

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.014

退火对 PP/PTFE 发泡材料力学性能和微结构的影响

吴明辉^{1,2}, 郭强¹, 覃康培^{1,2}, 郭冰洁², 段天臣³, 罗海斌², 吴飞², 郑文革²

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室, 浙江宁波 315201; 3. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 通过二次开模微孔发泡注塑工艺制备不同聚四氟乙烯 (PTFE) 含量的聚丙烯 (PP) 微孔发泡材料, 对比常规注塑成型的 PP 未发泡材料, 研究不同退火温度对材料微结构及冲击强度的影响规律。结果表明, 经二次开模微孔发泡注塑成型, 再经退火处理能有效提高微孔发泡材料的冲击强度, 达到退火前材料的 1.45 倍, 而退火工艺对微孔发泡材料的微结构影响与对未发泡材料的影响基本相似。退火处理时 PP 材料结构中软无定型区的分子链进一步松弛, 使材料更易于塑性变形, 而其它软无定型区分子链易于规整重排, 转变为硬无定型区, 原硬无定型区的分子链同样进一步规整重排, 甚至转变为结晶区, 变得更硬, 从而提高材料软硬兼具的抗冲击性能。

关键词: 微孔注塑; 微观结构; 聚丙烯; 退火; 冲击强度

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0071-07

Effects of Annealing on Mechanical Properties and Microstructure of PP/PTFE Foams

Wu Minghui^{1,2}, Guo Qiang¹, Qin Kangpei^{1,2}, Guo Bingjie², Duan Tianchen³, Luo Haibin², Wu Fei², Zheng Wenge²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Key Laboratory of Bio-based Polymeric Materials Technology and Application of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Polypropylene (PP) microcellular foaming materials with different polytetrafluoroethylene (PTFE) content were fabricated using core-back foam injection molding, and the corresponding unfoamed samples were prepared via ordinary injection molding as a control group. The effects of various annealing temperature on the microstructure and the impact strength of PP/PTFE foams was studied. The results showed that annealing was a good method to improve the impact property of foams, and the impact strength could be increased to 1.45 times as compared with that of the foams before annealing. The evolution of microstructure during annealing process was similar in both of foam and unfoamed samples. During the annealing treatment, amorphous chain segments of mobile amorphous fraction (MAF) was further relaxed, which made the deformation of materials easy to occur. The other amorphous chain segments of MAF rearranged into the rigid amorphous fraction (RAF), leading to the formation of more orderly RAF. Partial molecular chains of the original RAF even rearranged into a crystalline region, and became harder. Those changes of RAF and MAF improved the impact strength of materials.

Keywords: microcellular injection molding; microstructure; polypropylene; annealing; impact strength

聚丙烯 (PP) 微孔发泡材料因具有许多优点, 包括尺寸稳定、耐候性好、优良的力学性能和耐化学腐蚀等优点, 而被广泛应用于通讯、建筑、航空航天、通信工程、食品包装和医疗等领域^[1-2]。但由于 PP 熔体强度较低, 易发生泡孔的塌陷与合并, 不利于形

成泡孔细致均匀的发泡材料, 可通过引入长支链、交联、共混等方式改善泡孔结构^[3], 其中尤以共混的方式最为常见。相较于常用的纳米无机填料, 聚四氟乙烯 (PTFE) 能在熔融加工过程中原位成纤, 大幅提高聚合物的熔体强度, 改善泡孔结构^[4]。R. Ali

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (15ZR1415300)

通讯作者: 郭强, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能高分子材料及其复合材料研究 E-mail: 13701947737@163.com

收稿日期: 2019-02-15

引用格式: 吴明辉, 郭强, 覃康培, 等. 退火对 PP/PTFE 发泡材料力学性能和微结构的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):71-77.

Wu Minghui, Guo Qiang, Qin Kangpei, et al. Effects of annealing on mechanical properties and microstructure of PP/PTFE foams[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):71-77.

等^[5]使用连续挤出发泡法研究了不同 PTFE 含量的 PP/PTFE 共混物的发泡行为,发现只添加 0.3% 的 PTFE 就能显著提高 PP 的发泡性能。相比于纯 PP 微孔发泡材料,PP/PTFE 微孔发泡材料的泡孔密度提高 3 个数量级,膨胀倍率增加 10 倍。

为提高微孔发泡制品的力学性能,扩展微孔发泡材料的应用范围,现在大部分研究主要集中在通过调控泡孔形态来提高力学性能。Bao Jinbiao 等^[6]制备了不同取向程度不同的聚苯乙烯 (PS) 泡沫,发现泡孔取向程度越高,冲击性能越好,相对密度为 0.3 的高取向泡沫的冲击强度为未发泡样品的 1.5 倍。M. Dustin 等^[7-8]比较了不同密度的微孔与纳孔聚醚酰亚胺 (PEI) 泡沫的拉伸性能和冲击性能,发现纳米泡孔 PEI 泡沫能显著提高发泡材料的断裂伸长率,纳米 PEI 泡沫断裂伸长率最多能提高至对应密度微孔发泡材料的 3.5 倍。Sun Xiaofei 等^[9]研究了不同组分的 PP 合金微孔注塑发泡材料的力学性能,发现当泡孔尺寸在微米级别且第二相在基体中的尺寸在亚微米时,其注塑发泡材料的断裂伸长率和冲击强度都有显著提高。退火工艺是一种提高 PP 材料力学性能的有效手段。高宇等^[10]用退火工艺对 PP 复合材料进行处理,处理后的样品冲击性能最高可提高 1.8 倍。祝宝东等^[11]研究了退火温度对 β 成核剂改性 PP 的力学性能,发现经 110℃ 退火处理 1 h 后样品的综合力学性能得到很大的提升。由此,对 PP 微孔发泡材料进行退火处理也可能提高其力学性能,从而扩展其应用范围。

笔者添加 PTFE 以改善 PP 的发泡性能,通过二次开模微孔注塑工艺和普通注塑工艺分别制备了不同 PTFE 含量的 PP/PTFE 微孔发泡材料和未发泡材料,研究不同退火温度对材料微结构及冲击性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 熔体流动速率为 2.8 g/10 min, 中石化镇海炼化有限公司;

PTFE: Metablen A3000, 三菱丽阳株式会社;

氮气: 纯度 99%, 宁波华宇气体有限公司。

1.2 仪器和设备

双螺杆挤出机: TSE-35A/600-15-48 型, 宁波亚瑞公司;

注塑机: Systec 100/420-310C 型, 德国德马格公司;

Mucell 超临界流体传输装置: 美国卓细公司;

电热鼓风干燥箱: 上海一恒科学仪器有限公司;

模压机: XL50-D 型, 湖州双力自动化科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): EVO18 型, 德国卡尔蔡司股份公司;

广角 X 射线衍射仪 (WAXD): D8 ADVANCE 型, 德国布鲁克公司;

小角 X 射线散射仪 (SAXS): Xeuss 型, 法国 Xenocs 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TGA/DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: DMAQ800 型, 美国 TA 公司;

冲击试验机: GT-7045-HML 型, 高铁科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) PP/PTFE 共混物制备。

将 PP 粒子和 PTFE 粉末按照一定比例 (PTFE 含量为 0, 1, 5%) 通过双螺杆挤出机共混。双螺杆挤出机温度从料斗到模头设定为 170~200℃。螺杆转速设定为 200 r/min, 产量为 20 kg/h。经水冷、造粒后的共混物粒子放置在 80℃ 烘箱中持续 8 h 烘干。

(2) 微孔发泡材料的制备。

将经过双螺杆挤出机处理后的纯 PP 和 PP/PTFE 共混物通过配备有超临界流体传输装置的注塑机进行微孔注射成型。实验中发泡样品是通过二次开模工艺制备, 模腔的初始厚度为 3 mm, 二次开模距离为 1 mm, 制备得到的最终样品是 GB/T 1040 1B 标准的拉伸样条, 即发泡样品的减重一直控制在 25% 左右。另外, 未发泡的样品使用正常注塑工艺制备, 所使用的模腔初始厚度为 4 mm, 制得的样品也是标准拉伸样条。其它加工参数如表 1 所示。

(3) 退火过程。

将微孔注塑成型样品及普通注塑成型样品置于烘箱中进行退火处理。退火温度分别设定为 23, 90, 100, 110, 120, 130℃, 退火时间统一为 12 h。不同 PTFE 含量的发泡和未发泡样品都进行同样的退火处理。样品的命名形式为“PTFE 含量-是否发泡-退火处理温度”, 其中发泡样品用 F 表示, 未发

表 1 未发泡和发泡样品工艺参数

参数	未发泡样品	发泡样品
料筒温度 / °C	195, 195, 195, 210, 210, 170, 40	195, 195, 195, 210, 210, 170, 40
模具温度 / °C	30	30
注塑速度 / (mm · s ⁻¹)	150	150
注塑压力 / MPa	200	200
背压 / MPa	20	20
保压压力 / MPa	80	80
注射量 / mm	36	32
保压时间 / s	10	2
二次开模距离 / mm	N/A ¹⁾	1
二次开模速度 / (mm · s ⁻¹)	N/A	100
N ₂ 含量 / %	0	0.8

注: 1) N/A 表示不适用。

泡样品用 S 表示, 如 1-F-90, 即表示 PTFE 含量为 1% 且经过 90℃ 退火处理的发泡样品。

1.4 测试与表征

SEM 测试: 样品用液氮淬断后, 喷铂金, 利用 SEM 观测样品的泡孔结构及冲击后断面形貌;

冲击试验: 利用冲击试验机根据 GB/T 1043-2008 测试材料的悬臂梁冲击性能;

DSC 测试: 氮气氛围, 从 50℃ 升温到 200℃, 升温速率 10℃/min, 按式 (1) 计算结晶度 X_c 。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \omega} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——试样的熔融热焓;

ΔH_m^0 ——PP 100% 结晶时的熔融热焓, 取 209 J/g^[12];

ω ——PP 的质量分数。

WAXD 测试: 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu-K α , 波长 0.154 nm, 扫描范围 5°~40°, 扫描速度 5°/min。

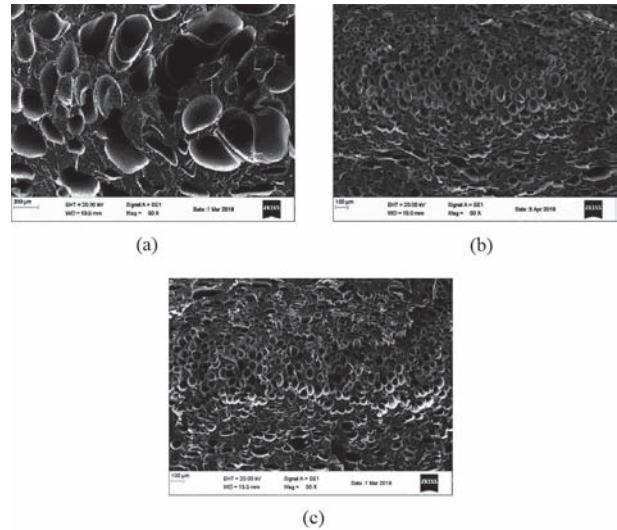
SAXS 测试: 工作电压 50 kV, 电流 60 mA, Cu-K α , 波长 0.154 nm, 样品到检测器距离为 2558 mm。

DMA 测试: 弯曲模式, 温度范围 -50~150℃, 升温速率 3℃/min, 频率 1 Hz, 样品尺寸 60 mm × 8 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

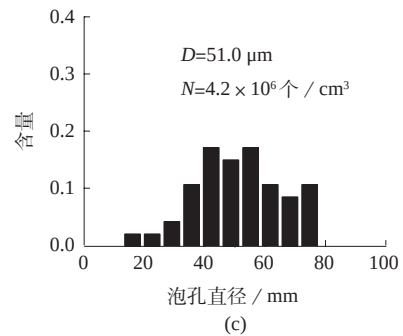
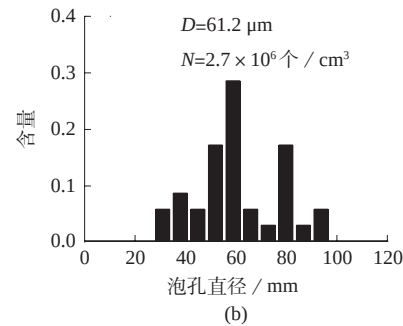
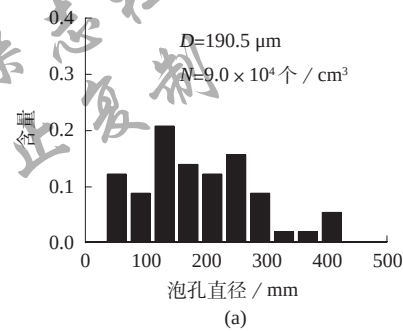
2.1 泡孔结构

图 1 为退火温度 23℃ 时不同 PTFE 含量发泡样品 SEM 照片, 图 2 为相应的泡孔结构统计结果。从图 2 可以看出, 随着 PTFE 含量增加, 泡孔尺寸从 190.5 μm 减小到 51.0 μm , 泡孔密度从 9.0×10^4 个/cm³ 增加到 4.2×10^6 个/cm³, 这主要是因为



a—0-F-23; b—1-F-23; c—5-F-23

图 1 发泡样品的 SEM 照片



a—0-F-23; b—1-F-23; c—5-F-23

图 2 发泡样品的泡孔尺寸 (D) 和密度 (N) 统计结果

PTFE 和 PP 在共混过程中能够原位成纤,形成相互缠结的网络结构,提高 PP 熔体强度^[13]。

2.2 力学性能

图 3 为样品在不同退火温度下的冲击强度变化。从图 3 可以发现,冲击强度随着 PTFE 含量的增加而提高,如退火温度为 23℃ 的未发泡样品,随着 PTFE 含量从 0% 提高到 5%,冲击强度从 1.9 kJ/m² 提高到 2.8 kJ/m²。引入泡孔,能够明显提高试样的冲击强度,相同 PTFE 含量发泡样品的冲击强度均高于未发泡样品,说明泡孔的引入确实起到了增韧的作用。PTFE 含量为 1% 和 5% 的发泡样品性能差距并不是特别大,而且它们的泡孔尺寸和泡孔密度差距也不大,说明发泡样品冲击强度主要受到泡孔结构的影响,PTFE 含量对它们冲击强度的影响在发泡样品的体现不是很明显。发泡及未发泡样品的冲击强度都随着退火温度上升而提高,退火温度 130℃ 时佳,冲击强度提高为 23℃ 时的 1.45 倍(纯 PP 发泡样品),说明通过退火也能显著提高发泡样品的冲击性能。未发泡样品与发泡样品变化趋势及变化幅度都差不多,可能是两者通过退火增韧的机理类似。

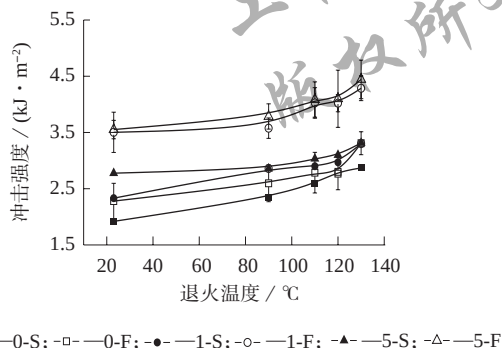


图 3 不同退火温度下的冲击强度变化曲线

2.3 退火过程中微观结构变化

图 4 为样品在不同温度退火处理后的 XRD 曲线。2 θ 为 14.1°, 16.9°, 18.6°, 21.1° 和 21.8° 分别对应于 α 晶的 (040), (110), (111), (131) 晶面,在 16.12° 处对应的是 β 晶的 (300) 晶面,而 18.2° 处则属于 PTFE。从图 4 可以看出,纯 PP 发泡样品及未发泡样品均存在少量的 β 晶,但由于含量较少,对最终性能的影响可忽略不计。当 PTFE 含量增加大 5% 时,从图 4b 和图 4d 中找到 PTFE 的衍射峰,由于 PTFE 的熔点高达 328℃^[14],因此整个退火过程不会影响 PTFE 的晶体结构。并且在 PTFE 含

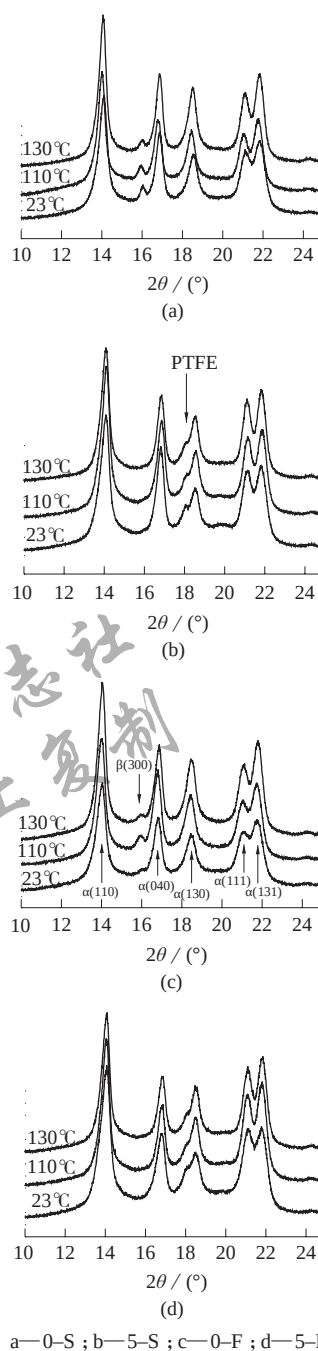
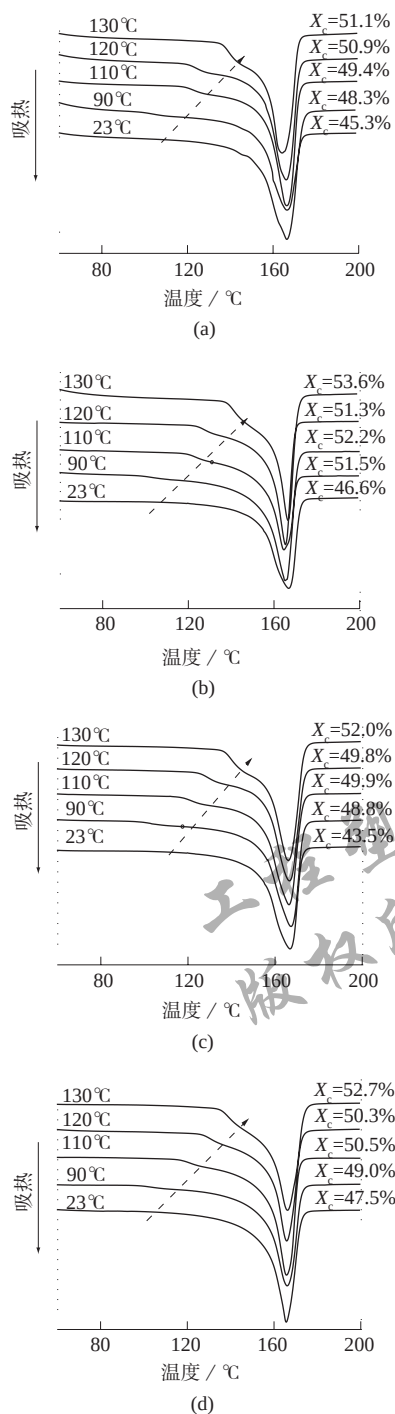


图 4 样品在不同温度退火的 XRD 曲线

量为 5% 时, β 晶的特征峰并没有出现,表明 PTFE 能够抑制 β 晶的生成。随着退火温度从 23℃ 提高至 130℃,样品 XRD 曲线没有发生很明显变化,说明退火并不会改变样品的晶型。

图 5 为样品在不同温度退火处理后的 DSC 熔融曲线。从图 5 可以看出,随着退火温度提高,较高温度的熔融峰并没有出现很大变化,说明大部分的片晶并没有在退火过程中发生很大变化。结晶度略微升高说明在退火过程中结晶变完善了。但小幅度



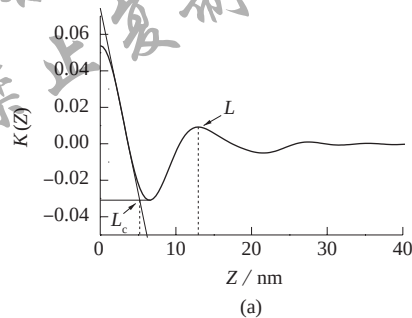
a—0-S; b—5-S; c—0-F; d—5-F

图5 样品在不同温度退火后的DSC熔融曲线

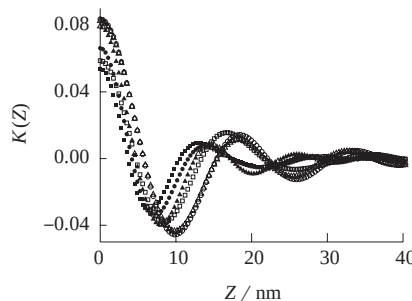
结晶度的提高并不是性能提升的主要原因^[15]。而很明显的变化则是肩峰随着退火温度提高不断向高温移动(如图5中虚线箭头所示)。结合图4的分析,表明通过研究肩峰具体微观结构可能有助于理解增韧机理。Bai Hongwei等^[16]通过使用温度调制DSC研究确定肩峰并不是由退火过程中的重结晶

或新形成的片晶造成的,而认为是硬无定型区(半结晶材料微观结构可分为软无定型区、硬无定型区、结晶区三部分)的松弛造成的。

为了研究发泡材料及未发泡材料退火过程中的微观结构变化,将23℃和130℃退火处理后样品去除表面后,制成2 mm厚的样品进行SAXS测试。为了更进一步了解更微小结构的变化,使用一维电子云密度相关函数 $K(Z)$ ^[17]来区分晶区和非晶区的长度,如图6a所示,通过一维电子相关函数,能够知道平均晶区尺寸(L_c)及长周期尺寸(L),而无定型区长度(L_a)可通过 $L_a = L - L_c$ 计算得到。实验中并没有细分出硬无定型区和软无定型区的尺寸,这是因为该尺寸在测量时误差较大^[18]。图6b是发泡样品的一维电子云密度参数函数,从图6b可以看出,随着退火温度提高,晶区长度和长周期都有提升。表2是得到的发泡及未发泡的样品在23℃和130℃退火处理后的晶区长度、非晶区长度、无定型区长度。



(a)



(b)

a—示意图; b—不同样品结果

图6 一维电子云密度相关函数示意图及不同样品结果

表2 不同样品退火前后微观结构参数统计表

样品	L	L_c	L_a	样品	L	L_c	L_a
0-S-23	13.3	5.2	8.1	0-F-23	13.0	5.2	7.8
0-S-130	17.9	6.2	11.7	0-F-130	17.9	6.2	11.7
1-S-23	13.7	5.3	7.4	1-F-23	14.0	5.6	8.4
1-S-130	17.9	6.0	11.9	1-F-130	18.6	6.2	12.4
5-S-23	14.0	5.7	8.3	5-F-23	15.1	5.6	9.5
5-S-130	16.8	7.0	9.8	5-F-130	18.9	6.9	12.0

从表2可以看出, L , L_a 和 L_c 在退火之后都增加了, 但 L_c 增长得比较慢, L_a 增长得更快, 说明 L 的增长主要贡献来自于 L_a 。这表明在退火过程中, 硬无定型区及软无定型区的尺寸都增大了, 硬无定型区长度增加源于分子链排列变得更规整; 而软无定型区长度增加则是软无定型区在退火过程中膨胀造成的^[19]。同时, 还伴随着结晶度增加及片晶变厚现象。该结果可通过 DMA 测试进行验证。

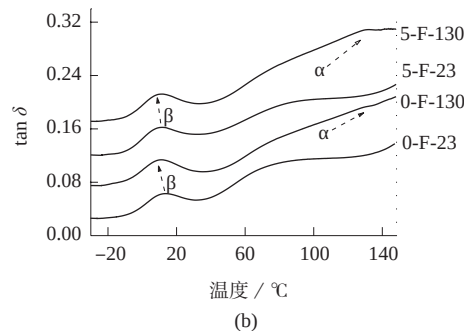
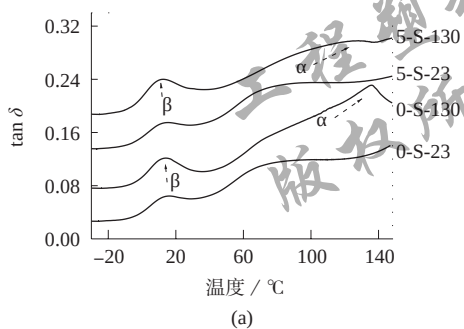
图7是发泡样品及未发泡样品分别通过 23℃ 和 130℃ 退火后的损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化的曲线。从图7可以发现曲线存在2个峰, 温度较低处的为 β 峰, 峰值所对应的温度为玻璃化转变温度 (T_g)。当退火温度提高后, 发泡及未发泡样品的 T_g 都有降低的趋势, 具体数据列于表3。从表3可以看出, 随着退火温度提高, T_g 都下降了, 这源于在退火过程中无定型区的密度下降及活动能力提高。此外, 对比发泡样品与未发泡样品, 可以发现发泡样品的 T_g 明显小于未发泡样品, 这也与冲击测试结果相符。图7中较高温度处的峰为 α 峰, 对应于硬无定

型区, 在更高温度退火之后, α 峰向高温移动, 说明退火过程中硬无定型区分子链排列更紧密了。

综上, 发泡样品及未发泡样品在成型过程中温度迅速下降, 成型后的分子链远没有到达热力学平衡态。因此在较高温度下退火时, 部分软无定型区的分子链重排转变为较为规整排列的硬无定型区, 同时原本存在的硬无定型区中分子链排列也更密实, 甚至转变为结晶区。软无定型区的分子链密度下降, 活动能力提高。

2.4 微观结构与力学性能关系

图8为 5-F-23 和 5-F-130 样品的冲击断面 SEM 照片。从图8能够很明显地看到 5-F-23 的断面相对比较平整, 而 5-F-130 中许多泡孔壁发生一定程度的塑性形变, 这说明退火温度提高使得 5-F 从脆性断裂变成了韧性断裂, 塑性形变能够在冲击断面形成过程中吸收更多能量, 提高样品冲击强度。根据前面讨论, 在退火过程中软无定型区尺寸变大, 密度变小, 而这一变化是有利于材料在受力情况下发生塑性形变的, 可提高试样的冲击强度。

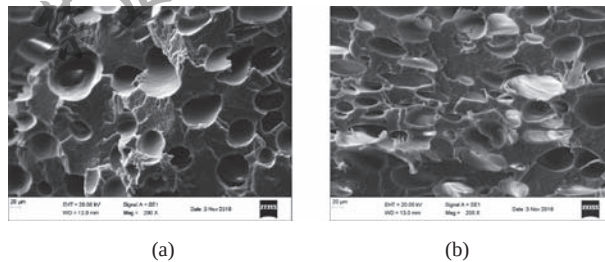


a—未发泡样品; b—发泡样品

图7 不同样品退火前后 $\tan\delta$ 曲线

表3 DMA 测试所得 T_g 数据

样品	T_g	样品	T_g
0-S-23	16.2	0-F-23	13.8
0-S-130	14.2	0-F-130	10.4
5-S-23	15.4	5-F-23	13.5
5-S-130	12.5	5-F-130	9.5



a—5-F-23; b—5-F-130

图8 5-F-23 和 5-F-130 样品的冲击断面 SEM 照片

3 结论

(1) 无论是发泡样品还是未发泡样品, 加入 PTFE 能够提高冲击强度, 且冲击强度随着加入 PTFE 含量增加而提高; 与未发泡样品相比, 引入泡孔后都能提高冲击强度, 且泡孔尺寸越小、密度越高, 冲击强度提高越多; 当泡孔尺寸差距较小时, 再增加 PTFE 含量不能大幅提高冲击强度。

(2) 退火也能有效提高发泡材料的冲击性能, 纯 PP 发泡样品经过 130℃ 退火后, 冲击强度提高至原来的 1.45 倍。

(3) 退火过程中发泡样品与未发泡样品的微观结构变化相似: 软无定型区的分子链进一步松弛, 使材料更易于塑性变形, 而其它软无定型区分子链易于规整重排, 转变为硬无定型区, 原硬无定型区的分子链同样进一步规整重排, 甚至转变为结晶区, 变

得更硬,从而提高材料软硬兼具的抗冲击性能。

参考文献

- [1] 贾俊珂. 基于 MuCell 的聚丙烯微孔注塑成型及其力学性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- Jia Junke. Study on microcellular injection molding of polypropylene and its mechanical properties based on MuCell[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [2] 冯刚, 张朝阁, 江平. 微孔注塑成型技术研究与进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(10): 9-12.
- Feng Gang, Zhang Chao, Jiang Ping. Research progress and application of microcellular injection molding technology[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10): 9-12.
- [3] 王明义. 共混改性聚丙烯/超临界 CO₂ 连续挤出发泡成型研究及机理分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- Wang Mingyi. Study on continuous extrusion foaming of blending modified polypropylene / supercritical CO₂ and underlying mechanism analysis[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [4] 黄岸. PTFE 原位成纤增强复合物及其微孔发泡注塑成型研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Huang An. Research on in situ fibrillated PTFE-reinforced composites and its microcellular injection molding[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [5] Ali R, Alireza T, Reza M B, et al. In situ fibrillation of CO₂-philic polymers: Sustainable route to polymer foams in a continuous process[J]. Polymer, 2013, 54(17): 4645-4652.
- [6] Bao Jinbiao, Liu Tao, Zhao Ling, et al. Oriented foaming of polystyrene with supercritical carbon dioxide for toughening[J]. Polymer, 2012, 53(25): 5982-5993.
- [7] Dustin M, Pavee C, Vipin K. Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide I. Processing and structure[J]. Polymer, 2009, 50(23): 5576-5584.
- [8] Dustin M, Vipin K. Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. Tensile and impact properties[J]. Polymer, 2011, 52(13): 2910-2919.
- [9] Sun Xiaofei, Hrishikesh K, Peng Jun, et al. A novel method of producing lightweight microcellular injection molded parts with improved ductility and toughness[J]. Polymer, 2015, 56: 102-110.
- [10] 高宇, 蒋文君, 付海, 等. 退火工艺对 PP-R 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4): 57-60, 73.
- Gao Yu, Jiang Wenjun, Fu Hai, et al. Effects of annealing on properties of PP-R composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4): 57-60, 73.
- [11] 祝宝东, 张爽, 朱泓宇, 等. β 成核剂含量和退火处理对改性聚丙烯力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2015, 29(4): 93-97.
- Zhu Baodong, Zhang Shuang, Zhu Hongyu, et al. Influence of β -nucleating agent contents and annealing treatment on mechanical properties of modified polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(4): 93-97.
- [12] Zhang Renhan, Li Xuekun, Cao Guiping, et al. Improved Kinetic model of crystallization for isotactic polypropylene induced by supercritical CO₂: Introducing pressure and temperature dependence into the avrami equation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(18): 10509-10515.
- [13] Wang Kun, Wu Fei, Zhai Wentao, et al. Effect of polytetrafluoroethylene on the foaming behaviors of linear polypropylene in continuous extrusion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2253-2260.
- [14] Huang An, Peng Xiangfang, Turng L S. In-situ fibrillated polytetrafluoroethylene (PTFE) in thermoplastic polyurethane (TPU) via melt blending: Effect on rheological behavior, mechanical properties, and microcellular foamability[J]. Polymer, 2018, 134: 263-274.
- [15] Geng Chengzhen, Yang Guanghui, Bai Hongwei, et al. Towards high-performance polypropylene and its random copolymer: insight into toughening mechanism of supercritical carbon dioxide assisted annealing[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 87: 83-92.
- [16] Bai Hongwei, Luo Feng, Zhou Tiannan, et al. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of beta-form polypropylene[J]. Polymer, 2011, 52(10): 2351-2360.
- [17] Strobl G R, Schneider M J, Voigt-Martin I G. Model of partial crystallization and melting derived from small-angle X-ray scattering and electron microscopic studies on low-density polyethylene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(6): 1361-1381.
- [18] Ryan A J, Stanford J L, Bras W, et al. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene[J]. Polymer, 1997, 38(4): 759-768.
- [19] Wei Zhiyong, Song Ping, Zhou Cheng, et al. Insight into the annealing peak and microstructural changes of poly(L-lactic acid) by Annealing at elevated temperatures[J]. Polymer, 2013, 54(13): 3377-3384.