

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.019

聚丙烯 / 改性水滑石复合材料的等温结晶动力学

支景鹏¹, 田瑶珠¹, 秦军², 聂思²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 采用直接离子交换反应制备直接改性水滑石 (DLDH) 和超声离子交换反应制备超声改性水滑石 (CLDH)。运用差示扫描量热 (DSC) 仪、偏光显微镜 (PLM) 分析纯聚丙烯 (PP)、PP / 未改性水滑石 (LDH)、PP / DLDH、PP / CLDH 复合材料的等温结晶行为和结晶形态, 并计算其等温结晶动力学。结晶动力学结果表明: 相较于纯 PP, 三种改性 PP 复合材料的半结晶时间及最大结晶时间缩短, 半结晶速率提高, 说明 LDH、DLDH 及 CLDH 对 PP 具有异相成核作用。其中在 120℃ 等温结晶时, 添加 CLDH 的改性 PP 复合材料的结晶速率常数由纯 PP 的 3.3442 min^{-1} 提高至 36.9044 min^{-1} , 半结晶时间由纯 PP 的 0.53 min 缩短至 0.20 min, 最大结晶时间由纯 PP 的 0.50 min 降低至 0.18 min, 而半结晶速率由纯 PP 的 1.89 min^{-1} 增加至 5.09 min^{-1} 。对改性 PP 复合材料晶体形貌的 PLM 观察说明, DLDH 和 CLDH 均能细化 PP 球晶尺寸, 增加晶粒数量, 其中 CLDH 对 PP 结晶性能的提升最为显著。

关键词: 聚丙烯; 等温结晶动力学; 水滑石; 超声改性; 复合材料

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0103-07

Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene / Modified Layered Double Hydroxides Composites

Zhi Jingpeng¹, Tian Yaozhu¹, Qin Jun², Nie Si²

(1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Direct modification of layered double hydroxide (DLDH) was prepared by the direct ion exchange reaction and the ultrasonic modified ion exchange reaction was used to prepare ultrasonic modified layered double hydroxide (CLDH). Isothermal crystallization behaviors of pure polypropylene (PP), PP / unmodified layered double hydroxide (LDH), PP / DLDH and PP / CLDH composites were analyzed by DSC and the crystalline morphology were studied by polarizing microscope (POM). The isothermal crystallization kinetics of the composites were calculated. The crystallization kinetics results show that the semi crystallization time and the maximum crystallization time of the three kinds of modified PP composites are shortened, the rate of semi crystallization is increased compared with the pure PP, and the crystallization of PP has an heterogeneous nucleation. In the isothermal crystallizing at 120℃, the crystallization rate constant of PP / CLDH composite is increased from 3.3442 min^{-1} of pure PP to 36.9044 min^{-1} , the time of semi crystallization is shortened from 0.53 min of pure PP to 0.20 min, the maximum crystallization time is reduced from 0.50 min of pure PP to 0.18 min, and the rate of semi crystallization is increased from 1.89 min^{-1} of pure PP to 5.09 min^{-1} . The crystal morphologies of the modified composite by PLM show that the DLDH and CLDH can refine the spherulite size and increase the grain number, in which CLDH has the most remarkable improvement on the crystallization properties of PP.

Keywords: polypropylene; isothermal crystallization kinetics; layered double hydroxide; ultrasonic modification; composite

聚丙烯 (PP) 是由丙烯单体聚合而成的一种热塑性塑料, 因其结晶度高、耐腐蚀、具有较好的电绝缘性等特点, 被应用在生活中的很多方面^[1]。但是

PP 也存在耐冲击性能差、结晶速率慢及热变形温度低等缺陷^[2-3]。通过添加无机填料改性 PP, 从而提高 PP 的性能成为高分子领域的研究热点^[4-6]。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51763002)

通讯作者: 田瑶珠, 教授, 主要从事复合材料加工与改性研究 E-mail: 294120736@qq.com

收稿日期: 2018-06-08

引用格式: 支景鹏, 田瑶珠, 秦军, 等. 聚丙烯 / 改性水滑石复合材料的等温结晶动力学 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8): 103-109.

Zhi Jingpeng, Tian Yaozhu, Qin Jun, et al. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene / modified layered double hydroxides composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 103-109.

水滑石 (LDH) 是一种绿色环保的无机层状材料,因独特的板层结构赋予了其众多特性,例如层间阴离子可交换性、板层阳离子可调控性以及热稳定性等^[7-8]。LDH 与 PP 复配制备出的复合材料一直受到科研工作者的广泛关注,但未改性 LDH 与 PP 之间存在相容性差、分散性不好等问题,为了解决这一问题需要对 LDH 进行有机改性。实验室通常采用离子交换法、焙烧还原法以及共沉淀法对 LDH 进行有机改性^[9-10]。笔者通过超声波辐射下的离子交换法制备出超声改性 LDH (CLDH)。相较于直接改性 LDH (DLDH)^[11], CLDH 具备更高的插层率以及层间距变化,与 PP 的分散性得到进一步改善。为了进一步明确 CLDH 对 PP 改性的结晶作用机理,笔者用 CLDH 对 PP 进行改性,研究了 CLDH 对 PP 等温结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

铝镁碳酸根型水滑石 (LDH): 平均粒径为 2 μm , 湖北省襄樊市油建化工有限公司;

PP: T30S, 中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;

十二烷基磺酸钠 (SDS), 丙烯酸 (AA): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平: FA2104 型, 上海良平仪器仪表有限公司;

数字鼓风干燥箱: GZX-9240ME 型, 上海博迅实业有限公司;

同向双螺杆混炼挤出机: TE-40 型, 南京瑞亚高聚物制品有限公司;

切粒机: PQ100 / 200 型, 南京瑞亚高聚物制品有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜 (PLM): SUNNY XP-P 型, 舜宇集团有限公司。

1.3 样品制备

(1) DLDH 的制备。

称取 3 g LDH 溶于盛有去离子水的三口烧瓶中, 充分搅拌 1 h, 依次添加 10 g SDS 和 2.55 mL AA。用稀硝酸调节体系 pH 值至 4.5, 于 70℃ 反应 3 h, 取出抽滤, 用去离子水冲洗滤饼呈中性后, 置于烘箱内于 60℃ 烘干 6 h, 研磨过筛。

(2) CLDH 的制备。

称取 3 g LDH 溶于盛有去离子水的三口烧瓶中, 充分搅拌 1 h, 依次添加 10 g SDS 和 2.55 mL AA。用稀硝酸调节体系的 pH 值至 4.5, 置于功率为 70 W 的超声波中于 50℃ 边搅拌边超声 1 h, 取出抽滤, 用去离子水冲洗滤饼至中性后, 置于烘箱内于 60℃ 烘干 6 h, 研磨过筛。

(3) 改性 PP 复合材料的制备。

将未改性 LDH, DLDH, CLDH 分别与 PP 基体充分混合后, 在双螺杆挤出机中挤出制备 PP / LDH, PP / DLDH, PP / CLDH 复合材料, 螺杆转速为 300 r/min, 喂料转速为 20 r/min, 挤出机各段温度依次为 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210℃, 机头温度为 205℃, 未改性 LDH, DLDH 或 CLDH 与 PP 的质量比均为 3 / 100。

1.4 性能测试与表征

用电子天平称取复合材料 2 ~ 3 mg, 采用 DSC 仪对复合材料进行等温结晶分析。先以 10℃ / min 升至 200℃, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 40℃ / min 分别降至等温结晶温度 (T_c) (120, 124, 128, 132℃), 恒温 30 min, 使聚合物充分结晶, 再以 10℃ / min 降至 80℃, 恒温 5 min 后以 10℃ / min 升至 200℃, 记录聚合物的等温结晶曲线。

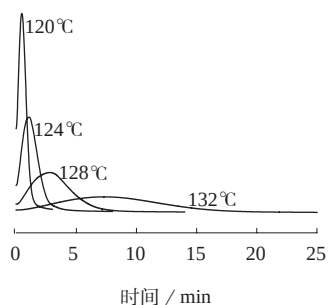
取少量复合材料颗粒置于热台, 先升温至 200℃ 压成薄片后冷却, 在偏光显微镜下放大 40 倍, 观察复合材料的结晶形态。

2 结果与讨论

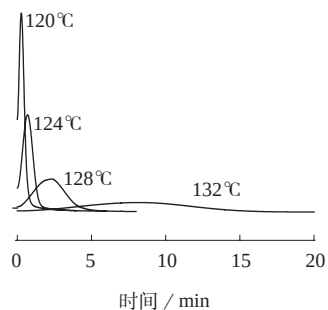
2.1 等温结晶曲线

纯 PP 及改性 PP 复合材料在不同结晶温度下的等温结晶曲线如图 1 所示。

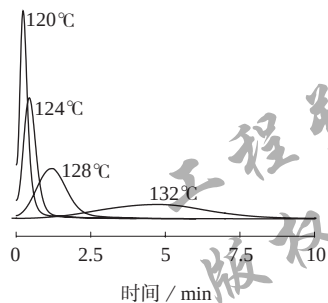
通过对比图 1 中的各曲线可以发现: (1) 三种改性 PP 复合材料以及纯 PP 在较高温度下结晶时, 结晶放热峰型变宽, 表明高温会增加聚合物的结晶时间, 降低结晶速率。这是因为高温情况下聚合物大分子链段运动剧烈, 难以自聚成核或者很难在异相晶核表面生长, 最终导致聚合物结晶缓慢; (2) 相较于纯 PP, 当结晶温度相同时, 三种改性 PP 复合材料的结晶放热峰开始变得尖锐, 说明 LDH, DLDH 及 CLDH 加入纯 PP 中均能起到异相成核作用, 提高了复合材料的结晶速率; (3) 相较于 PP / LDH 复合材料, PP / DLDH 和 PP / CLDH 复合材料的结晶放热峰更尖锐且在高温情况下更加明显, 其中 PP / DLDH 复合材料的结晶放热峰最窄。说明 DLDH 和 CLDH 在不同温度下可以大幅度提高聚合物的



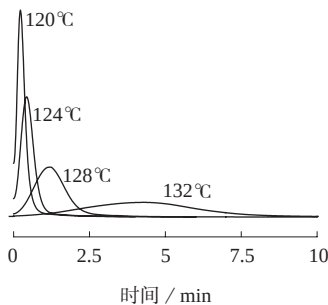
(a)



(b)



(c)



(d)

a—纯 PP ; b—PP / LDH 复合材料;

c—PP / DLDH 复合材料; d—PP / CLDH 复合材料

图1 不同等温结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的等温结晶曲线
结晶速率,比未改性 LDH 具备更加优良的异相成核作用。

2.2 相对结晶度曲线

为进一步明确复合材料的结晶作用机理,研究相对结晶度与时间的变化关系,采用式(1)计算复合材料 t 时刻的相对结晶度^[12]:

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{t_\infty} \frac{dH}{dt} dt} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_t —— t 时刻的相对结晶度;

dH/dt ——等温结晶过程中的放热速率;

t ——等温结晶过程中的某一时刻;

t_∞ ——等温结晶过程的截止时刻。

不同结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的相对结晶度与时间的关系曲线如图 2 所示。

由图 2 可以看出,各曲线均呈现 S 型,说明纯 PP 及三种改性 PP 复合材料在冷却结晶过程中都表现出滞后效应,其中 S 曲线的初始非线性部分表示结晶诱导期,结晶速率缓慢;S 曲线的线性部分表示结晶中期,相对结晶度与结晶时间呈正比,结晶速率增加;S 曲线的第二个非线性部分代表材料结晶后期,即聚合物晶粒之间的相互碰撞导致结晶速率减慢^[13-14]。通过对比图 2 中各相对结晶度曲线可以发现:(1)随着结晶温度的提高,纯 PP 及改性 PP 复合材料达到 100% 相对结晶度所需要的时间依次增加。说明结晶温度越高,不同材料的结晶速率均会降低;(2)相较于纯 PP 而言,当结晶温度相同时,三种改性 PP 复合材料达到 100% 相对结晶度所需要的时间均明显减少,其中添加 CLDH 的 PP 复合材料的结晶时间缩短最为显著,添加 DLDH 的次之,添加未改性 LDH 的略有增加。

2.3 等温结晶动力学

为了进一步研究不同复合材料的等温结晶行为,更加深入地探究等温结晶变化过程,采用 Avrami 方程对复合材料的等温结晶动力学进行分析^[15]:

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中: k ——与温度相关的结晶速率常数,包括成核速率和生长速率;

n ——Avrami 指数,与成核机理和晶体生长维数相关的结晶参数。

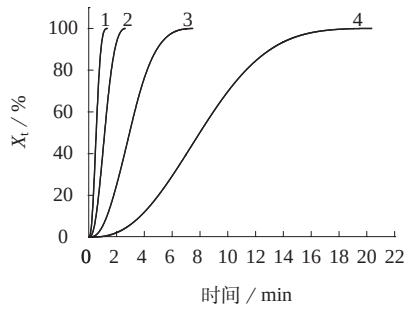
为进一步作图提供方便,将式(2)两边同时取对数得如下方程:

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = n \ln t + \ln k \quad (3)$$

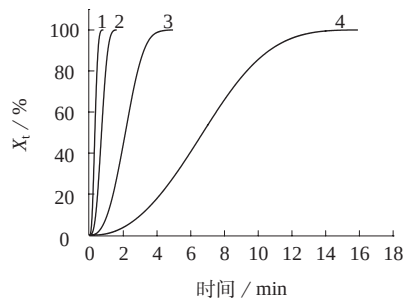
令式(2)中的相对结晶度 $X_t=0.5$,计算得出半结晶时间 ($t_{1/2}$):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (4)$$

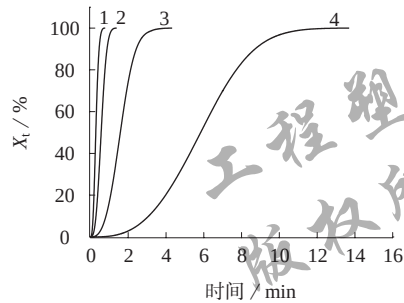
将式(4)取倒数得到半结晶速率 ($G_{1/2}$):



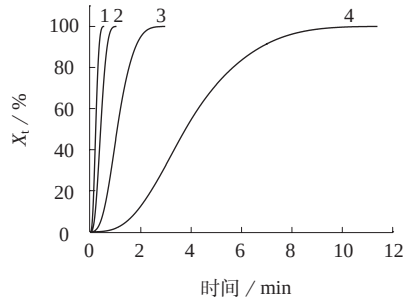
(a)



(b)



(c)



(d)

结晶温度: 1—120℃; 2—124℃; 3—128℃; 4—132℃

a—纯 PP; b—PP/LDH 复合材料;

c—PP/DLDH 复合材料; d—PP/CLDH 复合材料

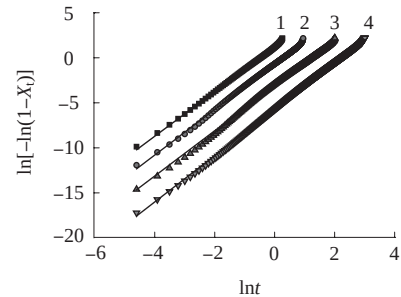
图2 不同等温结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的
相对结晶度与时间的关系曲线

$$G_{t_{\max}} = \frac{1}{t_{\max}} \quad (5)$$

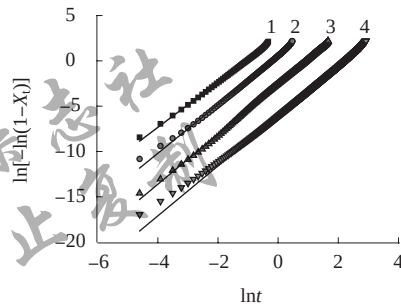
令式(2)中 X_t 对时间的二阶导数等于 0, 得到
最大结晶时间 ($t_{\max}$):

$$t_{\max} = \left(\frac{n-1}{nk} \right)^{1/n} \quad (6)$$

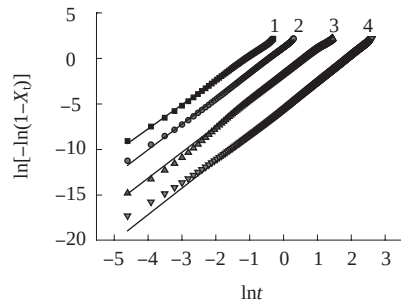
不同结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的
 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的拟合曲线如图 3 所示, 得到的
拟合曲线斜率即为 Avrami 指数 n , 截距为 $\ln k$ 。



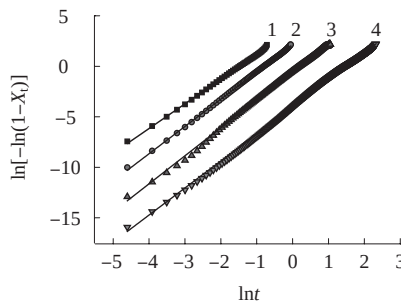
(a)



(b)



(c)



(d)

结晶温度: 1—120℃; 2—124℃; 3—128℃; 4—132℃

a—纯 PP; b—PP/LDH 复合材料;

c—PP/DLDH 复合材料; d—PP/CLDH 复合材料

图3 不同等温结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的
 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的拟合曲线

由图 3 可以看出, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 两者之间基本呈线性关系,说明纯 PP 及三种改性 PP 复合材料的等温结晶动力学适用于 Avrami 方程。

通过计算图 3 中各拟合曲线的斜率和截距,并根据式 (4)~式 (6) 可以得到纯 PP 和三种改性 PP 复合材料的 Avrami 指数 n 、结晶速率常数 k 、半结晶时间 $t_{1/2}$ 、半结晶速率 $G_{1/2}$ 和最大结晶时间 $t_{\max}$ 等参数,结果列于表 1。

表 1 纯 PP 及改性 PP 复合材料的等温结晶动力学参数

样品	$T_c / ^\circ\text{C}$	n	k / min^{-1}	$t_{1/2} / \text{min}$	$G_{1/2} / \text{min}^{-1}$	$t_{\max} / \text{min}$
纯 PP	120	2.48	3.344 2	0.53	1.89	0.50
	124	2.53	0.503 7	1.13	0.88	1.07
	128	2.51	0.046 1	2.94	0.34	2.78
	132	2.57	0.003 3	7.99	0.13	7.61
PP/LDH	120	2.50	14.249 9	0.30	3.35	0.28
	124	2.69	1.773 2	0.71	1.42	0.68
	128	2.77	0.078 5	2.20	0.46	2.13
	132	2.75	0.002 3	7.99	0.13	7.75
PP/DLDH	120	2.74	28.476 8	0.26	3.88	0.25
	124	2.66	4.447 6	0.50	2.01	0.48
	128	2.69	0.256 5	1.45	0.69	1.40
	132	2.71	0.006 3	5.67	0.18	5.48
PP/CLDH	120	2.44	36.904 4	0.20	5.09	0.18
	124	2.70	8.593 3	0.39	2.54	0.38
	128	2.77	0.581 2	1.07	0.94	1.03
	132	2.68	0.018 1	3.90	0.26	3.75

通过对比表 1 中的 Avrami 指数 n 值发现,纯 PP 与三种改性 PP 复合材料的 n 值在 2.48~2.77 之间,纯 PP 的 Avrami 指数为 $n=2.525 \pm 0.045$,PP/LDH,PP/DLDH,PP/CLDH 复合材料的 Avrami 指数 n 分别为 2.635 ± 0.135 , 2.70 ± 0.04 , 2.605 ± 0.165 。表明纯 PP 与三种改性 PP 复合材料在等温结晶过程中主要以二维盘状模生长。

分析表 1 中结晶速率常数 k 可以发现:(1)随着结晶温度的提高,纯 PP 与三种改性 PP 复合材料的 k 值不断减少;(2)相比于纯 PP,三种改性 PP 复合材料的 k 值均得到提高,例如在 120℃ 等温结晶时,PP/LDH,PP/DLDH,PP/CLDH 复合材料的 k 值分别由 $3.344 2 \text{ min}^{-1}$ 增大到 $14.249 9$, $28.476 8$, $36.904 4 \text{ min}^{-1}$ 。说明未改性 LDH, DLDH 及 CLDH 的加入均能提高 PP 的结晶速率,具有良好的异相成核作用。其中添加 CLDH 对 PP 结晶速率的提升最为显著。

观察表 1 中的半结晶速率 $G_{1/2}$ 、半结晶时间 $t_{1/2}$ 以及最大结晶时间 $t_{\max}$ 可以发现:随着结晶温度的提高, $G_{1/2}$ 逐渐减少,而 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 逐渐增加,说明

材料的结晶速率不断减小。造成这种现象的主要原因是在高温结晶时难成核、易生长,成核速率决定了材料的总结晶速率。而在高温结晶时分子链运动加剧,一方面很难自聚成核,另一方面很难在异相晶核表面堆砌生长。通过对比可以发现,在结晶温度为 120℃ 时,PP/LDH 复合材料的 $G_{1/2}$ 由 1.89 min^{-1} 提高至 3.35 min^{-1} , $t_{1/2}$ 由 0.53 min 缩短至 0.30 min, $t_{\max}$ 由 0.50 min 降低至 0.28 min; PP/DLDH 复合材料的 $G_{1/2}$ 由 1.89 min^{-1} 提高至 3.88 min^{-1} , $t_{1/2}$ 由 0.53 min 缩短至 0.26 min, $t_{\max}$ 由 0.50 min 降低至 0.25 min; PP/CLDH 复合材料的 $G_{1/2}$ 由 1.89 min^{-1} 升高至 5.09 min^{-1} , $t_{1/2}$ 由 0.53 min 缩短至 0.20 min, $t_{\max}$ 由 0.50 min 降低至 0.18 min。充分说明添加 DLDH 的 PP 复合材料的结晶速率提升最明显。

2.4 结晶活化能

将结晶过程假定为热活化过程,则复合材料的结晶活化能可采用 Arrhenius 方程进行分析^[16]:

$$k^u = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_c}\right) \quad (7)$$

式中: ΔE ——等温结晶温度为 T_c 时的结晶活化能;

k_0 ——与温度无关的前置因子;

R ——气体常数。

将式 (7) 两边同时取对数得如下方程:

$$\frac{1}{n} \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT_c} \quad (8)$$

将式 (8) 中的 $(1/n) \ln k$ 对 $(1/T_c)$ 作拟合曲线,如图 4 所示,其线性关系良好,则可得到拟合曲线的斜率为 $-(\Delta E/R)$ 。

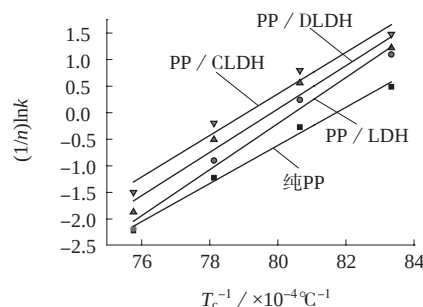


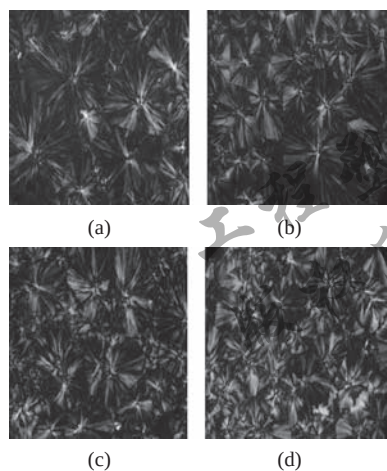
图 4 不同等温结晶温度下纯 PP 及改性 PP 复合材料的 $(1/n) \ln k$ 与 $1/T_c$ 的拟合曲线

由图 4 中不同材料对应的拟合曲线斜率可以计算得到结晶活化能。纯 PP 的结晶活化能为 431.198 kJ/mol ,添加 PP/LDH,PP/DLDH,PP/CLDH 复合材料的结晶活化能分别为 521.136 ,

490.244 5, 470.020 9 kJ/mol。在三种改性 PP 复合材料中,添加 CLDH 的改性 PP 复合材料的结晶活化能增加最少。通过计算发现,相比于纯 PP,三种改性 PP 复合材料的结晶活化能均发生一定程度的提高。这可能是由于 LDH 作为无机填料,板层表面有极性,PP 分子链在水滑石板层表面结晶生长时需要克服更多的能量壁垒,导致复合材料的结晶活化能提高。而 CLDH 和 DLDH 表面被有机长链覆盖,极性减弱,与 PP 分子链相互作用增强,在 CLDH 和 DLDH 表面结晶生长时所需要的活化能降低。其中,CLDH 具备较高插层率及层间距变化,板层表面被较多有机长链覆盖,所以添加 CLDH 的改性 PP 复合材料的结晶活化能增加最少。

2.5 复合材料的结晶形态

图 5 为放大 40 倍下纯 PP 及 PP/LDH, PP/DLDH, PP/CLDH 复合材料的 PLM 结晶形态图片。



a—纯 PP; b—PP/LDH 复合材料;
c—PP/DLDH; d—PP/CLDH 复合材料

图 5 纯 PP 及改性 PP 复合材料的 PLM 图片

通过观察图 4 可以发现:(1)纯 PP 及三种改性 PP 复合材料主要以 α 球晶的形态呈现,有明显的黑十字消光现象,说明不同 LDH 的加入没有改变 PP 的晶型种类;(2)纯 PP 中结晶形成的晶核较少,尺寸较大,边界较清晰。当添加 LDH, DLDH 及 CLDH 后,复合材料的球晶尺寸发生不同程度的减小,晶核增多,晶粒细化。其中添加 CLDH 后的复合材料晶核最多且球晶细化最为显著。说明 LDH, DLDH 及 CLDH 对 PP 结晶均存在异相成核作用,其中 CLDH 的异相成核能力最强。

3 结论

(1) 纯 PP 及三种改性 PP 复合材料的等温结

晶动力学结果表明:四种材料主要以二维盘状模式生长。LDH, DLDH 及 CLDH 对 PP 均具有异相成核作用,提高了 PP 的结晶速率。其中添加 CLDH 对 PP 的异相成核作用效果最好,在 120℃ 等温结晶时,PP/CLDH 复合材料的结晶速率常数提高至 36.9044 min^{-1} ,半结晶时间缩短至 0.20 min,最大结晶时间降低至 0.18 min,而半结晶速率增加至 5.09 min^{-1} ,其结晶速率提升幅度最大。

(2) 相比于纯 PP 的结晶活化能,三种改性 PP 复合材料的结晶活化能均有不同程度的增加,其中添加 CLDH 的改性 PP 复合材料的结晶活化能增加最少。

(3) 纯 PP 及三种改性 PP 复合材料的结晶形态表明:不同类型 LDH 的加入并未改变 PP 晶型,仅起到细化球晶尺寸的作用。其中添加 CLDH 的改性 PP 复合材料的球晶尺寸最小,晶核数最多,对 PP 异相成核效果最为显著。

参考文献

- [1] 张原秀. 无机成核剂对等规聚丙烯结晶的影响[J]. 塑料助剂, 2016(6):12-16.
Zhang Yuanxiu. Effect of inorganic nucleating agents on crystallization of isotactic polypropylene[J]. Plastics Additives, 2016(6):12-16.
- [2] 魏涛, 张道海, 吴斌, 等. 阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(9):15-18.
Wei Tao, Zhang Daohai, Wu Bin, et al. Research progress of flame retardant polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9):15-18.
- [3] 田小艳, 王波, 杨金明. 透明聚丙烯的研究及发展现状[J]. 塑料工业, 2014, 42(10):1-4, 8.
Tian Xiaoyan, Wang Bo, Yang Jinming. Research and development status of transparent polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):1-4, 8.
- [4] Chen Yingzi, Li Huilin. Effect of ultrasound on the morphology and properties of polypropylene/inorganic filler composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 97(4):1 553-1 560.
- [5] 杨靖, 陈彤, 吕晴, 等. 无水 CaSO_4 晶须超声负载 β 成核剂对聚丙烯力学性能与结构的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(2):267-274.
Yang Jing, Chen Tong, Lyu Qing, et al. Effect of anhydrous CaSO_4 whisker ultrasonic technology load β nucleating agent on mechanical properties and structure of polypropylene [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(2):267-274.
- [6] Qin Jun, Shi Wenjian, Yang Hongyan, et al. Sonochemical activation calcium sulfate whisker with enhanced beta-nucleating ability for isotactic polypropylene[J]. Colloid & Polymer Science, 2013, 291(11):2 579-2 587.

- [7] Roelofs J C, Van Bokhoven J A, Van Dillen A J, et al. The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure[J]. Chemistry, 2015, 8(24):5 571-5 579.
- [8] Grand L M, Palmer S J, Frost R L. Synthesis and thermal stability of hydrotalcites based upon gallium[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2010, 101(1):195-198.
- [9] 施燕琴. 聚丙烯/插层改性水滑石纳米复合材料研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- Shi Yanqin. Study on polypropylene / intercalated LDHs nanocomposites[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [10] 赵维, 李玉红. 马来酸根离子柱撑水滑石的超分子结构插层组装及表征[J]. 科技导报, 2009(20):65-68.
- Zhao Wei, Li Yuhong. Intercalation assembly and characterization of the supramolecular structure of maleic acid anions column pillared layered double hydroxides[J]. Science and Technology Review, 2009(20):65-68.
- [11] 毕付英. 丙烯酸调控水滑石结构及接枝反应制备聚丙烯/水滑石复合材料[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- Bi Fuying. Preparation of PP / LDH nanocomposites with AA modified LDH[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [12] 杨旭宇, 陈建文. 石墨烯/聚丙烯复合材料的等温结晶动力学研究[J]. 塑料科技, 2012(10):36-39.
- Yang Xuyu, Chen Jianwen. Study on isothermal crystallization kinetics of PP / reduced graphene oxide composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012(10):36-39.
- [13] 杨红艳, 刘江, 周晓红, 等. 水滑石与 β 成核剂复配改性等规PP的等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1):93-97.
- Yang Hongyan, Liu Jiang, Zhou Xiaohong, et al. Isothermal crystallization kinetics of layered double hydroxides / β nucleating agent modified isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):93-97.
- [14] 聂思, 支景鹏, 秦军, 等. 己二酸/无水硫酸钙晶须改性PP的等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):92-97.
- Nie Si, Zhi Jingpeng, Qin Jun, et al. Isothermal crystallization kinetics of adipic acid and calcium sulfate whiskers modified polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):92-97.
- [15] Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory[J]. Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12):1 103-1 112.
- [16] Schwaab M, Pinto J C. Optimum reference temperature for parameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(10):2 750-2 764.
-
- (上接第 97 页)
- Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2):385-392.
- [12] Tryznowski M, Żolek-Tryznowska Z, Izdebska-Podsiadły J. The wettability effect of branched polyglycerols used as performance additives for water-based printing inks[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(3):649-655.
- [13] Pi Pihui, Chen Xi, Wen Xiufang, et al. Preparation and characterization of ambient-temperature self-crosslinkable water-soluble acrylic resin for PE film ink[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(1):73-80.
- [14] 来水利, 王晶丽, 李文韬, 等. 水性羟基丙烯酸树脂的合成及其性能研究[J]. 热固性树脂, 2016, 31(1):1-5.
- Lai Shuili, Wang Jingli, Li Wentao, et al. Study on the synthesis and properties of water-borne hydroxyl acrylic resin [J]. Thermo-setting Resin, 2016, 31(1):1-5.
- [15] 龙小柱, 王利军, 李海洋, 等. 水性油墨用水性丙烯酸树脂的研制[J]. 应用化工, 2015, 44(12):2 293-2 296.
- Long Xiaozhu, Wang Lijun, Li Haiyang, et al. The research of water-based acrylic resin in water-based ink[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(12):2 293-2 296.
- [16] 徐然. 水性丙烯酸树脂的设计合成及应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- Xu Ran. Synthesis and application of the two-component water-borne polyurethane[D]. Changsha: Hunan University, 2014.
- [17] 雷远志, 万俊亮, 李会宁, 等. 聚氨酯固化丙烯酸酯型与水性PVDF的共混相容性研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(4):20-25.
- Lei Yuanzhi, Wan Junliang, Li Huining, et al. Miscibility in blends of polyurethane cured acrylic resin and waterborne PVDF[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(4):20-25.
- [18] 雷亮. 塑料薄膜印刷用水性聚氨酯油墨连接料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Lei Liang. Research on the preparation and properties of water-borne polyurethane ink binder used for the plastic film printing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [19] Romo-Urbe A, Santiago-Santiago K, Zavala-Padilla G, et al. Waterborne layered silicate / acrylate nanocomposites by in-situ emulsion polymerization: Thermal and mechanical reinforcement[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101:59-70.
- [20] Xu Jicheng, Jiang Yan, Zhang Tao, et al. Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122:10-18.