

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.021

原位微纤构筑 β 成核剂选择性分布及其对聚丙烯结构与性能影响

蔡佩伶¹, 罗珊珊², 孙静²

(1. 贵州省人民医院, 贵阳 550002; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

摘要: 通过双螺杆挤出机将 β 成核剂(TMB-5)和乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)熔融共混, 制备 β -EVOH, 采用微纳层叠共挤出装置, 将 β -EVOH相在全同立构聚丙烯(iPP)相中原位微纤化, 构筑 β 成核剂选择性分布, 制备了 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料。在流动场、微纤相及 β 成核剂选择性分布共同作用下, 考察了 β -EVOH含量对复合材料多尺度微观结构及结晶性能、力学性能、阻隔性能的影响。结果表明, 在微纳层叠共挤出装置强烈的剪切-拉伸流动场作用下, 所选含量范围(质量分数5%~50%)的 β -EVOH均能在iPP中形成微纤, 且形成片层状微纤与圆柱状微纤并存的相形态结构; 在 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料原始挤出样品中只形成 α 晶, 只有当样品在高温熔融, 消除了流动场的作用, 同时提供 β 成核剂从纤维相向界面迁移的动力, 才能在iPP重结晶时形成 β 晶。随着 β -EVOH相含量的增加, β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的拉伸强度先升高后变化不大, 断裂标称应变先增大后减小, 水蒸气透过量逐渐减小, 这主要由相形态结构的差异引起的。

关键词: 聚丙烯; 原位微纤; 成核剂选择性分布; 结晶性能; 力学性能; 阻隔性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0146-07

Selective distribution of β -nucleating agents constructed by in-situ micro-fiberization and its impacts on structure and properties of polypropylene

CAI Peiling¹, LUO Shanshan², SUN Jing²

(1. Guizhou Provincial People's Hospital, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Material Technology Innovation Base, Guiyang 550014, China)

Abstract : β -nucleating agent (TMB-5) and ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) were melt blended in a twin-screw extruder for preparing β -EVOH. The micro-nano lamination co-extrusion device was employed to in-situ micro-fiberize the β -EVOH in the isotactic polypropylene (iPP) phase, constructing a selective distribution of β -nucleating agents and preparing the β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites. Under the combined effects of the flow field, micro-fiber phase, and selective distribution of β -nucleating agents, the effects of β -EVOH contents on the multi-scale microstructure, crystallinity, mechanical properties, and barrier performance of the composites were investigated. The results indicate that under the strong shear-stretching flow field of the micro-nano lamination co-extrusion device, β -EVOH within the selected content range (5wt%–50wt%) can form micro-fibers in iPP, and the coexistence of lamellar and cylindrical micro-fiber phase morphology structures is formed. In the original extruded samples of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites, only α -crystals are formed. Only when the samples are melted at high temperatures to eliminate the effect of the flow field and provide the driving force for β -nucleating agents to migrate from the fiber phase to the interface, β -crystals are formed in iPP during iPP recrystallization. With the increase of the β -EVOH phase content, the tensile strength of the β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composite first increases and then changes little, the nominal strain at break first increases and then decreases, and the water vapor transmission gradually increases, mainly due to the differences in phase morphology structures.

Keywords : polypropylene ; in-situ micro-fiberization ; selective distribution of nucleating agent ; crystallinity ; mechanical property ; barrier property

基金项目: 国家自然科学基金项目(52063007), 贵州省科技计划项目(黔科合成果[2024]一般044)

通信作者: 罗珊珊, 博士, 副研究员, 主要从事高性能功能型高分子复合材料的制备及机理研究

收稿日期: 2025-03-01

引用格式: 蔡佩伶, 罗珊珊, 孙静. 原位微纤构筑 β 成核剂选择性分布及其对聚丙烯结构与性能影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 146–152.

CAI Peiling, LUO Shanshan, SUN Jing. Selective distribution of β -nucleating agents constructed by in-situ micro-fiberization and its impacts on structure and properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 146–152.

全同立构聚丙烯(isotactic polypropylene, iPP)具有密度小、力学性能良好、耐化学试剂、容易加工成型等优点,被广泛应用于汽车、包装、家电等领域。作为一种半结晶性聚合物,iPP的宏观性能很大程度上取决于其结晶性能,如晶型^[1-2]、晶体含量^[3-4]、晶体尺寸^[5-6]以及晶体形貌^[7-8]。因此,通过结晶调控实现iPP高性能化一直是一个热门的研究方向。常用的结晶调控手段有:加入成核剂^[9-10]、控制外界结晶条件^[11]、流动场结晶^[12-14]、受限结晶^[15-17]等。随着高分子加工技术的发展,目前常结合多种调控手段控制iPP的结晶,进而使其性能达到最优。例如,Bai等^[18]和Zhou等^[19]在加工过程中对熔体施加强烈的流动场作用,并结合成核剂,赋予制品大量的、取向分布的、相邻片晶相互穿插的“互锁”串晶结构(shish-kebab)。这种“互锁”串晶结构在同步提升材料的阻隔性能和力学性能方面具有独特优势。Luo等^[7]结合成核剂以及外界加工条件对iPP的结晶进行调控,发现熔融加工温度对成核剂自组装形成的形貌影响较大,进而诱导形成不同的晶体形貌,形成了差异化的iPP复合材料。

此外,在多组分iPP复合材料中,相形态结构也是影响其宏观性能的关键因素,即分散相在基体中以球状、纤维状、片层状存在时,复合材料的力学性能、阻隔性能等均不同于纯iPP。例如,通过原位微纤化技术使分散相在iPP中形成取向微纤以达到增强效果^[20],通过剪切-拉伸复合流动场作用使高阻隔聚合物在iPP中形成片状结构以到达提高阻隔性能的效果^[21],如李婷等^[22]通过微层共挤出技术使乙烯-乙醇共聚物(EVOH)在iPP中以二维片层结构存在,极大地提高了iPP的阻隔性能,该复合材料可应用于食品、医药、精密仪器以及精细化学制品的长期保存包装。然而,相形态演变过程中也伴随着复杂的结晶行为,这是因为剪切-拉伸复合流动场以及微纤异相成核作用对iPP的结晶行为均有不同程度的影响。近年来,微纳层叠共挤出利用其独特的流动设计^[23-25],可赋予材料交替层状结构,还可对熔体施加横向、纵向的双向剪切流动场作用,为包含相形态演变、结晶结构演变的多尺度微观结构调控及性能研究提供可能。为此,笔者采用微纳层叠共挤出设备,将含有 β 成核剂(TMB-5)的EVOH(β -EVOH)相在iPP相中原位微纤化,利用EVOH的相形态演变构筑出 β 成核剂的取向纤维状分布,并系

统研究流动场、微纤及成核剂共同存在的情况下,iPP结晶行为及性能演变规律,以期高性能聚丙烯复合材料的制备提供参考,拓展聚丙烯在食品、医药、精密仪器以及精细化学制品等高阻隔包装材料需求领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

iPP:F401,熔体流动速率(MFR)为3.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg),密度为0.9 g/cm³,中国石化扬子石油化工有限公司;

EVOH:EV3201F,含有物质的量分数为32%的乙烯,MFR为1.6 g/10 min (190 °C, 2.16 kg),苏州迪杰塑料化工有限公司;

取代芳基酰胺类 β 成核剂:TMB-5,山西省化工研究院。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:CTE20,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10,美国沃特公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 250 FEG SEM,美国FEI公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

水蒸气透过性能测试仪:MOCON 3/33 MA,美国MOCON公司;

微纳层叠共挤出装置:自制。

1.3 试样制备

(1) β -EVOH分散相的制备:将 β 成核剂、EVOH置于70 °C烘箱中干燥12 h,然后将质量分数2%的 β 成核剂与EVOH混合均匀后,采用同向双螺杆挤出机挤出得到 β -EVOH分散相,挤出机螺杆转速为150 r/min,各区温度分别为100, 180, 200, 200, 200 °C。

(2) β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的制备:将 β -EVOH分散相、iPP在70 °C烘箱中干燥12 h后,将质量分数为5%, 10%, 20%, 30%, 40%和50%的 β -EVOH与纯iPP混合均匀,利用微纳层叠共挤出装置进行 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的制备,试样分别标记为5%-EVOH/iPP, 10%-EVOH/iPP, 20%-EVOH/iPP, 30%-EVOH/iPP, 40%-EVOH/iPP, 50%-EVOH/iPP。微纳层叠共挤出装置的挤出机各区温度分别为100, 180, 200, 200, 200 °C,层倍增器

及口模温度均为 200 °C,挤出机螺杆转速为 200 r/min,三辊牵引速度自上而下分别为 80,70,60 r/min。

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM测试

垂直于挤出方向将制备的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料片材剪成尺寸为 1.5 cm×1 cm 的长条,将其泡在液氮中淬冷 2 h 后进行脆断,对样品断面进行喷金后利用 SEM 微观形貌观察。为进一步观察 β -EVOH 分散相形貌,将尺寸为 2 cm×2 cm 的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料片材试样进行刻蚀,即将片材置于沸腾的二甲苯中溶解 2 h 刻蚀掉基体相 iPP,得到刻蚀试样,将刻蚀试样烘干后喷金,观察 β -EVOH 分散相形貌。

1.4.2 DSC 测试

在 N_2 氛围下(N_2 速率为 50 mL/min),以 10 °C/min 将样品升温至 200 °C,恒温 5 min,得到第一次熔融曲线,随后以 10 °C/min 降温至室温得到结晶曲线,再以 10 °C/min 升温至 200 °C,得到第二次熔融曲线。样品质量为 6~8 mg。

1.4.3 拉伸性能测试

将 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料片材分别沿挤出方向裁剪成长为 75 mm、宽为 10 mm 的哑铃形标准试样。测试之前,所有样条均在室温条件下放置 24 h。在室温下用万能试验机进行拉伸性能测试,拉伸速率为 100 mm/min,取 5 个试样的平均值作为测试结果。

1.4.4 水蒸气透过量测试

水蒸气透过量参考 GB/T 1037-1988 进行测试。测试片材选取无破损、无折痕、厚度均匀的样品,按

照模具裁剪成固定大小,通过水蒸气透过性能测试仪测定 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料片材的水蒸气透过量,每组测试 3 个平行样,计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的形貌分析

图 1 是 β -EVOH 质量分数分别为 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的 SEM 照片。从图 1 可以看到, β -EVOH 质量分数从 5% 至 50% 变化时, β -EVOH 均能在 iPP 中原位形成微纤。同时,大部分 β -EVOH 微纤沿水平挤出方向排列,只有少许 β -EVOH 微纤在液氮脆断过程中从 iPP 基体中拔出而呈现无规排列。从拔出的 β -EVOH 微纤的形貌可看到,部分 β -EVOH 分散相演变为片层状结构。随着 β -EVOH 含量增加,所形成的微纤数量逐渐增多,但无法清晰地看出不同 β -EVOH 含量的微纤形貌差异。为了进一步观察 β -EVOH 微纤的形貌,利用沸腾的二甲苯将基体相 iPP 刻蚀,只剩下未溶解的 β -EVOH 微纤,结果如图 2 所示。从图 2a 可以看到, β -EVOH 的质量分数为 5% 时, β -EVOH 相以圆柱形微纤为主,并伴随一些未发生形变的 β -EVOH 球体。当 β -EVOH 质量分数为 10% 和 20% 时, β -EVOH 相以片状微纤为主,伴有圆柱状微纤。当 β -EVOH 质量分数增至 30% 及以上, β -EVOH 相以直径更细小的圆柱微纤为主,伴有少量片状微纤。原位微纤化过程是聚合物分散相在力场作用下的形变-碰撞-融合-形变的过程。组分比是影响这一过程以及材料最终性能的关键因素^[26]。分散相含量增加,分散相粒子数目增加,粒子间的凝聚作用增强且碰撞几率增大,易凝聚形成

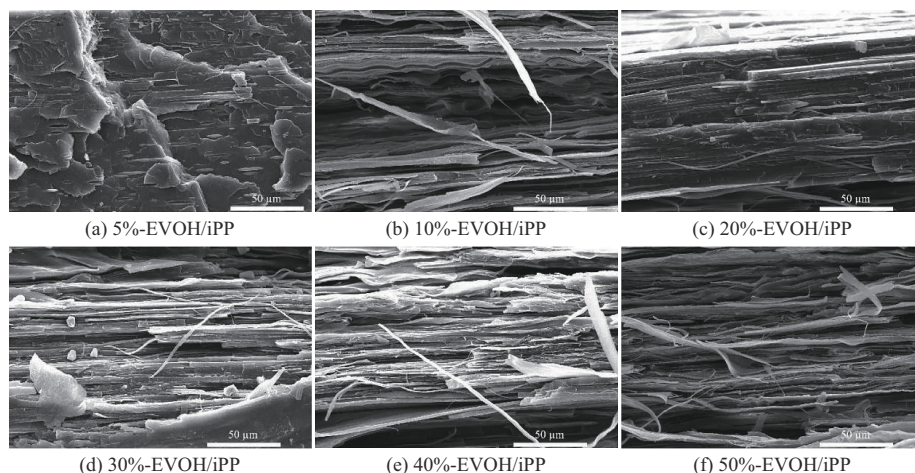


图 1 不同 β -EVOH 质量分数的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions

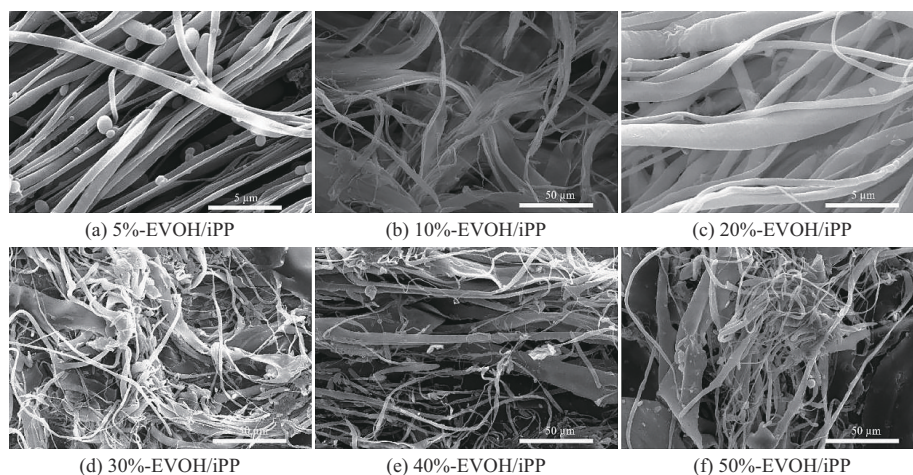
图2 不同 β -EVOH质量分数的 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料刻蚀掉iPP后微纤SEM照片

Fig. 2 SEM photos of β -EVOH micro-fiber of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions after etching iPP

长径比以及体积更大的纤维。分散相含量过低,分散相熔体粒子难以发生程度较大的形变,不易形成微纤;分散相含量过高,可能形成尺寸很大的椭球形粒子,甚至形成共连续结构。

2.2 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的结晶性能分析

β 成核剂分散在EVOH相中,并随着EVOH相的原位微纤化过程而逐渐改变其在iPP复合材料中的分布位置,最终因EVOH微纤的形成在iPP中形成了取向纤维状分布。通过DSC仪考察流动场、微纤相及 β 成核剂选择性分布对iPP结晶行为及熔融行为的影响,图3为 β -EVOH含量变化对 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料结晶行为的影响,具体结晶及熔融参数列于表1。从图3可看到, β -EVOH/iPP原位微纤复合材料具有两个结晶峰,分别对应于EVOH结晶峰和iPP结晶峰。随着 β -EVOH含量的增加,EVOH的结晶峰位置未发生明显变化,而峰面积逐渐增大,这表明,在EVOH中的 β 成核剂对EVOH的结晶没有影响。与EVOH不同,随着 β -EVOH的引入以及含量的改变,iPP的结晶峰位置发生明显变化。当 β -EVOH的质量分数为5%时,iPP的结晶峰从115 $^{\circ}\text{C}$ 提升至128 $^{\circ}\text{C}$,结晶能力显著提高,表明 β -EVOH对iPP具有异相成核作用。

随着 β -EVOH含量的进一步增加,iPP的结晶温度先降低,在 β -EVOH质量分数为20%时,结晶温度降至125 $^{\circ}\text{C}$,后又回升至127 $^{\circ}\text{C}$ (如表1所示)。在前期研究中,纯EVOH微纤只能将iPP的结晶温度提升至124 $^{\circ}\text{C}$,而 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料结晶温度均在125 $^{\circ}\text{C}$ 及以上,说明在EVOH相中的 β 成核剂迁移至iPP相并诱导iPP结晶,与EVOH微纤表现出协同促进iPP结晶的作用。不同 β -EVOH含量间结晶温度的差异,主要归因于微纤形貌(如图2所示),不同的微纤形貌具有不同的比表面积,表现出的成核位点数量不同。

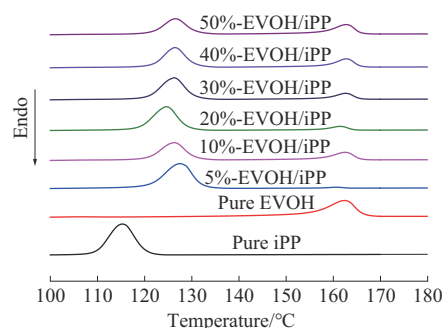
图3 不同 β -EVOH质量分数的 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的DSC结晶曲线

Fig. 3 DSC crystallization curves of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions

表1 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的结晶及熔融特征温度Tab. 1 Crystallization and melting characteristic temperatures of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites

Crystallization and melting temperature	iPP	EVOH	Mass fraction of β -EVOH/%					
			5	10	20	30	40	50
Crystallization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	115	163	128	127	125	127	127	127
Melting temperature of first melting curves/ $^{\circ}\text{C}$	167	185	167	168	170	170	170	170
Melting temperature of second melting curves/ $^{\circ}\text{C}$	165	185	153/168	153/167	153/167	153/167	153/167	153/167

进一步通过 DSC 熔融曲线和 XRD 考察流动场、微纤相及 β 成核剂选择性分布共同作用下 iPP 晶型的变化。图 4 为 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料 DSC 熔融曲线。从图 4 可看到, β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的第一次熔融曲线和第二次熔融曲线差异明显。从图 4a 的 DSC 第一次升温曲线及表 1 数据可知, β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料具有两个熔融峰, 分别对应于 EVOH 相的熔融峰和 iPP 相的熔融峰。随着 β -EVOH 含量的增加, EVOH 相的熔融峰位置无明显变化, iPP 相的熔融峰比纯 iPP 向高温偏移 1~3 °C, 最高至 170 °C, 此为典型的聚丙烯 α 晶型。表明 β -EVOH 含量的影响仅仅是让峰位置向高温方向偏移, 即 β -EVOH 含量越高的样品, iPP 结晶更完善, 形成的晶片越厚, 熔点更高。除了 α 晶型外, 未发现 β 晶的出现。与第一次熔融曲线不同, β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的第二次熔融曲线具有 3 个熔融峰, 多了 153 °C 的熔融峰, 此为 β 晶熔融峰。即挤出原始片材中未形成 β 晶, 当片材在高温熔融, 再降温重结晶后, 形成 β 晶。为验证此现象, 将挤出片材固定于模具中, 进行熔融重结晶后, 用 XRD 考察晶型变化。

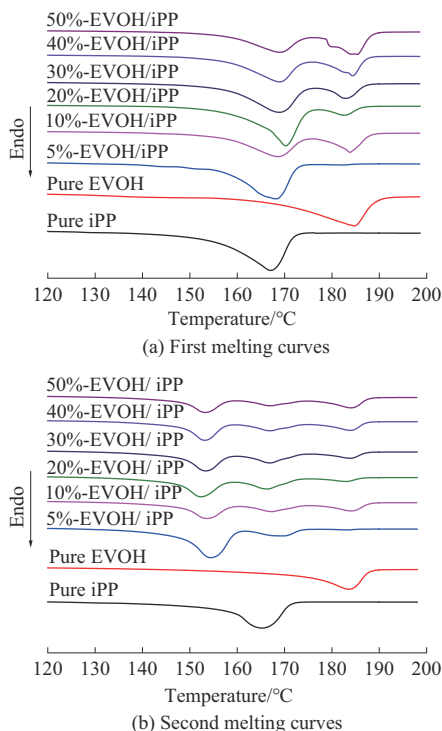


图 4 不同 β -EVOH 质量分数的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的 DSC 熔融曲线

Fig. 4 DSC melting curves of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions

图 5 为 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的 XRD 曲线。从 XRD 曲线中同样可以看到, 在 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料挤出片材中只存在属于 α 晶型的 (110), (040) 和 (130) 晶面 (如图 5a 所示), 而熔融重结晶的样品除了具有 α 晶型, 还出现了属于 β 晶型的 (300) 晶面 (如图 5b 所示)。与 DSC 熔融曲线所得结果一致, 再次证明 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料原始样品中无 β 晶, 只有当样品熔融重结晶后, β 晶才能形成。这种现象的主要原因在于: 在微纳层叠共挤出过程中, 强烈的剪切-拉伸流动场作用不仅使 EVOH 演变为大长径比的微纤, 还诱导 iPP 分子链以 EVOH 微纤为模板, 在其表面发生取向, 这些取向分子链诱导 iPP 形成 α 晶型, 同时也阻碍了在 EVOH 相中 β 成核剂的作用; 在高温熔融过程中, 这些微纤表面的取向分子链解取向, 同时高温熔融时为 β 成核剂迁移至表面提供了动力, 促进更多的 β 成核剂迁移, 迁移出的 β 成核剂不仅与 EVOH 微纤协同促进 iPP 结晶 (如图 3 所示), 还诱导 iPP 形成 β 晶。

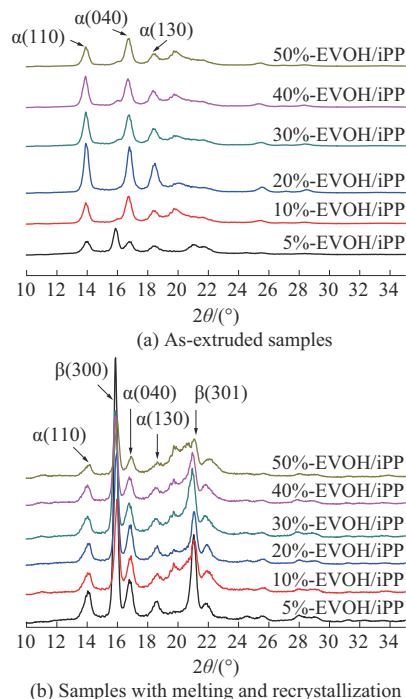


图 5 不同 β -EVOH 质量分数的 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD curves of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions

2.3 β -EVOH/iPP 原位微纤复合材料的力学及阻隔性能分析

众所周知, 在基体材料中原位形成取向微纤, 有利于基体材料力学、阻隔性能的提高。本研究

中,利用微纳层叠共挤出技术中强烈的剪切-拉伸复合流动场作用,使得 β -EVOH分散相在iPP基体中原位形成大长径比的微纤,并沿流动方向取向排列。因此,可以预料到,iPP的力学及阻隔性能会因为 β -EVOH微纤的存在而有所改善。表2为不同 β -EVOH含量对 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的力学及阻隔性能的影响。由表2可见,纯iPP的拉伸强度和断裂标称应变分别为50.731 MPa和36.036%,对于含有质量分数5% β -EVOH微纤的试样(5%-EVOH/iPP),其拉伸强度和断裂标称应变分别提高至53.202 MPa,65.594%。当进一步提高 β -EVOH微纤的含量, β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的拉伸强度略微提高,断裂标称应变先增加后下降,这主要是因为 β -EVOH微纤与iPP基体间的界面相容性差,当添加大量的 β -EVOH时, β -EVOH微纤与iPP基体间存在大量的弱界面,在试样拉伸过程中,这些弱界面很快发生破坏,导致材料快速发生断裂,因此 β -EVOH含量过高时断裂标称应变大幅下降。表2同时列出了 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的水蒸气透过量。可以看到,与纯iPP相比,含有质量分数5% β -EVOH微纤的试样(5%-EVOH/iPP)的水蒸气透过量从74.782 g/(m²·d)降至67.377 g/(m²·d)。随着 β -EVOH含量的增加, β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的水蒸气透过量逐渐降低,最低至26.835 g/(m²·d),相比纯iPP降了64.1%。主要原因在于,纯EVOH的阻隔性能优于iPP,两者复合,有利于iPP阻隔性能的提高,同时 β -EVOH相通过微纳层叠共挤的拉伸-剪切流动场的作用,在iPP中原位形成取向排列的微纤,甚至演变为片层状微纤。这种微纤形貌类似于“砖墙”结构,当气体透过iPP时,遇到 β -EVOH阻隔相会改变路径,从而显著延长了气体透过路径,iPP的阻隔性能明显提高。

表2 不同 β -EVOH质量分数的 β -EVOH/iPP原位微纤复合材料的力学及阻隔性能

Tab. 2 Mechanical and barrier properties of β -EVOH/iPP in-situ micro-fiber composites with different β -EVOH mass fractions

Samples	Tensile strength/MPa	Nominal strain at break/%	Water vapor transmission/[g·(m ² ·d) ⁻¹]
Pure iPP	50.731	36.036	74.782
5%-EVOH/iPP	53.202	65.594	67.377
10%-EVOH/iPP	53.730	68.896	52.271
20%-EVOH/iPP	54.002	74.988	47.424
30%-EVOH/iPP	55.378	39.228	42.358
40%-EVOH/iPP	55.066	9.203	32.291
50%-EVOH/iPP	54.061	7.876	26.835

3 结论

(1)在微纳层叠共挤出强烈的剪切-拉伸复合流动场作用下,所选含量范围(质量分数5%~50%)的 β -EVOH均能在iPP中原位形成微纤,微纤沿水平挤出方向取向排列,形成圆柱状-片层状微纤共存的相形态结构。

(2) β -EVOH/iPP原位微纤复合材料挤出原始片材中未形成 β 晶,经过高温熔融消除流动场作用并为 β 成核剂提供迁移动力,重结晶后才形成 β 晶。

(3) β -EVOH微纤质量分数在20%及以下时,对iPP具有增强增韧作用,继续增加 β -EVOH微纤含量,拉伸强度变化不大,断裂标称应变最低下降至7.876%。

(4) β -EVOH微纤在iPP中取向排列,形成类似于“砖墙”结构的相形态结构。当气体透过iPP时,遇到 β -EVOH阻隔相会改变路径,从而显著延长了气体透过路径,iPP的水蒸气透过量最低降至26.835 g/(m²·d)。

参考文献

- [1] WEN L, ZHANG Y F. Influence of compounded α/β -nucleating agents on the crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2024, 149(21):11 657–11 670.
- [2] GUO J J, WU Y, LU X Y, et al. Toughening mechanism of α/β core-shell structure for high toughness polypropylene random copolymer[J]. Polymer, 2024, 298. DOI:10.1016/j.polymer.2024.126931.
- [3] PARENTEAU T, AUSIAS G, GROHENS Y, et al. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity[J]. Polymer, 2012, 53(25):5 873–5 884.
- [4] RIZVI S J A. Effect of injection molding parameters on crystallinity and mechanical properties of isotactic polypropylene[J]. International Journal of Plastics Technology, 2017, 21(2):404–426.
- [5] MENYHÁRD A, GAHLEITNER M, VARGA J, et al. The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11):3 138–3 148.
- [6] ZIA Q, ANDROSCH R, RADUSCH H J. Effect of the structure at the micrometer and nanometer scales on the light transmission of isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(2):1 013–1 020.
- [7] LUO F, GENG C Z, WANG K, et al. New understanding in tuning toughness of β -polypropylene: The role of β -nucleated crystalline morphology[J]. Macromolecules, 2009, 42(23):9 325–9 331.
- [8] CHEN Y H, YANG H Q, YANG S, et al. Polypropylene films with high barrier performance via crystal morphology manipulation[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(9):5 449–5 461.

- [9] ZHU E C, WEI L J, JIN Z L, et al. The effects of stretching on the mechanical properties of neat and nucleated isotactic polypropylene and its enhancement mechanism[J]. *Polymer*, 2025, 319. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128017.
- [10] 王晨, 李向阳, 周丽. 芳基二酰胺成核剂对均聚聚丙烯应用性能及结晶行为的影响[J]. *中国塑料*, 2024, 38(12):123–129.
WANG Chen, LI Xiangyang, ZHOU Li. Effect of aryl diamide on application performance and crystallization behavior of homopolymerization-type polypropylene[J]. *China Plastics*, 2024, 38(12):123–129.
- [11] LIU Y X, WEI C, DING Z P, et al. Pressurization induced crystallization of iPP containing self-assembly β -nucleating agents: Role of pressurization rate and temperature[J]. *Polymer*, 2025, 320. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128026.
- [12] COUGHLIN M L, HUANG D E, EDGAR C M, et al. Composition dependence of flow-induced crystallization in high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(20). DOI:10.1021/acs.macromol.4c01952.
- [13] NAZARI B, TRAN H, BEAUREGARD B, et al. Two distinct morphologies for semicrystalline isotactic polypropylene crystallized after shear flow[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(13): 4 750–4 761.
- [14] HAMAD F G, COLBY R H, MILNER S T. Transition in crystal morphology for flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15):5 561–5 575.
- [15] CARR J M, LANGHE D S, PONTING M T, et al. Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(10):1 326–1 350.
- [16] LUO S S, YI L F, ZHENG Y, et al. Crystallization of polypropylene in multilayered spaces: Controllable morphologies and properties[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 89:138–149.
- [17] DI SACCO F, DE JONG L, PELRAS T, et al. Confined crystallization and polymorphism in iPP thin films[J]. *Polymer*, 2022, 255. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125126.
- [18] BAI H W, HUANG C M, XIU H, et al. Significantly improving oxygen barrier properties of polylactide via constructing parallel-aligned shish-kebab-like crystals with well-interlocked boundaries [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(4):1 507–1 514.
- [19] ZHOU S Y, HUANG H D, JI X, et al. Super-robust polylactide barrier films by building densely oriented lamellae incorporated with ductile in situ nanofibrils of poly(butylene adipate-co-terephthalate) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (12):8 096–8 109.
- [20] YANG L Y, SU J Q, YANG Q, et al. Effective in situ polyamide 6 microfibrils in isotactic polypropylene under microinjection molding: Significant improvement of mechanical performance[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(23):10 386–10 399.
- [21] XIE L, XU H, CHEN J B, et al. From nanofibrillar to nanolaminar poly (butylene succinate): Paving the way to robust barrier and mechanical properties for full-biodegradable poly (lactic acid) films[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(15):8 023–8 032.
- [22] 李婷, 李姜, 张玉清, 等. 微层共挤出(PP+EVOH)/PP阻隔材料的结构与性能研究[J]. *高分子学报*, 2009, 40(12):1 226–1 231.
LI Ting, LI Jiang, ZHANG Yuqing, et al. Structure and properties of (PP+EVOH)/PP barrier material prepared by micro-layer coextrusion[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, 40(12): 1 226–1 231.
- [23] 向阳, 程慧强, 吴宏, 等. 阻燃剂的层状受限分布实现聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物性能同步增强[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(9):92–99.
XIANG Yang, CHENG Huiqiang, WU Hong, et al. Restricted distribution of flame retardants in polycarbonate/polybutylene terephthalate alternating layered blends to improve simultaneously the mechanical and flame-retardant properties[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(9):92–99.
- [24] 李政奥, 李姜, 郭少云. 双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚己二酰间苯二胺的形态结构与阻隔及力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(8):125–130.
LI Zheng'ao, LI Jiang, GUO Shaoyun. Morphology, barrier and mechanical properties of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate)/poly(m-xylene adipamide) [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(8):125–130.
- [25] 韦良强, 黄安荣, 蔡佩伶, 等. PBT含量对PLA/PBT原位微纤复合材料流变及发泡性能的影响[J]. *塑料工业*, 2023, 51(9): 176–182.
WEI Liangqiang, HUANG Anrong, CAI Peiling, et al. Effect of PBT contents on rheology and foam properties of in-situ microfiber reinforced PLA/PBT composites[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(9):176–182.
- [26] 黄安荣, 韦良强, 秦舒浩, 等. 微纳叠层制备HDPE/PA6原位成纤复合材料的形态及性能[J]. *塑料工业*, 2013, 41(7):27–30.
HUANG Anrong, WEI Liangqiang, QIN Shuhao, et al. Morphology and properties of HDPE/PA6 in-situ fiberized composites based on micro-nano laminated[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(7):27–30.