

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.003

SBS 和纳米 SiO₂ 协同增韧增强 PP 复合材料的研究^{*}

蔺海兰,李常青,蒋少强,李丝丝,胡文梅,李佳镁,卞军

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要: 将热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)及纳米 SiO₂ 同时添加到聚丙烯(PP)中,以期在熔融共混过程中发挥 SBS 与纳米 SiO₂ 的协同增强增韧作用,达到有效改善 PP 综合性能的目的。用硬脂酸(SA)对纳米 SiO₂ 粒子表面进行功能化包覆改性,再经熔融共混技术制备了 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料,研究了纳米 SiO₂ 表面处理效果及其用量对复合材料力学性能、流变性能及热性能的影响。力学性能研究结果表明,纳米 SiO₂ 与 SBS 对 PP 具有明显的协同增强增韧作用。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.84% 时,PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的综合性能最佳,其拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量分别为 37.4, 23.8, 129.9 MPa, 室温(25℃)断裂强度比纯 PP 提高了 100%; 其室温和 -20℃ 下缺口冲击强度分别较纯 PP 提高了 51.5% 和 66.7%。微观形貌分析表明,熔融共混过程中,纳米 SiO₂ 均匀分散于 PP 基体中,复合材料基体在室温冲击下发生明显塑性变形,导致其冲击韧性明显高于低温冲击韧性。与纯 PP 相比,PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的流动性增大,耐热变形性能提高。

关键词: 聚丙烯; SBS; 纳米二氧化硅; 增强增韧; 力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0011-06

Research on PP Composites Toughened and Reinforced Synergistically by SBS and Nano-SiO₂

Lin Hailan, Li Changqing, Jiang Shaoqiang, Li Sisi, Hu Wenmei, Li Jiamei, Bian Jun

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene copolymer(SBS) and nano-SiO₂ are added to the polypropylene(PP) in order to improve effectively the overall performance of the PP by developing the synergistic toughening and reinforcing effects of SBS and nano-SiO₂ in the melt blending process. Nano-SiO₂ was firstly functionalized by coating with stearic acid(SA), and then the PP/SBS/nano-SiO₂ composites were prepared by using melting blending process. The effects of nano-SiO₂ functionalized with SA and the nano-SiO₂ contents on the mechanical properties, rheological property and thermal property of PP/SBS/nano-SiO₂ were investigated. The results indicate that SBS/nano-SiO₂ shows synergistic toughening and reinforcing effects on PP matrix. When the mass fraction of nano-SiO₂ is 3.84%, PP/SBS/nano-SiO₂ composites show the best comprehensive properties, the tensile strength, fracture strength and tensile elastic modulus are 37.4, 23.8, 129.9 MPa. The room temperature(25℃) fracture strength is increased by 100% than that of pure PP, the Izod impact strengths at room temperature and -20℃ are improved by 51.5% and 66.7%, respectively, compared with pure PP. Morphological observations show that nano-SiO₂ particles have been dispersed well in the PP matrix during melting blending. The composite matrix shows an obvious plastic deformation under the impact, leading to its impact toughness at room temperature is significantly higher than that of the low temperature. The rheological property and heat distortion temperature of PP/SBS/nano-SiO₂ are improved compared with those of pure PP.

Keywords: polypropylene; SBS; nano-SiO₂; toughening and reinforcing; mechanical property

聚丙烯(PP)是一种应用广泛的通用塑料,具有透明性高、易加工成型、成本低廉等许多优良特性,但其低温韧性差和缺口敏感性大的缺点限制了其应用范围。弹性体增韧改性是改善 PP 性能重要且有效的途径。采用弹性体增韧可以显著提高 PP 的韧性,但不可避免地引起材料刚性及强度下降^[1-2]。无机纳米粒子由于表面缺陷少、非配对原子多、比表面积大,与聚合物基体发生物理或化学结合的可能性

大,因此能改善基体的强度和刚度,已成为 PP 改性用的“热点”材料之一。近年来,在聚合物中同时添加弹性体和无机刚性粒子,如 SiO₂^[3-7]、蒙脱土^[8-9]、

^{*} 教育部春晖合作计划基金项目(Z2010097); 汽车高性能材料及成形技术四川省高校重点实验室开放基金项目(szjj2014-054); 西华大学“西华杯”科技创新项目(2014060, 2014061)

联系人: 蔺海兰,工程师,主要从事高分子共混改性的研究

收稿日期: 2014-09-04

$\text{CaCO}_3^{[10-11]}$ 等形成三元复合体系,利用弹性体和无机刚性粒子的协同增强增韧效应制备高强度和高韧性复合材料的研究已成为 PP 改性的主要研究方向。但因纳米 SiO_2 表面氢键之间的相互作用使其极易团聚,且与聚合物的相容性差,直接添加很难达到预期的改性效果,为了提高纳米 SiO_2 与非极性聚合物(如 PP)的相容性,改善纳米 SiO_2 在聚合物中的分散,常需要对纳米粒子表面进行处理,传统处理方法,如偶联剂处理^[12]、聚合物或有机单体原位聚合包覆^[13]、溶液接枝^[14]、球磨接枝^[15]和辐照接枝^[16]等已有文献报道。然而,这些方法都只是通过改变纳米粒子的表面能来改善其与非极性聚合物的相容性,且粒子与聚合物基体的界面作用以物理作用为主,很少考虑通过粒子表面的处理剂与基体之间的化学反应促进粒子的分散及其与基体的界面粘结。为此,笔者以廉价长链脂肪酸硬脂酸(SA)为改性剂,直接依靠 SA 的羧基($-\text{COOH}$)与纳米 SiO_2 的 $-\text{OH}$ 反应对纳米 SiO_2 进行功能化改性,在粒子表面形成柔性膜,不仅可以改善纳米 SiO_2 在基体中的分散,而且弹性脂肪长链与 PP 基体分子链有较好的相容性,可通过物理缠结进一步提高复合材料的相容性。将热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)及纳米 SiO_2 同时添加到 PP 中,以期在熔融共混过程中发挥 SBS 与纳米 SiO_2 的协同增强增韧作用,共同改善 PP 的综合性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:T30S,熔体流动速率(MFR)为 2.87 g/(10 min),独子山石化分公司;

SBS:1301-1,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

纳米 SiO_2 :比表面积为 $185 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径为 20 nm,浙江舟山明日纳米材料有限公司;

SA:1801,阿托菲纳化学有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇:分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:TSE-30A/500-11-40型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机:TTI-90型,东华机械有限公司;

摆锤式冲击试验机:TCJ-25型,吉林省泰和试验机有限公司;

电子万能拉力试验机:CMT6104型,深圳市新

三思计量技术有限公司;

微机控制热变形维卡软化试验机:ZWK-300型,深圳市新三思仪器设备有限公司;

MFR仪:GT-7100-MI型,高铁检测仪器有限公司;

邵氏硬度计:LX-D型,温州山度仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6510LV型,日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 380型,美国热电尼高力公司;

热重分析(TG)仪:2950 TGA HR V5.4A,美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiO_2 的表面预处理。

将 100 g 经干燥的纳米 SiO_2 超声分散于 200 mL DMF 溶剂中,搅拌下加入 50 g SA 直至溶解,维持体系于 75°C 下反应 24 h,完成功能化改性。产物过滤、干燥后,经抽提除去未反应的 SA。抽提产物经干燥、研磨,即得到 SA 功能化改性的纳米 SiO_2 粉末。

(2) PP/SBS/纳米 SiO_2 复合材料的制备。

固定 PP 与 SBS 的质量比为 9:1,加入纳米 SiO_2 的质量分数分别为 0%,1.96%,3.84%,5.66%,7.41%,用高速混合机混合后,用双螺杆挤出机进行原位熔融共混挤出。挤出物用水冷却、干燥,切粒机造粒,经注塑成型制成标准试样,分别编号为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#]。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 纳米 SiO_2 的表面处理效果分析。

用 FTIR 分析纯纳米 SiO_2 及改性纳米 SiO_2 粉末试样的表面化学结构。

采用 TG 分析纯纳米 SiO_2 及改性纳米 SiO_2 粉末试样的热稳定性,氮气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(2) 复合材料的力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸测试在室温下进行,拉伸速度为 $50 \text{ mm}/\text{min}$ 。每组试样测试 5 个样品并取平均值。

冲击性能按 GB/T 1043.1-2008 测试,摆锤能量 7.5 J。每组试样测试 5 个样品并取平均值。为了测试不同温度下 PP 及其复合材料的冲击性能,测试前分别对 PP 及其复合材料试样在不同温度下

恒温处理,其中-10℃时恒温处理6 h,-20℃时恒温处理8 h,-35℃时恒温处理10 h。

(3) MFR 测试。

按 GB/T 3682-2000 测试,温度为 230℃,负荷为 2.16 kg。

(4) 热变形温度 (VST) 测试。

按 GB/T 1634-2004 标准测试,测试范围为室温~300℃,升温速度为 $(12 \pm 1)^\circ\text{C} / 6 \text{ min}$ 。

(5) 断口形貌观察。

用 SEM 观察试样冲击断面的表面形貌。测试前试样断面经喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子表面包覆 SA 的效果

(1) FTIR 分析。

图 1 为 SA 和纳米 SiO₂ 处理前后的 FTIR 谱图。

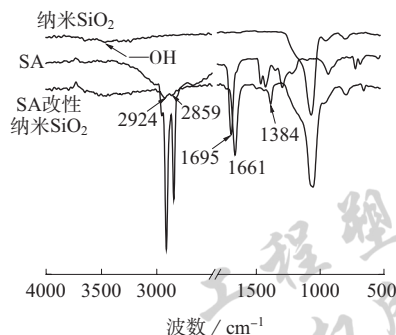


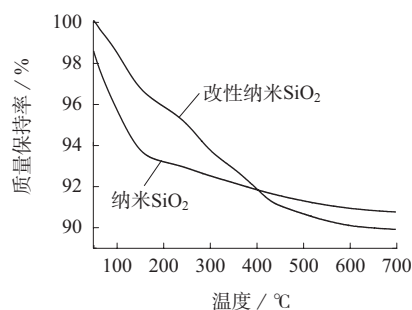
图 1 SA 和纳米 SiO₂ 处理前后的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出,与纯纳米 SiO₂ 对比,改性纳米 SiO₂ 的 FTIR 在 2924~2859 cm⁻¹ 处和 1384 cm⁻¹ 处出现饱和—CH₂ 和—CH₃ 的 C—H 基伸缩振动峰;且改性后的纳米 SiO₂ 在 3445~3500 cm⁻¹ 处的—OH 伸缩振动峰变弱,说明纳米 SiO₂ 表面有部分—OH 与其它官能团反应而被覆盖;而 SA 在 1695 cm⁻¹ 处的—OH 伸缩振动峰相对值向低波数方向移动到 1661 cm⁻¹ 处,表明 SA 的—COOH 与纳米 SiO₂ 表面的—OH 发生反应。SA 改性纳米 SiO₂ 后,将破坏纳米 SiO₂ 的链状团聚结构,降低粒子间氢键等作用力,这对促进纳米 SiO₂ 粒子在基体中的分散是有利的。

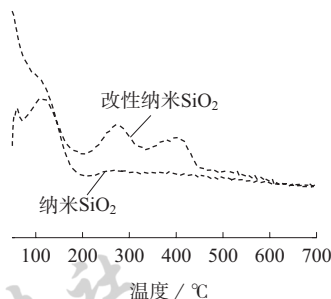
(2) TG 分析。

图 2 为纳米 SiO₂ 改性前后的 TG 及 DTG 曲线。

由图 2 可以看出,纯纳米 SiO₂ 的最大失重温度在 200℃ 以内,纳米 SiO₂ 失重主要归于其表面吸附的微量水分和表面的硅醇基 (Si—OH)。随着温度继续升高到 700℃,纳米 SiO₂ 有失重但已不明显。



(a)



(b)

a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图 2 纳米 SiO₂ 处理前后的 TG, DTG 曲线

经 SA 包覆处理的纳米 SiO₂ 在 100~450℃ 范围内出现了 3 个明显的失重峰,低温阶段 (100~200℃) 的失重主要源于改性纳米 SiO₂ 表面吸附的微量水分;中温阶段 (200~450℃) 的失重主要源于改性纳米 SiO₂ 表面的酯键分解。说明 SA 确实接枝到纳米 SiO₂ 粒子的表面。

2.2 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸性能

表 1 是纯 PP 及其复合材料的拉伸性能测试结果。

表 1 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸性能测试结果

试样	拉伸强度 / MPa	断裂强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	屈服应变 / %	断裂伸长率 / %
纯 PP	33.4	11.9	96.8	21.6	100.7
1 [#]	26.7	9.9	112.1	23.5	150.1
2 [#]	31.1	18.1	123.1	22.1	44.3
3 [#]	37.4	23.8	129.9	23.0	27.4
4 [#]	28.6	23.4	97.15	22.5	24.2
5 [#]	22.3	22.1	92.5	22.5	23.9

由表 1 可以看出,与纯 PP 相比,PP 中加入 SBS 后,PP/SBS 复合材料的拉伸强度、断裂强度都有降低,而拉伸弹性模量、屈服应变及断裂伸长率都有升高。这表明尽管弹性体 SBS 能改善 PP 的韧性,但却降低 PP 的拉伸强度、断裂强度。在 PP/SBS 体系中加入纳米 SiO₂ 后,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量都逐渐升高,当纳米 SiO₂

质量分数为 3.84% 时达到最佳值,此时, PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料的拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量分别比纯 PP 提高了 11.9 %、100 % 和 34.2 %,与 PP/SBS 相比分别提高了 40.1 %、140.4 % 和 15.9 %,充分体现了纳米 SiO_2 的增强作用。这是由于,一方面,均匀分散于基体中的纳米 SiO_2 充当了物理缠结和交联点,限制了分子链的运动;另一方面,表面处理后的纳米 SiO_2 有效改善了其与聚合物基体的界面相互作用。在拉伸过程中,大量的交联点和强的界面作用能有效传递和分散载荷,从而提高了力学强度。但当纳米 SiO_2 用量超过最佳值后,复合材料的拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量均逐渐降低。这是因为纳米 SiO_2 填充量较大时,其在基体中分散困难而出现团聚,引起界面减弱和应力集中点增多,受力时应力集中点诱发微裂纹并演变成大的裂纹,最终导致材料的强度下降;同时由于 SBS 的存在,一定数量的纳米 SiO_2 分散到 SBS 相中,增加了 SBS 的体积含量,而 SBS 较 PP 基体的强度低,从而使整个体系的断裂强度下降。因此选择最佳的用量是纳米粒子应用的关键。

2.3 纳米 SiO_2 用量和试样处理温度对 PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料缺口冲击强度的影响

PP 的低温韧性差和缺口敏感性大是其应用过程中最大的性能缺点。纳米 SiO_2 用量和不同处理温度下对 PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料缺口冲击强度和最大冲击力的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着纳米 SiO_2 用量的增加,复合材料的缺口冲击强度和最大冲击力均呈现先上升后下降的趋势。在 PP/SBS 中添加质量分数为 3.84% 的纳米 SiO_2 后,复合材料在室温 (25℃), -10℃, -20℃ 和 -35℃ 下的缺口冲击强度分别达到 4.44, 4.02, 3.35, 2.55 kJ/m^2 , 与纯 PP 的 2.93, 2.55, 2.01, 1.51 kJ/m^2 相比,分别提高了 51.5%, 57.6%, 66.7%, 68.9 %。不同纳米 SiO_2 含量下,复合材料的最大冲击力的变化趋势与缺口冲击强度类似。表明纳米 SiO_2 对复合材料冲击的影响存在最佳值,纳米 SiO_2 与 SBS 对 PP 具有明显的协同增韧作用。这一结果归于多种协同效应。首先,在冲击载荷下,体系中少量的 SBS 及纳米 SiO_2 导致体系结构不均一,成为应力集中点,诱发基体产生银纹或微小形变并吸收能量,同时又能及时终止银纹的发展,使之不致发展为破坏性的裂纹。弹性体则会先于周围基体发生变形,也能吸收一定的能量,从而提高基体的韧

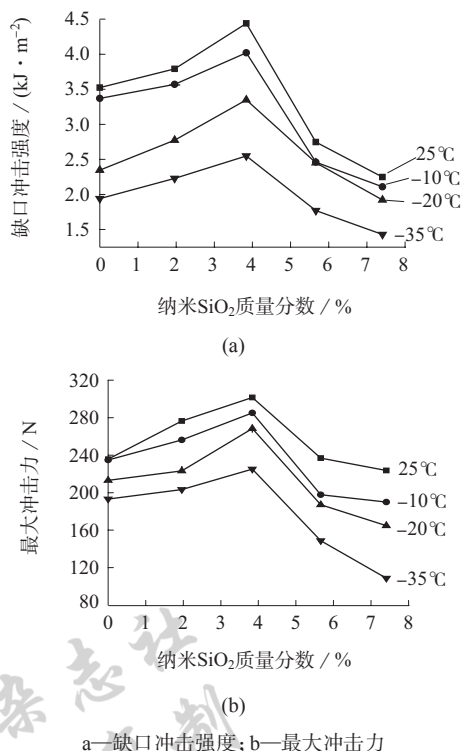


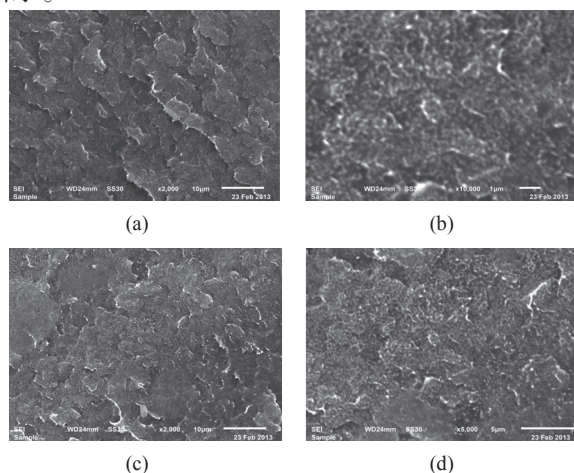
图3 纳米 SiO_2 用量和温度对 PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料缺口冲击强度和最大冲击力的影响

性;其次,复合材料中 SBS 包覆在纳米 SiO_2 外面形成“壳-核”结构,根据“逾渗理论”,相当于减小了弹性体粒子之间的基体层厚度,也有利于基体的增韧^[17]。再次,复合材料中的 SBS 使共混体系的黏度上升,在熔融共混、剪切塑化过程中,体系受到的剪切作用增加,促进了纳米 SiO_2 的分散,从而形成众多微小的应力集中源,引发微裂纹,充分吸收冲击能。最后,由于处理过的纳米 SiO_2 表面活性高,与 PP/SBS 的界面接触好,银纹在树脂中扩散时受到纳米 SiO_2 的阻碍和钝化,改善了材料的抗裂纹扩展能力,有效抵抗了大分子的移位、错位,有利于材料冲击强度的提高。这也限于纳米 SiO_2 的含量在一定范围内,如果纳米 SiO_2 含量过大,粒子易团聚成为复合材料中的缺陷并导致材料的缺口冲击强度降低。对比不同温度下复合材料的冲击性能,发现相同纳米 SiO_2 含量下,低温冲击韧性较高温下差。这是由于低温下基体分子链的活动性减弱,不能通过有效松弛而缓冲和吸收冲击能量,导致复合材料的冲击韧性降低。

2.4 PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料的微观形貌

根据拉伸和冲击研究结果,考察纳米 SiO_2 质量分数为 3.84% 的 PP/SBS/ 纳米 SiO_2 复合材料分别在 25℃ 及 -20℃ 下冲击断面的 SEM 形貌,如图 4

所示。



a—25℃,放大 2000 倍;b—25℃,放大 10000 倍;
c—-20℃,放大 2000 倍;d—-20℃,放大 5000 倍

图 4 纳米 SiO₂ 质量分数为 3.84% 时 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料不同温度下的冲击断面 SEM 照片

由图 4 可以看出,在熔融共混过程中,纳米 SiO₂ 能均匀分散于基体中,断面上未见明显的团聚区域。对比图 4a 和图 4c 可以看出,常温下冲击断面较粗糙,形貌呈“丛簇状”形貌,塑性变形痕迹明显;断面上可见微纤,断面产生微纤说明基体在冲击载荷下发生了微观屈服形变,体现出更为典型的韧性断裂特征。随着温度的降低,断面的粗糙程度越来越小,断面上的屈服变形程度逐渐减弱,冲击韧性也随之下降,这与冲击性能研究的结果吻合,可见冲击强度随着温度的降低而降低。室温时裂纹扩展所需的能量要大于低温时裂纹扩展所需的能量,因此常温下的复合材料的冲击韧性优于低温下的冲击韧性。

2.5 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的加工流动性能 and 耐热变形性能

测试不同纳米 SiO₂ 含量下复合材料的 MFR 和 VST,间接表征复合材料的加工流动性能和耐热变形性能,结果如图 5 所示。

纯 PP 的 MFR 为 2.87 g/(10 min)。由图 5 可以看出,PP 中加入 SBS 后,因 SBS 的流动性较 PP 差,导致 PP/SBS 复合材料的黏度上升,流动性变差,使 MFR 减小到 2.7 g/(10 min)。加入纳米 SiO₂ 后,一方面,纳米 SiO₂ 表面的处理剂充当组分间的润滑剂起润滑作用,导致流动阻力减少;另一方面,纳米 SiO₂ 与组分间的缠结和界面作用导致流动单元变大,在定温和定载荷作用下,单位时间内流动的质量增大,宏观表现为使复合材料的流动性增

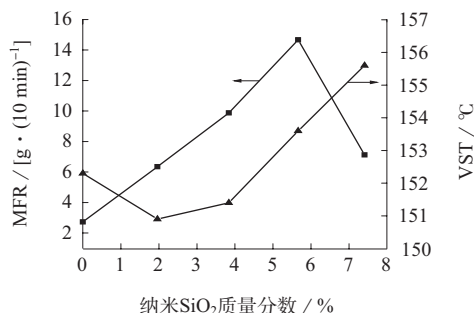


图 5 纳米 SiO₂ 含量对 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料 MFR 和 VST 的影响

加, MFR 增大。但当纳米 SiO₂ 超过一定量后,纳米 SiO₂ 趋于团聚,且纳米 SiO₂ 本身流动性差,颗粒间相互碰撞摩擦产生流动阻力,最终导致复合材料的流动性下降, MFR 降低,但降低并不显著,仍然保持了 PP 较好的加工流动性能。

已有研究表明,聚合物中加入刚性粒子之后,复合材料的 VST 通常都会有所增加^[18];而加入橡胶或弹性体后,复合材料的 VST 会明显下降^[19]。由图 5 可以看出,PP 中加入 SBS 后,PP/SBS 复合材料的 VST 为 152.3℃,比纯 PP 的 156.3℃有所降低。加入质量分数为 1.96% 的纳米 SiO₂ 后,复合材料的 VST 进一步降低,表明少量纳米 SiO₂ 不能有效提高复合材料的耐热变形性能。而当纳米 SiO₂ 的质量分数超过 1.96% 后,复合材料的 VST 逐渐增大。纳米 SiO₂ 是无机刚性粒子,其本身具有较高的硬度,复合材料中纳米 SiO₂ 与组分间的交联缠结和界面作用提高了基体本身的耐热变形性能,因此 PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的耐热变形性能增强,甚至优于纯 PP 的性能。

3 结论

(1) 随着纳米 SiO₂ 含量的增加,PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材料的拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量均呈现先增大后减小的趋势。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.84% 时,复合材料的综合性能最佳。其拉伸强度、断裂强度和拉伸弹性模量分别为 37.4, 23.8, 129.9 MPa,与纯 PP 相比分别提高了 11.9%, 100 %, 34.2%。

(2) 纳米 SiO₂ 含量和冲击测试温度对复合材料的缺口冲击强度有明显的影响。室温下的缺口冲击强度明显高于低温下的缺口冲击强度。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.84% 时,其室温和 -20℃ 下的缺口冲击强度分别较纯 PP 提高了 51.5% 和 66.7%。

(3) 与纯 PP 相比,PP/SBS/纳米 SiO₂ 复合材

料的流动性增大,耐热变形性能提高。

(4) 微观形貌分析表明,熔融共混过程中,纳米 SiO_2 均匀分散于PP基体中。纳米 SiO_2 与SBS对PP具有明显的协同增强增韧作用。

参考文献

- [1] 王芬. 不同弹性体增韧聚丙烯的性能研究[J]. 四川文理学院学报, 2010, 20(2): 53-55.
Wang Fen. Study on performance of PP with different elastomer[J]. Sichuan University of Arts and Science Journal, 2010, 20(2): 53-55.
- [2] 敖玉辉, 周梦思, 冯芳. 不同弹性体增韧聚丙烯的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 189-193.
Ao Yuhui, Zhou Mengsi, Feng Fang. Polypropylene toughened by different elastomers[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(3): 189-193.
- [3] 郭润德, 童筱莉, 周治国. 纳米二氧化硅增强、增韧聚丙烯的研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(11): 15-17.
Wu Runde, Tong Xiaoli, Zhou Zhiguo. Study on the reinforcing and toughening of polypropylene with SiO_2 nano-particles[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(11): 15-17.
- [4] Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi. Silica nano-particles filled polypropylene: Effect of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(3-4): 635-645.
- [5] Yang Hong, Zhang Xiaoqing, Cheng Qu. Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano- SiO_2 particles[J]. Polymer, 2007(48): 860-869.
- [6] 吴力立, 邱丽莎, 张超灿. β 成核剂和纳米 SiO_2 复合改性 PP/POE 复合材料研究[J]. 塑料助剂, 2010(3): 34-39.
Wu Lili, Qiu Lisha, Zhang Chaocan. The study of PP/POE composites modified by nano- SiO_2 and β -nucleating agent[J]. Plastics Additives, 2010(3): 34-39.
- [7] 刘艳喜, 曲敏杰, 赵建, 等. PP/POE/nano- SiO_2 复合材料反应性增容的研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(3): 56-60.
Liu Yanxi, Qu Minjie, Zhao Jian, et al. Study on reactive compatibilization of PP/POE/nano- SiO_2 composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(3): 56-60.
- [8] 范继贤, 周正发, 郭汉洋, 等. 聚丙烯/三元乙丙橡胶/改性蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 中国塑料, 2006, 20(5): 29-32.
Fan Jixian, Zhou Zhengfa, Guo Hanyang, et al. Preparation and properties of PP/EPDM/SMA-MMT nanocomposites[J]. China Plastics, 2006, 20(5): 29-32.
- [9] 刘长丰, 周正发, 邵华, 等. PP/PP-g-GMA-St/MMT 纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 2(2): 211-213.
Liu Changfen, Zhou Zhengfa, Shao Hua, et al. The preparation and characterization of PP/PP-g-GMA-St/MMT nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 2(2): 211-213.
- [10] 朱德钦, 生瑜, 邹寅将, 等. 原位固相接枝改性 EPDM/PP/ CaCO_3 复合材料相结构与性能的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2): 70-76.
Zhu Deqin, Sheng Yu, Zou Yinjiang, et al. The relationship between phase structure and properties in PP composites filled with EPDM and surface-modified CaCO_3 by in-situ solid phase graft copolymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(2): 70-76.
- [11] 段为, 彭万, 胡天赐, 等. 成核剂提高 PP/POE/碳酸钙复合材料力学性能与耐热性能的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(3): 78-80.
Duan Wei, Peng Wan, Hu Tianci, et al. Study on improvement of mechanical properties and the heat resistance of PP/POE/ CaCO_3 composites by nucleating agent[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(3): 78-80.
- [12] Wang Gang, Chen Xiaoyuan, Huang Rui, et al. Nano- CaCO_3 /polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(13): 985-986.
- [13] 郭润德, 童筱莉, 周治国. 聚合物原位复合纳米碳酸钙增韧 PP 研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(10): 24-26.
Wu Runde, Tong Xiaoli, Zhou Zhiguo. Study on PP toughened by in-situ polymerized nano calcium carbonate[J]. China Plastics, 2003, 17(10): 24-26.
- [14] Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Pan Shunlong, et al. Interfacial effects in polypropylene-silica nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1771-1781.
- [15] Ruan Wenhong, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Polypropylene composites filled with in-situ grafting polymerization modified nano-silica particles[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(10): 3475-3478.
- [16] Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Deformation characteristics of nano- SiO_2 filled polypropylene composites[J]. Polymers & Polymer Composites, 2003, 11(7): 559-562.
- [17] 陈民杰, 田国华, 张勇, 等. 二氧化硅对等规聚丙烯和共聚聚丙烯结晶和熔融行为的影响[J]. 中国塑料, 2005, 10(19): 30-34.
Chen Minjie, Tian Guohua, Zhang Yong, et al. Effect of silicon dioxide on crystallization and melting behavior of isotactic and copolymerized polypropylene[J]. China Plastics, 2005, 10(19): 30-34.
- [18] 左胜武, 阮文红, 沈经纬. 碳酸钙母粒填充共聚聚丙烯 EPS30R 的力学性能研究[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29(3): 183-186.
Zuo Shengwu, Ruan Wenhong, Shen Jingwei. Study on mechanical properties of CaCO_3 filled propylene co-polymer EPS30R[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2001, 29(3): 183-186.
- [19] 杨其, 曾邦禄. 动态硫化聚丙烯/三元乙丙橡胶共混材料[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(7): 4-7.
Yang Qi, Zeng Banglu. Study on the dynamically sulfured PP/EPDM blend[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(7): 4-7.