

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.009

丙烯酸改性水滑石接枝 PP 的制备工艺^{*}

毕付英¹, 秦军¹, 姜定², 孙浩然¹, 杨靖¹, 陈彤¹

(1. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 采用单一变量法研究了化学参数(接枝单体用量、引发剂用量)和加工参数(螺杆转速、螺杆温度)对丙烯酸改性水滑石(AA-LDH)和聚丙烯(PP)接枝反应的影响。结果表明,通过FTIR谱图证实了丙烯酸接枝到PP上。随着AA-LDH含量的增加,接枝物的接枝率呈现先增大后减小的趋势,在AA-LDH用量为5.0 g时,接枝率有最大值,为1.45%;接枝物的拉伸强度和弯曲强度随着AA-LDH用量的增加逐渐减小,而冲击强度却随着AA-LDH用量的增加而逐渐增大。改变引发剂过氧化二异丙苯(DCP)用量、螺杆温度和螺杆转速,接枝物的力学性能的变化规律和接枝率的变化规律相似,都是呈现先增大后减小的趋势。综合分析得到制备AA-LDH接枝PP的最佳工艺条件为:PP用量为100 g时,AA-LDH用量为5.0 g,DCP用量为0.2 g,螺杆温度为190℃,螺杆转速为300 r/min。

关键词: 丙烯酸; 水滑石; 等规聚丙烯; 接枝率; 力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0045-07

Preparation Process of PP Grafted with Acrylic Acid Modified Layered Double Hydroxide

Bi Fuying¹, Qin Jun¹, Jiang Ding², Sun Haoran¹, Yang Jing¹, Chen Tong¹

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The influences of chemical parameter (contents of grafting monomer and initiator) and machining parameter (rotor speed and temperature) on acrylic acid (AA) modified layered double hydroxide (LDH) (AA-LDH) and isotactic polypropylene (PP) grafting reaction were investigated by control variable method. The results show that the FTIR spectra confirm the AA grafted onto PP. The grafting ratio of PP-g-AA-LDH increases first then decreases with the increase of AA-LDH, when it is 5.0 g, the grafting ratio has a maximum value of 1.45%. The tensile strength and bending strength decrease and the impact strength gradually increases with the increase of AA-LDH. The variation rule of mechanical properties and grafting ratio of PP-g-AA-LDH are similar, when the initiator dosage, the temperature and speed of extruder are changed. The best technical parameters are: when PP dosage is 100 g, the dosage of AA-LDH is 5.0 g, the dosage of DCP is 0.2 g, the choose screw temperature is 190℃, the screw rotate speed is 300 r/min.

Keywords: acrylic acid; layered double hydroxide; isotactic polypropylene; grafting ratio; mechanical property

等规聚丙烯(PP)具有优良的电绝缘性、耐腐蚀性、高强度、高刚性、较好的耐应力开裂性和低蠕变性等优点。但是它的缺点是低温易脆裂、成型收缩率大、耐磨性不足^[1]。目前,市场上商业化的大多数是等规PP。为了扩大PP的应用范围,提高PP的综合性能,许多学者对PP的改性进行了大量的研究^[2-7]。通常对PP的改性方法有:共混、填充、接枝、交联等。其中接枝改性是向PP大分子链上接枝极性单体,使其极性化,从而改善PP性能上的不足。接枝改性作为PP化学改性的方法之一,按照接枝物的形态一般可以分为熔融接枝、溶液接枝、固相接枝等^[8]。

在熔融接枝下,影响PP接枝率的主要因素有化学参数和加工参数。其中,单体、引发剂、助剂

的种类及用量属于化学参数,而螺杆温度和螺杆转速属于加工参数。目前,已有研究表明^[9-10],乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)可以促进高密度聚乙烯(PE-HD)基体的结晶速率,提高接枝物的结晶度、热稳定性和阻燃性,杨红艳^[11]制备了PP/EAA/水滑石(LDH)接枝物,研究发现,EAA中丙烯酸(AA)的含量越高,制备的接枝物的力学性能、结晶性能和热稳定性越好。笔者对AA改性LDH与PP接枝反应制备接枝物的反应条件进行了研究,以获得接枝率更高的AA-LDH接枝PP。采用单一变量法研

^{*} 国家自然科学基金项目(21266005),贵州大学研究生创新基金(研理工 2015074)

联系人: 秦军,教授,主要从事聚合物改性及其应用研究

收稿日期: 2016-04-25

究各种参数对 PP 接枝过程的影响,从而获得最佳的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LDH:轻质型,平均粒径 $2\ \mu\text{m}$,湖北省襄樊市油建化工有限公司;

AA、十二烷基磺酸钠 (SDS):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

等规 PP:T30S,中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;

过氧化二异丙苯 (DCP):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆混炼挤出机:TE-40型,南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机:CJ-80型,震德塑料机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:670型,美国 Nicolet 公司;

缺口制样机:QYJ1251型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B型,深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器公司。

1.3 实验工艺及方法

(1) SDS/AA-LDH 的制备。

采用离子交换法制备 SDS/AA-LDH。取 10 g 的 LDH 于三口烧瓶中,溶于去离子水后,充分搅拌制成浆液;称取 33.5 g 的 SDS,溶于去离子水中后加入上述三口烧瓶中;再量取 8.5 mL 的 AA 溶于 250 mL 去离子水中 (SDS:AA:LDH 的物质的量之比为 1:1:1),再加入上述三口烧瓶中。用稀硝酸调节 pH 值约为 4,在 70℃ 水浴中搅拌 3 h。冷却,静置过夜。两层滤纸抽滤,用去离子水洗涤至滤液呈中性。60℃ 下烘干至恒重,研磨,过孔径 98 μm (160 目) 筛,备用。

(2) AA-LDH 接枝 PP 的制备。

表 1 列出了四组实验配方及其工艺条件,分别考察各种影响因素 (AA-LDH 用量、引发剂 DCP 用量、螺杆温度、螺杆转速) 对接枝产物接枝率、凝胶率的影响,从而确定 AA-LDH 接枝 PP 的最佳工艺条件。

按表 1 设计的配方进行配料,按表 2 设置挤出

表 1 AA-LDH 接枝 PP 的实验配方及工艺条件

组别	PP 用量 / g	AA-LDH 用量 / g	DCP 用量 / g	螺杆温度 / ℃	螺杆转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)
A 组	100	变量一	0.2	190	300
B 组	100	5	变量二	190	300
C 组	100	5	0.2	变量三	300
D 组	100	5	0.2	190	变量四

注:变量一分别为 1,3,5,7,9 g;变量二分别为 0.1,0.2,0.3,0.4 g;变量三分别为 180,190,200,210℃;变量四分别为 180,300,420,540 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 2 挤出机各区设置的温度 / ℃

螺杆	一区	二区	三区	四区~九区	机头
180	160	165	170	180	175
190	160	170	180	190	185
200	160	175	185	200	195
210	160	175	190	210	205

机各区的温度,将配料混合均匀后进行挤出、切粒,将获得的接枝物分为两部分,第一部分是对其进行纯化,测试接枝率及凝胶率;第二部分是对其进行注塑成型,制备测试试样,测试其力学性能。

(3) 接枝物的纯化。

准确称量 1 g 接枝物于装有 50 mL 二甲苯的索氏提取器中,在 135℃ 下加热回流至样品完全溶解。约 1 h 后趁热将提取器中的溶液迅速通过不锈钢网倒入装有丙酮的烧杯中。不溶于二甲苯的物质主要是聚烯烃交联物,将会留在不锈钢网上。将不锈钢网放入 70℃ 烘箱中烘干至恒重后称重并记录。烧杯静置过夜后将丙酮溶液于布氏漏斗中减压过滤,用丙酮反复洗涤三次,将滤饼于 70℃ 烘箱中干燥至恒重即得到纯化后的接枝物。

(4) 试样制备。

经切粒之后的粒料在烘箱中再次烘干 (80℃) 后根据不同性能测试要求注塑成标准测试试样,注塑机各段温度依次为:射嘴 180℃、一段 175℃、二段 170℃、三段 165℃、四段 160℃。注塑压力依次为:30,25,20,20 MPa。试样在 23℃ 的恒温恒湿箱中放置 24 h 后进行力学性能测试。

1.4 性能测试与表征

(1) 接枝率的测定。

根据 FTIR 谱图,求出 $1700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1165\ \text{cm}^{-1}$ 的峰面积之比即为两基团吸光度之比,可以反映接枝率的相对大小,再根据标准曲线^[6]得到接枝率的绝对值。

(2) 凝胶含量测定。

不溶于热的二甲苯、过滤时残留在滤网上的物质为交联反应产生的凝胶大分子。凝胶率的测定公

式如下:

$$w = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中: w ——凝胶质量分数, %;

m_1 ——不溶于热二甲苯的物质的质量, g;

m_2 ——纯化前样品的质量, g。

(3) 力学性能测试。

按照 GB/T 1040-2006 标准, 用电子万能试验机测试哑铃型试样的拉伸强度, 拉伸速率为 50 mm/min, 夹具初始距离为 110 mm, 试样厚度为 4 mm, 宽度为 10 mm, 温度为 24℃。

按照 GB/T 9341-2008 标准, 用电子万能试验机测试弯曲性能, 测试试样长度为 80 mm, 宽度为 10 mm, 厚度为 4 mm, 弯曲速率为 2 mm/min。

按照 GB/T 1843-2007 标准, 用液晶式塑料摆锤冲击试验机测试冲击性能, 试样为 V 形缺口, 缺口深度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 纯化后的接枝物的 FTIR 谱图

图 1 为 AA-LDH 接枝 PP 纯化后的 FTIR 谱图。

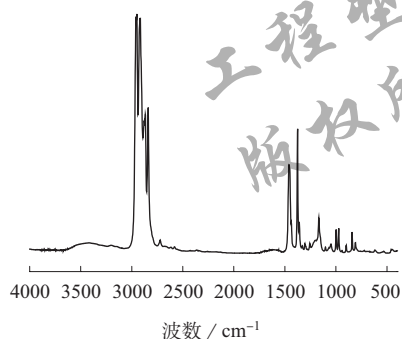


图 1 纯化后的接枝物的 FTIR 谱图

由图 1 可看出, 纯化后的接枝物在 1165 cm^{-1} 处出现的特征峰是 PP 主链 C—CH₃ 的伸缩振动吸收峰, 在 1700 cm^{-1} 附近出现的宽峰是羰基的特征峰, 说明 AA 已经接枝到 PP 上。

2.2 AA-LDH 用量的影响

(1) 对接枝率和凝胶率的影响。

在 DCP 用量为 0.2 g、反应温度为 190℃、螺杆转速为 300 r/min 的条件下, AA-LDH 用量对接枝率和凝胶率的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看到, 接枝物的接枝率随着 AA-LDH 用量的增加呈现先增大后减小的趋势, 在 AA-LDH 用量为 5.0 g 时, 接枝率达到最大值 (1.45%)。接枝率呈现这种趋势的原因是: 当引发剂 DCP 用

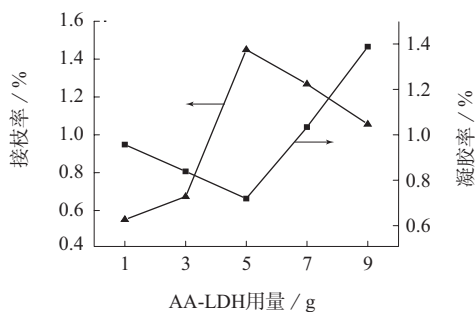


图 2 AA-LDH 用量对接枝物接枝率和凝胶率的影响

量固定时, DCP 分解产生的初级自由基攻击 PP 大分子链, 产生的接枝点的数目是相对稳定的。随着 AA-LDH 用量的增加, 它与 PP 大分子链自由基接触的几率越来越大, 所以 AA-LDH 用量的适当增加可以提高接枝率。当 AA-LDH 用量达到一定值时, 由于接枝点数目是相对稳定的, 即使再增加 AA-LDH 用量, 接枝率也不会增大。反而因为 AA 浓度的增加提高了 AA 单分子发生自聚的几率, 消耗了 DCP 产生的部分自由基, 使 PP 大分子链的自由基数目减少^[12], 所以在 AA-LDH 用量较高时出现了接枝物的接枝率下降的现象。

对于凝胶率而言, 则是呈现与接枝率相反的变化。当 AA-LDH 用量为 5.0 g 时, 凝胶率达到最小值 (0.72%)。当 AA-LDH 用量较少时, DCP 可以引发 PP 本身的交联反应, 交联反应的竞聚率越大, 产物的凝胶量也就越大。而当 AA-LDH 用量过多时, 会起到助交联剂的作用, 导致 PP 发生交联的几率增大^[13], 凝胶率就会增加, 所以凝胶率会呈现一种先减小后增大的趋势。

(2) 对力学性能的影响。

在 DCP 用量为 0.2 g、反应温度为 190℃、螺杆转速为 300 r/min 的条件下, AA-LDH 用量对接枝物力学性能的影响如图 3 所示。

从图 3a 可以看到, 随着 AA-LDH 用量的增加, 接枝物的拉伸强度和弯曲强度都呈现出下降的趋势。当 AA-LDH 用量为 1.0 g 时, 接枝物的拉伸强度为 36.69 MPa, 与纯 PP 的 39.26 MPa 相比下降了 6.5%; 弯曲强度为 33.50 MPa, 与纯 PP 的 36.15 MPa 相比下降了 7.3%。AA-LDH 用量为 9.0 g 时, 拉伸强度为 31.42 MPa, 与纯 PP 相比下降了 19.97%; 弯曲强度为 30.23 MPa, 与纯 PP 相比下降了 16.38%。这是由于随着 AA-LDH 用量的增加, AA-LDH 会起到助交联剂的作用, 导致 PP 发生交联的几率增大, 凝胶率增加, 导致接枝物的拉伸强

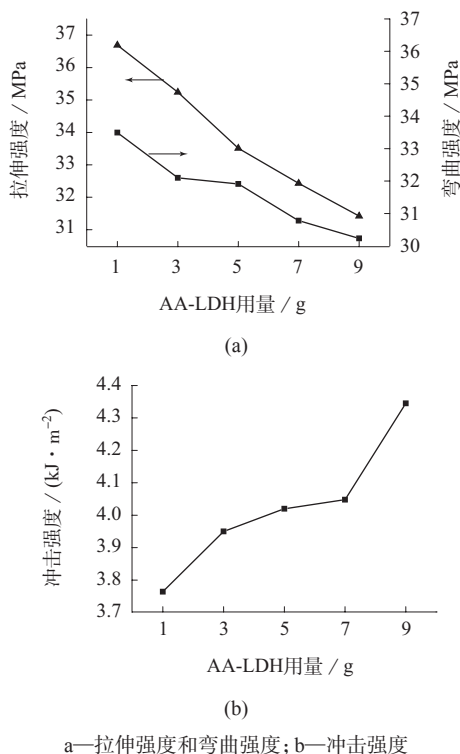


图3 AA-LDH用量对接枝物力学性能的影响

度和弯曲强度下降。

由图 3b 可以看出,接枝物的冲击强度随着 AA-LDH 用量的增加而增大。这是因为接枝物中的 PP 大分子链发生了交联,使 PP 大分子的内聚力和分子间的摩擦力增大,分子运动需要更多的能量来克服这种作用力,因而导致接枝物的冲击强度增大。

综合考虑,力学性能选择 AA-LDH 用量为 5.0 g 时最为合适。

2.3 DCP 用量的影响

(1) 对接枝率和凝胶率的影响。

在挤出机的螺杆温度设定为 190℃、螺杆转速为 300 r/min 的条件下,固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 用量对接枝率和凝胶率的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看到,随着 DCP 用量的增加,接枝

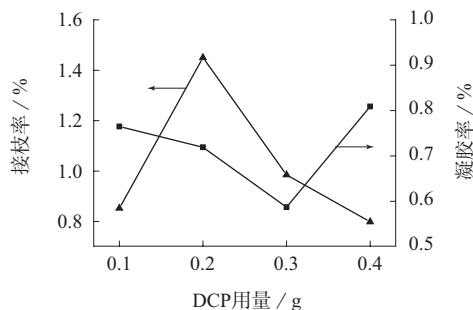


图4 DCP用量对接枝物接枝率和凝胶率的影响

率明显增大,当 DCP 用量为 0.2 g 时,接枝率达到最大值,为 1.45%,之后增加 DCP 用量,接枝率反而逐渐降低。在接枝反应中,DCP 的主要作用是用于产生自由基和接枝点,所以 DCP 的用量决定了反应中产生的自由基和接枝点数目,从而影响接枝物的接枝率。接枝率出现这种变化的原因是:随着 DCP 用量的增加,热分解所产生的自由基的数目增多,产生的接枝点的数目也相应增多,相同含量的 AA-LDH 的接枝几率也随之增加,从而提高了接枝率。当 DCP 用量达到一定值时,由于 AA-LDH 用量一定,PP 大分子链在 DCP 的引发下产生的接枝点数目增多,此时会发生大分子自由基之间的交联,且 DCP 过量越多,交联反应程度就越大,因此接枝率开始下降,而凝胶率明显增加。

由上述分析可知,PP 大分子自由基与 AA-LDH 的接枝反应和 PP 大分子自由基之间的交联反应是相互竞争的两种反应^[13]。所以凝胶率的变化规律与接枝率的变化规律相反,这也可以从图 4 中明显地看到。当 DCP 用量为 0.3 g 时,凝胶率达到最小值,为 0.59%。

(2) 对力学性能的影响。

在挤出机螺杆温度设定为 190℃、螺杆转速为 300 r/min 的条件下,固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 的用量对接枝物力学性能的影响如图 5 所示。

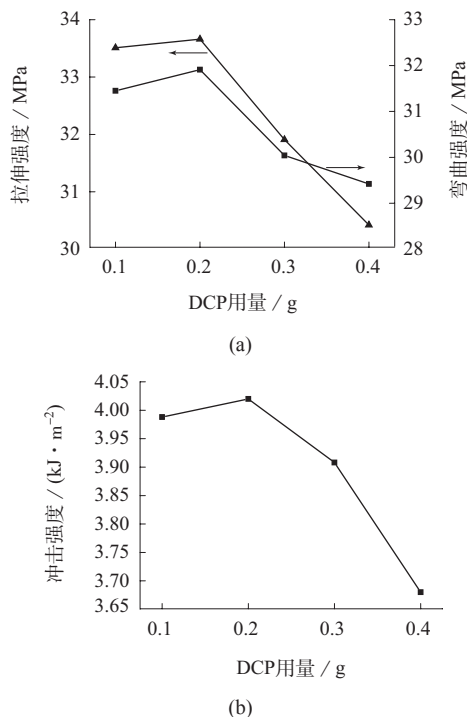


图5 DCP用量对接枝物力学性能的影响

从图 5 可以看出,随着 DCP 用量的增加,接枝物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现先增大后减小的趋势,且都在 DCP 用量为 0.2 g 时达到最大值,分别为 33.66 MPa, 31.91 MPa, 4.02 kJ/m², 比纯 PP 的 39.26 MPa, 36.15 MPa, 4.67 kJ/m² 相比,分别下降了 14.26%、11.73%、13.92%。当 DCP 用量为 0.4 g 时,接枝物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 30.42 MPa, 29.42 MPa, 3.68 kJ/m², 与纯 PP 相比分别下降了 22.52%、18.62%、21.20%。从图 5 也可以明显地看出,随着 DCP 用量的增加,较接枝物的弯曲强度而言,其拉伸强度下降得更快,其次是冲击强度。通过分析可知,DCP 用量为 0.2 g 时,接枝物的力学性能最好。

2.4 螺杆温度的影响

(1) 对接枝率和凝胶率的影响。

固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 用量为 0.2 g, 螺杆转速为 300 r/min, 螺杆温度对接枝率和凝胶率的影响如图 6 所示。

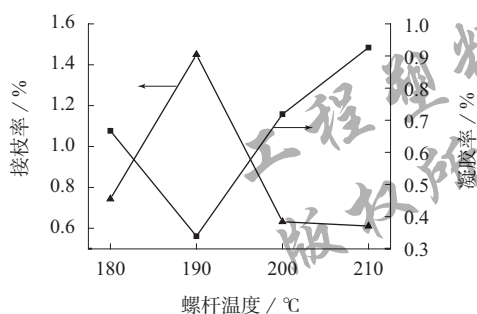
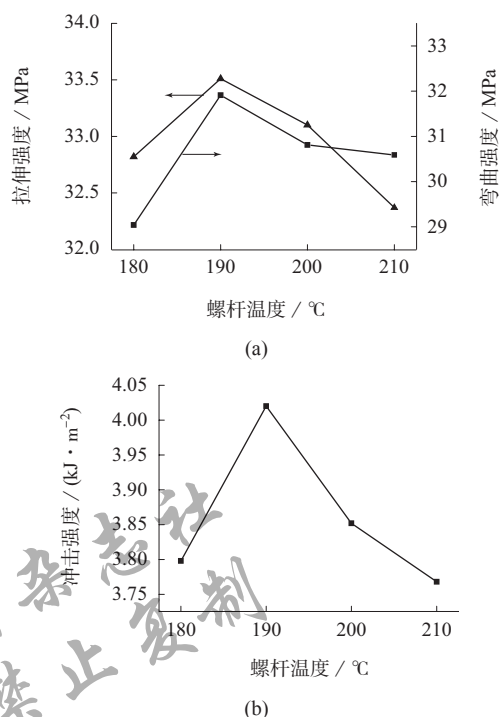


图 6 螺杆温度对接枝率和凝胶率的影响

螺杆温度对接枝率的影响表现在对引发剂 DCP 分解速度、PP 分子链的 β -断裂和交联速率、AA 的升华程度等方面^[8]。从图 6 可以看出,随着螺杆温度的升高,接枝率先增大后减小,在螺杆温度为 190℃ 时出现最大值,为 1.45%,之后接枝率迅速下降。凝胶率的变化规律与接枝率的恰恰相反,为先减小后增大,在 190℃ 时达到最小值,为 0.34%。当温度较低时,DCP 的分解速度较慢,产生的自由基较少,所以接枝率较低;随着螺杆温度的逐渐升高,DCP 的分解速度加快,产生的自由基的数目增多,故接枝率升高,而凝胶率变小。当螺杆温度过高时,DCP 的分解速度过快,体系的自由基的数目瞬间增多,PP 大分子链发生交联反应的几率随之增大,所以出现温度过高时接枝率降低而凝胶率增高的现象。

(2) 对力学性能的影响。

固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 用量为 0.2 g, 螺杆转速为 300 r/min, 螺杆温度对接枝物力学性能的影响如图 7 所示。



a—拉伸强度和弯曲强度; b—冲击强度

图 7 螺杆温度对接枝物力学性能的影响

由图 7 可知,随着螺杆温度的升高,接枝物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均为先增大后减小,都在 190℃ 时达到最大值,分别为 33.66 MPa, 31.91 MPa, 4.02 kJ/m², 与纯 PP 相比分别下降了 14.26%、11.73%、13.92%。结合接枝率的分析发现,随着螺杆温度的升高,接枝物的力学性能的变化规律与接枝率的变化规律相同。且由于引发剂 DCP 的存在,PP 在 200℃ 以上会很容易发生降解反应。因此,经实验确定,用于本实验的螺杆温度最佳值为 190℃。

2.5 螺杆转速的影响

(1) 对接枝率和凝胶率的影响。

固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 用量为 0.2 g, 螺杆温度为 190℃, 螺杆转速对接枝率和凝胶率的影响如图 8 所示。

螺杆转速对接枝率的影响主要体现在剪切力的大小和反应时间的长短两个方面。由图 8 可知,随着螺杆转速的增加,接枝率呈现先上升后下降的趋势,在螺杆转速为 300 r/min 时达到最大值;凝胶率则随着螺杆转速的增加呈现先下降后上升的趋势,在螺杆转速为 300 r/min 时达到最小值,之后

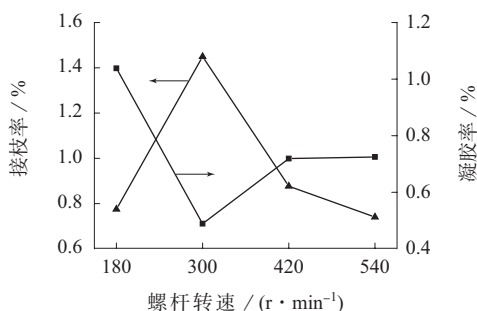


图8 螺杆转速对接枝率和凝胶率的影响

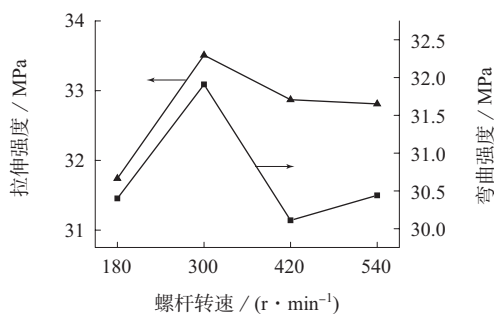
随着螺杆转速的增加,凝胶率的增大逐渐趋于缓和。接枝率与凝胶率呈现这种变化规律的原因可以解释为:当螺杆转速较低时,剪切力较小,不利于 AA-LDH 在 PP 基体中的均匀分散,PP 大分子链上的自由基与 AA-LDH 的接触几率较小,故接枝率较低,而较多 PP 大分子自由基之间发生交联反应,导致凝胶率较高。适当提高螺杆转速,有利于 AA-LDH 在 PP 基体中的分散,PP 大分子链上的自由基与 AA-LDH 的接触几率增多,由于接枝反应和交联反应是相互竞争的关系,接枝反应的增多表明了交联反应发生的几率会相对减少,故而接枝率升高时凝胶率降低。当螺杆转速继续增加时,由于 AA-LDH 在 PP 基体中的分散已经比较均匀,此时体系的分散程度不会再有明显的改变,再提高螺杆转速,剪切力增大,可能由于 AA 的挥发速度加快,致使接枝率有所下降,而凝胶率有所回升,并逐渐趋于稳定。

(2) 对力学性能的影响。

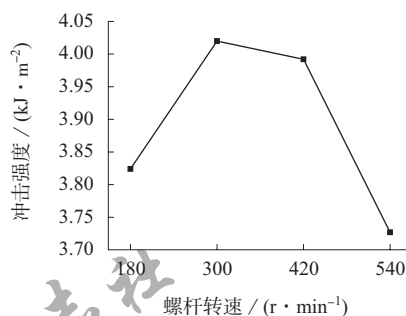
固定 AA-LDH 用量为 5.0 g, DCP 用量为 0.2 g, 螺杆温度为 190℃, 螺杆转速对接枝物力学性能的影响如图 9 所示。

从图 9a 可以看出,随着螺杆转速的增加,接枝物的拉伸强度、弯曲强度呈现先上升后下降并逐渐趋于平稳的趋势。其变化规律与接枝率和凝胶率的变化规律一致,可以得知接枝物的力学性能的变化主要受接枝率的影响。在螺杆转速为 300 r/min 时,接枝物的拉伸强度和弯曲强度分别为 33.51 MPa, 31.91 MPa, 与纯 PP 相比分别下降了 14.65%, 11.73%。

从图 9b 可以看出,接枝物的冲击强度在螺杆转速为 300 r/min 和 420 r/min 时均较好,分别为 4.02 kJ/m², 3.99 kJ/m², 但与纯 PP 相比分别下降了 13.92%, 14.56%。因此,综合分析可以得出螺杆转速为 300 r/min 时,制备的接枝物的力学性能最好。



(a)



(b)

a—拉伸强度和弯曲强度; b—冲击强度

图9 螺杆转速对接枝物力学性能的影响

3 结论

(1) FTIR 分析表明,在 1700 cm⁻¹ 附近的峰为 AA 中羰基的特征峰,说明 AA 已经接枝到 PP 上。

(2) 随着 AA-LDH 含量的增加,接枝物的接枝率先增大后减小的趋势,而凝胶率的变化趋势与接枝率相反,在 AA-LDH 用量为 5.0 g 时,接枝率有最大值,为 1.45%,而凝胶率有最小值,为 0.72%。接枝物的拉伸强度和弯曲强度随着 AA-LDH 用量的增加逐渐减小,而冲击强度却随着 AA-LDH 含量的增加而逐渐增大。

(3) 引发剂 DCP 的主要作用是用于产生自由基和接枝点。在 DCP 用量为 0.2 g 时,接枝率达到最大值,为 1.45%,此时接枝物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值。

(4) 螺杆温度为 190℃ 时,接枝物的接枝率有最大值,为 1.45%,同时拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值。

(5) 接枝物的接枝率在螺杆转速为 300 r/min 时达到最大值,此时接枝物的拉伸强度、弯曲强度均达到最大值。在螺杆转速为 300 r/min 和 420 r/min 时,接枝物的冲击强度差别较小。

(6) 将 A, B, C, D 四组接枝物的力学性能与纯 PP 相比较发现,接枝物的力学性能均比纯 PP 有所下降。这是由于在自由基引发剂 DCP 的作用下,

PP 分子链在接枝反应发生前很容易发生 β -断裂,易发生降解和交联反应,破坏 PP 的结构,从而导致接枝物力学性能的降低。

(7) 综合考虑接枝物的接枝率、凝胶率和力学性能,确定制备 PP/AA-LDH 接枝物的最佳实验条件为:PP 用量为 100 g 时,AA-LDH 用量为 5.0 g,DCP 用量为 0.2 g,螺杆温度为 190℃,螺杆转速为 300 r/min。

参考文献

- [1] 彭军,彭响方.基于 PP 和 / 或 ABS 的复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料,2009(1):81-84.
Peng Jun, Peng Xiangfang. Advance in studies on PP-based and / or ABS based composite materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2009(1):81-84.
- [2] Qin Zhaolu, Li Dinghua, Yang Rongjie. Study on inorganic modified ammonium polyphosphate with precipitation method and its effect in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126:117-124.
- [3] Pappalardo S, Russo P, Acierno D, et al. The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2016, 76:196-207.
- [4] Gong Jiang, Liu Jie, Jiang Zhiwei, et al. Effect of the added amount of organically-modified montmorillonite on the catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225:798-808.
- [5] Pi Jun-Ke, Yang Hao-Cheng, Wan Ling-Shu, et al. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO_2 nanoparticles for surface wettability and antifouling property[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 500:8-15.
- [6] Li Y P, Lei M K. Nanotexturing and wettability ageing of polypropylene surfaces modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(10):965-972.
- [7] 王德禧,李兰,孟丽萍,等.聚丙烯及其改性技术[J].工程塑料应用,1998,26(4):26-30.
Wang Dexi, Li Lan, Meng Lingping, et al. Polypropylene and its modified technology[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(4):26-30.
- [8] 莫笑君,熊晨,彭军勇,等.长链烷基咪唑类离子液体对等规聚丙烯熔融接枝丙烯酸的影响[J].精细化工中间体,2011(2):56-62.
Mo Xiaojun, Xiong Chen, Peng Junyong, et al. The Effects of long-chain imidazoliums on the melt grafting of i-PP with acrylic acid[J]. Fine Chemical Intermediates, 2011(2):56-62.
- [9] 张欢,秦军,田瑶珠,等.EAA 对 HDPE/Al-Mg-LDH 复合材料性能的影响[J].塑料,2011(4):56-58,55.
Zhang Huan, Qin Jun, Tian Yaozhu, et al. Effect on performance of HDPE / Al-Mg-LDH composite by EAA[J]. Plastics, 2011(4):56-58, 55.
- [10] Cheng Liping, Shi Wenjian, Zhang Huan, et al. Effect of processing method on the structure and properties of HDPE / EAA / LDHs nanocomposites[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 112:1 351-1 358.
- [11] 杨红艳.PP/EAA/LDH 纳米复合材料的制备及其结构性能的研究[D].贵阳:贵州大学,2014.
Yang Hongyan. Preparation and study on properties of PP / EAA / LDH nanocomposites[D]. Guiyang:Guizhou University, 2014.
- [12] 杨小波,詹晓力,陈丰秋.聚丙烯固相接枝聚合及接枝机理研究进展[J].石油化工,2003(1):69-72.
Yang Xiaobo, Zhan Xiaoli, Chen Fengqiu. Advance in solid-phase graft polymerization of polypropylene and graft mechanism[J]. Petrochemical Technology, 2003(1):69-72.
- [13] 王梦媚,徐铭韩,邱桂学.马来酸酐熔融接枝二元乙丙橡胶的研究[J].弹性体,2012(3):27-31.
Wang Mengmei, Xu Minghan, Qiu Guixue. Study on melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene copolymer[J]. China Elastomerics, 2012(3):27-31.
- [6] Li Sheng, Higashihara T, Maeda R, et al. Block copolystyrene derivatives having flexible alkylsulfonated side chains and hydrophobic alkoxy chains as a proton exchange membrane for fuel cell application[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 2013, 51:2 216-2 224.
- [7] Wang Chenyi, Li Nanwen, Shin D W, et al. Fluorene-based poly(arylene ether sulfone)s containing clustered flexible pendant sulfonic acids as proton exchange membranes[J]. Macromolecules, 2011, 44:7 296-7 306.
- [8] Matsumura S, Hlil A R, Lepiller C, et al. Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end groups:Novel branched poly(ether-ketone)s[J]. Macromolecules, 2008, 41:281-284.

(上接第 18 页)

Technology, 2011, 31(3):76-85.

- [3] Park C H, Lee C H, Guiver M D, et al. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36:1 443-1 498.
- [4] Li Nanwen, Shin D W, Hwang D S, et al. Polymer electrolyte membranes derived from new sulfone monomers with pendent sulfonic acid groups[J]. Macromolecules, 2010, 43:9 810-9 820.
- [5] Li Qingfeng, Pan Chao, Jensen J O, et al. End-group cross-linked polybenzimidazole blend membranes for high temperature proton exchange membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423:495-502.