

无机粒子填充改性聚乙烯研究进展

李儒剑, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 在对聚合物填充改性机理进行分析的基础上, 综述了国内外近几年来各种无机填料填充改性聚乙烯(PE)树脂的研究。总结了不同填料对填充改性PE复合材料物理和化学性能的影响, 并探讨了各种填料对体系加工流变行为的影响。结合研究现状, 提出了填充改性聚乙烯的发展趋势。

关键词: 聚乙烯; 填充改性; 机理; 复合材料; 流变行为

中图分类号: TQ325.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)06-0040-07

The Pace of Progress on Polyethylene Modified with Inorganic Particles

Li Rujian, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: By analyzing the mechanism of polymer's modification with inorganic filler, the recent years' research on polyethylene (PE) modified by various inorganic filler in china and abroad is summarized. With understanding the influence of different filler on composites' physical and chemical properties, effect of every kind of fillers on polyethylene composites' behavior is generalized and the developing trends of PE's modified with inorganic fillers are put forward depending on the present situation of the study.

Key words: PE; modify with filler; mechanism; composites; rheological behavior

0 引言

高分子材料改性的方法很多, 大致分为化学改性、填充改性、增强改性、共混改性以及最新发展的纳米复合改性^[1]。其中, 无机粒子填充改性聚乙烯(PE), 是指将无机物粉体添加到聚乙烯树脂中, 以达到增加或增强其某一种性能的目的。

聚乙烯是由乙烯直接聚合所得到的聚合物, 是化学组成和分子结构最简单、生产量最大、应用最广的塑料品种。聚乙烯最初专用于高频绝缘材料, 现还用于挤出成型各种薄膜、中空吹塑成各种容器、挤出成型各种型材及单丝、注塑成各种工业用品及日常用品、挤出成型电线电缆包皮等^[2]。2001年我国聚乙烯表观消费量为7 189 kt, 其中聚乙烯专用树脂(特指棚膜、高强度薄膜、管材、中空容器、铝塑复合板、电线电缆、涂层料、EVA树脂等8种产品)的消费量约为2 600 kt, 占其总消费量的36.2%^[3]。因聚乙烯的用

处多、用量大, 所以对聚乙烯的改性研究意义重大, 本文主要对聚合物填充改性机理及当前聚乙烯的研究进展做了详细介绍。

1 聚合物填充改性机理

在聚合物填充体系中, 因为填料的化学组成、几何形状、粒径大小分布、表面形态等性质不同, 及其在聚合物中的分散情况、界面结构不同, 所以填料在填充改性聚合物中起着不同的作用。填料对复合材料的作用与机理分为如下3个方面:

1) 填料自身的性质对体系的作用。增强型填料能够提高塑料的力学性能, 通过将填料粒子的细微化与表面处理等途径可提高其增强效果, 以代替价格较高的增强材料; 功能性填料还能赋予制品导电性、耐热性及降解性等各种特殊性能。

2) 填料的几何形状、粒径大小对填充改性的影

收稿日期: 2007-06-11

作者简介: 李儒剑(1983-), 男, 湖北武穴人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料加工。

响。片状和棒状材料对体系的增强效果明显高于球形材料^[4]。填料颗粒的粒径越小、比表面积越大、分散越均匀, 填充材料的力学性能越好。填料的表面处理可降低表面能, 以增强其与基体树脂的相容性, 提高分散效果。

3) 填料与聚合物界面的作用机理。填充聚合物界面区的存在是导致这类复合材料具有特殊效应的重要原因之一。图1为填充高聚物的界面模型, 界面区对填充聚合物性能的贡献有如下几点: i) 通过基体聚合物与填料完整的粘接面可传递应力; ii) 化学键理论认为, 填料及树脂之间在使用偶联剂场合下具有可反应的官能团; iii) 表面浸润理论认为, 当黏结剂完全浸润填料时, 物理吸附所提供的粘结强度能超过聚合物的内聚能; iv) 变形层理论认为, 经偶联剂改性的填料表面可能择优吸附树脂中某一配合剂, 相间区域的不均衡固化可能导致形成一个比偶联剂在聚合物与填料粒子之间的单分子层厚得多的柔性树脂层, 即变形层。它能松弛界面应力, 防止界面裂纹的扩展, 改善了界面的结合强度。v) 拘束层理论认为, 复合材料中高模量的填料和低模量的树脂之间存在的界面区可均匀地传递应力^[1, 5]。

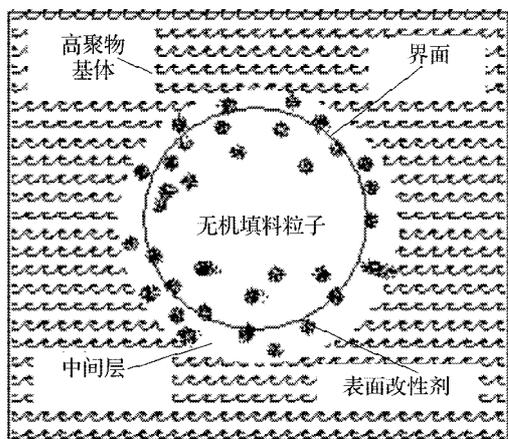


图1 填充高聚物界面模型

Fig. 1 Interface model of filled polymer

图2展示了硅烷偶联剂处理过的填料与聚合物基体粘接, 从图中我们可以看出硅烷偶联剂的R基与基体作用后生成稳定的刚性膜和柔性膜, 它们与填料M之间形成界面, 能起到减弱界面应力作用。对聚乙烯填充改性的机理不管是用化学键理论还是浸润理论, 都可以做出合理的解释。

2 无机粒子填充改性聚乙烯

2.1 碳酸钙、蒙脱土及氢氧化镁等填充改性聚乙烯

碳酸钙(CaCO_3)价格低廉且无毒, 作为填料可提高塑料制品的耐热性、散光性、电镀性、印刷性能、尺寸稳定性等。陶土在塑料中使用, 能提高塑料的绝缘强

度, 对红外线的阻隔作用显著。氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)和氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)添加到塑料中可兼具填充、阻燃、消烟3种作用, 两者共同使用时可起到协同作用。表面改性剂改善了聚合物与填料的相容性, 使得填料发挥的作用得到很大提高。

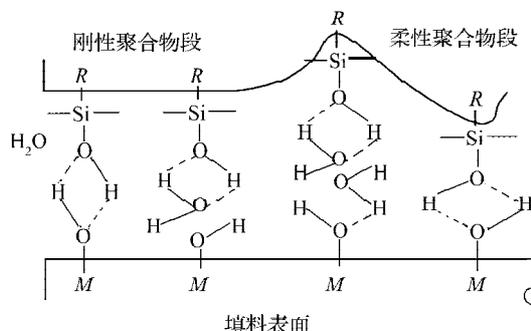


图2 聚合物链与填料表面的粘接

Fig. 2 Bonding of polymer chain and filler surface

U. Atikler等^[6]用硅烷偶联剂改性粉煤灰后填充到高密度聚乙烯(HDPE)中, 发现硅烷表面改性后对复合材料的机械性能和两相界面的相容性有了很大的改进。硅烷偶联剂在复合材料中的偶联作用已通过Pukanszky^[7]模型和扫描电镜得到了证实。以 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为填料, 严重降低了PE的拉伸性能、燃烧性能和热变形性能^[8], 而新发明的硅烷接枝PE及硅烷横向耦合PE能减轻这些性能的降低程度。这些改性方法的效果遵循以下顺序: 横向耦合PE>硅烷接枝PE>物理填充改性PE。钛酸酯和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)能显著地改善LLDPE/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料的延伸性能, 如图3、图4所示。

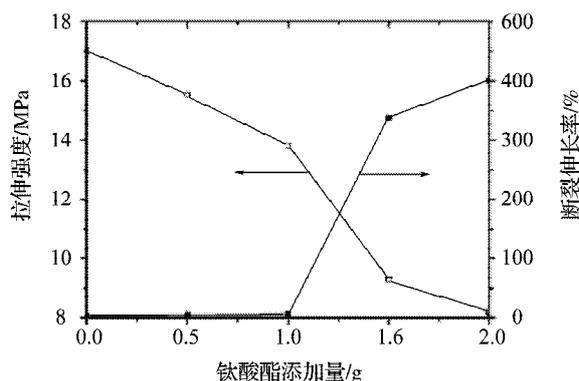


图3 钛酸酯用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 3 Effect of titanate's dosage to composites' tensile strength and breaking elongation

图3和图4中, 钛酸酯/EVA用量是指每100g的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加钛酸酯/EVA的质量, LLDPE与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量比为100/140。硅烷交联与界面改性对改善材料的力学性能具有协同作用^[9]。方征平等^[10]的研究表明,

往极低密度聚乙烯 (VLDPE) /Mg(OH)₂ 中加入高分子包覆剂, 包覆剂分布在 PE 与填料的界面, 并使得当温度低于包覆剂玻璃化温度时, 体系贮能模量略有增加; 当温度高于其玻璃化温度时, 贮能模量下降。

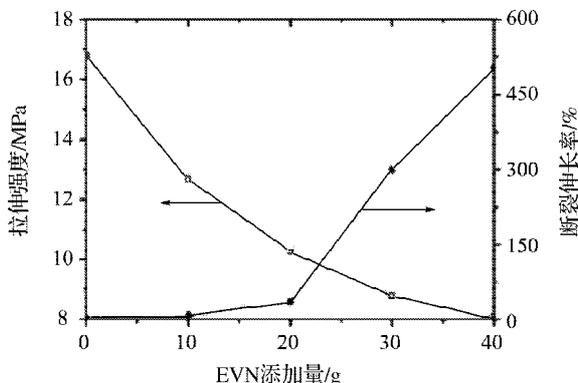


图4 EVA用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 4 Effect of EVA's dosage to composites' tensile strength and breaking elongation

邹怡多^[11]采用熔融接枝法制备马来酸酐接枝 EVA (EVA-g-MAH), 将其作为增容剂加入 LLDPE/Mg(OH)₂ 无卤阻燃复合物中。结果发现, EVA-g-MAH 对阻燃 LLDPE 体系力学性能的改善优于马来酸酐接枝聚乙烯 (PE-g-MAH) 对阻燃 LLDPE 体系的改性效果。张军等^[12]的研究表明, Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 的失水温度分别为 220 °C 和 330 °C 左右, 两者以质量比为 1:1 混合后用于 PE 中可加宽复合体系的阻燃温度范围, 效果比两者单一使用时有明显的提高。杨睿等^[13]对各种无机物填充 HDPE 复合材料自然老化后断面采用显微红外光谱法等进行研究, 发现碳酸钙填充 HDPE 比用绢英粉、云母、高岭土和硅藻土等填充时的抗氧化效果好。

2.2 石墨、炭黑填充改性聚乙烯

炭黑 (CB) 和石墨作为塑料填料都有导电和抗静电作用, 且 CB 在橡胶中大量用作补强剂, 还是重要的颜料, 另外 CB 有很强的抗氧化作用。石墨作为填料可改善制品的润滑性和导热性。

叶昌明等^[14]研究了石墨尺寸、含量和粒径对 HDPE/石墨复合材料导热性能的影响。其研究表明, 膨胀石墨对 HDPE 导热性能的提高比胶体石墨大得多, 并且发现 80 年代著名的 Maswell-Eucken 模型以及 Cheng and Vachon^[15]、Lewis and Nielsen^[16]、Agari and Uno equations^[17]等描述的复合物两相体系导热性能模型对此体系不合适, 非特殊情况下 Zieblend 方程适合胶体石墨填充 HDPE 体系。复合材料导热率可用如下 Kingery^[18]公式计算获得:

$$\lambda = \lambda_c \frac{1 + 2\phi(1 - \lambda_c/\lambda_d)/(1 + 2\lambda_c/\lambda_d)}{1 - \phi(1 - \lambda_c/\lambda_d)/(1 + \lambda_c/\lambda_d)}, \quad (1)$$

式(1)中: ϕ 为分散相的体积分数;

λ_c 为连续相的热导率;

λ_d 为分散相的热导率。

宋义虎等^[19]分析了乙炔 CB 填充量为 8.2% 的 HDPE/CB 复合物的导电性和自发热性能与时间的关系, 典型实时电流衰减常数 τ_i 和自发热指数增长时间常数 τ_g 都取决于自发热开始时的外场电压 U (高于临界电压 U_c) 和外界温度。

王严杰等^[20]用共混方法制备 HDPE/CB 导电高分子复合材料, 研究表明, 逾渗区域的导电网络由聚合体电阻、非欧姆链接电阻和间隙电容组成, 且 CB 高填充区域由可打破和侵占非直链导电链的 CB 聚集链组成, 类似于电流通过时的电磁感应。

宋义虎等^[21]通过对电热平衡状态下 HDPE/CB 复合物的电致自发热和导电行为的研究, 发现电导率与电子隧道有关, 且电阻衰减分别取决于占优势的非线性 $J-E$ (电流密度-电场强度) 特性曲线在低于和高于 J_{max} (电流密度最大值) 对应临界场强的自发热效应。并结合自发热标度行为和不同温度下与初始电阻系数有关的非线性 $J-E$ 关系, 讨论了渗滤网络初始结构和复合物物理状态对导电性的影响。宋义虎等^[22]的研究发现, CB 和石墨填充 HDPE 复合材料的电阻对温度、压力和交流电压等外场响应的临界外场参量与导电填料的浓度有关, 外场引起的导电网络的破坏和重建过程是电阻对外场响应的主要原因。且辐射交联能较好地消除 PE/CB 体系在 PE 熔点时的负温度系数效应 (NVCR)^[23], 当炭黑含量达 12% 时, 复合材料具有良好的导电性能 (见图 5)。

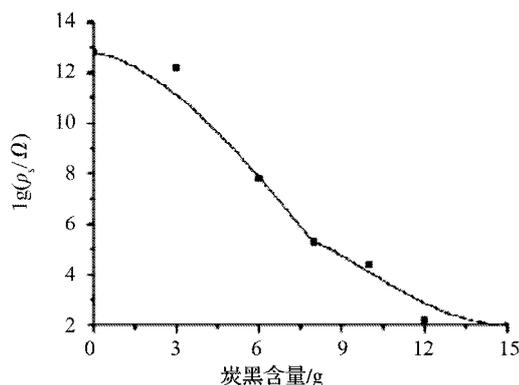


图5 炭黑含量对复合材料表面电阻率 ρ_s 的影响
Fig. 5 Effect of carbon black content to composites' surface resistivity (ρ_s)

齐兴国等^[24]认为, 增容剂乙烯/辛烯共聚物 (POE) 和 PE-g-MAH 的加入对复合材料导电性没太大影响, 但改善了其冲击强度、加工性能和热性能 (见图 6)。

沈烈等^[25]认为, CB 和碳纤维填充 HDPE 中电导渗流现象不完全是由导电粒子通过物理接触生成导电链

所致, 其导电机制是相当数量的导电粒子互相发生隧道效应。

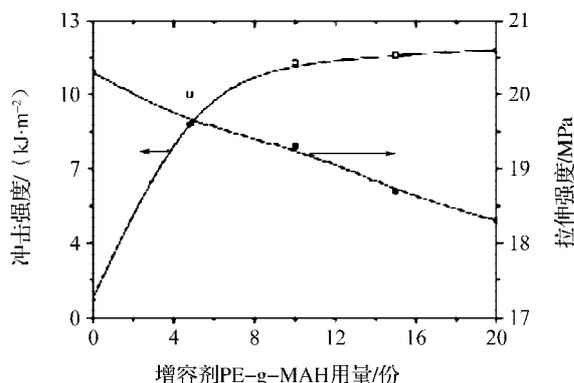


图6 增容剂用量对复合材料冲击强度和拉伸强度的影响

Fig. 6 Effect of compatibilizer's dosage to composites' impact strength and tensile strength

吴刚等^[26]在对接枝炭黑(g-CB)填充低密度聚乙烯(LDPE)的动态粘弹性能研究中发现, 接枝单体, 如丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)形成多元支链, 加速了复合物中微观网络结构的形成, 加强了粒子和树脂间的作用, 且明显大于马来酸酐(MA)接枝增强LDPE与CB间的作用。

2.3 其他无机物填充改性聚乙烯

在其他填料体系中, 玻璃微珠(GB)填充塑料体系流动性好, 可明显提高复合材料的力学性能, 应用非常广泛。金属粉作为塑料填料时, 明显改善复合物导热性、抗静电性和屏蔽效能。

Ali Gungor^[27]研究发现, HDPE/铁粉复合材料的弹性模量、硬度、维卡软化点、熔融指数和热变形温度随铁粉含量的增加而提高; 屈服和拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度随铁粉含量的增加反而降低。LLDPE/GB复合物断裂时^[28], 基本断裂功随GB含量的增加而减小, 且其比塑性功要比纯LLDPE高很多, 在填充量低时比塑性功随GB含量增加而降低。解娜等^[29]以多晶铁纤维、镍粉和炭黑作为导电填料填充LDPE制备一种导电复合材料, 并分析其导电性屏蔽效能和拉伸强度, 研究发现, 复合材料随着多晶铁纤维和镍粉含量的增加, 其拉伸强度下降, 导电性提高。解娜利用Schelkunoff电磁屏蔽理论、微观粒子与材料的次价力和摩擦理论以及浸润和相容性原理解释了这些现象。填充光敏剂的氧化钙(CaO)-PE薄膜在高压汞灯照射下具有较好的光降解性能, 酸性条件下失重率较高, 可缓解土壤酸化, 促进PE与土壤同化^[30]。

3 无机纳米粒子填充改性聚乙烯

分散的纳米粒子从改变应力和改变结晶两方面来

改性聚合物。纳米粒子比表面积大, 与基体紧密结合, 相容性较好。当聚合物纳米粒子复合材料受外力作用时, 因为应力场的相互作用, 在基体内产生很多微变形区, 吸收大量能量, 所以能较好地传递应力, 消耗冲击能, 达到增韧和增强的作用。S.Masao等^[31]用修正后的分散强度理论(dispersed strength theory)对纳米粒子增强作用做了解释, 如下式:

$$\tau_c = \tau_m (1 - V_f^{2/3}) + \frac{Gb}{k_d [(4\pi/3f)^{1/3} - 2] \times d/2}, \quad (2)$$

式(2)中: τ_c 为复合材料的剪切屈服强度;

τ_m 为基体树脂的剪切屈服强度;

V_f 为填料的体积填充分数;

G 为基体树脂的剪切模量;

b 为 Burger 向量;

k_d 为颗粒聚集参数, 与填料粒径有关;

d 为填料颗粒的直径。

从式(2)可看出, 在相同填充量下, 粒径越小, 复合材料的强度越高。另外, 纳米粒子的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等对复合材料的结晶性能、光学性能及磁性能的影响都不同于一般粒子。

张志洪等^[32]发现, HDPE 纳米 CaCO_3 / 复合材料力学性能虽然随着纳米 CaCO_3 含量的增加先上升后下降, 而当纳米 CaCO_3 含量达最大值(5%)时, 却明显高于 HDPE/微米 CaCO_3 制品。瞿晓文等^[33]用质量百分数为 3.5% 的硼酸酯偶联剂(SB-99)活化纳米 CaCO_3 填充 LLDPE/POE(聚烯烃弹性体)/mPE 制备复合材料, 发现 SB-99 对纳米 CaCO_3 活化作用良好, 且活化纳米 CaCO_3 填充量为 5%, 时复合材料力学性能最好。

段丰玉等^[34]的研究表明, HDPE/纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 体系熔体粘度高于 HDPE/微米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 体系, 塑化时间相近, 且前者力学性能及阻燃性能也优于后者。

张洪艳等^[35]用超声波粉碎膨胀石墨制备的纳米石墨微片填充 PE, 发现 PE/纳米石墨微片比普通 PE/石墨材料正压力电阻系数效应(PPC)更强, 且前者比后者渗透阈值低很多。

张彦奇等^[36]发现, 纳米 SiO_2 填充 LLDPE 能提高复合材料弹性模量、冲击强度和拉伸强度, 且都在填料用量为 3% 左右时达最大值; LLDPE/纳米 SiO_2 薄膜长波红外线吸收能力较纯 LLDPE 高, 透光率下降但雾度提高, 透光质量得到改善。江盛玲等^[37]用偶联剂/分散剂复配处理纳米 SiO_2 粒子, 使得其表面吸附层增厚, 填充 LLDPE 复合时, 基体与粒子相容性增加, 填料的异相成核明显, 基体结晶速率增加, 效果优于硅烷偶联剂处理填料。

Ma Dongling 等^[38]认为, 不同表面特征的纳米二氧化

化钛(亲水性、疏水性以及超亲水性)的加入并没有改变LDPE的结晶度、晶胞单元大小、平均薄层厚度或球粒大小。然而,纳米颗粒却能通过降低这些晶体的晶轴取向来影响内部球形晶体的排列。王许云等^[39]发现,纳米TiO₂在LLDPE/LDPE复合薄膜加工中,可起到明显的诱导成核作用,使球晶尺寸细化且数量增多,对体系结晶度影响不明显。高俊刚等^[40]的研究表明,纳米TiO₂和ZnO对聚乙烯抗紫外老化性能有比较明显的提升,明显优于茂金属聚乙烯(mPE)/纳米CaCO₃。

单亦彬^[41]通过对PE/纳米凹凸棒复合材料阻隔性能研究,发现纳米凹凸棒土的添加能提高PE对小分子物质的阻隔性。XieYunchuan等^[42]通过一系列仪器分析有机改性纳米蒙脱土对马来酸酐接枝聚乙烯形态和结晶性能的影响,借助分析结果认为,混合物形态的改变跟mPE-clay界面作用和clay-clay间范德华力的平衡状态有关。粘土对混合物整个结晶速率没有太大影响,复合体系贮能模量要高于纯聚合物30%。

4 无机粒子填充改性聚乙烯的流变行为

不同填充聚合物有其各自的流变性能,不同填料对体系的流变性能影响也不同。如球形粒子对聚合物熔体粘度的影响可采用Maron-Pierce^[43]经验方程表示,见式(3):

$$\eta_r = (1 - \varphi / \varphi_m)^{-2}, \quad (3)$$

式(3)中: η_r 为体系相对于纯聚合物的相对粘度;

φ 为填充物体积分数;

φ_m 为粘度逾渗阈值。

填充物浓度 φ 对悬浮体第一法向应力系数 ϕ_1 的影响也符合Maron-Pierce方程的表达式,见式(4):

$$\phi_1 = \phi_{1m} (1 - \varphi / \varphi_m)^{-2}. \quad (4)$$

式(4)中: ϕ_{1m} 为纯聚合物的第一法向应力系数。

填充物对聚合物加工流变行为的影响主要表现在以下几个方面^[44]:

1) 剪切变稀行为,填充物的添加,使得复合物剪切变稀现象变得更加严重。

2) 温度对体系流变性能影响,填充体系熔体粘度与温度关系可用Arrhenius方程: $\eta = A \exp(H_\eta / RT)$ 表示,其中 H_η 为熔体粘流活化能。

3) 挤出胀大及法向应力差影响。挤出胀大效应是体系弹性恢复所致,无机刚性填料的加入,降低了体系的弹性,增加了体系的模量。

4) 填料表面处理对体系流变行为的影响。未经表面处理的填料与聚合物浸润性差,两者之间结合力

弱,会造成体系力学性能下降,流动性和加工性变差。

李云涛等^[45]在HDPE/伊利石(70/30)复合物挤出时引入超声振动,挤出时口模压力和动态粘度大幅下降,流动速率大大提高。超声振动还能提高伊利石粒子在HDPE基体中的分散效果,导致复合物表面观及动态粘度永久性减小。刘小龙等^[46]在茂金属聚乙烯加工中加入聚乙二醇(PEG)和纳米SiO₂,两者有协同效应,明显提高对基体树脂的降粘性能,且此复合加工助剂能改善加工体系的加工流动性和鲨鱼皮熔体破裂现象。王传洋等^[47]发现,HDPE/MMT纳米复合材料与HDPE一样,呈现非牛顿假塑性流体性质;且在高温低剪切速率时表现类牛顿流体行为,较HDPE温度敏感性要高。刘玲^[48]研究得出,LDPE/EVA/Mg(OH)₂阻燃复合材料,由于Mg(OH)₂的加入,加工时挤出胀大比低于LDPE/EVA,且制品尺寸稳定性比后者好。由于GB具有光滑的球表面,所以其填充PE复合物具有良好的加工性能。LDPE/GB体系非牛顿性随GB含量的增加而增强,并且高剪切速率下,粘度随GB含量的增加并不明显^[49]。杨伟等^[50]发现GB填充改性LLDPE体系加工性能随填充物含量的增加反而下降,且粒径对体系加工流变性能影响较小。

Filip等^[51]研究了HDPE/CaCO₃复合体系流变行为,复合体系表观粘度随CaCO₃含量的增加而增大(低剪切速率时较明显),但高剪切速率时,不同CaCO₃含量的HDPE体系粘度趋于相等。填料的表面处理没能改变体系的非牛顿假塑性行为。这主要是因为增大填料用量,降低了大分子链的流动性,所以体系流动性和弹性下降。B. Haworth等^[52]对HDPE/CaCO₃体系拉伸流动进行了研究,在低拉伸应变下,体系拉伸粘度受CaCO₃填充体积分数影响很大,填料表面包覆对体系影响并不显著。徐伟平等^[53]的研究发现,经钛酸酯偶联处理后的纳米CaCO₃填充HDPE体系,在低剪切速率下粘度不增加反而显著下降,且随剪切速率的增大,粘度逐渐接近HDPE。因此,即使在纳米CaCO₃含量很高的情况下,HDPE/纳米CaCO₃复合材料仍然有良好的加工性能。

5 无机粒子填充改性聚乙烯的发展趋势

随着无机粒子填充改性技术的发展和人们对填料认识的加深,以及无机粒子填充改性给聚合物制品性能带来的变化,人们已从单纯追求成本的降低到通过添加填料,尤其是功能性填料来改善制品的某些方面的物理、化学性能,或赋予制品全新的功能。从以上对填充改性PE研究状况来看,未来PE填充改性的发展趋势主要集中在以下几个方面:

1) 高性能、低成本填料的研究及制备技术。随着

航天、汽车等重工业发展越来越快,人们对这些产品用材料要求也越高,所以只有高性能低成本填料制备出的优异PE复合材料才能满足市场的需求。

2) 填料绿色化。随着科学技术的不断发展,在提倡保护环境、产品绿色化、走循环经济和可持续发展道路的今天,人们对填料的认识也不断提高。环境友好型填料的研制和使用,对人类和社会将做出巨大的贡献。

3) 填料纳米化。纳米材料被美国材料学会称为“21世纪最有前途的材料”,同种填料中纳米填料对聚乙烯的强化作用要远远大于非纳米填料,这一点已被许多学者的研究所证实。

4) 填料复合化。生产实践中,人们发现把两种甚至两种以上品种填料填充在聚乙烯中发挥协同作用可得到更好的效果。

5) 填料有机化。将少量有机物包覆填料填充到聚乙烯中,既能保持聚乙烯制品的刚性,又大大提高其增韧效果。

6) 填料轻量化。努力寻找密度接近PE的填料或者使得添加了填充剂后的PE制品密度增加有所下降,同时其他性能基本上不下降,这样以达到填料轻量化的效果。

我们对PE的填充改性研究,应该紧紧抓住以上的发展趋势,顺应潮流,研究出多功能、低成本的PE复合材料。

参考文献:

- [1] 戚亚光, 薛叙明. 高分子材料改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 张克惠. 塑料材料学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2000.
- [3] 佚名. 我国目前聚乙烯专用树脂应用情况简要分析[EB/OL]. [2006-04-23]. 《国际塑料工业》电子杂志.
- [4] 段予忠. 塑料填料与改性[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1985.
- [5] 张留成, 瞿雄伟, 丁会利. 高分子材料基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] Atikler U, Basalp D, Tihminlioglu F. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene, filled with calcium carbonate and fly ash[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 102: 4460-4467.
- [7] Leong Y W, Abu Baka r M B, Mohd Ishak Z A, et al. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites[J]. *Applied Polymer Science*, 2004, 91: 3315-3326.
- [8] Gul Bali Shah, Mohammad Fuzail. Modification of polyethylene and incorporation of fillers for effective reinforcement of mechanical and better flame retardant properties[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 99: 1928-1933.
- [9] 江开平, 汪根林, 朱子康, 等. 氢氧化铝高填充聚乙烯材料的界面和力学性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2001, 18(5): 35-38.
- [10] 方征平, 俞晓薇. 高分子包覆剂对高填充聚乙烯/氢氧化镁体系动态力学行为的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(5): 128-130.
- [11] 邹怡多. 功能化EVA在高填充无卤阻燃LLDPE中的应用[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2006.
- [12] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [13] 杨睿, 汪昆华, 于建, 等. 显微红外光谱法研究聚乙烯复合材料光氧化的深度分布[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(5): 821-824.
- [14] Ye Chang-Ming, Shentu Bao-Qing, Weng Zhi-Xue. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 101: 3806-3810.
- [15] Cheng S C, Vachon R I. Thermal conductivity of two and three-phase solid heterogeneous mixtures[J]. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1969, 12: 249.
- [16] Laurent J Lewis. Thermal relaxation of Ag[J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 17693-17696.
- [17] Agari Y, Uno T. Thermal Conductivity of Polymer Filled with Carbon Materials: Effect of Conductive Particle Chains on Thermal Conductivity[J]. *Applied Polymer Science*, 1986, 32: 5705-5712.
- [18] Kingery W D. The Thermal Conductivity of Ceramic Dielectrics[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1959.
- [19] Song Yihu, Zheng Qiang. Time dependences of conduction and self-heating in acetylene carbon black-filled high-density polyethylene composites[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 99: 1124-1131.
- [20] Wang Yan-Jie, Pan Yi, Zhang Xiang-Wu, et al. Impedance spectra of carbon black filled high-density polyethylene composites[J]. *Applied Polymer Science*, 2005, 98: 1344-1350.
- [21] Song Yihu, Zheng Qiang. Self-heating and conduction of an acetylene carbon black filled high-density polyethylene composite at the electric-thermal equilibrium state[J]. *Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43: 2484-2492.
- [22] 宋义虎, 郑强, 刘小蕊, 等. 炭黑和石墨填充聚乙烯导电复合材料电阻的外场依赖性[J]. *材料研究学报*, 2000, 14(2): 141-146.
- [23] 谢建玲, 王雪梅, 汪浩. 炭黑填充聚乙烯PTC效应及其稳定性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(2): 86-89.
- [24] 齐兴国, 丁乃秀, 何美玲, 等. 炭黑填充聚乙烯导电复合材料的性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(7): 21-24.
- [25] 沈烈, 张稚燕, 王家俊, 等. 填充型聚合物基复合材料的导电和导热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(4): 107-109.
- [26] Wu Gang, Zheng Qiang, Zhang Mingqiu, et al. Dynamic

- viscoelasticity of low-density polyethylene/in-situ-grafted carbon black composite[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 100: 4127-4132.
- [27] Ali Gungor. The physical and mechanical properties of polymer composites filled with Fe-powder[J]. *Applied Polymer Science*, 2005, 99: 2438-2442.
- [28] Yang Wei, Xie Bang-Hu, Shi Wei, et al. Essential work of fracture evaluation of fracture behavior of glass bead filled linear low-density polyethylene[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 99: 1781-1787.
- [29] 解娜, 焦清介, 藏充光, 等. LDPE/碳黑/多晶铁纤维/镍粉导电材料的性能[J]. *现代塑料加工应用*, 2006, 18(2): 15-18.
- [30] 刘欣萍, 肖荔人, 黄宝铨, 等. 无机粉体氧化钙改性聚乙烯的应用研究[J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 22(3): 68-71.
- [31] Masao S, Yasutoshi T, Keizo M Jense. Yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles[J]. *Mater Sci*, 1983, 18: 1758-1764.
- [32] 张志洪, 姚海燕, 李明华. HDPE/CaCO₃ 复合材料片材制品的力学性能[J]. *塑料制造*, 2006, 8: 76-78.
- [33] 瞿晓文, 鲁闻生. 纳米CaCO₃对LLDPE/POE/mPE力学性能影响[J]. *现代塑料加工*, 2005, 17(3): 38-40.
- [34] 段玉丰, 付朝霞, 肖继君, 等. 纳米氢氧化铝填充高密度聚乙烯体系的微观形态与性能研究[J]. *化学建材*, 2006, 22(4): 13-15.
- [35] 张洪艳, 王海泉, 陈国华. 新型导电材料——纳米石墨微片[J]. *塑料*, 2006, 35(4): 42-46.
- [36] 张彦奇, 华幼卿. LLDPE/纳米SiO₂复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. *高分子学报*, 2003(5): 683-687.
- [37] 江盛玲, 华幼卿. 纳米二氧化硅填充线性低密度聚乙烯的等温结晶动力学[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2004, 31(2): 49-56.
- [38] Ma Dongling, Yvonne A Akpalu, Li Ying, et al. Effect of titania nanoparticles on the morphology of low density polyethylene [J]. *Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43: 488-497.
- [39] 王许云, 王兆波, 王新, 等. LLDPE/LDPE/纳米TiO₂复合薄膜的性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2004, 21(6): 43-46.
- [40] 高俊刚, 李书润, 王东. 聚乙烯/无机纳米复合材料的抗紫外老化性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 152-155.
- [41] 单亦彬. 小分子物质在聚合物及其纳米复合材料中的扩散研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [42] Xie Yunchuan, Yu Demei, Kong Jie, et al. Study on morphology, crystallization behaviors of highly filled maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 100: 4004-4011.
- [43] Maron S H, Pierce P E. Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles[J]. *Colloid Sci.*, 1981, 11: 80-95.
- [44] 张环, 刘敏江. 填充聚合物的流变行为[J]. *现代塑料加工应用*, 2001, 13(3): 58.
- [45] Li Yuntao, Chen Guangshun, Guo Shaoyun, et al. Effect of ultrasonic oscillations on the rheological behavior and morphology of Illite-filled high-density polyethylene composites [J]. *Applied Polymer Science*, 2005, 96: 379-384.
- [46] 刘小龙, 李惠林. 符合加工助剂对茂金属聚乙烯流变性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20: 55-58.
- [47] 王传洋, 黄汉雄. HDPE/蒙脱土纳米复合材料流变性能的研究[J]. *工程塑料应用*, 2003, 31: 43-45.
- [48] 刘玲. LDPE/EVA/Mg(OH)₂阻燃复合材料流变行为的研究[J]. *塑料工业*, 2002, 1: 30-31.
- [49] liangji-zhao, Li R K Y. Rheological Properties of Glass Bead-Filled Low-Density Polyethylene Composite Melts in Capillary Extrusion[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73(8): 1451-1456.
- [50] 杨伟, 史炜, 陈萍, 等. 玻璃微珠改性PP和PE-LLD的加工流变行为[J]. *中国塑料*, 2004, 18: 24-27.
- [51] Filip Petraru, Marcel Popa, Radu Fudpse. Influence of Charging Materials on the Rheological Behavior of High-Density Polyethylene Melt[J]. *Polym. Plast T ech. & Eng.*, 1999, 38(4): 659-673.
- [52] Haworth B, Jumpa S. Extensional Flow Characterization and Extension Blow Moulding of High Density Polyethylene Modified by Calcium Carbonate[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 1999, 28(8): 363-378.
- [53] 徐伟平, 黄锐. 大分子偶联剂对HDPE/纳米CaCO₃复合材料性能的影响[J]. *中国塑料*, 1999, 13(9): 25-29.