

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.010

新型成核剂 / 纳米 MMT 复合体系对 iPP 性能影响

聂莹,夏胜利,何晓春

(南通职业大学化学与生物工程学院,江苏南通 226001)

摘要:采用羧酸金属盐类成核剂 (PA-03) 和纳米蒙脱土 (MMT) 复合体系改性等规聚丙烯 (iPP),研究了该体系对 iPP 力学性能、结晶行为和微观结构的影响。结果表明,当纳米 MMT 的质量分数为 3%、PA-03 的质量分数为 0.2% 时, iPP 的缺口冲击强度提高 140%,拉伸强度提高 5.2%,弯曲弹性模量提高 14.0%; iPP 中 β 晶含量可以达到 35.4%,球晶尺寸明显细化;改性后的 iPP 由脆性断裂转变为韧性断裂。可将其用于生产汽车保险杠、大型薄壁容器壳体材料(如洗衣机筒体)、蓄电池等,还可代替工程塑料用作工程材料。

关键词:等规聚丙烯;成核剂;纳米蒙脱土;力学性能;结晶行为

中图分类号:TQ316.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)11-0043-05

Effect of New Nucleating Agent and Nanoclay on the Properties of Isotactic Polypropylene

Nie Ying, Xia Shengli, He Xiaochun

(College of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226001, China)

Abstract : Isotactic polypropylene was modified by nucleating agent PA-03 and nano montmorillonite. The effects of the system on mechanical properties, crystallization behavior and microstructure of iPP were studied. The results show that when the amount of nanoclay and PA-03 are respectively 3wt% and 0.2wt%, the impact strength of iPP is increased by 140%, the tensile strength is increased by 5.2%, and the flexural modulus is increased by 14.0% compared with pure iPP. The content of β -crystals of iPP increases to 35.4%, and the spherulite size is significantly refined. The fracture mode of modified iPP change from brittle fracture to ductile fracture. It can be used to produce automobile bumper, large thin-walled container shell material (such as washing machine barrel), storage battery, et al, also can be used as engineering material instead of engineering plastics.

Keywords : isotactic polypropylene ; nucleating agent ; nano montmorillonite ; mechanical property ; crystallization behavior

聚丙烯由于原料来源丰富,具有良好的力学性能、无臭无毒、相对密度小、耐热、耐腐蚀,并有突出的耐环境应力开裂性和耐磨性,其产量在五大通用塑料中占第三位,广泛应用于各个领域^[1]。但是聚丙烯也存在相对强度低,韧性不足等缺点。通过添加纳米粒子可明显提高聚丙烯的拉伸和弯曲性能,但是却不能改善聚丙烯的冲击强度,而添加成核剂可以显著提高聚丙烯的冲击强度,但却在一定程度上降低了其刚性。在某些领域,如注塑制品等,需要聚丙烯同时具有很好的刚性和韧性,单一的改性方

法很难满足这种需求。

纳米粒子,尤其是纳米蒙脱土 (MMT),不仅能够提高聚丙烯的刚性,同时还可以改善聚丙烯的阻隔性,光泽度等特性。新型高效的 II B 族羧酸金属盐类成核剂 PA-03 能够显著提高 PP 制品的冲击性和热变形温度。所以笔者结合成核剂 PA-03 和纳米 MMT 对聚丙烯改性的优点,使两者在聚丙烯中共同使用,研究两者对等规聚丙烯 (iPP) 力学性能、结晶行为和微观形态的影响规律,以期能够同时改善 iPP 的刚性和韧性。

通讯作者:何晓春,教授,主要研究化工新材料的开发、高分子材料的改性及应用、绿色环保精细化学品的合成及应用等 E-mail : 120671815@qq.com

收稿日期:2018-09-04

引用格式:聂莹,夏胜利,何晓春.成核剂 / 纳米 MMT 复合体系对 iPP 性能影响[J].工程塑料应用,2018,46(11):43-47.

Nie Ying, Xia Shengli, He Xiaochun. Effect of nucleating agent and nanoclay on the properties of isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 43-47.

1 实验部分

1.1 主要原材料

iPP: T30S, 粉料, 熔体流动速度 (MFR) 为 2.5 g/10 min, 中石化九江分公司;

成核剂 PA-03: 上海晟磐新材料科技有限公司;

纳米 MMT: 1.44P, 美国 Nanocor 公司;

抗氧剂 1010 和 168: 瑞士 Ciba 公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械厂;

高速混合机: SHR100 型, 张家港轻机械厂;

注塑机: CJ-80E 型, 广东震德塑料机械厂有限公司;

双丝杆电子拉力机: DLL-20000 型, 上海德杰仪器设备有限公司;

电子式悬臂梁冲击试验机: XC-22D 型, 河北承德精密试验机有限公司;

偏光显微镜 (POM): OLYMBUS BX51 型, 日本 OLYMPUS 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: Rigaku D/max-2500 型, 日本理学公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子 (JEOL) 公司。

1.3 成核剂 / 纳米 MMT 复合体系改性 iPP 样品的制备

准确称取 iPP 粉料, 分别添加抗氧剂 1010 和抗氧剂 168, 在高速混合机中混合 5 min, 然后在双螺杆挤出机中挤出制造 iPP。

准确称取 iPP 粉料, 分别添加抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 以及成核剂, 高速混合机中混合 5 min 后, 在双螺杆挤出机中挤出, 制备 PA-03 质量分数为 0.8% 的 iPP 母粒。

准确称取 iPP 粉料, 分别添加抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 以及纳米 MMT, 在高速混合机中混合 5 min, 然后在双螺杆挤出机中挤出制造纳米 MMT 添加质量分数为 6% 的高浓度 iPP / 纳米 MMT 母粒。

以上母粒制备时挤出机螺杆温度一段至七段分别为 190, 210, 210, 220, 220, 205, 195 °C, 喂料转速为 20 r/min, 主机转速为 20 r/min。

挤出的粒料按比例混合成不同配方的样品, 各样品配方如表 1 所示。iPP 代表纯 iPP, N 代表纳米 MMT, P 代表成核剂 PA-03, N 与 P 后面的数字分

表 1 样品配方

配方编号	样品名称	iPP	纳米 MMT	β 晶型成核剂
1	iPP	100		
2	iPP/N1	99	1	
3	iPP/N2	98	2	
4	iPP/N4	96	4	
5	iPP/P0.1	99.9		0.1
6	iPP/P0.2	99.8		0.2
7	iPP/P0.4	99.6		0.4
8	iPP/N1P0.1	98.9	1	0.1
9	iPP/N1P0.2	98.8	1	0.2
10	iPP/N1P0.4	98.6	1	0.4
11	iPP/N2P0.1	97.9	2	0.1
12	iPP/N2P0.2	97.8	2	0.2
13	iPP/N3P0.4	97.6	2	0.4
14	iPP/N3P0.1	96.9	3	0.1
15	iPP/N3P0.2	96.8	3	0.2
16	iPP/N3P0.4	96.6	3	0.4

别代表纳米 MMT 和成核剂的质量分数。

将以上样品在注塑机中注塑, 制备标准试样, 注塑机的注射温度一段至三段分别是 220, 225, 230 °C, 注塑压力为 65 MPa, 注射时间为 8 s, 保压时间为 15 s, 冷却时间为 20 s。

1.4 性能测试与表征

所有试样均在室温条件下放置 48 h 以消除内应力后测试。

拉伸性能按照 ASTM D638-2003 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能按照 ASTM D790-2003 测试, 弯曲速率为 20 mm/min。

缺口冲击强度按照 ASTM D256-2006 测试。

POM 观察晶型形态。将少量试样压制成薄膜后放在热台上的载玻片之间, 升温至 200 °C, 升温速度为 50 °C/min, 恒温 5 min 后迅速冷却试样至 140 °C, 在此期间采集结晶图像。

WAXD 分析晶型结构。测试条件为: Ni 滤过 CuK, X 射线辐射 (40 kV, 100 mA), 扫描范围为 3° ~ 50°, 扫描速率为 8°/min。

SEM 观察冲击断面的微观形貌, 加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 成核剂 / 纳米 MMT 对 iPP 力学性能影响

(1) 冲击性能。

图 1 为不同含量的成核剂和纳米 MMT 改性 iPP 的缺口冲击强度。图中 N0, N1, N2 和 N3 表

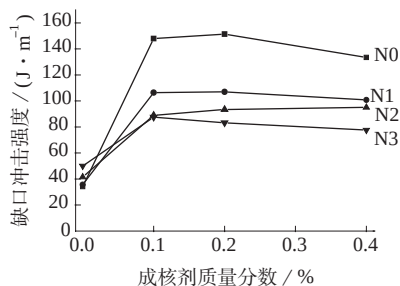


图1 不同含量的纳米 MMT 及成核剂复合改性 iPP 的

缺口冲击强度

示纳米 MMT 的质量分数分别为 0, 1%, 2% 和 3%。从图 1 可以看出, 单独添加成核剂能够显著提高 iPP 的缺口冲击强度, 当成核剂质量分数为 0.1% 时, 缺口冲击强度提高了约 3 倍, 随着添加浓度的提高, 缺口冲击强度略有下降。

单独添加纳米 MMT 也能够提高 iPP 的缺口冲击强度, 且随着添加量的增加而提高, 但提高幅度不大, 当纳米 MMT 质量分数为 3% 时, iPP 的常温缺口冲击强度仅提高了 47%。

当成核剂和纳米 MMT 复合改性 iPP 的缺口冲击强度提高的幅度小于单独添加成核剂的 iPP, 但与单独添加纳米 MMT 的 iPP 相比有显著提高。另外, 随着复合材料中纳米 MMT 含量的增加, iPP 的缺口冲击强度逐渐降低。当纳米 MMT 质量分数为 1%, 成核剂的质量分数为 0.2% 时, iPP 的缺口冲击强度提高了 210%, 而当纳米 MMT 质量分数为 3%, 成核剂的质量分数为 0.2% 时, iPP / 纳米 MMT / 成核剂复合材料的缺口冲击强度提高了 140%。这可能是由于纳米 MMT 主要起到了 α 晶成核剂的作用, 在结晶过程中, α 晶成核剂和 β 晶成核剂相互竞争, 导致 iPP 中的 β 晶含量下降, 冲击性能降低。

(2) 拉伸性能。

图 2 为不同含量纳米 MMT 和成核剂改性 iPP 的拉伸强度。

从图 2 可以看出, 单独添加纳米 MMT 时 iPP 的拉伸强度都有提高, 且随着纳米 MMT 含量的增

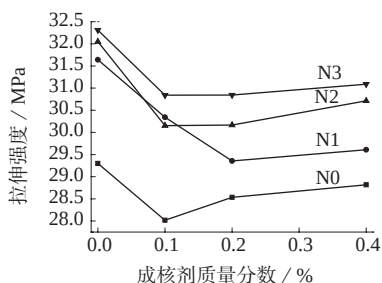


图2 不同含量纳米 MMT、成核剂改性 iPP 的拉伸强度

加, 拉伸强度逐渐增加。当单独添加纳米 MMT 的质量分数为 3% 时, iPP / 纳米 MMT 的拉伸强度提高了 10.3%。

单独添加成核剂时 iPP 的拉伸强度都有所降低, 但随着含量的增加, iPP 的拉伸强度也开始呈现增大的趋势, 但仍然低于纯 iPP 的拉伸强度, 当单独添加成核剂质量分数为 0.1% 时, iPP 的拉伸强度最低, 比纯 iPP 下降了 4.4%。

iPP / 纳米 MMT / 成核剂复合材料的拉伸性能随着纳米 MMT 添加量的增加而增大。当纳米 MMT 的质量分数为 3% 时, iPP 的拉伸性能得到最大幅度的提高。当纳米 MMT 的质量分数为 3%, 成核剂的质量分数为 0.2% 时 iPP 的拉伸强度提高了 5.2%。

(3) 弯曲性能。

图 3 为不同含量纳米 MMT 和成核剂改性的 iPP 的弯曲弹性模量。

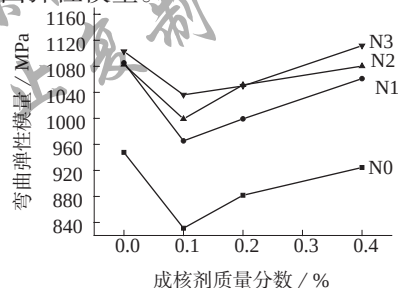


图3 不同含量纳米 MMT、成核剂改性 iPP 的弯曲弹性模量

从图 3 可以看出, 当纳米 MMT 加入后, iPP 的弯曲弹性模量显著提高, 且随着纳米 MMT 含量的增加而逐渐增加。当单独添加纳米 MMT 质量分数为 3% 时, iPP 的弯曲弹性模量提高了 16.3%。

单独添加成核剂时 iPP 的弯曲弹性模量都降低, 但随着含量的增加, iPP 的弯曲弹性模量也开始呈现增大的趋势, 但仍然低于 iPP。当单独添加成核剂的质量分数为 0.1% 时, iPP 的弯曲弹性模量最低, 相对于 iPP 下降了 12.2%。

当纳米 MMT 和成核剂复合后, iPP 的弯曲弹性模量随着纳米 MMT 添加量的增加而增大。添加的纳米 MMT 实际质量分数为 3% 时, iPP 的弯曲弹性模量得到最大幅度的提高。当纳米 MMT 的质量分数为 3%, 成核剂质量分数为 0.2% 时 iPP / 成核剂 / 纳米 MMT 复合材料的弯曲弹性模量提高了 14.0%。

2.2 iPP 及改性 iPP 的晶型结构

利用 WAXD 对样品中的 β 晶型进行了测定。

图4为iPP和iPP/成核剂/纳米MMT复合材料的WAXD谱图,图5为iPP和iPP/成核剂/纳米MMT复合材料中的 β 晶含量。

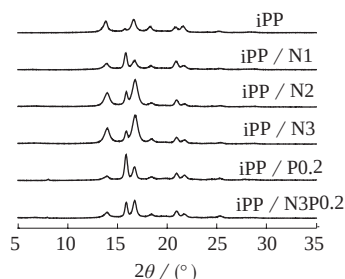


图4 iPP和改性iPP的WAXD谱图

由图4可以看出,纯iPP样品的衍射曲线上,出现了 α 晶的3个特征衍射峰,分别为14.0°,16.8°和18.5°,对应着 α 晶型的(110), (040)和(130)3个晶面的衍射;而非纯iPP的衍射曲线上,出现了 β 晶衍射峰,分别在16.08°,21.15°以及23.10°处,代表 β 晶峰面(300), (301)和(221)上的衍射。并且强度远大于代表 α 晶的几个衍射峰,这说明成核剂的加入,导致改性iPP结晶行为发生明显改变,结晶过程中主要生成 β 晶, β 晶含量显著增加, α 晶含量明显降低。

从图5可知,当添加质量分数为3%的纳米MMT、质量分数为0.2%的成核剂时,iPP中 β 晶含量提高到35.4%。纳米MMT和成核剂都可以诱导 β 晶的产生,但iPP/N3P0.2中 β 晶的含量虽然比iPP/N3增加,但相比iPP/P0.2却减少,这可能是因为纳米MMT也具有 α 晶成核效果,导致在成核时,与成核剂相互竞争生成了一部分 α 晶型,即纳米MMT的存在降低了 β 晶成核效率。成核iPP中 β 晶含量的变化趋势与其缺口冲击强度的变化趋势比较吻合,这说明成核iPP的力学性能的变化是由iPP中 β 晶含量所引起的。

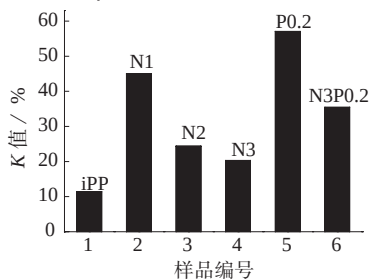
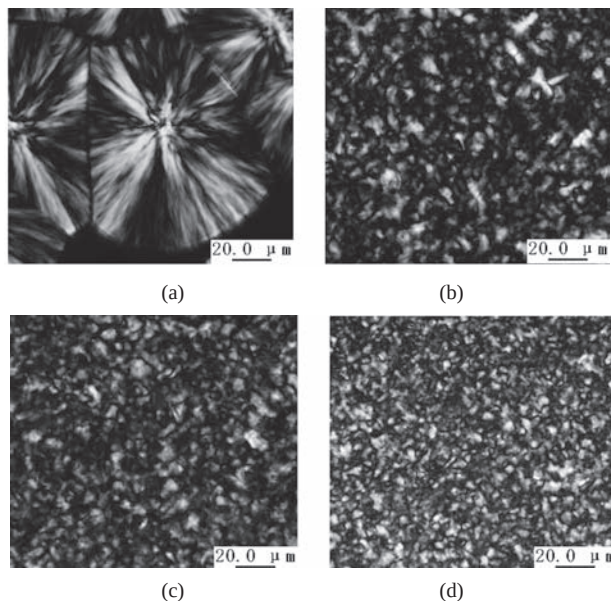


图5 iPP和改性iPP中的 β 晶相对含量K值

2.3 iPP和改性iPP的结晶形态

iPP和改性iPP在140℃等温结晶的结晶形态如图6所示。



a—iPP; b—iPP/N3P0.1; c—iPP/N3P0.2; d—iPP/N3P0.4

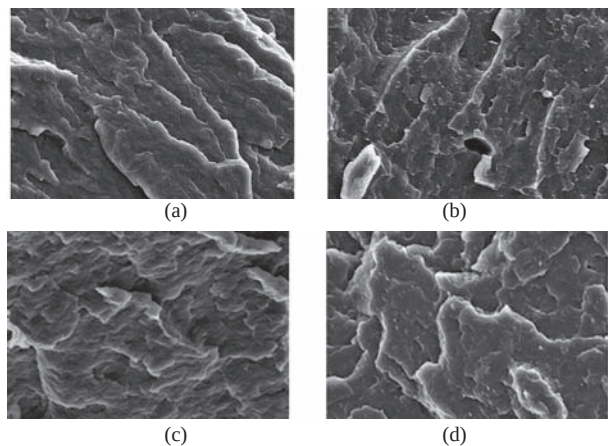
a为结晶1h时所拍摄,其余为结晶15min拍摄

图6 iPP及改性iPP等温(140℃)结晶POM照片

图6a为空白iPP的结晶形态,球晶尺寸较大。从图6b,图6c和图6d可以看出,iPP/成核剂/纳米MMT复合体系的加入同样可以大幅度降低iPP的球晶尺寸。当纳米MMT添加量恒定,iPP的球晶尺寸随着成核剂含量的增加而降低,iPP的微观晶态明显细化。

2.4 iPP和改性iPP的断面形貌

图7为iPP及改性iPP冲击断面的SEM照片。



a—iPP; b—iPP/N3; c—iPP/P0.2; d—iPP/N3P0.2

图7 iPP及改性iPP冲击断面的SEM照片

从图7a和图7b可知,纯iPP和iPP/N3的冲击断面比较光滑,裂纹沿受力方向发展,属于典型的脆性断裂;图7c和图7d为成核剂以及纳米MMT成核剂复合改性iPP冲击断面,该断面凹凸不平而且比较粗糙,这是典型的韧性断裂。这和力学性能

的结果相吻合。

3 结论

采用 β 晶型成核剂和纳米 MMT 复合体系改性 iPP,研究了复合体系对 iPP 力学性能、结晶行为和微观形态的影响。当纳米 MMT 的质量分数为 3%、成核剂的质量分数为 0.2% 时, iPP/成核剂/纳米 MMT 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲弹性模量分别提高 140%、5.2% 和 14.0%。由于纳米 MMT 和成核剂的存在, iPP 中 β 晶含量提高到 35.4%。当纳米 MMT 添加量恒定, iPP 的球晶尺寸随着成核剂含量的增加而降低,球晶尺寸变小。iPP/成核剂/纳米 MMT 复合材料由脆性断裂转变为韧性断裂。由于改性后的等规聚丙烯韧性和刚性大大增强,可将其用于生产汽车保险杠、大型薄壁容器壳体材料(如洗衣机筒体)、蓄电池等,还可代替工程塑料用作工程材料。

参考文献

- [1] 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,2014,32(6):96-99.
Xin Hua, Ren Qinghai, Duan Tuo, et al. Influence of β nucleating agent on structure and properties of polypropylene[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2014, 32(6):96-99.
- [2] 王苓,王正有,何晓利,等. β 成核剂对 iPP 晶体形态、结晶度与力学性能的影响[J]. 西华大学学报:自然科学版,2012,31(6):4-8.
Wang Ling, Wang Zhengyou, He Xiaoli, et al. Study on the effect of β nucleating agent on the mechanical properties of polypropylene[J]. Journal of Xi hua University:Natural Science Edition, 2012, 31(6):4-8.
- [3] 徐凯,张丽英,张浩,等. 复合 β 成核剂对均聚聚丙烯性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2015,32(3):15-17.
Xu Kai, Zhang Liying, Zhang Hao, et al. Effect compound β nucleating agent on prpperties of propylene homopolymer[J]. China Synthetic and Plastics, 2015, 32(3):15-17.
- [4] Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, et al. Tensile behavior of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers[J]. Eur Polym J, 2004, 40:679-684.
- [5] Zhao Shicheng, Xu Na, Xin Zhong, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):108-117.
- [6] 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 Guorui, Dou Qiang. Melting crystallization behaviors and mechanical properties of iPP modified by nucleating agents[J]. Modern Plastics Processing and Applacations, 2015, 27(2):39-42.
- [7] Zhu Jiang, Liu Xiang, Xu Qiang, et al. Study on mechanical properties of PP Modified by β nucleating agent under the low temperature[J]. Advanced Materials Research, 2013, 710:97-101.
- [8] 雷洋,张晓黎,逯晓勤,等. β 成核剂 TMB-5 对 iPP 注塑件结晶结构和性能影响的研究[J]. 塑料工业,2014,42(12):68-72.
Lei Yang, Zhang Xiaoli, Lu Xiaoqin, et al. Effect of β nucleating agent TMB-5 on the structure and properties of iPP crystal plastic parts[J]. China Plastic Industry, 2014, 42(12):68-72.
- [9] Mi Dashan, La Renxi, Wang Tao. Hierarchic structure and mechanical property of glass fiber reinforced isotactic polypropylene composites molded by multiflow vibration injection molding[J]. Polymer Composites, 2017, 38(12):2 707-2 717.
- [10] Xu Linli, Xu Kai, Chen Dehong, et al. Thermal behavior of isotactic polypropylene in different content of β -nucleating agent[J]. J Therm Anal Calorim, 2009, 96(3):733-740.
- [11] Quan Yannan, Li Huihui, Yan Shouke. Comparison study on the heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene by its own fiber and α nucleating agents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(13):4 772-4 778.
- [12] 柴振中,郭绍辉,冯嘉春. 稀土 β 成核剂对高抗冲击聚丙烯性能的影响[J]. 石油化工,2007,36(7):680-685.
Chai Zhenzhong, Guo Shaohui, Feng Jiachun. Effects of rare earth f β -nucleating agent on properties of high-impact polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(7):680-685.
- [13] 付勇. 成核剂的研究进展[J]. 中国塑料,2015,29(6):1-6.
Fu Yong. Research progresses in β nucleating agents for polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(6):1-6.
- [14] 左瑞清,丁筠,乔辉,等. 成核剂对均聚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.
Zuo Ruiqing, Ding Yun, Qiao Hui, et al. Influence of nucleating on mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(3):9-11.
- [15] 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.
Xu Tao, Wang Xiaojing, Qiu Yadong, et al. Crystalline morphology of PP filled with nucleating agent[J]. Polymer Materials Science and Eenineering, 2011, 27(9):92-95.
- [16] 杜海南,刘洪,张杰. β 成核剂含量对聚丙烯力学性能的影响[J]. 塑料,2015,44(1):37-39.
Du Hainan, Liu Hong, Zhang Jie. Influence of β nucleating agent concentration on mechanical properties of polypropylene[J]. Plastics, 2015, 44(1):37-39.