

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.021

苯甲酰肼对POK熔融、结晶和力学性能的影响

孙成, 付琳, 薛志荣, 杜广策, 李卫宇, 扈健, 薛美玲

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 为提升脂肪族共聚酯型聚酮(POK)管材的低温韧性, 采用非合金化增韧的方式, 运用双螺杆挤出机熔融制备了不同含量苯甲酰肼(BH)的POK/BH材料, 通过加入低含量(质量分数1%以下)的BH对POK的结晶性能进行调控, 从而实现增韧目的。同时考察了BH含量对POK熔融、结晶和力学性能的影响。热分析结果表明, BH使POK的熔融过程向低温方向移动, 且该趋势随着BH含量的增加而变得显著; 添加质量分数0.2%的BH即可使POK峰值熔融温度下降7.6℃, 熔融焓下降10.7 J/g, 表明少量BH的加入即可显著抑制POK结晶。BH使POK的结晶峰半高宽急剧增加、结晶焓显著下降, 表明BH严重干扰了晶体的生长过程和结晶完善程度。力学性能结果表明, 质量分数0.2%的BH使POK的缺口冲击强度提高了42.9 kJ/m², 但对拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量的影响不大, 避免了以损失模量和强度为代价的合金化增韧的弊端。结晶形态学研究表明POK晶粒呈现为熔融结晶时不常见的非球晶, 且晶粒生长缓慢; BH不但使POK晶粒的可视出现时间加倍、晶核密度明显降低, 且其晶粒呈现为几个晶粒花瓣共享一个晶核并团簇成花朵模样, 但结晶结构并没有发生变化。此外, 结晶温度越低, 同含量BH的POK晶核密度下降的程度越大。

关键词: 脂肪族共聚酯型聚酮; 增韧; 苯甲酰肼; 结晶行为; 熔融行为

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0146-07

Effect of benzoyl hydrazine on melting, crystallization and mechanical properties of POK

SUN Cheng, FU Lin, XUE Zhirong, DU Guangce, LI Weiyu, HU Jian, XUE Meiling

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : In order to enhance the low-temperature toughness of aliphatic polyketone (POK) pipes, the POK/benzoyl hydrazine (BH) were melting prepared by a twin-screw extruder via a non-blending toughening method, and the toughness was realized through the strategy of regulating the crystallization property of POK by low BH dosage (<1 wt%). In addition, the effects of BH amount on the melting, crystallization and mechanical properties of POK were investigated. The results of thermal analysis shows that the melting process of POK is significantly shifted to a lower temperature by BH, and this tendency is much evidently with the increase of BH dosage. 0.2 wt% BH can make the peak melting temperature and melting enthalpy decrease by 7.6 °C and 10.7 J/g, respectively, which indicates that a small amount of BH can inhibit the crystallization of POK evidently. Moreover, the full width at half height of the POK crystallization increases sharply and the crystallization enthalpy decreases significantly by the addition of BH, indicating that BH interferes with the crystal growth as well as the crystal perfection seriously. The mechanical property results show that 0.2 wt% BH can increase the notched impact strength by 42.9 kJ/m², but has little effect on its tensile strength, flexural strength and flexural modulus, avoiding the drawbacks of blending toughening which is usually done at the expense of modulus and strength. The crystal morphology observation shows that the POK grains present uncommon aspheric crystals with a slowly growth during melt crystallization. Furthermore, with the addition of BH, not only the visible time of POK grains under the polarized microscopy doubled, and the nuclei density decreases significantly, but also the grains appear as several single-crystal petals sharing a nucleus and cluster into a flower-like pattern, while the crystal structure remains unchanged. Moreover, the lower the crystallization temperature, the greater the decrease of the nuclei density by BH.

Keywords : aliphatic copolymerized polyketone ; toughening ; benzoyl hydrazine ; crystallization behavior ; melting behavior

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51673104)

通信作者: 薛美玲, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料成型加工中多层次结构调控与性能设计

收稿日期: 2024-11-09

引用格式: 孙成, 付琳, 薛志荣, 等. 苯甲酰肼对POK熔融、结晶和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(1): 146–152.

SUN Cheng, FU Lin, XUE Zhirong, et al. Effect of benzoyl hydrazine on melting, crystallization and mechanical properties of POK[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 146–152.

脂肪族共聚型聚酮(POK)是由一氧化碳、乙烯和少量第三单体(如丙烯等)通过交替共聚而形成的一种半结晶、绿色环保型热塑性工程塑料^[1-2]。POK具有优异的耐化学性、高气体阻隔性和卓越的摩擦性能,其耐油性是尼龙12的两倍,耐磨性是聚甲醛的14倍且摩擦噪音比聚甲醛更低。POK既拥有工程塑料的强度和模量,又具有弹性体的断裂伸长率,其拉伸强度高于聚对苯二甲酸丁二酯和聚甲醛,媲美尼龙66(PA66),断裂伸长率高达300%,是PA66的14倍,冲击强度仅为PA66的2倍。此外,POK结构单元中的酮羰基在吸收紫外光和自然光后会跃迁发生Norris反应降解成小分子进入自然界生态循环,赋予其环境友好特性,但同时酮羰基又使得POK具有光降解性和热降解敏感性^[3-4]。

这种极为突出的优势和劣势既限制了POK应用,又激发了研究者的广泛研究兴趣。如Lagaron等^[5,8]、谢青等^[6]、Xu等^[7]报道了POK的晶体结构和多晶型;多位研究者报道了POK结晶行为^[9-15];Lin等^[16]研究了湿热条件对脂肪族聚酮化学结构和热力学性能的影响;针对POK的合金化及其增容^[17-21]以及增韧研究^[22-25]也有多篇报道。赖诗齐等^[1,23]基于对POK韧性提升的期望,分别采用乙烯-辛烯弹性体接枝马来酸酐和PA66对POK进行了合金化增韧。发现PA66对POK的增韧效果与其用量相关,质量分数为20%的PA66可明显提高POK的冲击强度、拉伸强度和弯曲模量,但当PA66质量分数超过30%后却使POK拉伸强度下降。Jeon等^[18]以苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)、SEBS和尼龙6(PA6)为复合相容剂,使POK/聚碳酸酯(PC)的悬臂梁缺口冲击强度相比POK提高了100 J/m,而拉伸弹性模量和屈服强度则变化不大。Kim等^[19]以乙烯-辛烯弹性体接枝马来酸酐为增韧剂、以1,10-二氨基十烷为反应性相容剂对POK进行增韧,使冲击强度提高了3倍。Zhou等^[25]发现纳米级相畴PA6对POK具有超强的增韧作用,体积分数为50%的PA6可使POK的悬臂梁缺口冲击强度提高91 kJ/m²。Kim等^[20]也发现PA6可使POK/乙烯辛烯弹性体接枝马来酸酐相畴细化,韧性提高,拉伸性能改善。可见,以上增韧方法均是采用高含量(质量分数>10%)的水分敏感聚合物和水分敏感相容剂来实现增韧目的,这不但对加工工艺提出了更高要求(譬如聚酰胺要严格干燥),而且

也限制了POK管材在更多领域的应用。

因此,基于对POK管材低温韧性期待提升的应用背景和研究现状,笔者尝试采用结晶度调控的思路,也就是非合金化增韧方式,探索采用低含量(质量分数1%以下)苯甲酰肼(BH)实现增韧目的。通过BH酰肼基团与POK结构单元中羰基的相互作用以及BH苯环形成的“庞大”分子结构在POK分子链之间的隔离作用,阻碍分子链之间的有序排列、降低链段向晶体生长前沿的迁移速率,从而在有限冷却时间内降低结晶度,实现增韧目的。基于以上思路,考察BH含量对POK熔融和结晶行为以及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POK:M630,韩国晓星集团;

BH:市售。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:SHJ-20,长径比40,南京杰恩特机电有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204 F1,德国NETZSCH公司;

偏光显微镜:LV100N POL,日本尼康公司;

热台(与偏光显微镜搭配):linkam THMS600,英国林克曼科学仪器公司;

薄膜测厚仪:Q/1LBN2-2006CH-1-ST,上海六菱仪器厂;

万能试验机:Instron 4302,美国英斯特朗公司;

数位冲击试验机:GT-7045-ID,高铁检测仪器有限公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:Xeuss 2.0,二维光子计数探测器为Pilatus 300 k,瑞士Dectris有限公司。

1.3 试样制备

加工前,将POK在80~85℃烘箱中烘干4 h。样品采用双螺杆挤出机加工,各样品中BH质量分数分别为0%,0.2%,0.3%,0.5%和0.8%。BH以质量分数为5%的母料形式使用(POK为基体)。双螺杆挤出机各段的加工温度为180,235,240,240,240℃,转速为120 r/min,喂料机转速为12 r/min。加工时在冷却水槽的同一位置截取样品(以统一热历史),放置于真空干燥箱中干燥后用于DSC测试。将挤出物经切粒、干燥后,注射成标准样条,用于力

学性能测试。

1.4 测试与表征

力学性能测试:拉伸性能按照 GB/T 1040-2008 测试,拉伸速率为 30 mm/min;悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,摆锤冲击能量为 5.5 J;弯曲强度按照 GB/T 9341-2008 测试。

DSC 测试:采用 DSC 仪进行测试,测试条件为在氮气氛围保护下,将样品从 0 °C 以 10 °C/min 的速率升温至 260 °C 并恒温 3 min,继而以 10 °C/min 的速率降温至 20 °C。

结晶形态观察:取极少量样品采用压机在 220 °C 压成厚度为 12 μm 的薄膜,将该薄膜夹在两片玻璃片之间,置于热台上。将热台升温到 230 °C 并恒温 1 min 消除热历史,然后以 50 °C/min 的速率快速降温到各个设定结晶温度(175, 180 °C 和 185 °C)进行等温结晶,采用偏光显微镜分别实时跟踪在各个结晶温度下的结晶形态随结晶时间的演变图像。

WAXD 测试:将待测样品夹在两片玻璃片之间,采用压机于 230 °C 压成厚度为 280 μm 的薄膜,将夹着薄膜的玻璃片置于热台上,升温到 230 °C 使薄膜熔融并在该温度下恒温 1 min 以消除热历史,然后以 50 °C/min 的冷却速率快速降温到 180 °C 进行等温结晶 3 min,得到用于 WAXD 测试的样品。WAXD 测试时采用的 X 射线波长为 0.154 12 nm,样品与探测器之间的距离为 172 mm,曝光时间为 180 s。一维径向积分曲线采用 Foxtrot 软件(3.2.7 版,法国 SOLEIL 公司)从二维 X 射线衍射图样中读出。

2 结果与讨论

2.1 BH 含量对 POK 熔融行为的影响

图 1 为 BH 含量对 POK 熔融行为的影响,图 2 为 BH 含量对 POK 峰值熔融温度和熔融焓的影响。由

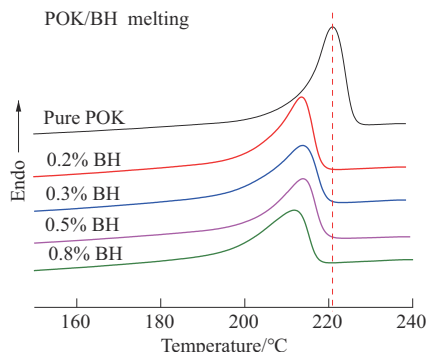


图 1 BH 含量对 POK 熔融行为的影响。

Fig. 1 Effect of BH content on melting behavior of POK

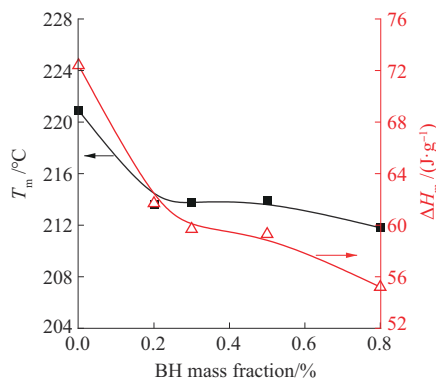


图 2 BH 含量对 POK 峰值熔融温度(T_m)和熔融焓(ΔH_m)的影响

Fig. 2 Effect of BH content on the peak melting temperature(T_m) and melting enthalpy(ΔH_m) of POK

图 1 和图 2 可见,加入 BH 后,POK 的熔融过程显著向低温方向移动,添加质量分数 0.2% 的 BH 即可使峰值熔融温度向低温移动 7.6 °C,熔融焓下降 10.7 J/g,表明少量 BH 即可显著干扰 POK 结晶。由图 2 可见,随着 BH 含量的增加,POK 熔融焓的下降趋势更明显,表明相比于 BH 对 POK 结晶完善性的影响,BH 对结晶度的影响更显著;其次,BH 质量分数超过 0.2% 后,其含量的增加不但对峰值熔融温度影响甚微,而且还使熔融焓的下降幅度减小,如 BH 质量分数为 0.8% 时,仅使 POK 的峰值熔融温度和熔融焓分别继续下降 1.8 °C 和 6.5 J/g。

为探讨 BH 对 POK 结晶的影响机制,图 3 给出了 BH 与 POK 之间可能存在的相互作用示意图,即 POK 结构单元中的羰基与 BH 的胺基可能形成氢键,氢键的形成和 BH“庞大”的苯环结构既可阻碍相邻分子链之间的紧密排列,也会使链段向晶体生长前沿的迁移速率降低,从而影响晶体的多层次性,导致结晶度降低,影响熔融行为。

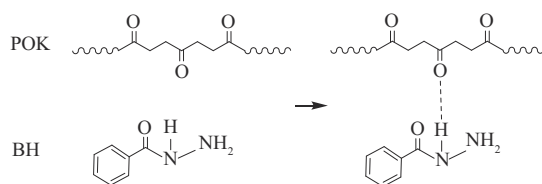


图 3 BH 与 POK 间可能的相互作用示意图

Fig. 3 Schematic illustration of possible interaction between BH and POK

2.2 BH 含量对 POK 结晶行为的影响

图 4 为 BH 含量对 POK 结晶行为的影响,图 5 为 BH 含量分别对 POK 起始结晶温度(T_{ci})和峰值结晶温度(T_c)的影响。由图 5 可见,BH 含量的变化对 POK T_{ci} 的影响甚微,表明对成核速率影响不大。尽

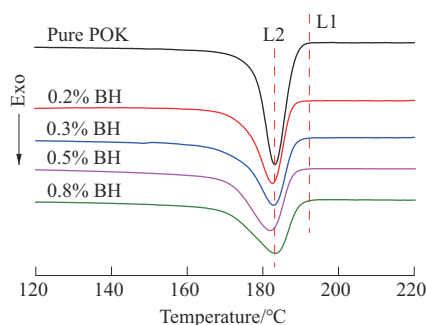
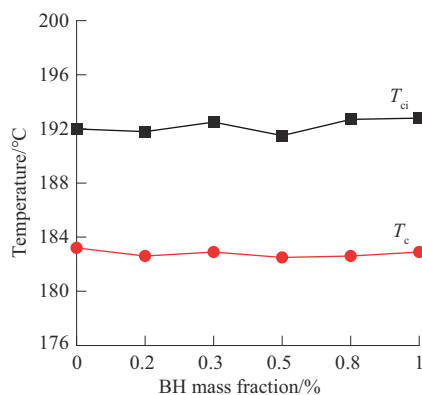


图4 BH含量对POK结晶行为的影响

Fig. 4 Effect of BH content on crystallization behavior of POK

图5 BH用量对POK T_{ci} 和 T_c 的影响Fig. 5 Effect of BH content on T_{ci} and T_c of POK

管 T_c 随BH含量的增加也变化甚微,但是表1表明结晶焓(ΔH_c)随BH的加入而显著降低,表明BH显著影响了BH结晶。

为了清晰地表明结晶峰在加入BH后的变化,引入结晶峰半高宽(FWHH)来表征峰型的变化(表1),以定性地表征结晶速率变化。由表1可见,在加

表1 BH含量对POK FWHH和 ΔH_c 的影响Tab. 1 Effect of BH content on ΔH_c and FWHH of POK

Items	Pure POK	0.2% BH	0.3% BH	0.5% BH	0.8% BH
FWHH/°C	6.3	7.6	8.7	9.9	11.1
$\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	72.4	61.6	60.2	60.0	56.9

入BH后FWHH明显增大,由纯POK的6.3 °C增加到添加BH质量分数0.2%时的7.6 °C,表明结晶速率明显降低;FWHH随BH含量的增加几乎呈线性增加,表明结晶速率随着BH含量的增加而急剧降低。与之相随的是, ΔH_c 也显著下降,添加质量分数0.2%的BH即可使POK的 ΔH_c 下降10.8 J/g。但当BH质量分数超过0.2%后,POK的 ΔH_c 随BH含量的增加而下降的幅度变缓,表明BH含量对POK结晶的影响与结晶速率的关联性更强。以上现象表明,

在10 °C/min的程序降温速率下BH严重干扰了POK结晶的生长过程和结晶的完善程度,使POK的结晶速率明显下降且与BH含量正相关,同时也使 ΔH_c 急剧下降,这与前面POK峰值熔融温度和熔融焓随BH含量的增加分别向低温移动和下降的结果一致。

2.3 BH含量对POK力学性能的影响

表2为BH含量对POK力学性能的影响。由表2可见,加入质量分数0.2%的BH使POK的缺口冲击强度提高了42.9 kJ/m²,而对拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量的影响甚微;质量分数0.8%的BH使POK的缺口冲击强度提高了58.4 kJ/m²,但拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量却出现明显下降。以上结果表明,在不损失弯曲模量和拉伸强度的情况下,微含量(0.2%~0.3%)BH可使POK的韧性明显提高。该增韧效果虽然低于文献报道的POE-g-MAH^[19]和PA6^[25]的增韧效果,但相比于采用高含量增韧剂以损失模量和强度的增韧不失为一种有意义的尝试。

表2 BH含量对POK力学性能的影响

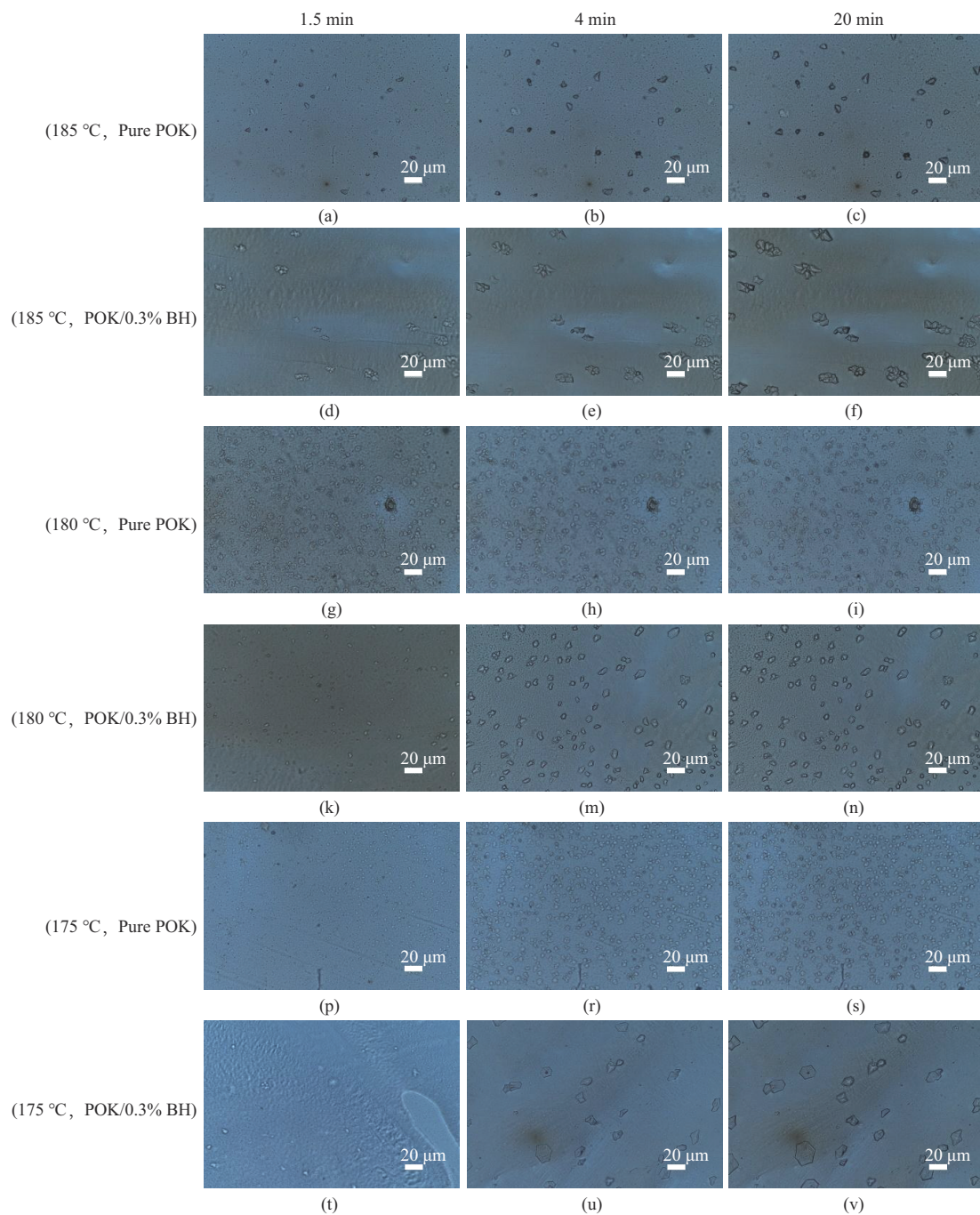
Tab. 2 Effect of BH content on mechanical properties of POK.

Samples	Notched impact strength/ (kJ·m ⁻²)	Tensile strength/ MPa	Flexural strength/ MPa	Flexural modulus/ MPa
Pure POK	33.9	62.4	41.0	1 323
POK/0.2% BH	76.8	63.2	45.7	1 395
POK/0.3% BH	79.2	61.0	44.8	1 378
POK/0.5% BH	83.2	58.9	41.8	1 308
POK/0.8% BH	92.3	56.8	37.8	1 216

2.4 BH对POK结晶形态的影响

图6为POK和POK/0.3% BH分别在185, 180 °C和175 °C等温结晶随时间变化的结晶形态。由图6可见,POK在三个温度下均呈现为细小的晶体,而聚合物在熔融结晶时常见的为球晶,这种结晶形态在聚合物熔融结晶中并不多见。采用热台偏光显微镜对POK这种结晶形态进行了多次在线跟踪重复实验,确证了实验结果的非偶然性。继而采用WAXD对结晶进行了表征,结果如图7所示。发现这些细小晶体的衍射二维图上并未出现晶粒衍射斑点,且一维衍射谱与文献^[26]中纯POK的衍射谱一致,因而排除了POK形成晶粒的可能性,也确证了偏光显微镜视野中可见的小晶粒就是POK晶粒。

纯POK在185 °C等温结晶30 s即在视野中出



a, b, c and d, e, f are crystal morphologies of POK and POK/0.3% BH at 185 °C, respectively;
g, h, i and k, m, n are the crystalline morphologies of POK and POK/0.3% BH at 180 °C, respectively;
p, r, s and t, u, v are crystalline morphologies of POK and POK/0.3% BH at 175 °C, respectively.

图6 POK和POK/0.3% BH分别在185, 180 °C和175 °C等温结晶随时间变化的结晶形态

Fig. 6 Crystalline morphologies of POK and POK/0.3% BH isothermally crystallized at 185, 180 °C and 175 °C changing with time.

现可见的小晶粒,图6a~图6c分别为纯POK在185°C下生长1.5,4 min和20 min时的结晶形态,这些小晶粒在该温度下生长缓慢,生长1.5 min时尺寸仅为1~3 μm,生长4 min时尺寸达到3~5 μm后不再随生长时间而变化,这与球晶尺寸随生长时间持续增大的方式也完全不同。相比之下,加入质量

分数0.3% BH的POK在185 °C等温结晶60 s才在视野中出现可见的花瓣团簇状小晶粒,且晶核密度明显降低,该结果为BH抑制POK结晶的本质原因。图6d~图6f是POK/0.3% BH在185°C分别生长1.5,4 min和20 min时的结晶形态。由图6d~图6f可见,加入BH后晶粒呈现为几个晶粒花瓣共享一个晶核

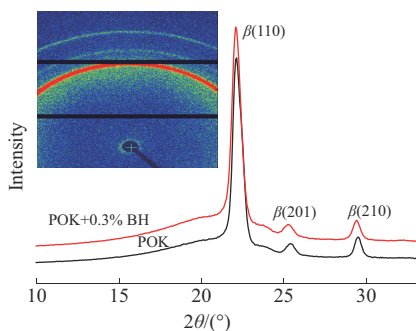


图7 POK和POK/0.3%BH的WAXD

Fig. 7 WAXD of POK and POK/0.3% BH

并团簇成花朵模样,且每个花瓣的尺寸与纯POK晶粒尺寸差不多,这使得花朵晶粒的尺寸显著大于纯POK晶粒。该花朵晶粒的生长速率也极为缓慢,且在生长10 min后尺寸就不再增大。图7对比了POK/0.3%BH与纯POK的WAXD图,发现加入BH后形成的花朵晶粒对结晶结构无影响。

若将结晶温度降低为180℃,发现纯POK在该温度下生长迅速,等温结晶5 s即可见小晶粒;而加入0.3% BH的POK则需要等温结晶60 s后才可见小晶粒,这进一步力证了BH抑制POK结晶的结论。图6g~图6i和图6k~图6n对比了纯POK和POK/0.3% BH在180℃生长相同时间的结晶形态,发现在该温度下的成核速率、晶核密度、生长速率均明显高于185℃时;纯POK结晶1 min时晶粒尺寸不再增大,加入0.3% BH后POK结晶2 min晶粒尺寸也不再增大,表明该温度下的结晶速率显著高于185℃时。而且,在该温度下,加入BH后POK晶核密度降低的更加显著,表明BH在180℃时相比于185℃更加显著地抑制了POK结晶。此外,加入BH后晶粒的最终稳定尺寸大于纯POK晶粒,这与185℃时的情况相似。此外,在180℃时,加入BH后不再引起结晶形态的变化,185℃时呈现的花瓣团簇状花朵晶粒消失。另外,180℃时,无论纯POK还是加入BH后的晶粒尺寸均小于185℃时。

将结晶温度进一步降低为175℃,发现POK的等温结晶速率稍低于180℃时,等温结晶10 s出现可见小晶粒,结晶2 min晶粒尺寸不再增大,表明180℃为POK的最佳结晶温度。加入0.3% BH后POK需要结晶30 s才出现可见小晶粒,晶粒生长10 min后晶粒尺寸也不再增大。图6p~图6s和图6t~图6v对比了纯POK和POK/0.3% BH在175℃生长不同时间的结晶形态。发现在该温度下加入BH后,晶核密度更为显著地降低,但晶粒尺寸却更

为显著地增大。

3 结论

(1)非合金化增韧剂BH使POK的熔融焓显著降低,使POK峰值熔融温度显著向低温方向移动,且这种向低温移动趋势随着BH含量的增加而变得显著,表明BH对POK结晶的干扰能力随其含量的增加而加强。加入质量分数0.2%的BH即可使POK峰值熔融温度下降7.6℃,熔融焓下降10.7 J/g。

(2)BH对POK成核速率的影响不大,却严重干扰了其生长过程和结晶完善程度。具体体现为BH含量对POK T_g 和 T_c 影响甚微,却使FWHM急剧增加,结晶焓显著下降。

(3)添加质量分数0.2%的BH使POK的缺口冲击强度提高42.9 kJ/m²,而对拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量影响甚微。

(4)在185、180℃和175℃下,POK均呈现在聚合物熔融结晶中并不多见的细小非球晶,且晶粒生长缓慢,尺寸达到3~5 μm后就不再随生长时间而变化,这与球晶尺寸随生长时间持续增大的生长特性也完全不同。

(5)在185℃结晶时,质量分数0.3%的BH使视野中晶粒出现的时间加倍,晶核密度明显降低,使晶粒呈现为几个晶体花瓣共享一个晶核并团簇成花朵模样。WAXD分析表明该花朵晶粒没有发生结晶结构的变化。180℃结晶时POK成核速率、晶核密度、生长速率均明显高于185℃时,且同含量的BH使晶核密度更加显著地降低,但却不再引起结晶形态的变化。175℃的结晶速率稍低于180℃,表明180℃为POK的最佳结晶温度。BH在175℃时使晶核密度更为显著地降低,晶粒尺寸显著地增大。

参考文献

- [1] 赖诗齐.高韧高强聚酮共混物的制备及性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2018.
LAI Shiqi. Preparation and properties study of high tough and high strength polyketone blend[D]. Xiangtan:Xiangtan University,2018.
- [2] 邹丽萍.绿色高分子材料聚酮的合成研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
ZOU Liping. Research on the synthesis of green polymer material polyketone[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology,2007.
- [3] 苏秋利,王胜国.脂肪族聚酮的应用[J].工程塑料应用,2004,32(4):44-45.

- SU Qiuli, WANG Shengguo. Application of aliphatic polyketones[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(4):44–45.
- [4] DEVITO S, CIARDELLI F, RUGGERI G, et al. Thermal degradation of ethylene-carbon monoxide alternating copolymer under inert atmosphere[J]. Polymer International, 2015, 45(4):353–365.
- [5] LAGARON J M, VICKERS M E, POWELL A K, et al. On the effect of the nature of the side chain over the crystalline structure in aliphatic polyketones[J]. Polymer, 2002, 43(6):1 877–1 886.
- [6] 谢青, 包建娜, 余承涛. 高分子立构复合结晶的研究进展[J]. 高分子学报, 2017, 48(6):893–905.
- XIE Qing, BAO Jianna, YU Chengtao. Research progress on polymer stereoisomeric composite crystallization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 48(6):893–905.
- [7] XU R J, YIN L D, CHEN J Q, et al. The effect of melt drawing ratio on the crystal structural change and performance of polyketone extrusion cast film[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(16):2 465–2 475.
- [8] LAGARON J M, POWELL A K, DAVIDSON N S. Characterization of the structure and crystalline polymorphism present in aliphatic polyketones by Raman spectroscopy[J]. Macromolecules, 2000, 33(3):1 030–1 035.
- [9] HOLTJR G A, SPRUIELL J E. Melting and crystallization behavior of aliphatic polyketones[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(10):2 124–2 142.
- [10] STADLBAUER M, EDER G, HANESCHITZ K H. Crystallization kinetics of two aliphatic polyketones[J]. Polymer, 2001, 42(8):3 809–3 816.
- [11] OHSAWA O, LEE K H, KIM B S, et al. Preparation and characterization of polyketone (PK) fibrous membrane via electrospinning[J]. Polymer, 2010, 51(9):2 007–2 012.
- [12] 何裕成. 尼龙6与聚酯结晶动力学的Flash DSC比较研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.
- HE Yucheng. Comparing crystallization kinetics between polyamide 6 and polyketone via Flash DSC[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.
- [13] ZHANG H X, PARK M J, MOON Y K, et al. An efficient organic additive to control the crystallization rate of aliphatic polyketone: A non-isothermal crystallization kinetics study[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(4):547–557.
- [14] 陈加强, 徐睿杰, 谢嘉宜. 脂肪族聚酯非等温结晶动力学[J]. 塑料, 2021, 50(1):127–130.
- CHEN Jiaqiang, XU Ruijie, XIE Jiayi. Nonisothermal crystallization kinetics of aliphatic polyketone[J]. Plastics, 2021, 50(1): 127–130.
- [15] ZHANG H X, HUH S R, KO E B, et al. Isothermal crystallization kinetics and spherulite growth of aliphatic polyketone/polyamide-6 blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(6): 782–792.
- [16] LIN H, PEARSON A, KAZEMI Y, et al. Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 179. DOI: 10.1016/j. polymdegrad-stab.2020.109260.
- [17] JEON I, LEE S W, JHO J Y. Compatibilizing effect of poly (methyl methacrylate-co-maleic anhydride) on the morphology and mechanical properties of polyketone/polycarbonate blends[J]. Macromolecular Research, 2019, 27(8):821–826.
- [18] JEON I, SEUNG M L, JAC W L, et al. Morphology and mechanical properties of polyketone/polycarbonate blends compatibilized with SEBS and polyamide[J]. Macromolecular Research, 2019, 27(8):827–832.
- [19] KIM Y, LEE C S, KIM S K, et al. Reactive compatibilization of polyketone/ethylene-octene rubber blends by diaminodecane[J]. Macromolecular Research, 2015, 23:965–970.
- [20] KIM Y, BAE J W, LEE C S, et al. Morphology and mechanical properties of polyketone blended with polyamide and ethylene-octene rubber[J]. Macromolecular Research, 2015, 23(10): 971–976.
- [21] 林凤龙. 双向拉伸尼龙6/聚酯复合薄膜的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2021.
- LIN Fenglong. Study on preparation and properties of biaxially oriented nylon 6/polyketone composite film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021.
- [22] LI S Y, YANG Y, ZHA X J, et al. Nanoscale morphology, interfacial hydrogen bonding, confined crystallization and greatly improved toughness of polyamide 12/polyketone blends[J]. Nanomaterials, 2018, 8(11). DOI:10.3390/nano8110932.
- [23] 赖诗齐, 邹晓轩, 阳路求. 高韧高强聚酯/聚酰胺66共混物的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(9):49–52.
- LAI Shiqi, ZOU Xiaoxuan, YANG Luqiu. Preparation and properties of high-toughness and high-strength polyketone/polyamide 66 blends[J]. China Plastics, 2018, 32(9):49–52.
- [24] ASANO A, NISHIOKA M, TAKAHASHI Y, et al. High impact properties of polyketone/polyamide-6 alloys induced by characteristic morphology and water absorption[J]. Macromolecules, 2009, 42(24):9 506–9 514.
- [25] ZHOU Y C, LI S Y, YANG Y, et al. Morphologies, interfacial interaction and mechanical performance of super-tough nanostructured PK/PA6 blends[J]. Polymer Testing, 2020, 91. DOI:10.1016/j. polymertesting.2020.106777.
- [26] XU R J, YIN L D, CHEN J Q, et al. The effect of melt drawing ratio on the crystal structural change and performance of polyketone extrusion cast film[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(16):2 465–2 475.