

成核剂改性聚丙烯的性能

顾伟¹, 揣成智¹, 卢晓英², 黄强², 吴林美²

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457;

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 采用熔融共混法制备了成核剂 390 与成核剂 NX8000 改性聚丙烯(PP), 并利用电子万能试验机、DSC、POM、雾度计、SEM 等表征手段对改性 PP 的力学性能、结晶行为、透明性及断面形态进行了对比研究. 结果表明: 与纯 PP 相比, 成核剂 390 或成核剂 NX8000 改性 PP 的结晶速率明显提高, 结晶温度和结晶度分别提高了 7.7、7.8 °C 和 26.1%、27.4%; 改性 PP 除断裂伸长率略有下降外, 拉伸强度、弯曲强度及模量、冲击强度均明显提高; 加入成核剂 390 或成核剂 NX8000 均能明显降低 PP 的雾度, 后者比前者效果更好.

关键词: 成核剂 390; 成核剂 NX8000; 聚丙烯

中图分类号: TQ316.6⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)03-0025-04

Properties of Polypropylene Modified by Nucleating Agent

GU Wei¹, CHUAI Chengzhi¹, LU Xiaoying², HUANG Qiang², WU Linmei²

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China;

2. Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China)

Abstract: Polypropylene(PP) modified by nucleating agent 390 and nucleating agent NX8000 was prepared through melt blending. The mechanical properties, crystallization behavior, transparency and fracture morphologies of the modified PP were studied comparatively using electronic universal testing machine, DSC, POM, Haze Meter and SEM. The results show that the crystallization rate of PP modified by nucleating agent 390 or nucleating agent NX8000 were obviously increased, and the crystallization temperature and crystallinity were increased by 7.7 °C/7.8 °C and 26.1%/27.4% respectively, compared with pure PP. The tensile strength, the bending strength and modulus, and the notched izod impact strength of the modified PP were increased obviously while the elongation at break was slightly declined. The haze of PP decreased obviously with either nucleating agent 390 or nucleating agent NX8000, and the haze decrease of the latter was much more than that of the former.

Key words: nucleating agent 390; nucleating agent NX8000; polypropylene

聚丙烯(PP)是一种典型的结晶性高聚物, 加入成核剂是实现聚丙烯专用化、功能化的常用途径. 聚丙烯成核剂的种类有很多, 按成核剂诱导生成的 PP 结晶形态不同可以分为 α 成核剂、 β 成核剂和 γ 成核剂^[1-3], 其中又以前两种成核剂最为常见, 应用最广泛. 通过加入成核剂, 改善成型过程的结晶速率, 细化晶粒, 不仅能够改善材料的韧性, 提供良好的冲击

性能等综合力学性能, 同时, 对制品透明性和光泽度的改善同样有很大的帮助. 山梨醇衍生物类成核剂可以通过自组装形成网络结构诱导 PP 结晶, 因而被认为是最有效的成核剂之一^[4-5], 成核剂 390 即为这一类成核剂. 成核剂 NX8000 是一种新型透明成核剂, 与常规 PP 透明剂相比, 透明度可提高 50%^[6]. 本实验分别采用成核剂 390 及成核剂 NX8000 改性聚

收稿日期: 2012-11-09; 修回日期: 2012-12-20

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发资助项目(11-YK-05-22); “十二五”科技支撑计划资助项目(2011BAD24B01)

作者简介: 顾伟(1987—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 揣成智, 教授, chuai@tust.edu.cn.

丙烯,研究了改性后聚丙烯树脂的力学性能、结晶行为、透明性及微观结构。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

PP-F 粉料,抚顺石化公司;成核剂 390、成核剂 NX8000,市售。

排气式双螺杆挤出机,河北省文安县化工机械厂,同向, $L/D=23$;JPH50 型全液压四缸直锁两板式注塑机,广东泓利机器有限公司;QYZ100 型缺口型制样机、CMT4503 型微机控制电子万能试验机、XJU-22 型悬臂梁冲击强度测试仪,深圳市新三思材料检测有限公司;8477 型 25 吨平板硫化机,国营青岛化工机械厂;GH-10 型高速混合机,北京塑料机械厂;EEL57D 型雾度计,Diffusion Systems 公司;DSC204F1 型差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司;PM-10AD 型偏光显微镜,日本 OLYMPUS 公司;JMS-6380LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司(JEOL)。

1.2 试样制备

将 PP 粉料、成核剂按一定比例经高速混合机混合 5 min,经双螺杆挤出机于 $180 \sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 挤出,螺杆转速 250 r/min,经水冷、切粒,最后在鼓风干燥箱中干燥 2 h 备用。

将干燥好的粒料放入注塑机中制备成标准样条,以备进行力学性能测试。将干燥好的粒料用平板硫化机压制成 1 mm 片材,以备进行雾度测定。

1.3 性能测试与表征

试样的拉伸性能按照 GB/T 1040.2—2006《塑料·拉伸性能的测定·第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》进行测试;试样的悬臂梁冲击性能按照 GB/T 1843—1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》进行测试;试样的弯曲性能按照 GB/T 9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》进行测试;雾度按 GB/T 2410—1980《透明塑料透光率和雾度试验方法》规定进行测试,试样为模压成型的样品,样品尺寸为 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。

使用偏光显微镜(POM)对各个试样的结晶形态进行观察,样品在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下等温结晶 3 h;采用 DSC204F1 型差示扫描量热仪(DSC),对样品进行熔融和结晶性能分析,样品质量为 5 mg,测试在氮气氛围中进行,升温速率及降温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;对冲

击样条断面进行喷金处理后,在扫描电子显微镜(SEM)下观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 成核改性 PP 的 DSC 分析

PP 及改性 PP 的 DSC 结晶曲线与熔融曲线如图 1 所示,相关数据见表 1。

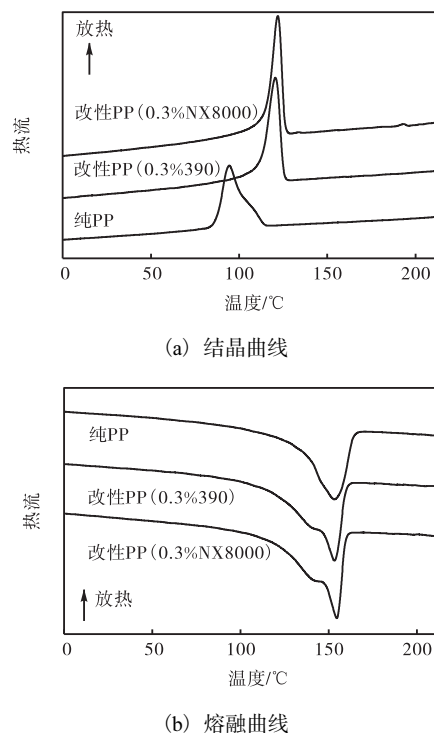


图 1 PP 及改性 PP 的 DSC 结晶曲线与熔融曲线
Fig. 1 Crystallization curves and melting curves of PP and modified PP

表 1 PP 及改性 PP 熔融和结晶曲线数据

Tab. 1 Data of crystallization curves and melting curves of PP and modified PP

样品	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$
PP	73.84	35.3	153.4	94.4
改性 PP (0.3% 390)	89.90	43.0	154.8	120.5
改性 PP (0.3% NX8000)	90.15	43.1	154.5	121.8

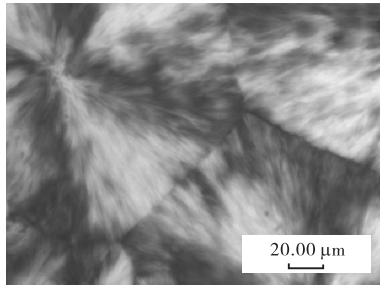
由图 1 可以看出,添加两种成核剂后,改性 PP 的熔点变化不大,但结晶速率、结晶温度及结晶度都比纯 PP 提高很多。从表 1 可以看出,纯 PP 的结晶温度为 $94.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶度为 35.3%;添加 0.3%成核剂 390 改性 PP 的结晶温度为 $120.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶度为 43.0%;添加 0.3%成核剂 NX8000 改性 PP 的结晶温度为 $121.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶度为 43.1%。这主要是因为添加成核剂后,聚丙烯的成核过程属于异相成核,可以在很小的

过冷度下大量结晶,使表观结晶温度明显提高,同时提高了树脂的成核速率,增大了结晶度并使晶粒微细化和均匀分布^[7]。从以上对比可以看出,成核剂

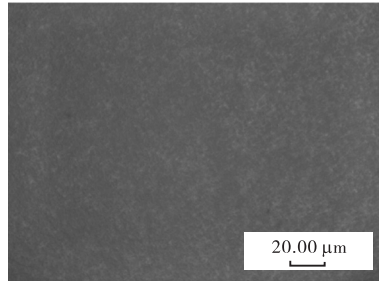
NX8000 的成核结晶性能略高于成核剂 390。

2.2 成核改性 PP 的 POM 观察

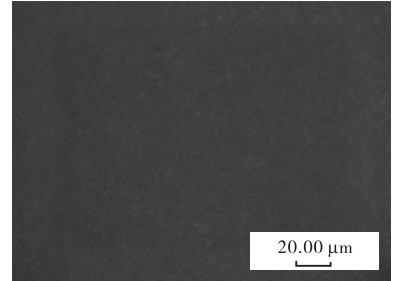
PP 及改性 PP 的 POM 照片如图 2 所示。



(a) 纯 PP



(b) 改性 PP (0.3% 390)



(c) 改性 PP (0.3% NX8000)

图 2 PP 及改性 PP 的 POM 照片

Fig. 2 POM micrographs of PP and modified PP

由图 2 可知,加入 0.3%成核剂 390 和 0.3%成核剂 NX8000 均使聚丙烯晶体数量明显增多,粒径明显减小,很难看出球晶尺寸。说明这两种成核剂均使 PP 以异相成核的方式结晶,达到了很好的细化球晶的效果。

2.3 力学性能分析

不同种类成核剂对力学性能的影响见表 2。由表 2 可知,与纯 PP 相比,分别添加两种成核剂的改性 PP 除断裂伸长率略有下降外,其余力学性能明显提高。在拉伸强度方面,成核剂 NX8000 改性 PP 比成核剂 390 改性 PP 略有提高,在弯曲强度、弯曲模量和悬臂梁缺口冲击强度方面,成核剂 NX8000 改性 PP 比成核剂 390 改性 PP 有所降低。从前面 DSC、

POM 分析可知,改性 PP 力学性能的变化主要是因为加入成核剂后,不仅减小球晶尺寸,而且使样品结晶度提高,二者的共同作用使得拉伸强度提高,而代表材料韧性的断裂伸长率则略有降低。同时成核剂的加入可以使应力分散,从而提高聚丙烯的弯曲性能。成核剂的添加能降低 PP 的球晶尺寸,增加 PP 的取向,使 PP 球晶晶粒内和晶粒间产生更多的带状链分子结构和缠结作用,有利于 PP 冲击强度的增加^[8]。

由前面表 1 可知,添加 0.3%成核剂 NX8000 改性 PP 的结晶度略高于添加 0.3%成核剂 390 改性 PP,因此导致成核剂 NX8000 改性 PP 与成核剂 390 改性 PP 的性能差异。

表 2 不同种类成核剂对力学性能的影响

Tab. 2 Influence of different kinds of nucleating agents on mechanical properties

样品	拉伸 屈服应力/MPa	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%	弯曲 强度/MPa	弯曲 模量/MPa	悬臂梁缺口 冲击强度/(kJ·m ⁻²)
纯 PP	25.16	30.06	585.81	19.58	672.93	4.33
改性 PP (0.3% 390)	29.94	33.23	510.12	28.91	1 091.35	5.06
改性 PP (0.3% NX8000)	31.52	35.48	527.58	28.17	998.40	4.71

2.4 雾度分析

不同成核剂对雾度的影响见表 3。

表 3 不同成核剂对雾度的影响

Tab. 3 Influence of different kinds of nucleating agents on haze

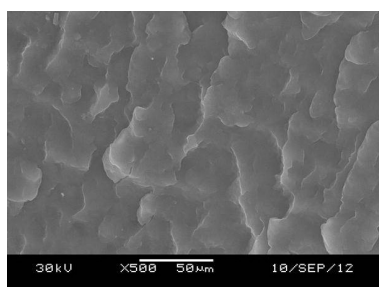
纯 PP	改性 PP (0.3% 390)	改性 PP (0.3% NX8000)
13.3	10.7	7.0

由表 3 可知,加入成核剂 390 或成核剂 NX8000 均使聚丙烯的雾度降低,透明性变好,而且,加入

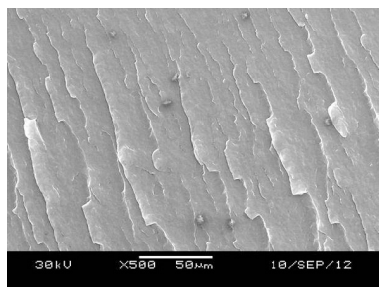
0.3%成核剂 NX8000 改性 PP 的雾度值比加入 0.3%成核剂 390 改性 PP 的雾度值小了 3.7%,可以看出在改善透明性方面,成核剂 NX8000 比成核剂 390 效果更好。

2.5 SEM 观察

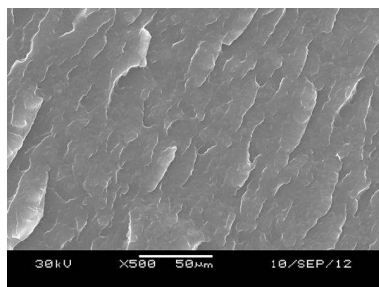
图 3 为纯 PP 及成核剂改性 PP 冲击断面的 SEM 照片。可以看出,在受外力冲击后,成核剂改性 PP 与纯 PP 的冲击断面不同,但不能明显看出材料受外力冲击后产生明显的韧性拉伸。



(a) 纯 PP



(b) 改性 PP (0.3% 390)



(c) 改性 PP (0.3% NX8000)

图3 PP及改性PP的SEM照片

Fig. 3 SEM micrographs of PP and modified PP

3 结 论

(1) 添加两种成核剂后,细化了球晶尺寸,改性PP的结晶速率、结晶温度及结晶度都比纯PP有很大提高. 其中成核剂NX8000改性PP的结晶温度和结晶度都略高于成核剂390改性PP.

(2) 与纯PP相比,分别添加两种成核剂改性PP

除断裂伸长率略有下降外,其余力学性能明显提高. 在拉伸强度方面,成核剂NX8000改性PP比成核剂390改性PP略有提高,而在弯曲强度、弯曲模量和冲击强度方面,成核剂NX8000改性PP比成核剂390改性PP有所降低.

(3) 加入成核剂390或成核剂NX8000能明显降低聚丙烯的雾度,MX8000效果更好.

参考文献:

- [1] Mathieu C, Thierry A, Wittmann J C, et al. "Multiple" nucleation of the (010) contact face of isotactic polypropylene, α phase[J]. Polymer, 2000, 41 (19): 7241-7253.
- [2] Stocker W, Schumacher M, Graff S, et al. Epitaxial crystallization and AFM investigation of a frustrated polymer structure: Isotactic poly(propylene), β phase[J]. Macromolecules, 1998, 31 (3): 807-814.
- [3] Dorset D L, McCourt M P, Kopp S, et al. Isotactic polypropylene, β -phase: A study in frustration [J]. Polymer, 1998, 39 (25): 6331-6337.
- [4] Thierry A, Straupe C, Lotz B, et al. Physical gelation: A path towards ideal dispersion of additives in polymers[J]. Polymer communications, 1990, 31 (8): 299-301.
- [5] 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 (α phase) [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31 (10): 1395-1405.
- [6] 塑料科技编辑部. 新型PP增透剂: Millad NX8000 [J]. 塑料科技, 2008, 36 (12): 89.
- [7] 何曼军, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 75-77.
- [8] 黄兆阁, 冯绍华, 邱桂学, 等. 成核剂对聚丙烯结晶形态和力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31 (5): 41-42.

责任编辑: 周建军