

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.004

β 成核剂对 PP/EPDM 复合材料 固化及结晶行为的影响^{*}

陈雷,杨斌,曹明,苗继斌,夏茹,钱家盛,章于川

(安徽大学化学化工学院,高性能橡胶材料与制品安徽省实验室,绿色高分子材料安徽省重点实验室,合肥 230601)

摘要:分别以 β 成核剂二苯基己二酞二胺(NT-C)和芳酰胺类化合物(TMB-5)增韧PP/EPDM复合材料,制备了PP/EPDM/NT-C复合材料与PP/EPDM/TMB-5复合材料。研究了 β 成核剂与EPDM的协同增韧效应,以及两种 β 成核剂对PP/EPDM复合材料固化行为及结晶行为的影响。结果表明,在TMB-5含量相同时,随着EPDM含量的增加,PP/EPDM/TMB-5结晶速率先增大后减小,在EPDM质量分数为10%时达到最佳。在EPDM含量相同时,随着NT-C含量的增加,PP/EPDM/NT-C复合材料的结晶速率逐渐提高。

关键词: β 成核剂;PP/EPDM复合材料;固化行为;结晶速率

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)01-0016-04

Effect of β -Nucleating Agent on Solidification and Crystallization Behavior of PP/EPDM Composites

Chen Lei, Yang Bin, Cao Ming, Miao Jibin, Xia Ru, Qian Jiasheng, Zhang Yuchuan

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui Provincial Laboratory of High-Performance Rubber & Products, and the Key Laboratory of Environment-Friendly Polymeric Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: Diphenyl phthalate diamine (NT-C) and aryl dicarboxylic acid amide (TMB-5) were adopted to toughen PP/EPDM composites. Both PP/EPDM/NT-C and PP/EPDM/TMB-5 composites were prepared. The synergistic toughening effect of β -form nucleating agent and EPDM was investigated, together with the influence of two β -form nucleating agents on solidification and crystallization behaviors of PP/EPDM composites. The results show that for given TMB-5 content, the crystallization rate of PP/EPDM/TMB-5 composites initially increase and then decrease with EPDM content increasing. When the content of EPDM is 10%, the crystallization rate of PP/EPDM/TMB-5 composites is the highest. For given EPDM content, the crystallization rate of PP/EPDM/NT-C composites gradually increase with the increase of NT-C content.

Keywords: β -nucleating agent; PP/EPDM composite; solidification behavior; crystallization rate

聚丙烯(PP)是一种用途广泛、价格低廉的通用高分子材料,具有较佳的热学与力学性能,现已在注塑、薄膜和纤维等领域得到广泛应用。但由于PP结晶度较高、透明性较低、抗缺口冲击性能较弱以及成型热收缩率较大等问题限制了其广泛应用^[1]。近些年,国内外对PP进行增韧改性已成为研究热点,加入三元乙丙橡胶(EPDM)是一种有效增韧PP的方法。PP/EPDM复合材料在抗冲领域有着广泛应用,有优良的耐高温性能、电性能和抗冲击性能。

PP是一种典型的结晶性高聚物,有 α 、 β 、 γ 、 δ 、拟六方等多种结晶形态^[2-4],其中 β 晶型PP具有优异的冲击韧性。添加 β 晶型成核剂已成为目前PP增韧最为有效的方法之一。但在室温或低温下易形成 α 晶型,很难形成 β 晶体或者所得 β 晶体含量甚

低。笔者拟在PP/EPDM橡塑共混体系的基础上,探索 β 成核剂如二苯基己二酞二胺(NT-C)和芳酰胺类化合物(TMB-5)增韧与橡胶弹性体增韧的协同效应,以及 β 成核剂对于PP/EPDM复合材料导热、固化以及结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

等规PP(iPP):T30S,中国石油兰州石化股份有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(51203002),安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2012A011),安徽大学“211工程”联合资助项目(06070364)

联系人:杨斌,副教授,主要从事高分子材料成型加工与理论研究
收稿日期:2014-11-01

NT-C : 南京诚宽贸易有限公司;

TMB-5 : 山西省化工研究所;

EPDM : 4785HM, 美国陶氏化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市贝尔机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

平板硫化机: QLB-25D/Q 型, 上海双翼橡胶机械有限公司;

缺口制样机: QYJ1251 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: ZCJ300A 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

微电脑控温热台: YOUYUE946A 型, 深圳市优越精工有限公司;

邵氏硬度计: LX-A 型, 沧州市欧谱检测仪器有限公司;

导热系数测试仪: YBF-3 型, 杭州大华仪器设备有限公司;

数显温度测试仪: LU-R2100 型, 厦门安东机电设备有限公司;

万能制样机: TWZY-24 型, 吉林泰和试验机有限公司。

1.3 试样制备

将 β 成核剂 (NT-C 或 TMB-5) 与 iPP 以一定质量比置于高速混合机中在室温下混合 15 min, 然后将上述各混合料在双螺杆挤出机进行熔融挤出, 熔体温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速 30 r/min, 制备 PP/ β 成核剂母粒。再将上述母粒与一定量 PP 和 EPDM 混合, 经双螺杆挤出机挤出、造粒, 制备不同配比的 PP/EPDM/ β 成核剂复合材料, 后将所得粒料在平板硫化机上进行模压成型 (温度 220 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 10 MPa), 制得直径为 20 cm、厚度为 2 mm 的圆形导热测试样片, 再用万能制样机制备力学性能测试试样。表 1 为 iPP 及其复合材料的配方。

1.4 性能测试

导热系数测试: 按照 ASTM E1530-2006, 采用导热系数测试仪及“瞬态平板热源法”对不同材料的导热系数进行测定。

冲击强度测试: 按照 GB/T 1843-1996, 采用摆锤冲击试验机测定样品的冲击强度, 每组试样取 4~5 个平行样, 取其平均值。

表 1 PP 及其复合材料配方 %

试样编号	PP	EPDM	β 成核剂	
			NT-C	TMB-5
PP-0	100			
PP-1	95	5	0.1	
PP-2	95	5	0.3	
PP-3	95	5	0.5	
PP-4	95	5		0.5
PP-5	90	10		0.5
PP-6	85	15		0.5

邵氏硬度测试: 按照 GB/T 2411-2008, 采用邵氏硬度计, 每个试样上分别选取 5 个不同位置测试其硬度, 取平均值。

固化行为测试: 在微电脑控温热台上加热粒料至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保温 20 min 后, 快速将样品转移至冷却水槽中 (水温 18 $^{\circ}\text{C}$), 采用数显温度测试仪测量并记录不同样品在整个冷却过程的温度变化, 绘制降温曲线。

2 结果与讨论

2.1 填料对 PP 及其复合材料导热系数和力学性能的影响

表 2 为 PP 及其复合材料的导热系数、缺口冲击强度以及邵氏硬度数据。由表 2 可知, β 成核剂 NT-C 对于 PP/EPDM(95/5) 复合材料的导热系数没有明显影响, 但其缺口冲击强度却较纯 PP 有明显提高, 这是由于加入 β 成核剂后, 诱导部分 α 晶体转变成 β 晶体, 随着 NT-C 用量的提高, PP 的韧性得到进一步提高, 这与郭敏怡等^[5]报道的 β 成核剂与 EPDM 具有协同增韧效果相符。从邵氏硬度数据来看, 添加 β 成核剂之后, 复合材料的硬度稍有提高, 说明适量加入 β 成核剂与 EPDM 之后, 可在不降低材料力学强度的同时, 改善 PP 的韧性^[1]。

表 2 PP 及其复合材料的导热系数、缺口冲击强度及硬度

材料	导热系数 / [W · (m · K) ⁻¹]	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	邵氏硬度
PP-0	0.280	6.3	91
PP-1	0.324	7.0	92
PP-2	0.292	8.4	92
PP-3	0.288	8.1	94

2.2 成核剂对 PP/EPDM 复合材料固化行为的影响

为了便于比较不同冷却条件下复合材料的固化行为, 将冷却曲线进行无因次处理, 取无因次温度 $\theta = (T - T_m) / (T_0 - T_m)$, 其中 T_0 和 T_m 分别为起始熔体温度与冷却介质温度。图 1 为纯 PP 的降温过程。图 2 为 NT-C 不同含量时 PP 复合材料的降温过程。图 3 为 EPDM 不同含量时 PP 复合材料的降温过程。

从图 1~图 3 可以看出, 在各条冷却曲线的早

期阶段(此时材料处于熔体状态),均存在一个温度平台,随着时间(t)推移,冷却速率显著提高,直至冷却至冷却介质温度附近时,冷却速率逐渐减小,总体曲线呈现出倒“S”形状。不同成核剂对复合材料的冷却曲线的影响不同。

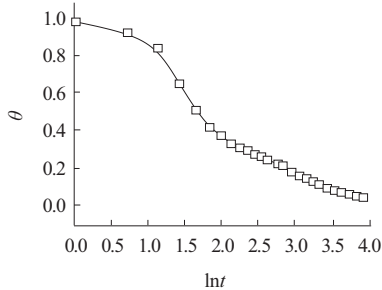


图1 纯 PP 的降温过程

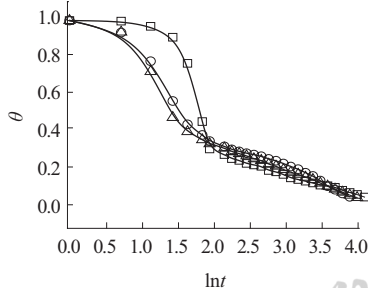


图2 PP/EPDM/NT-C 复合材料的降温过程

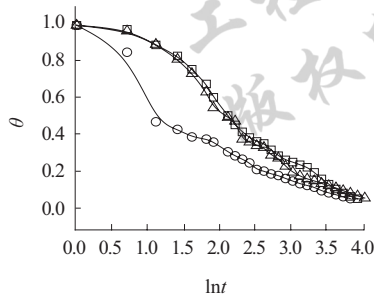


图3 PP/EPDM/TMB-5 复合材料的降温过程

表3是从图1~图3中各取三个特定时刻,比较其无因次温度 θ 。 θ 越小,降温越快。从表3可看出,在相同 EPDM 含量下,加入 NT-C 试样(PP-3)的降温速度快于添加相同含量 TMB-5 的试样(PP-4)。马玉杰等^[1]研究发现, β 成核剂尺寸与力学性能、 β 晶体含量以及超分子结构存有一定的联系。相同含量的条件下,尺寸小的成核剂 β 晶体(NT-C)含量越高,冲击性能更好。在相同 EPDM 含量下,0.3% NT-C 改性 PP/EPDM(95/5)复合材料的冷却速率最低。在相同成核剂 TMB-5 用量下,含 10% EPDM 的 PP 复合材料具有最高的冷却速率,这可能是由于添加 10% EPDM 之后,复合材料中有更多

的 β 晶体生成,而 β 晶体相对 α 晶体尺寸更小,排列更均匀,导热性能好,其相比其它 EPDM 含量复合材料的冷却速率更快。

表3 不同时间时 PP 复合材料试样的无因次温度 θ 值

无因次时间	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6
$\ln t=1$	0.88	0.98	0.82	0.78	0.91	0.57	0.91
$\ln t=2$	0.37	0.31	0.35	0.34	0.57	0.35	0.54
$\ln t=3$	0.18	0.17	0.23	0.20	0.26	0.16	0.21

2.3 成核剂对 PP 复合材料结晶动力学的影响

根据文献报道^[6],可通过材料的 P - V - T 关系计算出 PP/EPDM/ β 成核剂复合材料的结晶度数据,其计算公式如下:

$$x_t = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ 为 PP 复合材料密度, g/cm^3 ; PP 晶区密度 $\rho_c=0.936 \text{ g}/\text{cm}^3$, PP 非晶区密度 $\rho_a=0.852 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。图4为 NT-C 不同含量时的 PP 复合材料结晶动力学曲线。图5为 EPDM 含量不同时的 PP 复合材料结晶动力学曲线。据图4和图5可以得出 PP 复合材料的半结晶时间($t_{1/2}$)、结晶速率 $[(t_{1/2})^{-1}]$,如表4所示。

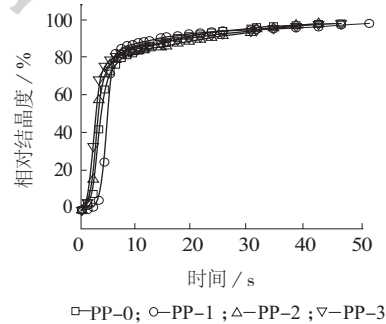


图4 NT-C 不同含量时 PP 复合材料的结晶动力学曲线

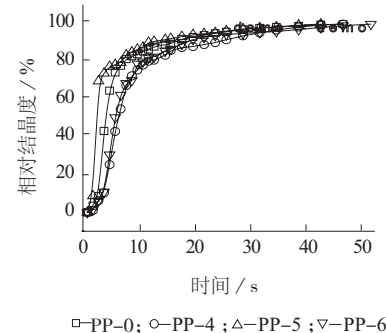


图5 EPDM 不同含量时 PP 复合材料的结晶动力学曲线

表4 PP 复合材料的冷却速率和 $(t_{1/2})^{-1}$

速度	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6
$(t_{1/2})^{-1}/\text{s}^{-1}$	0.23	0.18	0.26	0.29	0.15	0.37	0.17
冷却速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$)	3.71	3.33	4.00	3.75	3.76	4.20	3.37

从图4和图5可以看出,在相同 EPDM 含量

下,添加 β 成核剂 NT-C 的复合材料,随着 NT-C 含量增加其结晶速率 $[(t_{1/2})^{-1}]$ 也增加^[7-8]。在相同 β 成核剂含量下,随着 EPDM 含量增加,结晶速率呈现先增大后减小的趋势,并且 EPDM 在 10% 达到最佳,这可能是由于添加过量的 EPDM 后,导致共混体系实际生长空间受限,不利于诱导 α -PP 向 β -PP 的晶型转变,从而说明 EPDM 应具有适宜的含量。

3 结论

(1) 在相同 TMB-5 含量下,随着 EPDM 含量的增加,PP/EPDM/TMB-5 复合材料的结晶速率呈现先增大后减小的趋势,在 EPDM 质量分数为 10% 时,结晶速率达到最佳。

(2) 在相同 EPDM 含量下,随着 NT-C 含量的增加,PP/EPDM/NT-C 复合材料的结晶速率逐渐提高。

参考文献

- [1] 马玉杰,辛明亮,许凯,等. β 晶型含量与其晶体形态对等规聚丙烯韧性的共同作用[J]. 中国塑料,2013,27(6):23-27.
Ma Yujie, Xin Mingliang, Xu Kai, et al. Joint effects of β -crystals content and their morphology on the toughness of isotactic polypropylene[J]. China Plastics, 2013, 27(6):23-27.
- [2] 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 Shaohui, Zhang Jiali. 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.

- [3] 窦强. β 晶型聚丙烯复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(2):72-76.
Dou Qiang. Progress in research of β crystallization form PP composite[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(2):72-76.
- [4] 李梦婷,杨斌,苗继斌,等. PP/EPDM 共混体系增韧技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(6):107-111.
Li Mengting, Yang Bin, Miao Jibin, et al. Research progress of toughening technology in PP/EPDM blends[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):107-111.
- [5] 郭敏怡,于莲,郑德,等. β 晶型等规聚丙烯/EPDM 体系的结晶和力学性能的研究[J]. 中国塑料,2005, 19(6):51-54.
Guo Minyi, Yu Lian, Zheng De, et al. Mechanical properties and melting crystallization behavior of β -form polopropylene/EPDM blends[J]. China Plastics, 2005, 19(6):51-54.
- [6] Yang Bin, Lin Jizhi, Xia Ru, et al. Correlation between solidification behavior and melt crystallization kinetics of isotactic polypropylene (iPP) during injection molding[J]. Journal of Macromolecular Science Part B: Physics, 2014, 53(3):462-473.
- [7] Ding Qiang, Zhang Zishou, Wang Chunguang, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and morphology of wollastonite-filled β -isotactic polypropylene composites[J]. Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1):675-688.
- [8] Qian Shengying, Igarashi, Toshio, et al. Influence of thermodegradation on the crystallization kinetics of isotactic polypropylene with a beta-nucleating agent[J]. Journal of Macromolecular Science Part B: Physics, 2013, 52(1):48-64.

出口美国儿童产品限用 10 类阻燃剂

美国国会近期提出一个新提案(S.2811)《2014 年儿童和消防员保护法》,限制在儿童产品或软垫家具中使用三氧化铋、十溴联苯醚、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、四溴双酚 A、六溴环十二烷、氯化石蜡等 10 类阻燃剂。该提案规定变化非常大,要求严苛,限定儿童产品或软垫家具(换尿布垫、便携式婴儿床床垫、睡衣、午睡垫、护儿枕等)的任何部分均不能含有超过 1000 ppm 的上述阻燃剂,新规预计将于 2015 年 9 月生效。

美国是宁波市重要的贸易输出地,年出口额超过 200 亿美元,其中儿童用品是重要的贸易增长点。2014 年前三季度,仅玩具一项出口额就达 1.73 亿美元,同比增长 54.6%。为此,提醒相关企业:一要密切关注阻燃剂技术法规动态,严格按照阻燃剂法规要求设计和生产产品,或选择使用更安全的阻燃剂替代物;二要严格控制产品质量,切实掌握各类生产助剂的来源和成分,谨防生产过程中违禁物质的不合理添加;三要加强与检验监管部门及第三方检测实验室联系,加强各

批次产品质量检测,严防问题产品流入市场。(工程塑料网)

全球 3D 打印塑料销售已达 3.1 亿美元

国际市场分析机构 Smar Tech 近日发布的一份报告《3D 打印市场中的塑料:十年机会预测》称,目前,全球 3D 打印用塑料销售额已达到 3.1 亿美元,预计 2019 年将增至 14 亿美元。Smar Tech 认为,随着消费市场和专业市场用户群的快速增长,生产 3D 打印机所使用的高附加值塑料材料领域呈现出高利润机会。

用于 3D 打印的塑料材料主要包括 ABS、聚乳酸、聚碳酸酯、聚丙烯、PS、丙烯酸酯树脂、尼龙和热固性塑料。在个人 3D 打印领域, Smar Tech 认为,最大机会是更坚固耐用的 ABS 和聚乳酸打印材料。该机构预测,未来 10 年,热塑性聚氨酯、聚碳酸酯和尼龙等更耐久的聚合物也将赢得一定的市场份额。同时,激光烧结用聚合物粉末很可能代表了整个塑料材料的最大机会。从质量来看,ABS、聚乳酸和尼龙将继续占据 3D 打印材料市场的最大份额。这些塑料 2019 年的耗用量合计将超过 1.3 万 t。(工程塑料网)