

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.026

聚丙烯 β 成核剂的研究进展

彭文理^{1,2}, 宗鹏³, 张文学², 陈振斌¹, 朱博超²

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060; 3. 中国石油兰州寰球公司, 兰州 730060)

摘要:对近年来聚丙烯(PP) β 成核剂的研究进展进行了综述,首先论述了PP的 β 晶型及 β 成核剂的成核机理,然后详细介绍了不同种类 β 成核剂的研究进展情况。同时,针对现阶段 β 成核剂研究和开发过程中存在的问题提出意见和建议,并对聚丙烯 β 成核剂的未来发展作出展望。

关键词:聚丙烯; β 成核剂; 成核机理; 研究进展

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0131-05

Recent Research Progress of β Nucleating Agent for Polypropylene

Peng Wenli^{1,2}, Zong Peng³, Zhang Wenxue², Chen Zhenbin¹, Zhu Bochao²

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China; 3. China Petroleum Lanzhou Huangjiu Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract : The research progress of β nucleating agent for polypropylene (PP) in recent years was reviewed. Firstly, the β crystal form of PP and nucleation mechanism of β nucleating agent were expounded, then, the research advances of different kinds of β nucleating agents were introduced detailedly. Meanwhile, opinions and suggestions on the problems which existed in the research and development of β nucleating agents at present stage were put forward. Finally, the future development of β nucleating agent for PP was forecasted.

Keywords : polypropylene; β nucleating agent; nucleation mechanism; research progress

聚丙烯(PP)作为热塑性树脂,在力学性能、耐化学药品性以及加工成型等方面具有优良特性,并且价格低廉,被广泛应用于生活和生产中的各个领域,已成为五大通用合成树脂中增长速度最快、开发潜力最大的一类树脂^[1]。但PP也存在许多缺点,如其结晶速度较慢、成型加工周期长、制品的尺寸稳定性及抗冲击性差等,因此导致其应用范围受限,故若PP应用于汽车以及工程塑料等对材料性能有特殊要求的领域时^[2],必须对其进行改性。在众多改性方法中,通过添加 β 成核剂不仅能解决PP低温脆性大的缺点,而且还能细化晶粒、提高结晶速率,从而提高PP的刚性和耐热性,同时还能缩短成型周期,提高生产效率^[3]。

向PP中添加 β 成核剂具有较多的优势,如操作方便、用量少、成核效率高等,因此添加 β 成核剂是工业上常用于改善PP力学性能和加工性能的重要方法之一^[4]。然而 β 成核剂的发展历程较短,尽管截至目前已有很多的 β 成核剂相继被发现,但是对于 β 成核剂的成核机理还是属于定性的分析,理论比较分散,并且种类繁多,所以笔者主要总结近年来聚丙烯 β 成核剂(PP- β)的成核机理,对PP- β 进行分类,以及对PP- β 的研究进展进行概述,以此为PP- β 的相关研究提供参考。

1 PP的 β 晶型

PP属于半结晶性聚合物,具有 α , β , γ , δ 和拟六方态5种晶型^[5-6]。常规加工条件下,PP主要形成 α 晶型,其热力学稳定性也最高,但其冲击韧性差。 γ , δ 和拟六方态3种晶型需要在特殊情况下才能形成,并且晶型不稳定、实用性不强。PP的 β 晶型在热力学上属于亚稳态,但是和其它几种晶型相比较, β 晶型的冲击韧性较高,尤其是低温冲击韧性方面,因此PP的 β 晶型研究也最为广泛,在工业上具有极大的应用前景和发展潜力。截至目前,提高 β 晶含量的方法主要基于以下4种:①温度梯度法;②高的过冷度;③剪切;④加入 β 成核剂。前3种方法主要是通过加工工艺诱导PP生成 β 晶,获得的 β 晶含量少并且不稳定,而加入 β 成核剂能显著提高PP的 β 晶含量并提高成核效率,因此在工业化生产中,通常加入 β 成核剂来提高 β 晶含量^[7]。

根据提高 β 晶含量的4种方法可以看出,在加入 β 成核剂的同时再配以最佳的加工工艺,如果能形成良好的协同效应,将极大地增加 β 晶的含量,增加PP的抗冲击强度。Zhang Changyan等^[8]进行了这方面的尝试,他们研究了剪

联系人:朱博超,教授级高级工程师,主要从事聚丙烯材料研究

收稿日期:2017-09-10

切温度和剪切速率对 β 成核剂在等规 PP (iPP) 中自组装的影响,研究表明,在不同的剪切条件下,进行自组装的 β 成核剂呈现出不同的形貌特征,而不同的形貌特征又赋予 PP 不同的聚集态结构,当处于最佳的工艺条件时,与 β 成核剂一起形成协同效应,增加 β 晶的含量。

2 β 成核剂的成核机理

在研究初期,很多科研工作者对 PP- β 的成核机理研究主要集中在温度梯度场和等温结晶等加工工艺方面,随着 PP- β 的种类不断增多,研究者发现这些成核剂只加微量就能促使 PP 的晶型由 α 晶向 β 晶转变,而原有的理论不能解释这些现象。经过研究者们多年的努力,他们都提出了自己的理论,尽管具体解释不同,但是这些理论对 β 晶型 PP 的成核机理主要基于异相成核机理,附生结晶理论和模板作用机理 3 个方面。

F. L. Binsbergen 等^[9]认为在 PP 的结晶过程中,成核剂起到了异相成核的作用,其非极性部分在成核剂表面形成凹痕,凹痕不仅能容纳 PP 的分子链,还利于分子链的整齐排列和堆积,促进 PP 的成核。

J. C. Wittmann 等^[10]从附生理论的角度出发,研究发现 PP 与 β 成核剂之间必须满足一定的晶格匹配关系,其匹配误差值限定在 $\pm 10\%\sim 15\%$,从而解释了 PP 在成核剂单晶表面的结晶机理。

S. Vleeshouwers 等^[11]在 PP 中加入 N, N' -二环己基对苯二甲酰胺 (DCHT) 成核剂,观察了单晶表面形成的 β 晶相,发现 (110) 面为发生结晶的晶面,PP 与 DCHT 之间存在点阵匹配关系,符合附生结晶的理论。

Shentu Baoqing 等^[12]发现 N, N' -二环己胺基-2,6-萘二甲酰胺 (TMB-5) 的 b 轴和 PP 晶体的 c 轴平行,且 PP 链上甲基间的距离匹配于 TMB-5 的 (b, c) 晶面周期孔穴,从而诱导 β 晶型产生。

M. Boyanova 等^[13]发现 β 晶在 PP 中的形成主要基于两个方面:首先是 β 成核剂的晶体形状应对称;其次是 β 成核剂的分子结构应相似。

Han Rui 等^[14]把 β 成核剂 TMB-5 加入到 PP 中,并旋转挤出制成管材,研究了其成核机理。结果表明,由于 PP 的 β 晶型和 TMB-5 存在良好的晶格匹配, TMB-5 自组装形成纤维结构,然后指引 PP 的外延结晶变为混合的 β 串晶。

汤哲等^[15]认为 TMB-5 诱导 iPP 结晶并不是附生结晶机理,他们认为 TMB-5 的引入导致 iPP 熔体生成了单手性螺旋中介相,而中介相中包含左旋为主或右旋为主的 iPP 螺旋分子链,这些分子链再经过转变排列形成 β 晶相。

李小俊^[16]在研究二羧酸盐 β 成核剂时,提出了模板作用机理,即成核剂自身的化学结构与 β 成核剂诱导 PP 附生

结晶的快慢没有关联,而与 PP 和 β 成核剂的晶胞参数是否匹配有关,极性和非极性部分形成的夹层结构在 PP 的结晶过程中起到模板作用。

根据目前所发现的 β 成核剂,除了无机类成核剂之外,其它种类的成核剂都具有 C=O 或 C=S 基团, J. Garbaczzyk 等^[17]认为 C=O 或 C=S 基团可以和 PP 发生分子间的络合,这是 β 成核剂能诱导 PP 生成 β 晶型的关键。

总之,尽管很多科研工作者对 β 成核剂的成核机理进行了深入地研究,提出了自己的观点,但是这些理论都比较分散,并且大多数理论都属于定性分析,没有系统的、完整的理论来解释其成核机理,这就给开发新的、高效的 β 成核剂带来一定的困难,但是通过研究者的努力,总结出作为 PP- β 应该具备如下条件^[18]:

- (1) 成核剂属于晶体结构,在 PP 结晶之前应不熔;
- (2) 成核剂性质稳定,在熔体中不发生分解反应;
- (3) 成核剂通常含有平行的层状或者排列分子;
- (4) 成核剂可以诱导 PP 发生附生结晶;
- (5) 成核剂和 PP 可在熔融条件下发生反应,诱导 PP 结晶。

3 β 成核剂的分类

目前,根据文献报道的 PP- β 主要包括以下几类:①无机类;②具有准平面结构的某些稠环化合物;③某些第 IIA 族金属元素的盐类及其二元羧酸复合物;④稀土类化合物;⑤芳香族二酰胺类。

3.1 无机类

无机类 β 成核剂主要包括某些无机盐、无机氧化物以及一些低熔点的金属粉末,具体包括碳酸钙、硫酸钙、氧化钇等。无机类 β 成核剂的价格低廉,使用成本低,但成核效率较低且在 PP 中的分散性差,影响 PP 的透明性,限制了无机类 β 成核剂的进一步应用。随着纳米技术的不断进步,纳米碳酸钙,纳米三氧化二铝等纳米无机材料不断问世,由于纳米无机材料具有突出的表面效应、小尺寸效应、量子限域效应以及高比表面积^[19],使纳米无机类 β 成核剂的分散性更好、材料的力学性能更突出。尽管如此,纳米无机类 β 成核剂的成核效率还是很低。由于纳米无机类 β 成核剂具有高比表面积等优势,如果把高效型有机类 β 成核剂通过化学键负载在纳米无机物上,这不仅能减少有机类 β 成核剂的用量,节约成本,又能发挥纳米无机物高比表面积的优势,提高成核效率。

目前,有机类成核剂负载在纳米粒子上的报道很多^[20-21],但是化学负载的相对较少,对负载机理研究不够深入。由于开发出一种新的、高效的 β 成核剂比较困难,而且周期较长,如果把纳米无机类成核剂和高效的有机类成核剂通过

某种较强的作用力或化学键结合起来,开发出新型的 β 成核剂,是一种现实可行的方法。

Shen Senqi 等^[22]进行了这方面的尝试,他们把 β 成核剂通过化学链接枝到了氨基官能化碳纳米管的表面,其大致思路为:首先,通过酰胺化反应将可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)试剂 S, S' -双(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸盐固定在碳纳米管的表面,然后和丙烯酸进行原位 RAFT 聚合,把聚丙烯酸接枝在碳纳米管的表面,最后将包含 $-NH_2$ 的 β 成核剂和聚丙烯酸链中的一 $-COOH$ 基团通过酰胺化反应接枝在一起,即得接枝碳纳米管的 β 成核剂。通过这种方法,既能在碳纳米管接枝长烯烃链,增加碳纳米管在 PP 的分散性,又能通过很强的化学键把碳纳米管和 β 成核剂结合起来,同时增加 PP 的刚性和韧性,在现阶段是比较新颖的方法,提供了一种制备接枝 β 成核剂的有效方法。

无机类 β 成核剂的成核效率低,和 PP 相容性差,但是价格较低;有机类 β 成核剂的成核效率高,和 PP 相容性好,但是价格昂贵。如果将有机、无机成核剂结合起来既可以降低成本,又能平衡材料的各方面性能^[23]。

3.2 具有准平面结构的稠环化合物(染料类)

Leugering 在 20 世纪 60 年代首先发现 γ -喹吡啶酮(E3B)对 β 晶型 PP 的形成有促进作用,使稠环化合物类 β 成核剂开始引起广大科研工作者的注意。1985 年 J. Garbarczyk 等^[24]发现了一系列稠环化合物,如菲、蒽、2-巯基苯并咪唑和三分二噻嗪等化合物因其准平面结构,可与 PP 之间形成某种配位结构,也具有诱导生成 β 晶的能力。因此,稠环化合物类 β 成核剂在当时得到了迅猛的发展。后来很多科研工作者研究了有机染料的成核效果,发现溶靛素灰,溶靛素棕,汽巴红,汽巴蓝等都能促使 PP 向 β 晶型转变^[25]。

稠环化合物类成核剂的成核性能好,但是属于染料类,使产品易带色,对材料的外观影响大,在开发透明 PP 等方面受到了限制,从而影响了稠环化合物类 β 成核剂向市场的进一步推广,一般仅在特殊应用领域以及研究中使用。因此,现阶段人们对稠环化合物类成核剂的研究较少,相关文献的报道也比较少。

3.3 第 IIA 族金属元素的盐类及其二元羧酸复合物

1981 年史观一等^[26]首次发现某些二元酸和第 IIA 族金属元素的某些盐类以及其二元羧酸复合物可以诱导 PP 生成 β 球晶,当在 PP 中分别添加质量分数为 0.1% 的庚二酸和硬脂酸钙后得到高含量的 β 球晶。由于他们的发现使该类成核剂获得了迅猛的发展,后来,很多科研工作者对庚二酸及其盐类、辛二酸及其盐类、戊二酸及其盐类、丙二酸及其盐类等复合物不断进行探索,研究发现,二羧酸一般不能诱

导 β 晶的形成,而二羧酸盐是否具有 β 晶型的成核活性和金属离子的种类有关,一般情况下,碱土金属盐类的成核活性高于碱金属盐类的成核活性。截至目前,庚二酸钙和辛二酸钙是目前成核效果较好的脂肪族二羧酸盐类 β 成核剂,基于这类成核剂,多种复合型和负载型脂肪族二元羧酸盐类 β 成核剂相续被探索^[27-28],这是目前研究最为广泛也比较热门的一类成核剂,但是在高温下羧酸的稳定差,在加工成型过程中容易分解,以至于严重降低该类 β 成核剂的成核效率并影响产品的质量。

针对脂肪族二元羧酸盐类 β 成核剂高温易分解的缺点,科研工作者们同样对芳香族或环形二元羧酸盐类 β 成核剂进行了探索^[29-30],试图寻找成核效率更好、高温下更稳定的成核剂。特别是近年来辛忠等^[30]合成了一种具有邻位二羧酸金属盐结构的新型 β 成核剂的组合物,这极大地推动二羧酸金属盐类成核剂的发展,该类成核剂的结构如图 1 所示。

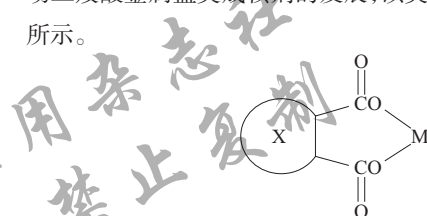


图 1 具有邻位二羧酸金属盐成核剂的结构式

图 1 中, M 选自 IIB 族金属阳离子; X 选自取代或非取代 C5~C8 单环或多环烷基、取代或非取代单环或多环烯基、取代或非取代苯基以及取代或非取代 5~6 元杂环基。

这一类 β 成核剂具有添加量少、成核效率高、热稳定性好、并且能够显著提高 PP 的韧性,是一类新型并具有很大发展前景的环形二元羧酸盐类 β 成核剂。

3.4 稀土类化合物

稀土类 β 成核剂是一种添加量少,成核效率显著的新型 β 成核剂。有关稀土类成核剂的研究已经显示出其在改进塑料加工、增加 PP 的 β 晶含量以及提高 PP 综合使用性能等方面均具有独特和显著的作用^[31]。

稀土类成核剂是由镧系稀土元素与 γ 晶型喹吡啶酮或三苯并二噻嗪所形成的稀土有机配合物。冯嘉春等^[32]将镨、铈、镧等轻稀土元素与有机化合物混合形成配合物,把其加入到 PP 中发现生成了大量的 β 晶,从而开始稀土化合物作为 PP- β 的应用。

郑德等^[33]研究了经新型稀土偶联剂(LaC)改性的无机粒子对 PP 的影响,并对其增韧机理进行研究,研究发现单独使用任何一种不改性的无机粒子都不能有效地诱导 PP 生成 β 晶,但改性后的无机粒子却能很好地诱导生成 β 晶,特别是改性后的钙盐。他们发现 LaC 与 $CaCO_3$ 之间除了物理吸附作用之外,还伴随着化学作用,在 $CaCO_3$ 粒子的表面形

成了包覆层,改善 CaCO_3 在 PP 的分散性,即 LaC 不仅起到偶联剂的作用,改变 CaCO_3 的表面性能,还起到 β 成核剂的作用。同时,他们还深入研究,推测 LaC 和 CaCO_3 形成的 β 成核剂可能是钙和稀土元素与某些配体共同形成的“双核络合物”,在此基础上,他们不断探索并成功制备了一种新型的 β 成核剂(WBG),并且已经产业化,这极大的推动着稀土类成核剂的发展。

截至目前,稀土类成核剂的研究大多都集中在复合成核剂、改性稀土类成核剂以及和复合材料共混或接枝聚合物的研究上^[34-35],对于开发新型稀土类成核剂的报道则相对较少,并且由于稀土化合物类成核剂均为复合物,至今未看到相关文献对稀土类成核剂确切分子结构的报道,因此限制了该类成核剂的进一步发展。然而,我国的稀土资源却非常丰富,截至 2015 年,全球稀土矿储量 1.3 亿 t,我国占总储量的 42.31%;全球稀土产量 12.4 万 t,我国占总产量的 84.68%^[36]。在如此丰富的稀土资源条件下,我国目前应用于 PP 成核的稀土元素非常少,其中又以重金属的研究较多,轻金属的研究则相对较少^[37],因此,如果能在原有技术的基础上在开发出新型且高效的稀土类 β 成核剂,将能产生巨大的经济效益。

3.5 芳香族二酰胺类

芳香族二酰胺 β 成核剂是一类成核效率高,诱导生成 β 晶能力强、与 PP 的相容性好、高温不易分解、综合性能优良的成核剂。酰胺类化合物是由胺类化合物与酰化剂反应所制得的产物,其合成方法大致有酰氯的氨(胺)解、酰胺的氨(胺)解、酸酐的氨(胺)解、羧酸的 N-酰化、酯的氨(胺)解等方法^[38]。目前比较好的芳香族二酰胺类 β 成核剂有 N,N'-二环己基对苯二甲酰胺和 TMB-5 等。因此,绝大多数研究者对芳香族二酰胺类 β 成核剂的研究也主要基于这两种成核剂,他们试图对这两种成核剂进行改性以此开发出新的、综合性能良好的改性 β 成核剂,他们的改性方法主要包括:(1)芳香族二酰胺类成核剂之间及该类成核剂和其它助剂之间的复合协同效应;(2)芳香族二酰胺类成核剂和其它反应助剂通过化学反应接枝在一起,合成出“多功能基”的新型 β 成核剂。其具体实例如下所示。

何彬等^[39]采用硅烷偶联剂(KH-550)对硫酸钙晶须进行表面改性,研究了 β 成核(TMB-5)、改性后的硫酸钙晶须(K-CSW)及 K-CSW/TMB-5 复合成核剂对 PP 的结晶和熔融行为的影响。研究结果表明,K-CSW 可有效促进 β 晶型的形成,并且 K-CSW 和 TMB-5 能形成协同成核作用,显著改善 β 晶成核能力。

Wang Na 等^[40]设计了一种高效、新型的催化剂,该类催化剂是以 β 成核剂—N,N'-二环己基对苯二甲酰

胺(DCTPA)和 Ziegler-Natta 催化剂相结合,在开始阶段,DCTPA 先被 TiCl_4 改性,随后再加入作为内给电子体的 9,9-双(甲氧基甲基)芴和 MgCl_2 ,形成以 β 成核剂为基体的双功能 Ziegler-Natta 催化剂,该催化剂不仅能形成 iPP,还能形成高含量的 β 晶。从目前的研究进展来看,这是一种极具创新又新颖的方法,给合成“多功能基”新型 β 成核剂提供新思路。

芳香族二酰胺类 β 成核剂具有合成方便、在 PP 中分散性以及热稳定性好等诸多优点。因此,该类 β 成核剂具有广阔的应用前景和巨大的发展潜力。

4 结论与展望

根据 PP- β 的发展历程不难发现, β 成核剂种类繁多,但是其成核机理却比较分散,缺乏系统的、定量的分析,特别是稀土类化合物,到目前为止还没有相关文献对稀土类成核剂的分子式进行报道,这极大地阻碍稀土类成核剂的应用和成核机理的研究。因此,对于 PP- β 的成核机理研究是未来的难点也是重点。

无机类 β 成核剂的成核效率低,与 PP 相容性差,但是价格便宜,随着纳米材料的出现,对纳米无机粒子进行改性,并合成出多功能基的 β 成核剂或者把有机类 β 成核剂通过化学键负载于纳米粒子是无机类 β 成核剂未来研究的方向。稠环化合物类成核剂由于容易导致产品带色,限制了该类成核剂的应用,目前对这类成核剂研究较少。二元羧酸盐类 β 成核剂在高温下不稳定,易分解,且严重影响成核效率和制品质量,但是芳香族或环状二羧酸盐类 β 成核剂各方面性能都比较好,因此,对芳香族或环状二羧酸盐类 β 成核剂的研究也是未来的一个方向。稀土类成核剂是目前成核效率较高的一类新型 β 成核剂,由于分子结构很难确定,成核机理研究不够深入,因此,稀土类成核剂的成核机理是未来研究的重点,又由于我国稀土元素比较多,而目前应用于 β 成核剂的稀土元素又比较少,因此,开发新的、高效的稀土类 β 成核剂依然具有巨大的发展空间。芳香族二酰胺类 β 成核剂具有合成方便、热稳定性好、与 PP 相容性好等优点,同样具有广阔的应用前景,目前,该类成核剂的研究主要集中在芳香族二酰胺类成核剂和其它成核剂之间以及该类成核剂和其它助剂之间的复合协同效应、芳香族二酰胺类成核剂和其它反应助剂通过化学反应接枝在一起合成出“多功能基”新型 β 成核剂等方面。

总之, β 成核剂在改善 PP 低温脆性等方面起着至关重要的作用,在合成高性能 PP 中, β 成核剂是一类不可或缺的添加剂。但是 β 成核剂的成核机理还不是很成熟,各类 β 成核剂都有着自身的局限性。因此,对于 PP- β 的研究还有很长的路要走。

参考文献

- [1] 孙婷婷,等. 成都纺织高等专科学校学报,2017,34(2):201-206.
Sun Tingting, et al. Journal of Chengdu Textile College, 2017, 34(2):201-206.
- [2] 石尧麒. 基于 α/β 复合成核剂成核聚丙烯结晶过程调控及成核机理的研究[D]. 上海:华东理工大学,2012:13-14.
Shi Yaoqi. Study on controlled crystallization of isotactic polypropylene based on α/β compounded nucleating agents and nucleation Mechanism of nucleating agents[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2012:13-14.
- [3] Liu Zhongzhu, et al. Polymer Testing, 2017, 58:227-235.
- [4] 解世杰,等. 高分子学报,2016(6):734-741.
Xie Shijie, et al. Acta Polymerica Sinica, 2016 (6):734-741.
- [5] 查小月,等. 工程塑料应用,2017,45(1):107-112.
Cha Xiaoyue, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):107-112.
- [6] Shi Shaohong, et al. Composites Science and Technology, 2016, 135:76-82.
- [7] 何阳. 稀土 β 成核剂改性聚丙烯的研究[D]. 成都:四川大学, 2007:14-15.
He Yang. Study on polypropylene modified by rare earth β nucleating agent[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007:14-15.
- [8] Zhang Changyan, et al. Polymer, 2015, 60:40-49.
- [9] Binsbergen F L, et al. Polymer, 1968, 9:23-40.
- [10] Wittmann J C, et al. Progress in polymer science, 1990, 15(6):909-948.
- [11] Vleeshouwers S. Polymer, 1997, 38(13):3 213-3 221.
- [12] Shentu Baoqing, et al. Journal of Zhejiang University-Science A, 2006, 7:330-334.
- [13] Boyanova M, et al. Journal of materials science, 2006, 41(17): 5 504-5 509.
- [14] Han Rui, et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 52:158-164.
- [15] 汤哲,等. 分子科学学报,2017,33(1):10-14.
Tang Zhe, et al. Journal of Molecular Science, 2017, 33(1):10-14.
- [16] 李小俊. 聚丙烯 β 成核剂及其成核机理研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2001:67-73.
Li Xiaojun. Studies on nucleators and nucleation mechanism of β -propylene[D]. Hefei:China University of Science and Technology, 2001:67-73.
- [17] Garbacz J, et al. Polymer, 1981, 22(4):562-564.
- [18] 许越峥,等. 国外塑料,2005,23(2):38-41.
Xu Yuezheng, et al. World Plastics, 2005, 23(2):38-41.
- [19] 郭艳艳,等. 九江学院学报:自然科学版,2010(4):105-108.
Guo Yanyan, et al. Journal of Jiujiang University:Natural Science Edition, 2010(4):105-108.
- [20] Zhang Zishou, et al. Polymer International, 2012, 61(5):818-824.
- [21] Zhan Kejun, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2012, 51(12):2 412-2 427.
- [22] Shen Senqi, et al. Polymer, 2016, 95:26-35.
- [23] Shi Shaohong, et al. Composites Science and Technology, 2016, 135:76-82.
- [24] Garbacz J, et al. Polymer Communications Guildford, 1989, 30(5):153-157.
- [25] 刘玉华. 降冰片烯苄酰胺酸盐成核剂的合成及其在聚丙烯中成核性能研究[D]. 上海:华东理工大学,2013:15-16.
Liu Yuhua. Synthesis of norbornene benzyl amido acid salt nucleating agent and study of nucleating property on polypropylene[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013:15-16.
- [26] 史观一,等. 科学通报,1981(12):731-733.
Shi Guanyi, et al. Chinese Science Bulletin, 1981(12):731-733.
- [27] 戴欣,等. 南昌工程学院学报,2017,36(1):11-14.
Dai Xin, et al. Journal of Nanchang Institute of Technology, 2017, 36(1):11-14.
- [28] 刘抱,等. 塑料工业,2016,44(9):117-119.
Liu Bao, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(9):117-119.
- [29] Zhao S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):108-117.
- [30] 辛忠,等. CN1966563B[P]. 2012-04-25.
Xin Zhong, et al. CN1966563B[P]. 2012-04-25.
- [31] 崔晓倩,等. 塑料工业,2016,44(4):106-110.
Cui Xiaoqian, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(4):106-110.
- [32] 冯嘉春,等. CN1473869[J]. 2004-02-11.
Feng Jiachun, et al. CN1473869[J]. 2004-02-11.
- [33] 郑德,等. 塑料加工,2006,41(3):19-25.
Zheng De, et al. Plastic Processing, 2006, 41(3):19-25.
- [34] Mao Xinggong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(21):8 558-8 572.
- [35] Li Junwei, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2016, 55(4):372-381.
- [36] 李振,等. 现代矿业,2017(2):97-101.
Li Zhen, et al. Modern Mining, 2017(2):97-101.
- [37] 张跃飞,等. 聚丙烯成核剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:20-21.
Zhang Yuefei, et al. Polypropylene nucleating agent[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2013:20-21.
- [38] 史建公,等. 现代塑料加工应用,2010(6):60-63.
Shi Jiangong, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2010(6):60-63.
- [39] 何彬,等. 中国塑料,2017,31(4):81-84.
He Bin, et al. China Plastics, 2017, 31(4):81-84.
- [40] Wang Na, et al. Polymer, 2017, 113:259-266.