

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.022

聚丙烯成核剂的制备和性能

李丽¹, 庄光山¹, 陈子鹏², 徐永正¹, 周传健¹, 吴向红¹, 梁训美³, 陆诗德³, 赵纯锋³

(1. 山东大学材料科学与工程学院高分子研究所, 济南 250061; 2. 南京大学现代工程与应用科学学院固体微结构国家实验室, 南京 210023; 3. 山东路德新材料股份有限公司, 山东泰安 271000)

摘要: 采用了氧化锌和邻苯二甲酸酐作为反应前体, 通过半固态法和固态法制备出聚丙烯成核剂邻苯二甲酸锌 [ZnPht, ZnPh(S)]. 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪验证了反应产物; 利用偏光显微镜 (PLM) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪研究了结晶行为及晶体结构。结果表明, 加入 ZnPh(S) 成核剂后聚丙烯 (PP) 球晶尺寸变小, 其中加入质量分数 0.2% 的 ZnPh(S) 成核剂 PP 结晶后的球晶直径为 13.68 μm , 相比纯 PP 球晶尺寸减少了 80.9%, 有 β 晶型生成。拉伸测试表明, 相比于纯 PP, 添加成核剂后 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均有明显提高, 其中加入质量分数 0.2% 的 ZnPh(S) 的断裂伸长率提高 18.58%, 拉伸弹性模量提高 29.47%。

关键词: β 成核剂; 聚丙烯; 邻苯二甲酸锌; 结晶行为

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0131-05

Preparation and Properties of Polypropylene Nucleation Agent

Li Li¹, Zhuang Guangshan¹, Chen Zipeng², Xu Yongzheng¹, Zhou Chuanjian¹, Wu Xianghong¹,
Liang Xunmei³, Lu Shide³, Zhao Chunfeng³

(1. School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

3. Shandong Road Engineering Materials Co. Ltd., Tai'an 271000, China)

Abstract: ZnPh(S) and ZnPh(S), nucleating agents of polypropylene (PP), were prepared by semi-solid and solid state methods using zinc oxide and phthalic anhydride as reaction precursors. The reaction product was verified by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), the crystal behavior and crystal structure were studied by polarized microscope (PLM) and X-ray diffractor (XRD). The results show that the spherulites size becomes smaller and when ZnPh(S) and ZnPh(S) are added into polypropylene. The spherulites diameter is 13.68 μm when the mass fraction of ZnPh(S) is 0.2%, which is 80.9% less than pure PP, and there is β crystal type generation. Tensile tests show that the tensile strength, tensile elastic modulus and fracture elongation of the PP are increased significantly compared with pure PP, with the fracture elongation increases by 18.58% and the elastic modulus increases by 29.47%, when the mass fraction of ZnPh(S) is 0.2%.

Keywords: β nucleating agents; polypropylene; ZnPh(S); crystallization behavior

成核剂是一种在结晶过程中起晶核作用的助剂, 其作用机理主要是: 在熔融状态下, 由于成核剂提供所需的晶核, 从而加速了结晶速度, 使晶粒结构细化。聚丙烯 (PP) 作为聚烯烃中应用最广泛的塑料之一, 因其优良的性能而备受关注。PP 是典型的多晶聚合物, 有 α , β , γ , δ 等多种晶型^[1], 不同的晶型

赋予 PP 不同的性能。从性能上对比, β 晶聚丙烯比 α 晶聚丙烯具有更优异的韧性及更高的热变形温度^[2], 但是 β 晶成核的热力学性质不稳定, 在熔融状态下一般更倾向于形成 α 晶, 因此如何高效稳定地生产 β 晶型 PP 成为人们关注的重点。通过温度梯度法、剪切诱导法、熔体淬火诱导结晶、振动诱导结

基金项目: 山东省重点研发计划 (重大科技创新工程) 项目 (2020CXGC010310)

通信作者: 李丽, 硕士, 副教授, 主要从事高分子改性和高聚物结晶等方面的研究

收稿日期: 2022-11-10

引用格式: 李丽, 庄光山, 陈子鹏, 等. 聚丙烯成核剂的制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 131-135.

Li Li, Zhuang Guangshan, Chen Zipeng, et al. Preparation and properties of polypropylene nucleation agent[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 131-135.

晶、紫外光诱导结晶以及 β 成核剂可诱导形成 β 结晶^[1,3-4],其中, β 成核剂诱导结晶是最便捷、最高效的方法。

20世纪60年代,Leugering^[5]发现 γ -喹吡啶酮对PP具有 β 成核作用。后来发展了二元羧酸盐类 β 成核剂、酰胺化合物类 β 成核剂、稀土类 β 成核剂、聚合物类 β 成核剂等。在20世纪80年代日本新理化公司报道的一类芳酰胺类物质,主要包括苯二甲酸环己酰胺和萘二甲酸环己酰胺。进入21世纪美利肯推出了多种成核剂,包括 α 和 β 成核剂,尤其 β 成核剂极大地提高了PP的低温耐冲击性能,增强了耐用度。这两大品牌的商用化大大推动了高分子成核剂的应用。广州炜林纳公司、山西化工研究所的 β 成核剂,在国内占有很大的成核剂市场。

Zhao等^[6]研究发现二元羧酸及其金属盐类,如锌盐,少量添加可以形成稳定的 β 成核剂。笔者在前人的半固态法的基础上,尝试用固态法制备了二酸锌 β 成核剂,其成核效果优于半固态法,由于不用溶剂更环保,节省了时间和成本。用此成核剂添加到PP树脂中,测其结晶速率、晶粒尺寸和力学性能。PP的品种很多,因为笔者所研究的塑料护栏材料要求高的冲击强度和拉伸强度,所以选用K8003PP树脂为实验母体。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:K8003,工业级,独山子石油化工股份有限公司;

氧化锌:分析纯,麦克林化学试剂公司;

氯化钡:分析纯,纯度99.5%,麦克林化学试剂公司;

邻苯二甲酸酐(Pht):分析纯,纯度99%,麦克林化学试剂公司;

抗氧剂:1010,工业级,麦克林化学试剂公司。

1.2 主要仪器及设备

透射偏光显微镜(PLM):BX53M型,奥林巴斯株式会社;

扫描电子显微镜(SEM):EM-30Plus型,韩国科特集团;

X射线衍射(XRD)仪:Dmax-2500PC型,日本理学株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR37型,德国布鲁克北京科技有限公司;

双螺杆挤出机:SJZS-10B型,武汉瑞鸣实验仪器厂;

微型注塑机:SZ-15型,武汉瑞鸣实验仪器厂;

电子万能试验机:CMT4202型,深圳三思试验机有限公司。

1.3 成核剂制备

(1)半固态合成法^[6-8]。

室温下用去离子水将相同物质的量之比的Pht和氧化锌溶解于三颈烧瓶中,在80℃下利用恒温加热磁力搅拌器搅拌8h。反应过程中逐渐产生白色沉淀,待反应达到时间且稳定后,最终得到同样为白色沉淀的产物,且上清液澄清。利用真空泵抽滤收集,并用热水洗涤数次,将滤渣置于105℃的真空干燥箱内烘干12h,即得到目标产物邻苯二甲酸锌,命名为ZnPht。

(2)固态合成法。

室温下取等物质的量之比的Pht和氧化锌,充分研磨成细粉,并通过200目筛后,置于105℃真空干燥箱内烘干12h,待混料前直接加入,命名成核剂为ZnPht(S)。将成核剂ZnPht(S)与PP共混,直接加入密炼机共混。

1.4 试样制作

用双螺杆挤出机造粒,微型注塑机制作试样。试样按照GB/T 1040.2-2006标准制作,厚度2mm,窄部分宽度5mm,标距设置为25mm,夹具间的初始距离设置为54mm。试样制作完成后,将试样置于60℃烘箱中保温1h热处理,使其充分结晶。

1.5 性能测试

拉伸性能按照GB 1040.2-2006测试,拉伸速度为20mm/min;

FTIR分析:分辨率4cm⁻¹,扫描16次;

XRD分析:Cu靶,电压40kV,电流150mA,测量速度3/min;

PLM测球晶尺寸:起偏镜调至0°,检偏镜调至90°,常温,等待球晶不再生长,稳定20min后,测球晶的直径。

2 结果与分析

2.1 ZnPht和ZnPht(S)的FTIR谱图分析

为了证实半固态法和固态法的反应过程中生成了目标成核剂ZnPht,笔者用FTIR表征了Pht和氧化锌反应前后的目标产物结构。图1是Pht, ZnO, ZnPht所测FTIR谱图。结合Qin等^[9]给出的反

应前体 Pht 和氧化锌及相应产物的 FTIR 谱图来分析,可见,属于 —COOH 的 C=O 的典型伸缩振动,即在 $1\,762\sim 1\,847\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰在产物中消失,而新的振动耦合在 $1\,546\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了两个峰,这是羧酸盐(COO^-)的两个吸收带,根据相关文献^[9-11]分析该 FTIR 谱图,证实了上述反应产生了新的目标产物,即采用半固态法,氧化锌与 Pht 反应产生了 ZnPht。

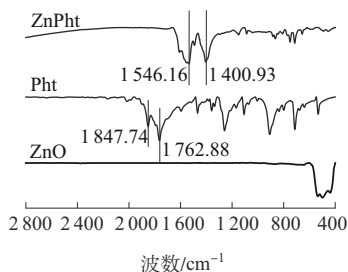


图1 Pht, ZnO, ZnPht的 FTIR 谱图

重点讨论固态法合成的成核剂 ZnPht (S)。图2是在 PP 中加入不同质量分数(0.04%, 0.06%, 0.08%)的固态法合成的 ZnPht (S)的成核剂后所作 PP 的 FTIR 谱图。对比文献[8]以及文献[10]和文献[11]中涉及的光谱吸收带数值,发现属于 —COOH 的 C=O

的典型伸缩振动,即 $1\,762, 1\,847\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰在产物中消失,在 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,461\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了羧酸盐(COO^-)的两个吸收带。

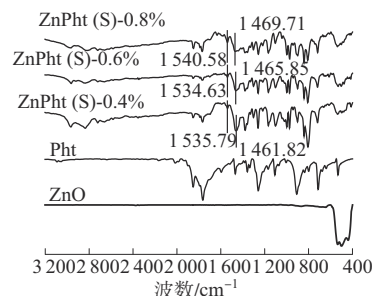


图2 添加不同质量分数 ZnPht (S)的 PP 的 FTIR 谱图

由于 ZnPht 和 ZnPht (S)的 FTIR 光谱的特征峰位置几乎相同,且反应前体的特征吸收带随着反应的进行而减弱或消失,表明两种方法均发生了化学反应,产生了 ZnPht 和 ZnPht (S)成核剂。

2.2 成核剂对 PP 力学性能的影响

ZnPht 和 ZnPht (S)作为高分子类成核剂,对材料的力学性能有很大的影响,因此笔者以添加成核剂前后 PP 的性能数据的变化,探究成核剂的种类以及固态法制备出的不同含量的成核剂对 PP 拉伸性能影响。拉伸性能测试见表1。

表1 试样的拉伸性能

试样	成核剂质量分数/%	拉伸强度/MPa	比纯 PP 提高/%	拉伸弹性模量/MPa	比纯 PP 提高/%	断裂伸长率/%	比纯 PP 提高/%
纯 PP	0.00	30.83		543.74		786.53	
PP/ZnPht	0.20	32.34	4.90	573.33	5.45	788.63	0.27
PP/ZnPht (S)	0.20	34.94	13.33	704.00	29.47	932.67	18.58
PP/ZnPht (S)	0.40	33.16	7.56	649.57	19.46	929.00	18.11
PP/ZnPht (S)	0.60	32.52	5.48	621.48	14.30	929.39	18.16

由表1可知,相比于纯 PP,添加成核剂后 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均有明显提高,加入质量分数为 0.2% 的 ZnPht (S)的 PP 断裂伸长率提高了 18.58%,拉伸弹性模量提高 29.47%。对比半固态法和固态法,固态法 ZnPht (S)成核剂使 PP 的拉伸弹性模量和断裂伸长率提高更明显。

2.3 ZnPht 和 ZnPht(S)对 PP 结晶过程的影响

图3是 PLM 测量纯 PP 和添加成核剂后的 PP 球晶尺寸(放大 400 倍)。PP 球晶的测量尺寸列于表2。图3a是纯 PP 球晶测量尺寸,通过黑十字消光特性,可以清晰地看见 PP 球晶分界线,球晶的尺寸大小在 $62\text{ }\mu\text{m}$ 。图3b是添加质量分数 0.2% ZnPht 成核剂的 PP 球晶尺寸,测量直径为 $18.55\text{ }\mu\text{m}$,图3c为添加质量分数 0.2% ZnPht (S)的成核剂,测量 PP 球晶直径为 $13.68\text{ }\mu\text{m}$ 。从以上数据可以发现,添加质量分

数 0.2% 成核剂后,球晶的数量明显增多,且固态法生成的成核剂的 PP 球晶直径更小,相比纯 PP 球晶尺寸减少了 80.9%;半固态法生成的 PP 球晶尺寸减小了 73.5%,以上结果说明晶粒细化和诱导结晶的效果明显,且固态法生成的成核剂效果更优,与上文中的拉伸性能测试结果一致。

图3d~图3f是添加了质量分数 0.4%, 0.6%, 0.8% 成核剂的 PP 球晶 PLM 图。PP 的球晶测量尺寸依次为 $17.94, 52.33, 39.40\text{ }\mu\text{m}$,尺寸减少依次为 68.8%, 71.0%, 51.4%。结果表明,加入 ZnPht (S)成核剂后,球晶的半径先减小后增大,上述测量尺寸列于表2中,其中添加质量分数 0.2% 的结果最佳。尺寸减小证明晶粒逐渐细化,随后添加质量分数 0.6%, 0.8% 的 PP 球晶尺寸增加可能是由于成核剂浓度过大引起的团聚现象,对 PP 的诱导作用降低。

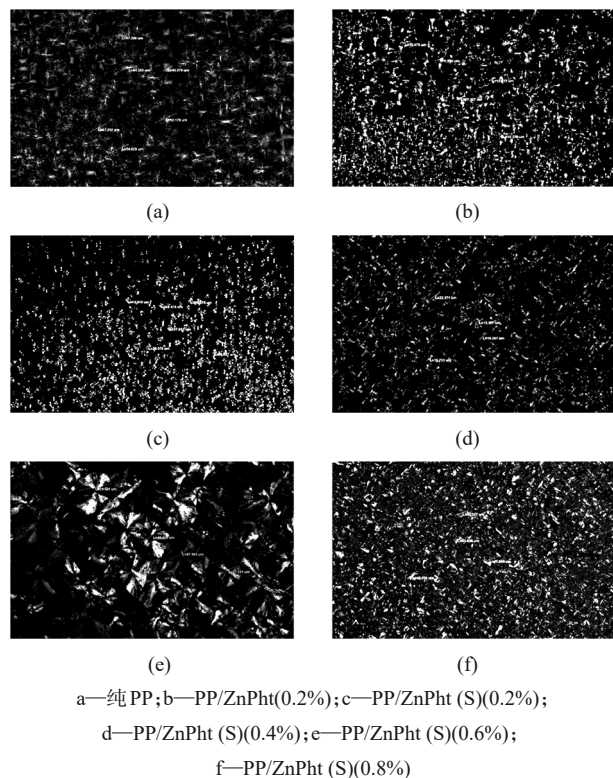


图3 PLM测量纯PP和添加成核剂后PP的球晶尺寸(放大400倍)

表2 PLM测量球晶尺寸

项目	试样					
	纯PP	PP/ ZnPht	PP/ ZnPht (S)	PP/ ZnPht (S)	PP/ ZnPht (S)	PP/ ZnPht (S)
成核剂质量分 数/%	0.0	0.2	0.2	0.4	0.6	0.8
球晶直径/ μm	62.00	18.55	13.68	17.94	52.33	39.40
尺寸减小比例/%	0	73.5	80.9	68.8	71.0	51.4

2.4 晶型的XRD分析

图4为纯PP和添加了不同成核剂的PP的XRD图。从图4可以看出,纯PP在衍射角(2θ)为 13.9° , 16.7° , 18.4° , 21.0° 附近出现了 α 晶型的特征衍射峰,相关文献^[10,16]分析,分别为 α 晶型的(110), (040), (130), (111)晶面的衍射峰;加入成核剂后,除了上述4个特征衍射峰外,在 2θ 为 15.9° 出现新的衍射峰,该峰为 β 晶型的(300)晶面的衍射峰。对比纯PP的

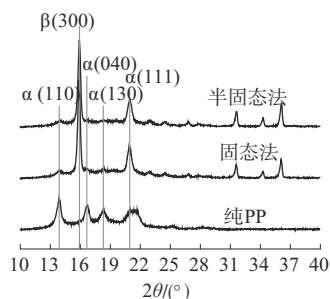


图4 纯PP以及加入不同成核剂的PP的XRD谱图

α 晶型,加入成核剂的PP的衍射峰的高度、宽度、面积、尖锐程度都有明显的变化。因此加入成核剂ZnPht, ZnPht(S)后,有新的 β 晶型形成。经过上述分析ZnPht, ZnPht(S)成核剂为 β 成核剂。

3 结论

采用了氧化锌和ZnPht作为反应前体,通过半固态法和固态法制备出PP成核剂ZnPht, ZnPht(S)。利用FTIR光谱验证了反应产物;利用PLM测量了PP球晶的大小和结晶速度;通过XRD进行了晶型分析;采用万能试验机进行了拉伸性能的测试,得出以下结论:

(1) ZnPht和ZnPht(S)的FTIR光谱的特征峰几乎相同,且反应前体的特征吸收带随着反应的进行而减弱或消失,表明两种方法均发生了化学反应,生成了目标产物ZnPht, ZnPht(S)。

(2) ZnPht和ZnPht(S)的加入可明显提高PP的刚性和韧性。相比于纯PP,添加成核剂后PP的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均有明显提高,固态法生成的成核剂ZnPht(S)比半固态法的ZnPht更能有效地提高PP的拉伸性能。

(3) PP成核剂可以诱导PP结晶,使晶粒细化,并加快了结晶速率,其中添加质量分数为0.2%的成核剂效果最佳。

参考文献

- [1] 胡斌,彭婷,韩锐,等.剪切流动下聚丙烯结晶行为的研究进展[J].塑料工业,2020,48(2):9-14.
Hu Bin, Peng Ting, Han Rui, et al. The research progress of PP crystallization behavior under shear flow field[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(2):9-14.
- [2] 吕南斗.分子量分布对聚丙烯力学性能的影响[J].北京化工大学学报:自然科学版,1995,22(3):53-57,64.
Lyu Nandou. Effect of molecular weight distribution on the mechanical properties of polypropylene[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 1995, 22(3):53-57, 64.
- [3] 郭俊强,李倩,罗志,等.聚丙烯 β 成核剂的研究进展[J].高分子通报,2022(7):11-21.
Guo Junqiang, Li Qian, Luo Zhi, et al. Progress in β -nucleating agent for polypropylene[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2022(7): 11-21.
- [4] Yang Shugui, Chen Yanhui, Deng Bowen, et al. Window of pressure and flow to produce β -crystals in isotactic polypropylene mixed with β -nucleating agent[J]. Macromolecules, 2017, 50(12): 4 807-4 816.
- [5] Leugering H J. Influence of crystal structure and overstructure on some properties of polypropylene[J]. Die Makromolekulara

- Chemie, 1967, 109(11):204–216.
- [6] Zhao Shicheng, Gong Hanzhang, Yu Xin, et al. A highly active and selective β -nucleating agent for isotactic polypropylene and crystallization behavior of β -nucleated isotactic polypropylene under rapid cooling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(32):1–8.
- [7] 孙聚堂, 王东利, 张克立, 等. 邻苯二甲酸锌配合物的合成、红外光谱和晶体结构[J]. 应用化学, 1997, 14(5):98–100.
- Su Jutang, Wang Dongli, Zhang Keli, et al. Synthesis, infrared spectra and crystal structure of Zinc phthalate complexes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997, 14(5):98–100.
- [8] 孙士宝. β 晶成核剂邻苯二甲酸锌的制备及其对聚丙烯性能的影响研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- Sun Shibao. Preparation of zinc phthalate β -nucleating agent and its effect on the properties of polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [9] Qin Wei, Xin Zhong, Pan Chunmeng, et al. In situ formation of Zinc phthalate as a highly dispersed β -nucleating agent for mechanically strengthened isotactic polypropylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358:1 243–1 252.
- [10] 宫含章. 聚丙烯 β 晶成核剂己二酸锌的制备及成核性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- Gong Hanzhang. Preparation and nucleation property of Zinc adipate as β -nucleating agent for isotactic polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [11] 李琳琳, 洪伟良, 刘剑洪, 等. 不同形貌的纳米邻苯二甲酸锌盐制备的研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(8):863–867.
- Li Linlin, Hong Weiliang, Liu Jianhong, et al. Preparation of nano Zn(II)-phthalate with different morphologies[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(8):863–867.
- [12] Sun Jutang, Yuan Liangjie, Zhang Keli, et al. Synthesis and thermal decomposition of zinc phthalate[J]. Thermochimica Acta, 2000, 343(1–2):105–109.
- [13] 齐鹏飞, 刘晨光. 高效 β 成核剂对聚丙烯结晶性能的影响[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2019, 40(5):79–85.
- Qi Pengfei, Liu Chenguang. Effect of high-efficiency nucleating agent on crystallization properties of polypropylene[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2019, 40(5):79–85.
- [14] Lotz B, Wittmann J C, Lovinger A J. Structure and morphology of poly (propylenes): A molecular analysis[J]. Polymer, 1996, 37(22): 4 979–4 992.
- [15] 温亮, 李春发. 等规聚丙烯成核剂的结构和构型分析[J]. 波谱学杂志, 2020, 37(3):291–299.
- Wen Liang, Li Chunfa. Structure and configuration analyses of a nucleating agent for isotactic polypropylene crystallization[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2020, 37(3):291–299.
- [16] 张宝强, 田瑶珠. β 成核剂对PPR结晶行为的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1):29–32.
- Zhang Baoqiang, Tian Yaozhu. Effect of β -nucleating agent on crystallization behavior of PPR[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(1):29–32.