

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.022

表面改性剂链长对 PE-HD/CaCO₃ 结晶动力学的影响

程爽,谷一鸣,马梦绮,韩向艳,胡跃鑫

(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁抚顺 113001)

摘要: 采用正戊酸、癸酸、硬脂酸三种不同脂肪酸表面改性剂对纳米 CaCO₃ 进行表面改性,制备高密度聚乙烯 / CaCO₃ (PE-HD/CaCO₃) 复合材料。利用差示扫描量热仪对复合材料进行非等温结晶动力学测试,考察改性剂链长对 PE-HD/CaCO₃ 复合材料非等温结晶动力学的影响。将 Jeziorny 法和 Mo 法相结合分析复合材料的结晶动力学过程。Jeziorny 法结果表明,随着结晶速率的增加,半结晶时间减小,结晶速率常数增加;随着改性剂链长的增加,复合材料的结晶速率常数先增大后减小。Mo 法结果表明,随着相对结晶度的增加,所需的冷却速率 $[F(t)]$ 增大;随着改性剂链长的增加, $F(t)$ 值先减小后增加。Avrami 指数 n 、Mo 指数 a 变化不大,表明成核和增长的方式不变。Jeziorny 法和 Mo 法互相验证,结论相同。总之,与未改性 CaCO₃ 复合材料相比,CaCO₃ 改性后,可使复合材料的结晶速率增加,但随着改性剂链长的增加,复合材料的结晶速率又有一定程度下降。

关键词: 脂肪酸表面改性剂; 改性剂链长; 非等温结晶; 结晶速率

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0133-07

Effect of Chain Length for the Surface Modifiers on Crystallization Kinetics of PE-HD/CaCO₃

Cheng Shuang, Gu Yiming, Ma Mengqi, Han Xiangyan, Hu Yuexin

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract : PE-HD/CaCO₃ composites were prepared by surface modification of Nano-CaCO₃ with three aliphatic acid surface modifiers, including C₄H₉COOH, C₉H₁₉COOH and C₁₇H₃₅COOH. The influence of chain length for the surface modifiers on the non-isothermal crystallization kinetics of PE-HD/CaCO₃ composites was investigated by differential scanning calorimeter. The crystallization kinetics of the composites was analyzed by combining Jeziorny method and Mo method. The results of Jeziorny method shows that the half-crystallization time declines and the crystallization rate constant increases with the increase of crystallization rate. With the increase of modifier's chain length, the crystallization rate constant of the composites increases at first and then decreased. The Mo method shows that cooling rate $[F(t)]$ increases with the increase of relative crystallinity. With the elongation of modifier's chain length, $F(t)$ value firstly decreases and then increases. In summary, the results show that the addition of surface modifiers increases the crystallization rate of the composites compared with the composites without surface modifiers. However, with the increase of the chain length for the surface modifiers, the crystallization rate of the composites decreases to a certain extent.

Keywords : aliphatic acid surface modification ; chain length for the surface modifiers ; non-isothermal crystallization ; crystallization rate

高密度聚乙烯 (PE-HD) 具有优异的化学稳定性、耐油性、电绝缘性等,但也存在有缺口或低温条件下缺口冲击强度低等缺点,限制了其在一些领域的应用和发展^[1]。通过共聚^[4,8-9]、与弹性体^[2-3,7]和

无机刚性粒子^[5-6]共混是改善 PE-HD 性能的常见方法^[10-13],其中 CaCO₃ 粒子是使用最为广泛的无机刚性粒子。由于 CaCO₃ 粒子与 PE-HD 之间极性相差较大,造成其在 PE-HD 中的分散状况较差,进而

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目 (L2020006),2020 年大学生创新创业训练计划项目 (2020101480035)

通信作者: 胡跃鑫,博士,副教授,主要研究方向为聚烯烃结构与性能

收稿日期: 2022-04-19

引用格式: 程爽,谷一鸣,马梦绮,等. 表面改性剂链长对 PE-HD/CaCO₃ 结晶动力学的影响 [J]. 工程塑料应用,2022,50(7):133-139.

Cheng Shuang, Gu Yiming, Ma Mengqi, et al. Effect of chain length for the surface modifiers on crystallization kinetics of PE-HD/CaCO₃[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):133-139.

影响了其增韧和增强效果。通过采用钛酸酯、磷酸酯、硬脂酸钙和脂肪酸作为表面改性剂对 CaCO_3 进行改性,可以增加 CaCO_3 与基体间的相容性,促进分散,其中脂肪酸最为常用^[14-16]。目前,对于 PE-HD/ CaCO_3 体系,大部分结晶动力学的研究集中在无机粒子的含量、分散状况、粒度分布及与基体的界面应力等对结晶过程的影响^[17-19],而很少考察改性剂链长对结晶过程的影响。

笔者选取三种不同烷基链长的脂肪酸:正戊酸($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$)、癸酸($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$)、硬脂酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)对 CaCO_3 表面进行处理,研究 PE-HD/ CaCO_3 复合材料的结晶行为,考察改性剂链长对 PE-HD/ CaCO_3 结晶动力学的影响,以期对工业生产提供一定指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 5050,抚顺石化公司;

纳米 CaCO_3 : NPCC-112, 粒径 40 nm, 芮城华纳纳米材料有限公司;

硬脂酸、癸酸、正戊酸: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇: 沈阳市新化试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

电子天平: JM20002 型, 余姚纪铭称重校验设备有限公司;

接触角仪: DSA100 型, 德国克吕士科学仪器有限公司;

超声波清洗机: DR-MH20 型, 深圳市德瑞超声设备有限公司;

高速万能粉碎机: QE-250 型, 浙江屹立工贸有限公司;

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101A-1E 型, 上海实验仪器厂有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

(1) 纳米 CaCO_3 改性。

将 50 g 纳米 CaCO_3 , 150 mL 去离子水和 50 mL 乙醇放到三口烧瓶中, 80℃ 下搅拌 2 h, 配制纳米 CaCO_3 悬浮液。将 2.5 g 硬脂酸改性剂溶于

乙醇中, 匀速滴加到纳米 CaCO_3 悬浮液中。静止后, 除去上层清液, 放入干燥箱中, 150℃ 下烘 10 h。将烘干的样品倒入粉碎机中粉碎。按此种方法, 分别制备正戊酸改性纳米 CaCO_3 、癸酸改性纳米 CaCO_3 以及硬脂酸改性纳米 CaCO_3 。

(2) 复合材料制备。

将未改性和改性后的纳米 CaCO_3 与 PE-HD 在转矩流变仪中熔融共混, 制备 PE-HD/ CaCO_3 复合材料。纳米 CaCO_3 质量分数为 20%, 混合温度为 190℃, 混合时间为 10 min, 转子转速为 60 r/min。

1.4 性能测试

接触角测试: 取少量经过改性处理的纳米 CaCO_3 粉末压片, 用接触角仪测量接触角;

非等温结晶动力学测试: 采用 DSC 对 PE-HD/ CaCO_3 样品进行非等温结晶动力学测试。首先将样品快速升温到 200℃, 恒温 5 min, 消除热历史。然后分别以 2.5, 5, 10, 20℃/min 的降温速率降低至 20℃, 记录 DSC 曲线。

1.5 非等温结晶动力学原理

已有许多报道研究聚合物的非等温结晶动力学^[20-21], 大部分都是采用 DSC 仪测定, 依据 Avrami 方程, 结合非等温结晶特征加以修订。常见的方法有 Jeziorny 法、Ozawa 法、Mo 法、Gupta 法、Kissinger 法等^[22-23]。笔者采用 Jeziorny 法和 Mo 法相结合, 研究改性剂链长的变化对 PE-HD/ CaCO_3 共混物结晶过程的影响。

(1) Jeziorny 法。

Jeziorny 法是将 Avrami 等温结晶理论扩展到非等温结晶条件, 采用式 (1) 表示。

$$X_t = 1 - \exp(-Z_t \cdot t^n) \quad (1)$$

式中: X_t —— t 时刻的相对结晶度;

Z_t ——结晶速率常数, 与成核速率和结晶速率有关;

n ——Avrami 指数, 表征聚合物的结晶成核和生长机理。

对式 (1) 取对数, 可以得到式 (2)。

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (2)$$

以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 可得一条直线。由直线可求出 n 和 Z_t , 并进一步以式 (3) 对 Z_t 进行修正。

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \phi \quad (3)$$

式中: ϕ ——降温速率。

经计算得到结晶速率常数 Z_c 及半结晶时间 $t_{1/2}$ 。半结晶时间可以通过式 (4) 求得。

$$t_{1/2}=(\ln 2/Z_c)^{1/n} \quad (4)$$

(2)Mo 法。

Mo 法是将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相结合,进一步推导获得。Ozawa 方程如式 (5) 所示:

$$1-X_t=\exp[-P(t)/\varphi^m] \quad (5)$$

式中: $P(T)$ ——温度的函数,主要与成核方式、成核速度、晶核生长速度有关;

m ——Ozawa 指数,与晶体生长方式有关。

将 Avrami 方程和 Ozawa 方程联立,进一步整理,得到式 (6):

$$\ln \varphi = \ln F(t) - a \ln t \quad (6)$$

式中: $F(t)$ ——单位结晶时间内达到某一结晶度所选择的冷却速率;

a ——等于 n/m 。

以 $\ln \varphi$ 对 $\ln t$ 作图同样可得到一条直线,由直线的斜率和截距进一步求取 $F(t)$ 和 a 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO₃ 的接触角分析

经过表面改性处理的纳米 CaCO₃ 的接触角见表 1。由表 1 数据可知,随着改性剂链长的增加,纳米 CaCO₃ 的接触角逐渐增大,说明纳米 CaCO₃ 的疏水性在增强。即改性剂链越长,纳米 CaCO₃ 与基体 PE-HD 的相容性越好,越有利于 CaCO₃ 在基体中的均匀分散。

表 1 经过表面改性处理的纳米 CaCO₃ 的接触角数据

改性剂种类	接触角 / (°)
正戊酸 (C ₄ H ₉ COOH)	69.9
癸酸 (C ₉ H ₁₉ COOH)	76.8
硬脂酸 (C ₁₇ H ₃₅ COOH)	95.1

2.2 样品熔融结晶性能分析

根据样品在不同降温速率下的结晶熔融曲线进行数据处理,获得相关熔融结晶参数,见表 2。由表 2 可知,随着降温速率的增加,样品的结晶温度和熔融温度降低,结晶焓和熔融焓减小,结晶度降低。与未改性 CaCO₃ 的复合材料相比,用不同链长的表面改性剂改性 CaCO₃ 后,复合材料的结晶度稍有提高。对比改性剂链长短的变化发现,正戊酸改性 CaCO₃ 复合材料的结晶度最大,癸酸次之,硬脂酸最小。说明改性剂的链长对复合材料的结晶过程有一定影响。用表面改性剂改性 CaCO₃,可促进 CaCO₃ 在基体中的分散,提高纳米 CaCO₃ 粒子的成核能力,因此结晶度有提高。但随着改性剂链长的增加,改性剂分子链与聚乙烯主链之间相互缠结越多,会在一定程度上限制主链的运动,进一步影响基

表 2 样品的熔融结晶性能

改性剂种类	降温速率 / (°C · min ⁻¹)	结晶温度 / °C	熔融温度 / °C	熔融焓 / (J · g ⁻¹)	结晶度 / %
未加改性剂	2	122.54	134.74	176.2	75.2
	5	121.08	134.13	173.8	74.1
	10	119.45	133.69	170.7	72.9
	20	117.22	133.20	167.6	71.5
正戊酸	2	121.42	134.48	185.6	79.1
	5	119.86	133.89	183.0	78.1
	10	118.32	133.48	179.7	76.6
	20	116.15	133.00	179.3	76.5
癸酸	2	121.15	134.64	182.3	77.8
	5	119.52	134.26	179.6	76.6
	10	117.84	133.89	176.0	75.1
	20	115.36	133.41	172.9	73.8
硬脂酸	2	121.09	133.80	177.7	75.8
	5	119.60	133.41	174.8	74.6
	10	118.15	132.98	171.5	73.1
	20	116.04	133.53	168.6	71.9

体 PE-HD 的结晶。

2.3 非等温结晶动力学分析

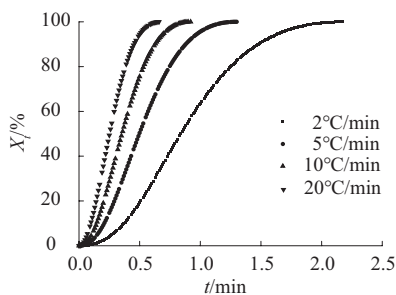
(1) Jeziorny 法分析。

复合材料的 X_t 和 t 的关系如图 1 所示。由图 1 可以看出,相对结晶度 X_t 与时间 t 之间的关系呈现“S”型曲线。样品结晶过程出现先慢,中间快,后又转慢的现象。这是由于结晶初期,受晶核形成速度控制,结晶初始温度较高,形成的晶核不稳定,因此结晶慢。结晶中期主要受晶核形成速度和晶粒生长速度共同影响,随着温度的降低,二者均加快,因此结晶速度迅速增加。结晶后期,主要受晶粒生长速度控制,由于温度进一步降低,晶粒生长速度大大下降,结晶速度又变缓,直到分子链完全被冻结,整个结晶过程结束。随着降温速率增加,结晶完全所需的时间越短。

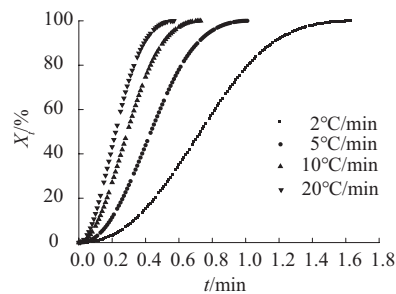
利用式 (2) 对结晶数据进一步处理,并作图,获得 $\ln t$ 与 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 的关系曲线,如图 2 所示。采用直线拟合法,获得 n 和 Z_c ,进一步利用式 (3) 对结晶速率常数 Z_c 进行修正,求得最终的 Z_c 。半结晶时间 $t_{1/2}$ 利用公式 (4) 求出。所得数据见表 3。

由图 2 可知, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 在中前期呈现很好的线性关系,到后期发生偏离。这可能是由于结晶后期,球晶之间相互碰撞,限制了球晶的进一步生长,形成不规则的多面体,或者有二次结晶的缘故。同时也说明 Jeziorny 法可以描述非等温的中前期过程。

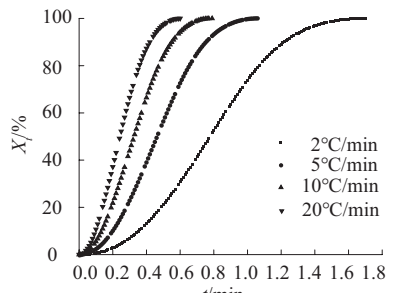
由表 3 数据可知,随着降温速率的增加,半结晶时间 $t_{1/2}$ 减小, Z_c 增大。这是由于高的结晶速率,会使得聚合物由熔融态向结晶转变的过程较快,相应



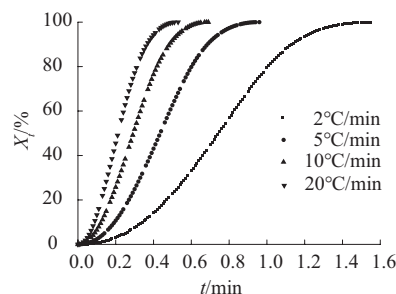
(a)



(b)



(c)

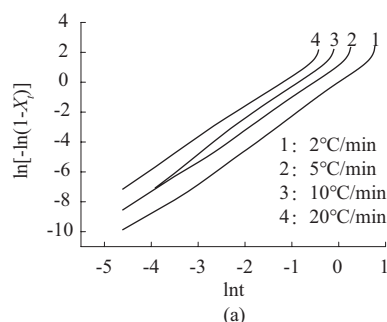


(d)

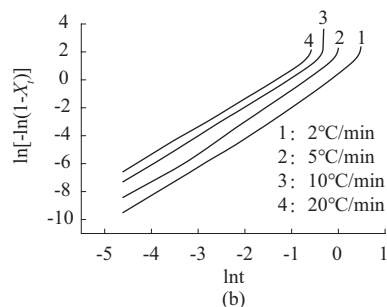
a—未改性 CaCO_3 ; b—正戊酸改性 CaCO_3 ; c—癸酸改性 CaCO_3 ;
d—硬脂酸改性 CaCO_3

图1 PE-HD/ CaCO_3 共混体系 X_t-t 图

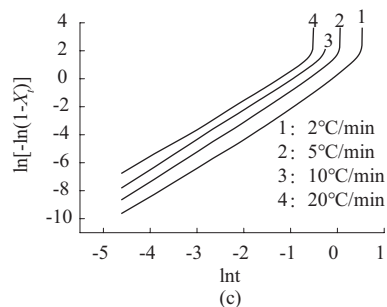
的结晶速率就会增加,导致 Z_c 增加, $t_{1/2}$ 减小。对比改性 CaCO_3 和未改性 CaCO_3 的复合材料样品发现:同一降温速率下,未改性 CaCO_3 的 PE-HD/ CaCO_3 体系的 Z_c 值最小,而随着改性剂链长的增加,结晶速率常数先增加后减小,但始终高于未改性 CaCO_3 体系。这是由于对 CaCO_3 进行表面改性后,增加了其与基体 PE-HD 的相容性,有利于 CaCO_3 在基体中的分散。当 PE-HD 进行冷却结晶时, CaCO_3 与



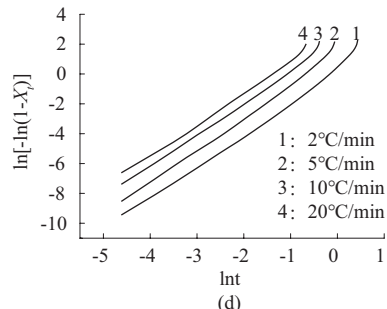
(a)



(b)



(c)



(d)

a—未改性 CaCO_3 ; b—正戊酸改性 CaCO_3 ; c—癸酸改性 CaCO_3 ;
d—硬脂酸改性 CaCO_3

图2 $\ln[-\ln(1-X_t)]-\ln t$ 关系曲线

基体间的界面应力可以诱导其紧邻的基体结晶,使得结晶速率常数增加。随着改性剂链长的增加,改性剂长链与 PE-HD 基体间的缠结作用增强,进一步限制了界面层附近的 PE-HD 分子链的结晶。二者叠加后,使得 Z_c 又有一定程度下降。因此,改性剂链增长, Z_c 减小,半结晶时间 $t_{1/2}$ 增大。采用正戊酸进行改性的共混体系的结晶速率常数最大,说明在四种不同样品中结晶最快。这是由于正戊酸的链长

在三种改性剂中最短的,其与基体 PE-HD 的缠结较弱,对 PE-HD 链的结晶过程限制较弱,在基体进行冷却结晶时,主要体现的是 CaCO₃ 在基体中的均匀分布而诱导基体结晶,因此结晶速率常数偏大,结晶速率偏高,导致结晶度也偏高。这与前面的分析结果是一致的。复合材料的 n 值在 2 附近,变化不明显,说明样品的成核和增长方式不变。

表 3 Jeziorny 法获得的样品非等温结晶动力学参数

改性剂	降温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}/\text{min}$	Z_c	n
未加改性剂	2	0.85	1.01	2.28
	5	0.76	1.27	2.19
	10	0.75	1.29	2.13
	20	0.74	1.31	2.10
正戊酸改性	2	0.77	1.28	2.33
	5	0.75	1.31	2.21
	10	0.72	1.33	2.00
	20	0.71	1.36	1.98
癸酸改性	2	0.79	1.21	2.36
	5	0.77	1.26	2.31
	10	0.74	1.27	2.00
	20	0.73	1.32	2.06
硬脂酸改性	2	0.83	1.03	2.14
	5	0.76	1.27	2.11
	10	0.75	1.28	2.11
	20	0.74	1.30	2.12

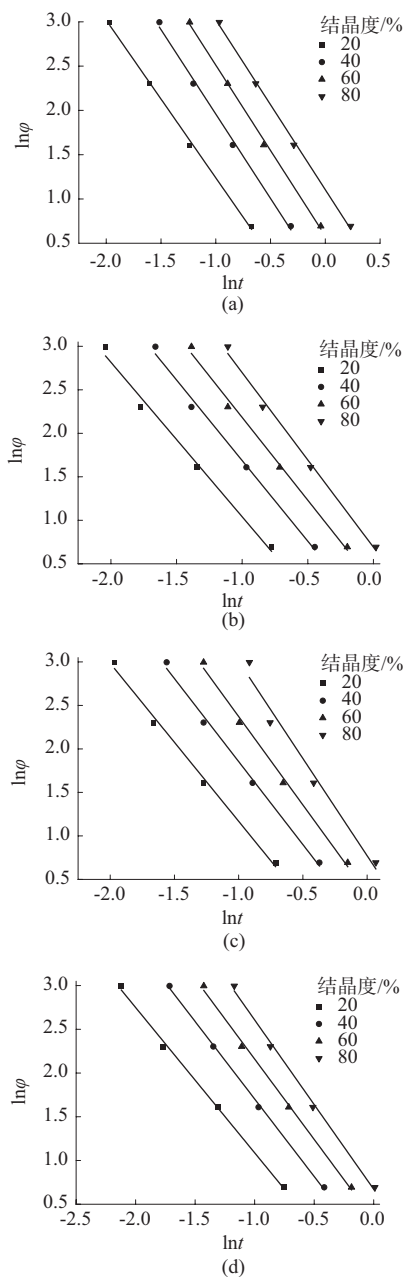
(2) Mo 法分析。

利用式 (6), 以 $\ln\phi$ 对 $\ln t$ 作图, 得到 PE-HD/CaCO₃ 共混体系的 $\ln\phi$ - $\ln t$ 关系如图 3 所示, 进行线性拟合, 获得直线的截距和斜率, 进一步求取 $F(t)$ 和 a , 列于表 4 中。

由图 3 可知, $\ln\phi$ 和 $\ln t$ 间呈现很好的线性关系。说明 Mo 法能够很好的描述样品的非等温结晶过程。

表 4 Mo 法获得的样品非等温结晶动力学参数

改性剂	相对结晶度	$F(t)/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	a
未加改性剂	0.2	0.58	1.78
	0.4	1.05	1.91
	0.6	1.79	1.93
	0.8	3.02	1.92
正戊酸改性	0.2	0.48	1.78
	0.4	0.85	1.85
	0.6	1.32	1.90
	0.8	2.00	2.01
癸酸改性	0.2	0.52	1.82
	0.4	0.95	1.91
	0.6	1.40	2.03
	0.8	2.16	2.23
硬脂酸改性	0.2	0.56	1.66
	0.4	0.93	1.77
	0.6	1.38	1.84
	0.8	1.96	1.93



a—未改性 CaCO₃; b—正戊酸改性 CaCO₃; c—癸酸改性 CaCO₃; d—硬脂酸改性 CaCO₃

图 3 PE-HD/CaCO₃ 共混体系的 $\ln\phi$ - $\ln t$ 图

由表 4 中数据可知, 随着相对结晶度的增加, $F(t)$ 增大, 说明在同一时间内, 为了获得更高的结晶度, 必须选择更高的降温速率才能达到。同时, 对比改性剂改性 CaCO₃ 前后的共混体系发现: 未改性 CaCO₃ 的共混体系的 $F(t)$ 值是最大的。随着改性剂链长的增加, $F(t)$ 值先减小后增加, 但始终小于未加改性剂共混体系。正戊酸改性共混体系的 $F(t)$ 值最小, 说明要达到同一结晶度, 正戊酸改性的共混体系所需的降温速率最小, 结晶更容易。随着改

性剂链长的增加,改性剂分子链与 PE-HD 基体的分子链间缠结越强,会进一步限制 PE-HD 分子链的运动,结晶能力下降,因此 $F(t)$ 又会稍有提高。但由于 CaCO_3 周围的 PE-HD 分子链在界面张力的作用下,也可以诱导其紧邻的基体结晶。因此,总体 $F(t)$ 增大不多。这与前面 Jeziorny 法的分析结论是一致的。 α 值变化不大,说明结晶和成核方式不变。

3 结论

采用不同链长脂肪酸表面改性剂对纳米 CaCO_3 进行表面改性,研究改性剂链长对 PE-HD/ CaCO_3 复合材料的非等温结晶动力学过程,得到如下结论:

(1) Jeziorny 法分析结果表明,相对结晶度与时间呈现先慢中间快后又转慢的“S”型曲线,随着结晶速率的增加, $t_{1/2}$ 减小, Z_c 增加。随着改性剂链长的增加, Z_c 先增大后减小,但始终高于未对 CaCO_3 表面改性的共混体系。即正戊酸改性体系结晶速率常数最大,癸酸次之,硬脂酸最小。

(2) Mo 法分析结果表明,随着相对结晶度的增加, $F(t)$ 增大。随着改性剂链长的增加, $F(t)$ 值先减小后增加,但始终小于未加改性剂共混体系。

(3) Avrami 指数 n , Mo 指数 a 变化不大,表明成核和增长的方式不变。

参考文献

- [1] 程海涛,申献双. HDPE 高密度聚乙烯最新改性研究进展[J]. 塑料工业,2020,48(2):1-8.
Cheng Haitao, Shen Xianshuang. Progress in the recent modification of HDPE high density polyethylene[J]. China Plastics Industry, 2020,48(2):1-8.
- [2] 武卫莉,王毅文. 增韧高密度聚乙烯薄膜的结构与性能[J]. 塑料工业,2019,47(1):107-111.
Wu Weili, Wang Yiwen. Study on structure and properties of toughened high density polyethylene film[J]. China Plastics Industry, 2019,47(1):107-111.
- [3] 苏羽航,林渊智,林爱琴,等. POE 与 HDPE 对 PP 的协同增韧改性[J]. 塑料包装,2021,31(1):42-47.
Su Yuhang, Lin Yuanzhi, Lin Aiqin, et al. Toughening modification of PP by POE/HDPE[J]. Plastics Packaging, 2021,31(1):42-47.
- [4] 周希武,罗超云,刘鹏涛. 碳纳米管改性 HDPE 的性能研究[J]. 广东化工,2021,48(9):73-75.
Zhou Xiwu, Luo Chaoyun, Liu Pengtao. Study on properties of hdpe modified by carbon nanotubes[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021,48(9):73-75.
- [5] 刘玉珍,李宏宇. CaCO_3 -聚乙烯复合材料的开发[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2006,21(4):83-85.
Liu Yuzhen, Li Hongyu. Development of the composite material of calcium carbonate/polyethylene[J]. Journal of Xi'an Shiyou University:Natural Science Edition, 2006,21(4):83-85.
- [6] 李航,刘心韵,付海,等. 三种硅烷偶联剂改性磷石膏在 HDPE 中的应用[J]. 塑料工业,2019,47(6):137-140.
Li Hang, Liu Xinyun, Fu Hai, et al. Application of three silane coupling agents modified phosphogypsum in HDPE[J]. China Plastics Industry, 2019,47(6):137-140.
- [7] 武卫莉,李响,王毅文. 增韧剂和成核剂对 PP/LLDPE/HDPE 共混膜性能的影响[J]. 塑料,2021,50(3):50-53.
Wu Weili, Li Xiang, Wang Yiwen. Effect of toughening agent and nucleating agent on the properties of PP/LLDPE/HDPE blend film[J]. Plastics, 2021,50(3):50-53.
- [8] 石素宇,王利娜,李永青,等. 退火时间及温度对 HDPE 薄膜结构与性能的影响[J]. 塑料科技,2019,47(2):45-48.
Shi Suyu, Wang Lina, Li Yongqing, et al. Effect of annealing temperature and annealing time on structure and properties of HDPE membranes[J]. Plastics Science and Technology, 2019,47(2):45-48.
- [9] 马一越,王耀武,刘昱君,等. 芳纶布增强 HDPE 基木塑复合材料的制备及其拉伸性能研究[J]. 合成纤维工业,2021,44(6):50-52.
Ma Yiyue, Wang Yaowu, Liu Yujun, et al. Preparation and tensile properties of aramid fabric-reinforced HDPE-based wood-plastic composites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2021,44(6):50-52.
- [10] Dai X, Shang Q K, Xiu Y H, et al. Preparation and properties of HDPE/ CaCO_3 /OMMT ternary nanocomposite[J]. Polymer Engineering and Science, 2010,50(5):894-899.
- [11] Ali I, Elleithy R. Toughness of HDPE/ CaCO_3 microcomposites prepared from masterbatch by melt blend method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011,122(5):3303-3310.
- [12] Ahn Y, Ahn J W, Han C. Thermomechanical characteristics of HDPE/ CaCO_3 /LDPE-g-MA composites for melt-mixing conditions[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2017,18(2):127-136.
- [13] 曾桂华. 核壳结构 nano- CaCO_3 /POE 复配体系改性高密度聚乙烯复合材料的制备及其性能研究[D]. 上海:东华大学,2016.
Zeng Guihua. Studies on preparation and properties of HDPE modified by core-shell nano- CaCO_3 /POE[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [14] 崔文广,高岩磊,张雪红,等. 表面改性对 HDPE/Nano- CaCO_3 复合材料性能的影响[J]. 塑料科技,2012,40(9):35-37.
Cui Wenguang, Gao Yanlei, Zhang Xuehong, et al. Effect of surface modification on property of HDPE/nano- CaCO_3 composite[J]. Plastics Science and Technology, 2012,40(9):35-37.
- [15] 吴明坤,李小博,邱峰,等. 新型叶片密炼机对 HDPE/OMMT 纳米复合材料结构与性能的影响[J]. 塑料工业,2017,45(3):114-118.
Wu Mingkun, Li Xiaobo, Qiu Feng, et al. Effects of novel vane mixer on the structure and properties of HDPE/OMMT nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2017,45(3):114-118.

- [16] 于润泽,刘正英,李尉. 纳米粒子分散状况对复合材料非等温结晶动力学行为的影响[J]. 塑料工业,2006,34(9):48-54.
Yu Runze, Liu Zhengying, Li Wei. Effect of nano-meter particle dispersion on non-isothermal crystallization kinetics of PP/nano-meter CaCO₃ Composite[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(9):48-54.
- [17] 戚方伟,罗学刚,林晓艳. 双粒度分布 CaCO₃ 对聚丙烯 /CaCO₃ 非等温结晶动力学的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2014, 30(8):96-102.
Qi Fangwei, Luo Xuegang, Lin Xiaoyan. Effect of bimodal particle size distributions on non-isothermal crystallization kinetics of calcium carbonate filled polypropylene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(8):96-102.
- [18] Tan V, Abdallah W, Kamal MR. The effect of cellulose nanocrystals (cnc) on isothermal crystallization kinetics of LLDPE and HDPE[J]. International Polymer Processing, 2018, 33 (3):371-380.
- [19] 白玉峰,何小芳,康冬,等. PE-HD/PE-UHMW 共混物的非等温结晶动力学研究[J]. 中国塑料,2018,32(1):21-26.
Bai Yufeng, He Xiaofang, Kang Dong, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PE-HD/PE-UHMW blends[J]. China Plastics, 2018, 32(1):21-26.
- [20] 沈剑辉,林海波,向艳慧. 纳米 CaCO₃ 对 FEP 非等温结晶动力学的影响[J]. 中国塑料,2015,29(3):38-44.
Shen Jianhui, Lin Haibo, Xiang Yanhui. Influence of nano-CaCO₃ on nonisothermal crystallization kinetics of FEP[J]. China Plastics, 2015, 29(3):38-44.
- [21] 郎学彬,姜姐,韩向艳,等. 双峰相对含量对聚乙烯薄膜树脂非等温结晶动力学的影响[J]. 塑料工业,2019,47(9):90-94.
Lang Xuebin, Jiang Niu, Han Xiangyan, et al. Effect of bimodal relative content on the non-isothermal crystallization kinetics of bimodal polyethylene film resin[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(9):90-94.
- [22] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142-1 144.
- [23] Liu T, Mo Z, Wang S, et al. Non-isothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone):PEDEKmk[J]. J. Appl Polym Sci, 1998, 67(5):815-821.
-
- (上接第 132 页)
- using in PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):55-59.
- [8] Li Yantao, Li Bin, Dai Jinfeng, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1):9-16.
- [9] 韩虹,董信,王彦林. 阻燃成炭剂笼状 1-氧基磷杂-4--三甲基硅氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷酯的合成与应用[J]. 化学世界,2016,57(9):568-572.
Han Hong, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent caged 1-oxyphospha-4-trimethylsiloxy-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octane esters[J]. Chemical World, 2016, 57(9):568-572.
- [10] 娄帅,花宇,王彦林. 有色阻燃剂八溴四丙氧基对苯醌的合成与应用[J]. 塑料,2019,48(6):123-126.
Lou Shuai, Hua Yu, Wang Yanlin. Synthesis and Application of a Colored Flame Retardant Octabromo Tetrapropoxy p-Quinone [J]. Plastics, 2019, 48(6):123-126.
- [11] Grause G, Karakita D, Kameda T, et al. Effect of heating rate on the pyrolysis of highimpact polystyrene containing brominated flame retardants:fate of brominated flame retardants[J]. Mater Cycles Waste Manag, 2012, (8):259-265.
- [12] Heart S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment[J]. Environmentalist, 2008, (28):348-357.
- [13] 杨海军,王彦林. 硅氮磷协同阻燃剂的合成及其阻燃性能[J]. 石油化工,2015,44(10):1 229-1 233.
Yang Haijun, Wang Yanlin. Synthesis and flame retardance of a silicon, nitrogen, phosphorus synergistic flame retardant[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(10):1 229-1 233.
- [14] 王红霞,何文娣,曹东东,等. 新型硅-氮协同阻燃剂的合成与应用研究[J]. 化工新型材料,2020,48(11):272-275.
Wang Hongxia, He Wendi, Cao Dongdong, et al. Synthesis and application of the novel Si-N synergistic flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11):272-275.
- [15] 马肃,蒋子程,戴毅,等. 有机硅双环笼状膦酸酯阻燃剂合成与应用[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):132-138.
Ma Su, Jiang Zicheng, Dai Yi, et al. Synthesis and application of organosilicon bicyclic caged-phosphonate flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):132-138.
- [16] 娄帅,王世杰,陈舒波,等. 反应型阻燃剂环状有机磷硅酸酯的合成与应用[J]. 塑料,2021,50(1):84-87.
Lou Shuai, Wang Shijie, Chen Shubo, et al. Synthesis and application of reactive flame retardant monocyclic organophosphorus silicate estero[J]. Plastics, 2021, 50(1):84-87.