

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.022

以助交联剂为第二单体的聚丙烯熔融接枝反应

袁宗伟¹, 王旭华²

(1. 上海可孚化工有限公司, 上海 201800; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要:以助交联剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)或三聚氰酸三烯丙酯(TAC)作为聚丙烯(PP)熔融接枝马来酸酐(MAH)过程中的第二单体制备PP-g-MAH,与苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等常用的第二单体进行了对比,对其反应机理进行了探讨;以TAIC为例,研究了其用量对PP-g-MAH接枝率、熔体流动速率(MFR)等性能的影响。结果表明,与苯乙烯等第二单体相比,以助交联剂TAIC或TAC为第二单体,制备的PP-g-MAH接枝率更高, MFR更低,且未产生刺激性气味;在MAH用量不变的条件下,当TAIC用量(占PP-g-MAH中PP质量的百分数)由0%增加至0.5%时,接枝率由0.36%增至0.85%, MFR由95.7 g/10 min降至38.2 g/10 min。将制备的PP-g-MAH应用于PP/玻璃纤维(GF)复合材料和PP/尼龙(PA)6合金中,结果表明,随TAIC用量增加,两种材料的力学性能整体提高,TAIC用量以0.5%为宜。在PP/GF/PP-g-MAH质量比为70/30/0.7或PP/PA6/PP-g-MAH质量比为20/70/10时,与未加TAIC的相比,PP/GF复合材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提升了10.9%,20.8%和17.7%,PP/PA6合金的断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提升了42.9%,8%,12.9%和8.8%。

关键词:聚丙烯;马来酸酐;熔融接枝;助交联剂;三烯丙基异氰尿酸酯;三聚氰酸三烯丙酯;苯乙烯;力学性能

中图分类号: TQ316.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0113-05

Melt Grafting Reaction of Polypropylene with Co-crosslinking Agent as Second Monomer

Yuan Zongwei¹, Wang Xuhua²

(1. Shanghai Cobil Chemical Company Ltd., Shanghai 201800, China; 2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: During the melt grafting of maleic anhydride (MAH) onto polypropylene (PP), the co-crosslinking agent triallyl isocyanurate (TAIC) or trimethylene cyanurate (TAC) were added as the second monomer for preparing PP-g-MAH, which were compared with the common second monomers such as styrene, acrylic acid and methyl methacrylate, and the reaction mechanism was discussed. Taking TAIC as an example, the effects of TAIC content on the grafting rate, melt flow rate (MFR) and other properties of PP-g-MAH were studied. The results show that, compared with the second monomer such as styrene, the grafting rate of PP-g-MAH is higher, the MFR is lower, and no irritation odor is produced by using TAIC or TAC as the second monomer. The grafting rate increases from 0.36% to 0.85% when the TAIC content (the percentage of PP mass in PP-g-MAH) increases from 0% to 0.5% with constant content of MAH, the MFR decreases from 95.7 g/10 min to 38.2 g/10 min. The prepared PP-g-MAH was used in PP/glass fiber (GF) composite and PP/nylon (PA) 6 alloys. The results show that with the increase of TAIC content, the mechanical properties of both materials are improved as a whole, the TAIC content of 0.5% is appropriate. Compared with non-TAIC, when the mass ratio of PP/GF/PP-g-MAH is 70/30/0.7, the impact strength, flexural strength and flexural modulus of PP/GF composites increase 10.9%, 20.8% and 17.7% respectively, when the mass ratio of PP/PA6/PP-g-MAH is 20/70/10, the elongation at break, impact strength, flexural strength and flexural modulus of the alloy increase 42.9%, 8%, 12.9% and 8.8% respectively.

Keywords: polypropylene; maleic anhydride; melt grafting; co-crosslinking agent; triallyl isocyanurate; trimethylene cyanurate; styrene; mechanical property

马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯(PP)(PP-g-MAH) 滑石粉等填充材料的相容剂,在PP功能性加工中有着广泛的应用。在加入质量分数为15%~30%的PP-g-

通讯作者:袁宗伟,硕士,工程师,主要研究聚烯烃功能化材料和高分子粉体材料 E-mail: yzway@163.com

收稿日期:2018-02-02

引用格式:袁宗伟,王旭华.以助交联剂为第二单体的聚丙烯熔融接枝反应[J].工程塑料应用,2018,46(4):113-117.

Yuan Zongwei, Wangxuhua. Melt grafting reaction of polypropylene with co-crosslinking agent as second monomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):113-117.

MAH后,可以使PP的拉伸强度、弯曲强度、热变形温度等物理力学性能达到日常用一般工程塑料的要求。此外,在回收废旧PP塑料方面,PP-g-MAH相容剂也起到混溶增容的效果,提高废旧PP塑料的使用价值,是废旧塑料回收利用的重要功能材料。

PP-g-MAH一般采用熔融接枝法进行生产,即将PP、过氧化物引发剂、MAH、助剂、第二单体等混合均匀,用双螺杆挤出机挤出熔融接枝,也有工艺是将MAH熔融后用高压泵注入挤出机。PP和MAH在高温和引发剂的作用下快速发生了复杂的化学反应,由于反应时间很短,且机理复杂,市场上的接枝产品大多存在接枝率很低、PP降解严重的问题。

人们对PP接枝MAH反应机理进行了大量的研究,试图找到提高接枝率和减轻PP降解的方法。但是由于接枝反应机理一直存在较大的争议,目前所用的方法也不尽相同,其中公认的比较有效的方法是加入第二单体,如油酸^[1]、苯乙烯^[2]、丙烯酸^[3]、丙烯酸酯^[4]等,与MAH共同进行接枝,用以提高接枝产物的接枝率并降低PP的降解。其中,人们对苯乙烯作为第二单体的研究最多,如在1998年,H. Cartier等^[5]就提出了在MAH或甲基丙烯酸缩水甘油酯熔融接枝PP反应体系中加入苯乙烯可以改善接枝率低和PP降解严重等问题的见解,并对其进行了研究;国内学者对苯乙烯存在下的MAH熔融接枝PP体系也进行了相关研究^[6-7]。这些专利及文献所报道的其它单体中,虽然在理论上均能提高接枝率,可实际应用中效果并不理想。例如,虽然苯乙烯对提高接枝率有一定的效果,但在实际生产中它同时将其特有刺激性气味带入了接枝产品中,因此工业化生产中很少使用。

作为过氧化物的辅助交联剂,三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)和三聚氰酸三烯丙酯(TAC)含有3个烯丙基的双键,因而在聚烯烃交联过程中,可以起着增加交联度的作用,即在过氧化物引发下,两者可以在连接大分子自由基的同时连接MAH,因而理论上可以大幅提高MAH的接枝率。为此,笔者以TAIC和TAC作为第二单体参与到PP接枝MAH的过程中,用以解决实际生产中PP接枝MAH产品的接枝率低下和降解严重等问题,并通过熔体流动速率(MFR)及接枝率等测试手段将其与以苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸酯为第二单体的体系进行了对比。最后以TAIC所得接枝物为例,对其在GF增强PP体系及PP共混体系中的应用性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:T30S,MFR为3.2 g/10 min,中国石化扬子石油化工有限公司;

MAH:工业级,太原侨友化工有限公司;

无味过氧化二异丙苯(DCP):阿克苏诺贝尔(中国)投资有限公司;

TAIC和TAC:江苏华星新材料科技股份有限公司;

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙酮、二甲苯、氢氧化钾(KOH)、甲醇等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

GF:中国巨石股份有限公司;

尼龙(PA)6:广东新会美达锦纶股份有限公司;

抗氧剂1010:烟台新秀化学用品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:HT-65型,螺杆长径比48:1,南京橡塑机械厂有限公司;

注塑机:HDX50型,无锡启聚机械科技有限公司;

MFR测定仪:XNR-400B型,承德金和仪器制造有限公司;

工程塑料电子万能材料试验机:HY-1080型,上海衡翼精密仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5型,承德金和仪器制造有限公司;

复合材料密度计:DH-300型,东莞市宏拓仪器有限公司。

1.3 试样制备

将称量好的MAH、引发剂DCP、第二单体在丙酮中溶解,然后与PP及其它助剂混合均匀,待丙酮挥发完毕后用双螺杆挤出机挤出,接枝物挤出后经水洗烘干备用。实验所用配方如下:100份PP,1.25份MAH,0.25份无味DCP,0.5份抗氧剂1010,0.25份第二单体。挤出机设定温度如下:加料段190℃,中间反应段200℃,末端出料段180℃;挤出机转速250 r/min,喂料转速60 r/min(约200 kg/h)。

将水洗烘干的接枝物与PP和GF或PA6共混,通过挤出机挤出造粒,PP/GF复合材料的挤出工艺同接枝熔融挤出工艺,PP/PA6共混物的挤出温度为250℃,其它挤出条件相同。

通过注塑机将制备的PP-g-MAH增容PP/GF复合材料或PP/PA6共混物制成标准试样。PP/

GF 复合材料的注塑工艺为:料筒温度 195~220℃,喷嘴温度 190~215℃,模具温度 50~80℃;PP/PA6 共混物的注塑工艺为:料筒温度 250~280℃,喷嘴温度 250~275℃,模具温度 80~90℃;两种材料的注塑压力均为 70~130 MPa,注射速度均为中高速,冷却时间均为 10~30 s。

1.4 接枝率测定

接枝率用 MAH 质量占接枝物质量的百分数表示,采用化学滴定法测定接枝率。首先称取接枝物约 1 g,溶于 150 mL 二甲苯中(150℃),回流 2 h 后倒入 100 mL 乙醇中,让接枝物沉淀出来,以除去残留的单体和单体间聚合产生的凝胶。沉淀物经 80℃真空干燥 2 h 后重新放入 150 mL 二甲苯中加热回流 1 h,然后加入 10 mL 的 0.05 mol/L 的 KOH-乙醇溶液继续回流 15 min,用以中和接枝物中含有的酸,然后趁热加入几滴酚酞指示剂,用 0.05 mol/L 的乙酸-二甲苯溶液滴定至终点。采用相同浓度和体积的 KOH-乙醇溶液以及相同浓度的乙酸-二甲苯溶液按相同滴定步骤进行空白滴定实验(只加入 PP 进行滴定)。

接枝率计算公式如下所示:

$$\begin{aligned} N_{\text{测}} &= C_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} - C_{\text{HAc}} \times V_{\text{HAc}} \\ N_{\text{空白}} &= C_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} - C_{\text{HAc}} \times V'_{\text{HAc}} \\ N_s &= N_{\text{测}} - N_{\text{空白}} \\ G &= \{[(N_s / 2) \times 98] / M\} \times 100\% \end{aligned}$$

式中: C_{KOH} ——KOH-乙醇溶液的物质的量浓度, mol/L;

V_{KOH} ——加入的 KOH-乙醇溶液体积, L;

C_{HAc} ——乙酸-二甲苯溶液的物质的量浓度, mol/L;

V_{HAc} ——接枝物滴定实验中加入的乙酸-二甲苯溶液体积, L;

V'_{HAc} ——空白滴定实验中加入的乙酸-二甲苯溶液体积, L;

G ——接枝率, %;

M ——接枝物质量, g。

1.5 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638-2014 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D790-2003 测试,测试速率 2 mm/min;

冲击强度按 ASTM D256-2010 测试;

MFR 按 ASTM D1238-2004 测试,测试条件为

230℃, 2.16 kg;

密度按 ASTM D792-2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 第二单体作用下 PP 熔融接枝 MAH 的机理探讨

对于 MAH 是以何种形式接枝到聚烯烃上,人们通常认为有 3 种形式,以不饱和丁二酸酐^[8],单个的饱和丁二酸酐^[9-10],或是以低聚物^[8,11]的形式接枝在主链上,另外以聚合物^[12]形式存在于主链上的也有报道。W. Heinen 等^[13]通过研究发现 MAH 在聚烯烃中存在的形式与聚烯烃本身的结构密切相关。MAH 在聚乙烯中既有单环形式也有低聚物存在;而在含有大量叔氢原子的交替共聚乙丙橡胶或等规 PP (iPP) 中, MAH 以单环的形式接入其中;在 PP 组分含量较高的共聚物或是 iPP 中,由于链剪切反应, MAH 通过双键连接于链的端基。

尽管直到现在, MAH 接枝 PP 的机理还是存在很大争议,但以下两点是比较明确的:一是接枝过程中 PP 大分子自由基 β 键的裂解速率远高于 MAH 的接枝速率,这就说明获得较高接枝率的同时会存在 PP 降解严重的现象;二是接枝过程中 MAH 会发生自聚,但 MAH 接枝到 PP 上是以单环的形式接入其中,因此自聚的程度也是影响接枝率的原因之一。为此,许多研究人员研究了第二单体如苯乙烯等提高接枝率的作用,理论上这些单体的作用是跟 MAH 先聚合成低聚体,然后再链接到大分子自由基上,然而上述说法只是理想状况,实际过程较为复杂。笔者认为在这个过程中有不仅有第二单体与 MAH 聚合,还有第二单体自身的聚合;既有 MAH 接枝到大分子自由基上的反应,也有第二单体接枝到大分子自由基上的反应,还有两者的低聚体接枝到大分子自由基上的反应。大多数文献中第二单体提高接枝率的原理是由于第二单体间的双键活性大于 MAH,或者是第二单体的空间位阻小于 MAH,因此第二单体更容易接枝到大分子自由基上,但这里考虑的仅仅是第二单体本身,对于 PP-g-MAH, MAH 是其最重要的功能基团,提高 MAH 接枝率也是首要的目标。而在第二单体作用下提高 MAH 的接枝率则需要单体间的低聚体接枝到大分子上,但低聚体较之单体,其双键的活性降低,空间位阻变大,加上单体间自聚与接枝是竞争关系,虽然理论上苯乙烯等含有单个双键的第二单体可以提高接枝率,但实际应用中并不明显。为此,需要寻找新的第二单体,以提高工业化应用中 PP-g-MAH 的接枝率。

2.2 不同第二单体下 PP-g-MAH 的性能比较

表1为不同第二单体下 PP-g-MAH 的 MFR、接枝率及气味特性。由表1可见,常用的第二单体苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯并没有提高接枝率或提高非常有限,这也就证明了这些常用第二单体并没有真正地提高 MAH 接枝率,而且这些单体的残留还给接枝物带来了难闻的刺激性气味,对接枝物的应用造成了很大影响,因此在 PP 的熔融接枝过程中添加这些第二单体并不合适,实际生产中也几乎不应用。

表1 不同第二单体下 PP-g-MAH 的 MFR、接枝率及气味

第二单体	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	接枝率/%	气味
无	95.7	0.36	低
苯乙烯	86.4	0.42	刺激性气味
丙烯酸	89.8	0.35	刺激性气味
甲基丙烯酸甲酯	90.2	0.38	刺激性气味
TAC	48.5	0.63	低
TAIC	45.8	0.69	低

以 TAIC 或 TAC 为第二单体时,可以发现制备的 PP-g-MAH 接枝率大幅提高,且 MFR 明显降低,同时所得接枝物的气味也很低,没有产生刺激性气味。这是因为 TAIC 和 TAC 分子中含有 3 个烯丙基 C—C 双键,如图1所示,其交联的机理是可以通过双键同时连接 3 个大分子自由基。虽然 TAIC 和 TAC 在高温下同样可以发生自聚,但由于两者的每个分子中都含有三个烯丙基,因此每个分子即使在自聚的同时也可以与大分子自由基交联或与 MAH 连接。由以上分析可知苯乙烯等第二单体与 MAH 之间发生的复杂反应彼此之间是竞争的关系,而助交联剂 TAIC 和 TAC 可以同时交联大分子自由基和链接 MAH,从而相当于缓解了过氧化物导致的 PP 降解并间接地将 MAH 连接到了大分子链上,表现为 PP 的 MFR 大幅降低和接枝率大幅提高。在不添加第二单体的情况下,产品的气味仅仅是 MAH 残留导致的气味,添加苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯后,产品带有了很重的单体本身的刺激性气味。而 TAIC 和 TAC 本身基本无气味,同时接枝率的提高使得最终产品残留的 MAH 单体更少,产品的气味更低。

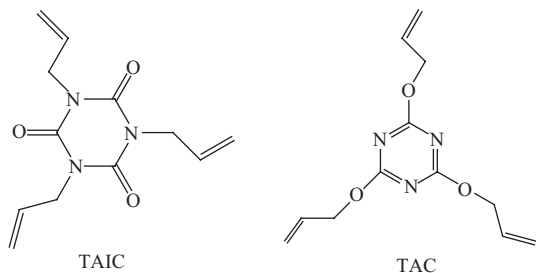


图1 助交联剂 TAIC 和 TAC 的结构式

2.3 TAIC 用量对 PP-g-MAH 性能的影响

由表1可以看出,与 TAC 相比,TAIC 作第二单体时,PP-g-MAH 的 MFR 更低,接枝率略高,因此以 TAIC 为例,在 MAH 及其它组分用量不变的情况下,探讨了 TAIC 用量(以占 PP-g-MAH 中 PP 质量的百分数表示)对 PP-g-MAH 的 MFR、接枝率和气味的影响,结果如表2所示。

表2 不同 TAIC 用量下 PP-g-MAH 的 MFR、接枝率及气味

TAIC 用量/%	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	接枝率/%	气味
0.25	45.8	0.69	低
0.50	38.2	0.85	低
0.75	30.4	1.06	低
1.00	25.7	1.18	低

由表2可见,随 TAIC 用量的增加,虽然 MAH 的用量不变,但接枝率也明显得到提高,说明有更多的 MAH 接枝到了 PP 大分子上,同时共聚及残留的 MAH 量进一步减少,产品的气味更低。另外,MFR 随 TAIC 用量的提高也大幅降低,可以认为 PP 的降解程度进一步得到了抑制。以上结果证明助交联剂 TAIC 能够同时交联大分子自由基和链接 MAH,从而在获得高接枝率的同时降低接枝物的 MFR。

2.4 TAIC 在 PP 增强和共混体系中的应用

表3和表4分别为不同 TAIC 用量下 PP-g-MAH 增容的 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金的力学性能与密度,其中 PP/GF/PP-g-MAH 的质量比为 70/30/0.7,PP/PA6/PP-g-MAH 的质量比为 20/70/10。

表3 不同 TAIC 用量下 PP-g-MAH 增容 PP/GF

复合材料的力学性能与密度

项 目	TAIC 用量/%				
	0	0.25	0.5	0.75	1
拉伸强度/MPa	83	83	82	84	85
断裂伸长率/%	5.4	5.5	5.8	5.9	5.9
冲击强度/(J·m ⁻¹)	267	270	296	304	310
弯曲强度/MPa	120	123	145	147	151
弯曲弹性模量/MPa	5 758	5 760	6 780	6 881	6 990
密度/(g·cm ⁻³)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

表4 不同 TAIC 用量下 PP-g-MAH 增容 PP/PA6

合金的力学性能与密度

项 目	TAIC 用量/%				
	0	0.25	0.5	0.75	1
拉伸强度/MPa	46	46	47	48	48
断裂伸长率/%	42	45	60	65	66
冲击强度/(J·m ⁻¹)	760	763	821	844	847
弯曲强度/MPa	62	64	70	71	72
弯曲弹性模量/MPa	1 640	1 648	1 785	1 780	1 783
密度/(g·cm ⁻³)	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06

由表3和表4可以看出,在 PP-g-MAH 中加入 TAIC 后,无论是 PP/GF 复合材料还是 PP/PA6 合

金,其力学性能整体上均有所提升。在 PP/GF 复合材料中,冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量的提升较为明显,当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,其分别提升了 10.9%,20.8% 和 17.7%;在 PP/PA6 合金中,断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提升较为明显,当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,其分别提升了 42.9%,8%,12.9% 和 8.8%。结合表 2 可以看出,TAIC 的加入会使 PP-g-MAH 的接枝率提高,MFR 下降,这是导致 PP 基复合材料或合金力学性能提高的原因。可以看出,TAIC 对 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金的密度没有影响。

当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,PP-g-MAH 的接枝率由 0.36% 增至 0.85%,MFR 由 95.7 g/10 min 降至 38.2 g/10 min,而当 TAIC 用量继续增加时,虽然接枝率进一步提高、MFR 进一步降低,但 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金的力学性能整体上提升很有限,因此结合生产成本等因素,TAIC 作用下的 PP-g-MAH 接枝率以 0.85% 左右为宜,在此基础上可以考虑进一步降低 MFR。

3 结论

(1) 相比于苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯其它第二单体,在 PP 接枝 MAH 过程中,采用助交联剂 TAIC 或 TAC 作为第二单体,制得的 PP-g-MAH 接枝率更高、MFR 更低且没有产生刺激性气味。

(2) 随助交联剂 TAIC 用量的增加,PP-g-MAH 的接枝率提高,MFR 逐渐降低。

(3) 加入 TAIC 的 PP-g-MAH 在 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金中的应用表明,TAIC 可以提高 PP 增强和共混体系的综合力学性能,TAIC 的用量以 0.5% 为宜,此时 PP-g-MAH 的接枝率为 0.85%。

参考文献

- [1] 王雅珍. 聚丙烯接枝马来酸酐相容剂:CN1456430A[P]. 2003-11-09.
Wang Yazhen. Compatilizer for graft copolymerization of polypropylene with maleic anhydride:CN1456430A[P]. 2003-11-09.
- [2] 徐冬,徐永,马旭辉. 一种熔融挤出低气味 PP 接枝马来酸酐及其制备方法:CN101942061A[P]. 2011-01-12.
Xu Dong, Xu Yong, Ma Xuhui. A melting extruded low-smell maleic anhydride grafted PP and preparation method

thereof:CN101942061A[P]. 2011-01-12.

- [3] 刘铁群,郭敏. 一种马来酸酐接枝的聚丙烯树脂接枝物的制备方法:CN101724128A[P]. 2010-06-09.
Liu Yiqun, Gou Min. A preparation method of maleic anhydride grafted polypropylene resin grafting polymer:CN101724128A[P]. 2010-06-09.
- [4] 黄金勇,倪青林,范家起. 一种马来酸酐接枝聚丙烯材料及其制备方法:CN101357968A[P]. 2009-02-04.
Huang Jinyong, Ni Qinglin, Fan Jiaqi. A maleic anhydride grafted polypropylene material and preparation method thereof:CN101357968A[P]. 2009-02-04.
- [5] Cartie H, Hu Guohua. Styrene-assisted free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene in the melt[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 1998, 36:2 763-2 774.
- [6] 刘晶如,许淑义,俞强. 马来酸酐/苯乙烯熔融接枝无规共聚聚丙烯的流变及结晶行为[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(2):428-433.
Liu Jingru, Xu Shuyi, Yu Qiang. Rheology and crystallization of maleic anhydride/styrene melt grafted random copolypropylene[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(2):428-433.
- [7] Li Ying, Xie Xuming, Guo Baohua. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene[J]. Polymer, 2001, 42:3 419-3 425.
- [8] Gaylord N G, Mehta M. Role of homopolymerization in the peroxide catalyzed reaction of anhydride and polyethylene in the absence of solvent[J]. J Polym Sci, 1982, 20(9):481-486.
- [9] Liu N C, Baker W E, Russell K E. Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41(9-10):2 285-2 300.
- [10] Anita S, Joan M, Russell K E. Kinetic studies of grafting of maleic anhydride to hydrocarbon substates[J]. J Polym Sci PartA:Polym Chem, 1989, 27(10):3 353-3 362.
- [11] Gaylord N G, Mishra M K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxide[J]. J Polym Sci:Polym Lett Ed, 1983, 21(11):23-30.
- [12] Roover B D, Sdavons M, Carher V, et al. Molecular characterization of maleic anhydride functionalized polypropylene[J]. J Polym Sci Part A:Polym Chem, 1995, 33(5):829-842.
- [13] Heinen W, Roseraoller C H, Wenzel C B, et al. ¹³C-NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene and ethene-propene copolymer[J]. Macromolecules, 1996, 29(4):1 151-1 157.

(上接第 107 页)

- Ma Yunpeng. Study on preparation and application in selective laser sintering of polypropylene powders[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [13] Schmidt J, Sachs M, Blümel C, et al. A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and

good flowability[J]. Powder Technology, 2014, 261:78-86.

- [14] 汪艳. 一种用于选择性激光烧结的聚丙烯粉末材料及其制备方法:CN105802012A[P]. 2016-04-18.
Wang Yan. Polypropylene powder material for selective laser sintering and its preparation method:CN105802012A[P]. 2016-04-18.