教授, E-mail: feiguiqiang@sust.edu.cn。

from 3.95% to 2.65% in the emulsion film water absorption rate, an increase from 75.45° to 104.15° in the water contact angle, and enhancement in the tensile strength. However, the emulsion film became brittle when the proportion of hard phase >60%. The compound emulsion film with 50% hard phase displayed better water resistance and mechanical properties, and the larger the particle size ratio of compound emulsion was, the more difficult it was to form film at room temperature. The compound emulsion was applied to waterborne coatings. When the proportion of hard phase was 30%, the coating with basically the same particle size ratio exhibited the highest gloss (81.4°). The impact resistance of the coating with a small particle size was the highest (100 cm). When the proportion of hard phase increased from 30% to 50%, the pencil hardness of all coatings with different particle size ratios was increased, while that of the coatings with basically the same particle size was increased from B to H.

Key words: styrene-acrylic emulsions; emulsion compound; hard phase proportion; particle size ratio; mechanical properties; acrylic chemicals

水性聚合物分散体广泛应用在涂料配方中。通常情况下, 聚合物在达到最低成膜温度(MFT)时才能成膜, 但较低的MFT往往会降低聚合物胶膜的机械性能^[1-2]。将挥发性有机化合物(VOCs)用于水性涂料制剂中, 可以促进水性聚合物的球形乳胶粒子在成膜过程中发生形变, 降低聚合物分子量, 从而使其形成均匀的薄膜^[3]。然而, VOCs在涂料成膜时会从聚合物膜内挥发到大气中, 对自然环境造成污染并危害人类健康, 同时会降低乳液胶膜的机械性能^[4]。因此, VOCs在涂料中的使用逐渐被淘汰。为了满足VOCs的监管限制目标, 如何利用新的技术手段, 提升胶膜的机械性能仍是一个重要挑战。

为了应对这一挑战, 科研工作者尝试向水性聚合物中加入第二相, 即加入能够改善乳胶膜机械性能的高玻璃化转变温度(T_g)乳液。在这种状态下, 低 T_g (软相)乳液可以帮助高 T_g (硬相)乳液在低温条件下成膜, 同时又能提高涂膜的硬度、抗黏连性、耐水性、耐溶剂性等重要性能。硬相乳液和软相乳液的混合即可平衡胶膜的成膜性能和机械性能^[5-10]。

WINNIK等^[11]制备了两种不同MFT的乳液, 将低MFT的软相乳液添加到高MFT的硬相乳液中, 在不加成膜助剂条件下, 也能够形成连续透明的涂膜。LEPIZZERA等^[12]研究发现, 当硬相和软相乳液的粒径相同时, 硬相体积分数>55%的共混物在环境温度下的成膜行为发生了显著变化, 而这一变化与软相乳液的 T_g 无关, 并且MFT随着软相乳液和硬相乳液的粒径比的增大而提高^[13-14]。尽管目前研究提出了软硬复配的方法, 并探索了硬相占比对胶膜机械性能的影响, 但硬相占比和粒径比对苯丙乳液及水性涂料影响的系统性研究不全面, 且缺乏对复配乳液模型的研究。同时, 目前在水性涂料中应用复配乳液的报道较少。

本文拟以苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸异辛酯(EHA)为单体, 通过

调整软单体(BA、EHA)与硬单体(St)配比、乳化剂用量和合成工艺来制备一系列不同软硬程度、不同粒径大小的复配苯丙乳液, 进一步将复配苯丙乳液用于涂料中。探索复配比例、硬相占比和粒径比对复配苯丙乳液、胶膜及涂膜基础性能的影响, 构建不同粒径比复配体系的乳液模型, 以期软硬复配技术的系统化研究和应用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

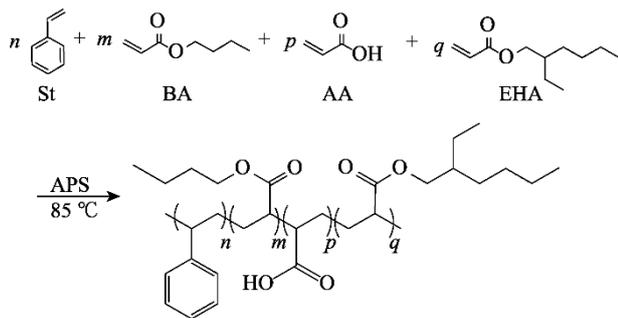
AA、St、BA、EHA、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇, 化学纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 十二烷基二苯醚二磺酸钠(2A1), 化学纯, 山东优索化工科技有限公司; NaHCO_3 , 化学纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 过硫酸铵(APS), 化学纯, 赢创特种化学有限公司; 去离子水, 自制; 钛白浆, 工业级, 广东汇龙百川科技有限公司; 消泡剂、流平剂、润湿剂, 工业级, 宜兴市可信的化工贸易有限公司。

Vector 22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、SZ-100型动态光散射仪, 德国Bruker公司; Turbisoft Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪, 北京郎迪森科技有限公司; Q500型热重分析仪(TGA)、Discovery DSC25型差示扫描量热仪(DSC)、DHR-1型流变仪, 美国TA仪器公司; Zetasizer Nano ZS90型纳米粒度电位仪, 英国马尔文仪器有限公司; SPI 3800N/SPA400型原子力显微镜(AFM), 日本NSK公司; S-4800N型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本Hitachi公司; AI-7000-NGD型伺服材料多功能高低温控制试验机, 高特威尔(东莞)有限公司; QCJ-500型漆膜冲击器, 深圳市森宇仪器设备有限公司; DSA100型光学接触角测量仪, 德国KRÜSS公司; GMX-203型镜像光泽度仪, 天津市信通光达科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 苯丙乳液的制备

以 AA 为功能单体^[15], 通过调整硬单体 (St) 和软单体 (BA、EHA) 的质量比, 制备不同硬单体/软单体质量比值 (记为 h/s) 的苯丙乳液。通过调整乳化剂的用量, 制备了不同粒径的软相苯丙乳液。同时, 制备 h/s=2.9 的苯丙乳液作为对比乳液。合成路线如下所示。不同苯丙乳液的配方见表 1。



首先, 将 20.00 g 乳化剂 2A1 和 96.60 g 去离子水加入到三口烧瓶中, 在 300 r/min 下搅拌充分溶解得到乳化剂溶液; 接着, 将单体 (AA 1.00 g、St 44.40 g、BA 27.80 g、EHA 27.80 g) 混合物质量的 1/10 加入到上述体系, 高速乳化 25~30 min; 然后, 将三口烧瓶置于 85 °C 的水浴锅内, 待瓶内温度恒定, 加入引发剂溶液 (APS 0.30 g、NaHCO₃ 0.25 g、

去离子水 30.00 g) 质量的 1/3, 并反应 15 min; 将剩余单体混合物及引发剂溶液以滴加的方式加入到反应体系, 调节滴加时间为 4.5~5.0 h, 且引发剂溶液在单体混合物滴加结束后 15 min 滴完, 保温 1.0 h; 最后, 降至室温, 加入氨水调节体系 pH=8, 出料, 即得固含量为 45% 的小粒径软相苯丙乳液, 记为 S_s。

采用上述制备过程、方法相同工艺, 调整乳化剂 2A1 的用量, 即可得中等粒径的软相苯丙乳液, 记为 M_s; 调整乳化剂 2A1 用量和 h/s, 即可得中等粒径的硬相苯丙乳液, 记为 M_h。

首先, 向三口烧瓶中加入 0.45 g 乳化剂 2A1、60.00 g 去离子水, 低速下搅拌均匀; 接着, 缓慢加入全部单体混合物, 高速乳化 25~30 min, 得到预乳液; 取预乳液总质量的 1/10 置于另 1 个三口烧瓶中, 加入 (2A1 0.05 g、36.60 g 去离子水) 乳化剂溶液; 随后, 将三口烧瓶置于 85 °C 的水浴锅中, 加入引发剂溶液总质量的 22%, 反应 15 min 后, 将剩余预乳液、引发剂溶液以滴加的方式加入反应体系中, 调节滴加时间为 4.0 h。保温 1.0 h; 最后, 降至室温, 加入氨水调节体系 pH=8, 出料, 即得固含量为 45% 的大粒径软相苯丙乳液, 记为 L_s。

采用与小粒径苯丙乳液制备过程和方法相同工艺, 同时调整乳化剂 2A1 用量和 h/s, 即可得 h/s=2.9 的苯丙乳液 (对比乳液)。

表 1 苯丙乳液的配方

Table 1 Styrene acrylic emulsion formulations

苯丙乳液		乳化剂溶液/g		单体/g			引发剂溶液/g			
名称	h/s	2A1	去离子水	AA	St	BA	EHA	APS	NaHCO ₃	去离子水
M _s	0.8	2.00	96.60	1.00	44.40	27.80	27.80	0.30	0.25	30.00
S _s	0.8	20.00	96.60	1.00	44.40	27.80	27.80	0.30	0.25	30.00
M _h	5.0	2.00	96.60	1.00	83.50	8.35	8.35	0.30	0.25	30.00
L _s	0.8	0.50	96.60	1.00	44.40	27.80	27.80	0.30	0.25	30.00
对比乳液	2.9	2.00	96.60	1.00	74.40	12.80	12.80	0.30	0.25	30.00

1.2.2 乳液的复配

将 M_s 与 M_h 分别以不同质量比 [m(M_s):m(M_h)=70:30、60:40、50:50、40:60] 混合, 制得的共混乳液分别记为 M_s:M_h=70:30、M_s:M_h=60:40、M_s:M_h=50:50、M_s:M_h=40:60, 其硬相占比 (即硬相苯丙乳液质量占硬相苯丙乳液和软相苯丙乳液总质量的百分数) 分别为 30%、40%、50%、60%。同样地, 将不同粒径 S_s、M_s、L_s 分别与 M_h 以不同质量比混合均匀, 制备了不同粒径比的共混乳液。

1.2.3 聚合物胶膜的制备

称取 25.0 g 苯丙乳液于干燥的聚四氟乙烯板上, 保持水平放置。室温下放置直至干燥, 得到厚

度约为 1 mm 的胶膜。

1.2.4 涂膜的制备

取 35.0 g 上述制备的苯丙乳液于烧杯中, 在高速分散下依次加入 15.0 g 钛白浆、0.5 g 消泡剂、0.5 g 流平剂、0.5 g 润湿剂, 持续分散 10 min 后过滤、出料, 得到涂料。

将 50 mm×120 mm×0.3 mm 的马口铁板去除保护层去污除锈, 干燥备用。根据 GB/T 1727—1992 将所得涂料用线棒涂布器 (150 μm) 在基材铁板上快速均匀地沿纵向制膜, 室温下固化得涂膜样品。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 将胶膜裁剪成 2 cm×2 cm 大小, 采

用全反射测试,波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。TGA 测试: N_2 氛围,温度区间 $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。DSC 测试: N_2 氛围,样品 $3\sim 5\text{ mg}$,温度区间 $-50\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。粒径测定:由动态光散射仪测定,测试温度 $26\text{ }^\circ\text{C}$,激光散射角设置为 90° 。黏度测定:取一定量乳液于测试平台上,采用流变仪对乳液进行流变测试。AFM 测试:取大小 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的干燥胶膜,采用原子力显微镜对漆膜表面进行形貌分析。SEM 测试:将薄膜浸入液氮中,在低温下沿垂直于表面的方向进行断裂,在断裂的表面溅射镀上一层金薄膜以使表面导电,加速电压 10 kV ,室温下在 SEM 上对其横截面进行观察。水接触角测定:采用光学接触角测量仪,液滴 $5\text{ }\mu\text{L}$,胶膜样品表面水接触角平行测量 3 次,取其算数平均值。

1.3.2 性能测试

乳液稳定性测试:测试温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,每隔 10 min 扫描 1 次,每个样品测量 1 h ,采用浓缩体系分散稳定性分析仪近红外光 ($\lambda=880\text{ nm}$) 对样品进行测试。

拉伸性能测试:将胶膜裁剪成 $2\text{ mm}\times 35\text{ mm}$ 的哑铃状后进行测试,拉伸速率为 $80\text{ mm}/\text{min}$ 。

铅笔硬度测试:按照 GB/T 6739—2006 进行测试。

抗冲击强度测试:按照 GB/T 1732—1993 进行测试。

光泽度测试:使用镜像光泽度仪,按照 GB/T 8941—2013 进行测试,每组试样测试 3 个点,取算数平均值。

耐热性测试:参照 GB/T 1735—2009,将样板置于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内 4 h ,观察样板无流挂,无气泡,无开裂,无起皱则为合格。

固含量测定:取一定质量的乳液于玻璃皿中,将其在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重。乳液固含量按式 (1) 计算。每组平行实验 3 次,取算数平均值。

$$S/\% = m_2/m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: S 为固含量,%; m_1 为乳液烘干前的质量, g ; m_2 为乳液烘干后剩余固体质量, g 。

吸水率测试:将胶膜剪成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的小方块,浸入去离子水中 24 h 。吸水率按式 (2) 计算。每组平行实验 3 次,取算数平均值。

$$W/\% = (m_3 - m_0)/m_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: W 为吸水率,%; m_0 为胶膜浸水前的质量, g ; m_3 为胶膜浸水后的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 苯丙乳液的表征

图 1 为 M_s 和对比乳液的 FTIR 谱图。

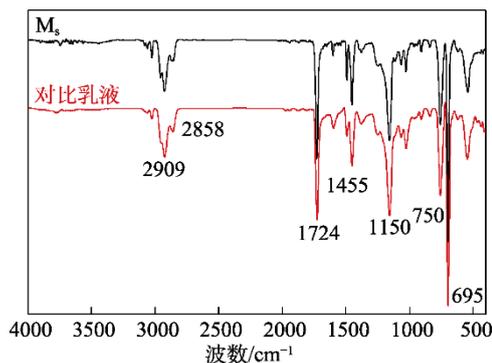


图 1 苯丙乳液的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of styrene-acrylic emulsions

从图 1 可以看出, 2909 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰, 2858 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 1724 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1455 cm^{-1} 处为苯环骨架的振动吸收峰, 1150 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰, 750 和 695 cm^{-1} 处为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰。 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处未出峰,说明样品中不存在 $\text{C}=\text{C}$ 键,单体已充分反应。结果表明,成功制备了目标苯丙乳液^[16]。

表 2 为系列苯丙乳液的特性参数。

表 2 系列苯丙乳液的特性参数

Table 2 Characteristic parameters of a series of styrene-acrylic emulsions

样品	h/s	平均粒径/nm	分散性指数 (PDI)	固含量/%
对比乳液	2.9	97	0.169	43.4
S_s	0.8	49	0.051	44.1
M_s	0.8	92	0.054	44.7
L_s	0.8	173	0.054	43.1
M_h	5.0	89	0.145	43.6

从表 2 可以看出, S_s 、 M_s 、 L_s 的平均粒径分别为 49 、 92 、 173 nm ; M_h 的平均粒径为 89 nm ; 对比乳液平均粒径为 97 nm 。

图 2 为系列苯丙乳液黏度与剪切速率的关系曲线。

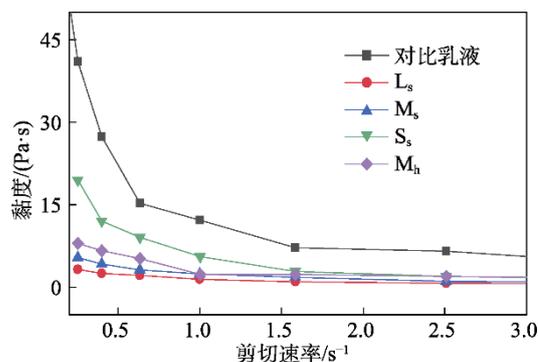


图 2 系列苯丙乳液黏度与剪切速率的关系

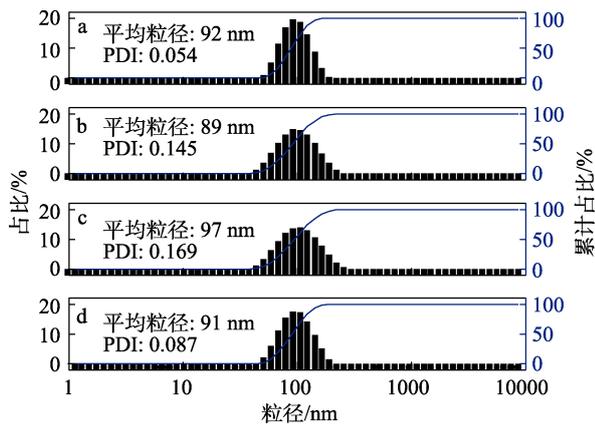
Fig. 2 Relationship between viscosity of a series of styrene-acrylic emulsions and shearing rate

从图 2 可以看出, 当 h/s (0.8) 相同时, 乳液粒径越小, 黏度越大。这可能是因为, 随着乳化剂 2A1 添加量的增多, 体系中产生的胶束增多, 使乳胶粒子数目增加、粒径变小、乳液粒子的比表面积增大, 因此, 各胶粒之间的相互作用力变强, 导致体系的黏度增大^[15]。

2.2 复配乳液的表征

2.2.1 粒径分析

图 3 为 M_s 、 M_h 、对比乳液、 $M_s : M_h=50 : 50$ 的粒径分布。



a— M_s ; b— M_h ; c—对比乳液; d— $M_s : M_h=50 : 50$

图 3 不同样品的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of different samples

从图 3 可以看出, 复配前后乳液的粒径分布均较为集中, 与对比乳液的平均粒径 (97 nm) 和分布 (PDI=0.169) 相比, 复配后乳液 ($M_s : M_h=50 : 50$) 平均粒径 (91 nm) 更小, 且粒径分布变窄 (PDI=0.087), 乳液更稳定。与 M_s (平均粒径 92 nm、PDI=0.054)、 M_h (平均粒径 89 nm、PDI=0.145) 相比, $M_s : M_h=50 : 50$ 平均粒径 (91 nm) 和 PDI (0.087) 均介于 M_s 和 M_h 之间, 表明复配后乳液的相容性较好, 能够同时稳定存在于体系中^[17]。

2.2.2 稳定性分析

图 4 为对比乳液和 $M_s : M_h=50 : 50$ 的稳定性测试结果。

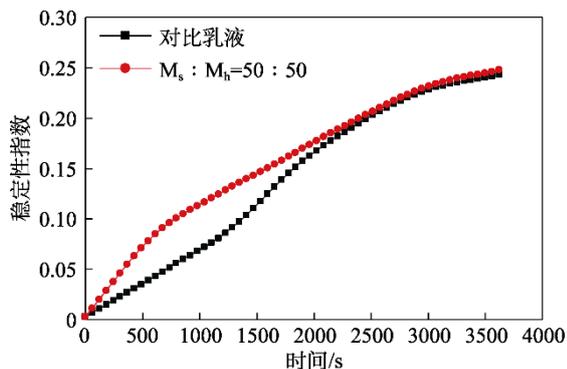


图 4 不同乳液的稳定性

Fig. 4 Stability of different emulsions

从图 4 可以看出, 测试初期 (0~2500 s), 在同一时刻, $M_s : M_h=50 : 50$ 的 Turbiscan 稳定性指数较大, 可能是复配后两种乳液间的物理相互作用造成的; 测试后期 (2500~3500 s), 两种乳液的 Turbiscan 稳定性指数基本一致, Turbiscan 稳定性指数可以表征乳液的稳定性, Turbiscan 稳定性指数越小, 表明乳液越稳定。上述测试表明, 复配前后乳液稳定性相差不大^[18]。

2.2.3 表面形貌分析

图 5 为对比乳液和 $M_s : M_h=50 : 50$ 制备的胶膜的 AFM 图。

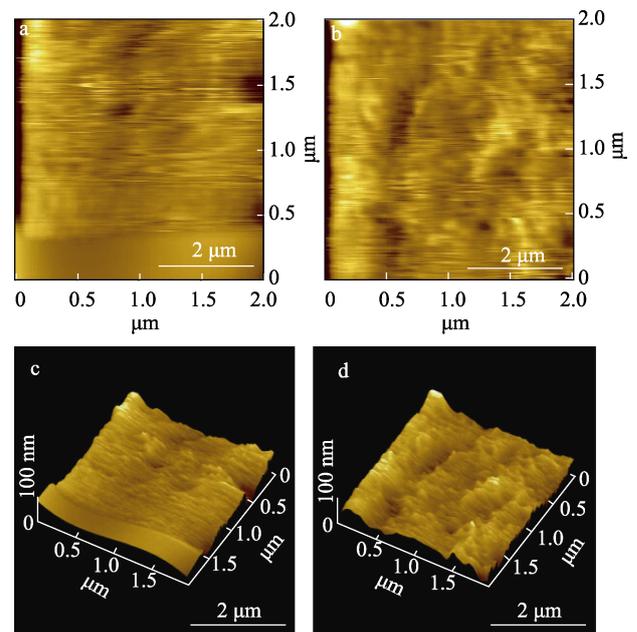


图 5 对比乳液 (a、c) 和 $M_s : M_h=50 : 50$ (b、d) 胶膜的 AFM 图

Fig. 5 AFM images of compared emulsion (a, c) and $M_s : M_h = 50 : 50$ (b, d) films

在胶膜的制备过程中, 由于对比乳液胶膜开裂未形成连续相; $M_s : M_h=50 : 50$ 形成了完整连续的胶膜。

从图 5 可以看出, 对比乳液胶膜较为均一齐整, 凹陷凸出较少 (图 5a、c); $M_s : M_h=50 : 50$ 胶膜表面存在明显的褶皱与起伏, 凹陷和凸起大量增加 (图 5b、d)。这是由于共混乳液的胶膜呈现一种相分离的状态: 当硬相占比较少时, 硬相粒子均匀分散在软相乳液形成的连续相中, 两者之间基本不会出现融并的现象; 而当共混体系中的硬相占比增多时, 共混乳液胶膜呈现出双连续相的趋势。出现这种现象的原因是, 当体系中软相乳液为主时, 硬相粒子的加入可看作是一种惰性的填料, 其堆积导致了胶膜变粗糙, 有利于提高涂料的耐热性和耐候性^[17]。

图 6 为对比乳液和 $M_s : M_h=50 : 50$ 制备的胶膜的 SEM 图。

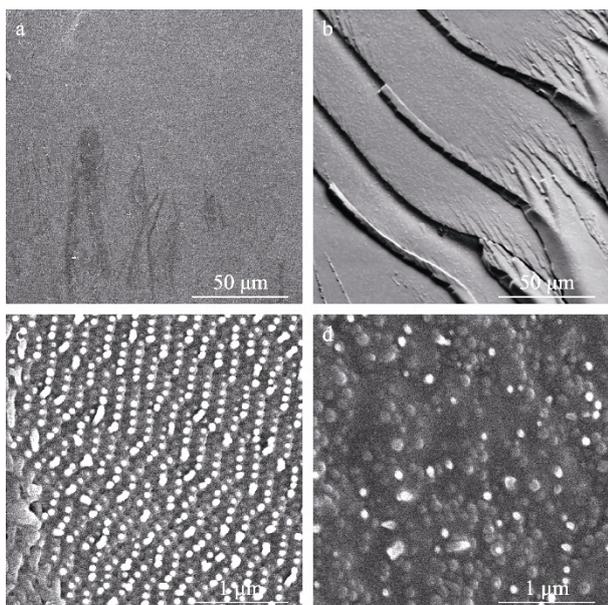


图6 对比乳液(a、c)和 $M_s : M_h = 50 : 50$ (b、d)胶膜的SEM图

Fig. 6 SEM images of compared emulsion (a, c) and $M_s : M_h = 50 : 50$ (b, d) films

从图6可以看出,对比乳液和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 制备的胶膜的断面均为脆性断裂(图6a、b)。这是由于对比乳液较硬,胶膜较脆,而 $M_s : M_h = 50 : 50$ 中存在一半的硬相,提高了胶膜的硬度。对比乳液胶膜断面较为平整(图6c),而 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的断面凹凸不平且有很多粒子状的凸起(图6d)。这是由两种乳液的成膜特性造成的,对比乳液胶膜是由许多不易变形的硬乳胶粒排列组成的; $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜是由不易变形的硬相乳胶粒子分布在软相中形成的,从断面中可以观察到许多粒子状凸起,并且硬相乳胶粒分散在软相内形成的连续相,两者之间没有出现融并现象。这与AFM测试结果一致。

2.2.4 热性能分析

图7为对比乳液和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的TGA曲线。

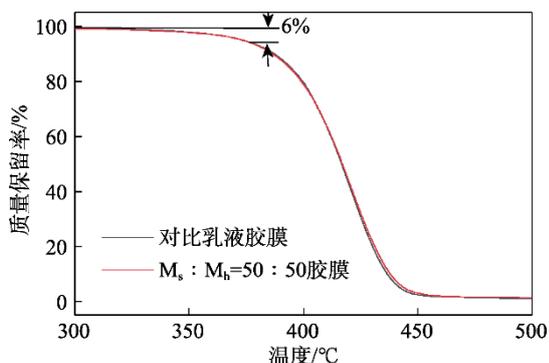


图7 对比乳液和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的TGA曲线
Fig. 7 TGA curves of compared emulsion and $M_s : M_h = 50 : 50$ films

从图7可以看出,两种胶膜在370℃前的热失重约为6%,此时是胶膜中水分子以及小分子的挥发导致的;370~460℃失重主要为C—C、C—O、C—H键受热分解所致,且分解速度较快;在460℃后分解速度较慢,热失重基本达到平衡,仅剩下少量灰分。当热失重为2%时,对比乳液胶膜对应的温度为346℃, $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜对应的温度为342℃;当热失重为85%时,两者对应温度分别为433和435℃。

相比对比乳液胶膜, $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜在较低温度(340~350℃)下发生分解,失重较多,这是因为, $M_s : M_h = 50 : 50$ 中存在软相;而在430~440℃之间, $M_s : M_h = 50 : 50$ 在较高的温度下发生分解,失重较少,这是因为, $M_s : M_h = 50 : 50$ 中存在硬相。

图8为对比乳液、 M_s 、 M_h 和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的DSC曲线。

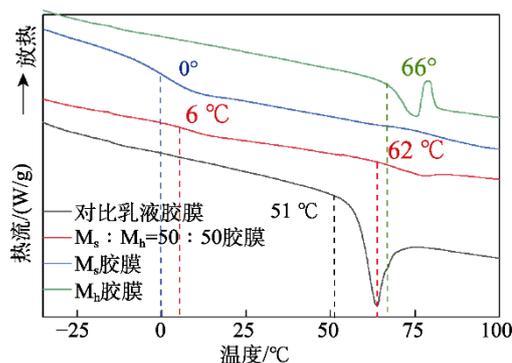


图8 对比乳液、 M_s 、 M_h 和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of compared emulsion, M_s , M_h and $M_s : M_h = 50 : 50$ films

乳液的成膜性能与其 T_g 密切相关,聚合物 T_g 的重要影响因素之一是分子链的柔性。柔性越好, T_g 越低。从图8可以看出, $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜在6和62℃呈现两个 T_g ,分别对应了用于复配的 M_s 和 M_h 乳液胶膜的 T_g 。这是由于 $M_s : M_h = 50 : 50$ 中软相和硬相处于一种相分离状态,硬相乳胶粒子和软相乳胶粒子之间没有发生融并,这与上述复配乳液成膜性结论一致。

2.2.5 吸水率和水接触角分析

图9为对比乳液和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的吸水率和水接触角。

从图9可以看出, $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的吸水率对比乳液胶膜明显下降,水接触角略微减小。这可能是由于, $M_s : M_h = 50 : 50$ 中硬相乳液的加入提升了分子间的内聚力,使胶膜的致密性有所提高,导致水分子难以进入胶膜内部^[19]。

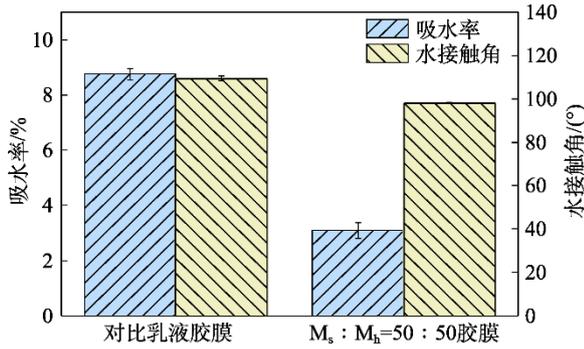


图 9 对比乳液和 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的吸水率和水接触角

Fig. 9 Water absorption and contact angle of compared emulsion and $M_s : M_h = 50 : 50$ films

$M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜中, 由于软相乳胶粒子具有一定的亲水性, 会导致胶膜水接触角下降, 但硬相乳胶粒子的存在增加了胶膜的表面粗糙程度, 所以水接触角会有一定程度的增大, 但对比乳液胶膜的接触角有所减小。

2.3 $m(M_s) : m(M_h)$ 对胶膜性能的影响

2.3.1 吸水率和水接触角分析

图 10 为不同 $m(M_s) : m(M_h)$ 胶膜的吸水率和水接触角。

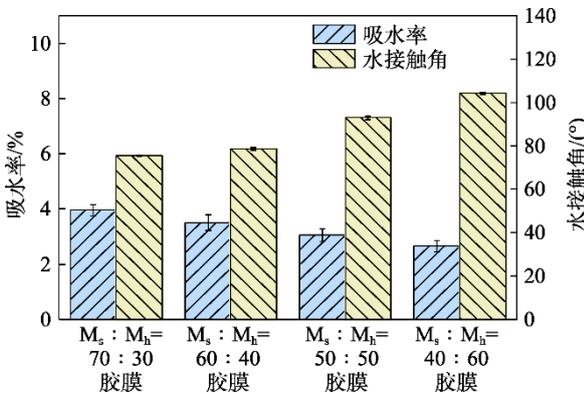


图 10 不同胶膜的吸水率和水接触角

Fig. 10 Water absorption and water contact angle of different films

从图 10 可以得到, 当硬相占比为 30%时, 乳液胶膜的吸水率为 3.95%, 水接触角为 75.45°; 当硬相占比增至 60%时, 乳液胶膜的吸水率为 2.65%, 水接触角为 104.15°。随着硬相占比的增大, 复配乳液胶膜的吸水率逐渐降低, 水接触角逐渐增大。这是因为, 硬单体 St 中带有刚性和疏水性较强的苯环结构, 当与软单体 BA 形成二元共聚物后在很大程度上提高了材料的内聚能和疏水性能, 并且使材料内部结构更加紧密, 提高了材料疏水性, 有效地抑制了水分子的扩散, 导致胶膜吸水率下降, 同时水接触角增大^[20]。

2.3.2 机械性能分析

图 11 为不同 $m(M_s) : m(M_h)$ 胶膜的应力-应变曲线。

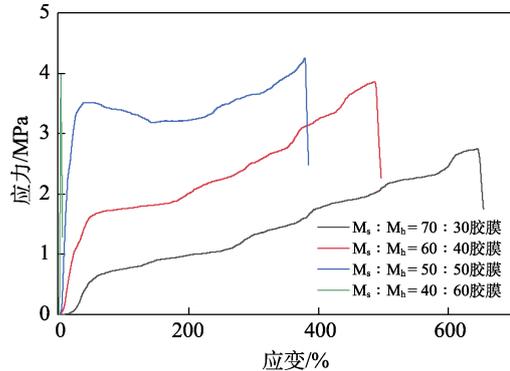


图 11 不同胶膜的应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of different films

从图 11 可以看出, 随着硬相占比的增大, 复配乳液胶膜的断裂伸长率逐渐减小, 拉伸强度逐渐增大, 当 $m(M_s) : m(M_h) = 40 : 60$ 时, $M_s : M_h = 40 : 60$ 胶膜变脆。这是因为, 硬相乳胶粒子在复配乳液胶膜中起到的是填充增强作用, 硬单体 St 中带有苯环结构, 能够很大程度上提升分子间的内聚力, 为复配乳液胶膜提供了较高的内聚能和强度, 提升复配乳液胶膜的拉伸强度, 并降低其断裂伸长率。但当复配乳液中硬相占比达到一定程度 (60%), 硬相乳胶粒子堆积影响了软相乳胶粒子成膜的连续性, 就会导致复配乳液胶膜表面出现裂缝而变脆, 难以在室温下形成连续胶膜。当 $M_s : M_h = 50 : 50$ 时, 拉伸强度最大 (4.24 MPa), 复配乳液胶膜的机械性能最好。

2.4 粒径对比胶膜性能的影响

2.4.1 吸水率和水接触角分析

图 12 为 S_s 、 M_s 、 L_s 分别与 M_h 以质量比 50 : 50 复配后的乳液制备的胶膜的吸水率和水接触角。从图 2 可知, $S_s : M_h = 50 : 50$ 、 $M_s : M_h = 50 : 50$ 和 $L_s : M_h = 50 : 50$ 的粒径比分别为 0.55 : 1、1.03 : 1 和 1.94 : 1。

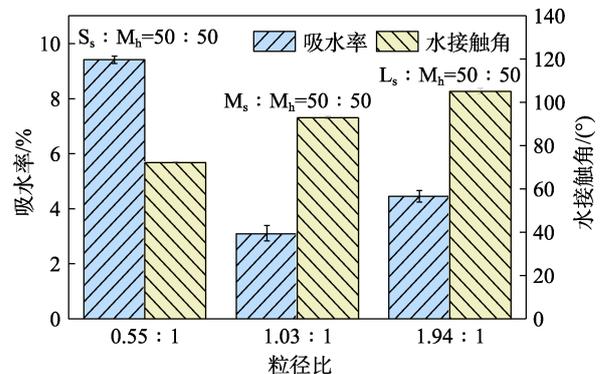


图 12 不同粒径比复配乳液胶膜的吸水率和水接触角

Fig. 12 Water absorption and contact angle of compound emulsion films with different particle size ratios

从图 12 可以看出, 随着粒径比的增大, 胶膜的水接触角逐渐增大, 吸水率呈先减小后增大的趋势。这可能是因为, 当 M_h 与 S_s 复配时, $S_s : M_h = 50 : 50$ 的小粒径 (49 nm) 的软相乳胶粒子能够较好地分散于硬相乳胶粒子之间, 减少硬相间的聚集, 软相能更好地形成连续相, 使复配乳液胶膜更亲水, 同时也降低了分子间的作用力, 使得分子间的空隙增大, 水分子更容易进入, 胶膜吸水率较高。当 M_h 与 L_s 乳液复配时, $L_s : M_h = 50 : 50$ 的软相乳胶粒子粒径较大 (173 nm), 使较小的硬相乳胶粒子堆积在软相乳胶粒子形成的间隙中, 阻碍了软相间的接触, 提高了胶膜的疏水性, 同时也会出现大粒径的软相乳胶粒子聚集, 导致 $L_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜吸水率比 $M_s : M_h = 50 : 50$ 大。当粒径大致相同的 M_s (92 nm) 和 M_h (89 nm) 复配时, $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的吸水率和水接触角综合性能较好。这可能是因为相同粒径的乳液复配, 既不会出现硬相聚集, 也不会出现硬相被完全分散的情况。

2.4.2 机械性能分析

图 13 为不同粒径比和硬相占比复配乳液胶膜的拉伸测试结果。

从图 13 可以看出, 当 M_h 与 L_s 复配时, 复配乳液胶膜在硬相占比为 50% ($L_s : M_h = 50 : 50$, 粒径比 1.94 : 1) 时容易断裂 (图 13c); 而 M_h 与 M_s 、 S_s 乳液复配时, 两者均是在硬相占比达到 60% 时表现出脆性。因此, 复配乳液粒径比越大, 乳液越容易在较低的硬相占比下表现出脆性, 在室温下越难形成连续的胶膜。

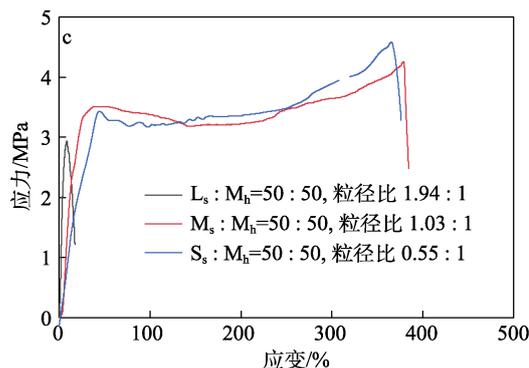
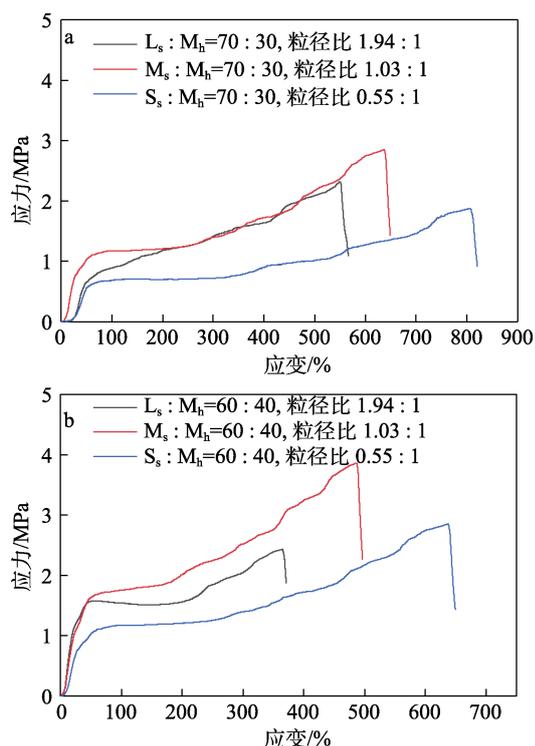
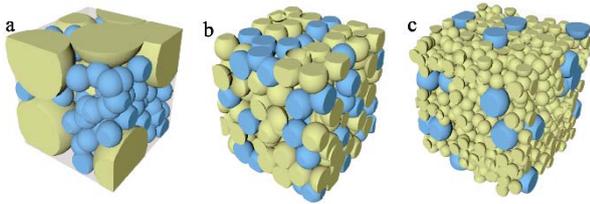


图 13 不同粒径比和不同硬相占比复配乳液胶膜的拉伸性能
Fig. 13 Tensile properties of compound emulsions films with different particle size ratios and different hard phase ratios

这可能是因为, 当硬相占比为 50% 时, 大粒径 (173 nm) 的软相 L_s 使硬相堆积, 导致软相无法接触, 因此胶膜产生裂纹而变脆。同时, 在不同的硬相占比下, 粒径 (92、89 nm) 大致相同的复配乳液胶膜 ($M_s : M_h$ 胶膜) 表现出较好的力学性能。这可能是因为, 粒径相同的复配乳液, 硬相能够较好的分散在软相形成的连续相中, 且不易发生硬相的堆积, 导致胶膜断裂伸长率和拉伸强度都处于较优的状态。 $L_s : M_h = 70 : 30$ 胶膜与 $M_s : M_h = 70 : 30$ 胶膜的拉伸强度 (2.85 MPa) 基本相同, $S_s : M_h$ 的拉伸强度 (1.87 MPa) 最小 (图 13a), 在硬相占比为 40% 时 (图 13b), 拉伸强度也表现出相同的趋势。这可能是因为, 硬相占比较少时, 硬相对于胶膜硬度的提升效果不明显, 而 $S_s : M_h$ 乳液的小粒径 (49 nm) 的软相乳胶粒子能够较好地分散于硬相乳胶粒子之间, 减少硬相乳胶粒子间的接触, 导致其胶膜拉伸强度最低。 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜与 $S_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的拉伸强度分别为 4.24、4.57 MPa, 基本相同 (图 13c)。这可能是因为, 当硬相占比为 50% 时, $S_s : M_h = 50 : 50$ 复配乳液中软相乳胶粒子粒径较小 (49 nm), 使硬相乳胶粒子间的接触点增多, 导致 $M_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜与 $S_s : M_h = 50 : 50$ 胶膜的拉伸强度相差不大。

图 14 为硬相占比为 30% 的不同粒径比复配乳液模拟填充图。

从图 14 可以看出, 在不同粒径的复配乳液体系中, 不同体系中的硬相乳胶粒子间的接触点数目有明显的差异^[21]。当硬相 M_h 与大粒径 (173 nm) 软相 L_s 复配时 (图 14a), 硬相乳胶粒子聚集形成一个连续的网络, 彼此的接触点较多, 因此当硬相占比超过一定量时, 复配乳液胶膜变脆; 当硬相 M_h 与小粒径 (49 nm) 的软相 S_s 复配时 (图 14c), 小粒径的软相乳胶粒子能够较好地填充硬相乳胶粒子间的空隙, 硬相乳胶粒子能更好地分散于软相乳胶粒子中, 即硬相乳胶粒子间的接触点较少。



a— $L_s : M_h = 70 : 30$, 粒径比 1.94 : 1; b— $M_s : M_h = 70 : 30$, 粒径比 1.03 : 1; c— $S_s : M_h = 70 : 30$, 粒径比 0.55 : 1; 黄色为软相乳胶粒子, 蓝色为硬相乳胶粒子

图 14 硬相占比为 30% 的不同粒径比的复配乳液模拟填充图

Fig. 14 Simulated filling diagrams of compound emulsions with different particle size ratios at 30% hard phase

根据毛细管力驱动成膜的描述, 成膜的驱动力与粒子大小成反比, 拥有更大的曲率和更大的表面积的小粒子有望促进薄膜的形成, 从而导致薄膜具有更低的空隙含量^[22]。复配乳液模型清楚地呈现了不同粒径复配体系的乳液内部情况。只要复配乳液中硬相占比不超过导致硬相乳胶粒子渗透的临界值, 复配乳液即能保持成膜状态。同时, 粒径比越大, 导致渗流的硬相乳胶粒子临界体积分数越低。

2.5 不同硬相占比与粒径比对涂料性能的影响

表 3 为复配乳液涂膜的基础性能。

表 3 涂膜基础性能
Table 3 Basic properties of coatings

涂膜	涂膜外观	光泽度/ 60°	铅笔 硬度	抗冲击/ cm	耐热性
对比乳液涂膜	开裂	—	—	—	—
$L_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜	平整	65.7	B	80	合格
$L_s : M_h = 60 : 40$ 涂膜	平整	61.5	HB	60	合格
$L_s : M_h = 50 : 50$ 涂膜	开裂	—	—	—	—
$M_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜	平整	81.4	B	85	合格
$M_s : M_h = 60 : 40$ 涂膜	平整	79.0	HB	65	合格
$M_s : M_h = 50 : 50$ 涂膜	平整	72.0	H	35	合格
$S_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜	平整	80.8	HB	100	合格
$S_s : M_h = 60 : 40$ 涂膜	平整	74.1	H	75	合格
$S_s : M_h = 50 : 50$ 涂膜	平整	70.0	H	35	合格

注: “—”代表测不出数据, 对应胶膜开裂。

从表 3 可以看出, 硬相占比越高, 涂膜粗糙程度越大, 光泽度越低, 且粒径相同的 M_h 与 M_s 复配所制涂膜光泽度较高。 $M_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜的光泽度最高, 为 81.4° 。这是因为, 大粒径软相乳胶粒子会造成硬相乳胶粒子聚集, 粗糙程度变大。而小粒径的软相乳胶粒子可能会出现不能完全填充较大硬相乳胶粒子间的空隙而导致粗糙程度变大。硬相占比从 30% 增至 50% 时, 不同粒径比的乳液涂膜铅笔硬度均有所提升, 其中, 粒径基本相同的复配乳

液涂膜铅笔硬度从 B 增至 H, 这是由于硬相的加入提高了材料的内聚能和强度^[23]。随着硬相占比的增多, 涂膜的抗冲击性变差, 且硬相与较小粒径的软相复配时 ($S_s : M_h$) 涂膜的抗冲击性较好。 $S_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜抗冲击性最高, 能达到 100 cm。这是因为, 硬相的加入使胶膜硬度增加, 抗冲击性变差; 而小粒径的软相使硬相乳胶粒子更好地分散于软相形成的连续相内, 从而使涂膜硬度较小, 抗冲击性增大。这与复配乳液胶膜的力学性能测试结论一致。

3 结论

(1) 通过调整软硬单体占比、乳化剂用量和合成工艺制备了一系列不同软硬程度、不同粒径大小的苯丙乳液, 复配乳液 $M_h : M_s = 50 : 50$ 与对比乳液相比, 其乳液平均粒径更小, 体系更稳定, 胶膜吸水率更低。

(2) 不同硬相占复配乳液硬相的增多, 降低了胶膜吸水率, 提升了水接触角和机械性能。当硬相占比 > 60% 时, 复配乳液在室温下不能成膜。

(3) 不同粒径比的复配乳液中两种乳液的粒径相同时, 复配乳液综合性能较好。当软相乳胶粒子粒径较小时, 粒径比小, 硬相乳胶粒子在复配乳液中充当分散相, 软相乳胶粒子形成连续相。在 1.94 : 1 的粒径比下, 软相乳胶粒子被周围的硬相粒子阻挡, 复配乳液难以成膜。

(4) 所制苯丙乳液应用于水性涂料中, 当硬相占比为 30% 时, $M_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜的光泽度最高, 为 81.4° , $S_s : M_h = 70 : 30$ 涂膜抗冲击性最高能达到 100 cm, 硬相占比从 30% 增加到 50% 时, 涂膜硬度能够从 B 增加到 H, $M_s : M_h = 50 : 50$ 涂膜的综合性能较好。

参考文献:

- [1] KEDDIE J, ROUTH A F. Fundamentals of latex film formation: Processes and properties[M]. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] STEWARD P A, HEARN J, WILKINSON M C. An overview of polymer latex film formation and properties[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2000, 86(3): 195-267.
- [3] JIANG S, VAN DYK A, MAURICE A, et al. Design colloidal particle morphology and self-assembly for coating applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3792-3807.
- [4] MCDONALD B C, DE GOUW J A, GILMAN J B, et al. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions[J]. Science, 2018, 359(6377): 760-764.
- [5] LIMOUSIN E, BALLARD N, ASUA J M. The influence of particle morphology on the structure and mechanical properties of films cast from hybrid latexes[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129: 69-76.
- [6] LIMOUSIN E, BALLARD N, ASUA J M. Soft core-hard shell latex particles for mechanically strong VOC-free polymer films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(23): 47608.
- [7] DOMINGUES DOS SANTOS F, FABRE P, DRUJON X, et al. Films

- from soft-core/hard-shell hydrophobic latexes: Structure and thermomechanical properties[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(23): 2989-3000.
- [8] SCHULER B, BAUMSTARK R, KIRSCH S, *et al.* Structure and properties of multiphase particles and their impact on the performance of architectural coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1/2/3/4): 139-150.
- [9] DEVON M J, GARDON J L, ROBERTS G, *et al.* Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39(10): 2119-2128.
- [10] JUHUE D, LANG J. Film formation from dispersion of core-shell latex particles[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(4): 1306-1308.
- [11] WINNIK M A, FENG J R. Latex blends: An approach to zero VOC coatings[J]. *Journal of Coatings Technology*, 1996, 68(852): 39-50.
- [12] LEPIZZERA S, LHOMMEAU C, DILGER G, *et al.* Film-forming ability and mechanical properties of coalesced latex blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(13): 2093-2101.
- [13] COLOMBINI D, HASSANDER H, KARLEON O J, *et al.* Influence of the particle size and particle size ratio on the morphology and viscoelastic properties of bimodal hard/soft latex blends[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6865-6873.
- [14] ECKERSLEY S T, HELMER B J. Mechanistic considerations of particle size effects on film properties of hard/soft latex blends[J]. *Journal of Coatings Technology*, 1997, 69: 97-107.
- [15] FEI G Q (费贵强), WANG J (王佼), YANG J (杨剑), *et al.* Effect of hard and soft monomers on polysiloxane/acrylate composite emulsion [J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2019, 28(1): 1-7.
- [16] WU T (吴涛). Study on preparation and performance of acrylic damping emulsion[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2022.
- [17] QIN F (秦凤). Preparation and stability property study of acrylate emulsion used as the binder of water-based ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [18] ZHANG Q (张倩), SHEN Y D (沈一丁), YANG K (杨凯), *et al.* Synthesis and properties of self-crosslinking acrylic resin emulsion for toner paper[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 192-199, 211.
- [19] CHEN D Y (陈道远). Study on the preparation and properties of waterborne styrene-acrylic damping coatings[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2021.
- [20] WANG Z (王喆). Synthesis of waterborne acrylate emulsion and its coatings study on preparation and damping properties[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2021.
- [21] PEREZ A, KYNASTON E, LINDSAY C, *et al.* Semi-crystalline/amorphous latex blends for coatings with improved mechanical performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(8): e53517.
- [22] TZITZINO A, KEDDIE J L, GEURTS J M, *et al.* Film formation of latex blends with bimodal particle size distributions: Consideration of particle deformability and continuity of the dispersed phase[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2695-2708.
- [23] CHENG H H (成航航), SHEN Y D (沈一丁), MA G Y (马国艳), *et al.* Preparation of a styrene-acrylic emulsion for waterborne paint and its film properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(11): 2302-2308.

(上接第 653 页)

- [20] LI B R (李宝茹). Preparation of modified MMT and Its catalytic of low concentration ethanoic dehydration to ethylene at low temperature[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2017.
- [21] ZHAO Q (赵起). Preparation of modified MMT and its catalytic activity for esterification of long chain acid[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2015.
- [22] CHEN X Y, WU F Z, HAN J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride over Cd-CdS@g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39: 108496.
- [23] PARK S, BAKER J O, HIMMEL M E, *et al.* Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, 3(1): 10.
- [24] LIU J, YANG B B, WANG X Q, *et al.* Glucose conversion to methyl levulinate catalyzed by metal ion-exchanged montmorillonites[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 141: 118-124.
- [25] LI G J (李国军). Synthesis of benzaldehyde glycerol acetals catalyzed by CuSO₄/SiO₂[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2011, 31(3): 16-19.
- [26] LI S (李爽). Preparation of phase transfer catalyst and its catalytic performance for the synthesis of trimethylol propane acrylate[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2023.
- [27] HUANG J Y (黄金艳), YANG W J (杨文娟), JIANG L H (蒋丽红), *et al.* Synthesis of borneol catalyzed by imidazoles ionic liquids[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1002-1008.
- [28] CAO H J (曹慧娟), CHEN Q H (陈庆华), LIAO Z F (廖正福). Study on process optimization and properties of pentaerythritol stearate for PVC[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2018, 46(8): 110-115.
- [29] LIU R D (刘润东), XING L Y (邢立艳), JING F C (敬凡尘), *et al.* Papermaking sludge-derived solid acid as catalyst for D-fructose dehydration into 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2322-2330.
- [30] SI L L (司雷雷), GAO J (高建), YIN Y J (殷允杰), *et al.* Synthesis and printing properties of salicylaldehyde Schiff base fluorescent compounds[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2458-2464.
- [31] WANG H (王浩), LI L G (李兰阁), WANG R G (王日国), *et al.* Influence of vulcanization temperature on properties of NR/BR/TBIR blend[J]. *China Rubber Industry (橡胶工业)*, 2024, 71(1): 19-23.
- [32] KISS L, MÉSZÁROS L. Recycling waste tire rubber through an innovative water-medium ionizing radiation treatment: Enhancing compatibility and mechanical performance[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2024, 216: 111475.
- [33] SHEN H Y (沈海洋), WANG Z Z (王正洲). Surface modification of steel slag and its application in compounded rubber[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2018, 32(6): 1000-1003.
- [34] NABIL H, ISMAIL H, AZURA A R. Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(2): 385-393.
- [35] PENG S X (彭少贤), CAI X L (蔡小琳), HU H (胡欢), *et al.* Latest research progress in polylactic acid toughened by environmental friendly plasticizer[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(15): 2617-2623.
- [36] TAN J H (谈继淮), YU M (余敏), ZHANG T T (张彤彤), *et al.* Manufacturing of tannin polypropoxy ether carboxylates as efficient and improved migration resistance plasticizers for PVC[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(9): 4847-4855.
- [37] HOU Z F (侯占峰), ZHOU D W (周大伟), XIN Z X (辛振祥). Effect of sepiolite activation on the properties of natural rubber composites prepared by wet mixing process[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(11): 54-63.
- [38] SONG L X, YANG B, ZHOU L, *et al.* Design and synthesis of POE/LLDPE functionalized with different amounts of reactive functional groups and its potential in toughening of PBT resin[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2024, 9(2): 287-307.