

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.018

豆蔻酸盐/磷酸酯羟基铝诱导PP结晶行为影响

张咪^{1,2}, 林福华³

[1.山西省化工研究所(有限公司),太原 030000; 2.炭基聚合物材料改性省技术创新中心,太原 030000; 3.山西工程科技职业大学,山西晋中 030600]

摘要: 为了研究不同金属种类的豆蔻酸盐与双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸]羟基铝(APAI-OH)复配后对聚丙烯(PP)结晶行为的协同作用,将一价金属豆蔻酸盐(14Li, 14Na, 14K)和二价金属豆蔻酸盐(14Zn)分别与 APAI-OH 共混形成复配成核剂体系,通过熔融共混的方法添加到 PP 基体中制备了 PP 复合材料。采用差示扫描量热仪研究了复配成核剂体系对 PP 结晶性能的影响以及复配成核剂体系中不同金属种类的豆蔻酸盐与 APAI-OH 之间的协同结晶作用;采用偏光显微镜研究了复配成核剂体系细化 PP 球晶的能力。结果表明,当一价金属豆蔻酸盐(14Li, 14Na, 14K)与 APAI-OH 复配后,其复配成核剂体系促进 PP 结晶的能力随金属相对原子质量的增加而呈先上升后下降的趋势,其中 14Na 与 APAI-OH 的协同结晶作用最突出,相比于纯 PP 的结晶活化能(366.17 kJ/mol),PP/APAI-OH-14Na 的结晶活化能下降至 228.75 kJ/mol,相比于纯 PP 的结晶温度(110.2 °C),PP/APAI-OH-14Na 的结晶温度提高至 126.9 °C。当二价金属豆蔻酸盐(14Zn)与 APAI-OH 复配后,其复配成核剂体系促进 PP 结晶的能力不如单独添加 APAI-OH,这说明 14Zn 与 APAI-OH 之间并无协同结晶的作用。

关键词: 聚丙烯;磷酸酯盐类成核剂;复配;协同作用;结晶机理

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0116-07

Effect of myristic acid salts/phosphate hydroxyl aluminum on crystallization behaviors of PP

ZHANG Mi^{1,2}, LIN Fuhua³

(1. Shanxi Chemical Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030000, China; 2. Shanxi Provincial Technology Innovation Center for Carbonbased Polymer Material Modification, Taiyuan 030000, China; 3. Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract : In order to study the synergistic effect of myristic acid salts with different metal and bis [2, 2'-methylene-bis (4, 6-di-tert-butylphenoxy) phosphoric acid] hydroxyl aluminum (APAI-OH) on the crystallization behaviors of polypropylene (PP), the compound nucleating agent systems were formed by blending monovalent metal myristic acid salts (14Li, 14Na, 14K) and divalent metal myristic acid salt (14Zn) with APAI-OH respectively, and the PP composites were prepared by melt blending through adding the compound nucleating agent systems into PP. The effects of the compound nucleating agent systems on the crystallization properties of PP and the synergistic crystallization between myristic acid salts with different metal and APAI-OH in the compound nucleating agent systems were studied by differential scanning calorimeter. The abilities of the compound nucleating agent systems to refine PP spherulites were studied by polarizing microscope. The results show that when the monovalent metal myristic acid salts (14Li, 14Na, 14K) are compounded with APAI-OH, the ability of the compound nucleating agent system to promote the crystallization of PP increases first and then decreases with the increasing of metal relative atomic mass. The synergistic crystallization of 14Na and APAI-OH is the most prominent, where the crystallization activation energy of PP/APAI-OH-14Na is decreased to 228.75 kJ/mol compared with 366.17 kJ/mol of pure PP and the crystallization temperature of PP/APAI-OH-14Na is increased to 126.9 °C compared with 110.2 °C of pure PP. When the divalent metal myristate (14Zn) is compounded with APAI-OH, the ability of the compound nucleating agent system to promote the crystallization of PP is not as good as that of APAI-OH alone, which indicates that there is no synergistic crystallization between 14Zn and APAI-OH on the crystallization behavior of PP.

Keywords : polypropylene ; phosphate salt nucleating agent ; compound ; synergistic effect ; crystallization mechanism

基金项目: 炭基聚合物材料改性省技术创新中心项目(202104010911021)

通信作者: 张咪,工程师,硕士研究生,主要从事聚合物功能化改性研究

收稿日期: 2024-01-12

引用格式: 张咪,林福华. 豆蔻酸盐/磷酸酯羟基铝诱导PP结晶行为影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 116-122.

ZHANG Mi, LIN Fuhua. Effect of myristic acid salts/phosphate hydroxyl aluminum on crystallization behaviors of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 116-122.

磷酸酯盐类聚丙烯(PP)成核剂是目前公认的高效成核剂之一,其不仅可以显著提高PP的结晶速度、热变形温度、拉伸强度、弯曲弹性模量^[1-2],还可以显著改善PP的韧性、硬度和透明性。更重要的是,磷酸酯盐类成核剂自身性质稳定、不变色、无异味,能赋予PP产品更丰富的性能^[3-4],有利于PP产品向高端化、差异化、专用化发展。磷酸酯羟基铝盐成核剂(NA-21)作为目前最受市场认可的功能化高端助剂之一,是一种由双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸]羟基铝(APAI-OH)和豆蔻酸锂(14Li)物理共混而成的复配型成核剂,它通过改变PP的结晶行为进而改善制品的力学和光学性能^[5-6]。孙天伟等^[7]研究了NA-21对PP力学性能、透明性、结晶行为等的影响,结果表明NA-21成核剂在PP中起到异相成核的作用,能明显改善PP的拉伸强度和弯曲强度,以及可以有效提高PP的结晶度和结晶温度,加快PP的结晶速率,进而改善了PP的加工性能。Kimura等^[8]提出添加质量分数为0.1%的NA-21成核剂就可使无规共聚PP的雾度从35%降至5%。然而NA-21成核剂在应用过程中仍存在一个问题,其主结构APAI-OH与复配物14Li之间的协效作用机制尚不明确,引起Li资源依赖性及高成本等连锁反应,这成为了NA-21的未来发展瓶颈。

笔者针对以上问题,根据复配物14Li本身的结构性质,将复配物14Li中Li的同族元素Na,K和二价Zn作为变量构建了复配成核剂动态体系并将其与主结构APAI-OH复配,通过研究构建的复配成核剂体系对PP结晶行为的影响,揭示复配成核剂体系中不同金属种类的复配物与主结构APAI-OH协效结晶的作用以及其对PP成核机理的分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:K4912,工业级,中国石化燕山石化公司;

14Li、豆蔻酸钠(14Na)、豆蔻酸钾(14K)、豆蔻酸锌(14Zn):分析纯,上海麦克林生化技术有限公司;

APAI-OH:山西省化工研究所(有限公司)。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:TSH-25,南京创博机械设备有限公司;

注塑机:MA1200II/370,海天塑机集团有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1,美国Mettler Toledo公司;

偏光显微镜(POM):DM2700,德国Leica公司。

1.3 试样制备

1.3.1 不同金属种类的豆蔻酸盐与APAI-OH复配成核剂体系的制备

将14Li,14Na,14K和14Zn分别与APAI-OH在料斗机中于常温下混合均匀,质量比均为4:6,混合均匀后按图1中标出的名称命名各复配成核剂体系。

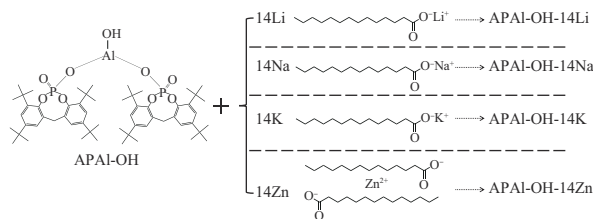


图1 复配成核剂体系的结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of compound nucleating agent system

1.3.2 PP复合材料的制备

将PP与质量分数为0.5%的复配成核剂体系混合均匀,使用双螺杆挤出机挤出并造粒。从料斗到模具,筒体温度保持在175,180,185,200℃,螺杆转速为300 r/min。造粒完成后,在100℃下干燥24 h备用。将干燥后的PP复合粒料通过注塑机在温度160℃、压力0.6 MPa下注射成型。PP复合材料的具体配方见表1。

表1 PP复合材料的配方表

Tab. 1 Formula of PP composites

Sample	Mass fraction of PP/%	Mass fraction of compound nucleating agent system/%
PP/APAI-OH	99.5	0.5
PP/APAI-OH-14Li	99.5	0.5
PP/APAI-OH-14Na	99.5	0.5
PP/APAI-OH-14K	99.5	0.5
PP/APAI-OH-14Zn	99.5	0.5

1.4 性能测试与表征

1.4.1 DSC测试

(1)非等温结晶测试。

称取6~8 mg样品置于氧化铝坩埚中,在高纯N₂气氛保护下,以10℃/min的速率将样品从30℃升至210℃,恒温5 min消除热历史,然后分别以5,10,20℃/min的速率降到30℃,再分别以5,10,20℃/min的速率升至210℃,记录降温曲线和二次升温曲线。

(2)等温结晶测试。

称取6~8 mg样品置于氧化铝坩埚中,在高纯 N_2 气氛保护下,以50 °C/min的速率将样品从30 °C升至210 °C,恒温3 min消除热历史,然后以50 °C/min的速率降到所需等温结晶温度。由于样品结晶参数不同,所以纯PP选择使用的温度为118, 120, 122, 125, 128 °C; PP/APAI-OH选择使用的温度为122, 125, 128, 130, 132 °C; PP/APAI-OH-14Zn选择使用的温度为120, 122, 125, 128, 130 °C; 含其他复合成核剂体系的PP复合材料选择使用的温度为128, 130, 132, 135, 138 °C。在上述不同温度下等温30 min,记录等温结晶过程的曲线。

1.4.2 POM测试

称取6~8 mg样品在热台上热压成10~30 μm 的薄膜,取压成薄膜的样品至带有控温热台的POM下,热台温度从室温加热到210 °C并保温5 min以消除热历史。然后,将样品迅速冷却至135 °C,保温,观察PP球晶的变化,直至结晶完成。

2 结果与讨论

2.1 不同复配成核剂体系对PP结晶性能的影响

采用非等温方法研究了纯PP、只添加APAI-OH的PP及不同金属种类的豆蔻酸盐与APAI-OH复配后制备的PP的非等温结晶性能,如图2所示,从中选取降温速率为10 °C/min下的结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、结晶温度差值(ΔT_c)、熔融温度差值(ΔT_m)、结晶焓(ΔH_c)等数据,结果见表2。由图2和表2可以看出,添加了复配成核剂体系的PP复合材料的 T_c 值

表2 纯PP及不同PP复合材料在降温速率为10 °C/min下的非等温DSC数据

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PP	110.2	—	145.9	—	68.5
PP/APAI-OH	115.8	5.6	152.8	6.9	70.4
PP/APAI-OH-14Li	124.6	14.4	155.7	9.8	71.1
PP/APAI-OH-14Na	126.9	16.7	156.1	10.2	71.8
PP/APAI-OH-14K	124.7	14.5	155.5	9.6	70.1
PP/APAI-OH-14Zn	113.3	3.1	149.7	3.8	69.2

均高于纯PP,这表明复配成核剂体系均有促进PP结晶的效果。从复配组分对PP结晶能力的影响上来看,一价金属豆蔻酸盐与APAI-OH复配后,PP复合材料的 T_c 值均高于PP/APAI-OH复合材料,这表明一价金属豆蔻酸盐与APAI-OH之间具备良好的协效PP结晶作用;且 T_c 值随复配组分豆蔻酸盐中金属相对原子质量的增加而呈先增加后下降的趋势,当14Na与APAI-OH复配后,PP/APAI-OH-14Na复合材料的 T_c 值为126.9 °C,高于PP/APAI-OH-14Li和PP/APAI-OH-14K复合材料的 T_c 值。而当二价金属豆蔻酸盐14Zn与APAI-OH复配后,PP/APAI-OH-14Zn复合材料的 T_c 值却低于PP/APAI-OH复合材料,表明14Zn与APAI-OH的复配破坏了APAI-OH自身提高PP结晶的能力,使PP/APAI-OH-14Zn复合材料的结晶能力低于PP/APAI-OH复合材料,因此14Zn与APAI-OH之间不具备协效PP结晶的作用。PP复合材料的 ΔH_c 的变化趋势与 T_c 相一致,当一价

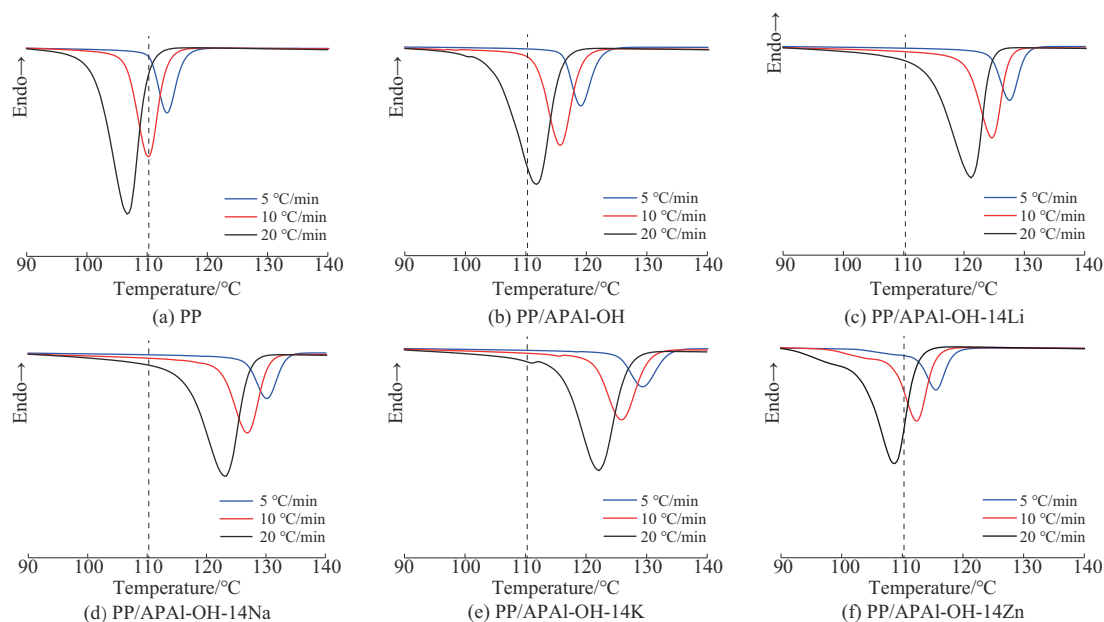


图2 纯PP及不同PP复合材料的非等温结晶曲线

Fig. 2 Non-isothermal crystallization curves of pure PP and different PP composites

金属豆蔻酸盐与 APAI-OH 复配后, ΔH_c 值均高于纯 PP, 且随金属相对原子质量的增加而呈先增加后下降的趋势, 其中 PP/APAI-OH-14Na 复合材料的 ΔH_c 值比纯 PP 高 3.3 J/g; 而 PP/APAI-OH-14Zn 复合材料的 ΔH_c 值低于 PP/APAI-OH 复合材料。

图 3 是纯 PP 及不同 PP 复合材料在 135 °C 下等温结晶 30 min 后的 POM 图。从图 3 可以看出, 纯

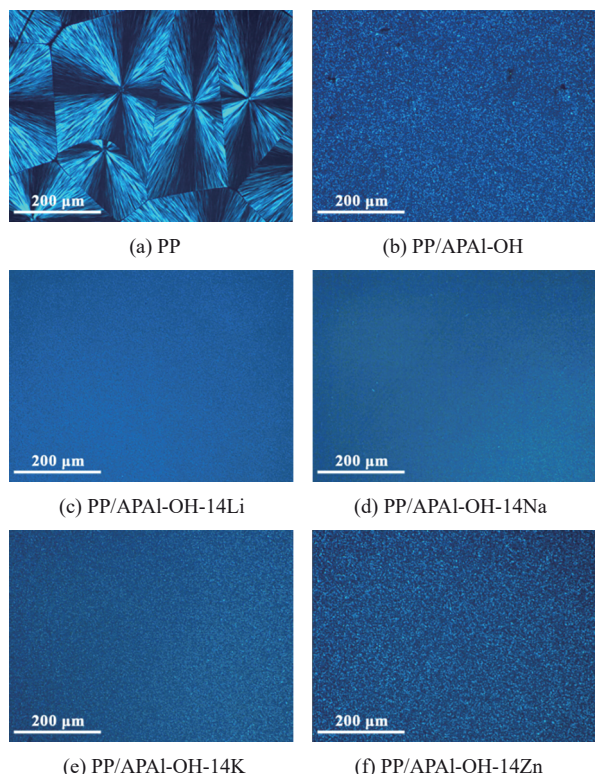


图 3 纯 PP 及不同 PP 复合材料的 POM 图

Fig. 3 POM images of pure PP and different PP composites

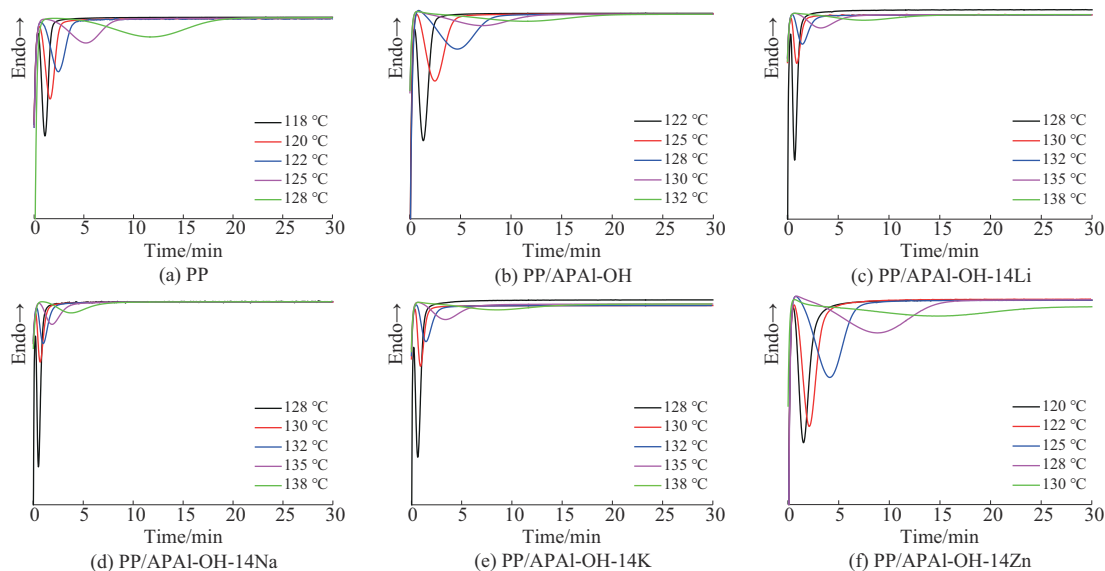


图 4 纯 PP 及不同 PP 复合材料在不同温度下的等温结晶曲线

Fig. 4 Isothermal crystallization curves of pure PP and different PP composites at different temperatures

PP 球晶之间界面清晰, 相邻的球晶之间独立存在。与纯 PP 大尺寸球晶形貌不同, PP 复合材料的球晶之间界限变得模糊, 晶核数量呈指数增加, 球晶尺寸变小, 说明所有的复配成核剂体系均起到了细化球晶的作用, 但细化球晶的能力不尽相同。当一价金属豆蔻酸盐与 APAI-OH 复配后, PP 复合材料的球晶尺寸明显小于 PP/APAI-OH, 球晶数目明显多于 PP/APAI-OH, 这说明一价金属豆蔻酸盐/APAI-OH 复配体系细化球晶的能力比单独添加 APAI-OH 要强, 且 APAI-OH-14K 复合材料细化球晶的能力比 APAI-OH-14Li 和 PP/APAI-OH-14Na 差, 这一结果与 DSC 数据变化趋势保持一致。PP/APAI-OH-14Zn 复合材料的球晶尺寸和球晶数目与 PP/APAI-OH 复合材料相近, 这表明 APAI-OH-14Zn 细化 PP 球晶的能力与 APAI-OH 相近, 侧面证明 14Zn 与 APAI-OH 之间不具备协效细化 PP 球晶的作用。

2.2 不同复配成核剂体系诱导 PP 结晶的机理研究

2.2.1 等温结晶动力学

纯 PP 及不同 PP 复合材料的等温结晶曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出, PP 复合材料在等温结晶过程中均呈现出单一的结晶峰, 且随着等温温度的升高, 同一个样品的结晶峰展宽明显, 表明样品的结晶速率显著下降, 完全结晶所需的时间延长。在同一等温条件下, 添加一价金属豆蔻酸盐与 APAI-OH 复配的 PP 复合材料的峰宽都显著小于纯 PP 和 PP/APAI-OH, 添加二价金属豆蔻酸盐与 APAI-OH 复配的 PP 复合材料的峰宽大于 PP/APAI-OH, 并且

也明显大于纯PP,这与上述非等温结果一致。

图5是将图4中各等温结晶曲线根据Avrami方程^[9]转化为相对结晶度(X_c)与结晶时间(t)的曲线,将图中 X_c 达到50%时所对应的时间称为半晶时间($t_{1/2}$),用来表征结晶速率的快慢。由图5可以看出,随着等温结晶温度的升高,PP复合材料的 $t_{1/2}$ 值均随之增加,说明不论添加复配成核剂体系与否,PP结

晶速率的快慢与温度密切相关,温度越高,结晶速率越慢,这是由于随着结晶温度的提高,PP分子链的活动能力增强,致使链段的有序排列变得相对困难,不容易形成晶核,也不利于晶体的生长,短时间之内难以完全结晶,从而导致结晶时间变长,结晶峰变宽^[10]。不同一价复配成核剂体系的加入均缩短了PP的 $t_{1/2}$ 值,加快了PP的结晶速率。

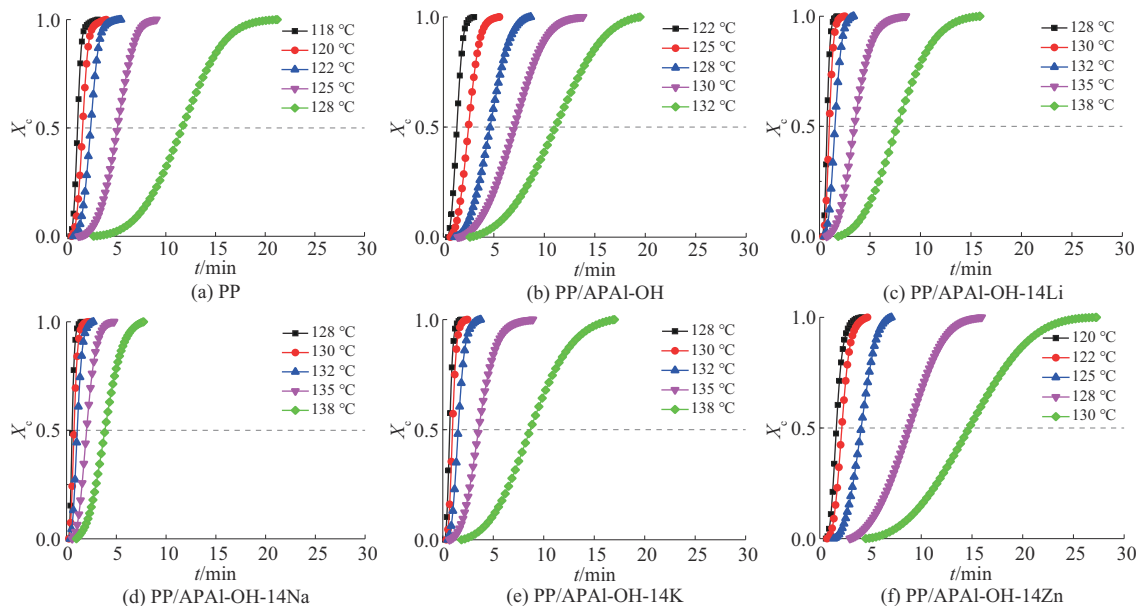


图5 纯PP及不同PP复合材料在不同温度下的 X_c - t 变化曲线

Fig. 5 X_c - t curves of pure PP and different PP composites at different temperatures

在图5的 X_c - t 曲线基础上,利用Avrami方程^[9]以 $\ln[-\ln(1-X_c)]$ 对 $\ln t$ 作图并进行线性拟合[X_c 为时间 t

对应的相对结晶度],所得曲线如图6所示,直线斜率为Avrami指数 n ,直线截距为结晶速率常数 K ,数

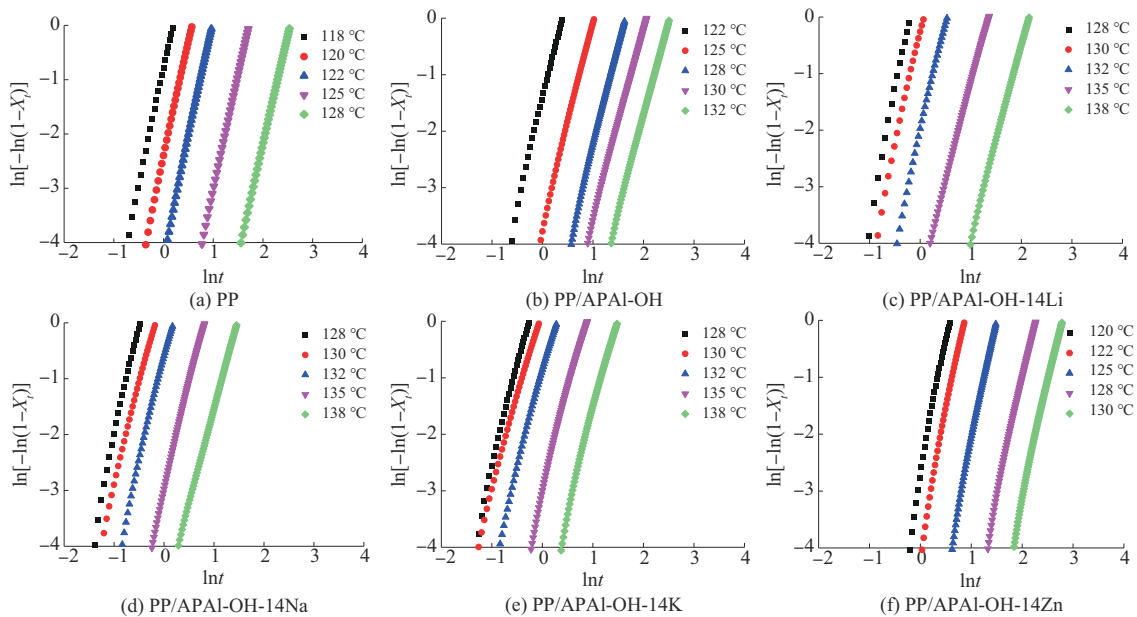


图6 纯PP及不同PP复合材料在不同温度下的 $\ln[-\ln(1-X_c)]$ - $\ln t$ 曲线

Fig. 6 $\ln[-\ln(1-X_c)]$ - $\ln t$ curves of pure PP and different PP composites at different temperatures

据记录于表3。由图6看出,不同温度下PP复合材料的 $\ln[-\ln(1-X)]-\ln t$ 曲线基本呈线性关系,说明Avrami方程可用来描述PP复合材料的等温结晶动力学。纯PP在不同温度下结晶的 n 值是4.11,因此纯PP是以均相成核方式生长^[11]。单独添加APAI-OH后,PP/APAI-OH复合材料的 n 值为3.89,这表明APAI-OH充当了异相成核剂,使PP的成核过程发生了变化。添加一价金属豆蔻酸盐/APAI-OH复配成核剂体系的PP复合材料的 n 值均小于4,这说明一价金属豆蔻酸盐/APAI-OH复配成核剂体系的添加使PP的生长方式转变为均相和异相共存^[12]。当14Zn和APAI-OH复配后,PP/APAI-OH-14Zn复合材料的 n 值是4.02,低于PP/APAI-OH复合材料的 n

值,这表明14Zn和APAI-OH的添加并未改变PP的成核生长方式,也验证了14Zn和APAI-OH之间并无协效PP结晶的作用。通过对比表3中的 K 值发现,添加复配成核剂体系均可提高PP的 K 值。以128℃为例,纯PP的 K 值为0.000 04,PP/APAI-OH-14Zn的 K 值较小,仅为0.000 13,低于PP/APAI-OH的0.000 66,与 n 值结果相一致。一价金属豆蔻酸盐与APAI-OH复配后,相应复合材料的 K 值均大于PP/APAI-OH复合材料,且随金属相对原子质量的增加而呈先提高后下降的趋势,其中14Na与APAI-OH的协效作用最强,可使复合材料的 K 值从纯PP的0.000 04提高到4.482 99,比纯PP提高了约5个数量级。

表3 纯PP及不同PP复合材料的等温结晶动力学参数

Tab. 3 Isothermal crystallization kinetic parameters of pure PP and different PP composites

Sample	n	K								
		118℃	120℃	122℃	125℃	128℃	130℃	132℃	135℃	138℃
PP	4.11	0.426 15	0.090 98	0.015 71	0.000 77	0.000 04	—	—	—	—
PP/APAI-OH	3.89	—	—	0.127 68	0.008 68	0.000 66	0.000 19	0.000 02	—	—
PP/APAI-OH-14Li	3.61	—	—	—	—	2.637 87	0.811 16	0.130 50	0.009 97	0.000 69
PP/APAI-OH-14Na	3.59	—	—	—	—	4.482 99	2.142 34	0.557 80	0.051 53	0.007 31
PP/APAI-OH-14K	3.73	—	—	—	—	2.778 36	0.846 44	0.131 70	0.009 86	0.000 61
PP/APAI-OH-14Zn	4.02	—	0.067 61	0.021 59	0.001 63	0.000 13	0.000 02	—	—	—

2.2.2 等温结晶热力学

表4是依据Arrhenius方程^[13]和Lauritzen-Hoffmann方程^[14]计算的PP复合材料的结晶热力学参数,包括结晶活化能(ΔE),成核参数(K_g)和分子链端表面自由能(σ_e)。 ΔE 是指聚合物熔体转化为晶态结构所需要的能量,是表征聚合物结晶难易程度的重要参数之一^[15], ΔE 值越大,则熔体转化为晶态结构所克服的能垒越大,越不容易结晶。纯PP的 ΔE 值为366.17 kJ/mol,与纯PP相比,添加复配成核剂体系的PP复合材料均表现出较低的 ΔE 值,这意味着复配成核剂体系的加入起到异相成核的作用,降低了PP结晶所需的能量,加快了PP的结晶速率。 K_g 和 σ_e 用来表征PP晶体的球形生长方式^[16],添加复配成核剂体系的PP复合材料相对于纯PP表现出较低的 K_g 和 σ_e 值,这意味着复配成核剂体系的加入不仅降低了PP结晶所需的能量,同时也降低了垂直于分子链方向的界面自由能,使得分子链更容易在晶核上折叠生长,进而加快了PP晶体的生长。14Zn与APAI-OH复配后,其所对应的PP复合材料的 K_g 和 σ_e 值均高于PP/APAI-OH,表明14Zn与APAI-OH的复配破坏了APAI-OH自身提高PP成核和晶体生

长的能力,使PP/APAI-OH-14Zn复合材料的结晶能力低于PP/APAI-OH复合材料,侧面验证14Zn与APAI-OH并无协效结晶作用。当一价金属豆蔻酸盐与APAI-OH复配时,随着一价金属豆蔻酸盐/APAI-OH复配成核剂体系中金属相对原子质量的增加, ΔE , K_g 和 σ_e 值先下降后增加,这表明一价金属豆蔻酸盐/APAI-OH复配成核剂体系中金属相对原子质量的大小直接关系PP的成核速率和晶体生长能力。

表4 纯PP及不同PP复合材料的等温结晶热力学参数

Tab. 4 Isothermal crystallization thermodynamic parameters of pure PP and different PP composites

Sample	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K_g/(\times 10^5 \text{ K}^2)$	$\sigma_e/(\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2})$
PP	366.17	0.90	185.57
PP/APAI-OH	276.90	0.59	121.06
PP/APAI-OH-14Li	257.81	0.39	75.45
PP/APAI-OH-14Na	228.75	0.27	55.67
PP/APAI-OH-14K	247.06	0.28	58.24
PP/APAI-OH-14Zn	292.94	0.74	151.91

3 结论

构建了不同金属种类豆蔻酸盐与APAI-OH的复配成核剂体系,研究其细化PP球晶的能力以及对PP结晶行为的影响,通过Avrami方程、Arrhenius方

程和Lauritzen-Hoffmann方程对PP复合材料的成核机理进行研究,揭示了复配成核剂体系中不同金属种类豆蔻酸盐与APAI-OH在促进PP结晶中的协合作用,研究结果表明:

(1) APAI-OH对促进PP结晶和细化球晶方面有一定的积极效应,通过提高PP的 K_g 、降低PP的 K_g 、 ΔE 、 σ_c ,从而促进PP成核和生长;

(2)一价金属豆蔻酸盐(14Li, 14Na, 14K)均与APAI-OH有良好的协合作用,其复配成核剂体系中金属相对原子质量的大小直接关系PP的成核速率和晶体生长能力,随着金属相对原子质量的增加,PP复合材料的结晶能力先增强后减弱,其中PP/APAI-OH-14Na的结晶效果最佳;

(3)二价金属豆蔻酸盐(14Zn)与APAI-OH复配对PP无协效结晶的作用,且14Zn与APAI-OH的复配破坏了APAI-OH自身促进PP成核和晶体生长的能力。

参考文献

- [1] SHI Yuanhong, DOU Qiang. Crystallization, mechanical properties and heat resistance of beta-nucleated isotactic polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(10):1 024–1 031.
- [2] 宋程鹏,张守玉,郑鹏程,等.煤基共聚丙烯与复合成核剂协同增强增韧聚丙烯[J].塑料工业,2022,50(7):137–141,176.
SONG Chengpeng, ZHANG Shouyu, ZHENG Pengcheng, et al. Synergistic improving of strength and toughness of polypropylene by coal-based copolymer polypropylene and hybrid nucleating agent[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(7):137–141, 176.
- [3] CUI Xinnan, Ozaki A, Asoh T A, et al. Cellulose modified by citric acid reinforced polypropylene resin as fillers[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230:115 662–115 668.
- [4] QUAN Yannan, LI Huihui, YAN Shouke. Comparison study on the heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene by its own fiber and alpha nucleating agents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(13):4 772–4 778.
- [5] ESPINOSA-DZIB A, VYAZOVKIN S. Nanoconfined gelation in systems based on stearic and 12-hydroxystearic acids: A calorimetric study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116 191–116 199.
- [6] PATRA P K, JAISINGH A, GOEL V, et al. Crystallization kinetics of compatibilized blends of polypropylene and polyethylenimine [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(12): 6 689–6 699.
- [7] 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.
- [8] KIMURA R, TUBOI T, NISHIKAWA K. Crystalline synthetic resin composition containing a group III or IV metal salt of a cyclic organophosphoric ester:EP19930105144[P]. 1993-03-29.
- [9] TODA A. Effect of a nucleating agent on polymer crystallization analyzed using the original avrami model[J]. Macromolecules, 2022, 55(6):2 202–2 209.
- [10] 雷佳伟,李建,陈艺丹,等.透明成核剂对无规共聚聚丙烯性能的影响[J].炼油与化工,2023,34(1):19–21.
LEI Jiawei, LI Jian, CHEN Yidan, et al. Effect of transparent nucleating agent on the properties of random copolymer polypropylene[J]. Refining And Chemical Industry, 2023, 34(1):19–21.
- [11] YAZDI M, ASL V H, POURMOHAMMADI M, et al. Mechanical properties, crystallinity, and self-nucleation of carbon nanotube-polyurethane nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2019, 79: 106 011–106 018.
- [12] TRUJILLO M, ARNAL M L, MULLER A J, et al. Supernucleation and crystallization regime change provoked by MWNT addition to poly(epsilon-caprolactone) [J]. Polymer, 2012, 53(3): 832–841.
- [13] ATAYEV P, ONER M. Effect of incorporation of clay and zinc oxide nanoparticles on oxygen barrier properties of polypropylene sheet[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2014, 30(3):248–265.
- [14] 李兴珍,周天达,张庆国,等.无规抗冲共聚聚丙烯的非等温结晶动力学[J].合成树脂及塑料,2023,40(4):32–38.
LI Xingzhen, ZHOU Tianda, ZHANG Qingguo, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of random impact copolymerized polypropylene[J]. Synthetic Resin and Plastics, 2023, 40(4): 32–38.
- [15] 高建树,邵磊山,曾昕,等.等规聚丙烯温度相关性热输运性质的分子动力学模拟[J].精细石油化工,2023,40(2):47–51.
GAO Jianshu, SHAO Leishan, ZENG Xin, et al. Research on temperature dependent thermal transport behavior of isotactic polypropylene base on molecular dynamics simulations[J]. Speciality Petrochemicals, 2023, 40(2):47–51.
- [16] DEMILLE T B, NEAL R D, PRESTON A S, et al. Epitaxially aligned single-crystal gold nanoplates formed in large-area arrays at high yield[J]. Nano Research, 2022, 15(1):296–303.