

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.022

成核剂对 PET 晶体形态及力学性能的影响

许乾慰^{1,2}, 孟宪坤²

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 通过高温下聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 熔体的结晶速率常数和球晶出现时间研究了不同成核剂对成核速率的影响, 利用偏光显微镜、X 射线衍射分析了成核剂对晶体形态的影响, 结合退火处理研究了晶粒尺寸、成核剂对 PET 力学性能的影响。结果表明, 成核剂的加入起到了快速成核和晶粒细化的效果, 提高了材料的拉伸强度与缺口冲击强度, 其中 0.5% 的成核剂 Aclyn 对 PET 的增韧改性效果最好, 可使冲击强度增大 2.2 倍, 同时使拉伸强度增大 1.9 倍。样品退火处理 2 h 后由于晶粒尺寸的增大其缺口冲击强度下降 34%。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 成核剂; 晶体形态; 力学性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0093-06

Effect of Nucleation Agent on Morphology and Mechanical Properties of PET

Xu Qianwei^{1,2}, Meng Xiankun²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The effect of additives on the nucleating rate of PET melt was studied by the crystallization rate parameter and the appearance time of spherulites. The crystal morphology of PET / nucleation agents was measured by polarizing optical microscopy and X-ray diffraction. Combined the annealing treatment, the effects of grain size and nucleation agent on the mechanical properties of PET were studied. The results showed that rapid nucleation of melted PET caused by nucleating agent resulted in the decrease in grain size and both the notched impact and tensile strength of PET were improved. Aclyn was the most effective nucleation agent on toughening modification of PET, the impact strength and the tensile strength increased 3.2 times and 2.9 times respectively when the content of Aclyn was 0.5%. The notched impact strength of sample decreased 34% due to the increase of grain size caused by annealing for 2 hours.

Keywords: PET; nucleation agent; crystal morphology; mechanical property

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种热塑性材料, 具有耐热、抗疲劳、耐腐蚀、高强度等许多优良特性, 广泛应用于纤维、薄膜、软饮料瓶的制造等诸多领域。但 PET 是半结晶聚合物, 作为工程塑料的使用长期以来受到各种限制, 主要是结晶速率慢、尺寸收缩率大、冲击强度低等, 在提高其结晶速率和结晶度的同时往往又造成冲击强度的进一步下降, 因此对 PET 材料的增韧改性尤为重要^[1-2]。目前对 PET 的增韧改性主要是通过与橡胶、弹性体或聚碳酸酯 (PC)、聚酰胺 (PA) 等一些高韧性材料进行共混改性, 但在提高韧性的同时往往造成材料拉伸强度下降^[3-5]。P. Phinyocheep 等^[6] 用天然橡胶 (NR) 与 PET 熔融共混, 发现随着 NR 含量的增加 PET 材料的韧性不断提高, 与纯 PET 相比, NR 质量分数 20% 时 PET / NR 的冲击强度增大 7 倍, 而拉伸弹性模量下

降了 40%。A. Sanchez-solis 等^[7] 用接枝率为 0.6% 的马来酸酐接枝丁苯橡胶 (SBR-g-MAH) 对 PET 进行熔融共混改性, 发现 PET / SBR-g-MAH 质量比为 100 / 15 时, 材料的冲击强度增大了 2.5 倍。

薛继荣等^[8] 在增容剂的作用下制备了缺口冲击强度达 10 kJ / m² 以上的 PET / PC 复合材料, 而 I. K. Hong 等^[9] 发现当在 PET 材料中添加 PC 进行共混改性时, 随着 PC 含量的增加材料的拉伸强度、拉伸弹性模量逐渐下降。

对于结晶态聚合物, 晶体形态对材料的力学性能有很大影响, 结晶通常会使聚合物的弹性模量、强度增大, 韧性下降, 但细小的晶粒有利于改善材料的

联系人: 许乾慰, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为聚合物阻燃材料、聚合物加工改性、先进复合材料

收稿日期: 2014-02-12

韧性,通过控制晶粒尺寸进行增韧改性有可能避免对材料拉伸强度的损害。Mai J H 等^[10-11]等研究了不同成核剂对 PP 晶体形态的影响,结果显示,在一定范围内成核剂含量的增加使球晶尺寸逐渐减小,分布更为均匀。Qian Huan 等^[12]用成核剂对大尺寸晶粒的 PP 材料进行改性,使材料的晶粒尺寸下降,同时材料的拉伸强度、冲击强度得到提高。而 PET 由于结晶速率慢,晶粒较小,目前对 PET 晶体形态的研究较少,特别是关于 PET 材料晶体形态对力学性能的影响鲜有报道。

笔者选取了 3 种成核剂,研究了不同种类成核剂的快速成核效果及其对 PET 晶体形态的影响,并结合热处理工艺研究了晶体形态对材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: 特性黏度 0.84 dL/g, 中国石化仪征化纤股份有限公司;

滑石粉: 15 μm (800 目), 国药集团化学试剂有限公司;

苯甲酸钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

高分子离聚物: Aclyn 285, Honeywell(中国)有限公司。

1.2 主要仪器设备

哈克流变仪: HAAKE 90 型, 德国 Haake 公司;

单螺杆挤出机: MIC27/GL-40D 型, 德国 Leistritz 公司;

注塑机: PL550/150 型, 无锡海天机械有限公司;

热台偏光显微镜(POM): XPL-30TF 型, 上海微图仪器科技发展有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D/MAX 2550VB3+/PC 型, 日本株式会社理学电机厂;

微机控制电子万能试验机: CMT5105 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

缺口制样机: QYJ1251 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC7521-C 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

将 PET 颗粒在 120℃ 恒温箱中干燥 12 h, 用哈克流变仪将干燥的 PET 颗粒分别与不同成核剂按

一定比例在 270℃ 熔融共混 5 min, 转速 50 r/min, 制备不同的 PET/成核剂样品, 样品中成核剂种类及含量如表 1。

表 1 PET/成核剂样品成核剂种类及含量

样品	成核剂种类	成核剂含量/%
PET	无	0
PET/H	滑石粉	0.1
		0.5
		1.0
		2.0
PET/B	苯甲酸钠	0.1
		0.5
		1.0
		2.0
PET/A	Aclyn 285	0.1
		0.5
		1.0
		2.0

注塑样品: 根据表 1 配比, 将干燥的 PET 颗粒与成核剂搅拌均匀, 在挤出机中挤出造粒(加工温度 280℃, 挤出机转速 20 r/min), 制备不同组分的 PET/成核剂颗粒, 在 120℃ 恒温干燥 12 h 后用注塑机注射成型, 制备力学性能测试样条。

退火处理样品: 选取一特定组分的注塑样条(PET/A, 成核剂含量 0.5%) 在 125℃ 的恒温箱中进行退火处理不同的时间后在 15℃ 的冷水中快速冷却, 使样品晶粒在退火过程中不断长大, 培养一系列组分相同、晶粒尺寸不同的样品。

1.4 性能测试与表征

(1) 结晶度测试。

根据不同结晶度聚合物的密度不同, 用密度法测定 PET 的结晶度可根据公式(1)计算:

$$X_c = \frac{P_c(P - P_a)}{P(P_c - P_a)} \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度, %;

P_c ——完全结晶样品的密度, g/cm^3 ;

P_a ——完全非晶样品的密度, g/cm^3 ;

P ——被测样品密度, g/cm^3 。

(2) POM 观察。

PET 熔体冷却结晶的晶体形态可用 POM 观察。将样品在热台上加热至熔融, 在玻璃片上制成薄膜样品, 按一定程序控制热台温度在 POM 下观察 PET 熔体冷却结晶过程中晶体形态变化, 并记录球晶出现的时间。

(3) XRD 测试。

将样品置于 XRD 仪上进行扫描, 扫描范围 3°

~70°,扫描速率 5°/min。

(4) 力学性能测试。

拉伸性能:采用电子万能试验机进行拉伸性能测试,测试温度 25℃,拉伸速率 100 mm/min。

缺口冲击强度:将 10 mm×4 mm 的注塑样条在缺口制样机上制备缺口深度为 2 mm 的缺口试样,然后用冲击试验机进行测试,摆锤规格为 2 J。

2 结果与讨论

2.1 成核剂的快速成核效应

(1) 结晶速率常数。

聚合物熔体冷却结晶的过程包括成核和生长两个阶段,在高温阶段以成核为主,所以可以通过 PET/成核剂熔体在高温段的等温结晶速率来反映成核剂的快速成核效应。根据 Avrami 方程:

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = n \lg t + \lg K \quad (2)$$

式中: t ——结晶时间, min ;

X_t ——等温结晶 t 时间的相对结晶度, % ;

n ——Avrami 指数;

K ——结晶速率常数, min^{-n} 。

PET 熔体等温结晶过程中结晶时间 t 与该时间内的结晶度 X_t 成线性关系,以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图,可根据直线的截距计算结晶速率常数 K 。

图 1 为不同 PET/成核剂体系在 200℃ 等温结晶过程中成核剂含量对结晶速率常数 K 的影响曲线。由图 1 可知,加入成核剂之后 PET/H, PET/B, PET/A 的 K 值都有不同程度增大,但成核剂含量超过一定值后 K 值出现减小趋势。说明滑石粉、苯甲酸钠和 Aclyn 的加入都加快了 PET 熔体在 200℃ 等温结晶的结晶速率,有利于 PET 熔体的快速成核,其最佳含量分别为 1%, 1%, 0.5%, 而过量的成核剂可能会引起团聚进而使结晶速率提高。对比 3 个不同体系, Aclyn 体系结晶速率最快,其次是滑石粉体系,而苯甲酸钠体系结晶最慢。

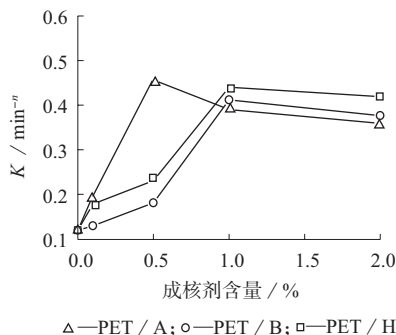


图 1 结晶速率常数 K 与成核剂含量的关系曲线

(2) 球晶出现的时间。

聚合物熔体成核结晶的过程通常经历一段诱导期然后形成晶核并不断长大,诱导期的长短可以反映聚合物成核速率的快慢。PET 熔体从一定温度逐渐冷却结晶的过程中,球晶的出现也要经历一定时间,通过对不同体系球晶出现时间的对比可以反映各个体系成核速率的大小。

图 2 是不同组分 PET 样品球晶出现的时间与结晶温度的关系曲线。由图 2 可看出,球晶出现的时间随结晶温度的下降而缩短,即过冷度越大球晶出现越快。与纯 PET 体系相比, PET/成核剂体系球晶出现的时间都有显著缩短,且结晶温度越高这种效果越明显。这说明滑石粉、苯甲酸钠和 Aclyn 树脂的加入促进了 PET 的快速成核,缩短了球晶形成时间,且结晶温度越高成核剂对 PET 的成核促进作用越明显。由图 2 还可知,当结晶温度为 250℃ 时, PET/Aclyn 体系球晶出现最快, PET/滑石粉体系次之, PET/苯甲酸钠体系最慢,在 235℃ 及以下等温结晶过程中 3 种体系球晶出现时间没有非常明显的差别,说明在较高温度下结晶成核剂能够显著缩短球晶形成时间,加快成核速率,3 种成核剂的成核促进效果依次为 Aclyn>滑石粉>苯甲酸钠。

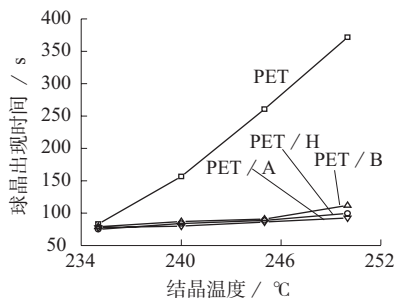


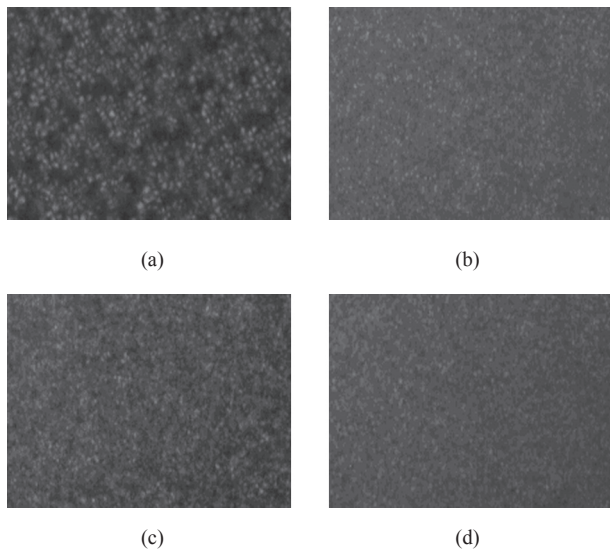
图 2 不同结晶温度下球晶出现的时间

2.2 成核剂对晶体形态的影响

(1) POM 下的晶体形态。

将 PET 及 PET/成核剂 (含量 1%) 薄膜样品在 300℃ 下熔融保温 5 min 消除热历史,然后以 10℃/min 速率降温至 200℃ 并保温 20 min,在 POM 下观察其晶体形态,如图 3 所示。图 3a 中晶粒尺寸较大,且可以观察到球晶黑十字消光的典型特征。与图 3a 相比,图 3b, 3c, 3d 中晶粒明显减小,分布更为均匀,且无法分辨出球晶的黑十字消光特征,图 3b, 3c, 3d 的晶体形态在 200 倍 POM 下无法分辨出明显差别。说明 3 种成核剂的加入使 PET 在 200℃ 下等温结晶的晶粒尺寸显著减小,分布更

加均匀,即滑石粉、苯甲酸钠和 Aclyn 树脂都对 PET 的熔融结晶起到了晶粒细化作用。



a—PET ; b—PET / A ; c—PET / B ; d—PET / H

图 3 PET 及 PET / 成核剂样品在 POM 结晶形态

(2) 平均晶粒尺寸。

图 4 是 PET 及 PET / 成核剂 (含量均为 1%) 熔体在 200℃ 下等温结晶样品的 XRD 图谱。由图 4 可知,半结晶 PET 样品在 16.5°, 17.8°, 22.9°, 26.4° 出现明显的结晶衍射峰, 分别对应 (011), (010), (110) 和 (100) 晶面, 加入成核剂后衍射峰的位置并没有明显变化, 只是峰形有一些变化, 说明成核剂加入后晶体形态发生了改变而晶体类型没变。

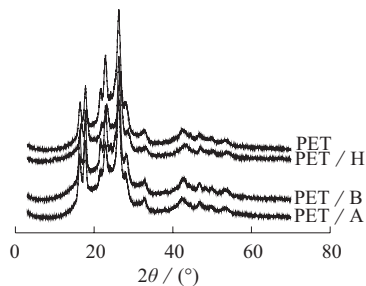


图 4 PET 及不同 PET / 成核剂样品的 XRD 谱图

利用 Jade 软件分析 XRD 曲线, 结合式 (3) 的 Scherre 公式计算垂直晶面方向的平均晶粒尺寸 D :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: k ——Scherre 常数, 取 0.89 ;

λ ——X 射线波长, 为 0.15406 nm ;

β ——衍射峰半高宽, rad ;

θ ——衍射角, °。

利用式 (3) 计算不同体系半结晶样品在垂直晶

面 (010), (110), (100) 方向的平均晶粒尺寸如表 2 所示。由表 2 可看出, 加入成核剂后样品垂直晶面方向晶粒的平均尺寸都有明显减小, 且在一定范围内晶粒尺寸随成核剂含量增加而减小, 成核剂超过一定含量后晶粒尺寸又会增大, 就晶粒细化效果而言, 滑石粉和苯甲酸钠最佳含量为 1%, Aclyn 树脂最佳含量为 0.5%。这是因为成核剂有异相成核的作用, 加快了成核速率, 使熔体结晶过程中短时间内形成大量晶核, 增大了晶核密度, 晶粒间彼此挤压限制了晶粒的长大。对比不同成核剂体系晶粒尺寸可以看出, Aclyn 树脂的晶粒细化效果最佳, 其次是滑石粉, 而苯甲酸钠的晶粒细化效果较差。

表 2 PET / 成核剂样品平均晶粒尺寸 nm

样品	晶面	成核剂含量 / %				
		0	0.1	0.50	1.0	2.0
PET / H	(110)	14.83	14.08	13.53	12.15	12.71
	(100)	12.16	11.36	10.82	10.22	10.70
PET / B	(110)	14.83	13.99	12.47	12.15	13.24
	(100)	12.16	11.95	11.19	10.59	11.43
PET / A	(110)	14.83	12.81	11.29	12.36	12.78
	(100)	12.16	11.83	9.84	10.51	10.65

图 5 是 PET / A(0.5%) 注塑样条在 125℃ 退火处理不同时间后样品的 XRD 图谱。未经退火处理 (0 min) 的样品 XRD 曲线呈现很大的宽峰, 这是由于 PET 结晶速率慢, 在注射成型过程结晶不完善、晶粒很小, XRD 曲线发生了弥散增宽现象。退火处理 10 min 后, XRD 曲线仍然呈现一个较大的宽峰, 但与退火前相比在 22° 左右显现一个略小的峰; 退火 30 min, XRD 曲线在 17°, 23°, 26° 附近分别出现一个明显的衍射峰, 对应 (011), (110) 和 (100) 晶面。这是因为 125℃ 退火处理使分子链段解冻, 链段通过自由运动在晶核周围规则排列使晶粒长大, 在 XRD 图谱上呈现明显的结晶衍射峰。继续延长退火时间至 1 h, 2 h, XRD 谱图衍射峰的位置没有变化, 峰形有略微变化。说明退火处理过程中晶体的结构逐渐完善, 晶粒尺寸有明显增大。

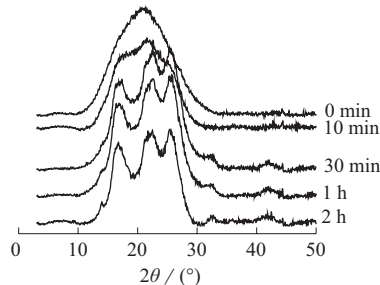


图 5 不同退火时间样品 XRD 谱图

图 6 是垂直 (110) 晶面方向上平均晶粒尺寸与

退火时间的关系曲线。由图 6 可看出,随着退火时间的延长,垂直于晶面 (110) 方向的晶粒尺寸逐渐增大,退火前样品晶粒尺寸太小,不适用 Scherrer 公式计算,退火处理开始阶段晶粒尺寸增大较快,退火 1 h 后继续延长退火时间,晶粒尺寸增大缓慢。

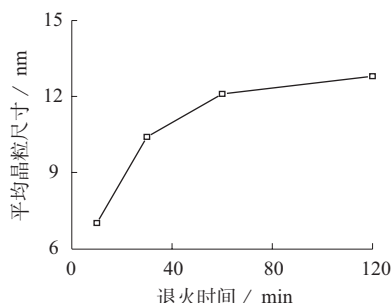


图 6 平均晶粒尺寸与退火时间关系曲线

2.3 成核剂对 PET 力学性能的影响

(1) 成核剂含量对拉伸性能的影响。

不同 PET/成核剂样品的拉伸强度与成核剂含量关系如图 7 所示。由图 7 可看出,随着成核剂的加入各样品的拉伸强度都有不同程度的提高,当成核剂含量达到一特定量时拉伸强度有最大值,继续添加成核剂,材料的拉伸强度有所下降,其中滑石粉、苯甲酸钠含量为 1% 时对材料拉伸强度的增大效果最为明显,Aclyn 含量为 0.5% 时对拉伸强度的增大效果最好。对比 3 条曲线,1% 的滑石粉使 PET 拉伸强度增大 214%,效果最好;0.5% 的 Aclyn 树脂次之,使 PET 拉伸强度增大 197%;而苯甲酸钠对拉伸强度的增大效果相对最差,最大仅有 90%。

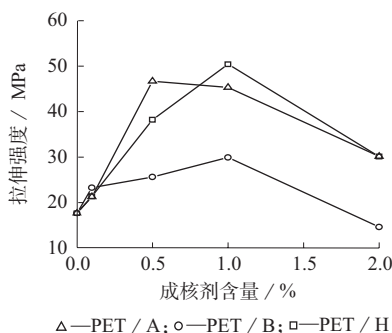


图 7 成核剂含量对拉伸强度的影响

PET/成核剂样品断裂伸长率随成核剂含量的变化与拉伸强度的变化呈现相同的增减趋势,如图 8 所示。拉伸强度增大的同时断裂伸长率也有所增大,成核剂含量超过一定值后伸长率开始减小,与图 7 相比不同的是,对断裂伸长率的增大效果依次为 Aclyn(0.5%)>滑石粉(1%)>苯甲酸钠(1%),分别使断裂伸长率增大 200%,180%,78%,断裂伸长率的

增大在一定程度上反映了材料韧性的改善。

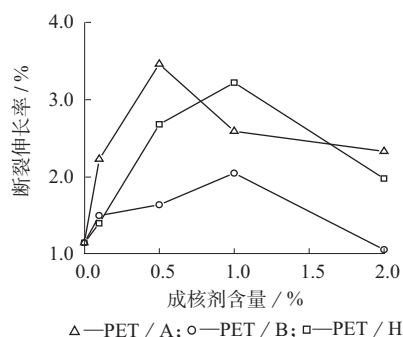


图 8 成核剂含量对断裂伸长率的影响

(2) 成核剂含量对冲击性能的影响。

冲击强度是表征材料韧性的重要性能之一。图 9 是缺口冲击强度随成核剂含量变化的关系曲线。加入成核剂后,PET 的缺口冲击强度明显增大,当成核剂达到某一特定含量时冲击强度出现最大值,继续添加成核剂则材料冲击强度下降。其中当滑石粉、苯甲酸钠含量为 1% 时,PET/H,PET/B 体系分别出现最大缺口冲击强度 4.08 kJ/m^2 , 2.61 kJ/m^2 ;Aclyn 含量为 0.5% 时 PET/A 体系缺口冲击强度最大,为 4.38 kJ/m^2 。由此可知对 PET 材料韧性的改善效果依次为 Aclyn>滑石粉>苯甲酸钠。

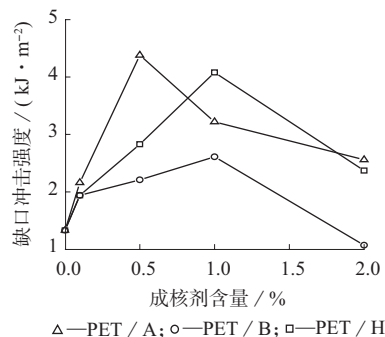


图 9 缺口冲击强度与成核剂含量关系曲线

上述力学性能变化主要是因为成核剂的加入加快了结晶速率,使样品结晶度增大,拉伸强度增强,同时成核速率的提高使晶核数目显著增大,晶粒尺寸减小,细小而均匀的结晶形态使材料韧性得到改善,断裂伸长率和冲击强度增大。而苯甲酸钠分子中的羧基容易与 PET 分子发生反应引起 PET 分子断链,导致样品拉伸强度、断裂伸长率相对较低。

(3) 退火处理对力学性能的影响。

在 125°C 对 PET/A 注射成型样品进行退火处理,其力学性能变化如图 10 所示。由图 10 可看出,在 2 h 内随退火时间的延长,样品拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率、缺口冲击强度不断减小,在退火处

理开始阶段力学性能变化明显,退火 1 h 后拉伸强度、断裂伸长率的变化相对平缓。退火处理 2 h 后,样品的断裂伸长率、缺口冲击强度分别下降 43%,34%,断裂应力增大 22%。这是因为退火处理使 PET 分子链段解冻,链段通过自由运动在晶核周围规则排列,晶粒不断长大,材料结晶度随之增大,结晶度的增加使样品的断裂应力增大;晶粒尺寸增大使材料的韧性下降导致冲击强度、断裂伸长率减小。

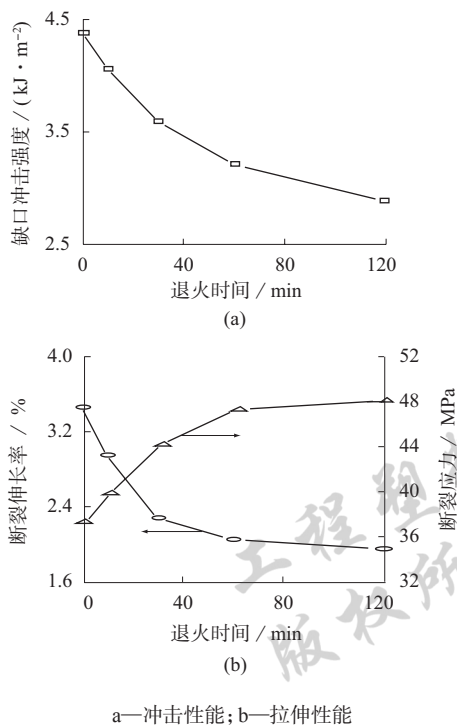


图 10 PET/A 力学性能与退火时间的关系曲线

3 结论

(1) 成核剂促进了 PET 熔体在高温下的快速成核,使样品的晶粒尺寸减小,晶体形态分布更为均匀。适量成核剂的加入使 PET 的拉伸强度、断裂伸长率同时增大,缺口冲击强度升高,在提高材料拉伸强度的同时改善了韧性。其中 0.5% 的 Aclyn 对 PET 的增韧改性效果最好,使缺口冲击强度增大 2.2 倍,同时还使拉伸强度增大 1.9 倍;滑石粉对拉伸强度的增强效果最显著,1% 的滑石粉使 PET 的拉伸强度增大 2.1 倍,缺口冲击强度增大 1.5 倍;而苯甲酸钠对 PET 拉伸强度、韧性的改善效果相对较差。

(2) 125 °C 退火处理 2 h 使晶粒尺寸增大,断裂伸长率、缺口冲击强度分别下降 43%,34%,韧性变差,而拉伸强度增大 22%,说明晶粒尺寸对材料韧性影响较大,细小的晶粒有利于 PET 韧性提高,而退火导致的结晶度增大将使断裂应力有所提高。

参考文献

- [1] 赵均. PET 工程塑料研究进展 [J]. 河南化工, 2002(5):1-4.
Zhao Jun. Research progress on engineering plastic of PET[J]. Henan Chemical, 2002(5):1-4.
- [2] 王晓艳, 严海彪, 胡小明, 等. PET 增韧改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2009, 37(11):87-91.
Wang Xiaoyan, Yan Haibiao, Hu Xiaoming, et al. Research progress on toughening modification of PET[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(11):87-91.
- [3] 林新土, 张华集, 黄巧玲, 等. 回收 PET 增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2):100-104.
Lin Xintu, Zhang Huaji, Huang Qiaoling, et al. Research progress on toughening modification of recycled PET[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(2):100-104.
- [4] Loyens W, Groeninckx G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature[J]. Polymer, 2002, 43:5 679-5 691.
- [5] 曹宇飞, 孙树林, 沙莎, 等. 高韧性 PET/PBT 合金的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 25(11):137-140.
Cao Yufei, Sun Shulin, Sha Sha, et al. Preparation and properties of high toughness alloy PET/PBT[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 25(11):137-140.
- [6] Phinyocheep P, Saelao J, Buzare J Y. Mechanical properties, morphology and molecular characteristics of poly(ethylene terephthalate) toughened by natural rubber[J]. Polymer, 2007, 48:5 702-5 712.
- [7] Sanchez-solis A, Estrada M R, Cruz J, et al. On the properties and processing of polyethylene terephthalate / styrene-butadiene rubber blend[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40:1 216-1 225.
- [8] 薛继荣, 宁平. PC/PET 共混合金相容性的研究 [J]. 中国塑料, 2010, 24(1):23-27.
Xue Jirong, Ning Ping. Study on compatibility of PC/PET alloys[J]. China Plastics, 2010, 24(1):23-27.
- [9] Hong I K, Lee S M. Properties of ultrasound-assisted blends of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19:87-93.
- [10] Mai J H, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nano- CaCO_3 / bacte-nucleated ethylene-propylene random copolymer composites[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(9):739-749.
- [11] 徐涛, 王晓静, 邱亚东, 等. 成核剂对聚丙烯材料结晶形态的影响 [J]. 高分子材料与工程, 2011, 27(9):92-95.
Xu Tao, Wang Xiaojing, Qiu Yadong, et al. Effect of nucleating agent on crystal morphology of PP materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(9):92-95.
- [12] Qian Huan, Shu Zhu, Yu Ma, et al. Markedly improving mechanical properties for isotactic polypropylene with large-size spherulites by pressure-induced flow processing[J]. Polymer, 2013, 54:1 177-1 183.