

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.025

废弃 PCB 非金属材料的回收处理及高值化利用

郑夏莲¹, 马元好¹, 郑明春²

(1. 宜春学院物理科学与工程技术学院, 江西宜春 336000; 2 江西固康新材料有限公司, 江西宜春 336000)

摘要:以废弃印刷电路板 (PCB) 非金属材料 (N-wPCB) 初步粉碎的粉体为基料, 通过低温冷冻、球磨粉碎、浸润偶联和真空粉碎等回收处理工艺制备了超细 N-wPCB 粉体材料, 并通过熔融挤塑方法将其应用于聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)/ 玻璃纤维 (GF) 复合材料中, 研究了加入超细 N-wPCB 粉体前后复合材料的性能变化情况。结果表明, 将 N-wPCB 在 -40℃ 下冷冻 8 h 后, 在转速 2000 r/min 下向其加入质量分数 3% 的 2.6 μm 的 SiO₂ 微颗粒进行球磨粉碎 20 min, 然后用乙醇喷洒 N-wPCB 表面浸润 4 h 再加入硅烷偶联剂 KH560 进行表面改性, 最后在真空度 0.3 Pa 下经真空粉碎可得到 1.3 μm 的超细 N-wPCB 粉体。向 PBT/GF 复合材料中加入超细 N-wPCB 粉体后, 复合材料的拉伸强度有所下降, 但弯曲强度提高了 9.4%, 缺口冲击强度提高了 50%, 熔体流动速率增加了 20.8%, 阻燃等级由 UL 94 V-1 提升为 UL 94 V-0, 材料综合性能更优。

关键词: 废弃印刷电路板; 非金属; 粉碎; 回收处理; 聚对苯二甲酸丁二酯; 高值化利用

中图分类号: TQ320.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0134-05

Recovery Processing and Higher Value Application of Waste PCB Non-Metallic Materials

Zheng Xialian¹, Ma Yuanhao¹, Zheng Mingchun²

(1. Physics Science and Engineering Technology Institute, Yichun College, Yichun 336000, China;

2. Jiangxi Gukang New Materials Limited Company, Yichun 336000, China)

Abstract : Taking the preliminary milling powder of non-metallic materials in waste PCB (N-wPCB) as the base material, the ultra-fine N-wPCB powder was prepared by low temperature freezing, ball-milling, wetting and coupling, vacuum crushing. The ultra-fine N-wPCB powder was used for modifying the poly(butylene terephthalate) (PBT) / glass fiber (GF) composite through melt-extrusion and the influences of the ultra-fine N-wPCB powder on the properties of PBT / GF composite were studied. The results show that the ultra-fine N-wPCB powder with 1.3 μm can be obtained by adding 2.6 μm SiO₂ micro particles with 3wt% for ball-milling 20 min at 2000 r/min after freezing 8 h at -40℃, spraying the surface of N-wPCB with ethanol for wetting 4 h and adding silane coupling agent KH560 for surface modification, and then crushing in vacuum crusher at 0.3 Pa of vacuum degree. After adding the ultra-fine N-wPCB powder, the tensile strength of PBT / GF composite is decreased, but the bending strength is increased by 9.4%, the notched impact strength is increased by 50%, the melt flow rate is increased by 20.8%, the flame retardant grade is increased from UL 94 V-2 to UL 94 V-0, which indicate the performances of the composite modified by ultra-fine N-wPCB powder are better.

Keywords : waste PCB ; non-metallic ; crushing ; recovery processing ; poly(butylene terephthalate) ; higher value application

印制电路板 (PCB) 是电子元器件电气连接的提供者, 它的发展历史非常悠久, 采用电路板的主要长处是能够大大减少布线和装配的差错, 提高自动化水平和生产劳动率。

随着电子元器件及其相应电子产品的不断发展, 随之而来的是大量废旧 PCB 的产生。对废弃电子电器产品进行回收再利用, 不仅是节约有限资源的一种有效手段, 同时也能够有效地防止废旧产品

基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ180834), 宜春学院与企业横向项目 (HX2019LG0164), 宜春学院科研项目 (410-2210816012)

通讯作者: 郑夏莲, 博士, 副教授, 主要从事复合材料的研究 E-mail : zxliao_095@126.com

收稿日期: 2019-10-09

引用格式: 郑夏莲, 马元好, 郑明春. 废弃 PCB 非金属材料的回收处理及高值化利用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12) : 134-138.

Zheng Xialian, Ma Yuanhao, Zheng Mingchun. Recovery processing and higher value application of waste PCB non-metallic materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12) : 134-138.

对环境的污染,正因为如此,PCB 作为一种特殊而又宝贵的二次资源,其回收处理技术的发展也越来越受到重视^[1-3]。

处理废旧 PCB 金属部分的方法包括离子膜电解法^[4]、PCB 蚀刻废液回收铜^[5]、湿法回收^[6]等,而对于废旧 PCB 非金属材料(N-wPCB)部分,其主要成分为环氧树脂等热固性树脂和玻璃纤维(GF),回收较为困难,若将其直接废弃掩埋于地下会造成土壤污染,而焚烧处理则会造成空气污染,因此有必要拓展 N-wPCB 的回收处理方法。

将 N-wPCB 应用于有机高分子材料的改性是一种比较经济环保的回收处理方法^[7-9],其不仅可以拓宽 PCB 废弃物的应用范围,解决废弃物污染问题,还可降低有机高分子材料的成本并提高某些性能。因此,在有机高分子材料中如何最大限度地利用 N-wPCB 是目前 N-wPCB 回收处理的一个发展方向^[10-11]。对于树脂/N-wPCB 复合材料来说,其性能通常取决于两者的相容性,一般可通过添加偶联剂或相容剂加以改善^[12]。但是,仅仅对 N-wPCB 进行简单粉碎并不能充分发挥材料中有机环氧树脂和无机 GF 的特点和优势,无法充分挖掘 N-wPCB 的经济价值。笔者以初步粉碎的 N-wPCB 为基料,从凝聚态角度出发,对 N-wPCB 进行低温冷冻、球磨粉碎、浸润偶联和真空粉碎,最终制得粒径为 1.3 μm 的超细 N-wPCB 粉体,然后将超细 N-wPCB 粉体通过熔融挤塑添加到聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/GF 复合材料中,研究了超细 N-wPCB 粉体对 PBT/GF 复合材料性能的影响。笔者采用的 N-wPCB 来源广泛,回收处理工艺简单易行,能明显提高 PBT/GF 复合材料的某些性能并降低材料成本,可为废旧 PCB 的回收应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

N-wPCB: 株洲凯天环保科技股份有限公司;

二氧化硅(SiO_2): TSP-H10, 南京天行新材料有限公司;

乙醇、甲醇、甲酸、甲苯、丙酮: 市售;

硅烷偶联剂: KH560, 南京辰工有机硅材料有限公司;

PBT: 3020NCB, 长春人造树脂厂股份有限公司;

GF: 988A, 巨石集团有限公司;

溴化环氧树脂: 00T60, 苏州市森菲达化工有限

公司;

Sb_2O_3 : 998%MIN, 上海齐治化工有限公司;

抗氧剂 1010 和 168: 巴斯夫化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

冷冻箱: TF-60-318-WA 型, 上海田枫实业有限公司;

星式球磨机: QM-3SP04 型, 南京驰顺科技发展有限公司;

热风循环高精度干燥箱: XTDQ-101-0A 型, 江苏兴泰电器有限公司;

真空粉碎机: AB10 型, 潍坊市精华粉体工程设备有限公司;

高速混料机: SRL-500/1000 型, 张家港市科培达机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: HDX50 型, 宁波海达塑料机械有限公司;

电子万能试验机: WDW-10-1000 型, 宁波德迅检测设备有限公司;

冲击试验机: JJ-20 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪: SN-400A 型, 昆山市顺诺仪器有限公司;

阻燃系数测定仪: 815 型, 杭州百铭仪器有限公司。

1.3 N-wPCB 的回收处理及与 PBT 的复合

N-wPCB 的回收处理工艺流程如图 1 所示。将制得的超细 N-wPCB 粉体与 PBT 和其它助剂经高速混合均匀后, 加入到双螺杆挤出机中挤塑得到超细 N-wPCB 粉体改性 PBT/GF 复合材料粒料(GF 从相应的单独加料口加入), 然后经注塑机注塑成标准试样。双螺杆挤出温度为 160~240 $^{\circ}\text{C}$, 机头温度为 220 $^{\circ}\text{C}$, 转速为 350 r/min; 注塑温度为 245, 255, 255, 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

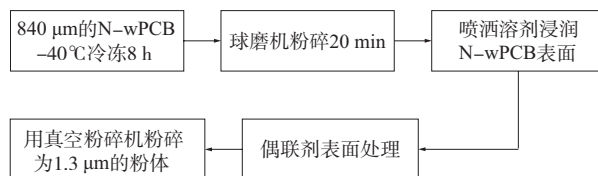


图 1 N-wPCB 的回收处理工艺流程

1.4 性能测试

粉体粒径按式(1)计算:

$$s=14832.4/m \quad (1)$$

式中: s ——粉体粒径, μm ;

m ——筛子目数。

复合材料拉伸强度和弯曲强度分别按 ASTM D638-2008, ASTM D790-2008 测试,测试速率均为 5 mm/min;

复合材料的缺口冲击强度按 ASTM D256-2008 测试;

复合材料的 MFR 按 ASTM D1238-2010 测试,测试条件为 2.16 kg, 245℃;

复合材料阻燃等级按 UL 94-2006 测试,试样厚度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 N-wPCB 的低温冷冻

首先采用常规方法对 N-wPCB 进行初步粉碎,结果发现采用常规的粉碎方法得到的 N-wPCB 粉体难以用于工程塑料的改性。在常规方法中,主要是利用高速刀片进行切割,在该种情况下,得到的粉体粒径约为 840 μm 。这是由于初步粉碎的 N-wPCB 粉体颗粒偏软,不容易粉碎。故从凝聚态机理出发,通过对 N-wPCB 的冷凝,提高其粉体颗粒的硬度,从而有利于进一步粉碎获得更细的 N-wPCB 粉体。

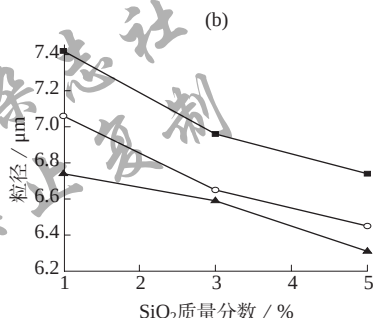
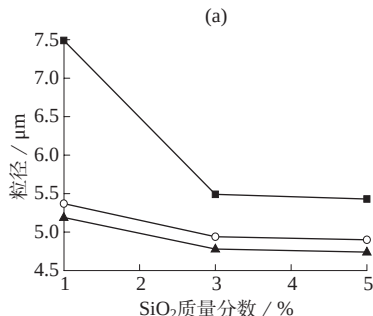
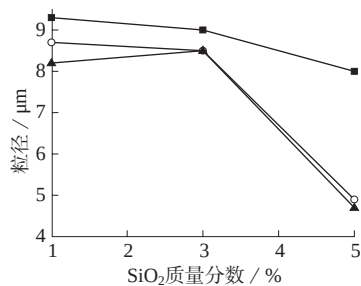
分别在 -40℃ 和 -60℃ 下将 N-wPCB 冷冻 4, 8, 16 h, 观察发现,在 -40℃ 下冷冻 8 h, N-wPCB 粉体整体出现白霜,颗粒坚硬、落下时的声音较脆,可以判定 N-wPCB 的冷冻状态已满足进一步球磨粉碎的需要,再降低温度或延长时间,物体冷冻状态无明显变化,粉碎效果无明显提升,因此最终选用的低温冷冻条件为 -40℃, 8 h。

2.2 N-wPCB 的球磨粉碎

将 840 μm 的 N-wPCB 进行冷冻后,可采用球磨机对其进一步粉碎,但由于 N-wPCB 中环氧树脂的颜色较深,故采用粉体 SiO_2 表面结合的方式,形成 SiO_2 包覆 PCB 材料,测试了加入不同粒径不同含量的 SiO_2 在不同的球磨机转速下得到的粉体粒径,结果见图 2。

根据图 2 以及从经济利益角度进行分析可知:

(1) 加入质量分数 1% 的 SiO_2 , SiO_2 和 N-wPCB 两种粉体碰撞几率偏小,并且由于 N-wPCB 粉体的初始粒度偏大,无法造成较好的粉碎效果,加入球磨机粉碎时效率不高;而加入 5% 的 SiO_2 后,与加入 3% 的 SiO_2 相比,大部分情况下,粉碎效果没有



转速: ■—1 000 r/min; ○—2 000 r/min; ▲—3 000 r/min

SiO_2 粒径: a—6.5 μm ; b—2.6 μm ; c—1.3 μm

图2 加入不同粒径不同含量的 SiO_2 在不同的球磨机转速下得到的粉体粒径

明显提升,虽然在 SiO_2 粒径为 6.5 μm 且球磨机转速为 2000, 3000 r/min 时,将 SiO_2 质量分数由 3% 提高到 5%,可明显提升粉碎效果,使粉体粒径降至 5 μm 以下,但加入 3% 的粒径为 2.6 μm 的 SiO_2 ,也可达到同样的效果,故综合考虑选择 3% 的 SiO_2 微颗粒可使粉碎效果与经济利益达到最佳。(2) 加入 3% 的 SiO_2 微颗粒后,随着 SiO_2 粒径的增加,制得的粉体粒径先减小后增大,所以选用粒径为 2.6 μm 的 SiO_2 微颗粒。(3) 随着球磨机转速的增加,得到的粉体粒径会减小,但是将转速从 2000 r/min 提高到 3000 r/min,得到的粉体粒径的下降幅度不明显,而且造成能量浪费,所以最终选用的转速是 2000 r/min。综上所述,在球磨机转速为 2000 r/min 下,加入 3% 的 2.6 μm 的 SiO_2 微颗粒,可获得较佳的经济利益和较好的粉碎效果,得到的 N-wPCB 粉体粒径为 4.9 μm 。

2.3 N-wPCB 的浸润偶联

N-wPCB 主要由环氧树脂和 GF 构成,在环氧树脂的表面有较多的 GF 突出物,这会影响粉体材料与聚合物的熔融共混,所以需要对其进行偶联处理^[13],以提高粉体与聚合物的相容性并解决粉体材料的分散问题,而在偶联处理之前,尚需采用溶剂对 N-wPCB 进行浸润,以提高偶联效果。

浸润过程主要是将溶剂喷到冷冻并球磨好的 N-wPCB 粉体上并放置 4 h,溶剂与 PCB 的质量比为 0.3 : 100,选用的溶剂种类有乙醇、甲醇、甲酸、甲苯和丙酮,采用 50 倍放大镜观察浸润现象。发现用甲醇、乙醇对 N-wPCB 表面进行浸润,颗粒表面产生绒毛,实验中发现这样能获得较好的偶联处理效果,但是甲醇挥发性较大,有一定毒性,所以将甲醇排除。而采用甲酸和丙酮浸润, N-wPCB 粉体均有部分溶解,甲酸可能与 PCB 粉体中的环氧树脂反应,局部形成溶液,会引起材料性能变化;丙酮的极性较大,羰基也可能会与环氧树脂的羟基反应,造成性能变化。所以最终选择的浸润溶剂是乙醇。

浸润 4 h 后,将浸润好的 N-wPCB 粉体放入高速搅拌机中,待搅拌速度稳定后,将粉体质量 1% 的硅烷偶联剂 KH560 慢慢滴入搅拌的粉体中,滴加完毕后,继续搅拌 15 min,即可完成 N-wPCB 粉体的表面处理。

2.4 N-wPCB 的真空粉碎

将用偶联剂处理的 N-wPCB 粉体倒入真空粉碎机中,调节机器中的真空度,测试 100 kg 的粉体在不同真空度下得到的粒径及其质量,结果如表 1 所示。

表 1 在不同真空度下得到的 N-wPCB 粉体粒径及其质量

真空度 / Pa	粉体粒径 / μm	粉体质量 / kg
0.5	1.6	30
0.3	1.3	16
0.1	1.2	3

分析表 1 可知,在真空度为 0.5 Pa 下得到粉体粒径为 1.6 μm ;在真空度为 0.3 Pa 下得到粉体粒径为 1.3 μm ,而在 0.1 Pa 下虽然得到的粉体更细,但是其质量只有 3 kg,处理效率过低,所以从经济效益方面考虑,选择真空粉碎时的真空度为 0.3 Pa。

2.5 超细 N-wPCB 在 PBT/GF 复合材料中的应用

加入超细 N-wPCB 和未加入超细 N-wPCB 的 PBT/GF 复合材料配方体系各组分用量见表 2,两种体系的性能对比见表 3。从表 3 可以看出,加入超细 N-wPCB 后复合材料的拉伸强度有所下降,

从 93 MPa 变为 89 MPa,但是弯曲强度和缺口冲击强度明显升高,分别从 127 MPa 和 8 kJ/m^2 上升至 139 MPa 和 12 kJ/m^2 ,提高了 9.4% 和 50%。这可能是由于最终制得的超细 N-wPCB 粒径很小,在 PBT 中不仅有成核作用,还能起到银纹增韧的作用^[14],因此显著提升了 PBT 复合材料的缺口冲击强度。另外,加入超细 N-wPCB 后,复合材料的 MFR 有所提高,由 12 g / 10 min 变为 14.5 g / 10 min,增加了 20.8%,且阻燃等级从 UL 94 V-1 提升到 UL 94 V-0。总体来说,加入超细 N-wPCB 后, PBT/GF 复合材料具有更好的综合性能。

表 2 PBT/GF 复合材料各组分用量 份

组 分	材料编号	
	1 [#]	2 [#]
PBT	42.6	52.6
GF	20	20
溴化环氧树脂	22	22
Sb ₂ O ₃	5	5
超细 N-wPCB	10	0
抗氧剂	0.1	0.1
KH560	1	1

表 3 加入超细 N-wPCB 前后 PBT/GF 复合材料的性能对比

性 能	材料编号	
	1 [#]	2 [#]
拉伸强度 / MPa	89	93
弯曲强度 / MPa	139	127
缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	12	8
MFR / [$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]	14.5	12
阻燃等级	UL 94 V-0	UL 94 V-1

3 结论

(1) 制备超细 N-wPCB 粉体的工艺过程是:将初步粉碎的 840 μm 的 N-wPCB 在 -40°C 下冷冻 8 h;在球磨机转速为 2000 r/min 下,加入 3% 的 2.6 μm 的 SiO₂ 微颗粒,经球磨得到 4.9 μm 的 N-wPCB 粉体;将乙醇溶剂喷洒到 N-wPCB 表面浸润 4 h 后加入粉体质量 1% 的偶联剂 KH560 对粉体进行表面处理;在真空度为 0.3 Pa 下真空粉碎。由此可得到 1.3 μm 的超细 N-wPCB 粉体。

(2) 加入超细 N-wPCB 粉体后, PBT/GF 复合材料的拉伸强度有些许减弱,但其它如弯曲强度、缺口冲击强度、MFR、阻燃性能等皆有所提高,材料的使用价值得到增强。

参考文献

- [1] 管传金,王景伟,伊勇,等.废弃印刷线路板及热固性环氧树脂废弃物非金属材料的回收研究[J].江苏理工学院学报,2017,23(6):1-7.
Guan Chuanjin, Wang Jingwei, Yi Yong, et al. Study on recovering epoxy resins and glass fiber from waste PCB and thermosetting

- epoxy resin[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2017, 23(6):1-7.
- [2] 尹立辉. 高温气体渗流热解废弃印刷线路板过程传热特性的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Yin Lihui. Experimental study on the heat transfer characteristics in process of waste printed circuit boards pyrolyzed by flowing high temperature gas[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [3] Yang Jinshan, Wang Haifeng, Zhang Guangwen, et al. Recycling organics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards by a novel conical surface triboelectric[J]. Conservation & Recycling, 2019, 146(6):264-269.
- [4] 李玉鹏. 离子膜电解法回收 PCB 废料中金属铜工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- Li Yupeng. Study on recovery of copper from PCB waste by ion-exchange membrane electrolysis[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [5] 孙云飞, 徐策, 薛伟, 等. PCB 蚀刻废液回收铜制备铜粉的技术综述[J]. 印制电路信息, 2017, 25(5):63-66.
- Sun Yunfei, Xu Ce, Xue Wei, et al. Review of preparation of copper powder from PCB spent etching solution[J]. Printed Circuit Information, 2017, 25(5):63-66.
- [6] Li H, Eksteen J, Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives - A review[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2018, 139:122-139.
- [7] Das R K, Gohatre O K, Biswal M, et al. Influence of non-metallic parts of waste printed circuit boards on the properties of plasticised polyvinyl chloride recycled from the waste wire[J]. Waste Management & Research, 2019, 37(6):569-577.
- [8] Tian Shenghui, Luo Yuanfang, Chen Jizun, et al. A comprehensive study on the accelerated weathering properties of polypropylene-wood composites with non-metallic materials of waste-printed circuit board powders[J]. Materials, 2019, 12(6).doi:10.3390/ma12060876.
- [9] 缪镇. 福建省 PCB 废弃量预测及 r-PCB 在再生聚乙烯复合材料中的应用研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2016.
- Miao Zhen. Prediction of PCB waste quantities in Fujian province and application of r-PCB in recycled polyethylene composite[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2016.
- [10] 段锦华, 黄骅, 罗琼林, 等. 钙基复合 AC 发泡剂在 N-PCB / PVC 复合材料中的应用[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(4):55-64.
- Duan Jinhua, Huang Hua, Luo Qionglin, et al. Application of a calcium chemicals based AC foaming agent in N-PCB / PVC composites[J]. Fine Chemical Intermediates, 2016, 46(4):55-64.
- [11] 黄骅. 回收印刷电路板非金属粉增强聚氯乙烯发泡板材的配方研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.
- Huang Hua. Study on the formulation of non metallic powder reinforced polyvinyl chloride foam board for recycling printed circuit board[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2016.
- [12] 熊煦, 刘日鑫, 陈晓松. 增容改性对 PP / 废 PCB 粉复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2016, 44(1):59-63.
- Xiong Xu, Liu Rixin, Chen Xiaosong. Effects of compatibilizing modification on mechanical properties of PP / waste PCB powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):59-63.
- [13] 曹诺, 符永高, 王玲, 等. 废 PCB 粉料 / 环氧树脂再生复合材料的抗热氧化老化改性研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(12):43-46.
- Cao Nuo, Fu Yonggao, Wang Ling, et al. Study on thermo-oxidation aging resistance of waste PCB non-metallic powder / epoxy resin recycled composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(12):43-46.
- [14] Dhorabe P T, Lataye D H, Ingole R S. Adsorptive removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by activated carbon prepared from waste orange peels[J]. Journal of Hazardous, Toxic & Radioactive Waste, 2017, 21(2).doi:10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000332.

(上接第 124 页)

- [9] 蔡艳华, 任莉平. 成核剂己二酸二苯甲酰肼对聚乳酸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):59-62.
- Cai Yanhua, Ren Liping. Effect of nucleating agent dibenzoyl hydrazide on the properties of polylactic acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(8):59-62.
- [10] Hansen R H, Benedictis T D, Martin W M. Stabilization of polypropylene[J]. Polymer Engineering and Science, 1965, 5(5):223-226.
- [11] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, et al. Nucleating agent for poly (L-lactic acid): An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(1):198-203.
- [12] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, et al. Physical and mechanical properties of poly (L-lactic acid) nucleated by dibenzoylhydrazide compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(1):244-250.
- [13] Cai Y H, Tang Y, Zhao L S. Poly (L-lactic acid) with the organic nucleating agent *N, N, N'*-tris (1H-benzotriazole) trimesinic acid acethydrazide: Crystallization and melting behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(32).doi:10.1002/app.42402.
- [14] Wahab M A, Samsudin M S F, Ahamid Z, et al. Effect of thermal history on β -nucleated polypropylene homopolymer[J]. Polymers & Polymer Composites, 2014, 22(4):431-436.
- [15] Rybinkar F. Efficiency of nucleating additives in polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(5):827-833.
- [16] Rybinkar F. Character of crystallization nuclei in isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(5):1479-1487.