

研究进展

等规聚丙烯改性的研究进展

倪洋洋¹, 林月城², 江贵长¹, 李真¹

(1.天津科技大学, 天津 300222; 2.江西省坤达科技有限公司, 江西 343100)

摘要: **目的** 介绍成核剂对国内外等规聚丙烯(iPP)改性的研究进展, 使材料的透明性及冲击性能都有所提高。**方法** 从透明改性、增韧改性、透明和增韧协同改性等 3 个方面详细讨论改性方法和机理, 并指出相应的研究进展。**结果** 在透明改性方面, 多采用添加 α 成核剂的方法改善 iPP 的透明性, 并对聚合物的结晶温度、透光率等进行深入探讨; 在增韧改性方面, 多采用 β 成核剂改善 iPP 的冲击性能, 并对 iPP 的冲击强度进行研究。为了使 iPP 的透明性、冲击性能均有所提高, 可采用 α/β 成核剂协同改性。**结论** α/β 成核剂复配会使 iPP 的透明性达到 80%~90%, iPP 的冲击强度也得到不同程度的提高。

关键词: 等规聚丙烯; 透明性能; 冲击性能; 成核剂

中图分类号: TB484.3; TQ325.1⁺⁴ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0144-06

Research Progress of Isotactic Polypropylene Modification

NI Yang-yang¹, LIN Yue-cheng², JIANG Gui-chang¹, LI Zhen¹

(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;

2.Jiangxi Kunda Technology Co., Ltd., Jiangxi 343100, China)

ABSTRACT: It introduces the research progress of isotactic polypropylene (iPP) modification with nucleating agent and aims to improve the transparency and impact strength of materials. Modification methods and mechanism were discussed in details from transparency modification, toughening modification, synergistic modification of the two. And the current research progress was pointed out. In terms of transparency modification, α -nucleating agent was added to improve the transparency of iPP. The temperature and light transmittance were researched in depth. In the toughening modification aspect, β -nucleating agent was adopted to improve the impact properties of iPP and its impact strength was studied. To improve the transparency and impact properties of iPP, synergistic modification of α/β nucleating agents could be used. In conclusion, the compound of α/β nucleating agents will increase the transparency of iPP to 80%~90%, and improve its impact strength to some degree.

KEY WORDS: isotactic polypropylene; transparency; impact properties; nucleating agents

聚丙烯(PP)作为第五大通用塑料, 具有质轻、无毒、耐热、防潮性优良、耐环境应力开裂性好等特性, 在包装材料、汽车部件等方面应用广泛^[1], 但其高速拉伸下易脆裂、耐寒性差的缺点限制了其

应用范围^[2]。等规聚丙烯(iPP)作为聚丙烯的一种, 分子链结构规整、结晶度达 50%~70%, 结晶后球晶较大, 光线很难透过整个塑料制品, 透明性差^[3]。iPP 分子链上侧甲基的存在降低了链的韧性, 使其

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1506A207)

作者简介: 倪洋洋 (1991—), 女, 山东文登人, 天津科技大学研究生, 主攻包装材料与技术。

通讯作者: 江贵长 (1967—), 男, 湖南怀化人, 博士后, 天津科技大学教授, 主要研究方向为包装材料与技术。

低温易脆, 抗冲击性能差^[4], 严重影响 iPP 在注塑领域的应用。可通过物理或化学方法赋予 iPP 新的性能^[5], 达到改性的目的。文中介绍 iPP 增透、增韧改性的研究进展, 寻找能有效改善 iPP 透明性和冲击性能的方法, 拓展 iPP 的应用范围, 以期得到高性能的 iPP 材料^[6]。

1 等规聚丙烯的结构

1.1 聚丙烯的分类

按单体种类, 可将聚丙烯(PP)分为均聚聚丙烯(PPH)和共聚聚丙烯, 共聚聚丙烯可分为无规共聚(PPR)和嵌段共聚(PPB)。根据侧链基团在主链两侧的不同分布, 可将均聚聚丙烯分为等规聚丙烯(iPP)、间规聚丙烯(sPP)和无规聚丙烯(aPP)。在生产 PPH 树脂的过程中, 等规聚丙烯的等规度约为 95%, 主链上只有一种重复单体, 所有结晶性 R 基在平面的一侧^[7]。

1.2 等规聚丙烯的结晶结构

在等规聚丙烯的结晶结构中含有 α , β , γ , δ 和拟六方这 5 种不同的晶型, 其中以 α 和 β 为主, 观察电镜会发现 α 晶型的球晶尺寸比 β 晶型的要大。正是由于晶体结构的区别, 造成了 2 种晶型在性能上的差异。其他 3 种晶型一般在特殊条件下才会得到^[8-9]。

2 透明改性

2.1 方法

PP 增透的方法主要有 4 种: 工艺控制改性, 如加工温度低, 冷却温度低以及采用双向拉伸的方法均可提高 PP 的透明性; 直接聚合, 可采用茂金属催化剂催化合成透明 PP, 但技术难度大^[10]; 共混透明改性^[11], 如 PA 与 PP 共混, 该方法发展缓慢、研究较少; 添加透明成核剂^[12]。目前, 由于向 PP 中添加 α 成核剂工艺简单、技术难度较小, 因而成为最常用的 PP 透明改性方法, 受到国内外的广泛关注^[10]。

2.2 α 成核剂增透机理

α 晶型属于单斜晶系, 结构为轴向层与径向层

呈复杂的交叉孔状排列, 轴向层厚度远小于径向层, 在 138 °C 左右产生的 α 态为最稳定的结构, 熔点为 180 °C。在进行加工时, PP 从熔融到冷却定型的过程中, 以小角度沿径向生长的片晶会组成粗大的球晶结构^[8], PP 球晶之间形成的界面会发生散射与折射, 使透光性降低。 α 成核剂的加入使球晶尺寸变小, 当结晶的粒径尺寸小于可见光波长时, 聚丙烯的光学性能会得到改善^[13]。

2.3 α 晶型成核剂的分类

按成核剂结构的不同, 可将其分为无机类、有机类和聚合物型成核剂。无机类成核剂主要有纳米 SiO_2 、滑石粉等, 透明改性效果差。有机类可分为山梨醇类 (DBS 类^[14])、芳基磷酸盐类、松香类、脂肪酸及其金属皂类、芳香酸金属皂类。其中山梨醇类第三代成核剂增透、成核效果显著, 无毒, 可用于接触食品的材料; 芳基磷酸盐类增透、增刚效果显著, 分散性差; 松香类成核剂的增透效果仅次于 DBS 类和芳基磷酸盐类成核剂; 脂肪酸及其金属皂类的透明改善效果差; 芳香酸金属皂类价格低廉, 对 iPP 的透明改善有一定的作用, 但与 iPP 相容性差, 在塑料加工设备中易结垢^[15]。聚合物型成核剂主要是聚乙烯基环烷烃类化合物, 包括聚乙烯基环戊烷, 聚乙烯基环己烷, 聚 3-甲基-1-丁烯等一些熔点高的聚合物, 可使 iPP 的成核效率得到提高^[1]。

2.4 透明改性研究进展

在 iPP 透明改性方面, 国内外学者已经做出了相关研究, 提高 iPP 的透明性主要是通过减少光线的反射或散射^[16], 因此, 降低结晶度、减小结晶尺寸、控制晶型等可以使 iPP 的透明性得到改善^[17]。

透光率是透过透明或半透明材料的光通量与其入射光通量的比值, 雾度是偏离入射光 2.5° 角以上的透射光强占总透射光强的比例。一般来说, 雾度越大表示薄膜光泽以及透明度下降^[7]。

熊芬等^[18]将成核剂 NA-S20 与 iPP 在密炼机中共混, 纯 iPP 的透光率为 78.2%, 当成核剂质量分数为 0.5% 时, 透光率可达 85.2%。麻一明^[19]通过合成 DMDBS 对 iPP(F401)的透明性进行改善, 未添加成核剂的聚丙烯透光率为 62.5%, 改性后的 iPP 透明度可达 90.1%。张跃飞^[20]等用山梨醇类成核剂 Irgaclear DM, Millad3988 以及有机磷酸类成核剂 Irgastab NA-11, ADK NA-21 对 iPP 粉料的结

晶行为进行研究,结果表明,空白聚丙烯的雾度为80.12%,添加成核剂 Irgastab NA-11, ADK NA-21, Irgaclear DM, Millad3988 后的雾度分别为 45.2%, 44.86%, 39.23%, 38.27%, 其中 Millad3988 对 iPP 透明性改善效果最好。鲁圣军等^[21]采用山梨糖醇类成核剂 TM-3 和有机磷酸盐类成核剂 NA-21 对 iPP(T30S)进行增透,注射制样,结果表明,纯 iPP 的雾度为 75%左右,NA-21 增透效果较明显,NA-21 质量分数为 0.35%时, iPP 雾度最低为 42%, TM-3 质量分数为 0.45%时, iPP 雾度最低为 42.8%。Patil 等人^[22]将 α 成核剂 Irgastab NA11 (质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.5%) 与 iPP 共混,注射成型,研究其结晶动力学,结果表明,聚合物的结晶速率和结晶温度提高,NA11 对 iPP 成核效率为 60%左右。Wang 等人^[23]研究酰胺类成核剂与脱氢枞酸对 iPP 光学性能影响的比较,结果表明,加入 0.2%酰胺类成核剂时,雾度降至 10%左右,降低了 44%,光泽度提高了 18%。当脱氢枞酸质量分数为 0.3%~0.5%时,光学性能的改善效果优于酰胺类成核剂。

上述实验结果表明, α 成核剂的加入相当于外来晶核, iPP 冷却时,成核剂表面的分子链或链段会有序排列形成晶核并结晶生长, iPP 的晶体数量增多,结晶速率加快,球晶尺寸随成核剂含量的增加而变小,从而使结晶度增加,结晶温度也有所提高。当球晶粒径尺寸比可见光波长小时,透光率增加,可增至 80%~90%。

3 增韧改性

3.1 增韧改性方法^[24-25]

PP 的增韧改性^[26-27]可分为物理改性、化学改性和其他改性(成核剂改性)^[28]。对 PP 进行物理改性的方法包括共混和填充^[29],其中共混改性可分为弹性体共混改性^[30-32]和非弹性体共混改性。化学改性的方法包括共聚、降解、接枝^[33]、交联等^[34],其中共聚可分为无规共聚改性和嵌段(抗冲)共聚改性^[35]。成核剂改性是指通过添加成核剂,使结晶行为、速度、形态和结构改变,达到改性目的^[15]。

3.2 β 成核剂增韧机理

β 晶型属于六方晶系,结构的主要形式为简单的层状形态,轴向层厚度基本等于径向层厚度,于 128 °C 以下产生 β 态,熔点为 145~150 °C。聚丙烯

β 晶生长过程是由单晶沿径向生长,为发散式束状结构,束状结构的两端继续生长,片晶不断弯曲,最后,两端的片晶相互渗透成完整球晶^[7],但球晶界面的 PP 较少导致材料强度降低,因此球晶较大可能会对材料的冲击强度以及拉伸强度产生影响^[8]。加入 β 晶型成核剂后,会有大量的 β 晶生成, β 晶结构疏松,结晶不完全,在材料破坏时, β 晶可吸收较多能量,得到较好的韧性^[36]。

3.3 β 晶型成核剂的分类

β 晶型成核剂主要包括无机类、有机类以及高分子类成核剂。无机类成核剂如纳米 CaCO_3 ^[37-38]、稀土类氧化物 Y_2O_3 ,可诱导 iPP 产生 β 晶型,成核效率较低;有机类成核剂包括稠环芳烃类、有机酸及其盐类(包括庚二酸钙盐及其复合物^[39]、稀土配合物^[40])、酰胺类^[41],有机类成核剂均可用于制备高 β 晶的 iPP。稠环芳烃类带有颜色;有机酸及其盐类相对热稳定性差;酰胺类结构稳定。高分子类成核剂指的是与聚烯烃结构类似的聚合物,其熔点较高^[15],没有工业化产品。

3.4 增韧改性研究进展

何阳^[42]采用 β 成核剂 WBG2 和 TMB-5 对 iPP 树脂进行改性, TMP-5 (芳基磷酸类成核剂)质量分数为 0.5%时,拉伸强度为 38.7 MPa,与纯 iPP 相比,提高了 14.2%;WBG2 和 TMB-5 在等量添加的情况下,添加了 WBG2 的拉伸强度比 TMB-5 大;两种成核剂质量分数均为 0.1%时,冲击强度分别为 7.9, 7.2 kJ/m²,比纯 iPP 提高了 146.9%和 125%。Wang 等人^[43]通过将 iPP/TMB-5 与 POE 熔融共混得到 iPP/TMB-5/POE 共混物,发现 β 成核剂 TMB-5 与 POE 对 iPP 具有协同增韧效果,添加质量分数为 0.05%的 TMB-5 和 10%的 POE 时,冲击强度达到最大,可达到 55 MPa 左右,几乎是 iPP 的 15 倍。Shi-Wei Wang 等人^[44]分别用喹吡啶酮红 E3B、稀土类成核剂 WBG-II、取代酰胺类 β 成核剂 TMB-5 诱导 iPP(F401)产生 β 晶,其中 TMB-5 成核效果最佳, TMB-5 质量分数为 0.5%, DCP 质量分数为 0.1%时,整体的 β 晶相对含量最大,结晶度为 63.92%。

上述实验结果表明,在一维方向或二维晶面上, β 晶的疏松结构使得 β 成核剂与 iPP 之间的接触面晶格匹配度高,其误差仅在 10%~15%之间。加入

β 成核剂后, iPP 热变形温度升高, 冲击强度增大, 使得 iPP 不易脆裂。

4 成核剂协同改性研究进展^[45]

在实际生产中, 单纯加入单晶型成核剂只能对制品的某种性能进行改善, 第2组分协效成核剂的加入会提高材料的整体性能。由于 α 成核剂可以改善聚丙烯的透明性, β 成核剂可对聚丙烯的韧性进行改善, 故可考虑将两者结合起来改善聚丙烯的性能^[46]。

薛利廷^[47]采用 α 成核剂和 β 成核剂 (α , β 成核剂分别为 DMDBS, WBG-II) 配比, 注塑制样, 对其力学性能进行测定, α/β 成核剂质量分数分别为 0.1%, 0.2% 时, 冲击强度达到最大值 7.75 kJ/m², 拉伸强度达 33 MPa 左右。王正有^[7]将 α 成核剂 ZC-2、 β 成核剂 TMB-5 与 iPP 共混造粒, 注塑机注射制样, 结果表明, 纯 iPP 的透光率为 55.4%, 当 α 成核剂质量分数为 0.4%、 β 成核剂质量分数为 0.1% 时, 透光率可达 80% 左右, 冲击强度比纯 iPP 增加 18.4%, 为 2.64 kJ/m²。

α 成核剂与 β 成核剂的复配改变了聚丙烯的成核方式, 但球晶生长方式并没有发生变化, 复配成核剂的加入会使结晶温度有所增加, 透明性以及冲击强度有所提高, 达到改善 iPP 性能的目的。目前, 对于复合成核剂改善聚丙烯性能时, α , β 成核剂之间的相互作用及竞争关系还无统一规律, 复合成核剂协同改性聚丙烯的成核机理尚不明确。

5 结语

文中从透明改性、增韧改性、透明和增韧协同改性这 3 个方面阐述了 iPP 改性的研究进展, 目前国内外多采用添加成核剂的方法对 iPP 的透明、增韧性能进行改善, 不同种类成核剂对聚丙烯改性的作用效果有所不同。 α 晶型高的 iPP 制品透明性较高, 而 β 晶型高的 iPP 制品冲击强度和耐热温度高, 可用于工程塑料领域。加入 α 成核剂后, 聚丙烯的透光率由 60% 左右增至 80%~90%; 加入 β 成核剂后, 聚丙烯冲击强度也有不同程度的增加; α , β 成核剂可协同作用以改善聚丙烯的透明性及韧性。iPP 经透明改性后, 可应用于医疗器具、包装材料、微波用具等领域, 用以改善中空成型的饮料瓶、热

成型的微波炉用具、吹拉成型的药瓶、注塑的医疗器械及一些流延薄膜的透明性。iPP 经增韧改性后, 可用于电池隔膜、热水管等方面。经过 α/β 复合成核剂协同改性后的 iPP, 其透明性及冲击强度得到提高, 可用于改善塑料袋、输液瓶、一次性注射器等医疗器械, 以达到光学、力学性能的改善。

随着科学研究的不断深入, 仍有一些问题亟需解决。成核剂种类逐渐增多, 成核剂对 iPP 透明、增韧改性机理的研究将更为艰难。 α/β 成核剂复配时, α 和 β 晶型之间的转变不易控制, 增加了研究的难度。成核剂的加入使 iPP 的某种性能改善的同时, 可能会使其他性能降低。高效的 α 成核剂、 β 成核剂以及复配成核剂等的合成和研究成为成核剂开发的热点, 是成核剂发展的方向。随着科学研究的发展, 改善 iPP 性能的研究方法层出不穷, 通过向聚丙烯中添加成核剂对树脂进行改性, 以实现聚丙烯的高性能化, 使聚丙烯在医疗器械方面得到广泛应用, 对社会的发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 李俊卿. 聚丙烯成核剂[J]. 山西化工, 2009(3): 56—59.
LI Jun-qing. Nucleating Agents for Polypropylene[J]. Shanxi Chemical Industry, 2009(3): 56—59.
- [2] 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 Zhi-qiang, et al. Research Progress of Nucleating Agents for iPP[J]. Polymer Bulletin, 2013(4): 146—150.
- [3] 张庆民, 张治, 蹇锡高. 提高聚丙烯透明性的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2005(4): 38—41.
ZHANG Qing-min, ZHANG Zhi, JIAN Xi-gao. Modification Research of Transparency of Polypropylene[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2005(4): 38—41.
- [4] DUGUAYA J, KIZILTAS A, NADER J, et al. Impact Properties and Rheological Behavior of Exfoliated Graphite Nanoplatelet-filled Impact Modified Polypropylene Nanocomposites[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014(16): 2307.
- [5] 王东. 改性聚丙烯(PP)的结晶、相态、流变和力学性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2004.
WANG Dong. Study of Crystallization, Morphology, Rheology and Mechanical Properties of Modification Polypropylene[D]. Baoding: Hebei University, 2004.
- [6] 王波, 黄超, 罗峻, 等. 改性聚丙烯结晶行为研究进展[J]. 塑料科技, 2014(12): 126—132.
WANG Bo, HUANG Chao, LUO Jun, et al. Research Progress in the Crystallization Behavior of Modified Polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2014(12): 126—132.

- [7] 王正有. α , β 成核-iPP 共混制备透明聚丙烯及其性能和结构研究[D]. 成都: 西华大学, 2011.
WANG Zheng-you. Study on Transparent Polypropylene Processed by α and β Nucleated-iPP Blending and Its Properties and Structure[D]. Chengdu: Xihua University, 2011.
- [8] 王文广, 田雁晨. 塑料配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG Wen-guang, TIAN Yan-chen. Design of Plastic Formulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [9] 赵敏, 高俊刚, 邓奎林, 等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
ZHAO Min, GAO Jun-gang, DENG Kui-lin, et al. New Material of Modified Polypropylene[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [10] 蒋新坡. 透明聚丙烯的制备及应用性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
JIANG Xin-po. Modification and Application of Transparent Polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [11] 李广全, 吴建, 刘敏, 等. 丙丁二元无规共聚聚丙烯透明化研究[J]. 广州化工, 2014(15): 87—88.
LI Guang-quan, WU Jian, LIU Min, et al. Study on Transparency of Polypropylene Random Copolymer of Propylene and Butylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014(15): 87—88.
- [12] WANG K, ZHOU C J, TANG C Y, et al. Rheologically Determined Negative Influence of Increasing Nucleating Agent Content on the Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. Polymer, 2009(2): 696—706.
- [13] 张国辉, 王雷, 王丽. 不同晶型成核剂在聚丙烯改性中的应用[J]. 塑料制造, 2009(3): 49—52.
ZHANG Guo-hui, WANG Lei, WANG Li. Applications of Different Crystalline Nucleating Agents in PP Modification[J]. Plastics Manufacture, 2009(3): 49—52.
- [14] LIU H, HUO H. Competitive Growth of α -and- β -crystals in Isotactic Polypropylene with Versatile Nucleating Agents Under Shear Flow[J]. Colloid & Polymer Science, 2013(8): 1913—1925.
- [15] 乔志华. 新型聚丙烯成核剂的制备及表征[D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
QIAO Zhi-hua. Synthesis and Evaluation of Novel Nucleating Agents of Polypropylene[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008.
- [16] MILEVA D, ANDROSCH R, RADUSCH J H. Effect of Structure on Light Transmission in Isotactic Polypropylene and Random Propylene-1-butene Copolymers[J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(4): 561—571.
- [17] 田小艳, 王波, 杨金明. 透明聚丙烯的研究及发展现状[J]. 塑料工业, 2014(10): 1—4.
TIAN Xiao-yan, WANG Bo, YANG Jin-ming. Research and Development Status of Transparent Polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2014(10): 1—4.
- [18] 熊芬, 肖兆新, 鲁德平, 等. α -成核剂对聚丙烯结晶性能和形态的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2006(1): 39—42.
XIONG Fen, XIAO Zhao-xin, LU De-ping, et al. Influence of α -Nucleating Agent on PP Crystallinity and Morphology[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006(1): 39—42.
- [19] 麻一明. 二亚(3, 4-二甲基)苄基山梨醇成核剂及透明 PP 的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
MA Yi-ming. Clarifying Agent Di-(3,4- Dimethylbenzylidene) Sorbitol and Transparent Polypropylene[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [20] 张跃飞, 李浔, 杨晓焱, 等. 山梨醇和有机磷类成核剂对聚丙烯性能和结晶行为的影响[J]. 长沙理工大学学报, 2008(4): 86—90.
ZHANG Yue-fei, LI Xun, YANG Xiao-yan, et al. Effects of Organic Phosphorous and Sorbitol Derivatives Nucleating Agents on Properties and Crystallization Behaviors of Isotactic Polypropylene[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology, 2008(4): 86—90.
- [21] 鲁圣军, 何敏, 于杰, 等. 山梨糖醇类及有机磷酸盐类成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. 塑料科技, 2009(10): 81—83.
LU Sheng-jun, HE Min, YU Jie, et al. Effect of Sorbitol and Organic Phosphate Nucleating Agents on Properties of Polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2009(10): 81—83.
- [22] PATIL N, INVIGORITO C, GAHLEITNER M, et al. Influence of a Particulate Nucleating Agent on the Quiescent and Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. Polymer, 2013, 54(21): 5883—5891.
- [23] WANG J B, DOU Q. Crystallization Behaviors and Optical Properties of Isotactic Polypropylene: Comparative Study of a Trisamide and a Rosin-Type Nucleating Agent [J]. Colloid & Polymer Science, 2008(6): 699—705.
- [24] 原京龙, 赵伟, 王丽. 聚丙烯改性研究进展[J]. 塑料科技, 2008(1): 94—97.
YUAN Jing-long, ZHAO Wei, WANG Li. Research Progress of Polypropylene Modification[J]. Plastics Science and Technology, 2008(1): 94—97.
- [25] 王海平, 王标兵, 杨云峰, 等. 聚丙烯增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2009(1): 29—32.
WANG Hai-ping, WANG Biao-bing, YANG Yun-feng, et al. Research Progress on Toughening Modification of Polypropylene[J]. Insulating Materials, 2009(1): 29—32.
- [26] 杨旻. 聚丙烯增韧改性的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2008.
YANG Yang. Study on Toughening Modification of Polypropylene[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2008.
- [27] LUO F, XU C L, WANG K, et al. Exploring Temperature Dependence of the Toughening Behavior of β -nucleated Impact Polypropylene Copolymer[J]. Polymer, 2012, 53(8): 1783—1790.
- [28] 赵娟. β 成核剂对等规聚丙烯性能的影响[D]. 青岛: 青岛大学, 2014.
ZHAO Juan. Influence of Beta Nucleating Agent on

- Properties of Isotactic Polypropylene[D]. Qingdao: Qingdao University, 2014.
- [29] 毕冬冬. 聚丙烯增强、增韧改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- BI Dong-dong. Reinforcement and Toughen Modification Study of Polypropylene[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [30] 刘辉, 张敏敏, 秦舒浩, 等. 弹性体对透明PP结晶行为、透明性能和微观结构的影响[J]. 塑料, 2011(5): 45—48.
- LIU Hui, ZHANG Min-min, QIN Shu-hao, et al. Influence of Elastomer on Crystallization, Optical Properties and Morphology of Toughness PP[J]. *Plastics*, 2011(5): 45—48.
- [31] SONG N, ZHU L, YAN X L, et al. Effect of Blend Composition on the Rheology Property of Polypropylene/Poly(Ethylene-1-Octene) Blends[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 3218—3222.
- [32] LIU S P, GUO F, ZHOU X P, et al. Non-isothermal Crystallization and Crystalline Structure of PP/POE Blends[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91(3): 723—731.
- [33] FUKUYAMA Y, KAWAI T, KURODA S, et al. The Effect of the Addition of Polypropylene Grafted SiO₂ Nanoparticle on the Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1511—1519.
- [34] 刘俊, 李江平. 聚丙烯的改性研究进展[J]. 广东化工, 2010(1): 66—67.
- LIU Jun, LI Jiang-ping. Research Progress and Development of Polypropylene Modification[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010(1): 66—67.
- [35] 赵海燕. POE 提高医用透明 PP 低温韧性的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2008.
- ZHAO Hai-yan. Investigation of POE Improving Low-temperature Toughness of Transparent Polypropylene for Medical Purpose[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2008.
- [36] 王文杰. 聚丙烯改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- WANG Wen-jie. Study on Modification of Polypropylene[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010.
- [37] 高长云, 齐军. 聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料性能的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2010(12): 1—5.
- GAO Chang-yun, QI Jun. Research on Performance of PP/nano-CaCO₃ Composite[J]. *Plastics Technology and Equipment*, 2010(12): 1—5.
- [38] 周红波, 王苓, 王正有. 纳米碳酸钙改性弹性体/聚丙烯的研究进展[J]. 四川化工, 2011(1): 18—20.
- ZHOU Hong-bo, WANG Ling, WANG Zheng-you. Research on Nano-CaCO₃ Modified Elastomer/ Polypropylene[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2011(1): 18—20.
- [39] ZHANG Z S, CHEN C Y, WANG C G, et al. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene Nucleated with a Novel Supported β -nucleating Agent[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, 100(2): 661—665.
- [40] 丁会利, 张梅, 聂鑫, 等. 稀土 β 成核剂改性 PPR 力学与结晶性能研究[J]. 塑料科技, 2011(4): 103—106.
- DING Hui-li, ZHANG Mei, NIE Xin, et al. Study on Mechanical Properties and Crystallization of PPR Modified by Rare Earth β Nucleating Agent[J]. *Plastics Science and Technology*, 2011(4): 103—106.
- [41] HAN R, NIE M, WANG Q. Control over β -form Hybrid Shish-kebab Crystals in Polypropylene Pipe Via Coupled Effect of Self-assembly β Nucleating Agent and Rotation Extrusion[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015(2): 158—164.
- [42] 何阳. 稀土 β 成核剂改性聚丙烯的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- HE Yang. Study on Polypropylene Modified by Rare Earth β Nucleating Agent[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [43] WANG Fei-fei, DU Hai-nan, LIU Hong, et al. The Synergistic Effects of β -nucleating Agent and Ethylene-octene Copolymer on Toughening Isotactic Polypropylene[J]. *Polymer Testing*, 2015(5): 1—11.
- [44] WANG S W, YANG W, XU Y J, et al. Crystalline Morphology of β -nucleated Controlled-Rheology Polypropylene[J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(5): 638—644.
- [45] WEI Z Y, ZHANG W X, CHEN G Y, et al. Crystallization and Melting Behavior of Isotactic Polypropylene Nucleated with Individual and Compound Nucleating Agents[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, 102(2): 775—783.
- [46] 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.
- SHI Yao-qi. 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.
- [47] 薛利廷. α/β 复合成核剂对聚丙烯制件结晶形态和力学性能的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- XUE Li-ting. Influence of α/β -compounded Nucleating Agent on Crystalline Morphology and Mechanical Property of Injection Molded Polypropylene[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.