

生物填料的制备及其对聚丙烯复合材料性能影响的研究

李海晏¹, 谭业强², 张 路¹, 陈 涛¹, 宋义虎², 叶 瑛¹, 夏枚生¹

(1. 浙江大学 海洋科学与工程学系, 杭州 310058; 2. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 以废弃贻贝壳为原料, 经去除角质层、粉碎、研磨、剪切乳化得到生物填料, 然后对聚丙烯(PP)进行充填. 研究分析了生物填料的物相组成、微观形貌、热稳定性和对其 PP 充填力学性能的影响. 实验结果表明, 制备的生物填料主要成分为文石碳酸钙, 成片状, 粒径大小约为 40~500 nm, 有机物含量约为 2.04wt%, 热稳定性良好. 生物填料(YBCC)对 PP 具有增强效果. 当填充比例为 3wt%时, PP/(YBCC)复合材料屈服强度比 PP 提高了约 11.1%; 对 PP 亦具有异相成核的作用, 可诱导形成 β 晶. 利用废弃物贻贝壳为原料生产的生物填料填充 PP 可降低材料成本, 提高力学性能和结晶性能, 具有广阔的应用前景.

关 键 词: 生物填料; 贻贝; 聚丙烯; 异相成核

中图分类号: TD989 文献标识码: A

Bio-filler from *Mussel* Shell: Preparation and Its Effects on Polypropylene Composites Properties

LI Hai-Yan¹, TAN Ye-Qiang², ZHANG Lu¹, CHEN Tao¹, SONG Yi-Hu², YE Ying¹, XIA Mei-Sheng¹

(1. Department of Ocean Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Waste *mussel* shell stacking with a significant odor and toxicity which are hazardous to human constitutes a serious environmental hazard. For utilization of waste *mussel* shell resource, granule of *mussel* shell (YBCC) was prepared from waste *mussel* shell by removing cuticle, crushing, grinding and shearing emulsification and was introduced as a filler to reinforce polypropylene (PP). The characterization results of YBCC show that the mainly composition of YBCC is aragonite (CaCO_3) platelets and the particle size distribution range of YBCC powder is from 40 nm to 500 nm, the proportion of organic components of YBCC is about 2.04wt% and YBCC has a good thermal stability. The mechanical behavior of PP/YBCC composite shows a higher yield strain, yield strength, tensile strength and elongation at break than traditional commercial calcium carbonate (CMCC) filled PP. Yield strength of PP/YBCC composite with 3wt% YBCC is improved by about 11.1%. A small content (about 1wt%) of YBCC can promote the heterogeneous nucleation for PP crystallization and the formation β -crystalline PP. Using *mussel* shell for producing bio-filler is valuable for industrial production and practical application as fillers for reinforcing polymers.

Key words: bio-filler; *mussel* shell; polypropylene; heterogeneous nucleation

聚丙烯(polypropylene, PP)具有质轻、综合力学性能好、易加工、热变形温度高、良好的化学稳定

收稿日期: 2011-10-19; 收到修改稿日期: 2011-11-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(2010KYJD026)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (2010KYJD026)

作者简介: 李海晏(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: rclihaiyan@gmail.com

通讯作者: 夏枚生, 研究员. E-mail: msxia@zju.edu.cn

性、易降解等优点,但 PP 的结晶速度较慢,结晶度高,易形成大的 α 球晶,低温冲击性能较差,成型收缩率较大,在一定程度上限制了其应用范围的扩展^[1-2]. 为了提高聚合物基复合材料的强度和韧性,研究者^[3-10]对聚丙烯填料的结晶性能、表面改性、复合材料的力学性能等进行了研究,碳酸钙、滑石、二氧化硅等未改性矿物填料与 PP 相容性差,在 PP 中分散不均匀,但是有机改性会使成本大幅度升高. 生物文石碳酸钙是一种生物矿物材料,含有少量有机物,具有天然亲油疏水性和优异的力学性能^[11-14],作为填料易于在聚合物基体中均匀分散,与聚合物界面粘接良好.

贝壳是一种生物矿物材料,碳酸钙约占 95%,其余约 5%为有机质. 贝壳珍珠层文石晶体交叉迭层,堆砌成非常整齐有序的结构,片层之间为有机质,是一种天然的有机/无机层状结构复合材料. 与地质矿化天然碳酸钙相比,生物矿化碳酸钙力学性能(硬度、断裂韧性)高几个数量级,如贝壳珍珠层的硬度是纯文石的 2 倍,韧性是纯文石的 3000 倍.

本工作尝试利用废弃贻贝壳为原料制备生物填料(YBCC),研究其对 PP 复合材料力学性能的影响,为 YBCC 的开发利用及其在聚丙烯中的加工利用提供依据.

1 实验部分

1.1 原料

贻贝壳,由舟山市某贻贝加工企业提供;PP: 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司;无机改性碳酸钙(CMCC),型号: HD55A,恒达超微工业;氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;30%过氧化氢,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

1.2 YBCC 的制备

称取一定量的贻贝壳,去除残余肉质和附着物后进行粗粉碎. 4%氢氧化钠溶液中浸泡 48 h 后,在超声波辅助作用下除去角质层、分离棱柱层,过滤、烘干得到珍珠层. 然后在 AX-4 搅拌球磨机中研磨得到粗品生物填料. 粗品生物填料中加入蒸馏水(2 L/kg)和 30%过氧化氢(0.25 L/kg),用 BME 100 L 高剪切混合乳化机处理 8 h(转速: 8000 r/min),抽滤、烘干得到 YBCC.

1.3 PP/YBCC 和 PP/CMCC 复合材料制备

将烘干的 YBCC(或 CMCC)与聚丙烯按 1:9 的

比例(wt%)在高速混合机内高速混合,然后用双螺杆挤出制得 PP/YBCC(或 PP/CMCC)复合母粒. 再按一定比例加入 PP,分别用双螺杆挤出机稀释成 YBCC(或 CMCC)占一定比例的 PP/YBCC(或 PP/CMCC)复合材料的粒料,用注射机注射复合材料的标准拉伸样条.

1.4 表征

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射仪(管电压 40 kV,管电流 34 mA,铜靶)鉴定 YBCC 的主要物相组成. 采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜观察 YBCC 的微观形貌,工作距离为 8.8~8.9 mm,电压为 5 kV. 采用 KBr 压片法, Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪表征 YBCC 红外吸收特征,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} . 采用 ZRY-2P 型综合热分析仪器进行差热分析表征热行为.

力学性能测试:在室温下,将样条放置 24 h 后,按 GB/T 1040-2006 进行拉伸强度测定,拉伸速度 50 mm/min.

结晶形态观察:在偏光显微镜下观察试样晶体结构:将适量 PP/YBCC 复合材料置于载玻片上,加热至 220 $^{\circ}\text{C}$,全部熔融后,将载玻片连同试样在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中放置 2 h,在烘箱内自然冷却.

结晶性能测试:在氮气气氛下,用美国 TA 公司 Q100 型差热扫描量热分析仪测定样品的非等温结晶及熔融行为. 先迅速升温到 210 $^{\circ}\text{C}$,恒温 5 min 以消除热历史,然后迅速降温到 130 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶,接着再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 210 $^{\circ}\text{C}$ 测定试样的熔融行为.

2 结果与讨论

2.1 YBCC 的表征

图 1(a)为研磨前贻贝珍珠层的 XRD 图谱,与文石晶体标准图谱(CaCO_3 , JCPDS 05-0453)一致. YBCC 的 XRD 图谱见图 1(b),与文石晶体标准图谱(CaCO_3 , JCPDS 05-0453)和方解石晶体标准图谱(CaCO_3 , JCPDS 05-0586)吻合. YBCC 粉末中无机结晶相主要为文石,并且包含部分方解石,它是由文石经研磨转变而来的.

贻贝壳珍珠层断面由一些平板状文石片层平行累积而成,镶嵌成层排列,形成整个珍珠层,片层的厚度基本均匀一致^[15-16],片层之间为有机基质,如图 2(a)所示,对贝壳的强度和韧性起着关键作用^[16-18]. YBCC 的微观形貌如图 2(b)所示,样品呈片状,粒径大小约为 40~500 nm.

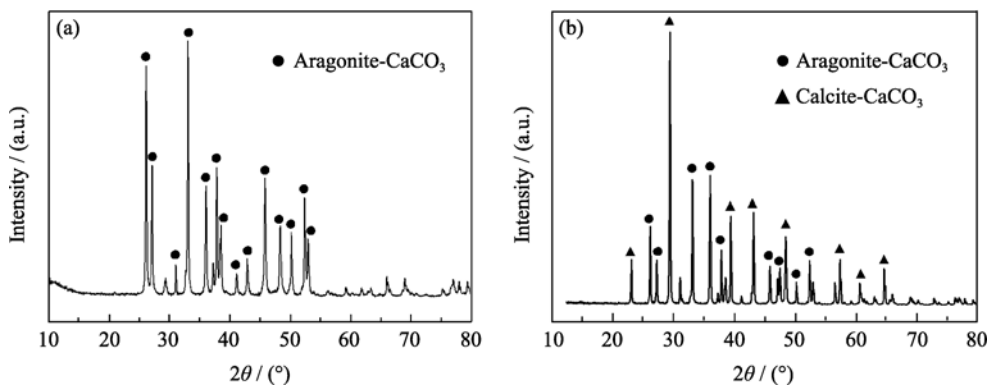


图 1 研磨前贻贝壳珍珠层的 XRD 图谱(a)和 YBCC 的 XRD 图谱(b)

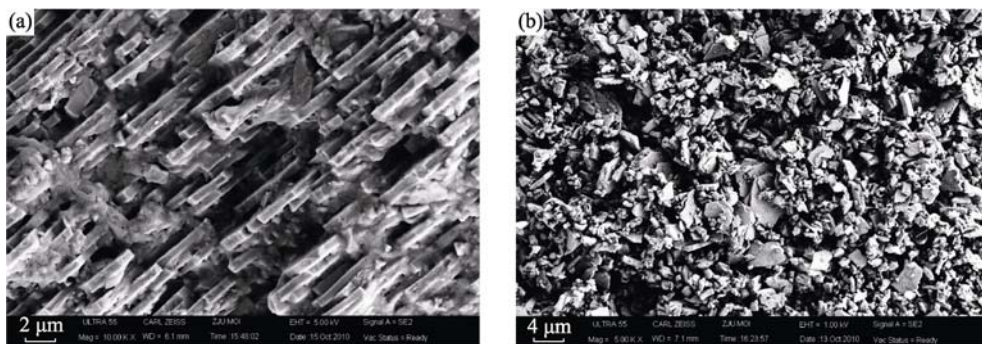
Fig. 1 XRD patterns of *mussel* shell's nacre layer (a) and the YBCC powder (b)

图 2 贻贝壳珍珠层(a)断面和(b)YBCC 粉末的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of (a) the cross section of the *mussel* shell and (b) YBCC powder

YBCC 红外光谱分析图谱见图 3. 在 1452 cm^{-1} 处有强而宽的峰、在 876 cm^{-1} 处有较窄的中峰, 在 713 cm^{-1} 处有弱而窄的峰, 在 876 和 713 cm^{-1} 处的峰均没有出现分裂现象, 这三个峰都是 CO_3^{2-} 晶相的主要峰位置, 分别为 CO_3^{2-} 晶相不对称伸缩振动峰、面内弯曲振动峰、面外弯曲振动峰. 1452 和 876 cm^{-1} 的峰都是碳酸盐矿物的特征峰, 与碳酸钙的特征峰的位置吻合^[19-20]. 最强的吸收峰 1452 cm^{-1} 处有机物吸收峰叠加, 说明 YBCC 粉末由有机相

和无机相组成. 这与生物钙质材料由 EDTA 脱钙得到有机质 FT-IR 光谱在 $1660\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 区域内有较强的吸收峰相吻合^[21]. 3435 cm^{-1} 处的吸收峰是由于结构水分子的伸缩振动造成的^[22].

图 4 中 TGA 热重曲线表明, YBCC 粉末在 262°C 和 430°C 分别有较强和较弱的吸热峰, 这是由 YBCC 中有机物热分解和文石向方解石转变引起的^[23]. 在 743°C 有强烈的吸热峰, 这是方解石中碳酸钙分解产生氧化钙和二氧化碳所致. 从 100°C 加

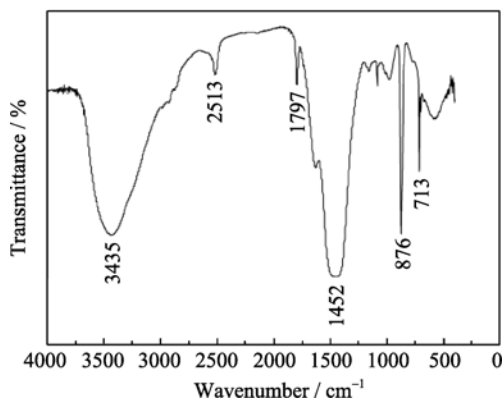


图 3 YBCC 的红外光谱分析

Fig. 3 Infrared spectrum of YBCC powder

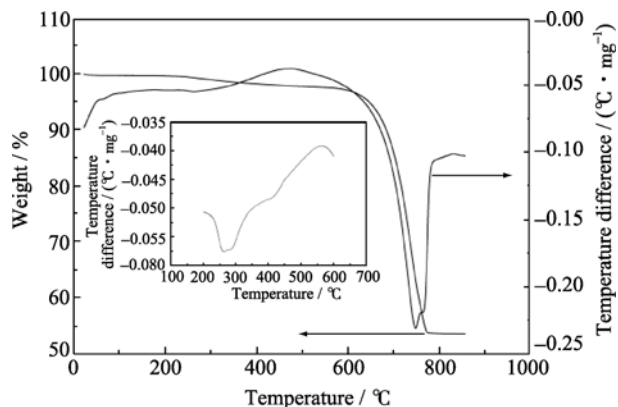


图 4 YBCC 的 TGA 分析

Fig. 4 TGA curves of YBCC powder

热到 900℃, YBCC 的热失重曲线见图 4. 重量损失在 500℃ 以下约为 2.04%, 在 700~900℃ 约为 44.32%, 分别由有机物和碳酸钙分解引起的. 在 250℃ 以下 YBCC 粉末没有出现明显的重量损失, 含有的有机物稳定性良好, 能在约 200℃ 对制备聚丙烯复合材料的生物填料进行加工.

2.2 PP/YBCC 和 PP/CMCC 复合材料力学性能

图 5 是 PP/YBCC 和 PP/CMCC 复合材料的力学性能测试结果, 整体而言, 前者优于后者. 随着 YBCC、CMCC 填充量的增加, PP/YBCC 复合材料的屈服应变降低幅度小于 PP/CMCC 复合材料, 这是由于 YBCC 与 PP 基体的相容性优于 CMCC 与 PP 基体的. 在相同填充比例下, PP/YBCC 复合材料的屈服强度高于 PP/CMCC 复合材料, 并在填充比 3wt% 时达到最大值, 比 PP 提高了约 11.1%. 当 YBCC 的填充比例小于 3wt% 时, YBCC 由于表面活性高、含有天然有机物等, 与 PP 的界面粘接强度高, 能提高 PP/YBCC 复合材料的屈服强度^[12-14]; 当 YBCC 的填充比例高于 3wt% 时, YBCC 颗粒由于表面活性高, 极易团聚, 导致 PP/YBCC 复合材料的屈服强度下降^[24]. 由于 CMCC 与 PP 基体的相容性劣于 YBCC, 当 CMCC 的填充比例为 1wt% 时, PP/CMCC 复合材料的屈服强度即达到最大值. 随着 YBCC 和 CMCC 填充比例的提高, PP/YBCC 复合

材料的拉伸强度从 37.9 MPa 缓慢降至 32.2 MPa, 断裂伸长率逐渐降低, 而 PP/CMCC 复合材料的拉伸强度降低至约为 PP 的 40%, 断裂伸长率迅速降低, 这种差异也是由 YBCC 和 CMCC 与 PP 基体的相容性不同引起的. YBCC 与 PP 基体亲和性良好, 因而 PP/YBCC 复合材料的拉伸强度降低缓慢, 其拉伸强度和断裂伸长率降低幅度都小于 PP/CMCC 复合材料^[24]. 随着 YBCC、CMCC 填充比例的提高, PP/YBCC 复合材料杨氏模量不断升高, PP/CMCC 复合材料杨氏模量先升高后降低, 在 5wt% 时达到最大值, 这种差异也是由 YBCC 和 CMCC 与 PP 基体的相容性不同引起的.

由图 5 可知 YBCC 对 PP/YBCC 复合材料具有增强的效果. 填充材料在基体中的分散性对复合材料力学性能影响明显. 影响 CaCO_3 在塑料基体中分散效果的因素主要有 CaCO_3 间的团聚力、 CaCO_3 与塑料基体的浸润性、颗粒在分散过程中所受的力及其类型、通过熔体传递给 CaCO_3 的分散能量密度等^[24]. 图 6 是 YBCC 在聚丙烯基体中的分散情况, 从图 6 中可以看出 YBCC 在聚丙烯基体中分散均匀. 这主要是因为在在本试验所制备的 YBCC 中含有约 2.04wt% 的天然有机物(图 4), 这些有机物均匀分布镶嵌于片状文石板片之间, 并与文石板片紧密结合^[11-14]. 虽然无机改性碳酸钙对 PP 复合材料也有

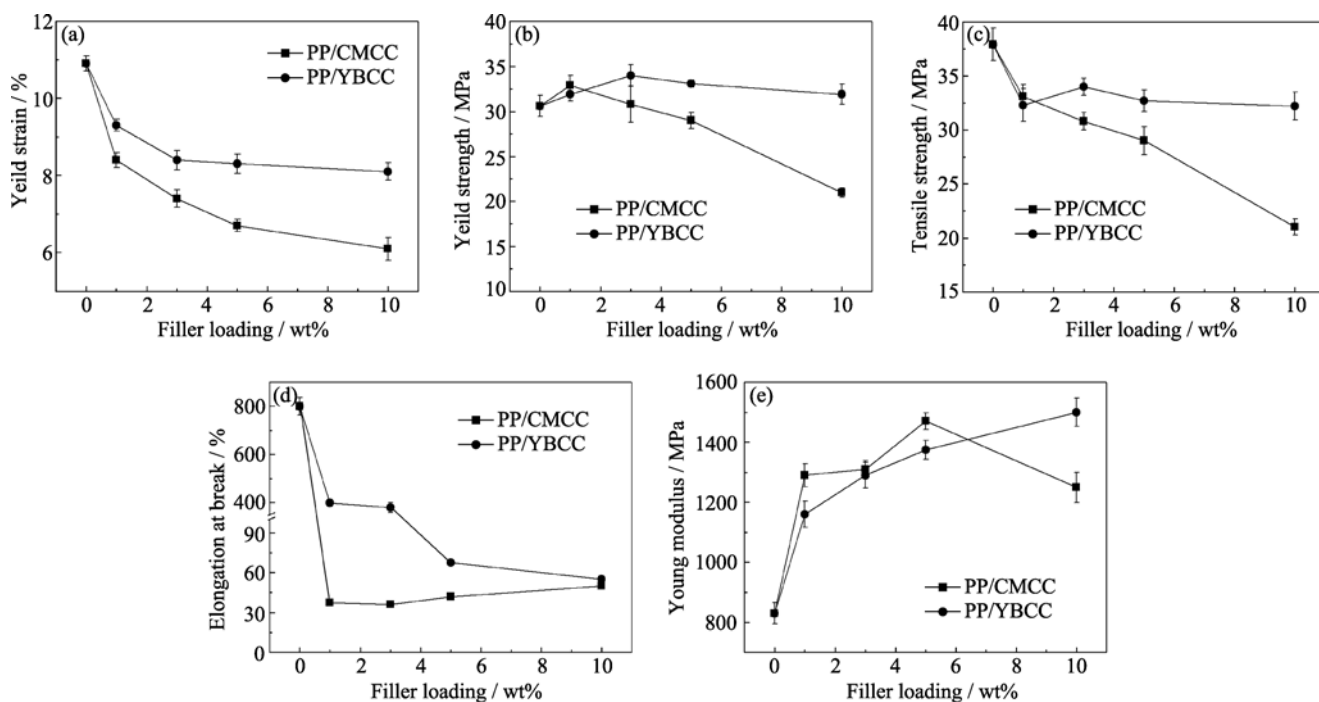


图 5 PP/YBCC 和 PP/CMCC 的(a)屈服应变, (b)屈服强度, (c)拉伸强度, (d)断裂伸长率, (e)杨氏模量随填充比例的变化
Fig. 5 (a) Yield strain, (b) yield strength, (c) tensile strength, (d) elongation at break and (e) Young's modulus of PP/YBCC and PP/CMCC composites as function of filler loading

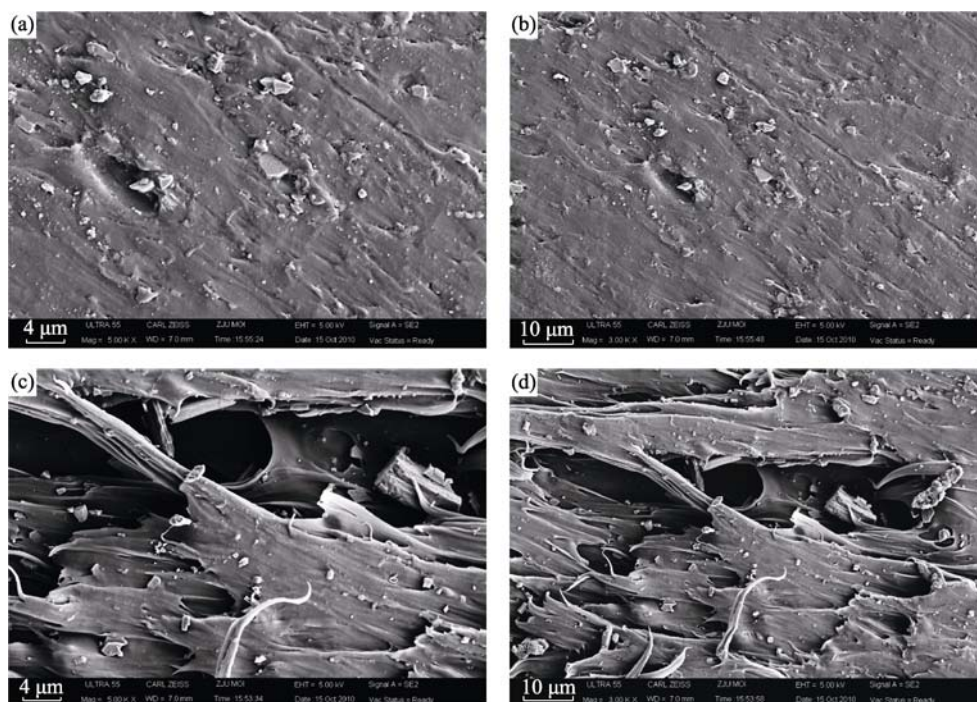


图6 YBCC在基体中的分散SEM照片

Fig. 6 Distribution of YBCC (5%) in the PP matrix
(a) and (b) with normal state; (c) and (d) with tensional state

一定的增强效果,但改性剂只部分覆盖于碳酸钙粉末表面,不会改变碳酸钙颗粒内部结构^[1,3,25],而YBCC中天然有机物均匀分布镶嵌于片状碳酸钙之间^[12-14],这使得YBCC具有天然的亲油疏水性,因而在聚丙烯基体中分散性较好,对PP复合材料增强效果优于无机改性碳酸钙。

2.3 YBCC对PP/YBCC复合材料结晶形态和熔融行为的影响

PP和PP/YBCC复合材料的偏光显微镜(PLM)照片见图7。图7(a)显示PP的偏光显微照片主要为具有明显黑十字消光图案的 α -球晶。图7(b)、(c)、(d)和(e)表明随着YBCC填充比例的提高,PP/YBCC

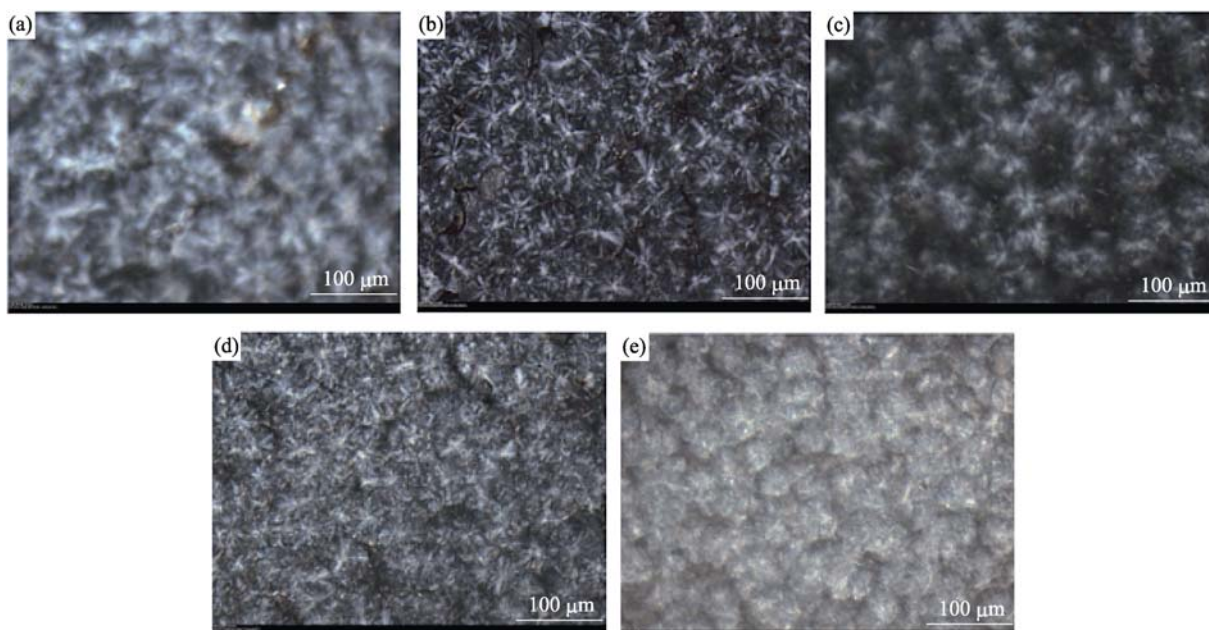


图7 PP及PP/YBCC复合材料偏光显微镜照片

Fig. 7 Polarized light microscope pictures of PP and PP/YBCC composites
(120°C) (a)PP; (b)PP+1wt% YBCC; (c)PP+3wt% YBCC; (d)PP+5wt% YBCC; (e)PP+10wt% YBCC

复合材料的黑十字消光图案变得越来越不明显, α -球晶数量降低, 可见 YBCC 具有促进 PP 异相成核的作用。

较 PP 而言, YBCC 的加入使 PP/YBCC 复合材料的结晶峰位置向高温方向移动, 峰形越来越尖窄, 而熔融峰的位置向低温方向移动(图 8)。图 8(b)表明当 YBCC 填充比例为 1wt% 时, 在 148℃ 左右出现了一个小峰, 这可能是 YBCC 诱发产生的聚丙烯 β 晶型^[26]。当 YBCC 填充比例超过 1wt% 时, 由于结晶速率太快, 结晶中心来不及完善, 或者聚丙烯分子来不及调整手性以满足构成 β 晶的手性要求而产生了缺陷, 降低了 β 晶在 C 轴方向的有序性, 使 α 晶型含量增加。而在 YBCC 填充比例为 3wt%、5wt%、10wt% 时, 没有明显地产生 β 晶^[27-28]。在高填充比例情况下, PP/YBCC 复合材料仍然主要为 α 晶型。 β 晶型的出现可以提高 PP/YBCC 复合材料力学性能^[27]。在填料填充比例相同时, 将 PP 的部分 α 晶型转变成 β 晶型可以提高 PP 的断裂伸长率、冲击强度和热变形温度, 且拉伸强度基本保持不变^[27-28]。

随着 YBCC 填充比例的提高, PP/YBCC 复合材料熔融温度变化幅度较小(图 9(a))。当 YBCC 填充比例小于 5wt% 时, PP/YBCC 复合材料熔融温度有升高的趋势, 但是当添加量高于 5wt% 的时候, PP/YBCC 复合材料熔融温度有降低的趋势。随着 YBCC 填充比例的提高, PP/YBCC 复合材料结晶温度缓慢升高, 但升高的幅度不大。从图 9 (a)可见 YBCC 的填充对 PP/YBCC 复合材料结晶温度和熔融温度影响较小。

与 PP 相比, 随着 YBCC 填充比例的提高, PP/YBCC 复合材料结晶度升高(图 9(b)), 当填充量为 10wt% 时, 结晶度达到最高 62%。可见 YBCC 能提高 PP 复合材料的结晶度, 但提高幅度不大。从图 9 可见 YBCC 对 PP/YBCC 复合材料的结晶度与熔点影响较小。

3 结论

YBCC 对 PP/YBCC 具有增强作用, 当 YBCC 填

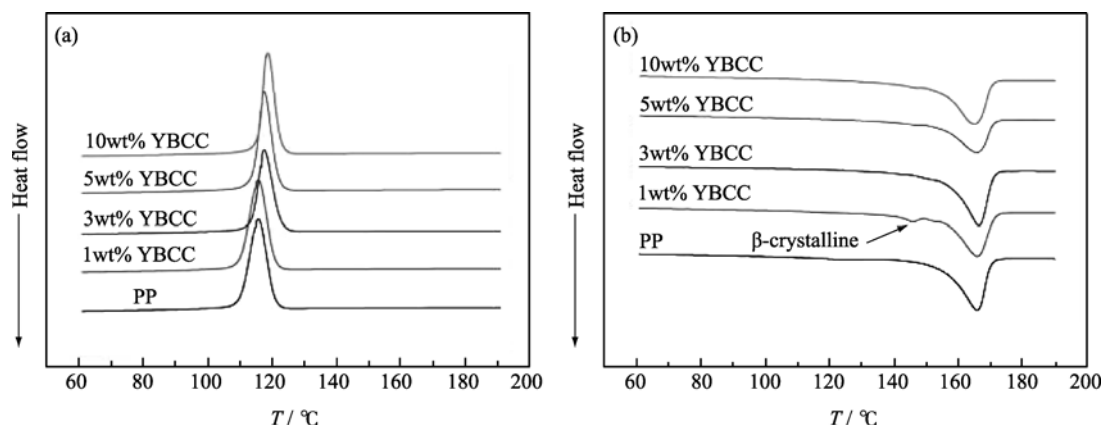


图 8 PP/YBCC 复合材料 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of PP/YBCC composites at cooling (a) and heating (b) rates of 10 °C/min

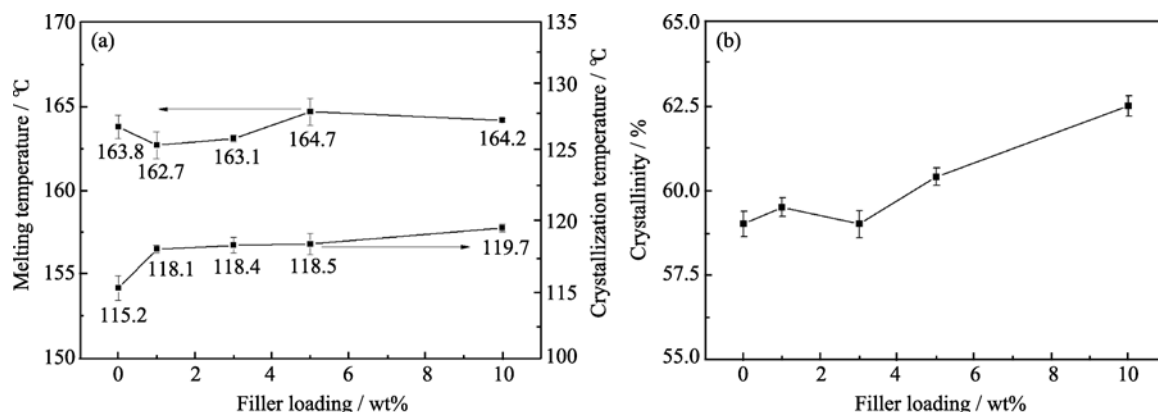


图 9 PP/YBCC 复合材料结晶温度、熔融温度(a)和结晶度(b)

Fig. 9 Crystallization temperature, melting temperature comparison (a) and crystallinity (b) of PP/YBCC composites

致比例为 3wt%时, PP/YBCC 复合材料的屈服强度达最大, 比 PP 高 11.1%。YBCC 对 PP 具有异相成核作用, 对 PP 结晶度与熔点影响较小, 可诱导 PP 形成 β -晶, 提高 PP/YBCC 复合材料结晶度。资源化利用贻贝壳生产生物填料可解决贻贝壳环境污染问题; 用 YBCC 填充聚丙烯可降低材料成本, 具有实际应用价值。

致谢: 本研究得到了余姚市科恒塑料测试有限公司的大力支持。

参考文献:

- [1] 高长云, 齐 军. 聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料性能的研究. 橡塑技术与装备, 2010, **36(12)**: 1-5.
- [2] 周淑芬, 杨 其, 朱 红, 等. 填料对 PP 结晶行为的影响. 塑料科技, 2008, **21(3)**: 46-50.
- [3] 周红波, 王 冬, 王正有. 纳米碳酸钙改性弹性体/聚丙烯的研究进展. 四川化工, 2011, **14(1)**: 18-20.
- [4] Chan C M, Wu J, Li J X, *et al.* Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 2002, **43(10)**: 2981-2992.
- [5] Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, *et al.* Crystallization and impact energy of polypropylene/ CaCO_3 nanocomposites with nonionic modifier. *Polymer*, 2004, **45(17)**: 5985-5994.
- [6] Liang J Z. Evaluation of dispersion of nano- CaCO_3 particles in polypropylene matrix based on fractal method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, **38(6)**: 1502-1506.
- [7] Lin Y, Chen H, Chan C M, *et al.* The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 2010, **51(14)**: 3277-3284.
- [8] Jipa S, Zaharescu T, Supaphol P. Thermal stability of isotactic polypropylene modified with calcium carbonate nanoparticles. *Polymer Bulletin*, 2010, **64(8)**: 783-790.
- [9] Huang H, Han B, Wang L, *et al.* Crystallization kinetics of polypropylene composites filled with nano calcium carbonate modified with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119(3)**: 1516-1527.
- [10] Etelaaho P, Haveri S, Jarvela P. Comparison of the morphology and mechanical properties of unmodified and surface-modified nanosized calcium carbonate in a polypropylene matrix. *Polymer Composites*, 2011, **32(3)**: 464-471.
- [11] Jackson A P, Vincent J, Turner R M. The mechanical design of nacre. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 1988, **234(1277)**: 415-440.
- [12] Katti K S, Katti D R. Why is nacre so tough and strong. *Materials Science and Engineering C*, 2006, **26(8)**: 1317-1324.
- [13] Barthelat F, Li C M, Comi C, *et al.* Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance. *Journal of Materials Research*, 2006, **21(8)**: 1977-1986.
- [14] Chen P Y, Lin A, Lin Y S, *et al.* Structure and mechanical properties of selected biological materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, **1(3)**: 208-226.
- [15] 黄玉松, 郑 威, 辛培训, 等. 贝壳珍珠层结构仿生复合材料研究. 工程塑料应用, 2008, **36(10)**: 21-25.
- [16] Jacob D E, Soldati A L, Wirth R, *et al.* Nanostructure, composition and mechanisms of bivalve shell growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72(22)**: 5401-5415.
- [17] 陈 忱, 赵 杰, 梁 艳, 等. 鲍鱼壳的结构和力学性能. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2009, **23(14)**: 457-459.
- [18] WU Xiao-Jing, YANG Da-Yu, LI Fang-Hua. Microstructure of Pearls and Pearl Shells. *Journal of Inorganic Materials*, 1990, **5(3)**: 272-277.
- [19] 夏静芬, 钱国英, 陈 亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究. 光谱实验室, 2010, **27(2)**: 524-528.
- [20] 陶 靖, 徐怡庄, 翁诗甫, 等. 珍珠和贝壳珍珠层的傅里叶变换红外光谱研究. 光谱学与光谱分析, 1998, **18(3)**: 307-310.
- [21] Balmain J, Hannoyer B, Lopez E. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (nacre) from the shell of the mollusc *Pinctada maxima*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, **48(5)**: 749-754.
- [22] Engin B, Demirtas H, Eken M. Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 2006, **75(2)**: 268-277.
- [23] Ren F, Wan X, Liu P, *et al.* Microstructure and infra-red spectra analysis of mussel shell. *Journal of Henan University of Science & Technology (Natural Science)*, 2007, **28(1)**: 1-5.
- [24] 王 旭, 黄 锐, 金春洪, 等. PP/弹性体/纳米 CaCO_3 复合材料的研究. 中国塑料, 2000, **14(6)**: 34-38.
- [25] YANG Jin-Xin, WEN Xiu-Fang, PI Pi-Hui, *et al.* Study on morphology and hydrophobicity of $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ composite surface coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(1)**: 91-96.
- [26] Meng M R, Dou Q. Effect of filler treatment on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 2009, **48(2)**: 213-225.
- [27] Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, *et al.* Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. *European Polymer Journal*, 2004, **40(4)**: 679-684.
- [28] 许林利, 许 凯, 朱林华, 等. 分子量对 β -PP/纳米 CaCO_3 复合物冲击强度的影响. 高分子材料科学与工程, 2010, **26(1)**: 58-61.