

文章编号:1006-2467(2019)03-0373-07

DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2019.03.016

无机纳米粒子对木粉/高密度聚乙烯木塑复合材料热学及力学性能的影响

祁睿格¹, 何春霞¹, 付菁菁^{1,2}, 赵丽梅¹, 姜彩昀¹

(1. 南京农业大学 工学院, 南京 210031; 2. 农业部南京农业机械化研究所, 南京 210014)

摘 要: 为了探讨 3 种无机纳米粒子(纳米碳酸钙(NPCC)、纳米蒙脱土(NMMT)和纳米氧化铝(NAL))对木粉/高密度聚乙烯(HDPE)木塑复合材料热学性能和力学性能的影响,采用模压成型方法制备木粉/HDPE 木塑复合材料,利用综合热分析仪和热膨胀系数仪分析了木塑复合材料的热学性能,并测定了其力学性能.结果表明,3 种无机纳米粒子对木粉/HDPE 木塑复合材料的热学性能和力学性能均有一定影响.其中:添加 NPCC 可使木粉/HDPE 木塑复合材料的线性热膨胀系数降低 38.95%,并具有良好的热稳定性,从而在受热过程中的起始热分解温度提高了 2.8℃,600℃时的残重率提高了 39.1%;同时,添加 NPCC 的木粉/HDPE 木塑复合材料力学性能提高的幅度最大,其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高了 32.86%、11.05% 和 35.32%.

关键词: 模压成型; 无机纳米粒子; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: TB 322

文献标志码: A

Effect of Inorganic Nanoparticles on the Thermal and Mechanical Properties of Wood Fiber/HDPE Composites

QI Ruige¹, HE Chunxia¹, FU Jingjing^{1,2}, ZHAO Limei¹, JIANG Caiyun¹

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China;

2. Nanjing Research Institute for Agriculture Mechanization, Nanjing 210014, China)

Abstract: In order to investigate the thermal and mechanical properties of the wood powder/high-density polyethylene (HDPE) composites that filled with different kinds of inorganic nanoparticles (calcium carbonate NPCC, montmorillonite NMMT and alumina NAL), the thermal properties of the composites were analyzed by simultaneous thermal analyzer and expansion coefficient meter, the mechanical properties of the composites were also tested and analyzed. The results showed that all the three kinds of inorganic nanoparticles had a significant effect on the performance of wood flour/HDPE composites. Among them, NPCC could greatly lower the linear thermal expansion coefficient of wood-plastic materials by 38.95%. The composite material also has better thermal stability that the initial pyrolysis temperature increased by 2.8℃ during the heating process, and the carbon residue rate increased by 39.1% at 600℃. The tensile strength, flexural strength and impact toughness of NPCC modified wood fiber/HDPE composites also had great improvement (the increases were 32.86%, 11.05%, 35.30%, respectively).

Key words: molding; inorganic nanoparticles; thermal stability; mechanical properties

收稿日期:2017-07-11

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAD20B202-2)资助项目

作者简介:祁睿格(1992-),女,黑龙江省齐齐哈尔市人,硕士生,主要研究方向为生物质复合材料.

通信作者:何春霞,女,教授,博士生导师,E-mail: chunxiahe@tom.com.

木塑复合材料是近年发展起来的绿色环保材料,是以热塑性塑料为基体,填充木纤维微粒制备而成的,因木粉和热塑性塑料可通过回收林业废弃树枝、旧木、锯末以及塑料垃圾等废弃物获得,故其对减少环境污染和提高资源利用率具有重要意义。木塑复合材料兼具木质纤维和塑料的优点,已广泛用于户外地板、园林建筑、家具和汽车内饰等领域^[1],但其在使用过程中存在易热胀冷缩(线性热膨胀系数大)、热稳定性差和长期使用强度降低等缺点,从而影响使用性能及寿命^[2]。因此,对木塑复合材料热学性能和力学性能的研究十分重要。

无机粒子具有优良的刚性、尺寸稳定性和热稳定性,并且具有资源丰富、价格便宜、无毒等优点,可以提高高分子复合材料的尺寸稳定性、电磁性和热稳定性及力学性能,降低热膨胀系数,改善加工性能^[3-6]。Dey 等^[7]发现,添加硅粉(体积分数为 3%~20%)的高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的热膨胀系数随着温度的升高而呈现出线性增大的趋势,且硅粉的体积分数越高,HDPE 复合材料的热膨胀系数越小,当其体积分数为 20%时 HDPE 复合材料热膨胀系数降至 $7.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 左右;Pan 等^[8]研究发现,添加纳米二氧化硅能够提高木粉/HDPE 木塑复合材料的热稳定性;Devi 等^[9]研究了纳米二氧化钛和纳米二氧化硅对纳米黏土改性木材/聚苯乙烯丙烯腈木塑复合材料力学性能的影响,发现两种纳米粒子均能够提高复合材料的热稳定性,并改善复合材料的弯曲和拉伸性能;Deka 等^[10]研究发现,纳米黏土能够提高 HDPE、低密度聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯混合木塑复合材料的耐热性能。

本文以木粉为填充材料,回收 HDPE 为基体,分别加入纳米碳酸钙(NPCC)、纳米蒙脱土(NMMT)和纳米氧化铝(NAL),采用模压成型方法制备木塑复合材料,并分析木粉/HDPE 木塑复合材料的热稳定性和力学性能,以探讨不同无机纳米粒子对木粉/HDPE 木塑复合材料的热学性能和力学性能的影响,为开发高性能木塑复合材料提供理论依据。

1 试验原料及材料制备方法

1.1 原料

试验所用杨木粉回收自南京永信农林废弃物利用有限公司,HDPE 回收自南京东南铜业有限公司,马来酸酐接枝偶联剂购自南通日之升高分子新材料有限公司,工业级乙撑双硬脂酰胺(EBS)以及工业级硬脂酸锌购自印尼朝阳化学公司,NPCC 购

自上海汇精亚纳米新材料有限公司,NAL 购自南京新化原化学有限公司,NMMT 购自浙江丰虹新材料有限公司。

1.2 复合材料制备方法

将杨木粉纤维自然干燥,再粉碎、精磨过 60 目筛(粒度为 0.250 mm),放入电热恒温鼓风干燥箱,在 110 °C 下干燥 4 h;然后,将杨木粉、纳米粒子、回收 HDPE 颗粒与马来酸酐接枝偶联剂置于混炼机中混炼(木粉与 HDPE 质量比为 3:2,纳米粒子的质量分数为 4%),混炼温度为 210 °C,时间 10 min;混炼后,将混合材料放入模具内,在 XLB-DC 型平板硫化机(湖州顺力橡胶机械有限公司产)上进行模压成型,模压温度为 190 °C,模压压力为 9 MPa,时间为 8 min,从而制备出木粉/HDPE 木塑复合材料和含 3 种纳米粒子的改性木粉/HDPE 木塑复合材料。将成型的木粉/HDPE 木塑复合材料按照材料性能测试要求加工成所需尺寸样品。

1.3 性能表征

(1) 线性热膨胀系数测试。按照 GB/T 2572—2005《纤维增强塑料平均线膨胀系数试验方法》中的方法,采用 PYC-D 型低温膨胀系数测定仪测试木粉/HDPE 木塑复合材料的线性热膨胀系数,所用温度范围为 -30~60 °C,升温速度为 1 °C/min。

(2) 热失重测试。采用 NEZSCH STA 449 F3 型同步热分析仪测试木粉/HDPE 木塑复合材料的热失重(TG)、差示扫描量热分析(DSC)曲线,取样质量为 8 mg,氩气保护,升温速率为 10 °C/min,温度为 30~600 °C。

(3) 力学性能测试。采用 CMT6104 型 SANS 微机控制电子万能试验机,按照 GB/T1040.4—2006《塑料拉伸性能的测定》第 4 部分中的方法测试木粉/HDPE 木塑复合材料的拉伸强度,所用拉伸速度为 2 mm/min;按照 GB/T9341—2008《塑料弯曲性能的测定》中的方法测试木粉/HDPE 木塑复合材料的弯曲强度,所用加载速度为 2 mm/min;按照 GB/T1043.1—2008《塑料简支梁冲击性能的测定》第 1 部分中的方法测试木粉/HDPE 木塑复合材料冲击强度。

以上试验均在室温条件下进行,结果取 3 次试验结果的平均值。

(4) 微观结构分析。采用日本日立 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察添加无机纳米粒子前后的木粉/HDPE 木塑复合材料的界面形貌。试验前,将复合材料表面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 木粉/HDPE 木塑复合材料的线性热膨胀系数

图 1 所示为木粉/HDPE 木塑复合材料和 3 种纳米粒子改性木塑复合材料的线性热膨胀系数(α_l).由图 1 可以看出,添加 3 种无机纳米粒子均可以显著降低木粉/HDPE 木塑复合材料的 α_l ,这可能是由于纳米粒子能够增加木塑复合材料中 HDPE 分子热运动所克服的相邻链段间内聚力等阻力,而且 HDPE 分子热运动还需要克服纳米粒子与高分子链之间的摩擦力,使得木塑复合材料的热膨胀更为困难;另外,HDPE 与纳米粒子相互缠绕,也限制了 HDPE 分子链的热运动和形变,从而降低了木塑复合材料的 α_l ^[11-12].

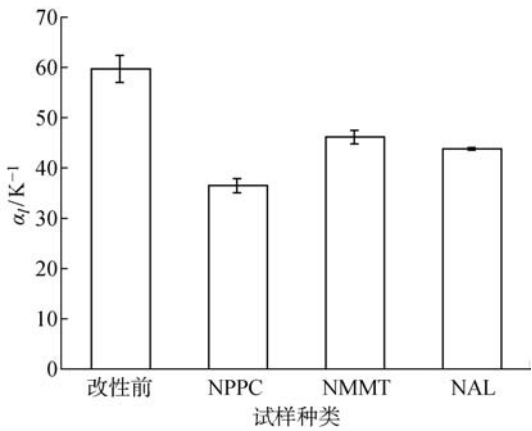


图 1 木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料的线性热膨胀系数

Fig. 1 Thermal expansion properties of wood powder/HDPE and inorganic nano-particles modified wood powder/HDPE wood-plastic composite

由图 1 还可见:添加 NPPC 的木粉/HDPE 木塑复合材料的 α_l 最小,与未添加 NPPC 的木塑复合材料相比,其 α_l 降低了 38.95%;与改性前相比,添加 NAL 的 α_l 降低了 26.65%,添加 NMMT 的 α_l 降低了 22.72%.其原因可能在于:碳酸钙密度较小,当 3 种纳米粒子质量相同时,NPCC 的表面积相对较大,分散到复合体系中与高分子链的作用力相对较强,使得 NPCC 对木塑复合材料热膨胀的阻碍作用较强,因而填充 NPCC 的木塑复合材料的 α_l 最小^[13];另外,NMMT 为层片结构,与 HDPE、木粉经熔融共混后,部分 HDPE 分子链和纤维分子链能够插层到有机蒙脱土层间,使得分子链的运动变得更加困难,从而降低木塑复合材料的 α_l ^[14-15].

综上所述,3 种纳米粒子均能够有效地减小木粉/HDPE 木塑复合材料的 α_l ,其中 NPPC 的效果最为显著.

2.2 木粉/HDPE 木塑复合材料热稳定性

图 2 所示为木粉/HDPE 木塑复合材料和 3 种无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料的 TG 和 DSC 曲线.由图 2(a)可见,4 种木塑复合材料的失重分为 3 个阶段.第 1 阶段,温度低于 100 °C,木塑复合材料的失重较小,主要是由水及小分子化合物释放引起的;第 2 阶段(热分解第 1 阶段),在温度为 260~340 °C 时的失重最严重,是由纤维三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)热分解引起的^[15],在温度为 340~430 °C 时的失重较平缓,表明木质素进一步产生了热分解;第 3 阶段(热分解第 2 阶段),温度为 450~493 °C 时 HDPE 产生了热分解(HDPE 分子链中的碳链骨架断裂,其热分解温度为 416~477 °C^[16]),500 °C 以上为热分解剩余物的进一步炭化.由于 NPCC 粒子属于硬相组分,其弹性模量较

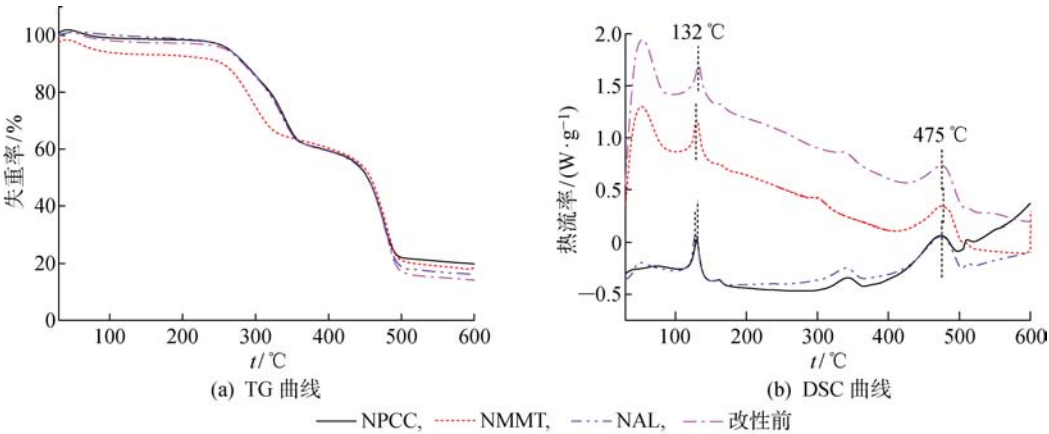


图 2 木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 2 TG and DSC curves of wood powder/HDPE and inorganic nano-particles modified wood powder/HDPE wood-plastic composite

高,在测试温度范围内的残重率约为 97.0%^[17-18],本文试验在 600 ℃ 时添加 NPCC 的木粉/HDPE 木塑复合材料的残重率比未添加纳米粒子的木粉/HDPE 木塑复合材料提高了 39.1%;而 NMMT 在 400 和 800 ℃ 时的残重率分别为 92.4% 和 87.2%^[19].由图 2(b)可以看出:木粉/HDPE 木塑复合材料在 129~132 ℃ 范围内出现了第 1 个显著吸收峰,此时,其 TG 曲线无明显失重,表明 HDPE 在此温度范围内发生了熔融;未添加纳米粒子的木粉/HDPE 木塑复合材料在 160 ℃ 左右出现了 1 个小的吸收峰,对应的 TG 曲线出现了失重,这可能是由于该温度为马来酸酐接枝偶联剂热分解温度的缘故^[20].

表 1 列出了木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料 TG 曲线的特征温度参数.由表 1 可见,添加 NMMT 可使木粉/HDPE 木塑复合材料提前进入热分解阶段,这可能是由于

NMMT 的有机插层的阳离子产生分解^[21]而导致第 2 阶段的起始分解温度降低的缘故.另外,由图 2(b)可见,木塑复合材料的第 3 个吸收峰出现在 475 ℃,相对应的 TG 曲线在 450~460 ℃ 范围内进入第 3 失重阶段.采用 3 种纳米粒子改性的木粉/HDPE 木塑复合材料在第 3 失重阶段的特征温度均有不同程度的提高,表明 3 种无机纳米粒子均能够提高木粉/HDPE 木塑复合材料的热稳定性,这是由于纳米材料的透过性较弱、挥发性分解物不易扩散的缘故^[16].其中,添加 NMMT 的木粉/HDPE 木塑复合材料在第 3 失重阶段的特征温度值最高,这是由于 NMMT 具有较大比表面积^[21],与基体分子的相互作用较强,而且 NMMT 片层经剥离或者部分剥离后能够较均匀地分散在木塑复合材料中,并且对 HDPE 分子链的热运动产生了限制作用,从而使得木粉/HDPE 木塑复合材料的热分解变得更加困难^[22].

表 1 木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料 TG 曲线的特征参数

Tab. 1 Thermogravimetric data of wood powder/HDPE and inorganic nano-particles modified wood powder/HDPE wood-plastic composite

试样	第 1 阶段			第 2 阶段			残重率/%
	起始温度/℃	分解峰温度/℃	终止温度/℃	起始温度/℃	分解峰温度/℃	终止温度/℃	
NPCC	293.9	339.6	355.7	455.9	476.6	490.2	19.90
NMMT	260.7	298.3	318.7	456.0	479.1	493.2	20.09
NAL	292.8	327.4	353.9	455.5	478.4	492.4	16.24
改性前	291.1	339.4	355.2	455.0	478.4	493.0	14.31

综上所述,NPCC 粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料的热稳定性较好,与改性前相比,其起始热分解温度提高了 2.8 ℃,600 ℃ 时的残重率提高了 39.1%.

2.3 木粉/HDPE 木塑复合材料力学性能

图 3 所示为木粉/HDPE 和 3 种纳米粒子改性

木粉/HDPE 木塑复合材料的力学性能.由图 3 可以看出,3 种纳米粒子均能够提高木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度.其原因在于:纳米粒子能够与基体 HDPE 的大分子链产生物理化学作用而紧密结合,纳米粒子与 HDPE 大分子链交联形成的物理交联点使复合材料受到外力时

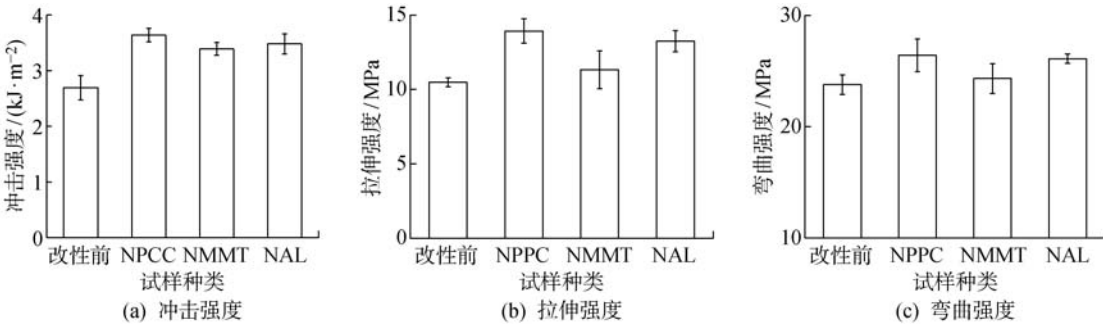


图 3 木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of wood powder/HDPE and inorganic nano-particles modified wood powder/HDPE wood-plastic composite

能够抑制分子链的滑动^[23],在受到冲击时能够产生银纹,消耗部分冲击能量,而且在银纹延伸过程中接触到其他纳米粒子时能够阻止银纹发展成裂纹而导致材料破坏,从而提高了复合材料的冲击韧性^[24].另外,马来酸酐接枝偶联剂能够增强纳米粒子与 HDPE 界面的相容性,纳米粒子能够分散木粉/HDPE 木塑复合材料的应力集中,从而提高木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度等力学性能.

由图 3 还可以看出,与改性前相比,添加无机纳米粒子 NPCC、NMMT 和 NAL 后,木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击强度分别提高了 35.32%、26.02% 和 29.37%,拉伸强度分别提高了 32.86%、7.94% 和 26.33%,弯曲强度分别提高了 11.05%、2.27% 和 9.76%.由此可知,添加 NPCC 的木粉/HDPE 木塑复合材料力学性能提高的幅度较大,添加 NAL 的次之,添加 NMMT 的提高幅度较小.

2.4 木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面分析

图 4 所示为木粉/HDPE 和 3 种纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面形貌的 SEM 照片.由图 4(a)可见:未添加纳米粒子的木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面出现了较多因纤维

从塑料基体中拔出而形成的空洞,表明木粉/HDPE 木塑复合材料中木粉与基体 HDPE 的界面相容性不佳,界面结合力较弱,从而导致其冲击强度较低;添加 3 种纳米粒子的木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面纤维拔出形成的空洞较少,表面缺陷也较少,这可能是纳米粒子与高分子链相互作用形成了物理交联点,在复合材料体系中,纳米粒子的加入起到了引发和终止银纹的作用,从而提高了木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击韧性.由图 4(b)可以看出,NPCC 在木粉/HDPE 木塑复合材料中分散均匀,大多数粒子被基体包覆,粒子与基体界面模糊,结合紧密,冲击后的断面未出现 NPCC 与木塑复合材料基体剥离的现象,说明其与木塑复合材料界面的结合力较强^[25],而且可见冲击断面形成的塑性材料的韧性窝结构,所以 NPCC 能够提高木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击韧性.由图 4(c)可见,添加 NMMT 的木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面较为平齐,且断面仅可见少量 NMMT.由图 4(d)可见,NAL 能够被 HDPE 基体所包覆,且其分散也较为均匀,偶联剂可以大幅提高纳米粒子与 HDPE 的界面相容性,表明其发生断裂所需克服的界面结合力较大,这与其力学性能的分析结果一致.由此可见,NPCC 改性木粉/HDPE 木塑复合材料的冲击性能最优.

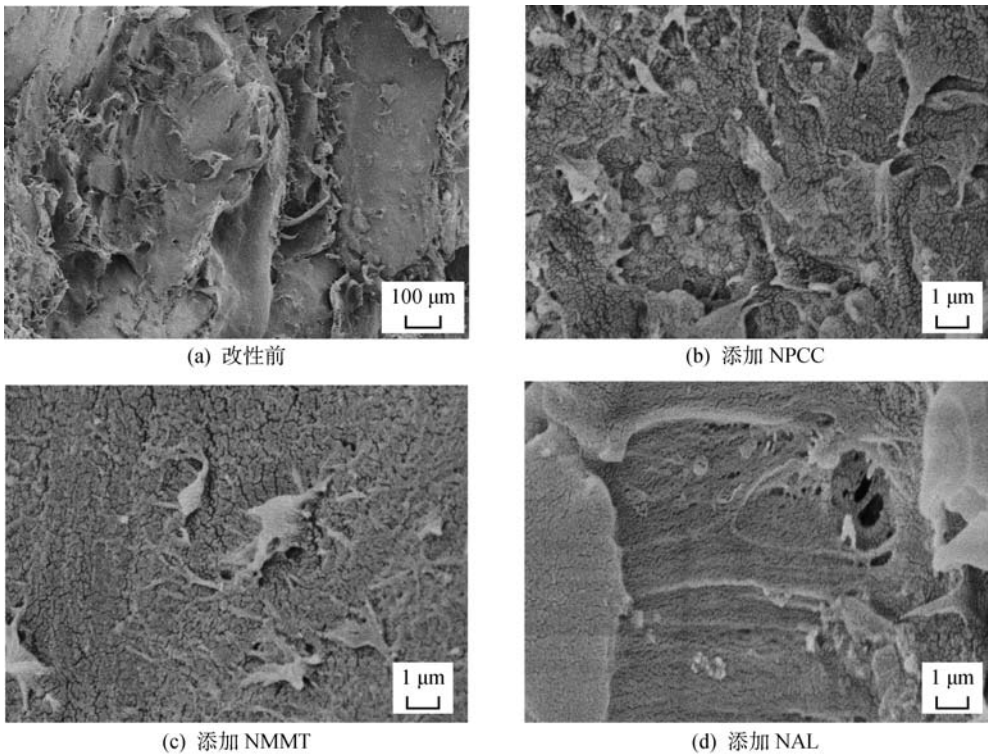


图 4 木粉/HDPE 和无机纳米粒子改性木粉/HDPE 木塑复合材料冲击断面形貌的 SEM 照片

Fig. 4 The impact section microstructure of wood powder/HDPE and inorganic nano-particles modified wood powder/HDPE wood-plastic composite

3 结论

(1) 3种无机纳米粒子(NPCC、NMMT和NAL)均能够大幅降低木粉/HDPE木塑复合材料的线性热膨胀系数,提高其热稳定性。其中,以添加NPCC的效果最显著,可使木塑复合材料线性热膨胀系数的降幅达38.95%,使得受热过程中的起始热分解温度提高2.8℃,600℃时的残重率提高39.1%。

(2) 3种无机纳米粒子均能够提高木粉/HDPE木塑复合材料的力学性能。其中,以添加NPCC的木粉/HDPE木塑复合材料力学性能最优,与未添加纳米粒子的木塑复合材料相比,其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高了32.86%、11.05%和35.32%,这是由于木塑复合材料的冲击断面形成了塑性材料的韧性窝结构且NPCC被基体包覆良好、与聚合物形成紧密的界面结构的缘故。

参考文献:

- [1] CHETANACHAN W, SOOKKHO D, SUTTHITAVIL W, *et al.* PVC wood: A new look in construction[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2001, 7(3): 134-137.
- [2] PIEKARSKA K, SOWINSKI P, PIORKOWSKA E, *et al.* Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 82: 34-41.
- [3] 王伟宏, 卢国军. 硅烷偶联剂处理玄武岩纤维增强木塑复合材料[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(S1): 315-320.
WANG Weihong, LU Guojun. The silane coupling agent treatment of basalt fibers reinforced wood-plastic composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(S1): 315-320.
- [4] DEKA B K, MAJI T K. Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(6): 686-693.
- [5] 张娟, 宁莉萍, 杨红军, 等. 玻璃纤维含量对竹粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 477-485.
ZHANG Juan, NING Liping, YANG Hongjun, *et al.* Effects of glass fiber content on properties of bamboo powder/HDPE composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3): 477-485.
- [6] WU Q, CHI K, WU Y, *et al.* Mechanical, thermal expansion, and flammability properties of co-extruded wood polymer composites with basalt fiber reinforced shells[J]. *Materials & Design*, 2014, 60: 334-342.
- [7] DEY T K, TRIPATHI M. Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 502(1): 35-42.
- [8] PAN M Z, MEI C T, DU J, *et al.* Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber-polyethylene composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 66: 128-134.
- [9] DEVI R R, MAJI T K. Interfacial effect of surface modified TiO₂ and SiO₂ nanoparticles reinforcement in the properties of wood polymer clay nanocomposites [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44(3): 505-514.
- [10] DEKA B K, MAJI T K. Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and phargamites karka nanocomposite [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(12): 1755-1761.
- [11] 黄润州. 芯-表结构木塑复合材料机械性能与热膨胀性能的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
HUANG Runzhou. Mechanical and thermal expansion properties of the core-shell structure wood plastic composites[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2012.
- [12] 李丽丽, 张晓虹, 王玉龙, 等. 基于聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料微观结构的力学性能模拟[J]. *物理学报*, 2016, 65(19): 213-224.
LI Lili, ZHANG Xiaohong, WANG Yulong, *et al.* Simulation of mechanical properties based on microstructure in polyethylene/montmorillonite nanocomposites[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(19): 213-224.
- [13] WU L M, LIAO L B, LÜ G H. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 454: 1-7.
- [14] 刘永荣. Al₂O₃/HDPE导热复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
LIU Yongrong. The prepaion and property of alumina fiber/HDPE thermal conductibe polymer composite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [15] ZERIOUH A, BELKBIR L. Thermal decomposition of a moroccan wood under a nitrogen atmosphere[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 258: 213-218.

- [16] DIKOBÉ D G, LUYT A S. Thermal and mechanical properties of PP/HDPE/wood powder and MAPP/HDPE/wood powder polymer blend composites[J]. **Thermochimica Acta**, 2017, 654: 40-50.
- [17] SWAIN S K, DASH S, KISKU S K, *et al.* Thermal and oxygen barrier properties of chitosan bionanocomposites by reinforcement of calcium carbonate nanopowder[J]. **Journal of Materials Science & Technology**, 2014, 30(8): 791-795.
- [18] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米/微米碳酸钙的结构表征和热分解行为[J]. **物理化学学报**, 2007, 23(5): 717-722.
- TANG Yanjun, LI Youming, SONG Jing, *et al.* Structural characterization and thermal decomposition behavior of micro-sized and nano-sized CaCO_3 [J]. **Journal of Physical Chemistry**, 2007, 23(5): 717-722.
- [19] 刘继纯, 付梦月, 李晴媛, 等. 蒙脱土/聚苯乙烯复合材料的热分解成炭行为[J]. **复合材料学报**, 2012, 29(6): 9-18.
- LIU Jichun, FU Mengyue, LI Qingyuan, *et al.* Pyrolytic charring behavior of montmorillonite/polystyrene composites[J]. **Acta Materialiae Compositae Sinica**, 2012, 29(6): 9-18.
- [20] CHANG M K. Mechanical properties and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites[J]. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015, 27: 96-101.
- [21] PICARD E, GAUTHIER H, GÉRARD J F, *et al.* Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2007, 307(2): 364-376.
- [22] 黄润州, 张洋. 无机填料/木粉/R-PE的复合材料热膨胀性能与弯曲性能的研究[J]. **木材加工机械**, 2014, 25(6): 15-18.
- HUANG Runzhou, ZHANG Yang. The thermal expansion and flexural properties of wood plastic composites[J]. **Wood Processing Machinery**, 2014, 25(6): 15-18.
- [23] ASGARI M, ABOUELMAGD A, SUNDARARAJ U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites[J]. **Applied Clay Science**, 2017, 146: 439-448.
- [24] 王文一. 无机纳米粒子/聚合物复合材料研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- WANG Wenyi. Preparation and characterization of polymer filled with nano particles[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007.
- [25] 王芳, 朱旭, 王忠强, 等. 纳米 CaCO_3 对动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯复合材料的性能影响[J]. **塑料工业**, 2017, 45(6): 89-92.
- WANG Fang, ZHU Xu, WANG Zhongqiang, *et al.* Effect of nano calcium carbonate on properties of dynamically vulcanized EPDM/PP composites[J]. **China Plastics Industry**, 2017, 45(6): 89-92.

(本文编辑:何雪)