

苯甲酸钠作为热塑性材料成核剂研究及应用进展

史建公^{1,2}, 刘志坚³, 张敏宏⁴, 赵桂良⁴, 石勤智³, 杨万泰², 赵丽梅⁵

1. 中国石化催化剂分公司博士后工作站, 北京 102400
2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029
3. 中国石化催化剂分公司, 北京 100011
4. 中国石化催化剂北京燕山分公司, 北京 102400
5. 中国石化北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500

摘要 热塑性塑料成核剂是一种促进聚合物结晶并改善其晶粒结构的改性剂。在热塑性树脂中加入成核剂可以提高其结晶速度, 缩短成型周期, 改善制品的机械性能和热性能。热塑性树脂的结晶改性是实现其高性能化、高功能化的重要途径。本研究介绍了苯甲酸钠的合成方法及主要物性。苯甲酸钠作为分散型成核剂, 可以提高聚丙烯的结晶温度, 缩短结晶时间; 在高压下成型, 还可以改变聚丙烯的晶型; 而作为 PET 和 PEN 的成核剂, 则是通过与聚酯发生化学反应, 通过“化学成核”而起作用。苯甲酸钠成核剂与其他成核剂相比, 具有合成工艺简单、成本低、无毒、易储存等优点, 本研究还指出, 延长苯甲酸钠成核剂产品寿命的方向是提高产品纯度、降低粒度, 与其他成核剂复配使用。

关键词 苯甲酸钠; 成核剂; 聚丙烯; 聚酯

中图分类号 TQ325.14, TQ314.24

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)16-0110-06

Research and Application of Sodium Benzoate as Nucleating Agent of Thermoplastic Materials

SHI Jiangong^{1,2}, LIU Zhijian³, ZHANG Minhong⁴,
ZHAO Guiliang⁴, SHI Qinzhi³, YANG Wantai²,
ZHAO Limei⁵

1. Post-doctoral Research Station of Sinopec Catalyst Company, Beijing 102400, China
2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
3. Sinopec Catalyst Company, Beijing 100011, China
4. Beijing Yanshan Catalyst Company, Sinopec Catalyst Company, Beijing 102400, China
5. Resin Application Research Institute, Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., Beijing 102500, China

Abstract The terms "nucleators", "nucleator compound (s)", "nucleating agent", "nucleating agents" generally mean any additive to polymer, individually or in a combination, that produces nucleation sites for polymer crystals in the transition from its molten state to a solid, cooled structure. Any compound that exhibits such a beneficial effect and property is included within this definition. Such nucleator compounds more specially include dibenzylidene sorbitol types, substituted aromatic phosphate, dehydroabietate-based nucleators and the like. Aromatic carboxylic acids and their metal salts, such as sodium benzoate, are an important type of nucleators. This paper reviews the research and application of sodium benzoate as nucleating agent of thermoplastic materials. Sodium benzoate is made by the neutralization reaction of benzoic acid with sodium bicarbonate solution, and as a dispersion type nucleating agent, it can increase the crystallization temperature of polypropylene (PP) and shorten the crystallization time of PP, and also can change the crystalline form of PP under high-pressure crystallization. When sodium benzoate is used in PET and PEN as a nucleating agent, it plays its role by reacting with polyester (e.g. PET or PEN). It is shown that the improving routes of sodium benzoate nucleating agent

收稿日期: 2009-04-29

基金项目: 中国石化股份有限公司项目 (208058)

作者简介: 史建公 (中国科协所属全国学会个人会员登记号: E434700268M), 高级工程师, 研究方向为催化剂及高分子助剂, 电子信箱: shijiangong@126.com

(山梨醇缩醛类)透明成核剂对 PP(S1004)力学性能的影响,发现 TM-3 与苯甲酸钠对 PP 力学性能的影响有很大不同:① 含有 TM-3 的 PP 材料拉伸屈服强度基本维持不变,而含有苯甲酸钠样品则在其含量较低时出现小幅下降。拉伸屈服强度的高低主要由球晶承受变形能力的大小决定^[15],拉伸过程中,小尺寸晶体会随着无定形区的变形而产生一定程度滑移,降低了拉伸屈服强度;随着成核剂含量提高,结晶度会有极大提高,无定形区减少,应力将直接施加到晶体上,此时拉伸屈服强度升高。② TM-3 作用下的 PP 冲击强度随着 TM-3 含量增高不断增大,当 TM-3 含量为 2%时,约为纯 PP 的两倍;而苯甲酸钠/PP 体系则在成核剂含量为 1%时出现了最大值。通常 PP 的缺口冲击强度被认为与其内部晶体界面的剥离有关,界面平整光滑则冲击强度不高,反之,则冲击强度高。③ PP/TM-3 体系的弯曲强度变化为先小幅下降,然后在成核剂含量为 2%时出现最大值;含有苯甲酸钠样品则在成核剂含量为 1%时出现极大值。④ TM-3 提高了 PP 的断裂伸长率和成型收缩率(最高达 2.5%),而苯甲酸钠则同时降低了断裂伸长率和成型收缩率,其原因应该是 TM-3 能够迅速而有效地促使 PP 结晶,而造成制品在冷却过程中产生收缩现象。李世博等^[11]的研究结果是:在 PP 中加入苯甲酸钠以后,PP 的屈服拉伸强度和弯曲模量均有大幅度提高,但在苯甲酸钠含量超过 0.2%时提升幅度减缓;在苯甲酸钠的含量为 0.5%时,屈服拉伸强度和弯曲模量提高幅度分别为 15%和 38%。

文献[11]同时发现卤素吸收剂硬脂酸钙(CaSt₂)和合成水滑石均使苯甲酸钠在聚丙烯(PP T30S,粉料)中的成核作用降低,但 CaSt₂使成核 PP 性能下降更为明显,添加质量分数为 0.055 的 CaSt₂使 PP 的屈服拉伸强度、弯曲模量和结晶温度分别下降 5.3%、11%和 5.3℃。而在同样添加量时,合成水滑石对苯甲酸钠成核 PP 性能影响不明显。因此,用苯甲酸钠作成核剂时,卤素吸收剂应选用合成水滑石,这样可以提高成核 PP 的综合性能。

3.1.2 苯甲酸钠与苯甲酸铝的比较

刘保成等^[16]比较了苯甲酸钠与日本大油墨公司生产的 MTK-122(苯甲酸铝)对耐候 PP(EPF30R)结晶性能和力学性能的影响,发现随着 DICPK 用量的增加,改性 PP 的简支梁冲击强度和悬臂梁冲击强度都呈上升趋势;当成核剂用量为 0.3~0.4 phr(每百克份数)时,达到最大;之后呈下降趋势。随着成核剂用量的增大,呈上升趋势的还有拉伸强度、弯曲模量、弯曲强度,而硬度变化不大。DICPK 对 PP 的强度和韧性都有不同程度的改善作用,所不同的是表现韧性的冲击强度存在一个峰值,而拉伸强度、弯曲强度一直呈上升趋势,弯曲模量和弯曲强度在 DICPK 用量超过 0.4 phr 后基本保持不变。苯甲酸钠作成核剂对 PP 力学性能的影响与 DICPK 的不同之处是:① 其冲击强度随苯甲酸钠用量的增加呈先下降后上升的趋势,中间存在一极小值,极小值产生在苯甲酸钠用量约为 0.3 phr 处;② 弯曲模量和弯曲强度则会随苯甲酸钠

用量的增加出现先升后降的现象,而硬度和拉伸强度则随苯甲酸钠用量的增加略有下降。观察成核 PP 的微观形态发现,加成核剂 MTK-122 时,PP 的断裂面较加苯甲酸钠时更为粗糙,PP 晶体的细化也明显好于苯甲酸钠。综合比较,认为 MTK-122 有明显的增韧作用,而苯甲酸钠增韧作用不明显。

3.1.3 苯甲酸钠与滑石粉的比较

Zhang 等^[17]用滑石粉和苯甲酸钠对 PP-R(乙烯-丙烯无规共聚物)进行改性时发现,滑石和苯甲酸钠在 PP-R 基体中起成核剂的作用,使 PP-R 的晶粒发生了明显的细化,结晶速率和力学性能都有较大幅度的改善。他们采用结晶速率系数(CRC)和结晶速率参数(CRP)两种指标来表征成核剂对 PP-R 结晶速率的影响(数值越大表示结晶速率越快),具体数据见表 2。

表 2 苯甲酸钠与滑石粉对 PP-R 的成核性能对比
Table 2 Comparison of nucleation capability of sodium benzoate and talc for PP-R

项目	PP-R	PP-R/苯甲酸钠	PP-R/滑石粉
结晶速度系数(CRC)	2.027	2.960	2.095
结晶速度参数(CRP)	0.0439	0.0949	0.0881

3.2 在 PP 薄膜中的应用

美国专利^[18]公开了包括苯甲酸钠在内的成核剂在双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)中的应用,发现成核剂的加入可以提高 BOPP 的纵向机械强度(表 3);美国专利^[19-20]进一步公开了苯甲酸钠成核剂在单向聚丙烯膜中的应用,见表 4,苯甲酸钠成核剂的加入可以明显降低单向聚丙烯膜的收缩,提高膜的拉伸性。专利^[21]公开了包括苯甲酸钠在内的不同成核剂在聚丙烯纤维中的应用,加入成核剂的聚丙烯纤维的热和潮湿收缩问题得到明显改善。

3.3 在聚酯中的应用

刘佑习等^[22]研究表明,在苯甲酸钠与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的熔融共混体系中,PET 的冷结晶峰温、结晶度与苯甲酸钠的颗粒多少及粒径大小无甚关系,而与苯甲酸钠的分子数目有关,增加苯甲酸钠含量,PET 分子量有所下降。原子吸收光谱分析结果显示至少 65%的钠离子转化成了 PET 的钠盐,与共混挤出时间有关,萃取前后 PET 的 DSC 分析表明主要影响 PET 结晶性能的是苯甲酸钠与 PET 反应生成的 PET 钠盐,而非苯甲酸钠本身。吴彤等^[23]研究发现,加入苯甲酸钠后 PET 共混物结晶诱导期大幅度缩短而总体结晶速度大幅度增快,表明苯甲酸钠确实是 PET 优良结晶成核剂。其原因是苯甲酸钠的加入,一方面与 PET 分子发生反应,使 PET 分子带有阴离子端基,这种分子链末端的离子性基团可作为 PET 均相成核剂,在较高温度下易迅速形成成为一定大小的热力学稳定的晶核,使随后晶核生长迅速进行,大幅度地缩短了结晶诱导期;另一方面,由于 PET 分子链发生断裂,引起局部分子量降低,从而因局部结晶加快而促进整个体系结晶,这两方面共同作用使 PET 结晶速度极大提高。通过计

算得到 Avrami 指数 n 值在 1~2 之间, 与纯 PET 的 n 值相比具有典型异相成核特征。不同种类有机成核剂对 PET 的影响见表 5^[24]。由表 5 可见, 成核剂的加入使 PET 的结晶温度(T_c)值升高, 使其结晶速度加快; 同时 PET 分子量下降, 这对于 PET 作为工程塑料不利。NMR 谱图也证明了上述反应中存在端基苯酯。用热水将挤出后的 PET 样品中苯甲酸钠抽提后, 将剩余样品用原子吸收分析, 发现至少存在原来钠离子浓度的 50%, 这充分证实了钠离子与 PET 大分子进行了反应, 生成了 PET-Na。有人做了一组抽提实验, 测定 T_c 值的结果如下: 含有 2.57% 的苯甲酸钠的 T_c 值为 237.6℃, 用热水将反应物中苯甲酸钠抽提后 T_c 值为 225.7℃。然后再用热苯将 PET 分解的低聚物抽提后的 T_c 值为 222.6℃, 而纯 PET 的 T_c 值为 202~206℃。说明苯甲酸钠确实是通过 PET-Na 起成核作用。史学涛等^[25]研究了添加量均为 1% 的苯甲酸钠、氧化锌、硫酸钡、滑石粉、碳酸钠和硬酯酸镁等 6 种物质对 PET 的成核改性效果, 发现苯甲酸钠和硬酯酸镁对改善 PET 的结晶行为效果更明显。

表 5 不同种类成核剂对 PET 的影响
Table 5 Effects of different nucleating agents on PET crystallizability

成核剂	成核剂 含量/%	高分子重均 分子量 M	$T_c/^\circ\text{C}$
无	0	79 000	202~205
苯甲酸钠	0.7	57 000	226.2
	2.57	28 000	237.6
甲酸钠	3.25	51 000	231.0
乙酸钠	15.65	32 000	224.0
苯甲酸	0.72	74 500	201.3~205.3
苯甲酸钾	3.53	22 000	229

刘森林等^[26]用 Gutzow 法研究了滑石粉、苯甲酸钠、硬脂酸镁和 PEG(聚乙二醇)对 PET 的成核活性, 发现苯甲酸钠成核活性最高, 滑石粉最低。罗双菊等^[27]利用差示扫描量热仪(DSC)研究了滑石粉、苯甲酸钠和离子聚合物 Surlyn 对聚对苯二甲酸乙二醇酯非等温结晶行为的影响, 并用 Ozawa 模型计算了非等温结晶动力学参数。结果表明 3 种成核剂均是 PET 的良成核剂, 其中苯甲酸钠的成核效果最为显著。与纯 PET 相比, 3 种成核剂的加入均使 PET 结晶峰温度 T_c 向高温偏移, 过冷度明显降低, 结晶速率常数 K 明显增大。纯 PET 和 PET/成核剂共混体系的 Ozawa 指数 n 值介于 1~4 之间, 均不为整数, 且 PFT/成核剂共混体系的 Ozawa 指数 n 值小于纯 PET 的。徐勇等^[28]研究发现, 成核剂的加入可以在一定程度上提高 PTT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)从熔体中结晶的温度和等温结晶速率, 各种成核剂对 PTT 结晶所起的促进作用顺序是: 滑石粉>纳米二氧化钛>二氧化硅>二氧化钛>苯甲酸钠。随着成核剂用量的增加, PTT 的等温结晶速率先增后减。表明

同一成核剂对不同聚酯的成核效果不尽相同。

高峡等^[29-30]通过 DSC、偏光显微镜(POM)和小角激光散射(SALS)研究了苯甲酸钠对聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)结晶行为的影响, 发现苯甲酸钠也是 PEN 的成核剂。在高温下, 苯甲酸钠与 PEN 发生化学反应, 生成可以起到成核作用的物质, 降低了 PEN 的成核表面自由能位垒, 提高了 PEN 在高温区的结晶速率。同时, SB 还可以提高 PEN 在低温区的结晶速率。此外, 苯甲酸钠的加入还使 PEN 分别在高温区和低温区结晶得到的多角晶和球晶尺寸减小, 这表明无论在高温区还是在低温区, 苯甲酸钠都可以提高 PEN 的成核速率。而含有苯甲酸钠的 PEN 结晶样品的 SALS 图像变得弥散、模糊, 说明苯甲酸钠使 PEN 在低温下结晶得到的球晶变得不完善。他们^[29]还采用与 PEN 分子结构单元相似的 2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN)和熔点较低的邻氯苯甲酸钠(SOCB)为模型化合物, 用 DSC、FTIR、带热台偏光显微镜(HPOM)和 HPLC 等方法, 研究了 DMN 和 SOCB 在热处理过程中的化学反应。DSC 和 HPOM 研究证明, PEN 与 SOCB 在高温下发生化学反应, 因而提出羧酸盐类成核剂在 PEN 中的成核是“化学成核”。即在高温下羧酸盐类成核剂和 PEN 发生化学反应, 生成 PEN 的羧端基离子盐, 该离子盐是真正的成核剂, 起到成核作用。

4 结语

国外从 20 世纪 60 年代开始实现成核剂的商业化应用, 中国从 20 世纪 90 年代大规模使用, 开始全部采用进口成核剂。近年来, 经过研究开发, 国产成核剂的品种不断增多, 性能不断提高, 但在新产品开发上与国外仍有一定差距。苯甲酸钠作为一种重要的精细化工产品, 具有生产工艺简单, 成本低等优点, 其价格相当于同类高端成核剂的数十分之一, 在满足终端产品性能的基础上, 应该尽可能采用物美价廉的产品。同时, 对苯甲酸钠成核剂应该采取二次开发, 以提高其使用寿命。二次开发的主要途径是: ① 提高苯甲酸钠的纯度, 一般应大于 99%。② 降低苯甲酸钠的粒度。作为分散型成核剂, 其粒度越小, 越有利于其在聚合物中分散和提高成核效果。③ 与其他高档成核剂复配。在高档成核剂中复配一定比例的低价成核剂, 不仅可以降低成本, 而且可以发挥成核剂的复配效应。④ 上述 3 种方法联合使用。

参考文献 (References)

[1] Zhao X E. 饱和[2.2.2]二羧酸盐热塑性塑料成核剂及其热塑性塑料组合物: 中国, CN 100365046[P]. 2008.
Zhao X E. Thermoplastic nucleating agents of Saturated bicyclo[2.2.2] heptane dicarboxylate salts and thermoplastic compositions containing such nucleators: China, CN 100365046[P]. 2008.

[2] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. 山梨醇缩醛类聚丙烯成核剂研究进展[J]. 中外能源, 2008, 13(1): 90-98.
Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jiangong, et al. Sino-Global Energy, 2008, 13(1): 90-98.

[3] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. 取代芳基磷酸盐类聚丙烯成核剂合成及应用进展[J]. 中外能源, 2008, 13(4): 100-107.



- Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jiangong, *et al.* *Sino-Global Energy*, 2008, 13(4): 100-107.
- [4] 张毅, 史建公, 石勤智, 等. 脱氢枞酸型热塑性树脂成核剂研究进展[J]. 合成树脂与塑料, 2008, 25(6): 66-71.
Zhang Yi, Shi Jiangong, Shi Qinzhi, *et al.* *China Synthetic Resin and Plastics*, 2008, 25(6): 66-71.
- [5] 王德禧, 郑德, 陈宇. 新型、高效稀土 β 晶型成核剂的应用研究进展[J]. 塑料, 2004, 33(4): 1-7.
Wang Dexi, Zhen De, Chen Yu. *Plastics*, 2004, 33(4): 1-7.
- [6] 刘晓霞, 张普玉. β 晶型成核剂对聚丙烯力学及结晶性能的影响[J]. 应用化学, 2006, 23(11): 146-149.
Liu Xiaoxia, Zhang Puyu. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, 23(11): 146-149.
- [7] Broda J. Nucleating activity of the quinacridone and phthalocyanine pigments in polypropylene crystallization [J]. *J Applied Polym Sci*, 2003, 90 (14): 3957-3964.
- [8] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. PP 复合成核剂研究进展[J]. 合成树脂与塑料, 2008, 25(2): 79-83.
Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jiangong, *et al.* *China Synthetic Resin and Plastics*, 2008, 25(2): 79-83.
- [9] 庄俊. 我国苯甲酸钠生产应用及市场趋势 [J]. 上海化工, 2000(13): 30-32.
Zhuang Jiajun. *Shanghai Chemical Industry*, 2000(13): 30-32.
- [10] Wales M, Creek W. Polymer crystallization method: US, 3207739[P]. 1965.
- [11] 李世博, 姚芳莲. 卤素吸收剂对苯甲酸钠成核 PP 的影响 [J]. 合成树脂与塑料, 2007, 24(1): 32-34.
Li Shibo, Yao Fanglian. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2007, 24 (1): 32-34.
- [12] 朱诚身, 潘鉴元, 赵鸣, 等. 加成核剂聚丙烯的非等温结晶形态[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(4): 97-101.
Zhu Chengshen, Pan Jianyuan, Zhao Ming, *et al.* *Polymeric Materials Science & Engineering*, 1994, 10(4): 97-101.
- [13] 黄锐, 傅强, 彭少贤. 关于高压结晶聚丙烯新晶型的讨论 [J]. 科学通报, 1995, 40(14): 1336-1338.
Huang Rui, Fu Qiang, Peng Shaoxian. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(14): 1336-1338.
- [14] 郝文涛, 杨文, 田博, 等. 成核剂 TM-3 与苯甲酸钠对聚丙烯力学性能的影响比较[J]. 塑料助剂, 2006(6): 25-28.
Hao Wentao, Yang Wen, Tian Bo, *et al.* *Plastic Additives*, 2006(6): 25-28.
- [15] 马德柱, 何平笙, 周漪琴, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 295.
Ma Dezhu, He Pingsheng, Zhou Yiqin, *et al.* *Structure and properties of high polymer*[M]. Beijing: Science Press, 2003: 295.
- [16] 刘保成, 李荣勋, 刘光桦. 成核剂对耐候性聚丙烯性能的影响 [J]. 塑料工业, 2004, 32(4): 38-41
Liu Baocheng, Li Rongxiong, Liu Guangye. *China Plastics Industry*, 2004, 32(4): 38-41.
- [17] Zhang Ruiyun, Zheng Haifeng, Lou Xiaolie, *et al.* Crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with and without nucleating agent [J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 51-56
- [18] Thomas Wilhelm, Lothar Bothe, Guenther Crass, *et al.* Biaxially-oriented polypropylene film with high mechanical strength: US, 5118566 [P]. 1992.
- [19] Sun Likuo. Sodium benzoate as a nucleating agent for monoaxially oriented polypropylene film: US, 5912292[P]. 1999.
- [20] Sun Likuo. Process for using sodium benzoate as a nucleating agent for monoaxially oriented polypropylene film: US, 6358450B1[P]. 2002.
- [21] Morin B G, Mehl N A, Parks W S. Low-shrink polypropylene fibers: US, 6541554B2[P]. 2003.
- [22] 刘佑习, 武利民, 谢伟军. 苯甲酸钠对 PET 结晶成核的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(6): 93-97.
Liu Youxi, Wu Limin, Xie Weijun. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 1993, 9(6): 93-97.
- [23] 吴彤, 李燕立, 张大省. PET 与苯甲酸钠共混物等温结晶行为的研究 [J]. 聚酯工业, 1999, 12(2): 18-21.
Wu Tong, Li Yanli, Zhang Dasheng. *Polyester Industry*, 1999, 12(2): 18-21.
- [24] 刘伯林, 杨明. 聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶成核剂[J]. 精细石油化工, 1999(6): 37-40.
Liu Bolin, Yang Ming. *Speciality Petrochemicals*, 1999(6): 37-40.
- [25] 史学涛, 张广成, 项士新, 等. 成核剂对 PET 结晶行为的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(3): 397-400.
Shi Xuetao, Zhang Guangcheng, Xiang Shixin, *et al.* *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(3): 397-400
- [26] 刘森林, 马敬红, 梁伯润. PET 结晶成核剂及促进剂活性的表征[J]. 合成技术及应用, 1999, 14(2): 6-9.
Liu Senlin, Ma Jinghong, Liang Borun. *Synthetic Technology & Application*, 1999, 14(2): 6-9.
- [27] 罗双菊, 江学良, 孙康. 成核剂对 PET 非等温结晶动力学的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(7): 21-26.
Luo Shuangju, Jiang Xueliang, Sun Kang. *China Plastics*, 2005, 19(7): 21-26.
- [28] 徐勇, 贾红兵, 祝根平, 等. 成核剂对 PTT 结晶行为的影响[J]. 科技导报, 2007, 25(24): 40-43.
Xu Yong, Jia Hongbing, Zhu Genping, *et al.* *Science & Technology Review*, 2007, 25(24): 40-43.
- [29] 高峡, 金曼娜, 卜海山. 成核剂对聚 2,6-萘二甲酸乙二酯结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2002(6): 717-722.
Gao Xia, Jin Manna, Bo Haishan. *Acta Polymerica Sinica*, 2002 (6): 717-722.
- [30] 高峡, 刘瑞刚, 金曼娜, 等. 羧酸盐类成核剂在聚 2,6-萘二甲酸乙二酯中的化学成核[J]. 高分子学报, 2002(6): 723-728.
Gao Xia, Liu Ruigang, Jin Manna, *et al.* *Acta Polymerica Sinica*, 2002 (6): 723-728.

(责任编辑 杨书卷)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

《科技导报》以发表国内外科学技术各学科专业原创性学术论文为主,同时刊登阶段性最新科研成果报告,以及国内外重大科技新闻,快速、全方位、高密度、大容量提供科技信息。“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。本栏目欢迎广大一线科技工作者投稿。投稿网址:www.kjdb.org;投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。