

文章编号: 1000-3851(2013)02-0018-06

SiO₂-聚合物杂化微球改性聚丙烯的非等温结晶动力学

郑净植^{1,2}, 周兴平^{*2}, 解孝林²

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430073;

2. 华中科技大学 化学与化工学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 将原位乳液聚合制得的 SiO₂-聚合物杂化微球与聚丙烯熔融共混制备了 SiO₂/聚丙烯(SiO₂/PP)复合材料, 利用差示扫描量热法(DSC)研究了 SiO₂/PP 复合材料的非等温结晶动力学行为。结果表明, SiO₂-聚合物杂化微球具有明显的异相成核效应, 提高了 PP 的结晶温度和结晶速率, 同时降低了 PP 的结晶度, 提高了 PP 的结晶活化能。运用 Mo 法处理纯 PP 和 SiO₂/PP 复合材料的非等温结晶动力学, 结果显示 SiO₂-聚合物杂化粒子降低了聚丙烯在单位结晶时间内达到一定结晶度时所需的降温速率。

关键词: 原位乳液聚合; SiO₂-聚合物杂化微球; SiO₂/聚丙烯复合材料; 差示扫描量热法; 非等温结晶动力学

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene containing silica hybrid particles as fillers

ZHENG Jingzhi^{1,2}, ZHOU Xingping^{*2}, XIE Xiaolin²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: By means of in situ emulsion copolymerization, core-shell silica hybrid particles with poly(MMA-co-BA) shells were fabricated, which were subsequently compounded with isotactic polypropylene (PP) in the molten state to prepare SiO₂/PP composites. The non-isothermal crystallization kinetics of SiO₂/PP composites was investigated by DSC. The results show that the addition of silica hybrid particles has an obvious nucleating effect on the crystallization of PP, increasing crystallization temperature and crystallization rate. On the contrary, the activation energies of SiO₂/PP are higher than that of the pure PP. The kinetics of non-isothermal crystallization of SiO₂/PP can be indicated by Mo equation. It shows that silica hybrid particles decrease the cooling rates of PP needed to reach relative crystallinities in a unite time.

Keywords: in situ emulsion copolymerization; silica-polymer hybrid particles; SiO₂/polypropylene composites; DSC; non-isothermal crystallization kinetics

聚丙烯(PP)具有价格低廉、综合性能优良、易于成型等优点, 已广泛用于汽车、建材、电子电器等领域。但其低温韧性、加工尺寸稳定性差等缺点限制了其在工程领域的广泛应用。利用无机粒子与 PP 复合可显著提高其力学性能和热性能等^[1-2]。超细 SiO₂ 粒子具有光学透明、电绝缘、抗化学腐蚀

以及耐热和力学稳定性好的特性, 并且拥有粒子尺寸可控、表面性质可调及成本低等优点^[3], 在聚合物复合材料中具有广泛的应用前景。问题关键是如何提高无机粒子在 PP 基体中的均匀分散及改善它们之间的界面相容性。改性方法包括硅烷偶联剂对填料的处理^[4]、添加界面增容剂^[5]或填料的原位聚

合接枝改性等^[6]。Zheng 等^[7]利用溶胶-凝胶和乳液聚合方法制备的核-壳型 SiO₂-聚合物杂化粒子与聚丙烯复合制得了分散均匀、性能优良的 SiO₂/PP 复合材料。

另一方面, 聚合物材料的力学性能依赖于其加工过程中的结晶行为及结晶形态, 而填料作为成核剂影响聚合物的结晶性能及行为。因此, 确定聚合物结晶过程的参数对优化材料的加工工艺和材料的最终性能具有重要意义^[8]。工业过程大多在非等温条件下进行, 因此研究聚合物非等温条件下的结晶过程具有实际意义。目前已有学者研究了表面处理的 SiO₂/PP 体系的非等温结晶动力学行为^[9-10], 但尚未见到 SiO₂-聚合物杂化微球改性聚丙烯体系的非等温结晶动力学的研究报道。本文中以 SiO₂/PP 复合材料的非等温结晶动力学研究为基础, 考察 SiO₂-聚合物杂化微球对 PP 结晶行为的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

聚丙烯(PP), T36f, 熔融指数 3.5 g/10 min, 中国石化武汉凤凰股份公司提供; 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(γ -MPS), 分析纯, 武汉大学有机硅公司提供; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供, 使用前减压蒸馏。其它试剂均为分析纯。

1.2 SiO₂-聚合物杂化微球的制备

采用溶胶-凝胶方法制备 SiO₂ 胶体粒子^[11]。在 1000 mL 三口烧瓶中加入 600 g 无水乙醇、100 g 蒸馏水和 40 g 正硅酸乙酯, 充分混匀, 然后一次性加入 28 g 质量浓度为 26% 的氨水, 室温下搅拌反应 24 h。离心, 乙醇洗涤, 80 °C 真空干燥 12 h 得到 SiO₂ 粒子。

单分散的核-壳结构 SiO₂-聚合物杂化粒子采用原位乳液聚合的方法制备^[7]。向溶胶-凝胶法制得的 SiO₂ 的醇-水分散液中加入 10 g γ -MPS 偶联剂, 50 °C 搅拌 24 h 后, 高速离心(8000 r · min⁻¹)、乙醇洗涤、60 °C 真空干燥 12 h, 得到表面接枝双键的 SiO₂ 微球。将 10 g 表面带双键的 SiO₂ 微球、0.25 g 十二烷基磺酸钠、0.25 g 碳酸氢钠和 250 g 蒸馏水在 500 mL 四口烧瓶中超声波分散均匀后, 以过硫酸钾为引发剂, 加入 MMA 与 BA 的混合单体(加入量为 5 g/5 g)在 75 °C 反应 12 h。得到的乳液经高速离心、蒸馏水和乙醇反复洗涤、80 °C 真空

干燥 12 h, 即得到 SiO₂-聚合物杂化微球 SiO₂-P(MMA-co-BA)。

1.3 SiO₂/聚丙烯(PP)复合材料的制备

将不同比例的 SiO₂-P(MMA-co-BA)粒子、PP 及少量抗氧化剂在 Haake 转矩流变仪中熔融共混(共混温度 180 °C、共混时间 10 min、转速 48 r · min⁻¹)制备 SiO₂/PP 复合材料, 材料组成见表 1。

表 1 SiO₂/聚丙烯(SiO₂/PP)复合材料的组成

Table 1 Ingredients of SiO₂/polypropylene (SiO₂/PP) composites

Samples	Mass fraction/%	
	PP	SiO ₂ -P(MMA-co-BA)
PP	100	0
Si-5/PP	95	5
Si-10/PP	90	10
Si-20/PP	80	20

1.4 非等温结晶动力学研究

采用差示扫描量热仪(Perkin-Elmer DSC-7 型)研究 PP 及 SiO₂/PP 复合材料的非等温结晶行为。在流量 40 mL · min⁻¹ 氮气保护下, 将样品快速升温至 200 °C, 恒温 10 min 以消除热历史, 然后分别以 5、10、20 和 30 °C · min⁻¹ 的冷却速率降温至 50 °C, 记录该过程的热焓变化。样品结晶完全后, 再以 10 °C · min⁻¹ 的升温速率升至 200 °C, 记录该熔融过程的热焓。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂-聚合物杂化粒子对 PP 结晶行为影响

图 1 为纯 PP 以及不同 SiO₂-P(MMA-co-BA)含量的 SiO₂/PP 的升温 and 降温 DSC 曲线(升、降温速率均为 10 °C · min⁻¹)。从图 1(a) 可得到材料在加热速率为 10 °C · min⁻¹ 的熔融热, 从图 1(b) 可以确定其结晶峰温(T_p)和结晶起始温度(T_{onset})。根据下式得到在整个结晶过程中 PP 相的结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-w)H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为 PP 复合材料熔融热; H_0 为完全结晶 PP 的熔融热(207 J · g⁻¹)^[12]; w 为复合材料中 SiO₂-P(MMA-co-BA)质量分数。计算结果均列于表 2 中。结果显示, 在一定冷却速率下, SiO₂/PP 的 T_p 和 T_{onset} 高于纯 PP 的 T_p 和 T_{onset} , 说明 SiO₂-P(MMA-co-BA)杂化粒子对 PP 的结晶起到

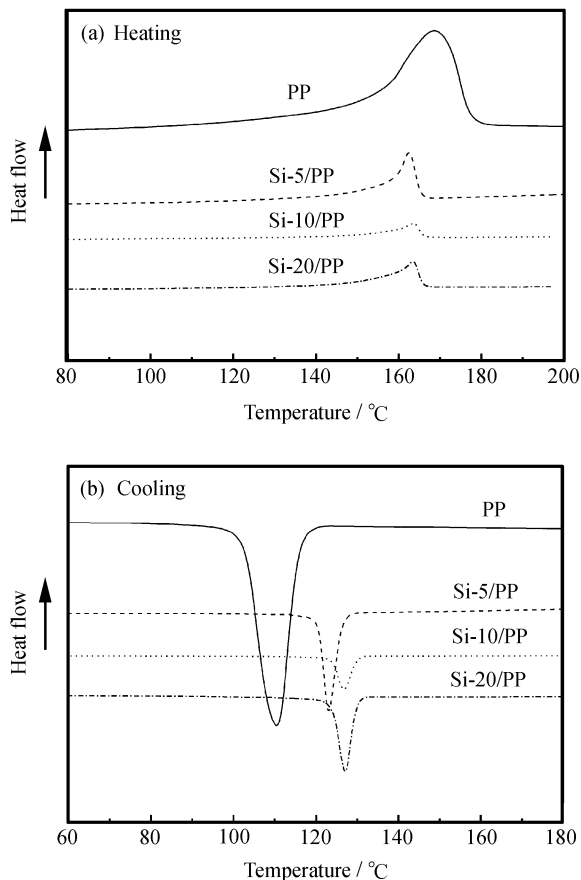


图1 纯PP和不同SiO₂-聚合物杂化微球(SiO₂-P(MMA-co-BA))量的SiO₂/PP复合材料在升、降温速率为10℃·min⁻¹的DSC曲线
Fig.1 Heating and cooling DSC curves at 10℃·min⁻¹ for PP and SiO₂/PP composites containing different contents of silica polymer hybrid particles (SiO₂-P(MMA-co-BA))

明显的成核作用,可加快聚丙烯的结晶速度。

根据经典的成核理论^[13],在熔体相中形成晶核的自由能变化可表示为

$$\Delta G = \frac{-m(\mu_A - \mu_B)}{\sigma\pi} \quad (2)$$

式中: m 为晶核中分子摩尔数; μ_A 和 μ_B 为A相和B相的热力学化学势; σ 是A、B相间的界面自由能; π 是晶核表面积大小。晶核的成长结晶必须满足热力学条件:

$$\Delta G < 0 \quad (3)$$

能垒的高低与界面自由能相关。SiO₂杂化粒子与聚合物相容性的提高降低了界面自由能,因此降低成核过程的自由能,从而有利于结晶成核;同时, SiO₂-P(MMA-co-BA)杂化粒子在PP基体中的良好分散使其更容易均匀成核,因此成核效果更加显著^[7]。当SiO₂-P(MMA-co-BA)含量增加至

表2 纯PP和不同SiO₂-P(MMA-co-BA)含量的SiO₂/PP复合材料的非等温结晶过程参数
Table 2 Parameters of non-isothermal crystallization process for pure PP and SiO₂/PP composites containing different contents of SiO₂-P(MMA-co-BA)

Sample	$\varphi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$	$X_c / \%$
PP	5	122.6	117.6	3.9	42.2
	10	118.2	110.4	1.19	
	20	109.2	100.8	0.62	
	30	105.9	96.4	0.50	
Si-5/PP	5	129.8	127.4	2.85	38.6
	10	126.3	123.0	1.18	
	20	124.4	119.2	0.79	
	30	110.9	115.9	0.61	
Si-10/PP	5	137.3	132.8	2.38	36.8
	10	129.9	126.9	1.39	
	20	128.3	123.9	0.59	
	30	126.3	122.9	0.31	
Si-20/PP	5	136.1	130.0	1.19	38.5
	10	129.8	127.1	0.86	
	20	126.2	122.1	0.66	
	30	124.5	119.6	0.46	

Notes: φ - Cooling rate; T_{onset} - Initial crystallization temperature; T_p - Crystallization peak temperature; $t_{1/2}$ - The crystallization half-time; X_c - Degree of crystallinity

20%时,复合材料中PP相的结晶峰温有所下降,可能是SiO₂-P(MMA-co-BA)杂化粒子含量过多出现一定程度的团聚所致^[8]。但由于SiO₂粒子的加入破坏了PP分子链在结晶过程中的有序排列,复合材料结晶度均比纯聚合物降低。

2.2 非等温结晶动力学行为

图2为不同降温速率下PP及Si-5/PP的非等温结晶曲线(其它不同SiO₂-P(MMA-co-BA)含量的复合材料的非等温结晶曲线形状相似)。随着冷却速率的提高,试样结晶峰温和初始结晶温度降低,说明较大冷却速率不利于聚合物分子链的折叠调整,结晶过程受阻,聚合物需要更大的过冷度才能结晶,因此结晶峰温和初始结晶温度降低。

从DSC曲线可求得在不同冷却速率的相对结晶度。随温度变化的相对结晶度 $X(T)$ 定义为

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (4)$$

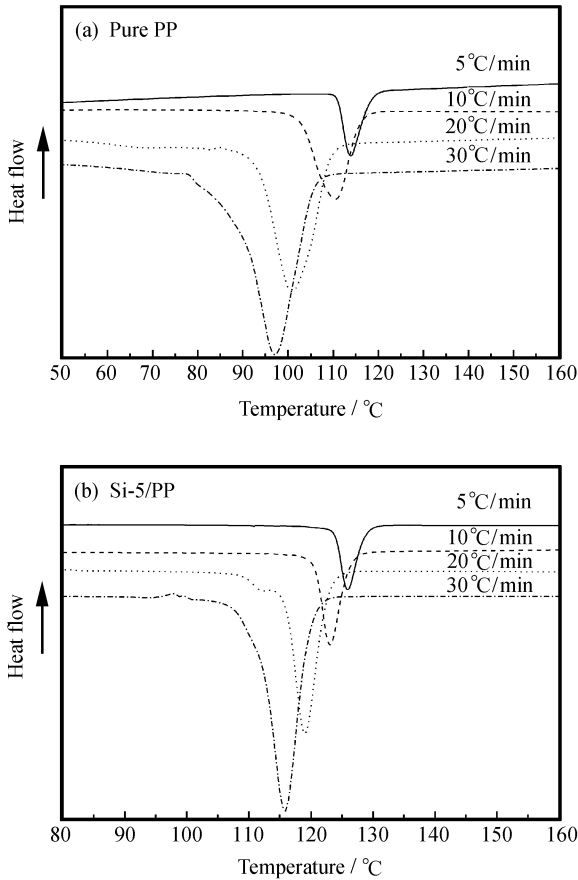


图2 纯PP和Si-5/PP复合材料在不同冷却速率的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves at various cooling rates for pure PP and Si-5/PP composites

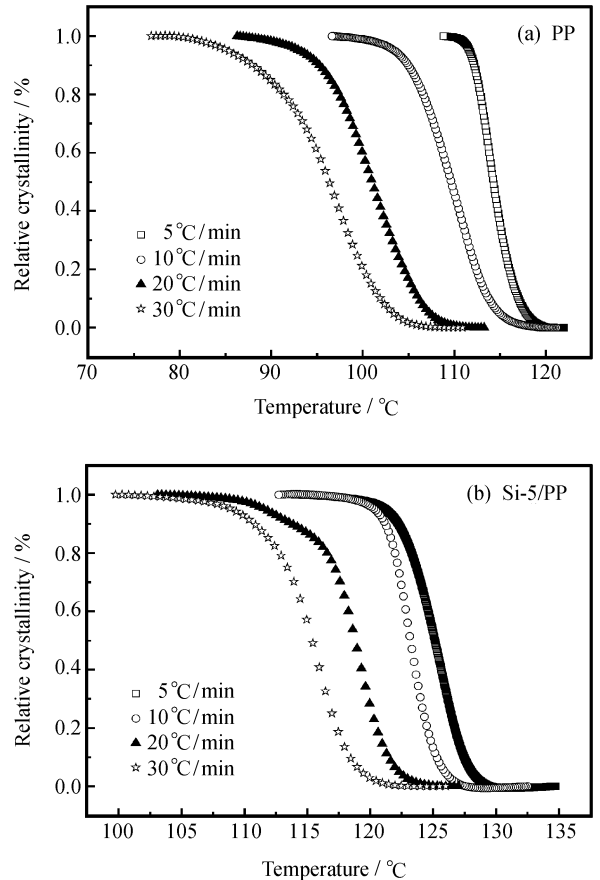


图3 纯PP和Si-5/PP复合材料在不同冷却速率的相对结晶度与温度关系曲线
Fig. 3 Relative crystallinity versus temperature at different cooling rates for pure PP and Si-5/PP composites

式中: T_0 为开始结晶温度; T 和 T_∞ 表示任意结晶时间 t 和结晶结束时的温度; H_c 为热焓; dH_c/dT 为热流。图3为根据DSC曲线并利用式(4)求得的PP及Si-5/PP在不同降温速率下的相对结晶度 $X(T)$ 与温度 T 的关系。

在非等温结晶条件下, 对于同一体系, 在冷却速率 φ 时, 结晶时间 t 和温度 T 的关系为^[15]

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (5)$$

随时间变化的相对结晶度 $X(t)$ 定义为

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt) dt} \quad (6)$$

基于式(5)和(6), 可得到PP及Si-5/PP在不同降温速率下的相对结晶度 $X(t)$ 与时间 t 的关系, 见图4。由图4可得到结晶度为50%时的结晶时间即半结晶时间($t_{1/2}$), 结果见表2, 可见, SiO₂-P(MMA-co-BA)杂化粒子使聚丙烯的结晶速度明显提高。

2.3 非等温结晶动力学参数确定

研究聚合物材料的非等温结晶动力学参数, 常采用Ozawa法^[14]、修正Avrami方程的Jeziorny法^[15]和Mo法^[16]等方法。由于结晶度与降温速率和结晶温度(时间)相关联, 用Mo法将Avrami方程和Ozawa方程结合处理非等温结晶动力学较其它方法更为合理^[10]。根据Mo的数学模型, 在一定的结晶度下, φ 与 t 满足以下关系式:

$$\lg K + n \lg t = \lg K^* (T) - n \lg \varphi \quad (7)$$

或改写为

$$\lg \varphi = \lg F(T) - a \lg t \quad (8)$$

式中: $F(T) = [K^* (T)/K]^{1/n}$, 表示在单位结晶时间内达到一定结晶度时所需的降温速率, 代表样品在一定时间内达到一定结晶度的难易程度; n 是Avrami指数; a 是Avrami指数和Ozawa指数的比值, 可用来表示结晶成核和结晶生长的方式。PP及SiO₂/PP复合材料的 $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 关系呈现较好的

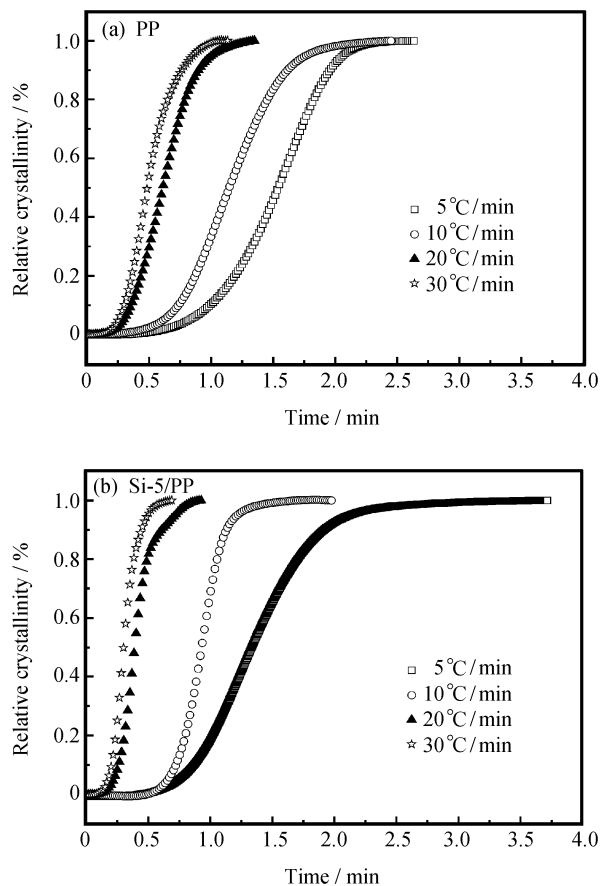


图4 纯PP和Si-5/PP复合材料在不同冷却速率的相对结晶度与时间关系曲线

Fig. 4 Relative crystallinity versus time at different cooling rates for pure PP and Si-5/PP composites

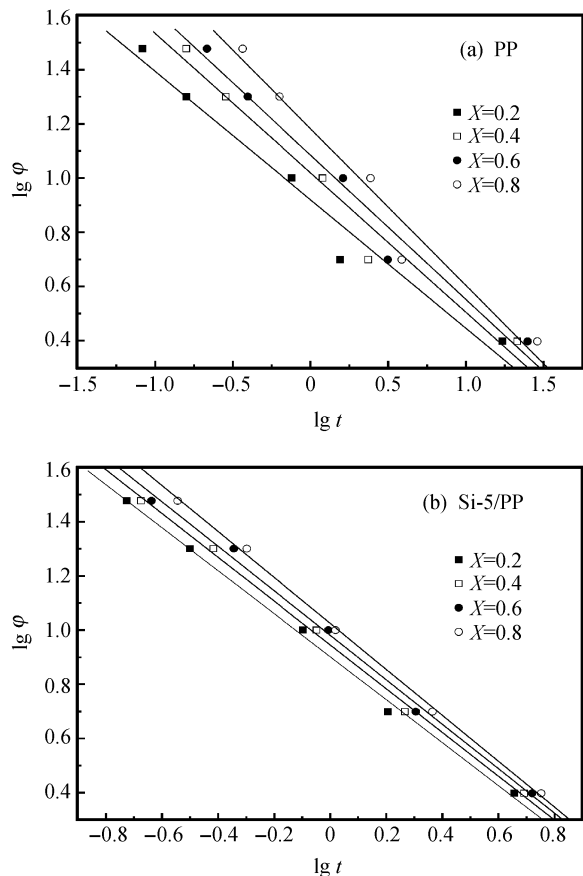


图5 不同结晶度X纯PP和复合材料Si-5/PP的lgφ与lgt关系曲线

Fig. 5 Plots of $\lg \varphi$ versus $\lg t$ for pure PP and Si-5/PP composites with different crystallinities X

线性关系(见图5,图中各直线相关系数均大于0.99),说明用Mo法处理该体系的非等温结晶动力学是合理的。由直线的斜率和截距可分别求出 a 和 $F(T)$,结果见表3。结果表明,对所有样品,随着结晶度的增加, $F(T)$ 增加,说明单位时间内达到该结晶度所需的降温速率增大。而在一定的结晶度时, SiO_2/PP 复合材料的 $F(T)$ 均小于纯PP的 $F(T)$,说明 $\text{SiO}_2 - \text{P}(\text{MMA-co-BA})$ 杂化粒子加快了聚丙烯的结晶过程,并且 $F(T)$ 随 $\text{SiO}_2 - \text{P}(\text{MMA-co-BA})$ 粒子含量增大而减小,说明 $\text{SiO}_2 - \text{P}(\text{MMA-co-BA})$ 杂化粒子含量越大,PP的结晶速率越快。

对非等温结晶过程,除了研究其非等温结晶动力学参数外,研究其结晶活化能同样有着重要意义。由于结晶峰温随着冷却速率变化,可用Kis-singer方程^[17]求非等温结晶过程的结晶活化能:

$$\frac{d\left(\frac{\ln \varphi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (9)$$

式中: φ 表示降温速率; T_p 表示放热峰最大值所对应的结晶温度; R 是气体常数; ΔE 是结晶活化能,表示结晶过程聚合物链段排列的难易程度。由此求出的PP及 SiO_2/PP 的结晶活化能见表3。结果显示, SiO_2/PP 复合材料结晶活化能均大于纯PP结晶活化能。这说明虽然 $\text{SiO}_2 - \text{P}(\text{MMA-co-BA})$ 杂化粒子起到了异相成核的作用,但 $\text{SiO}_2 - \text{P}(\text{MMA-co-BA})$ 杂化粒子与PP分子链之间的相互作用,却阻碍了PP分子链在结晶时的运动,增大了PP分子链排入晶格时所需的能量,因此结晶活化能增大,此结果与文献^[18]结果一致。

表 3 由 Mo 法得到的纯 PP 和不同 SiO₂-P(MMA-co-BA) 含量的 SiO₂/PP 复合材料的非等温结晶动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of non-isothermal crystallization for pure PP and SiO₂/PP composites containing different contents of SiO₂-P(MMA-co-BA) by Mo method

Sample	$X(t)/\%$	a	$F(T)$	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
PP	20	0.474	8.32	171.76
	40	0.514	10.44	
	60	0.532	12.16	
	80	0.578	15.20	
Si-5/PP	20	0.793	7.97	292.98
	40	0.808	8.81	
	60	0.820	8.81	
	80	0.848	10.56	
Si-10/PP	20	0.889	6.25	340.51
	40	0.898	8.07	
	60	0.915	9.18	
	80	0.941	10.92	
Si-20/PP	20	1.976	5.38	305.37
	40	1.834	7.05	
	60	1.763	8.63	
	80	1.764	11.30	

Notes: $X(t)$ —Relative crystallinity; a —The ratio of the Avrami to Ozawa's exponent; $F(T)$ —Cooling rate at unit crystallization; ΔE —Activation energy of crystallization

3 结 论

(1) 分散良好且与聚丙烯(PP)基体间相容性好的 SiO₂-聚合物 P(MMA-co-BA) 杂化粒子对聚丙烯结晶起到很好的成核效应, 可提高 SiO₂/PP 复合材料中 PP 相的结晶峰温 (T_p) 和结晶起始温度 (T_{onset}), 降低半结晶时间 ($t_{1/2}$); 但会降低聚丙烯的结晶度。

(2) 用 Mo 法可以较好地拟合纯 PP 和 SiO₂/PP 的非等温结晶动力学, 所得 SiO₂/PP 复合材料在单位结晶时间内达到一定结晶度所需的降温速率比纯 PP 的低。

(3) SiO₂/PP 复合材料的结晶活化能大于纯 PP 的结晶活化能。

参考文献:

[1] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 I: 结构表征[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 71-76.
Zhou Tonghui, Ruan Wenhong, Wang Yuelin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization I: Structure characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 71-76.
[2] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 II: 性能测试[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 45-51.

Zhou Tonghui, Ruan Wenhong, Wang Yuelin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization II: Performance characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 45-51.
[3] Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties and applications [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(9): 3893-3957.
[4] Leng P B, Hazizan M A, Lin O H. Thermal properties of microsilica and nanosilica filled polypropylene composite with epoxy as dispersing aid [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26(8): 761-770.
[5] Dimitrios N B, Alexandos V, Eleni P, et al. Compatibilization effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(9): 1965-1978.
[6] Zheng J Z, Zhou X P, Ying J R, et al. Enhanced mechanical properties of polypropylene/silica nanocomposites by surface modification of nano-silica via in situ copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2009, 27(5): 685-694.
[7] Zheng J Z, Zhou X P, Xie X L, et al. Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene [J]. Nanoscale, 2010, 2(10): 2269-2274.
[8] 蒙日亮, 伍玉娇, 何辉. PP/PA6/OMMT 纳米复合材料的非等温结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3): 93-100.
Meng Riliang, Wu Yujiao, He Hui. Non-isothermal crystallization kinetics of PP/PA6/OMMT nanocomposites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(3): 93-100.
[9] 容敏智, 章明秋, 潘顺龙, 等. 表面接枝改性纳米二氧化硅填充聚丙烯的结晶行为 [J]. 高分子学报, 2004(2): 184-190.
Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Pan Shunlong, et al. Crystallization performance of isotactic polypropylene filled with surface grafting modified nano-silica [J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(2): 184-190.
[10] George Z P, Dimitris S A, Dimitris N B, et al. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites [J]. Thermochemical Acta, 2005, 427(1/2): 117-128.
[11] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
[12] Wunderlich B. Thermal analysis [M]. New York: Academic Press, 1990: 418.
[13] 陈彦, 徐懋, 李育英, 等. 成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二酯结晶的影响 [J]. 高分子学报, 1999(2): 7-14.
Chen Yan, Xu Mao, Li Yuying, et al. Effects of nucleating agent and nucleation promoter on the crystallization of polyethylene terephthalate [J]. Acta Polymerica Sinica, 1999(2): 7-14.
[14] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. Polymer, 1971, 12(3): 150-158.
[15] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1148.
[16] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. 高分子学报, 2008(7): 656-667.
Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers [J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7): 656-667.
[17] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. J Res Nat Bur Stand, 1956, 57(4): 217-221.
[18] Li J, Zhou C X, Gang W. Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite [J]. Polymer Testing, 2003, 22(2): 217-223.