

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.019

PA66 抗氧体系的筛选和验证分析

李登辉

(宁波华腾首研新材料有限公司, 浙江宁波 315400)

摘要: 选择市售抗氧剂 1010, 1098, H161, H10, 168, 626, 硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP), 通过复配或者单独使用, 讨论了不同的抗氧体系在 PA66-G0 多次挤出、PA66-G25 热氧老化两方面的颜色、熔体流动速率 (MFR) 和力学性能的变化。试验结果表明, PA66-G0 体系耐黄变能力方面, $1098/626 > 1098/168 \geq 1010/168 > \text{无} > 1098/\text{DLTP}$ 。DLTP 在 PA66 熔融挤出过程中存在明显的色污。PA66-G25 体系中, H161/H10 耐黄变效果最优, 复配抗氧体系的耐黄变优劣顺序为: $\text{H161}/\text{H10} > 1098/168 \geq 1098/626$ 。主副抗氧剂复配的 MFR 稳定性优于单加抗氧剂。复配抗氧体系热稳定性方面, $1098/626 > \text{H161}/\text{H10} > 1098/168$ 。PA66-G25 体系中不加抗氧剂的力学性能保持率最好; 复配抗氧体系中, 材料的力学性能保持率 $1098/626 > 1098/168 \geq \text{H161} \geq \text{H161}/\text{H10}$ 。

关键词: 尼龙 66; 抗氧体系; 多次挤出; 热氧老化

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0098-05

Screening and Verification Analysis of PA66 Antioxidant System

Li Denghui

(Ningbo Huateng Shouyan New Material Co., Ltd., Ningbo 315400, China)

Abstract: By selecting antioxidants 1010, 1098, H161, H10, 168, 626, dilauryl thiodipropionate (DLTP), compounded or used alone, the influences in color, melt index and mechanical properties of different antioxidant systems in PA66-G0 multiple extrusions and PA66-G25 thermal oxidative aging were discussed. The results show that in terms of the yellowing resistance of PA66-G0 system, $1098/626 > 1098/168 \geq 1010/168 > \text{None} > 1098/\text{DLTP}$. DLTP has obvious discoloration during PA66 melt extrusion. In the PA66-G25 system, H161/H10 has the best yellowing resistance effect, and the yellowing resistance order of the compound antioxidant system is: $\text{H161}/\text{H10} > 1098/168 \geq 1098/626$. The mechanical properties retention rate of PA66-G25 system without antioxidant is the best. In the compound antioxidant system, the retention rate of the mechanical properties of the material is $1098/626 > 1098/168 \geq \text{H161} \geq \text{H161}/\text{H10}$.

Keywords: nylon66; antioxidant system; multiple extrusions; thermal oxidative aging

尼龙 66 (PA66) 分子中含酰胺基团, 使其在热氧条件下极易发生老化黄变, 力学性能降低等问题。近年来, 有关 PA66 的改性技术—增韧、增强、阻燃、耐磨、耐候、封端、合金化等报告文献较多^[1-3], 涉及到 PA66 耐候性方面大多选择增补抗氧剂体系、添加热稳定剂等方法^[4-8]。随着汽车行业对材料要求的提高和技术的发展, 主机厂家对 PA66 复合材料的耐候性能 (耐温度、湿度变化, 耐光色牢度, 抗氧化性) 要求越来越严格^[9]。同时抗氧剂主要生产厂家如德国布吕格曼、巴斯夫、美国雅宝、韩国松原等也相继推出新产品^[10]。

田赅等^[4]研究发现, 含无机磷酸盐类的复合型抗氧剂 AO3342、双分子结构的复合型抗氧剂 AO3349 可以明显改善 PA6 的耐热氧老化变色性能, 且具有较高的力学性能保留率。肖利群等^[5]研究发现, H10 (主要成分为无机磷酸盐)、空间受阻酚抗氧剂和磷酸盐的增效混合物 (H161)、铜化合物抗氧剂和增效剂的混合 (H3373) 对玻纤 (GF) 增强 PA6 材料的拉伸强度、颜色的作用效果: $\text{H3373} > \text{H161} > \text{H10}$, 不同比例时作用效果差异不大, 并且 H161 和 H3373 能有效防止 PA6/GF 复合材料表面微裂纹的产生。查阅文献发现, 对 PA6 的抗氧化

通信作者: 李登辉, 硕士, 主要从事工程塑料的改性挤出工作

收稿日期: 2021-07-01

引用格式: 李登辉. PA66 抗氧体系的筛选和验证分析 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):98-102, 119.

Li Denghui. Screening and verification analysis of PA66 antioxidant system[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):98-102, 119.

研究较多,对 PA66 研究较少。笔者前期选择了 N,N -双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺 (1098)、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯 (168)、双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯 (626)、H10、H3386 复配或单加对 GF 增强 PA66 的湿热老化、热氧老化性能的影响,为实际生产和材料应用提供了参考数据^[11]。

笔者选择市售抗氧剂四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 (1010)、1098、H161、硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP),通过复配或者单独使用,讨论了不同抗氧体系在 PA66-G0(GF 含量为 0)多次挤出、PA66-G25(GF 含量 25%)热氧老化两方面的颜色、熔体流动速率 (MFR) 和力学性能的变化。采用黄色指数 Y_I 和色差 ΔE 表征材料的颜色变化, MFR 梯度数据表征材料的热稳定性,力学性能表征材料的强度。同时设立空白对照组,通过试验验证和分析,为 PA66 改性研究工作中抗氧剂的筛选提供参考依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 相对黏度 (2.67 ± 0.03), 中国平煤神马集团;

增韧剂: Fusabond@N493, 美国杜邦公司;

抗氧剂: 1010, 1098, 168, 626, DLTP, H161, H10(主要成分为无机磷酸盐); 德国布吕格曼化工公司;

GF: ER13-2000-208, 泸州天蜀玻纤有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机: ZSK-30 型, $L/D=44$, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: MA600/150 型, 南京橡塑机械厂有限公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC7151-B 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

色差仪: CR-400 型, 日本柯尼卡美能达公司;

MFR 测试仪: XNR400A 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

老化试验机: GAT-101 型, 巨孚仪器工业股份有限公司。

1.3 样品准备

(1) PA66-G0 多次挤出试验设计方案。

材料基本配方为: PA66 树脂 100 份, 主抗氧剂 0.2 份, 辅助抗氧剂 0.4 份。其余抗氧剂复配方案及试样编号见表 1。

表 1 PA66-G0 多次挤出配方设计

空白组	I	II	III	IV
无	1098/168	1098/626	1098/DLTP	1010/168

多次挤出实验: 对单个样品进行反复多次挤出造粒, 累计 5 次, 每次取样注塑力学样条和色板。

(2) PA66-G25 长期热老化试验设计方案。

材料基本配方为: PA66 树脂 100 份, 增韧剂 4 份, 表 2 为抗氧体系方案设计, 长 GF 质量 25% (质量分数)。

表 2 PA66-G25 热氧老化试验配方设计

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	0 [#]
配比	1010	1098	H161	H161/H10	1098/168	1098/626	无
添加量/份	0.4	0.4	0.4	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	

试样制备: 将烘干并冷却后的 PA66 切片 (烘干温度 90℃, 时间 4 h) 与增韧剂、抗氧剂在高速混合机中混合均匀, 然后利用双螺杆挤出机熔融挤出造粒, 控制挤出机各段螺杆温度 255~265℃, 螺杆转速在 240~280 r/min; 制得的粒料在 90℃干燥箱中干燥 4 h, 最后利用注塑机在 260~270℃下注塑成型力学样条和色板; 所有样条在室温下放置 24 h 后进行性能测试。

1.4 热老化处理

每个样品各取 6 组样条和 12 块色板, 将其置于 150℃热老化试验箱中, 色板每隔 48 h 取样; 力学样条每隔 96 h 取样。冷却至室温测试色板颜色和力学性能。

1.5 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 采用电子万能试验机进行测试, 拉伸速率 10 mm/min; 弯曲强度按 GB/T 9341-2008 采用电子万能试验机进行测试, 加载速率 2 mm/min; 简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 采用摆锤冲击试验机进行测试, 摆锤能量 1 J; 简支梁非缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008, 采用摆锤冲击试验机进行测试, 摆锤能量 4 J; 每组样品测试 5 次, 结果取平均值。

1.6 颜色评价

使用色差仪测量色板的 L, a, b 值, L, a, b 颜色差异可以通过一个单独的色差符号 ΔE 来表示, ΔE 被定义为样品的总色差。由公式 (1) 计算 ΔE 。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (1)$$

用色差仪测量材料色的三刺激值 X, Y, Z , 利用 X, Y, Z 计算色板的黄色指数 Y_I 。黄色指数和在日光照射下观察到的黄色程度能较好吻合, 因此能用于评价塑料质量和老化程度。由公式 (2) 计算 Y_I :

$$Y_I = [100(1.28X - 1.06Z)] / Y \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 PA66-G0 多次挤出试验

(1) 颜色的评价。

PA66-G0 系列中不同抗氧体系色板的多次挤出情况如图 1、图 2 所示。

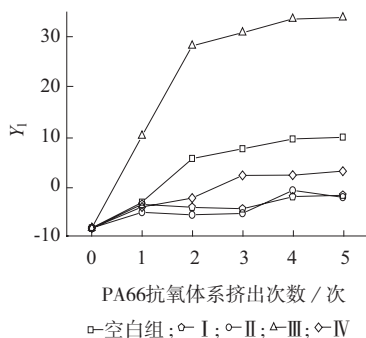


图1 PA66-G0 体系多次挤出的 Y_I 变化

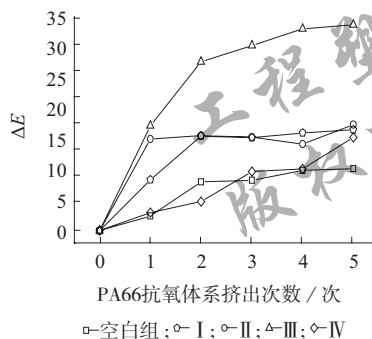


图2 PA66-G0 体系多次挤出的 ΔE 变化

其中空白组黄色指数和色差是纯 PA66 树脂 (EPR27) 的颜色表征。黄色指数是不同抗氧剂不同挤出次数的色板的黄色指数, 色差是不同抗氧剂不同挤出次数的色板相对于纯 PA66 树脂的变化。

根据图 1 分析, 耐黄变能力采用多次挤出 Y_I 曲线平稳度评价, $1098 / 626 > 1098 / 168 \geq 1010 / 168 > \text{无} > 1098 / \text{DLTP}$ 。为简化表述, 笔者以“>”符号表述性能优于或高于含义。

根据图 2 分析, 从 ΔE 曲线平稳度方面考虑, $1098 / 626 > \text{无} > 1098 / 168 > 1010 / 168$ 。从空白组挤出结果考虑, 空白组和 IV 色板的 ΔE 最小, 然后在 II ~ IV 样品挤出结果中, IV 色板的 ΔE 呈递增趋势, 多次挤出前后出现明显的色差。结合图 1、图 2 分析, 空白组的 ΔE 比 I, II 较优, 但是空白组的 Y_I 最差, 因此, 综合 $Y_I, \Delta E$ 两方面考虑抗氧体系

对 PA66 材料颜色的影响, 具有较为全面的意义。

3[#] 抗氧体系 1098 / DLTP 与 PA66 存在复杂的颜色反应, 造成色污, 不宜做其抗氧化剂; 单独设置了 1098, 168, DLTP 的一次挤出试验, 得到了黄色指数 Y_I 和色差 ΔE , 结果见表 3。

表3 单独抗氧剂的一次挤出色板颜色表征

项目	空白组	V (1098)	VI (168)	VII (DLTP)
Y_I	-3.2	-3.3	3.2	11.7
ΔE	2.4	4.7	9.8	41.0

表 3 说明, DLTP 在 PA66 熔融挤出过程中存在明显的色污现象, V 色板与空白组的黄色指数差值 0.1, 色差 2.3, 肉眼观察基本变化很小。同理分析, 抗氧化剂 168 会使色板表面稍微暗化。

(2) MFR 的分析。

在 275℃ / 2.16 kg 测试条件下, 测试塑料颗粒的 MFR, 见图 3。

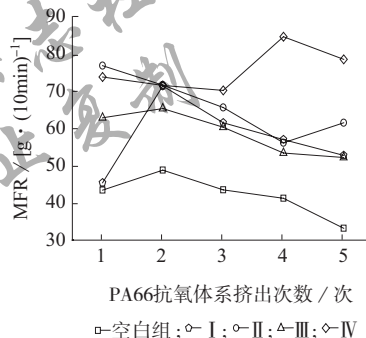


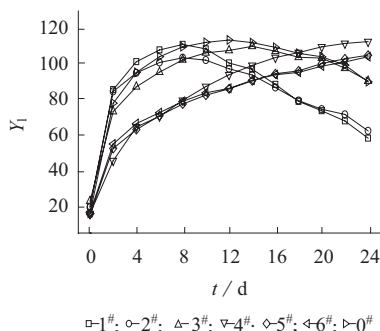
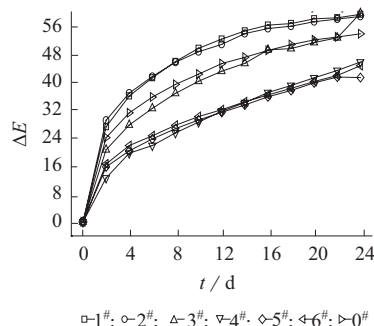
图3 PA66-G0 体系多次挤出的 MFR 变化

由于 DLTP 引起 PA66 色污, 在此不再讨论 III 样品。综合比较 I, II, IV 样品, II 样品多次挤出后材料的 MFR 呈缓慢降低趋势, I 样品 (1098 / 168) 先增大后缓慢降低, IV 样品趋势较平稳, 但是 MFR 明显较 I, II 样品大。相比空白组, 抗氧化剂的加入, 导致了 PA66 的 MFR 值的提高。按照分子量越小, 流动性越好, MFR 越大的观点, 添加抗氧化剂的 PA66 材料在高温挤出过程中出现 PA66 分子链断裂现象。有关抗氧体系对 PA66 在分子水平上的分析和验证有待后续学者深入研究, 笔者目前致力于使用 Material Studio 软件在分子水平上构建模型分析抗氧体系对 PA66 的影响。

2.2 PA66-G25 长期热氧老化试验

(1) 颜色的评价。

图 4、图 5 分别为 PA66-G25 体系热氧老化 Y_I 和 ΔE 变化。根据图 4、图 5 分析, 4[#], 5[#], 6[#] 的 $Y_I, \Delta E$ 变化最小, 而不加和单加抗氧化剂的试验样品 1[#], 2[#], 3[#], 0[#] 的 $Y_I, \Delta E$ 变化很大。对 1[#], 2[#], 3[#] 比较, $H161 > 1098 > 1010$; 对 4[#], 5[#], 6[#] 比较, $H161 /$

图4 PA66-G25 体系热氧老化 Y_1 变化图5 PA66-G25 体系热氧老化 ΔE 变化

H10 > 1098 / 168 $\geq$ 1098 / 626。H161 / H10 体系耐黄变效果最优,在 150℃热氧老化 2 d 后, ΔY_1 为 29.5, ΔE 为 12.5,肉眼观察发黄程度不是很严重。

(2) MFR 的分析。

采用不同温度梯度条件下 (270℃ / 280℃ / 290℃ / 300℃) MFR (2.16 kg) 来评价材料的耐温性能。图 6 为 PA66-G25 不同测试条件下 MFR 变化。

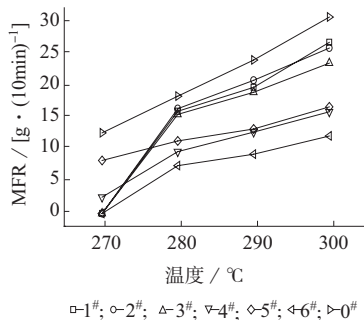


图6 PA66-G25 不同测试条件下 MFR 变化

PA66-G25 体系中,1[#],2[#],3[#] 为单加抗氧剂,4[#],5[#],6[#] 为主、副抗氧剂复配。由图 6 可知,主、副抗氧剂复配,材料的 MFR 稳定性优于单加抗氧剂。复配抗氧体系中,根据 MFR 稳定性分析,1098 / 626 > H161 / H10 > 1098 / 168。

(3) 力学性能的分析。

由于抗氧剂添加量少,而且各样品初始力学性能数据差距很小,故认为不同抗氧体系对材料力学性能影响很小,以力学性能变化率来表征材料的热

氧老化性能。图 7 为 PA66-G25 体系热氧老化拉伸强度变化。

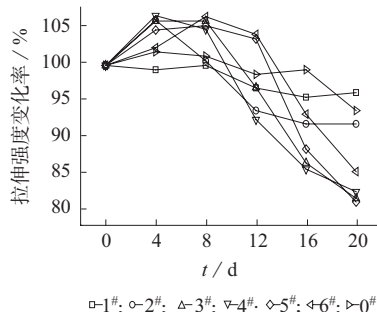


图7 PA66-G25 体系热氧老化拉伸强度变化

根据图 7 分析,拉伸强度变化趋势分为两种,一种为 1[#],2[#],0[#] 较为平稳趋势,其中 0[#] > 1[#] > 2[#]。另一种为 3[#],4[#],5[#],6[#],呈先升后降的趋势,其中 6[#] > 5[#] $\geq$ 3[#] $\geq$ 4[#]。拉伸强度先升后降的趋势与抗氧体系对 PA66 老化机理有密切关系。一方面,老化初期,树脂体系中产生的自由基大部分被抗氧剂消耗掉,同时会有很少量的活泼自由基引发 PA66 高分子链的交联,少量的分子链交联提高了材料力学性能;随着热氧老化时间的延长,PA66 分子链发生严重断裂,分子量下降,故拉伸强度呈下降趋势。

图 8 为 PA66-G25 体系热氧老化弯曲强度变化。

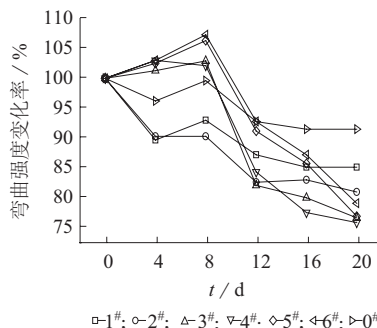


图8 PA66-G25 体系热氧老化弯曲强度变化

根据图 8 分析,弯曲强度变化趋势也分为两种,一种为 1[#],2[#],0[#],较为平稳趋势,其中 0[#] > 1[#] > 2[#];另一种为 3[#],4[#],5[#],6[#],呈先升后降的趋势,其中 6[#] > 5[#] $\geq$ 3[#] $\geq$ 4[#]。20 d 老化后,弯曲强度保持率在 78% 左右。0[#] 材料的弯曲强度保持率最高。

图 9 是 PA66-G25 缺口冲击强度在热氧老化下的变化,图 10 是 PA66-G25 非缺口冲击强度在热氧老化下的变化。由图 9、图 10 可知,PA66-G25 体系的非缺口冲击强度对时间具有很强的敏感性。初始老化 4 d 后,材料的非缺口冲击强度保持率已经下降到 40%~80% 之间。0[#] 缺口冲击强度和非缺口冲击强度保持率最稳定。5[#],6[#] 的非缺口冲击强

度热老化 2 d,非缺口冲击强度几乎不变,随时间延长,非缺口冲击强度缓慢下降,并且 6[#] 较优于 5[#]。结合分析拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,PA66-G25 体系中 0[#] 力学性能保持率最好;复配抗氧体系中,材料的力学性能保持率 1098 / 626 > 1098 / 168 ≥ H161 ≥ H161 / H10。

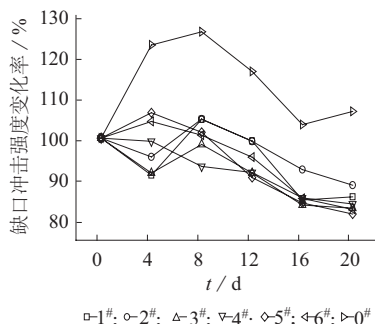


图9 PA66-G25体系热氧老化缺口冲击强度变化

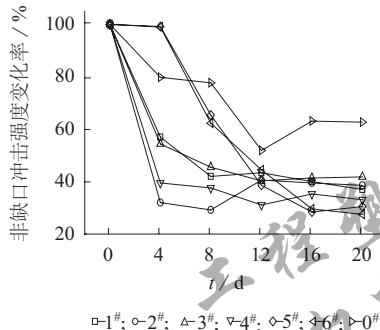


图10 PA66-G25体系热氧老化非缺口冲击强度变化

3 结论

(1) 综合 Y_1 , ΔE 两方面考虑抗氧体系对材料颜色的影响,具有较为全面的意义。色板颜色方面, 1098 / 626 > 1098 / 168 ≥ 1010 / 168 > 无 > 1098 / DLTP。DLTP 在 PA66 熔融挤出过程中存在明显的色污现象,168 会使色板表面稍微暗化。热稳定方面,抗氧剂的加入导致了 PA66 材料 MFR 的提高。

(2) 颜色方面, H161 / H10 体系耐黄变效果最优,复配抗氧体系的耐黄变优劣顺序为: H161 / H10 > 1098 / 168 ≥ 1098 / 626。热稳定性方面,主、副抗氧剂复配的 PA66 的 MFR 稳定性优于单加抗氧剂。复配抗氧体系中,根据 MFR 稳定性分析, 1098 / 626 > H161 / H10 > 1098 / 168。结合拉伸强度、弯曲强度和冲击强度, 0[#] 材料力学性能保持率最好;复配抗氧体系中,材料力学性能保持率 1098 / 626 > 1098 / 168 ≥ H161 ≥ H161 / H10。

参考文献

[1] 方基永,李波,俞雁,等. 玻璃纤维增强聚酰胺 66 耐冷却液性能研究[J]. 中国塑料,2020,34(3):14-19.

Fang Jiyong, Li Bo, Yu Yan, et al. Study on coolant resistance of glass-fiber-reinforced polyamide 66[J]. China Plastics, 2020, 34(3):14-19.

[2] 王佳臻,蒯平宇,刘会敏,等. 国内尼龙 6、尼龙 66 产业的发展现状[J]. 合成纤维,2021,50(3):8-11.

Wang Jiazhen, Kuai Pingyu, Liu Huimin, et al. Development status of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(3):8-11.

[3] 赵天宝,杨如意,袁诗琳,等. PPO/PA 合金材料的研究进展[J]. 西华大学学报:自然科学版,2021,40(1):109-114.

Zhao Tianbao, Yang Ruyi, Yuan Shilin, et al. Research progress of PPO / PA Alloy materials[J]. Journal of Xihua University: Natural Science Edition, 2021, 40(1):109-114.

[4] 田颖,蔡智奇,李迎春,等. 不同类型抗氧剂对 PA6 长效耐热性能影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(11):129-133.

Tian Cheng, Cai Zhiqi, Li Yingchun, et al. Effect on heat-resistant oxygen modification of polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):129-133.

[5] 肖利群,周雷,李福顺,等. 抗氧剂对 PA6 / GF 热氧老化性能的影响[J]. 工程塑料应用,2016,44(10):106-111.

Xiao Liqun, Zhou Lei, Li Fushun, et al. Effect of antioxidants on thermal oxidative aging properties of PA6 / GF[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):106-111.

[6] 叶少勇,杨硕,高栋辉,等. 铜盐抗氧剂对玻纤增强高温尼龙复合材料性能的影响[J]. 塑料工业,2020,48(7):121-126.

Ye Shaoyong, Yang Shuo, Gao Donghui, et al. Effect of copper salt antioxidant on properties of glass fiber reinforced semi-aromatic polyamide composites[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7):121-126.

[7] 武海花,李迎春,蔡智奇. 抗老化助剂对尼龙 6 耐老化性能的影响[J]. 工程塑料应用,2017,45(7):124-128.

Wu Haihua, Li Yingchun, Cai Zhiqi. Effects of anti-aging additives on anti-aging resistance of PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):124-128.

[8] 晋加伟. 汽车内饰件的材料性能及实验方法研究[J]. 汽车零部件,2015(5):79-80.

Jin Jiawei. Study on material properties and experimental methods of automotive trims[J]. Automobile Parts, 2015(5):79-80.

[9] 周文强. 有机铜盐抗氧剂对尼龙 6 抗老化性能的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学,2018.

Zhou Wenqiang. Study on the anti-aging performance of organic copper salt antioxidant on nylon 6[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2018.

在2%的添加量下,经过硅烷化的 KCNC-5 与 iPP 的界面粘结作用更强,分散更为均匀,iPP/KCNC-5 复合材料表现出更高的 G' , G'' 。

KCNC 能够改善 CNC 在 iPP 基体中的分散,在 iPP 中起到异相成核作用,提高了 iPP 结晶性能、力学性能和透明性,可作为绿色环保的 PP 成核剂。

3 结论

(1) TG 和 FTIR 证实了在 CNC 表面上成功接枝了 KH560 硅烷偶联剂。

(2) 经过提纯硅烷化改性的 KCNC 起到了异相成核作用,细化了 iPP 球晶尺寸,从而使 iPP 复合材料的结晶速率、结晶度和结晶温度增加。球晶的细化使得晶区与非晶区界面处光散射作用弱,提高了 iPP 的透明性能。

(3) 硅烷化改性的 KCNC 提高了 iPP 的 G' , G'' , 同时改善了 iPP 的力学性能。

参考文献

- [1] 邹亮,陶国良,苏为力,等.不同促进剂对 PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物性能影响[J].工程塑料应用,2020,49(2):147-151.
- Zou liang, Tao Guoliang, Su Weili, et al. Effects of different accelerators on the properties of PP/PP-g-MAH/desulfurized rubber powder blends[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 49(2):147-151.
- [2] Ma Li, Wang Wenyan, Jing Yi, et al. Effect of amide type β nucleating agent on the properties of polypropylene[J]. Indust Catal, 2017, 25(8):72-74.
- [3] Li Juan, Long Lijuan, He Wentao, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nanosilica-reinforced isotactic Polypropylene composites[J]. International Polymer processing Journal of the Polymer processing society, 2015, 30(5):542-547.
- [4] 陈彤,江贵长,张德浩,等.可降解包装材料现状研究与展望[J].塑料工业,2020,4(1):1-6.
- Chen Tong, Jiang Guichang, Zhang Dehao, et al. Research and prospect of degradable packaging materials[J]. China Plastics Industry, 2020, 4(1):1-6.
- [5] Lin Yunyin, Patel R, Cao Jun, et al. Glass like transparent high strength polyethylene films by tuning drawing temperature[J]. Polymer, 2019(171):180-191.
- [6] 高洁,唐冬梅,孙秒,等.聚丙烯酸盐成核剂制备及在聚丙烯中的成核效果[J].工程塑料应用,2020,48(8):139-143.
- Gao Jie, Tang Dongmei, Sun Miao, et al. Preparation of polyacrylate nucleating agent and its nucleation effect in polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):139-143.
- [7] 万俊峰,杨小波,陈许龙,等.不同成核效果成核剂的应用与研究进展[J].化工矿物与加工,2021,50(4):22-25.
- Wan Junfeng, Ynag Xiaobo, Chen Xulong, et al. Application and research progress of nucleating agents with different nucleation effects[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021, 50(4):22-25.
- [8] Wang Jie, Liu Xin, Jin Tao, et al. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites:A review[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2019, 30(11):1-28.
- [9] 鄢冰玉,唐亚丽,卢立新,等.纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J].包装工程,2017,38(1):19-23.
- Qie Bingyu, Tang Yali, Lu Lixin, et al. Application of nanocellulose in degradable packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1):19-23.
- [10] 周孟娇,杨思彤,贾清秀,等.纤维素纳米晶材料研究进展[J].化工新型材料,2019,47(9):40-44.
- Zhou Mengjiao, Yang Sitong, Jia Qingxiu, et al. Research progress of cellulose nanocrystalline materials[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9):40-44.
- [11] Fox D M, Rodriguez R S, Devilbiss M N, et al. Simultaneously tailoring surface energies and thermal stabilities of cellulose nanocrystals using ion exchange:effects on polymer composites properties for transportation, infrastructure, and renewable energy applications[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(40):27 270-27 281.
- [12] Hao Tao, Lavoine N, Feng Jiang. Reducing end modification on cellulose nanocrystals:strategy, characterization, applications and challenges[J]. Nanoscale Horiz, 2020(5):607-627.
- [13] Bamdad B, Emad O, Afsaneh D M, et al. Mechanical, physical and tribological characterization of nano-cellulose fibers reinforced bio-epoxy composites:An attempt to fabricate and scale the green composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(8):282-293.
- [14] Zhou Yaxin, Saito T, Bergstrom L, et al. Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(2):633-639.
- [15] Mishnaevsky J L, Mikkelsen L P, Gaduan A N, et al. Nanocellulose reinforced polymer composites: computational analysis of structure-mechanical properties relationships[J]. Composite Structures, 2019.doi:10.1016/j.compstruct.2019.111024.
- [11] 李登辉,贾义军,陈国军.不同抗氧体系的玻纤增强 PA66 的热氧化性能[J].工程塑料应用,2020,48(11):106-111.
- Li Denghui, Jia Yijun, Chen Guojun. Thermal oxidative ageing performance of class fiber reinforced PA66 with different antioxidant systems[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):106-111.

(上接第 102 页)

- [10] 茅梦梅.亚磷酸酯类抗氧剂的连续流合成工艺研究及其应用[D].上海:华东理工大学,2019.
- Mao Mengmei. Study and application of continuous flow synthesis process of phosphite antioxidant[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2019.