

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.019

反应性挤出制备 PP-St-MAH 共混物及其结晶性能^{*}

周安,吴盾,曹峥,刘钢,刘春林

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:通过双螺杆挤出机对聚丙烯(PP)、马来酸酐(MAH)和苯乙烯(St)进行反应性挤出制备聚丙烯-苯乙烯-马来酸酐(PP-St-MAH)共混物。用傅立叶红外光谱仪、旋转流变仪研究 St 用量对 PP-St-MAH 共混物接枝率和复数黏度的影响。结果表明,St 的加入使 1780 cm^{-1} 与 840 cm^{-1} 处峰的面积比(吸光比)由 0.88 上升至 3.94,表明 MAH 的接枝率提高,同时体系黏度增大,说明 St 抑制了 PP 的自由基降解。采用差示扫描量热仪分析不同降温速率和 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的非等温结晶过程。分别采用 Jeziorny 法、Ozawa 法和莫志深法进行数据处理,发现 Jeziorny 法和莫志深法都适合分析其非等温结晶动力学,而 Ozawa 法的结果线性关系不明显,不适合分析 PP-St-MAH 共混物的动力学。随着 St 用量增加,采用 Jeziorny 法得到的 Avrami 指数、结晶速率参数总体呈上升趋势,表明 St 的引入在一定程度上产生异相成核效果,改变了 PP-St-MAH 共混物的结晶方式,结晶方式从一维向二维、三维转变,同时加快结晶速率。莫志深法的结果也支持此结论。

关键词:聚丙烯-苯乙烯-马来酸酐共混物;非等温结晶动力学;结晶性能

中图分类号: TQ 322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0101-07

Preparation of PP-St-MAH Blend via Reactive Extrusion and It's Crystallization

Zhou An, Wu Dun, Cao Zheng, Liu Gang, Liu Chunlin

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : Polypropylene-styrene-maleic anhydride (PP-St-MAH) blend was prepared by reactive extrusion with maleic anhydride (MAH), styrene (St) and polypropylene (PP) as raw materials. The effects of St content on the grafting rate and viscosity of PP-St-MAH blend were studied by Fourier transform infrared spectrometer and rotary rheometer. The results show that the addition of St rises the area ratio (absorption ratio) of peaks at 1780 cm^{-1} and 840 cm^{-1} from 0.88 to 3.94, indicating that the grafting ratio of MAH increases. Besides, the complex viscosities of sample increase, showing that St inhibites the free radical degradation of PP. The non-isothermal crystallization of PP-St-MAH blend was investigated by differential scanning calorimetry at different cooling rates and St contents. Jeziorny, Ozawa and Mozhishen methods were used to analyze the crystallization kinetics. The linearity of Ozawa method is not obvious and it is not suitable for analyzing the kinetics of PP-St-MAH blend while the others were suitable. The Avrami index and crystallization parameter obtained by Jeziorny method increases, showing that the adding St, to a certain extent, produce heterogeneous nucleation effect, which indicates transformation of crystallization from one-dimensional to two-dimensional and three-dimensional and rises of crystallization rate. Simultaneously, the results of Mo Zhishen also support this view.

Keywords : Polypropylene-styrene-maleic anhydride (PP-St-MAH) blend ; non-isothermal crystallization kinetic ; crystallization

聚丙烯(PP)是最常用的通用塑料之一,由于其低廉的价格和优良的综合性能而在工业生产上应用广泛。但 PP 表面极性差,与很多材料的相容性不佳,在 PP 链上引入极性基团是解决上述问题的最成功且最常用的方法^[1-3],常用的单体有马来酸酐(MAH)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等。但极性基团的引入通常伴随着接枝率低、产物韧性差等问题,因此常在目标基团外加入第二单体,一方面能提高接枝产物中目标基团的数量,另一方面也可改善接枝产物的韧性、强度等性能。

为了提高 MAH 的接枝率,郑超^[4]研究了不同引发体系对接枝率的影响,并确定了过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,而后考察了苯乙烯(St)浓度对接枝率的影响,得到最优配方的 MAH 接枝率为 1.45%。在此基础上,进一步调整配方和加工条件,制备出色泽较白、气味较小、接枝率较高的 PP 接枝

^{*} 江苏省政策引导类计划(产学研合作)前瞻性联合研究项目(BY2015027-21)

联系人:刘春林,教授,主要从事聚合物功能化和高性能化研究

收稿日期:2017-02-12

马来酸酐(PP-g-MAH)。Lei Caihong等^[5]分别用1-癸烯和St作为第二单体,将二者分别加入到PP, MAH反应体系中得到接枝物,测试接枝率,而后与聚酰胺(PA)在一定温度下粘贴在一起进行剥离强度测试,以此表征极性单体的接枝对PP和PA材料表面粘结性能的影响。结果发现,加入两种单体均使PP-g-MAH接枝率增大,且1-癸烯是改善接枝率和剥离强度的有效单体。

为了探究反应性挤出过程中发生的反应和产生的变化,研究其结晶动力学是切实有效的方法。G. Bogoeva-Gaceva等^[6]以等规PP为原料,研究了MAH单体的引入对PP等温性能的影响,发现MAH基团的引入使PP的结晶行为显著改变,MAH的存在降低了平衡熔融温度和折叠表面能,改善了PP二次成核条件,促进了PP异相成核,加快了结晶速率。除了纯接枝物外,他们还比较了PP与PP-g-MAH分别用玻纤增强得到的复合材料的结晶性能,发现MAH基团的引入会显著提升复合材料的抗剪切能力。

除了等温结晶外,非等温结晶也能很好地表征反应性挤出过程对PP的影响。Yang Bin等^[7]在共聚PP中加入由氢化碳纳米管、碳纳米管和石墨烯组成的纳米填料制备复合材料,而后用差示扫描量热(DSC)法测定复合材料的熔融行为和非等温结晶行为,发现纳米填料的添加能提升复合材料的结晶速率和成核活性。笔者研究了第二单体St的用量对PP-St-MAH共混物接枝率、流变性能和结晶性能的影响。通过分析St和MAH两单体在反应性挤出过程中发生的反应,判断体系中发生的反应和残留单体,并用不同的方法对DSC数据进行处理得到结晶动力学参数,探讨St用量对PP-St-MAH共混物非等温结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 040, 南京金陵塑胶化工有限公司;

St: 化学纯: 上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 太仓塑料助剂厂有限公司;

MAH: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35型, 科倍隆(南京)机械有限公司;

高速混合机: 5L型, 辽宁阜新鑫克机械制造有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Avatar 370型, 美国Nicolet公司;

旋转流变仪: MCR301型, 奥地利安东帕公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC214型, 德国NETZSCH公司;

平板硫化机: XLB-Q/D400×400×2型, 常州第一橡塑设备有限公司。

1.3 试样制备

将PP, St, DCP, MAH以100:(0, 1, 2, 3):0.2:2比例预混合, 再用高混机混合2 min后, 加入双螺杆挤出机中进行反应性挤出, 制备PP-St-MAH共混物样品。St用量为0, 1, 2, 3份时对应的样品分别标记为0[#], 1[#], 2[#], 3[#]样品。双螺杆挤出机的参数为: 各区温度依次为130, 140, 160, 190, 200, 205, 210, 220, 220℃, 机头温度为230℃, 螺杆转速为150 r/min, 喂料转速为200 r/min。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试: 将样品置于二甲苯中, 煮沸溶解, 趁热倒入常温四氢呋喃中进行反沉析, 抽滤分离固液相, 反复2次^[8-9]。将固相在120℃下干燥4 h, 而后用平板硫化机加工成薄片, 在常温25℃下进行FTIR测试, 光谱分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为16次。

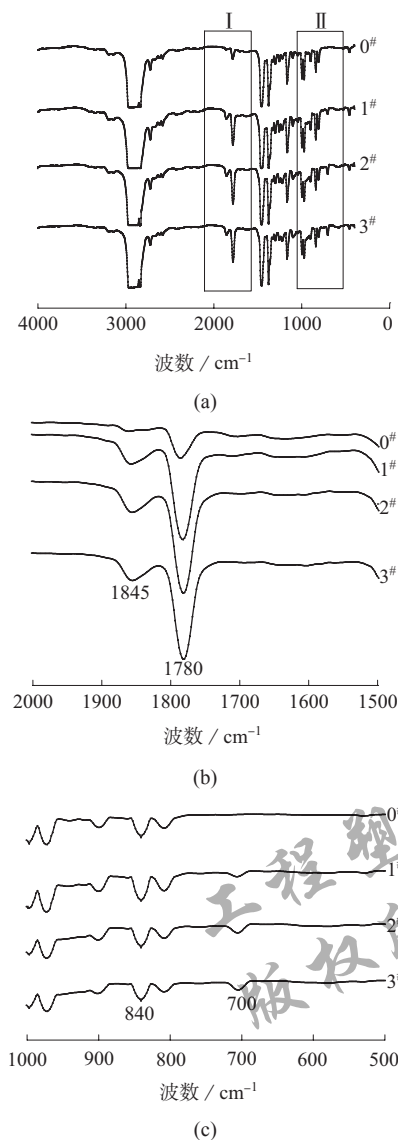
动态流变测试: 用旋转流变仪对样品进行测试。实验过程在N₂保护下进行, 测试温度为200℃, 循环冷却水进行温控, 应变设置为5%, 固定间隙为1 mm, 角频率(ω)从0.1 rad/s升至600 rad/s, 得到复数黏度与 ω 的关系。

结晶性能测试: 用DSC仪对样品进行测试。取3~5 mg样品放入铝制坩埚中并封口。在N₂(流速为20 mL/min)保护下, 以50℃/min的速率从30℃升至200℃, 恒温3 min消除热历史, 再分别以5, 10, 30, 50℃/min的降温速率冷却结晶, 恒温1 min后, 再以10℃/min的速率升温至200℃。得到二次升温曲线和不同速率下的结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1a是不同St用量下的PP-St-MAH共混物经纯化后的FTIR图, 图1b、图1c分别是图1a中I、II区的放大图。由图1可看出, 1780 cm⁻¹和1845 cm⁻¹处的峰代表MAH的碳氧双键, 840 cm⁻¹处是PP结晶谱带之一^[10-11], 700 cm⁻¹处的峰是苯环面外碳氢键的振动, 说明PP分子链上存在苯环。



a—FTIR 图; b—a 图中 I 区放大图; c—a 图中 II 区放大图

图 1 不同 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的 FTIR 图

表 1 是 1780 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 两处峰对应的峰面积,以两峰的面积比作为吸光比表征相对接枝率,结果列于表 1。

表 1 加入 St 后接枝物的特征峰面积比较

项目	St 用量 / 份			
	0	1	2	3
1780 cm^{-1} 处峰面积	426	1436	1595	1524
840 cm^{-1} 处峰面积	483	567	435	387
1780 cm^{-1} 处峰面积与 840 cm^{-1} 处峰面积比值	0.88	2.53	3.67	3.94

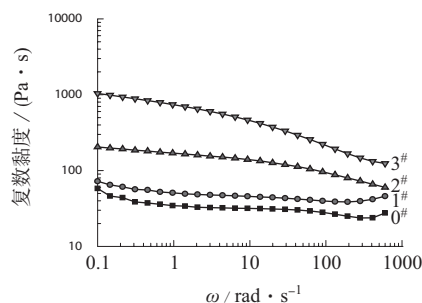
从表 1 可看出,不加 St 时,峰面积比为 0.88,加入 1 份 St 后峰面积比上升至 2.53。这是因为 MAH 结构对称,自由基反应活性低,在自由基反应过程中只能引入少量 MAH 基团,在体系中加入供电单体能提高 MAH 的反应活性。而 St 是较好的供电单体,能与 MAH 形成电荷转移络合物^[12],因此 St 的加入

能有效提高 PP-St-MAH 共混物中 MAH 的数量。

2.2 流变性能测试

在自由基反应过程中,PP 主链容易被自由基攻击断裂,导致接枝物的黏度降低,失去韧性,不利于它在工业生产中的应用。

图 2 为不同 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的复数黏度与 ω 的关系曲线。

图 2 不同 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的复数黏度与 ω 的关系曲线

从图 2 可以看到,随着 St 用量的增加,PP-St-MAH 共混物的复数黏度曲线整体上移,一方面是因为 PP-St-MAH 共混物的相对接枝率变高,更多的自由基用于接枝反应以及 St 的自聚,导致体系中自由基浓度降低,PP 分子链与自由基碰撞的概率降低;另一方面,PP 分子链上引入了苯环,提高其空间位阻,导致复数黏度上升。

此外,在图 2 中,加入 2,3 份 St 时,PP-St-MAH 共混物的复数黏度随剪切速率的增大而下降,呈现出 PP 应有的假塑性,而不加 St 及加入 1 份 St 时,PP-St-MAH 共混物的复数黏度随剪切速率变化的趋势不明显。这是因为相同温度下,复数黏度越高,流变仪转子的剪切所受阻力越大,转子对样品的响应越好,曲线越符合样品实际情况。

2.3 非等温结晶性能测试

非等温结晶相对结晶度曲线是将 DSC 曲线进行一次积分得到的曲线,曲线的上升代表晶体的形成。从曲线中可以直观看出各温度段 PP 的结晶速率的变化。

通过各样品的非等温结晶的相对结晶度曲线可以发现,不论降温速率恒定,改变 St 用量,亦或 St 用量恒定,改变降温速率,其各自的相对结晶度曲线都保持惊人的相似,所以此处各取一例进行分析。

当 St 用量为 2 份时,不同降温速率下 PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线如图 3 所示,当降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,不同 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线如图 4 所示。

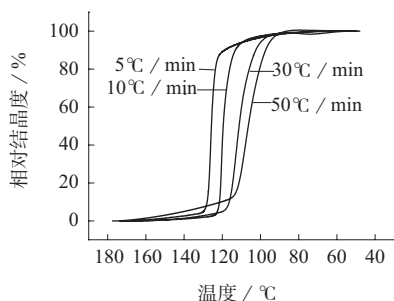


图3 不同降温速率下 PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线 (St 用量为 2 份)

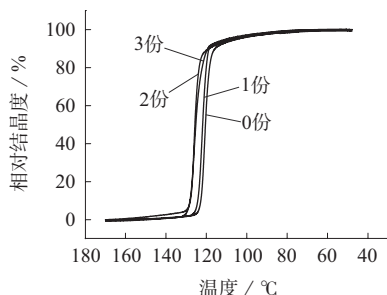


图4 不同 St 用量下 PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线 (降温速率为 5 °C/min)

由图3可以看出,随着降温速率的上升,PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线上升最快的阶段(快速结晶段)从 130 °C 左右逐渐降至 110 °C 左右。同时,当降温速率为 50 °C/min 时,相对结晶度曲线位于 160 ~ 110 °C 间的起始结晶段较之低降温速率下的起始结晶段略有上浮。

在相对结晶度曲线的起始段和终止段,其结晶速率均较低。这是由于结晶包含晶核形成和晶粒生长,结晶初期晶体生长很快,但晶核形成困难,所以结晶初期结晶度上升慢;结晶后期由于温度降低,链段运动受阻,结晶速率放缓。随着降温速率增大,快速结晶段向低温偏移,这源于降温速率的提升使样品处于高温的时间相对缩短,高温下结晶处于晶核形成阶段,时间短不利于晶核形成,致使晶核形成连同晶体的生长向后推迟,因此快速结晶段向低温偏移。

由图4可以看出,随着 St 用量的增加,快速结晶段向高温偏移,并且加入 2 份 St 和 3 份 St 的 PP-St-MAH 共混物的相对结晶度曲线基本重合。这是由于一方面 St 的加入将刚性苯环带到 PP 分子链上,使 PP 分子链内旋转位阻增加,柔顺性变差,熔点提高,在较高温度下就能结晶;另一方面,在自由基存在的条件下,MAH 与 St 按 1:1 生成 St-MAH 共聚物^[12],当 St 用量为 2 份时,MAH 与 St 的反应已达

到饱和,当 St 用量为 3 份时,过量的 St 中少部分自聚成为聚苯乙烯(PS),大部分以单体形式存留或加工过程中挥发,因此不会对结晶温度产生大的影响。

2.4 非等温结晶动力学参数

(1) Jeziorny 法处理 PP-St-MAH 共混物非等温结晶动力学。

常用来处理非等温结晶的方法有 Mandelkern 法、Ziabicki 法、Jeziorny 法、Ozawa 法及莫志深法等^[13-15]。笔者采用 Jeziorny 法、Ozawa 法和莫志深等改良的莫志深法对数据进行处理。

用 Avrami 方程处理非等温结晶,如(1)式所示:

$$1-X=\exp(-Z \times t^n) \quad (1)$$

式中: X ——结晶时间为 t 时的相对结晶度;

Z ——结晶速率常数,包含结晶和增长两个方面,并与结晶温度有关;

t ——结晶时间;

n ——Avrami 指数,反映了高聚物结晶成核和生长机理。

对(1)式取对数,可得:

$$\ln[-\ln(1-X)]=\ln Z+n \ln t \quad (2)$$

在样品整个结晶区间内,曲线并不具备线性关系,但只是曲线两端偏离线性,一般取线性关系较好的高速结晶段进行结晶动力学处理。图5是 PP-St-MAH 共混物加入不同量 St 后经线性拟合的 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln t$ 关系曲线。从图5可以看出,二者具有较好的线性关系。

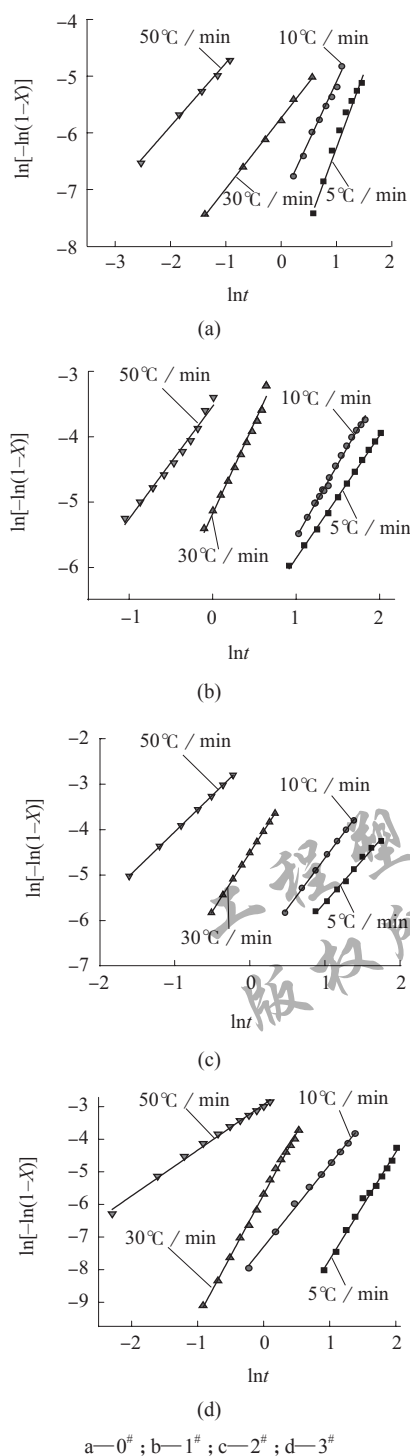
对于非等温结晶,Jeziorny 法需对 Z 进行修正以得到最终的结晶速率常数 Z_c ,如(3)式所示:

$$\ln Z_c = \ln Z / R \quad (3)$$

式中: Z_c ——修正后的结晶速率常数;

R ——结晶速率。

PP-St-MAH 共混物由于存在接枝率,体系中将残留一定量反应单体,所以通常其结晶方式为异相成核,且 n 通常为 2 ~ 3^[16]。结合表2中的动力学参数得知:不加 St 的 PP 在低降温速率(5, 10 °C/min)下从 2.65 变至 2.10,偏向二维生长(实际上 n 通常是小数,是介于二维生长和三维生长的混合生长方式),而在高降温速率(30, 50 °C/min)下从 1.25 变至 1.11,偏向一维生长。加入 St 后,在降温速率为 30 °C/min 下的 n 从 1.25 升高至 2.5 以上,说明 St 的加入使 PP-St-MAH 共混物在降温速率为 30 °C/min 下的晶体生长方式发生变化。另外,加入 3 份 St 的 PP-St-MAH 共混物的 n 都偏向 3 (除降温速

图5 PP-St-MAH 的 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln t$ 关系曲线

率为 50 °C / min 外),说明此时晶体的生长方式偏向三维生长,表明 St 过量时自聚生成的 PS 引起的异相成核为三维生长。 Z_c 是结晶速率常数, Z_c 越大结晶速率越快。从表 2 可看出,降温速率越快,结晶越快(例如,不加 St 的 PP-MAH 随着降温速率变大, Z_c 从 0.172 上升至 0.929); St 用量增加,结晶速率总体呈现上升趋势(例如,降温速率为 5 °C / min 时,

St 用量从 0 增加到 1 份, Z_c 从 0.172 升至 0.213)。结晶具有时间依赖性,升高结晶温度势必会加快结晶速率。而加入 St 的结晶速率之所以升高,是因为 St 的加入带入了 SMA, St 等新物质,加剧了异相成核程度。

表 2 Jeziorny 法得到的结晶动力学参数

样品	参数	降温速率 / (°C · min ⁻¹)			
		5	10	30	50
0 [#]	n	2.65	2.10	1.25	1.11
	Z_c	0.172	0.451	0.826	0.929
1 [#]	n	1.88	2.40	2.91	1.55
	Z_c	0.213	0.485	0.840	0.935
2 [#]	n	1.78	2.21	2.54	1.64
	Z_c	0.228	0.482	0.827	0.943
3 [#]	n	3.29	2.52	3.77	1.40
	Z_c	0.111	0.504	0.860	0.952

(2) Ozawa 法处理 PP-St-MAH 共混物非等温结晶动力学。

Ozawa 方法把非等温结晶看成无数无穷小的等温结晶的集合,以聚合物结晶的成核和生长作为着眼点,导出不同温度下聚合物结晶度与降温速率之间的关系。Ozawa 方程如式 (4)、式 (5) 所示。

$$1-X=\exp(-K/R^m) \quad (4)$$

$$\ln[-\ln(1-X)]=\ln K-m\ln R \quad (5)$$

式中: K ——Ozawa 结晶动力学参数;

m ——Ozawa 指数,与成核机理和晶体形态有关;

不同 St 用量的 PP-St-MAH 共混物的 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln R$ 的关系曲线如图 6 所示。

分别选取位于快速结晶段和慢速结晶段的 5 个温度 101.5, 114.0, 126.5, 139.2 °C 和 151.8 °C 画出 5 条曲线。从图 6 可以看到,各曲线线性关系并不明显,由 Ozawa 法的适用原则来看, Ozawa 法不适用于处理加入第二单体 St 的 PP-St-MAH 共混物的非等温结晶动力学。这主要是由于 Ozawa 方程在数据处理过程中没有考虑到次级结晶过程。这也表明 PP-St-MAH 共混物在非等温结晶过程中存在次级结晶。

(3) 莫志深等改良的莫志深法处理 PP-St-MAH 共混物非等温结晶动力学。

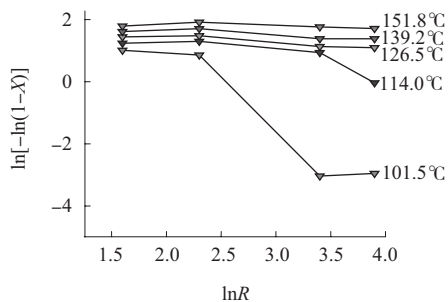
为进一步分析加入成核剂 PP 的结晶情况,采用莫志深等改良的莫志深法对其非等温结晶过程进行分析,如 (6) 式 ~ (9) 式所示。

$$\ln Z + n \ln t = \ln K - m \ln R \quad (6)$$

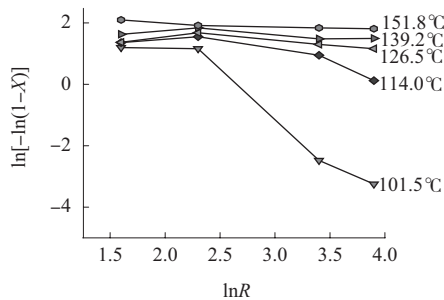
$$\ln R = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (7)$$

$$F(T) = (K/Z)^{1/m} \quad (8)$$

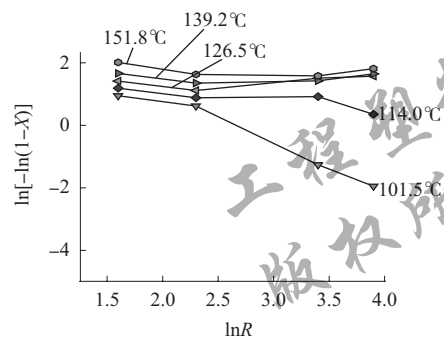
$$\alpha = n/m \quad (9)$$



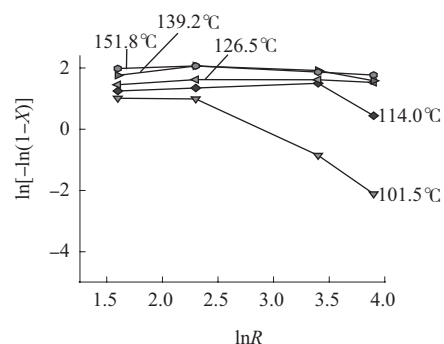
(a)



(b)



(c)



(d)

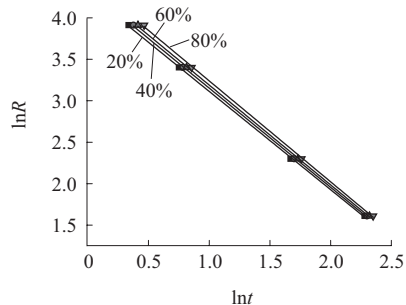
a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]

图6 不同St用量下PP-St-MAH的 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln R$ 的关系曲线
式中: $F(T)$ ——单位结晶时间内达到一定结晶度所需的降温速率;

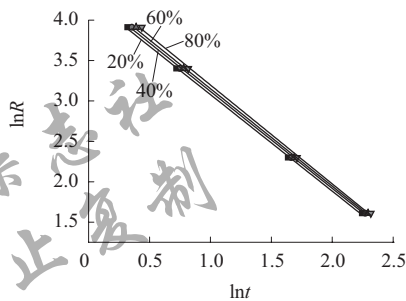
α ——Avrami指数与Ozawa指数之比。

采用莫志深法处理不同St用量的PP-St-MAH共混物当 X 分别为20%,40%,60%,80%时 $\ln R \sim \ln t$

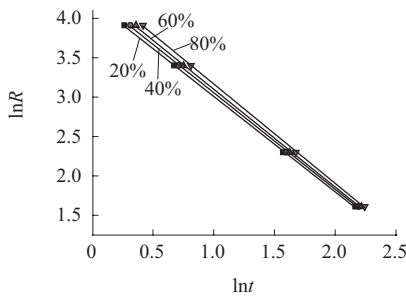
的关系曲线如图7所示。由图7可以看出,样品拟合后的拟合曲线具有较好的线性关系,说明莫志深法适合研究加入第二单体St的PP-St-MAH共混物的非等温结晶动力学。



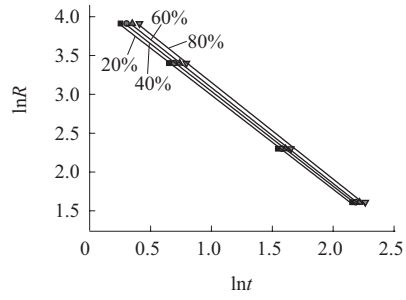
(a)



(b)



(c)



(d)

a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]

图7 不同 X 下PP-St-MAH共混物的 $\ln R \sim \ln t$ 的关系曲线

由(7)式可知,对于分别以 $\ln t$ 和 $\ln R$ 为横、纵坐标的曲线来说,其斜率为 $-\alpha$,截距为 $\ln F(T)$ 。 α 是Avrami指数与Ozawa指数之比,与其结晶形态和成核机理有关。 $F(T)$ 是单位结晶时间内达到一定结

晶度所需的降温速率, $F(T)$ 越大, 到达相同的结晶度所需的降温速率越大, 故同等降温速率下结晶越慢。

表 3 是用莫志深法得到的 PP-St-MAH 共混物结晶动力学参数。从表 3 可以看出, X 同为 20% 的 PP-St-MAH 共混物, 随着 St 用量由 0 份增至 3 份, α 从 1.184 变至 1.211, 说明 St 的加入对晶核形成以及晶体生长有一定影响。而 $F(T)$ 随着 X 的增加而变大。这是因为要得到更高的结晶度所需的降温速率要增大。在相同 X 下, 随着 St 用量增加, $F(T)$ 总体呈下降趋势, 说明 St 的加入使得结晶速率变快。这是因为体系中游离 MAH 和自聚产生的 PS 的存在都会加剧 PP-St-MAH 共混物的异相成核, 导致结晶速率变快。

表 3 莫志深法得到的结晶动力学参数

样品	$X/\%$	α	$F(T)$
0 [#]	20	1.184	4.29
	40	1.195	4.35
	60	1.203	4.39
	80	1.217	4.46
1 [#]	20	1.195	4.27
	40	1.199	4.32
	60	1.206	4.36
	80	1.223	4.42
2 [#]	20	1.212	4.22
	40	1.226	4.28
	60	1.242	4.34
	80	1.262	4.43
3 [#]	20	1.211	4.20
	40	1.222	4.26
	60	1.235	4.32
	80	1.244	4.39

3 结论

(1) 随着 St 用量的增加, PP-St-MAH 共混物样品的 MAH 接枝率提高, 复数黏度增大。

(2) 降温速率越高, 晶核形成越困难, 快速结晶段向低温偏移; 加入 St 后, PP-St-MAH 共混物链段柔顺性变差, 快速结晶段向高温偏移。

(3) Jeziorny 法和莫志深法可以准确地分析加入第二单体 St 的 PP-St-MAH 共混物的非等温结晶动力学, 由于次级结晶的存在, Ozawa 法不适用于本分析。

(4) St 的加入使 PP-St-MAH 共混物晶核由一维生长偏向二维、三维生长, 并且加快其结晶速率。

参考文献

- [1] Kouini B, Serier A. Properties of polypropylene / polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer[J]. Materials & Design, 2012, 34:313-318.
- [2] Jiang Xueliang, Fan Yihong, Li Fan. Preparation and properties of dynamically cured polypropylene (PP) / maleic anhydride-grafted polypropylene (MAH-g-PP) / calcium carbonate (CaCO₃) / epoxy composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013, 26(9):1 192-1 205.
- [3] Shashidhara G M, Kameshwar Devii S H, Preethi S. Isothermal crystallization behavior of PP and PP-g-GMA copolymer at high undercooling[J]. Polymer Science.Series A, 2013, 55(6):393-403.
- [4] 郑超. 马来酸酐接枝聚丙烯的制备及应用性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [5] Zheng Chao. Preparation and properties of PP-g-MAH[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013.
- [6] Lei Caihong, Li Shanliang, Chen Dahua. Melt grafting of maleic anhydride onto polypropylene with 1-decene as a second monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1):102-110.
- [7] Bogoeva-Gaceva G, Janevski A, Mader E. Nucleation activity of glass fibers towards iPP evaluated by DSC and polarizing light microscopy[J]. Polymer, 2013, 42(9):4 409-4 416.
- [8] Yang Bin, Hu Lei, Xia Ru, et al. Effect of different nanofillers on non-isothermal crystallization kinetics and electric conductivity of dynamically-vulcanized PP-EPDM Blends[J]. Macromolecular Research, 2016, 24(1):74-82.
- [9] Tan Xiumin. Radiation grafting of maleic anhydride onto polypropylene in solid state via ultrafine blend[J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2014, 169(5):437-446.
- [10] 常艳杰, 张德文, 杨帅. 聚丙烯熔融接枝和预辐射接枝马来酸酐的比较 [J]. 塑料工业, 2016(6):41-45.
- [11] Chang Yanjie, Zhang Dewen, Yang Shuai. Comparison between Melt Grafting and Pre-radiated Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2016(6):41-45.
- [12] Liu Yanhui, Zuo Jicheng, Qin Jie, et al. Structure and tensile properties of polypropylene / carbon nanotubes composites prepared by melt extrusion[J]. Materials Science-Poland, 2014, 32(3):442-447.
- [13] Sharma R, Maiti S N. Effects of SEBS-g-MA copolymer on non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene[J]. J Mater Sci, 2015, 50(1):447-456.
- [14] 高延敏, 毛慧文, 曾鲁红, 等. PP-g-(MAH-co-St) 对 PP / SMA 相容性及力学性能影响的研究 [J]. 武汉科技大学学报, 2012, 35(2): 96-101.
- [15] Gao Yanmin, Mao Huiwen, Zeng Luhong, et al. Influence of PP-g-(MAH-co-St) on the compatibility and mechanical properties of PP/SMA[J]. Journal of Wuhan University of Science & Technology, 2012, 35(2): 96-101.
- [16] Zhang Kaizhou, Wu Bin, Shao Huiju, et al. Thermal properties and crystallization kinetics of a new polypropylene-polyamide 6 composite[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29(1):143-158.
- [17] Yang Bin, Lin Jizhi, Xia Ru, et al. Correlation between solidifica-

结构,可明显改善复合材料的力学性能和填料的分散性能;JWF-EBM是含有酰胺基团的线型结构,对改善复合材料的综合性能最佳。

参考文献

- [1] Ten E, Vermerris W. Functionalized polymers from lignocellulosic biomass: State of the art[J]. *Polymer*, 2013, 5(2):600–642.
- [2] Pracella M, Haque M U, Alvarez V. Functionalization, compatibilization and properties of polyolefin composites with natural fibers[J]. *Polymer*, 2010, 2(4):554–754.
- [3] 冯小朴. 超支化聚酰胺改性单宁胶粘剂与固化机理研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
Feng Xiaopu. Study on tannin adhesive modified with hyper-branched polyamides and curing mechanism[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [4] 颜庆宁. 国内外塑料助剂产业发展状况(一)[J]. *精细与专用化学品*, 2014, 22(11):10–13.
Yan Qingning. Development situation of plastic additive industry at home and abroad(I) [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2014, 22(11):10–13.
- [5] 陈宇, 崔正, 王朝晖. 塑料助剂产业的发展现状与趋势[J]. *中国塑料*, 2011, 25(4):1–6.
Chen Yu, Cui Zheng, Wang Zhaohui. Present situation and development trend of plastics additives industry[J]. *China Plastics*, 2011, 25(4):1–6.
- [6] 李武斌, 徐泽夕, 曹志奎, 等. 塑料助剂发展的几点建议[J]. *化学技术与开发*, 2012, 40(10):34–36, 54.
Li Wubin, Xu Zexi, Cao Zhikui, et al. Some suggestions for plastic additives development[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2012, 40(10):34–36, 54.
- [7] 颜庆宁. 国内外塑料助剂产业发展状况(二)[J]. *精细与专用化学品*, 2014, 22(12):1–4.
Yan Qingning. Development situation of plastic additive industry at home and abroad(II) [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2014, 22(12):1–4.
- [8] 张惠芳. 含氟聚合物加工助剂在聚丙烯中的应用研究[J]. *化工中间体*, 2011, 8(9):21–24.
Zhang Huifang. Study on application of fluorine polymer processing additives in PP[J]. *Chemical Intermediate*, 2011, 8(9):21–24.
- [9] 朱肖楠. ACR基离聚物型多功能加工助剂的合成与应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Zhu Xiaonan. Preparation and application of acrylic-based ionomer as a multi-functional processing aid for PVC[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [10] 康晓丽. 有机硅蜡的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
Kang Xiaoli. The research of organic silicone waxes[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [11] 张迪. 塑料助剂的应用[J]. *当代化工研究*, 2016(7):44–45.
Zhang Di. The application of plastic additives[J]. *Modern Chemical Research*, 2016(7):44–45.
- [12] 施珣若. PVC塑料助剂(热稳定剂)的现状和展望[J]. *中国氯碱*, 2016(4):1–6.
Shi Xunruo. Present situation and prospect of PVC plastic additives (heat stabilizer)[J]. *China Chlor-Alkali*, 2016(4):1–6.
- [13] 李剑波, 李云峰, 郭庆飞, 等. 不同碳链分布脂肪酸锌加工助剂对天然橡胶性能的影响[J]. *橡胶科技*, 2012(8):29–31.
Li Jianbo, Li Yunfeng, Guo Qingfei, et al. Influence of fatty acid zinc on the properties of NR compound[J]. *Rubber Science and Technology*, 2012(8):29–31.
- [14] 陈常见. 脂肪酸酰胺蜡[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
Chen Changjian. Study of the fatty acid amide wax[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [15] 王喜梅, 赵志鸿, 张振, 等. 2013年我国工程塑料应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(6):107–116.
Wang Ximei, Zhao Zhihong, Zhang Zhen. Advance in Engineering Plastics Application of China in 2013[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(6):107–116.
- [16] 孔俊嘉, 王凯, 厉安昕, 等. 对比两种润滑剂TAS-2A和EBS在 高密度聚乙烯中的应用[J]. *辽宁化工*, 2015, 44(11):1 295–1 297.
Kong Junjia, Wang Kai, Li Anxin, et al. Comparison Between the Application Effects of Two Lubricants TAS-2A and EBS in High Density Polyethylene[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2015, 44(11):1 295–1 297.
- [17] 李海滨, 邹检生, 彭鹤松, 等. 不同粒径的超细碳酸钙在ABS黄色母粒中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(12):106–108.
Li Haibin, Zou Jiansheng, Peng Hesong, et al. Application of ultra-fine calcium carbonate with different particle sizes on ABS yellow masterbatch[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(12):106–108.
- [18] kinetics[J]. *Polymer Science Series A*, 2016, 58(3):443–453.
- [16] 杨红艳, 刘江, 周晓红, 等. 水滑石与 β 成核剂复配改性等规PP的等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(1):93–97.
Yang Hongyan, Liu Jiang, Zhou Xiaohong, et al. Isothermal crystallization kinetics of layered double hydroxides/ β nucleating agent modified isotactic polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(1):93–97.
- [15] Sahoo R K, Mohanty S, Nayak S K. Effect of silver nanoparticles on the morphology, crystallization, and melting behavior of polypropylene: A study on non-isothermal crystallization

(上接第107页)

tion behavior and melt crystallization kinetics of isotactic polypropylene (iPP) during injection molding[J]. *Journal of Macromolecular Science: Physics*, 2014, 53(3):462–473.