

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.020

抗老化透明聚丙烯的制备及性能

李远会¹,李娟^{2,3},向宇姝²,胡智²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 3. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

摘要:以有机磷酸盐成核剂 (NA-11) 作为等规聚丙烯 (iPP) 的透明添加剂,通过对分散剂、抗氧剂的优选,制备了抗老化性能优异的透明 iPP 材料。通过力学性能、雾度、透光率、热氧老化性能测试和 DSC 分析等手段研究了分散剂、抗氧剂协同作用对 iPP/NA-11 (NiPP) 材料力学性能、透明性能、结晶行为和抗老化性能的影响。研究表明,当乙撑双硬脂酸酰胺 (EBS) 作为分散剂时会影响 NiPP 材料的透明性,而聚乙烯 (PE) 蜡作为分散剂时 NiPP 材料的力学性能和透明性能保持较好。以聚乙烯 (PE) 蜡作为分散剂,添加抗氧剂 1010 的 NiPP 材料的抗老化性能优异,但是它的加入会恶化 NiPP 材料的透明性, NiPP 材料的雾度增加了 57.78%; 添加复合抗氧剂 B215 的 NiPP 材料在保持透明性能的同时拥有优异的抗老化性能。NiPP/PE 蜡/B215 材料的雾度仅为 15.0%, 经过 35 d 热氧老化后, NiPP 材料的拉伸强度保持率为 83.75%, 弯曲强度保持率为 81.36%, 缺口冲击强度保持率为 72.32%。

关键词:成核剂; 透明聚丙烯; 抗氧剂; 分散剂; 抗老化性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0115-06

Preparation and Performance of Anti-aging Transparent Polypropylene

Li Yuanhui¹, Li Juan^{2,3}, Xiang Yushu², Hu Zhi²

(1. Material and Metallurgy College, Guizhou University, Guizhou 550003, China; 2. Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guizhou 550014, China; 3. Guizhou Material Technology Innovation Base, Guizhou 550014, China)

Abstract : Organophosphate nucleating agent (NA-11) was used to be a transparent additive in isotactic polypropylene (iPP), and two different types of additives, dispersant and antioxidant were also added to iPP. The effects of dispersant and antioxidant on the crystallizing, transparency, mechanical and heat and oxygen aging properties of iPP/NA-11 (NiPP) were investigated through differential scanning calorimetry (DSC), haze testing, mechanical properties testing and aging performance testing. The experimental results show that ethylene-bis-stearamide (EBS) affects the transparency of NiPP, but polyethylene (PE) wax has less impact on transparency of NiPP and keeps the better mechanical performance of NiPP. When PE wax is used as a dispersant, the antioxidant 1010 has better anti-aging performance, but it has a serious impact on transparency of NiPP, The haze of NiPP increases by 57.78%. The composite antioxidant B215 has less impact on transparency of NiPP, and it also gives NiPP good anti-aging performance. The haze of NiPP/PE wax/B215 material is only 15.0%. After 35 d hot oxygen aging, the tensile strength retention rate of NiPP materials is 83.75%, the bending strength retention rate is 81.36%, and the impact strength retention rate is 72.32%.

Keywords : nucleating agent ; transparent polypropylene ; antioxidant ; dispersant ; anti-aging performance

聚丙烯 (PP) 是一种半结晶型聚合物,具有优异的力学性能、化学稳定性和耐热性,在家电、交通、建筑、汽车领域得到广泛应用^[1-4]。在 PP 的众多晶型中 α 晶型是最常见和最稳定的晶型,但是这种晶型的球晶尺寸大,导致 PP 的透明性能较差^[5-7]。另外,

PP 链结构中的叔碳原子对氧较为敏感,极易氧化生成自由基,在光照或热加工时 PP 制品易发黄^[8-9]。这些缺陷限制了 PP 在医疗器械、包装材料、餐具、日用品、家具器件等透明材料领域的应用。此外 PP 作为包装材料时往往还需要具有优异的抗老化性

基金项目: 贵州省科技计划项目 [2016(2335) 号], 贵州省贵阳市白云区科技项目 [2016(11) 号]

通讯作者: 李娟, 硕士, 副研究员, 主要从事纳米材料的制备和应用及聚合物共混改性研究 E-mail: 970028280@qq.com

收稿日期: 2018-10-17

引用格式: 李远会, 李娟, 向宇姝, 等. 抗老化透明聚丙烯的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 115-120.

Li Yuanhui, Li Juan, Xiang Yushu, et al. Preparation and performance of anti-aging transparent polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 115-120.

能,以保证产品的质量。因此在提高 PP 透明性的同时,保持材料的抗老化性能也尤为重要。

目前,提高 PP 透明性方法主要是添加成核剂。高活性成核剂主要包括取代芳基有机磷酸类和山梨醇类有机成核剂^[10-12]。虽然市场上成核剂种类繁多,但主要还是以增透、增强类成核剂为主。单一添加成核剂的 PP 不足以满足透明制品种类日益增多的需求,拥有多种附加性能的改性 PP 研究倍受研究人员青睐。王悦等^[13]制备的 NP-508 / 苯甲酸钠微乳液复配型成核剂提高了 PP 的结晶性能、透明性、韧性及刚性。杨应娟等^[14]研究发现,添加纳米介孔二氧化硅 / 有机磷酸盐成核剂 (NA-11) 复合成核剂的等规 PP (iPP) 的性能优于单一添加 NA-11 的体系。查小月等^[15]发现,新型 α 成核剂 (YS-688) 和 β 成核剂 (TMB-5) 两种成核剂复合添加能够提高 PP 结晶性能和力学性能。但是,研究同时具备透明性和抗老化性能的改性 PP 还未见报道。因此,笔者以 NA-11 为主体,复配添加分散剂、抗氧剂,研究复合助剂对 iPP 抗老化性能、透明性和结晶行为的影响,探讨其在 PP 改性中的协同作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

iPP : T30S, 中国石油兰州石化公司;

成核剂: NA-11, 日本 ADEKA 公司;

抗氧剂: 1010, 168, 德国巴斯夫公司;

复配抗氧剂: B215, 德国巴斯夫公司;

分散剂: 乙撑双硬脂酸酰胺 (EBS), 纯度 > 95%, 苏州联胜化学有限公司;

分散剂: 聚乙烯 (PE) 蜡 (CH-10), 广州顺德亚宇塑料助剂厂。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: TSE40A 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ80M3V 型, 震德塑料机械有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

光电雾度仪: WGW 型, 上海精密科学仪器有限公司;

热分析仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

光学显微镜: XTL-550E 型, 上海长方光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将成核剂、抗氧剂、分散剂与 iPP 粒料按一定比例称量,并在高速混合机中均匀混合。在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出机螺杆温度: I 区 170℃, II 区 175℃, III 区 180℃, IV 区 185℃, V 区 190℃, VI 区 195℃, VII 区 200℃, VIII 区 215℃, 机头温度 210℃。螺杆转速为 200 r/min。

将挤出的 iPP 粒料在空气中敞开干燥 48 h, 在注塑机中进行注塑,注塑工艺参数为: 注射温度 200, 190, 180℃, 注射速率 95%, 注塑压力 50%, 冷却时间 20 s。注塑标准力学性能试样用于力学性能测试,注塑透明板用于雾度测试,透明板尺寸为 50 mm × 50 mm × 1 mm。

1.4 性能测试

热氧老化试验: 在 130℃ 的老化烘箱内对制备的试样进行热氧老化试验。老化时间分别为 0, 7, 14, 21, 28, 35 d。每隔 7 d 取样测试。烘箱放置于干燥、避免阳光直射的环境中。

雾度和透光率按 GB/T 2410-2008 测试。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min。

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速度为 2 mm/min。

差示扫描量热 (DSC) 测试: 在氮气气氛中,以 10℃/min 的升温速率升温到 250℃,恒温 5 min 以消除热历史,再以 10℃/min 的降温速率等速降温至室温,记录曲线。iPP 复合材料的结晶度 (X_c) 按下式^[16]计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi)\Delta H_0} \times 100\%$$

式中: ΔH_m ——样品的熔融焓;

ϕ ——样品中助剂的质量分数;

ΔH_0 ——iPP 结晶度为 100% 时的熔融焓, iPP 的 $\Delta H_0 = 209$ J/g。

微观形貌分析: 用光学显微镜观察试样表面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的影响

为了促进助剂在 iPP 基体中分散,考虑添加少量分散剂。选择两种常用分散剂 EBS 和 PE 蜡,考察 EBS 和 PE 蜡对 iPP / 成核剂 NA-11 (NiPP) 材料性能的影响,以达到对分散剂的优选。表 1 为添加

不同分散剂的 NiPP 材料的配方,表 2 为性能测试结果。

表 1 添加不同分散剂的 NiPP 材料的配方

样品	iPP	成核剂 NA-11	分散剂 EBS	分散剂 PE 蜡
NiPP	100	0.2	--	--
NiPP/EBS	100	0.2	0.1	--
NiPP/PE 蜡	100	0.2	--	0.1

表 2 iPP/成核剂/分散剂共混物性能测试结果

样品	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	雾度 / %	透光率 / %
NiPP	37.35	49.51	5.21	13.5	69.0
NiPP/EBS	37.79	44.68	4.28	18.2	63.7
NiPP/PE 蜡	37.30	44.82	5.34	14.5	68.2

由表 2 力学性能数据可知,两种分散剂对 NiPP 材料拉伸强度的影响较小,但弯曲强度均有一定降低。EBS 作为分散剂时,iPP 材料的缺口冲击强度较 NiPP 下降 17.9%。相比 EBS,以 PE 蜡作为分散剂,iPP 材料的力学性能保持较好。从表 1 光学性能数据可以看出,两种分散剂均会降低 NiPP 材料的透明性,添加 EBS 和 PE 蜡时,NiPP 的雾度分别增加了 34.8% 和 7.4%,分散剂 EBS 对材料透明性的影响较大。两种分散剂分散效果的差异可能是由于采用的有机磷酸盐类成核剂 NA-11 熔点较高,在 iPP 中的分散性差,不同分散剂对 NA-11 团聚体的分散效果不同。当以 EBS 为分散剂时,EBS 分子链中的长链烷基包裹了 NA-11 团聚体,在机械力的作用下,团聚体不断被粉碎,EBS 不断吸附,但是由于 EBS 中的酰胺键使得分散后的 NA-11 间会存在氢键的相互作用,导致 EBS 对 NA-11 的分散效果不明显。以 PE 蜡为分散剂时,则可避免这种氢键的产生,并且 PE 拥有更长的烷基链,可以完全包附 NA-11 团聚体,使得 NA-11 团聚体在剪切作用下能够分散而不会重新聚集。综上所述,优选 PE 蜡作为复合助剂组分的分散剂。

2.2 抗氧剂的影响

按表 3 配方制备添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料,考察抗氧剂种类对 NiPP 材料性能的影响。

表 3 添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料的配方

样品	iPP	成核剂 NA-11	抗氧剂 1010	抗氧剂 168	复合抗氧剂 B215	PE 蜡
NiPP	100	0.2	--	--	--	--
NiPP/PE 蜡 / 1010	100	0.2	0.5	--	--	0.1
NiPP/PE 蜡 / 168	100	0.2	--	0.5	--	0.1
NiPP/PE 蜡 / B215	100	0.2	--	--	0.5	0.1

(1) DSC 分析。

图 1 为添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料的 DSC 降温曲线,表 4 是相应的 DSC 参数。

从表 4 可以看出,当添加受阻酚类抗氧剂 1010

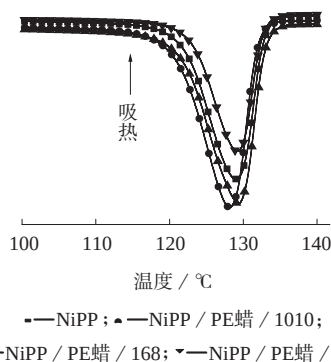


图 1 添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料的 DSC 降温曲线

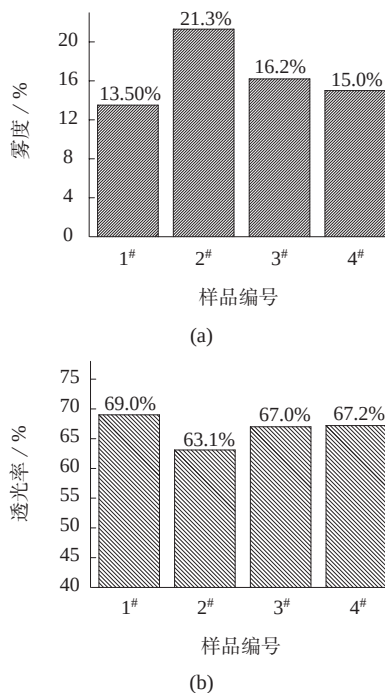
表 4 添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料的 DSC 参数

样品	熔融温度 / °C	结晶温度 / °C	熔融焓 / (J·g ⁻¹)	结晶度 / %
NiPP	165.97	129.19	97.55	48.12
NiPP/PE 蜡 / 1010	165.89	128.61	91.72	47.70
NiPP/PE 蜡 / 168	166.82	129.03	95.00	49.04
NiPP/PE 蜡 / B215	166.71	129.33	96.57	50.22

时,会轻微降低 NiPP 材料的结晶温度和结晶度,结晶温度降低 0.58℃,结晶度降低 0.42%。添加亚磷酸酯类抗氧剂 168 小幅提高了 NiPP 的结晶度,NiPP 材料结晶度提高 0.92%。添加复配抗氧剂 B215 对 NiPP 材料的结晶性能有一定促进作用,使 NiPP 材料的结晶度提高 2.1%。

(2) 透明性能分析。

图 2 为添加不同种类抗氧剂的 NiPP 材料的雾度和透光率。



1#—NiPP; 2#—NiPP/PE 蜡 / 1010;
3#—NiPP/PE 蜡 / 168; 4#—NiPP/PE 蜡 / B215

图 2 添加不同抗氧剂的 NiPP 材料的雾度和透光率

从图2可以看出,抗氧剂的加入都会对NiPP材料的透明性能产生影响。和未加抗氧剂的NiPP材料相比,添加抗氧剂1010的NiPP材料(NiPP/PE蜡/1010)的雾度从13.5%增加到21.3%,透光率从69.0%下降到63.1%;添加抗氧剂168的NiPP材料(NiPP/PE蜡/168)的雾度从13.5%增加到16.2%,透光率从69.0%下降到67.0%;添加复合抗氧剂B215的NiPP材料(NiPP/PE蜡/B215)的雾度从13.5%增加到15.0%,透光率从69.0%下降到67.2%。添加抗氧剂1010、抗氧剂168和复合抗氧剂B215使NiPP的雾度分别增加了57.78%,20.00%和11.11%。由此可见,抗氧剂1010的加入对NiPP材料光学性能的影响最严重,抗氧剂168次之,复合抗氧剂B215最小。为了获得透明性和抗老化性能兼顾的NiPP材料,将进一步考察NiPP材料的抗老化性能。

(3) 老化性能分析。

为了考察不同种类抗氧剂对NiPP材料抗老化性能的影响,图3给出了不同热氧老化时间的NiPP材料的力学性能。

从图3可以看出,单独添加成核剂NA-11时,NiPP材料的力学性能随着热氧老化时间的延长恶化较为明显。NiPP材料的拉伸强度、弯曲强度在热氧老化14 d后开始急剧下降,而缺口冲击强度则从老化过程开始就呈现下降趋势。添加抗氧剂后,NiPP材料的抗老化性能得到明显改善,说明添加抗氧剂可以改善NiPP材料的热氧老化性能。在经过35 d热氧老化后,未添加抗氧剂的NiPP材料的拉伸强度由36.88 MPa下降到8.12 MPa,拉伸强度保持率仅为22.02%;弯曲强度由48.57 MPa下降到12.42 MPa,弯曲强度保持率仅为25.57%;缺口冲击强度由5.21 kJ/m²下降到1.23 kJ/m²,缺口冲击强度保持率仅为23.60%。添加抗氧剂1010的NiPP材料(NiPP/PE蜡/1010)的拉伸强度由34.35 MPa下降到31.63 MPa,拉伸强度保持率为92.08%;弯曲强度由48.90 MPa下降到39.45 MPa,弯曲强度保持率为80.67%;缺口冲击强度由5.02 kJ/m²下降到3.85 kJ/m²,缺口冲击强度保持率为76.69%。添加抗氧剂168的NiPP材料(NiPP/PE蜡/168)的拉伸强度由31.89 MPa下降到20.23 MPa,拉伸强度保持率为63.43%;弯曲强度由46.12 MPa下降到31.54 MPa,弯曲强度保持率为68.39%;缺口冲击强度由4.56 kJ/

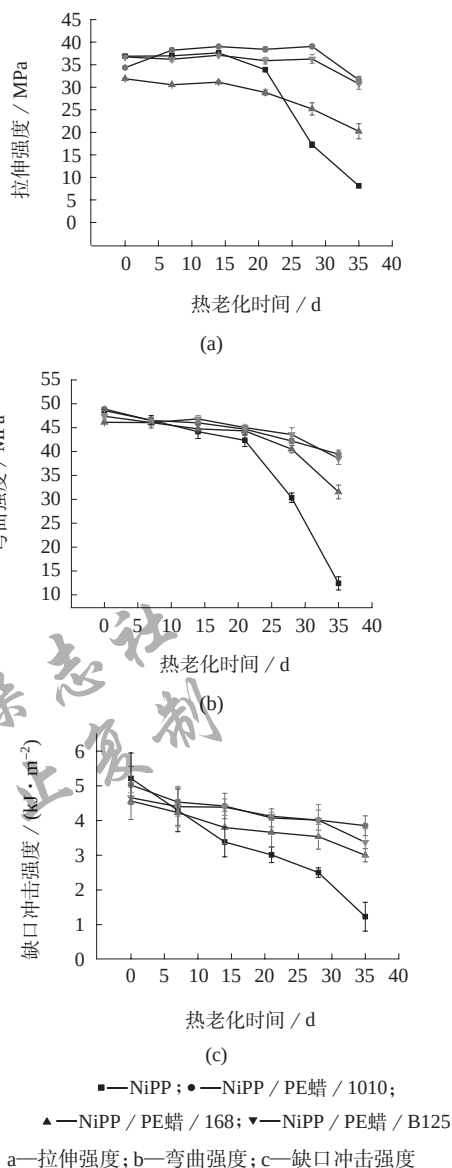


图3 不同热氧老化时间的NiPP材料的力学性能

m²下降到3.00 kJ/m²,缺口冲击强度保持率为65.79%。添加复合抗氧剂B215的NiPP材料(NiPP/PE蜡/B215)的拉伸强度由36.73 MPa下降到30.76 MPa,拉伸强度保持率为83.75%;弯曲强度由47.38 MPa下降到38.55 MPa,弯曲强度保持率为81.36%;缺口冲击强度由4.66 kJ/m²下降到3.37 kJ/m²,缺口冲击强度保持率为72.32%。从以上数据可看出,添加抗氧剂1010的NiPP材料的抗老化能力最好,复合抗氧剂B215次之,抗氧剂168最差。

图4为添加不同种类抗氧剂的NiPP材料热氧老化35 d后的表面微观形貌。

从图4可以发现,经过35 d热氧老化后,单独添加成核剂NA-11的NiPP材料已经出现了横向断

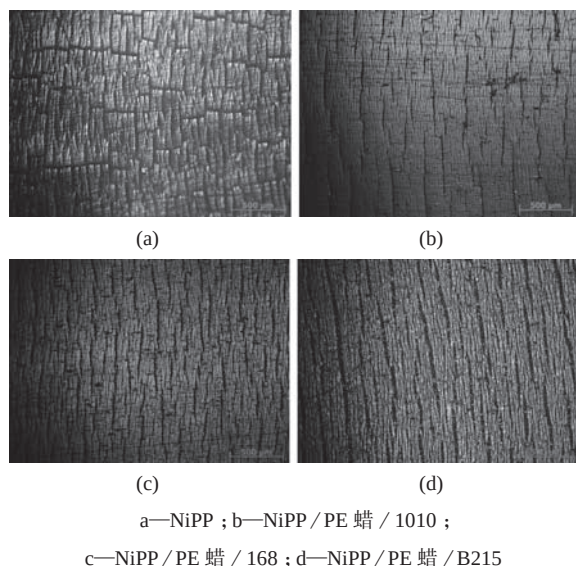


图4 添加不同种类抗氧化剂的 NiPP 材料热氧老化 35 d 后的表面微观形貌

裂裂纹,材料内部形成大量内裂纹,此时 NiPP 材料表面出现严重脱落。改善最为明显的是添加抗氧化剂 1010 的 NiPP 材料,其表面裂纹扩展受到抑制,裂纹明显变少,宽度变窄,裂纹深度变浅,这与抗氧化剂抑制 iPP 分子链氧化断裂有关。添加抗氧化剂 168 的 NiPP 材料表面有一定的改善,裂纹未出现横向断裂现象,但裂纹扩展仍较严重,出现不同程度的表面脱落现象。而添加复合抗氧化剂 B215 的 NiPP 材料表面裂纹较未添加抗氧化剂和添加抗氧化剂 168 的裂纹少,使材料保持较优异的抗热氧老化性能。这与力学性能保持率数据分析结果一致。

综合结晶性能、透明性能和抗热氧老化性能的数据,可以看出抗氧化剂的加入对 NiPP 材料的结晶性能影响较小,但是三种抗氧化剂的加入均会对 NiPP 材料透明性能产生影响。抗氧化剂 1010 具有较为优异的抗热氧老化性能,但是对 NiPP 材料的透明性能影响较严重。复合型抗氧化剂 B215 对 NiPP 材料的透明性能影响较小,并能赋予 NiPP 材料良好的抗热氧老化性能。

3 结论

(1) 添加 EBS 作为分散剂时, NiPP 材料的雾度增加了 34.8%,严重影响材料的透明性能。相比 EBS,以 PE 蜡作为分散剂时, NiPP 材料的雾度仅增加 7.4%,并且 NiPP 材料的力学性能保持较好。

(2) 三种抗氧化剂对 NiPP 材料的结晶性能影响较小。添加抗氧化剂 1010 对 NiPP 材料光学性能的影响最严重,抗氧化剂 168 次之,复合抗氧化剂 B215 最小。经过 35 d 热氧老化后,添加抗氧化剂 1010 的 NiPP

材料的抗老化能力最好,复合抗氧化剂 B215 次之,抗氧化剂 168 最差。

(3) 选择以分散剂 PE 蜡、抗氧化剂 B215 和有机磷酸盐成核剂 NA-11 组成的复合改性剂,不仅能够保持 NiPP 材料的透明性能,还能赋予其优异的抗老化性能。NiPP/PE 蜡/B215 材料的雾度仅为 15.0%,透光率为 67.2%,经过 35 d 热氧老化后材料的拉伸强度保持率为 83.75%,弯曲强度保持率为 81.36%,缺口冲击强度保持率为 72.32%。

参考文献

- [1] Zhao Songmei, Chen Fenghua, Huang Yingjuan, et al. Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene / grapheme composites[J]. Polymer, 2014, 55:4 125-4 135.
- [2] 田小艳,黄捷,王波,等. 复合成核剂对聚丙烯物理力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2017, 45(7):108-110.
Tian Xiaoyan, Huang Jie, Wang Bo, et al. Effects of composite nucleating agent on physical and mechanical properties of PP[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(7):108-110.
- [3] 董莉,李丽,王帆,等. 高光泽透明聚丙烯的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(3):90-95.
Dong Li, Li Li, Wang Fan, et al. Research progress in high gloss and transparent PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(3):90-95.
- [4] 张跃飞,何娟,郭丽华,等. 聚丙烯成核剂结构与成核性能关系的研究进展[J]. 塑料, 2018, 47(1):52-56.
Zhang Yuefei, He Juan, Guo Lihua, et al. Research progress of the relation between structure and nucleation effects of nucleating agents for polypropylene[J]. Plastics, 2018, 47(1):52-56.
- [5] Li Yijun, Meng'en, Nie Min, et al. Reinforcement for polypropylene via self-assembly of β -form nucleating agent: new insight on the perpendicular orientation of lamellae[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(2):981-992.
- [6] 黄伟江,何文涛,秦舒浩,等. 有机类成核剂改善 PP 性能的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(5):52-56.
Huang Weijiang, He Wentao, Qin Shuhao, et al. Research progress in improving properties of PP by organic nucleating agent[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(5):52-56.
- [7] Cao Jing, Zeng Yuying, Lin Tengfei. Synergistic toughening effect of β -nucleating agent and long chain branching on polypropylene random copolymer[J]. Polymer Testing, 2016, 55:318-327.
- [8] 热依扎·别坎. 不同抗氧化剂体系对聚丙烯抗氧化性能的应用研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018.
Riza Beken. Study on the Application of Different Antioxidant Systems to the Oxidation Resistance of Polypropylene[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018.
- [9] Arvanitoyannis I S, Kotsanopoulos K V. Migration phenomenon in food packaging, food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation—A review[J]. Food and

- Bioprocess Technology, 2014, 7(1):21–36.
- [10] 马文辉,陈旭,韩振刚,等.聚丙烯成核剂研究进展[J].合成材料老化与应用,2017,46(3):114–118.
Ma Wenhui, Chen Xu, Han Zhengang, et al. Progress in study of nucleating agent for polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(3):114–118.
- [11] Li Juan, Qin Shuhao, He Wentao, et al. The effect of hybrid nucleating agent with silica sol as the supporter on the crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35(6):565–573.
- [12] 孙天伟,李娟,于杰,等.有机磷酸盐类成核剂对聚丙烯性能的影响[J].塑料工业,2017,45(6):130–133.
Sun Tianwei, Li Juan, Yu Jie, et al. Effect of organic phosphate nucleating agent on properties of PP[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):130–133.
- [13] 王悦,黄捷,王波,等.复配型成核剂在聚丙烯 T30S 中的应用研究[J].塑料科技,2018,46(3):70–72.
Wang Yue, Huang Jie, Wang Bo, et al. Study on application of compound nucleating agent in polypropylene T30S[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(3):70–72.
- [14] 杨应娟,何文涛,黄金,等.介孔二氧化硅负载型有机磷酸盐成核剂对聚丙烯性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2015, 31(6):55–59.
Yang Yingjuan, He Wentao, Huang Jin, et al. Effect of supported organic phosphate nucleating agent with mesoporous silicon as the supporter on the properties of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6):55–59.
- [15] 查小月,曾明,胡章润,等.新型 α 和 β 成核剂对 PP 结晶和力学性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(1):107–112.
Zha Xiaoyue, Zeng Ming, Hu Zhangrun, et al. Effects of new novel α / β nucleators on mechanical and crystallization properties of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):107–112.
- [16] Na Bing, Wang Ke, Zhang Qin, et al. Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2005, 46:3 190–3 198.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)

(上接第 114 页)

- amide resin composition and molded article containing same:US, 9732223[P]. 2017-08-15.
- [22] Marchildon K. Polyamides—still strong after seventy years[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5(1):22–54.
- [23] Rulkens R, Koning C. Chemistry and technology of polyamides[M]. Amsterdam:Elsevier, 2012:431–467.
- [24] Cousin T, Galy J, Jérôme Dupuy. Molecular modelling of polyphthalamides thermal properties:Comparison between modelling and experimental results[J]. Polymer, 2012, 53(15):3 203–3 210.
- [25] Zhang Cailiang, Wan Li, Gu Xueping, et al. A Study on a pre-polymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA(66-co-6T) via one-step polycondensation[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9(5):512–521.
- [26] 常静.含芳环聚酰胺的合成与表征[D].杭州:浙江大学,2009.
Chang Jing. Synthesis and characterization of polyamide with aromatic ring[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2009.
- [27] 郝高亚.半芳香尼龙 12T 的分子量测定方法研究[D].郑州:郑州大学,2016.
Hao Gaoya. Research on molecular weight measurement of semi-aromatic nylon 12T[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2016.
- [28] 杨婕,张世平,孙伟,等.活泼氢的核磁共振氢谱[J].大学化学, 2018, 33:doi:10.3866/PKU.DXHX201806008.
Yang Jie, Zhang Shiping, Sun Wei, et al. Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of active hydrogen[J]. University Chemistry, 2018, 33:doi:10.3866/PKU.DXHX201806008.
- [29] 张传辉,曹明,姜苏俊,等.一种半芳香共聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺模塑组合物:CN,106336508A[P]. 2017-01-18.
Zhang Chuanhui, Cao Ming, Jiang Sujun, et al. Semi-aromatic copolyamide resin and polyamide model composition comprising same:CN106336508A [P]. 2017-01-18.
- [30] 正木辰典.聚酰胺树脂组合物以及由它得到的成型体:CN102985490A[P]. 2010-09-30.
Tadanori Masaki. The polyamide resin composition and its molded body obtained:CN, 102985490A[P]. 2010-09-30.
- [31] Purdon J R, Mate R D. Calibration of the gel permeation chromatograph[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 1968, 6(1):243–246.
- [32] Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34(10):1 707–1 713.