

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.006

PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能

罗容¹,肖芳¹,周元庆¹,胡宏²,付海^{1,3},班大明^{1,3},龚维^{1,3}

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550025; 2. 翁福(集团)有限责任公司, 贵州福泉 550500;

3. 贵州省功能高分子材料科技创新人才团队, 贵阳 550025)

摘要: 通过硅烷偶联剂对磷石膏晶须进行改性, 采用注塑成型法制备高密度聚乙烯(PE-HD)/磷石膏晶须复合材料, 结合差示扫描量热(DSC)仪和扫描电子显微镜(SEM)等技术, 分析了磷石膏晶须对PE-HD复合材料力学性能的影响规律。结果表明, 磷石膏晶须对PE-HD复合材料有很好的补强作用, 随着磷石膏晶须含量的增加, 复合材料的力学性能波动较为明显。当磷石膏晶须的质量分数为40%时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为25.5 MPa, 473.5 MPa和44.3 kJ/m², 比纯PE-HD分别提高了6.6%, 25.1%, 31.5%, 此时磷石膏晶须在PE-HD复合材料中的分散性及相容性较好, 综合力学性能较理想。

关键词: 高密度聚乙烯; 磷石膏晶须; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0025-05

Mechanical Properties of PE-HD/Phosphogypsum Whisker Composites

Luo Rong¹, Xiao Fang¹, Zhou Yuanqing¹, Hu Hong², Fu Hai^{1,3}, Ban Daming^{1,3}, Gong Wei^{1,3}

(1. Materials and Architectural Engineering Institute, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2. Weng Group Co. Ltd., Fuquan 550500, China; 3. Guizhou Functional Polymer Materials Science and Technology Innovation Talents Team, Guiyang 550025, China)

Abstract: By silane coupling agent to modified phosphogypsum whisker, high density polyethylene(PE-HD)/phosphogypsum whisker composite material was prepared using injection molding, combining with differential scanning calorimeter instrument(DSC) and scanning electron microscope(SEM) techniques, such as analysis of the phosphogypsum whisker on the mechanical behavior of PE-HD composites are studied. The results show that the phosphogypsum whisker of PE-HD composites have good reinforcement effect, along with the increase of the content of phosphogypsum whisker composite material mechanics performance fluctuation is more obvious. When the mass fraction of phosphogypsum whisker is 40%, the tensile strength, bending strength and impact strength of the composite are 25.5 MPa, 473.5 MPa and 44.3 kJ/m², than pure PE-HD increase by 6.6%, 25.1%, 31.5%, the phosphogypsum whisker has good dispersibility and compatibility in the PE-HD composites, are suitable for the comprehensive mechanical properties.

Keywords: high density polyethylene; phosphogypsum whisker; composite; mechanical property

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种结晶度高, 非极性的热塑性塑料, 具有优良的物理力学性能如良好的耐腐蚀性、耐热性、耐寒性、化学稳定性、加工性, 且还具有较高的刚性和耐冲击韧性, 是三大聚乙烯材料之一, 但由于PE-HD力学强度低, 且耐环境应力开裂性能较差, 导致其在实际应用中受到限制

[1-5], 近年来, PE-HD管材具有较大的优势, 被广泛应用到市政和建筑排水领域中, 需求量也随之增加, 因此, PE-HD复合材料的研究越来越受到重视。

目前, 国内外已有大多数关于PE-HD复合材料的研究。Jia Yingtong等^[6]研究考察了不同成分的稻壳(RH)填料对再生PE-HD复合材料力学性

基金项目: 贵州省科技优秀人才项目[(2015)29号], 贵州省“百”层次人才项目[2016]5673号, 贵州科技计划项目, 黔科合重大专项字(2016)3021号

通讯作者: 龚维, 教授, 博士, 主要从事高分子结构与性能研究 E-mail: 2317019774@qq.com

收稿日期: 2018-03-11

引用格式: 罗容, 肖芳, 周元庆, 等. PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):25-29.

Luo Rong, Xiao Fang, Zhou Yuanqing, et al. Mechanical properties of PE-HD/phosphogypsum whisker composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):25-29.

能和熔体流动性能的影响。结果表明,随着 RH 的增加,拉伸和弯曲性能得到改善,复合材料的冲击强度降低。黄华尧等^[7]用乙烯基三乙氧基硅烷对稻壳粉进行表面处理,然后在过氧化二苯甲酰(BPO)引发剂的作用下与 PE-HD 混合挤出制备了 PE-HD / 稻壳粉复合材料,对复合材料进行力学性能测试。结果表明,偶联剂的加入,使得木塑复合材料各组分的分散性和相容性得到了改善;当偶联剂、PE-HD 和稻壳粉的质量比为 1 : 100 : 50 时,复合材料的力学性能最佳,其中弯曲强度相对于未加偶联剂的复合材料提高了 32.24%,冲击强度提高了 140%。Song Jianbin 等^[8]研究石墨对 PE-HD / 竹粉复合材料力学性能、形貌的影响。结果表明,石墨填充 PE-HD 复合材料的弯曲强度略有下降,但弯曲弹性模量有较大提高,能有效地提高复合材料的刚度,并且石墨能显著提高复合材料的韧性,缺口冲击强度由 5.18 kJ/m² 提高到 9.0 kJ/m²。R. S. Chen 等^[9]研究了再生聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和增容剂对 PE-HD 的力学性能和形态稳定性的影响。结果表明,与纯 PE-HD 相比,PE-HD / PET 质量比为 75 / 25 材料的拉伸强度和弯曲强度提高了约 7%~26%;随着再生 PET 含量的增加,断裂应变呈下降趋势。F. M. Salleh 等^[10]研究了增容剂对红麻纤维增强 PE-HD 复合材料拉伸强度、弯曲强度和界面粘附行为的影响。结果表明,在复合材料中加入马来酸酐接枝 PE-HD (PE-HD-g-MAH) 作为增容剂,可以改善复合材料的力学性能和粘接性能,与其它增容剂相比,当 PE-HD-g-MAH 质量分数为 8% 时,拉伸性能和弯曲性能都有提高。杨晓明等^[11]通过熔融共混法制备了 PE-HD / 纳米 MgO (nano-MgO) 复合材料,对该复合材料的力学性能进行了测试。结果表明, nano-MgO 的引入提高了 PE-HD 的冲击强度、弯曲强度。当 nano-MgO 质量分数为 2% 时, PE-HD / nano-MgO 复合材料的冲击强度比纯 PE-HD 高 14%。当 nano-MgO 质量分数为 4% 时,复合材料的弯曲强度比纯 PE-HD 高 18%。以上研究主要从偶联剂、增容剂、弹性体、纤维以及刚性粒子探讨其对 PE-HD 复合材料力学性能的影响规律。而磷石膏晶须资源丰富,成本低,用磷石膏晶须去补强 PE-HD 材料,既能提高综合力学性能,又能达到资源综合循环利用的效果,具有重要的研究意义和应用价值。

笔者通过改性技术制备 PE-HD / 磷石膏晶须

复合材料,从复合材料的分散行为和聚集态结构去分析磷石膏晶须对 PE-HD 复合材料力学性能的影响规律,获得高品质 PE-HD 市政管材的专用改性料,对企业生产节约成本具有重要的经济价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD : Q / SHWHYX4000-2013, 中韩 (武汉) 石油化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 北京鑫鼎鹏飞科技发展有限公司;

磷石膏晶须: 贵州开磷磷石膏综合利用有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: SHR-100A 型, 张家港市永利机械有限公司;

双螺杆挤出机: YE3-180M-4 型, 安徽皖南电机股份有限公司;

烘箱: DGG-9240B 型, 上海森信实验仪器有限公司;

注塑机: BT80V-11 型, 博创机械股份有限公司;

微型控制电子万能试验机: CMT4204 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

摆锤式冲击试验机: JBGD-300 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : KYKY-2800B 型, 北京中科仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 试样制备

将磷石膏晶须与硅烷偶联剂质量比以 95 : 5 比例在高速混合机中混合, 温度为 120℃, 时间为 20 min。用双螺杆挤出机按表 1 配方制备 PE-HD 复合材料, 按表 2 的挤出工艺造粒。每组料在 80℃ 的烘箱中烘 3 h 以待备用。用注塑机制备 PE-HD 复合材料试样, 注塑温度为 150~170℃; 注塑压力为 45~60 MPa。将试样置于室温 24 h 后备用。

表 1 PE-HD 复合材料的配方 %

试样编号	PE-HD	磷石膏晶须
1 [#]	100	0
2 [#]	80	20
3 [#]	70	30
4 [#]	60	40
5 [#]	50	50
6 [#]	40	60

表2 PE-HD 复合材料的挤出工艺

挤出量 / kg	挤出温度 / °C	螺杆转速 / (r · min ⁻¹)
2	140~170	300

1.4 测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,测试速率为 70 mm/min ;

弯曲强度按 GB/T 9314-2008 测试;

冲击性能按 GB/T 8809-2015 测试。

(2) 微观结构表征。

将 PE-HD/磷石膏晶须复合材料试样放置于液氮中冷却 3 h,取出试样迅速冲断。断口表面喷金并用 SEM 观察,拍下 SEM 图,加速电压为 25 kV。

(3) 结晶行为表征。

DSC 测试:按 GB/T 19466.1-2004 对试样测试。 N_2 为保护气氛。采用天平称重 5~10 mg 样品装入铝质坩埚中,以 10 °C/min 的升温速率升温 200 °C,保温 5 min 消除热历史后,再以 10 °C/min 的降温速率降至 40 °C,最后以 10 °C/min 的升温速率升温至 200 °C,记录结晶熔融曲线。采用以下公式计算结晶度(X_c):

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——测定的熔融焓, J/g ;

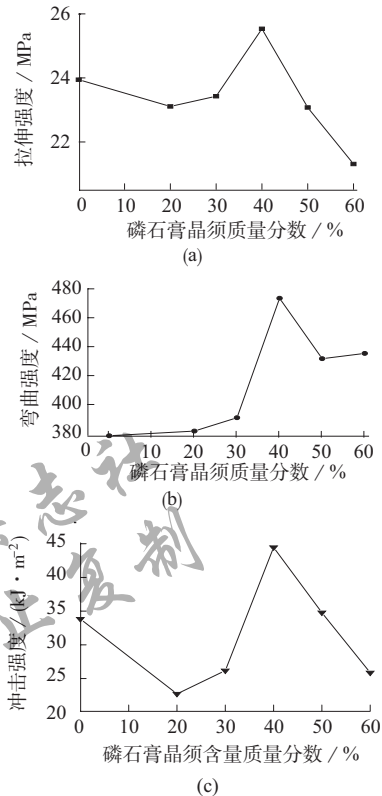
ΔH_m^0 ——PE-HD 100% 结晶度的熔融焓,取 287.3 J/g^[12]。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏晶须对 PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能的影响

图 1 为磷石膏晶须对 PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能的影响。由图 1 可以看出,随着磷石膏晶须含量的增加,PE-HD/磷石膏晶须复合材料的拉伸强度、弯曲强度与冲击强度波动幅度较大。由图 1a 可知,当磷石膏晶须质量分数大于 40% 时,复合材料的拉伸强度开始明显降低。由图 1b 可知,PE-HD 复合材料的弯曲强度均大于纯 PE-HD,随着磷石膏晶须含量的增加而增加,当其质量分数为 40% 时弯曲强度达到最大,然后随磷石膏晶须含量的增加而下降。由图 1c 可知,随着磷石膏晶须含量的增加,复合材料的冲击强度先逐渐降低而后增大,当磷石膏晶须的质量分数为 40% 时,复合材料的冲击强度最高,然后随磷石膏晶须含量的增加而下降。综上所述,磷石膏晶须的质量分数为 40% 时,

对 PE-HD 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度提升作用显著,分别升高至 25.5、473.5 MPa 和 44.3 kJ/m²,与纯 PE-HD 材料综合性能比较,分别增加了 6.6%、25.1% 和 31.5%。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—冲击强度

图1 PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能

图 2 为 PE-HD 复合材料的拉伸应力-应变曲线。

根据静力韧度定义^[13],静力韧度是静拉伸真应力应变曲线下所包围的总面积,可由拉伸试验直接得到,即图 2 中 1[#] 试样所示,计算 OABCO 的封闭面积就得到 1[#] 试样的静力韧度,以此方法计算获得不同材料的静力韧度值如表 3 所示。从表 3 可知,4[#] 试样即磷石膏晶须的质量分数为 40% 时,PE-HD/磷石膏晶须复合材料的静力韧度最大,吸

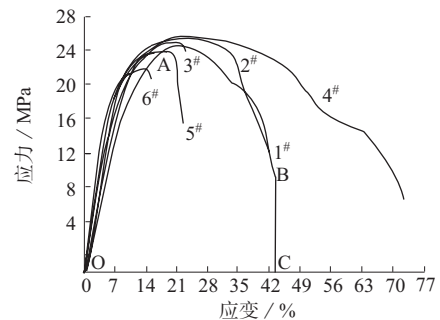


图2 PE-HD 复合材料的拉伸应力-应变曲线

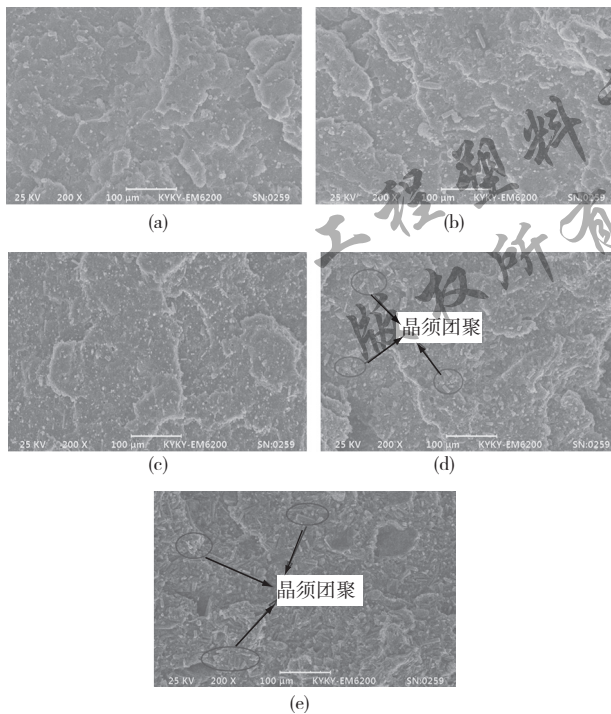
收断裂功和塑性变形功的能力最强,因而综合性能较好;当添加磷石膏晶须的质量分数为 60% 时(6[#]试样),PE-HD/磷石膏晶须复合材料的静力韧度最小,吸收断裂功和塑性变形功的能力最差,因而综合性能较差。因此,通过应力-应变曲线的变化规律可以很好地解释图 1 中不同含量磷石膏晶须对 PE-HD 复合材料力学性能的影响规律。

表 3 PE-HD 复合材料的静力韧度值

试样编号	静力韧度 / (MPa · m ⁻³)
1 [#]	212.78
2 [#]	230.13
3 [#]	114.44
4 [#]	377.84
5 [#]	112.68
6 [#]	67.30

2.2 微观结构分析

图 3 为 PE-HD/磷石膏晶须复合材料放大 200 倍时的微观结构。



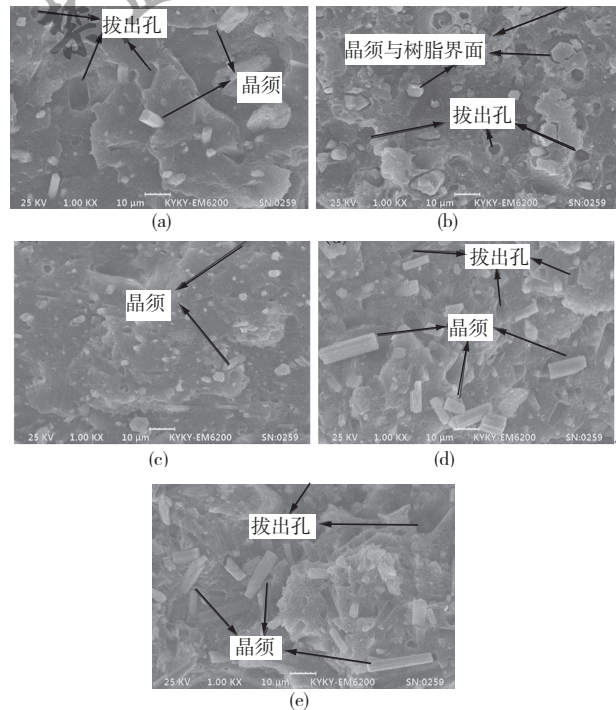
磷石膏晶须质量分数: a—20%; b—30%; c—40%; d—50%;
e—60%

图 3 PE-HD/磷石膏晶须复合材料的微观结构(放大 200 倍)

从图 3a,3b,3c 可以看出,当磷石膏晶须的质量分数分别为 20%,30%,40% 时,磷石膏晶须在 PE-HD 基体中分布较均匀,磷石膏晶须的补强作用较明显,表现出较好的综合性能;由图 3d 和图 3e 可见,随着磷石膏晶须含量的增加,当磷石膏晶须的质量分数分别为 50% 和 60% 时,磷石膏晶须在 PE-HD 基体中发生了团聚,PE-HD/磷石膏晶须复

合材料在外力作用下,团聚的磷石膏晶须容易造成应力集中,进而造成 PE-HD/磷石膏晶须复合材料的综合力学性能下降。

图 4 为 PE-HD/磷石膏晶须复合材料放大 1000 倍的微观结构。由图 4a 可知,当磷石膏晶须质量分数为 20% 时,由于磷石膏晶须相容性较差,导致载荷作用下存在明显拔出的孔,同时晶须表面比较光滑(图中箭头所示),说明晶须添加到 PE-HD 中补强作用不理想;当磷石膏晶须质量分数为 30% 时,除了出现大量拔出的孔以外,磷石膏晶须与树脂的界面结合较差,因而 2[#],3[#] 试样的综合性能较差;由图 3c 可见,磷石膏晶须质量分数为 40% 时,表面基本上无晶须,绝大部分晶须被树脂包裹,晶须的补强作用较理想,因而综合性能较好;由图 4d 可见,当磷石膏晶须质量分数为 50% 时,晶须在 PE-HD 基体中拔出的空洞越来越多,同时大量的晶须由于螺杆的剪切作用,造成晶须脆断横躺在基体材料 PE-HD 中,当承受外加载荷时,晶须基本上不发挥作用,因此,综合力学性能较差。



磷石膏晶须质量分数: a—20%; b—30%; c—40%; d—50%;
e—60%

图 4 PE-HD/磷石膏晶须复合材料的微观结构(放大 1000 倍)

2.3 结晶行为分析

图 5 为不同含量磷石膏晶须的 PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶熔融曲线。表 4 为不同含量磷石膏晶须 PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结

晶数据。由图5及表4可知,磷石膏晶须含量不同,对PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶峰温度有较强的影响,当磷石膏晶须质量分数为40%时,其结晶峰温度最低。同时,PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶度明显降低为62.7%,主要是由于质量分数为40%的磷石膏晶须加入后,导致分子链段不规则排列,对复合材料施加冲击载荷后,分子链段有活动的空间,复合材料的柔顺性提高^[14],进而使结晶度降低。然而,结晶度的降低有利于冲击韧性的提高,这与图1中磷石膏晶须质量分数为40%的PE-HD复合材料材料冲击性能最好相一致。

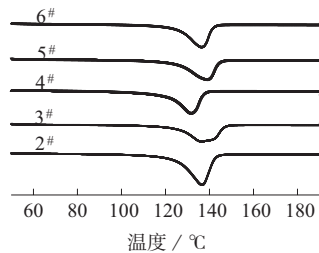


图5 不同含量磷石膏晶须PE-HD复合材料的结晶熔融曲线

表4 不同含量磷石膏晶须PE-HD复合材料的结晶数据

试样编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
2#	136.63	154.1	67.0
3#	136.73	131.4	65.3
4#	131.67	108.1	62.7
5#	139.11	113.5	79.0
6#	136.47	102.7	89.4

注: T_c —结晶峰温度; ΔH_m —结晶热焓; X_c —结晶度。

3 结论

(1) 磷石膏晶须对PE-HD/磷石膏晶须复合材料的力学性能有一定的影响,当磷石膏晶须质量分数为40%时,对PE-HD复合材料的提升作用较为显著,拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别为25.5 MPa,473.5 MPa,44.3 kJ/m²,比纯PE-HD分别提高了6.6%,25.1%,31.5%,综合力学性能最好。

(2) 磷石膏晶须影响PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶度,当磷石膏晶须质量分数为60%时,PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶度最大为89.4%,当磷石膏晶须质量分数为40%时,PE-HD/磷石膏晶须复合材料的结晶度最小为62.7%,冲击强度最大。

参考文献

- [1] 卢丹亚. 高密度聚乙烯管材专用料的市场应用探讨[J]. 橡塑技术与装备,2016,42(10):38-39.
Lu Danya. Market application of special material for high density polyethylene pipe[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment,2016,42(10):38-39.
- [2] 方炳虎,吴兵,宇平,等. CPE对PVC/HDPE合金材料的增容改性[J]. 聚氯乙烯,2016,44(1):19-22.
- [3] 李敬,万同. HDPE/POE/无机粒子复合材料的制备及性能[J]. 塑料,2016,45(2):47-50.
Li Jing, Wan Tong. Preparation and properties of HDPE / POE / inorganic particle composites[J]. Plastics,2016,45(2):47-50.
- [4] 温原,陈郭伟,杜章外,等. 高密度聚乙烯滚塑皮划艇变形的解决方案[J]. 工程塑料应用,2016,44(8):65-68.
Wen Yuan, Chen Guowei, Du Zhangwai, et al. Solution on deformation of high density polyethylene kayak / canoe prepared by rotational molding[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(8):65-68.
- [5] 孙小杰,陈学连,梁文斌. 高密度聚乙烯的交联过程和结晶行为研究[J]. 塑料工业,2016,44(11):108-111.
Sun Xiaojie, Chen Xuelian, Liang Wenbin. Study of crosslinking process and crystallization behavior of HDPE[J]. China Plastics Industry,2016,44(11):108-111.
- [6] Jia Yingdong, Rajendran N R, Yong Chuen, et al. Study of the mechanical and morphology properties of recycled HDPE composite using rice husk filler[J]. Advances in Materials Science and Engineering,2014(2):1-6.
- [7] 黄华尧,吴书鹏,刘畅,等. 硅烷偶联剂对PE-HD基本塑复合材料力学性能的影响[J]. 中国塑料,2016,30(7):50-56.
Huang Huayao, Wu Shupeng, Liu Chang, et al. Effects of silane coupling agent on mechanical properties of PE-HD / rice husk powder composites[J]. China Plastics,2016,30(7):50-56.
- [8] Song Jianbin, Yang Wenbin, Fu Feng, et al. The effect of graphite on the water uptake, mechanical properties, morphology, and EMI shielding effectiveness of HDPE / bamboo flour composites[J]. Bioresources Com,2014,9(3):3 955-3 967.
- [9] Chen R S, Ghani M H A, Salleh M N, et al. Influence of blend composition and compatibilizer on mechanical and morphological properties of recycled HDPE / PET blends[J]. Materials Sciences and Applications,2014,5(13):943-952.
- [10] Salleh F M, Hassan A, Yahya R, et al. Improvement in the mechanical performance and interfacial behavior of kenaf fiber reinforced high density polyethylene composites by the addition of maleic anhydride grafted high density polyethylene[J]. Journal of Polymer Research,2014,21(5):1-11.
- [11] 杨晓明,王铎,田耘. 纳米MgO/高密度聚乙烯复合材料的性能[J]. 复合材料学报,2016,33(2):234-239.
Yang Xiaoming, Wang Yi, Tian Yun. Performance of nano-MgO / HDPE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2016,33(2):234-239.
- [12] 曾建,王苓. 热处理对高密度聚乙烯结晶度及力学性能的影响[J]. 塑料制造,2016,41(5):48-52.
Zeng Jian, Wang Ling. Effect of heat treatment on crystallinity and mechanical property of HDPE[J]. Plastic Manufacturing,2016,41(5):48-52.

- Xu Xinnong, Gu Yiming, Zhang Fan. Progress and prospect of proton exchange membrane research[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(8):62-66.
- [4] Lade H, Kumar V, Arthanareeswaran G, et al. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(2):1 063-1 074.
- [5] Kraytsberg A, Ein-Eli Y. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells[J]. Energy Fuels, 2014, 28(12):7 303-7 330.
- [6] Hu Yidong, Li Xuejiao, Yan Liuming, et al. Improving the overall characteristics of proton exchange membranes via nanophase separation technologies[J]. Fuel Cells, 2017, 17(1):3-17.
- [7] 和亚昆. 酸碱对增强纳米纤维复合质子交换膜的制备与结构调控[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- He Yakun. Preparation of nanofibrous composite proton exchange membranes and adjustment of the microstructures[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [8] Umeda J, Suzuki M, Masaki K, et al. Proton conductive inorganic-organic hybrid membranes functionalized with phosphonic acid for polymer electrolyte fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(18):5 882-5 888.
- [9] 卢善富, 徐鑫, 张劲, 等. 燃料电池用磷酸掺杂高温质子交换膜研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(5):565-572.
- Lu Shanfu, Xu Xin, Zhang Jin, et al. Progress of phosphoric acid doped high temperature proton exchange membrane for fuel cells[J]. Scientia Sinica Chimica, 2017, 47(5):565-572.
- [10] Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications:simulations, elementary reactions, and phenomenology[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10):4 637-4 678.
- [11] 郭芷含, 沈春晖, 陈成, 等. 磷(磷)酸基无机-有机杂化质子交换膜的研究发展[J]. 电池, 2012, 42(4):232-235.
- Guo Zhihan, Shen Chunhui, Chen Cheng, et al. Research progress in inorganic-organic hybrid proton exchange membrane based on phosphonic(phosphoric)acid[J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(4):232-235.
- [12] Tezuka T, Tadanaga K, Hayashi A, et al. Proton conductive inorganic-organic hybrid membranes prepared from 3-aminopropyltriethoxysilane and phosphoric acid by the sol-gel method[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(21-26):1 151-1 154.
- [13] Ramya C S, Selvasekarapandian S, Savitha T. Proton-conducting membranes:Poly (N-vinyl pyrrolidone) complexes with various ammonium salts[J]. Solid State Electrochem, 2008, 12(17-18):807-814.
- [14] Rajeswari N, Selvasekarapandian S, Sanjeeviraja C, et al. A study on polymer blend electrolyte based on PVA / PVP with proton salt[J]. Polymer Bull, 2014, 71(5):1 061-1 080.
- [15] 马宁, 蔡芳昌, 殷浩. 交流阻抗法测试质子交换膜电导率的影响因素[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 31(11):125-128.
- Ma Ning, Cai Fangchang, Yin Hao, et al. Effect factors of PEM conductivity measurement by impedance spectroscopy[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 31(11):125-128.
- [16] He Guangwei, Nie Lingli, Han Xi, et al. Constructing facile proton-conduction pathway within sulfonated poly(ether ether ketone) membrane by incorporating poly(phosphonic acid)/ silica nanotubes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 259:203-212.
- [17] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle X-Ray studies[J]. Journal of Polymer Science, 1981, 19(11):1 687-1 704.
- [18] Guimet A, Chikh L, Morin A, et al. Strengthening of perfluorosulfonic acid ionomer with sulfonated hydrocarbon polyelectrolyte for application in medium-temperature fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514:358-365.
- [19] 曹颖. 磷酸基团修饰无机粒子填充型有机-无机杂化质子交换膜[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- Cao Ying. Organic-inorganic hybrid proton conductive membranes doped with phosphonic acid group-modified inorganic fillers[D]. Tianjin:Tianjin University, 2015.
- [20] Hoon P C, Hyun L C. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(11):1 443-1 498.
- [21] Wu Liang, Zhang Zhenghui, Ran Jin, et al. Advances in proton-exchange membranes for fuel cells:an overview on proton conductive channels(PCCs)[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15:4 870-4 887.
- [22] Yong J S, Ho H S. Sulfonated poly SEPS / hydrophilic-SiO₂, composite membranes for polymer electrolyte membranes(PEMs) [J]. Journal of Industrial &Engineering Chemistry, 2014, 23:285-289.
- [23] Awatani T, Midorikawa H, Kojima N, et al. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 30:5-8.

(上接第 29 页)

- [13] 姚婷珍, 肖美霞, 许天旱, 等. 不同钢种真实应力屈服比与工程应力屈服比的测试与对比[J]. 机械工程材料, 2016, 40(4):30-33.
- Yao Tingzhen, Xiao Meixia, Xu Tianhan, et al. Testing and comparison of the true yield ratio and engineering yield ratio of different steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(4):30-33.
- [14] 蒋文君, 王潇梦, 付海, 等. PP-R 复合材料结晶行为和低温韧性的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(3):55-58.
- Jiang Wenjun, Wang Xiaomeng, Fu Hai, et al. Study on crystallization behaviors and low-temperature performance of PP-R composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(3):55-58.