

(LLDPE/EVA)-g-AN 体系的接枝动力学研究

戴亚杰¹, 刘政坤¹, 姜鹏¹, 张文龙^{1,2}, 李雪姣¹

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 扬州龙达电工材料有限公司, 江苏 扬州 225222)

摘要:针对乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)极性较弱需要接枝改性以及缺少相关理论研究的问题,采用熔融接枝法,以线性低密度聚乙烯(LLDPE)和EVA混合物作为基体,丙烯腈(AN)为接枝单体制备(LLDPE/EVA = 60%/40%)-g-AN,研究该体系单体含量、引发剂含量和反应温度对于初始接枝速率的影响。结果表明:初始接枝反应速率与单体含量呈0.87次方关系,与引发剂含量呈0.36次方关系,与反应温度关系服从Arrhenius方程,该反应体系的接枝动力学的速率模型为 $R_g = A \exp\left(\frac{-2.86}{T}\right) [M]^{0.87} [I]^{0.36}$, 接枝反应的活化能 $E_a = 23.78$ kJ/mol, 为LLDPE/EVA 熔融接枝AN的理论研究以及工艺优化提供依据。

关键词: 熔融接枝; 动力学模型; 乙烯-醋酸乙烯共聚物; 丙烯腈

DOI: 10.15938/j.jhust.2023.03.014

中图分类号: TQ316.6⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2023)03-0113-06

Study on Graft Kinetics of (LLDPE/EVA)-g-AN

DAI Yajie¹, LIU Zhengkun¹, JIANG Peng¹, ZHANG Wenlong^{1,2}, LI Xuejiao¹

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Yangzhou Longda Electrical Materials Co., Ltd., Yangzhou 225222, China)

Abstract: In view of the weak polarity of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) which need graft modification and the lack of relevant theoretical research, this article uses the melt grafting, using the linear lowdensity polyethylene (LLDPE) and EVA mixture as the matrix, acrylonitrile (AN) as the graft monomer to prepare (LLDPE/EVA)-g-AN. The effect of the monomer content, initiator content, experimental temperature and initial grafting rate has been discussed. The results show that the initial grafting reaction rate is 0.87 power with monomer content, 0.36 power with initiator content, and the relationship with experimental temperature obeys Arrhenius equation. The model of grafting kinetics rate of the reaction system was obtained $R_g = A \exp\left(\frac{-2.86}{T}\right) [M]^{0.87} [I]^{0.36}$, with the activation energy of the grafting reaction $E_a = 23.78$ kJ/mol, providing a basis for the theoretical research and process optimization of LLDPE/EVA melt grafting AN.

Keywords: melt graft; kinetics model; ethylene vinyl acetate copolymer; Acrylonitrile

0 引言

EVA是由乙烯和醋酸乙烯酯(VA)聚合而成,具有良好的柔韧性、耐候性、拉伸性能及加工性等^[1-4],

其VA含量会影响性能,VA含量越高,极性越高,但成本也随之升高,不利于商业化生产,并且EVA本身耐油性较差,因此需要对其进行接枝改性。

丙烯腈 $C=C-CN$ 的分子结构中含有 $C=C$ 及 $-C\equiv N$ 基团,易发生化学反应。其中氰基对于提

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 山东省自然科学基金联合基金(ZR2021LSW014)。

作者简介: 戴亚杰(1963—),女,博士,副教授;

刘政坤(1999—),男,硕士研究生。

通信作者: 李雪姣(1987—),博士,硕士研究生导师, E-mail: lixuejiao@hrbust.edu.cn.

高极性与耐油性有很大的作用,AN 接枝改性 EVA 可以在一定程度上提高其极性与耐油性^[5-8]。

EVA 能与聚烯烃充分相容,是性能优异的增容材料^[9-10],EVA 接枝物作为增容剂在聚合物共混物方面有广泛的研究,Hwang 等^[11]以过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,将马来酸酐(MAH)接枝到 EVA 共聚物上,得到 EVA-g-MAH 接枝聚合物,将其用作与聚对苯二甲酸乙二酯(PETG)共混物中的增容剂,结果表明,极性基团 MAH 的引入在一定程度上提高了两者的相容性。金世龙^[12]采用溶液接枝法制备了 EVA-g-MAH,并以其作为相容剂用于高密度聚乙烯(HDPE)/聚碳酸酯(PC)共混体系,结果表明,EVA-g-MAH 是共混体系良好的增容剂。金姗姗^[13]通过熔融接枝法制备了 EVA-g-MAH 上,并将其作为增容剂用于聚烯烃(PO)/膨胀阻燃体系(IFR),结果表明,接枝产物中 EVA 部分与聚烯烃材料具有较好的相容性,MAH 与极性材料具有较好的相容性。当 EVA-g-MAH 的添加量为质量分数 8% 时,阻燃电缆料的综合性能最好。邵凤姣等^[14]在聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)/聚丙烯(PP)共混体系中加入 EVA-g-MAH 改善相容性,结果表明,添加量为质量分数 3% 时,共混体系的相容性最好。王蕊^[15]采用熔融接枝法制备了 EVA-g-MAH,并将其作为增容剂用于尼龙 6(PA6)/HDPE 共混合金,结果表明,EVA-g-MAH 增容 PA6/HDPE 后,相容性明显变好,力学性能得到明显提升。张博等^[16]以 EVA-g-MAH 为增容剂用于聚氯乙烯(PVC)/尼龙体系,结果表明,增容剂的加入提高了复合材料的相容性,冲击强度提高了 16.95%。孙贺霞^[7]采用熔融接枝法制备了 EVA-g-AN,并将其作为增容剂用于茂金属聚乙烯(mPE)/丁腈橡胶(NBR)体系,结果表明,添加量为质量分数 6% 时,与未加入 EVA-g-AN 的材料相比,拉伸性能、弹性模量、断裂伸长率与耐油性得到了不同程度的提升,界面相容性最佳。现有 EVA 接枝 AN 与 MAH 的研究多围绕单体用量、引发剂用量、温度等工艺条件对于接枝率的影响,而未对接枝反应动力学进行研究,不利于聚合工艺的开发以及优化,因此对其微观接枝动力学进行研究具有重要的意义^[17-18]。

LLDPE 与 EVA 相容性很好,EVA 分子链中含有极性较强的酯基,与酯基相连的叔碳原子活性较强,更容易被自由基进攻形成叔碳自由基,LLDPE 中碳原子活性低于 EVA 分子链中与酯基相连的叔碳原子,因此在熔融接枝 AN 时,接枝 EVA 为主要

反应,将 LLDPE 与 EVA 混合可以提高接枝物的力学性能,本文创新性的提出将 LLDPE 与 EVA 混合后作为基体,通过熔融接枝的方法制备了(LLDPE/EVA)-g-AN,研究了该体系单体含量、引发剂含量、实验温度与反应初期接枝速率的关系,得到了接枝速率动力学模型以及反应活化能。

1 实验部分

1.1 实验原料

线性低密度聚乙烯(LLDPE),DJM1820,扬子石油化工;乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),VA 含量 28%,Dupont;丙烯腈(AN),化学纯,过氧化二月桂酰(LPO),工业纯,Macklin;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),化学纯,Macklin;抗氧剂 1010,工业纯,经天纬化工;二甲苯,化学纯,富宇精细化工。

1.2 实验仪器

转矩流变仪, RM-200, 哈普电气公司;平板硫化机, CREE-6014, 青岛锦九洲橡胶机械有限公司;傅里叶变换红外光谱测试仪, IS10, 美国 Thermo Nicolet 公司。

1.3 (LLDPE/EVA)-G-AN 的制备

将一定量的引发剂、AN 单体和催化剂配成溶液,按照 LLDPE/EVA = 60%/40% 称取 LLDPE 和 EVA 共 50 g,放入配置的混合溶液中,常温下密闭溶胀 24 h。待溶胀完成后,加入抗氧剂 1010 充分混合,在 160℃、50 r/min 的流变仪中进行熔融接枝,得到(LLDPE/EVA)-g-AN。

1.4 (LLDPE/EVA)-G-AN 的纯化

将接枝产物溶于二甲苯中,达到二甲苯沸点回流 60 min,用乙醇沉淀后抽滤。将抽滤得到的接枝物,在 70℃ 条件下真空干燥 24 h,得到纯化后的接枝产物。

1.5 (LLDPE/EVA)-G-AN 红外光谱的表征

将接枝物制成 0.1 mm 的薄膜,使用红外光谱测试仪对样品进行表征,对比纯 LLDPE/EVA 和接枝产物的红外谱图分析接枝前后官能团的变化。扫描区间 500 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫秒次数 16 次。先采集空气背景的红外谱图,而后对样品进行测试,得到产物的红外谱图。

1.6 接枝率的测定

通过内标法测定接枝率。将 LLDPE/EVA 和 AN 按照不同质量比混合,制备出多组混合物,测定

混合物的红外光谱。对红外光谱进行分析,计算出不同比例混合物中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 特征峰与 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰的峰面积比值,根据质量比与峰面积比作出 $A_{2240\text{cm}^{-1}}/A_{1740\text{cm}^{-1}} - M_{\text{AN}}/M_{\text{EVA}}$ 的标准工作曲线,线性拟合得到式(1),根据式(1)推导出式(2),即:

$$R = 1.0875 M_{\text{AN}}/M_{\text{EVA}} - 0.03254 \quad (1)$$

$$M_{\text{AN}}/M_{\text{EVA}} = (R + 0.03254)/1.0875 \quad (2)$$

式中: R 为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 的峰面积比;标准工作曲线的斜率 K 为 1.0875; M 为样品质量。根据接枝产物的红外谱图,计算其 $\text{C}\equiv\text{N}$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 的峰面积比代入到式(2)中计算即可得到接枝产物中 AN 的接枝率。

2 结果与讨论

2.1 (LLDPE/EVA)-g-AN 的红外谱图分析

图 1 为 LLDPE/EVA 和纯化后的 (LLDPE/EVA)-g-AN 的红外谱图。

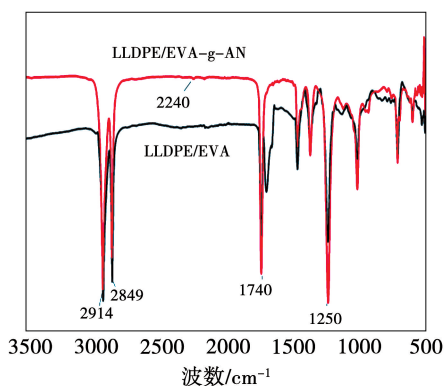


图 1 (LLDPE/EVA)-g-AN 与 LLDPE/EVA 的红外谱图

Fig. 1 (LLDPE/EVA)-g-AN and LLDPE/EVA infrared spectra

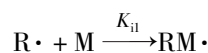
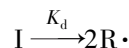
由图 1 可见,纯化后的接枝产物与纯的 LLDPE/EVA 相比,纯化的接枝物中存在着 2240cm^{-1} 处氰基的特征吸收峰,证明 AN 单体成功接在了 EVA 上。随着接枝率的增加,红外谱图中 AN 的氰基特征峰面积将增大。

2.2 LLDPE/EVA 熔融接枝 AN 机理

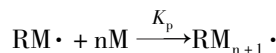
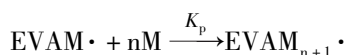
LLDPE/EVA 熔融接枝 AN 的过程中,EVA 接枝 AN 为主要反应,LLDPE 起降低 EVA 中醋酸乙烯的含量,以及提高接枝物的力学性能的作用。EVA 熔融接枝 AN 的反应机理大致如下:

引发剂 LPO 产生自由基使 EVA 分子链脱氢形成 EVA 自由基,当 AN 单体靠近 EVA 自由基时,接枝反应就会进行。

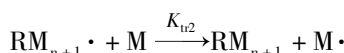
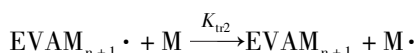
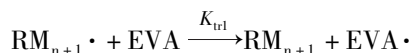
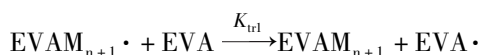
链引发:



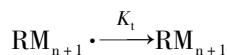
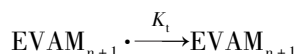
链增长:



链转移:



链终止:



其中: K_d 为引发剂分解速率常数, s^{-1} ; K_{i1} 为引发单体的引发速率常数, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; K_{i2} 为引发 EVA 分子的引发速率常数, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; K_{i3} 为接枝反应速率常数, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; K_p 为链增长反应速率常数, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; K_{tr} 为链转移反应速率常数, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; K_t 为链终止反应速率常数, s^{-1} 。

2.3 微观接枝动力学模型的建立

EVA 接枝 AN 的反应机理是自由基接枝,包括链引发、链增长、链转移、链终止 4 个基元反应^[19-20],其中链引发是反应中最慢的一步,一般是以单位时间内聚合物的生成量或者单体的消耗量来表示链引发速率。

本文以 4 个基本假设为前提建立了微观接枝动力学模型,4 个基本假设分别是:①自由基活性在接枝反应过程中保持不变;②自由基的浓度在接枝反应过程中保持不变;③接枝反应速率与链转移反应无关;④接枝反应聚合度很大,接枝反应速率等同于链增长速率。

1) 链引发速率(R_i)

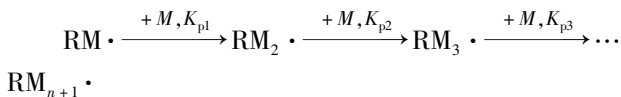
1 分子引发剂可以分解产生两个初级自由基,初级自由基理论上会参与引发单体形成两个单体自由基,但是由于体系内存在着副反应,单体自由基的形成会有一定的损失,因此自由基是存在引发剂效率 f 的,链引发通常只与初始的引发剂浓度有关。

因此链引发速率方程为

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (3)$$

2) 链增长速率(R_p)

链增长反应是产生的单体自由基不断和单体聚合的链式反应:



假设自由基的活性相同,与链段长度无关,即 $K_{p1} = K_{p2} = K_{p3} \dots = K_{pn+1} = K_p$ 则链增长速率方程为

$$R_p = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_p = K_p [M] \sum (RM_{n+1} \cdot) = K_p [M] [M \cdot] \quad (4)$$

式中: $[M \cdot]$ 代表自由基浓度的总和。

3) 链终止速率(R_t)

当体系内不存在自由基时,可以视为链增长终止,因此链终止速率通过自由基消失的速率进行表示:

$$R_t = - \frac{d[M \cdot]}{dt} = 2K_t [M \cdot]^2 \quad (5)$$

4) 接枝速率(R_e)

接枝反应的进行,就是消耗单体生成接枝物的过程,假设接枝聚合度很大,单体的消耗完全用于接枝反应,则接枝速率就等于链增长速率:

$$R_e = - \frac{d[M]}{dt} \approx R_p = K_p [M] [M \cdot] \quad (6)$$

假设接枝反应过程自由基浓度不变,当接枝反应达到平衡时,引发反应速率 R_i 和终止反应速率 R_t 相等,根据式(7)可以求出 $[M \cdot]$ 。

$$R_i = R_t = 2K_t [M \cdot]^2 \quad (7)$$

$$\text{计算出 } [M \cdot] \text{ 为 } [M \cdot] = \left(\frac{fk_d[I]}{K_t} \right)^{1/2} \quad (8)$$

将得到的 $[M \cdot]$ 代入式(6),得到总的接枝速率方程为

$$R_e \approx R_p = K_p [M] \left(\frac{fk_d[I]}{K_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{式中令 } k = K_p \left(\frac{fk_d}{K_t} \right)^{1/2}, \text{ 则式(9)可以化简为}$$

$$R_e = k [M] [I]^{1/2} \quad (10)$$

假设表观反应速率常数 k 满足 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 则式(10)可以化简为

$$R_e = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) [M] [I]^{1/2} \quad (11)$$

2.4 单体含量对接枝聚合动力学的影响

实验条件为:反应温度 160°C , 引发剂质量分数

为 4%, 催化剂质量分数为 2%, LLDPE/EVA 为 60%/40%。不同单体初始浓度下接枝率与反应时间的关系如图 2 所示。由图 2 可见,不同单体含量的情况下,接枝率随反应时间的增加,先增加后保持稳定。单体含量越大,接枝速率越快。将反应初期的接枝率对时间求导,可以得到反应初期的接枝速率 R_e , 将 $\ln R_e|_{t=0}$ 对 $\ln [M]_0$ 作图得图 3。从图中可以看出 $\ln R_e|_{t=0}$ 和 $\ln [M]_0$ 呈线性关系,拟合线性斜率为 0.87,说明反应初期接枝速率与单体含量呈大于 0.5 小于 1 的幂次方关系。

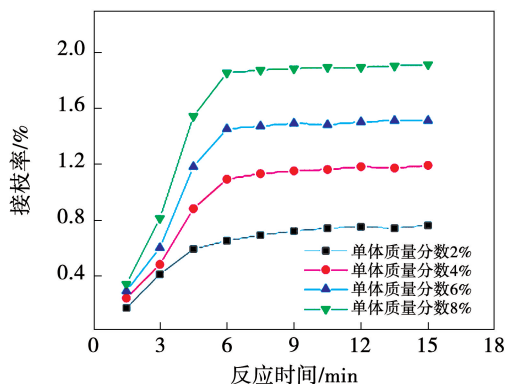


图2 不同单体含量下接枝率和反应时间的关系
Fig. 2 Relationship grafting rate and reaction time under several monomer contents

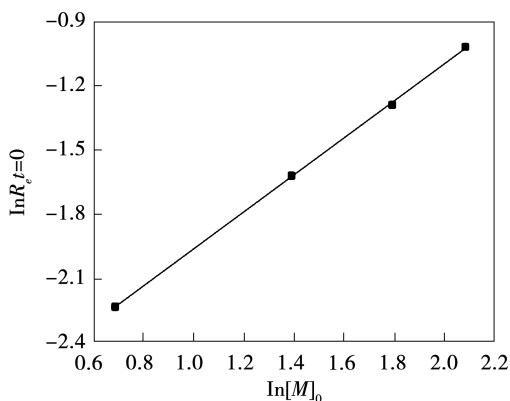


图3 $\ln R_e|_{t=0}$ 和 $\ln [M]_0$ 的关系
Fig. 3 Relationship of $\ln R_e|_{t=0}$ and $\ln [M]_0$

2.5 引发剂含量对接枝聚合动力学的影响

实验条件为:反应温度 160°C , 单体质量分数为 6%, 催化剂质量分数为 2%, LLDPE/EVA 为 60%/40%。不同引发剂初始浓度下接枝率与反应时间的关系如图 4 所示。由图 4 可见,不同引发剂含量的情况下,接枝率随反应时间的增加,先增加后保持稳定。引发剂含量越大,接枝速率越快。 $\ln R_e|_{t=0}$ 与

$\ln[I]_0$ 的关系如图 5 所示。由图可见, $\ln R_e|_{t=0}$ 和 $\ln[I]_0$ 呈线性关系, 拟合线性斜率为 0.36, 说明反应初期接枝速率与引发剂含量呈小于 0.5 的幂次方关系。

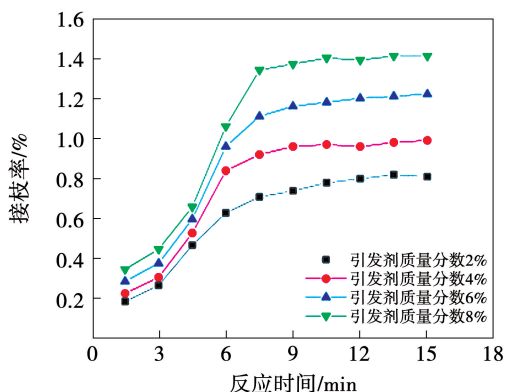


图 4 不同引发剂含量下接枝率和反应时间的关系

Fig. 4 Relationship grafting rate and reaction time under several initiator contents

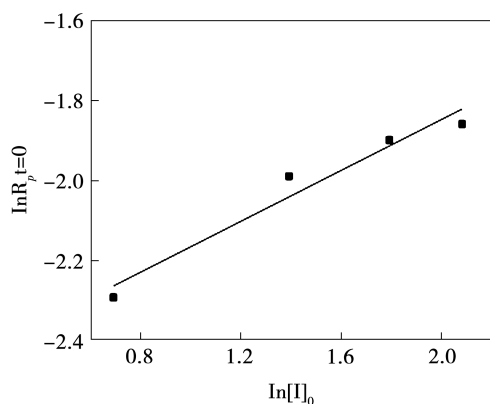


图 5 $\ln R_e|_{t=0}$ 和 $\ln[I]_0$ 的关系

Fig. 5 Relationship of $\ln R_e|_{t=0}$ and $\ln[I]_0$

2.6 温度对接枝聚合动力学的影响

实验条件为: 单体质量分数为 6%, 引发剂质量分数为 4%, 催化剂质量分数为 2%, LLDPE/EVAO 为 60%/40%。不同温度下接枝率和反应时间的关系如图 6 所示。由图 6 可见, 不同温度下, 接枝率随反应时间的增加, 先增加后保持稳定。反应温度越高, 接枝速率越快。将 $\ln R_e|_{t=0}$ 对 T^{-1} 作图得到图 7。从图中可以看出 $\ln R_e|_{t=0}$ 和 T^{-1} 呈线性关系, 拟合线性斜率为 -2.86, 说明反应初期表观接枝速率常数 k 符合 Arrhenius 方程, 得到 $-E_a/R = -2.86$, 计算出反应的活化能 $E_a = 23.78 \text{ kJ/mol}$ 。

2.7 接枝速率模型的确定

实验考察了 LLDPE/EVA 熔融接枝 AN 体系中

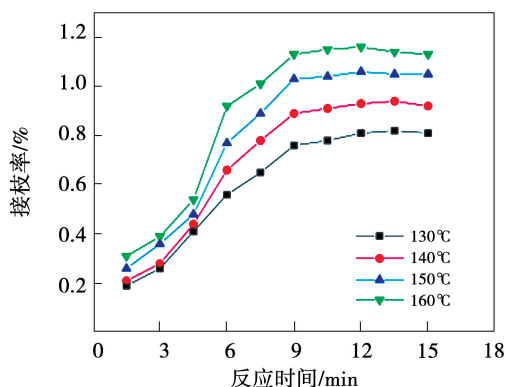


图 6 不同温度下接枝率和反应时间的关系

Fig. 6 Relationship grafting rate and reaction time at several temperatures

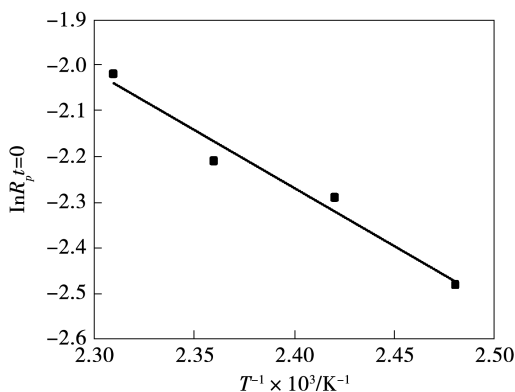


图 7 $\ln R_e|_{t=0}$ 和 T^{-1} 的关系

Fig. 7 Relationship of $\ln R_e|_{t=0}$ and T^{-1}

单体 AN 的含量、引发剂 LPO 的含量、实验温度与接枝速率的关系, 结果表明, 初始接枝反应速率与单体含量呈 0.87 次方, 与引发剂含量呈 0.36 次方关系, 与上述模型 $R_e = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [M] [I]^{1/2}$ 基本吻合, 实际接枝速率模型为

$$R_e = A \exp\left(\frac{-2.86}{T}\right) [M]^{0.87} [I]^{0.36}.$$

3 结 论

通过熔融接枝法制备了 (LLDPE/EVA)-g-AN, 其红外谱图在 2240 cm^{-1} 处出现了氰基的吸收峰, 明晰了 LLDPE/EVA 熔融接枝 AN 为自由基接枝机理; EVA 接枝 AN 为主要反应, 确定了接枝速率的模型为 $R_e = A \exp\left(\frac{-2.86}{T}\right) [M]^{0.87} [I]^{0.36}$, 接枝反应速率与单体含量呈 0.87 次方, 与引发剂含量呈 0.36 次方关系, 接枝反应的活化能 $E_a = 23.78 \text{ kJ/mol}$ 。

参 考 文 献:

- [1] 高喜平, 陆昶, 陈峰, 等. 增容剂 EVA-g-MAH 对乙烯-醋酸乙烯共聚物/聚酰胺 6 阻燃合金性能的影响[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 125.
GAO X P, LU C, CHEN F, et al. Influence of EVA-g-MAH Compatibilizer on Property of EVA/PA6 Flame Retardant Alloy[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(3): 125.
- [2] 高喜平, 李小童, 王博, 等. EVA 无卤阻燃改性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 40.
GAO X P, LI X T, WANG B, et al. Research Progress in Halogen-free Flame Retardancy of Modified EVA[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 40.
- [3] 郝喜海, 史堡匀. 乙烯-醋酸乙烯酯材料的改性与应用研究进展[J]. 包装学报, 2017, 9(4): 58.
HAO X H, SHI B J. Research on Modification and Application of Ethylene-Vinyl Acetate Materials[J]. Packaging Journal, 2017, 9(4): 58.
- [4] DESAI U, KUMAR S B, SINGH A, et al. Improvement in the Reliability of Photovoltaic Mini-modules Through Modifying the Structural Composition of EVA encapsulant[J]. Solar Energy, 2022, 242(8): 246.
- [5] 王媛媛. 提高丙烯酸酯产品质量稳定性探究[J]. 安徽化工, 2019, 45(3): 81.
WANG Y Y. Study on Improving the Quality and Stability of Acrylonitrile Products[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(3): 81.
- [6] APAMA M A, SEEMA H A, DEEPSHIKHA D A, et al. Free Radical Induced Grafting of Acrylonitrile on Pretreated Rice Straw for Enhancing its Durability and Flame Retardancy[J]. J Adv Res, 2017, 8(1): 73.
- [7] 孙贺霞. mPE/EVA-g-AN/NBR 耐油材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2021.
- [8] JIANG P, XU H Y, ZHANG W L, et al. Preparation and Properties of Ethylene-vinyl Acetate Grafted Acrylonitrile[J]. IOP Publishing Ltd, 2022, 9(5): 055304.
- [9] WANG Y, LI S J, YAO W Y, et al. Influence of EVA-g-MAH Compatibilizer on Adhesion Strength, Mechanical Properties and Thermal Behavior of EVA/SBS Hot Melt Adhesive Blends[J]. Materials Research Express, 2019, 6(5): 055319.
- [10] FERHAT S, OUNISSA K S, STEPHANE M, et al. PVC/EVA-based Polymer Inclusion Membranes with Improved Stability and Cr(VI) Extraction Capacity: Water Plasticization Effect[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436(5): 129069.
- [11] HWANG S W, RYU H C, KIM S W, et al. Grafting Maleic Anhydride Onto EVA and Effect on the Physical and Rheological Properties of PETG/EVA-g-MAH blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4): 2732.
- [12] 金世龙. 新型 EVA 接枝聚合物的合成与性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [13] 金姗姗. PO/EVA-g-MAH/IFR 阻燃电缆料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
- [14] 邵凤姣, 赖昂, 贾清秀, 等. 增容剂对 PBT/PP 共混物结构性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(1): 12.
SHAO F J, LAI A, JIA Q X, et al. Effect of Compatibilizers on Structure and Properties of PBT/PP Blends[J]. Plastics, 2016, 45(1): 12.
- [15] 王蕊. EVA 熔融接枝 MAH 及其增容 PA6/HDPE 体系的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2013.
- [16] 张博, 房铁群, 宋永明, 等. 尼龙及增容剂对聚氯乙烯木塑复合材料性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2017, 45(6): 73.
ZHANG B, FANG Y Q, SONG Y M, et al. Effect of Low Melting Point Nylon and Compatibilizer on the Properties of PVC Plastic Composites[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2017, 45(6): 73.
- [17] 武芹. 聚丙烯固相接枝改性及其接枝聚合动力学的研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2012.
- [18] 杨小波. 丙烯酸固相接枝聚丙烯聚合规律及其相容性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [19] 詹晓力, 杨小波, 陈丰秋. 聚丙烯固相接枝丙烯酸聚合动力学及其接枝聚合速率模型[J]. 化工学报, 2004(1): 110.
ZHAN X L, YANG X B, CHEN F Q. Grafting Kinetics and Graft Polymerization Rate Model of Solid Phase Grafting of Acrylic Acid on Polypropylene[J]. Ciesc Journal, 2004(1): 110.
- [20] 武芹, 王登, 王鉴. PP 固相接枝 GMA 微观聚合动力学研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(8): 36.
WU Q, WANG D, WANG J. Research on the Microscopic Polymerization Kinetics of Glycidyl Methacrylate Solid-phase Grafted onto Polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(8): 36.

(编辑: 温泽宇)