

# 聚多巴胺改性中空玻璃微珠表面 化学镀铜的研究

Electroless Copper Plating on Polydopamine-coated Hollow Glass Microspheres

胡佳勋, 张闻达, 曹 琴, 吴叔青

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

HU Jia-xun, ZHANG Wen-da, CAO Qin, WU Shu-qing

(School of Materials Science and Engineering, South China

University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**摘要:** 通过多巴胺在水溶液中的自身氧化聚合, 在中空玻璃微珠表面形成聚多巴胺层, 聚多巴胺层吸附化学镀铜液中的铜离子, 在外加还原剂二甲基胺硼烷(DMAB)的作用下将铜离子还原成单质铜, 从而在微珠表面沉积一层金属铜, 成功制备镀铜中空玻璃微珠。采用 SEM, EDS, FTIR 和 XRD 对复合粉体的形貌、化学组成和结晶形态进行研究和表征。结果表明: 中空玻璃微珠表面所镀金属铜完整致密。相对于传统化学镀, 这种方法操作简单、成本低、对环境污染小。

**关键词:** 聚多巴胺; 中空玻璃微珠; 化学镀铜; 无钯化学镀

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000266

**中图分类号:** TQ153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)01-0061-06

**Abstract:** Polydopamine-coated hollow glass microspheres were first prepared *via* the oxidative self-polymerization of dopamine in an aqueous solution. Then copper ions in electroless copper plating bath were adsorbed by polydopamine and reduced into the copper nanoparticles using dimethylamine borane (DMAB) as an exogenous reducing agent. Thus a copper layer was deposited on the surface of hollow glass microsphere. Copper-plated hollow glass microspheres were successfully fabricated. The surface morphology, chemical composition and crystalline structure of the composite microspheres were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectra (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). The results show that copper layers which successfully deposited on the polydopamine-coated hollow glass microspheres are continuous and compact. Compared with the traditional electroless plating, this approach is facile, low-cost and environment-friendly.

**Key words:** polydopamine; hollow glass microsphere; electroless copper plating; palladium-free electroless plating

中空玻璃微珠(Hollow Glass Microspheres, HGM)是一种超轻质的无机新材料,其真密度为 $0.2 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ ,具有体积小、分散性和流动性好以及化学稳定性高等优点<sup>[1]</sup>。中空玻璃微珠表面镀覆金属后,赋予材料良好的导电、导热性,可作为轻质填料制备导电复合材料、吸波材料<sup>[2]</sup>和电磁屏蔽材料<sup>[3]</sup>等。特别在制备电磁屏蔽涂料时,相对于直接添加铜粉或银粉( $\rho_{\text{Cu}}: 8.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{Ag}}: 10.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),可以更有效地防止填料的沉降,因此金属化中空玻璃微珠在

国防、航天等领域具有广泛的应用前景。目前中空玻璃微珠表面金属化的工艺主要有化学镀银<sup>[3-4]</sup>、化学镀镍<sup>[5-7]</sup>、化学镀铜<sup>[8]</sup>和化学镀合金<sup>[9]</sup>等,使用的方法以常规化学镀为主。常规化学镀需要经过碱性除油、粗化、电性调整、预浸、敏化、活化和加速等繁琐的步骤,而且敏化过程常用的氯化亚锡、活化过程用到的钯或胶体钯,对环境的污染比较大。中空玻璃微珠的壳壁很薄(约 $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ ),常规粗化过程中形成的物理锚合位的深度不够,常会引起镀层与中空玻

珠表面的结合力不强,镀层容易脱落等问题。Lee 等<sup>[10]</sup>研究表明,多巴胺能够通过自身氧化聚合,在各种不同类型的基体上形成黏附力很强的聚多巴胺(Polydopamine, PDA)层,这层聚合物含有大量化学性质活泼的邻苯二酚和氨基,可用于聚多巴胺层表面的二次反应。在碱性条件下,一些贵金属离子,例如  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  或  $\text{Pt}^{3+}$ , 可以吸附在聚多巴胺层表面,并被聚多巴胺直接还原成金属单质而沉积于表面,这种性质被应用在不同基材表面金属化的研究中。Wang 等<sup>[11-13]</sup>借助聚多巴胺层,在金属铝球、二氧化硅微球和聚苯乙烯微球等材料表面成功进行化学镀银。由于聚多巴胺对铜离子的还原能力不够,需要借助外加还原剂才能完成对铜离子的还原。Lee 等<sup>[10]</sup>报道了在外加还原剂二甲基胺硼烷(DMAB)的条件下,在包覆有聚多巴胺层的硝基纤维素片材和块状塑料基体表面进行化学镀铜。但是,关于在聚多巴胺活化粒径较小的粉体表面进行化学镀铜的报道较少。铜和银的导电性相差不大( $\kappa_{\text{Cu}}$ :  $5.96 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\kappa_{\text{Ag}}$ :  $6.31 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ),而化学镀铜的成本比化学镀银低得多<sup>[14]</sup>,因此化学镀铜更具有工业化应用的前景。

本工作首先在中空玻璃微珠表面包覆聚多巴胺层,利用聚多巴胺层上大量的邻苯二酚和氨基吸附化学镀铜液中的铜离子,然后在外加还原剂(DMAB)的辅助下,将铜离子还原成纳米铜颗粒,这些铜颗粒的自催化性使得晶粒逐渐长大,最后在中空玻璃微珠表面镀上一层完整的金属铜。这种方法简单易行,不破坏中空玻璃微珠的壳壁,得到的金属镀层均匀致密,金属晶粒尺寸小。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料和试剂

中空玻璃微珠,Im30K 型,平均粒径为  $12 \mu\text{m}$ ,真密度为  $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,3M 公司;多巴胺盐酸盐( $\text{DA} \cdot \text{HCl}$ )、三羟甲基氨基甲烷(tris)、二甲基胺硼烷(DMAB)和十八烷基硫醇,分析纯,阿拉丁试剂,上海晶纯生化科技股份有限公司;盐酸、氯化铜、乙二醇四乙酸二钠( $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ )和硼酸,分析纯,市售。

1.2 样品制备过程

用无水乙醇超声洗涤中空玻璃微珠,过滤,  $80^\circ\text{C}$  干燥。将洗涤后的中空玻璃微珠分散于用 tris-HCl 缓冲溶液配制的  $2 \text{ g/L}$  的多巴胺溶液中( $\text{pH}=8.5$ ),在空气中室温搅拌  $24 \text{ h}$ ,离心后取上层含中空玻璃微珠的液体,过滤,用去离子水洗涤,置于  $40^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥  $8 \text{ h}$ 。样品标记为 HGM/PDA。多巴胺在相同条件下单独反应得到 PDA,离心分离收集样品,用去离子水洗涤,干燥后备用。

将 HGM/PDA 微珠分散于化学镀铜液中,化学镀铜液的配方:主盐  $\text{CuCl}_2$ ,  $50 \text{ mmol/L}$ ;络合剂  $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ ,  $50 \text{ mmol/L}$ ;稳定剂硼酸,  $0.1 \text{ mol/L}$ ;还原剂 DMAB,  $0.1 \text{ mol/L}$ ;用  $1 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液调整镀液的  $\text{pH}$  值为  $7.0$ 。化学镀液温度控制在  $30^\circ\text{C}$ ,施镀时间为  $1.5 \text{ h}$ 。将反应后的样品用去离子水和乙醇彻底洗涤,在  $40^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥  $1 \text{ h}$ 。样品标记为 HGM/PDA/Cu。

用无水乙醇配制  $10 \text{ mmol/L}$  十八烷基硫醇溶液,加入  $40 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸,将 HGM/PDA/Cu 微珠分散于上述溶液中搅拌  $1 \text{ h}$ ,过滤,用无水乙醇洗  $3$  遍,最后在  $40^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥  $1 \text{ h}$ 。实验过程如图 1 所示。

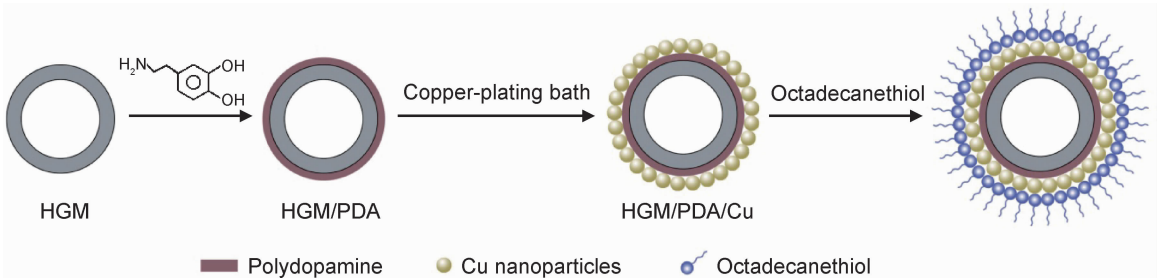


图 1 中空玻璃微珠表面化学镀铜过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of electroless copper plating on the hollow glass microspheres

1.3 表征方法及设备

形貌观察和元素分析:将充分干燥的样品喷金处理,使用 Nova NanoSEM 430 型场发射扫描电镜(FESEM)观察各处理阶段样品的形貌变化;利用 X-Max<sup>N</sup>型 EDS 探测器实时检测元素组成。

红外光谱测试:取  $5 \sim 10 \text{ mg}$  样品与溴化钾混合后,压成薄片,使用 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析样品的特征基团。测试模式为透射模式,扫描次数为  $32$  次。

X 射线衍射分析:使用 X' Pert Pro 型 X 射线衍

射仪 (XRD) 分析复合粉体的结晶形态, 波长为 0.15418nm 的  $\text{CuK}_\alpha$  作为放射源, 扫描范围为  $10^\circ\sim90^\circ$ 。

润湿性测试: 在玻璃片上平铺一层样品, 稍微施压使样品层表面连续平整。使用 DSA100 型接触角仪测试样品的润湿性。

2 结果与分析

2.1 中空玻璃微珠表面包覆聚多巴胺

多巴胺在弱碱性水溶液中能够通过自身氧化聚合在各种类型的基体表面形成聚多巴胺层, 目前多巴胺的聚合机理仍不清晰<sup>[15]</sup>。有研究表明, 氧气浓度、溶液 pH 值、多巴胺浓度、反应时间和引发剂种类都会影响多巴胺的聚合过程<sup>[16-18]</sup>。聚多巴胺层在不同基体上都具有很强的黏附强度, 是一层可靠的改性层。本工作借助多巴胺的氧化聚合作用在中空玻璃微珠表面包覆聚多巴胺层, 图 2 为中空玻璃微珠经多巴胺处理前后的表面形貌图。可以看出, 未处理的中空玻璃微珠表面相对比较光滑, 经多巴胺处理后, 表面变得非常粗糙, 有颗粒状的嵌入式凸起, 说明中空玻璃微珠表面已附着上一层聚合物。结合

多巴胺处理前后中空玻璃微珠表面的 EDS 谱图(图 3), 可以发现, 未处理的中空玻璃微珠含有 C, O, Na, Si 和 Ca 元素(2.1keV 处为喷金处理后产生的 Pt 峰, 在元素含量归一化处理时不纳入计算), 其中 C 元素的含量为 5.91%(质量分数, 下同)。经多巴胺处理后, C 元素含量为 19.91%, 比处理前增加了 14.00%, 而 Na, Si 和 Ca 元素含量相应减少, 增加的 C 元素主要来自于聚多巴胺层。中空玻璃微珠在  $900\sim1600\text{cm}^{-1}$  之间有较强的红外吸收, 其中  $1000\sim1200\text{cm}^{-1}$  之间最强的宽峰属于 Si—O 键的伸缩振动峰(图 4 中 a 曲线); 聚多巴胺的主要红外吸收峰在  $1200\sim1600\text{cm}^{-1}$  之间(图 4 中 c 曲线)。Lee 的研究表明, 包覆在基体表面的聚多巴胺层的厚度仅为  $40\sim50\text{nm}$ <sup>[10]</sup>, 其在整个样品中的含量比较低, 因此包覆聚多巴胺的中空玻璃微珠的红外谱图(图 4 中 b 曲线)仍以玻璃珠的红外吸收为主, 大部分聚多巴胺分子的吸收峰被玻璃珠的吸收峰所掩盖, 但在  $1509\text{cm}^{-1}$  处有一个吸收强度较弱的肩峰, 此峰与聚多巴胺分子中 N—H 键的剪切振动峰的位置相一致。结合 SEM, EDS 和 FTIR 的分析结果, 可以确定中空玻璃微珠表面成功被聚多巴胺层包覆。

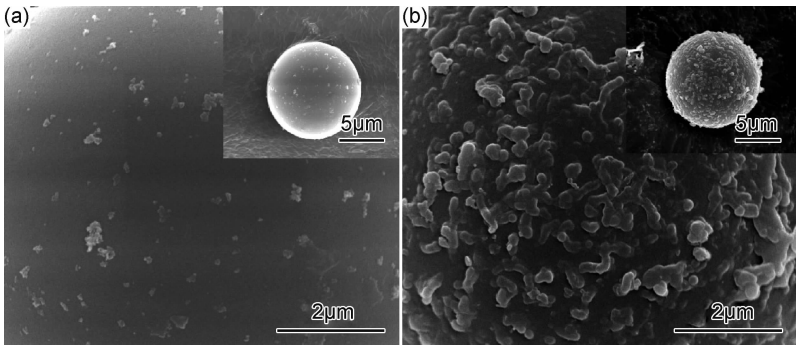


图 2 中空玻璃微珠经多巴胺处理前后的 SEM 图 (a)未处理;(b)处理后  
Fig. 2 SEM images of untreated HGM(a) and polydopamine-coated HGM(b)

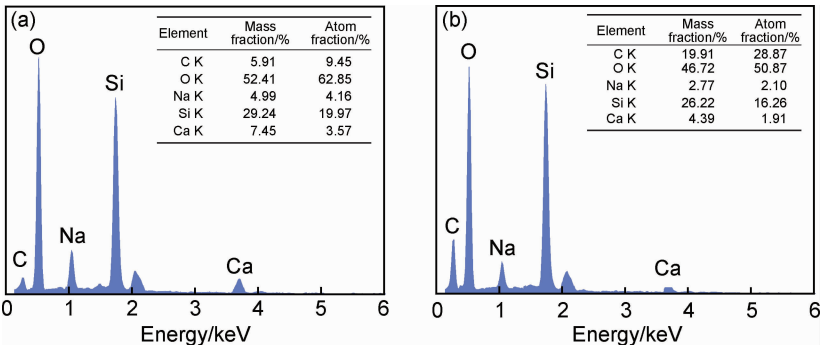


图 3 中空玻璃微珠经多巴胺处理前后的 EDS 谱图 (a)未处理;(b)处理后  
Fig. 3 EDS spectra of untreated HGM(a) and polydopamine-coated HGM(b)

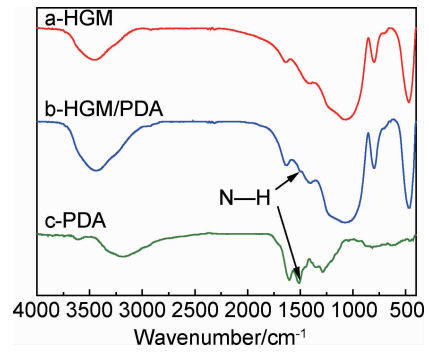


图 4 多巴胺改性前后中空玻璃微珠的红外谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of HGM before and after modification with dopamine

2.2 中空玻璃微珠表面化学镀铜

聚多巴胺层上大量的邻二酚羟基和氨基能够吸附溶液中的金属离子,其还原性足以将金、银和铂离子还原成纳米颗粒<sup>[19]</sup>,但由于铜离子的氧化性比上述离子弱,不能被聚多巴胺直接还原,需要在外加辅助还原剂的作用下才能将其还原<sup>[10]</sup>。图 5 为化学镀铜后中空玻璃微珠的 SEM 像和 EDS 谱图。可以看到,化学镀铜后中空玻璃微珠表面形成一层连续致密的金属铜层,晶粒尺寸较小。EDS 谱图(图 5(b))在 1.04keV 和 8.04keV 处分别出现 Cu L 和 Cu K 的峰,从元素分析中可以看到铜的含量高达 41.00%。当用聚多巴胺

包覆的中空玻璃微珠分散在化学镀铜液中时,聚多巴胺表面层吸附铜离子,在外加还原剂(DMAB)的作用下铜离子被还原成纳米铜颗粒,沉积于聚多巴胺表面,由于被还原出来的铜具有自催化作用,化学镀继续进行,铜晶粒逐渐长大,最后相互接触连成一片,形成具有一定厚度的铜层。由 XRD 谱图(图 6)可以看到,未处理的中空玻璃微珠在  $2\theta = 22^\circ$  左右有一个很宽的衍射峰,表明玻璃珠材料为非晶态。用多巴胺包覆后,衍射谱图没有明显变化,说明聚多巴胺层对衍射谱图基本无影响。化学镀铜后,在  $2\theta = 43.3^\circ, 50.4^\circ$  和  $74.2^\circ$  处出现明显的衍射峰,分别对应于铜的(111),(200)和(220)晶面(JCPDS 4-836)。没有看到氧化铜或氧化亚铜的衍射峰,说明铜处于单质状态。这种方法虽然能够在中空玻璃微珠表面镀覆上完整致密的铜层,但也存在诸如施镀时间长、镀液不稳定等不足之处。在施镀过程中容易出现单质铜,同时在中空玻璃微珠表面和本体溶液中产生沉积的现象,造成镀液失效,这可能是由于粉末材料的颗粒尺寸较小,可以作为异相成核剂加速溶液中铜的析出;也可能是因为吸附在聚多巴胺上的铜离子和溶液中的铜离子的反应活性差别不显著造成的。扩大两相中铜离子反应活性的差别,是提高此种化学镀铜反应速率和稳定性的有效方法。

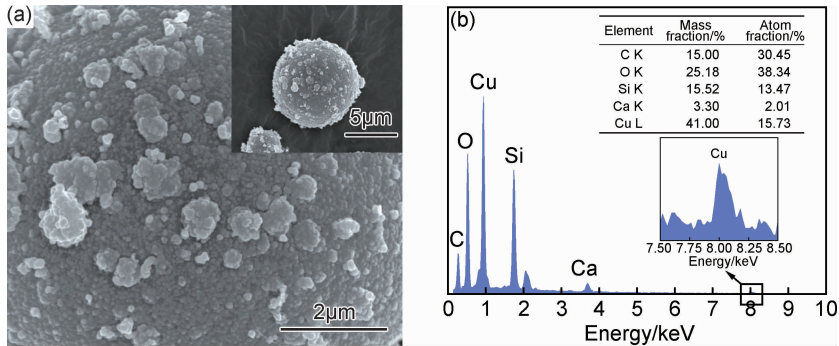


图 5 HGM/PDA/Cu 微珠的 SEM 图(a)和 EDS 谱图(b)  
Fig. 5 SEM image(a) and EDS spectra(b) of HGM/PDA/Cu microspheres

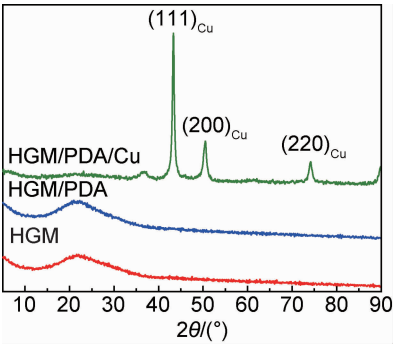


图 6 化学镀铜前后中空玻璃微珠的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD spectra of HGM before and after electroless copper plating

2.3 硫醇保护

中空玻璃微珠化学镀铜后容易与水、氧气和二氧化碳发生化学作用而被腐蚀。为减慢腐蚀速率,本研究尝试利用烷基硫醇形成自组装单分子膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)对铜镀层进行保护。烷基硫醇能够通过巯基吸附在面心立方金属表面形成自组装单分子膜<sup>[20]</sup>,这层吸附在金属表面的自组装单分子膜的疏水性烷基链朝外,形成一层疏水屏障,能够阻止水和氧气的渗透,对铜层有一定的防腐蚀和氧化作用<sup>[21-22]</sup>。工业上已有利用烷基硫醇对镀银和镀金件进



行保护的案例。为定性地表征十八烷基硫醇在镀铜中空玻璃微珠表面形成单分子层,本工作将硫醇处理前后的镀铜玻珠分别平铺在载玻片上,用盖玻片稍微施压形成连续平整的样品层,通过接触角仪观察水滴在其表面的形态,以表征硫醇处理前后镀铜玻珠表面化学性质的变化(图7)。当水滴落在未经硫醇处理的样品层时,水滴迅速向样品层内部渗透,在样品层表面看不到水滴(图7(a))。这是因为颗粒状的样品层内部有很多空隙,形成大量毛细管,当水滴落在润湿性较好的镀铜玻珠样

品层时,毛细管作用会把水滴迅速“吸入”样品层内部;而当铜层吸附十八烷基硫醇后,由于烷基链超强的疏水性,水对其不浸润,不能向样品层内部渗透,因此水滴在样品层表面保持一定的形态(图7(b)),与样品层平面的接触角达到 $146^\circ$ 。十八烷基硫醇单分子层的存在不仅能够有效减缓水和氧气对铜层的腐蚀,而且当镀铜中空玻璃珠作为功能性填料制备复合材料时,表面的烷基链还可以很大程度地改善中空玻璃珠与聚合物基体的界面相容性,从而提高复合材料的综合性能。

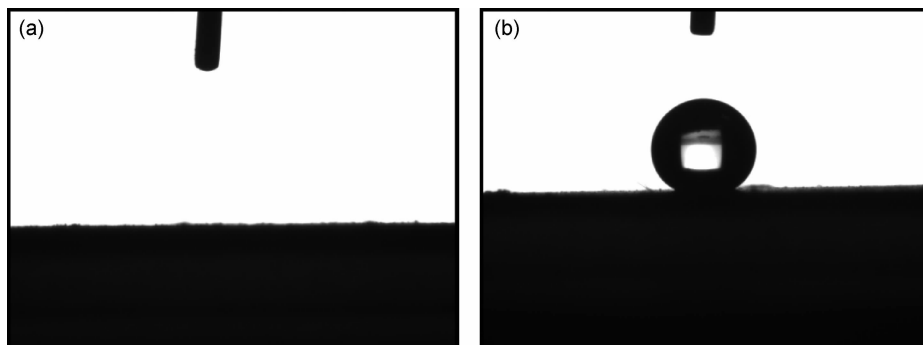


图7 十八烷基硫醇修饰前后 HGM/PDA/Cu 微珠与水的润湿性 (a)修饰前;(b)修饰后

Fig. 7 Wettability of water droplets on the sheets of HGM/PDA/Cu microspheres before and after modified with octadecanethiol

(a) unmodified; (b) modified

### 3 结论

(1)中空玻璃微珠在弱碱性的多巴胺溶液中处理后,表面成功包覆聚多巴胺层。

(2)在化学镀铜过程中,在聚多巴胺表面铜离子成功被还原形成完整致密的金属铜层。

(3)十八烷基硫醇在铜层表面形成保护层,提高镀铜中空玻璃微珠表面的疏水性,有效地阻隔水的侵蚀。

(4)此方法相对于其他镀铜工艺,具有施镀工艺简单可行、成本低、对环境污染小、适用的基体范围广等优点,可用于其他粉体(如氧化铝微球)的表面金属化研究和生产。

#### 参考文献

- [1] 彭寿,王芸,彭程,等. 空心玻璃微珠制备方法及应用研究进展[J]. 硅酸盐通报,2012,31(6):1508-1513.  
PENG S, WANG Y, PENG C, et al. The research progress on preparation method and application of hollow glass microsphere[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6): 1508-1513.
- [2] 郭凌雁,焦晨旭,冯鹏青. 化学镀空心玻璃微珠基吸波材料的研究进展[J]. 电镀与精饰,2015,37(1):14-18.  
GUO L Y, JIAO C X, FENG P Q. Study on electroless plating of wave absorption material with hollow glass microspheres as base

material[J]. Plating and Finishing, 2015, 37(1): 14-18.

- [3] ZHANG H. Silver plating on hollow glass microsphere and coating finishing of PET/cotton fabric[J]. Journal of Industrial Textiles, 2012, 42(3): 283-296.
- [4] 陈步明,郭忠诚,杨显万. 表面活性剂对空心玻璃微珠化学镀银影响的研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(2): 25-28.  
CHEN B M, GUO Z C, YANG X W. Study on the influence of electroless silver plating on hollow glass microsphere by using surfactants[J]. Plating and Finishing, 2007, 26(2): 25-28.
- [5] ZHANG Q, WU M, ZHAO W. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2/3): 213-219.
- [6] LIU Z W, PHUA L X, LIU Y, et al. Microwave characteristics of low density hollow glass microspheres plated with Ni thin-film[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(9): 93902.
- [7] 邵谦,杨玉香,葛圣松. 空心玻璃微珠表面化学镀镍活化新工艺[J]. 材料工程, 2007(8): 28-31.  
SHAO Q, YANG Y X, GE S S. New activation process about electroless nickel coating on cenospheres surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(8): 28-31.
- [8] SHUKLA S, SEAL S, RAHAMAN Z, et al. Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator[J]. Materials Letters, 2002, 57(1): 151-156.
- [9] AN Z G, ZHANG J J, PAN S L. Low-density core-shell composite hollow microspheres with tunable magnetic properties[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(7): 1083-1088.
- [10] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-in-

- spired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [11] WANG W C, ZHANG A N, LIU L, et al. Dopamine-induced surface functionalization for the preparation of Al-Ag bimetallic microspheres[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(4): D228-D233.
- [12] WANG W C, JIANG Y, LIAO Y, et al. Fabrication of silver-coated silica microspheres through mussel-inspired surface functionalization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(2): 567-574.
- [13] WANG W C, JIANG Y, WEN S P, et al. Preparation and characterization of polystyrene/Ag core-shell microspheres: a bio-inspired poly(dopamine) approach[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 241-249.
- [14] MA S Y, LIU L, BROMBERY V, et al. Electroless copper plating of inkjet-printed polydopamine nanoparticles: a facile method to fabricate highly conductive patterns at near room temperature [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 19494-19498.
- [15] DREYER D R, MILLER D J, FREEMAN B D, et al. Elucidating the structure of poly(dopamine) [J]. Langmuir, 2012, 28(15): 6428-6435.
- [16] KIM H W, MCCLOSKEY B D, CHOI T H, et al. Oxygen concentration control of dopamine-induced high uniformity surface coating chemistry [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(2): 233-238.
- [17] WEI Q, ZHANG F L, LI J, et al. Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings[J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(9): 1430-1433.
- [18] BALL V, FRARI D D, TONIAZZO V, et al. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration; insights in the polydopamine deposition mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 386(1): 366-372.
- [19] 郑辉东, 邱洪峰, 郑玉婴, 等. 负载纳米银 EVA 复合发泡材料制备及其抗菌性能[J]. 材料工程, 2016, 44(7): 107-112.
- ZHENG H D, QIU H F, ZHENG Y Y, et al. Preparation and antibacterial property of EVA composite foams supported by nano-silver [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(7): 107-112.
- [20] ZHANG Y Z, ZHOU J, ZHANG X L, et al. Solvent polarity effect on quality of n-octadecanethiol self-assembled monolayers on copper and oxidized copper [J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 200-206.
- [21] HUTT D A, LIU C. Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(2): 400-411.
- [22] JENNINGS G K, LAIBINIS P E. Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 116(1/2): 105-114.
- 
- 基金项目:**广州市产学研协同创新重大专项民生科技研究项目资助(1561000293)
- 收稿日期:**2016-06-03;**修订日期:**2017-04-19
- 通讯作者:**吴叔青(1972—),女,副教授,博士,主要从事材料表面改性、特种橡塑材料成型加工的研究工作,联系地址:广州市五山路 381 号华南理工大学 25 号楼 123 室(510640),E-mail:wushuqing@scut.edu.cn
- (本文责编:王 晶)