

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20160511.006

# 干混工艺对 PVC 搪塑制品中纳米颗粒分布和性能的影响

赵亚如<sup>1</sup>, 高琳琳<sup>1</sup>, 陈娟<sup>1</sup>, 姚卫国<sup>2</sup>, 贾玉玺<sup>\*1</sup>

(1. 山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 吉林科尔物流涂装设备有限公司技术中心, 长春 130041)

**摘要:** 通过增加室温混合阶段并优化关键工艺参数的方式改进了聚氯乙烯(PVC)搪塑粉料的传统混料工艺, 针对粒径 60~80 nm 的活性  $\text{CaCO}_3$  和粒径 100~120 nm 的金红石型钛白粉等纳米颗粒, 对比研究了新混料工艺和传统混料工艺对无机纳米颗粒均匀分散的影响, 并定量分析了在室温混合阶段的不同工艺参数下 PVC 搪塑粉料的流动性和搪塑制品的力学性能及热稳定性。结果表明: 优化后的干混工艺不仅有效提高了搪塑表皮中纳米颗粒分散均匀性和搪塑粉料的流动性, 而且明显改善了搪塑表皮的断裂伸长率、热稳定性和耐热挥发损失性。

**关键词:** 搪塑粉料; 干混工艺; 纳米颗粒; 均匀分散; 断裂伸长率; 热稳定性

中图分类号: TB332; TB303 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2017)03-0515-07

## Effect of mixing process on nanoparticle dispersibility and property of PVC slush molded skins

ZHAO Yaru<sup>1</sup>, GAO Linlin<sup>1</sup>, CHEN Juan<sup>1</sup>, YAO Weiguo<sup>2</sup>, JIA Yuxi<sup>\*1</sup>

(1. Key Laboratory for Liquid-solid Structural Evolution &amp; Processing of Materials

(Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Technical Center, Jilin Kore Technology Co. LTD., Changchun 130041, China

**Abstract:** The traditional mixing process of polyvinyl chloride (PVC) slush molding powder was improved by adding mixing phase at room temperature and optimizing the key processing parameters of the new phase. Different influences on the homodisperse of inorganic nanoparticles between the new process and the traditional process were compared using active  $\text{CaCO}_3$  with particle sizes of 60—80 nm and rutile titanium dioxide with particle sizes of 100—120 nm as raw materials. Besides, the effects of different process parameters of mixing at room temperature on material properties such as the fluidity of slush molding powder, mechanical property and thermostability of slush molded skins were analyzed quantitatively. The results show that the optimized mixing process can enhance the uniform dispersibility of nanoparticles in PVC slush molded skins and the fluidity of PVC slush molding powder, and it can improve the elongation at break, thermostability and resistance of hot air loss of PVC slush molded skins.

**Keywords:** slush molding powder; dry mixing process; nanoparticles; homodisperse; elongation at break; thermostability

聚氯乙烯(PVC)粉末搪塑仪表板以其尺寸稳定、表皮纹理清晰、安全无毒、手感更接近天然皮革等优点倍受汽车内饰行业的青睐<sup>[1-2]</sup>。我国自 20 世

纪 90 年代中期逐渐从国外引进大型搪塑生产线, 至今搪塑生产装备和原料主要依赖进口, 限制了搪塑成型工艺在国内的推广应用, 因此研发 PVC 搪塑粉

收稿日期: 2016-03-11; 录用日期: 2016-04-19; 网络出版时间: 2016-05-11 08:45

网络出版地址: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160511.0845.008.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160511.0845.008.html)

基金项目: 国家 973 计划(2012CB821505); 山东省自然科学基金(ZR2015QZ05); 吉林省科技发展计划(20150301002GX)

通讯作者: 贾玉玺, 博士后, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料多尺度建模与表征 E-mail: jia\_yuxi@sdu.edu.cn

引用格式: 赵亚如, 高琳琳, 陈娟, 等. 干混工艺对 PVC 搪塑制品中纳米颗粒分布和性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 515-521.

ZHAO Y R, GAO L L, CHEN J, et al. Effect of mixing process on nanoparticle dispersibility and property of PVC slush molded skins[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 515-521 (in Chinese).

料具有巨大的社会经济效益。

通常,PVC 搪塑粉料的制备主要有液氮研磨和干混两种方式,其中液氮研磨法所得粉料的粒径和分散度可以得到较好的控制,但工序较多,能耗和成本较高。干混法通过在混合器中掺混不同组分制得干混料,较液氮研磨法工序简单,成本低。相关研究者<sup>[3-5]</sup>在优化干混工艺和提高无机颗粒的分布均匀性方面做了大量工作,基本形成了 PVC 搪塑粉料的三步混料法,即热混-冷却-冷混。

随着纳米材料制备技术的日益成熟,无机纳米颗粒改性的高分子材料得到越来越广泛的应用<sup>[6]</sup>。在 PVC 搪塑粉料中主要添加碳酸钙、钛白粉等无机纳米颗粒,用量虽少,但是对搪塑粉料流动性以及搪塑制品力学性能、热稳定性等起到重要影响<sup>[7-10]</sup>。然而无机纳米颗粒表面极性大,易团聚,且与大部分聚合物相容性差,因此与聚合物共混时很难分散均匀。目前,关于高分子材料中纳米颗粒分散均匀性的研究在很多文献中有所涉及,包括高能球磨法、磁力搅拌法和超声分散法。例如,Yousefi 等<sup>[11]</sup>认为通过优化混料工艺并辅以超声波技术可提高纳米 TiO<sub>2</sub> 在粉料中的分散度。但是磁力搅拌法和超声分散法主要适用于粘稠度较小的液体或者固液混合物,而高能球磨法会严重破坏 PVC 树脂颗粒的多孔结构,因此均不适用于 PVC 搪塑粉料中无机纳米颗粒的分散。虽然也有文献采用偶联剂法、溶胶-凝胶法、异质絮凝法等表面改性技术<sup>[12]</sup>降低纳米颗粒的表面能,以提高纳米颗粒与基体相的亲和力,但仅通过该技术仍不能有效解决干混过程中纳米颗粒的团聚问题。

传统的三步混料法主要考虑了搪塑粉料中各有机组分的分散均匀性,却不能满足有效分散无机纳米颗粒的要求;另外若不加限制地采用高转速、长时间、多方位的混料方法,PVC 树脂颗粒在长时间的高速剪切和碰撞作用下将导致表面孔隙弥合,无法充分吸收液态增塑剂,导致搪塑粉料流动性和搪塑制品性能的下降。

本文以保证 PVC 搪塑粉料流动性为前提,比较研究干混工艺过程及其关键参数对 PVC 搪塑制品中无机纳米颗粒分布和力学性能、热稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

S-70 型 PVC 树脂 80 wt% (台塑工业有限公

司)、PVC 糊树脂 10 wt% (天津渤海化工有限公司)、液态钙锌稳定剂 4 wt% (东莞市宝善环保材料有限公司)、偏苯三酸三辛酯 85 wt% (山东蓝帆化工有限公司)、活性 CaCO<sub>3</sub> 4 份 (福建鸿丰纳米科技有限公司, 60~80 nm)、金红石型钛白粉 3 wt% (上海亮江钛白化工制品有限公司, R216, 120~150 nm)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 PVC 搪塑粉料的传统干混方法

如图 1 所示,PVC 搪塑粉料的传统干混工艺分为三个阶段:热混、冷却、冷混。具体地,开启电加热,粉料从室温升至 120℃,期间当温度达到 110℃ 时,保温 10 min,该过程为热混阶段;将上述粉料迅速冷却至 35℃ 以下,随后加入 PVC 糊树脂置于 SHR-2A 型高混机(张家港市永利机械有限公司)中进行搅拌,控制温度在 40℃ 以内,该过程即为冷却和冷混,最后经过筛处理得到 PVC 搪塑粉料。

#### 1.2.2 干混工艺的改进方法

采用上述传统工艺所得搪塑制品中无机纳米颗粒团聚严重,制品性能差且不稳定。故本文在传统工艺的基础上增设室温混合阶段,即在室温条件下增加干混时间以提高纳米颗粒分散度。按照室温混合阶段的混料工艺参数的不同,将所得搪塑粉料分别编号,如表 1 所列。

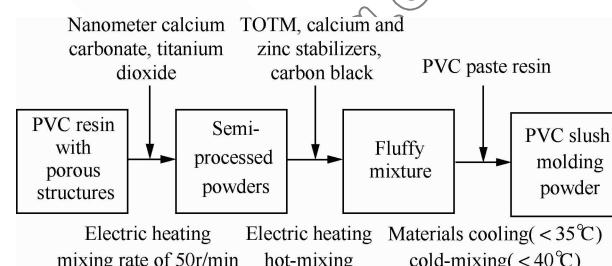


图 1 聚氯乙烯(PVC)搪塑粉料的传统干混工艺

Fig. 1 Traditional dry mixing process of PVC slush molding powder

#### 1.2.3 搪塑粉料安息角的测定

参照 GB/T 6609.24—2004<sup>[13]</sup> 的测试方法,采用 JL-A3 型粉体特性测试仪(北京恒奥德科技有限公司),测定搪塑粉料的安息角。

#### 1.2.4 搪塑表皮微观形貌的表征

采用 SU-70 型场发射扫描电镜(日本日立),观察 PVC 搪塑表皮截面中无机纳米颗粒分布状态,直观判定干混工艺对 PVC 搪塑制品中无机纳米颗粒分散的影响。

#### 1.2.5 搪塑表皮力学性能的测试

参照 GB/T 1040.3—2006<sup>[14]</sup> 的测试方法,首先

表 1 制备 PVC 搪塑粉料的不同干混工艺

Table 1 Different mixing processes to prepare PVC slush molding powders

Type	Mixing parameter	Type	Mixing parameter
0#	Traditional mixing process	C1	40~50 r/min, cold-mixing of 5 min
A1	20~30 r/min, cold-mixing of 20 min	C2	40~50 r/min, cold-mixing of 10 min
A2	20~30 r/min, cold-mixing of 30 min	C3	40~50 r/min, cold-mixing of 15 min
A3	20~30 r/min, cold-mixing of 40 min	C4	40~50 r/min, cold-mixing of 20 min
A4	20~30 r/min, cold-mixing of 50 min	C5	40~50 r/min, cold-mixing of 30 min
B1	30~40 r/min, cold-mixing of 10 min	C6	40~50 r/min, cold-mixing of 40 min
B2	30~40 r/min, cold-mixing of 20 min	D1	50~60 r/min, cold-mixing of 5 min
B3	30~40 r/min, cold-mixing of 30 min	D2	50~60 r/min, cold-mixing of 10 min
B4	30~40 r/min, cold-mixing of 40 min	D3	50~60 r/min, cold-mixing of 15 min

采用 CP-25 型冲片机和 5 型模切刀裁切拉伸试样,然后采用 CMT4204 型万能材料试验机(深圳新三思有限公司),以 100 mm/min 的拉伸速度对 PVC 搪塑表皮进行拉伸试验。

### 1.2.6 搪塑表皮热稳定性的测试

首先采用 Q50 型热失重分析仪(美国铂金埃尔默公司),测试不同干混工艺的 PVC 搪塑表皮在氮气气氛下的动态热稳定性,升温速率为 5°C/min,测试温度范围为 20~300°C,在此温度范围内记录样品质量随温度的变化规律。然后利用热重-红外联用分析仪(TA Q600 热重分析仪和 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪),氮气流量为 50 mL/min,升温速率为 5°C/min,测试温度范围为 30~400°C,记录搪塑试样热失重成分的强度随时间的变化曲线。

### 1.2.7 搪塑表皮耐热挥发损失性的测试

参照 GB/T 3830—1994<sup>[5]</sup>的测试方法,采用 FX101-0 型烘箱(上海树立仪器仪表有限公司),测定搪塑表皮的热挥发损失率。将尺寸为 50 mm×50 mm×1.2 mm 的试样放入 100°C 的恒温烘箱中,每间隔 2、4、6、8 小时分别取出一组试样,随后放入干燥器中冷却至室温,用无水乙醇清洗试样表面,再逐片称重,准确至 0.000 1 g。挥发损失率按下式计算: $n=(M_0-M)/M_0 \times 100\%$ ,式中 n 为挥发损失率(%); $M_0$  为试样加热前的质量(g); $M$  为试样加热后的质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干混工艺对搪塑粉料流动性的影响

通常,安息角越小,则粉料流动性越好。表 2 为干混工艺对 PVC 搪塑粉料流动性的影响。可知,较传统干混工艺来说,增加室温混合阶段可不同程度地改善粉料的流动性。如实验组 A1、B1、C1、D1 和

A2、A3、B1、B2 所示,混料时间过短或高混机转速过低均不能有效提高粉料流动性。然而,若混料时间过长,如实验组 A4、B4、C5,或转速过高,如 D3,反而会使粉料流动性下降甚至失去流动性。同时,PVC 树脂对增塑剂的吸收效果与粉料流动性具有对应关系:当 PVC 树脂对增塑剂吸收充分时,粉料流动性好;反之,流动性急剧变差甚至失去流动性。这主要是因为在 PVC 树脂充分吸收增塑剂时,树脂表面保持干燥,进而使粉料流动性得以提高,反之,粉料会发粘结块,直接导致粉料流动性的下降。综合分析表 2 可知,采用 C3 干混工艺制备的搪塑粉料的安息角最小,粉料的流动性也最好。

表 2 干混工艺对 PVC 搪塑粉料流动性的影响

Table 2 Effects of mixing process on the fluidity of PVC slush molding powder

Type	Plasticizer absorption	Angle of repose/(°)
0#	Sifting well, good absorptivity	33.28
A1	Sifting well, good absorptivity	33.25
A2	Sifting well, good absorptivity	33.14
A3	Agglomerated seriously, bad absorptivity	33.86
A4	Into a paste unable to sift	∞(No flow)
B1	Sifting well, good absorptivity	33.32
B2	Sifting well, good absorptivity	32.65
B3	Serious agglomeration, bad absorptivity	32.35
B4	Into a paste unable to sift	∞(No flow)
C1	Sifting well, good absorptivity	32.87
C2	Sifting well, good absorptivity	32.54
C3	Sifting well, good absorptivity	32.17
C4	Sifting well, good absorptivity	32.47
C5	Little waste, good absorptivity	33.93
C6	Waste amounts to 30%, bad absorptivity	∞(No flow)
D1	Sifting well, good absorptivity	33.18
D2	Little waste, good absorptivity	32.74
D3	Waste amounts to 30%, bad absorptivity	∞(No flow)

## 2.2 干混工艺对搪塑制品中纳米颗粒分布的影响

表3为所有实验组制品中纳米颗粒的分布情况。分别比较A1~A4、B1~B4、C1~C6、D1~D3四个实验组可知:当高混机转速一定时,若不断增加混料时间,纳米颗粒分布均匀性较传统混料工艺表现出先改善而后团聚更加严重的现象。同样地,分别比较A1、B2、C4三个实验组可知:当混料时间一

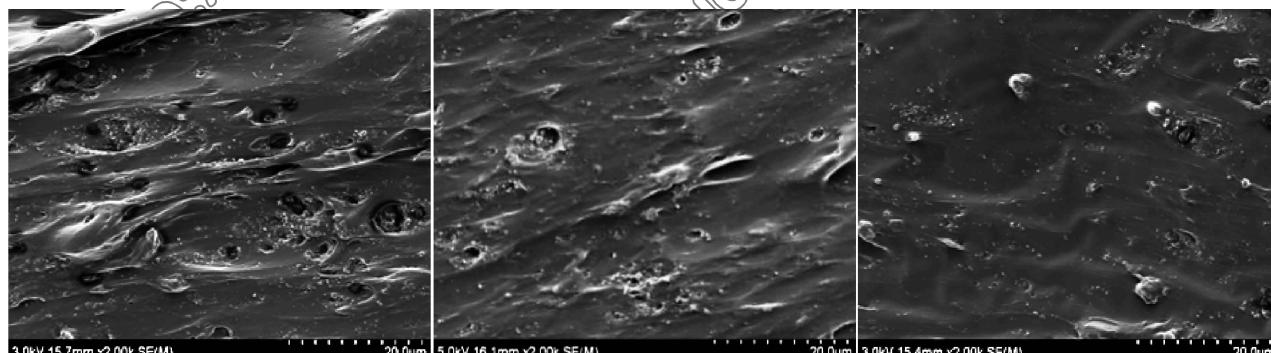
定时,若不断增加高混机转速,纳米颗粒分布均匀性也表现出先改善后更加团聚的现象,纳米颗粒的分散度为B2>A1>0#>C4。

具体来说,0#试样中纳米颗粒团聚严重;A组粉料中A2分布最均匀;B组粉料中B2、B3纳米颗粒分散较均匀;C3是C实验组中纳米颗粒分布最均匀的;D组粉料中D2为最优实验组。

表3 不同干混工艺中搪塑表皮中无机纳米颗粒的均匀分散

Table 3 Dispersibility of nanoparticles of slush molded skins with different mixing processes

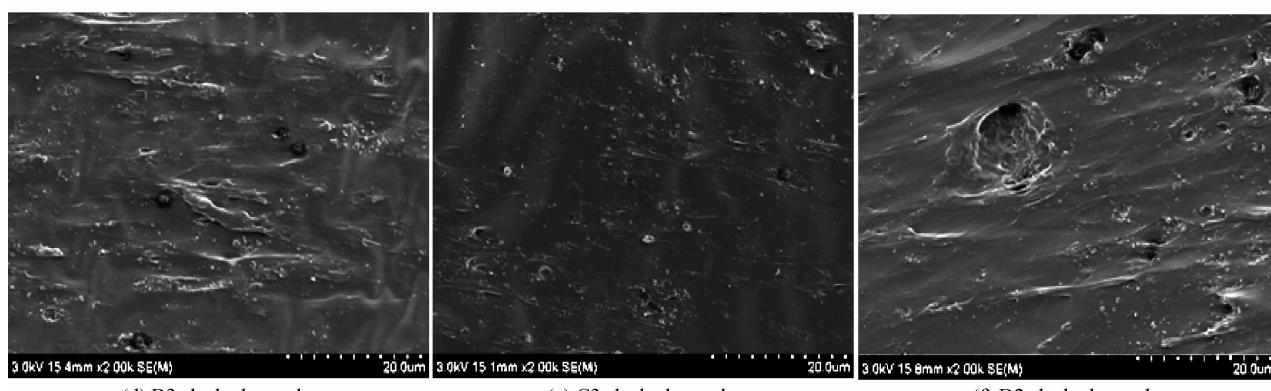
Type	Dispersibility of nanoparticles	Type	Dispersibility of nanoparticles
0#	Agglomerated seriously	C1	Almost the same as 0#
A1	Better than 0# but still agminated	C2	Almost the same as A2 and B2
A2	Better than A1 but still agminated	C3	Distributed uniformly
A3	Worse than A2, agminated	C4	Worse than 0#, C1, C2 and C3
A4	Worse than A3, agminated badly	C5	Worse than 0#, agminated badly
B1	Better than 0# but still agminated	C6	obviously rich and barren areas
B2	Better than B1, better dispersibility	D1	Almost the same as 0#
B3	Almost the same as B2	D2	Better than 0# but still agminated
B4	Worse than 0#, agminated badly	D3	obviously rich and barren areas



(a) 0# slushed sample

(b) A2 slushed sample

(c) B2 slushed sample



(d) B3 slushed sample

(e) C3 slushed sample

(f) D2 slushed sample

图2 干混工艺对搪塑表皮中纳米粒子分散性的影响

Fig. 2 Effects of mixing process on the dispersibility of nanoparticles of slush molded skins

图2为0#、A2、B2、B3、C3、D2搪塑制品截面的SEM照片。由图2(a)可见传统干混工艺所得制品(0#)中粒子团聚严重;增加室温混合阶段的A2、

B2、C3和D2较0#来看,纳米颗粒分散程度有不同程度的改善,其中由图2(b)、2(c)可知,A2、B2试样中的无机纳米颗粒较均匀地分布于PVC基体中,但

仍存在明显的纳米颗粒富集现象, 图 2(f)中 D2 由于混料时间较短, 粒子分散程度较 0# 并没有显著改善; 实验组 C3 对应的干混工艺为保持高混机转速 40~50 r/min, 室温混料时间为 15 min, 可实现纳米颗粒在基体中的均匀分布, 如图 2(e)所示。

从 PVC 树脂的特殊结构出发, 可解释上述实验现象。混料时间过短或高混机转速过低则达不到粉料均匀分散的目的; 混料时间过长或高混机转速过高, 就会破坏悬浮聚合 PVC 树脂颗粒的表面多孔结构, 部分增塑剂会粘附在 PVC 表面无法进入孔隙内部, 从而造成纳米颗粒在液态增塑剂的粘连作用下局部富集, 进而导致搪塑粉料流动性和纳米颗粒分布均匀性的下降<sup>[16]</sup>。

### 2.3 干混工艺对搪塑制品力学性能的影响

各种干混工艺参数下 PVC 搪塑表皮艺的拉伸强度和断裂伸长率如图 3 所示。由图 3(a)可知, 搪塑制品的平均拉伸强度在 10 MPa 左右, 恰当的高混机转速和混料时间可提高搪塑试样的拉伸强度, 但对制品的增强作用不明显。由拉伸强度的误差值可知, A2、B2、C3 和 C4 试样拉伸强度的误差值较小且 C3 误差最小, 说明采用 C3 所对应的干混工艺制造的搪塑试样的强度稳定性最好。由图 3(b)可知, 试样断裂伸长率在 270%~330% 范围内波动, 与干混工艺对搪塑制品拉伸强度的影响相比, C3 所对应的干混工艺能够显著提高制品的断裂伸长率, 搪塑试样的断裂伸长率可提高 50% 左右。上述实验结果可解释如下: 在无机纳米颗粒填充的 PVC 搪塑制品中, 由于纳米颗粒添加量很少(3.6%), 因而增强效果不明显, 但是无机纳米颗粒分散均匀性的提高能改善搪塑制品的拉伸强度稳定性; 另外, 基体与纳米颗粒的吸附作用较弱, 远不如 PVC 分子间的作用力强, 使试样拉伸时产生空隙现象<sup>[17]</sup>, 基体和纳米颗粒的界面部分脱粘而产生脱开孔隙, 这些孔隙能够吸收更多能量进而使裂纹钝化, 阻碍裂纹扩展成破坏性裂缝, 从而使制品的断裂伸长率显著提高。

### 2.4 干混工艺对搪塑制品热稳定性的影响

图 4 为 0# 和 C3 搪塑表皮的热失重曲线。在 100~250℃ 范围内, 0# 试样的质量随着温度的升高显著减少, 热降解速率快, 而 C3 试样在此温度范围内基本没有热损失, 质量稳定性好。

然后采用热重-红外联用设备检测热失重成分的强度, PVC 搪塑试样在升温过程中热挥发成分的

强度与时间的关系曲线如图 5 所示。在整个实验过程中, 0# 试样的挥发强度高于 C3 试样的挥发强度, 尤其当实验时间为 58 min 左右时, 0# 试样挥发强度为  $16 \times 10^{-3}$ , 而 C3 试样则为  $13 \times 10^{-3}$ 。

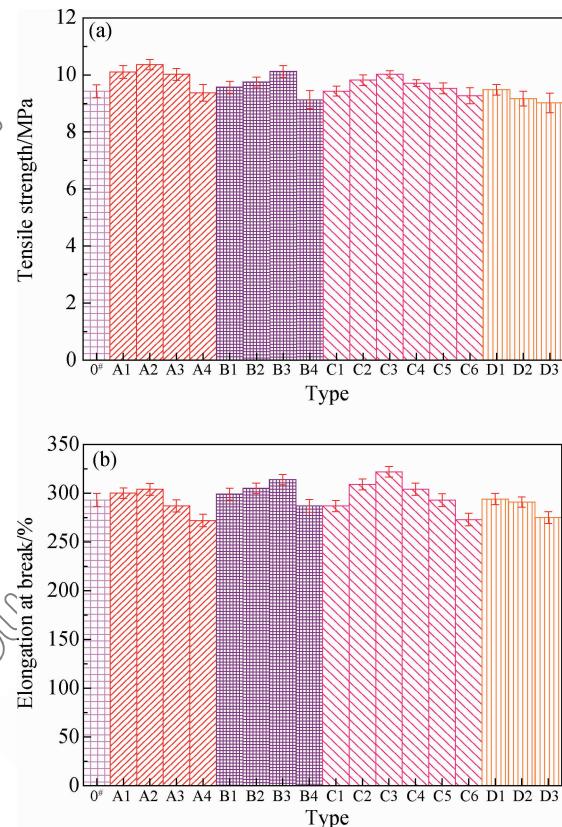


图 3 干混工艺对 PVC 搪塑表皮力学性能的影响

Fig. 3 Effects of mixing process on mechanical properties of PVC slush molded skins

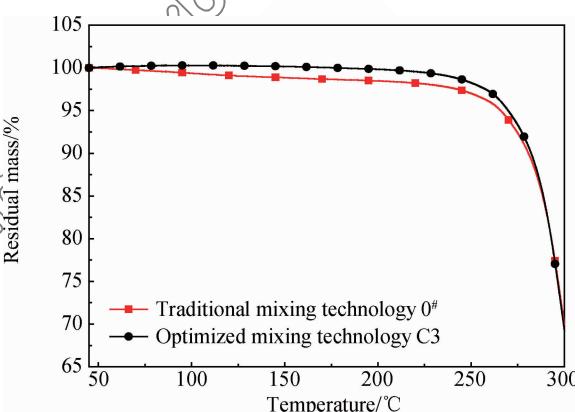


图 4 PVC 搪塑表皮剩余质量与加热温度的关系

Fig. 4 Relation between residual mass and heating temperature of PVC slush molded skins

上述实验结果可从以下两个方面解释:(1) 纳米颗粒表面具有不饱和键, 易与具有强极性的偏苯三酸三辛酯结合, 优化的干混工艺显著提高了制品中

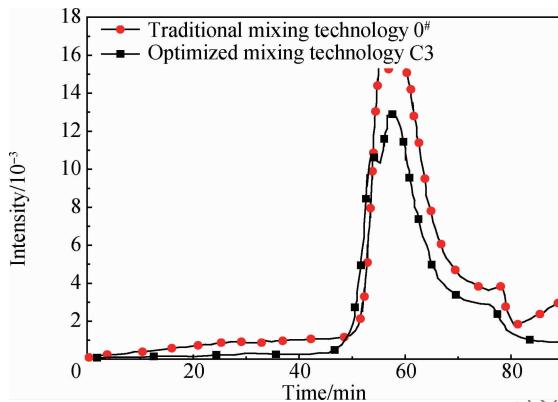


图 5 PVC 搪塑表皮热挥发组分强度与时间的关系  
Fig. 5 Relation between volatile intensity and heating time of PVC slush molded skins

纳米颗粒的分布均匀性,能够更好地发挥其抑制偏苯三酸三辛酯迁出的作用;②无机粒子均匀分布在树脂基体中,偏苯三酸三辛酯的迁出要绕过纳米颗粒,增加了迁出路程,起到延缓其迁出的作用<sup>[18]</sup>。

## 2.5 干混工艺对搪塑制品热挥发损失率的影响

图 6 为搪塑试样在 100℃ 的恒温环境下不同时间段的热挥发损失率曲线。可知,C3 试样的热挥发损失率均低于 0# 试样的,该结果也与 2.4 中制品热稳定性的分析结果一致。李树材<sup>[19]</sup>认为无机纳米颗粒能提高 PVC 抗增塑剂迁移的性能;Yang 等<sup>[20]</sup>也发现纳米碳酸钙和 SiO<sub>2</sub> 使 PVC 中增塑剂的迁移率显著减少。文中 PVC 搪塑制品的热挥发损失率的降低主要得益于优化的干混工艺显著提高了纳米颗粒在搪塑制品中的分散均匀性,因而能够更好地发挥纳米颗粒降低 PVC 制品热挥发损失率的作用。

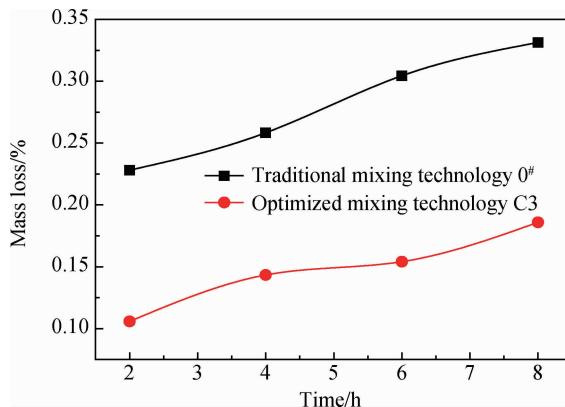


图 6 PVC 搪塑表皮的热挥发损失率与保温时间的关系  
Fig. 6 Relationship between the mass loss rate and holding time of PVC slush molded skins

## 3 结 论

(1)通过增加室温混合阶段并优化关键工艺参

数的方式,改进了聚氯乙烯(PVC)搪塑粉料的传统干混工艺,从而能获得性能优异的 PVC 搪塑粉料和表皮制品。

(2)优化的干混工艺能够显著改善搪塑粉料的流动性,提高纳米粒子在搪塑制品中的分散均匀度。

(3)优化的干混工艺不仅能够显著提高搪塑制品断裂伸长率和力学性能稳定性,而且可以显著提高搪塑制品的热稳定性和耐热挥发损失性。

## 参考文献:

- WANG F, CHEN J, YAO W G, et al. Formation and mechanical properties of instrument panel skins produced by PVC powder slush molding processes[J]. Key Engineering Materials, 2014, 575: 111-115.
- LUO Y X, DAI G C. Effect of poly(vinyl chloride) resin type in the preparation process of slush powder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12): 3331-3335.
- 冯伟刚. PVC 干混料粉体流动性的影响因素[J]. 聚氯乙烯, 2010, 38(5): 19-23.
- FENG W G. Factors of influencing powder flowability of PVC dry blend[J]. Polyvinyl Chloride, 2010, 38(5): 19-23 (in Chinese).
- 徐鸿, 金春子, 李长瑞, 等. 干混法聚氯乙烯搪塑粉料及其生产方法[P]. 中国, 200510016921.8, 2005-06-29.
- XU H, JIN C Z, LI C R, et al. Preparation method of PVC slush molding powder by dry mixing[P]. China, 200510016921.8, 2005-06-29 (in Chinese).
- 安立佳, 李学, 贾玉玺, 等. 一种聚氯乙烯搪塑粉材料及其制备方法及其应用[P]. 中国, 201310454069.7, 2013-09-30.
- AN L J, LI X, JIA Y X, et al. The preparation and application of PVC slush molding powder[P]. China, 201310454069.7, 2013-09-30 (in Chinese).
- LIU J, WANG S, HU Z, et al. Synthesis techniques, properties and applications of polymernanocomposites[J]. Current Organic Synthesis, 2012, 9(1): 114-136.
- LIU P, ZHAO M F, GUO J S. Thermal stabilities of poly(vinyl chloride)/calcium carbonate(PVC/CaCO<sub>3</sub>) composites [J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2006, 45(6): 1135-1140.
- SHIMPI N G, VERMA J, MISHRA S. Dispersion of nano CaCO<sub>3</sub> on PVC and its influence on mechanical and thermal properties[J]. Journal of Composite Materials, 2010, 44(2): 211-219.
- ZHANG L, CHEN X, LI C. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO<sub>3</sub> composites[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(8): 2097-2098.
- SHU H, LIU K, LIU F, et al. Improving mechanical properties of poly(vinyl chloride) by doping with organically

- functionalized reactive nanosilica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5): 2931-2939.
- [11] YOUSEFI A, ALLAHVERDI A, HEJAZI P. Effective dispersion of nano-TiO<sub>2</sub> powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes[J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 224-230.
- [12] IJIMA M, KAMIYA H. Surface modification of silicon carbide nanoparticles by azo radical initiators[J]. Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(31): 11786-11790.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 6609.24—2004 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 安息角的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.  
The Standardization Technical Committee of National Nonferrous Metals. Chemical analysis methods and determination of physical performance of alumina measurement of the angle of repose[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004 (in Chinese).
- [14] 全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T1040.3—2006 塑料拉伸性能的测定第3部分: 薄膜和薄片的试验条件[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
The National Standardization Technical Committee of Plastic Products, GB/T 1040.3—2006 Plastics-determination of tensile properties-Part 3: test conditions for films and sheets [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [15] 全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 3830—1994 软聚氯乙烯压延薄膜和片材[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.  
The National Standardization Technical Committee of Plastic Products. GB/T 3830—1994 Calendered film (sheet) from flexible PVC[S]. Beijing: Standards Press of China, 1994 (in Chinese).
- [16] 贾玉玺, 高琳琳, 赵亚如, 等. PVC 搪塑专用料及制品中无机粒子均匀分散的工艺方法[P]. 中国, 201510506160.8, 2015-08-17.
- [17] JIA Y X, GAO L L, ZHAO Y R, et al. PVC slush molding powder formulation and the technique of inorganic nanoparticles' uniform dispersibility[P]. China, 201510506160.8, 2015-08-17 (in Chinese).
- [18] WEI T, FAN Z, LUO G, et al. The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(10): 2806-2809.
- [19] LI X H, XIAO Y, WANG B, et al. Effects of nano-particles on resistance of DOP migration from flexible PVC[J]. Advanced Materials Research, 2011, 160: 401-406.
- [20] 李树材, 左洁. 纳米颗粒抑制软质聚氯乙烯中增塑剂迁移的研究[J]. 塑料科技, 2006, 34(3): 4-6.  
LISI C, ZUO Z. Study on the anti-migration effect of nanometer particles on plasticizer in flexible PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2006, 34(3): 4-6 (in Chinese).
- [21] YANG B H, BAI Y, CAO Y. Effects of inorganic nano-particles on plasticizers migration of flexible PVC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(4): 2178-2182.