

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.020

低密度聚乙烯/石墨烯纳米复合材料非等温结晶动力学

王佳乐¹, 陈晓勇¹, 郝澳龙¹, 刘学慧²

(1. 中北大学化学工程与技术学院, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用差示扫描量热仪研究了不同石墨烯 (GP) 含量的低密度聚乙烯 (PE-LD) 纳米复合材料在不同降温速率下的非等温结晶行为。结果表明, 不同含量 GP 填料的加入均导致 PE-LD 结晶温度提高, 表明 GP 填料对 PE-LD 基体起到异相成核作用; 莫志深法能很好地描述纳米复合材料的动态结晶行为。动力学数据显示, 当 GP 质量分数为 0.5% 和 2% 时, PE-LD 复合材料的整体结晶速率、活化能、成核常数和生长晶面的表面自由能均比纯 PE-LD 低, 而含量为 5% 时其值均比纯 PE-LD 高, 因此适量的 GP 有利于 PE-LD 的结晶。由成核常数、表面自由能值可看出低含量 GP 促进 PE-LD 晶粒的二次成核、生长, 而高含量 GP 则抑制晶粒二次成核、生长。

关键词: 石墨烯; 低密度聚乙烯; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0102-05

Non-isothermal Crystallization Kinetics of Low Density Polyethylene / Graphene Nanocomposites

Wang Jiale¹, Chen Xiaoyong¹, Gao Aolong¹, Liu Xuehui²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter was used to study the non-isothermal crystallization behavior of low-density polyethylene (PE-LD) with different content of graphene (GP) at different cooling rates. The results show that the addition of GP fillers with different contents all lead to an increase in the crystallization temperature of PE-LD, indicating that GP fillers play a heterogeneous nucleation role on the PE-LD matrix. Mo Zhishen's method well describes the dynamic crystallization behavior of nanocomposites. The kinetic data shows that when the GP mass content is 0.5%, 2%, the overall crystallization rate, activation energy, nucleation constant of PE-LD composites and surface free energy of growing crystal plane are lower than those of pure PE-LD, and the values are higher than those of pure PE-LD when content of GP is 5%. It shows that the proper amount of GP accelerates the crystallization of PE-LD. From the nucleation constant and surface free energy of growing crystal plane values, it can be concluded that the low content of GP promotes the secondary growth of PE-LD grains, while the high content leads to the secondary growth of crystal grains in a state of inhibition.

Keywords: graphene; low density polyethylene; non-isothermal crystallization kinetics

二维纳米材料独特的拓扑和功能特性能显著改善高分子材料的结晶、加工、力学、稳定等理化及使役性能^[1-2]。高分子材料/二维纳米材料是当前高分子材料研究领域的热点之一^[3], 聚乙烯 (PE)/石墨烯 (GP) 纳米复合材料的制备与研究即为其中典型代表。当前 PE/GP 纳米复合材料的研究多集中在增强、耐热和阻燃等性能方面的开发及应用方

面^[4], 对其结晶规律研究相对较少, 因此, 系统研究其成核、晶体生长规律, 对 PE/GP 纳米复合材料的加工、工艺设计和应用具有重要的实际价值。

在结晶行为研究中, 非等温结晶动力学研究因更接近于实际加工成型过程而受到了更多的关注。F. Shehzad 等^[5]报道了 PE/GP 原位聚合纳米复合材料的非等温动力结晶规律, 发现 GP 能有效降低

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51505435), 山西省自然科学基金项目 (201901D111140)

通信作者: 陈晓勇, 主要研究方向为低维材料与柔性传感 E-mail: chenxiaoyong@nuc.edu.cn

收稿日期: 2020-10-19

引用格式: 王佳乐, 陈晓勇, 郝澳龙, 等. 低密度聚乙烯/石墨烯纳米复合材料非等温结晶动力学 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 102-106, 113.

Wang Jiale, Chen Xiaoyong, Gao Aolong, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of low density polyethylene / graphene nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 102-106, 113.

PE 结晶的活化能;而 A. Z. A. Abuibaid 等^[6-7]制备了高密度聚乙烯 (PE-HD)/热还原 GP 纳米复合材料,发现热还原 GP 对 PE-HD 的非等温结晶成核和晶体生长均有影响。现有对 PE/GP 纳米复合材料结晶动力学研究多集中在 PE-HD/GP 体系,鲜见研究低密度聚乙烯 (PE-LD)/GP 纳米复合材料的非等温结晶机制。

为此笔者制备 PE-LD/GP 纳米复合材料并系统研究其成核、晶体生长规律,拟为 PE-LD/GP 纳米复合材料的加工、工艺设计和应用提供结晶机制的数据支撑及指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-LD: 2426H, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

少层 GP: 微纳米级, 江苏常州第六元素材料科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TNS-20B 型, 南京宁平挤出装备有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9030A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC1 型, Mettler Toledo 公司。

1.3 PE-LD/GP 纳米复合材料的制备

将不同比例的 GP 粉末与一定质量的 PE-LD 混合均匀后, 经双螺杆挤出机在 165℃ 下挤出造粒, 在电热鼓风干燥箱 60℃ 干燥后备用。其中 GP 质量分数 0%, 0.5%, 2%, 5% 的试样分别命名为 PE-LD, PE-LD/0.5GP, PE-LD/2GP, PE-LD/5GP。

1.4 测试表征

通过 DSC 仪对样品进行非等温结晶测试。在 N₂ 气氛下, 从室温快速升温到 170℃, 恒温 8 min 以消除热历史。然后分别以 5, 10, 15, 20℃/min 的降温速率对样品进行降温, 温度从 170℃ 降至 25℃, 记录相应 DSC 曲线。

2 结果和讨论

2.1 PE-LD 和 PE-LD/GP 复合材料的非等温结晶行为

用 DSC 仪表征不同含量的 GP 纳米复合材料, 发现所有样品在不同降温速率下都只有一个放热峰, 图 1 为 PE-LD/2GP 在不同降温速率下的 DSC 曲线。只有一个放热峰, 意味着冷却速率和 GP 的

加入并没有改变 PE-LD 的结晶性质。同时随着降温速率的增大, 结晶放热峰逐渐变宽并向低温移动。表 1 为 PE-LD/GP 不同降温速率下的非等温结晶参数, 其中 φ 为降温速率, T_0 为起始结晶温度, T_p 为结晶峰温度, T_e 为结晶结束温度, $t_{1/2}$ 为半结晶时间。随降温速率增加, 起始结晶温度、结晶峰温、结晶结束温度均减小。这是由于降温速率较大时, 高速降温的瞬时结晶增加了结晶的不完善程度和非均匀性, 促使结晶温度范围变大、结晶峰宽增大; 当降温速率较小时, PE-LD 链可获得比较长的时间排列进入晶胞形成晶核, 并有充足的时间从熔体中扩散进入晶粒界面规则排列而使晶粒生长, 因而结晶不完善程度低, 从而结晶峰变窄。显然, 这类似 PE-HD/GP 纳米复合材料的行^[5]。

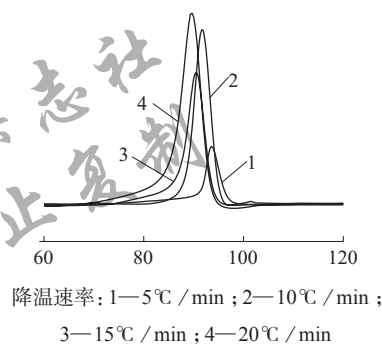


图 1 PE-LD/2GP 在不同降温速率下的 DSC 曲线

表 1 PE-LD/GP 在不同降温速率下的非等温结晶参数

试样	$\varphi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_e / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$
PE-LD	5	93.20	90.58	88.04	1.26
	10	92.49	88.66	81.24	0.74
	15	90.72	87.34	80.43	0.49
	20	90.79	85.92	75.44	0.44
PE-LD/ 0.5GP	5	96.54	93.92	91.76	0.74
	10	95.02	91.68	85.39	0.52
	15	94.23	91.23	85.93	0.37
	20	93.41	90.15	85.15	0.29
PE-LD/ 2GP	5	96.71	93.78	91.57	0.69
	10	95.37	92.20	88.22	0.49
	15	94.10	90.94	87.02	0.32
	20	93.76	90.35	85.35	0.31
PE-LD/ 5GP	5	97.32	93.95	91.00	1.25
	10	95.71	92.18	86.99	0.91
	15	94.50	90.53	84.26	0.75
	20	94.12	89.77	80.51	0.64

PE-LD/GP 复合材料与 PE-LD 相比, 在相同的降温速率下, 结晶峰温度略高于 PE-LD, 表明 GP 填料对 PE-LD 基体起到异相成核作用。从表 1 可以看出, 在同一降温速率下, PE-LD/GP 复合材料的结晶峰温度随着 GP 含量的增加呈现出先升高后降低趋势, 但是所有复合材料的结晶峰温度均高于

纯 PE-LD。在 GP 含量较高时,结晶峰温度下降可能是高含量 GP 形成网络结构,进一步放大聚合物与 GP 之间相互作用和挤占聚合物熔体的自由体积,GP 含量增加则相互作用越明显,影响了分子链的扩散过程,阻碍了 PE-LD 的结晶过程^[8]。同样的现象也在 PE-HD/GP 中出现^[5]。

2.2 PE-LD 和 PE-LD/GP 复合材料的非等温结晶动力学

某一时刻 t 对应的相对结晶度 X_t 可以用式 (1) 计算。

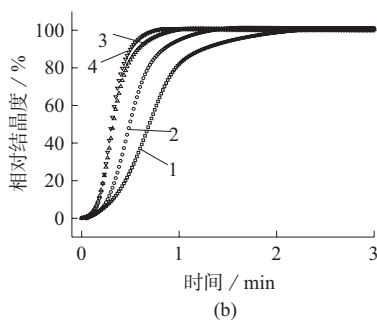
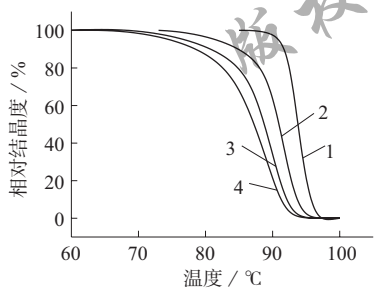
$$X_t = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT}{\int_{T_c}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: T_0 是初始结晶温度; T 和 T_∞ 分别是在时间 t 和最终的结晶温度; ΔH 是在无穷小温度区间 dT 释放的结晶焓。

利用式 (2) 将结晶温度转化成结晶时间。

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (2)$$

基于式 (1) 和 (2), 获得相对结晶度随温度和时间变化曲线, 如图 2 所示。图 2 显示曲线为 S 和反 S 形, 当冷却速率不同时, 形状差别很大, 显示 PE-LD 及其复合材料的结晶成核和生长过程均对



降温速率: 1—5 °C/min; 2—10 °C/min;
3—15 °C/min; 4—20 °C/min

a—相对结晶度—温度曲线; b—相对结晶度—时间曲线
图2 PE-LD/GP 的相对结晶度随温度和时间变化曲线

冷却速率有强烈依赖性。缓慢的冷却速率会导致较小的过冷度, 从而允许更多时间结晶^[9], 因而相对结晶度曲线相对平缓。但 GP 含量对曲线形状影响不明显, 表明 GP 的加入并没有截然改变 PE-LD 的结晶本质。

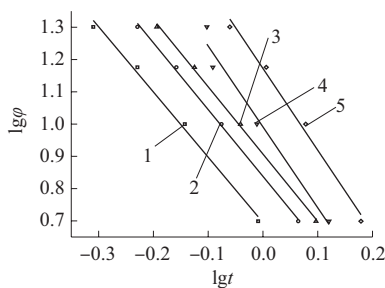
计算了 PE-LD 及其复合材料的半结晶时间 (见表 1), 发现在相同冷却速率下, 少量 GP 有利于加速 PE-LD 结晶, 但 GP 含量增大时, 将抑制 PE-LD 的结晶速率。其中, PE-LD/2GP 体系时间最短, 结晶速率最快, 这些现象与文献 [5] 的报道一致。GP 含量增加降低结晶速率的原因可能是大比例的 GP 显著地增强了与分子链的相互作用, 增加了体系的黏度, 进而显著抑制了分子链的运动和分子的重排入晶格, 从而延缓了结晶总速率。冷却速率也显著制约半结晶时间, 从图 2 和表 1 都可以看出, 在同一样品中降温速率越快, PE-LD 完成结晶所用的时间越短。

使用莫志深法对材料的非等温结晶动力学进行了研究, 方程如下:

$$\lg \varphi = \lg F(T) - b \lg t \quad (3)$$

式中: 参数 $F(T) = [K(T)/k]^{1/m}$, b 是 Avrami 和 Ozawa 指数之间的比值。

在给定的结晶度下, 对于所有样品的非等温结晶, $\lg \varphi - \lg t$ 的关系如图 3 所示。图 3 显示了良好的线性关系, b 和 $F(T)$ 的值可以分别由这些直线的斜率和截距得到, 结果见表 2。结果表明, $F(T)$ 值随结晶度的增加而系统地增大, 同时在相同的相对结晶度下, PE-LD 的 $F(T)$ 值较其复合体系高, 表明 GP 的加入改善了 PE-LD 分子链排入晶格的过程, 使得结晶速率增大, 从而结晶相对容易, 文献 [5] 报道 GP 会改善 PE-HD 成核但会降低总体结晶速率, 证实了 GP 对 PE-LD 结晶行为的作用与在 PE-HD 中不一样。



相对结晶度: 1—20%; 2—40%; 3—60%; 4—60%; 5—80%

图3 PE-LD/GP 的非等温莫志深拟合曲线

表2 莫志深参数

试样	参数	$X_t/\%$				
		20	40	50	60	80
PE-LD	b	1.18	1.23	1.26	1.30	1.36
	b 方差 / %			0.35		
	$F(T)$	4.79	6.03	6.61	7.24	8.91
PE-LD/ 0.5GP	b	1.15	1.20	1.21	1.24	1.32
	b 方差 / %			0.38		
	$F(T)$	2.13	2.83	3.52	4.01	5.81
PE-LD/ 2GP	b	1.65	1.54	1.53	1.55	1.55
	b 方差 / %			0.19		
	$F(T)$	1.46	2.55	2.99	3.48	4.97
PE-LD/ 5GP	b	2.02	2.07	2.09	2.51	2.53
	b 方差 / %			5		
	$F(T)$	4.96	6.89	8.07	9.98	14.86

对于给定的组成和不同的 X_t 值, b 值几乎不变, 平均方差在不到 1% (PE-LD / 5GP 例外), 表明该方法成功地描述了 PE-LD 及其纳米复合材料的非等温结晶过程。 b 值随组成不同而有改变, 可能因为填充剂含量不同引起的结晶成核数量、成核机制和增长过程有变化, 进而在 b 值上有反映, 这在文献 [5] 中也有发生。 b 值在 PE-LD 及其复合材料的非等温结晶过程中伴随着初级结晶的二次结晶显著增加。

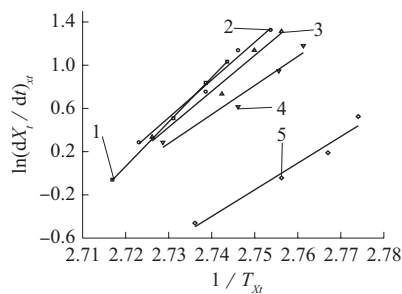
2.3 活化能

采用 Friedman 微分等转换法对表观活化能进行计算, 如方程 (4)。

$$\ln\left(\frac{dX_t}{dt}\right)_{X_t} = C - \frac{\Delta E_{X_t}}{RT_{X_t}} \quad (4)$$

式中: dX_t/dt 是相对结晶度随时间的变化, R 是通用气体常数, ΔE_{X_t} 是给定 X_t 对应的表观活化能。

在不同的冷却速率下, dX_t/dt 在特定 X_t 处的值与相应的结晶温度 T_{X_t} 相关, 显然通过绘制 $\ln(dX_t/dt)$ 与 $1/T_{X_t}$ 曲线, 如图 4 所示, 可以得到一条直线, 斜率即为 $-\Delta E_{X_t}/R$, 进而求得不同相对结晶度下的 ΔE_{X_t} , 结果见表 3。



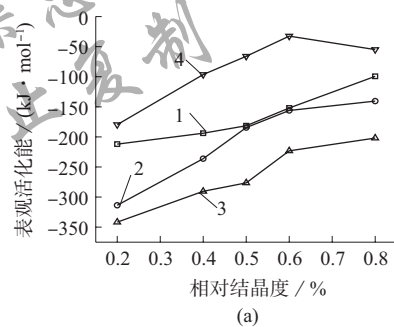
相对结晶度: 1—20%; 2—40%; 3—60%; 4—60%; 5—80%

图4 PE-LD/GP 的 Friedman 法拟合

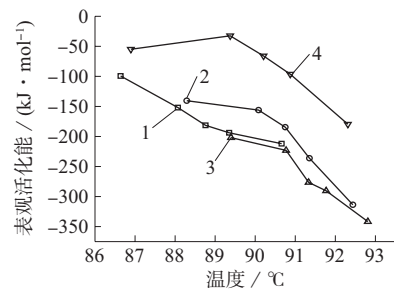
表3 Friedman 法计算的活化能

试样	$X_t/\%$				kJ/mol
	20	40	50	60	
PE-LD	-212	-193.9	-181.4	-151.9	-99.3
PE-LD / 0.5GP	-313.7	-236.2	-184.5	-156.1	-140.5
PE-LD / 2GP	-341.7	-290.4	-276.4	-223.2	-201.9
PE-LD / 5GP	-179.7	-96.4	-66.0	-32.5	-54.9

PE-LD 的表观活化能与相对结晶度的关系如图 5a 所示。结果表明, 所有样品的表观活化能都呈负值, 随着相对结晶度的增大而增大, 但对 PE-LD / 5GP 例外, 其在相对结晶度大于 60% 时有所下降。除 PE-LD / 5GP 外, PE-LD / 0.5GP 和 PE-LD / 2GP 的表观活化能均小于 PE-LD, 这表明 PE-LD / 0.5GP 和 PE-LD / 2GP 中 GP 作为成核剂, 使结晶的初始阶段更容易, 从而使表观活化能降低, 这类似 F. Shehzad 等 [5] 的报道。但是 GP 含量进一步增加, 其对分子链运输的阻碍作用占上风, 从而使活化能增加 [10]。



(a)



(b)

1—PE-LD; 2—PE-LD / 0.5GP; 3—PE-LD / 2GP; 4—PE-LD / 5GP

a—表观活化能—相对结晶度曲线; b—表观活化能—温度曲线

图5 PE-LD 及其复合材料表观活化能与相对结晶度和温度的关系

非等温结晶动力学分析能很好地证实 GP 对初级成核的影响, 但很少能分析其二级成核行为。为此使用式 (5) 将表观活化能与晶体生长速率、温度和成核速率等联系起来。

$$\Delta E_{X_t} = -R \frac{d \ln G}{dT^{-1}} - U^* \left[\frac{T^2}{(T - T_\infty)^2} \right] + k_s R \left[\frac{(T_m^0)^2 - T^2 - T_m^0 T}{(T_m^0 - T)^2 T} \right] \quad (5)$$

式中: G 是生长速率常数, U^* 表示片晶在固液界面扩散的活化能, k_g 是成核常数, R 是气体常数, $T_\infty = T_g - 30$ 是假设所有熔体停止流动时的温度, T_m^0 是平衡熔融温度。

在该研究中取 $T_g = 207\text{ K}$ 和 $T_m^0 = 380.5\text{ K}^{[11]}$ 。用 Friedman 微分等转换法的实验数据,通过对式 (5) 的拟合可以计算 Lauritzen-Hoffman 参数和获得表观活化能与平均温度的变化,如图 5b 所示。图 5b 显示所有样品的表观活化能都随着温度的降低而增加,表明结晶速率随温度的降低而增加。

由图 5b 和式 (5), 获得样品的成核常数 k_g , 对于纯 PE-LD, PE-LD/0.5GP, PE-LD/2GP 和 PE-LD/5GP, 其 k_g 分别为 0.46×10^4 , 0.33×10^4 , 0.44×10^4 , $0.64 \times 10^4\text{ K}^2$ 。显然 PE-LD/0.5GP 和 PE-LD/2GP 体系的 k_g 值低, 表明 PE-LD/0.5GP 和 PE-LD/2GP 复合材料形成临界尺寸的 PE-LD 晶核比纯 PE-LD 需要更少的能量, GP 可以作为成核剂加速 PE-LD 结晶过程。但 5% GP 的加入, 导致 k_g 值高, 说明此时过量的 GP 主要作为结晶过程的障碍, 延缓了结晶。这与前面动力学分析和表观活化能分析一致。

得到的 k_g 值可用于确定生长晶面的表面自由能 (δ_e)。对于二次或非均质成核, δ_e 按式 (6) 计算。

$$k_g = \frac{rb_0\delta\delta_eT_m^0}{k\Delta H_m} \quad (6)$$

式中: δ 和 δ_e 为晶粒的侧面和生长晶面的表面自由能, $\delta = 0.093\text{ J/m}^2$ ^[12]; ΔH_m 为理论熔化焓为 293 J/g ; T_m^0 为平衡熔化温度; b_0 为单层厚度, 其值为 0.415 nm ; k 是 Boltzmann 常数; r 值取决于结晶状态, 当结晶发生在晶态 I 或 III 时, r 值取 4, 而晶态 II 中 r 值则为 $2^{[13]}$, 根据文献, PE 在研究温度下的结晶属于 II ^[14], 所以取 2。

纯 PE-LD, PE-LD/0.5GP, PE-LD/2GP 和 PE-LD/5GP 生长晶面的表面能 δ_e 值分别为 6.3×10^{-10} , 4.5×10^{-10} , 6.1×10^{-10} , 8.8×10^{-10} 。 δ_e 值低, 分子链段折叠到核表面所需的能量就少。复合体系中 PE-LD/0.5GP 和 PE-LD/2GP 比纯 PE-LD 的 δ_e 值低, PE-LD/5GP 比 PE-LD 的 δ_e 值高, 说明了 PE-LD/0.5GP 和 PE-LD/2GP 段折叠到核表面所需的能量少, PE-LD/5GP 所需要的能量多。这一结果证实了适量 GP 促进 PE-LD 二次结晶过程。

3 结论

(1) 同一降温速率下, PE-LD/GP 复合材料的

结晶峰温度随着 GP 含量的增加呈现出先升高后降低趋势, 但是所有复合材料的结晶峰温度均高于纯 PE-LD, 表明 GP 填料对 PE-LD 基体起到异相成核作用。半结晶时间数据证明适量 GP (0.5%, 2%) 的加入增加了结晶速率, 但是再继续加入 GP 将延缓结晶总速率。

(2) 莫志深法很好地描述了 PE-LD 及其石墨烯纳米复合材料的非等温结晶过程, 得到的结晶速率趋势同半结晶时间结果较为吻合。用 Friedman 微分等转换方法对表观活化能进行了评估, 发现 PE-LD/5GP 的表观活化能大于 PE-LD, PE-LD/0.5GP 和 PE-LD/2GP 的表观活化能小于 PE-LD。

(3) 采用 Vyazovkin 提出的理论模型拟合了 PE-LD 及其复合材料的实验数据, 获得了成核常数值, 并计算了晶体生长面的表面自由能, 证明了适量 GP 加速了 PE-LD 结晶, 与实验观察一致。

参考文献

- [1] Tiwari A, Syväjärvi M. Advanced 2D Materials[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [2] Huo C, Yan Z, Song X, et al. 2D materials via liquid exfoliation: A review on fabrication and applications[J]. Science Bulletin, 2015, 60(23): 1994-2008.
- [3] Chen X, Zhao Y, Li L, et al. Mxene / polymer nanocomposites: Preparation, properties, and applications[J]. Polymer Reviews, 2020(2): 1-36.
- [4] Aliofkhazraei M, Ali N, Milne W I, et al. Graphene science handbook: Size-dependent properties[M]. New York: CRC Press, 2016.
- [5] Shehzad F, Thomas S P, Al-Harathi M A. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene / graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization[J]. Thermochim Acta, 2014, 589: 226-234.
- [6] Abuibaid A Z A, Iqbal M Z. Thermally reduced graphene / polyethylene nanocomposites: effects of graphene on isothermal and nonisothermal crystallization of polyethylene[J]. Heliyon, 2020, 6(3). doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03589.
- [7] Abuibaid A Z A. Thermal characterization of graphene / polyethylene nanocomposites[D]. Dhahi: United Arab Emirates University, 2019.
- [8] Chen X, Wang L, Liu Y, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of high-density polyethylene / barium sulfate nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(12): 2342-2349.

(下转第 113 页)

- 二酯分子链的松弛运动及其构象转变[J]. 分析测试技术与仪器, 2013, 19(1):54–59.
- Zeng Chunlian, Hu Chenglong, Zeng Zunxiang, et al. Dynamic relaxation and conformation of PET molecular chain from amorphous state observed by FTIR[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2013, 19(1):54–59.
- [18] Zou Q, Zhang H. Study of the influence factors of formaldehyde emissions from block board and fuzzy evaluation[J]. Environmental Engineering, 2016, 34:597–601.
- [19] Watanabe M, Nakata C, Wu W, et al. Characterization of semi-volatile organic compounds emitted during heating of nitrogen-containing plastics at low temperature[J]. Chemosphere, 2007, 68(11):2 063–2 072.
- [20] Lin C C, Yu K P, Zhao P, et al. Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests[J]. Building and Environment, 2009, 44(3):525–533.
- [21] Vilaplana F, Martinez-Sanz M, Ribes-Greus A, et al. Emission pattern of semi-volatile organic compounds from recycled styrenic polymers using headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010(3):359–367.
- [22] Robert B, Steven M T, Roger A A, et al. The origins of volatile oxidation products in the thermal degradation of polypropylene, identified by selective isotopic labeling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:2 076–2 094.
- [23] 常雪松, 刘光烨, 王海燕, 等. 冰箱用高分子材料 VOC 表征分析及除味研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(11):89–94.
- Chang Xuesong, Liu Guangye, Wang Haiyan, et al. Characterization analysis and deodorization study of VOC for high polymer material in refrigerator[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11):89–94.
- [24] 刘小林. 低气味、低 VOC 聚丙烯 / 滑石粉共混物的研究[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(5):29–34.
- Liu Xiaolin. Study on polypropylene / talcum powder blend with low odor and low VOC[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):29–34.
- [25] 孔萍, 林新花, 王玫瑰. 软聚氯乙烯塑料的气味分析研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(7):95–98.
- Kong Ping, Lin Xinhua, Wang Meigui. Study on analysis of odour in soft PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):95–98.
-
- (上接第 106 页)
- [9] Zheng L, Wang Y Z, Yang K K, et al. Effect of PEG on the crystallization of PPDO / PEG blends[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(6):1 243–1 250.
- [10] Xia X, Xie C, Cai S. Non-isothermal crystallization behavior of low-density polyethylene / copper nanocomposites[J]. Thermochim Acta, 2005, 427(1):129–135.
- [11] 周文. 低密度聚乙烯接枝丙烯酸酸的制备及其结晶动力学研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- Zhou Wen. Study on the preparation and crystallization kinetic of low density polyethylene-grafted-acrylic acid[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [12] Tarani E, Wurm A, Schick C, et al. Effect of graphene nanoplatelets diameter on non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of high density polyethylene nanocomposites[J]. Thermochim Acta, 2016, 643:94–103.
- [13] Achilias D S, Papageorgiou G Z, Karayannidis G P. Evaluation of the isoconversional approach to estimating the hoffman-lauritzen parameters from the overall rates of non-isothermal crystallization of polymers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(15):1 511–1 519.
- [14] Pukánszky B, Móczó J. Morphology and properties of particulate filled polymers[J]. Macromolecular Symposia, 2004, 214(1):115–134.