

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.004

PP/TiO₂ 复合材料老化前后动态流变性能研究^{*}

王雅珍, 敖琳, 岳成娥, 马迪

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江省齐齐哈尔市 161006)

摘要: 通过动态转矩流变仪分别测试了纳米 TiO₂ 用量、测试温度、老化时间等对聚丙烯 (PP)/ 纳米 TiO₂ 复合材料动态流变学行为的影响。频率扫描结果显示, 随着扫描频率 (ω) 的增加, PP/TiO₂ 复合材料的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 变大, 复数黏度 (η^*) 降低, 损耗因子 ($\tan\delta$) 先增大后降低。随着 TiO₂ 用量的增加, G' , G'' , η^* 先降低后增加。应变扫描结果显示, PP/TiO₂ 复合材料存在线性黏弹区域, TiO₂ 的加入使得 PP/TiO₂ 复合材料线性黏弹区域变宽。动态温度扫描结果显示, 随着温度的升高, PP/TiO₂ 复合材料的 G' , G'' , η^* 都降低, $\tan\delta$ 增大。老化前后的 PP, PP/TiO₂ 复合材料动态流变行为对比结果显示, PP 老化后, 其 G' , G'' , η^* 都低于未老化的 PP; 而 PP/TiO₂ 复合材料的 G' , G'' , η^* 变大; 这说明 TiO₂ 的加入使复合材料发生了交联老化。

关键词: 聚丙烯; 纳米 TiO₂; 动态流变性能; 交联老化

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0015-06

Study on Dynamic Rheology Properties of PP/TiO₂ Blends Before and After Aging

Wang Yazhen, Ao Lin, Yue Cheng, Ma Di

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The effect of additive TiO₂, test temperature and aging time on dynamic rheological behavior for polypropylene (PP)/TiO₂ blends were studied by a torque rheometer. Frequency scanning results show that PP/TiO₂ blends, along with frequency increase, storage modulus, loss modulus get larger and complex viscosity get smaller and loss factor first increases then down. The storage modulus, loss modulus and complex viscosity decreased at first and increased afterwards as increasing the dosage of TiO₂. The amplitude scanning results show that PP/TiO₂ blends has linear viscoelastic region and the linear viscoelastic region of PP/TiO₂ blends widen due to TiO₂. The dynamic temperature scanning results show that with the increase of temperature, the storage modulus, loss modulus, complex viscosity decreases and loss factor increase. The storage modulus, loss modulus, complex viscosity of PP aged are smaller than that of PP unaged. However, PP/TiO₂ blends has the opposite results that the aged samples are larger than that of the unaged. As a result that PP/TiO₂ blends are cross-linked due to the existence of nano-TiO₂.

Keywords: polypropylene; nano-TiO₂; dynamic rheological properties; cross-linked aging

采用无机粒子对聚丙烯 (PP) 进行改性, 成为近年研究的热点, 对于此复合体系的流变学研究也较为广泛, 常见的无机刚性粒子主要有 CaCO₃, SiO₂, TiO₂ 等^[1]。无机粒子填充聚合物可以看作是一种悬浮分散体, 其含量对流动行为的影响一直是悬浮分散体系流变学的研究重点^[2]。其中, 纳米 TiO₂ 改性 PP 的研究比较广泛, 以其改性 PP 具有较好的抗老化效果。何辉等^[3] 研究了 PP/TiO₂ 复合材料的结晶性能、抗老化力学性能等; 邹敏等^[4] 重点研究了无规共聚 PP(PP-R)/TiO₂ 复合材料的抗紫外老化性能。孙阁彪等^[5] 对表面处理的纳米 TiO₂ 及其与 PP 的复合材料的性能进行了研究, 重点分析了纳米粒子的分散性对复合材料性能的影响; 杨春萍等^[6]

重点研究了微波辐射下纳米 TiO₂ 对 PP 的抗老化作用; 王琪琳^[7] 研究了偶联剂 KH570 处理的纳米 TiO₂ 对 PP-R 的改性效果, 经 KH570 处理后提高了纳米 TiO₂ 在 PP 中的分散性, 纳米 TiO₂ 能大幅度提高复合材料的抗菌性能和抗紫外老化性能。

笔者通过动态转矩流变仪, 对 PP/TiO₂ 复合材料老化前后的动态流变性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 粉料工业级, 黑龙江齐华化工有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目 (21376127)

联系人: 王雅珍, 教授, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2014-06-05

纳米 TiO_2 : 金红石型,宣城晶瑞新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

塑料挤出机: SJ-20 型,哈尔滨塑料机械模具厂;

高速混合机: GRH-10 型,阜新市热源设备厂;

注塑机: FH-100 型,杭州丰铁有限公司;

加速老化测试仪: QUV 型,美国 QLAB 公司;

高速万能粉碎机: FW-100 型,北京市永光明医疗仪器厂;

动态流变仪: DHR-2 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

用高速混合机、双螺杆挤出机和注塑机制备测试样条。制备的 PP, TiO_2 配比分别为 99 : 1, 97 : 3, 95 : 5。

将试样放入加速老化仪中进行加速老化。老化条件为: 紫外线波长为 340 nm, 辐射强度为 $0.98 \text{ W}/\text{m}^2$, 采用连续光照, 黑板温度为 50°C , 获得不同老化时间的 PP/ TiO_2 复合材料试样。

将待测试样粉碎、烘干保存, 备用。

1.4 动态流变测试方法

采用流变仪, 对 PP/ TiO_2 复合材料进行动态流变性能测试。

(1) 振荡 - 频率扫描。

设置试样测试温度为 190°C , 应变控制设为 2%, 扫描频率 (ω) 范围为 $100 \sim 0.1 \text{ rad/s}$ 。

(2) 振荡 - 应变扫描。

设置试样测试温度为 190°C , 扫描频率为 6.18 rad/s , 应变控制范围为 $0.1\% \sim 1000\%$ 。

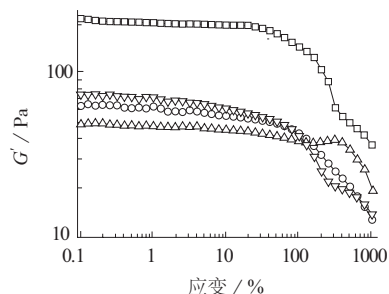
(3) 振荡 - 连续温度扫描。

设置扫描频率为 1 Hz ; 缓冲时间为 120 s , 应变控制设为 2%, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围为 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 振荡 - 应变扫描

图 1 为 PP/ TiO_2 复合材料振荡 - 应变扫描曲线。由图 1 可知, 当应变小于 10% 时, PP 及 PP/ TiO_2 复合材料的应变处于线性区域, 储能模量 (G') 不随应变的增大而变化, 保持稳定; 当应变继续增大, 超过 10% 时, 开始下降; 当应变再继续增大, 弹性模量急剧减小, 这种现象称为 “payne” 效应^[8], 一般认为, 这种效应与物质结构中分子链的解缠结、团聚粒子结构破坏等因素有关。



TiO_2 质量分数: $\square$ —0; $\circ$ —1%; $\triangle$ —3%; ∇ —5%

图 1 PP/ TiO_2 复合材料振荡 - 应变扫描曲线

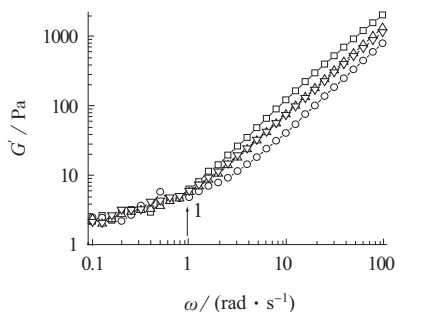
当应变较小时, PP/ TiO_2 复合材料应变过程变化程度较小, 分子链运动较快, 并且分子链柔性较好, 完成相应应变比较容易, 所以几乎没有变化。当应变较大时, 复合材料结构被改变, PP 与 TiO_2 纳米粒子间形成的稳定结构遭到破坏, 如 PP 大分子链段的解缠结以及 TiO_2 纳米团聚粒子基团的破裂等, 导致最终发生熔体破裂、骤降。与纯 PP 相比, 纳米 TiO_2 粒子的加入, 使得线性区域变宽, 出现 “payne” 效应的位置对应的应变值变大, 特别是 TiO_2 用量为 3% 的体系最明显。

2.2 振荡频率扫描

图 2 ~ 图 5 分别为不同纳米 TiO_2 用量的 PP/ TiO_2 复合材料的 G' 、损耗模量 (G'')、复数黏度 (η^*)、损耗因子 ($\tan\delta$) 与扫描频率 (ω) 的关系曲线。随着 ω 的增大, G' 与 G'' 逐渐变大, η^* 逐渐降低, $\tan\delta$ 先增大后减小。当 ω 约为 1 rad/s 时, 复合材料各动态流变参数存在一个转变点 (如图中 1, 2, 3 箭头所示)。在这一位置两侧, 最大值分别为 1% TiO_2 和 5% TiO_2 时, η^* 随 ω 增大而减小的速率降低, $\tan\delta$ 由增大变为减小。随着 TiO_2 用量的增加, G' 呈现先降低后增加的趋势, 当 TiO_2 为 5% 时, 继续增加 TiO_2 用量变化不明显, 因此在图 2 中不再标明; 相比于 G' , TiO_2 的加入对 G'' 影响程度较小; 少量 TiO_2 的加入, 使 η^* 迅速降低, 继续增加, η^* 开始回复; $\tan\delta$ 的变化是由 G' 与 G'' 共同决定的。

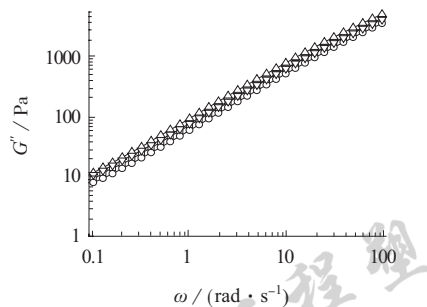
纳米 TiO_2 在聚合物基体中主要有两种作用, 润滑和摩擦^[9-10], 磨擦作用表现为纳米粒子的体积效应, 会限制大分子链运动, 从而使熔体黏度升高; 润滑作用表现为分散的无机粒子会使聚合物大分子链缠绕程度下降, 从而使熔体黏度下降。这两种作用是同时存在的, 具体作用效果取决于 TiO_2 纳米粒子的数量以及分散程度。当纳米粒子较少时, 在体系中分散性较好, 以润滑占主导; 继续增加无机纳

米 TiO₂ 用量,体系中无机粒子数量增多,摩擦作用增强。两种作用同时存在,具体谁占主导,取决于纳米粒子的用量、分散性以及和聚合物基体的相容性。图 2~图 5 所示的不同配比复合材料性能差异就是由于纳米 TiO₂ 与 PP 基体的作用力不同决定的。



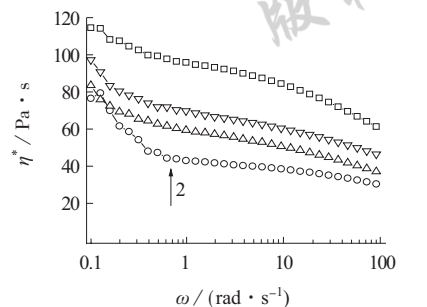
TiO₂质量分数: □-0; ○-1%; △-3%; ▽-5%

图 2 PP/TiO₂ 复合材料 G' 随 ω 变化曲线



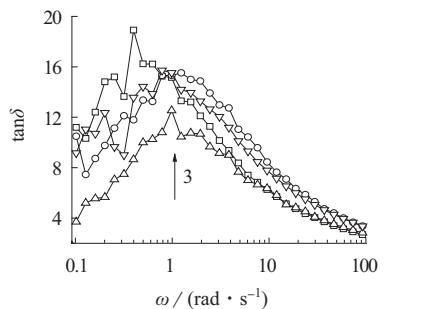
TiO₂质量分数: □-0; ○-1%; △-3%; ▽-5%

图 3 PP/TiO₂ 复合材料 G'' 随 ω 变化曲线



TiO₂质量分数: □-0; ○-1%; △-3%; ▽-5%

图 4 PP/TiO₂ 复合材料 η^* 随 ω 变化曲线



TiO₂质量分数: □-0; ○-1%; △-3%; ▽-5%

图 5 PP/TiO₂ 复合材料 $\tan\delta$ 随 ω 变化曲线

(1) G' 。

G' 反应的是复合材料的弹性特征,表征材料的刚度,受交联、缠结、聚集态结构等影响。对于所有的复合材料曲线而言,都随着 ω 的增加而增大,只是在低频区 G' 很小,变化不是很明显;高频区时, G' 增大明显。这是因为,在低频区域时, ω 较小,一个周期时间 $2\pi/\omega$ 较长,远大于分子链的松弛时间,因此聚合物分子链段有足够的时间发生重排。此时,克服分子间作用力所做功的小,因此就低。同理,继续增大 ω 时,一个周期时间 $2\pi/\omega$ 变短,低于分子链的松弛时间,分子链段重排不完善,需要克服分子间作用力做的功变大,因此, G' 会变大^[11],表现出的弹性特征变大。

(2) G'' 。

G'' 与试样在每个周期中以热的形式消耗的能量成正比,反映材料黏弹性中的黏性成分,表征材料的阻尼特征,主要受复合材料组分中类液态组分影响^[12]。 ω 的增加,对于 G'' 的影响机理与 G' 是一致的,都是由于一个周期时间 $2\pi/\omega$ 时间变短,本质上使得松弛时间不足,相当于一个周期内运动速度变快,导致链段完成运动需要消耗的能量变大, G'' 变大。实验结果也显示,纳米 TiO₂ 的加入,对复合材料流体的黏性行为影响不大。这是因为,复合材料熔体的黏性特征主要是由 PP 基体决定的,少量的纳米 TiO₂ 的加入,不会产生明显的影响。因此,PP/TiO₂ 复合材料的 G'' - ω 关系曲线彼此之间差距较小。

(3) η^* 。

本质上讲, ω 的增加,相当于运动速度变快,相当于增加了剪切速率 (γ)。根据 Cox-Merz 关系式, $\eta^* \sim \omega$,可转变成表观黏度 (η) 与 γ 的关系曲线^[13]。因此,随着 ω 的升高, η^* 逐渐降低。纳米 TiO₂ 对 η^* 的影响就是摩擦和润滑两种作用博弈的结果。

(4) $\tan\delta$ 。

力学损耗^[14] 为一个周期内 G'' 与 G' 之比。在 ω 较低时,链段运动完全跟得上外力的变化, $\tan\delta$ 也较低;随着 ω 的增大, $\tan\delta$ 也变大。因为运动过程中,消耗能量用以改变链段构象、克服链段运动时的摩擦阻力,所以出现了内耗峰。之后, $\tan\delta$ 随着 ω 提高出现减小趋势,这是因为在高剪切速率下,链段的动能变大,分子运动阻力相对减小,可以跟上外力的变化。内耗峰出现在低频区域说明体系黏性响应的贡献率高于弹性响应。由图 5 也可以看出, $\tan\delta$ 随 ω 的变化呈现一个峰值,而经典的黏弹性曲线中,

$\tan\delta$ 并没有峰值,这是因为长时松弛单元的存在,使得偏离了经典的线性黏弹关系^[15]。纳米 TiO_2 的加入对复合材料的损耗因子具有一定的影响,在低频区域时,各组曲线 $\tan\delta$ 都低于 PP 的 $\tan\delta$; 随着 ω 增加, $\tan\delta$ 逐渐高于 PP, 最后趋于接近。由 $\tan\delta$ 定义可知,这是由于纳米 TiO_2 对复合材料的 G' 与 G'' 有不同程度的影响导致的。

2.3 振荡-连续温度扫描

图6~图9分别为PP与PP/纳米 TiO_2 复合材料的温度扫描曲线。图6、图7为动态温度扫描过程中PP的 G' , G'' , η^* 和 $\tan\delta$ 的变化曲线。

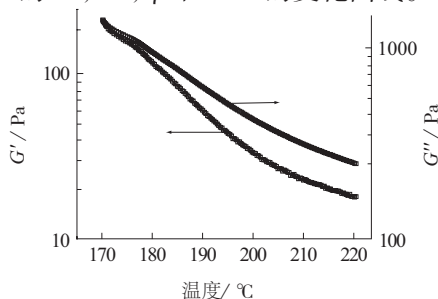


图6 PP的 G' , G'' 随温度变化曲线

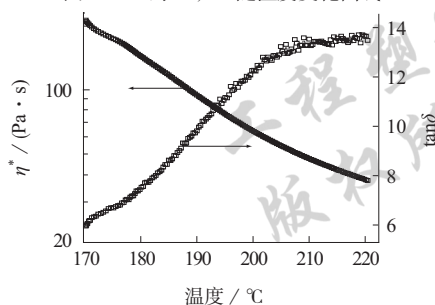


图7 PP的 η^* , $\tan\delta$ 随温度变化曲线

由图6、图7可知,随着测试温度的升高,PP的 G' , G'' , η^* 降低, $\tan\delta$ 变大。这主要是因为随着温度的升高,聚合物结构中链段运动能力加强,阻力减小;同时,由于PP基体容易受热膨胀,使得PP分子间距离变大,即自由体积变大,有利于聚合物分子链运动。 G' 的下降表明,PP的弹性能力降低了。同理 G'' 也会降低。根据 Cox-Merz 公式,复合材料 η^* 与 ω 关系曲线也可以转变成 η 与 γ 的关系,这样与稳态剪切流变性能变化就一样了。温度升高,PP分子链热运动加剧,PP熔体膨胀,分子间距离变大,自由体积变大,流动阻力减小,使得 η^* 降低。

图8、图9为动态温度扫描过程中PP/ TiO_2 (5%)复合材料的 G' , G'' , η^* 和 $\tan\delta$ 的变化曲线。图8、图9所示的PP/ TiO_2 复合材料呈现出与PP类似的变化规律是因为 TiO_2 的用量有限,受温度变化影响

最主要的还是PP基体。

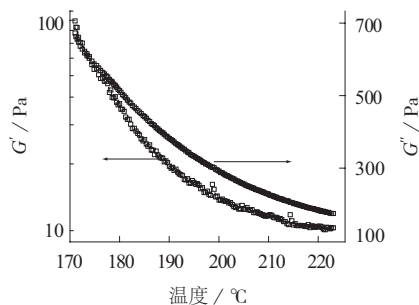


图8 PP/ TiO_2 复合材料的 G' , G'' 随温度变化曲线

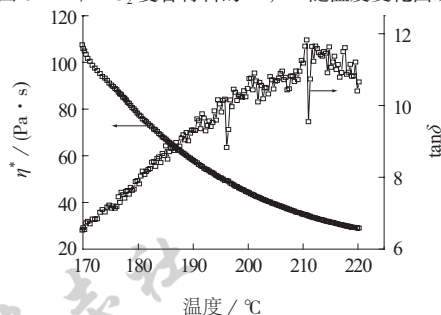
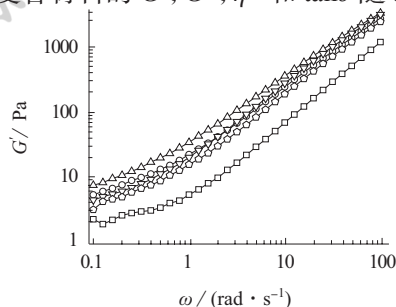


图9 PP/ TiO_2 复合材料的 η^* , $\tan\delta$ 随温度变化曲线

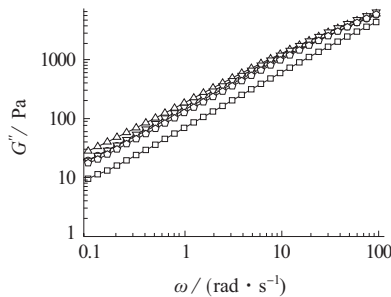
2.4 老化流变性能

图10~图13分别为不同老化时间下PP/ TiO_2 (5%)复合材料的 G' , G'' , η^* 和 $\tan\delta$ 随 ω 变化曲线。



□未老化; ○1000 h; △1500 h; ▽2000 h; ◇2500 h

图10 不同老化时间下PP/ TiO_2 复合材料的 G' 随 ω 变化曲线



□未老化; ○1000 h; △1500 h; ▽2000 h; ◇2500 h

图11 不同老化时间下PP/ TiO_2 复合材料的 G'' 随 ω 变化曲线

由图10~图13所示的不同老化时间下 ω 与PP/ TiO_2 复合材料动态流变曲线可知,对于 G' , G'' , η^* 而言,PP/ TiO_2 复合材料老化后的值都变大了; $\tan\delta$ 先变小,随着老化时间的继续延长,又呈现变

大的趋势。实验范围内,不同的老化时间下,PP/TiO₂复合材料的 G' 和 G'' 都变大,但是老化后样品的 $\tan\delta$ 明显降低。

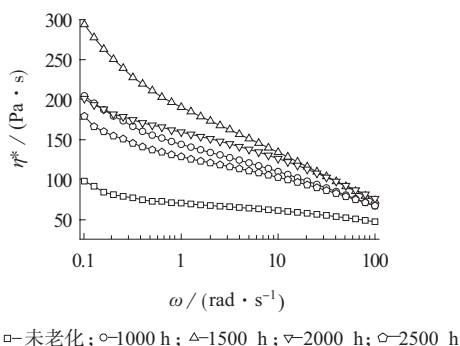


图 12 不同老化时间下 PP/TiO₂ 复合材料的 η^* 随 ω 变化曲线

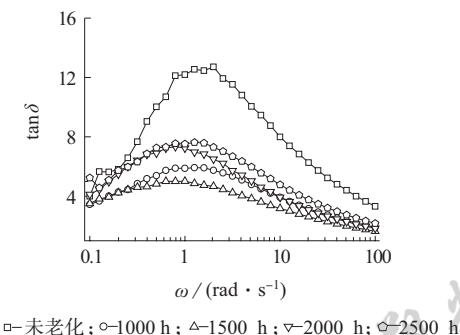


图 13 不同老化时间下 PP/TiO₂ 复合材料的 $\tan\delta$ 随 ω 变化曲线

PP 的紫外老化主要为黏度降低、分子量变小的降解反应。而 PP/TiO₂ 复合材料老化后 η^* 高于未老化样品的 η^* 。特别是老化 1500 h 的样品,随着 ω 的增大, η^* 值急剧变小。I. Hussein 等^[16]的研究证实,如果聚烯烃在可见光照射下发生的光降解反应以交联反应为主,那么材料的 η^* 在低频区域会大于未老化时的 η^* ,随着 ω 升高发生变化,在高频区时 η^* 又会发生急剧下降。根据上述现象,笔者认为 PP/TiO₂ 复合材料老化前后动态流变参数的变化是由于 PP/TiO₂ 复合材料老化过程中发生了一部分交联老化导致的。在交联老化作用下,聚合物链段之间作用力变强,链段运动刚性增强,阻力变大,因此使得 G' , G'' , η^* 都变大。上述实验结果也表明,PP 与 PP/TiO₂ 复合材料之间的老化过程不完全一致,加入 TiO₂ 后的复合材料发生了明显的老化交联反应。但是,随着老化时间延长,动态流变参数没有绝对的变大,这也说明 PP/TiO₂ 复合材料老化过程中,降解与交联同时存在。老化反应 1500 h 时,样品的 G' , G'' , η^* 等都是最大的,继续老化,上述动态流变参数开始降低,这说明此后老化降解反应逐渐占据优势。

2.5 PP/TiO₂ 复合材料的交联老化机理分析

关于 TiO₂ 的加入使 PP/TiO₂ 复合材料在老化初期,发生以交联为主的老化反应几乎未见研究报道;TiO₂ 的加入为什么会引起交联反应也未见报道。通过文献分析,结合实验数据,笔者对此进行了初步探讨。

PP 的交联反应从方法讲主要有两种,化学交联和辐射交联^[17]。其中辐射交联的概念是指在 γ 射线、X 射线、紫外线、红外线和微波等光能与中子线、电子束等作用下,给予能量,生成聚合物游离基,继续进行反应。在 PP 与 PP/TiO₂ 复合材料在紫外线加速老化过程中,紫外线长时间照射,具备发生辐射交联的外部条件。因此上述聚合物老化过程中是可以发生交联的。因此 PP 与 PP/TiO₂ 复合材料老化过程中交联和降解反应是同时存在的,并且相互竞争。PP 老化过程首先产生有机过氧化物,促使自由基的产生,使 PP 降解,很难形成有效的交联,因此 PP 老化还是以分解断链为主。董凯^[18]的研究中指出,纳米蒙脱土的加入对 PP 的辐射交联有一定的影响,首先纳米蒙脱土的片层结构阻碍了聚合物链之间的接触,并且阻挡了一部分高能射线,这不有利于 PP 的交联;但是蒙脱土又能阻止老化过程中氧气的渗入,减轻 PP 的氧化降解,从而对 PP 交联有促进作用。此外,蒙脱土中常用的有机改性剂也能起到交联剂作用,有利于 PP 的交联。

综上所述,笔者初步认为:均匀分散的纳米 TiO₂ 在 PP 中,能阻隔一定的氧气,减少 PP 的老化降解;紫外加速老化的实验条件下,紫外线强度高,紫外线辐照时间长,并且 TiO₂ 能够吸收紫外线能量,改变 PP 基体与紫外线作用的效果;纳米 TiO₂ 改性用的 KH560 硅烷偶联剂也能起到交联剂的作用。以上条件都有利于 PP/TiO₂ 复合材料交联反应的发生。关于 TiO₂ 促使 PP 发生交联老化的详细理论,需要进一步研究。

3 结论

(1) 振荡-频率扫描曲线显示,随着 TiO₂ 用量的增加, G' 呈现先降低后增加的趋势;相比于 G' , TiO₂ 的加入对 G'' 影响程度较小;少量 TiO₂ 的加入,使 η^* 迅速降低,继续增加, η^* 开始回复; $\tan\delta$ 的变化是由 G' 与 G'' 共同决定的。振荡-连续温度扫描过程中,随着温度升高, G' , G'' , η^* 都降低, $\tan\delta$ 增大。振荡-应变扫描结果显示, TiO₂ 的加入使得 PP/TiO₂ 复合材料线性黏弹区域变宽。

(2) PP/TiO₂ 复合材料中存在网络结构,并且有不相容的两相存在, TiO₂ 为分散相。

(3) 老化前后 PP/TiO₂ 复合材料动态流变行为对比结果显示,老化后, PP/TiO₂ 复合材料的 G' , G'' , η^* 变大,表明复合材料中因为 TiO₂ 的存在发生了明显的交联老化反应。

参考文献

- [1] 薛颜彬,吴波震,夏琳,等. 无机纳米填料改性聚丙烯的研究进展[J]. 塑料科技,2007,35(6):102-107.
Xue Yanbin, Wu Bozhen, Xia Lin, et al. Research progress on polypropylene modified through inorganic nanometer-filler [J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(6):102-107.
- [2] 张玉坤,梁基照. 无机粒子填充聚合物复合材料的流变行为研究进展[J]. 塑料工业,2012,40(9):13-17.
Zhang Yukun, Liang Jizhao. Research progress on the rheological behavior of inorganic particle filled polymer composites[J]. Plastics Industry, 2012, 40(9):13-17.
- [3] 何辉,蒙日亮,伍玉娇. 复合材料的结晶行为研究[J]. 塑料科技,2009,37(12):31-35.
He Hui, Meng Riliang, Wu Yujiao. Study on the crystallization behavior of PP / nano-TiO₂ composites[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(12):31-35.
- [4] 邹敏,王琪琳. 纳米 TiO₂ / PP-R 树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 建筑材料学报,2009,12(4):458-461.
Zou Min, Wang Qilin. Study on preparation and performance of nano-TiO₂ / PP-R resin composites[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4):458-461.
- [5] 孙阁彪,吴刚,徐瑞芬,等. 纳米 TiO₂ 的表面处理及聚丙烯 / TiO₂ 复合体系的研究[J]. 中国塑料,2002,16(12):47-50.
Sun Gebiao, Wu Gang, Xu Ruifen, et al. Studies on the surface treatment of nano-TiO₂ and PP / TiO₂ composites[J]. China Plastics, 2002, 16(12):47-50.
- [6] 杨春萍,伍玉娇,刘昌贵,等. 微波辐照对聚丙烯 / 纳米 TiO₂ 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料,2012,26(12):51-56.
Yang Chunping, Wu Yujiao, Liu Cangui, et al. Influence of microwave irradiation on properties of PP / Nano-TiO₂ Composites [J]. Journal of China Plastics, 2012, 26(12):51-56.
- [7] 王琪琳. CaSO₄ 晶须 / 纳米 TiO₂ / PP-R 树脂复合材料的制备及紫外老化性能研究[J]. 材料导报,2013,27(20):63-66.
Wang Qilin. Studies on preparation and UV aging performances of CaSO₄ whisker / nano-TiO₂ / PP-R resin composites[J]. Materials Review, 2013, 27(20):63-66.
- [8] Payne A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(19):57-63.
- [9] 孙水升,李春忠,张玲,等. 纳米碳酸钙增韧聚氯乙烯复合材料的微结构及界面行为[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2005, 31(6):812-816.
Sun Shuisheng, Li Chunzhong, Zhang Ling, et al. Microstructure and interfacial properties of CaCO₃ particle reinforced polyvinyl chloride composites[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition) 2005, 31(6):812-816.
- [10] 肖聪利,高慧颖,孙金鹏. 共聚聚丙烯/纳米二氧化钛 (cPP / nano-TiO₂) 复合材料的流变行为与结晶形态[J]. 北华航天工业学院学报,2007,17(2):8-17.
Xiao Congli, Gao Huiying, Sun Jinpeng. Rheological behavior, thermal properties and morphology of copolypropylene (cPP) / nano-TiO₂ composites[J]. Journal of North China Institute of Aerospace Industry, 2007, 17(2):8-17.
- [11] 王亚平. 石墨烯 / 聚酰亚胺纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 东华大学,2013(1):29-40.
Wang Yaping. The preparation and properties of graphene / polyimide nanocomposites [D]. Donghua University, 2013(1):29-40.
- [12] 周持兴. 聚合物流变实验及应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,2003.
Zhou Chixing. Polymer rheological experiments and applications [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2003.
- [13] 王进,郑学晶,刘琛阳,等. 轻度磺化聚苯乙烯与聚苯乙烯共混物的流变性能表征[J]. 高等学校化学学报,2002, 23(7):1437-1443.
Wang Jin, Zheng Xuejing, Liu Chenyang, et al. Rheological characterization of lightly sulfonated polystyrene ionomers and its blends with precursor polystyrene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(7):1437-1443.
- [14] Levnardo Castellanc,袁正才. 不同橡胶含量的熔融丙烯腈-三元乙丙-苯乙烯(AES)的动态粘弹性能[J]. 橡胶参考资料, 1992, 16(8):43-47.
Levnardo Castellanc, Yuan Zhengcai. Different rubber content of molten styrene acrylonitrile epdm-dynamic viscoelastic (AES)[J]. Rubber Resources, 1992, 16(8):43-47.
- [15] 路海冰,李文刚,罗琳琳. 苯乙烯嵌段共聚物对三元乙丙橡胶聚丙烯热塑性弹性体动态流变性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2013 36(2):138-141.
Lu Haibing, Li Wengang, Luo Linlin. Effect of styrene block copolymer on dynamic rheological properties of ethylene-propylene-diene monomer / polypropylene thermoplastic elastomers[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2013, 36(2):138-141.
- [16] Hussein I. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(11):2026-2032.
- [17] 欧阳密,李子全,周衡志. 聚丙烯交联技术发展现状[J]. 塑料科技,2005(2):47-52.
Qu Yangmi, Li Ziquan, Zhou Hengzhi. Development status of cross-linking technology of polypropylene [J]. Plastics Science and Technology, 2005(2):47-52.
- [18] 董凯. 聚丙烯的辐照交联及其发泡的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
Dong Kai. The irradiation crosslinking and foaming of polypropylene [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.