

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.011

微开模距离对微发泡聚丙烯性能的影响

蒋团辉¹, 曾祥补¹, 张翔¹, 李胜男¹, 何力¹, 段于喜²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550022; 2. 柳州五菱汽车工业有限公司, 广西柳州 545005)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体,碳酸氢钠(NaHCO_3)为发泡剂,采用精确二次开模注塑成型工艺制备微发泡 PP 材料,系统考察了微开模距离对微发泡 PP 材料密度和力学性能的影响。结果表明,随着微开模距离的增加,微发泡 PP 样品的密度、拉伸屈服强度、弯曲强度和断裂伸长率都呈现相似的指数级降低趋势,微发泡 PP 样品的缺口冲击强度明显低于未发泡 PP 样品。当微开模距离为 0.53 mm 时,微发泡 PP 样品的密度为 0.813 g/cm^3 ,拉伸屈服强度为 12.7 MPa,弯曲强度为 16.6 MPa,断裂伸长率为 18.3%,缺口冲击强度为 10.6 kJ/m^2 ,与未发泡 PP 样品的缺口冲击强度 31.0 kJ/m^2 相比,缺口冲击强度保持率仅为 34%;随着微开模距离的增加,微发泡 PP 样品的弯曲弹性模量呈线性降低,比弯曲弹性模量随着微开模距离的增加呈现先增大后减小的趋势。当微开模距离为 0.50~0.70 mm 时,可获得较为均一的泡孔结构,微发泡 PP 样品的比弯曲弹性模量最佳,同时材料减重幅度高达 21%~28%。当微开模距离为 0.61 mm 时,比弯曲弹性模量达到最大值,为 1682 N/m^2 ,相对于未发泡 PP 样品的 1408 N/m^2 提高了 19.5%,同时材料减重幅度为 26%。

关键词:注塑微发泡;微开模距离;聚丙烯;力学性能

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0060-06

Effects of Micro-opening Distance on Properties of Microcellular Polypropylene

Jiang Tuanhui¹, Zeng Xiangbu¹, Zhang Xiang¹, Li Shengnan¹, He Li¹, Duan Yuxi²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China;

2. Liuzhou Wuling Automobile Industry Co., Ltd., Liuzhou 545005, China)

Abstract : The microcellular polypropylene (PP) was prepared by the method of precise secondary injection molding with the PP using as the matrix and the sodium bicarbonate (NaHCO_3) using as the foaming agent. The effects of the micro-opening distance on the density and mechanical properties were systematically investigated. The results show that the density, tensile yield strength, bending strength and elongation at break of the microcellular PP decrease in the similar exponential trend as the micro-opening distance increases. The notched impact strength of the microcellular PP is lower than that of the pure PP. When the micro-opening distance is 0.53 mm, the density, tensile yield strength, bending strength and elongation at break of the microcellular PP are 0.813 g/cm^3 , 12.7 MPa, 16.6 MPa and 18.3% respectively, and the notched impact strength of the microcellular PP is 10.6 kJ/m^2 which is 34% of the notched impact strength of pure PP of 31.0 kJ/m^2 . With the micro-opening distance increasing, the bending modulus of microcellular PP decreases linearly and the specific bending modulus of microcellular PP increases firstly and then decreases. When micro-opening distance is between 0.50–0.70 mm, the pore structure is more uniform, the specific bending modulus of microcellular PP is optimum, and the weight reduction of the material can reach 21%–28%. The specific bending modulus of microcellular PP reaches the maximum value of 1682 N/m^2 which increases at 19.5% compared with the 1408 N/m^2 of the pure PP, and the weight reduction of the material is 26% when the micro-opening distance is 0.61 mm.

Keywords : injection microcellular foaming ; micro-opening distance ; polypropylene ; mechanical property

基金项目: 贵州省科技计划项目 { 黔科服企 [2018]4010 号,黔科合基础 [2019]1176 号,黔科合基础 [2016]1077 号,黔科合平台人才 [2017]5731 号 }, 贵阳市白云区科技计划项目 { 白科合同 [2018]8 号,白科合同 [2018]9 号 }

通讯作者: 何力,教授,博士生导师,主要从事聚合物微发泡研究 E-mail : prcheli@163.com

收稿日期: 2019-03-29

引用格式: 蒋团辉,曾祥补,张翔,等. 微开模距离对微发泡聚丙烯性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6) : 60–65.

Jiang Tuanhui, Zeng Xiangbu, Zhang Xiang, et al. Effects of micro-opening distance on properties of microcellular polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6) : 60–65.

为满足乘用车平均燃料消耗量降低到 5.0 L/(100 km) 的强制性国家标准 (GB 27999-2014), 整车轻量化迫在眉睫。改性聚丙烯 (PP) 材料以其价廉、力学性能优异等优点在汽车行业中得到广泛应用^[1-3], 根据汽车工业协会统计数据, 改性 PP 材料占车用塑料的份额已达到 46%, 并有逐年扩大的趋势。目前与 PP 材料相关汽车零部件的轻量化途径主要有三种: 薄壁化、低密度和微发泡。薄壁化通过降低制品本身的厚度进行减重, 例如常规保险杠厚度为 3 mm, 而薄壁化保险杠厚度仅为 2.5 mm; 低密度即降低改性 PP 材料中填料比例, 由高填料比例朝着低填料比例, 甚至无填充发展, 材料密度降低, 但材料性能维持不变甚至更高。与低密度和薄壁化相比, 微发泡汽车零部件具有非常优异的比强度、隔音和隔热功能, 有助于改善整车的噪声、振动与声振粗糙度 (NVH) 性能^[4]。因此国内长安汽车、长城汽车、上汽通用等汽车厂商联合塑料改性厂家相继进行了汽车门板、尾门、侧护板等微发泡 PP 材料的开发。但多数处于起步阶段, 目前仅别克新英朗、哈佛 F7 车型微发泡门板实现了大规模量产。目前汽车厂商和塑料改性厂家急需微发泡材料发泡前后的基础性能数据, 为材料和产品的开发提供理论依据, 拓展微发泡材料及其产品的应用范围。

笔者采用二次开模注塑成型方法^[5], 制备化学微发泡哑铃型 PP 样品。二次开模前样品初始厚度为 1.8 mm, 在精确控制微开模距离的条件下, 研究微开模距离对微发泡 PP 材料力学性能的影响。与其它研究者采用 4 mm 厚发泡样品相比^[6-7], 笔者制备的发泡样品的厚度在 3 mm 左右, 与量产汽车微发泡部件的厚度相当^[4], 可在保持基本力学性能的前提下, 直接为微发泡 PP 汽车门板、侧护板等汽车零部件获得合适的发泡减重效果提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

微发泡 PP 专用料: AMP-2040, 熔体流动速率为 45 g/(10 min) (230℃/2.16 kg), 密度为 1.03 g/cm³, 金发科技股份有限公司;

发泡母粒: 主要成分为 NaHCO₃, 载体为低密度聚乙烯 (PE-LD), 自制。

1.2 主要设备与仪器

注塑机: TTI-205Ge-420 型, 配以自主研发的二次开模系统, 东华机械有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美特斯工

业系统 (中国) 有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

电子天平: XS-205 型, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司;

光学显微镜: XTL-550E 型, 上海长方光学仪器有限公司。

1.3 样品制备

将 PP 材料与发泡母粒按质量比 100:3 比例混合均匀后, 在注塑机上采用二次开模法制备微发泡哑铃型样品, 样品初始厚度为 1.8 mm。工艺参数为: 注射温度 180℃, 注射速率 80 mm/s, 注塑压力 55 MPa, 注射时间 0.5 s, 冷却时间 20 s, 微开模距离在 0.53~1.9 mm 之间变化。

1.4 性能测试与表征

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试, 每组测 5 根样品, 取平均值。

减重幅度按式 (1) 计算:

$$w = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w ——减重幅度, %;

ρ_0, ρ_1 ——发泡前后样品的密度, g/cm³。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 弯曲速率为 2 mm/min。

无缺口和缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, A 型缺口, 缺口底部半径为 0.25 mm。

2 结果与讨论

2.1 微开模距离对样品密度和减重幅度的影响

注塑样品的初始厚度为 1.80 mm, 密度为 1.03 g/cm³。不同微开模距离下样品的密度和减重幅度如图 1 所示, 样品断面的光学显微镜照片如图 2 所示。

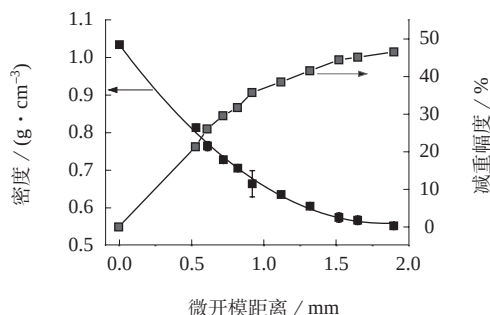


图1 不同微开模距离下样品的密度和减重幅度

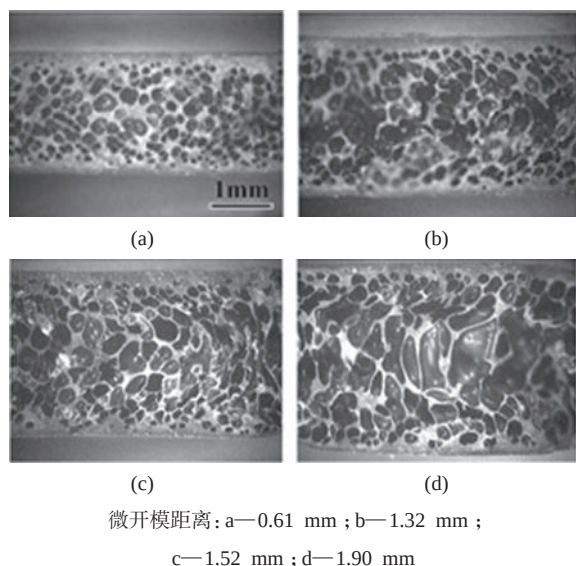
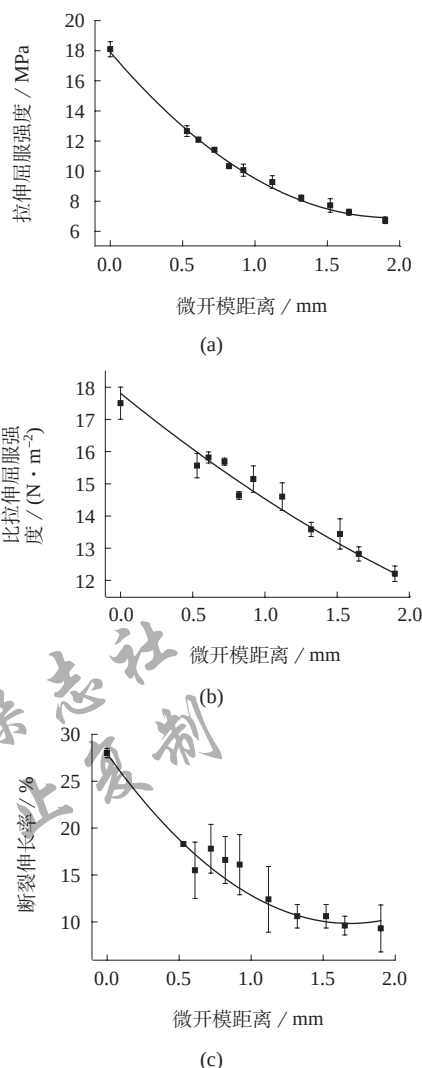


图2 不同微开模距离下样品断面的光学显微镜照片

由图1可知,在微开模距离为0~1.32 mm范围内,随着微开模距离的增加,微发泡PP的密度呈指数级降低,减重幅度显著增大。当微开模距离增加到0.53 mm时,样品的密度降低到 0.813 g/cm^3 ,减重幅度为21%;当微开模距离增加到1.32 mm时,样品密度进一步降低到 0.605 g/cm^3 ,减重幅度达到41%。这是因为微开模距离小于1.32 mm时,二次开模过程中,未固化的高温聚合物熔体快速膨胀充满整个型腔,压降速率大,泡孔成核密度高,形成的泡孔细密均匀,如图2a、图2b所示。当微开模距离从1.32 mm增大到1.52 mm时,样品密度和减重幅度变化均减缓,样品密度从 0.605 g/cm^3 降到 0.574 g/cm^3 ,减重幅度仅从41%增到44%。这是因为当微开模距离从1.32 mm增加到1.52 mm时,二次开模的模具型腔对PP芯层熔体约束较小,样品在模腔中已接近自由发泡。在注塑完成后二次开模前,较薄样品(1.8 mm)的皮层冷却速率较快,皮层温度显著比芯层温度低,不能发泡的皮层厚度基本不变,继续增大微开模距离,只是温度较高的芯层发泡,发泡约束变小,出现明显的芯层相邻泡孔破裂并泡的现象^[8-10],如图2c、图2d所示。当微开模距离从1.52 mm增加到1.90 mm时,样品密度变化很小,减重幅度也基本趋于稳定,样品密度仅减小 0.022 g/cm^3 ,降到 0.552 g/cm^3 ,减重幅度微增2%,增加到46%。

2.2 微开模距离对拉伸性能的影响

不同微开模距离下样品的拉伸性能如图3所示。



a—拉伸屈服强度; b—比拉伸屈服强度; c—断裂伸长率

图3 不同微开模距离下样品的拉伸性能

由图3a可知,随着微开模距离的增加,样品的拉伸屈服强度呈现指数级降低。当微开模距离从0 mm增大到0.53 mm时,样品的拉伸屈服强度由18.1 MPa降低到12.7 MPa;当微开模距离增加到1.52 mm时,样品的拉伸屈服强度降为7.7 MPa。这是因为随着微开模距离的增加,样品泡孔尺寸快速增大(图2a~图2d),密度快速降低,单位受力面积上的PP基体减少导致其拉伸屈服强度快速降低。当微开模距离从1.52 mm增加到1.90 mm时,拉伸屈服强度降低到6.7 MPa,其拉伸屈服强度降低幅度较小。这是因为微开模距离从1.52 mm增加到1.90 mm时,其密度变化较小,单位受力面积变化不大所致。

比拉伸屈服强度为材料拉伸应力屈服时单位面积所受的力与其密度之比^[11]。由于样品密度和

拉伸屈服强度都呈现相似的指数级降低,故样品的比拉伸屈服强度表现出明显的线性降低趋势,如图 3b 所示。

样品的断裂伸长率与密度呈现相似的变化规律,如图 3c 所示,随着微开模距离增加,样品的断裂伸长率急剧减小,当微开模距离从 0 mm 增加到 0.53 mm 时,断裂伸长率由 28.0% 快速减小到 18.3%;当微开模距离增加到 1.32 mm 时,样品的断裂伸长率降为 10.6%。当微开模距离从 1.32 mm 增加到 1.90 mm 时,其断裂伸长率降为 9.3%,断裂伸长率变化较小。

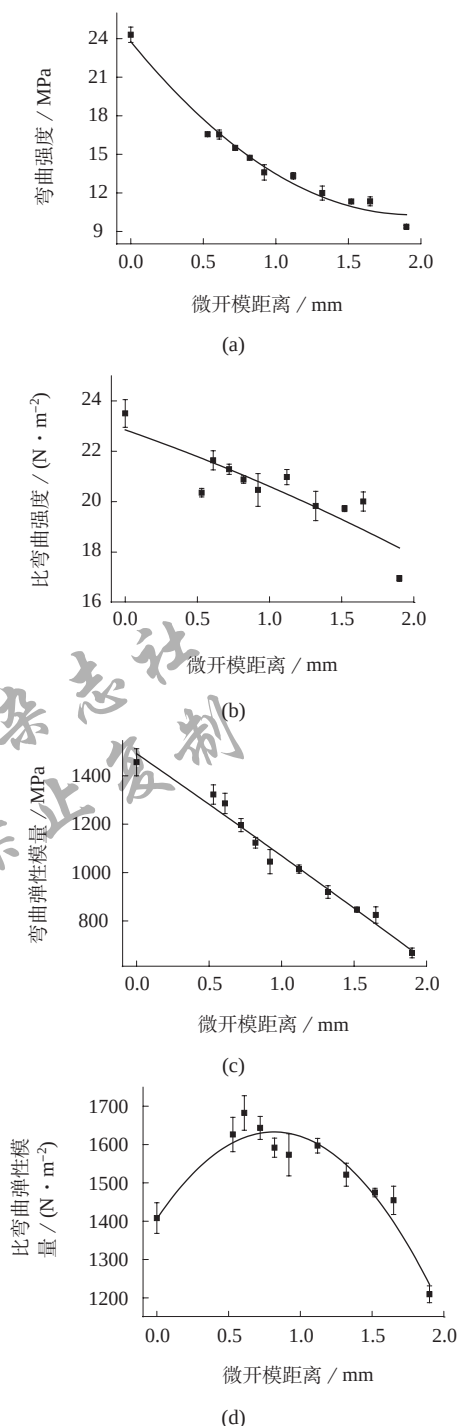
2.3 微开模距离对弯曲性能的影响

不同微开模距离下样品的弯曲性能如图 4 所示。

由图 4 可以看出,随着微开模距离的增加,样品的弯曲强度呈现指数级降低趋势,其降低趋势与密度和拉伸屈服强度的降低趋势相似,当微开模距离从 0 mm 增加到 0.53 mm 时,弯曲强度由 24.3 MPa 快速降低到 16.6 MPa;当微开模距离增加到 1.52 mm 时,样品的弯曲强度为 11.3 MPa,性能保持率仅为 47%。这是因为弯曲强度的大小与密度有关。当微开模距离为 1.90 mm 时,弯曲强度仅为 9.4 MPa,大幅偏离图 4a 中的曲线。这是因为此时 PP 发泡样品芯层泡孔破裂并泡急剧恶化所致(图 2d)。

比弯曲强度为材料弯曲应力屈服时单位面积所受的力与其密度之比。从图 4b 可知,样品的比弯曲强度随着微开模距离的增加呈下降趋势,当微开模距离从 0 mm 增加到 1.90 mm 时,比弯曲强度由 23.5 MPa 降低到 17.0 MPa,但比弯曲强度的下降幅度明显低于弯曲强度。

由图 4c 可知,随着微开模距离的增加,样品的弯曲弹性模量呈线性减小,当微开模距离从 0 mm 增加到 1.90 mm 时,弯曲弹性模量由 1456 MPa 降低到 668 MPa,性能保持率为 46%。这是因为在注塑样品二次开模过程中,已成核的微小泡孔在突然释压的条件下迅速长大,泡孔壁周围的 PP 分子链和链段受到显著的拉伸形变作用,使 PP 分子链和链段沿着泡孔壁取向,由于模具温度较低,降温速率快,使得在泡孔快速长大过程中取向的 PP 分子链和链段来不及完全松弛,沿泡孔壁取向的 PP 分子链和链段被冻结^[12-14],而沿泡孔壁取向的分子链和链段可形成取向的晶体作为增强相包裹在泡孔周



a—弯曲强度; b—比弯曲强度; c—弯曲弹性模量;

d—比弯曲弹性模量

图 4 不同微开模距离下样品的弯曲性能

围,可提高发泡 PP 的强度和模量。由于注塑微发泡 PP 中的泡孔作为应力集中缺陷分布在 PP 基体中,泡孔的存在对强度和模量有不利的影响,而微发泡 PP 中存在大量的泡孔,泡孔对弯曲弹性模量的不利影响明显高于沿泡孔壁取向结构的影响,因此随着微开模距离的增加,弯曲弹性模量呈下降趋势。

比弯曲弹性模量为弯曲弹性模量与其密度的比值。由图 4d 可知,比弯曲弹性模量随微开模距离的增加呈现先增大再减小的趋势。当微开模距离为 0.61 mm 时达到最大值,为 1682 N/m^2 ,相对于未发泡 PP 的比弯曲弹性模量 1408 N/m^2 ,提高 19.5%,同时材料减重幅度为 26% (图 1)。这是因为当微开模距离为 0.50~0.70 mm 时,可获得较为均一的泡孔结构 (图 2a),而且沿泡孔壁取向的微观结构得以保持,此时可获得最佳的比弯曲弹性模量,同时材料减重幅度为 21%~28%。随着微开模距离的继续增加,比弯曲弹性模量又逐渐减小。这是因为微开模距离增大后,大泡孔破裂并泡作为缺陷的不利影响大于泡孔壁微观取向结构作用,同时微开模距离的进一步增大可能使泡孔壁破裂产生较多的缺陷,从而导致比弯曲弹性模量降低。由图 4d 还可知,发泡样品的比弯曲弹性模量均大于未发泡样品的比弯曲弹性模量 (微开模距离为 1.9 mm 时除外,此时比弯曲弹性模量仅为 1209 N/m^2)。

2.4 微开模距离对冲击强度的影响

不同微开模距离下样品的冲击强度如图 5 所示。

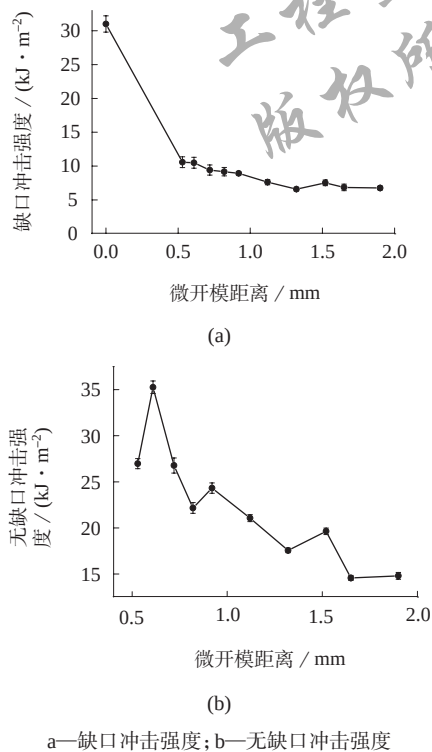


图 5 不同微开模距离下样品的冲击强度

由图 5a 可以看出,微发泡注塑 PP 样品的缺口冲击强度显著低于未发泡 PP,当微开模距离为 0.53 mm 时,样品的缺口冲击强度为 10.6 kJ/m^2 ,

与未发泡 PP 样品的 31.0 kJ/m^2 相比,性能保持率仅为 34%。进一步增大微开模距离,缺口冲击强度衰减趋势明显减缓,当微开模距离为 1.32 mm 时,缺口冲击强度出现极小值,为 6.6 kJ/m^2 。这是因为微孔材料的冲击性能决定于材料本身的力学特性和微孔存在带来的附加影响^[15]。微发泡专用 PP 材料的本征冲击强度较高,微孔的增韧作用远远不能抵消有效截面积降低产生的影响,因此微发泡 PP 样品的缺口冲击强度明显低于未发泡 PP 样品。

由图 5b 可以看出,当微开模距离为 0.61 mm 时,注塑微发泡 PP 样品的无缺口冲击强度达到 35.3 kJ/m^2 ,是微开模距离为 1.65 mm 时的 2.4 倍 (微开模距离为 1.65 mm 时样品的无缺口冲击强度为 14.6 kJ/m^2)。这是因为微开模距离为 0.61 mm 时泡孔结构最优、泡孔均匀程度好所致。这与图 4d 的比弯曲弹性模量出现极大值相一致。

3 结论

以 PP 为基体,采用精确二次开模注塑成型工艺制备微发泡 PP 材料,系统考察了微开模距离对微发泡 PP 材料密度和力学性能的影响,结果表明:

(1) 随着微开模距离的增加,微发泡 PP 样品的密度、拉伸屈服强度、弯曲强度和断裂伸长率都呈现相似的指数级降低趋势,缺口冲击强度明显低于未发泡 PP 样品。当微开模距离为 0.53 mm 时,微发泡 PP 样品的密度为 0.813 g/cm^3 ,拉伸屈服强度为 12.7 MPa,弯曲强度为 16.6 MPa,断裂伸长率为 18.3%,缺口冲击强度为 10.6 kJ/m^2 ,与未发泡 PP 样品的缺口冲击强度 31.0 kJ/m^2 相比,缺口冲击强度保持率仅为 34%。

(2) 随着微开模距离的增加,微发泡 PP 样品的弯曲弹性模量呈线性降低趋势,比弯曲弹性模量随微开模距离的增加先增加后减小。当微开模距离在 0.50~0.70 mm 时,可获得较为均一的泡孔结构,微发泡 PP 样品的比弯曲弹性模量最佳,同时材料减重幅度高达 21%~28%。当微开模距离为 0.61 mm 时,比弯曲弹性模量达到最大值,为 1682 N/m^2 ,相对于未发泡 PP 样品的 1408 N/m^2 ,提高了 19.5%,同时材料减重幅度为 26%。

参考文献

- [1] 李瑞生,李智,王磊. 玻璃微珠填充的聚丙烯材料在车用手套箱外盖板上的应用研究 [J]. 汽车实用技术, 2018(6):76-78.
Li Ruisheng, Li Zhi, Wang Lei. Study on the glass bead filled polypropylene material in the application and research on the car

- outside the glove box cover[J]. *Automobile Applied Technology*, 2018(6):76-78.
- [2] 王滨,蒋顶军. 车用内饰填充改性聚丙烯材料耐刮擦性研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(S1):47-50.
- Wang Bin, Jiang Dingjun. Study on the scratch resistance of filled PP compound for automotive interior[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(S1):47-50.
- [3] 张皎,陈桂宏,李建辉,等. 车用改性聚丙烯材料耐刮擦性能研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2017, 34(12):1-3, 9.
- Zhang Jiao, Chen Guihong, Li Jianhui, et al. Research progress in scratch-resistant property of automotive modified polypropylene materials[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2017, 34(12):1-3, 9.
- [4] 黄险波,罗忠富,杨波. 车用聚丙烯改性材料技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- Huang Xianbo, Luo Zhongfu, Yang Bo. Technology and application of modified polypropylene material for automobiles[M]. Bei Jing: Science Press, 2016.
- [5] 蒋团辉,刘运锦,张纯,等. 注射温度对 ABS 复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. *塑料科技*, 2015, 43(9):23-28.
- Jiang Tuanhui, Liu Yunjin, Zhang Chun, et al. Influence of injection temperature on the foaming behavior and mechanical properties of ABS composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(9):23-28.
- [6] 何跃,蒋团辉,刘阳夫,等. 橡胶粒子对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为与力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2017, 45(2):80-87.
- He Yue, Jiang Tuanhui, Liu Yangfu, et al. Influence of rubber powder in foaming behavior and mechanical properties of foamed polypropylene composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(2):80-87.
- [7] 赵丽萍,殷嘉兴,张祥福,等. 聚丙烯/滑石粉微发泡材料力学性能及发泡行为的研究[J]. *上海塑料*, 2016(3):55-58.
- Zhao Liping, Yin Jiaxing, Zhang Xiangfu, et al. Study of mechanical properties and foaming behavior of microcellular foamed PP / talcum composites[J]. *Shanghai Plastics*, 2016(3):55-58.
- [8] 何跃. 高韧性聚烯烃微发泡结构材料的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- He Yue. The study of high toughness polyolefin microcellular foaming structural materials[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [9] 何跃,郝明洋,张纯,等. 聚丙烯/无机纳米粒子复合材料的发泡行为[J]. *高分子通报*, 2016(4):80-87.
- He Yue, Hao Mingyang, Zhang Chun, et al. The foaming behavior of polypropylene / inorganic nonoparticles composites[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2016(4):80-87.
- [10] 郝明洋,段焕德,张纯,等. 聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的发泡行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10):81-86.
- Hao Mingyang, Duan Huande, Zhang Chun, et al. Foaming behavior of polypropylene / organic montmorillonite composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(10):81-86.
- [11] Wang Lijun, Zhang Chun, Gong Wei, et al. Preparation of microcellular epoxy foams through a limited-foaming process: A contradiction with the time-temperature-transformation cure diagram[J]. *Advanced Material*, 2018, 30:doi:10.1002/adma.201703992.
- [12] 徐琳洁. 超临界二氧化碳辅助受限发泡调控薄层聚丙烯孔洞结构及其在压电材料中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Xu Linjie. Constrained foaming behavior of polypropylene film assisted with supercritical carbon dioxide and its application in piezoelectret[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [13] 黄文举. 柔性导电热塑性聚氨酯基取向多孔复合材料的制备及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- Huang Wenju. Study on preparation and properties of thermoplastic polyurethane based flexible foam with aligned structure[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [14] 李芳芳. 纳米填充物对聚苯乙烯发泡性能的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- Li Fangfang. Study on the effect of nanofillers on the foaming behavior of polystyrene[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [15] 陈明,高山俊,巴丽,等. PP/POE 微发泡材料的制备和性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(1):49-54.
- Chen Ming, Gao Shanjun, Ba Li, et al. Preparation and properties of PP / POE micro-foamed materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(1):49-54.

(上接第 59 页)

- Cao Weiwei, Zhu Bo, Jing Min, et al. Raman Spectra of PAN-based carbon fibers during surface treatment[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(12):2 885-2 889.
- [15] Geng Guoliang, Ma Xiaofei, Geng Hongbin, et al. Effect of thermal cycles on the thermal expansion behavior of T700 carbon fiber bundles[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2018, 10(2):1-6.
- [16] Garima M, Rhee K Y. Chemical vapor deposition-based grafting of CNTs onto basalt fabric and their reinforcement in epoxy-based composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 165:84-94.
- [17] Lin Xue, Wang Chengguo, Yu Meijie, et al. Study on the local structure of PAN-based carbon fiber using radial distribution function based on XRD[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 664:614-619.
- [18] Jiao Weiwei, Liu Wenbo, Yang Fan, et al. Improving the interfacial property of carbon fiber / vinyl ester resin composite by grafting modification of sizing agent on carbon fiber surface[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(24):13 812-13 828.
- [19] Wang Caifeng, Li Jun, Sun Shaofan, et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide on continuous carbon fibers for reinforcement of both tensile and interfacial strength[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 135:46-53.