研究论文

取代芳基杂环磷酸金属盐类成核剂在等规聚丙烯中的成核效应

张跃飞，辛 忠
（华东理工大学联合化学反应工程研究所，上海 200237）

摘要：采用 DSC 考察了 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸的不同金属盐在等规聚丙烯中的成核效应，并研究了这些成核剂对等规聚丙烯力学性能和光学性能的影响. 结果表明，一价的取代芳基杂环磷酸金属盐如钠盐、锂盐、钾盐具有很好的成核效果，添加 0.2%（质量）的钠盐、锂盐或钾盐，可使聚丙烯的结晶峰温度分别提高 13.5、13.6℃和 15.0℃，结晶度提高 5%左右，结晶速率显著提高；同时可使聚丙烯的拉伸强度提高 10%左右，弯曲模量提高 30%左右，雾度降低 40%左右. 而二价的钙盐、镁盐、锌盐和三价的铝盐的成核效果不明显. 同时非等温结晶动力学研究表明一价的钠盐、锂盐和钾盐的加入可使聚丙烯的结晶方式发生明显的改变.

关键词：成核效应；聚丙烯；取代芳基杂环磷酸盐；成核剂；结晶动力学
中图分类号：TQ 325.14 **文献标识码**：A **文章编号**：0438－1157（2006）04－0953－06

Nucleation efficiency of substituted aromatic heterocyclic phosphoric acid metal salts as nucleators for isotactic polypropylene

ZHANG Yuefei, XIN Zhong
(*UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: Nucleation efficiency of 2,2′-methylene-bis (4,6-di-tert-butylphenyl) phosphoric acid metal salts as the nucleators for isotactic polypropylene (iPP) were investigated with differential scanning calorimeter (DSC), their effects on mechanical and optical properties of iPP were also studied. The results showed that monovalent metal salts of substituted aromatic heterocyclic phosphoric acid such as sodium salt, lithium salt and potassium salt had good nucleation efficiency. With 0.2% (mass) of sodium salt, lithium salt and potassium salt blended with iPP, the crystallization peak temperature of PP could be increased by 13.5℃, 13.6℃ and 15.0℃, respectively, the mass fraction of crystallinity of iPP could be increased by about 5%, and crystallization rate was enhanced increasingly. Meanwhile the tensile strength and flexural modulus of iPP could be increased by about 10% and 30%, respectively, and the haze value of iPP could be decreased by about 40%. But bivalent and trivalent metal salts of the phosphoric acid had little effect on properties of iPP. Furthermore the studies on non-isothermal crystallization kinetics of iPP showed that the addition of sodium salt, lithium salt and potassium salt could change the crystallization growth pattern of iPP.

2005－07－04 收到初稿，2005－09－15 收到修改稿.
联系人：辛忠. **第一作者**：张跃飞（1974—），男，博士.

Received date: 2005－07－04.
Corresponding author: Prof. XIN Zhong. **E－mail**: xzh@ecust.edu.cn

Key words: nucleation efficiency; polypropylene; substituted aromatic heterocyclic phosphoric acid salts; nucleating agent; crystallization kinetics

引 言

通过添加成核剂的方法来促进和改善聚丙烯的结晶是聚丙烯高性能化的一个重要方法. 成核剂不仅能为聚丙烯结晶提供晶核，而且还以其特殊的结构迅速地稳定聚丙烯的螺旋结构，显著提高聚丙烯的结晶温度和结晶速度，达到缩短成型周期和提高力学性能以及光学性能的目的[1-2]. 关于聚丙烯成核剂的研究，国内外已有很多报道[2-6]. 取代芳基杂环磷酸酯（盐）类成核剂由于成核效率高、无气味、耐热温度高，因而受到了人们的广泛关注. 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠作为取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的典型代表应用于聚丙烯改性中表现出良好的异相成核效果，能较大幅度地提高聚丙烯制品的力学性能、光学性能和结晶速率[4]，且取代芳基磷酸钠盐成核剂要比取代芳基磷酸酯类成核剂更有效[5]. 但是目前对于取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的研究主要集中在钠盐上，桂权德等[7]研究了成核剂 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠的浓度对聚丙烯结晶行为和力学性能的影响，张广平等[5,8]研究了 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠在聚丙烯中的成核有效性及成核聚丙烯的结晶动力学，Shiho Yoshimoto 等[9]研究了 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠和聚丙烯之间的附生结晶关系，利用附生结晶理论解释了 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠在聚丙烯中的成核效果. 但是对于其他的取代芳基杂环磷酸金属盐类的报道很少，是否其他的金属盐也像钠盐一样具有很好的成核效果目前尚不得而知，而且成核剂的开发在很大程度上依赖于经验. 本文研究了一系列取代芳基杂环磷酸金属盐类成核剂在聚丙烯中的成核效应，以期得到该类成核剂在聚丙烯中作用的一般规律，为聚丙烯成核剂的分子设计工作奠定一定的基础.

1 实验部分

1.1 实验原料

等规聚丙烯粒料 F401 为扬子石化公司产品，熔体流动速率为 0.25 g·min^{-1}；抗氧剂 1010 和 168 为 Ciba 公司产品；取代芳基杂环磷酸盐类成核剂为 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸的钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）、钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和铝盐（NA7），由实验室自制.

1.2 设备与仪器

高速混合机 SHR100：张家港轻机械厂；SJSH-30 双螺杆挤出机：南京橡塑机械厂；CJ-80E 注塑机：广东震德塑料机械厂有限公司；DXLL-20000 双丝杆电子拉力机：上海德杰仪器设备有限公司；XC-22D 型电子式悬臂梁冲击试验机：河北承德精密试验机有限公司；WGT-S 透光率/雾度测定仪：上海精密科学仪器有限公司；差示扫描量热计：美国 Perkin-Elmer 公司 Diamond DSC 仪.

1.3 样条制作及性能测试

将一定量的成核剂（添加量为聚丙烯的 0.2%）、抗氧剂 1010 和 168（添加量分别为 0.1%）加入到等规聚丙烯粒料中，在高速混合机中混合 5 min，然后进行挤出造粒和制作标准样条和性能测试. 拉伸性能按 ASTM D-638 测试，弯曲性能按 ASTM D-790 测试，冲击性能按 ASTM D-256 测试，雾度按 ASTM D-1003 测试.

1.4 差示扫描量热计（DSC）

在 Perkin-Elmer Diamond DSC 差示扫描量热计上研究成核等规聚丙烯的结晶和熔融行为，气氛为氮气，聚丙烯样品重 2～4 mg，快速升温到 200℃，恒温 5 min 以消除热历史，然后以 20℃·min^{-1}的降温速率从 200℃等速降温至 80℃并记录该过程的热焓变化. 结晶后的试样再以 20℃·min^{-1}的升温速率进行动态扫描以确定结晶程度.

2 结果与讨论

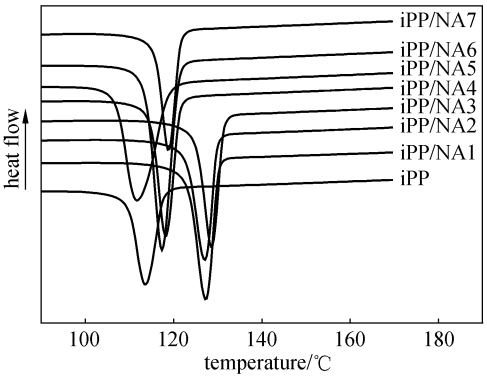
2.1 取代芳基杂环磷酸金属盐对等规聚丙烯结晶和熔融行为的影响

通常考察聚合物成核结晶速度的参数有 4 个：(1) 聚合物的结晶温度和结晶峰的尖锐程度；(2) 等温结晶过程的半结晶时间（$t_{1/2}$）或等温结晶过程的 Avrami 方程中的结晶速率常数 K；(3) 聚合物结晶过程中的晶核密度或结晶完成时的球晶尺寸；(4) 聚合物结晶成核的界面自由能[10]. 其中以测定聚合物的结晶温度，用聚合物结晶温度的高

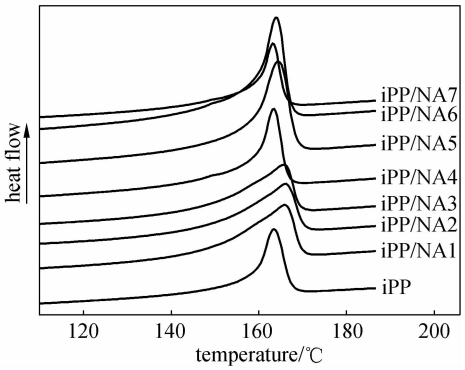
低和结晶峰的尖锐程度来评价聚合物的结晶速度的方法最为简便．一般来说，聚合物的结晶温度越高，结晶峰越尖锐，说明聚合物的结晶速度越快．为了考察不同的取代芳基杂环磷酸金属盐对等规聚丙烯结晶行为和熔融行为的影响，本研究以 20℃·min^{-1}的冷却速率和升温速率对 iPP 和成核 iPP 进行 DSC 分析，发现加入成核剂后 iPP 的结晶峰温度（T_c）都有不同程度的提高［图 1（a）］，其中一价的碱金属磷酸盐如钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）的加入可以大幅度提高 iPP 的结晶峰温度（T_c），可使 iPP 的结晶峰温度提高 13℃左右，同时从图 1（a）可以看出 iPP 的结晶峰变得尖锐，结晶温度区间变窄，这表明它们的加入使得 iPP 的结晶速率大大提高，而二价的金属盐钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和三价的铝盐（NA7）对于 iPP 的结晶峰温度的提升幅度很小，基本上在 5℃左右，且结晶峰型变化不大，表明这些成核剂的成核效率不高．

从升温热流曲线［图 1（b）］可见，成核 iPP 都只在 165℃左右出现一个熔融峰，这表明所有的取代芳基杂环磷酸金属盐类成核剂都只诱导聚丙烯产生 α 球晶．从 DSC 曲线上可以得到结晶峰温度 T_c，结晶起始温度 T_{onset}，结晶终了温度 T_{end} 以及熔融峰温度 T_m（表 1）．

从表 1 可见，成核 iPP 的熔融峰温度（T_m）和结晶度（X_t）比空白 iPP 升高，一价的金属盐成核剂钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）的加入可使 iPP 的 T_m 提高 3℃左右，结晶度 X_t 提高 5% 左右，而二价的钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和三价的铝盐（NA7）对于 iPP 的 T_m 和 X_t 提升幅度都很小，这表明一价的钠盐、锂盐、钾盐的成核效果要远远好于二价和三价金属盐的成核效果．这是由于成核能力强的成核剂可促使 iPP 在较高的结晶温度下结晶，此时 PP 分子链活动性大，有更多链段易于形成完善程度高的结晶，以致其 T_m 和 X_t 增大．且成核剂成核能力越强，成核 iPP 的 T_m 和 X_t 增加得越多．



(a)



(b)

Fig. 1　DSC cooling curves (a) and melting curves (b) for PP and nucleated PP

Table 1　Crystallization and melting parameters of iPP nucleated with different nucleators

Samples	Crystallization and melting parameters							
	T_c/℃	T_{onset}/℃	T_{end}/℃	T_m/℃	ΔT/℃	ΔT_c/℃	ΔH/J·g^{-1}	X_t/%
iPP	113.8	117.8	109.7	163.5	49.7	0	101.4	48.5
iPP/NA1	127.3	130.3	123.2	165.9	38.6	13.5	111.6	53.4
iPP/NA2	127.4	130.1	122.9	166.3	38.9	13.6	113.3	54.2
iPP/NA3	128.8	131.6	125.1	166.0	37.2	15.0	110.8	53.0
iPP/NA4	118.8	121.8	114.9	163.7	44.9	5.0	103.0	49.3
iPP/NA5	114.1	119.3	107.3	164.7	52.6	0.3	100.9	48.3
iPP/NA6	117.9	121.5	113.9	164.0	46.1	4.1	103.7	49.6
iPP/NA7	119.2	122.1	116.0	163.4	44.2	5.4	104.7	50.1

* $X_t = \Delta H/\Delta H_f \times 100\%$[11].

对于成核效率的评价，可直接通过 POM 来观察球晶尺寸的变化来判断，但也可以通过过冷度 ΔT 以及成核聚丙烯与空白聚丙烯结晶峰温度的差别 ΔT_c 来判断. Beck 等[12]认为过冷度 ΔT（$\Delta T = T_m - T_c$）即熔融峰温度和结晶峰温度之间的差别是总的结晶速率的函数，过冷度越小，结晶速率越快，因此利用过冷度来作用成核剂成核能力的评判依据. Rybnikar[13-14]利用成核聚丙烯与空白聚丙烯结晶峰温度的差别 ΔT_c 作为评价成核效果的标准. 如果 $\Delta T_c \geqslant 6.5$℃，表明成核剂具有很好的成核效果，如果 $\Delta T_c = 5 \sim 6.5$℃，表明成核效果中等，如果 $\Delta T_c < 5$℃，表明成核效率很差. 由表 1 可见，加入取代芳基杂环磷酸的一价金属盐如钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）后聚丙烯的 ΔT 分别为 38.6、38.9、37.2℃，远远小于空白聚丙烯的 49.7℃，这几种成核剂改性聚丙烯的 ΔT_c 分别为 13.5、13.6、15.0℃；而二价的钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和三价的铝盐（NA7）的加入对聚丙烯的 ΔT 及 ΔT_c 影响很小，再一次表明取代芳基杂环磷酸的一价金属盐如钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）是有效的成核剂，而二价的钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和三价的铝盐（NA7）的成核效果很差.

2.2 取代芳基杂环磷酸金属盐改性聚丙烯的非等温结晶动力学

在任意结晶温度下的相对结晶度 X_t 可以由式（1）进行计算

$$X_t = \int_{T_0}^{T} (\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}T)\mathrm{d}T \Big/ \int_{T_0}^{T_\infty} (\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}T)\mathrm{d}T \qquad (1)$$

式中 T_0 是开始结晶时的温度，T_∞ 是结晶完成时的温度.

用 Avrami 方程处理结晶过程，有如下关系

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \qquad (2)$$

式中 X_t 是在结晶时间为 t 时的相对结晶度；n 是 Avrami 指数，它反映的是高聚物结晶成核和生长机理；Z_t 是结晶速率常数，与结晶温度有关. 对式（2）取对数，可得

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

但 Avrami 方程表示的是相对结晶度与时间 t 的函数关系，因此必须进行时温转化，利用公式 $t = (T_0 - T)/\phi$ 进行换算（其中 t 是结晶时间，T_0 为结晶起始温度，T 为结晶温度，ϕ 是降温速率）. 根据式（3），以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图，得到直线，斜率为 n，截距为 $\ln Z_t$，根据 Z_t 及 n 的值可获得结晶生长方面的信息.

以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 为纵坐标，以 $\ln t$ 为横坐标作图，可以得到 iPP 和成核 iPP 的 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$-$\ln t$曲线，如图 2 所示，对曲线进行线性模拟，由直线斜率和截距可分别求出 n 和 $\ln Z_t$. 对于非等温结晶过程，Jeziorny[15]认为必须对结晶速率常数 Z_t 进行适当的修正，在修正过程中需要考虑的因素是冷却速率常数，假定冷却速率不变或近似不变，则非等温结晶过程的动力学参数的最终形式为 $\ln Z_c = \ln Z_t/\phi$，用公式 $\ln Z_c = \ln Z_t/\phi$ 进行转化，所得的 n 和 Z_c 的结果如表 2 所示. 同时对于半结晶时间 $t_{1/2}$（相对结晶度达到 50%时的结晶时间）计算结果也列于表 2.

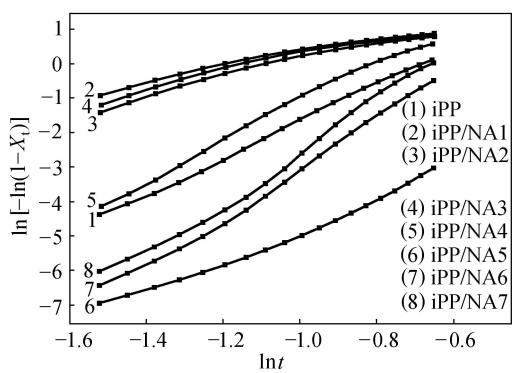


Fig. 2 Plots of $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ *versus* $\ln t$ for iPP nucleated with different nucleators

Table 2 Crystallization parameters of iPP nucleated with different nucleators in non-isothermal crystallization

Samples	Non-isothermal crystallization kinetics parameters		
	n	Z_c	$t_{1/2}$/min
iPP	3.41	4.59	0.58
iPP/NA1	2.21	7.41	0.34
iPP/NA2	2.49	7.32	0.38
iPP/NA3	2.41	7.77	0.37
iPP/NA4	3.35	6.53	0.53
iPP/NA5	3.97	4.49	0.62
iPP/NA6	4.29	4.53	0.63
iPP/NA7	3.95	4.06	0.63

* $t_{1/2} = (\ln 2/Z_c)^{1/n}$.

由表 2 可以看出，一价的取代芳基杂环磷酸金属盐如钠盐、锂盐、钾盐的加入使得 iPP 的 n 从 3.41 改变至 2.5 左右，表明 iPP 的结晶生长方式发生了明显的改变. 钠盐、锂盐和钾盐在 iPP 中起

化工学报 www.hgxb.com.cn

Table 3　Effect of nucleators on mechanical and optical properties of iPP

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Impact strength/J·m^{-1}	Haze value/%
iPP	33.73	983	43.79	1261	35.27	83.85
iPP/NA1	37.44	1111	54.01	1631	30.55	48.39
iPP/NA2	37.22	1101	54.68	1684	32.94	45.90
iPP/NA3	36.49	1076	53.79	1614	31.47	51.08
iPP/NA4	35.66	1061	45.64	1365	42.91	73.68
iPP/NA5	34.22	994	43.69	1291	31.93	81.58
iPP/NA6	33.50	963	42.34	1267	32.05	84.13
iPP/NA7	32.84	946	41.52	1206	33.50	83.58

到了异相晶核的作用，使 iPP 的结晶生长方式从空白 iPP 的均相成核的三维生长方式转变为异相成核的三维生长方式. 同时钠盐、锂盐和钾盐的加入也使得 iPP 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 大大缩短，表明它们使得聚丙烯的结晶速率大大加快，具有较好的成核效果. 而二价和三价的取代芳基杂环磷酸金属盐对 iPP 的结晶生长方式和 $t_{1/2}$ 没有明显的影响，表明其成核效率不高.

2.3　取代芳基杂环磷酸金属盐对聚丙烯力学性能和光学性能的影响

考察了在成核剂添加量为 0.2%时不同取代芳基杂环磷酸金属盐类成核剂对等规聚丙烯的力学性能和光学性能的影响（表 3）.

在等规聚丙烯中加入一价的钠盐（NA1）、锂盐（NA2）、钾盐（NA3）作成核剂，可以使 iPP 的拉伸性能、弯曲性能和透明性能显著提高，其中 iPP 的拉伸强度可分别提高 11.00%、10.35%和 8.18%，拉伸模量可分别提高 13.02%、12.00%和 9.46%，弯曲强度可分别提高 23.34%、24.87%和 22.84%，弯曲模量可分别提高 29.34%、33.54%和 28.00%，雾度分别可降低 42.29%、45.26%和 39.08%，表明取代芳基杂环磷酸钠盐、锂盐和钾盐具有较好的成核效应，它们的加入可使等规聚丙烯的结晶度提高，从而使得力学性能得到大幅度提高，这与前面热分析得到的这些成核剂具有较好的成核能力是一致的. 而二价的金属盐钙盐（NA4）、镁盐（NA5）、锌盐（NA6）和三价的铝盐（NA7）对于 iPP 的拉伸性能和弯曲性能则几乎没有影响，表明其在 iPP 中基本上没有成核效果. Shiho Yoshimoto 等[9]用附生结晶的机理解释了 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸钠（NA-11）在聚丙烯中良好的成核效果. 由于 iPP 的晶胞内 c 轴的长度 0.65 nm 和 NA-11 晶胞内的 b 轴长度 0.608 nm 非常接近，且 NA-11 晶胞内 a 轴的长度大约是 iPP 晶胞内 a 轴长度的 4 倍，因而可发生以下的附生关系：$[010]_{NA\text{-}11}//[001]_{iPP}$ 和 $[001]_{NA\text{-}11}//[010]_{iPP}$，由于附生关系的存在降低了成核自由能垒，从而提高了成核效率. 其他几种成核剂的成核效率的高低可能也是由于成核剂与聚丙烯之间的晶格匹配与否造成的，这有待于进一步的研究.

3　结　论

（1）在 2,2′-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）磷酸的不同金属盐中，一价的钠盐、锂盐和钾盐是等规聚丙烯有效的成核剂，他们可分别使等规聚丙烯的结晶峰温度提高 13.5、13.6、15℃，结晶峰变得尖锐，结晶温度区间变窄，结晶速率显著加快，而二价和三价的金属盐成核效果不明显，表明取代芳基杂环磷酸的一价金属盐具有很好的成核效应.

（2）在等规聚丙烯中添加 0.2%的取代芳基杂环磷酸钠盐、锂盐或钾盐，可使等规聚丙烯的拉伸强度提高 10%左右，弯曲模量提高 30%左右，雾度降低 40%左右，材料的刚性和透明性能都有很大程度的提高，表明取代芳基的一价金属盐类成核剂可以显著改善聚丙烯的宏观力学和光学性能.

（3）非等温结晶动力学的研究表明一价的取代芳基杂环磷酸盐如钠盐、锂盐或钾盐的加入可以使 iPP 的结晶生长方式由均相成核的三维生长方式改变为异相成核的三维生长方式，且半结晶时间 $t_{1/2}$ 大为缩短，表明其在聚丙烯中明显起到了异相晶核的作用.

符　号　说　明

ΔH——结晶焓，J

n——Avrami 指数

$t_{1/2}$——半结晶时间，min

T_c——结晶峰温度，℃

T_{end}——结晶终了温度，℃

T_m——熔融峰温度，℃

T_{onset}——结晶起始温度，℃

ΔT——过冷度，℃

ΔT_c——结晶峰温度差，℃

X_t——结晶度

Z_c——修正的结晶速率常数

Z_t——结晶速率常数

ϕ——降温速率

References

[1] Feng Y, Jin X, Hay N. Effect of nucleating agent addition on crystallization of isotacitc polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **69** (10): 2089-2095

[2] Zhang Yuefei (张跃飞), Xin Zhong (辛忠). Development of clarifying nucleating agent for polypropylene. *China Plastics* (中国塑料), 2000, **16** (10): 10-15

[3] Fillon B, Lotz B, Thierry A, Wittmann J C. Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric "efficiency scale" and evaluation of nucleating additives in isotacitc polypropylene (α phase). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, 1993, **31** (10): 1395-1405

[4] Gui Quande, Xin Zhong, Zhu Weiping, Dai Gance. Effects of an organic phosphorus nucleating agent on crystallization behaviors and mechanical properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **88**: 297-301

[5] Zhang Guangping, Xin Zhong, Yu Jianyong, Gui Quande, Wang Shanyuan. Nucleating efficiency of organic phosphates in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 2003, **42** (3): 467-478

[6] Mubarak Y, Martin P J, Harkin-Jones E. Effect of nucleating agents and pigments on crystallization, morphology, and mechanical properties of polypropylene. *Plastics, Rubber and Composites*, 2000, **29** (7): 307-315

[7] Gui Quande (桂权德), Xin Zhong (辛忠). The effect of organic phosphorous nucleating agent on crystallization behaviors and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2003, **19** (4): 117-120

[8] Zhang Guangping, Yu Jianyong, Xin Zhong. Crystallization kinetics of nucleated polypropylene with organic phosphates. *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 2003, B42 (3/4): 663-675

[9] Shiho Yoshimoto, Takahiko Ueda, Keiji Yamanaka, *et al*. Epitaxial act of 2,2′-methylene-bis (4,6-di-tert-butylphenyl) phosphate on isotactic polypropylene. *Polymer*, 2001, **42**: 9627-9631

[10] Chen Yan (陈彦), Xu Mao (徐懋). Comparison of methods for characterizing the effects of nucleating agents on the process of polymer crystallization. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998 (6): 671-678

[11] Phillips R, Manson J-A E. Prediction and analysis of nonisothermal crystallization of polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, 1997, **35** (6): 875-888

[12] Beck H N, Ledletter H D. DTA study of heterogeneous nucleation of crystallization in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, **9** (6): 2131-2142

[13] Rybnikar F. Efficiency of nucleating additives in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, **13** (5): 827-833

[14] Rybnikar F. Character of crystallization nuclei in isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, **27** (5): 1479-1487

[15] Andrzej Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by d. s. c. *Polymer*, 1978, **19**: 1142-1144