

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.024

一种高效酰胺类透明成核剂对聚丙烯性能的影响

袁嘉晨¹, 黎剑浩², 于超², 赵世成¹

(1. 华东理工大学化工学院, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237; 2. 中海油化工与新材料科学研究院, 北京 102200)

摘要: 研究了一种新型酰胺类成核剂, 1,3,5-苯三甲酸三(新戊胺), 对等规聚丙烯(iPP)性能的影响。首先, 对 iPP 光学和力学性能进行表征。结果表明, 该成核剂在较低的浓度下就展现了较高的成核效果, 当添加量为 0.3%(质量分数, 下同)时, iPP 雾度降低了 60.2%, 弯曲弹性模量和拉伸强度分别提高了 19.7% 和 13.7%, 这说明该成核剂是一种高效的 iPP 透明成核剂。其次, 应用偏光显微镜和差示扫描量热仪分别对 iPP 晶体形貌和结晶行为进行了表征。结果表明, 纯 iPP 在 30 min 还未完成结晶过程, 结晶速率较慢。加入成核剂后, 成核 iPP 在 4 min 左右就基本完成了结晶过程, 结晶速率大大提高, 同时球晶尺寸明显减小。另外, 成核剂使 iPP 结晶温度从 121.1 °C 提高至 130.0 °C, 熔融温度从 164.1 °C 提高至 165.8 °C。这进一步说明了该成核剂的高效。最后, 对纯 iPP 和成核 iPP 的等温结晶动力学进行研究, 结果表明, 该成核剂降低了 iPP 的 Avrami 指数 n , 说明其能够促进 iPP 的异相成核, 从而加快结晶速率。

关键词: 等规聚丙烯; 酰胺类成核剂; 光学性能; 等温结晶动力学; 结晶性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0159-07

Effect of a high-efficiency amide transparent nucleating agent on properties of polypropylene

YUAN Jiachen¹, LI Jianhao², YU Chao², ZHAO Shicheng¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. CNOOC Institute of Chemical & Advanced Materials, Beijing 102200, China)

Abstract : The effect of a novel amide nucleating agent, 1,3,5-benzene tricarboxylic acid tris (neopentylamine), on the properties of isotactic polypropylene (iPP) was investigated. The optical and mechanical properties of iPP were characterized. The results show that the nucleating agent exhibits a high nucleation effect at a low concentration. When the addition amount is 0.3%, iPP haze is reduced by 60.2%. At the same time, the flexural modulus and tensile strength are increased by 19.7% and 13.7%. This indicates that the nucleating agent is a highly efficient transparent nucleating agent for PP. Differential scanning calorimetry and polarizing optical microscopy were respectively applied to characterize the crystalline behavior and crystal morphology of iPP. The results show that the crystallization process of pure iPP can not complete within 30 minutes and the crystallization rate is slow. After adding the nucleating agent, the crystallization process of nucleated iPP can basically complete in about 4 minutes. The crystallization rate is greatly improved, while the size of the spherical crystals is significantly reduced. In addition, the nucleating agent increases the crystallization temperature of iPP from 121.1 °C to 130.0 °C and the melting temperature from 164.1 °C to 165.8 °C. Finally, the isothermal crystallization kinetics of iPP were investigated. It is suggested that the nucleating agent can reduce the Avrami index n of iPP and can promote heterogeneous nucleation of iPP, thus accelerating the crystallization rate.

Keywords : isotactic polypropylene ; amide nucleating agent ; optical property ; isothermal crystallization kinetics ; crystallization property

等规聚丙烯(iPP)是一种性能良好的热塑性塑料, 具有稳定性好、价格低廉、来源广泛的优点^[1-2]。

但是 iPP 是一种半结晶性聚合物, 结晶速率慢且易形成大尺寸球晶, 降低了 iPP 制品的光学性和稳定

基金项目: 国家自然科学基金项目(21878089)

通信作者: 赵世成, 教授, 主要研究方向为聚烯烃高性能化

收稿日期: 2024-03-07

引用格式: 袁嘉晨, 黎剑浩, 于超, 等. 一种高效酰胺类透明成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 159-165.

YUAN Jiachen, LI Jianhao, YU Chao, et al. Effect of a high-efficiency amide transparent nucleating agent on properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 159-165.

性,进而限制了iPP的进一步应用^[3]。添加成核剂是提高iPP光学和力学性能最常用且有效的方法之一^[4-6]。目前市场上的透明成核剂种类很多,但都存在一定缺点,羧酸盐和磷酸盐类成核剂在iPP中难以实现均匀分散,山梨醇类成核剂在高温下不稳定,易释放出醛^[7-9]。这些成核剂在iPP中的成核效率都会受到影响^[10]。因此,开发高效的透明成核剂成为行业内的热点。研究表明,酰胺类化合物是一种有效的聚丙烯成核剂^[11-13],但目前关于高效的聚丙烯酰胺类透明成核剂的结构还较少。

为了进一步开发新型高效酰胺类透明成核剂,笔者制备了一种新的酰胺化合物,1,3,5-苯三甲酸三(新戊胺)。然后系统研究了其对iPP光学性能、力学性能、结晶熔融行为、晶体形貌以及等温结晶动力学的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯三甲酰氯、辛戊胺:98%,上海麦克林生化科技有限公司;

氯化锂:99%,上海玻尔化学试剂有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):99.5%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

吡啶:99.5%,上海迈瑞尔生化科技有限公司;

iPP粉料:Y40,中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司;

复配抗氧剂215:营口风光新材料股份有限公司;

硬脂酸钙:阿拉丁试剂(上海)有限公司;

成核剂:实验室自制,其结构式如图1所示。

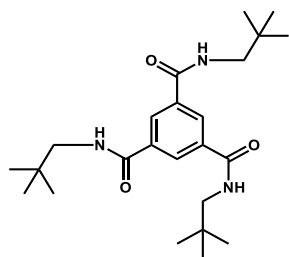


图1 成核剂1,3,5-苯三甲酸三(新戊胺)结构式

Fig. 1 Structural formula of nucleating agent 1,3,5-benzene tricarboxylic acid tris (neopentylamine)

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:SHR100,三昂机械(苏州)有限公司;

双螺杆挤出机:ZSE40,德国Leistritz公司;

注塑机:SYSTEC 100-310,德马格塑料机械(宁波)有限公司;

电子万能试验机:CMT4204,美特斯工业系统有限公司;

摆锤式冲击实验机:XJJD-5,承德市金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3+,瑞士Mettler Toledo公司;

偏光显微镜(POM):DM4P,德国Leica公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:D8Advance,德国Bruker公司;

雾度仪:WGT-S,上海精密科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet570,美国Thermo Fisher公司。

1.3 试样制备

1.3.1 成核剂的制备

将2.0 g均苯三甲酰氯、0.1 g氯化锂、50 mL NMP和10 mL吡啶在氮气氛围下混合,降温至0℃后逐滴加入2.17 g辛戊胺,滴加完成后升温至80℃反应8 h。反应结束后将反应液中加入冰水静置,经过滤、干燥后,得到2.49 g白色固体,产率79.0%。

1.3.2 样条的制备

将自制的成核剂按照浓度梯度与1.2‰抗氧剂、0.3‰硬脂酸钙一起加入至iPP中,用高混机混合5 min,加入至双螺杆挤出机中进行挤出造粒,加工过程中,十段温度分别为180,190,230,230,230,230,230,230,220℃,最后加入至注塑机中制作标准样条。

1.4 测试与表征

光学性能测试:按GB/T2410-2008进行测试,取1 mm厚的圆形样片,在雾度仪上进行测试。

力学性能测试:将标准样条在23℃下放置48 h。按GB/T9341-2008对弯曲性能进行测试,按GB/T1043.2-2018对冲击性能进行测试,按GB/T1040.2-2022对拉伸性能进行测试。

DSC表征:升降温速率为10℃/min,先将样品升温至200℃,等温5 min消除热历史后,降温至50℃,最后再升温至200℃。

POM表征:取少量样品置于玻璃片上,用热台进行加热,使其成为薄厚均匀的薄片,接着在200℃下保温5 min消除热历史。最后降温至150℃并保温至结晶完成,在此过程中对结晶形态进行观察。

WAXD 表征:用热台将样品熔融后压片,首先在 200 °C 下等温 5 min,然后进行等温结晶,最后利用仪器扫描样品获得谱图。

FTIR 表征:用研钵将溴化钾与成核剂样品混合均匀后压成透明圆片,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 成核剂的红外光谱分析

图 2 为成核剂的 FTIR 谱图,1 644 cm^{-1} 处尖锐的强吸收峰受分子间氢键的影响发生红移,是 C=O 伸缩振动峰,1 306 cm^{-1} 处和 3 239 cm^{-1} 处分别为酰胺键 C—N 和 N—H 的伸缩振动峰,1 568 cm^{-1} 处的特征峰由酰胺键 N—H 弯曲振动和部分 C—N 伸缩振动耦合产生。这些特征峰说明均苯三甲酰氯和辛戊胺成功反应生成 1,3,5-苯三甲酸三(新戊胺)。

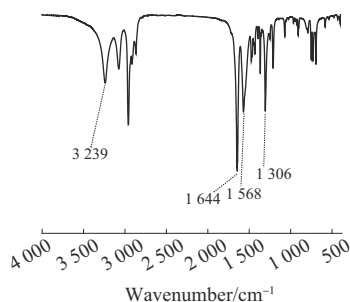


图2 成核剂的FTIR图

Fig. 2 FTIR spectra of nucleating agent

2.2 成核剂浓度对iPP光学性能的影响

通过添加不同含量的成核剂,考察其浓度对iPP雾度的影响,结果如图3所示。

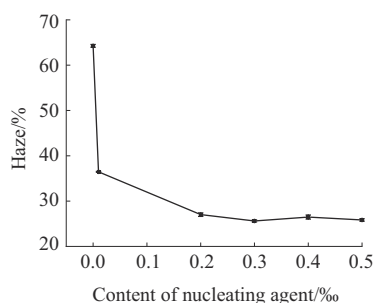


图3 成核剂浓度对iPP雾度的影响

Fig. 3 Effect of nucleating agent content on iPP haze

从图3可以看出,该成核剂在较低的浓度下就可以显著降低iPP的雾度。随着成核剂浓度的增加,iPP的雾度先快速降低,随后逐渐趋于稳定。这是由于成核剂在iPP中起异相成核的作用,提高了iPP的成核密度并减小了球晶尺寸,球晶的尺寸小于可见光波长,减少了光的折射和散射,提升了iPP的透明性^[14-15]。当添加量超过0.3‰后,此时成核剂

浓度达到饱和,晶核数量基本保持不变,因此雾度也趋于稳定不变。该成核剂的最佳添加量为0.3‰,在此浓度下雾度由64.3%降低至25.6%。

2.3 成核剂浓度对iPP力学性能的影响

通过添加不同含量的成核剂,考察其浓度对iPP力学性能的影响,结果如图4所示。

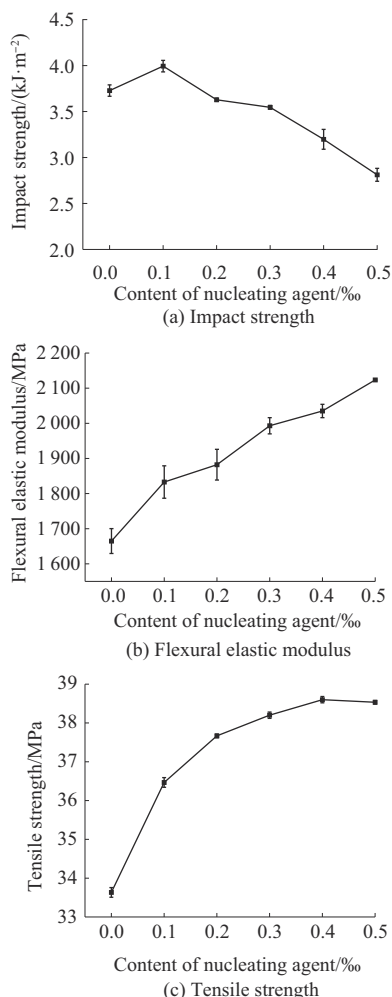


图4 成核剂浓度对iPP力学性能的影响

Fig. 4 Effect of nucleating agent content on mechanical properties of iPP

从图4可以看出,随着成核剂浓度的增加,iPP的弯曲弹性模量和拉伸强度增加,在0.3‰的浓度下,成核iPP的弯曲弹性模量和拉伸强度分别提高了19.7%和13.7%。但是随着成核剂浓度的增加,冲击强度呈现出先增加后降低的趋势。这是由于在此过程中,冲击强度受到两方面因素的影响,一方面成核剂的加入可以细化球晶,冲击强度提高;另一方面,成核剂的加入使iPP分子链排列更加紧密,当受到冲击后,分子链段移动空间变小,最终导致冲击强度降低^[16]。

2.4 成核剂浓度对iPP结晶和熔融行为的影响

iPP的结晶性能对制品的加工成型具有重大意义,利用DSC对iPP熔融和结晶行为进行探究,结果如图5所示。从图5可以看出,加入成核剂后,iPP的结晶温度明显得到提高,并且在达到0.3‰后逐渐趋于稳定。与纯iPP相比,结晶温度从121.1℃提

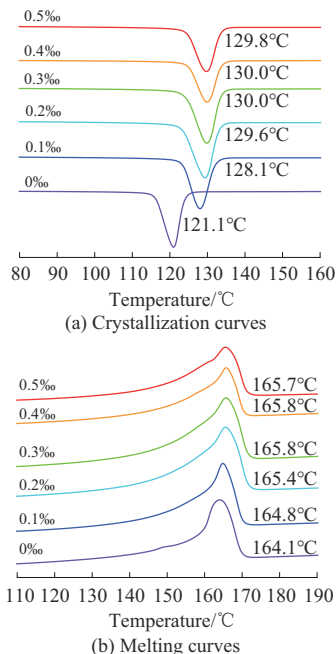


图5 成核剂对iPP结晶和熔融行为的影响

Fig. 5 Effect of nucleating agent content on crystallization behavior of iPP

升至130.0℃。这是由于纯iPP在结晶过程中的晶核数量少,加入成核剂后,提供了更多的成核位点,降低了过冷度,提高了结晶温度^[17]。

成核剂对熔融温度和结晶温度的影响是相似的,成核iPP能在更高温度下结晶且球晶更加完善,因此提高了熔融温度。与纯iPP相比,添加0.3‰成核剂的iPP,熔融温度从164.1℃提升至165.8℃。同时其熔融峰仅在165℃附近出现,这说明该成核剂是α晶型成核剂。

2.5 成核剂对iPP结晶形态的影响

利用偏光显微镜对加入成核剂前后的微观形态进行探究,其中成核剂的含量为0.3‰,结果如图6所示。

从图6可以看出,纯iPP的结晶时间长,结晶速率十分缓慢,其在30 min内还未完成结晶过程,最终形成的球晶数量少且尺寸大。加入成核剂后,成核iPP仅在4 min左右基本完成结晶过程,结晶速率明显得到提升,得到的球晶尺寸小且分布均匀。这是由于在加入成核剂后,此时iPP以异相成核为主,成核剂粒子可以提供更多的成核位点,生长了大量球晶,球晶间相互碰撞后停止生长^[18]。所以与纯iPP相比,加入成核剂不仅可以增加球晶数量、减小球晶尺寸,而且可以有效提高结晶速率、缩短成型周期。

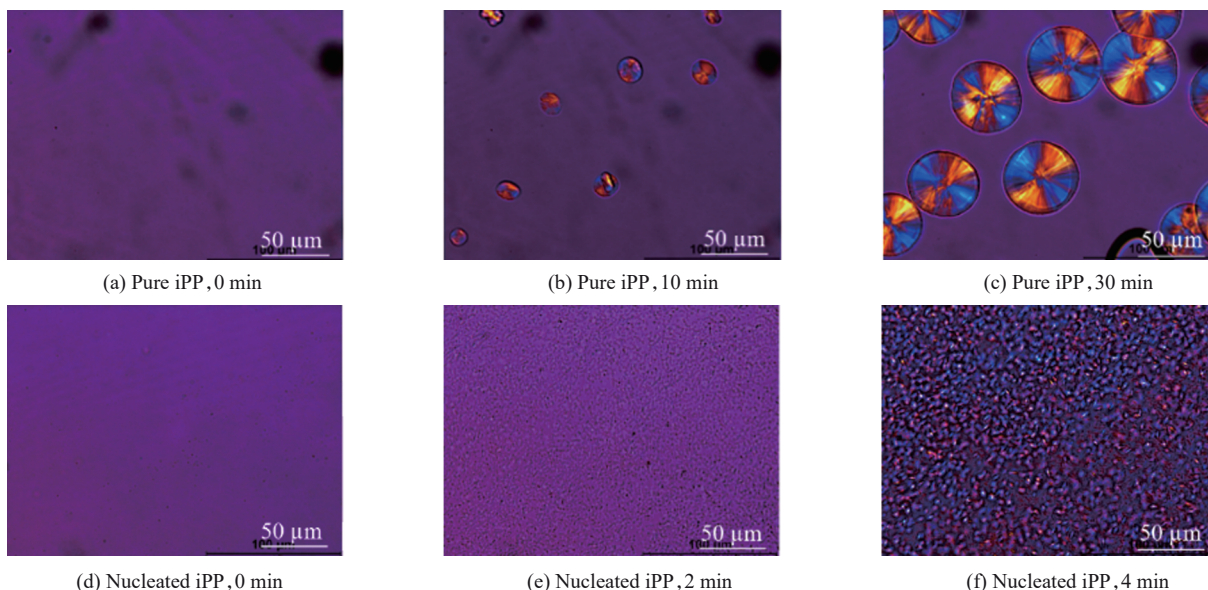


图6 纯iPP和成核剂iPP的POM照片

Fig. 6 POM images of pure iPP and nucleated iPP

2.6 成核剂对iPP晶体结构的影响

DSC的熔融行为已经初步说明了该成核剂是α

晶型成核剂,为进一步确定成核剂的类型,WAXD被应用,结果如图7所示。从图7可以看出,纯iPP

和成核剂 iPP 在 2θ 为 14.2° , 17.0° , 18.7° , 21.3° 和 22.0° 处有较强衍射峰, 分别对应 α 晶型的 (110), (040), (130), (111) 和 (131) 晶面。这也进一步证明了该成核剂是 α 晶型成核剂。

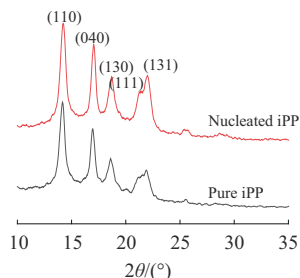


图7 纯iPP和成核剂iPP的WAXD谱图

Fig. 7 WAXD curves of pure iPP and nucleated iPP

2.7 成核剂对iPP等温结晶过程的影响

采用Avrami方程对iPP的等温结晶动力学进行研究, 即:

$$X_t = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (1)$$

式中: Z_t 为结晶速率常数; X_t 为 t 时刻的相对结晶度, 其定义为:

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t [dH(t)/dt] dt}{\int_0^\infty [dH(t)/dt] dt} \quad (2)$$

式中: $X_t(t)$ 为 t 时刻的结晶度; $X_t(\infty)$ 为结晶过程完成后的结晶度; dH/dt 为热流速率。图8为纯iPP和成核iPP在不同温度下的等温结晶曲线。

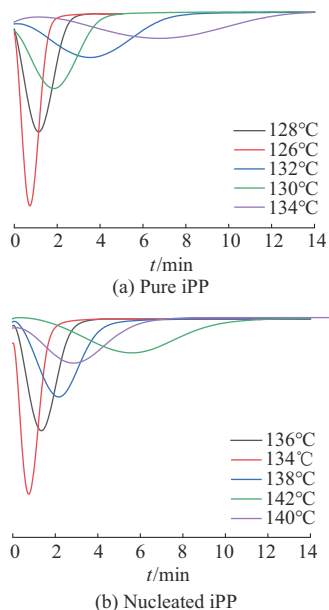


图8 纯iPP和成核剂iPP在不同温度下的等温结晶曲线

Fig. 8 Isothermal crystallization curves of pure iPP and nucleated iPP at different temperature

从图8可以看出, 随着结晶温度的升高, DSC曲线中的峰形变宽且向右移动, 纯iPP和成核iPP的结晶时间都逐渐变长。并且通过对比发现, 在相同温度 134°C 下, 成核iPP的结晶时间明显短于纯iPP, 再次证明加入成核剂可以缩短结晶时间, 加快结晶速率。

将得到的热流曲线对时间进行积分, 得到纯iPP和成核iPP在不同温度下, 相对结晶度随时间的变化曲线, 如图9所示。从图9可以看出, 曲线均呈现出“s”形。随着结晶温度升高, 结晶时间增加, 结晶速率减慢。

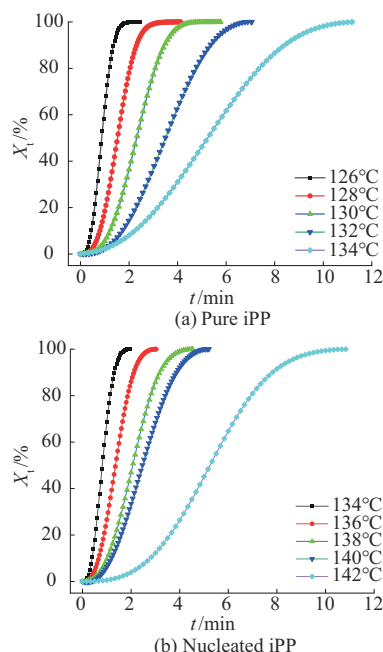


图9 等温结晶时纯iPP和成核剂iPP的相对结晶度随时间变化曲线

Fig. 9 Relative crystallinity versus time curves of pure iPP and nucleated iPP during isothermal crystallization

对式(1)两边同时取对数后, 得:

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

式中: n 为Avrami指数。

$t_{\max}$ 与 $t_{1/2}$ 也是此过程中的重要参数, 如式(4)、式(5)所示。

$$t_{\max} = [(n - 1)/nZ_t]^{1/n} \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t} \right)^{1/n} \quad (5)$$

式中: $t_{\max}$ 为达到最快结晶速率的时间; $t_{1/2}$ 为半结晶时间。

从图10可以看出, 两个变量间具有良好的线性关系, 并且实验数据和公式计算得到的 $t_{1/2}$ 非常相

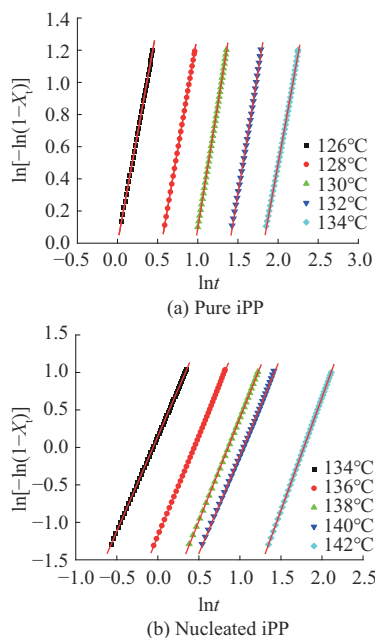


图10 等温结晶时iPP和成核剂iPP的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 关系曲线

Fig. 10 Plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ of pure iPP and nucleated iPP versus $\ln t$ during isothermal crystallization

近,这可以说明纯iPP和成核剂iPP的等温结晶过程均适用于Avrami方程。 Z_t 和 n 的数值可以通过图中直线的截距和斜率求得,结果见表1。

表1 纯iPP和成核剂iPP的等温结晶动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of isothermal crystallization of pure iPP and nucleated iPP

Samples	Crystallization temperature/°C	Z_t/min	n	$t_{1/2}^a/\text{min}$	$t_{1/2}^b/\text{min}$	$\bar{n}$
Pure PP	126	0.999 1	2.73	0.87	0.87	2.89
	128	0.203 9	2.9	1.52	1.52	
	130	0.050 3	3.08	2.31	2.34	
	132	0.014 7	3.02	3.50	3.58	
	134	0.006 9	2.74	5.25	5.39	
Nucleated PP	134	1.161 8	2.53	0.81	0.82	2.72
	136	0.307 3	2.69	1.36	1.35	
	138	0.094 4	2.75	2.07	2.06	
	140	0.064 6	2.62	2.46	2.47	
	142	0.004 7	3.01	5.25	5.25	

Note: $t_{1/2}^a$ is obtained from the curve in Fig. 9, $t_{1/2}^b$ is calculated from formula.

从表1可以看出,随着结晶温度的升高, Z_t 逐渐减小, $t_{1/2}$ 逐渐增大,这说明iPP结晶速率减慢,结晶时间延长。纯iPP的 n 值为2.89,加入成核剂后 n 值下降为2.72,说明加入成核剂能够促进iPP的异相成核,提供更多的成核位点,加快结晶速率。

3 结论

(1) 1,3,5-苯三甲酸三(辛戊胺)是一种新型高效

的透明成核剂,在较低的浓度下就可以明显提升iPP的光学性能和力学性能。与纯iPP相比,在0.3‰的浓度下,成核剂iPP的雾度降低了60.2%,弯曲弹性模量和拉伸强度分别提高了19.7%和13.7%。

(2) 该成核剂可以显著提高iPP的结晶温度,与纯iPP相比,在0.3‰的浓度下,成核iPP的结晶温度提升了8.9 °C。

(3) 偏光显微镜的研究结果表明,1,3,5-苯三甲酸三(辛戊胺)能够明显降低球晶尺寸,加快结晶速率,同时WAXD的结果表明,该成核剂是 α 晶型成核剂。

(4) 纯iPP和成核剂iPP的等温结晶过程均适用于Avrami方程,加入成核剂可以促进iPP的异相成核,加快结晶速率,缩短结晶时间。

参考文献

- [1] 余波. 高光泽透明聚丙烯的研究进展[J]. 科技风, 2019(27):238.
YU Bo. Progress in the study of high gloss transparent polypropylene[J]. Technological Trend, 2019(27):238.
- [2] 张泽文, 朱恩赐, 张熙祥, 等. 两种羧酸盐成核剂的制备及其对聚丙烯的成核效果研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(12):100-107.
ZHANG Zewen, ZHU Enci, ZHANG Xixiang, et al. Preparation of two carboxylate nucleating agents and their nucleation effect on polypropylene[J]. China Plastics, 2022, 36(12):100-107.
- [3] HORVÁTH F, BIHARI L, MENYHÁRD A. Effect of *N,N*-dicyclohexyl terephthalic dihydrazide on the crystallization and properties of isotactic polypropylene[J]. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering, 2022, 66(2):182-191.
- [4] IWASAKI S, UCHIYAMA Y, TENMA M, et al. Effect of neutralizer on transparency of nucleating agent-containing polypropylene[J]. Polymers, 2021, 13(5). DOI:10.3390/polym13050680.
- [5] ABDOU J P, BRAGGIN G A, LUO Y Q, et al. Graphene-induced oriented interfacial microstructures in single fiber polymer composites[J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(24):13 620-13 626.
- [6] ZHANG X, ZHAO S C, KUO S W, et al. An effective nucleating agent for isotactic polypropylene (iPP): zinc bis-(nadic anhydride) double-decker silsesquioxanes[J]. Polymer, 2021. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123574.
- [7] ABRAHAM F, GANZLEBEN S, HANFT D, et al. Synthesis and structure-efficiency relations of 1,3,5-benzenetrisamides as nucleating agents and clarifiers for isotactic polypropylene[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2010, 211(2):171-181.
- [8] 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.
- [9] 陈慧,张跃飞,孙丹君,等. 酰胺类成核剂对聚丙烯的作用规律研究进展[J]. *塑料工业*, 2015, 43(9):10–14.
- CHEN Hui, ZHANG Yuefei, SUN Danjun, et al. Research progress of the mechanism of the impact of amide-based nucleating agents on polypropylene[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(9):10–14.
- [10] WILSENS C H R M, HAWKE L G D, TROISI E M, et al. Effect of self-assembly of oxalamide based organic compounds on melt behavior, nucleation, and crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(13):4 882–4 895.
- [11] GU Y X, LIU Y X, FAN Z R, et al. Influence of β -nucleating compound agents on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene random copolymer[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2023, 38(1):237–243.
- [12] YUE Y, WANG X Z, FENG J C. concentration effect of a bis-amide nucleating agent on the shear-induced crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. *Acs Applied Polymer Materials*, 2021, 3(2):1 145–1 156.
- [13] XIA M Q, ZHANG Y F. The relation between chemical structure of branched amide nucleating agents and nucleation effect in isotactic polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 145(6):3 053–3 066.
- [14] CHEN X N, LI X Y, QIAO Z S, et al. Using an aromatic amide as nucleating agent to enhance the crystallization and dimensional stability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanate) [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127632.
- [15] SCHICK C, ANDROSCH R. Nucleation-controlled semicrystalline morphology of bulk polymers[J]. *Polymer Crystallization*, 2018, 1(4). DOI:10.1002/per2.10036.
- [16] 李琳, 窦强. N,N',N''-三叔丁基-1,3,5-苯基-三酰胺成核改性聚丙烯[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(2):156–159.
- LI lin, DOU Qiang. PP nucleated with N, N', N''-tris-tert-butyl-135-benzene-tricarboxamide[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(2):156–159.
- [17] LUO S S, WEI L Q, SUN J, et al. Crystallization behavior and optical properties of isotactic polypropylene filled with α -nucleating agents of multilayered distribution[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(1):387–393.
- [18] SOWINSKI P, PIORKOWSKA E, BOYER S A E, et al. On the structure and nucleation mechanism in nucleated isotactic polypropylene crystallized under high pressure[J]. *Polymer*, 2018, 151: 179–186.