

α 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶性能的影响

董莉¹, 李丽², 段宏义², 张定军¹, 杨世元^{2*}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃省兰州市 730050;

2. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心, 甘肃省兰州市 730060)

摘要: 研究了3种 α 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶性能的影响。结果表明: 成核剂EPX715对刚性的提高最明显, 对韧性的影响最小; EPX715对改善聚丙烯的成核效果最明显, 晶粒最均匀致密; EPX715改性聚丙烯的结晶温度最高, (040)晶面的衍射峰强度最大, 结晶度最大, 成型时冷却速率最快, 加工周期最短, 提高了生产效率。而成核剂HPN20E与第4代苯叉山梨醇衍生类成核剂NX8000对聚丙烯的力学性能、结晶形态以及结晶行为的综合改性效果略差于成核剂EPX715。

关键词: 抗冲聚丙烯 α 成核剂 力学性能 结晶形态 结晶行为

中图分类号: TQ 325.1⁴ **文献标志码:** B **文章编号:** 1002-1396(2019)02-0053-04

Effect of α nucleating agent on mechanical and crystallization properties of PP

Dong Li¹, Li Li², Duan Hongyi², Zhang Dingjun¹, Yang Shiyuan²

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The effects of three α nucleating agents exerting to the mechanical and crystallization properties of polypropylene (PP) were investigated. The results show that among these α nucleating agents, EPX715 improves the greatest rigidity and the least toughness of PP. The nucleation effect of PP it modified is the most obvious, in which crystalline grains are the most uniform and dense. The crystallization temperature and crystallinity of PP modified by EPX715 are highest with the greatest diffraction intensity of the (040) crystalline plane, leading to the fastest cooling rate during molding and the shortest processing time, which improve the production efficiency. HPN20E and fourth-generation of benzylidene sorbitol-derived nucleating agent NX8000 have a weaker influence on the mechanical properties, crystalline morphology and crystallization behavior of PP than EPX715 does.

Keywords: impact polypropylene; alpha nucleating agent; mechanical property; crystalline morphology; crystallization behavior

聚丙烯(PP)具有低温抗冲击性差、表面光泽度低、易散发挥发性有机化合物(VOCs)、抗蠕变性差、收缩率大、负荷变形温度低等缺点。目前,随着人们对轻量化、环保化、美观化生活用品、家用电器、文具用品需求的提高,具有优良综合力学性能与加工性能的PP产品越来越受到消费者的青睐。而加入 α 成核剂可以提高PP的模量,细化晶粒尺寸,提高结晶温度,缩短结晶周期,但却会降低PP的冲击韧性。因此,选择合适的 α 成核剂对改

善PP的力学性能和结晶性能很关键^[1-8]。

成核剂是一种在结晶过程中起晶核作用的助剂,对PP的力学性能、光泽度、透明性都有一定的改善作用^[9-14]。本工作参照实际生产中的优化用量(质量分数0.12%)为基本用量,在原料中加入

收稿日期: 2018-11-08; **修回日期:** 2019-01-24。

作者简介: 董莉,女,1992年生,在读研究生,现主要从事有关聚丙烯的研究工作。E-mail: dongli196840@163.com。

* 通信联系人。E-mail: yangshiyuan@petrochina.com.cn。

抗氧化剂与除酸剂,对比了3种不同的 α 成核剂改性PP的力学性能与结晶性能之间的差异,以优选出综合性能优异的 α 成核剂,实现PP综合性能的提高。

1 实验部分

1.1 主要原料与助剂

PP EPZ30R, 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心; 抗氧化剂Irganox 1010, 抗氧化剂IRGAFOS 168: 德国巴斯夫股份公司; 硬脂酸钙, 纯度99%, 河北千友新材料科技有限公司; α 成核剂: EPX715, HPN20E, 第4代芞叉山梨醇衍生类成核剂NX8000, 美国Milliken公司。

1.2 主要仪器与设备

ZSE-34型双螺杆挤出机造粒机组, 德国Leistritz公司; UN-100型注塑机, 柳州塑料机械总厂; Instron 5566型电子万能材料试验机, 英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司; XJU-5.5型悬臂梁冲击仪, 承德金健检测仪器公司; D8 Advance型X射线衍射仪, 德国Bruker公司; DSC214Polyma型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; DM2500P型热台偏光显微镜, 德国莱卡相机股份公司。

1.3 试样制备

首先在PP中加入一定比例硬脂酸钙、抗氧化剂1010、抗氧化剂168及不同的成核剂,用高速混合机混合均匀,然后采用双螺杆挤出机于一定温度条件下挤出造粒。放置数小时待粒料晾干,注塑成样条测试拉伸性能、弯曲性能、抗冲击性能等。注射条件: 模具温度40 °C, 保压时间40 s, 注射压力20 MPa, 注射速度20 mm/s, 成型周期60 s, 熔体温度190 °C。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.2—2006测试, 拉伸速度为50 mm/min。弯曲性能按GB/T 9341—2000测试; 抗冲击性能按GB/T 1843—2008测试。广角X射线衍射(WAXD)分析: Cu靶, K_{α} 射线, 测试电压为40 kV, 电流为40 mA, 衍射角 $7^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 。差示扫描量热法(DSC)分析: 称取5~10 mg粒料, 在 N_2 保护下, 首先以50 °C/min升至200 °C, 保持5 min以消除热历史, 然后以20 °C/min降至30 °C, 记录结晶曲线, 保持5 min; 再以50 °C/min升至200 °C, 保持5 min, 记录PP的二次熔融曲线; 此后以20 °C/min降至30 °C, 记录PP的二次结晶曲线。偏光显微镜

(POM)观察: 将试样置于2层盖玻片之间, 在显微镜热台上以20 °C/min升至200 °C, 保温5 min, 将试样尽量压成薄层, 然后以20 °C/min降至150 °C, 等温结晶一定时间, 记录PP的动态结晶过程和晶体形态变化。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

从表1可以看出: EPX715改性PP的拉伸屈服应力较纯PP提高了17.03%, 而HPN20E改性PP提高了13.17%, NX8000改性PP提高了11.53%, EPX715改善模量效果较好; EPX715改性PP的弯曲模量较纯PP提高了29.14%, 增幅最大, 而HPN20E与NX8000改性PP的弯曲模量分别较未改性PP提高了19.51%, 8.61%, 模量的提高效果均低于EPX715改性PP。EPX715改性PP的拉伸屈服应力提高幅度更大是因为EPX715改性PP的晶粒分布均匀性更好, 晶粒排布更致密, 消除了拉伸过程中由于晶粒分布不均而导致的应力集中, 同时结晶度也增大, 提高了PP抵抗变形的能力, 表现为拉伸屈服应力提高幅度较大。在改善PP模量的同时, EPX715改性PP的冲击强度略有降低, 降低幅度小于HPN20E改性PP与NX8000改性PP。在相同用量(质量分数0.12%)时, EPX715产生更多的晶核, 结晶度更大, 因此, 改性PP中片晶从球晶中心沿径向朝外呈放射性生长, 球晶呈现更明显的边界。此时, 较多的薄弱边界承受外力更容易被破坏, 使PP的脆性较大, 冲击强度降低。EPX715改性PP的模量与韧性平衡效果优于HPN20E与NX8000的改性效果。

表1 改性前后PP的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of PP before and after modification

试样	拉伸屈服 应力/MPa	弯曲模 量/MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
纯PP	18.38	894.11	12.88
EPX715改性PP	21.51	1 154.67	11.45
HPN20E改性PP	20.80	1 068.51	11.30
NX8000改性PP	20.50	971.09	10.40

2.2 结晶形态

纯PP较 α 成核剂改性PP的结晶速率小, 因为纯PP仅发生均相成核, 而 α 成核剂改性PP则属于异相成核。以 α 成核剂为晶核, PP分子链在晶核表面沿径向不断扩大直至碰到另一个球晶, 显而易见, α 成核剂改性PP的结晶形态改变幅度更

大。从图1可以看出: 纯PP的结晶形态以球晶为主, 球晶由片状沿径向折叠结晶而成, 生长到一定程度, 球晶与球晶之间紧密堆砌, 出现明显的晶界; 而EPX715改性PP的球晶排列比较规整、均匀、致密, 结晶度增加, 表明 α 成核剂能起到细化球晶的作用; EPX715改性PP的晶体密度明显大

于HPN20E改性PP与NX8000改性PP, 说明EPX715的成核效果明显优于HPN20E与NX8000的成核效果; EPX715改性PP的晶核密度最大, 结晶度最大, 晶粒尺寸最小, 亮度最暗, 说明EPX715改性PP的成核效果最显著, 使改性PP的拉伸屈服应力、弯曲模量增大。

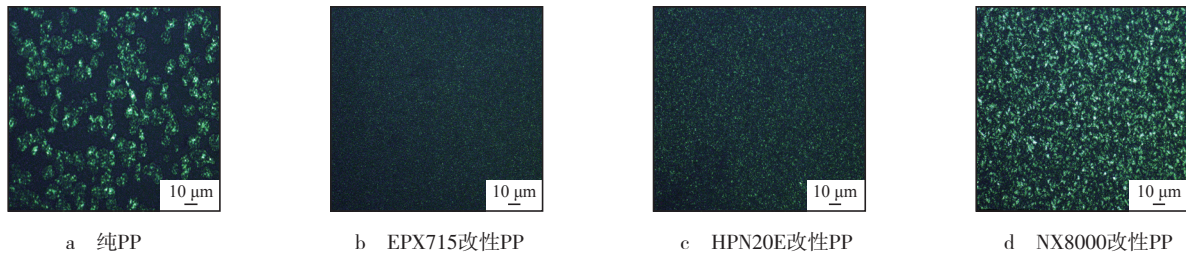


图1 改性前后PP的POM照片

Fig.1 POM photos of PP before and after modification

2.3 非等温结晶行为

从图2可以看出: 改性PP的结晶温度都有所提高, 在高温条件下, 成核剂的成核作用更显著, 高分子链段的运动能力更强, 使结晶更完整, 可以提高改性PP的结晶度。结晶温度的提高也意味着结晶速率加快, 可减少注射模具的冷却时间, 使塑料制品成型周期变短, 从而极大提高生产效率。

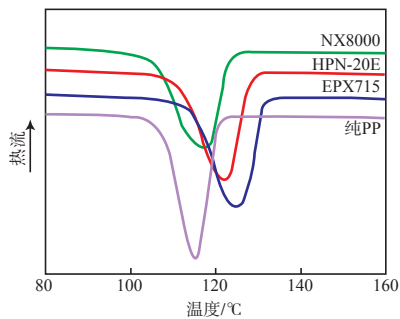


图2 改性前后PP的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of PP before and after modification

从表2可以看出: 改性PP的熔融峰温度、起始结晶温度与结晶温度都有一定幅度的提升。其中, EPX715改性PP的起始结晶温度最高, 较纯PP提高了9.1 °C, 结晶温度较纯PP增加最多, 提高了9.8 °C, 结晶温度的大幅提升表明EPX715的异相成核作用效果最显著, 结晶度最大, 较纯PP提高了12.34%。

从表2还可以看出: 改性PP的起始结晶温度与结晶温度之差 (Δt) 由小到大依次为EPX715改性PP, HPN20E改性PP, NX8000改性PP, 说明3种成核剂改性PP的成核速率不同, EPX715改性PP的成核速率最快, NX8000改性PP的成核速率最慢。

表2 改性前后PP非等温结晶的结晶参数

Tab.2 Crystallization parameters of non-isothermal crystallization of PP before and after modification

项目	纯PP	EPX715 改性PP	HPN20E 改性PP	NX8000 改性PP
熔融焓/(J·g ⁻¹)	89.10	100.10	89.37	89.28
结晶度, %	42.63	47.89	42.76	42.67
熔融峰温度/°C	166.1	168.8	167.5	166.6
结晶温度/°C	115.2	125.0	122.0	117.2
起始结晶温度/°C	120.2	129.3	126.4	121.8
Δt /°C	5.0	4.3	4.4	4.6
半结晶时间/s	57.0	54.0	56.8	56.9

半结晶时间可以比较直观地比较各种成核剂改性PP结晶速率的快慢, EPX715改性PP的半结晶时间为54.0 s, 结晶速率快于纯PP以及其他两种改性PP。使用成核剂可以加快PP的结晶速率, 从而缩短冷却成型时间, 缩短加工周期, 提高生产效率。成核剂改性PP的熔融热焓与熔融温度都略有提高, 其中, EPX715改性PP的熔融焓增幅最大, 使PP的耐热性能提高最显著。

2.4 WAXD分析

从图3可以看出: 曲线上均有5个尖锐的 α 成核剂的主衍射峰, 衍射角分别为13.9°, 16.7°, 18.4°, 21.0°, 21.7°, 对应(110), (040), (130), (111), (131)晶面的衍射峰。EPX715改性PP与HPN20E改性PP在衍射角为16.7°的衍射峰所对应的(040)晶面的特征衍射峰强度相当, 均高于纯PP与NX8000改性PP的(040)晶面强度, EPX715改性PP的结晶度最大。这说明EPX715与HPN20E对PP的成核效果优于NX8000。

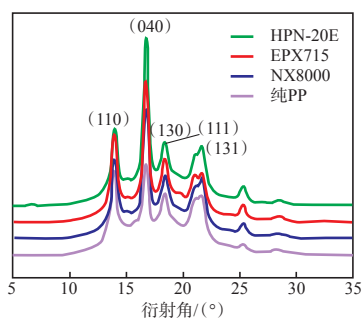


图3 改性前后PP的WAXD曲线

Fig.3 WAXD curves of PP before and after modification

3 结论

a) EPX715改性PP的拉伸屈服应力与弯曲模量最高,较纯PP分别提高了17.03%, 29.14%,同时冲击强度略有降低,可以获得模量与韧性平衡效果较好的改性PP。

b) EPX715对PP的成核作用最明显,晶核最多,晶粒均匀致密,结晶度最大。

c) EPX715改性PP的熔融峰温度、结晶温度、起始结晶温度均有所提高,结晶度增加最明显,较纯PP提高了12.34%,半结晶时间为54.0 s,低于其他两种成核剂改性PP,结晶速率较快。

d) EPX715改性PP与HPN20E改性PP的(040)晶面的衍射峰强度有所增加,说明结晶度增加。

4 参考文献

[1] 李丽,张鹏,吴建,等. α -成核剂对高冲击强度聚丙烯结晶

性能和力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2011, 39(6): 31-33.

[2] 李丽,吴建,刘敏,等. α -成核剂对均聚聚丙烯性能的影响[J]. 塑料科技, 2012, 40(11): 42-44.

[3] 韩晓昱,王雄,张宇婷,等. 成核剂对聚丙烯结晶形态及力学性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2013, 31(2): 115-118.

[4] 韩晓昱. 成核剂对聚丙烯结晶形态及其力学性能的影响[C]//2013中国化工学会年会论文集.南京:中国化工学会, 2013: 2.

[5] 李学知,周川,戴文利. 一种新型成核剂对聚丙烯结晶行为的影响[J]. 中国塑料, 2013, 27(5): 82-86.

[6] 胥振芹. α -成核剂对高抗冲聚丙烯及其复合材料结晶行为的影响[J]. 塑料科技, 2016, 44(2): 21-24.

[7] 徐涛,王晓静,邱亚东,等. 成核剂对聚丙烯材料结晶形态的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9): 92-95.

[8] 胡庆云,笄文忠,梅利. α 成核剂和 β 成核剂对高流动性聚丙烯结晶行为的影响[J]. 塑料科技, 2010, 38(9): 73-76.

[9] 李海艳,吕志平,吴冉,等. 新型 α -成核剂的制备及其对聚丙烯性能的影响[J]. 中国塑料, 2014, 28(5): 91-96.

[10] 左瑞清,丁筠,乔辉,等. 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶行为的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2013, 30(3): 9-11; 20.

[11] 王正有,王苓,周红波. α 成核剂对聚丙烯结晶、透光率与力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2011, 39(2): 90-93.

[12] 张跃飞,罗贤祖,常瑶,等. 二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐成核剂对聚丙烯结晶行为和力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2013, 41(3): 76-78.

[13] 石尧麒,辛忠,赵世成. 基于山梨醇类 α 成核剂的 α/β 复合成核剂对等规聚丙烯力学性能的影响[J]. 石油化工, 2013, 42(10): 1097-1103.

[14] 张丽英,武志军,张浩. 成核剂对聚丙烯结晶形态及力学性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(4): 46-49.

中国专利

同步阻燃增强高密度聚乙烯的制备

本发明公开一种同步阻燃增强高密度聚乙烯(HDPE)的制备方法:将纤维原料经磷酸酸解、超声破碎一段时间,然后加入胺类物质进行中和,制成含聚磷酸盐的微纳米纤维素胶体,将制得的含聚磷酸盐的微纳米纤维素胶体与HDPE混和得到共混物;然后将上述共混物进行真空干燥,熔融共混,经挤塑造粒,制成阻燃增强HDPE。借助微纳米纤维素的增强效应和体系的阻燃效应,同步赋予HDPE阻燃增强特性。与纯HDPE相比,复合材料的刚度增加了24%,极限氧指数增加了28%。该方法还解决了酸处理微纳米纤维素后续的脱酸处理,易于工业化。

公开号 CN 108752711

公开日 2018年11月6日

申请人 南京林业大学

增强超高相对分子质量聚乙烯耐热导热管材的制备

本发明公开一种增强超高相对分子质量聚乙烯耐热导热管材及其制备方法。原料组成:黏均分子量 $(250\sim 650)\times 10^4$ 的超高相对分子质量聚乙烯60.00~95.00 phr,镀铜片状硅酸盐5.00~40.00 phr,偶联剂0.05~2.00 phr,抗氧剂0.06~0.50 phr,润滑剂0.10~5.00 phr。首先将各种原料进行高速混合,然后将混合物料加入到连续密炼挤出机进行挤出成型,挤出的复合材料经过定径,然后冷却至常温进入切割,得到镀铜片状硅酸盐增强超高相对分子质量聚乙烯耐热导热管材,其耐热性能以及导热性能较好,同时采用镀铜片状无机填料,降低了生产成本。

公开号 CN 108948481

公开日 2018年12月7日

申请人 福建师范大学