

# 高结晶度 iPP/TMC-300 复合材料的制备及性能

王迪然<sup>1</sup>, 罗发亮<sup>1\*</sup>, 纪利杰<sup>1</sup>, 王克智<sup>1,2</sup>

(1. 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室 宁夏大学, 宁夏回族自治区 银川 750021; 2. 山西化工研究院, 山西 太原 030021)

**摘要:** 以全同立构聚丙烯 (iPP) 和癸二酰二苯甲酰肼 (TMC-300) 为原料, 通过熔融共混技术制备了 iPP/TMC-300 复合材料, 采用 DSC、XRD、SEM、POM 和力学测试仪器考察了成核剂 TMC-300 对 iPP 结晶和熔融行为、晶体结构以及力学性能等的影响。结果表明: TMC-300 对 iPP 有显著的成核效果, 当 TMC-300 的质量分数为 0.6% 时, iPP 的结晶温度由纯 iPP 的 117.2 °C 提高到 126.9 °C, 其成核效率可达到 56.3%; 在 130 °C 下等温结晶, 纯 iPP 的半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 为 4.85 min, 当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时,  $t_{1/2}$  变为 0.52 min, 减小了 89%。同时, TMC-300 的添加并没有改变 iPP 的晶体结构, 而且添加 TMC-300 的 iPP 的冲击断裂表面相对纯 iPP 呈现出了明显的多褶皱韧性断裂形貌特征, TMC-300 的质量分数为 0.2% 时, 复合材料的断裂伸长率由纯 iPP 的 674.8% 提高到了 833.2%, 缺口冲击强度由 32.5 J/m 提高到了 43.2 J/m。将 TMC-300 与成核剂 TMC-328、HPN-68L 对 iPP 的结晶与力学性能影响进行了对比, TMC-300 的质量分数为 0.2% 时的结晶峰温度为 126.2 °C, 较 TMC-328 的质量分数为 0.2% 时的 125.2 °C 略高, 其缺口冲击强度 (43.2 J/m) 较 HPN-68L 的质量分数为 0.2% 时的 (37.3 J/m) 提高了 15.8%。

**关键词:** 等规聚丙烯 (iPP); 成核剂; 结晶; 力学性能; 功能材料

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1087-10

## Synthesis and Properties of High-crystallinity iPP/TMC-300 Composite Materials

WANG Di-ran<sup>1</sup>, LUO Fa-liang<sup>1\*</sup>, JI Li-jie<sup>1</sup>, WANG Ke-zhi<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, Ningxia Hui Autonomous Region, China; 2. Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry, Taiyuan 030021, Shanxi, China)

**Abstract:** Isotactic polypropylene (iPP) and *N, N'*-bis (benzoyl) sebacic acid dihydrazide (TMC-300) composite materials were prepared by means of melt blending method. The effects of nucleating agent TMC-300 on the crystallization and melting behaviors, crystal structure and mechanical properties of iPP were studied by DSC, XRD, SEM, POM and mechanical test. The results showed that the addition of TMC-300 had a significant nucleation effect on iPP. The composite material containing 0.6% TMC-300 (mass fraction) exhibited a crystallization temperature of 126.9 °C, higher than pure iPP (117.2 °C), and the nucleation efficiency reached 56.3%. When the sample was isothermally crystallized at 130 °C, half-time of crystallization ( $t_{1/2}$ ) of pure iPP was 4.85 min, however, that of the composite material containing 0.2% TMC-300 was only 0.52 min, which was a decrease of 89%. Moreover, the introduction of TMC-300 did not change the crystal structure of iPP, on the contrary, made the impact fracture surface of iPP show obvious characteristics of multi fold ductile fracture. When the content of TMC-300 was 0.2%, the elongation at break of the composite material was 833.2% and the notched impact strength was 43.2 J/m, which was higher than the corresponding value of pure iPP (674.8% and 32.5 J/m). Finally, the effects of

收稿日期: 2017-06-19; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170496

基金项目: 宁夏“化学工程与技术”国内一流学科建设项目(宁教高[2017]121号); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室建设资金(宁国科发基[2017]7号); 国家自然科学基金(51063004)

作者简介: 王迪然(1992—), 男, 硕士生。联系人: 罗发亮(1976—), 男, 教授, E-mail: fluo@iccas.ac.cn。

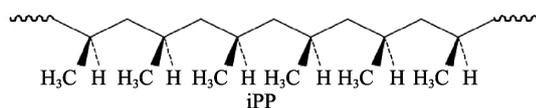
TMC-300 on the crystallization and mechanical properties of iPP were compared with that of nucleating agent TMC-328 and HPN-68L. The crystallization temperature of the composite material containing 0.2% TMC-300 was 126.2 °C, which was slightly higher than that of the composite material containing 0.2% TMC-328 (125.2 °C). And the notched impact strength of the composite material containing 0.2% TMC-300 was 43.2 J/m, which was an improvement of 15.8% compared with that of the composite material containing 0.2% HPN-68L (37.3 J/m)

**Key words:** isotactic polypropylene (iPP); nucleating agent; crystallization; mechanical properties; functional materials

**Foundation item:** National First-rate Discipline Construction Project of Ningxia([2017]121); Construction Foundation of State Key Laboratory of High Efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering ([2017]7); National Natural Science Foundation of China (51063004)

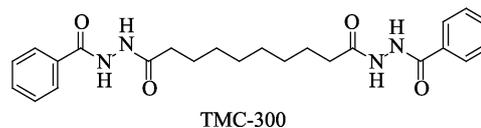
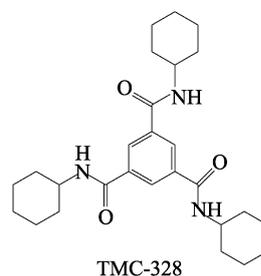
聚丙烯 (PP) 是一种由丙烯单体聚合而成的半结晶热塑性树脂, 具有易加工成型、耐化学腐蚀、良好的电绝缘性能和低廉的价格等优点, 广泛应用于轻工、包装材料、管材、汽车零件制造以及医疗卫生等领域<sup>[1-2]</sup>。近年来, 由于汽车产量增加以及人们对食品包装和医疗用品需求量的急剧增长使得 PP 市场呈现出进一步增长的态势<sup>[3]</sup>, 但由于 PP 存在较差的冲击韧性和耐热性、较长的加工成型周期等缺点仍制约了其应用范围<sup>[4]</sup>。

在工业应用中, 全同立构聚丙烯 (iPP) (结构如下)<sup>[5]</sup>作为较常用的一种均聚聚丙烯材料, 添加成核剂可以提高其结晶温度、结晶速率和结晶度, 从而提高材料的耐热变形性、透明性、抗冲击性以及缩短材料的加工成型周期、提高生产效率。iPP 成核剂种类繁多, 按照分子组成可以分为无机、有机和分子成核剂<sup>[6]</sup>。其中, 有机成核剂因与 iPP 有良好的兼容性和分散性引起了广泛的关注, 特别是酰胺类的化合物作为 iPP 的专用成核剂广泛用于改善其结晶及力学性能。例如, 日本新理化株式会社开发的芳香族酰胺类化合物 NJ Star NU-100, 可使 iPP 的冲击强度从 36.6 J/m 显著提升至 121.91 J/m, 结晶温度提高近 6 °C。



均苯三甲酰三(环己胺) (TMC-328) (结构如下)和 TMC-300(结构如下)是为改善聚乳酸(PLA)结晶性能而开发的芳香酰胺类专用成核剂<sup>[7-8]</sup>, 存在应用范围狭窄的缺点。因此, 拓宽这类成核剂的应用范围是工业界与科技界关心的问题。徐婷<sup>[9]</sup>等利用成核剂 TMC-328 对 iPP 改性, 结果表明, TMC-328 是 iPP 的一种高效成核剂。TMC-300 化学组成是癸二酰二苯甲酰肼<sup>[8]</sup>, 分子结构中存在芳香酰胺结构, 因此可能会对 iPP 具有成核效果, 但其用于改善 iPP

结晶及力学性能的研究, 目前还鲜见报道。



本文选用成核剂 TMC-300 对 iPP 进行改性, 研究了不同添加量的 TMC-300 对 iPP 的结晶行为和晶体结构的影响, 同时考察了其对于 iPP 力学性能的影响, 最后与 iPP 专用成核剂二环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸二钠 (HPN-68L) (结构见下式)<sup>[10]</sup>和同系列 PLA 成核剂 TMC-328 对 iPP 的改性效果进行了对比研究, 旨在探究 TMC-300 作为 iPP 的成核剂的可行性, 从而拓宽 TMC-300 的应用范围。



## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

全同立构聚丙烯 [iPP, 牌号: 1102K, 熔程: 160~175 °C, 热变形温度: 86 °C, 熔融指数: 2.8 g/10 min (实验条件: 230 °C, 2.16 kg), 雾度: 3.5%, 颗粒外观: 0.6 g/kg], 神华宁夏煤业集团公司; 癸二酰二苯甲酰肼 (TMC-300, 熔点 ≥ 208 °C)、均苯三甲酰三(环己胺) (TMC-328, 熔点 ≥ 375 °C), 山西省化工

研究院; 二环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸二钠 (HPN-68L, 熔程: 255~265 °C), 美国美利肯公司。

SZJS-10A 型微型锥型双螺杆挤出机、SZS-15 型微型注射机, 武汉瑞鸣塑料机械制造厂; Q20 型差示扫描量热仪, 美国 Test America 公司; D/MARX2200PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; OLYMPUS BX53M 偏光显微镜 (配有数码照相系统和 Linkam THMS600 型热台), 奥林巴斯(中国)投资有限公司; KYKY 2800 B 型扫描电子显微镜, 中国科学院科学仪器厂; GTM 8050 S 型微机伺服控制电子万能材料试验机, 上海协强仪器制造有限公司; XJC-25ZD 型电子组合式摆锤冲击试验机, 承德精密试验机械有限公司。

## 1.2 材料的制备

将 iPP 圆粒料 (直径约 3 mm)、TMC-300 和 HPN-68L 在 100 °C 下的真空干燥箱中干燥 6 h。将干燥好的 TMC-300 按质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的比例添加到 iPP 中并充分混合均匀, 然后将混合样品放入微型双螺杆挤出机中熔融共混挤出得到 iPP/TMC-300 复合材料。微型双螺杆挤出机熔融温区分别设置为一区 195 °C、二区 200 °C、三区 200 °C 和四区 195 °C, 螺杆转速为 20 r/min。最后, 将挤出的 iPP/TMC-300 复合材料在微型注射机中制成尺寸为 75 mm×5 mm×2 mm 的哑铃型标准样条和 80 mm×10 mm×4 mm 的长条型标准样条。微型注射机注塑头温度为 205 °C, 模具温度为 30 °C, 注射时间为 2 s, 合模时间为 22 s<sup>[11]</sup>。

iPP/TMC-328 及 iPP/HPN-68L 复合材料的制备方法同上。

## 1.3 性能测试方法

### 1.3.1 差示扫描量热法 (DSC) 分析

(1) 非等温结晶程序: 称取 4~6 mg 样品置于铝坩埚中, 在高纯 N<sub>2</sub> 气氛保护下, 以 20 °C/min 的速率将样品从 40 °C 升至 180 °C, 熔融并恒温 3 min 消除热历史, 然后以 10 °C/min 的速率降到 180 °C, 记录降温曲线, 再以 10 °C/min 的速率升至 180 °C, 记录升温曲线。

(2) 等温结晶程序: 将 4~6 mg 样品置于铝坩埚中, 在高纯 N<sub>2</sub> 气氛保护下, 以 20 °C/min 的速率从室温升至 200 °C, 熔融并恒温 3 min 消除热历史, 然后从 200 °C 以最快降温速率冷却到预设的结晶温度, 记录热流随时间变化的曲线直至结晶完成, 再以 10 °C/min 的速率升温至 200 °C 并记录升温曲线。然后按照上述步骤进行下一个等温结晶实验。等温结晶的温度依次为 126、128 和 130 °C。

(3) 自成核实验程序: 将 4~6 mg 样品置于铝坩埚中, 在高纯 N<sub>2</sub> 气氛保护下, 以 20 °C/min 的速

率将样品从室温升至 200 °C, 熔融并恒温 3 min 消除热历史, 再以 10 °C/min 的降温速率降温至 40 °C 创造标准热历史, 然后以 10 °C/min 的升温速率升温至 170 °C 保温 3 min, 再以 10 °C/min 的速率降温至 40 °C; 依上述步骤将样品分别依次在 169、168、167、166、165、164、163 °C 下热处理后降温至 40 °C, 根据降温曲线确定自成核区间<sup>[12]</sup>。

### 1.3.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

测试电压: 40 kV, 电流: 30 mA, 扫描速度: 5(°)/min, 扫描范围: 5°~40°,  $\lambda=0.154$  nm, Cu 靶。所有样品在测试前于 135 °C 下进行等温处理。

### 1.3.3 热台偏光显微镜 (POM) 分析

取少量样品置于直径为 12 mm 的两个圆形玻璃片之间, 将载样玻片置于热台并升温至 200 °C, 用聚四氟乙烯棒轻压使样品变薄并均匀分布, 自然冷却至室温。将制好的薄片样品放入 POM 配套的热台上, 然后以 30 °C/min 的速率升温至 200 °C 恒温 3 min, 再以 20 °C/min 的速率降至 130 °C, 观察样品的晶体形貌和生长情况<sup>[13]</sup>。

### 1.3.4 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

通过扫描电子显微镜对样品的冲击断面进行观察。测试前, 将样品在液氮中深冷, 然后使用冲击试验机冲断, 冲断的样品用导电胶带固定在扫描电镜用样品台上, 断面喷金处理后放进 SEM 样品室, 在不同的放大倍数下对断面进行观察。

### 1.3.5 力学性能测试分析

拉伸性能测试: 按照 GB/T 1040—2006<sup>[14]</sup> 执行, 样品为哑铃型样条, 样条尺寸为 75 mm×5 mm×2 mm, 拉伸速率为 25 mm/min。

弯曲性能测试: 按照 GB/T 9341—2008<sup>[15]</sup> 执行, 样品为长条型标准样条, 样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 弯曲速率为 2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击性测试: 按照 GB/T 1843—2008<sup>[16]</sup> 执行, 样品为长条型标准样条, 样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm (样条缺口深度为 2 mm), 冲击能量为 2.75 J, 冲击速度 3.5 m/s<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 iPP/TMC-300 复合材料的非等温结晶分析

纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的非等温结晶及熔融参数见表 1, 其中,  $T_c$  为结晶峰温度, °C;  $T_{onset}$  为结晶峰起始温度, °C;  $\Delta H_{mc}$  为结晶焓值, J/g;  $T_m$  为熔融峰温度, °C;  $\Delta H_m$  为熔融焓值, J/g;  $X_c$  为结晶度, %; NE 为成核效率, %。纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的非等温结晶曲线和熔融曲线分别见图 1、2。

表 1 纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的非等温结晶及熔融参数

Table 1 Non-isothermal crystallization and melting parameters of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials

w(TMC-300)/%	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{mc}}/(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$X_c/\%$	NE/%
0	117.2	121.7	86.1	164.3	82.3	41.2	—
0.2	126.2	129.5	96.3	165.9	94.8	46.1	52.0
0.4	126.4	129.8	93.1	165.4	92.5	44.5	53.2
0.6	126.9	130.0	90.9	165.7	90.2	43.5	56.3
0.8	126.5	129.9	90.3	166.2	90.4	43.2	53.9

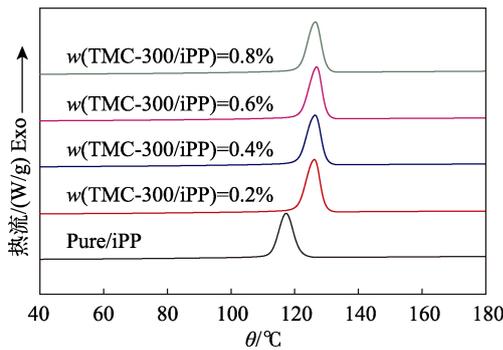


图 1 纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的非等温结晶曲线  
Fig. 1 Non-isothermal crystallization curves of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials

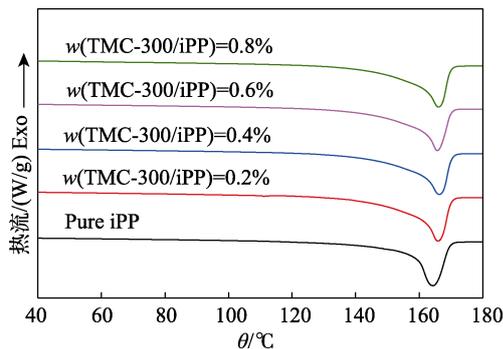


图 2 纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的熔融曲线  
Fig. 2 Melting curves of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials

如表 1 及图 1 所示,相对于纯 iPP,加入 TMC-300 后结晶峰宽变得尖锐,且结晶峰的位置向高温方向移动,当 TMC-300 的质量分数为 0.2%时,结晶温度由 117.2 °C 上升到 126.2 °C,升高了 9.0 °C,表明添加 TMC-300 使 iPP 在较高温下结晶,其结晶速率加快,而且在高温下 iPP 分子链段活动性较高,可以使其结晶更加完善和晶体尺寸减小<sup>[18]</sup>。随着 TMC-300 添加量的继续增加,结晶温度增幅不大,在 TMC-300 的质量分数为 0.6%时结晶温度达到 126.9 °C 的最大值,表明 TMC-300 对 iPP 的成核效果的影响存在最佳值。如表 1 及图 2 所示,当 TMC-300 的质量分数为 0.8%时,其熔融温度达到最大,由 164.3 °C 升高到 166.2 °C,表明添加 TMC-300 使 iPP 在高温下结晶为更完善的晶体。

结晶度是聚合物中结晶区所占的比例, iPP 的

结晶度计算方法见式 (1):

$$X_c / \% = \frac{\Delta H_{\text{mc}}}{(1-w)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\Delta H_{\text{mc}}$  是样品的结晶焓值, J/g (见表 1);  $\Delta H_m^0$  是完全结晶的 iPP 的熔融热值, J/g, 取值为 209 J/g<sup>[19]</sup>;  $w$  是共混物中添加物的质量分数, %。随着 TMC-300 质量分数的增加, iPP 的结晶度先增加后减小,在 TMC-300 的质量分数为 0.2%时结晶度达到最高, 46.1%, 因为 TMC-300 的添加降低了晶体的界面自由能,从而降低了成核结晶的活化能,使原来部分的无定形相转变为结晶相,提高了 iPP 结晶度。当 TMC-300 的质量分数高于 0.2%, 大量 TMC-300 的存在增加了分子间碰撞几率, TMC-300 发生了团聚,使其有效分散性降低,诱导 iPP 结晶的能力下降。

TMC-300 对 iPP 的成核效果可以用 Fillon<sup>[20]</sup>等提出的成核效率 (NE, %) 来评价,其计算方法见式 (2)。

$$\text{NE}/\% = \frac{t_{c,NA} - t_{c1}}{t_{c2,max} - t_{c1}} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $t_{c,NA}$  为含有成核剂的聚合物的结晶峰温 (见表 1), °C;  $t_{c1}$  是纯聚合物的结晶峰温 (见表 1), °C;  $t_{c2,max}$  是自成核聚合物的结晶峰温度, °C。纯 iPP 自成核结晶峰温度的确定按照自成核实验测试进行,纯 iPP 经过不同温度处理的降温曲线见图 3。

如图 3 所示,当温度在 163~166 °C 时, iPP 中球晶并未完全熔融; 当温度在 167~170 °C 时, 其结

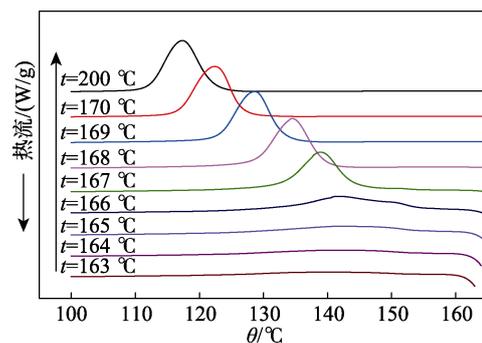


图 3 纯 iPP 在不同退火温度下结晶的 DSC 曲线  
Fig. 3 DSC cooling thermograms of pure iPP at different annealing temperature

晶峰起始温度  $T_{\text{onset}}$  比在 200 °C 下的  $T_{\text{onset}}$  分别提高了 21.6、17.0、11.2、5.0 °C, 所以 iPP 的自成核作用主要在 167~170 °C 区间内, 由于 167 °C 下的  $T_{\text{onset}}$  提升最高, 因此, 选择 167 °C 为 iPP 的自成核处理温度<sup>[11]</sup>, 其对应的  $t_{\text{c2, max}}$  值为 139.9 °C。根据式 (2) 计算的成核效率 (NE) 见表 1, 可以看出, 添加 TMC-300 具有良好的成核效果, 当 TMC-300 的质量分数为 0.6% 时成核效率达到 56.3% 的最高值。

**2.2 iPP/TMC-300 复合材料的等温结晶分析**

为了进一步评价 TMC-300 对 iPP 结晶速率的促进作用, 使用 Avrami 方程<sup>[21]</sup>探讨了 iPP/TMC-300 复合材料的等温结晶动力学。Avrami 方程见式 (3):

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

式中:  $n$  为 Avrami 指数, 反映了聚合物结晶成核和生长机理;  $k$  为结晶速率常数, 与成核速率和结晶速度有关,  $\text{min}^{-n}$ ;  $X_t$  为聚丙烯的相对结晶度, %<sup>[22]</sup>。

对式 (3) 两边连续取对数, 可得式 (4):

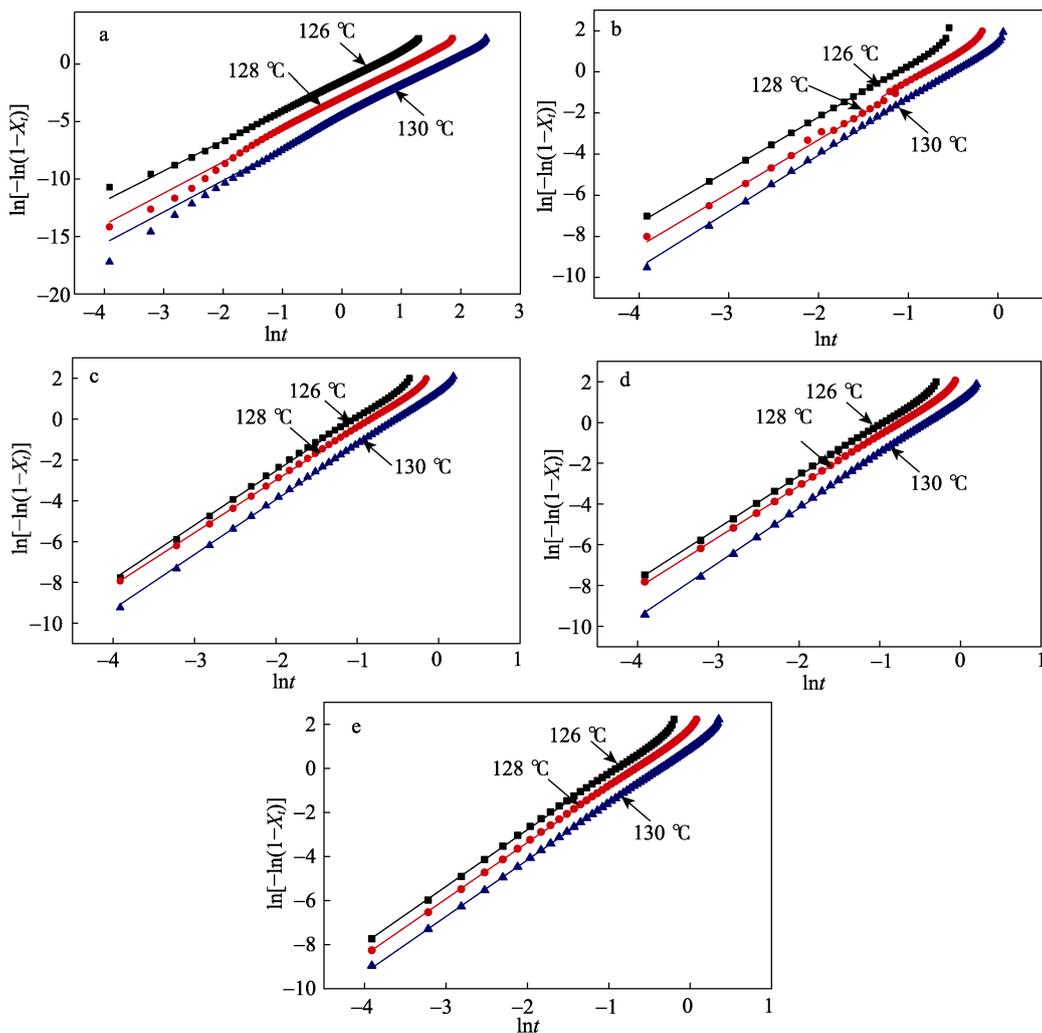
$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

以  $\ln[-\ln(1 - X_t)]$  对  $\ln t$  作图得直线, 从直线的斜率  $n$  和截距  $\ln k$  可以分析结晶生长过程中的信息。通常定义结晶度达到 50% 时所需要的时间为半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 来衡量结晶速率, 其计算方法见式 (5):

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

纯 iPP 和 iPP/TMC-300 复合材料的 Avrami 方程拟合见图 4。

如图 4 所示,  $\ln[-\ln(1 - X_t)]$  对  $\ln t$  拟合的曲线在相对结晶度为 0~80% 之间呈良好的线性关系, 表明在此结晶度范围内, 可以用 Avrami 方程研究复合材料的结晶动力学。当结晶度大于 80% 时, 由于聚合物的二次结晶、球晶的碰撞和非线性生长使得  $\ln[-\ln(1 - X_t)]$  对  $\ln t$  的关系曲线偏离了线性<sup>[23]</sup>。由 Avrami 方程获得纯 iPP 和 iPP/TMC-300 复合材料的结晶动力学参数见表 2。



a—w (TMC-300)=0; b—w (TMC-300)=0.2%; c—w (TMC-300)=0.4%; d—w (TMC-300)=0.6%; e—w (TMC-300)=0.8%

图 4 纯 iPP 和 iPP/TMC-300 复合材料的 Avrami 方程分析  
Fig. 4 Avrami analysis of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials

表 2 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的等温结晶动力学参数  
Table 2 Crystallization kinetic parameters of iPP and iPP/TMC-300 composite materials

w(TMC-300)/%	$T_c/^\circ\text{C}$	$n$	$k/\text{min}^{-n}$	$t_{1/2}/\text{min}$
0	126	2.61	$2.3 \times 10^{-1}$	1.53
	128	2.73	$4.7 \times 10^{-2}$	2.69
	130	2.73	$9.3 \times 10^{-3}$	4.85
0.2	126	2.58	19.1	0.28
	128	2.59	8.5	0.38
	130	2.73	4.0	0.52
0.4	126	2.66	16.0	0.31
	128	2.58	8.7	0.37
	130	2.68	4.1	0.52
0.6	126	2.55	11.8	0.33
	128	2.51	6.7	0.41
	130	2.68	3.2	0.57
0.8	126	2.57	10.6	0.35
	128	2.56	5.8	0.44
	130	2.56	2.7	0.59

如表 2 所示, 纯 iPP 以及 iPP/TMC-300 复合材料的  $n$  值均在 2.51~2.73, 说明 TMC-300 的添加对结晶机理的影响不大, 但对半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 有显著影响, 在相同结晶温度下, 加入 TMC-300 后 iPP 的  $t_{1/2}$  明显减小, 例如: 在 130 °C 下, 纯 iPP 的  $t_{1/2}$  为 4.85 min, 当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时,  $t_{1/2}$  变为 0.52 min, 缩短了近 89%, 半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 越短, 聚合物结晶速率越快, 说明添加 TMC-300 能加快 iPP 的结晶速率, 缩短了晶体生长对时间的依赖。同时, 随着结晶峰温度的升高, 同一体系的纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料的  $k$  值均减小, 而  $t_{1/2}$  值均增大, 说明温度的提高尽管使 iPP 的分子链运动加剧, 但由于过冷度的降低使其成核速率降低, 从而致使整个晶体形成速率降低。

### 2.3 iPP/TMC-300 复合材料的 XRD 分析

纯 iPP、TMC-300 及 iPP/TMC-300 复合材料的 XRD 谱见图 5。

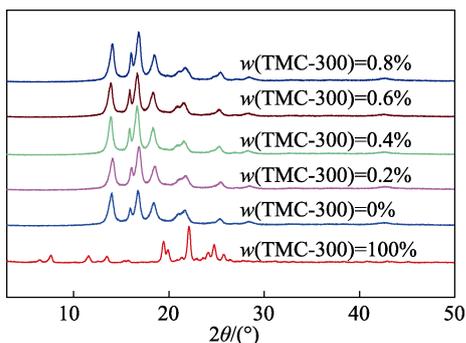
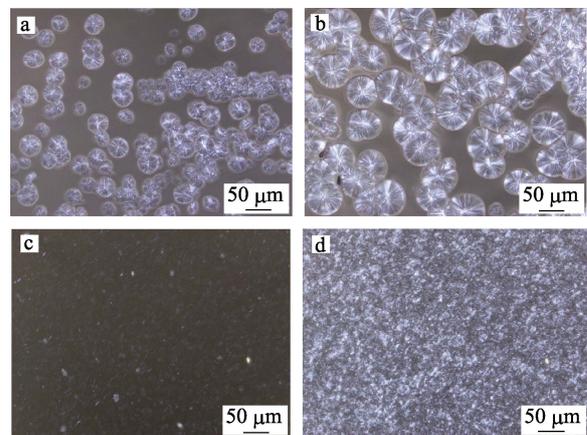


图 5 纯 iPP、TMC-300 及 iPP/TMC-300 复合材料的 XRD 谱  
Fig. 5 XRD patterns of pure iPP, TMC-300 and iPP/TMC-300 composite materials

一般情况下, iPP 常以  $\alpha$  和  $\beta$  晶型存在。如图 5 所示, 纯 iPP 在  $2\theta=14.2^\circ$ 、 $17.1^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $21.9^\circ$  和  $16.0^\circ$  处分别出现对应于  $\alpha$  晶型的 (110)、(040)、(130)、( $\bar{1}$ 31) 和  $\beta$  晶型的 (300) 晶面衍射峰<sup>[24]</sup>。图中  $\alpha$  晶型对应的峰特别强,  $\beta$  晶型对应的峰特别弱, 表明实验所用的 iPP 主要以  $\alpha$  晶型为主, 仅含有少量的  $\beta$  晶型。在 iPP 中添加不同含量的 TMC-300 后, 衍射峰的位置没有发生偏移, 且没有新衍射峰的出现,  $\alpha$  晶型对应的峰与  $\beta$  晶型对应的峰变化不大, 表明成核剂 TMC-300 对 iPP 的晶体结构没有太大的影响。

### 2.4 iPP/TMC-300 复合材料的 POM 分析

纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料在 130 °C 下等温结晶的偏光显微镜照片见图 6。



a—w(TMC-300)=0 (35 s); b—w(TMC-300)=0 (5 min);  
c—w(TMC-300)=0.6% (10 s); d—w(TMC-300)=0.6% (35 s)

图 6 纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料在 130 °C 下等温结晶的偏光显微镜照片

Fig. 6 POM photographs of isothermal crystallization of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials at 130 °C

如图 6 所示, 纯 iPP 是典型的球晶结构, 而且球晶的尺寸较大, 会有明显的黑十字消光现象, 这表明纯 iPP 的球晶有各向异性, 所以在正交偏光下会呈现黑十字消光现象, 但是添加了 TMC-300 后, 黑十字消光现象并没有消失, 只是由于 iPP 的球晶尺寸减小和球晶数量增加, 在同等倍数下的 POM 照片中看不出黑十字消光现象; 另外, 当 TMC-300 的质量分数为 0.6% 时, 在 130 °C 下等温 35 s 时晶体已布满整个视野, 而纯 iPP 在 130 °C 下等温 35 s 时只有少量的球晶出现, 经过 5 min 以后球晶才能布满整个视野。这同样表明 TMC-300 的添加能大幅度提高 iPP 的结晶速率和成核效率。

### 2.5 iPP/TMC-300 复合材料的 SEM 分析

纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料冲击断面的 SEM 照片见图 7。

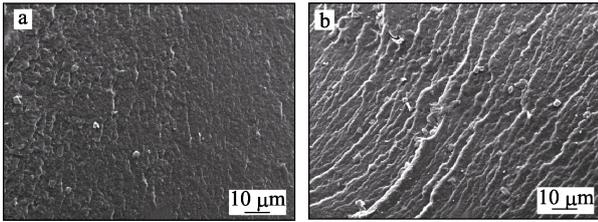
a— $w(\text{TMC-300})=0$ ; b— $w(\text{TMC-300})=0.2\%$ 

图 7 纯 iPP 及 iPP/TMC-300 复合材料冲击断面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of fracture surface of pure iPP and iPP/TMC-300 composite materials

如图 7 所示,相对于纯 iPP 而言,添加 TMC-300 后断面褶皱数增加,变得更粗糙,并且表面出现了大量的剪切带,表现出了塑性断裂的特征。众所周知,剪切带的出现和发展都会消耗大量的冲击能量,使材料的冲击韧性提高。因此,预期 iPP/TMC-300 复合材料具有优异的冲击韧性。

## 2.6 iPP/TMC-300 复合材料的力学性能分析

iPP 因其结晶速率慢,结晶度低,所以生成的球晶尺寸大且分布不均匀。添加 TMC-300 后,iPP 结晶峰温度上升,结晶速率加快,结晶度升高,并且减小了球晶的尺寸,这些微观结构有变化将对 iPP 的力学性能产生影响。iPP/TMC-300 复合材料的弯曲强度及弯曲模量随 TMC-300 含量变化的关系曲线见图 8。

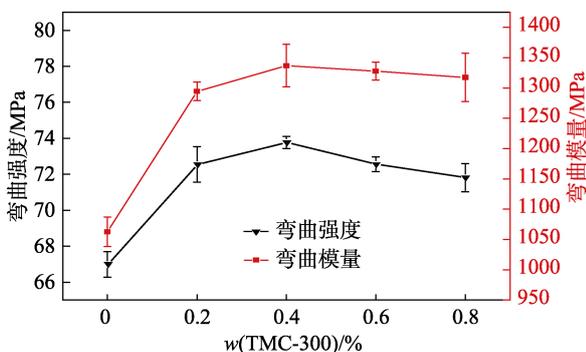


图 8 iPP/TMC-300 复合材料的弯曲强度及弯曲模量随 TMC-300 质量分数变化的关系曲线

Fig. 8 Variations of flexural strength and flexural modulus of iPP/TMC-300 composite materials with TMC-300 content

如图 8 所示,与纯 iPP 相比,添加 TMC-300 后,iPP/TMC-300 复合材料的弯曲强度和弯曲模量都明显增加,并且变化的趋势大致相同,都是先增后降,其中,纯 iPP 的弯曲强度和弯曲模量分别为 67.0 MPa 和 1078.1 MPa,当 TMC-300 的质量分数为 0.4% 时,其弯曲强度和弯曲模量分别为 73.8 MPa 和 1336.9 MPa,较纯 iPP 分别提高了 10.1% 和 24.0%,这是因为添加

TMC-300 后 iPP 的结晶度提高,从而使得其弯曲强度和弯曲模量增加,然而继续添加 TMC-300 后其弯曲强度和弯曲模量开始下降,但是依然高于纯 iPP,可能是因为过多的 TMC-300 阻碍了球晶的有序生长<sup>[25]</sup>,使其弯曲强度和弯曲模量有所下降。

iPP/TMC-300 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度及拉伸模量随 TMC-300 含量变化的关系曲线分别见图 9、10。

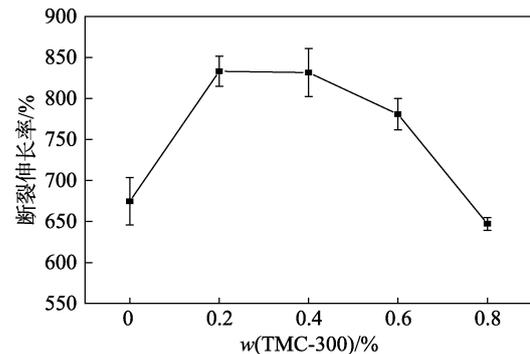


图 9 iPP/TMC-300 复合材料的断裂伸长率随 TMC-300 质量分数变化的关系曲线

Fig. 9 Variations of elongation at break of iPP/TMC-300 composite materials with TMC-300 content

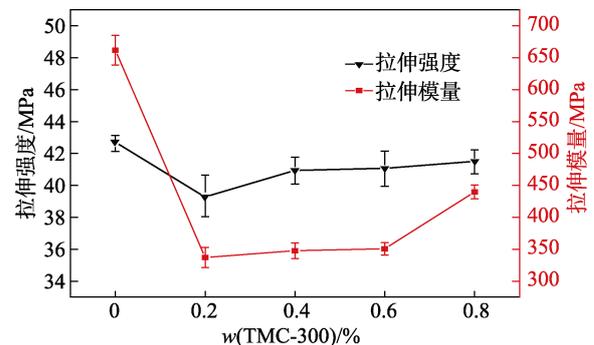


图 10 iPP/TMC-300 复合材料的拉伸强度及拉伸模量随 TMC-300 质量分数变化的关系曲线

Fig. 10 Variations of tensile strength and tensile modulus of iPP/TMC-300 composite materials with TMC-300 content

如图 9 所示,添加 TMC-300 后,iPP/TMC-300 复合材料的断裂伸长率先升高后降低。当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时断裂伸长率达到最高值 833.2%,比纯 iPP 的 674.8% 的断裂伸长率提高了近 23.5%,这可能是由于 TMC-300 的添加使 iPP 的微观结构更加均匀所致。但随 TMC-300 的质量分数继续增加,iPP/TMC-300 的断裂伸长率开始下降,可能是因为 TMC-300 添加量达到饱和产生了聚集作用。这说明添加一定量的 TMC-300 可以提高 iPP 的塑性。如图 10 所示,iPP/TMC-300 复合材料的拉伸强度和拉伸模量均低于纯 iPP,这可能是由于 TMC-300 对 iPP 起到一定的增塑作用和成核作用,

使得 iPP 晶粒尺寸变小, 导致了拉伸强度及拉伸模量的下降。

iPP/TMC-300 复合材料的缺口冲击强度随 TMC-300 质量分数变化的关系曲线见图 11。

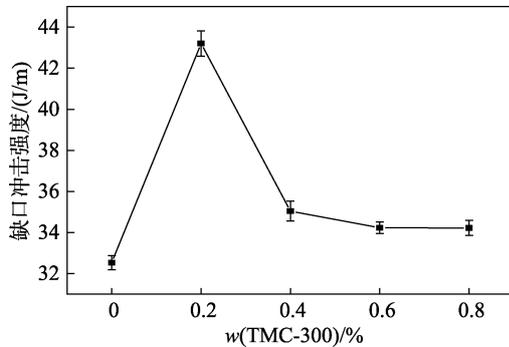


图 11 iPP/TMC-300 复合材料的缺口冲击强度随 TMC-300 质量分数变化的关系曲线

Fig. 11 Variations of notched impact strength of iPP/TMC-300 composite materials with TMC-300 content

如图 11 所示, 当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时, 其缺口冲击强度达到了最大值 43.2 J/m, 比纯 iPP 的缺口冲击强度 32.5 J/m 提高了 32.9%, 这说明 TMC-300 的添加可以提高 iPP 的冲击韧性。一般情

况下, 结晶度越高缺口冲击强度越低, 因为结晶度越高, 分子链的活动性空间越小, 制品在受力过程中吸收能量的能力下降, 导致冲击韧性下降<sup>[26]</sup>。但是 iPP/TMC-300 复合材料的冲击强度却在 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时达到最高, 可能因为添加 TMC-300 后 iPP 的结晶温度提高且结晶速率加快, 使 iPP 的球晶细化, 结晶粒度分散更均匀, 消除了制品在受力过程中由于晶粒分布不均匀导致的应力集中<sup>[27]</sup>。当 TMC-300 的质量分数高于 0.2% 后, 其缺口冲击强度快速下降, 这可能是由于过量的 TMC-300 发生了聚集所造成的。

## 2.7 TMC-300 与 HPN-68L 和 TMC-328 对 iPP 改性效果比较

HPN-68L 是 iPP 的一种专用成核剂, 可以大幅度提高 iPP 的结晶温度, 加快结晶速率<sup>[11]</sup>。TMC-328 是 PLA 的一种专用成核剂, 能有效加快 PLA 的成核速度和降低球晶尺寸<sup>[28]</sup>。将 TMC-300 和 TMC-328 与 HPN-68L 对 iPP 的非等温结晶及熔融参数和力学性能参数进行比较, 可以对 TMC-300 作为 iPP 的成核剂做出合理的评估。PP/TMC-300、iPP/TMC-328 及 iPP/HPN-68L 复合材料的非等温结晶及熔融参数见表 3。

表 3 iPP/TMC-300、iPP/TMC-328 及 iPP/HPN-68L 复合材料的非等温结晶及熔融参数

Table 3 Non-isothermal crystallization and melting parameters of iPP/TMC-300, iPP/TMC-328 and iPP/HPN-68L composite materials

	w(TMC-300)/%		w(TMC-328) /%		w(HPN-68L) /%	
	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6
$T_c/^\circ\text{C}$	126.2	126.9	125.2	126.7	130.6	131.8
$\Delta H_m/(J/g)$	96.3	90.9	88.0	96.8	98.1	95.6
$T_m/^\circ\text{C}$	165.9	165.7	165.6	168.2	166.1	165.8
$X_c/\%$	46.1	43.5	42.1	46.3	46.9	45.7
NE/%	52.0	56.3	46.2	55.4	77.7	84.6

如表 3 所示, 在相同的含量下, iPP/TMC-300 复合材料的结晶峰温度和成核效率与 iPP/HPN-68L 复合材料的相差不多, 却比 iPP/TMC-328 复合材料的要高, 例如, 当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时, iPP/TMC-300 复合材料的结晶度为 46.1%, 与相同质量分数的 HPN-68L (46.9%) 相近, 但均高于相同质量分数的 TMC-328 (42.1%); 当 TMC-328 的质量分数为 0.6% 时, iPP/TMC-328 复合材料的结晶度为 46.3%, 与质量分数为 0.2% 的 TMC-300 (46.1%) 相近; 另外, 当 TMC-300 的质量分数为 0.2% 时的 NE 为 52.0%, 比相同质量分数的 TMC-328 (46.2%) 高, 这说明 TMC-300 也可以作为 iPP 的一种专用成核剂, 并且成核效果与 HPN-68L 接近, 比 TMC-328 更优异。

iPP/TMC-300、iPP/TMC-328 及 iPP/HPN-68L 复合材料的力学性能参数见表 4。

如表 4 所示, 在相同的质量分数下 iPP/TMC-300 复合材料和 iPP/TMC-328 复合材料的弯曲强度和拉伸强度都比 iPP/HPN-68L 复合材料高, 例如: 当 TMC-300、TMC-328 和 HPN-68L 的质量分数都为 0.2% 时, iPP/TMC-300 复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 72.5 MPa 和 39.4 MPa, iPP/TMC-328 复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 73.1 MPa 和 39.0 MPa, 而 iPP/HPN-68L 复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 67.5 MPa 和 35.6 MPa, 这表明 TMC-300 和 TMC-328 这两种成核剂在增强 iPP 的刚性和塑性方面均优于成核剂 HPN-68L。当 TMC-300 的质量分数为 0.6% 时的断裂伸长率 (832.2%) 比相

表 4 iPP/TMC-300、iPP/TMC-328 及 iPP/HPN-68L 复合材料的力学性能参数

Table 4 Mechanical performance parameters of iPP/TMC-300, iPP/TMC-328 and iPP/HPN-68L composite materials

	w(TMC-300)/%		w(TMC-328) /%		w(HPN-68L) /%	
	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6
弯曲强度/MPa	72.5	72.8	73.1	74.3	67.5	72.8
拉伸强度/MPa	39.4	41.7	39.0	36.1	35.6	34.9
断裂伸长率/%	804.8	832.2	735.2	542.4	745.6	743.3
缺口冲击强度/(J/m)	43.2	34.2	34.2	36.5	37.3	43.3

同质量分数 HPN-68L 和 TMC-328 的断裂伸长率(分别为 743.3%和 542.4%)分别增加了 12.0%和 53.4%,这说明 iPP/TMC-300 复合材料的断裂伸长率优于其他两种复合材料。当 TMC-300 的质量分数为 0.2%时,其缺口冲击强度为 43.2 J/m,较相同质量分数的 HPN-68L(37.3 J/m)提高了 15.8%,可见 TMC-300 在改善 iPP 韧性方面更高效。

### 3 结论

成核剂 TMC-300 对 iPP 有显著的成核效果。当 TMC-300 的质量分数为 0.6%时,纯 iPP 的结晶峰温度提高了 9.7 °C,成核效率达到了 56.3%;等温结晶过程中,随着 TMC-300 含量的增加,iPP 的半结晶时间一直增加,在 TMC-300 的质量分数为 0.2%时达到最小,结晶速率达到最大值;而且 TMC-300 的加入没有改变 iPP 的晶体结构,使 iPP/TMC-300 复合材料中的晶核数目增多,球晶尺寸减小,晶体排列更加紧密;当 TMC-300 的质量分数为 0.2%时,iPP/TMC-300 复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度比纯 iPP 分别提高了 23.5%和 32.9%,说明在塑性和韧性方面对 iPP 的改性效果较好。另外,TMC-300 与 HPN-68L 和 TMC-328 对 iPP 改性效果进行了比较,发现 TMC-300 也可以作为 iPP 的一种专用成核剂,成核效果比 TMC-328 更好,而且在力学性能方面对 iPP 的改性效果较 TMC-328 和 HPN-68L 更优。这些结果证明将 PLA 专用成核剂(如 TMC-300、TMC-328)用于 iPP 结晶能力及性能的改善具有重要的潜力,未来进一步探讨 iPP 专用成核剂与 PLA 专用成核剂结构特点,总结相应的结构特征规律,筛选制备通用成核剂,为拓宽 PLA 成核剂的应用及降低成本具有重要意义。

### 参考文献:

[1] Li Junqing (李俊卿). Nucleating agents for PP[J]. Shanxi Chemical Industry (山西化工), 2009, 29(3): 56-59.

[2] Liu M X, Guo B C, Du M L, *et al.* Halloysite nanotubes as a novel b-nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2009, 50(13): 3022-3030.

[3] Xu Jiangling (许江菱), Zhong Xiaoping (钟晓萍), Zhu Yongmao (朱永茂), *et al.* Progress of the world's plastics industry in 2015-

2016[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2017, 45(3): 1-44,108.

[4] Cao Li (曹莉), Li Qing (李青), Su Zhiqiang (苏志强), *et al.* Research progress of nucleating agents for iPP[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2013, (4): 146-150.

[5] Piglowski J, Gancarz I, Wlazlak M, *et al.* Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene[J]. Polymer, 2000, 41(18): 6813-6824.

[6] Blomenhofer M, Ganzleben S, Hanft D, *et al.* "Designer" nucleating agents for polypropylene[J]. Macromolecules, 2005, 38(9): 3688-3695.

[7] Li Xiangyang (李向阳), Gao Xianghua (高向华), Mao Chenxi (毛晨曦), *et al.* Influence of nucleator TMC-300 on crystallization of PLA[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2014, 42(6): 1-6.

[8] Xue Bai (薛白), Guo Dan (郭丹), Bao Jianjun (包建军). Effect of sebacate benzohydrazone on heat-resistance property of poly(lactic acid)[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2014, 30(3): 59-63.

[9] Xu Ting (徐婷). Effect of zinc phenylphosphonate and multiamide on crystallization behavior of isotactic polypropylene[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2014.

[10] Wang D R, Luo F L, Shen Z Y, *et al.* A study on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) induced by chemical degradation nucleation[J]. RSC Advances, 2017, 7(59): 37139-37147.

[11] Sun Caidi (孙彩迪), Luo Fahai (罗发海), Luo Faliang (罗发亮), *et al.* Effects of extrusion temperature on properties of transparent modified polypropylene random copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications (现代塑料加工应用), 2015, 27(5): 1-4.

[12] Sun Caidi (孙彩迪). Study on effects of nucleating agents and processing condition on polypropylene modification[D]. Yinchuan: Ningxia University (宁夏大学), 2015.

[13] Shen Z Y, Luo F L, Xing Q, *et al.* Effect of an aryl amide derivative on the crystallization behaviour and impact toughness of polyethylene terephthalate [J]. Crystengcomm, 2016, 18(12): 2135-2143.

[14] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局), Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). GB/T 1040-2006 Plastics-Determination of tensile properties[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2007.

[15] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局), Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). GB/T 9341-2008 Plastics-Determination of flexural properties[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2009.

[16] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局), Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). GB/T 1843-2008 Plastics-Determination of izod impact strength[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2009.

[17] Sun Caidi (孙彩迪), Luo Faliang (罗发亮), Xue Ping (薛屏), *et al.* Effects of nucleating agent NX8000K on transparency and thermal properties of isotactic polypropylene[J]. Petrochemical Technology

- (石油化工), 2015, 44(5): 617-622.
- [18] Xu Tao (徐涛), Lei Hua (雷华). Effects of nucleating agent on crystalline morphology and impact behavior of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2003, 19(1): 160-163.
- [19] Martuscelli E, Silvestre C, Abate G. Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene [J]. Polymer, 1982, 23(2): 229-237.
- [20] Fillon B, Lotz B, Thierry A, *et al.* Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric "efficiency scale" and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene ( $\alpha$  phase)[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1993, 31(10): 1395-1405.
- [21] Avrami M. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei[J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2): 212-224.
- [22] Zhang Yuefei (张跃飞), Xin Zhong (辛忠). Isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with substituted aromatic heterocyclic phosphate salts[J]. Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报), 2006, 24(4): 493-497.
- [23] Dou J, Liu Z. Crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/pyrrolidinium ionic liquid[J]. Polymer International, 2013, 62(12): 1698-1710.
- [24] Busse K, Kressler J, Maier R D, *et al.* Tailoring of the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -modification in isotactic polypropylene and propene/ethene random copolymers[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8775-8780.
- [25] Li Li (李丽), Wu Jian (吴建), Liu Min (刘敏), *et al.* Effect of  $\alpha$ -nucleating agent on properties of homo-polypropylene[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2012, 40(11): 42-44.
- [26] Wang Haojiang (王浩江), Wei Yukun (魏玉坤), Pang Chun (庞纯), *et al.* Study on polypropylene modified by  $\alpha$  &  $\beta$  nucleating agent[J]. Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用), 2004, 33(3): 13-16.
- [27] Mai Kancheng (麦堪成), Li Zhengjun (李政军), Wang Kefeng (汪克风), *et al.* Crystallization behaviors and mechanical properties of polypropylene nucleated by various nucleating agents[J]. China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料), 1998, 15(2): 62-66.
- [28] Liu Xiaowen (刘小文), Xu Nai (徐聃), Lin Qiang (林强), *et al.* The effect of TMC-328 on crystalline structures property of biodegradable poly (lactic acid)[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2011, 42(S2): 295-298.
- (上接第 1086 页)
- [34] Sun P F, Lin H, Wang G, *et al.* Preparation of a new-style composite containing a key bioflocculant produced by pseudomonas aeruginosa ZJU1 and its flocculating effect on harmful algal blooms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 215-221.
- [35] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95(3): 249-256.
- [36] Chen Z, Zhang W, Wang D, *et al.* Enhancement of activated sludge dewatering performance by combined composite enzymatic lysis and chemical re-flocculation with inorganic coagulants: kinetics of enzymatic reaction and re-flocculation morphology[J]. Water Research, 2015, 83: 367-376.
- [37] Zhang Z, Zhang J, Zhao J, *et al.* Effect of short-time aerobic digestion on bioflocculation of extracellular polymeric substances from waste activated sludge[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1812-1818.
- [38] Lee J, Cho D H, Ramanan R, *et al.* Microalgae-associated bacteria play a key role in the flocculation of chlorella vulgaris[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 195-201.
- [39] Liu Z, Hu Z, Wang T, *et al.* Production of novel microbial flocculants by klebsiella sp. TG-1 using waste residue from the food industry and its use in defecating the trona suspension[J]. Bioresource Technology, 2013, 139: 265-271.
- [40] Lucas P M A, Sarpe D, Winterwerp J C. Effect of algae on flocculation of suspended bed sediments in a large shallow lake. consequences for ecology and sediment transport processes[J]. Ocean Dynamics, 2015, 65(6): 889-903.
- [41] Aljuboori A H R, Idris A, Al-joubory H H R, *et al.* Flocculation behavior and mechanism of bioflocculant produced by aspergillus flavus[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150: 466-471.
- [42] Feng J, Yang Z, Zeng G, *et al.* The adsorption behavior and mechanism investigation of Pb (II) removal by flocculation using microbial flocculant GA1[J]. Bioresource Technology, 2013, 148: 414-421.
- [43] Yang Z, Wu Z, Zeng G, *et al.* Assessing the effect of flow fields on flocculation of kaolin suspension using microbial flocculant GA1[J]. RSC Advances, 2014, 4(76): 40464-40473.
- [44] Hao J, Lian B, Zhou R, *et al.* Microbial flocculant combined ferric trichloride facilitates floating aggregation of microcystis aeruginosa for efficient removal[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(43): 20483-20493.
- [45] Han Xue (韩雪), Lou Dawei (娄大伟), Lian Lili (连丽丽), *et al.* Study on the preparation of a new kind of PSAZ-CTS and its flocculation capability for songhua river water[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32 (9): 1027-1031.
- [46] Wang Xuejiao (王雪娇), Yi Shouzhi (衣守志). Preparation of polysilicate aluminum magnesium chloride and its flocculation capability. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2013 ,(2): 171-174.
- [47] Guo Rui (郭睿), Liu Aiyu (刘爱玉), Yang Jiangyue (杨江月), *et al.* Synthesis of HACC by inverse emulsion and study on its flocculating properties [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33 (9): 1035-1042.
- [48] Sun Y, Zhu C, Sun W, *et al.* Plasma-initiated polymerization of chitosan-based CS-g-P (AM-DMDAAC) flocculant for the enhanced flocculation of low-algal-turbidity water[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164: 222-232.
- [49] Yang Z, Wu H, Yuan B, *et al.* Synthesis of amphoteric starch-based grafting flocculants for flocculation of both positively and negatively charged colloidal contaminants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 209-217.
- [50] Habiba U, Siddique T A, Joo T C, *et al.* Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1568-1576.
- [51] Wang T, Yang W L, Hong Y, *et al.* Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297: 304-314.
- [52] Amiri M C, Dadkhah A A. On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 278(1): 252-255.
- [53] Fang S, Chen B, Zhang H, *et al.* The effects of ultrasonic time, temperature, size and polyether type on performances of magnetic flocculants for oily wastewater produced from polymer flooding treatment[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(18): 2991-2999.
- [54] Liu P R, Zhang H L, Wang T, *et al.* Functional graphene-based magnetic nanocomposites as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae[J]. Algal Research, 2016, 19: 86-95.
- [55] Chen Y, Luo M, Cai W. Influence of operating parameters on the performance of magnetic seeding flocculation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(3): 2873-2881.