

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.021

DFT模拟分析热氧老化过程聚丙烯树脂的黄变机制

刘洋¹, 罗理琼^{1,2}, 杨波¹, 覃家祥¹, 李晓帆¹

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510640; 2. 宁波金发新材料有限公司, 浙江宁波 315800)

摘要: 聚丙烯(PP)树脂在热氧老化中的黄变问题是限制其应用的关键因素,其颜色变化主要来源于树脂自身氧化变色及抗氧化剂受热形成了显色结构。为探究热氧老化过程PP树脂的黄变机制,对PP自身造成黄变的结构及抗氧化剂对材料黄变的影响进行了分析。研究发现,PP在热氧条件下,形成的与多个共轭双键相连的羰基基团是造成黄变的主要结构因素,具有共轭结构的羰基基团可以通过降低最高占据分子轨道(HOMO)能级与最低未占据分子轨道(LUMO)能级间的能级差,使得吸收光谱红移至可见光波段;添加抗氧化剂是抑制PP黄变的有效措施,然而,受阻酚类抗氧化剂自身在热氧条件下可反应形成显色基团,其分子结构的空间位阻是影响显色能力的关键。分子结构较小的半受阻酚类抗氧化剂通常显色更为明显。在引入至PP树脂体系后,半受阻酚类抗氧化剂对树脂颜色的保护能力优于受阻酚类抗氧化剂,这是因为抗氧化剂添加量小,对整体色变贡献极小;同时由于酚羟基所受空间位阻小,对过氧自由基捕捉效率高,可中断氧化循环,保护树脂颜色。

关键词: 聚丙烯;抗氧化剂;密度泛函理论;黄变;热氧老化

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0160-06

DFT simulation analysis of yellowing mechanism of polypropylene resin during thermal oxygen aging

LIU Yang¹, LUO Liqiong^{1,2}, YANG Bo¹, QIN Jiaxiang¹, LI Xiaofan¹

(1. Kingfa Sci. and Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510640, China; 2. Ningbo Kingfa New Materials Co., Ltd., Ningbo 315800, China)

Abstract : The yellowing phenomenon of polypropylene (PP) resin during thermo-oxidative aging constitutes a critical factor limiting its application. This color change primarily originates from the intrinsic oxidative discoloration of the resin itself and the formation of chromophoric structures by antioxidants under thermal conditions. In order to explore the yellowing mechanism of PP resin during thermal oxidative aging, the structure of yellowing caused by PP itself and the effect of antioxidants on the yellowing of materials were analyzed. It is found that the formation of carbonyl groups conjugated with multiple double bonds represents the primary structural factor responsible for PP yellowing under thermo-oxidative condition. Carbonyl groups possessing such conjugated structures induce a bathochromic shift of the absorption spectrum into the visible light region by reducing the energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The addition of antioxidants is an effective measure to inhibit PP yellowing. However, hindered phenol antioxidants can themselves react under thermo-oxidative conditions to form chromophores. The steric hindrance inherent in their molecular structure is a key factor influencing their chromogenic potential. Semi-hindered phenol antioxidants, characterized by smaller molecular structures, typically exhibit more pronounced coloration. When incorporated into the PP resin system, semi-hindered phenol antioxidants demonstrate superior color protection capability compared to their fully hindered counterparts. This is because the amount of antioxidants added is small and the contribution to the overall color change is very small. At the same time, due to the small steric hindrance of phenolic hydroxyl groups, the capture efficiency of peroxy radicals is high, the oxidation cycle can be interrupted, and the resin color can be protected.

Keywords : polypropylene ; antioxidant ; density functional theory ; yellowing ; thermal oxidative aging

聚丙烯(PP)因优异的力学性能、加工性能和成本效益,广泛应用于建筑、家电、汽车、包装等多个

领域^[1-2]。然而,PP在长期使用过程中容易发生热氧老化,导致材料性能下降,如表面黄变、力学性能下

通信作者: 刘洋,工程师,研究方向为丙烯聚合及聚合物共混改性

收稿日期: 2025-09-25

引用格式: 刘洋,罗理琼,杨波,等.DFT模拟分析热氧老化过程聚丙烯树脂的黄变机制[J].工程塑料应用,2025,53(12):160-165.

LIU Yang, LUO Liqiong, YANG Bo, et al. DFT simulation analysis of yellowing mechanism of polypropylene resin during thermal oxygen aging[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 160-165.

降等^[3]。在对外观要求较高的家电产品中,如白色家电(如冰箱、洗衣机、空调等),PP的黄变问题尤为突出,影响产品的美观和使用寿命。因此,开发耐黄变PP材料具有重要的应用价值和研究意义。目前,改善PP黄变行为的方法主要包括以下几种:(1)通过添加抗氧化剂(如受阻胺类、酚类抗氧化剂)来抑制PP在热氧老化过程中的氧化反应,从而延缓黄变的发生^[4-5];(2)通过与其他聚合物(如聚乙烯、聚酯等)共混,改善PP的耐老化性能^[6-7];(3)改变PP晶体结构^[8];(4)通过化学改性(如接枝、共聚)提高PP的耐热性和耐老化性能^[9-10]。

对于PP材料的热氧老化机理,研究人员已进行了相关工作,PP在热氧环境下的降解本质是自由基链式反应过程,且伴随复杂的物理化学变化,主要包括引发、传播、终止3个阶段^[11-12]。(1)引发阶段:高温或光照下,PP分子链中叔碳氢键($-\text{CH}_3$)均裂生成烷基自由基($\text{R}\cdot$),该位点因空间位阻效应稳定性低,成为氧化反应起点。相关研究工作指出^[13],PP分子链的叔碳结构是热氧敏感性的根源。(2)传播阶段:烷基自由基($\text{R}\cdot$)与氧气结合形成过氧自由基($\text{ROO}\cdot$),后者夺取邻近分子链的氢原子生成氢过氧化物(ROOH)和新自由基,引发链式反应。氢过氧化物进一步分解为烷氧自由基($\text{RO}\cdot$)和羟基自由基($\text{HO}\cdot$), $\text{RO}\cdot$ 可发生 β -断裂导致分子链断裂,生成酮、醛等羰基化合物。(3)终止阶段:自由基结合形成稳定产物(如醇、酮或交联结构),但交联可能导致材料脆化。

密度泛函理论(DFT)是一种基于量子力学的计算方法,广泛应用于材料科学、化学、物理等领域,用于研究材料的电子结构、反应机理、催化性能等。DFT在材料模拟中的应用包括:(1)材料设计与性能预测^[14-15],通过DFT计算材料的电子结构、能带结构、缺陷形成能等,为材料设计提供理论支持;(2)反应机理研究^[16],DFT可以模拟化学反应的路径和能量变化,帮助理解反应机理,如催化反应、氧化反应等;(3)材料老化机理研究^[17],DFT可以用于研究材料在热、光、氧化等环境下的老化过程,揭示老化机理,为材料改性提供理论依据。

本研究的创新之处在于,在PP老化分子机制中,结合DFT模拟,通过对热氧老化过程中分子结构以及抗氧化剂组分结构的演化分析,厘清了PP在热氧老化过程黄变的分子机理,为开发耐黄变PP材料

提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均聚PP粉料:HP500N,宁波金发新材料有限公司;

四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)、二缩三乙二醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](抗氧化剂245)、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(抗氧化剂168):天津利安隆新材料有限公司;

3,9-双{1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(抗氧化剂AO80):日本艾迪科株式会社;

水滑石:DHT-4A,日本协和化学工业株式会社。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:INVENIO,德国Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 DISCOVER,德国Bruker公司;

分光测色仪:Datacolor Spectro 1050,美国DATACOLOR公司。

1.3 试样制备

PP树脂粉料在200℃熔融热压为200 μm 薄膜,置于150℃恒温热台,间隔取样测试其红外光谱。

将均聚PP粉料、主抗氧化剂、辅抗氧化剂、吸酸剂按一定比例混合均匀,其中,主抗氧化剂分别使用1010,245,AO80,辅抗氧化剂为168,吸酸剂为水滑石,主抗氧化剂、辅抗氧化剂和吸酸剂的质量分数分别为0.05%,0.1%,0.05%。使用双螺杆挤出机熔融挤出造粒,挤出温度为210℃。

将PP粒料注塑为40 mm×60 mm×1 mm的色板,注塑温度为210℃,保压时间为10 s。色板用于分析抗氧化剂组分对PP黄变过程的影响。

1.4 测试与表征

黄色指数使用分光测色仪测量得到,使用1.0 mm厚样板,依据GB/T 39822-2021进行测试,通光孔直径为30 mm,每个样品平行测试3次。

FTIR分析。采用FTIR仪,使用ATR模式,金刚石探头,扫描次数32次。

XRD测试。采用XRD仪,使用1.5 mm厚样板

测试,扫描范围 $2^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PP热氧老化分子机制

PP在热氧老化过程中,较为活泼的叔碳氢键在热的作用下易发生均裂形成叔碳自由基,进而在氧气的参与下发生氧化循环,使得自由基数量呈指数级增加,如图1所示。同时,也会形成显色基团,使得材料发生黄变。目前,对黄变机理的认知一般为材料内形成了较多数量的双键及羰基基团,使材料显色。为进一步加深认知,对均聚PP在黄变过程中基团的演化进行了跟踪。图2为PP样片在 150°C 热台热氧老化不同时间的颜色变化情况,可以看出,在老化300 min后,PP发生较为明显的黄变;随老化时间进一步延长,黄变程度加深,并出现了粉化。

为分析该过程中基团的演化情况,对不同时间点的样品进行了FTIR表征,结果如图3所示。此时,重点关注与颜色变化紧密相关的碳碳双键及羰基官能团,特别地,由于羰基基团的摩尔吸光系数

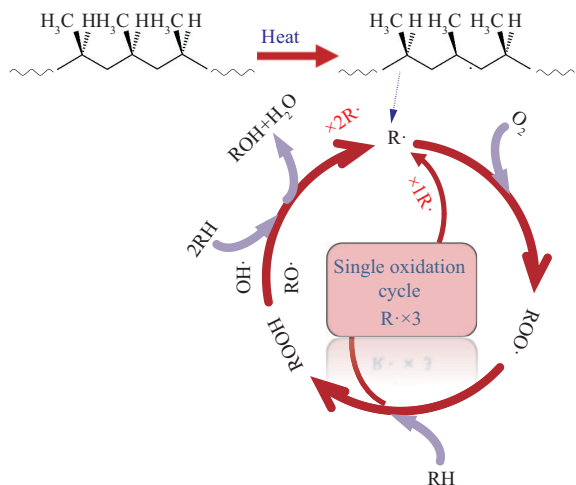


图1 PP热氧老化循环

Fig. 1 Thermal oxidation aging cycle of PP

20 min	50 min	83 min
112 min	142 min	170 min
200 min	310 min	390 min

图2 PP热氧老化过程黄变情况

Fig. 2 Yellowing condition of PP during thermal oxidation aging process

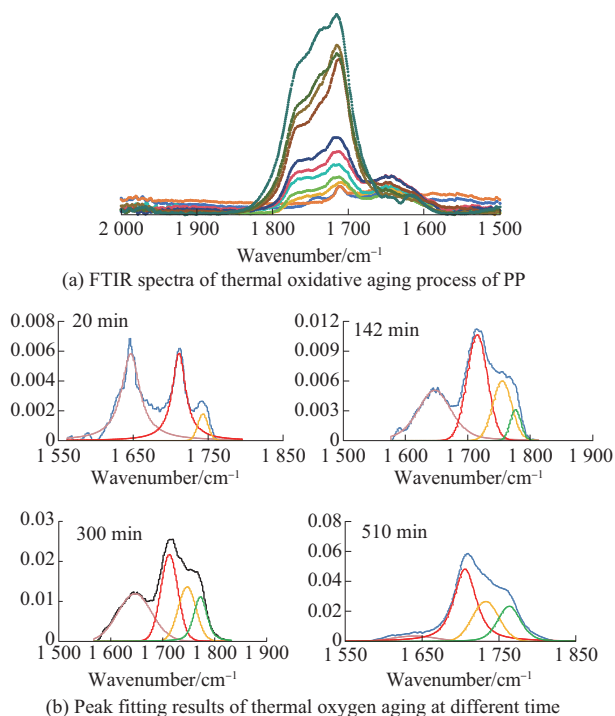


图3 PP热氧老化过程的FTIR谱图和分峰拟合结果

Fig. 3 FTIR spectra and peak fitting results of PP during thermo-oxidative aging process

远高于碳碳双键,更利于定量分析造成材料黄变的结构根源。

由图3a可以看出,随着老化的进行,在 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围的羰基官能团特征谱峰吸收强度明显增强,同时,在 $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 范围内的碳碳双键也表现出一定程度的特征吸收。为了更加清晰地定量描述黄变过程分子结构的演化情况,将羰基吸收谱峰进行了进一步的分峰处理,如图3b所示。可以看出, $1708\sim 1711\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰为与碳碳双键共轭的羰基基团($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$)特征吸收a; $1728\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ 附近为独立的羰基基团($>\text{C}=\text{O}$)特征吸收b; $1768\sim 1775\text{ cm}^{-1}$ 附近为酯基或羧酸官能团的特征吸收c;随着老化过程的进行,特征吸收峰a峰面积明显增加,表明具有共轭结构的羰基官能团占比提高。利用公式(1)计算了不同类型羰基官能团的羰基指数 C_1 。

$$C_1 = \frac{A_{\text{C}=\text{O}}}{A_{1450}} \quad (1)$$

式中: $A_{\text{C}=\text{O}}$ 为羰基官能团特征峰峰面积; A_{1450} 为亚甲基基团特征峰峰面积。

图4为不同类型的羰基官能团随老化时间延长羰基指数值变化情况。由图4可以看出,随老化时间三维延长,所有羰基基团的羰基指数均随之增

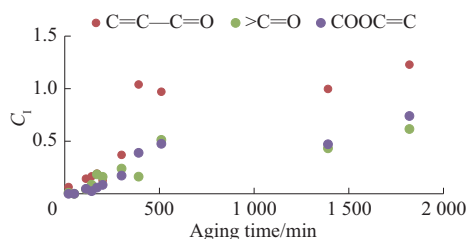


图4 不同类型羰基基团羰基指数值与老化时间关系

Fig. 4 Relationship between carbonyl index values (C_i) of different types of carbonyl groups and aging time

大,但在发生明显黄变前后,即老化时间 300 min 时,特征谱峰 a 所对应的羰基指数值表现出阶跃式增加,即与双键共轭的羰基基团含量大幅提高。该结果表明,这一羰基类型很可能是导致 PP 材料黄变的结构根源。随着老化的进一步发展,不同羰基的羰基指数值呈现波动上升趋势。

为了进一步证实导致 PP 黄变的结构根源,对不同特征结构的吸收光谱进行 DFT 模拟分析。结合 FTIR 分析结果,与碳碳双键共轭的羰基基团是导致黄变的主因,因此,这里重点分析不同共轭长度的吸收光谱,通过设计 2 个不同的模型分子 a 和 b,其中,模型分子 a 为羰基与 2 个共轭的碳碳双键相连;模型分子 b 为羰基与 4 个共轭的碳碳双键相连;如图 5 所示,可以看到,对于模型分子 a,其最高占据分子轨道 HOMO 能级能量为 -6.30 eV,最低未占据分子轨道 LUMO 能级能量为 -1.98 eV,能级差为 4.32 eV;共轭碳碳双键数量增加至 4 个,使得模型分子 b 的 HOMO 能级上升,电子更容易发生离域,LUMO 能级下降,反键轨道能量降低,导致能级差降低至 3.15 eV,此时吸收光谱发生红移。在可见光的蓝光波段具有较为明显的吸收,从而会引起材料的黄变。

通过上述实验分析和 DFT 理论计算结果分析,发现独立的羰基基团不是导致 PP 黄变的结构因素,羰基与多个共轭碳碳双键(≥ 4)相连后吸收光谱红

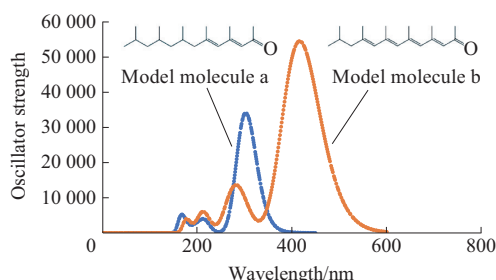


图5 DFT 计算不同氧化结构 PP 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of PP with different oxidation structures by DFT calculation

移,才会导致材料黄变。

2.2 主抗氧剂显色反应分子机制

除 PP 树脂自身的颜色变化,在材料应用过程中,也会通过外加抗氧剂的方式延长材料寿命、提升材料性能。常用的受阻酚类抗氧剂,如 1010,通过捕捉过氧化自由基阻止树脂的老化循环。同时,其自身也会形成具有共轭结构的羰基基团,导致材料黄变。在氧化过程中,抗氧剂分子首先形成醌式结构,随着老化的进行,不同的抗氧剂分子会发生偶联反应,并最终形成大的共轭 π 键结构。为了探究抗氧剂氧化过程中不同结构对 PP 树脂黄变过程的分子机理,构建了如下 5 种模型分子,如图 6 所示。分别对应抗氧剂氧化过程中的 5 种结构,利用 DFT 计算了这些模型分子的吸收光谱,结果如图 7 所示。

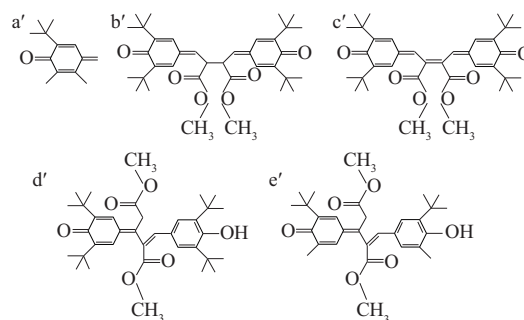


图6 模型分子的分子结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of molecular structure of model molecule

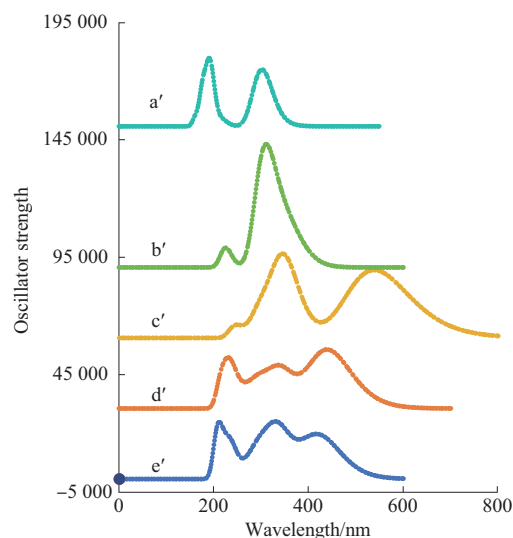


图7 DFT 计算不同氧化结构抗氧剂的吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of antioxidant with different oxidation structures by DFT calculation

对于单独的醌式结构,即模型分子 a',其吸收光谱范围在 $180\sim 400\text{ nm}$ 间,HOMO 能级与 LUMO 能级间能级差为 3.99 eV,在可见光波段没有吸收,

该结构对材料黄变无贡献。随着老化进行,抗氧化分子可以通过不同的偶联反应和脱氢反应路径(图8)形成模型分子b'、模型分子c'和模型分子d',对于模型分子b',能级差降低至3.63 eV,在蓝光波段有较少部分吸收,即对黄变有轻微贡献;但对于进一步脱氢形成双键的模型分子c',此时分子形成了更大的共轭体系,其能级差进一步降低至2.49 eV,其吸收光谱明显红移,覆盖了整个可见光波段区域,会导致明显的色变现象。对于通过另一偶联反应路径形成的模型分子d',其共轭体系相对于c'少了一个共轭双键,其能级差为3.09 eV,在蓝光波段同样具有明显的吸收,对材料黄变有贡献。对于半受阻酚类抗氧化剂,即将酚羟基邻位的1个叔丁基变更为甲基,如模型分子e'所示,此时其能级差为3.33 eV,相对于模型分子d'有所提高,吸收光谱略微蓝移,在蓝光波段吸收减小。即半受阻酚结构,相对于全受阻酚结构,理论上其对黄变的贡献会略有降低。但对于实际的抗氧化剂而言,其吸收光谱会受到具体分子结构的影响。综合DFT理论计算结果,确认了受阻酚类抗氧化剂形成的显色基团分子结构,并初步认识到形成该显色结构所需克服的空间位垒是影响其受热黄变性质的关键因素。

基于此,进一步考察了3种抗氧化剂自身热氧条件下的颜色变化情况,分别是受阻酚类抗氧化剂1010,半受阻酚类抗氧化剂AO80和245。在150℃热

氧条件下12 h,其颜色变化如图9所示,可以看到,该温度已超过3种抗氧化剂的熔融温度,初始状态均呈现为无色透明液体;经历150℃加热12 h后,出现不同程度的黄化,其中,半受阻酚类抗氧化剂AO80和245黄化程度更深,1010黄化程度较浅。这一结果显然与前文中DFT结果相反。造成该现象的原因与不同抗氧化剂的分子结构有关,对于245和AO80,其分子结构空间位阻较小,相对容易发生形成显色物质的偶联反应;但是对于抗氧化剂1010,其空间位阻较大,发生偶联反应所需克服的位垒较高,因此不易发生黄变。

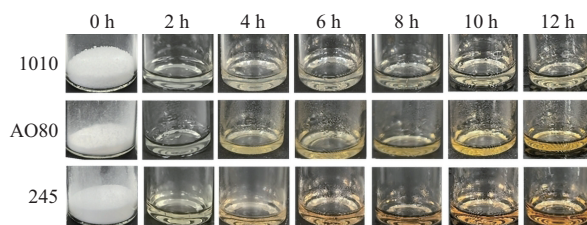


图9 不同抗氧化剂热氧条件下的显色情况

Fig. 9 Color development of different antioxidants under thermal oxygen conditions

2.3 主抗氧化剂对树脂颜色保护效果分析

为了进一步分析不同类型抗氧化剂对PP树脂热氧老化过程黄变的影响机制,设计了不同助剂体系配方与PP树脂熔融共混,对比了抗氧化剂1010, AO80, 245对于PP树脂150℃热氧老化条件下的黄变情况。通过对样板不同老化时间黄色指数YI的测试,结果见表1,可以看到,半受阻酚型抗氧化剂AO80和245对抑制材料热氧老化黄变更为有效,样板在经历10天热氧老化后,其YI分别为11.6和14.8,相比而言,抗氧化剂1010组的YI达到19.9。对于色差值 ΔE ,半受阻酚类抗氧化剂同样表现出更为优异的效果, AO80与245组的 ΔE 分别为6.2和7.8,小于1010组的14.9。

表1 不同抗氧化剂体系PP树脂150℃热氧老化10天黄变数据

Tab. 1 Yellowing data of polypropylene with different antioxidant systems after 10 d of thermal oxidation aging at 150℃

Samples	Antioxidant	YI	ΔE
PP-1 [#]	1010	19.9	14.9
PP-2 [#]	AO80	11.6	6.2
PP-3 [#]	245	14.8	7.8

Notes: YI is yellow index; ΔE is color difference.

结合前文中对抗氧化剂自身黄变的分析结果,可以清楚看到,更易发生黄变的半受阻酚类抗氧化剂AO80与245反而对树脂具有更佳的颜色保护效果。

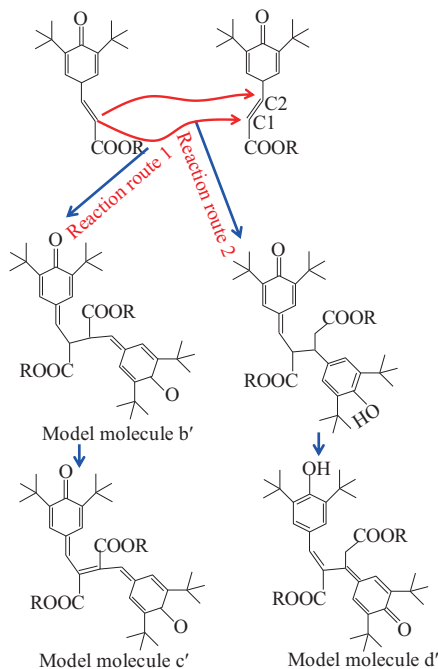


图8 抗氧化剂分子显色反应路径

Fig. 8 Color reaction pathway of antioxidant molecules

相反,自身受大空间位阻影响、不易形成显色基团的1010,在树脂中对颜色的保护作用较差。这是由于,半受阻酚类抗氧剂由于酚羟基所受空间位阻较小,可以更快地与老化过程中形成的过氧化自由基反应,从而终止老化循环,抑制PP树脂自身的黄变。由此可以看出,由于添加量极少,相对于抗氧剂自身的显色,其自由基清除效率的提高更有利于对树脂的颜色保护。这一结果也为设计更为高效的耐黄变助剂体系提供了理论基础和设计思路。

3 结论

(1)对于PP树脂的热氧老化,其过程中形成的与多个共轭双键相连的羰基基团,可造成HOMO与LUMO间能级差减小,吸收光谱红移至蓝光波段,是导致其黄变的关键结构。

(2)通过DFT计算,确认了受阻酚类抗氧剂在受热条件下可以通过偶联反应和脱氢反应形成大共轭的 π 键,导致材料黄变。通常情况下,空间位阻较小的半受阻酚类抗氧剂AO80与245,受热自身黄变的情况更为严重。

(3)抗氧剂的自由基清除效率对保护树脂颜色更为关键,半受阻酚抗氧剂AO80与245由于其酚羟基所受空间位阻较小,表现出对PP树脂更为优异的颜色保护作用。

参考文献

- [1] PASQUINI N. The polypropylene handbook[M].北京:化学工业出版社,2008:129-131.
- [2] 黄发荣,周燕.先进树脂基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2008:192-291.
HUANG Farong, ZHOU Yan. Advanced resin matrix composites [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008:192-291.
- [3] GALLO R, SEVERINI F. Course of the changes in thick and thin isotactic polypropylene samples subjected to natural aging[J]. Polymer Degradation and Stability,2013,98(6):1 144-1 149.
- [4] 林明华,黄鑫,郭建兵,等.不同长度玻纤增强聚丙烯热氧老化性能[J].工程塑料应用,2024,52(8):148-153.
LIN Minghua, HUANG Xin, GUO Jianbing, et al. Thermal oxygen aging properties of polypropylene enhanced by different lengths glass fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 148-153.
- [5] 杨燕,李永华,罗忠富.聚丙烯抗热氧老化评价新方法研究[J].工程塑料应用,2011,39(2):66-68.
YANG Yan, LI Yonghua, LUO Zhongfu. New method of evaluating antioxidation property of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application,2011,39(2):66-68.
- [6] 魏菁华,熊云山.聚丙烯/芳纶纤维复合材料的制备及其抗老化性能研究[J].塑料科技,2024,52(9):102-106.
WEI Jinghua, XIONG Yunshan. Study on preparation of polypropylene/aramid fiber composites and their anti-aging properties[J]. Plastics Science and Technology,2024,52(9):102-106.
- [7] 李益南,李天窄.PP木塑复合材料的力学性能和耐老化性能研究[J].塑料科技,2024,52(8):49-53.
LI Yinan, LI Tianzhai. Study on the mechanical properties and aging resistance of PP wood plastic composites[J]. Plastics Science and Technology,2024,52(8):49-53.
- [8] 李丹.基于超声波晶体结构调控的聚丙烯改性研究[D].青岛:青岛大学,2020.
LI Dan. Study on modification of polypropylene based on ultrasonic crystal structure regulation[D]. Qingdao:Qingdao University, 2020.
- [9] 褚凡武,徐明忠,张伟,等.接枝改性聚丙烯电缆绝缘材料热老化特性研究[J].绝缘材料,2025,58(3):76-86.
CHU Fanwu, XU Mingzhong, ZHANG Wei, et al. Research on thermal ageing characteristics of graft-modified polypropylene cable insulation materials[J]. Insulating Materials, 2025, 58(3): 76-86.
- [10] 赵鹏,欧阳本红,宁昕,等.乙烯共聚改性聚丙烯电缆绝缘料的结构-性能分析[J].高电压技术,2025,51(6):2 662-2 671.
ZHAO Peng, OUYANG Benhong, NING Xin, et al. Structural and performance analysis of ethylene copolymer modified polypropylene cable insulation material[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(6):2 662-2 671.
- [11] GIJSMAN P, HENSEN G, MAK M. Thermal initiation of the oxidation of thermoplastic polymers (Polyamides, Polyesters and UHMwPE) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109452.
- [12] 孙建宇,陈绍平,沙菁,等.电缆用交联聚乙烯热老化寿命评估和预测[J].电机与控制学报,2022,26(6):31-39.
SUN Jianyu, CHEN Shaoping, SHA Jingjie, et al. Evaluation and prediction of thermal aging life of XLPE for cables[J]. Electric Machines and Control,2022,26(6):31-39.
- [13] 钱欣,郑荣华,蔡鹏.聚丙烯的热氧老化及其影响因素[J].浙江工业大学学报,2002,30(5):475-480.
QIAN Xin, ZHENG Ronghua, CAI Peng. Thermal oxidative ageing and thermal stabilization of polypropylene[J]. Journal of Zhejiang University of Technology,2002,30(5):475-480.
- [14] 贺洋,曹媛,王馨艺,等.基于密度泛函理论计算Cu价态对1,4-丁二醇脱氢制备 γ -丁内酯反应的影响[J/OL].低碳化学与化工,1-12[2025-12-08]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1807.TQ.20250625.1515.002>.
HE Yang, CAO Yuan, WANG Xinyi, et al. Influence of valence states of Cu on dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone based on density functional theory calculation[J/OL]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2025: 1-12[2025-12-08].<https://link.cnki.net/urlid/51.1807.TQ.20250625.1515.002>.