

DOI:10.13475/j.fzxb.20200804607

# 聚丙烯腈/羧基丁苯乳胶复合纳米纤维膜的制备及其性能

郭雪松<sup>1,2</sup>, 顾嘉怡<sup>1,2</sup>, 胡建臣<sup>1,2</sup>, 魏真真<sup>1,2</sup>, 赵燕<sup>1,2</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123;

2. 苏州大学 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘要** 为提高静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜的力学性能,将羧基丁苯乳胶(SBR)与PAN纳米纤维膜通过溶液浸泡进行复合,制备了一系列PAN/SBR复合纳米纤维膜,研究了SBR质量分数对PAN纳米纤维膜表面形貌、化学结构、润湿性能、热性能和力学性能的影响。结果表明:SBR以物理粘结的形式与PAN纳米纤维膜复合在一起,随着SBR质量分数的增加,其在PAN纤维表面分布逐渐变得不均匀;SBR的加入对PAN纳米纤维膜的热稳定性没有影响,但会使纤维膜的水接触角增大,亲水性变差;加入少量的SBR(小于等于15.6%)会使PAN纳米纤维膜的断裂强度、断裂伸长、初始模量、断裂能和耐穿刺力增大,当SBR质量分数为PAN纳米纤维膜的8.5%时,复合纳米纤维膜的断裂能提高约4倍,显著改善了PAN纳米纤维膜的力学性能。

**关键词** 聚丙烯腈;羧基丁苯乳胶;静电纺丝;纳米纤维膜;电池隔膜

中图分类号:TQ 342.93

文献标志码:A

## Preparation and properties of polyacrylonitrile/carboxyl styrene butadiene latex composite nanofibrous membranes

GUO Xuesong<sup>1,2</sup>, GU Jiayi<sup>1,2</sup>, HU Jianchen<sup>1,2</sup>, WEI Zhenzhen<sup>1,2</sup>, ZHAO Yan<sup>1,2</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

**Abstract** In order to improve the mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes, a series of PAN/SBR composite nanofibrous membranes were prepared by immersing PAN nanofibrous membranes into carboxyl styrene butadiene latex (SBR) solution. The effects of SBR content on the surface morphology, chemical structure, wettability, thermal and mechanical properties of PAN nanofibrous membranes were investigated. The results reveal that SBR is physically bonded to PAN nanofibers. With the increase of SBR content, the distribution of SBR on the surface of PAN fiber gradually becomes uneven. The addition of SBR has no effect on the thermal stability of PAN membrane, but increases the water contact angle and jeopardizes the hydrophilicity of the membrane. At the same time, adding a small amount of SBR (less than or equal to 15.6%) is found to increase the breaking strength, breaking elongation, initial modulus, breaking energy and puncture resistance of PAN nanofibrous membrane. When the content of SBR is 8.5% of PAN membrane, the breaking energy of the composite membrane is increased by about 4 times, which significantly improves the mechanical properties of PAN nanofiber membrane.

**Keywords** polyacrylonitrile; carboxyl styrene butadiene latex; electrospinning; nanofibrous membrane; battery separator

收稿日期:2020-08-10 修回日期:2020-11-19

基金项目:江苏省自然科学基金青年项目(BK20190223);南通市科技项目(JC2019013)

第一作者:郭雪松(1997—),女,硕士生。主要研究方向为锂电池纤维隔膜的制备与性能。

通信作者:魏真真(1989—),女,副教授,博士。主要研究方向为纳米纤维及其他新型纤维。E-mail:zzwei@suda.edu.cn。

近年来,静电纺丝技术被广泛应用于各种纳米纤维材料的制备中,所制得纳米纤维膜具有较高比表面积和孔隙率,在过滤材料、生物医用、电子产品等领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。聚丙烯腈(PAN)具有优异的热力学性能,是静电纺丝制备纳米纤维常用的原料之一。静电纺 PAN 纳米纤维膜已在空气过滤材料、抗菌材料、医用敷料、电池隔膜等方面取得应用<sup>[4-6]</sup>。相比熔融纺丝制备的 PAN 纤维或是注塑形成的 PAN 膜,静电纺 PAN 纳米纤维膜的力学性能相对较差,主要是由于在静电纺丝过程中接收距离有限,成形时间较短造成分子链之间的结晶结构不完善<sup>[7]</sup>,进而一定程度上限制了 PAN 纳米纤维膜的应用范围。

目前,研究者主要通过将其他有机聚合物<sup>[8]</sup>或无机纳米颗粒<sup>[9]</sup>与 PAN 共混形成纺丝溶液,再经静电纺丝制成 PAN 复合纳米纤维膜,以提高 PAN 纳米纤维膜的力学性能。这种复合方法虽制备工艺简单,但由于受到纺丝条件的限制,对混合比例要求严格,限制了力学性能的提升幅度,因此,亟需探索新的方法提高 PAN 纳米纤维膜的力学性能。羧基丁苯乳胶(SBR)是由丁二烯、苯乙烯及羧酸在乳化剂的作用下共聚而成的性能优良的水溶性粘结剂<sup>[10]</sup>,力学及化学稳定性好,具有较高的结膜强度,常用于混凝土<sup>[11]</sup>、涂布纸<sup>[12]</sup>以及电池负极材料等的黏结剂。已有研究指出,SBR 与混凝土混合可显著提高混凝土的力学性能<sup>[13]</sup>,SBR/黏土纳米复合材料的力学性能优于无 SBR 的黏土<sup>[14]</sup>,用 SBR 为黏合剂制备的木薯淀粉和甘蔗叶生物复合物具有良好的拉伸强度和耐水性<sup>[15]</sup>。

然而,目前鲜有研究报道 SBR 与聚合物纤维的复合以及 SBR 对纤维材料的性能影响,同时,常用作电池负极粘结剂的 SBR 与纤维复合成膜后是否具有在电池隔膜上的应用潜力也未曾被探索。本文利用静电纺丝与浸泡混合方法采用 SBR 对 PAN 纳米纤维膜进行改性处理,制备了一系列 PAN/SBR 复合纳米纤维膜。研究了 SBR 质量分数对 PAN 纳米纤维膜形貌、结构、润湿和热学性能的影响,深入研究了 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的力学性能,并初步探讨了复合膜应用于锂电池隔膜的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚丙烯腈(PAN,相对分子质量为 150 000)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),上海沪试化学试剂国药集团;羧基丁苯乳胶(SBR,固含量为 52%)、商用

隔膜 PP(Celgard 2400),山西力之源电池材料有限公司。

### 1.2 PAN 纳米纤维膜的制备

称取一定质量的 PAN 粉末溶于 DMF 中,制备质量分数为 10% 的 PAN 溶液,将溶液在磁力搅拌机上搅拌 12 h 充分溶解。将溶液吸入针筒中,通过静电纺丝方法均匀地纺成纳米纤维膜。纺丝条件为:电压 13 kV,接收距离 15 cm,纺丝液注射速度 0.8 mL/h,滚筒转速 180 r/min。将纺丝结束的 PAN 纳米纤维膜放入 60 °C 的烘箱中干燥 4 h,以确保去除所有残留溶剂。

### 1.3 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的制备

选取厚度均匀的 PAN 纳米纤维膜,经过辊压机辊压处理成厚度均为 27 μm 的纤维膜。将 SBR 用去离子水稀释,质量分数分别为 0.10%、0.25%、0.50%、1.00%、2.50%。将辊压后的 PAN 纳米纤维膜裁剪成 5 cm×5 cm,分别浸泡在不同质量分数的 SBR 溶液中超声分散 100 min,使 SBR 充分浸入到纤维膜内部,取出后吸去表面多余液体,然后将其铺平放入 60 °C 烘箱中烘干处理 1 h,得到 PAN/SBR 复合纳米纤维膜。SBR 溶液质量分数为 0.10%、0.25%、0.50%、1.00% 和 2.50% 时,通过测试纤维膜浸泡前后的质量计算得到 SBR 实际负载量分别为 4.91%、6.44%、8.5%、15.67%、32%。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 纤维形貌观察

利用 Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)研究纤维膜的表面形貌,测试之前对样品进行喷金处理。

#### 1.4.2 孔隙率测试

利用液体测量法计算 PAN 及其 SBR 复合膜的孔隙率。首先,测量和记录纤维膜的厚度、面积及质量,其次将其浸泡在正丁醇溶液中 2 h,浸泡后滤去表面多余液体,再次称取质量。孔隙率根据以下公式计算:

$$P = \frac{m_T - m_S}{\rho_1 V_S} \times 100\%$$

式中: $m_T$  和  $m_S$  分别为浸泡后完全吸收和浸泡前的质量,g; $\rho_1$  为正丁醇的密度,其值为 0.81 g/cm<sup>3</sup>;  $V_S$  为初始膜的体积,cm<sup>3</sup>。

#### 1.4.3 化学结构测试

利用 Nicolet 5700 型傅里叶红外全反射光谱仪(FT-IR,美国热电公司)测试 PAN、SBR 以及 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的化学结构。测试采用衰减全反射(ATR)模式,波长范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>,分

辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32。

#### 1.4.4 热稳定性测试

利用 SDT Q600 型热重分析仪(TG, 美国 TA 公司)测试 PAN、SBR、PAN/SBR 纳米纤维膜的热稳定性。在氮气氛围下, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  从  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  升温至  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4.5 润湿性测试

采用 OCA20 型接触角测试仪(CA, 奥德利诺仪器有限公司)对 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的润湿性进行测试, 水滴体积为  $5 \text{ } \mu\text{L}$ , 每个纤维膜测试 5 个不同位置, 取平均值。

#### 1.4.6 力学性能测试

利用 YG141N 型数字式织物厚度仪(上海精密仪器仪表有限公司)测试纤维膜的厚度, 然后利用 Instron 5967 型万能材料试验机(英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司)对纤维膜进行单轴拉伸测试。试样尺寸为  $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , 夹持距离为  $20 \text{ mm}$ , 拉伸速度为  $10 \text{ mm}/\text{min}$ 。每组试样测试 5 次, 取平均值。

利用万能材料试验机对 PAN/SBR 纳米纤维膜进行穿刺性能测试, 自制夹具固定纤维膜, 圆锥刺针的直径为  $2.5 \text{ mm}$ , 针尖部分角度为  $60^\circ$ , 穿刺速度为  $50 \text{ mm}/\text{min}$ 。

#### 1.4.7 电化学性能测试

界面电阻测试通过组装锂片/隔膜/Li 非阻塞型电池, 并利用交流阻抗法测试电化学阻抗谱(EIS)得到。测试振幅为  $5 \text{ mV}$ , 频率范围为  $10^{-2} \sim 10^6 \text{ Hz}$ 。隔膜的界面电阻值近似等效于 EIS 谱图中高频区半圆相对于实轴的直径。

隔膜的离子电导率  $\sigma$  通过组装不锈钢(SS)/隔膜/SS 阻塞型电池, 并利用交流阻抗法测试其电化

学阻抗谱得到, 测试频率范围为  $10^{-2} \sim 10^6 \text{ Hz}$ , 振幅为  $5 \text{ mV}$ 。计算公式为

$$\sigma = \frac{L}{R_b A}$$

式中:  $R_b$  为隔膜的电阻,  $\Omega$ ;  $A$  为隔膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $L$  为隔膜厚度,  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌分析

图 1 示出 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的扫描电镜照片。纤维直径、膜密度和实际负载的 SBR 质量分数以及孔隙率列于表 1 中。从图 1 和表 1 可以看出: 纯 PAN 纳米纤维膜(即未浸泡 SBR 中)的直径约为  $268 \text{ nm}$ , 粗细相对均匀, 纤维表面光滑; 随着浸泡 SBR 溶液质量分数的增加, 纤维直径未发生明显改变, 纤维表面变得粗糙, 纤维膜密度增大, 膜上的 SBR 实际负载量逐渐增加; 当 SBR 溶液质量分数为  $0.50\%$  时, 纤维膜上的 SBR 质量分数占 PAN 纤维的  $8.5\%$ , 此时可明显看到纤维之间由固化的乳胶粘结在一起, 乳胶分布相对均匀; 随着 SBR 质量分数继续增加, 纤维膜上固化的乳胶明显增多, 但乳胶在纤维膜上的分散变得不均匀; 随着 SBR 质量分数的增大, 纤维膜的孔隙率降低, 这是由于质量分数增大后, SBR 粘结剂阻塞了一部分纤维膜间空隙, 孔隙率的变化也与电镜照片一致。孔隙率一定程度上能反映隔膜微孔结构, 孔隙率高则锂离子传导能力强; 但过高的孔隙率可能使得微孔隔膜抗穿刺能力减弱, 从而影响锂电池的安全性, 因此保持适中的孔隙率十分必要。

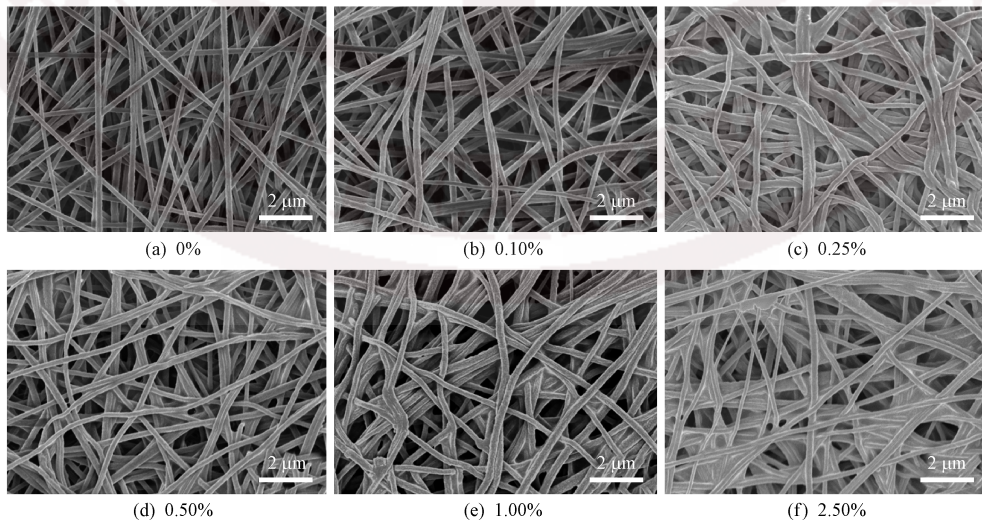


图 1 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of PAN/SBR composite membranes

表 1 PAN/SBR 复合纳米纤维膜基本参数

Tab.1 Basic parameters of PAN/SBR composite nanofiber membranes

SBR 质量分数/%	厚度/ $\mu\text{m}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	SBR 实际质量分数/%	孔隙率/%	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	初始模量/MPa	断裂能/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	刺破强度/cN
PAN	27	0.17	0	82.19	5.88	30.00	85.30	1 189	15.84
0.10	27	0.20	4.91	79.36	6.75	32.25	137.17	1 622	25.32
0.25	27	0.16	6.44	74.72	7.46	32.54	159.18	1 963	24.98
0.50	27	0.29	8.50	77.41	10.91	61.25	232.13	5 420	28.75
1.00	27	0.23	15.67	62.55	12.44	43.16	256.96	4 378	24.98
2.50	27	0.21	32.00	47.64	15.28	22.08	324.66	2 607	25.32

## 2.2 化学结构分析

图 2 示出 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的红外光谱图。可知,在纯 PAN 纳米纤维膜的红外光谱中,  $2\ 240\ \text{cm}^{-1}$  处对应  $\text{C}\equiv\text{N}$  的伸缩振动峰,  $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  处对应  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,  $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  弯曲振动吸收峰<sup>[16-17]</sup>, 这些都是 PAN 的特征吸收峰。在 SBR 的红外谱图中,  $1\ 495\ \text{cm}^{-1}$  处为苯乙烯的芳烃  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动特征吸收带,  $965\ \text{cm}^{-1}$  处为丁二烯反式  $\text{C}=\text{O}$  非平面摇摆振动特征吸收带,  $700\ \text{cm}^{-1}$  处为苯乙烯的苯环单取代峰<sup>[18]</sup>。同时, PAN/SBR 复合纳米纤维膜的红外光谱中兼有 PAN 和 SBR 的特征吸收峰, 因此说明 SBR 在 PAN 纳米纤维膜上成功粘附, 这与电镜观察结果一致, 同时峰的位置未发生明显变化, 说明 PAN 和 SBR 只是物理共混, 未发生化学交联反应<sup>[19]</sup>。

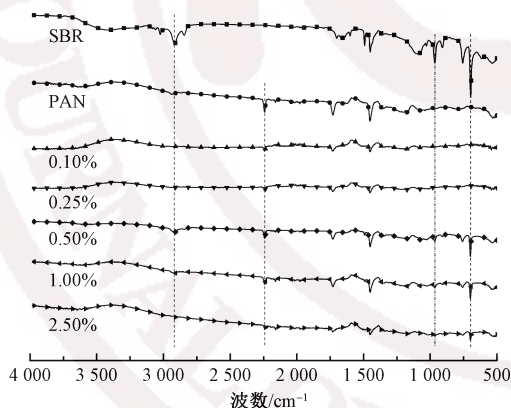


图 2 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectra of PAN/SBR composite membranes

## 2.3 热稳定性分析

PAN, SBR 及其 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的热稳定性测试结果如图 3 所示。可知, PAN 在  $295\ ^\circ\text{C}$  时开始分解, 在  $303.95\ ^\circ\text{C}$  时分解最快, 温度达到  $350\ ^\circ\text{C}$  时基本分解完全<sup>[20]</sup>,  $600\ ^\circ\text{C}$  时质量损失约为 40%, 这部分质量损失均以热裂解形式从纤维膜中脱除。SBR 的起始分解温度为  $350\ ^\circ\text{C}$ , 在  $445.46\ ^\circ\text{C}$  左右分解速率达到最快, 在  $300\sim 500\ ^\circ\text{C}$  范围内质量损失率高达 91.6%, 热分解较为完全。同

时还可以看出, PAN/SBR 复合纳米纤维膜的 DTG 曲线上有 2 个峰, 分别对应于 PAN 和 SBR 的分解温度, 不仅证明了复合纳米纤维膜上 SBR 的存在, 而且说明 SBR 的加入不会降低 PAN 原有的热稳定性。

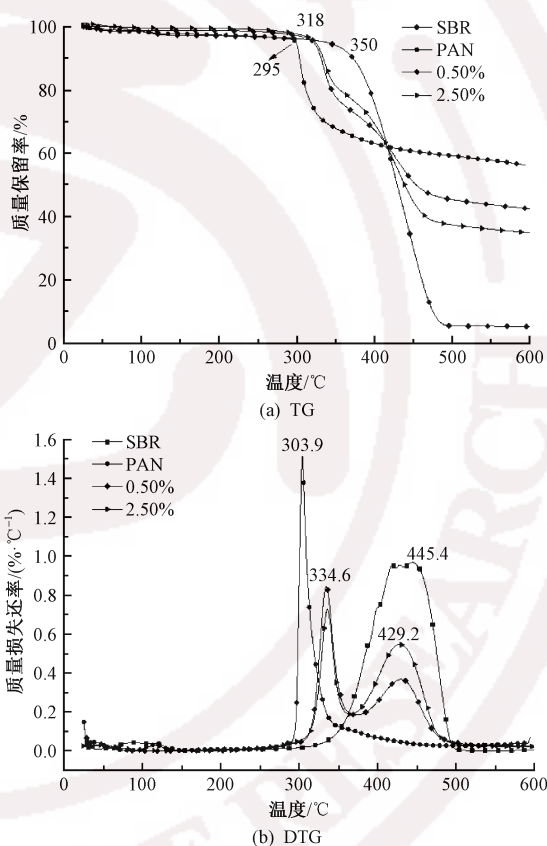


图 3 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的热稳定性

Fig.3 TG (a) and DTG (b) curves of PAN/SBR composite membranes

## 2.4 润湿性能分析

图 4 示出 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的水接触角测试结果。可知, 纯 PAN 纳米纤维膜展现出良好的亲水性, 接触角为  $11.1^\circ$ , 随着接触时间的延长, 水滴逐渐铺展, 30 s 时接触角为  $8.1^\circ$ 。相比纯 PAN, PAN/SBR 复合纳米纤维膜的亲水性减弱, 水接触角增大, 水滴铺展速度变慢。当 SBR 质量分数为 0.50% (实际负载量为 8.5%) 时, 复合膜的水接

触角达到  $130^\circ$ , 且随接触时间基本没有变化。随着 SBR 质量分数的继续增大, 复合膜的水接触角逐渐减小, 这主要是由于随着 SBR 质量分数的增加, SBR 在 PAN 膜上的分布逐渐变得不均匀。PAN/SBR 膜水接触角变大可能是由于羧基丁苯乳胶中含有较大的憎水基苯环, 使 PAN/SBR 膜具有较高的抗水性和降低水表面张力的作用<sup>[21-22]</sup>。

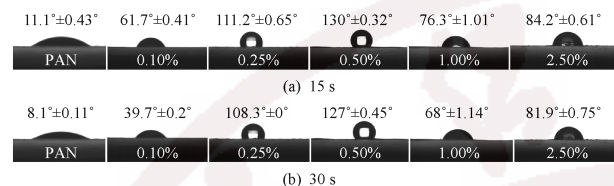


图 4 PAN/SBR 复合纳米纤维膜接触不同时间的水接触角

Fig.4 Water contact angle change of PAN/SBR nanofibrous membranes with contact time of 15 s (a) and 30 s (b)

## 2.5 力学性能分析

由表 1 可以看出: PAN/SBR 复合纳米纤维膜的断裂强度随 SBR 质量分数的增加而增大, 纯 PAN 纳米纤维膜断裂强度最小, 为 5.88 MPa, SBR 质量分数为 2.50% 时, 复合纳米纤维膜的断裂强度最高, 为 15.28 MPa。随着 SBR 质量分数的增加, 复合纳米纤维膜的断裂伸长率增大, SBR 质量分数为 0.50% 时达到最大伸长率, 为 61.25%; 而当 SBR 质量分数为 2.5% 时, PAN/SBR 膜变得易脆断, 断裂伸长率降低。从表 1 还可以看出, 随着 SBR 质量分数的增多, 复合纳米纤维膜的初始模量逐渐增大, 由纯 PAN 纤维膜的 85.30 MPa 增加至 324.66 MPa, 说明随着 PAN 纳米纤维膜上 SBR 的增多, 复合后的纳米纤维膜其硬度增大。根据计算出的应力-应变曲线(见图 5)下的面积可以看出, PAN/SBR 复合纤维膜的断裂能均比纯 PAN 的大, 当 SBR 质量分数为

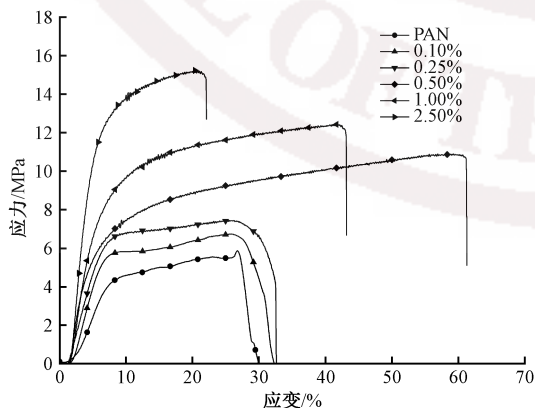


图 5 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的应力-应变曲线  
Fig.5 Stress-strain curves of PAN/SBR nanofibrous membranes

0.50% (实际负载量为 8.5%) 时, 断裂能比纯 PAN 提高了 4 倍。

由表 1 数据可以看出, 当添加 SBR 后的 PAN 复合纳米纤维膜的耐穿刺力均大于纯 PAN 纤维膜, 当 SBR 质量分数为 0.50% 时, 耐穿刺强度达到最高。综上所述, 纤维上适量的负载 SBR ( $\leq 15.6\%$ ), 可使 PAN/SBR 纳米纤维膜的力学性能显著提高。这主要是因为 SBR 的添加使纤维粘结, 纤维间孔隙减少, 膜密度增大, 纤维间的相互作用力增强<sup>[23]</sup>。

## 2.6 电化学性能分析

图 6 示出商用隔膜 PP 以及 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的界面阻抗和本体电阻阻抗图。

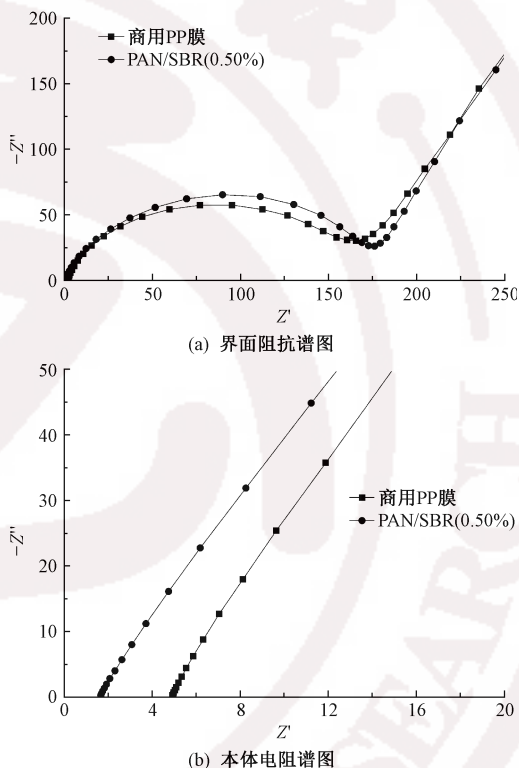


图 6 PAN/SBR 复合纳米纤维膜的电化学性能  
Fig.6 Interfacial impedance (a) and bulk impedance (b) spectroscopy of PAN/SBR composite nanofiber membrane

依据前面的测试分析, SBR 质量分数为 0.50% 时, 纳米纤维膜有较好的力学性能, 这对于抑制锂电池中锂枝晶的生长有一定作用, 因此对该样品和商用隔膜进行电化学测试。经过测试得到, SBR 质量分数为 0.50% 的纳米纤维膜与商用隔膜 PP 的界面电阻都约为  $196 \Omega$ , 均能保持较小的阻抗(阻抗过大会对电流起阻碍作用)。然而值得注意的是, 经过计算得到 SBR 质量分数为 0.50% 纳米纤维膜的离子电导率为  $0.9018 \text{ mS/cm}$ , 远高于商用膜 PP 的离子电导率  $0.2555 \text{ mS/cm}$ 。这可能是由于相比于复合纳米纤维膜, 商用隔膜孔隙率较低, 对电解液的亲和性较差, 锂离子不能进行高效地传输。离子电导

率的大小与电化学性能息息相关,实验结果说明复合纳米纤维膜具有应用于锂电池隔膜的前景。

### 3 结 论

本文采用静电纺丝和浸泡混合方法制备了聚丙烯腈/羧基丁苯乳胶(PAN/SBR)复合纳米纤维膜,并对其结构和性能进行分析,结果表明: PAN 与 SBR 具有较好的黏合性, PAN 纤维上和纤维间均物理粘附了 SBR, SBR 的存在虽没有影响 PAN 纳米纤维膜的热稳定性,但会使膜的孔隙率降低,接触角变大,亲水性变差; SBR 的质量分数对 PAN 纤维膜的力学性能有显著影响,随着 SBR 在 PAN 纤维膜上质量分数的增加, PAN 纳米纤维膜的拉伸断裂强度、初始模量、断裂能等力学性能提升,当 SBR 质量分数为 PAN 纳米纤维膜的 8.5% 时,纳米纤维膜的断裂能提高约 4 倍,即 PAN 与 SBR 的复合显著改善了 PAN 纳米纤维膜的力学性能;将复合纤维膜应用于锂电池隔膜时,离子电导率明显优于商用隔膜 PP,故在锂电池隔膜应用上有一定的前景和可行性。

FZXB

### 参考文献:

- [1] 钱晓明,魏楚,钱么,等.空气过滤用微纳米聚丙烯腈/皮芯型聚乙烯-聚丙烯双组分纤维多层复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2020,37(7):1513-1521.  
QIAN Xiaoming, WEI Chu, QIAN Yao, et al. Preparation and properties of micro nano polyacrylonitrile/sheath core polyethylene polypropylene bicomponent fiber multilayer composite for air filtration [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37 (7): 1513-1521.
- [2] ZHANG L F, LUO J, MENKHAUS T J, et al. Antimicrobial nano-fibrous membranes developed from electrospun polyacrylonitrile nanofibers [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369 (1/2): 499-505.
- [3] 曹延娟,辛斌杰,张杰,等.天然纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维的制备与表征[J].复合材料学报,2015,32(4):1042-1052.  
CAO Yanjuan, XIN Binjie, ZHANG Jie, et al. Preparation and characterization of natural cellulose/polyacrylonitrile antibacterial nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (4): 1042-1052.
- [4] ZHANG S C, TANG N, CAO L T, et al. Highly integrated polysulfone/polyacrylonitrile/polyamide-6 air filter for multilevel physical sieving airborne particles [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (42): 29062-29072.
- [5] 王利娜,姜辉清,辛长征,等.空气过滤用电纺聚丙烯

腈乙烯-聚丙烯腈/熔喷聚丙烯无纺布复合材料的制备及过滤性能[J].复合材料学报,2019,36(2):277-282.

WANG Lina, LOU Huiqing, XIN Changzheng, et al. Preparation and filtration properties of electrospun polyvinylidene fluoride polyacrylonitrile/melt blown polypropylene nonwoven fabric composites for air filtration [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36 (2): 277-282.

[6] 吴宽,王翔,李子鸣,等.基于聚丙烯腈纤维膜的高强度复合隔膜的制备[J].武汉大学学报(理学版),2020(4):331-337.

WU Kuan, WANG Xiang, LI Ziming, et al. Preparation of high strength composite membrane based on polyacrylonitrile fiber membrane [J]. Journal of Wuhan University (Science Edition), 2020 (4): 331-337.

[7] 顾翔宇.微/纳米纤维的静电纺丝法制备及应用[D].南京:南京邮电大学,2019:11-12.

GU Xiangyu. Preparation and application of micro/nano fibers by electrospinning [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2019: 11-12.

[8] XIAO K, ZHAI Y, YU J, et al. Nanonet-structured poly (*m*-phenylene isophthalamide)-polyurethane membranes with enhanced thermostability and wettability for high power lithium ion batteries [J]. RSC Advances, 2015, 5 (68): 55478-55485.

[9] WANG Q J, SONG W L, FAN L Z, et al. Facile fabrication of polyacrylonitrile/alumina composite membranes based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gelpolymer electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 486: 21-28.

[10] 孙妮. SBS 与 SBR 改性乳化沥青粘层油性对比分析[D].西安:长安大学,2014:2-15.

SUN Ni. Performance comparison and analysis of SBS and SBR modified emulsified asphalt tack coat oil [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014: 2-15.

[11] MASLEY Kwaku Julius. 半柔性材料抗裂性能评价与改善措施的研究[D].广州:华南理工大学,2014:1-30.

MASLEY Kwaku Julius. Study on evaluation and improvement measures of crack resistance of semi flexible materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 1-30.

[12] 弋戈.涂布纸的发展方向 and 涂布用 SBR 胶乳[J].国际造纸,2003(5):10-15.

YI Ge. Development trend of coated paper and SBR latex for coating [J]. International Paper, 2003(5): 10-15.

[13] 周一龙. BRA/橡胶复合改性沥青混凝土路用性能研究[J].山西建筑,2020,46(14):114-116,156.

ZHOU Yilong. Study on road performance of BRA/rubber composite modified asphalt concrete [J] Shanxi

- Architecture, 2020, 46 ( 14 ): 114-116, 156.
- [14] ABDOLLAHI M, RAHMATPOUR A, AALAEI J, et al. Structure and properties of styrene-butadiene rubber/pristine clay nanocomposites prepared by latex compounding method [ J ]. *e-Polymers*, 2007. DOI: 0.1515/epoly.2007.7.1.861.
- [15] CHANTAWEE K, RIYAJAN S A. Carboxylated styrene-butadiene rubber adhesion for biopolymer product-based from cassava starch and sugarcane leaves fiber [ J ]. *Industrial Crops and Products*, 2018( 125 ): 639-647.
- [16] RASOUL E N, SAIED N K, MOHAMMADREZA N, et al. Improving mechanical properties of carbon/epoxy composite by incorporating functionalized electrospun polyacrylonitrile nanofibers [ J ]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017. DOI: 10.1002/mame.201600551.
- [17] 马启学,唐爱玲.红外光谱在 PAN 氧化纤维结构测定中的应用[ J ].*石化技术与应用*, 1991( 3 ): 187-190.  
MA Qixue, TANG Ailing. Application of infrared spectroscopy in the structural determination of PAN oxidized fiber [ J ]. *Petrochemical Technology & Application*, 1991 ( 3 ): 187-190.
- [18] 王绮轩.羧基丁苯胶乳中结合苯乙烯含量的红外光谱测定法[ J ].*光谱实验室*, 1994( 5 ): 40-43.  
WANG Qixuan. Determination of bound styrene content in carboxylated styrene butadiene latex by infrared spectrometry [ J ]. *Spectroscopy Laboratory*, 1994 ( 5 ): 40-43.
- [19] 李国庆,李平平,刘瀚霖,等.聚丙烯腈/聚氨酯透明膜的制备及其性能[ J ].*纺织学报*, 2020, 41( 3 ): 20-25.  
LI Guoqing, LI Pingping, LIU Hanlin, et al. Preparation and properties of polyacrylonitrile/polyurethane transparent membranes [ J ]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41 ( 3 ): 20-25.
- [20] GRIBANOV A V, SAZANOV Y N. Polyacrylonitrile: carbonization problems [ J ]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, 81( 6 ): 919-932.
- [21] SAFEEDA N V F, GOPINATHAN J, INDUMATHI B, et al. Morphology and hydroscopic properties of acrylic/thermoplastic polyurethane core-shell electrospun micro/nano fibrous mats with tunable porosity [ J ]. *RSC Advances*, 2016, 6( 59 ): 54286-54292.
- [22] 赵永春,陈虎魁.水果套袋纸抗水涂布胶的研制[ J ].*中国胶粘剂*, 2001( 6 ): 19-21.  
ZHAO Yongchun, CHEN Hukui. Preparation of water resistant coating adhesive for fruit bagging paper [ J ]. *Chinese Adhesives*, 2001 ( 6 ): 19-21.
- [23] CIESIELSKA D, LIU P. Mechanical, rheological and morphological properties of recycled expanded polystyrene/styrene butadiene rubber blends [ J ]. *Kautschuk Und Gummi Kunststoffe*, 2000, 53 ( 5 ): 273-276.

(上接第 26 页)

- [13] AN X, JIIMMY C Y, WANG Y, et al. WO<sub>3</sub> nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO<sub>2</sub> gas sensing [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22( 17 ): 8525-8531.
- [14] YUAN W, ZHANG K Q. Structural evolution of electrospun composite fibers from the blend of polyvinyl alcohol and polymer nanoparticles [ J ]. *Langmuir*, 2012, 28( 43 ): 15418-15424.
- [15] YUAN W, ZHOU N, SHI L, et al. Structural coloration of colloidal fiber by photonic band gap and resonant Mie scattering [ J ]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7( 25 ): 14064-14071.