

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.004

## 有机磷酸盐成核剂粒径对 PP 性能的影响<sup>\*</sup>

张怡,赵世成,石尧麒,辛忠,周帅

(上海市多相结构材料化学工程重点实验室,华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,华东理工大学化工学院产品工程系,上海 200237)

**摘要:**通过调控反溶剂法中的转速、反溶剂与溶剂配比、溶液浓度等条件制备了不同粒径的2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠(NA-40)成核剂,考察了NA-40粒径对等规聚丙烯(iPP)力学性能的影响,并利用差示扫描量热(DSC)仪研究了NA-40粒径对iPP结晶性能的影响。结果表明,随着NA-40粒径的增加,NA-40对iPP力学性能的改善作用变弱。NA-40平均粒径为 $(17.7 \pm 2.2) \mu\text{m}$ 时,iPP/NA-40-1的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度与纯iPP相比,分别提高了44.5%,20.5%和8.3%,相应的缺口冲击强度有所降低;当NA-40平均粒径为 $(52.6 \pm 1.1) \mu\text{m}$ 时,iPP/NA-40-4的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度的增幅分别降至16.8%,2.3%和6.4%。在较低的降温速率下,NA-40粒径对结晶峰值温度( $T_c$ )的影响不明显,提高降温速率对 $T_c$ 的影响开始显现。用扫描电子显微镜观察NA-40形貌发现,NA-40呈棒状,加工过程影响NA-40粒径,但对NA-40形貌没有影响。利用偏光显微镜观察NA-40在iPP熔体中的分散性,粒径较小的NA-40能够均匀分散在iPP熔体中,而粒径较大的分散性差,大大降低了NA-40的有效成核浓度,影响了NA-40对iPP力学性能及结晶性能的改善作用。

**关键词:**等规聚丙烯;有机磷酸盐成核剂;力学性能;结晶性能

**中图分类号:** TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0019-06

### Effects of Particle Sizes of Organic Phosphate Nucleating Agent on PP Properties

Zhang Qia, Zhao Shicheng, Shi Yaoqi, Xin Zhong, Zhou Shuai

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering,

State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology,

Department of Production Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract :** Sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-t-butylphenylene) phosphate (NA-40) nucleating agents with different particle sizes were produced by controlling rotation rate, solvent / anti-solvent ratio and solution concentration through antisovent method. The effects of particle size on isotactic polypropylene (iPP) crystalization properties and mechanical properties were studied. The results shows that mechanical properties are improved with the decrease of nucleating agents particle sizes. When the nucleating agent average particle size is  $(17.7 \pm 2.2) \mu\text{m}$ , the flexural modulus, flexural strength and tensile strength of iPP are improved by 44.5%, 20.5% and 8.3% respectively, compared with pure iPP. When the nucleating agent average particle size is  $(52.6 \pm 1.1) \mu\text{m}$ , the flexural modulus, flexural strength and tensile strength of iPP are improved by 16.8%, 2.3% and 6.4% respectively. The influence of nucleating agents particle is not obvious unless the cooling rate reach a certain level. Observing NA-40 with SEM, which shows a bars-like morphology. The anti-solvent processing did not changed the morphology of NA-40 except for particle size. using POM to study the dispersity of NA-40 in iPP, and the results shows that NA-40 with smaller particle size disperse well in iPP, while those with larger size cannot disperse very well, which may greatly reduce the effective concentration of NA-40 and affect NA-40 on the improvement of the mechanical properties and crystallization behaviors of iPP.

**Keywords :** isotactic polypropylene ; organic phosphate nucleating agent ; mechanical property ; crystallization

有机磷酸盐类成核剂具有良好的热稳定性,高温下不变色、无异味,而且可以显著改善聚丙烯(PP)的耐热性和机械加工性能,大大拓宽了PP制品的应用范围,是一类重要的 $\alpha$ 型PP成核剂<sup>[1]</sup>。其中2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠(NA-40)是应用较广泛的一种,它可以显著提高PP的强度、模量和热变形温度<sup>[2-3]</sup>。

NA-40的熔点在400℃以上,且不溶于PP熔

<sup>\*</sup> 科技部863计划项目(2015AA034003),国家自然科学基金项目(21476085)

联系人:辛忠,教授,博士生导师,主要从事精细有机合成、功能性高分子材料添加剂和聚烯烃添加剂的设计合成及应用研究,特种有机硅材料的设计合成及光电显示领域的应用研究等

收稿日期:2016-04-26

体,相比于可溶于 PP 的山梨醇类成核剂,NA-40 的分散性较差,因此分散性是影响其成核效率的主要因素之一<sup>[4]</sup>,而降低成核剂粒径是提高分散性的重要手段<sup>[5-7]</sup>。黄伟江等<sup>[7]</sup>研究发现,超细化处理后的成核剂结晶度显著增加,同时结晶速率提高,而球晶尺寸大幅下降,成核效果更明显。有多种方式可以降低成核剂的粒径,如机械研磨<sup>[8]</sup>、喷雾干燥<sup>[6]</sup>、气流粉碎<sup>[9]</sup>、反溶剂法<sup>[10]</sup>等,其中反溶剂法是一种简便有效的手段,其过程如下:将目标物质溶于良溶剂(称为溶剂)中制得浓度较高的原溶液,再将此原溶液与过量的目标产物的不良溶剂(称为反溶剂)快速混合,混合过程中产生极大的过饱和度,晶体析出。不良溶剂改变了目标产物分子的微环境,这些分子与不良溶剂在极短时间内接触,完成成核和生长过程,得到的产物粒径很小,此方法甚至可以制备纳米粉体。两种溶剂对目标产物的溶解能力之差是此方法的关键<sup>[11]</sup>。

现在已有较多成核剂粒径对等规 PP (iPP) 结晶性能影响的研究<sup>[5-6,12]</sup>,其中 T. Urushihara 等<sup>[5-6]</sup>制备了不同粒径的 NA-40 成核剂,并通过偏光显微镜(POM)研究了不同粒径成核剂加速 iPP 结晶的机理,发现结晶速率随着粒径的降低而增大。关于成核剂粒径对 iPP 结晶过程影响的动力学和结晶速率方面已有较多研究,而针对粒径变化对宏观力学性能的影响还鲜见报道。笔者通过反溶剂法制备了不同粒径的 NA-40 成核剂,并研究了成核剂粒径对 iPP 力学性能和结晶性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

iPP 粉料:T30S,熔体流动速率为 6.6 g/(10 min),中石化九江分公司;

抗氧剂:1010,168:汽巴精化有限公司;

甲醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠:NA-40,上海晟磐新材料科技有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

激光粒度仪:Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Nova Nano SEM450 型,美国 FEI 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 Advance 型,德国 Brucker 公司;

双螺杆挤出机:SJSH-30 型,南京橡塑机械有

限公司;

注塑机:CJ-80E 型,广东震德塑料机械厂有限公司;

电子万能拉力试验机:CMT4204 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC1400-B 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

偏光显微镜(POM):BX51 型,带有 Linkam THMS600 热台及 DP70 数码相机,日本 Olympus 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Diamond DSC 型,美国 Perkin-Elmer 公司。

### 1.3 不同粒径 NA-40 成核剂的制备

室温条件下,采用输液泵控制流速将水和浓度为 0.1 g/mL 的 NA-40 甲醇溶液以 1 mL/min 的速率在机械搅拌条件下同时注入烧瓶内,通过控制机械搅拌的转速、水和甲醇溶液的流速比以及 NA-40 甲醇溶液的浓度控制析出晶体的粒径。

### 1.4 PP 试样的制备

将 NA-40 (添加量为 iPP 质量的 0.1%)、抗氧剂 1010 和 168 (添加量均为 iPP 质量的 0.05%) 加入到 iPP 中,在高速混合机中混合 5 min,挤出造粒,之后注塑成标准试样,挤出机螺杆温度及螺杆转速见表 1,注塑机注塑条件见表 2。

表 1 PP 挤出造粒条件

| 各段温度 / °C |     |     |     |     |     |     | 喂料螺杆转速 / (r · min <sup>-1</sup> ) | 主机螺杆转速 / (r · min <sup>-1</sup> ) |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 一段        | 二段  | 三段  | 四段  | 五段  | 六段  | 六段  |                                   |                                   |
| 190       | 210 | 210 | 220 | 220 | 205 | 195 | 20                                | 120                               |

表 2 PP 注塑条件

| 注塑温度 / °C |     |     | 注塑压力 / MPa | 注塑时间 / s | 保压时间 / s | 冷却时间 / s |
|-----------|-----|-----|------------|----------|----------|----------|
| 一段        | 二段  | 三段  |            |          |          |          |
| 220       | 225 | 230 | 65         | 8        | 15       | 20       |

### 1.5 性能测试与表征

NA-40 粒径测试:用激光粒度仪测定,分散溶剂为水。

NA-40 形貌观察:用 SEM 对成核剂的形貌进行表征,扫描电压为 10 kV。

NA-40 晶体结构分析:用 XRD 仪分析,扫描范围为 0°~30°,扫描速度为 6°/min。

拉伸强度按 ASTM D638-2010 测试,测试速率为 50 mm/min。

弯曲弹性模量按 ASTM D790-2007 测试,测试速率为 1.2 mm/min。

缺口冲击强度按 ASTM D256-2010 测试。

NA-40 分散情况观察:在 POM 上观察成核剂 NA-40 在 iPP 中的分散情况。利用热台将试样升温至 200℃,待 iPP 完全融化后利用数码相机采集数字图像。

结晶行为测试:使用 DSC 仪研究加入 NA-40 前后试样结晶行为的变化,仪器用纯钢校正,气氛为氮气,试样量为 3~5 mg。将试样以 20℃/min 的升温速率从 40℃升温到 200℃,恒温 5 min,消除热历史,然后分别以 10,20,40,60,80,100℃/min 的降温速率从 200℃降至 40℃并记录该过程的热焓变,得到 DSC 降温曲线,记录该降温条件下的结晶峰值温度( $T_c$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NA-40 粒径的调控

反溶剂法是一种简单有效的制备粉体的方法。在制备过程中可以通过改变搅拌转速、溶剂和反溶剂的比例、目标产物在溶剂中的浓度改变产物分子在溶液中的剪切强度、过饱和度、单位体积内晶粒个数等,以达到控制产物粒径的目的。笔者主要考察搅拌转速、反溶剂与溶剂体积比和溶液浓度对 NA-40 粒径的影响。

#### (1) 搅拌转速。

搅拌转速对 NA-40 粒径的影响如图 1 所示。

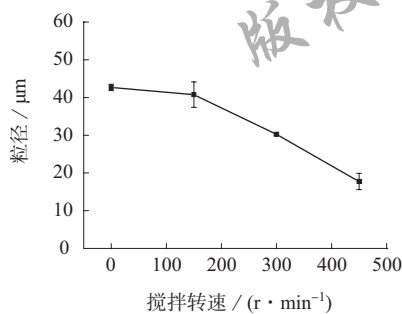


图 1 搅拌转速对 NA-40 粒径的影响

由图 1 可以看出,随着搅拌转速的增加,所得产物的粒径逐渐降低。当转速由 0 增大到 450 r/min 时,粒径由原来的 42.7 μm 降至 17.7 μm。这是由于提高转速增大了产物分子受到的剪切力,有利于形成粒径较小的晶体;另外,高转速有利于溶液的混合,避免局部浓度不均造成粒径分布过宽。

#### (2) 反溶剂与溶剂体积比。

反溶剂与溶剂体积比对 NA-40 粒径的影响如图 2 所示。

由图 2 可看出,随反溶剂(水)与溶剂(甲醇)体积比的增加,产物的粒径逐渐减小。当水与甲醇

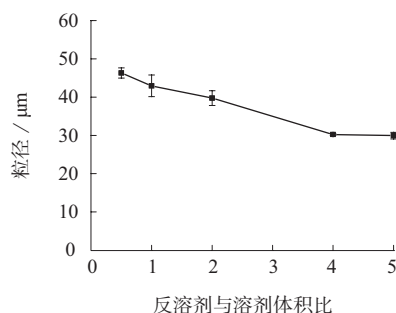


图 2 反溶剂与溶剂体积比对 NA-40 粒径的影响

的体积比从 0.5 增大到 4 时,产物的粒径显著下降,由 46.3 μm 降至 30.2 μm,降低了 16.1 μm;当水与甲醇的体积比继续增大至 5 时,粒径的变化变得不明显,即水与甲醇的体积比由 4 增大到 5 时,粒径仅减小了约 0.3 μm。增大反溶剂与溶剂体积比一方面可以增大过饱和度,大的过饱和度有利于粒径较小的晶粒的形成;另一方面可以降低单位体积内的晶体个数,避免碰撞集聚<sup>[11,13]</sup>。总的来说,增大反溶剂与溶剂体积比有利于生成粒径较小的晶体。但是反溶剂的量增大到一定程度时,比如水与甲醇的体积比大于 4 时,继续增大反溶剂的用量,过饱和度的变化不大,还会造成溶剂的浪费,也不利于产品的后处理。

#### (3) 溶液浓度。

溶液浓度对 NA-40 粒径的影响如图 3 所示。

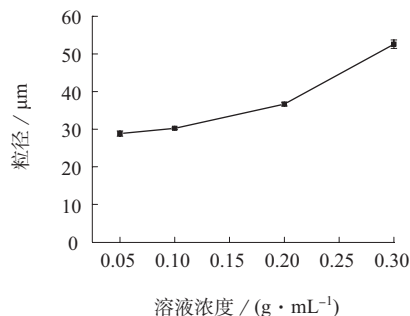


图 3 溶液浓度对 NA-40 粒径的影响

由图 3 可以看出,产物的粒径随着 NA-40 甲醇溶液浓度的增加而增大。增大溶液浓度一方面可以提高过饱和度,减小产物的粒径;但另一方面会使单位体积内晶粒个数增多,增大了晶粒碰撞集聚的几率,使产物的粒径增大<sup>[14]</sup>。当 NA-40 甲醇溶液浓度在 0.05~0.30 g/mL 内变化时,显然后一种影响更明显,产物粒径随着溶液浓度的增加而增大,在浓度为 0.30 g/mL 时,产物的粒径已达到 53 μm。

### 2.2 NA-40 粒径对 iPP 力学性能的影响

在上述通过反溶剂法调控所得的 NA-40 成核

剂中选取4种不同平均粒径的试样,考察NA-40粒径对iPP力学性能的影响,结果见表3。由表3可以看出,添加NA-40后,iPP的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度均有较大程度的提高,但随着成核剂粒径的增加,对iPP力学性能的改善作用变弱。NA-40平均粒径为 $(17.7 \pm 2.2) \mu\text{m}$ 时,iPP/

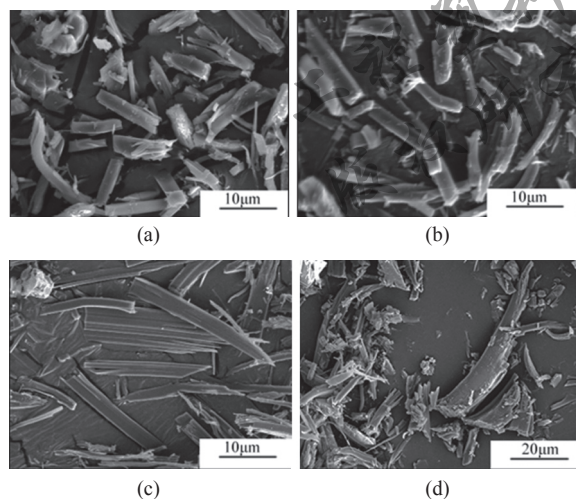
NA-40-1的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度与纯iPP相比,分别提高了44.5%,20.5%和8.3%,相应的缺口冲击强度有所降低;当NA-40平均粒径为 $(52.6 \pm 1.1) \mu\text{m}$ 时,iPP/NA-40-4的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度的增幅分别降至16.8%,2.3%和6.4%。

表3 不同粒径成核剂NA-40对iPP力学性能的影响

| 试样          | 平均粒径/ $\mu\text{m}$ | 弯曲弹性模量/MPa      | 弯曲强度/MPa       | 拉伸强度/MPa       | 缺口冲击强度/ $(\text{J} \cdot \text{m}^{-1})$ |
|-------------|---------------------|-----------------|----------------|----------------|------------------------------------------|
| 纯iPP        |                     | $1436 \pm 21.8$ | $48.2 \pm 0.5$ | $37.4 \pm 0.9$ | $36.2 \pm 1.4$                           |
| iPP/NA-40-1 | $17.7 \pm 2.2$      | $2076 \pm 38.1$ | $58.1 \pm 0.7$ | $40.5 \pm 0.2$ | $34.3 \pm 1.5$                           |
| iPP/NA-40-2 | $30.2 \pm 0.3$      | $1858 \pm 16.9$ | $53.0 \pm 0.7$ | $39.9 \pm 0.6$ | $35.2 \pm 0.4$                           |
| iPP/NA-40-3 | $41.7 \pm 1.9$      | $1791 \pm 8.0$  | $51.0 \pm 0.2$ | $39.7 \pm 0.2$ | $35.2 \pm 0.6$                           |
| iPP/NA-40-4 | $52.6 \pm 1.1$      | $1677 \pm 17.9$ | $49.3 \pm 0.1$ | $39.8 \pm 0.3$ | $35.2 \pm 0.5$                           |

由于成核剂的制备过程是一个晶体析出的物理过程,成核剂本身的化学性质不会发生变化,因此造成加入不同粒径成核剂的iPP力学性能上的差异可能是成核剂物理性质的改变,如成核剂本身的性质(形貌、晶体结构等),以及成核剂在iPP中分散情况的差异<sup>[15]</sup>。

图4为用SEM观察成核剂NA-40颗粒的形貌,图5为XRD的分析结果。



a—NA-40-1 ; b—NA-40-2 ; c—NA-40-3 ; d—NA-40-4

图4 成核剂NA-40的形貌

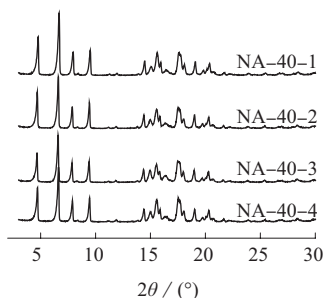
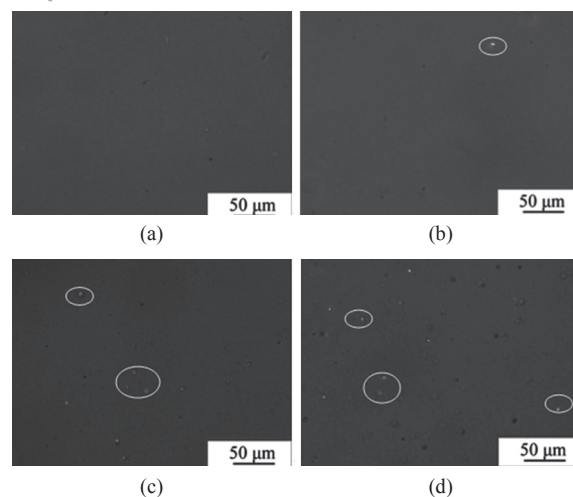


图5 不同粒径成核剂NA-40的XRD分析结果

由图4可以发现,4种NA-40的粒径虽然存在

差异,但其宏观形貌基本相同,均呈棒状。说明在制备过程中条件的改变并没有改变成核剂除粒径外的宏观形貌<sup>[6]</sup>。由图5可以看出,成核剂NA-40本身的晶体结构没有因为结晶析出过程中溶液环境的改变而发生变化。上述分析结果表明,NA-40的宏观形貌、晶体结构不是造成iPP力学性能变化的主要原因。

用POM观察成核剂NA-40在iPP熔体中的分散情况,结果如图6所示。



a—iPP/NA-40-1 ; b—iPP/NA-40-2 ;  
c—iPP/NA-40-3 ; d—iPP/NA-40-4

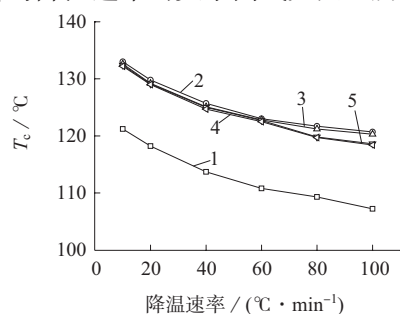
图6 不同粒径成核剂NA-40在iPP熔体中的分散状况

由图6可以看出,NA-40在iPP熔体中的分散性随着其粒径的增大而变差。在图6a中可以看到NA-40-1均匀地分散在iPP熔体中;而在图6b中可以看到NA-40-2没有得到很好的分散;但在图6c和图6d中可以观察到更多的大颗粒成核剂(NA-40-3,NA-40-4),且随着粒径的增大,成核剂不能均匀分散的现象更加明显。在iPP加工过程中的碰撞剪切作用会使成核剂的粒径、形状发生改变,但

粒径较大的成核剂在加工条件下还是无法均匀分散。成核剂的粒径会影响其在 iPP 中的分散性,削弱成核剂的成核作用,降低成核剂的有效成核浓度,不能有效地改善 iPP 的结晶性能,最终会影响到制品的力学性能。

### 2.3 NA-40 粒径对 iPP 结晶过程的影响

$T_c$  可用来判断聚合物结晶速率的快慢,  $T_c$  越高聚合物的结晶速率越快,因此  $T_c$  也是考察成核剂成核效率的重要参数<sup>[16]</sup>。加入不同粒径 NA-40 的 iPP 的  $T_c$  与降温速率的关系曲线如图 7 所示。



1—纯 iPP ; 2—iPP/NA-40-1 ; 3—iPP/NA-40-2 ;  
4—iPP/NA-40-3 ; 5—iPP/NA-40-4

图 7 降温速率对不同 NA-40 粒径的 iPP 的  $T_c$  的影响

由图 7 可以看出,在较低的降温速率下,成核剂 NA-40 粒径对 iPP 的  $T_c$  的影响不明显,提高降温速率后,粒径的影响开始显现。当降温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  时,几种不同粒径的 NA-40 对 iPP 的  $T_c$  几乎没有影响,但其  $T_c$  与纯 iPP 的  $T_c$  相比提高了约  $11^\circ\text{C}$ 。当降温速率达到  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  时, iPP/NA-40-1, iPP/NA-40-2, iPP/NA-40-3, iPP/NA-40-4 的  $T_c$  分别为  $120.7, 120.3, 118.6, 118.4^\circ\text{C}$ , iPP/NA-40-1 的  $T_c$  较 iPP/NA-40-4 的  $T_c$  高约  $2^\circ\text{C}$ 。在实际加工过程中,降温速率通常可以达到每分钟几百摄氏度,此时粒径对 iPP 结晶速率的影响会更大,所以粒径较小的成核剂对 iPP 宏观力学性能的改善作用越强。

### 3 结论

用反溶剂法制备了不同粒径的 NA-40,选取平均粒径  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  的 NA-40 成核剂,考察 NA-40 粒径对 iPP 力学性能和结晶性能的影响,得出如下结论:

(1) 提高转速、增大反溶剂与溶剂体积比、降低溶液浓度都会使 NA-40 粒径减小。

(2) 随着 NA-40 粒径的增加, NA-40 对 iPP 力学性能的改善作用变弱, NA-40 平均粒径为  $(17.7 \pm 2.2) \mu\text{m}$  时, iPP 的弯曲弹性模量、弯曲强度

和拉伸强度与纯 iPP 相比分别提高了  $44.5\%, 20.5\%$  和  $8.3\%$ ; NA-40 平均粒径为  $(52.6 \pm 1.1) \mu\text{m}$  时,弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度的增幅分别降至  $16.8\%, 2.3\%$  和  $6.4\%$ 。

(3) 4 种 NA-40 颗粒的粒径虽然存在差异,但其宏观形貌基本没有发生变化。NA-40 本身的晶体结构没有因为制备过程中溶液环境的改变而发生变化。成核剂的形貌和晶体结构不是造成成核剂性能差异的主要原因。

(4) NA-40 在 iPP 熔体中的分散性随着其粒径的增大而变差。成核剂的粒径影响其在 iPP 中的分散性,削弱成核剂的成核作用,降低成核剂的有效成核浓度,不能有效地改善 iPP 的结晶性能,最终影响 iPP 制品的力学性能。

(5) 在较低的降温速率下, NA-40 粒径对 iPP 的  $T_c$  的影响不明显,提高降温速率对  $T_c$  的影响开始显现。

### 参考文献

- [1] 辛忠. 基于成核剂的聚丙烯结晶过程调控技术与理论[J]. 国外塑料, 2007, 25(10): 65-71, 81.  
Xin Zhong. Controlling technology and theory of polypropylene crystallization process based on nucleating agents[J]. World Plastics, 2007, 25(10): 65-71, 81.
- [2] 张跃飞, 辛忠. 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂对等规聚丙烯性能和微观形态的影响[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2006(6): 699-703.  
Zhang Yuefei, Xin Zhong. Effect of metal salts of substituted aromatic heterocyclic phosphate on the properties and morphology of isotactic polypropylene[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2006(6): 699-703.
- [3] 郭敏, 李晋庆, 苗壮, 等. 2,2-亚甲基-二(4,6-二正丁基苯酚)磷酸钠/凹凸棒土/二氧化硅复合成核剂改性聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2014(8): 1124-1134.  
Guo Min, Li Jinqing, Miao Zhuang, et al. Modification of polypropylene with composite nucleating agents containing 2,2-methylenebis-(4,6-di-t-butylphenylene)phosphate / attapulgit / silica nanoparticles[J]. Acta Polymer Sinica, 2014(8): 1124-1134.
- [4] 曹莉, 李青, 苏志强, 等. 聚丙烯成核剂研究进展[J]. 高分子通报, 2013(4): 146-150.  
Cao Li, Li Qing, Su Zhiqiang, et al. Research progress of nucleating agents for iPP[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(4): 146-150.
- [5] Urushihara T, Okada K, Watanabe K, et al. Acceleration mechanism in critical nucleation of polymers by epitaxy of nucleating agent[J]. Polymer Journal, 2009, 41(3): 228-236.
- [6] Urushihara T, Okada K, Watanabe K, et al. Acceleration mecha-

- nism of nucleation of polymers by nano-sizing of nucleating agent[J]. Polymer Journal, 2007, 39(1):55-64.
- [7] 郭敏. 有机成核剂的复配及其在聚丙烯中超细化分散的研究[D]. 北京:北京理工大学, 2014.
- Guo Min. Study on the Compound of organic nucleating agents and its application in polypropylene[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2014.
- [8] 申盛伟, 汪洋, 朱兵兵, 等. 超细粉体制备技术研究进展[J]. 环境工程, 2014(9):102-105.
- Shen Shengwei, Wang Yang, Zhu Bingbing, et al. Developments of ultrafine powder preparation techniques[J]. Environmental Engineering, 2014(9):102-105.
- [9] 张跃飞. 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的超细化及其对聚丙烯异相成核过程的影响研究[D]. 上海:华东理工大学, 2005.
- Zhang Yuefei. Ultra-fine preparation of substituted aromatic heterocyclic phosphate salts type nucleating agents and its effect on heterogeneous nucleation process of isotactic polypropylene[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2005.
- [10] Kasai H, Nalwa H S, Oikawa H. A novel preparation method of organic microcrystals [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31(8A):65-71.
- [11] Beck C, Dalvi S V, Dave R N. Controlled liquid antisolvent precipitation using a rapid mixing device[J]. Chem Eng Sci, 2010, 65(21):5 669-5 675.
- [12] Zhang Guangping, Xin Zhong, Yu Jianyong, et al. Nucleating efficiency of organic phosphates in polypropylene[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2003, 42(3-4):467-478.
- [13] Zhao Hong, Wang Jiexin, Wang Qian, et al. Controlled liquid antisolvent precipitation of hydrophobic pharmaceutical nanoparticles in a microchannel reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(24):8 229-8 235.
- [14] Kim H N, Sander J R G, Zeiger B W, et al. Spray sonocrystallization[J]. Cryst Growth Des, 2015, 15(4):1 564-1 567.
- [15] 辛忠, 石尧麒.  $\alpha/\beta$  复合成核剂调控聚丙烯结晶过程的研究进展[J]. 化工进展, 2012(1):126-132.
- Xin Zhong, Shi Yaoqi. Research advance in controlled crystallization of isotactic polypropylene based on  $\alpha/\beta$  compounded nucleating agents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012(1):126-132.
- [16] 姜昌泉, 赵世成, 王菲, 等. 新型高效聚丙烯  $\beta$  晶型成核剂[J]. 中国塑料, 2014(6):93-97.
- Jiang Changquan, Zhao Shicheng, Wang Fei, et al. A highly active  $\beta$ -nucleating agents for isotactic polypropylene[J]. China Plastics, 2014(6):93-97.

## 欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

### 邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

### 银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>