

磷酸金属盐类成核剂调控制备高流动抗冲共聚聚丙烯的研究

苟荣恒*, 王 勇, 刘 义, 郭晓东, 韩李旺, 杨廷杰, 程 敏

(国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要:考察了金属盐类成核剂 TD-531 和 NA-11 对煤基高流动抗冲聚丙烯 K7760H 的结晶性能、力学性能及熔融指数等的影响。结果表明,成核剂 NA-11 和 TD-531 的引入均可以有效促进 K7760H 的结晶过程,且低浓度下成核效果更加明显;添加 250 $\mu\text{g/g}$ 成核剂 TD-531 和 NA-11 时,成核聚丙烯体系的结晶温度分别从空白聚丙烯的 121.6 $^{\circ}\text{C}$ 提升至 129.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 125.3 $^{\circ}\text{C}$ 。2 种成核剂均可有效改善聚丙烯 K7760H 的拉伸强度且提升效果相当,而 TD-531 对弯曲模量的提升效果明显优于 NA-11;但 2 种成核剂均使聚丙烯的冲击强度略有下降。添加成核剂使聚丙烯 K7760H 的熔融指数略有提高,表明成核剂对聚丙烯的流动性有一定提升作用。

关键词:磷酸金属盐类成核剂;抗冲聚丙烯;高流动

中图分类号:TQ325.14

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0170-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.031

Preparation of high-flow impact polypropylene in presence of metal phosphates nucleating agents

GOU Rong-heng*, WANG Yong, LIU Yi, GUO Xiao-dong, HAN Li-wang, YANG Ting-jie, CHENG Min

(Xinjiang Chemical Company Limited, CHN Energy, Urumqi 831400, China)

Abstract: The effects of metal salt nucleating agents TD-531 and NA-11 on the crystallization performance, mechanical properties and melt index of coal-based high-flow impact polypropylene K7760H are studied. The results show that the addition of both NA-11 and TD-531 can effectively promote the crystallization process of K7760H, and the nucleation effect is more obvious at low concentration. The crystallization temperature of the nucleated polypropylene system increases from 121.6 $^{\circ}\text{C}$ of pure polypropylene to 129.8 $^{\circ}\text{C}$ and 125.3 $^{\circ}\text{C}$, respectively when 250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of TD-531 and 250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of NA-11 is added. Both NA-11 and TD-531 can effectively improve the tensile strength of polypropylene K7760H, while the improvement effect by TD-531 in flexural modulus is significantly better than that by NA-11. Both NA-11 and TD-531 can make the impact strength of polypropylene reduce slightly. Finally, the addition of nucleating agent slightly increases the melt index of polypropylene K7760H, indicating that the nucleating agent has a certain effect on improving the fluidity of polypropylene.

Key words: metal phosphates-type nucleating agent; impact polypropylene; high flow

随着我国汽车、家电等产业的快速发展,对汽车零部件、家电外壳等的轻量化、高韧性、刚韧平衡要求越来越高。聚丙烯作为汽车领域不可或缺的材料越来越受到汽车工业的青睐。车用聚丙烯材料尤其是应用于汽车内饰件的大型制品,通常要求聚丙烯树脂具有熔体流动速率(MFR)高、弯曲模量高、加工温度低、能耗低、加工性能好、低气味等特点^[1-3]。高流动抗冲聚丙烯是以聚丙烯均聚物为主体,在其主链上引入部分乙烯,形成乙丙无规共聚物或乙丙嵌段共聚物。高流动共聚聚丙烯便于生产加工,且具有高冲击强度,已成为汽车领域轻量化的首选

材料^[4]。

基于高刚高流动抗冲共聚聚丙烯在汽车等领域广阔的应用前景,有必要对现有抗冲聚丙烯进行改性以满足汽车等行业的需求。其中添加成核剂可以有效改善聚丙烯的宏观性能且操作简单,因此引入成核剂已成为比较通用的提升聚丙烯性能的方法,添加适宜的成核剂后,聚丙烯的球晶尺寸将得到细化,力学性能得到提升,结晶适应性增强,体现出更强的结晶能力,生产加工效率得到提高^[5-7]。 α 成核剂可以显著提高聚丙烯的刚性,成为目前高流动、高抗冲聚丙烯性能调控中最常用的成核剂。笔者选

收稿日期:2022-06-22;修回日期:2022-09-01

基金项目:国家能源投资集团有限责任公司科技创新项目(GJNY-20-22)

作者简介:苟荣恒(1983-),男,硕士,高级工程师,主要从事化工生产管理工作,通讯联系人,rongheng.gou@chnenergy.com.cn。

取2种磷酸盐 α 成核剂TD-531和NA-11对抗冲聚丙烯K7760H进行成核改性研究,以期为高刚抗冲、高流动聚丙烯筛选理想的成核体系。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯粉料K7760H,工业品,国能新疆化工有限公司生产;抗氧剂1010、抗氧剂168,工业品,BASF公司生产;硬脂酸钙,工业品,神华上海研究院生产;成核剂TD-531,工业品,涿州市隽诚化工有限公司生产;成核剂NA-11,工业品,日本ADK公司生产。

1.2 实验仪器

双螺杆挤出机,HT-30型,南京橡塑机械有限公司生产;注塑机,CJ80E型,广州震德塑料机械有限公司生产;差式扫描量热仪,Q2000型,美国TA公司生产;万能电子试验机,CMT4204型,美特斯工业系统有限公司生产;摆锤冲击试验机,ZBC1400-B型,美特斯工业系统有限公司生产;熔体流动速率仪,MI-4型,德国高特福公司生产;黄度仪;6801色彩精灵,德国BYK公司生产。

1.3 成核聚丙烯标准样品的制备

分别称取400 $\mu\text{g/g}$ 的抗氧剂1010、800 $\mu\text{g/g}$ 的抗氧剂168、400 $\mu\text{g/g}$ 的硬脂酸钙和一定量的成核剂置于8 cm \times 12 cm的4号自封袋中,上下左右晃动各10次,使得抗氧剂、缚酸剂和成核剂能够充分混合;称取2 kg聚丙烯粉料置于40 cm \times 60 cm的13号自封袋中,分别向其中加入混合好的添加剂,上下晃动30次,保证聚丙烯和添加剂充分混合;置于双螺杆挤出机中进行挤出造粒,具体1~7区的温度分别为210、220、230、230、230、230 $^{\circ}\text{C}$ 和205 $^{\circ}\text{C}$,其中机头温度为210 $^{\circ}\text{C}$,主机螺杆转速为120 r/min,喂料转速为20 r/min。

将挤出得到的聚丙烯颗粒在注塑机中进行注塑,得到性能测试标准样条,其中注塑机1~3段的温度分别为185、200、220 $^{\circ}\text{C}$,第1~3段的射胶压力分别为90、85 MPa和75 MPa,保压压力分别为80 MPa和70 MPa。

1.4 测试表征

1.4.1 聚丙烯结晶熔融行为研究

通过差示扫描量热仪(DSC)研究聚丙烯样品的结晶峰值温度、结晶起始温度、熔融温度、结晶焓等。DSC仪器提前使用钢校正,称量3~5 mg样品置于

铝制样品皿中。在氮气保护的条件下,以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率快速升温到200 $^{\circ}\text{C}$,恒温5 min以消除热历史,然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至40 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至200 $^{\circ}\text{C}$ 。结晶度(X_c)计算式为:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_f) \times 100\%$$

其中: ΔH_m 为二次熔融时焓值,J/g; ΔH_f 为完全熔融时焓值,取值209 J/g; X_c 为结晶度,%。

1.4.2 聚丙烯力学性能研究

利用微机控制电子万能试验机测试弯曲性能和拉伸性能。拉伸强度按照GB/T 1040—2006标准测试,拉伸速率为1 mm/min;弯曲性能按照GB/T 9341—2008标准测试,弯曲速率为2 mm/min;简支梁缺口冲击强度按照GB/T 1043.1—2008标准测试,摆锤为1 J。

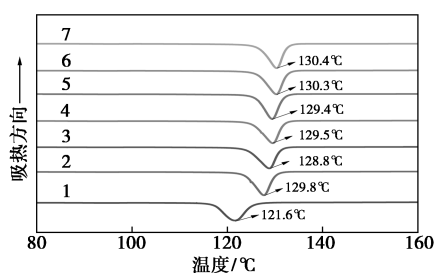
1.4.3 熔体流动速率及黄度测试

熔体流动速率参照ASTM—1238进行测试,挤出温度为230 $^{\circ}\text{C}$,载荷为2.16 kg,口模为2.095 mm。通过绿板和高光泽校准后,用BYK-6801黄度仪测试粒料的黄度值。

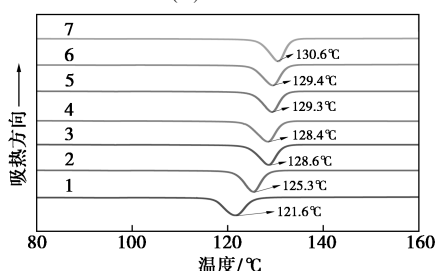
2 结果与讨论

2.1 不同成核对聚丙烯K7760H结晶性能的影响

2种不同成核剂对聚丙烯K7760H结晶和熔融性能的浓度效应分别如图1和图2所示,部分数据列于表1中。从图1、图2中可以看出,未添加成核剂的聚丙烯结晶起始温度和结晶峰温度分别为125.3 $^{\circ}\text{C}$ 和121.6 $^{\circ}\text{C}$,仅添加少量成核剂时,聚丙烯的结晶温度和起始结晶温度快速增加,添加250 $\mu\text{g/g}$ 成核剂NA-11时,成核聚丙烯体系的结晶起始温度和结晶峰值温度分别达到128.3 $^{\circ}\text{C}$ 和125.3 $^{\circ}\text{C}$,起始结晶温度与峰值温度的差值由3.7 $^{\circ}\text{C}$ 降至3.0 $^{\circ}\text{C}$ 。而添加250 $\mu\text{g/g}$ 的TD-531时,成核聚丙烯的结晶起始温度和峰值温度分别达到132.2 $^{\circ}\text{C}$ 和129.8 $^{\circ}\text{C}$,表明此类成核剂在低浓度添加下即可起到促进聚丙烯结晶的作用,且TD-531的成核效果超过NA-11。纯聚丙烯链较长,结晶过程中链的运动松弛时间较长,分子链的迁移速度慢、结晶速率慢。添加成核剂后,聚丙烯由均相成核变为异相成核,使得聚丙烯能够在较高温度下即可成核,结晶焓值提高,而且使得成核后的球晶变小,均匀细密^[8-9],因此加快了聚丙烯的结晶成核速度,提高了其结晶起始温度和结晶峰温度。

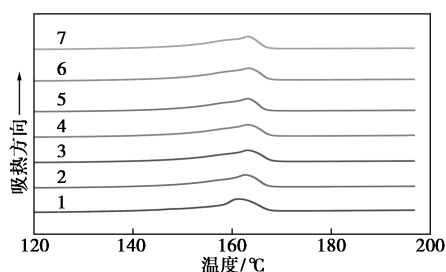


1—空白;2—TD-531-250 μg/g;3—TD-531-500 μg/g;
4—TD-531-750 μg/g;5—TD-531-1 000 μg/g;
6—TD-531-1 500 μg/g;7—TD-531-2 000 μg/g
(a) TD-531

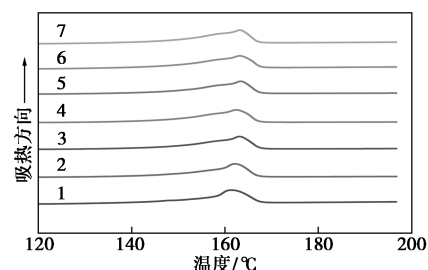


1—空白;2—NA-11-250 μg/g;3—NA-11-500 μg/g;
4—NA-11-750 μg/g;5—NA-11-1 000 μg/g;
6—NA-11-1 500 μg/g;7—NA-11-2 000 μg/g
(b) NA-11

图 1 不同成核剂对聚丙烯 K7760H 结晶性能的影响



1—空白;2—TD-531-250 μg/g;3—TD-531-500 μg/g;
4—TD-531-750 μg/g;5—TD-531-1 000 μg/g;
6—TD-531-1 500 μg/g;7—TD-531-2 000 μg/g
(a) TD-531



1—空白;2—NA-11-250 μg/g;3—NA-11-500 μg/g;
4—NA-11-750 μg/g;5—NA-11-1 000 μg/g;
6—NA-11-1 500 μg/g;7—NA-11-2 000 μg/g
(b) NA-11

图 2 不同成核剂对聚丙烯 K7760H 熔融性能的影响

随着 2 种成核剂在 500~2 000 μg/g 的质量分数范围内逐渐提升,结晶峰值温度和起始结晶温度得到小幅度提升,相较于低质量分数下的提升效果逐渐减小,当成核剂的质量分数达到 2 000 μg/g 时,TD-531 和 NA-11 成核聚丙烯的结晶峰温度分别为 130.4°C 和 130.6°C,表明成核剂在低质量分数添加下对聚丙烯结晶过程的促进作用更明显,在高质量分数添加下成核剂晶核趋于饱和,成核促进作用趋缓,结晶起始温度和结晶峰温度的增加幅度减小并最终达到稳定。

无论添加成核剂与否,聚丙烯体系的熔融过程只在 163°C 左右出现一个熔融峰,表明成核剂为典型的 α 型,能够有效提升聚丙烯的刚性^[10]。且添加成核剂后聚丙烯的熔融温度略有上升,表明聚丙烯的结晶度有所增加。成核改性聚丙烯结晶性能数据如表 1 所示。由表 1 中可知,成核剂的引入并没有大幅提升体系的结晶度,表明其主要是提供更多的成核位点供聚丙烯结晶,以此加快结晶过程。

表 1 成核改性聚丙烯结晶性能数据

| 样品名称 | $T_{peak}/$ °C | $T_{onset}/$ °C | $T_o-T_p/$ °C | $T_m/$ °C | $\Delta H_c/$ (J·g ⁻¹) | $\Delta H_m/$ (J·g ⁻¹) | $X_c/$ % |
|------------------|-------------------|--------------------|------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 纯聚丙烯 | 125.3 | 121.6 | 3.7 | 161.3 | 85.8 | 88.6 | 42.4 |
| TD-531-500 μg/g | 131.2 | 128.8 | 2.4 | 163.2 | 88.5 | 92.8 | 44.4 |
| NA-11-500 μg/g | 131.5 | 128.6 | 2.9 | 163.1 | 86.5 | 91.5 | 43.8 |
| TD-531-1000 μg/g | 131.9 | 129.4 | 2.5 | 163.1 | 89.4 | 90.9 | 43.5 |
| NA-11-1000 μg/g | 132.1 | 129.3 | 2.8 | 163.3 | 84.4 | 90.7 | 43.4 |
| TD-531-1500 μg/g | 132.6 | 130.3 | 2.3 | 163.3 | 91.5 | 95.2 | 45.5 |
| NA-11-1500 μg/g | 132.4 | 129.4 | 3.0 | 163.1 | 88.5 | 92.6 | 44.3 |
| TD-531-2000 μg/g | 132.5 | 130.4 | 2.1 | 163.2 | 90.1 | 94.8 | 45.4 |
| NA-11-2000 μg/g | 133.2 | 130.6 | 2.6 | 163.1 | 91.3 | 95.8 | 45.8 |

2.2 不同成核剂对聚丙烯 K7760H 力学性能的影响

成核剂 TD-531 和 NA-11 对聚丙烯 K7760H 拉伸强度和弯曲模量的影响分别如表 2 和表 3 所示。由表 2、表 3 中可以看出,2 种成核剂对聚丙烯拉伸强度的浓度效应与对结晶性能的效应类似,在低添加质量分数下就使得成核剂对聚丙烯的提升作用达到最大,随着质量分数的增加,成核聚丙烯的拉伸强度和弯曲模量基本不再增加,这与 2 种成核剂对聚丙烯 K7760H 结晶性能的影响一致。当成核剂质量分数为 250 μg/g 的 TD-531 和 NA-11 时,成核聚丙烯拉伸强度分别提高到 23.9 MPa 和 24.4 MPa,分

别增加了 10.1% 和 12.4%, 随着成核剂质量分数的增加, 拉伸强度基本不变, 但在整个质量分数梯度内, TD-531 改性聚丙烯体系的拉伸强度要稍高于 NA-11 体系。

表 2 TD-531 质量分数对聚丙烯 K7760H 拉伸强度和弯曲模量的影响

| 测试项目 | 空白 | 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | |
|----------|------|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1500 | 2000 |
| 拉伸强度/MPa | 21.7 | 23.9 | 24.2 | 24.0 | 24.1 | 24.5 | 24.6 |
| 弯曲模量/MPa | 889 | 1131 | 1113 | 1142 | 1145 | 1166 | 1154 |

表 3 NA-11 质量分数对聚丙烯 K7760H 拉伸强度和弯曲模量的影响

| 测试项目 | 空白 | 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | |
|----------|------|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1500 | 2000 |
| 拉伸强度/MPa | 21.7 | 24.4 | 23.3 | 23.2 | 23.4 | 23.7 | 23.4 |
| 弯曲模量/MPa | 889 | 1010 | 1062 | 1054 | 1052 | 1076 | 1100 |

成核剂对聚丙烯 K7760H 弯曲模量的影响规律和拉伸强度类似, 添加少量的成核剂即可大幅提高聚丙烯的弯曲模量。当成核剂质量分数为 250 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时, TD-531 成核聚丙烯的弯曲模量从空白聚丙烯的 889 MPa 提升至 1 131 MPa, 提升了 27.2%, 而 NA-11 成核聚丙烯的弯曲模量提仅升至 1 010 MPa, 仅提升 13.6%。且在整个质量分数范围内, TD-531 成核聚丙烯体系的弯曲模量均明显优于 NA-11 成核聚丙烯体系, 说明 TD-531 对聚丙烯 K7760H 的刚性增强效果明显好于 NA-11。

α 成核剂添加到聚丙烯中使得聚丙烯的结晶度提高, 聚丙烯链段排列更加规整, 因此聚丙烯的刚性提高, 即拉伸强度和弯曲模量提高^[11-12]。但是 α 成核剂在提高刚性的同时会对聚丙烯的韧性带来不利影响, 2 种成核剂对聚丙烯 K7760H 冲击强度的影响如表 4 所示。

表 4 不同成核剂对聚丙烯 K7760H 冲击强度的影响

| 测试项目 | 空白 | 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | |
|--------|-----|------------------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| | | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1500 | 2000 |
| TD-531 | 8.3 | 8.0 | 7.4 | 8.3 | 7.7 | 8.0 | 6.9 |
| NA-11 | 8.3 | 8.0 | 7.3 | 8.2 | 6.7 | 8.4 | 7.2 |

由表 4 可知, 2 种成核剂 TD-531 和 NA-11 的添加均使得聚丙烯冲击强度略有下降, 但并不影响

K7760H 的使用。

2.3 不同成核剂对聚丙烯 K7760H 熔融指数的影响

2 种成核剂对聚丙烯 K7760H 的熔融指数的影响如表 5 所示。

表 5 2 种成核剂对聚丙烯 K7760H 熔融指数的影响

| 测试项目 | 空白 | 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | |
|--------|------|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1500 | 2000 |
| TD-531 | 64.3 | 70.4 | 64.6 | 66.8 | 68.7 | 65.9 | 65.9 |
| NA-11 | 64.3 | 73.5 | 72.7 | 72.2 | 77.0 | 72.7 | 71.8 |

由表 5 可以看出, 成核剂 TD-531 的引入使聚丙烯的熔融指数略有增加, 从空白聚丙烯的 64 g/10 min 提升到 65~70 g/10 min, 而 NA-11 成核聚丙烯的熔融指数提升至 72~77 g/10 min, 表明成核剂 TD-531 对聚丙烯的流动性有一定提升作用。

3 结论

(1) 成核剂 NA-11 和 TD-531 的引入均可以有效促进 K7760H 的结晶过程, 提高其结晶速率。在低质量分数下, 2 种成核剂即可明显提高聚丙烯的结晶温度, 但随着质量分数的逐渐提高, NA-11 改性聚丙烯结晶速率的效果没有低质量分数添加下的明显; TD-531 也有相类似的趋势, 但结晶性能稍优于 NA-11。

(2) 成核剂 NA-11 和 TD-531 均可以有效改善聚丙烯的刚性。2 种成核剂对聚丙烯的拉伸强度改善效果相当, 但 TD-531 在弯曲模量的提升效果明显优于 NA-11, 另外, 2 种成核剂的添加均不利于聚丙烯的冲击强度, 使得成核聚丙烯冲击强度略有下降。

(3) 2 种成核剂均使聚丙烯的熔融指数有所增加, 且 TD-531 的增加幅度小于 NA-11, 表明成核剂对聚丙烯的流动性有一定提升作用。

参考文献

- [1] 赵玉梅. 汽车轻量化用改性聚丙烯的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(6): 91-94.
- [2] 张晓娇, 巴晶. 汽车保险杠用聚丙烯复合材料专利分布现状与发展趋势分析[J]. 中国发明与专利, 2018, 15(3): 65-71.
- [3] 邵灵芝, 李术, 符茂华, 等. 聚丙烯在汽车内外饰方面的研究进展[J]. 汽车实用技术, 2022, 47(10): 184-187.

(下转第 178 页)

热处理则保持了良好的无色透明性和高透光率。

(2) 随着沉积温度和热处理温度的提高, 导电薄膜的方块电阻和电阻率呈明显降低趋势; 高温热处理使导电薄膜中的 Sn^{4+} 含量明显增大, 由此带来了载流子浓度的大幅提高和导电性的显著改善。

(3) 柔性导电薄膜 CF-5 在可见光区具有 >88% 的透光率, 方块电阻和电阻率可低至 $50 \Omega/\text{sq}$ 和 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 表现出良好的光学透明性、导电性和可弯折柔韧性, 有望应用于可穿戴电化学传感器的制备。

参考文献

- [1] Ling Y Z, An T, Yap L W, *et al.* Disruptive, soft, wearable sensors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1904664 (1-13).
- [2] Kwak Y H, Kim W, Park K B, *et al.* Flexible heartbeat sensor for wearable device [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 94: 250-255.
- [3] Gao W, Ota H, Kiriya D, *et al.* Flexible electronics toward wearable sensing [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52 (3): 523-533.
- [4] Ye S, Feng S L, Huang L, *et al.* Recent progress in wearable biosensors: From healthcare monitoring to sports analytics [J]. *Biosensors*, 2020, 10 (12): 205.
- [5] Liu Y L, Qin Y, Jin Z H, *et al.* A stretchable electrochemical sensor for inducing and monitoring cell mechanotransduction in real time [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (32): 9454-9458.
- [6] Bujes-Garrido J, Arcos-Martinez M J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 224-228.
- [7] Liu Y L, Liu R, Qin Y, *et al.* Flexible electrochemical urea sensor based on surface molecularly imprinted nanotubes for detection of human sweat [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90 (21): 13081-13087.
- [8] 党蓝图, 杨佳, 胡成国, 等. 柔性可穿戴式电化学氧气传感器的制备及应用 [J]. *分析科学学报*, 2021, 37 (4): 507-514.
- [9] Liu Y L, Huang W H. Stretchable electrochemical sensors for cell and tissue detection [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (6): 2757-2767.
- [10] 鲁云华, 康文娟, 胡知之, 等. 柔性透明导电膜衬底材料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38 (9): 27-29.
- [11] 余小霞, 吴新宇, 王海风. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (4): 33-37.
- [12] 张鹏图, 徐鸣, 米普科, 等. 氨基化还原氧化石墨烯/聚酰亚胺高介电薄膜的制备和性能表征 [J]. *现代化工*, 2020, 40 (4): 84-88.
- [13] 代岩, 章星, 李伟娇. 6FDA-BAPM/DABA 聚酰亚胺混合基质膜的制备及其对 CO_2 分离性能的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (7): 103-107.
- [14] 曹中欢. 基于聚酰亚胺基底的柔性透明导电电极的制备与研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [15] Lim H, Bae C M, Kim Y K, *et al.* Preparation and characterization of ITO-coated colorless polyimide substrates [J]. *Synthetic Metals*, 2003, (135-136): 49-50.
- [16] 杨东. 氧化锡/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [17] 扈静, 喻志农, 张世玉, 等. 柔性 PI 衬底上 ITO 薄膜的制备及性能研究 [J]. *光学技术*, 2014, 40 (5): 465-469.
- [18] Machinaga H, Ueda E, Mizuike A, *et al.* Effects of annealing temperature on mechanical durability of indium-tin oxide film on polyethylene terephthalate substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 559: 36-39.
- [19] Alam M J, Cameron D C. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres [J]. *Thin Solid Films*, 2002, (420-421): 76-82.
- [20] Lee D H, Shim S H, Choi J S, *et al.* The effect of electro-annealing on the electrical properties of ITO film on colorless polyimide substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (15): 4650-4654.
- [21] Gulen M, Yildirim G, Bal S, *et al.* Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24: 467-474.
- [22] 李夫. 刚性半脂环结构改性的聚酰亚胺的合成、性能及其应用研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018. ■
- [4] 张建耀, 刘春阳. 汽车用聚丙烯树脂的开发及国内应用现状 [J]. *中国塑料*, 2018, 32 (2): 19-26.
- [5] 赵莹, 刘国明, 周勇, 等. 聚丙烯多层次结构调控: 成核作用与合金化研究进展 [J]. *高分子通报*, 2021 (6): 35-47.
- [6] 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.
- [7] Qiang Wei, Zhao Ling, Gao Xiulu, *et al.* Dual role of PDMS on improving supercritical CO_2 foaming of polypropylene: CO_2 -philic additive and crystallization nucleating agent [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, (1): 163.
- [8] 张祖平, 马国庆, 周雪云, 等. 聚丙烯增刚成核剂研究与应用新进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (12): 59-63.
- [9] Chen Jingwei, Dai Jian, Yang Jinghui, *et al.* Annealing induced microstructure and mechanical property changes of impact resistant polypropylene copolymer [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33 (9): 1211-1224.
- [10] 孔德臣, 王辉, 马国玉, 等. 提高高流动性抗冲聚丙烯刚性的研究 [J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30 (6): 40-43.
- [11] 杨通. 高抗冲中熔指聚丙烯专用料的开发及其气味控制研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2019.
- [12] 李刚健, 黄河, 李彦鹏, 等. 洗衣机用抗冲聚丙烯的结构与性能研究 [J]. *塑料工业*, 2020, 48 (1): 142-146. ■

(上接第 173 页)