

高密度聚乙烯/硅烷偶联剂改性硫酸钙 晶须复合材料的制备与性能

谭妍妍¹, 尚晓煜¹, 谢锦辉¹, 张道海^{1*}, 邵会菊², 秦舒浩^{1,2}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014)

摘要: 以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 改性的硫酸钙晶须 (CSW) 为高密度聚乙烯 (HDPE) 的填料, 采用熔融共混法制备了 HDPE/CSW 复合材料。通过 SEM、XRD、TG、DSC 表征了 KH570 改性的 CSW 对复合材料 HDPE/CSW 的性能影响。结果表明, 改性 CSW 质量分数为 20% 时, HDPE/CSW 的拉伸和弯曲强度比纯 HDPE 分别增加 9.28% 和 33.04%, 且易产生异相结晶, 提升了 HDPE/CSW 复合材料的耐热性和结晶度。纯 HDPE 的热降解反应活化能为 244.11 kJ/mol, 改性 CSW 质量分数为 50% 时, HDPE/CSW 复合材料的热降解反应活化能降到 236.99 kJ/mol, 表明 CSW 提升了 HDPE/CSW 复合材料的热降解反应速率, 扩展了复合材料的使用范围。

关键词: 高密度聚乙烯; 硫酸钙晶须; 异相结晶; 结晶行为; 降解动力学; 功能材料

中图分类号: TQ324.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 05-1035-13

Preparation and properties of HDPE/silane coupling agent modified calcium sulphate whiskers composites

TAN Yanyan¹, SHANG Xiaoyu¹, XIE Jinhui¹, ZHANG Daohai^{1*},
SHAO Huiju², QIN Shuhao^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. National Engineering Technology Research Center for Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, Guizhou, China)

Abstract: High density polyethylene (HDPE)/calcium sulphate whiskers (CSW) composites were prepared from melt blending of HDPE and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH570) modified CSW. The influence of KH570 modified CSW on the properties of HDPE/CSW composites were then analyzed by SEM, XRD, TG and DSC. The results showed that the HDPE/CSW composites with 20% (mass fraction) modified CSW exhibited an increase in tensile and flexural strength by 9.28% and 33.04%, respectively, in comparison to pure HDPE. Meanwhile, the HDPE/CSW composites were prone to heterogeneous crystallization, which enhanced the heat resistance and crystallinity of the composites. The activation energy of thermal degradation reaction of pure HDPE was 244.11 kJ/mol, while that of HDPE/CSW composites with 50% (mass fraction) modified CSW decreased to 236.99 kJ/mol, indicating that modified CSW enhanced the thermal degradation reaction rate of HDPE/CSW composites and extended the application range of the composites.

Key words: high-density polyethylene; calcium sulphate whiskers; heterogeneous crystallization; crystallization behavior; degradation kinetics; functional materials

收稿日期: 2022-07-17; 定用日期: 2022-12-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220668

基金项目: 国家自然科学基金 (52163001); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005、黔科合平台人才-GCC[2022]010-1、黔科合基础[2020]1Y211); 贵州省省级科技计划项目 [黔科合成果 (2019) 4022 号]; 贵阳市专家工作站 (ZJGZZ2021-07); 贵阳市白云区科技计划项目 (白科合同[2020]28 号)

作者简介: 谭妍妍 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1149019938@qq.com。联系人: 张道海 (1981—), 男, 博士, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com。

随着功能性高分子材料的迅速发展,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)以及高密度聚乙烯(HDPE)等塑料的生产工艺不断提高。其中,HDPE 由于具有优越的化学稳定性、耐磨性、电绝缘性能及优异的机械强度等特殊性能,被广泛应用于商品包装、建筑建材、医用塑料以及农业薄膜等领域^[1]。但随着应用领域的增加,局限性也随之显现,HDPE 在实际应用中具有脆性强、降解性及耐候性差等缺陷^[2-3]。有研究发现,利用价格低廉且性能优异的无机填料对 HDPE 进行填充改性可弥补这些不足^[4-5]。

硫酸钙晶须(CSW)是一种晶体结构近乎完美的新型无机纳米填料,不仅成本低廉,而且具有优异的热稳定性、绝缘性、高拉伸强度和弹性模量,常用作增强高聚物的机械加工性及热稳定性等方面的优良填料^[6]。MA 等^[7]以 CSW 为增强材料,制备了 CSW 增强石蜡(PA)/石膏复合材料。结果表明,当 CSW 质量分数为 3.5% (以 CSW、PA 和石膏总质量为基准)时,CSW/PA/石膏复合材料的抗弯强度和抗压强度相比于 PA/石膏复合材料分别提高了 131%和 278%。刁梦娜等^[8]利用超声改性处理过的 CSW 制备了 PP/CSW 复合材料。结果表明,改性之后的 CSW 可缩短 PP 的结晶时间,提升结晶速率。但随着无机材料改性 HDPE 越来越普遍,却无法同时提高 HDPE 的力学性能、结晶性能和可加工性能。原因在于 HDPE 极性较弱,同时 CSW 具有较高的长径比,在制备 HDPE/CSW 复合材料时,CSW 常在 HDPE 内部团聚。如何进一步增强 CSW 在 HDPE 内部的分散性,增强两者之间的界面相容性,保证良好的力学性能、结晶性能和可加工性能是目前研究难题所在。

相关研究表明,硅烷偶联剂常用来提高无机填料的分散性,在无机材料与有机材料之间存在“桥梁”的作用^[9-11]。杨学莉等^[12]用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性的 CSW 与聚丁二酸丁二醇酯(PBS)熔融共混制备 PBS/CSW 复合材料。研究发现,KH550 改性的 CSW 质量分数为 30% (以 PBS 和 CSW 总质量为基准)时,PBS/CSW 复合材料拉伸强度和弯曲强度与纯 PBS 相比分别提升 22.1%和 21.7%,力学性能有所提高是因为 KH550 表面处理改善了 CSW 填料与 PBS 基体之间的界面相容性,对 PBS/CSW 复合体系的机械性能、热稳定性和结晶性能具有改善作用。杨小龙^[13]利用硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)改性的氧化石墨烯(GO)作为无机填料,采用熔融共混方法制备出的 HDPE/GO 复合材料的结晶度比 KH550 处理的 GO 制备出的 HDPE/GO 复合材料的结

晶度高 2.3%,说明 KH570 促进复合材料结晶的作用较为明显。

为此,本研究采用熔融共混挤出造粒工艺制备了 HDPE/CSW 复合材料。先采用 KH570 对 CSW 进行表面改性,再与 HDPE 熔融共混,在增强 CSW 与 HDPE 的界面相容性的同时,降低 CSW 在 HDPE 基体中的团聚现象,提高复合材料的机械加工性。然后通过对 HDPE/CSW 复合材料进行力学性能、热失重(TG)、差示扫描量热法(DSC)、结晶和降解动力学分析,研究不同含量的 CSW 对 HDPE/CSW 复合体系的力学性能、结晶性能与热稳定性能的影响,利用结晶模型和热降解模型探究复合体系的非等温结晶动力学与热降解动力学。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

5502LW 型高密度聚乙烯(HDPE),工业品,中石油化工股份有限公司茂名分公司;硫酸钙晶须(CSW,长度 30~90 μm ,直径 2~3 μm ,有效质量分数为 99%),工业品,重庆名宏化工材料有限公司;硅烷偶联剂(KH570,AR),康锦新材料科技有限公司;无水乙醇(AR),阿拉丁试剂(上海)有限公司。

AK36 型双螺杆挤出机,南京科亚化工装备有限公司;YCT132-B 型注塑机,泰州市华泰调速电机厂;TG209F3 型热失重分析仪(TG)、DSC214 型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司;3365B1979 型高分子材料拉伸机,美国英斯特朗公司;FEI Quanta 250 型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司。

1.2 HDPE/CSW 复合材料的制备

通过熔融共混的方式制备 KH570 改性 HDPE/CSW 复合材料。将 1.2 kg CSW 和 2.8 kg HDPE 于 90 $^{\circ}\text{C}$ 分别干燥 4 h,然后将 40 g 硅烷偶联剂 KH570 与无水乙醇按照质量比 1:100 的比例配制混合溶液 A,再将干燥处理的 1.2 kg 无水 CSW 放入混合溶液 A 并充分搅拌,使 KH570 能充分吸附 CSW 表面,随后放入鼓风干燥机中在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h,制得改性 CSW,备用。称取改性 CSW 和 HDPE 总量为 800 g,按 HDPE 和 CSW 的质量比为 9:1(CSW 质量分数 10%)、8:2(CSW 质量分数 20%)、7:3(CSW 质量分数 30%)、6:4(CSW 质量分数 40%)、5:5(CSW 质量分数 50%)配制 5 份 HDPE 和改性 CSW 的混合样品,进行充分搅拌,之后将 5 份混合体系置于双螺杆挤出机挤出造粒,制备出 5 组不同

含量改性 CSW 的 HDPE/CSW 复合材料,取编号为 HDPE/CSW- $x\%$, $x\%$ 为 CSW 的质量分数,即 10%、20%、30%、40%、50%。实验过程中双螺杆挤出机一至八分区温度分别设置为 165、170、180、190、190、190、195、200 °C,机头温度为 205 °C,转速为 320 r/min。将制得的复合材料置于注塑机得到 HDPE/CSW 复合材料力学性能测试样条,制备工艺的温度区间设置为:射嘴 195 °C,温区一至四分别为 185、175、160、155 °C。为了进行对照实验,另外制备了未加入 CSW 和 KH570 的纯 HDPE 样条,即直接将干燥好的 800 g HDPE 进行挤出共混并注塑制得力学性能测试样条。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试:将不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料制备的标准样条进行 2 mm 冲击切口后置于液氮中 30 min 深冷,随后进行冲击脆断,将复合材料的断面和 HDPE、CSW 喷金处理后,采用扫描电子显微镜进行 SEM 测试。

XRD 分析:称取相同质量的 HDPE、CSW 以及不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料粉末放入石英模具内,利用 X 射线衍射仪在 $2\theta=5^\circ\sim 110^\circ$ 范围内进行测试,仪器使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,使用 LynxEye192 位阵列探测器。

力学性能分析:将样条 90 °C 干燥处理后,采用高分子材料拉伸机对不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料的力学性能进行测试。拉伸性能根据 GB/T1040.2—2006,以 100 mm/min 的拉伸速度进行拉伸强度检测。拉伸标准样条为哑铃状,尺寸为 180 mm×10 mm×4 mm。弯曲性能采用 GB/T 9341—2008 进行测试,测试跨距与弯曲速度分别为 64 mm 和 5 mm/min,弯曲标准样条为矩形长条,尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm^[14]。拉伸强度由式(1)计算得到:

$$S = F / X \quad (1)$$

式中: S 为拉伸强度, MPa; F 为标准样条承受最大载荷, N; X 为标准样条的横截面积, cm^2 。

DSC 分析:通过差示扫描量热仪进行测试,称取样品 5~10 mg,在氮气保护,气体流速为 40 mL/min 下,以升温速率为 10、15、20、25、30 °C/min 分别将样品从 50 °C 上升至 250 °C,恒温 1 min 后消除热影响后以相同的速率下降至 50 °C,随后再以相同升温速率二次升温到 250 °C,获得不同升温速率下的结晶峰和熔融峰。材料的结晶度由式(2)计算得到^[15]:

$$X_c / \% = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times W \times 100 \quad (2)$$

式中: X_c 为结晶度, %; W 为基体 HDPE 在复合材料中的质量分数, %; ΔH 为复合材料在结晶过程的熔融焓, J/g; ΔH_0 为 HDPE 复合材料结晶度达到 100% 时的熔融焓 (287.3 J/g)。

TG 分析:通过热重分析仪进行测试,称取样品 5~10 mg,在氮气保护,气体流速为 40 mL/min 下,以升温速率 10、20、30、40 °C/min 分别将样品从 50 °C 上升到 600 °C,得到 TG-DTG 曲线。

结晶动力学分析:非等温结晶过程中,在任意温度下对应结晶度 $[X(T)]$ 与温度 (T) 的函数关系可按式(3)计算^[16]:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_c} (dH_c / dT) dT} \quad (3)$$

式中: $X(T)$ 为温度 T 下的结晶度, %; T_0 为结晶起始温度, °C; T 为任意时刻结晶温度, °C; T_c 为结晶终止温度, °C; H_c 为熔融焓, J/g。

其中,在结晶过程中,时间 (t) 与温度 (T) 关系如下:

$$t = \frac{T_0 - T}{\beta} \quad (4)$$

式中: t 为结晶时间, min; β 为温度变化速率, °C/min。

热降解动力学分析:动力学分析有助于研究降解机理以及预测聚合物的热稳定性,并通过建立反应速率、转化程度和温度之间的数学关系来模拟降解过程,结合非等温动力学与 Arrhenius 方程等,热降解动力学方程可表示为^[17]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (5)$$

式中: α 为失重率, %; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol; R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J} / (\text{mol}\cdot\text{K})$; n 为反应级数,量纲为 1。

本文主要采用两种数学模型对样本进行热降解动力学分析。

Kissinger 方程可在不考虑反应机理的条件下计算活化能 (E) 和指前因子 (A), 其方程式见式(6)。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (6)$$

式中: T_p 为任意时刻结晶温度, °C。

Flynn-Wall-Ozawa 法 (简称 FWO 法) 计算表观活化能, 其方程式如式(7)所示。

$$\ln \beta = \lg\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

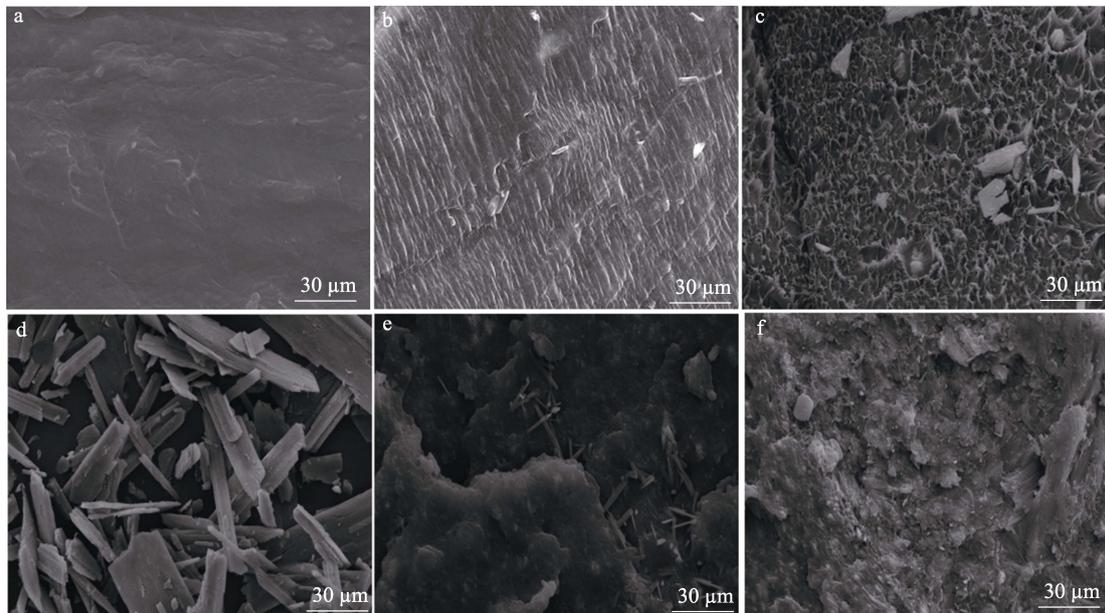
式中: $g(\alpha)$ 为关于降解度的函数, 衡量聚合物结晶快慢的物理量; α 为降解度。

2 结果与讨论

2.1 HDPE/CSW 表征

HDPE、CSW 以及不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料低温冷却后冲击脆断表面的 SEM 图如图 1 所示。从图 1a 可以看出, HDPE 表面光滑; 图 1d 显示出 CSW 的长度和直径大小。由图 1b、c、e、f 可看出, 随着改性 CSW 含量的增加, HDPE 表面凸起增大, 这是由于改性 CSW 在挤出和注塑过程中的剪切力以及外界应力作用下界面层产生形变, 晶须部分被折断, 均匀分散并镶嵌在 HDPE 基体中。当改性 CSW 质量分数达到 20% (图 1b) 时, CSW 分散均匀, 且周围出现部分块状结晶; 当改性 CSW 质量分数为 30% 时 (图 1c), 改性 CSW 开始发生团聚现象; 图 1f 团聚现象严重, 改性 CSW 与 HDPE 基体黏连, 形成较多的缺陷。

不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 可以看出, 2θ 为 21.02° 、 23.38° 、 29.50° 、 35.80° 、 48.84° 处分别对应 HDPE 的 (110)、(200)、(210)、(020)、(211) 晶面。 2θ 为 14.18° 、 25.08° 、 29.18° 、 31.36° 、 48.86° 处分别对应 CSW 的 (100)、(110)、(111)、(102)、(301) 晶面。从图 2 还可以看出, 随着改性 CSW 用量的增加, 复合材料峰的强度和宽度先增大后逐渐减小, 当改性 CSW 质量分数为 20% 时, 复合材料峰的宽度最大, 表明此时的复合材料结晶度最高。改性 CSW 会在一定程度上促进 HDPE 结晶, 但改性 CSW 含量过多时会阻碍 HDPE 结晶。因为较少改性 CSW 在 HDPE 基体中属于异相, HDPE 会在改性 CSW 附近采取异相成核的方式结晶, 但改性 CSW 较多时, 在 HDPE 基体中会出现较多的缺陷和团聚现象, 阻碍高分子链的运动, 导致复合材料的结晶度降低^[18]。



a—HDPE; b—HDPE/CSW-20%; c—HDPE/CSW-30%; d—CSW; e—HDPE/CSW-40%; f—HDPE/CSW-50%

图 1 HDPE、CSW 以及不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of HDPE, CSW and HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions

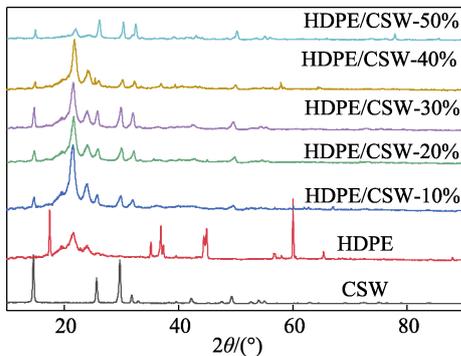
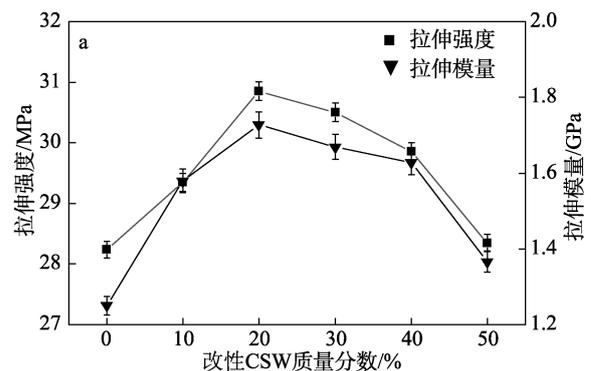


图 2 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions

2.2 HDPE/CSW 力学性能分析

不同改性 CSW 含量对 HDPE/CSW 复合材料力学性能的影响如图 3 所示。



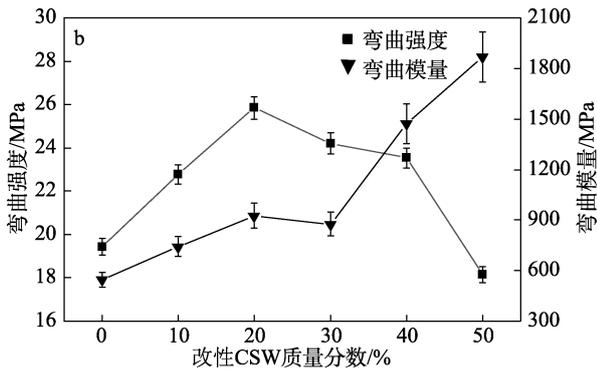


图 3 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions

由图 3 可看出, HDPE/CSW 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及拉伸模量随改性 CSW 含量增加呈现先增强后减弱的趋势。HDPE/CSW-20% 复合材料力学性能最佳, 拉伸强度和弯曲强度分别为 (30.85±0.5) MPa、(25.85±0.2) MPa, 较纯 HDPE 的 (28.23±0.5) MPa 和 (19.43±0.2) MPa 分别提升

9.28%和 33.04% (以不带误差的值进行计算)。这是因为 CSW 均匀分布于基体 HDPE 的表层, HDPE/CSW 复合材料产生脆韧变换, 形成了起到物理交联点作用的塑料界面层, 在外界应力作用下界面层产生形变, 在产生形变的过程中 HDPE/CSW 复合材料有效地吸收能量缓解复合材料应力过度集中, 降低复合材料的裂痕形成率, 优化 HDPE/CSW 复合材料的机械性能^[19]。当改性 CSW 质量分数超过 20% 时, 由于基体 HDPE 界面层受到改性 CSW 粒子的挤压而收缩, 限制了改性 CSW 在基体 HDPE 中的分散性, 发生团聚现象, 复合材料的界面黏结性和分子间的连接紧密度降低, 当受到外力作用时, 改性 CSW 转移和传递外界能量的能力降低, 使复合材料的裂纹扩展速度增加, 导致复合材料应力过度集中, 限制了界面层的形变, 最终使复合材料拉伸强度和弯曲强度减弱^[20]。

2.3 HDPE/CSW 热性能分析

不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线和数据分别见图 4 和表 1 (图 4a 的升温速率为 10 °C/min)。

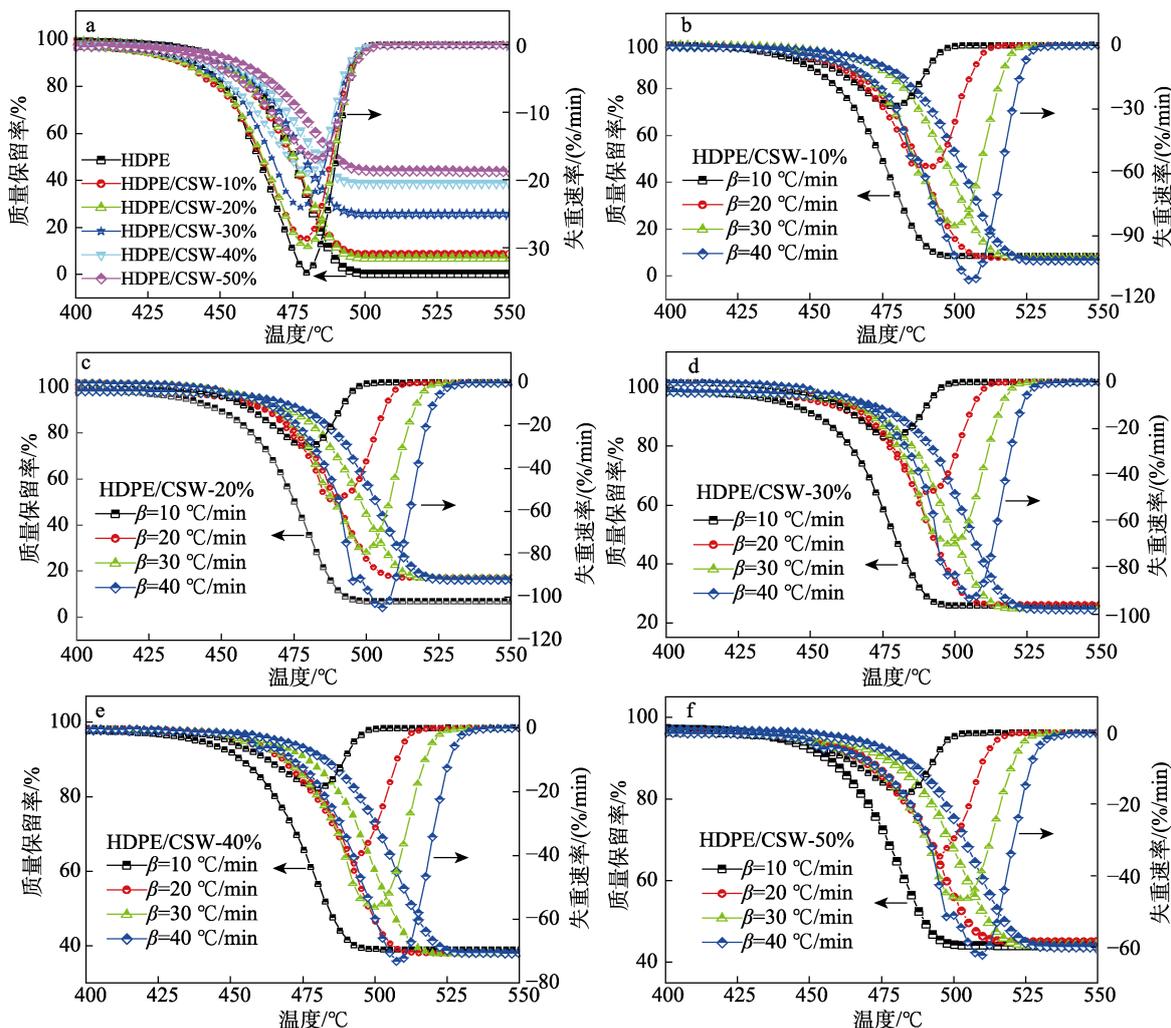


图 4 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different heating rates

表 1 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料不同升温速率下的 TG-DTG 数据
Table 1 TG-DTG data of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different heating rates

样品	$\beta/(\text{°C}/\text{min})$	$T_{5\%}/\text{°C}$	$T_{50\%}/\text{°C}$	$T_{90\%}/\text{°C}$	$T_{\text{max}}/\text{°C}$	600 °C 残炭率/%
HDPE	10	459.7	475.0	490.3	470.3	1.10
	20	487.1	487.5	494.7	492.1	1.06
	30	481.1	496.0	511.7	500.4	1.23
	40	477.4	498.4	521.8	500.8	2.78
HDPE/CSW-10%	10	435.3	475.3	492.7	479.2	8.36
	20	447.7	487.7	505.2	491.9	7.59
	30	457.6	496.1	513.6	500.4	7.90
	40	457.4	500.4	517.4	506.4	6.71
HDPE/CSW-20%	10	437.4	475.3	490.2	479.9	16.89
	20	452.6	490.1	507.6	487.5	17.12
	30	457.6	497.6	517.6	499.8	17.24
	40	463.0	503.0	525.5	505.4	16.95
HDPE/CSW-30%	10	439.5	478.8	489.3	478.2	25.74
	20	450.2	491.8	507.7	487.8	26.87
	30	460.0	498.5	520.0	498.9	24.86
	40	465.0	505.0	525.0	505.7	24.94
HDPE/CSW-40%	10	440.5	483.5	490.6	480.8	38.84
	20	455.3	497.8	515.3	492.0	37.85
	30	459.9	504.9	522.4	500.4	37.81
	40	465.1	512.6	525.1	508.4	38.83
HDPE/CSW-50%	10	437.6	489.5	491.9	483.4	44.72
	20	447.8	505.3	510.3	495.0	45.95
	30	454.9	512.4	519.9	503.4	44.96
	40	460.0	517.5	525.0	509.2	44.95

注: $T_{50\%}$ 为 HDPE/CSW 复合材料质量损失 50% 的温度; $T_{90\%}$ 为 HDPE/CSW 复合材料质量损失 90% 的温度, 定义为结束降解温度, 可用来表示材料的热稳定性。

图 4 显示, 不同改性 CSW 含量的 HDPE/CSW 复合材料的热分解过程主要发生在 430~530 °C, 在 475~485 °C 出现最大失重峰, 主要为 HDPE 的分解。由图 4 可知, HDPE/CSW 复合材料热分解方式为一阶降解^[21], 改性 CSW 的添加并未改变 HDPE 的 TG-DTG 曲线的整体趋势, 且热降解曲线随升温速率增加逐渐向高温方向移动, HDPE/CSW 复合材料损失质量为 5% 时的温度 ($T_{5\%}$)、最大分解温度 (T_{max}) 相应提高。原因在于 HDPE/CSW 复合材料加热分解过程中随着升温速率增大, HDPE/CSW 复合材料的热传递效率降低, 产生了热滞后效应。所以, HDPE 热分解过程中, 随着升温速率和改性 CSW 含量的增加, HDPE/CSW 复合材料的热降解速率提高, 热稳定性能相应提升。

由图 4 和表 1 可知, 同一升温速率 (10 °C/min) 下, 纯 HDPE 与改性 CSW 质量分数为 10%~50% 的 HDPE/CSW 复合材料的 $T_{5\%}$ 分别为 459.7、435.3、437.4、439.5、440.5、437.6 °C, 而 $T_{90\%}$ 分别为 490.3、492.7、490.2、489.3、490.6、491.9 °C, T_{max} 分别为 470.3、479.2、

479.9、478.2、480.8、483.4 °C。可以发现, 改性 CSW 的加入导致 HDPE/CSW 复合材料的 $T_{5\%}$ 向低温移动、 $T_{90\%}$ 总体上有增加的趋势、 T_{max} 向高温移动。这是因为改性 CSW 的加入使 HDPE 产生快速传热效应并起到热降解作用, 使 $T_{5\%}$ 降低, 改性 CSW 改变了 HDPE 分子链的结构, 增强了基体与填充物之间的分子间作用力, 使 HDPE/CSW 复合材料的热分解温度与最大失重速率得到提升^[20]。其中, 改性 CSW 质量分数为 10% 的 HDPE/CSW 复合材料的热稳定性最佳, $T_{90\%}$ 为 492.7 °C。纯 HDPE 与改性 CSW 质量分数为 10%~50% 的 CSW/HDPE 复合材料在 600 °C 下残炭率分别为 1.10%、8.36%、16.89%、25.74%、38.84%、44.72% (由图 4 可知, HDPE/CSW 复合材料的 TG-DTG 曲线基本在 550 °C 时不再变化, 说明热降解步骤已经完成, 所以图 4 只给出了到 550 °C 的数据) (升温速率为 10 °C/min), 残炭率与改性 CSW 含量成正相关, 表明 CSW 的填充降低了 HDPE/CSW 复合材料的质量损失, 有利于形成残炭, 较低的热传导效率无法使 HDPE/CSW 复合材料有效降解。

2.4 HDPE/CSW 结晶性能分析

不同改性 CSW 含量制得 HDPE/CSW 复合材料在不同降温速率下的 DSC 曲线如图 5 所示 (图 5a 的降温速率为 10 °C/min)。

由图 5 可知, 不同降温速率和改性 CSW 含量下 HDPE/CSW 复合材料只存在一个结晶峰, 为 HDPE 的结晶峰; 不同降温速率且同一改性 CSW 含量下, 随着降温速率的增加, HDPE/CSW 复合材料的结晶峰逐渐变宽, 并缓慢向低温方向移动。

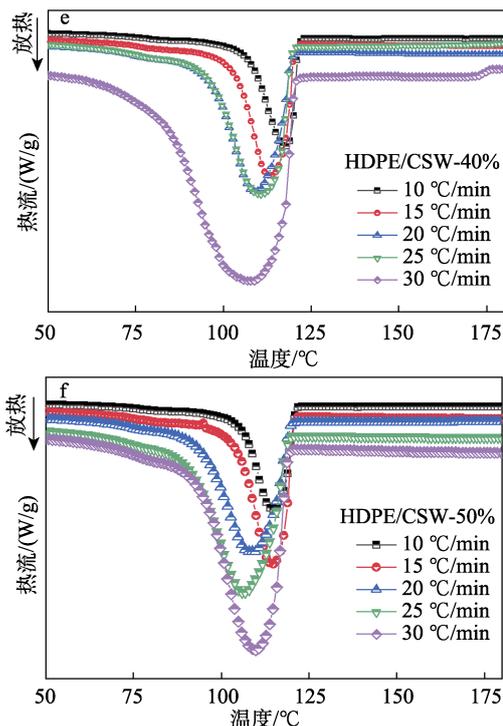
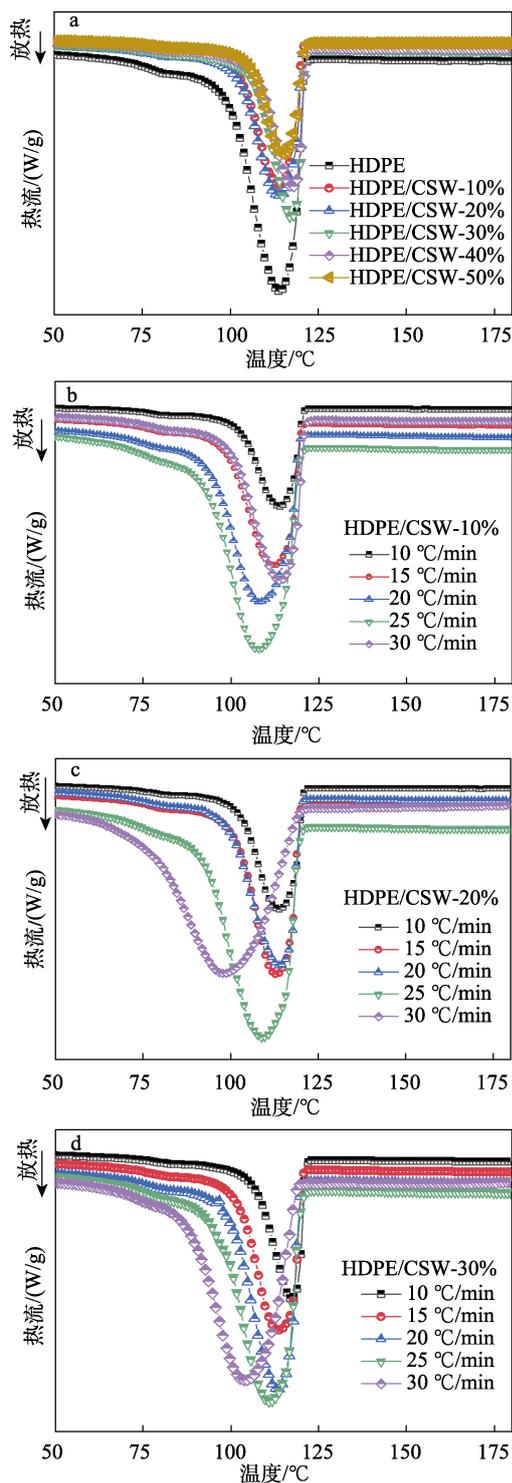


图 5 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料在不同降温速率下的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different cooling rates

在同一降温速率下, 随着改性 CSW 含量的增加, HDPE/CSW 复合材料的结晶峰逐渐变窄, 且结晶峰值对应温度随改性 CSW 含量增加而向高温方向偏移。其中, 在升温速率为 10 °C/min 时, 纯 HDPE 的结晶峰温度为 113.9 °C, 改性 CSW 质量分数为 10%、20%、30%、40%、50% 的 HDPE/CSW 复合材料的结晶峰温度分别为 114.9、115.9、117.0、118.0、114.9 °C, 结晶峰值先增大后减小。这是因为改性 CSW 会在一定程度上促进 HDPE 结晶, 但含量过多会阻碍 HDPE 结晶, 因为较少改性 CSW 在 HDPE 基体中属于异相, HDPE 在改性 CSW 附近采取异相成核的方式结晶, 复合材料内部不断压缩分子层, 减少分子间间隙, 在增大 HDPE 与改性 CSW 之间相互作用的同时改变分子链运动方式, 形成空间位阻效应, 提高了 HDPE/CSW 复合材料的耐热性和结晶度^[22]。但过多改性 CSW 会在 HDPE 基体中出现较多的缺陷和团聚现象, 阻碍高分子链的运动, 降低复合材料的结晶度, 与 2.1 节的结论相互印证。

2.5 HDPE/CSW 非等温结晶动力学研究

利用式 (3) 对 HDPE/CSW 复合材料结晶过程进行分析, 计算出任意温度的对应结晶度 $X(T)$, 得到 $X(T)$ 与 T 的关系曲线 (图 6); 通过式 (3) 得到 $X(T)$ 与 t 的关系曲线 (图 7) 以及不同改性 CSW 含量 HDPE/CSW 复合材料不同降温速率的非等温结晶参数 (表 2)。

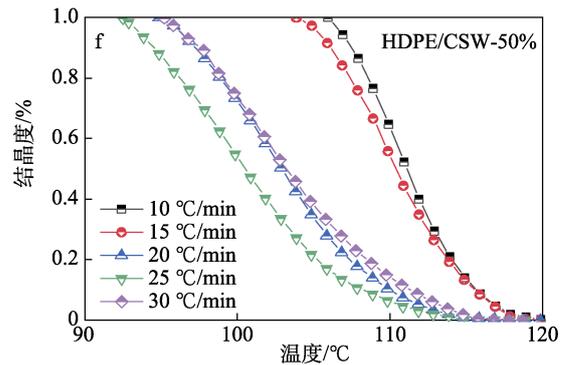
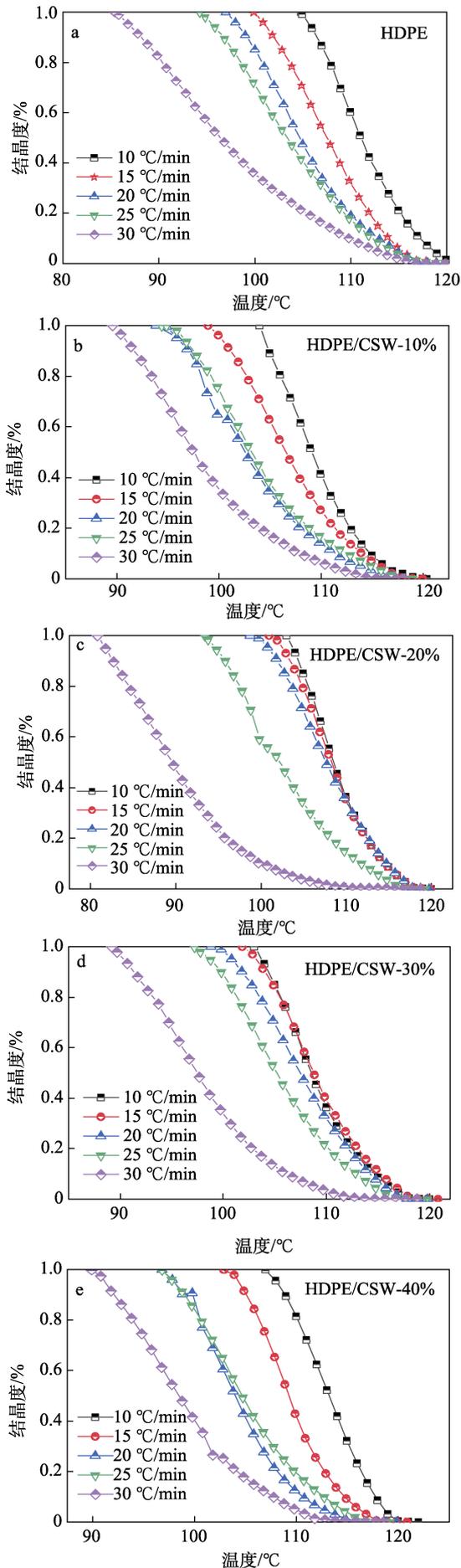


图 6 不同降温速率下不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料的 $X(T)-T$ 曲线
 Fig. 6 $X(T)-T$ curves of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different cooling rates

图 6 为纯 HDPE 和不同改性 CSW 含量 (10%~50%) 的 HDPE/CSW 复合材料在不同降温速率 (10~30 °C/min) 下的非等温 $X(T)-T$ 曲线关系。从图 6 可知,随温度升高,结晶度呈下降趋势,即 HDPE 与 HDPE/CSW 复合材料的结晶温度与结晶度呈负相关。相同改性 CSW 含量和结晶温度下,提高降温速率,会降低结晶起始温度,降低复合材料的结晶度。但当改性 CSW 质量分数为 20% 时,在降温速率为 10~20 °C/min 之间的曲线几乎重合,说明该降温速率范围对复合材料的结晶度影响较小。

图 7 为不同改性 CSW 含量制得 HDPE/CSW 复合材料不同降温速率下的 $X(T)-t$ 曲线。由图 7 看出,随着结晶时间延长,结晶度增大,曲线呈上升趋势,说明相同改性 CSW 含量下,随着降温速率的增加,相同结晶时间下结晶度有增大的趋势。在结晶动力学研究中为了结晶过程分析更直观,通常将结晶速率 (k) 表示为半结晶时间 ($t_{1/2}$) 的倒数^[23]。由图 7 和表 2 得到以下结论: (1) HDPE/CSW 复合材料的 T_0 、 T_p 、 T_c 都随升温速率 (β) 增加向低温方向移动,尤其对 HDPE/CSW-20% 影响较为明显,其在不同降温速率下的 $t_{1/2}$ 分别为 1.23、0.74、0.59、0.68、0.61 min。这是因为 β 增大,HDPE 分子链的运动速率小于温度改变速率,形成空间位阻,分子链无法快速折叠,增大了 HDPE/CSW 复合材料的过冷度,使得体系有充足时间完善结晶过程,所以 HDPE/CSW-20% 的 $X(T)-t$ 曲线显得较为平缓^[19]。(2) 同一降温速率 (10 °C/min) 下,纯 HDPE 与改性 CSW 质量分数为 10%~50% 的 HDPE/CSW 复合材料的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 分别为 1.12、1.13、1.23、1.03、0.85、1.02 min (其降温速率为 10 °C/min), 看出 HDPE/CSW-20% 的 $t_{1/2}$ 最大; 复合材料在降温速率为 10 °C/min 时的结晶速率分别为 0.89、0.88、0.81、0.97、1.18、0.98 min^{-1} , HDPE/CSW-20% 复合材料的结晶速率最低,说明改性 CSW 质量分数为 20%

的复合材料更易产生异相诱导结晶, 结晶度提升。

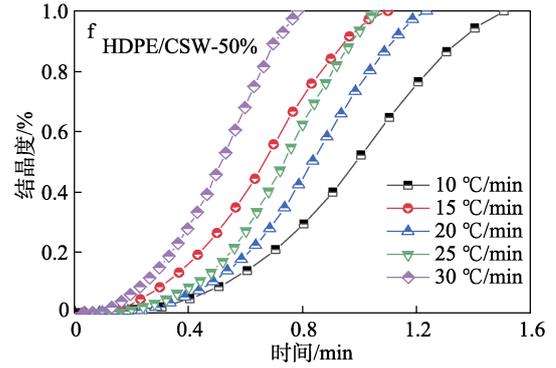
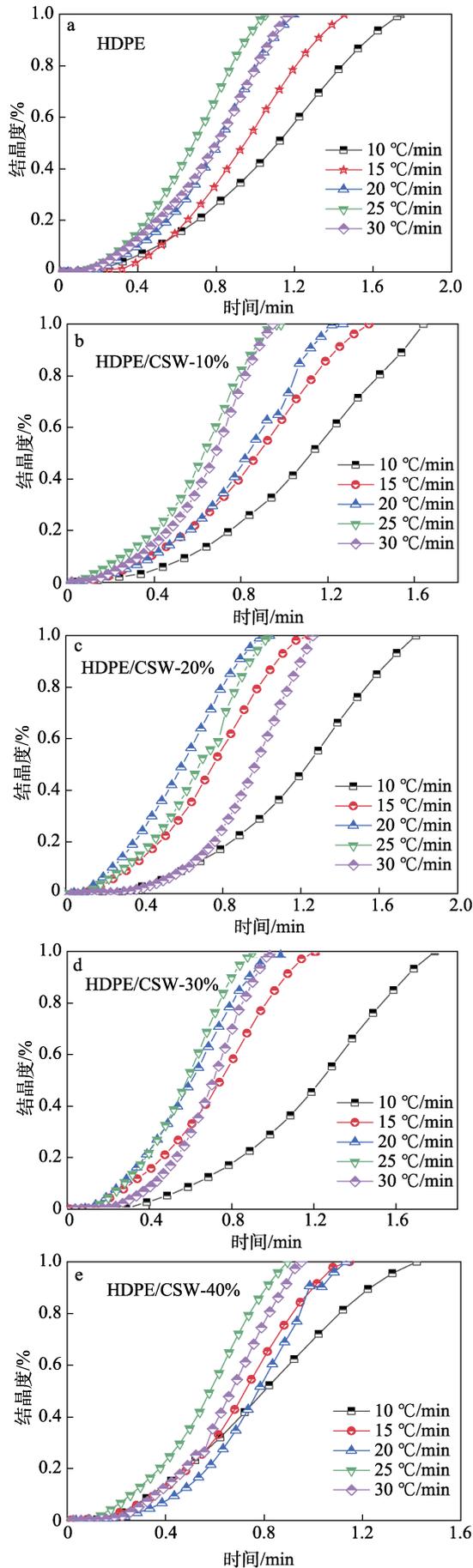


图 7 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料不同降温速率下的 $X(T)-t$ 曲线

Fig. 7 $X(T)-t$ curves of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different cooling rates

2.6 HDPE/CSW 复合材料热降解动力学研究

2.6.1 Kissinger 法

Kissinger 方程^[24]是常见微分处理法, 可在不考虑反应机理的条件下计算活化能 (E) 和指前因子 (A), 其方程式见式 (6)。不同升温速率下 HDPE/CSW 复合材料的热降解动力学参数见表 3。对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 作图 (图 8) 并用最小二乘法拟合, 利用斜率、截距计算 E 和 A , 其动力学数据见表 4。

由图 8 和表 4 可知, 不同改性 CSW 质量分数制得 HDPE/CSW 复合材料线性拟合曲线相关系数 $R^2 > 0.98$, 数据呈现高线性关联, 故 Kissinger 法所得数据有极高参考价值。由表 4 可知, 纯 HDPE 的拟合直线斜率与截距分别为 -29.36 和 41.86 , 计算出该组分的活化能 $E=244.11$ kJ/mol, 而样品 HDPE/CSW-50% 的拟合直线斜率与截距分别为 -29.95 、 40.48 , 该组分的活化能下降到 236.99 kJ/mol。此外, 纯 HDPE 以及不同改性 CSW 的指前因子分别为 4.43×10^{19} 、 1.41×10^{19} 、 2.41×10^{19} 、 8.18×10^{18} 、 9.60×10^{18} 、 8.39×10^{18} , 看出不同改性 CSW 质量分数制得 HDPE/CSW 复合材料的热降解活化能 E 、指前因子 A 与纯 HDPE 相比均降低。表明改性 CSW 的掺杂改变了基体 HDPE 的分子架构, 降低了 HDPE/CSW 复合材料热降解活化能及初始降解温度, 这与 HDPE/CSW 复合材料 TG 曲线的趋势相吻合。

2.6.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

为减少计算误差故引用 Flynn-Wall-Ozawa 法 (FWO 法)^[25] (简称 FWO 法) 计算表观活化能, 其方程式如式 (7) 所示。图 9 是通过 FWO 法得到的不同改性 CSW 含量制得 HDPE/CSW 复合材料的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 线性关系曲线^[26]。

表 2 不同改性 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料不同降温速率下的非等温结晶参数

Table 2 Non-isothermal crystallization parameters of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions at different cooling rates

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	k/min^{-1}	样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	k/min^{-1}
HDPE	10	122.2	116.2	104.8	1.12	0.89	HDPE/CSW -30%	10	121.3	117.6	106.6	1.03	0.97
	15	121.7	114.0	99.9	0.95	1.05		15	119.8	113.9	102.2	0.84	1.19
	20	120.9	110.6	97.1	0.81	1.23		20	119.5	113.4	100.1	0.71	1.41
	25	120.5	110.4	94.3	0.68	1.47		25	119.8	111.1	98.0	0.63	1.59
	30	119.6	108.0	85.4	0.63	1.59		30	118.8	104.4	89.2	0.58	1.72
HDPE/CSW -10%	10	120.4	113.8	102.9	1.13	0.88	HDPE/CSW -40%	10	121.8	117.6	107.0	0.85	1.18
	15	119.9	112.2	99.1	0.89	1.12		15	119.8	113.3	103.5	0.71	1.41
	20	119.3	107.9	94.8	0.84	1.19		20	119.3	109.9	97.9	0.68	1.47
	25	120.0	106.5	91.7	0.68	1.47		25	119.2	110.7	97.1	0.57	1.75
	30	118.1	104.3	89.8	0.67	1.49		30	117.5	105.0	89.0	0.55	1.82
HDPE/CSW -20%	10	120.6	116.9	102.9	1.23	0.81	HDPE/CSW -50%	10	120.9	115.1	105.9	1.02	0.98
	15	119.6	113.1	101.1	0.74	1.35		15	120.3	114.6	104.5	0.88	1.14
	20	119.6	114.0	99.5	0.59	1.69		20	119.5	108.3	95.0	0.79	1.27
	25	119.5	109.2	93.3	0.68	1.47		25	118.1	107.9	92.4	0.65	1.54
	30	118.7	97.3	91.8	0.61	1.64		30	118.5	109.6	95.2	0.53	1.89

表 3 不同升温速率下 HDPE/CSW 复合材料的热降解动力学参数

Table 3 Thermal degradation kinetic parameters of HDPE/CSW composites at different heating rates

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$1/T_p/(\times 10^{-3} \text{K}^{-1})$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln\beta$	样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$1/T_p/(\times 10^{-3} \text{K}^{-1})$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln\beta$
HDPE	10	480.3	1.327	2.869	2.303	HDPE/CSW -30%	10	478.4	1.331	2.874	2.303
	20	492.1	1.307	3.531	2.996		20	489.8	1.311	3.537	2.996
	30	500.4	1.293	3.915	3.401		30	498.9	1.296	3.919	3.401
	40	506.8	1.282	4.186	3.689		40	505.7	1.284	4.189	3.689
HDPE/CSW -10%	10	479.1	1.330	2.872	2.303	HDPE/CSW -40%	10	479.9	1.328	2.870	2.303
	20	491.9	1.307	3.532	2.996		20	493.1	1.305	3.529	2.996
	30	500.1	1.293	3.916	3.401		30	501.4	1.291	3.913	3.401
	40	506.1	1.284	4.188	3.689		40	509.2	1.278	4.180	3.689
HDPE/CSW -20%	10	479.9	1.328	2.870	2.303	HDPE/CSW -50%	10	483.4	1.322	2.861	2.303
	20	491.8	1.308	3.532	2.996		20	495.0	1.302	3.524	2.996
	30	499.8	1.294	3.917	3.401		30	503.4	1.288	3.907	3.401
	40	505.4	1.285	4.190	3.689		40	509.2	1.278	4.180	3.689

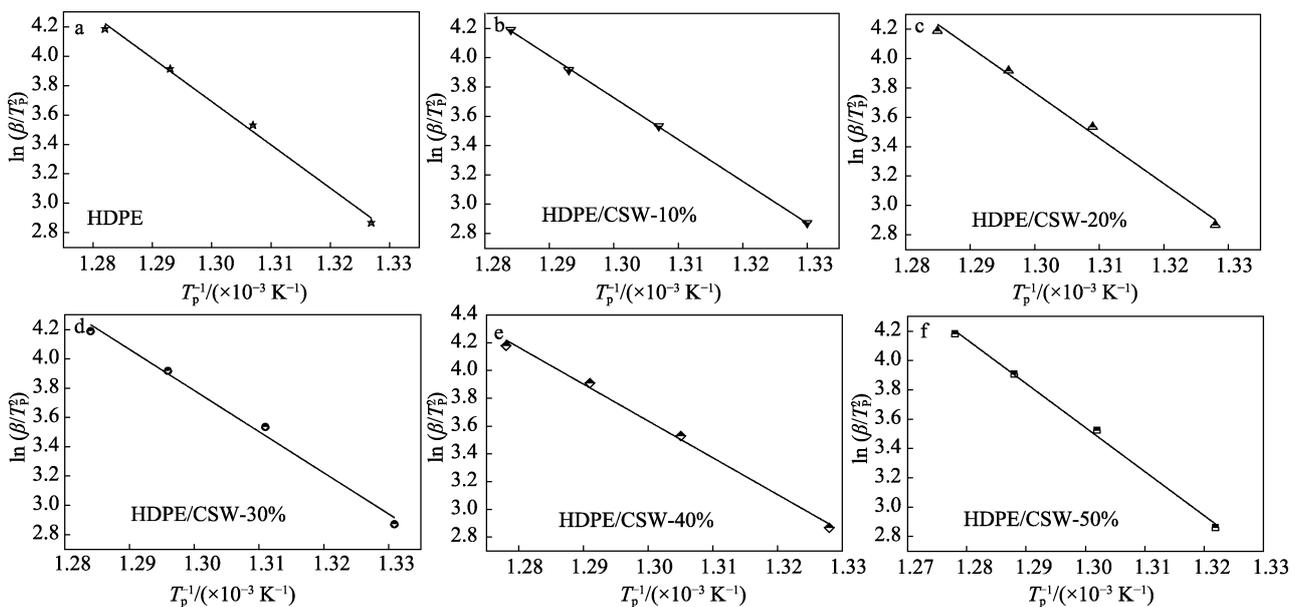


图 8 不同改性 CSW 质量分数 HDPE/CSW 复合材料的 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 线性拟合曲线

Fig. 8 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ fitting curves of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions

表 4 Kissinger 法得到不同改性 CSW 质量分数 HDPE/CSW 复合材料的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions obtained by Kissinger method

样品	截距	斜率	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}	lgA
HDPE	41.86	-29.36	0.9955	244.11	4.43×10^{19}	19.65
HDPE/CSW-10%	40.75	-28.48	0.9998	236.75	1.41×10^{19}	19.15
HDPE/CSW-20%	43.93	-28.85	0.9915	235.84	2.41×10^{19}	22.38
HDPE/CSW-30%	40.22	-28.02	0.9879	232.99	8.18×10^{18}	18.91
HDPE/CSW-40%	38.12	-26.78	0.9935	222.63	9.60×10^{18}	17.98
HDPE/CSW-50%	40.48	-29.95	0.9959	236.99	8.39×10^{18}	18.92

图 9 中, 在不同改性 CSW 含量下, HDPE/CSW 复合材料线性拟合曲线的相关系数 $R^2 > 0.97$, 样品 HDPE/CSW-10% 不同降解度 α (0.1~0.9) 对应的活化能分别为 214.1、218.1、227.5、235.6、240.7、245.1、236.1、247.2、256.4 kJ/mol, 改性 CSW 质量分数为 10% 时, HDPE/CSW 复合材料的平均活化能 $E_k = 235.6$ kJ/mol。FWO 法下不同改性 CSW 含量制得 HDPE/CSW 复合材料的详细动力学数据见表 5。

由表 5 得出, 引入改性 CSW 填料后的 HDPE/CSW 复合材料在热降解过程中活化能 (E) 相较纯 HDPE 有明显的下降趋势, 即改性 CSW 的掺杂降低了 HDPE/CSW 复合材料的热降解反应活化能。表 5 中 FWO 法下不同 CSW 含量制得 HDPE/CSW 复合材料的平均活化能 (E_k) 与利用 Kissinger 法计算的数值基本符合^[27]。

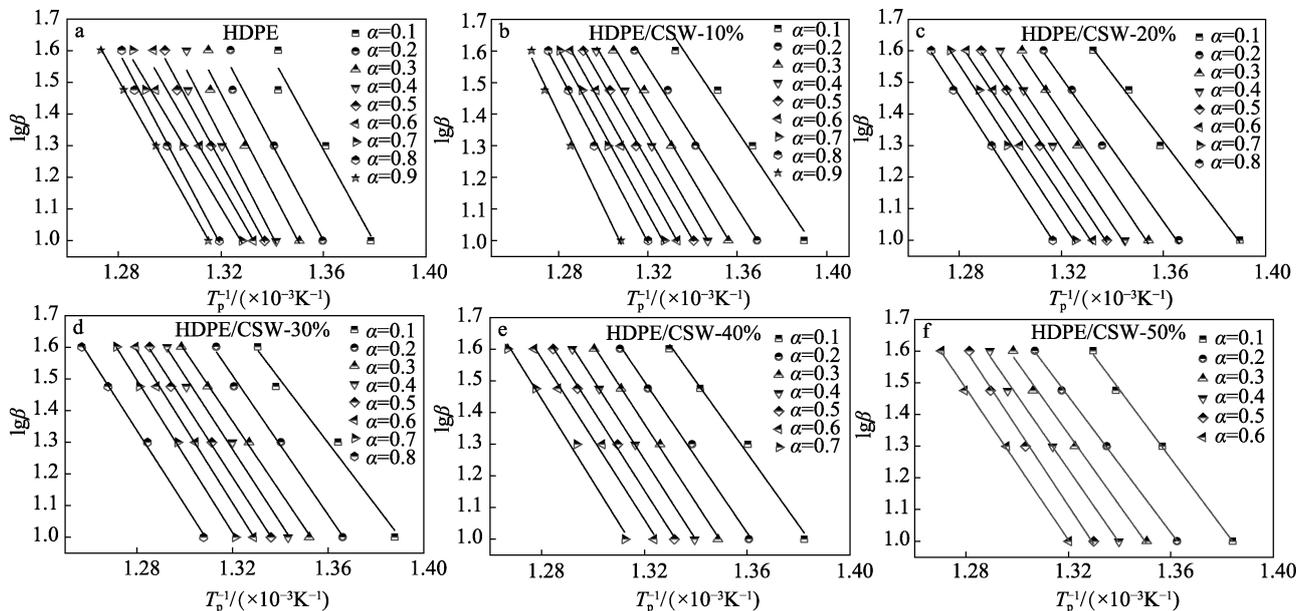


图 9 FWO 法下不同 HDPE/CSW 复合材料的 $\ln\beta-1/T_p$ 线性拟合曲线

Fig. 9 $\ln\beta-1/T_p$ linear fit curves of HDPE/CSW composites obtained by FWO method

表 5 FWO 法下不同改性 CSW 质量分数 HDPE/CSW 复合材料的热降解动力学参数

Table 5 Thermal degradation kinetic parameters of HDPE/CSW composites with different modified CSW mass fractions obtained by FWO method

样品	α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
HDPE	R^2	0.935	0.975	0.981	0.977	0.993	0.967	0.991	0.993	0.999
	K	13.67	13.13	13.44	14.65	12.92	14.04	13.56	13.31	13.37
	$E/(kJ/mol)$	245.7	237.5	242.1	264.8	241.6	255.6	243.8	239.7	241.6
	$E_k/(kJ/mol)$					245.8				
HDPE/CSW-10%	R^2	0.981	0.984	0.996	0.997	0.991	0.997	0.994	0.993	0.999
	K	11.76	11.98	12.50	12.94	13.22	13.46	12.97	13.58	14.08
	$E/(kJ/mol)$	214.1	218.1	227.5	235.6	240.7	245.1	236.1	247.2	256.4
	$E_k/(kJ/mol)$					235.6				
HDPE/CSW-20%	R^2	0.993	0.995	0.983	0.996	0.994	0.999	0.993	0.979	
	K	10.25	10.49	10.98	11.23	11.26	11.31	10.74	10.10	
	$E/(kJ/mol)$	204.8	209.2	236.2	204.4	205.1	206.0	231.9	202.0	
	$E_k/(kJ/mol)$					212.5				

续表 5

样品	α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
HDPE/CSW-30%	R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.996	0.999		
	K	11.53	12.57	12.92	12.98	12.16	13.59	13.60		
	$E/(kJ/mol)$	209.9	228.8	235.2	236.3	221.4	247.5	247.6		
	$E_k/(kJ/mol)$					232.37				
HDPE/CSW-40%	R^2	0.986	0.994	0.995	0.996	0.997	0.993			
	K	10.14	10.65	11.34	11.20	11.15	11.51			
	$E/(kJ/mol)$	202.9	212.1	224.7	222.1	221.1	209.5			
	$E_k/(kJ/mol)$					215.4				
HDPE/CSW-50%	R^2	0.999	0.999	0.995	0.997	0.996				
	K	12.85	12.60	12.63	13.09	13.08				
	$E/(kJ/mol)$	234.0	229.3	229.9	238.2	238.1				
	$E_k/(kJ/mol)$					233.9				

2.6.3 机理推测

通常使用 Coast-Redfern 方程^[28]进行反应机理推测，其模型方程见式 (8)。

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

方程原理、数据处理方式如下。将不同升温速率下样品的 TG 数据代入 34 种常见的热降解机理函数^[29]

中计算，并通过拟合直线的斜率 (K) 和截距算出活化能 (E_c) 和指前因子 (A_c)，随后 FWO 法的 E_k 与 Kissinger 法计算的 $\lg A$ ，找出满足联合条件 $|(E_k - E_c)/E_k| \leq 0.1$ 及 $|(\lg A_c - \lg A)/\lg A| \leq 0.2$ 的最优热降解机理函数方程。计算发现，样品满足上述条件的最优机理函数为 $f(\alpha) = \alpha^{-(n-1)}$ ，其中 $n=1/2$ 。HDPE/CSW 复合材料满足的热降解机理函数的动力学参数如表 6 所示。

表 6 不同 CSW 质量分数的 HDPE/CSW 复合材料对应热降解机理函数的动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of HDPE/CSW composites with different CSW mass fractions corresponding to thermal degradation mechanism function

样品	$\beta/(^{\circ}C/min)$	R^2	$E_c/(kJ/mol)$	$\lg A_c$	$ (E_k - E_c)/E_k $	$ (\lg A_c - \lg A)/\lg A $
HDPE/CSW-10%	10	0.9750	221.87	20.84	0.058	0.088
	20	0.9733	233.56	21.70	0.009	0.133
	30	0.9732	250.52	22.845	0.063	0.193
	40	0.9769	242.60	22.33	0.029	0.166
HDPE/CSW-20%	10	0.9768	212.79	20.974	0.098	0.063
	20	0.9635	225.77	21.89	0.043	0.022
	30	0.9759	231.10	22.27	0.020	0.005
	40	0.9747	231.27	22.29	0.019	0.004
HDPE/CSW-30%	10	0.9860	233.86	21.61	0.006	0.143
	20	0.9749	247.90	22.60	0.067	0.195
	30	0.9777	258.50	23.340	0.112	0.234
	40	0.9828	264.26	23.72	0.137	0.254
HDPE/CSW-40%	10	0.9763	183.50	18.595	0.148	0.034
	20	0.9749	216.20	21.03	0.004	0.169
	30	0.9712	204.04	20.15	0.053	0.120
	40	0.9819	200.01	19.83	0.071	0.103
HDPE/CSW-50%	10	0.9919	207.67	19.58	0.112	0.017
	20	0.9949	200.53	19.09	0.143	0.042
	30	0.9900	208.70	19.69	0.108	0.012
	40	0.9947	210.99	19.87	0.098	0.003

注：Flynn-Wall-Ozawa 法计算出的指前因子为 A_c ，Flynn-Wall-Ozawa 法计算出的活化能为 E_c 。

其中，在升温速率 10 $^{\circ}C/min$ 时，改性 CSW 含量 10%~50% 的 HDPE/CSW 复合材料的 $|(E_k - E_c)/E_k|$

分别为 0.058、0.098、0.006、0.148、0.112， $|(\lg A_c - \lg A)/\lg A|$ 分别为 0.088、0.063、0.143、0.034、

0.017, 且不同 CSW 含量 HDPE/CSW 复合材料的线性拟合曲线 $R^2 > 0.97$, 计算得出 HDPE/CSW 复合材料的热降解机理函数为 $g(\alpha)=[1-(1-\alpha)]^{1/1}$, 反应级数为 1, 热降解机理属于相边界反应(一维)^[30]。

3 结论

首先采用 KH570 对 CSW 进行表面改性, 作为 HDPE 的填充纳米粒子, 采用熔融共混挤出制备 HDPE/CSW 复合材料, 改性 CSW 掺杂提升了 HDPE 的机械加工性能, 提高了 HDPE/CSW 复合材料的耐热性。当改性 CSW 质量分数为 20% 时, 在 HDPE 基体中的改性 CSW 作为异相存在, 采取异相成核的方式结晶, 提高了 HDPE 的结晶度, 此时拉伸强度为 (30.85 ± 0.5) MPa, 弯曲强度为 (25.85 ± 0.2) MPa, 较纯 HDPE 的拉伸强度和弯曲强度 (28.23 ± 0.5) MPa 和 (19.43 ± 0.2) MPa 分别提升了 9.28% 和 33.04%。改性 CSW 含量继续提高会在 HDPE 基体中形成较多的缺陷和团聚现象, 会降低复合材料的结晶度。改性 CSW 的加入使得 HDPE 的热降解反应活化能从纯 HDPE 的 244.11 kJ/mol 降到 HDPE/CSW-50% 的 236.99 kJ/mol, 提升了热降解反应速率。Coast-Redfern 方程模型得到, HDPE/CSW 复合材料热降解机理函数为 $g(\alpha)=[1-(1-\alpha)]^{1/1}$, 反应级数为 1, 热降解机理属于相边界反应(一维)。本研究对设计低成本、高效益的 HDPE 基复合材料具有指导意义, 为利用无机纳米材料改性聚合物材料提供了一种更广阔的思路。

参考文献:

- [1] TENG W L, WANG J S, WU J S, *et al.* Rapid synthesis of alpha calcium sulfate hemihydrate whiskers in glycerol-water solution by using flue-gas-desulfurization gypsum solid waste[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 496: 24-30.
- [2] ZHANG X T, WANG X, JIN B, *et al.* Crystal structure formation of hemihydrate calcium sulfate whiskers (HH-CSWs) prepared using FGD gypsum[J]. *Polyhedron*, 2019, 173(15): 114140-114145.
- [3] FENG X, ZHANG Y, WANG G L, *et al.* Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking[J]. *Powder Technology*, 2015, 271: 1-6.
- [4] SHENG Z, ZHOU J, SHU Z, *et al.* Calcium sulfate whisker reinforced non-fired ceramic tiles prepared from phosphogypsum[J]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2018, 57(2): 73-78.
- [5] CHEN C B, XU R J, CHEN X D, *et al.* Influence of cocrystallization behavior on structure and properties of HDPE/LLDPE microporous membrane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(3): 1-9.
- [6] HANDAWY M K, SNEGIREV A Y, STEPANOV V, *et al.* Kinetic modeling of pyrolysis and combustion of high-density polyethylene-based polymer mixtures[C]//Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series, 2020: 1561-1565.
- [7] MA F T, CHEN C, WANG Y B. Mechanical behavior of calcium sulfate whisker-reinforced paraffin/gypsum composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124795-124803.
- [8] DIAO M N (刁梦娜), YANG C Z (杨成志), QIU X J (邱学剑). Effect of ultrasonic modified anhydrous calcium sulfate whisker on isothermal crystallization behavior of polypropylene[J]. *Plastic Technology (塑料科技)*, 2014, 42(8): 29-32.
- [9] LOITH M N, RAMARAJ B, VISHVAJIT J, *et al.* Investigation on the influence of different compatibilizers on polycarbonate and high density polyethylene blends: Mechanical properties, thermal properties, morphology, and chemical resistance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(16): 5672-5682.
- [10] FANG S D (方世东), YAO R S (姚日生), MENG Y D (孟月东). Surface treatment of HDPE powder by inductively coupled plasma [J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(12): 36-39.
- [11] TRUONG L T, LARSEN Å, HOLME B, *et al.* Dispersibility of silane-functionalized alumina nanoparticles in syndiotactic polypropylene [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42(6/7): 1046-1049.
- [12] YANG X L (杨学莉), YU L (于磊), ZHANG X C (张秀成). Mechanical properties and thermal stability of calcium sulfate whiskers filled PBS[J]. *Plastic (塑料)*, 2015, 44(2): 48-51.
- [13] YANG X L (杨小龙). Study of the barrier properties of HDPE/GO as a liner material for Type IV hydrogen storage bottles[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [14] YANG L, HU Y, GUO H, *et al.* Toughening and reinforcement of rigid PVC with silicone rubber/nano-CaCO₃ shell-core structured fillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(3): 2560-2567.
- [15] CHEN L, WANG Y J, FEI P, *et al.* Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent (KH570)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 137-144.
- [16] LONG Y (龙昱), LI Y (李岩), FU K K (付昆昆). Research progress on technology and mechanical properties of 3D printing fiber reinforced composites[J]. *Journal of Composite Materials (复合材料学报)*, 2022, 40: 1-18.
- [17] LIU H X (刘海霞), QUAN Y K (权养科), TAO K M (陶克明). Differential scanning calorimetry for testing synthetic fibers[J]. *Criminal Technology (刑事技术)*, 2011, 2: 20-22.
- [18] ALBOOYEH A, SOLEYMANI P, TAGHIPOOR H. Evaluation of the mechanical properties of hydroxyapatite-silica aerogel/epoxy nanocomposites: Optimizing by response surface approach[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 136: 105513.
- [19] POLIANA S, LIMA R T, RENATE M R, *et al.* HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. Thermal, morphological and antibacterial analysis[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1559-1566.
- [20] XU Z L (许智玲). Crystallization kinetic analysis of high density polyethylene materials in injection molding process[J]. *Science and Technology Innovation Herald (科技创新导报)*, 2020, 17(20): 72-74.
- [21] XIN J H (谢锦辉). Preparation and properties of HDPE/modified inorganic nanoparticles composites[D]. Guiyang: Guizhou Minzu University (贵州民族大学), 2022.
- [22] WANG X (王鑫). Preparation and properties of calcium sulfate whiskers reinforced HDPE/PA6 composites[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology (武汉工程大学), 2017.
- [23] ZHOU H, YE L D, LI S R, *et al.* A bio-based compatibilizer (ESO-g-S-HPG) to improve the compatibility and mechanical properties of CaCO₃/HDPE composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 219: 109251-109260.
- [24] HONARPARAST S, CHAALLAL O. Non-linear time history analysis of reinforced concrete coupled shear walls: Comparison of old design, modern design and retrofitted with externally bonded CFRP composites[J]. *Engineering Structures*, 2019, 185: 353-365.
- [25] WEN J (文健). Crystallization kinetics and toughening modification of graphene oxide/nylon 6 composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [26] BLAINE R L, KISSINGER H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540: 1-6.
- [27] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [28] LI S J (李思君), TANG T (唐甜), LI L N (李丽娜). Study on thermal degradation kinetics of polypyrrole/polyester fabrics[J]. *Chinese Journal of Textile Science and Engineering (纺织科学与工程学报)*, 2018, 35(1): 23-28.
- [29] SINGH A, SONI P, SINGH M, *et al.* Thermal degradation, kinetic and correlation models of poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) copolymers[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 548: 88-92.
- [30] COATS A W, REDFERN J. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201 (4914): 68-69.