复合材料学报 第31卷 第5期 10月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1148-06

SiO_2－PMMA－GMA 亚微米复合粒子的制备及其对环氧树脂的改性

黄增芳*，瞿晓岳，陈　正
（电子科技大学中山学院 化学与生物工程学院，中山 528402）

摘　要： 用溶胶-凝胶法制备了表面含可聚合官能团的亚微米 SiO_2 粒子，利用在其表面的乳液聚合成功制备了具有核-壳结构的 SiO_2 -聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)复合粒子，通过 TEM、FTIR 和 TGA 对其结构进行了表征；然后制备了 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料，利用 SEM 观察其断裂形貌，并分析了复合粒子增韧环氧树脂的机制。结果表明：SiO_2 为复合粒子的内核，粒径约为 180 nm，其表面被 PMMA－GMA 聚合物包覆，厚度约为 20 nm；PMMA－GMA 聚合物与 SiO_2 的质量比为 87.4%，PMMA－GMA 聚合物对 SiO_2 的接枝率及 PMMA－GMA 聚合物的有效接枝率分别为 77.0%和 88.1%；当 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子在环氧树脂中的含量为 4wt%时，其固化后的冲击强度可由 19.2 kJ/m^2 增加到 42.0 kJ/m^2。

关键词： 乳液聚合；包覆；亚微米复合粒子；核-壳结构；环氧树脂
中图分类号： O631　　**文献标志码：** A

Preparation of submicron SiO_2－PMMA－GMA composite particles and their modification for epoxy

HUANG Zengfang*，QU Xiaoyue，CHEN Zheng
(College of Chemistry and Biology，Zhongshan Institute，University of Electronic Science & Technology of China，Zhongshan 528402，China)

Abstract： Based on the sol-gel method，the submicron SiO_2 particles with the polymerizable group on the surface were prepared. The SiO_2－poly(methyl methacrylate)(PMMA)－glycidyl methacrylate (GMA) composite particles with the core－shell structure were successfully prepared by emulsion polymerization on the surface of SiO_2，the structure of the composite particles was characterized by TEM，FTIR and TGA. In succession，the SiO_2－PMMA－GMA/epoxy composite materials were prepared and SEM was used to observe the fracture morphology，then the toughness mechanism of composite particles to epoxy was also put forward. The results indicate that SiO_2 is the core in the composite particles with about 180 nm diameter，the surface of SiO_2 is encapsulated by PMMA－GMA polymer with about 20 nm thickness. The mass ratio of PMMA－GMA polymer to original SiO_2 is 87.4%，the grafting ratio of PMMA－GMA polymer to original SiO_2 and effective grafting ratio of PMMA－GMA polymer are 77.0% and 88.1%，respectively. The impact strength of epoxy after curing increases to 42.0 kJ/m^2 from 19.2 kJ/m^2 when the content of the SiO_2－PMMA－GMA composite particles is 4wt% in the epoxy matrix.

Keywords： emulsion polymerization；encapsulation；submicron composite particles；core－shell structure；epoxy

收稿日期： 2013-08-08；**录用日期：** 2013-12-05；**网络出版时间：** 2013-12-20　04:49
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131220.0449.002.html
基金项目： 广东省自然科学基金(S2013010013580，9452840301003542)
通讯作者： 黄增芳，博士，副教授，研究方向为高分子复合材料。　E-mail：hzf105@163.com

引用格式：黄增芳，瞿晓岳，陈　正. SiO_2 -PMMA -GMA 亚微米复合粒子的制备及其对环氧树脂的改性 [J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1148-1153. Huang Zengfang，Qu Xiaoyue，Chen Zheng. Preparation of submicron SiO_2 -PMMA -GMA composite particles and their modification for epoxy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(5)：1148-1153.

聚合物包覆无机粒子的核-壳复合微球由于其结合了无机物和聚合物的性能，在机械、化学、光学和电磁学性能等方面具有许多独特的优点。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有很好的耐候性和化学稳定性，被广泛用于制备有机-无机复合粒子[1-3]。然而，PMMA 缺少反应性官能团，在制备有机-无机复合粒子时，希望其能与一些反应性单体进行共聚以制备功能性复合粒子。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种多官能性的单体，其分子中含有碳碳双键、羰基和环氧基团等[4]。若能将 GMA 中的 C＝C 双键参与 PMMA 的乳液聚合，保留其环氧基团，则可将其引入到 PMMA 链段。环氧基团是活泼的功能基团，可与羧基、羟基及氨基等多种基团反应，故带有环氧基团的聚合物可方便地用于改性[5]，也可通过进一步的大分子反应，将多种功能基团引入大分子链中[6]，为材料研究者设计聚合物提供了自由度和灵活度[7]。

目前关于 GMA 通过乳液聚合制备有机-无机复合材料并用于环氧树脂的改性鲜有文献报道，本研究旨在合成表面含有环氧基的功能性核-壳复合粒子，考察其对环氧树脂的改性效果。首先通过溶胶-凝胶法制备表面含可聚合官能团的亚微米 SiO_2 粒子，以可聚合乳化剂烯丙氧基壬基苯氧基丙醇聚氧乙烯醚硫酸铵(SE－10)和非离子乳化剂辛烷基苯酚聚氧乙烯醚(OP－10)作为复合乳化剂，利用 SiO_2 粒子表面甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 GMA 通过乳液聚合制备具有核-壳结构的 SiO_2－PMMA－GMA 功能性复合粒子，聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)中的环氧基和环氧树脂一样能够和固化剂 4，4′-二氨基二苯砜(DDS)中的氨基作用，旨在增加其与基体间的界面相容性。利用 TEM、FTIR 和 TGA 对其结构进行分析表征，并将得到的复合粒子用于改性环氧树脂。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：正硅酸乙酯(TEOS)，分析纯(AR)，汕头市光华化学厂；甲基丙烯酸甲酯(MMA)，分析纯(AR)，天津市北联精细化学品开发有限公司，使用前先用 5％的 NaOH 洗涤，然后减压蒸馏进行纯化；GMA，化学纯(CP)，阿拉丁试剂；SE－10，工业级，佛山市科的气体化工有限公司，未经纯化直接使用；OP－10，化学纯(CP)，天津市百世化工有限公司；γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS，97％)，江苏晨光偶联剂有限公司；$NaHCO_3$，分析纯(AR)，天津市大茂化学试剂厂；过硫酸铵(APS)，分析纯(AR)，上海凌峰化学试剂有限公司，使用前进行重结晶提纯；环氧树脂(CYD－128)，环氧值为 0.50～0.54 mol/100 g，岳阳石油化工总厂；DDS，化学纯(CP)，中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2 SiO_2 粒子的制备

表面含可聚合官能团 SiO_2 粒子的制备参考文献[8]。常温下将 30 mL TEOS 加入到 350 mL 无水乙醇中，快速加入 30 mL 蒸馏水和 12 mL 氨水(25wt％)混合液，在室温下机械搅拌反应 3 h，加入 MPTMS 偶联剂，24 h 后将此混合液于 40 ℃下旋转蒸发到一定浓度，测固含量后用蒸馏水调节其浓度至 10wt％，制得 SiO_2 悬浮液。

1.3 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的制备

称取 80 g SiO_2 悬浮液于 500 mL 三口瓶中，加入 8.0 g MMA 和一定量的 GMA 单体，用 40 mL 蒸馏水溶解 SE－10 和 OP－10 复合乳化剂及 $NaHCO_3$ pH 缓冲剂，用醇水溶液作为连续相。在 N_2 保护、机械搅拌和 75 ℃条件下慢慢滴加 APS 引发剂，将温度升至 80 ℃反应 3 h，再于 85 ℃下反应 0.5 h，冷却至室温。取出少许乳液备用，剩下的用明矾溶液破乳、抽滤，用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤后在 100 ℃下真空干燥。

1.4 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料的制备

称取一定量的 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子，研磨，然后加入分散剂和 30 g 环氧树脂，超声搅拌 2～3 h。升温至 120 ℃，加入 10 g DDS 固化剂，搅拌至 DDS 完全溶解。将其注入事先准备好的模具中，120 ℃下抽真空 20 min。转至恒温干燥箱中，在 120 ℃下固化 2 h，升温至 160 ℃后再固化 2 h，最后在 180 ℃下固化 2 h。

1.5 测试表征

乳液用超声波先分散 10 min，然后将一滴滴于铜网炭膜上，并在透射电镜(TEM)室内进行干燥，利用仪器 JEM－2010HR 进行测试。红外光谱(FTIR)采用 KBr 压片法，利用仪器 EQUINOX 55 进行测试。热失重分析(TGA)利用 NETZSCH 公司的 TG－209F1 型热失重分析仪，测试在 N_2 气氛中进行，升温速率为 10 ℃/min，在 35～650 ℃温

度范围内记录失重曲线。固化后环氧树脂的冲击强度利用深圳新三思材料检测有限公司 ZBC－1251－1 型摆锤冲击试验机，样品尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，按照 GB/T 1843－2008[9]进行测试，每个样品至少测量 3 次求其平均值。环氧树脂断面经喷金后利用 JSM－6700 扫描电子显微镜进行观察。

2　结果与讨论

2.1　SiO_2－PMMA－GMA 的 FTIR 结构表征

图 1 为经 MPTMS 改性后并经乙醇离心分离的 SiO_2 和 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的 FTIR 谱图。1 710 cm^{-1}和 1 630 cm^{-1}分别对应 MPTMS 中的 C＝O 和 C＝C 的振动吸收峰，表明偶联剂已成功接枝到 SiO_2 的表面。SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子中，3 443 cm^{-1}为 SiO_2 中－OH 的伸缩振动峰，2 992 cm^{-1}和 2 947 cm^{-1}分别为－CH_3 和－CH_2－振动峰，1 732 cm^{-1}为 PMMA 和 PGMA 中 C＝O 的振动吸收峰，810 cm^{-1}和 1 084 cm^{-1}分别为 SiO_2 中 Si－O 键的对称和不对称伸缩振动吸收峰，476 cm^{-1}为 SiO_2 中 Si－O 键的弯曲振动吸收峰，另外，在 908 cm^{-1}处还出现了 PGMA 中环氧基的吸收峰。由以上分析可以看出，基于 MMA 和 GMA 的乳液聚合，在 SE－10 和 OP－10 复合乳化剂的作用下，形成了 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子。

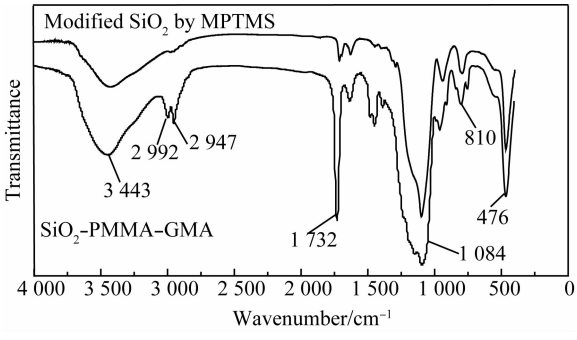


图 1　SiO_2 和 SiO_2－聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)－甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)复合粒子的 FTIR 谱图

Fig. 1　FTIR spectra of SiO_2 and SiO_2－poly (methyl methacrylate) (PMMA)－glycidyl methacrylate (GMA) composite particles

2.2　SiO_2－PMMA－GMA 的热性能

图 2 为抽提 24 h 前后 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的 TGA 曲线。温度低于 130 ℃下的热失重主要是吸附的水分所致，当温度达到 270 ℃时，复合粒子快速分解，440 ℃时基本分解完全。根据抽提前后复合粒子的 TGA 曲线和下式：

$$f_p = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \tag{1}$$

$$f_r = \frac{m_3}{m_2} \times 100\% \tag{2}$$

$$f_e = \frac{m_3}{m_1} \times 100\% \tag{3}$$

式中：m_1 为 PMMA－GMA 的质量；m_2 为 SiO_2 的质量；m_3 为未抽提掉的 PMMA－GMA 的质量。由 TGA 曲线可得式(1)～式(3)中，PMMA－GMA 聚合物与 SiO_2 质量比(f_p)为 87.4%，PMMA－GMA 聚合物对 SiO_2 的接枝率(f_r)为 77.0%及 PMMA－GMA 聚合物的有效接枝率(f_e)为 88.1%，表明 PMMA 和 PGMA 主要是通过化学键的方式接枝到 SiO_2 表面。

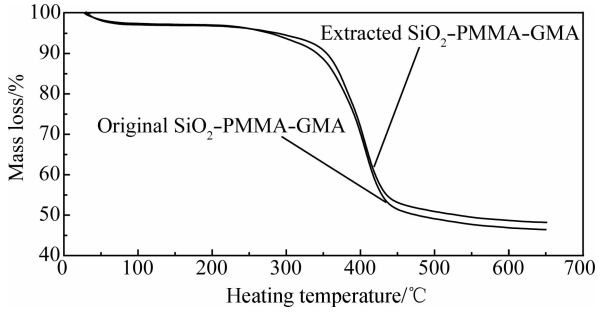


图 2　抽提 24 h 前后 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的 TGA 曲线

Fig. 2　TGA curves of SiO_2－PMMA－GMA composite particles before and after extraction of 24 h

2.3　SiO_2－PMMA－GMA 的结构形态

图 3 为 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的 TEM 照片，其粒径约为 220 nm，复合粒子中，内

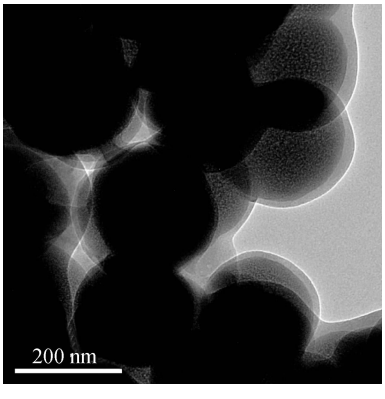


图 3　SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的 TEM 照片

Fig. 3　TEM image of SiO_2－PMMA－GMA composite particles

部颜色较深的是 SiO_2，粒径约为 180 nm，表面被约 20 nm 厚的聚合物所包覆。复合粒子具有光滑的表面，没有发现被吸附或自由的 SiO_2 粒子存在，表明 SiO_2 粒子已被 PMMA－GMA 聚合物有效包覆且形成了明显的核-壳结构。具有核-壳结构复合粒子的形成应该归因于在 SiO_2 表面所进行的乳液聚合，在 SE－10 和 OP－10 复合乳化剂的作用下，亲油性单体 MMA 和 GMA 将会形成自由胶束，具有大比表面积的 SiO_2 粒子将会吸附这些胶束及 MMA、GMA 单体[3,10]，包含 SiO_2 粒子在内的胶束将会通过吸附 SE－10 和 OP－10 乳化剂而得到稳定，APS 引发剂自由基由水相进入这些胶束并引发表面的 MMA 和 GMA 进行聚合，得到的 PMMA－GMA 聚合物作为壳层包覆到了 SiO_2 粒子的表面。

2.4 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子改性环氧树脂

图 4 为复合粒子在环氧树脂基体中的含量为 5wt%时，不同 GMA 单体含量对 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料冲击强度的影响。可见，随着 GMA 含量的增加，SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料的冲击强度呈现先增加后降低的趋势，当 GMA 在单体中的含量为 20wt%时，冲击强度达到最大值，为 37.6 kJ/m^2。其原因可能是，如果 GMA 的含量太低，起不到改善复合粒子和环氧树脂基体二者界面的作用，如果含量太高，GMA 上含有活性环氧基，在乳液聚合过程中可能会引起聚合物间的交联从而增加复合粒子的粒径，影响改性效果。

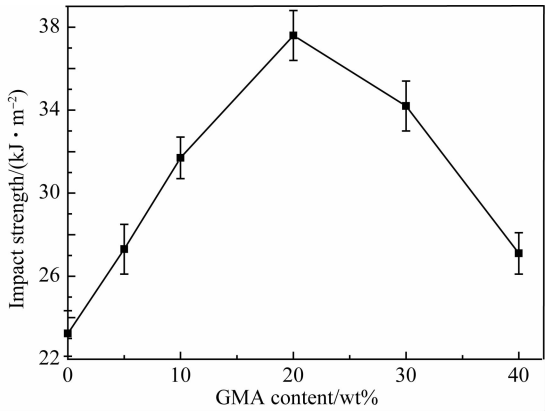


图 4 复合粒子在环氧树脂基体中的含量为 5wt%时，不同 GMA 单体含量对 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料冲击强度的影响

Fig. 4 Effect of different GMA monomer contents on impact strength of SiO_2－PMMA－GMA/epoxy composites when the content of composite particles in epoxy matrix is 5wt%

图 5 为不同 SiO_2－PMMA－GMA 含量对 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料冲击强度的影响。可以看出，未改性的环氧树脂固化后冲击强度为 19.2 kJ/m^2，随着 SiO_2－PMMA－GMA 含量的逐渐增加，SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料的冲击强度先增加后降低，当含量为 4wt%时，冲击强度达到最大值，为 42.0 kJ/m^2，这意味着 SiO_2－PMMA－GMA 复合粒子的加入能够明显改善环氧树脂的韧性，其原因可能为当环氧树脂受外力破坏时，复合粒子能够阻止微裂纹的发展。为了增加复合粒子与环氧树脂基体的界面相容性，在 SiO_2 表面引入了可以和固化剂 DDS 中的－NH_2 反应的活性环氧基。当环氧树脂受到外界冲击力时，一方面，SiO_2－PMMA－GMA 起到了应力集中的作用并能够诱发大量的银纹，从而转移和消耗了大量的冲击能，另一方面，复合粒子中壳层的环氧基和基体固化剂中－NH_2 的作用能够控制银纹的继续发展所产生的破坏性裂纹。当复合粒子的含量超过 4wt%时，冲击强度将会下降，其原因可能是含量的增加将会引起复合粒子在环氧树脂中的进一步团聚。

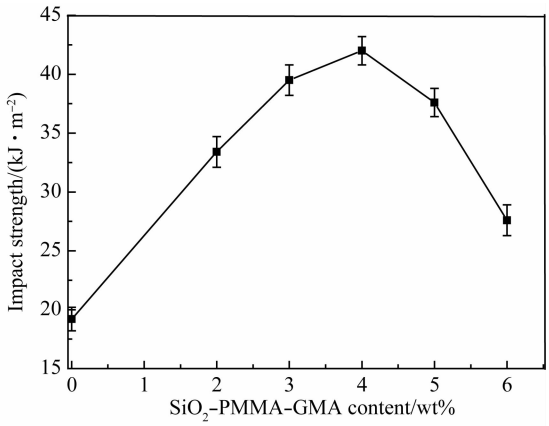
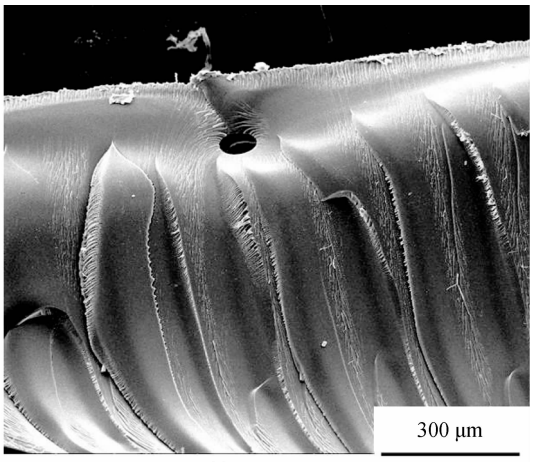


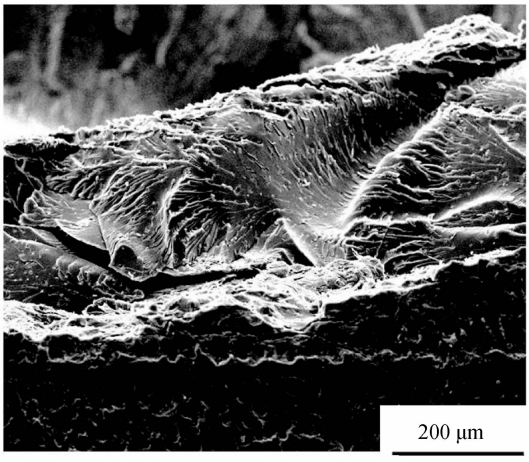
图 5 不同 SiO_2－PMMA－GMA 含量对 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料冲击强度的影响

Fig. 5 Effect of different SiO_2－PMMA－GMA contents on impact strength of SiO_2－PMMA－GMA/epoxy composites

图 6 为环氧树脂和 SiO_2－PMMA－GMA/环氧树脂复合材料断裂面的 SEM 照片。可见，纯环氧树脂呈现光滑、玻璃状的断裂面，表明在断裂过程中所受到的阻力是比较小的，为典型的脆性断裂[11-12]。相应的，经复合粒子改性后的 SiO_2－PM-



(a) Epoxy



(b) SiO_2-PMMA-GMA/epoxy

图 6　环氧树脂和 SiO_2 - PMMA - GMA/环氧树脂复合材料断裂面的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of fracture surfaces of epoxy and SiO_2 - PMMA - GMA/epoxy composites

MA - GMA/环氧树脂复合材料呈现粗糙的并具有曲折微裂纹的断面，表明在断裂过程中受到了很大的阻力并产生了塑性变形[13]，从而阻止了微裂纹的继续发展并产生了较大的断裂韧性[14-15]，为明显的韧性断裂。

3　结　论

（1）利用在 SiO_2 粒子表面的乳液聚合制备了具有核-壳结构的 SiO_2 -聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)复合粒子，SiO_2 处于复合粒子的中心，粒径约为 180 nm，表面被 PMMA - GMA 聚合物包覆，其厚度约为 20 nm，FTIR 谱图证实了复合粒子中环氧基的存在，复合粒子中，PMMA - GMA 聚合物与 SiO_2 的质量比为 87.4%、PMMA - GMA 聚合物与 SiO_2 接枝率及 PMMA - GMA 聚合物的有效接枝率分别为 77.0%和 88.1%。

（2）SiO_2 - PMMA - GMA 复合粒子可明显提高环氧树脂的冲击强度，当复合粒子在环氧树脂中的含量为 4wt%时，冲击强度由 19.2 kJ/m^2 增加到 42.0 kJ/m^2，SEM 显示未改性的环氧树脂为典型的脆性断裂，经 SiO_2 - PMMA - GMA 复合粒子改性后为韧性断裂。

参考文献：

[1] Karesoja M, Jokinen H, Karjalainen E, et al. Grafting of montmorillonite nano - clay with butyl acrylate and methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization: blends with poly(BuA - co - MMA) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(12): 3086-3097.

[2] Zhang P, Zhang H P, Li Z H, et al. Composite polymer electrolytes prepared by in situ copolymerization of poly (methyl methacrylate - acrylonitrile) on the surface of poly (methyl methacrylate)-coated nano-TiO_2[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(6): 571-575.

[3] Jose-Luiz L X, Alain G, Elodie B L. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250(1): 82-92.

[4] 何晓燕，张　健，黄　辉，等. 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段共聚物的合成与表征 [J]. 功能高分子学报，2009, 22(2): 173-177.
He Xiaoyan, Zhang Jian, Huang Hui, et al. Synthesis and characterization of polystyrene - b - poly (glycidyl methacrylate) copolymer [J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(2): 173-177.

[5] Macková H, Horák D, Petrovsky E, et al. Magnetic hollow poly(N - isopropylacrylamide - co - N, N′- methylenebisacrylamide - co - glycidyl acrylate) particles prepared by inverse emulsion polymerization [J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(1): 205-213.

[6] 何三雄，高保娇. ATRP 法在纳米硅胶粒子表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 [J]. 高分子材料科学与工程，2007, 23(3): 100-103.
He Sanxiong , Gao Baojiao. Studies on atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate on silica nanoparticles using 'grafting from' method [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(3): 100-103.

[7] 蒋旭红，涂伟萍. 沉淀聚合法制备窄分散聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-乙二醇二甲基丙烯酸酯)功能聚合物微球 [J]. 高分子学报，2009(1): 84-87.
Jiang Xuhong, Tu Weiping. Narrow-disperse poly (glycidyl

methacrylate－co－ethylene glycol dimethacrylate) microspheres via precipitation polymerization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(1): 84-87.

[8] 方建勇，刘晓丽，路子阳，等. 无皂乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯包覆厚度可控的纳米核-壳二氧化硅微球 [J]. 高等学校化学学报，2008，29(10)：2079-2082.
Fang Jianyong, Liu Xiaoli, Lu Ziyang, et al. Preparation of monodisperse silica/PMMA core/shell nanoparticles with controllable shell thickness by soap-free emulsion polymerization [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(10): 2079-2082.

[9] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1843－2008 塑料 悬臂梁冲击强度的测定 [S]. 北京：中国标准出版社，2008.
Standardization Administration of the People' Republic of China. GB/T 1843－2008 Plastic－determination of impact strength of cantilever beam [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

[10] Wu W, He T B, Chen J F, et al. Study on in situ preparation of nano calcium carbonate/PMMA composite particles [J]. Materials Letters, 2006, 60(19): 2410-2415.

[11] Liang H L, Yu D M, Xie Y C, et al. Preparation of nano-Ag particles and their modification on the mechanical and dielectric properties of epoxy resin [J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(11): 2189-2194.

[12] 宋 品，张 晖，张 忠，等. 橡胶相尺度对亚微米或纳米橡胶颗粒填充环氧复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报，2013，30(6)：203-208.
Song Pin, Zhang Hui, Zhang Zhong, et al. Effect of the rubber size on properties of rubber/epoxy composites filled with sub-micron or nano-sized rubber particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 203-208.

[13] 张 雅，柴春鹏，罗运军，等. 超支化聚酯基二茂铁/环氧树脂复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2013，30(6)：48-53.
Zhang Ya, Chai Chunpeng, Luo Yunjun, et al. Preparation and characterization of ferrocenyl-terminated hyperbranched polyesters/epoxy resin composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 48-53.

[14] Li H Y, Zhang Z S, Ma X F, et al. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO_2 and γ-glycidoxypropyltrimethoxy silane [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 5269-5272.

[15] Chen J L, Jin F L, Park S J. Thermal stability and impact and flexural properties of epoxy resins/epoxidized castor oil/nano-$CaCO_3$ ternary systems [J]. Macromolecular Research, 2010, 18(9): 862-867.