

聚丙烯的官能化及其复合材料的制备

摘 要

本文采用熔融接枝法制备马来酸酐接枝聚丙烯, 熔融接枝中用 O-MMT/DCP 复合引发体系代替传统的只用 DCP 的方法, 试图解决接枝过程中 PP 分子链的 β 裂解难以控制 PP 分子量偏低这个至今尚未得到很好解决的难题。

我们研究了复合引发剂的用量对接枝聚丙烯产物的分子量和接枝率的影响, 并对其引发机理进行了初步分析。结果显示: 使用 O-MMT/DCP 复合引发体系得到的聚丙烯接枝马来酸酐的接枝效率明显高于传统的只用 DCP 引发体系, 得出复合引发剂用量与马来酸酐重量比的最佳配比范围为 O-MMT/DCP(1:1) : MAH 为 2: 1 到 3: 1 之间; 而且相比直接加入 DCP, 加入 OMMT/DCP 可以有效地缓解 PP 的 β 裂解, 提高接枝产物的分子量。在复合引发剂体系中, DCP 分解释放受到了 OMMT 片层结构的限制, 正是这一过程有效缓解 PP 分子链的裂解以及接枝率和效率的明显提高。

另外, 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 作为相容剂来制备了剑麻纤维/聚丙烯 (SF/PP) 复合材料。PP-g-MAH 预先对剑麻纤维进行包腹不仅可以改善剑麻纤维和聚丙烯之间的粘结力。而且还有效地提高了复合材料的加工流动性。使得制备高填充量的 PP/SF 复合材料成为可能。同时还初步研究了聚烯烃弹性体 (POE) 对 PP/SF 体系的机械性能的影响。实验证明当 SF 的重量百分含量为 15% 时, 材料的综合性能最好。而且发现含有 POE 的体系, 材料的综合性能优于不含 POE 的体系。

关键词: 聚丙烯 蒙脱土 马来酸酐 熔融接枝 剑麻纤维 聚烯烃弹性体

Functionalization of polypropylene and preparation of its composites

ABSTRACT

In this thesis, we prepared the PP-g-MAH products via melting-graft method. Instead of using traditional initiator DCP in the process, an innovative complex initiation system O-MMT/DCP was used to decrease the β -scission of PP molecular chains which remains an unsolved problem so far.

The effect of the amount of the complex initiation system on the molecular weight and grafting degree of the final grafting product has been studied. And a proposed mechanism of this process was put forward. The experimental results show that the graft efficiency with the complex initiation system is much higher than that with the traditional DCP ones. The optimum dose range of complex initiator O-MMT/DCP (1:1) lay between 2:1 and 3:1 of the weight ratio of O-MMT/DCP (1:1) to MAH. In the graft process with the complex initiation system, peroxide radicals are confined in O-MMT's laminated silicate galleries and should be released moderately when heated, which contributes to the improvement of MAH-grafted rate and decrease of β -scission of PP molecular chains.

A pre-impregnation technique has been introduced for the laminated molding of sisal fiber reinforced polypropylene (PP/SF) composites. Maleic anhydride-grafted polypropylene is used as a compatibilizer to improve the adhesion between sisal fiber and polypropylene. In the preparation of SF/PP composites, the introduced PP-g-MAH resin will not only improve the adhesion between sisal fiber and PP, but also the processing properties of the composites. Meanwhile, we also primary investigated how the polyolefin elastomer (POE) influence the mechanical properties of SF/PP composites. The results of experiment indicate that the composites'

mechanical properties get to the optimum when SF content (wt%) is about 15%. It is also found that the properties of the SF/PP composites with POE are better than those without POE in them.

Keywords: Polypropylene (PP); montmorillonite (MMT); maleic anhydride; melt-grafting; sisal fiber; polyolefin elastomer (POE).

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 第一部分文献综述

└─┬─┐ 1.0 前言

└─┬─┐ 1.1 PP 接枝改性体系

└─┬─┐ 1.2 PP 接枝改性方法

└─┬─┐ 1.2.1 溶液接枝

└─┬─┐ 1.2.2 熔融接枝

└─┬─┐ 1.2.3 固相接枝

└─┬─┐ 1.2.4 悬浮接枝

└─┬─┐ 1.2.5 辐射接枝

└─┬─┐ 1.3 改性 PP 的性能及用途

└─┬─┐ 1.3.1 粘接能力的提高

└─┬─┐ 1.3.2 相容性的提高及工程化 PP 复合体系

└─┬─┐ 1.3.3 作为涂料使用

└─┬─┐ 1.3.4 作为偶联剂用于填充改性

└─┬─┐ 1.4 植物纤维增韧改性聚丙烯

└─┬─┐ 1.4.1 植物纤维的表面修饰方法

└─┬─┐ 1.4.2 剑麻增强聚丙烯复合材料

└─┬─┐ 1.5 本论文研究的目的及意义

└─┬─┐ 第二部分蒙脱土在聚丙烯熔融接枝马来酸酐中的应用

└─┬─┐ 2.1 主要原料及助剂

└─┬─┐ 2.2 实验仪器及设备

└─┬─┐ 2.3 实验部分—蒙脱土在聚丙烯熔融接枝马来酸酐的影响

└─┬─┐ 2.3.1 引发剂 DCP 的处理

└─┬─┐ 2.3.2 有机蒙脱土 O-MMT/DCP 引发体系引发聚丙烯熔融接枝 MAH

└─┬─┐ 2.3.3 接枝产物的纯化

└─┬─┐ 2.3.4 FT-IR 定性定量分析测 PP 的接枝率

└─┬─┐ 2.3.5 凝胶渗透色谱仪(GPC)测试 PP 熔融接枝马来酸酐后的分子量

└─┬─┐ 2.3.6 广角 X 射线衍射仪(WAXD)

└─┬─┐ 2.3.7 热分析仪(DSC)

└─┬─┐ 2.4 结果与讨论

└─┬─┐ 2.4.1 红外光谱(IR)分析结果

└─┬─┐ 2.4.2 红外光谱法测定接枝率

└─┬─┐ 2.4.3 接枝效率与引发剂浓度的关系

└─┬─┐ 2.4.4 马来酸酐 MAH 加入量对其接枝效率的影响

└─┬─┐ 2.4.5 O-MMT/DCP 在接枝过程中对 PP 分子量的影响

└─┬─┐ 2.4.6 MAH 加入量对 PP 分子量的影响

└─┬─┐ 2.4.7 广角 X 射线衍射仪(WAXD)测定有机蒙脱土 O-MMT 层间距

└─┬─┐ 2.4.8 DSC 分析结果

└─┬─┐ 2.4.9 聚丙烯熔融接枝 MAH 的接枝机理

2.5	总结	12
	附图	13
3	第三部分剑麻纤维增强改性聚丙烯	14
3.1	主要原料及助剂	15
3.2	试验设备	16
3.3	实验部分	17
3.3.1	PP-g-MAH 树脂包覆剑麻纤维	18
3.3.2	双螺杆共混	19
3.3.3	样条的制备	20
3.3.4	红外光谱测试	21
3.3.5	冲击性能测试	22
3.3.6	拉伸性能测试	23
3.4	结果与讨论	24
3.4.1	红外光谱 (IR) 分析结果	25
3.4.2	冲击性能	26
3.4.3	拉伸性能	27
3.5	小结	28
	参考文献	29
	在读研究生期间发表的论文	30
	致谢	31

第一部分 文献综述

1.0 前言

聚丙烯(PP)作为当今最重要的通用塑料之一,自五十年代中后期实现工业化生产以来已有四十多年的历史。由于PP具有吸水吸湿低、耐应力开裂、耐疲劳屈服、电气绝缘性优异、化学稳定性良好等特性,加之其密度小、易加工成型、成本低廉等因素,使得PP在日常用品、包装料、家用电器、汽车工业、建筑施工等行业得到了应用。然而,PP由于其分子为非极性结晶型,难以与极性聚合物或无机增强填充材料相容。因此PP力学性能差、尺寸稳定性不佳、热变形温度低、耐候抗老化性能不良,采用合金化技术或复合化技术达到高性能的目的较为困难。同时亦由于PP缺乏极性,使得PP的亲水性、染色性、抗静电性、粘接性、可印刷性也很差,这样就大大制约了PP应用领域的拓展。为了适应市场需求,提高PP的使用价值,克服PP性能上的不足之处,人们对PP进行了大量的改性研究工作,这其中经济可行、简便有效的方法就是对PP进行接枝改性。本文将对PP接枝改性体系的组成、接枝改性技术及其产品主要应用情况作一介绍。

1.1 PP接枝改性体系

PP接枝改性机理实质上是PP自由基接枝,通常由引发剂使得PP裂解为自由基,并与PP上 α 氢生成大分子自由基,再与接枝单体反应形成PP接枝物(PP-g-M),M为接枝单体[1-4]。

PP接枝改性体系由基础树脂PP、接枝单体、引发剂及其它助剂构成。PP可选择均聚级也可选择共聚级,可选择PP粒料也可选择PP粉料。一般选择适当粒径的PP粉料更有利于接枝改性,这是因为使得PP更易与体系中其它组分有最大的接触面积,从而使少量的接枝单体及引发剂获得良好的分散状态,有利于产品质量的稳定。

接枝单体是PP接枝改性体系中重要的组成部分，这些接枝单体是含有可用于接枝的官能团或活性基团的低分子有机化合物，具有在工艺操作条件下不易分解、热稳定性良好、挥发性低、对环境和人体不造成危害、不削弱或抵消引发剂发挥作用等特点。可用于PP接枝改性的接枝单体较多，常用的有马来酸酐(MAH)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)、苯乙烯(St)。

表1.1 用于PP 接枝改性的接枝单体

类 型	品 名	官 能 团
酸 酐	马来酸酐	双键、酸酐基
不饱和一元酸（酯）	丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯	双键、羟基、羧基、酯基
不饱和二元酸（酯）	衣康酸、富马酸、马来酸、马来酸二丁酯	双键、羟基、羧基、酯基
含环氧基化合物	甲基丙烯酸环氧丙酯	环氧基、羟基、双键
含恶唑啉基化合物	异丙基恶唑啉、蓖麻醇恶唑啉羟基二丁醇	恶唑啉基、双键、酯基
其他	苯乙烯	双键

引发剂是PP 接枝改性体系中引发PP 自由基参与接枝反应的关键助剂，这类引发剂多为活性氧量较高、活化较大的有机过氧化物。当设计的接枝改性体系所用的接枝单体及接枝方法确定后，就必须选择与之相匹配的引发剂。对引发剂的要求是具有适宜的分解温度和引发半衰期，在特定温度下既可达到引发PP接枝而又不使其严重降解。常用于PP 接枝的引发剂品种及特性见表2[5-8]。

当采用不同方法实施PP接枝改性时，体系需根据不同情况适当添加一些助剂。如PP熔融接枝时易降解，这与大分子自由基发生 β 键断链有关，这种接枝反应中产生的副反应若不加以适当控制，势必影响到PP接枝改性的效率，为此需在体系中加入适量副反应抑制剂，这类助剂有酰胺类化合物(如己内酰胺、二甲基甲酰胺等)和磷酸酯类化合物(如磷酸三苯基壬酯等)。采用固相接枝法通常还需加入一定量的界

面活性剂，这类助剂多为芳香烃化合物(如苯、甲苯、二甲苯等)。加入界面活性剂是针对PP在其熔点下非熔融状态参加反应的特征，使PP 能溶蚀和溶胀表面，提供接枝反应位置并转移部分反应热而采用的措施[9-13]。

表1.2 用于PP 接枝改性的过氧化物引发剂

引发剂名称	分解温度 (1min半衰期)	理论活性氧量 (%)	活化量 (kJ/mol)
过氧化苯甲酰 (BPO)	133	7.0	126
过氧化二异丙苯 (DCP)	171	6.0	171
2, 5-二甲基-2, 5-双 (叔丁基) 乙炔 (YD)	193	11.0	152
过氧化苯甲酸丁酯 (TPB)	166	8.0	146
过氧化 (2-乙基己酸) 叔丁酯 (BPE)	135	7.0	123
过氧化月桂酰 (LP)	115	4.0	129
1, 3-双 (2-叔丁基过氧 基异丙基) 苯 (ZB)	7200	9.0	—

1.2 PP 接枝改性方法

PP 接枝改性按PP在接枝反应过程中所处的物体形态(液态、固态、熔融态)可分为三种基本类型,其中包括溶液接枝、熔融接枝、固相接枝、悬浮接枝、光照接枝、等多种方法。

1.2.1 溶液接枝[14-24]

熔液接枝为六十年代发展起来的一种接枝方法,使用甲苯[25, 26]、二甲苯[27-34]、氯苯[35]等作为反应介质在液相中进行。溶液法中,聚烯烃、单体、引发剂全部溶解于反应介质中,体系为均相,介质的极性和对单体的链转移常数对接枝反应的影响很大。其特点是接枝效率高、反应较温和、副反应少,但采用这种方法来完成PP接枝需使用大量的有机溶剂。PP接枝产物分离和溶剂回收较麻烦,环境保护难度大,若枝产物分离和溶剂回收较麻烦,环境保护难度大,若作为商品来生产则生产成本较高,故未实现工业化。由于溶液接枝中PP与其它组分在溶剂里有很好的相互作用,具有其它方法不具备的特征,所以溶液接枝仍作为一种方法来研究[36-37]。

Priola等[33]研究了三种二甲苯异构体体系中LDPE接枝MAH单体的反应。他们发现无聚合物时,在引发剂的存在下,MAH能和含有苄氢的二甲苯溶剂反应。在LDPE的存在下,消耗的MAH一部分接枝在LDPE上,而更多的是与溶剂反应;溶剂与单体反应性越大,得到MAH的接枝率越高。以二甲苯为介质的体系,其接枝率均高于无苄氢的溶剂如异丁苯及邻二氯苯为介质的体系,后两者消耗的MAH全部接枝于PE上。然而Devito等[30]在对EPR/马来酸二丁基酯(DBM)/过氧化二苯甲酰(BPO)体系的研究中,认为形成的溶剂自由基阻碍了接枝反应,使氯苯体系的接枝率高于二甲苯体系。Sathe等[25]则认为PP/MAH/BPO体系中,以极性小的二氯苯为溶剂,其接枝率高于二甲苯体系。

1.2.2 熔融接枝[38-47]

熔融接枝始于七十年代,是当今一种较成熟的工业化方法。由于并不需要专项投资添加专用设备,可以充分利用生产改性塑料的普通双螺杆挤出机来实施接枝,并可稳态控制连续生产,因而生产成本是十分经济的。目前市场上供应的PP接枝改性产品多以这种方法推出。熔融接枝的主要弊端是副反应抑制较难、降解程度大[2], [48-49]。高温反应条件使得副反应(交联或降解)严重,接枝率也较低。另外,残余的未反应单体对最终产物的性质会产生不良影响。很多学者在研究熔融接枝反应时常常通过加入其它物质来抑制副反应的发生[60]。Gaylord[50]等经过对熔融

接枝马来酸酐的研究提出了聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和乙丙橡胶 (EPR) 等典型的聚烯烃熔融接枝马来酸酐的自由基反应历程。本文是采用这种方法。

PP熔融接枝中为对PP降解加以控制, 提高接枝率, 近年来采用了多单体接枝PP的方法。多单体接枝即往往是确定主单体外再添加第二单体, 而这些第二单体一般为电子给予体和苯乙烯(St)等[77-79]。多单体熔融接枝在反应中第二单体对PP分子链上自由基的反应性要比主单体高, 活性强于后者, 第二单体优先接枝到PP分子链上, 使PP分子自由基稳定后再与主单体反应, 而此时的反应速率远大于主单体独自与PP的反应速率, 消耗了PP大分子自由基, 抑制了降解, 提高了接枝率。国外Sun Cartier、Chen等就分别曾对PP熔融接枝MAH和GMA时添加St作为第二单体进行了研究, 国内李敬泽、周春怀等也分别进行了这方面的试验[11, 79, 81-83]。

抑制接枝反应中PP降解, 提高接枝率的另一途径是采用复合引发体系。所谓复合引发体系是采用多种引发剂构成, 主引发剂为过氧化物类化合物, 另一可作为引发剂应用的是丙烯酰胺(AM)。AM分解在其熔化时就开始, 由于其熔点低于过氧化物引发剂的分解温度, 其分解产生的酰基自由基可从PP分子链上夺氢, 使PP断裂降解减小, 使得PP接枝率得以提高。国内刘念才等就采用三元复合引发体系, 引发剂有BPO、YD、AM, 用于PP接枝GMA, 最终得到高接枝率、低降解及低交联的PP接枝产物。朱成怡等以DCP、BPO为复合引发体系, 也成功的将长链羧酸接枝到PP链上[84-85]。

1.2.3 固相接枝[51-52]

PP固相接枝是九十年代新发展的方法, 它是将聚烯烃粉末直接与单体、引发剂、界面活性剂等接触反应。固相接枝工艺的独特性在于聚合物在反应中仍为粉体, 接枝过程常压进行, 操作温度低(100~140℃), 降解少, 仅使用少量溶剂作为界面剂, 不用回收; 此外, 反应时间相对较短, 接枝率高(与熔融接枝法比), 后处理简单, 高效节能, 且能保持聚合物固有的物理机械性能, 设备费用也较低; 固相接枝过程具有很好的通用性, 已成功用于大量聚合物基体的接枝。

Fumio et al[53]较早研究了聚烯烃的固相接枝。美国Akron大学的Rnegarajan[51, 54, 55]则对全同立构聚丙烯(iPP)固相接枝马来酸酐的反应进行了

全面的研究，详细地论述了界面活性剂、引发剂、催化剂浓度及温度等因素对接枝反应的影响。李乔钧[56]在研究聚丙烯固相接枝苯乙烯时指出引发剂过氧化苯甲酰(BPO)的用量对接枝率的影响与 Rnegarajan[55]的报道有所不同，说明在不同的反应条件下，引发剂对接枝率的影响规律也不尽相同。林志勇[57]在同样的研究中发现最佳反应温度为 90℃，溶胀的适宜时间为 4 小时，最大接枝率可达 17.5%。而 Denicala[58]在加压情况下获得了更高的接枝率(37.5%)。解孝林、童身毅等提出 PP 固相接枝马来酸酐的反应主要发生在无定形区或晶区的微空、缺陷处的 PP 主链上。杨始坤等也提出了类似的结论。Ratzsh[59]等人研究了 PP 的粉末形态，PP 颗粒扩散，极性单体吸附以及反应动力学行为，建立了固相接枝反应的数学模型，并指出扩散—吸附平衡在固相接枝反应中起着重要的作用。

1.2.4 悬浮接枝[61-62]

悬浮接枝是 PP 和溶胀剂如甲苯，利用水悬浮体系沸点下的沸腾自搅拌效应实现单体在 PP 小球上的接枝聚合。方法操作简便、反应条件温和，体系黏度低，散热和温控容易，环境友好，产品分离容易，后处理工序简单且可获得较高的接枝率。杨明莉、任建敏等[62]在聚丙烯小球水悬浮液中以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂，利用水悬浮液沸点下的沸腾搅拌效应制备了接枝率为 9.06% 的马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯(MAH-g-PP)小球，与未接枝 PP 相比，接枝聚合产物 MAH-g-PP 对极性物质如水、 Cu^{2+} 、染料、糖化酶的亲和力大为提高。有望在开发 PP 合金增容剂、黏合剂、涂料、离子交换树脂、抗菌材料、药物载体、酶固定化材料以及具有染色、吸湿、抗菌和抗静电性能的功能纤维等领域[63-64]得到开发和应用。邬润德、董筱莉等[61]用 BPO 作引发剂以水相悬浮溶胀法合成接枝聚丙烯，研究了反应条件、组分等因素对 PP 的接枝率(G_r)和接枝效率(G_e)的影响，发现溶胀剂、悬浮剂、引发剂、催化剂是该接枝物的主要影响因素。用它作 PP/CaCO₃、PP/PA6、PP/MBS 体系的相容剂，测试结果表明，复合材料的力学性能有很大的提高。固相接枝法相比，PP 溶胀悬浮接枝的反应条件温和，易于控制，添加适量的水和控制溶胀时间，经优化条件，能获得高的接枝率和接枝效率 PP。

1.2.5 辐射接枝[66-70]

辐射接枝法是指用高能射线照射聚合物产生自由基，然后自由基与接枝单体反应生成接枝共聚物的方法。

Bo Pan. et al[65]使用BP作为光引发剂对PP接枝MAH，与比较过氧化物作为引发剂，光引发剂具有更高的接枝效率，并且随着加入单体浓度的增加不像过氧化物引发剂在接枝中转化率变小，而保持高的接枝程度。Wirsen A[71]研究了用电子预辐照的方法将丙稀酰胺接枝到LLDPE薄膜上时，辐照环境(空气或氮气)对接枝反应动力学的影响。Yasukawa[72]等用溴标记法和电子自旋共振(ESR)法研究了聚乙烯辐照接枝苯乙烯的动力学行为。赵津采用直接辐照法将丙烯酸和丙稀酰胺混合单体接枝于聚乙烯膜，制备了一种新型的功能性材料。姚占海、殷敬华[73]用辐照的方法将丙烯酸接枝到LLDPE上，有效地降低了过氧化物引发接枝时的交联反应，得到了性能优异的官能化材料。张万喜、石洪全[74]以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为单体均聚的抑制剂，研究了HDPE经预辐射与丙烯酸乙酯接枝共聚的反应，确定了反应级数、表观活化能，并且推导出特定条件下的辐射剂量与接枝反应时间、接枝率三者之间的数学关系式。辐射接枝方法一般是不独立于以上三种方法以外的，它往往最终都是经过以上三种方法之一来实现制备最终的官能化产品。

光照接枝中PP是以薄膜、薄片等成型产品形式在紫外光照射下完成的表面层接枝反应，其所用的引发剂为二苯甲酮及其衍生物类光引发剂。上述几种PP接枝改性方法的特点列入表3[75-76]。

表1.3 PP 接枝方法比较

项 目	溶液接枝	固相接枝	悬浮接枝	辐射接枝	熔融接枝
PP原料状态	粉末、颗粒	粉末	粉末	薄膜、薄片	粉末、颗粒
引发剂类型	过氧化类物	过氧化物类	过氧化物类	芳基酮类	过氧化物类
接枝单体	MAH、AA等	MAH、GMA、 AA、St	MAH、AA	AA、MAH	MAH、AA、 GMA、St等
溶剂用量	多	少	少	少	少
反应温度（℃）	100-140	100-120	80-100	室温	190-220
反应时间	长	较长	较长	较短	短
副反应程度	很小	小	小	小	较重
生产（试验） 方式	间歇	间歇	间歇	间歇或连续	连续
生产（实验） 成本	较高	低	较低	较低	低

1.3 改性PP的性能及用途

1.3.1 粘接能力的提高

丙烯酰胺与PP的接枝共聚物有极佳的染色性能,粘接能力和未接枝的PP相比较,至少提高了3-4倍[92]。 Lin[93]发现,用过氧化二枯基引发制备的马来酸酐与PP的接枝共聚物对钢材有优良的粘接能力。 研究表明,粘接能力受过氧化二枯基用量大小的影响大于接枝率的影响,接枝到PP上马来酸酐水解的程度,即 $-(CO_2)-O-$ 转变成 $-(COOH)_2-$,对粘接能力有很大的影响。 Hira和Inagaki[94]报道,丁基-缩水甘油基-PP的接枝共聚物与乙丙橡胶结合,对铝的粘接相当好。 自由基引发的氯化PP-甲基氢硅烷-丙烯酸丁酯三元接枝共聚物也是一种优良的粘合剂[95], 具有良好的疏水性,在PP-PP、Al-Al、PP-Al复合体系中有很好的粘接性,PP-PP、Al-Al、PP-Al体系的粘接应力分别为4.5-5.0、7-13和8MPa。 粘接能力的大小取决于所用的溶剂及自由基引发剂,在苯中用BPO引发的接枝共聚物的粘接能力大于用tert-BPO在甲苯

中制备的接枝共聚物链接能力。

1.3.2 相容性的提高及工程化PP复合体系

与工程塑料相比较，常规级PP的韧性与硬度之间的均衡及耐热性能较差。研究表明，马来酸酐与PP的接枝共聚物可提高纤维和PP的复合体系的机械性能[96-97]。不仅复合体系的硬度和拉伸应力得到了提高，同时冲击应力也得到了提高，这是很少见的。研究固定相容剂链取向对界面厚度的影响表明，相容剂从纤维表面伸出来形成刷子一样的表面。相容剂的链越长，纤维表面扩散的范围越大。马来酸酐与PP接枝共聚物是PP-尼龙复合体系很好的相容剂[98]。加入5%的接枝共聚物，复合体系组分之间有很好的相混性，有良好的机械性能。

表1.4 改性纤维填充的热塑性复合材料的性能

序号	组成 (PP/SD/处理SD/ 马来酸酐接枝PP) (wt%)	屈服强度 (MPa)	屈服应变 (%)	杨氏模量 (GPa)	抗拉强度 (MPa)	冲击强度 (kJ/m ²)
1	65/35/0/0	22.1	7.4	1.64	0.69	9.2
2	55/35/0/10	39.0	5.9	1.68	1.45	10.3
3	65/0/35/0	22.9	6.6	1.25	0.59	9.5
4	55/0/35/10	40	8.5	1.53	2.21	11.7

Sezume et al[99]在聚酯-PP复合体系中用不饱和酸或酸酐与PP的接枝共聚物作相容剂，发现复合体系各组分之间的相容性很好，复合材料的注塑性能极佳。工程化PP复合材料的物理性能不仅取决于材料的共混情况，同时也受体系相形态的影响。

Soendergacrd等[100]用光散射法研究了在简单键贴剪切流动中丙烯酸-丙烯接枝共聚物相容剂对聚胺-无规PP体系相形态的影响。研究表明,相容剂改变了其的微观相结构。相的尺寸变小,相之间的粘接程度增加。从而材料的冲击强度及拉伸应力得到了提高。对无规PP/PP-g-PMMA/PMMA三元复合体系的研究也得出了相同的结论[101]。Lee等采用预先乳化的方法制备了丙烯酰胺-PP的接枝共聚物。发现这种共聚物是碳纤维增强无规PP复合体系一种很好的表面改性剂。

Sain和Iokta[102] 制备并研究了具有高韧性的PP-热固性树脂(如:可交联的酚醛、环氧树脂)涂层的纤维填充热塑性复合材料,发现其有着极优良的力学性能、耐热性和拉伸韧性。同时具有难燃性。(如上表)

通常认为其性能获得惊人的提高是因为:马来酸酐与PP的接枝共聚物降低了纤维-PP、热固性树脂之间的界面张力,从而增强了复合体系熔融、混合及模塑等固化过程的界面粘性,具有相容剂的功能。Liang和Williams[103]将高性能的工程塑料(聚碳酸酯)与PP共混得到了工程化的PP材料。为提高乙烯-PP共聚物增韧无规PP复合体系(有重要的商业用途)的相容性及界面的粘性,Datta和Lohse用在溶液或熔融状态含有一级胺的胺化PP,与琥珀酸酐反应,合成了无规PP与乙丙橡胶的接枝共聚物,用作无规PP与乙丙橡胶的相容剂,对提高和稳定共混体系的性能起了很大的作用。其机理和嵌段共聚物相似,相的尺寸至少缩小了4倍,提高了抗冲击强度。见图:

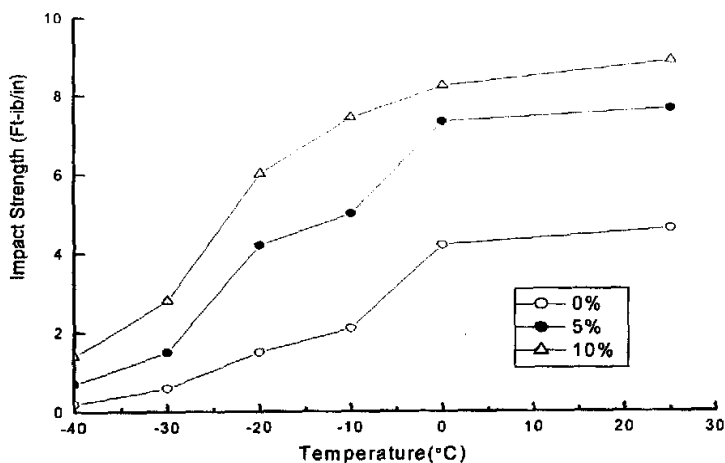


图1.1 材料冲击强度与温度关系曲线

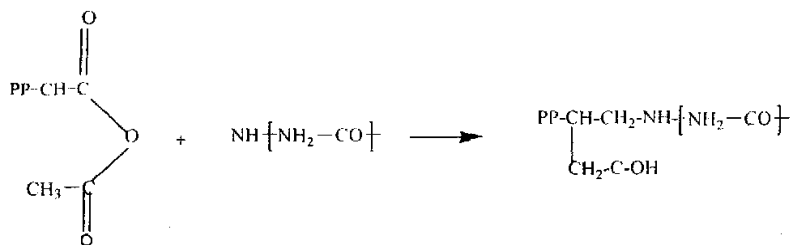
在硬度没有受任何影响的情况下，更为重要的是其低温抗冲击强度提高了一倍。加入1%的接枝聚合物，无规PP-乙丙橡胶复合体系的延展性、脆性有改善，其转变温度至少降低了20℃。无规PP与乙丙橡胶的接枝共聚物作为相容剂的另外一个优点是其保证了在用低分子量的无规PP作共混体系的相容剂时，其良好的冲击性能不变。

1.3.3 作为涂料使用

用马来酸酐接枝无规聚丙烯与环氧树脂、固化剂制成的防锈底漆 具有良好的附着力和防锈能力，是镀锌钢板的理想涂料[104]。马来酸酐改性聚丙烯作涂料可广泛应用对金属的防腐涂层上。

1.3.4 作为偶联剂用于填充改性

在聚丙烯中加入填料可改进聚丙烯的性能，降低成本，而用接枝聚丙烯作偶联剂可提高聚丙烯对填料表面的亲和力，有助于填料的分散，降低熔体粘度[105]。这主要是由于聚丙烯链上马来酸酐基与一些聚合物发生了化学反应，如Famid[106]等人研究的接枝聚丙烯与尼龙-6的共混体系具有良好的分散性，就是由于聚丙烯链上马来酸酐的酸酐基与尼龙-6的端基发生了如下化学反应：



chun等人将马来酸酐接枝到底分子量等规聚丙烯上得到底分子量的蜡状接枝聚丙烯取代填充聚丙烯中的硅烷偶联剂，大大提高了云母填充聚丙烯的拉伸和弯曲强度。袁新恒等人将马来酸酐接枝聚丙烯用于纸粉填充聚丙烯中，经研究发现MAPP通过与纸粉发生键合作用及与基体PP形成共结晶，显著改善了纸粉与PP的相容性，提高了复合材料有效的偶联剂[107]。

此外，马来酸酐改性聚丙烯还可用于提高聚丙烯制品的力学性能和印刷、染色性等等。例如：将接枝聚丙烯加入聚丙烯树脂再造粒，熔体拉伸强度，抗冲击强度明显提高。而除上述应用外，改性后的无规聚丙烯还有一些与等规聚丙烯不同的用处，如：作为水溶性涂料、树脂改性增塑剂、沥青改性防水剂、纸张改性剂、黏合剂等精细高分子材料使用。

1.4 植物纤维增韧改性聚丙烯

植物纤维是自然界中最丰富的天然高分子材料，其生长总量高达千亿吨，远远超过了地球上现存石油的总储量。在自然资源日渐缺乏的今天，充分利用植物纤维资源的潜力，发挥它独特的功能和特性[109, 110]，开发它新的应用领域，是当今引人注目的研究热点，而植物纤维与热塑性塑料复合是开发和利用这一资源的有效途径之一[111]。

植物纤维具有长径比大、比强度高、比表面积大、密度低、价廉、硬度低、对设备磨损小，以及可再生性和可生物降解等优点[112—115]。然而，植物纤维也有加工温度低、不耐潮湿及与热塑性塑料粘合性差等缺点。而其中疏水性的热塑性塑料与亲水性的植物纤维之间的界面粘合性差是此复合材料的最大缺点。这种极差的界

面粘合性导致了纤维在塑料母体中分散不佳、力学性能下降,限制了植物纤维在塑料中的应用。为了改善它们之间的界面粘合性,发挥其优点,克服不足,使纤维与塑料的复合不是简单的填充关系,而是具有增强特点的增强复合关系,各国学者正作为研究的焦点和目标进行开发。

1.4.1 植物纤维的表面修饰方法

植物纤维的界面粘合性在增韧改性塑料的应用中扮演着重要作用,最佳化植物纤维的界面可采用物理和化学两种方法。这些修饰方法在聚合物和纤维界面存在不同的粘合效果。

1.4.1.1 物理方法

纤维的表面修饰可通过物理和化学的方法。物理的方法,如拉伸[116],研光[117, 118],热处理[119],混纺[120],不改变纤维的化学成分。物理处理改变纤维的结构和表面属性,因而影响它与聚合物的粘结。

电子放电(电晕,冷的等离子体)是另一种物理处理方法。电晕处理是对表面氧化活化处理中一种最令人感兴趣的技术。这种处理改变了纤维中纤维素的表面能[121]。

使用冷的等离子体处理方法可以达到相同的效果。应用不同种类和特性的气体,可以取得不同程度的表面修饰。在此过程中,可能产生胶链,表面能可能增加或减小,可产生自由基[121]和基团[122]。

电子放电方法对“非活性”的聚合物基体如聚苯乙烯,聚乙烯,聚丙烯等,有非常好的效果[123]。此种方法成功地使用在纤维素纤维修饰中,用来减小纤维素与聚乙烯复合物[124]的熔融粘度,提高纤维素和聚丙烯[121]复合物的力学属性。

丝光处理(碱化)是纤维表面修饰的一种传统方法[116, 125-127],此种方法广泛地使用在棉花织物中。丝光处理是纤维的一种碱化处理,它取决于碱溶液的种类和浓度,温度,处理时间,材料张力和所加添加剂[127]。目前,自然植物纤维采用丝光处理是一种趋势。最佳的丝光处理条件能确保它拉伸属性[125-127]和吸收

特性[125-127]的提高, 这些是处理中重要的条件。

1.4.1.2 化学方法

强极性的纤维内在的与憎水性[131]聚合物不相容。当两种材料不相容时, 经常引入另一种材料来解决其不相容的问题, 所引入材料的特性介于两种材料之间。

下面是材料耦合的几种机理:

- 弱的界面层——耦合试剂消除弱的界面层,
- 形变层——耦合试剂产生坚韧和弹性层,
- 受限层——耦合试剂产生胶链的中间相, 其模量介于纤维和聚合物之间,
- 润湿性——耦合试剂提高聚合物与纤维间的润湿性 (临界表面张力因素),
- 化学键合——耦合试剂在两种材料中形成共价键,
- “酸—碱”效果——耦合试剂改变纤维表面的酸碱度。

使用耦合试剂的键合机理的理论的发展是一个复杂的问题。仅仅用化学键和理论是不足的, 因此需要考虑其它因素, 如中间相的形态, 界面的酸碱反应, 表面能和润湿现象。

1.4.1.2.1 改变表面张力

纤维的表面能与纤维的亲水性密切相关[128]。有相关如何减小亲水性能方法的研究报道。如用硬脂酸[129]使木质纤维素纤维疏水化来提高其在聚丙烯中的分散。在黄麻增强的聚酯复合材料中, 使用聚乙酸乙烯酯处理过的纤维能增加材料的力学性能[118]和抗潮性。

1.4.1.2.2 浸渍法

一种更好的共混纤维和聚合物的方法是用与聚合物相容的另一种聚合物浸渍到纤维表面来增强材料。此种方法需要有适当的聚合物溶剂或低粘度分散。对于一些令人感兴趣的聚合物, 由于缺乏适当的溶剂而限制了浸渍法[130]。用丁基苯基邻苯二甲酸酯塑化的聚氯乙烯 (PVC) 分散剂浸渍到纤维素纤维, 可以与聚苯乙烯 (PS)

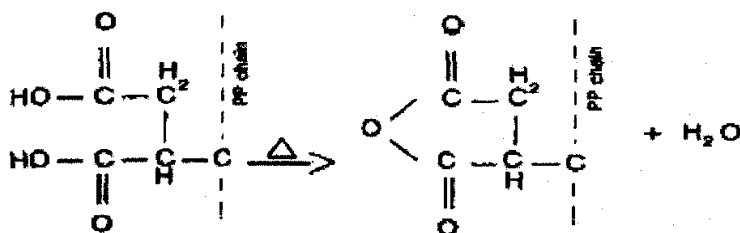
达到非常好的分散效果，复合物的粘度明显降低。

1.4.1.2.3 化学耦合

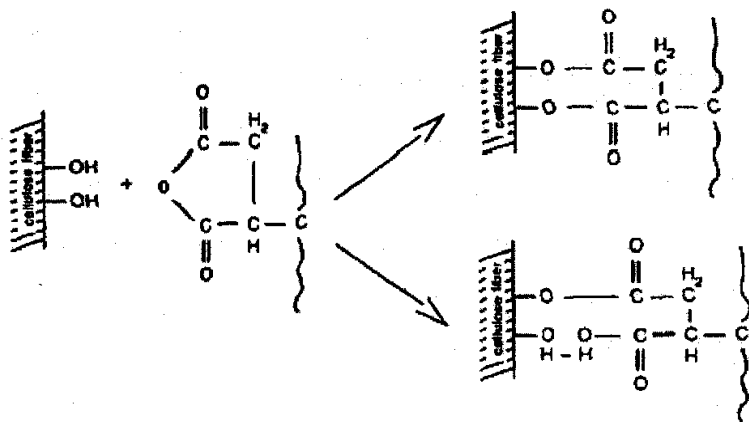
一种重要的化学修饰法是化学耦合试剂法，它能提高界面粘合力。纤维表面使用能在纤维和聚合物两相间形成化学键的化合物处理。

例如，用热的马来酸酐接枝聚丙烯（MAH-PP）共聚物处理的纤维素纤维，在纤维的表面形成共价键[131]。反应机理可分为以下两步：

第一步，接枝聚合物的活化($t=170^{\circ}\text{C}$)，



第二步，与纤维素发生酯化反应。



经此处理后，纤维的表面能增加与聚丙烯（PP）的表面能相近。这样，获得润湿性和界面粘合性更高的纤维。PP 链可以部分结晶，能与修饰改性后的纤维得到较好分散。

其它耦合试剂，如含甲醇基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）的耦合试剂，含异氰酸酯（ $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ），三嗪

基团试剂，以及有机硅试剂等等，都可与纤维素形成稳定的共价键。

1.4.2 剑麻增强聚丙烯复合材料

剑麻是一种广泛种植的多年生麻类经济作物，全球每年的产量高达450万吨[137]。剑麻纤维取自剑麻叶片中束状纤维，具有密度小，比强度和比模量高、价廉等优点，因此剑麻纤维适合用作树脂基的增强材料，适于制备成本低、比模量高和耐冲击的纤维树脂基复合材料。目前有关剑麻纤维/树脂基复合材料的研究工作已有一些报道：如中山大学材料研究所梁小波、杨桂成等[138—139]对SF/PP复合材料的冲击过程进行了全面的分析，研究了不同纤维材料长度和基体含量对复合材料力学性能的影响。香港城市大学物理与材料科学系S. C. Tjong[140], et. al. 预浸渍技术处理剑麻纤维(SF)后，注塑成模SF/PP复合材料。此处理方法在相对低的温度下进行，因而能有效阻止SF的高温降解。

1.5 本论文研究的目的及意义

聚丙烯(PP)是性能优良、应用广泛的通用高分子材料，但是聚丙烯(PP)的非极性和结晶使它与许多高分子材料 and 无机填料不相容，给开发PP高分子合金和复合材料带来困难。通过在PP大分子链上接枝极性反应基团不但可以明显改善聚丙烯与填料进行填充的亲和性或极性的工程塑料进行共混时组分之间的相容性，而且可以作为粘结树脂在复合膜生产中得到应用。其中，马来酸酐作为接枝改性聚丙烯的有效极性单体已被国内外学者广泛接受，其接枝产物在制备各种PP合金和无机填充材料方面得到广泛应用。

聚丙烯的接枝改性一般采用溶液接枝、熔融接枝和固相接枝等方法来实施。采用熔融接枝法操作简单，经济，不需要溶剂，但接枝过程中PP分子链的 β 裂解难以控制，使得PP分子量偏低。这以成为MAH熔融接枝聚丙烯过程中至今尚未得到很好解决的难题。本论文的前部分目的就是探索一种能有效控制PP分子链裂解的熔融接枝法，以及在控制PP分子链裂解的同时能有效使马来酸酐接枝PP分子链。

剑麻纤维 (SF) 是环境友好、性价比理想的可再生资源, 开展高性能天然复合材料及其制品的应用开发研究, 有利于保护环境, 符合材料科学发展的环境友好趋势。这类复合材料制品将具有较大市场潜力和较好的发展前景。本论文的后一部分使用 PP-g-MAH 树脂作为耦合试剂来增强剑麻纤维 SF 与 PP 的界面粘合, 制备 SF/PP 复合材料。

第二部分 蒙脱土在聚丙烯熔融接枝马来酸酐中的应用

聚丙烯(PP)是性能优良、应用广泛的通用高分子材料,通过共混、复合还可以进一步改善PP的力学性能,拓展其应用领域[132]。通过在PP大分子链上接枝极性反应基团不但可以明显改善聚丙烯与填料进行填充的亲和性或极性工程塑料进行共混时组分之间的相容性,而且可以作为粘结树脂在复合膜生产中得到应用。其中,马来酸酐作为接枝改性聚丙烯的有效极性单体已被国内外学者广泛接[133-135],其接枝产物在制备各种PP合金和无机填充材料方面得到广泛应用[136]。

在PP上接枝极性单体的方法,一般是在化学引发剂作用下通过溶液接枝、熔融接枝和固相接枝来实现的[51, 52]。采用熔融接枝法操作简单,经济,不需要溶剂,但接枝过程中PP分子链的 β 裂解难以控制,使得PP分子量偏低。这已成为MAH熔融接枝聚丙烯过程中至今尚未得到很好解决的难题。本章在熔融接枝中用O-MMT/DCP复合引发体系代替传统的只用DCP的方法,并研究了其对接枝聚丙烯产物的分子量和接枝率的影响,以及O-MMT的引入如何对接枝聚丙烯产物分子量和接枝率影响作出了进一步的机理分析。

2.1 主要原料及助剂

聚丙烯(PP: 荷兰DSM公司Profax 6331)

有机蒙脱土O-MMT(DK4, cloisite 20A 美国southern clay products, Inc)

马来酸酐MAH(上海化学试剂厂, 化学纯CP)

丙酮、二甲苯(CP), 过氧化二异丙苯DCP(CP)

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)片

以上试剂使用之前未经进一步的纯化处理。

2.2 实验仪器及设备

表 2.1 仪器和设备

名称	型号	产地
HAKKE 流变仪	Polymer Lab System	德国
红外光谱仪	Spectrum-II	美国 Perkin-Elmer
广角 X 射线衍射仪	D/Max-IIIIC	日本
差热分析	PerkinElmer	德国耐持公司
千分之一电子天平	AR1530	美国 adventurer 公司
磁力搅拌机	85-2	上海乐仪有限公司
凝胶渗透色谱仪	GPC-220	美国
真空干燥箱	DZF-6051	上海精宏实验设备有限公司
水式真空泵	SHZ-D	巩义英峪予华仪器厂

2.3 实验部分—蒙脱土在聚丙烯熔融接枝马来酸酐的影响

2.3.1 引发剂 DCP 的处理

将有机蒙脱土 O-MMT 与 DCP 按质量比 1:1 于丙酮中在室温下搅拌 24h, 然后于室温下使溶剂挥发, 得到含 DCP 的蒙脱土。

2.3.2 有机蒙脱土 O-MMT/DCP 引发体系引发聚丙烯熔融接枝 MAH

O-MMT/DCP(1:1)和 PP 以及 MAH 按一定比例混合, 于德国 HAKKE 流变仪 Polymer Lab System 共混, 转速为 60r/min, 共混温度为 200℃, 熔融反应时间为 8min, 反应完之后, 取出样品作为分析测试。不加蒙脱土的 DCP 引发聚丙烯接枝 MAH 的共混物用同样方法制样作为比较。

在 HAKKE 流变仪上进行熔融接枝的试样编号如下:

表 2.2 样品编号

NO.	PP(g)	O-MMT/DCP(1:1)(g) Or DCP(11-15)	MA(g)
0	50	0	0
1	50	1.0	1.0
2	50	2.0	1.0
3	50	3.0	1.0
4	50	4.0	1.0
5	50	5.0	1.0
6	50	2.0	0.5
7	50	2.0	1.0
8	50	2.0	2.0
9	50	2.0	3.0
10	50	2.0	4.0
11	50	0.5	1.0
12	50	1.0	1.0
13	50	1.5	1.0
14	50	2.0	1.0
15	50	2.5	1.0

2.3.3 接枝产物的纯化

由于的上述 HAKKE 仪所制的样品中含有没有参与官能化反应的单体，为了得到产物准确的接枝率，必须在测定前对产物进行纯化。具体方法如下：在 250ml 圆底

烧瓶中放入 3~4g 官能化聚丙烯，加入 100ml 二甲苯，加热回流，使聚丙烯溶解。待聚丙烯完全溶解后，将溶液趁热倒入大量的丙酮（300~500ml）中使聚丙烯沉淀。过滤并用丙酮冲洗 2~3 次。所得聚丙烯在 80℃ 的真空烘箱中干燥 48 小时备用。

2.3.4 FT-IR 定性定量分析 PP 的接枝率

纯化所得的样品于 200℃ 在平板硫化机上压制成厚度为 100 μm 左右的透明薄膜（夹于 PET 片中压膜），用红外光谱仪（Perkin-Elmer Spectrum one 型）测定其 MAH 的特征吸收峰和 PP 大分子的特征吸收峰，由它们的特征吸收吸光比可以表征接枝物中 MAH 接枝率的高低。

2.3.5 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测试 PP 熔融接枝马来酸酐后的分子量

样品于 150℃ 溶解在 1, 2, 4-三氯甲苯，溶液浓度 6~8mg/ml，流出体积为 200 μl ，流出速率为 1.0ml/min。分析过程中，检测系统保持 135℃。

2.3.6 广角 X 射线衍射仪 (WAXD)

使用 X-ray 衍射仪来测定蒙脱土 (DK_4) 的层间距变化，铜靶作为辐射源，工作电压 35KV，工作电流 25mA，扫描速度 15deg/min，扫描范围 $0^\circ \sim 40^\circ (2\theta)$ 。

2.3.7 热分析仪 (DSC)

DSC 热分析，升温速率为 20℃/min，升温范围从 50℃~200℃，氮气流量为 40ml/min。

2.4 结果与讨论

2.4.1 红外光谱 (IR) 分析结果

Transmission Infra-red spectrum of Maleic Anhydride

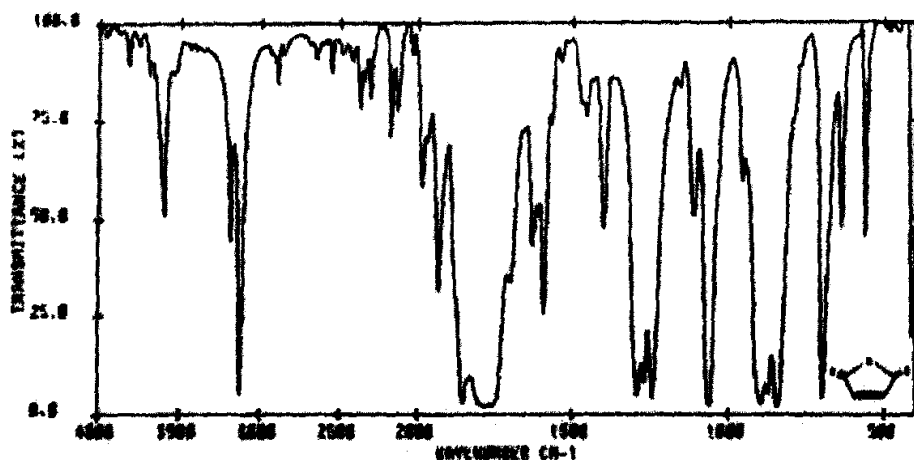


图 2.1 MAH 的 IR 谱图 (MAH 样品是从熔融氯化钠 NaCl 重结晶而得薄膜)

如图 2.1 所示, 顺丁二烯酸的特征峰在 $1700-1900\text{cm}^{-1}$, 并且在 1772cm^{-1} 和 1850cm^{-1} 处有很强的吸收峰, 由于 MAH 顺酐化, 使其吸收峰发生了位移, 等规聚丙烯 (a-iPP) 在 $1700-1900\text{cm}^{-1}$ 处无吸收峰, 在熔融处理中加入 MAH (No. 2 和 3-MPP) 的谱图中 1774cm^{-1} 处有吸收峰, 可见 MAH 的确参与了接枝反应。

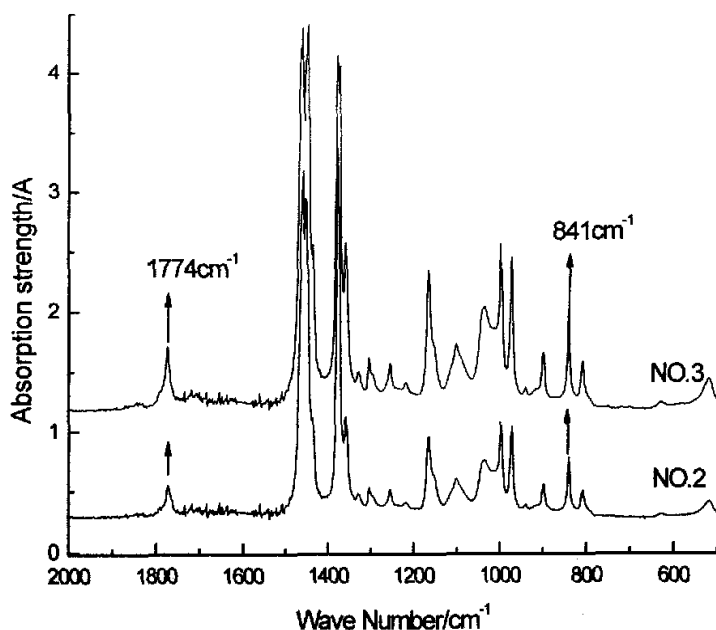


图 2.2 MAH-PP 的红外图谱

2.4.2 红外光谱法测定接枝率

红外光谱用Perkin-Elmer Spectrum one 型傅立叶红外光谱仪测量。样品为经提纯的PP-g-MAH压制成为20~30 μm的薄膜。从图2.2可以看出，随着MAH接枝含量的增加，1774cm⁻¹的羧基伸缩振动吸收峰强度逐渐增加。因此，我们也可以通过接枝产物的红外结果来表示接枝率的大小。并以841cm⁻¹处的峰作为内标来消除成膜过程中（如膜厚度）条件不同造成的影响。

依据PP-g-MAH 接枝率的红外光谱测定的半经验公式[80]：

$$DG_{MAH}wt\% = 1.4092 \times A_{1774}/A_{841}$$

来计算PP接枝MAH的接枝率。

马来酸酐的接枝效率 $\eta\%$ = 已接枝的马来酸酐/加入的马来酸酐 × 100%。

表 2.3 马来酸酐接枝聚丙烯接枝率及接枝效率数据

NO.	PP(g)	O-MMT/DCP(1:1)(g) Or DCP(11-15)	MA(g)	DG wt%	Grafting eff
0	50	0	0	0	0
1	50	1.0	1.0	0.44	44%
2	50	2.0	1.0	0.69	69%
3	50	3.0	1.0	0.96	96%
4	50	4.0	1.0	0.76	76%
5	50	5.0	1.0	0.70	70%
6	50	2.0	0.5	0.28	56%
7	50	2.0	1.0	0.69	69%
8	50	2.0	2.0	1.04	52%
9	50	2.0	3.0	1.49	50%
10	50	2.0	4.0	0.39	10%
11	50	0.5	1.0	0.29	29%
12	50	1.0	1.0	0.47	47%
13	50	1.5	1.0	0.37	37%
14	50	2.0	1.0	0.33	33%
15	50	2.5	1.0	0.23	23%

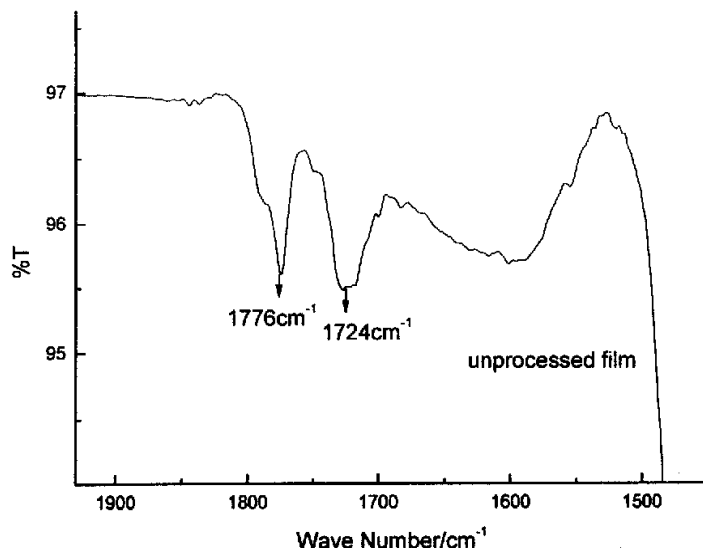


图 2.3 未经干燥除水的样品 IR 图谱

未经干燥的样品薄膜中，已接枝的马来酸酐的特征峰出现多重峰，且在低峰处存在较长的峰带，这就影响了接枝上的马来酸酐的接枝率的计算。如图 2.3 所示，在波数为 1776cm^{-1} 处的峰为马来酸酐接枝聚丙烯后的羰基峰，而低波数 1724cm^{-1} 处的峰由于接枝的马来酸酐部分酐吸收水分水解生成酸的羧基吸收峰，所以，在进行 IR 图谱测试时要对样品薄膜进行干燥处理使其样品中马来酸酐的特征吸收或透射峰尽量成单峰以便马来酸酐接枝率的定量计算。

2.4.3 接枝效率与引发剂浓度的关系

如图 2.4 组分 1, 2 中均加入 PP50g, MAH1.0g, 在过二氧化丙苯 DCP 的含量相同的情况下，加入 O-MMT/DCP 复合引发体系的样品（组分 1）中，聚丙烯接枝马来酸酐的接枝效率明显高于未加入 O-MMT 的试样（组分 2）。这说明有机蒙脱土的加入明显地提高聚丙烯接枝马来酸酐的接枝率。根据 O-MMT/DCP 复合引发体系和 DCP

引发剂曲线图，两种体系都在 DCP 增至一定浓度时，马来酸酐的接枝效率达到最大值，然后其接枝效率随着 DCP 浓度的继续增加反而减小。这说明在马来酸酐的加入量一定时，并不是所有加入的引发剂 DCP 或随即分解的自由基都有利于马来酸酐接枝到聚丙烯高分子链段上，其中有部分因自由基使马来酸酐失去活性而未接枝到聚丙烯高分子链段上去。而且随着 DCP 浓度的增加，使马来酸酐失活的比例也增加，但有机 MMT 的加入使得这一趋势减缓。

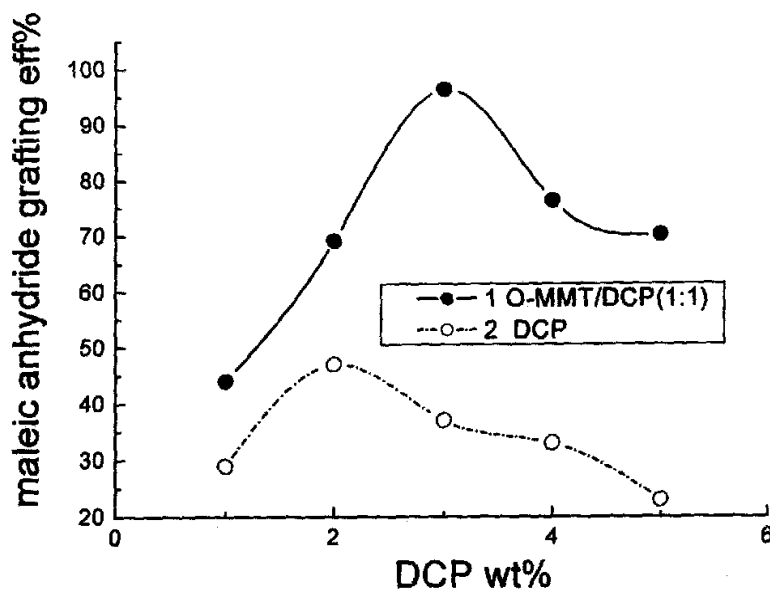


图 2.4 接枝效率与引发剂浓度的关系

2.4.4 马来酸酐 MAH 加入量对其接枝效率的影响

图 2.5 是 MAH 加入量在 2.0g MMT/DCP (1:1), 50g PP 组分中的接枝效率工作曲线。随着马来酸酐的加入，MAH 的接枝效率增加到一极大值；随着 MAH 的继续增加，马来酸酐的接枝效率变小；继续增加 MAH 的量其接枝效率急剧下降。结合图

2.4 可得出, 提高马来酸酐接枝聚丙烯的接枝率、以及马来酸酐的接枝效率的最佳配比为 50g PP 中加入 0-MMT/DCP(1:1) : MAH 为 2: 1 至 3: 1。当 MAH 量较小时, MAH 挥发而且 MAH 浓度较小碰到引发剂自由基或 PP 高分子链自由基的几率相对少一些, 反应机会少, 使得接枝效率较低; 随着 MAH 量的增加, 反应几率增加, 接枝效率变大; 继续增加 MAH 的量时, 由于马来酸酐为极性分子, 在熔融处理中易扩散或吸附到 MMT 的表面, 如马来酸酐浓度继续增大, MMT 表面的 MAH 浓度变大, 由于引发剂 DCP 的量一定, 从 MMT 层间释放的 DCP 或其分解的自由基就易与 MAH 作用, 使其在接枝到 PP 高分子链段上之前就失去活性, 消耗 MAH 的同时, 也损失了部分过氧自由基。且根据马来酸酐的上限温度理论[90], MAH 接枝 PP 时, MAH 不会发生自聚[88, 89, 91], 也就是说 PP 链段上每个节点的接枝马来酸酐均采取歧化终止, 此时随着 MAH 的量增加接枝效率反而开始变小。

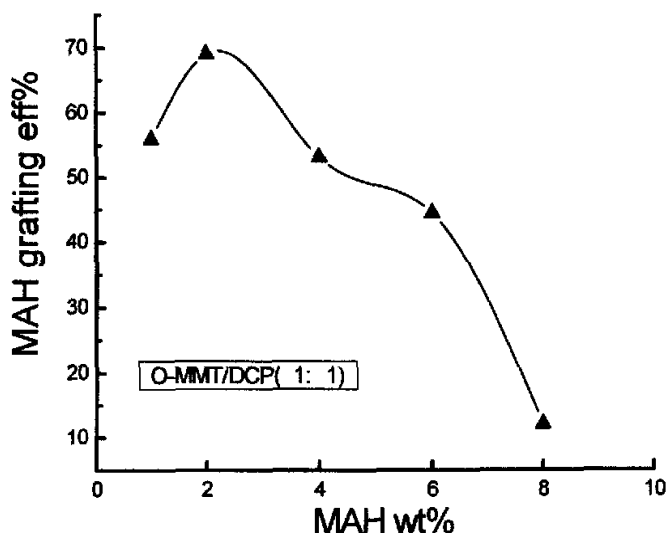


图 2.5 马来酸酐接枝效率与 MAH 浓度的关系

2.4.5 0-MMT/DCP 在接枝过程中对 PP 分子量的影响

表 2.4 凝胶渗透色谱仪(GPC)测试 PP 熔融接枝马来酸酐后的分子量

NO.	Mn	Mw
0	85809	399028
1	49705	199484
2	42504	168302
3	38183	136943
4	36327	122152
5	32442	99287
6	38631	118210
7	42504	168302
8	48755	236389
9	51991	221073
10	43806	197207
11	31256	121026
12	29058	104336
13	26108	87568
14	23658	71920
15	20254	60762

图 2.6、2.7 分别为 PP-g-MAH 数均分子量和重均分子量与 DCP 或 MMT/DCP 的曲线图。随着引发剂的增加, PP 分子链由于 β 裂解加剧, PP 分子量逐渐变小。从图中可看出, 相比直接加入 DCP, 加入 MMT/DCP 可以有效地缓解了 PP 的 β 裂解。由于在 0-MMT/DCP 引发体系中, 部分 DCP 吸附于 MMT 粘土表面, 部分 DCP 吸附或夹嵌

在 MMT 亲水相层状结构中，使得在引发聚丙烯 PP 熔融接枝 MAH 反应中，引发剂 DCP 存在一个受热释放或向外扩散，这个释放或扩散机理有效地减小了过氧自由基在聚合物基体中的浓度，使自由基与 PP 高分子链接触时形成的高分子自由基浓度减小，从而缓解了 PP 的 β 裂解，从而提高 PP-g-MAH 的分子量。

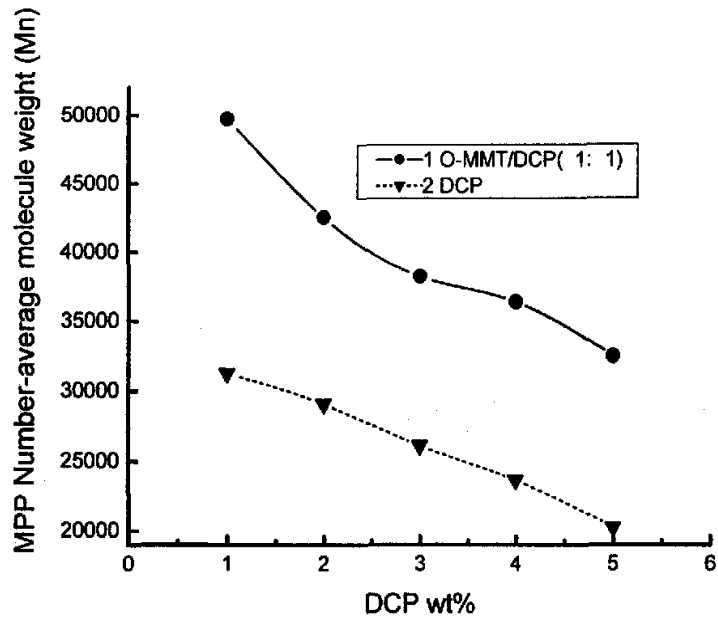


图 2.6 MPP 数均分子量与 DCP 浓度的关系

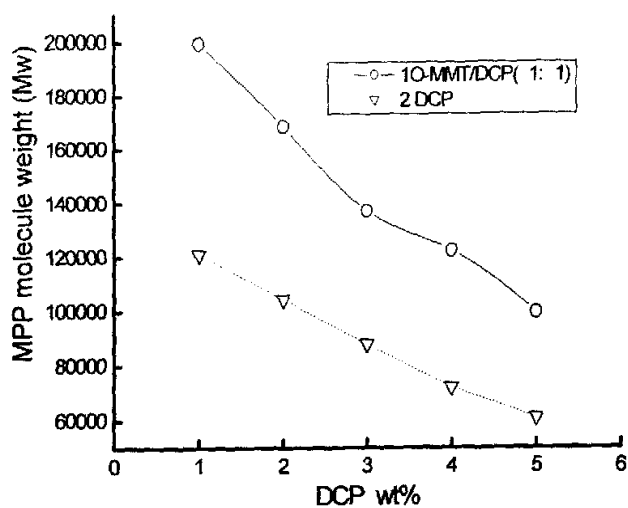


图 2.7 MPP 质均分子量与 DCP 浓度的关系

2.4.6 MAH 加入量对 PP 分子量的影响

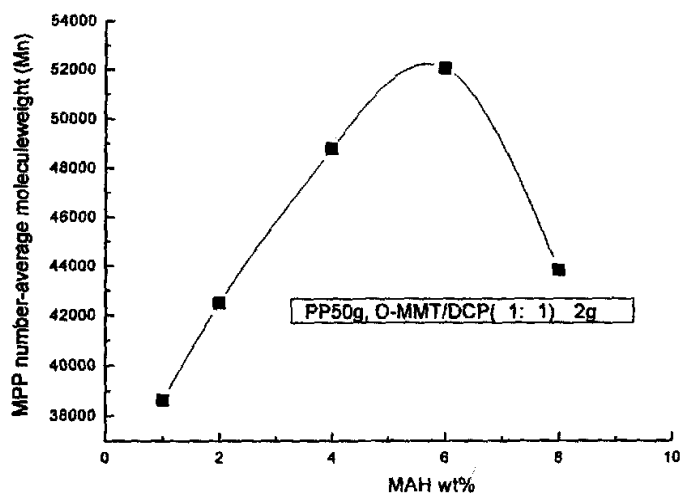


图 2.8 MPP 数均分子量与 MAH 浓度的关系

如上图 2.8 所示, 在加入定量的 MMT/DCP (1: 1) 及 PP 中, PP 的数均分子量随加入的马来酸酐的量逐渐增加, 达到一最大值后再逐渐减小。根据 Heinen[88]和 Russell[89], 以及 Dean Shi[91]等根据仪器检测分析得出聚丙烯熔融接枝马来酸酐的过程中, 马来酸酐不能发生自聚。Yutian Zhu[108]等人用 Monte Carlo 方法模拟了 PP 熔融接枝 MAH, 其结论是在不同的 DCP 浓度情况下, 当 MAH 单体浓度较低时, MAH 主要接枝在由于 PP 高分子链 β -裂解所产生的自由基链端上, 然而当 MAH 浓度较高时, MAH 单体接枝在 PP 高分子链的叔碳原子上数目较多。其结论也可解释开始阶段 PP 高分子链的分子量随 MAH 浓度增加的原因。开始时 PP 分子量低主要是引发剂所产生自由基与 PP 链反应生成 PP 高分子链自由基, 随后 PP 链 β -裂解导致分子量减小。随着 MAH 浓度的增加, 引发剂产生的自由基与从 MMT 层间释放后, 与附在 MMT 蒙脱土表面的 MAH 反应生成自由基, 缓解了 PP 高分子链的裂解; 而 MAH 的接枝和 PP 高分子链的裂解过程比较复杂。(参见 2.4.9 反应机理)

2.4.7 广角 X 射线衍射仪(WAXD)测定有机蒙脱土 O-MMT 层间距

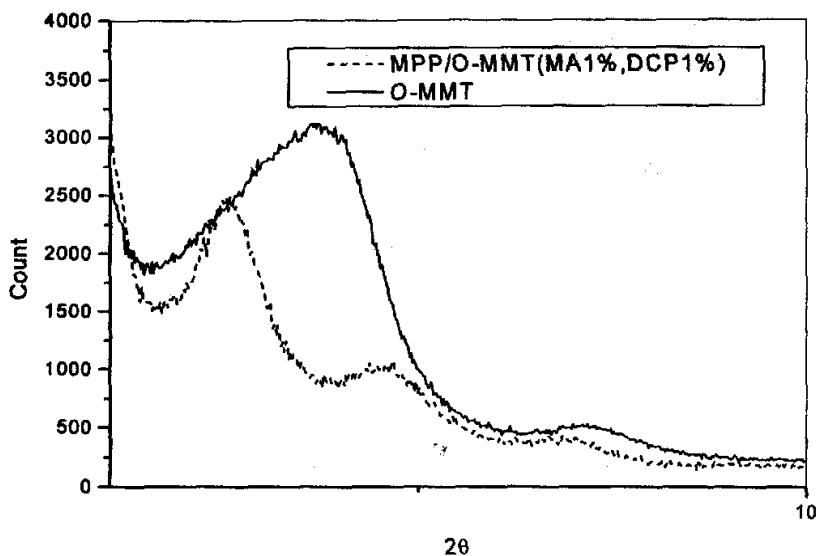
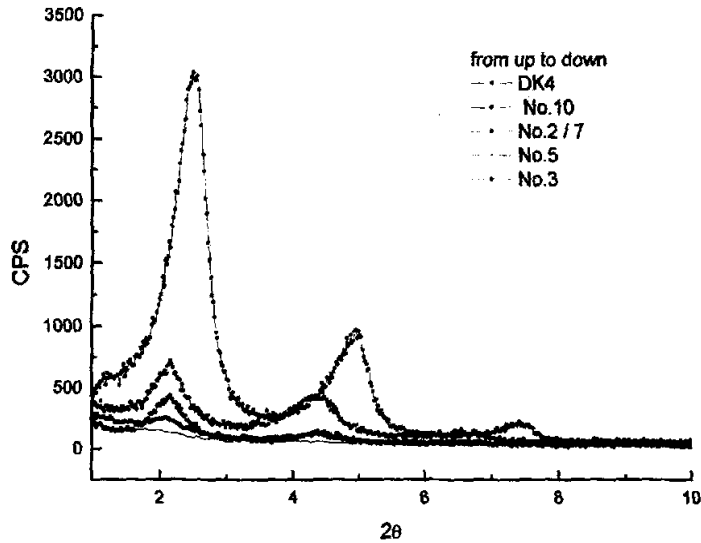


图 2.9 MPP/O-MMT 以及 O-MMT 广角 X 射线衍射图谱

如上图 2.9 是 MPP/O-MMT (MAH 含量 1%, DCP 含量 1%) 以及 O-MMT 广角 X 射线衍射 WAXD 在 $2\theta = 0 \sim 10^\circ$ 的曲线。在此范围内, 只有 MMT 的 (001) 面特征衍射峰。可通过 Bragg 公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算 MMT 的层间距 d 。从图中可看出, 马来酸酐接枝聚丙烯与有机蒙脱土的复合体系的衍射峰在小角度方向。也就是说, MMT 层间距变大, 意味着在熔融共混时, PP 高分子链吸附于有机蒙脱土中, 使层间距增大。其他组分的 PP/MMT (MAH 含量不同) 也有相似的变化。(不含 MMT 的组分 2θ 在 $0 \sim 10^\circ$ 无 WAXD 峰) 其他组分的衍射峰如上图 2.10 所示, 表明在不同组分的 MAH 和 PP 含量, 在 MMT 含量为 1%~5% (即 MMT/DCP 含量为 2%~10%) 时, MMT 层间距增大, 即 PP 高分子链在熔融接枝过程中能向 MMT 层间扩散吸附于有机改性的 MMT 中,



但是这

图 2.10 O-MMT 以及其它组分的 WAXD 谱图

个插层过程并未使 MMT 发生层剥离。这与 PP 是非极性有关, 而不能自由插入极性的蒙脱土层间壁中; 并且部分极性 DCP 吸附于 MMT 的层间, 在熔融接枝反应中由于

热运动 and 高温挥发进行解吸附。正是这个解吸附和 PP 高分子链扩散过程使引发剂 DCP 的浓度得到有效控制，DCP 热分解之后的自由基或 PP 高分子链自由基浓度得到控制，而不至于使 PP 高分子链自由基浓度过高进行更剧烈的 β -裂解，从而使其 PP 接枝 MAH 产物的接枝效率得到大幅提高，并且有效制止了其的大幅度降解。未加入 MMT 的熔融接枝反应，由于没有这一引发剂动态释放或 PP 高分子链扩散机理，遭遇了大幅度的降解，使其粘度大幅下降。这一过程可从 PP 接枝产物在 HAKKE 流变仪测得的最小扭矩可知。

表 2.5 HAKKE 流变仪测得接枝后样品的最终扭矩.

No./Org-MMT	1	2	3	4	5
Final Torque(N.cm)	420	240	170	90	100
No./Non-MMT	11	12	13	14	15
Final Torque(N.cm)	130	150	40	10	N/A

以上数据是 HAKKE 流变仪所测的 PP 熔融接枝 MAH 后所得的最终扭矩即最小扭矩。熔融接枝温度为 200℃，两转动轴转速为 60r/min。未接枝的 PP 最终的扭矩为 810N.cm。从表 2.5 可以看出，加入有机 MMT 处理的 DCP 引发剂熔融接枝 MAH 后的扭矩很明显比未加入 MMT 处理的 DCP 引发剂熔融接枝后的扭矩高的多。即加入有机 MMT 处理的 DCP 引发剂熔融接枝的试样的粘度比未加入 MMT 的试样有明显提高，即其有效的阻止了 PP 高分子链的剧烈裂解。

2.4.8 DSC 分析结果

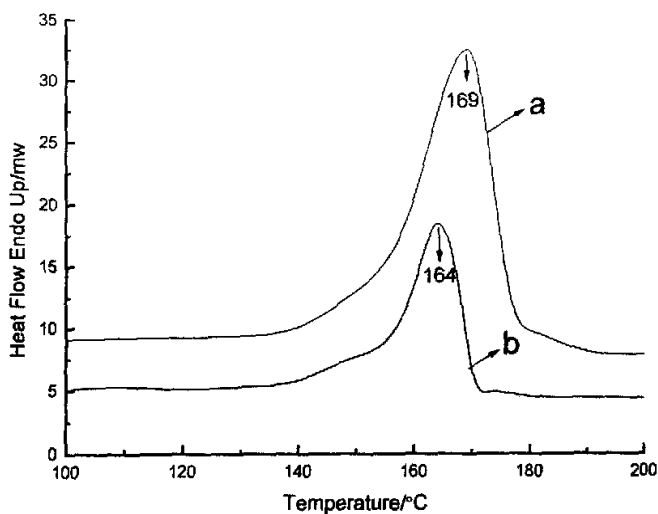


图 2.11. DSC 曲线 (a)PP, (b)MMT-MPP

由上图 2.11 可知 PP 和接枝后的 MPP 都只有一个熔融峰，分别在 169℃和 164℃左右的位置，说明结合 MAH 后的熔点稍有点降低，这可能是由于 MMT 在 PP 中起到了成核剂的作用，使得 PP 的结晶速度加快，结晶缺陷增加的缘故。

2.4.9 聚丙烯熔融接枝 MAH 的接枝机理

Gaylord 和Mishra[86]在研究马来酸酐熔融接枝聚丙烯时指出马来酸酐 (MAH) 分子是以单个分子或者是短链低聚物的形式接枝在聚丙烯的三级碳上。Roover等人[87]认为在熔融接枝反应中，聚丙烯分子的 β -断裂总是优先于马来酸酐分子的接枝反应，因此马来酸酐分子只能接枝在聚丙烯大分子的尾端。通过对接枝产物的接枝率和分子量的研究也指出在熔融接枝过程中马来酸酐是可以自聚的，并提出如图2.12所示的机理。

马来酸酐自聚的上限温度理论[90]。

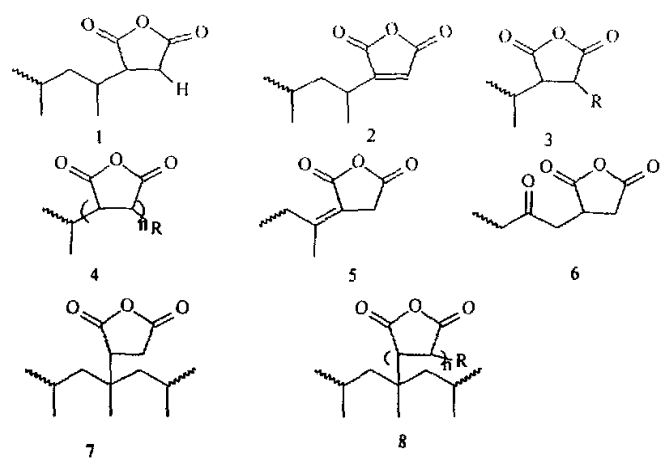


图 2.13 马来酸酐熔融接枝聚丙烯接枝产物

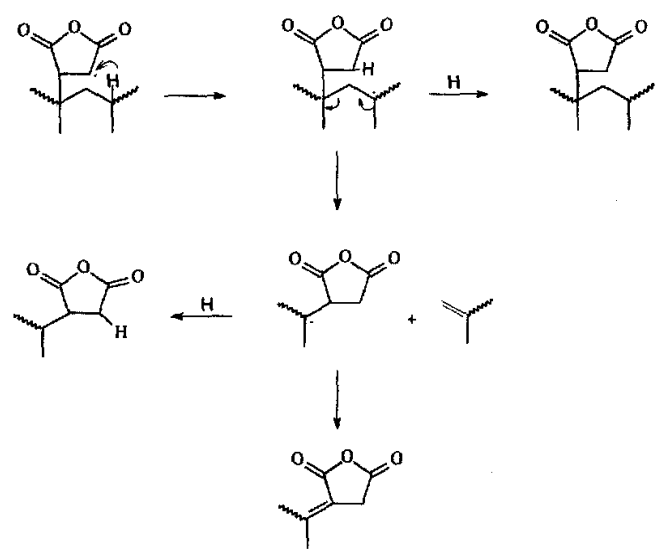


图 2.14 马来酸酐自由基反应历程

Shi[91]等依据以上的机理以及实验数据提出了以下的熔融接枝机理：

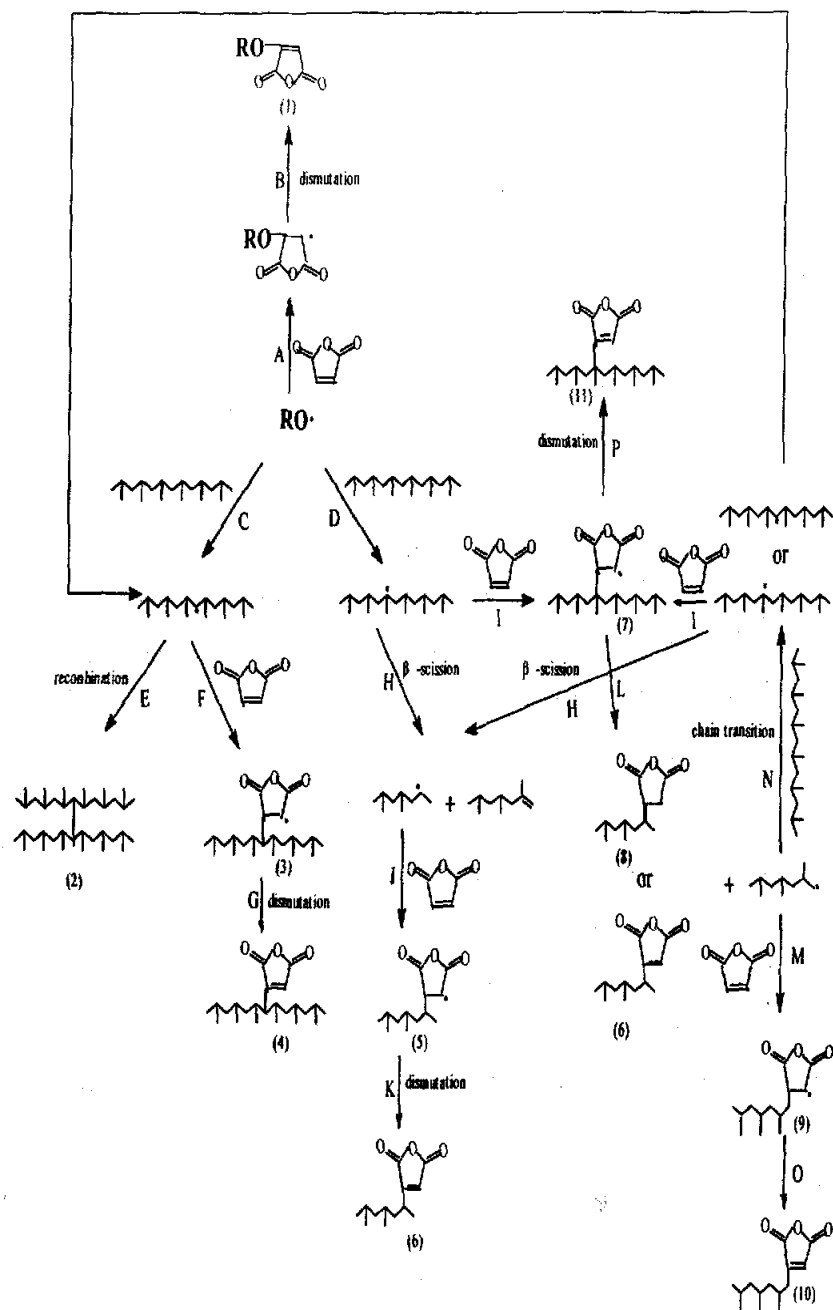


图 2-17 马来酸酐熔融接枝聚丙烯接枝机理

以上是未加入有机 MMT 处理的 DCP 文献中所给出的熔融接枝机理，用有机 MMT 处理的 DCP 引发剂体系中，产生的自由基存在一个受热扩散的缓释过程，使 DCP 分解的自由基的浓度不至于过高使 PP 高分子链遭遇严重的 β -裂解，及更有效的接枝。

Proposed reaction mechanism:

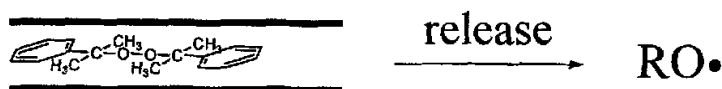


图 2.18 过氧自由基在粘土层间的释放

如上图所示，吸附在 MMT 层间的引发剂 DCP 在熔融过程中由于受热分解的自由基或引发剂 DCP 分子，受热向外扩散，有效的延长了 DCP 分解的自由基的作用时间，并且使得释放的自由基浓度得到有效的控制，减小了 PP 高分子链的裂解。

释放出来的自由基然后与 PP 高分子链以及 MAH 反应。反应机理大致与 Dean Shi[91]等所提一致。（见图 2.19）

2.5 小结

有机 MMT 处理的 DCP 引发剂体系，产生的自由基存在一个受热扩散的缓释过程，有效的延长了 DCP 分解的自由基的作用时间，并且使得释放的自由基浓度得到有效的控制，并且使得释放的自由基浓度得到有效的控制，减小了 PP 高分子链的裂解，明显地提高聚丙烯接枝马来酸酐的接枝率。此过程中 PP 高分子链也会向 MMT 层间扩散，使得 MMT 层间距增大。而接枝后的产物与未接枝的聚丙烯样品的熔点稍降低，结晶度稍变小。

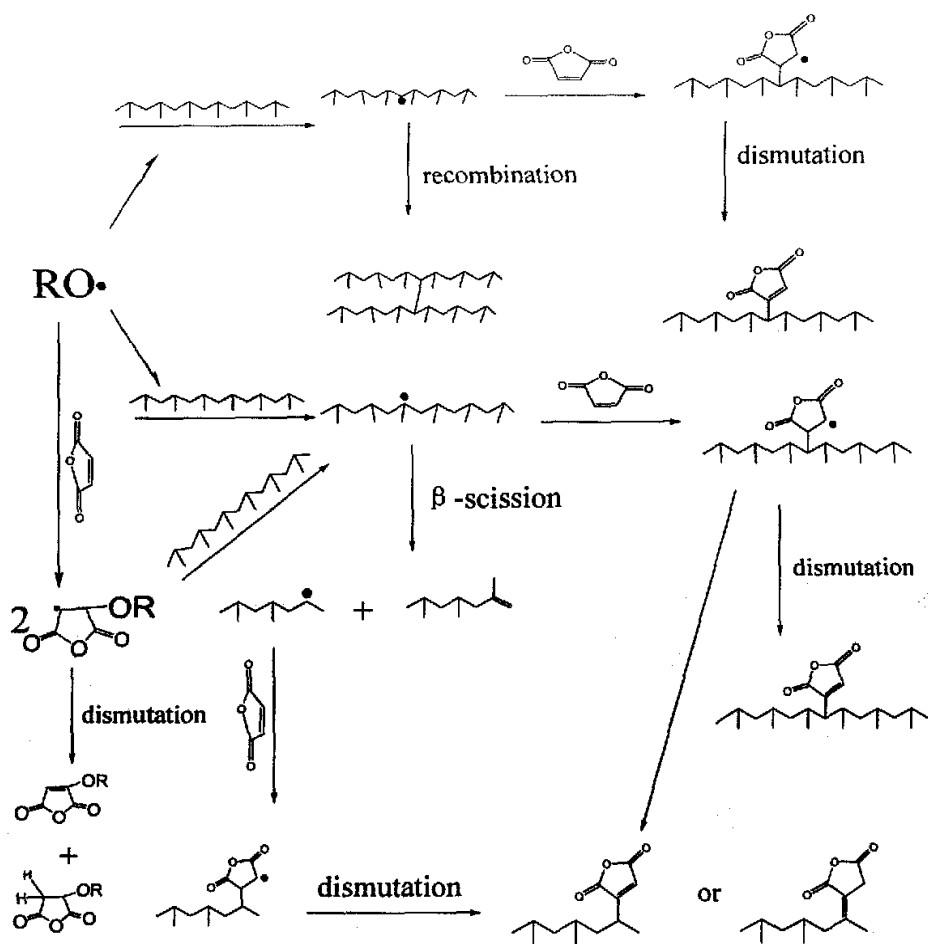


图 2.19 马来酸酐熔融接枝聚丙烯接枝机理

第三部分 剑麻纤维增强改性聚丙烯

剑麻纤维（SF）是环境友好、性价比理想的可再生资源，其在增强聚合物基复合材料中的应用越来越引起人的关注，目前已有许多增强热固性、热塑性树脂或弹性体的报道[138—140]。开展高性能天然复合材料及其制品的应用开发研究，有利于保护环境，符合材料科学发展的环境友好趋势。这类复合材料制品将具有较大市场潜力和较好的发展前景。本章采用香港城市大学物理与材料科学系 S. C. Tjong et. al. [140]所采用的预浸渍技术处理剑麻纤维（SF），使用自制模具用 MAH-g-PP 树脂包覆剑麻纤维，控制 MAH-PP 树脂包覆含量，然后使用双螺杆混合，制备剑麻纤维（SF）增强聚丙烯（PP）复合材料。研究分析了此 SF/PP 复合材料的力学性能以及样品界面粘合的情况。同时还初步研究了聚烯烃弹性体（POE）对 PP/SF 体系的机械性能的影响。

3.1 主要原料及助剂

马来酸酐接枝PP	XFA 301	北京兴润达塑胶技术有限公司
聚丙烯PP粉料	T30S	武汉石化
剑麻纱	NY/T 255—95	广东省东方剑麻集团有限公司
聚烯烃弹性体（POE）	Engage 8150	Dupont Dow 弹性体公司

3.2 试验设备

名称	型号	产地
----	----	----

电子天平	AR1530	美国 adventurer 公司
红外光谱仪	Spectrum-11	美国 Perkin-Elmer
单螺杆挤出机	SJ-3025	武汉塑料机械厂
挤出模具	自制	武汉电缆集团
双螺杆配料混炼挤出机	SHJ-30 型	南京橡塑机械厂
切粒机	6J 型	上海高桥塑料机械厂
平板硫化机	XLB-400 × 400 × 2	常州武进橡胶机械厂
万能制样机	NHY-W	承德试验机有限责任公司
冲片机	CP-25	江都市实验机械厂
电子拉力机	AG-10KNA	日本岛津公司
冲击实验机	XCJ-50	承德市材料实验机厂

3.3 实验部分

3.3.1 PP-g-MAH 树脂包覆剑麻纤维

将自制模具装备与一个单螺杆挤出机相连，有一个进口模，一个出口模和两个模的连接装置，用较大的出口模直径。

用挤出机挤出 PP-g-MAH（挤出螺杆的转速为 40-60run/min）。然后与干的剑麻纤维紧紧接触（剑麻以 6-8cm/s 的速度输送进模）挤出机设定分四个温度控制区域：

- 区域 1 (screw area): 160℃
- 区域 2 (screw area): 160℃
- 区域 3 (screw area): 170℃
- 区域 4 (Die area): 180℃

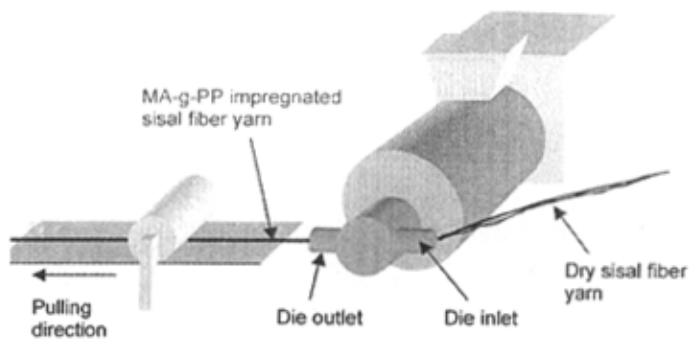


图3.1 PP-g-MAH预包覆剑麻装置

3.3.2 双螺杆共混

用双螺杆配料混炼挤出机将处理后的剑麻与PP共混，螺杆直径为30mm，螺杆中心距为26mm，转速300run/min，L/D=23，得到不同剑麻纤维含量的SF/PP复合材料样品，样品备制样分析。

表3.1：样品编号

样品编号	样品
1	5%sisal fiber/PP
2	10%sisal fiber/PP
3	15%sisal fiber/PP
4	20%sisal fiber/PP
5	5%sisal fiber/5%POE/PP
6	10%sisal fiber/5%POE/PP
7	15%sisal fiber/5%POE/PP
8	20%sisal fiber/5%POE/PP
9	PP

3.3.3 样条的制备

(1) 压片

用平板硫化机将粒状的物料层压成板状，厚度分别为1mm和2mm，平板温度为190℃，压力为10MPa。

(2) 制备哑铃状样条

用冲片机将厚度为1mm的样板冲裁为5个样条备用

(3) 制备无缺口冲击样条

用万能制样机制备成1cm宽的5个样条备用。

3.3.4 红外光谱测试

将未处理的剑麻纤维和包覆了马来酸酐接枝聚丙烯的剑麻纤维分别与KBr粉末充分混合均匀，压片，测试分析。

3.3.5 冲击性能测试

用Charpy冲样机进行无缺口试验。

3.3.6 拉伸性能测试

用电子拉力机测试样条的拉伸性能。拉伸速率为20mm/min，最大载荷为1000N。

3.4 结果与讨论

3.4.1 红外光谱 (IR) 分析结果

图 3.2 是未处理的剑麻纤维和 MAH-g-PP 树脂包覆过的剑麻纤维的 FT-IR 图谱。1742cm⁻¹ 处为剑麻纤维中纤维素与 MAH-g-PP 上接枝的马来酸酐发生酯化反应后的特征峰[131]。表明 MAH-g-PP 树脂与剑麻纤维界面间形成共价键。

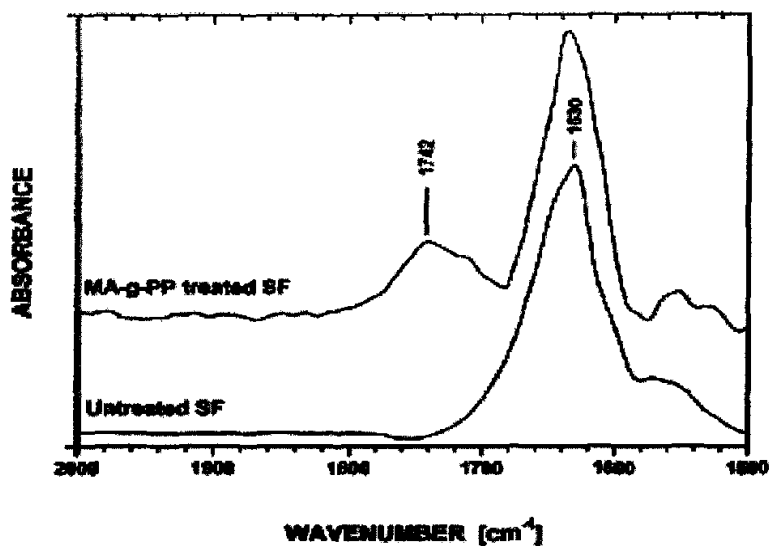


图3.2 剑麻SF和PP -g-MA处理的剑麻FT-IR图谱

3. 4. 2 冲击性能

表3.2 是不同SF含量的SF/PP和SF/POE/PP体系的复合材料用Charpy冲击机所进行的无缺口试验值。

表3.2 试样的冲击实验结果

样品编号	冲击强度 (KJ/m ²)
1	6.8±1.6
2	12.9±1.2
3	24.6±3.4
4	15.0±2.9
5	No break
6	No break
7	12.5±1.73
8	8.83±1.37

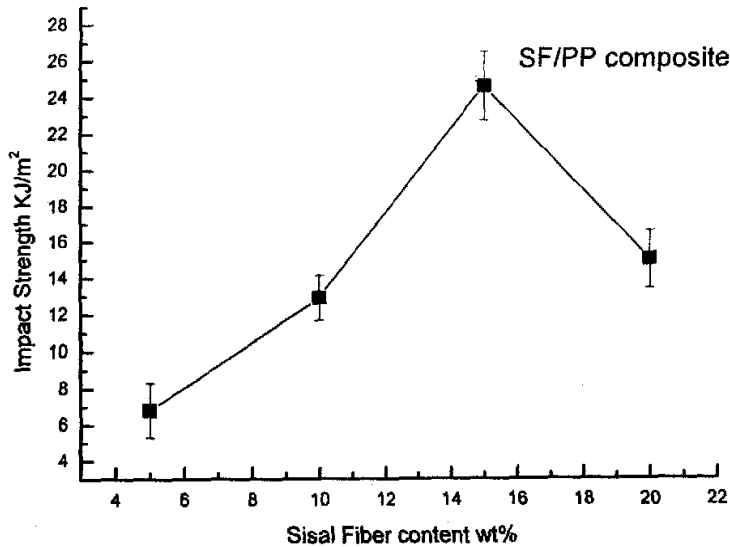


图3.3 SF/PP复合材料的冲击曲线

图3.3 是SF/PP体系复合材料的冲击强度与其SF含量曲线。从图中可看出，当SF含量为15%时，SF/PP复合材料的冲击强度最大。然而，PP样条的无断裂相比较，说明SF/PP复合材料的抗冲击性能要比纯PP材料要差，SF/PP复合材料变脆。这是因为，SF的加入一方面限制了基体的屈服变形，另一方面增加了界面处的缺陷，使得材料不仅表现为脆性断裂，而且冲击强度下降。

而SF/POE/PP复合材料体系中，当SF含量小于10%时，其复合材料也没出现断裂，只是在SF纤维含量较高时出现断裂，说明少量聚烯烃弹性体POE（5%wt）的加入使复合材料的弹性增加，减小SF/PP复合材料出现的脆性断裂。

3.4.3 拉伸性能

表3.3 是不同SF含量的SF/PP和SF/POE/PP体系的复合材料用电子拉力机测试

的实验结果。

表3.3 实验拉伸实验结果

样品编号	断裂强度 (MPa)	杨氏模量 (MPa)
1	25.36 ±0.69	857.8±10.6
2	23.27±0.90	912.5±11.8
3	24.87±0.34	1162.8±12.6
4	23.33±0.80	1174.7±11.9
5	26.47±0.57	914.2±12.1
6	27.11±0.41	920.2±12.4
7	27.34±0.77	1080.6±12.3
8	27.84±0.60	1127.9±12.9
9	35.62±0.80	1272.7±10.0

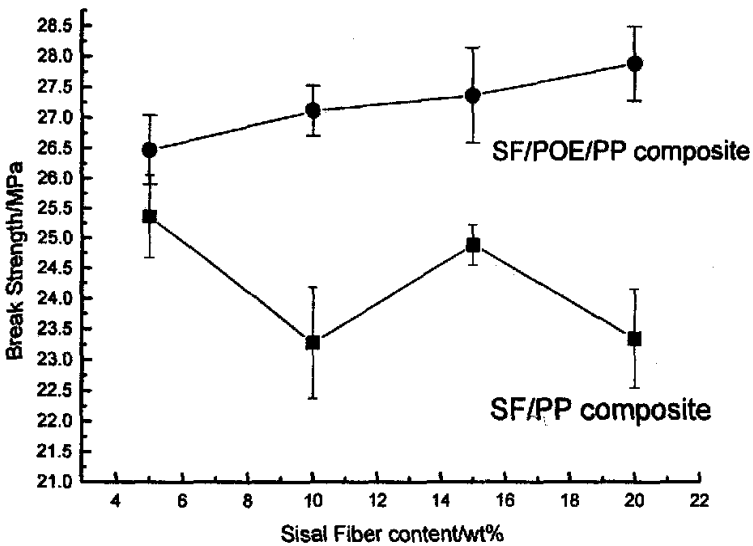


图3.4 SF/PP和SF/POE/PP复合材料的断裂强度与剑麻含量的关系

见上图3.4，从图中可看出，在SF/POE/PP复合材料体系中，其断裂强度随着SF纤维含量的增加而增加，但是在SF/PP复合材料体系中却不存在如此的变化趋势，在SF含量为15%时，其断裂强度较强。此外，加入聚烯烃弹性体POE的复合材料体系的断裂强度要高于未加入POE的复合材料体系。

而下图3.5中，SF/PP复合材料体系与SF/POE/PP复合材料体系的杨氏模量均随着SF纤维含量的增加而增大。

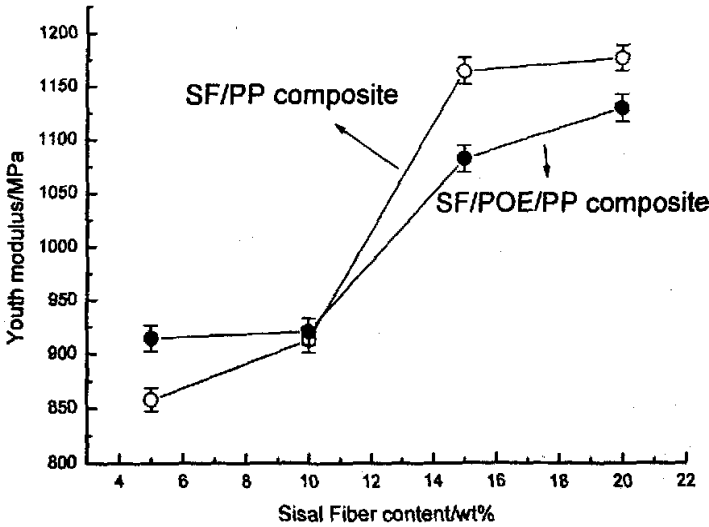


图3.5 SF/PP和SF/POE/PP复合材料杨氏模量与剑麻含量的关系

3.5 小结

介绍了用马来酸酐接枝聚丙烯（PP-g-MAH）作为相容剂来制备剑麻纤维（SF）增强聚丙烯（PP）复合材料的方法。同时还初步研究了聚烯烃弹性体（POE）对PP/SF体系的机械性能的影响。实验证明当SF的重量百分含量为15%时，材料的综合性能最好，而且发现含有POE的体系，材料的综合性能优于不含POE的体系。

但是，要明显提高SF/PP复合材料的机械性能，需要进行更完善的加工工艺及进一步的研究。

参考文献:

- [1] B D Roorer, et al. J Polym Chem, 1995, 33(5):829-841
- [2] R M Ho, A C Su, C H Wu. Polymer, 1993, 34(15):3264-3269
- [3] R Rengarajan, S Lee, et al. Polymer, 1990, 31(9):1703-1706
- [4] 郭宝华, 张增民, 李松等 塑料, 1992, 21(6):7-9
- [5] Liu N C, Baker W E. Polymer, 1993, 34(22):4680-4687
- [6] Vainio T, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 63(7):883-894
- [7] Vainio T, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 61(5):843-852.
- [8] 游贤德. 精细石油化工进展 2000, 1(7):13-17
- [9] 童身毅, 解孝林, 张良钧 合成树脂及塑料, 1994, 11(1):15-17
- [10] Chen L F, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36(12):1594-1606
- [11] Lee S, et al. J Appl Polym Sci. 1990, 41(7/8):1891-1894
- [12] Rengarajan R, Vicic M, Lee s. Polymer, 1989, 30(5): 933-935
- [13] 高善娟, 王红 塑料工业, 1989, (4):10-13
- [14] F. Ide, A. Hasegawa. J. Appl. Polym. Sci. 1972, 18, 963
- [15] M. Xanthos. Polym Eng Sci 1988, 28, 1392
- [16] J. Ma, et al. Int. Polym Proc. 1994, 9,246
- [17] J. Ma, et al. Int Polym Proc. 1994, 9,306
- [18] C. J. et al. J Polym Sci Polym Chem. 31, 3405(1993)
- [19] A. Priola, et al. Eur. Polym. J. 9, 1047(1994)
- [20] G. Rugger, et al. Eur. Polym. J. 19, 863(1983)
- [21] Y. Minoura, et al. J Appl Polym Sci 13:1625-1640(1969)
- [22] J. Ma, et al. J. Appl. Polym. Sci.68. 483-495(1988)
- [23] R. Rengarajan, et al. Polymer 31, 1703(1990)
- [24] R. P. Singh. Prog Polym Sci 17. 251(1992)
- [25] Sathe N S, Rao G S S, Devi S, J Appl Polym Sci, 1994, 53:239
- [26] Sheng J,Lu X L,Yao K D.J Macromol Sci Chem 1990, A27:167
- [27] Gaylord N. G., Mehta R. J Appl Polym Sci 1989:38:359-371
- [28] 程为庄, 彭蓉, 杜强国. 功能高分子学报, 1997, 10:67
- [29] 李晓, 袁惠根等. 合成树脂及塑料, 1996, 13(3):6

- [30] Devito G, et al. J Polym Sci Chem Ed, 1984, 22: 1335
- [31] Mehrdad Y P, et al. Macromol Rapid Commun, 1996, 17:577
- [32] Gaylord N G, et al. Polym Mater Sci Eng, 1992, 67:109
- [33] Priola A, et al. Eur Polym Sci, 1994, 30:1047
- [34] Porejio S, Gabara W, et al. J Polym Sci Chem Ed, 1969, 7:1647
- [35] Takeo I, Jun O, et al. JP, 80 34224. 1980.
- [36] 周持兴, 张勇. 现代塑料加工应用, 1993, 5(4):6-8
- [37] 袁晓燕, 沈宁祥, 盛京 塑料工业, 1996, 24(4):67-71
- [38] Chiang W Y, Hu C H. Eur Polym J, 1996, 32:385
- [39] Sun Y J, Hu G H, Lamba M. J Appl Polym Sci, 1995, 57:1043
- [40] 陈年欢, 谢续明, 李松. 功能高分子学报, 1998, 11:111
- [41] Samay G, Nagy T, White J L. J Appl Polym Sci, 1995, 56:1423
- [42] Eric V, Pascal L, et al. EP, 659,784, 1995.
- [43] Ganzeveld K J, Janssen L P B M. Polym Eng Sci, 1992, 32:467
- [44] Oostenbrink A J, Gaymans R J. Polymer, 1992, 33:3086
- [45] Kelusky E C. EP, 370736, 1990
- [46] 魏无际, 李乔钧, 刘国智. 中国塑料, 1995, 7(5):9
- [47] Sclavons M., Carlier V., Roover B. De, Franquinet P., Devaux L and Legras R., J Appl. Polym. Sci. 1996; Vol 62: 1205-1210
- [48] 陈维孝, 邵国祥, 王立峰 塑料工业, 1991, (2):26-29
- [49] 马三荣. 合成树脂及塑料, 1991, 8(2):62-66
- [50] Gaylord N G, Mehta R J, J Polym Sci: Polym Chem Ed. 1988(26): 1189-1903
- [51] R. Rengarajan, et al. Polymer 31, 1703(1990)
- [52] R. P. Singh. Prog Polym Sci. 17, 251(1992)
- [53] F. Ide and A. Hasegawa and T. Kodama CA 69:59758f (1968)
- [54] R. Rengarajan, M. Vicic and S. Lee, Polymer, 1989, 30:933
- [55] R. Rengarajan, et al. J Appl Polym Sci. 1990, 39:1783
- [56] 李乔钧, 李春城等 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3):40
- [57] 林志勇, 颜文礼等 合成树脂及塑料, 1997, 14(2):27
- [58] EP 461,881, 1991

- [59] Ratzsh M, et al JMS Pure Appl. Chem.1996, A33:913
- [60] 傅和青 黄洪 蓝仁华 陈焕钦. 现代化工. 2003, 7:27-29
- [61] 郭润德 董筱莉 杨正龙 中国塑料. 2002, 16(8):62-66
- [62] 杨明莉 任建敏 龙英 化工学报. 2002, 53(5):513-516
- [63] Lin W, Hsieh Y L. J Polm Sci., part A: Polymer Chemistry, 1997, 35:631-642
- [64] Park J S, et al. J Appl Polym Sci. 1998, 69:2213-2220
- [65] Bo Pan, et al. J Polym Sci., Part A: Polymer Chemistry, 42, 1953-1962(2002)
- [66] Ranby, B; Guo, F.Z. Polym Adv Technol 1994, 5, 829-836
- [67] decker, C; Zahouily, K. Macromol Symp 1998, 129, 99-108
- [68] Kubota, H. J Appl Polym Sci 1993, 48, 1717
- [69] Allmer, K; Hult, A; Ranby, B. J Polym Sci, Part A:Polym Chem 1989, 27, 3405-3417
- [70] Reinhardt, R M; et al. J Appl Polym Sci, 1979, 24, 1691-1699
- [71] Wisem A; J Polym Sci, Part A:Polym Chem.1995, 33:2039
- [72] Yasukawa T., Takahashi T., et al. Polym Sci Part A, 10:259
- [73] Yao Zhanhai, Yin Jinghua, J Polym Eng.
- [74] 张万喜, 石洪泉, 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5):11
- [75] 廖凯荣 石油化工, 1998, 27(2):866-889
- [76] 陈国华 颜文礼 应用化学, 1997, 14(5):47-50
- [77] S. Mohammed, et al. J Appl Polym Sci, 67, 559-568(1998)
- [78] Guo-Hua Hu, et al. J Appl Polym Sci, 88, 1799-1807(2003)
- [79] Herve Cartier, Guo-Hua Hu. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 36, 1053-1063(1998)
- [80] 施德安 九八级博士学位论文 中科院长春应用化学研究所
- [81] 李敬泽, 王均, 吴永刚等. 现代塑料加工应用, 1999, 11(6): 6-9
- [82] 周春怀, 杨军忠. 中国塑料, 1999, 13(11):30-37
- [83] Sun Y J, Hu G H, Lamba M. J Appl Polym Sci, 1995, 57(9):1043-1054
- [84] 刘念才, 黄华等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1):27-32
- [85] 朱成怡, 黄华, 刘念才等. 塑料工业, 200, 28(4):6-8
- [86] Gaylord N. G. and Mishra M. K., J Polym Sci Polym Lett Edn. 1983; 21:23~30

- [87] Roover B.D., Sciavons M., Carlier V., et al. *J Polym Sci, Part A: Polym. Chem.* 1995, 33:829-842
- [88] Heinen W., Resenmoller C.H., Wenzel C.R., et al. *Macromolecules* 1996, 29: 1151-1157
- [89] Russell K. E. and Kelusky E. C., *J Polym Sci Polym Chem Edn.* 1988, 26:2273-2280
- [90] M. S. Kellou and G. Jenner, *Eur Polym J*, 1976, 12:883-887
- [91] Dean shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, et al. *Polymer*, 42(2001): 5549-5557
- [92] Zhang P Y, Randy B. *J Appl Polym sci*, 1991, 43:621
- [93] Lin C W, *J Matter Sci Lett*, 1993, 12(8):612
- [94] Hiraoka S, Lmagaki H. *Japenese Patent* 04 335, 004(1992)
- [95] Huang s, Chen S, Cao Y, et al. *Zhanjie(ch)*, 1991, 13(1):9
- [96] Felix J M, Gatenholm P. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42:609
- [97] Myers G E, Chahyadi I S, et al. *J Polym mater*, 1991, 15:21
- [98] Santos G de los, Eduardo A, Gonzalez L, et al. *Mem-Simp Latinoam Polim*, 3rd, 1992, Soc Venez Polim, P168
- [99] Sezume T, Ezure N, Yagi Y. *Japanese Patent* 04 323, 251(1992)
- [100] Soendergaard K, Valenza A, Joergensa J Lyngaae. *Polym Network Blends*, 1992, 2(3):159
- [101] Chung T C, Rhubright D, Jiang G J. *Macromolecules*, 1993, 26(14):3467
- [102] Sain M M, Kokta B V. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48:2181
- [103] Liang Z, Williams H L. *Ibid*, 1991; 43: 379
- [104] 周持兴等. 现代塑料加工应用, 1993, 5(4):51
- [105] Wen-Yen Chiang et al. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35:807
- [106] Khunova V, et al. *Polim-Plast Technol Eng*, 1993, 32(4):289
- [107] 袁新恒等. 马来酸酐接枝聚丙烯在纸粉填充聚丙烯体系中偶联作用的研究. 全国高分子学术论文报告会论文集, 1997, 3:59-60
- [108] Yutian Zhu, Lijia An, and Wei Jiang. *Macromolecules*, 2003, 36, 3714-3720.
- [109] ParkB, Balatinecz J. *J Polym Compos*, 1997, 18:79
- [110] Maldas D, Kokta B V. *Int J Polym Mater*, 1990, 14:165
- [111] Mohanty A K and Misra M. *Polym-Plast Technol Eng*, 1995, 34:729

- [112] George J, Janardhan R J, et al. Polymer, 1996, 37:5421
- [113] Kim T J, Lee Y M, Im S S. Polymer Compos, 1997, 18:273
- [114] Raj R G, kokta B V, et al. Int J polym Mater, 1990, 14:123
- [115] Zadorecki P, Michell A. J Polym Compos, 1990, 10:69
- [116] Zeronian SH, Kawabata H, Alger KW. Text Res Inst, 1990, 60(3):179-183
- [117] Semsarzadeh MA, Polym comp 1986, 7(2):23-25
- [118] Semsarzadeh MA, et al. Polym Comp 1984, 5(2):2141-2142
- [119] Ray PK, Chakravarty AC, et al. J Appl Polym Sci, 1976, 20:1765-1767
- [120] Shan AN, Lakkard SC. Fiber sci Technol 1981; 15:41-46
- [121] Belgacem MN, Bataille P, Sapieha S. J Appl Polym Sci 1994,53:379-385
- [122] Wang Q, Kaliaguine S, Ait-Kadi A. J Appl Polym Sci 1993, 48:121-136
- [123] Goa s, Zeng Y. J Appl Polym Sci 1993, 47:2065-2071
- [124] Dong S, sapieha S, Schreiber HP. Polym Engng Sci 1992, 32:1734-1739
- [125] Ugbolue SCO. Text Inst 1990, 20(4):41-43
- [126] Kroschwitz JI. Polymers:fibers and textiles. New York: Wiley, 1990
- [127] Nevell TP, Zeronian SH. Cellulose chemistry and its applications. New York: wiley, 1985
- [128] Westerlind BS, Berg JC. J Appl Polym Sci 1988, 36:523-534
- [129] Raj RG, Kokta BV, et al. J Appl Polym Sci 1989, 38:1987-1996
- [130] GeBner W. Chemiefasern/textilind 1989, 39, 91:185-187
- [131] Felix JM, Gatenholm P. J Appl Polym Sci 1991, 42:609-620
- [132] 刘才林 王 琪 高分子材料科学与工程 1995, Vol.15, No.3
- [133] 徐卫兵 合肥工业大学学报, 1992, 15:128
- [134] Russell K, Kelusk y El J Pol ym Sci, 1988, 26:2273-2280
- [135] Rengarajan R1 Polymer, 1989, 30:933
- [136] 俞强, 刘春林, 林明德1 中国塑料, 1993, 7(2):14
- [137] Chand N, Tiwary R K. J Mater sci, 1988, 23(2):381-387
- [138] 梁小波, 杨桂成, 曾汉民 塑料工业 2003, 31(7):18-20
- [139] 梁小波, 杨桂成, 曾汉民 广东化工 2003, 6:16-19
- [140] K.L. Fung, X.S. Xing, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Comp Sci Tech, 63(2003):1255-1258

在读研究生期间发表的论文:

1. PP/PA6共混体系的应力松弛研究 工程塑料应用 第32卷, 2004. 4
2. 蒙脱土在聚丙烯熔融接枝马来酸酐的应用 胶体与聚合物 2005. 2

致 谢

本论文是在王世敏教授和施德安博士悉心指导下完成的。导师渊博的学术知识、严谨的治学态度、不懈的创新精神和坦荡的胸怀永远是我仿效的典范，导师在传授专业知识的同时，还教会我许多与人做事的道理，这些都将使我终生受益。三年来，导师在学习、生活等诸多方面给予了许多帮助和照顾，在此我表示最诚挚的感谢。

在攻读硕士学位期间，得到夏清华教授、杨桂春教授、李焰教授、陈祖兴教授、叶楚平教授、黄锦霞教授、娄兆文教授、何昌鑫工程师、黄世强教授、管蓉教授、蒋涛教授、宋功武教授、许祖勋老师、邹其超老师、肖汉文老师的大力帮助和指导，同时得到师妹江枫丹，及李本刚、黄艳、徐冰、于逢源、方章建、张洪权、向帮龙、徐茜等同学的热情的帮助。在此表示衷心的感谢。

最后，感谢化学与材料科学学院为我提供良好的学习和生活环境，感谢院领导，老师们的关心。

王 雄

二零零五年五月