

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.017

己二酸/无水硫酸钙晶须改性PP的等温结晶动力学*

聂思¹, 支景鹏², 秦军¹, 吕晴¹, 陈梦瑜¹

(1. 贵州大学, 国土资源部喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550003; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003)

摘要: 通过差示扫描量热 (DSC) 仪分析了己二酸 (AA) 和无水硫酸钙晶须 (ACSW) 复配改性聚丙烯 (PP) 的等温结晶行为, 用偏光显微镜 (PLM) 观察了 AA/ACSW 复配改性 PP 的晶体形貌。DSC 分析结果表明, 随着结晶温度升高, 半结晶时间和最大结晶时间增加, 半结晶速率降低; 与纯 PP 相比, ACSW 和 AA/ACSW 复合改性都能使 PP 的结晶时间降低, 结晶效率增加, 说明 ACSW 和 AA/ACSW 对 PP 具有异相成核作用, 并且 AA/ACSW 复合改性 PP 对提高 PP 的结晶性能有更好的效果, 此外 ACSW 改性 PP 的等温结晶活化能最低。对改性 PP 的 PLM 的观察说明 ACSW 对 PP 具有异相成核作用, 而 AA/ACSW 对 PP 的 β 晶成核具有协同促进作用。

关键词: 聚丙烯; 己二酸; 无水硫酸钙晶须; 等温结晶动力学

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0092-06

Isothermal Crystallization Kinetics of Adipic Acid and Calcium Sulfate Whiskers Modified Polypropylene

Nie Si¹, Zhi Jingpeng², Qin Jun¹, Lyu Qing¹, Chen Mengyu¹

(1. Guizhou University, Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550003, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: The isothermal crystallization behaviors of polypropylene (PP) modified with compound nucleating agent composed of adipic acid (AA) and calcium sulfate whiskers (ACSW) were studied by differential scanning calorimeter (DSC), and the crystal morphology of PP modified by AA/ACSW was investigated by means of polarized optical microscope (PLM). DSC results show that with the increase of crystallization temperature, the half crystallization time and maximum crystallization time increase and the half crystallization rate decreases, compare with pure PP, the time of crystallization of which the addition of ACSW and the compound nucleating agent AA/ACSW in PP are shortened, and its crystallization kinetic rate of PP is increased, which indicate the ACSW and AA/ACSW play a role of heterogeneous nucleating agent in PP and increase the crystallization rate of PP, and AA/ACSW would be better on the crystallization rate of PP, and ACSW modified PP has the lowest activation energy. PLM results show that ACSW has heterogeneous nucleation effect in modified PP, and AA/ACSW has synergistic effect in β nucleating of PP.

Keywords: polypropylene; adipic acid; calcium sulfate whiskers; isothermal crystallization kinetics

聚丙烯 (PP) 是一种通用塑料, 来源丰富且成本低, 与其它通用合成树脂相比, PP 具有密度小、力学性能良好、耐化学腐蚀等优点, 在电器、日用品、家具及包装等行业有广泛的应用^[1-2]。但是 PP 具有低温易脆断、成型收缩率大、热变形温度低等缺陷^[3-4], 因此需要添加改性剂改变 PP 的结构, 以提高 PP 的性能, 降低成本。

硫酸钙晶须 (CSW) 是一种新型、优质、价廉的增强材料, 其尺寸稳定, 平均长径比约为 80, 具有耐高温、耐化学腐蚀、韧性好、强度高及易进行表面处理等优点, 是近年塑料填充领域较理想的填充剂, 使用 CSW 改性 PP 一直是研究的热点^[5-6]。根据结晶水的不同, 可将 CSW 分为无水、半水和二水 CSW^[7], 其中无水 CSW (ACSW) 性能稳定, 不易发

生水化作用, 将 ACSW 添加于高分子材料中, 能够提高复合材料的力学性能, 但是由于 ACSW 和 PP 两者具有不同极性和结晶结构, 因此存在相容性较差的问题^[8], 而研究己二酸 (AA) 改性 ACSW 对 PP 等温结晶行为影响的文章较少, 因此笔者用 AA 和 ACSW 复配改性 PP, 并研究了复合材料的等温结晶动力学。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯: T30S, 中国石油独山子石化分公司;

* 国家自然科学基金项目 (21266005), 贵州省科技厅联合基金项目 (黔科合 LH 字 [2014]7648)

联系人: 秦军, 教授, 主要从事聚合物改性及其应用研究

收稿日期: 2017-08-05

ACSW :GC-01,广州市绿易化工科技有限公司;

AA :K679001,上海笛柏化学品技术有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机:LHFD1-130718 型,莱伯泰科仪器股份有限公司;

切粒机:PQ100/200 型,南京瑞亚高聚物制备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20 型,美国 TA 仪器公司;

真空干燥箱:DZ-2BL 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

偏光显微镜(PLM):SUNNY XP-P 型,宁波舜宇仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PP 和 ACSW,以及 PP, AA 和 ACSW 以一定的质量比分别在同向双螺杆挤出机上混合造粒,制备 ACSW 改性 PP(PP-ACSW) 和 AA/ACSW 改性 PP(PP-AA/ACSW)。挤出机各段的温度分别为 160,175,180,185,190,195,200,205℃,机头温度为 210℃,喂料转速为 15 r/min,主机转速为 300 r/min。

1.4 性能测试与结构表征

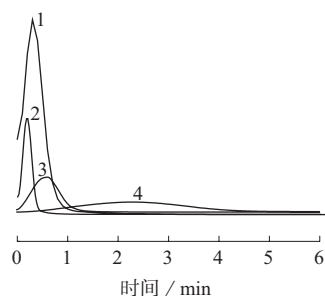
取适量未改性 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW,利用 DSC 仪进行等温结晶分析。通入 N_2 进行保护,先将待测样品升温到 200℃,再恒温 5 min 以消除热历史,然后以降温速率为 60℃/min 分别依次降温至 120,124,128,132℃,恒温 30 min 后,再分别降温至 80℃,恒温 5 min 使结晶完全后,再分别升温至 200℃,进入下一个结晶温度,得到待测样品的等温结晶曲线。

2 结果与讨论

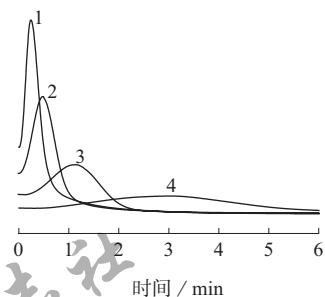
2.1 不同温度下的等温结晶曲线

纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 在不同结晶温度下的等温结晶曲线如图 1 所示。

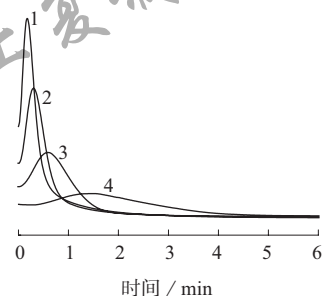
由图 1 可看出,纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 都随着结晶温度的升高,其结晶峰峰形变平缓,结晶时间增加,即结晶速率降低。这是因为结晶温度过低时使得 PP 晶体易成核难生长,晶体的生长速率起主导作用;结晶温度过高时,晶体易生长难成核,晶体的成核速率决定了结晶速率的大小,在高温条件下,聚合物大分子链段的微布朗运动加剧,



(a)



(b)



(c)

结晶温度: 1—120℃; 2—124℃; 3—128℃; 4—132℃

a—纯 PP; b—PP-ACSW; c—PP-AA/ACSW

图 1 在不同结晶温度下纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的等温结晶曲线

使得聚合物大分子链段不易聚集成核,所以聚合物的结晶受到阻碍^[9-11]。

由图 1 还可以看出,当结晶温度为 120℃时, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的结晶速率比纯 PP 的大,并且在相同结晶温度下, PP-AA/ACSW 的结晶速率比 PP-ACSW 的大,说明当结晶温度为 120℃时, ACSW 对 PP 具有异相成核作用,并且 AA 和 ACSW 对提高 PP 的异相成核能力具有协同效应,明显提高了 PP 的结晶速率。

2.2 相对结晶度

在任意等温结晶温度下, t 时刻对应的相对结晶度 X_t 可通过 DSC 测得的结晶热焓数据,通过式 (1) 计算得到^[12]:

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

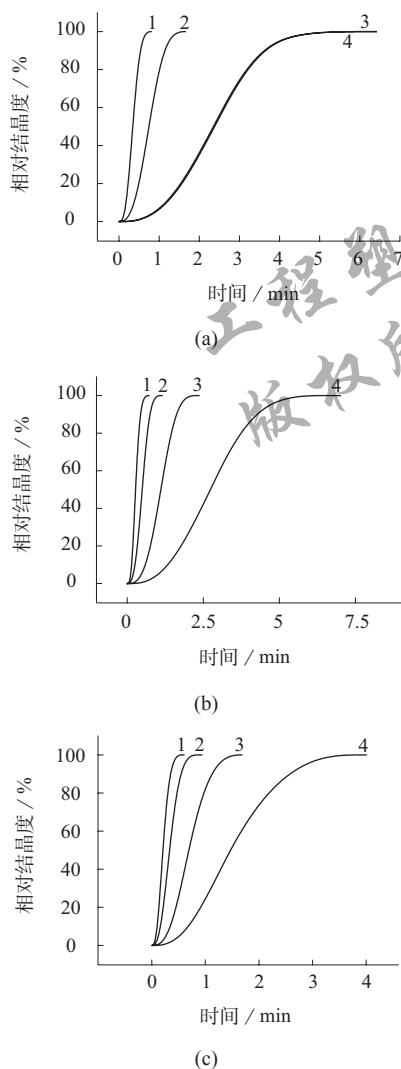
式中: X_t —— t 时刻的相对结晶度;

$\frac{dH(t)}{dt}$ ——结晶热释放速率;

$\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt$ —— t 时刻产生的热焓;

$\int_0^\infty \frac{dH(t)}{dt} dt$ ——结晶过程中所产生的总热焓。

纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 在不同结晶温度下相对结晶度与时间的关系曲线如图 2 所示。



结晶温度: 1—120℃; 2—124℃; 3—128℃; 4—132℃

a—纯 PP; b—PP-ACSW; c—PP-AA/ACSW

图2 纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 在不同结晶温度下的相对结晶度与时间的关系曲线

从图 2 可看出, 纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 三种材料的结晶曲线都呈 S 形^[13], 可知三种材料的等温结晶过程大致可以分为三个阶段: 结晶诱导期, 相对结晶度趋于平稳; 结晶中期, 相对结晶度随着时间增加迅速增长; 结晶后期, 结晶速率变慢, 相对结晶度达到最大值^[11-12]。由图 2 还可知, 随着结晶温度的增加, 三种材料达到相同相对结晶度所需时间延长, 结晶速率降低, 并且与纯 PP, PP-ACSW 相比, PP-AA/ACSW 达到相同相对结晶度所需要的时间更小, 说明 AA/ACSW 对 PP 复合改性具有协同促进作用。

2.3 等温结晶行为分析

利用 Avrami 方程分析改性 PP 的等温结晶动力学行为, 计算得到等温动力学参数^[14]:

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

式中: t ——结晶时刻;

n ——Avrami 指数, 和结晶的成核机理和生长方式有关, 是生长的空间维数和成核的时间维数之和^[15-16];

k ——与温度有关的结晶速率常数, 反应晶体的成核速率和生长速率。

将式 (2) 两边同时取对数得到:

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

以 $\ln t$ 为 X 轴, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 为 Y 轴作图, 可以得到 n 和 k 的值。取 $X_t = 1/2$, 代入式 (2) 中, 可以得到半结晶时间 $t_{1/2}$ 为:

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

对式 (2) 进行二次求导, 得到最大结晶时间

$t_{\max}$:

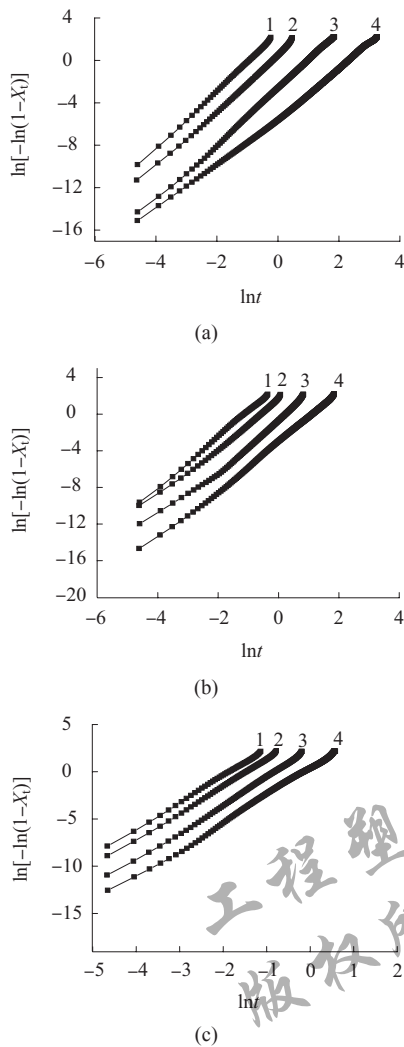
$$t_{\max} = \left(\frac{n-1}{nk}\right)^{1/n} \quad (5)$$

将式 (4) 取倒数得到半结晶速率 $G_{1/2}$:

$$G_{1/2} = \frac{1}{t_{1/2}} \quad (6)$$

在 Excel 表中分别画出纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 在不同结晶温度下的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\ln t$ 关系曲线, 如图 3 所示。

对图 3 中三种材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\ln t$ 关系曲线进行回归线性分析, 得到纯 PP, PP-ACSW 以及 PP-AA/ACSW 的线性相关系数均在 0.99 以上, 表明 Avrami 模型适用于研究三种材料的等温结晶过程。



结晶温度: 1—120℃; 2—124℃; 3—128℃; 4—132℃

a—纯 PP; b—PP-ACSW; c—PP-AA/ACSW

图3 不同结晶温度下纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的

 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\ln t$ 关系曲线

由图3还可知,随着结晶温度升高,截距逐渐减小,所以 k 值是不断降低的,表明高温阻碍了材料的结晶,导致结晶速率下降。

图4为纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的半结晶速率随结晶温度变化曲线。

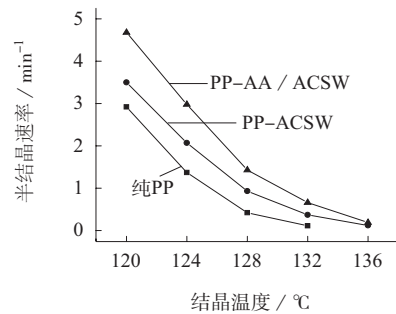


图4 纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的半结晶速率随结晶温度变化曲线

由图4可知,随着结晶温度上升, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的半结晶速率都降低。在同一结晶温度,与纯 PP 相比,添加 ACSW 及 AA/ACSW 改性 PP 的半结晶速率均有明显上升。

根据式(1)~式(6)及图3、图4得到的 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k , 半结晶时间 $t_{1/2}$ 、最大结晶时间 t_{max} 、半结晶速率 $G_{1/2}$ 列于表1。

由表1中数据可以看出,纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 Avrami 指数 (n) 分别在 2.39~2.78, 2.70~2.86 和 2.48~2.63 之间,说明纯 PP, PP-ACSW, PP-AA/ACSW 的晶体在等温结晶过程中可能以二维盘状方式生长。

在同一结晶温度下, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 k 值较纯 PP 的大,因此添加 ACSW 可以促进 PP 基体结晶, ACSW 和 AA/ACSW 可以作为成核剂,在复合材料等温结晶过程中形成大量晶核,提高 PP 的结晶性能。

$t_{1/2}$ 的值反映了结晶速率,从表1中可知,纯 PP, PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 $t_{1/2}$ 均随着结

表1 纯 PP, ACSW-PP 和 AA/ACSW-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} / min
纯 PP	120	2.75	13.24	0.34	2.92	0.33
	124	2.69	1.63	0.73	1.37	0.70
	128	2.78	0.06	2.41	0.42	2.34
	132	2.39	0.00	8.77	0.11	8.15
PP-ACSW	120	2.80	23.06	0.29	3.50	0.28
	124	2.70	4.93	0.48	2.07	0.47
	128	2.86	0.56	1.08	0.93	1.06
	132	2.72	0.05	2.71	0.37	2.62
PP-AA/ACSW	120	2.48	31.81	0.21	4.68	0.20
	124	2.52	10.88	0.34	2.98	0.32
	128	2.63	1.77	0.70	1.43	0.67
	132	2.50	0.24	1.52	0.66	1.44

 注: T_c 代表结晶温度。

晶温度的升高而增大,但 PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 $t_{1/2}$ 仍低于纯 PP。这是因为聚合物的结晶成核过程主要依赖于结晶温度,过高的结晶温度,导致分子的热运动过于剧烈,致使聚合物的晶核不易形成或生成的晶核不稳定,而聚合物总的结晶速率主要由成核过程控制,因此在较高的温度下等温结晶,随着结晶温度的升高,聚合物的结晶速率会逐渐降低^[17]。通过表 1 中数据计算得到,在同一等温结晶温度下,与纯 PP 相比,PP-ACSW 的 $t_{1/2}$ 降低 14.7%~69.1%, $t_{\max}$ 降低 15.2%~67.9%;PP-AA/ACSW 的 $t_{1/2}$ 降低 38.2%~82.7%, $t_{\max}$ 降低 39.4%~82.3%。

与纯 PP 的 $G_{1/2}$ 相比,PP-ACSW 的 $G_{1/2}$ 增加了 19.9%~236.3%,PP-AA/ACSW 的 $G_{1/2}$ 增加了 60.3%~500%。同时结晶温度越高, $G_{1/2}$ 增加的比例越大。说明 ACSW 和 AA/ACSW 都能够作为成核剂促进 PP 结晶,并且 AA/ACSW 复合改性 PP 比 ACSW 改性 PP 的成核效果更好。

2.4 结晶活化能

将结晶过程假定为热活化过程,则 PP 的结晶活化能可以用 Arrhrnius 方程表示,如式(6)所示:

$$k^{1/n} = k_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT_c}\right] \quad (6)$$

式中: ΔE ——等温结晶活化能;

k_0 ——与温度无关的前置因子;

R ——气体常数;

T_c ——等温结晶温度。

将式(6)两边同时取对数得到式(7):

$$\frac{1}{n} \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT_c} \quad (7)$$

图 5 是纯 PP,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 $(1/n) \ln k - 1/T_c$ 的线性拟合曲线。

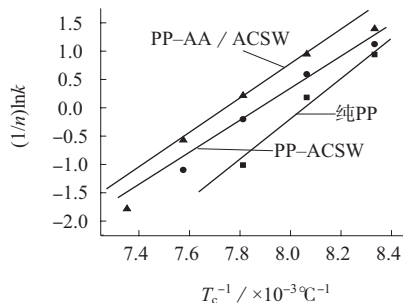


图 5 纯 PP,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 $(1/n) \ln k - 1/T_c$ 的线性拟合曲线

由图 5 可以看出, $(1/n) \ln k$ 和 $1/T_c$ 有很好的

线性关系,根据线性拟合曲线可以得出三种材料的活化能分别为 30.13,23.28,24.94 kJ/mol。由此可以看出,添加 ACSW 改性可以降低 PP 的活化能,使 PP 更容易结晶;而加入 AA/ACSW 复合改性 PP 后,活化能增加,说明 AA/ACSW 使得等温结晶过程中总的结晶速率减小。

2.5 PLM 分析

图 6 是纯 PP,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 形貌 PLM 图^[18-19]。

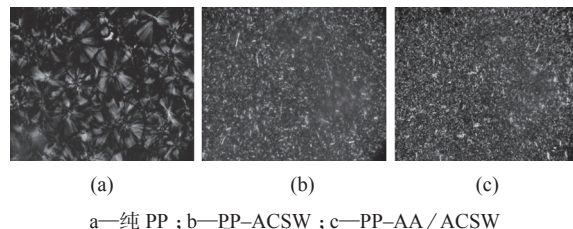


图 6 纯 PP,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的 PLM 图 ($\times 20$)

从图 6 可以看出,纯 PP 的球晶呈放射状的圆形,球晶尺寸比较大,说明 PP 大部分晶型呈 α 晶型;加入 ACSW 能使得球晶变得细小,轮廓变模糊,此时 PP 晶型大部分是 β 晶;使用 AA/ACSW 复合改性 PP 后,球晶的尺寸进一步降低,分布密度更大,此时 β 晶含量最高,球晶更加明亮。从 PLM 的观察说明,ACSW 对 PP 具有异相成核作用,而 AA/ACSW 对 PP 的 β 晶成核具有协同效应,这与前面的 DSC 测试分析结果相一致。

3 结论

(1) 在纯 PP,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 的等温结晶过程中,结晶温度升高,会使 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 增加, $G_{1/2}$ 降低,和纯 PP 相比,用 ACSW 和 AA/ACSW 改性都能降低 PP 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$,增加 $G_{1/2}$,AA 和 ACSW 对 PP 异相成核具有协同促进作用,AA/ACSW 复合改性 PP 的成核效果更好。

(2) 与纯 PP 和 PP-AA/ACSW 相比,PP-ACSW 具有更低的活化能。

(3) PLM 分析测试结果表明,与纯 PP 相比,PP-ACSW 和 PP-AA/ACSW 都形成了较多的 β 晶型,并且 PP-AA/ACSW 球晶更细, β 晶晶型更多,说明 AA/ACSW 对 PP 的 β 成核有协同促进作用。

参考文献

- [1] 王鉴,李红伶,祝宝东,等.聚丙烯/高岭土复合材料的结构与性能[J].塑料工业,2015,43(01):71-74.
- Wang Jian, Li Hongling, Zhu Baodong, et al. Structure and properties of polypropylene / kaolin composites[J]. China Plastics Indus-

- try, 2015, 43(01):71-74.
- [2] 杨俊龙, 黄亚江, 李光宪. 聚丙烯/石墨烯复合材料的制备及性能研究进展[J]. 中国塑料, 2013, 27(1):7-12.
- Yang Junlong, Huang Yajiang, Li Guangxian. Progress in the preparation and properties of polypropylene/graphene nanocomposites[J]. China Plastics, 2013, 27(1):7-12.
- [3] 康永, 艾江. 木粉/聚丙烯复合材料的力学性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(4):23-29.
- Kang Yong, Ai Jiang. Study on mechanical properties of wood powder/polypropylene composites[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(4):23-29.
- [4] 曹莉, 李青, 苏志强, 等. 聚丙烯成核剂研究进展[J]. 高分子通报, 2013(4):146-150.
- Cao Li, Li Qing, Su Zhiqiang, et al. Research progress of nucleating agents for IPP[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(4):146-150.
- [5] 吕鹏飞, 费德君, 党亚固. 磷石膏制备硫酸钙晶须及晶须造纸应用的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4):842-847, 890.
- Lyu Pengfei, Fei Dejun, Dang Yagu. Preparation of calcium sulfate whisker from phosphogypsum and its application[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4):842-847, 890.
- [6] 李毅, 袁松, 张琼, 等. 改性硫酸钙晶须填充PP/EPDM复合材料的制备和性能研究[J]. 塑料科技, 2016(1):35-38.
- Li Yi, Yuan Song, Zhang Qiong, et al. Study on preparation and properties of modified calcium sulfate whisker filled PP/EPDM composite[J]. Plastics Science and Technology, 2016(1):35-38.
- [7] 甄德帅, 梁爽, 张兴文, 等. 硫酸钙晶须制备及应用综述[J]. 广东化工, 2017, 44(11):140-141.
- Zhen Deshuai, Liang Shuang, Zhang Xingwen, et al. Review of the preparation and application of calcium sulfate whisker[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(11):140-141.
- [8] 吕智慧, 洪天增, 乃学瑛, 等. 无水硫酸钙晶须的无机-有机表面改性机理研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(1):81-85.
- Lyu Zhihui, Hong Tianzeng, Nai Xueying, et al. Mechanism of inorganic-organic surface modification of anhydrous calcium sulfate whisker[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(1):81-85.
- [9] 胡跃鑫, 韩向艳, 蔡冰, 等. PE100级管材树脂等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11):91-94.
- Hu Yuexin, Han Xiangyan, Cai Bing, et al. Isothermal crystallization kinetics of PE100 pipe resin[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11):91-94.
- [10] 雷青娟, 王志强, 刘春艳. PA11/HGB复合材料的等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):87-91.
- Lei Qingjuan, Wang Zhiqiang, Liu Chunyan. Study on isothermal crystallization kinetics of nylon 11/HGB composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):87-91.
- [11] 高巧春, 姜玉周, 蔡红珍. PP/稻壳粉复合材料的等温结晶行为研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(4):35-38.
- Gao Qiaochun, Jiang Yuzhou, Cai Hongzhen. Study on isothermal crystallization behavior of PP/rice hull powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(4):35-38.
- [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] 刁梦娜, 杨成志, 邱学剑, 等. 超声改性无水硫酸钙晶须对聚丙烯等温结晶行为的影响[J]. 塑料科技, 2014(08):29-32.
- Diao Mengna, Yang Chengzhi, Qiu Xuejian, et al. Study on the isothermal crystallization behavior of PP composites filled with ultrasound treated anhydrous calcium sulfate whisker[J]. Plastics Science and Technology, 2014(8):29-32.
- [14] 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.
- [15] 张跃飞, 陈慧. 成核剂1,3,5-苯三甲酸三(环己胺)作用下聚丙烯的等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5):67-70.
- Zhang Yuefei, Chen Hui. Isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene under the action of nucleating agent 1,3,5-benzenetricarboxylic acid tris(cyclohexylamide)[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):67-70.
- [16] 牛慧, 秦亚伟, 董金勇. 用DSC方法研究 β -定向结晶聚丙烯树脂的结晶动力学[J]. 石油化工, 2014, 43(11):1240-1245.
- Niu Hui, Qin Yawei, Dong Jinyong. Study of crystallization kinetics of β -crystalline-specified polypropylene resins by DSC[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(11):1240-1245.
- [17] 上官勇刚. 聚丙烯合金的结晶行为及其动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- Shangguan Yonggang. Crystallization behavior and kinetics of polypropylene catalysts[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [18] 赵世成, 宫含章, 俞欣, 等. β 晶成核剂己二酸锌对等规聚丙烯成核效应的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8):111-114, 119.
- Zhao Shicheng, Gong Hanzhang, Yu Xin, et al. Nucleating efficiency of highly selective β -nucleating agent zinc adipate for isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):111-114, 119.
- [19] 石尧麒, 辛忠. α/β 复合成核剂对等规聚丙烯结晶形态的影响及非等温结晶动力学[J]. 化工学报, 2012(4):1274-1286.
- Shi Yaoqi, Xin Zhong. Crystallization morphologies and non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene modified by α/β compounded nucleating agents[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2012(4):1274-1286.