

表面活性剂和硅烷偶联剂复合改性水滑石的表面性质

倪哲明* 付晓微 薛继龙 李 远

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 采用十二烷基硫酸钠(SDS)和 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、乙烯基三乙氧基硅烷(KH151)对锌铝水滑石进行有机改性, 得到插层改性与表面改性结合的聚合物/锌铝水滑石复合材料。XRD、FTIR 及计算机模拟的分析结果表明, SDS 已垂直插入水滑石层间, 层间距达到 2.70 nm, KH550 及 KH151 只是覆盖在水滑石表面, 与层板表面羟基进行偶联。反相气相色谱的结果表明, 复合材料的表面能(γ_s^d)均比水滑石小, 其中 KH151-SDS-LDHs 及 KH550-SDS-LDHs 的表面能较接近, 由材料表面的酸碱常数, 判断出 SDS-LDHs 表面趋于两性, KH151-SDS-LDHs 及 KH550-SDS-LDHs 表面偏碱性, 适于做碱性聚合物的填料。

关键词: 锌铝水滑石; 反相气相色谱法; 复合改性

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4008(2012)03-0471-06

Surface Characterization of Layered Double Hydroxides by Compounding Modification with Surfactant and Silane Coupling Agent

NI Zhe-Ming* FU Xiao-Wei XUE Ji-Long LI Yuan

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A polymer/ZnAl-LDHs composite was prepared by modifying the Layered Double Hydroxides (LDHs) organically with sodium dodecylsulfate (SDS) and 3-Triethoxysilylpropylamine (KH550), Ethylenetriethoxysilane (KH151). The results from the XRD, FTIR and computer simulation analyses show that SDS intercalates into the layers of LDHs perpendicularly with a spacing of 2.70 nm, KH550 and KH151 cover the surface of LDHs condensing with the hydroxyl groups on the hydroxalcite surface. The inverse gas chromatography results indicate that the dispersive component for the surface energy(γ_s^d) of nanocomposites is lower than that of LDHs, and γ_s^d of KH151-SDS-LDH is close to that of KH550-SDS-LDH. Surface properties of SDS-LDH are almost amphoteric, KH151-SDS-LDHs and KH550-SDS-LDHs are slightly basic, which is suitable for stuffing basic polymer.

Key words: zinc aluminum layered double hydroxides; inverse gas chromatography; compounding modified

近年来, 聚合物/粘土复合材料由于高韧性、不燃性、可塑性等诸多优点, 已成为研究热点, 并在诸多领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。粘土的有机改性是合成聚合物/粘土复合材料的重要步骤, 有很多方法可以达到改性, 最常用的方法是硅烷偶联剂。近几年, 用此方法研究高岭石、蒙脱土较多, 研究聚合物/水滑石复合材料的文章较少^[3-5]。

水滑石(Layered double hydroxides, 简称 LDHs)

是一种典型的阴离子层状粘土, 化学式为 $Mg_6Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$, 层板中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 可被 M^{2+} 、 M^{3+} 同晶取代得到类水滑石, 层间有可交换的阴离子, 层板表面富含大量羟基, 本工作选择阴离子表面活性剂与硅烷偶联剂复合改性锌铝水滑石, 旨在得到插层改性及表面改性相结合的聚合物/锌铝水滑石复合材料, 并采用反相气相色谱法研究复合材料的表面性质。

收稿日期: 2011-09-14。收修改稿日期: 2011-11-14。

浙江省自然科学基金(No.Y406069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn

反相气相色谱法(IGC)在表征材料性质方面具有简单、快捷、高效的特点,近几年,主要被用于表征复合材料的表面性质^[6-10],Young 等^[11-12]采用反相气相色谱法表征钛酸酯偶联剂改性高岭石,发现经钛酸酯偶联剂改性后,高岭石表面能色散组分显著减小,还将此法用于表征硅烷偶联剂改性氧化铝的酸碱性。Demet^[13]用烷烃作探针分子,研究聚苯乙烯改性海泡石的表面性质。倪哲明等^[14]利用此方法研究 SDS 的用量对水滑石表面性质的影响。利用 IGC 法研究聚合物/水滑石的文章未见报道。

本工作用十二烷基硫酸钠(SDS)与硅烷偶联剂(KH550、KH151)复合改性水滑石,得到插层改性与表面改性兼有的聚合物/锌铝水滑石复合材料,采用 XRD、FTIR 分析方法对复合材料进行表征测试,利用计算机模拟 SDS 在层间的排列构型,并推测有机改性机理,采用 IGC 法研究复合材料的表面性质,这对于理解聚合物/水滑石材料中二者的相互作用有实际意义。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用双滴共沉淀法,制备锌铝物质的量的比为 2:1 的锌铝水滑石(ZnAl-LDH),取 14.87 g(0.05 mol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 9.38 g(0.025 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 125 mL 去二氧化碳水中,标记为溶液 A,取 6.00 g (0.15 mol) NaOH 溶于 100 mL 去二氧化碳水中,标记为溶液 B,将溶液 A、B 分别滴加到一定量的去二氧化碳水中,常温下搅拌,pH 值保持在 9~10 之间,滴加完毕后继续搅拌 1 h,于 65 °C 下晶化 18 h,抽滤,用去二氧化碳水洗涤至中性,过 60~80 目筛(177~250 μm),记为 ZnAl-LDHs。

采用离子交换法,制备十二烷基硫酸钠(SDS)改性水滑石,取 1.5 g ZnAl-LDHs 与 1.62 g SDS 溶于 80 mL 去二氧化碳水中,常温下搅拌 24 h,抽滤,用去二氧化碳水洗涤至中性,烘干后,过 60~80 目筛(177~250 μm),记为 SDS-LDHs。

取 2 g SDS-LDHs 溶于 30 mL 去离子水中,常温下搅拌,加入 1 mL KH550(3-氨丙基三乙氧基硅烷)或 KH151(乙烯基三乙氧基硅烷),反应 20 h,抽滤后干燥,过 60~80 目筛(177~250 μm),记为 KH550-SDS-LDH 或 KH151-SDS-LDHs。

1.2 测试表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 XPert PRO 型 X

射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构,辐射源为 Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 镍滤波片,超能探测器,X 光管工作电压 40 kV,管流 45 mA,扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=2^\circ \sim 70^\circ$,正比计数器。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构(样品与 KBr 的质量比为 1/100)。

IGC 分析:在装有热导池检测器 GC7890(II)型气相色谱仪上,以氮气做载气,以正己烷、正庚烷、正辛烷为非极性探针分子,二氯甲烷、氯仿、苯、丙酮为极性探针分子,载气流量为 $50\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测器及气化室温度均为 433 K,柱温范围为 403~433 K。用微量进样器进样,进样量为 0.2 μL ,N-2000 通道色谱工作站收集色谱峰并记录相应探针分子在材料上的保留时间。

色谱柱制备:所用的色谱柱为不锈钢柱,长度 15 cm,内径 0.2 cm。用丙酮清洗色谱柱,自然晾干后,分别填入 ZnAl-LDHs、SDS-LDHs、KH550-SDS-LDHs 及 KH151-SDS-LDHs,在 443 K 下通氮气老化 1 h。

2 结果与讨论

2.1 XRD 及 FTIR 分析

图 1 为 4 种材料的 XRD 图,通过布拉格方程可以计算得出层状材料的层间距,图中所示 ZnAl-LDHs 对应的层间距为 0.77 nm,而 SDS-LDHs 的层间距值为 2.70 nm,Meeyn 等^[15]得到层间距为 2.30 nm 的插层材料,认为当碳原子数等于或小于 12 时,有机阴离子倾向于双层排列;You 等^[16]认为层间距为 2.27 nm 时,DS-采取单分子层垂直方式排列在层间;Clearfield 等^[17]分别用离子交换法和共沉淀法合成

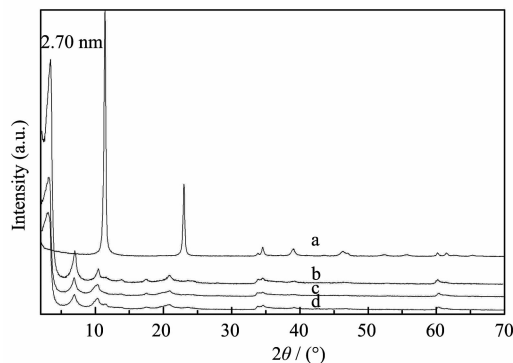


图 1 ZnAl-LDHs-a SDS-LDHs-b KH151-SDS-LDHs-c KH550-SDS-LDHs-d 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for ZnAl-LDHs-a SDS-LDHs-b KH151-SDS-LDHs-c KH550-SDS-LDHs-d

SDS 插层水滑石,得到 3 种层间距的插层产物:2.6、3.6 和 4.7 nm,他认为 2.6 nm 说明 SDS 以垂直方式排布,3.6 nm 说明 SDS 以双层倾斜排布,长链与层板的垂直线呈 40° 倾斜,4.7 nm 说明 SDS 在层间以头对头双层垂直方式排布。

由图中可以看出,其余 2 个复合材料层间距依然为 2.70 nm,由于 KH151 及 KH550 分子长度远比 SDS 小,且 SDS 改性后,材料表面已呈亲油性,使得硅烷偶联剂易包覆在层板表面。

由 4 种材料的红外光谱图 2 知,ZnAl-LDHs 在 3 471 及 1 625 cm^{-1} 处出现层板羟基伸缩振动和弯曲振动吸收峰,在 446 cm^{-1} 处出现了层板金属键 M-O-M 的吸收峰,改性后 3 种材料在相应均出现与水滑石相同的吸收峰,且在 1 068 及 1 218 cm^{-1} 处出现了 SO_3^{2-} 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,在 2 917 及 2 854 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,1 384 cm^{-1} 处有振动峰说明仍然有 NO_3^- 存在于水滑石层间,结合 XRD 图,说明 SDS 已取代部分 NO_3^- 进入水滑石层间。KH151-SDS-LDHs 样品在 1 411 cm^{-1} 处出振动峰属于 KH151,KH550-SDS-LDHs 样品在 1 519 cm^{-1} 处出现了 NH_2 的振动峰,二者在 997 cm^{-1} 附近均有振动峰出现,而 SDS-LDHs 在此处则没有振动峰,因此认为 997 cm^{-1} 为 Si-O-M 伸缩振动峰,结合 XRD 图,说明 KH550 已覆盖在水滑石表面,与层板羟基偶联。

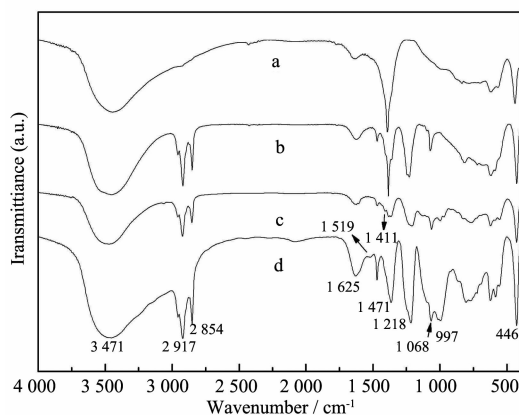


图2 ZnAl-LDHs-a SDS-LDHs-b KH151-SDS-LDHs-c KH550-SDS-LDHs-d 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra for ZnAl-LDHs-a SDS-LDHs-b KH151-SDS-LDHs-c KH550-SDS-LDHs-d

我们运用 Materials Studio 4.3 软件,选用 Dmol 程序模块^[18]对 SDS 分子尺寸大小进行了精确的几何优化。采用广义梯度近似和 Perdew-Burke-Ernzerhof

泛函相结合的方法(GGA-PBE)^[19],原子内层电子由密度泛函半核赝势(DFT Semi-core Pseudopotentials)代替^[20],计算过程中精度设为 fine(能量差异小于 10^{-5} Ha,每个原子上的力低于 2×10^{-2} Ha·nm⁻¹,原子位移小于 5.0×10^{-4} nm),优化收敛精度取程序内定值。优化得到的长轴、短轴分别为 1.76、0.22 nm。将优化所得的 SDS 离子插入锌铝水滑石层间,构建 SDS 插层锌铝水滑石的 2H 堆积模型。在此基础上,利用 MS 软件中 Forcite 模块对体系进行几何优化和等温等压分子动力学模拟^[21-22],其中模拟时间为 70 ps,时间步长 0.5 fs。当 SDS 以垂直方式排列于锌铝水滑石层间时,其模拟得到的几何构象如图 3:

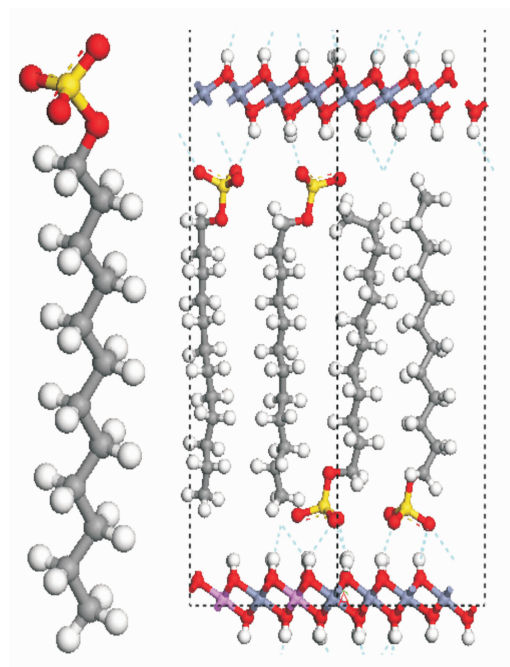


图3 SDS 最优构型及其在水滑石层间排布的构型
Fig.3 Best configuration of SDS and its interlayer arrangement

模拟得到无水体系层间距为 2.549 nm,实际体系中含有少量水分子,层间距会略微增大,实验得出层间距为 2.70 nm,因此我们认为 SDS 以长轴单层垂直方式排列于层间。

2.2 表面能色散组分

探针分子在固定相上的保留体积 V_N 可通过下式计算得到:

$$V_N = (t_R - t_m) \cdot F_a \frac{T}{273.15} \cdot J$$

式中, t_R 为探针分子的保留时间, t_m 为死时间, T 为柱温, F_a 为室温下在柱末端测得的载气流速, J 为 James-Martin 压力校正因子。

当材料用于高分子材料的填料时,材料表面能色散分量(γ_s^d)的表征非常重要,通常认为,它表示材料表面和直链烷烃之间的相互作用的大小,同时可以反应出材料表面对探针分子的极化程度。

对于表面能色散组分的求解,文献报道了两种方法,本文采用 Schultz 等^[23]报道的方法:

$$RT\ln V_N = 2N(\gamma_s^d)^{1/2}\alpha(\gamma_L^d)^{1/2} + C$$

式中: R 为理想气体常数, C 为与固定相有关的常数, γ_s^d 是固体表面能的色散组分, γ_L^d 是液体表面能的色散组分, N 为 Avogadro 常数, α 为探针分子的横截面积。以 $RT\ln V_N$ 对 $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ 作图,由所得直线斜率计算得到 γ_s^d 。

图 4 所示为柱温 403 K 下复合材料表面 $RT\ln V_N$ 随烷烃探针的 $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ 的变化图,图中 $RT\ln V_N$ 与 $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ 均呈良好的线性关系,表明数据可靠,由此得到的 γ_s^d 值可信度较高,图 4 中复合材料的直线斜率均比 ZnAl-LDHs 小,说明有机改性后水滑石表面能减小。

固体表面的特性以活性、酸碱性、表面积及多孔性来表征^[24],其中,活性的大小及酸碱性直接影响粘土在聚合物机体中的分散性^[25],表面能色散组分可以用来表示活性大小,图 5 中所示,ZnAl-LDHs 表面

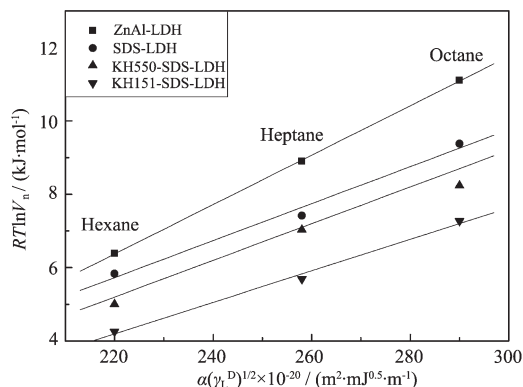


图 4 柱温 403 K 下复合材料表面 $RT\ln V_N$ 随烷烃分子的 $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ 的变化

Fig.4 Effect of $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ of n-alkanes on $RT\ln V_N$ for surface of ZnAl-LDHs composite materials at 403 K

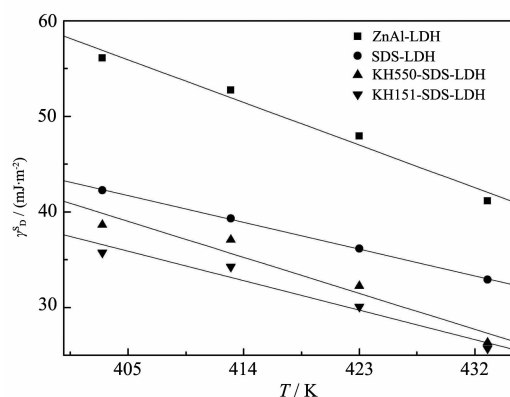


图 5 锌铝水滑石及其复合材料表面色散组分随柱温的变化

Fig.5 Effect of oven temperature on γ_s^d for surface of ZnAl-LDHs and its composite materials

能最大,改性过的水滑石表面 γ_s^d 均有不同程度的减小,可以这样解释:水滑石层板富含大量羟基基团,极性较强,较易极化探针分子,因此活性较大,作为填料时易团聚,分散性差。SDS 插入水滑石层间,使得水滑石由亲水性变为亲油性,使得硅烷偶联剂易包覆在水滑石表面,所以硅烷偶联剂与 SDS 复合改性后 γ_s^d 较小,KH550 与 KH151 的 γ_s^d 值接近是由于二者碳链长度相近。

2.3 酸碱参数

极性探针的自由能分为两部分: $\Delta G^0 = \Delta G^d + \Delta G^{\text{ap}}$,其中, ΔG^d 为探针分子在固体表面的色散自由能, ΔG^{ap} 为酸碱作用自由能,文献报道了多种求解酸碱作用自由能的方法,本文以 $RT\ln V_N$ 对探针分子的蒸汽压的对数值 $\lg P^0$ 作图,烷烃探针的吸附自由能值在一条直线上,极性探针的吸附自由能则不同程度的偏离这一直线,其偏离程度反映了探针与固体表面酸碱作用的大小,即 ΔG^{ap} 。

按上述方法,计算得到极性探针分子在水滑石及其复合材料表面的酸碱作用自由能,列于表 1。

与参比 ZnAl-LDHs 相比,表 1 中在 KH550-SDS-LDHs 及 KH151-SDS-LDHs 表面,酸性探针 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 的酸碱作用自由能较大,说明材料与

表 1 极性探针分子在水滑石及其复合材料表面的 $-\Delta G^{\text{ap}}$

Table 1 $-\Delta G^{\text{ap}}$ values ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) of polar probes on surface of LDHs and composite materials

	ZnAl-LDHs	SDS-LDHs	KH550-SDS-LDHs	KH151-SDS-LDHs
CH_2Cl_2	4.27	4.13	6.59	4.83
CHCl_3	3.55	3.36	5.13	4.09
C_6H_6	1.95	2.42	1.28	1.81
CH_3COCH_3	5.70	5.75	6.46	5.83

酸性探针分子之间的酸碱作用力大,材料表面碱性位点增强,这是由于 KH550 分子中含有氨基, KH151 分子中含有显 Louis 碱性的双键。在 SDS-LDHs 表面,酸性探针的酸碱作用自由能减小,说明 SDS 改性后,由于层板羟基被覆盖,导致材料表面碱性位点减少。

假设在所考察的温度范围内, ΔH^{sp} 不随温度变化,就可以从下式求出其吸附焓:

$$\Delta H^{\text{sp}} = \frac{\partial(\Delta G^{\text{sp}}/T)}{\partial(1/T)}$$

因此, ΔH^{sp} 和 ΔS^{sp} 可以分别从直线 $\Delta G^{\text{sp}}/T \sim 1/T$ 的斜率和截距求得。 ΔH^{sp} 是计算固定表面酸性参数 K_A 和碱性参数 K_D 的基础,故

$$-\frac{\Delta H^{\text{sp}}}{\text{AN}^*} = K_A \frac{\text{DN}}{\text{AN}^*} + K_D$$

式中, DN 和 AN* 分别为探针分子的供电子数目和接受电子数目。对于极性分子,参数 K_A 和 K_D 值分别反映了固体表面酸性和碱性^[12],以 $\Delta H^{\text{sp}}/\text{AN}^*$ 对 DN/AN* 作图,从所得直线的斜率和截距可以获得固体表面酸碱性的半定量常数 K_A 和 K_D 。

图 6 所示为在 4 种材料表面,极性探针 $-\Delta H^{\text{sp}}/$

AN* 随 DN/AN* 的变化,由图中直线的公式我们得到 4 种材料表面的酸碱常数,列于表 2,由 S_C 值可以判断出材料表面的酸碱性, 锌铝水滑石表面两性

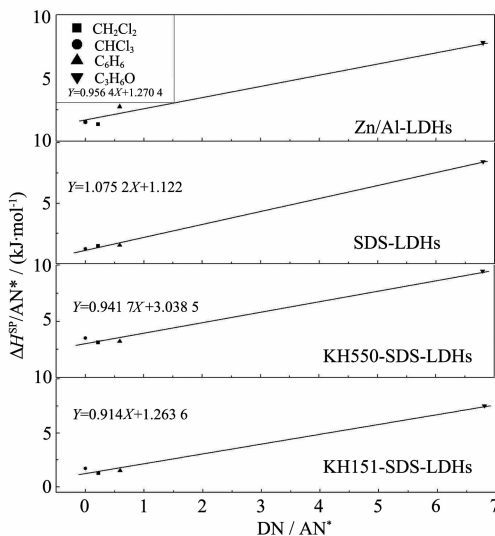


图 6 锌铝水滑石及其复合材料 $-\Delta H^{\text{sp}}/\text{AN}^*$ 随极性探针的 DN/AN* 的变化

Fig.6 Plot of $-\Delta H^{\text{sp}}/\text{AN}^*$ of ZnAl-LDH and composite materials versus DN/AN*

表 2 锌铝水滑石及其复合材料表面酸碱参数值

Table 2 Values of acidic and basic constants on surface of ZnAl-LDH and composite materials			
Sample	K_A	K_D	$S_C=K_D/K_A$
ZnAl-LDHs	0.9564	1.2704	1.3283
SDS-LDHs	1.0752	1.1220	1.0435
KH550-SDS-LDHs	0.9417	3.0385	3.2266
KH151-SDS-LDHs	0.9140	1.2636	1.3825

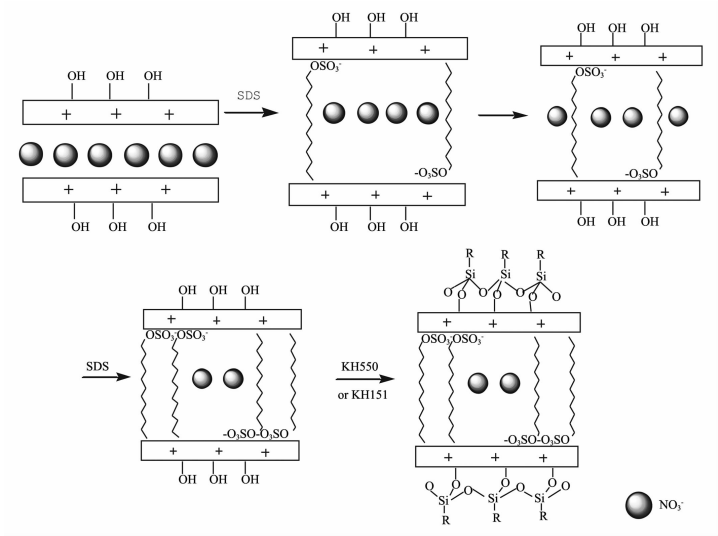


图 7 表面活性剂及硅烷偶联剂改性水滑石的机理图

Fig.7 Scheme for grafting of surfactant and silane coupling agent onto LDHs nanoparticles

偏碱,主要归结于层板金属氢氧化物,这与倪哲明等^[26]分析的结果是一致的。SDS-LDHs表面趋于两性,这可以解释为,SDS覆盖了层板上显碱性的羟基,使得水滑石层板表面碱性位点减少,KH151-SDS-LDHs偏碱,由于KH151中含有显碱性双键。KH550-SDS-LDHs表面显碱性,主要由于KH550中官能团NH₂的存在,使得水滑石表面碱性增强。这意味着,SDS-LDHs对酸碱聚合物均适合,KH151-SDS-LDHs及KH550-SDS-LDHs更适合做碱性聚合物的填料^[12]。

2.4 机理分析

在溶液中,水滑石层间引入水分子后,因水合膨胀作用使层间距变大,且水分子越多,层间距越大^[27],为SDS进入层间提供可能,离子交换过程中,溶液中的SDS先与位于层边缘的NO₃⁻交换,进入层间的SDS在层间扩散,与层间的NO₃⁻交换,

使其处于层边缘,然后溶液中的SDS继续与层边缘的NO₃⁻交换,加入硅烷偶联剂后,三乙氧基硅烷先水解为硅羟基,然后与层板上的羟基发生偶联,达到表面改性。

3 结 论

本工作通过有机改性制备了聚合物/锌铝水滑石复合材料,用XRD、FTIR分析方法对样品进行结构及官能团测试,利用计算机对SDS插层水滑石进行模拟,从而推测出SDS以单层垂直排列于水滑石层间,硅烷偶联剂包覆于水滑石表面,与层板羟基偶联。利用IGC对复合材料表面性质进行测试,发现复合材料的表面能均比水滑石小,其中KH151-SDS-LDHs及KH550-SDS-LDHs的表面能较接近。由材料表面的酸碱常数,判断出SDS-LDH表面趋于两性,KH151-SDS-LDHs及KH550-SDS-LDHs表面偏碱。SDS-LDHs对酸碱聚合物均适合,KH151-SDS-LDHs及KH550-SDS-LDHs更适合做碱性聚合物的填料。

参考文献:

- [1] Pavlidou S, Papaspyrides C D. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**,**33** (12):1119-1198
- [2] Tiwari R R, Khilar K C, Natarajan U. *Appl. Clay Sci.*, **2008**,**38**(3/4):203-208
- [3] Sangermano M, Lak N, Malucelli G, et al. *Prog. Org. Coat.*, **2008**,**61**(1): 89-94
- [4] Zhu J X, Yuan P, He H P, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**,**319**:498-504
- [5] Yuan Y, Shi W F. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**:124-129
- [6] Mravcaková M, Boukerma K, Omastová M, et al. *Mater. Sci. Eng. C*, **2006**,**26**(2/3):306-313
- [7] Boukerma K, Piquemal J Y, Chehimi M M, et al. *Polym.*, **2006**,**47**:569-576
- [8] Ansari D M, Price G J. *Polym.*, **2004**,**45**(11): 3663-3670
- [9] Jesson D A, Abel M L, Hay J N, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**: 5144-5151
- [10] Comard M P, Calvet R, Dodds J A, et al. *Powder Technol.*, **2002**,**128**:262-267
- [11] Young Cheol Yang, Pyoung Ran Yoon. *Korean J. Chem. Eng.*, **2007**,**24**(1):165-169
- [12] Young Cheol Yang, Byoung Gyu Kim, Soo Bok Jeong, et al. *Powder Technol.*, **2009**,**188**:229-233
- [13] Yazıcı Demet Topalolu. *Surf. Interface Anal.*, **2010**,**42**:974-977
- [14] Zhang F, Ni Z M, Cao X X, et al. *Rare Metal Mater. Eng.*, **2009**,**39**(2):194-197
- [15] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. *Inorg. Chem.* **1993**,**32** (7): 1209-1215
- [16] You Y W, Zhao H T, Vance G F. *Colloids Surf., A*, **2002**,**25** (3):161-172
- [17] Clearfield A, Kieke M, Kwan J, et al. *J. Inclusion Phenom.*, **1991**,**11**:361-378
- [18] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**,**113**(18): 7756-7764
- [19] Perdew J P, Burke K. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**,**77**(18):3865-3868
- [20] Delley B. *Phys. Rev. B*, **2002**,**66**(15):1-9
- [21] LI Yuan (李远), NI Zhe-Ming (倪哲明), XU Qian (胥倩), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2011**,**39**(1): 63-68
- [22] Xu Q, Ni Z M, Yao P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2010**,**977**:165-169
- [23] Schultz J, Lavielle L, Martin C. *J. Adhes.*, **1987**,**23**(1):45-60
- [24] Voelkel A, Strzemiecka B, Adamska K, et al. *J. Chromatogr. A*, **2009**,**1216**:1551-1566
- [25] QU Xiao-Hong (屈小红), MA Xiao-Yan (马晓燕), CHEN Fang (陈芳), et al. *Acta Materiae Compositae Sinica, (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2007**,**3**(24):13-17
- [26] NI Zhe-Ming (倪哲明), XING Fang-Fang (邢芳芳), XIA Sheng-Jie (夏盛杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem., (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):446-450