

文章编号: 1674-2869(2016)06-0532-06

β 晶型成核剂对聚丙烯结晶行为和力学性能的影响

杨 郑, 袁庆丰, 刘仿军, 王月琨, 陈 诚, 郭俊芳, 张 桥, 刘 辉, 鄢国平*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:以2,6-苯二甲酸环己酰胺(TMB-5)为 β 晶型成核剂,采用熔融共混的方法制备 β 晶改性聚丙烯.利用示差扫描量热仪、偏光显微镜、拉伸实验机以及冲击试验机对改性聚丙烯的微观结构、热性能、结晶性能、力学性能进行研究.实验结果表明,在聚丙烯中添加 β 晶型成核剂进行改性后,由于成核剂在体系中起到了异相成核的作用,聚丙烯中部分晶型由 α 晶型向 β 晶型转变,改性聚丙烯的结晶温度向高温方向移动,且聚丙烯球晶尺寸明显减小,球晶之间无明显的边界.随着 β 晶型成核剂含量的增加,改性聚丙烯的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量呈现先降后升的趋势,而其断裂伸长率和冲击强度呈先升后降的趋势,并且当 β 晶型成核剂含量为0.4份时,改性聚丙烯的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量为最小值,断裂伸长率和冲击强度达到最大值.

关键词: β 晶型成核剂;聚丙烯;热性能;结晶行为;力学性能

中图分类号:TQ325.14 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.06.004

Influence of β Nucleating Agent on Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene

YANG Zheng, YUAN Qingfeng, LIU Fangjun, WANG Yuekun, CHEN Cheng, GUO Junfang, ZHANG Qiao, LIU Hui, YAN Guoping*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The modified polypropylene was prepared by melt blending of polypropylene (PP), using *N,N'*-Dicyclohexylterephthalamide as a β nucleating agent, and its microstructure, mechanical property, thermal property and crystallization behavior were explored by Differential scanning calorimetry, Polarizing microscopy, tensile tester and pendulum impact testing machine, respectively. The results show that the addition of β nucleating agent results in the crystalline of PP transforming from α crystal to β crystal and the crystallization temperature increases whilst β nucleating agent works as a mechanism of heterogeneous nucleation. Meanwhile, the spherulite sizes of PP decrease obviously and no boundary exists in the spherulites. The tensile strength, flexural strength and flexural modulus of modified PP firstly decrease and then increase, but the elongation at break and impact strength of modified PP go up and then decline when the feed content of β nucleating agent increases. Moreover, the tensile strength, flexural strength and flexural modulus of modified PP arrive at the lowest values, while its elongation at break and impact strength reach the maximum values when the content of β crystal is 0.4 phr.

Keywords: β nucleating agent; polypropylene; thermal properties; crystallization behavior; mechanical properties

收稿日期: 2016-03-15

基金项目:国家自然科学基金(51373128, 51173140);武汉市高新技术产业科技创新团队培养计划项目(2015070504020217);武汉市科技计划项目(2013010501010131);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2015007, CX2014058);武汉工程大学第十期大学生校长基金项目(2015004);湖北省高校2016年省级大学生创新创业训练计划项目(201610490931)

作者简介:杨 郑, 硕士研究生. E-mail: yz19910311@outlook.com

***通讯作者:**鄢国平, 博士, 教授. E-mail: guopyan2006@163.com

1 引言

聚丙烯(polypropylene, PP)是一种较为常见的热塑性树脂,其来源丰富、价格低廉且具有优良的力学性能,被广泛地应用在多个领域中. PP是一种结晶性高聚物,其晶体形态有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方体5种形态,而一般以 α 和 β 两种晶型为主^[1-2]. α 晶型属于单斜晶系,是最稳定的球晶. β 晶型属于六方晶系,一般商业化的PP主要为 α 晶型. 由于 α 晶型的晶粒大,晶粒间有显著的界面层,材料在外力的作用下发生形变而产生的裂纹易在界面间扩展,所以 α 晶型PP存在韧性较低、热变形温度较高等缺点,从而限制了PP在某些领域中的应用^[3-5].

与 α 晶型PP相比, β 晶型PP容易拉伸,具有较低的热变形温度、较高的韧性. 添加 β 晶型成核剂,使 α 晶型转变为 β 晶型,是目前高含量 β 晶型PP制备的最有效途径之一^[6-9]. 孙尧等^[2]发现在聚丙烯中添加 β 晶型成核剂后,材料的力学性能有显著的改善. 付一政等^[4]通过在PP及其混合物中添加 β 晶型成核剂,发现添加成核剂后材料的韧性、冲击强度和断裂伸长率有明显的提高. 黄佃平等^[10]研究发现 β 晶型成核剂的添加量在一定范围内增加时,PP中的 β 晶结晶度随之增大;当 β 晶型成核剂的添加量超过一定值后, β 晶结晶度略有下降,而 α 晶结晶度上升.

为了进一步揭示 β 晶型成核剂改性聚丙烯的微观结构与宏观性能之间的关系,本文以TMB-5为 β 晶型成核剂,采用熔融共混制备改性聚丙烯,并对改性聚丙烯的结晶性能、力学性能、微观结构进行研究,期望为工业化生产高冲击性能、高结晶性能的聚丙烯提供较好的思路.

2 实验部分

2.1 实验原料

聚丙烯(PP040,上海石化), β 晶型成核剂(TMB-5,山西省化工研究院精细化学品研究部),抗氧化剂(1010,市售),分散剂(聚乙烯蜡,上海诺泰化工有限公司).

2.2 实验设备与仪器

真空干燥箱(DHG-9146A,上海精宏实验设备有限公司),高速混合机(SHR-10A,张家港市亿利有限公司),转矩流变仪(RM-200A,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司),破碎机(上海纪威机械工业有限公司),立式注射机(TY-200,杭州大禹机械有限公司),高铁拉力试验机(TCS-2000,高铁科技

股份有限公司),缺口制样机(承德市精密试验机有限公司),摆锤冲击试验机(承德市试验机有限公司),平板硫化机(XLB-D,常州市第一橡塑设备厂),偏光显微镜(POM, BX51-P,上海比目仪器有限公司),示差扫描量热仪(DSC, 200-F3,德国耐驰仪器制造有限公司).

2.3 试样的制备

将充分干燥的PP与 β 晶型成核剂、抗氧化剂、分散剂以一定比例混合,在高速混合机中混合均匀后,使用RM-200A转矩流变仪在200℃的条件下密炼3 min~5 min后,取出自然冷却至室温,将得到的块状混合物用破碎机破碎后加入到立式注射机,得到标准样条.

2.4 性能测试

拉伸性能:在TCS-2000高铁拉力试验机上参照GB/T 1040—2006进行测试,测试5个样条,结果取平均值,测试温度在室温下进行,拉伸速率为50 mm/min. 弯曲性能:按照GB/T 9341—1988测试;冲击性能:缺口冲击强度按GB/T 1043—2008测定.

偏光显微镜(POM)分析:将破碎得到的试样放在2层玻璃片之间,于200℃条件下在热压机上熔融压片,然后采用冷水急速冷却和自然冷却至室温2种方法进行冷却. 冷却之后,将样品放在偏光显微镜下使用不同倍数观察样品的结晶形态并保存照片.

差示扫描量热仪(DSC)分析:直接裁取样条上极薄的、面积刚好覆盖测试所用坩埚底部、质量10 mg左右的样品,进行DSC测量. 在氮气保护下以10 K/min的速度升至230℃,恒温保持5 min以消除热历史,然后以10 K/min的降温速度降至30℃,再以10 K/min的速度升至230℃,记录PP的结晶熔融曲线.

3 结果与讨论

3.1 β 晶型成核剂用量对聚丙烯熔融行为的影响

实验采用熔融曲线估算聚丙烯体系中 β 晶的相对含量. 图1是经过消除热历史影响后测定不同含量的 β 晶型成核剂改性聚丙烯的二次熔融曲线.

如图1所示,纯PP在169℃附近出现一个代表 α 晶型的熔融吸热峰,而添加 β 晶型成核剂进行改性的聚丙烯,不仅在169℃附近出现代表 α 晶型的熔融吸热峰,而且在154℃附近出现了明显的 β 晶型熔融吸热峰,双熔融吸热峰的高度较纯PP单熔融吸热峰的高度明显减小,这表明在 β 晶型成核

剂改性聚丙烯体系中,部分 α 晶型PP已转变成 β 晶型PP.

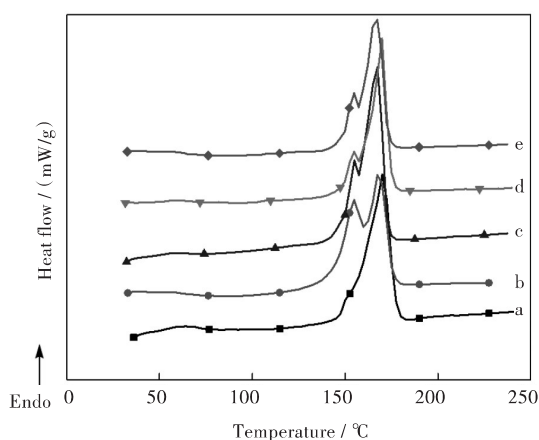


图1 不同含量的 β 晶型成核剂改性聚丙烯的二次熔融曲线

(a)纯PP;(b)0.1份;(c)0.3份;(d)0.5份;(e)0.7份

Fig. 1 Second melting curves of PP modified by different β nucleating agent contents

(a)Pure PP;(b)0.1 phr;(c)0.3 phr;(d)0.5 phr;(e)0.7 phr

从图1中两峰的峰面积可见,改性的聚丙烯体系中仍以 α 晶型为主,且 α 晶型的含量高于 β 晶型的含量.当在聚丙烯体系中加入0.1份 β 晶型成核剂时,熔融曲线在169.8℃附近出现熔融峰,同时在154.8℃附近出现熔融峰,169.8℃附近出现的熔融峰为体系中 α 晶的熔融峰,而154.8℃附近出现较宽的峰为体系中 β 晶型的熔融峰.随着 β 晶型成核剂含量的增加, β 晶型熔融峰的峰高不断增加,面积不断增大.当 β 成核剂的含量增加到0.3份左右时, β 晶型的含量最高,继续增加 β 晶型成核剂的含量, β 晶型熔融峰的峰高不断降低,面积不断减小,说明 β 晶型的含量反而减少了.由此可见,体系中 β 晶型成核剂含量在一定范围时,随着 β 晶型成核剂用量的增加,在结晶过程中, β 晶型成核剂的异相成核作用,提供了更多 β 晶成核中心,从而导致更多的 β 晶型形成.同时,抑制了 α 晶的形成,致使 α 晶含量降低.当聚丙烯体系中 β 晶型成核剂用量超过一定范围时,随着 β 晶型成核剂含量的继续增加,反而抑制了 β 晶的形成.这一结果与附生成核机理相符^[11].

3.2 β 成核剂用量对聚丙烯结晶行为的影响

采用DSC研究不同含量 β 晶型成核剂改性聚丙烯的结晶行为,其降温曲线如图2所示,降温速率为10 K/min.

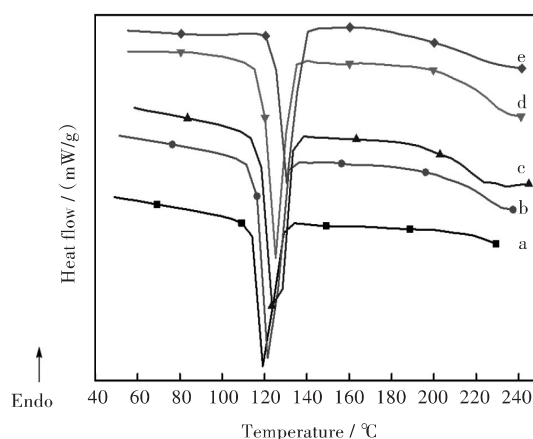


图2 不同含量 β 晶型成核剂改性聚丙烯的结晶曲线

(a)纯PP;(b)0.1份;(c)0.3份;(d)0.5份;(e)0.7份

Fig. 2 Crystallization curves of PP modified by different β nucleating agent contents

(a)Pure PP;(b)0.1 phr;(c)0.3 phr;(d)0.5 phr;(e)0.7 phr

通过DSC测得纯PP的结晶峰温度为120.14℃,当添加不同含量 β 晶型成核剂后,改性PP的结晶峰均向高温方向移动.当 β 晶型成核剂的含量为0.5份时,测得改性PP的结晶温度为128℃,且随着 β 晶型成核剂含量的不断增加,结晶峰向高温移动幅度增大,表明 β 晶型成核剂提高了PP的结晶温度,增强了其成核能力^[12].此外, β 晶型成核剂在聚丙烯基体中起到异相成核的作用,从而提高了体系的结晶温度.

3.3 β 晶型成核剂用量对聚丙烯结晶形态的影响

用偏光显微镜观察纯PP和加入不同含量 β 晶型成核剂的PP的球晶形态,如图3所示.

如图3(a)所示,纯PP的结晶形态主要呈现为从中心沿径向方向同时生长的辐射状球晶,且球晶的尺寸较大,球晶之间边界明显,这表明纯PP为均相成核,结晶形态主要表现为 α 晶型.

从图3(b)~图3(d)中可以发现,在一定范围内,随着 β 晶型成核剂的用量增加,聚丙烯球晶尺寸明显减小,球晶之间无明显的边界,改性聚丙烯的结晶形态为部分球状型及部分柱状型(其中, α 晶型呈球状型, β 晶型呈柱状型),但体系中仍以 α 晶型为主,这表明此时改性聚丙烯为异相成核,体系中 β 晶型与 α 晶型同时存在,且 α 晶型的量多于 β 晶型.从图3(e)中可以看出,当 β 晶型成核剂添加量增大到0.7份时,柱状晶核分布减少,这表明加入 β 晶型成核剂减缓了体系 β 晶结晶的速率^[11].这与DSC分析结果一致.

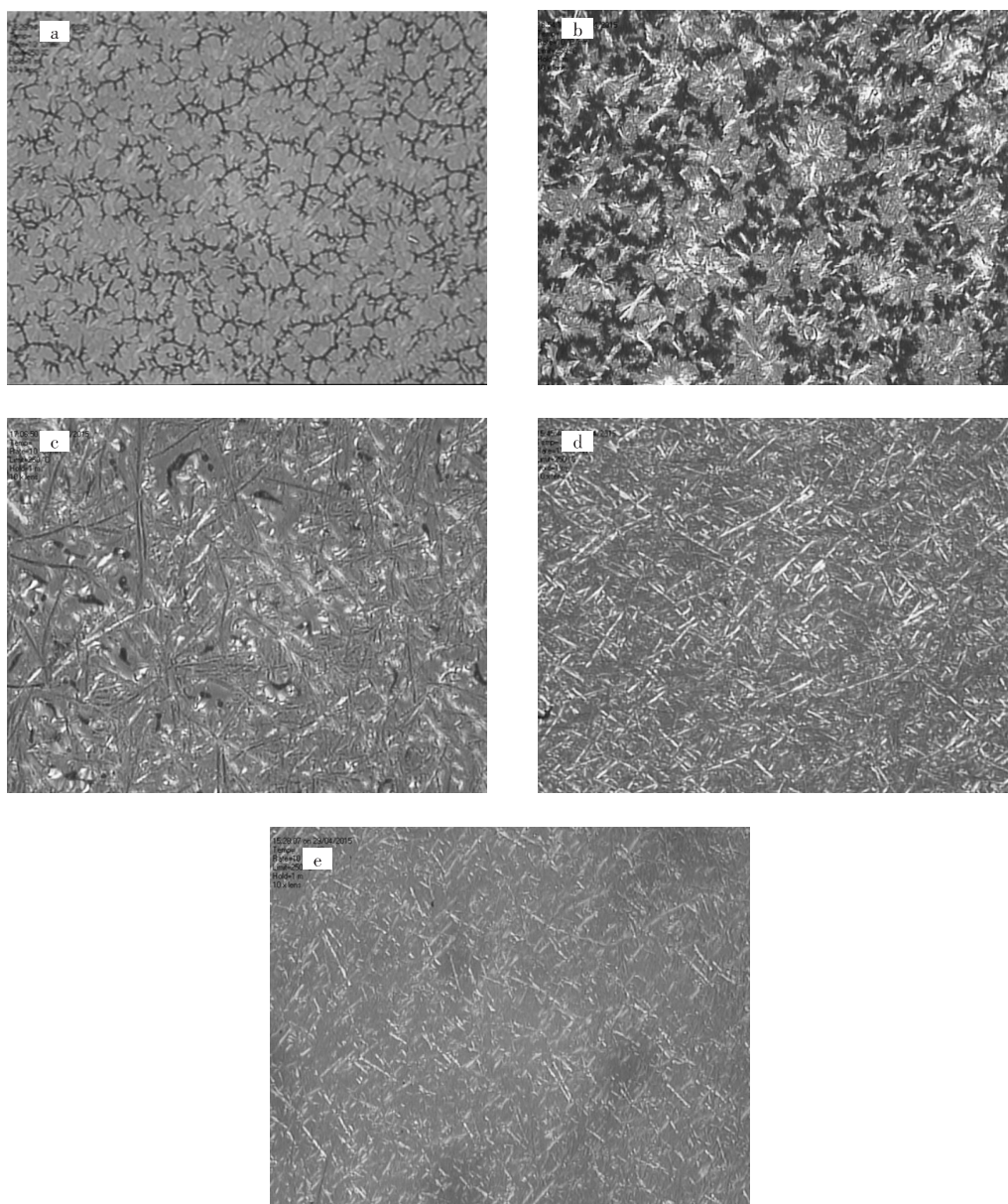


图3 不同含量 β 晶型成核剂改性聚丙烯样品的POM照片

(a)纯PP;(b)0.1份;(c)0.3份;(d)0.5份;(e)0.7份

Fig. 3 Polarizing microscope photos of PP modified by different β nucleating agent contents

(a)Pure PP;(b)0.1 phr;(c)0.3 phr;(d)0.5 phr;(e)0.7 phr

3.4 β 晶型成核剂对聚丙烯力学性能的影响

3.4.1 β 晶型成核剂对聚丙烯拉伸性能的影响

图4为聚丙烯的拉伸强度和断裂伸长率与 β 晶型成核剂含量之间的变化曲线。

由图4可以看出,随着 β 晶型成核剂含量的增加,拉伸强度先下降后上升,断裂伸长率则先增加后下降,且都在 β 晶型成核剂含量为0.4份时出现转折。这可能是因为在一定范围内加入 β 晶型成核剂后,PP中 β 晶含量较纯PP有了大幅度的提高,拉伸时 β 晶束状聚集体引发微小裂纹产生应力集中,从而使拉伸强度下降,断裂伸长率增加。当 β 晶型

成核剂含量为0.4份时,继续增加 β 晶型成核剂用量, β 晶含量开始下降,从而使得拉伸强度增加,断裂伸长率下降。

3.4.2 β 晶型成核剂对聚丙烯冲击性能的影响

图5为聚丙烯的冲击强度与 β 晶型成核剂含量之间的变化曲线。

如图5所示,随着 β 晶型成核剂含量的增加,改性聚丙烯的冲击强度先上升后下降,当 β 晶型成核剂含量在0.4份时,悬臂梁缺口冲击强度达到最高值为11.3 kJ/m²,比纯PP(4.6 kJ/m²)提高了145%。随着成核剂用量继续增大,冲击强度开始

出现下降,这表明了成核剂用量超过一定值后,对 β 晶成核促进作用降低.聚丙烯体系中加入少量 β 晶型成核剂后,可以诱导聚丙烯中部分 α 晶型向 β 晶型转变,而 β 晶型内部排列比 α 晶型松散,当受到外界作用力时, β 球晶的晶层之间更容易相对滑动;另一方面,球晶的尺寸微细化克服了粗大球晶间应力集中易破裂的缺陷,当受到外力冲击时,容易使应力分散,从而提高了冲击强度^[13].然而,当成核剂用量超过一定值后,结晶速率加快,附生中心不能及时形成,即聚丙烯分子的手性调整不能达到 β 晶型形成的手性要求而致使晶体的结晶形态产生缺陷,导致 β 晶型相对含量降低,而 α 晶型含量相应增加^[14-15],进而导致冲击强度降低.

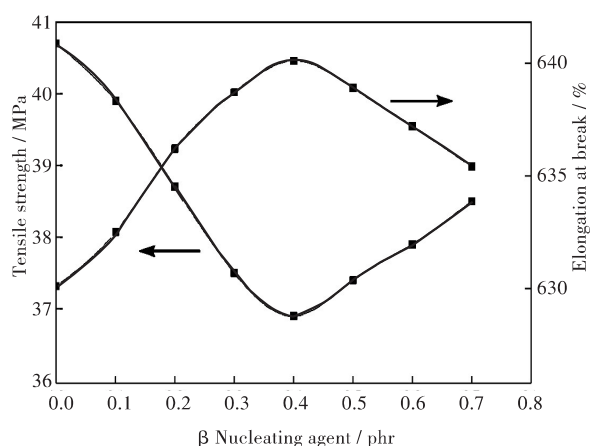


图4 β 晶型成核剂含量对聚丙烯拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 4 Influence of β nucleating agent contents on tensile strength and elongation at break of PP

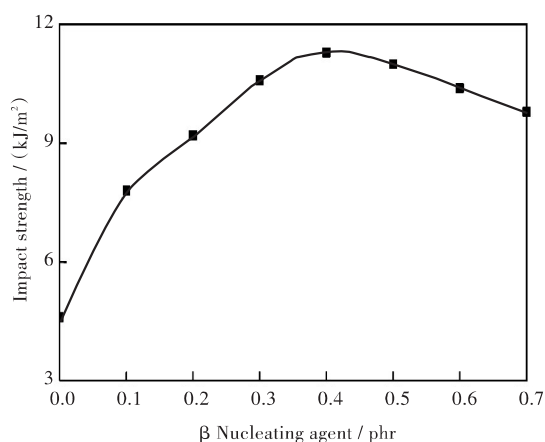


图5 β 晶型成核剂含量对聚丙烯简支梁缺口冲击强度的影响

Fig. 5 Influence of β nucleating agent contents on charpy notched impact strength of PP

3.4.3 β 晶型成核剂对聚丙烯弯曲性能的影响
图6为聚丙烯的弯曲强度和弯曲模量与 β 晶型成核剂含量之间的变化曲线.

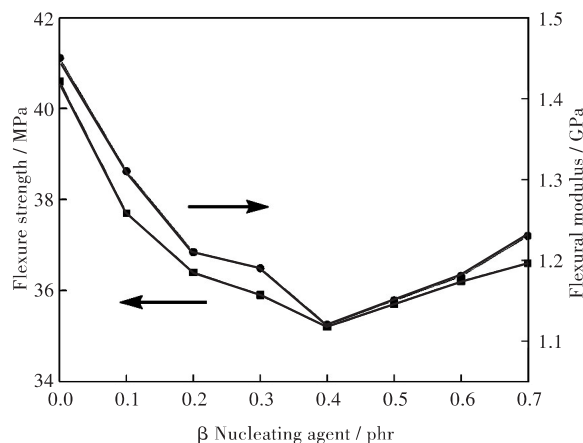


图6 β 晶型成核剂含量对聚丙烯弯曲强度和弯曲模量的影响

Fig. 6 Influence of β nucleating agent contents on flexural strength and flexural modulus of PP

如图6所示,随着 β 晶型成核剂含量的增加,改性聚丙烯的弯曲强度和弯曲模量先下降后上升,在 β 晶型成核剂含量为0.4份时均达到最小值,弯曲强度由纯PP的40.6 MPa下降到35.2 MPa,弯曲模量由纯PP的1.45 GPa下降到1.12 GPa.当 β 晶型成核剂的含量继续增大时,弯曲强度和弯曲模量又出现上升的趋势.当 β 晶型成核剂含量小于0.4份时,随着 β 成核剂含量的增加, β 晶含量增加而 α 晶含量减少,改性聚丙烯的弯曲强度、弯曲模量均下降.当 β 晶型成核剂含量超过0.4份后, β 晶含量开始出现下降而 α 晶含量上升,从而导致弯曲强度、弯曲模量出现上升的趋势.这表明了 α 晶PP的弯曲强度和弯曲模量均高于 β 晶PP.

4 结 语

本文以TMB-5为 β 晶型成核剂,采用熔融共混制备 β 晶改性聚丙烯.TMB-5在复合体系中起到明显异相成核的作用,可诱导聚丙烯中 α 晶向 β 晶转变,从而显著地改善复合材料的力学性能.随着 β 晶型成核剂含量的增加,改性聚丙烯的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量呈现先降后升的趋势,而其断裂伸长率和冲击强度呈先升后降的趋势,并且当 β 晶型成核剂含量为0.4份时,改性聚丙烯的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量为最小值,断裂伸长率和冲击强度最大.

参考文献:

- [1] 王少会, 章家立. β 成核剂改性聚丙烯树脂的微观结构、结晶行为及力学性能研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(1): 91-94.
WANG S H, ZHANG J L. Study on microstructure, crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene modified by β nucleating agent[J]. Plastics science and technology, 2012, 40(1): 91-94.
- [2] 孙尧, 许国志. β 成核剂改性聚丙烯的研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2007, 25(3): 14-17.
SUN Y, XU G Z. Study on polypropylene modified by β crystalline form nucleating agent[J]. Journal of Beijing technology and business university (natural science edition), 2007, 25(3): 14-17.
- [3] LYU Z, WANG K, QIAO Z, et al. The influence of modified zeolites as nucleating agents on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene[J]. Materials & design, 2010, 31(8): 3804-3809.
- [4] 付一政, 安峰, 曲静波, 等. β 晶型成核剂增韧改性聚丙烯及其共混物的力学性能与结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 185-193.
FU Y Z, AN F, QU J B, et al. Study on mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene and their blending toughened by β crystalline form nucleation agent[J]. Polymer materials science and engineering, 2006, 22(2): 185-193.
- [5] 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.
XU Z Q. Influence of α -nucleating agents on crystallization behavior of ultra-high impact polypropylene and its composites[J]. Plastics science and technology, 2016, 44(2): 21-24.
- [6] MARCO C, G MEZ M A, ELLIS G, et al. Activity of a β -nucleating agent for isotactic polypropylene and its influence on polymorphic transitions[J]. Journal of applied polymer science, 2002, 86(3): 531-539.
- [7] 窦国睿, 窦强. β 成核剂改性iPP的熔融结晶行为与力学性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(2): 39-42.
DOU G R, DOU Q. Melting crystallization behaviors and mechanical properties of iPP modified by β nucleating agents[J]. Modern plastics processing and applications, 2015, 27(2): 39-42.
- [8] 李美, 章自寿, 谭韵红, 等. 无规共聚聚丙烯中 β -晶的增韧作用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2015, 54(5): 62-66.
LI M, ZHANG Z S, TAN Y H, et al. Toughening of polypropylene random copolymer by β -modification[J]. Acta scientiarum naturalium universitatis sunyatseni, 2015, 54(5): 62-66.
- [9] 张晓龙, 张平生, 朱博超, 等. 聚丙烯 β 成核剂的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5): 68-76.
ZHANG X L, ZHANG P S, ZHU B C, et al. Research progress in the β nucleating agent for polypropylene[J]. China synthetic resin and plastics, 2015, 32(5): 68-76.
- [10] 黄佃平, 李琳, 胡婧, 等. β 成核剂含量对PP力学性能和结晶行为影响[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(3): 38-41.
HUANG D P, LI L, HU J, et al. The influence of content of β form nucleator on mechanical and crystallization properties of polypropylene[J]. Modern plastics processing and applications, 2008, 20(3): 38-41.
- [11] 傅勇. β 成核剂对聚丙烯抗冲击性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(3): 18-21.
FU Y. Influences of β nucleating agent on the impact property of PP[J]. China synthetic resin and plastics, 2015, 32(3): 18-21.
- [12] 赵娟, 张元明, 韩光亭. β 成核剂含量对等规聚丙烯性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(1): 41-45.
ZHAO J, ZHANG Y M, HAN G T. Influence of beta nucleating agent content on properties of isotactic polypropylene[J]. Synthetic materials aging and application, 2014, 43(1): 41-45.
- [13] 辛华, 任庆海, 段拓, 等. β 成核剂对聚丙烯结构与性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6): 96-99.
XIN H, REN Q H, DUAN T, et al. Influence of β -nucleating agent on structure and properties of polypropylene[J]. Journal of Shanxi university of science and technology (natural science edition), 2014, 32(6): 96-99.
- [14] 丁会利, 肖山, 王虎, 等. 稀土 β 成核剂含量对PPR性能与结晶行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3): 51-54.
DING H L, XIAO S, WANG H, et al. Crystallization behavior and morphology of PPR induced by rare earth β -form nucleating agent[J]. Polymer materials science and engineering, 2011, 27(3): 51-54.
- [15] 钱伟, 郭绍辉, 王佳琪, 等. 亚酰胺类 β 成核剂制备及对聚丙烯性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(2): 30-33.
QIAN W, GUO S H, WANG J Q, et al. Preparation of imide β -nucleating agent and effect on properties of polypropylene[J]. Plastics, 2016, 45(2): 30-33.

本文编辑: 苗 变