

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.002

成核剂对 PP-HI/PTFE 共混物耐刮擦性能的影响^{*}

何颖^{1,2}, 宋洁², 郭建兵², 秦舒浩²

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550014; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 将磷酸盐成核剂添加到高抗冲聚丙烯 (PP-HI) / 聚四氟乙烯 (PTFE) 共混物中, 研究了成核剂用量对 PP-HI/PTFE 共混物耐刮擦性能的影响, 并重点研究了不同成核剂用量下共混物一段式划痕硬度与三段式划痕硬度的区别。结果表明, 与一段式划痕硬度相比, 通过对测试数据分段进行线性拟合获得的三段式划痕硬度更能准确地表述不同成核剂用量下共混物划痕硬度随负荷变化的情况, 分段拟合线的交点(临界负荷 F_{c1} 和 F_{c2}) 分别可作为判断共混物表面刮擦损伤形貌向鱼鳞纹形貌及移除形貌转变的判据。当成核剂用量为 0.15 份时, 共混物的结晶度和一段式划痕硬度最高, 其表面刮擦损伤形貌由轻划形貌转为鱼鳞纹形貌所需的临界负荷 F_{c1} 最高, 摩擦系数最低, 具有最好的耐刮擦性能。

关键词: 成核剂; 聚丙烯; 复合材料; 耐刮擦; 划痕硬度

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0006-05

Effects of Nucleation Agent on Scratch Resistance of PP-HI / PTFE Blends

He Ying^{1,2}, Song Jie², Guo Jianbing², Qin Shuhao²

(1. School of Material and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Phosphate nucleation agent was added into high-impact polypropylene (PP-HI) / polytetrafluoroethylene (PTFE) blends with melt blending and the effects of nucleation agent content on the scratch resistance of PP-HI / PTFE blends were studied, meanwhile, the differences of the one-stage and three-stage scratch hardness of the blends under different nucleation agent content were mainly investigated. The results show that compared with the one-stage scratch hardness, the three-stage scratch hardness gained through piecewise linear fitting of the test data can more accurately express the change conditions of the scratch hardness along with the change of the load under different nucleation agent content, and the intersection point of piecewise fitting line (critical load F_{c1} and F_{c2}), respectively, can be used as the criterion of the surface scratch damage morphology of the blend being changed into scales grain morphology and material removal morphology. When the nucleation agent content is 0.15 phr, the crystallinity and one-stage scratch hardness of the blend are highest and the friction coefficient is lowest, the required critical load F_{c1} for changing the surface scratch damage morphology from mar morphology to fish-scale morphology is highest, which indicates that the blend has the best scratch resistance.

Keywords: nucleation agent; pp; composites; scratch resistance; scratch hardness

随着汽车行业飞速发展, 汽车用塑料越来越受到人们的重视。在车用塑料中, 聚丙烯 (PP) 以其耐化学药品性好、耐热性能优异、刚性高、密度小等优异性能在汽车行业得到了广泛应用^[1]。由于 PP 耐刮擦性能差, 在装配、运输、使用等过程中因碰撞易在 PP 制品表面产生划痕, 影响了制品的美观, 从而限制了 PP 在高端市场的应用。国内外科研工作者对 PP 耐刮擦性能的影响因素进行了研究^[2-8], 发现聚集态结构、成核剂、结晶性能及润滑剂等均可影响 PP 耐刮擦性能。笔者采用自制的磷酸盐成核剂, 研究其用量对高抗冲 PP(PP-HI) / 聚四氟乙烯 (PTFE)

共混物耐刮擦性能的影响, 同时重点研究了不同成核剂用量下共混物一段式划痕硬度与三段式划痕硬度的区别。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP-HI : K9928, 北京燕山石化公司;

PTFE : 3M 公司;

^{*} 国家科技支撑计划项目 (2013BAF07B00), 贵阳市白云区项目
[白科合同 (2013) 40 号]

联系人: 秦舒浩, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2014-05-20

磷酸盐成核剂:自制。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出造粒机:TSE-40A型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:CJ80MZ-NC II型,震德塑料机械厂有限公司;

多指刮擦实验机:Taber 710型,美国TABER仪器公司;

塑料滑动摩擦试验机:SG-S03E型,泉州市金龙检测仪器有限公司;

金相显微镜:BX41型,日本奥林巴斯公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Q10型,美国TA公司。

1.3 试样制备

将PP-HI, PTFE及磷酸盐成核剂按一定比例混合均匀,在同向双螺杆挤出造粒机上挤出造粒,主机螺杆转速为200 r/min,挤出机1至8段的温度分别为170,175,180,185,190,195,200,205℃,机头温度为210℃。然后在注塑机上注塑成标准试样。其中,PP-HI与PTFE质量比为98:2,将PP-HI与PTFE的总用量设为100份,磷酸盐成核剂的用量分别设为0,0.05,0.1,0.15,0.2,0.25份。

1.4 性能测试与表征

耐刮擦性能按ASTM D 7027-2005测试,所用的刮擦尖头材质为不锈钢,直径为1 mm,测试所加载的负荷为1,1.5,2,2.5,3,3.5,4.5,5,6,7,8,9,10,12,13.5,15,17,20 N,刮擦速度约为100 mm/s,划痕长度为100 mm;

摩擦系数按GB/T 3960-1983测试,负荷为196 N,转速为200 r/min,转数为24 000 r,试样尺寸为30 mm×7 mm×6 mm,钢轮尺寸为Ø40 mm×10 mm;

光学显微镜分析:用带有图片采集软件的金相显微镜检测试样的刮擦表面,观察其刮擦损伤形貌并拍照;

DSC测试:在氮气气氛中,以10℃/min的速率升温至230℃,恒温1 min,然后再以10℃/min的速率降温至室温,记录降温 and 升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对PP-HI/PTFE共混物结晶度的影响

利用DSC测试结果计算了不同成核剂用量下PP-HI/PTFE共混物的结晶度,结果如图1所示。由图1可以看出,随着成核剂用量的增加,共混物的

结晶度呈现先上升后降低的趋势;当成核剂用量为0.15份时,其结晶度最高。不加成核剂的共混物结晶度为46.3%,添加0.15份的成核剂,共混物的结晶度为52.9%,增幅为14.3%。这是因为磷酸盐成核剂具有诱导PP以 α 晶型成核的作用,从而提高了PP的结晶度、结晶速率,并使晶粒尺寸细化。

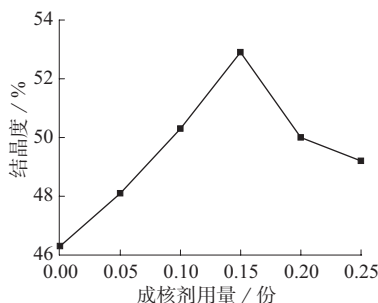


图1 成核剂用量对PP-HI/PTFE共混物结晶度的影响

2.2 成核剂对PP-HI/PTFE共混物摩擦系数的影响

图2为成核剂用量对PP-HI/PTFE共混物摩擦系数的影响。由图2可知,随着成核剂用量增加,PP-HI/PTFE共混物的摩擦系数呈先降低后上升的趋势。当成核剂用量为0.15份时,摩擦系数最低,由未加成核剂时的0.2737降低到0.2176,降幅为20.5%。这是由于添加适量的成核剂能促进和完善PP的结晶,使PP表面硬度提高,从而改善了PP的摩擦性能。

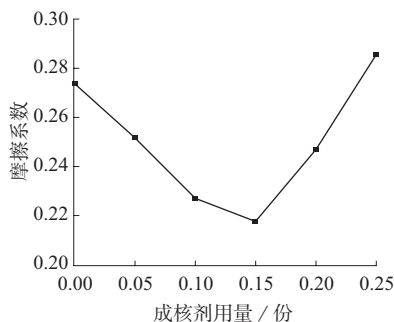


图2 成核剂用量对PP-HI/PTFE共混物摩擦系数的影响

2.3 成核剂对PP-HI/PTFE共混物划痕硬度的影响

将不同成核剂用量下PP-HI/PTFE共混物在不同负荷下的划痕宽度列于表1。由表1可以看出,相同成核剂用量下,共混物的划痕宽度随负荷的增加而变宽;相同负荷下,随成核剂用量增加,共混物的划痕宽度先变窄后变宽。无论负荷为多少,当成核剂用量为0.15份时,共混物的划痕宽度总是最窄。

根据ASTM D 7027-2005,划痕硬度可定义为单位面积下材料所能承受的正常负荷,用来定量表征材料的耐刮擦性能。刮擦实验使用的压头为球形尖头,所以刮擦面积可近似为圆的面积,划痕宽度近

表1 不同成核剂用量下 PP-I/PTFE 共混物在不同负荷下的划痕宽度

成核剂用量 / 份	负荷 / N																		mm
	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4.5	5	6	7	8	9	10	12	13.5	15	17	20	
0	0.146	0.158	0.170	0.182	0.195	0.211	0.234	0.265	0.296	0.328	0.359	0.391	0.414	0.478	0.514	0.550	0.600	0.679	
0.05	0.137	0.150	0.164	0.177	0.190	0.203	0.231	0.248	0.276	0.305	0.337	0.369	0.394	0.455	0.494	0.532	0.584	0.661	
0.10	0.133	0.146	0.160	0.173	0.185	0.198	0.223	0.237	0.266	0.297	0.325	0.356	0.382	0.445	0.486	0.525	0.578	0.657	
0.15	0.125	0.137	0.150	0.163	0.176	0.189	0.215	0.228	0.255	0.284	0.314	0.345	0.371	0.433	0.472	0.512	0.565	0.646	
0.20	0.136	0.149	0.162	0.175	0.187	0.200	0.225	0.239	0.269	0.301	0.332	0.363	0.388	0.452	0.491	0.530	0.582	0.660	
0.25	0.139	0.153	0.167	0.181	0.194	0.206	0.232	0.248	0.277	0.309	0.340	0.372	0.398	0.462	0.501	0.540	0.592	0.672	

似为圆的直径^[9]。划痕硬度可由式(1)计算^[10]。

$$H_s = \frac{4qF}{\pi w^2} \quad (1)$$

式中: H_s ——划痕硬度, MPa;

q ——无量纲的参数 ($1 < q < 2$), 取决于刮擦过程中聚合物弹性回复的程度, 对大多数通用塑料来说, q 值为 1;

F ——测试负荷, N;

w ——划痕宽度, mm。

ASTM D 7027-2005 规定划痕硬度可由负荷 F 对划痕投影面积 ($\pi w^2 / 4$) 作图获得, 对图像进行线性拟合, 拟合线的斜率便为材料的划痕硬度。与采用公式计算的划痕硬度相比, 图像法获得的划痕硬度更能表征材料的耐刮擦性能。这是因为压头的初始载荷只能影响图像的截距, 而不会影响其斜率。

根据表 1 所示的划痕宽度, 计算出划痕投影面积 ($\pi w^2 / 4$), 然后由负荷 F 对其作图, 并进行了线性拟合, 结果如图 3~图 8 所示, 其中, 图 3~图 8 中的虚线为图像法获得的不同成核剂用量的 PP-HI/PTFE 共混物的一段式划痕硬度拟合直线, 实线为三段式划痕硬度拟合直线。

从图 3~图 8 的数据点分布可以看出, 不同测试负荷范围的“划痕硬度”不是恒定不变的。由测试负荷对划痕投影面积作图得到的拟合线, 其斜率 (划痕硬度) 在不同测试负荷范围也明显不同: 在较低的负荷下, 显示出较高的划痕硬度 (拟合直线的斜率较大), 这是由于低负荷下, 材料主要发生弹性变形, 因此, 形变回复率比较高, 这就意味着测得的划痕宽度会比较窄, 与划痕宽度的平方成反比关系的划痕硬度也就较高, 即使划痕宽度只有几微米的变化, 都会造成划痕硬度剧烈地变化; 高负荷下, 材料主要为塑性变形, 弹性回复的贡献很小, 这就意味着笔者测得的划痕宽度较宽, 划痕硬度就会较低 (拟合直线的斜率较小)。对于刚度、强度较高的聚合物材料而言, 负荷对拟合直线的影响较小, 但对于较软的聚合物 (如 PP), 负荷的影响就比较大。

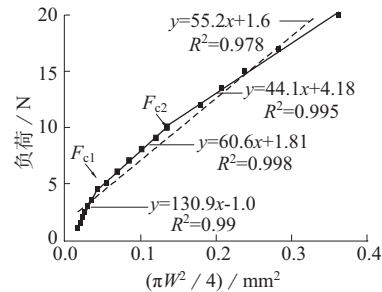


图3 成核剂用量为 0 份时 PP-HI/PTFE 共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

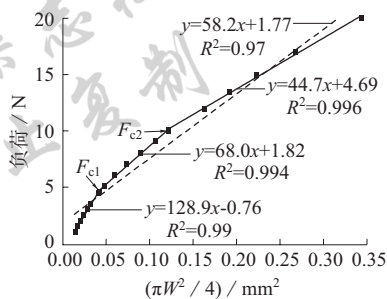


图4 成核剂用量为 0.05 份时 PP-HI/PTFE 共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

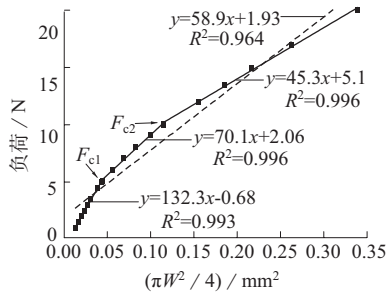


图5 成核剂用量为 0.1 份时 PP-HI/PTFE 共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

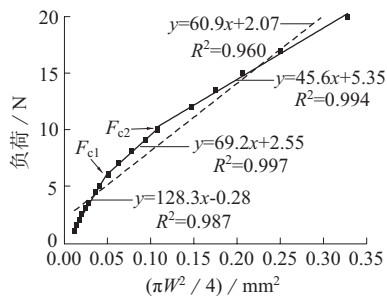


图6 成核剂用量为 0.15 份时 PP-HI/PTFE 共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

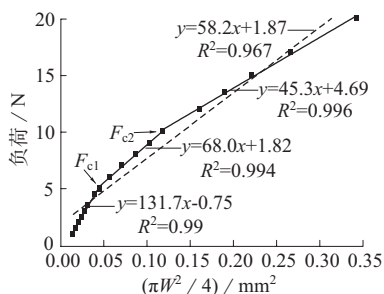


图7 成核剂用量为0.2份时PP-HI/PTFE共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

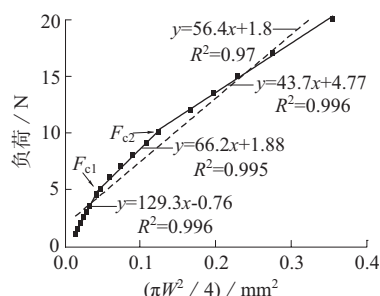


图8 成核剂用量为0.25份时PP-HI/PTFE共混物一段式划痕硬度和三段式划痕硬度的拟合直线

可以看出,用图像法获得的一段式划痕硬度无法获得PP-HI/PTFE共混物的划痕硬度随负荷变化的准确情况。因此,在图像法获得一段式划痕硬度的基础上,结合了测试负荷对划痕硬度的影响,作出了三段式划痕硬度的拟合直线(如图3~图8实线所示)。可以看出,随着测试负荷的增加,拟合直线可明显分为3段,且这3段直线的拟合度 R^2 均比一段式划痕硬度拟合直线的高。其中,第1及第2段的交点对应临界负荷 F_{c1} ,第2和第3段的交点对应临界负荷 F_{c2} 。

结合图3~图8的一段式划痕硬度和三段式划痕硬度拟合直线,将相关数据列于表2。

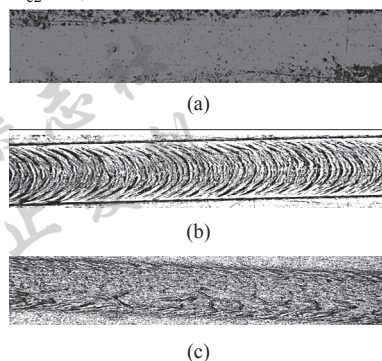
表2 不同成核剂用量下PP-HI/PTFE共混物的

划痕硬度和临界负荷						
成核剂用 量 / 份	划痕硬度 / MPa				临界负荷 / N	
	一段式	三段式				
		第 1 段	第 2 段	第 3 段	F_{c1}	F_{c2}
0.00	55.2	130.9	60.6	44.5	4.5	10
0.05	58.2	128.9	68.0	44.7	4.5	10
0.10	58.9	132.3	70.1	45.3	5	10
0.15	60.9	128.3	69.2	45.6	6	10
0.20	58.2	131.7	66.9	44.9	5	10
0.25	56.4	129.3	66.2	43.7	4.5	10

由表2可以看出,PP-HI/PTFE共混物的一段式和三段式划痕硬度按大小排序为:三段式的第1段划痕硬度>三段式的第2段划痕硬度>一段式划痕硬度>三段式的第3段划痕硬度。由此可以发现,

划痕硬度与测试负荷相关性较大,随负荷的增加,共混物的划痕硬度降低。其中,当成核剂用量为0.15份时,共混物的一段式划痕硬度最高,这与结晶度和摩擦系数的结果相呼应。

一般来说,聚合物材料经刮擦后其表面易出现3种典型的刮擦损伤形貌,如图9所示。当负荷较低时,聚合物表面的刮擦损伤形貌为轻划形貌,随着负荷的增加,开始由轻划形貌转为鱼鳞纹形貌,当负荷达到较大的值时,则转为移除形貌。结合图3~图9及表2,可以推断出,三段式划痕硬度中的第1,2,3段划痕硬度分别对应共混物在轻划、鱼鳞纹和移除形貌下的划痕硬度,且当负荷达到临界负荷 F_{c1} 时,共混物表面开始出现鱼鳞纹形貌;当负荷达到临界负荷 F_{c2} 时,共混物表面开始出现移除形貌。



a—轻划形貌; b—鱼鳞纹形貌; c—移除形貌

图9 3种典型的刮擦损伤形貌照片

综合以上分析可以看出,随成核剂用量的增加, F_{c1} 先升高后降低,即共混物表面刮擦损伤形貌由轻划形貌转为鱼鳞纹形貌所需的负荷先升高后降低。当成核剂用量为0.15份时,其 F_{c1} 最高,表明在此成核剂用量下,使共混物表面刮擦损伤形貌由轻划形貌转为鱼鳞纹形貌所需的临界负荷最高。

2.4 成核剂对PP-HI/PTFE共混物刮擦形貌的影响

用光学显微镜观察了不同成核剂用量下PP-HI/PTFE共混物的刮擦损伤形貌随加载负荷变化的情况,对观察结果进行统计,将共混物不同刮擦损伤形貌所对应的负荷列于表3。由表3可见,未添加成核剂时,PP-HI/PTFE共混物在4.5 N的负荷作用下,渐渐由轻划形貌向鱼鳞纹形貌过渡;在10 N的负荷下,开始塑性变形,呈现移除形貌。与其它成核剂用量下的共混物相比,含0.15份成核剂的共混物在5 N的负荷作用下,其表面仍然呈现轻划形貌,当负荷增为6 N时,渐渐向鱼鳞纹形貌过渡;在10 N的负荷下,虽然不能完全消除材料的移除形

貌,但在实验中发现材料表面的空穴变少,有向鱼鳞纹形貌转变的趋势,结合结晶度、摩擦系数及划痕硬度结果,可以表明填充 0.15 份成核剂可使 PP-HI/PTFE 共混物具有最好的耐刮擦性能。

另外,可以发现,共混物表面由轻划形貌向鱼鳞纹形貌及由鱼鳞纹形貌向移除形貌过渡时的负荷与三段式划痕硬度拟合直线中的 F_{c1} 和 F_{c2} 完全吻合,由此证明了三段式划痕硬度分段拟合线的交点分别可作为判断材料表面损伤形貌向鱼鳞纹形貌及移除形貌转变的判据。

表 3 不同成核剂用量下 PP-HI/PTFE 共混物不同刮擦损伤

成核剂用量/份	形貌对应的负荷					N
	轻划形貌	过渡态	鱼鳞纹形貌	过渡态	移除形貌	
0	1,1.5,2,2.5,3,3.5	4.5	5,6,7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	
0.05	1,1.5,2,2.5,3,3.5	4.5	5,6,7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	
0.10	1,1.5,2,2.5,3,3.5,4.5	5	6,7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	
0.15	1,1.5,2,2.5,3,3.5,4.5,5	6	7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	
0.20	1,1.5,2,2.5,3,3.5,4.5	5	6,7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	
0.25	1,1.5,2,2.5,3,3.5	4.5	5,6,7,8,9	10	12,13.5,15,17,20	

3 结论

(1) 相比一段式划痕硬度,三段式划痕硬度更能准确表述不同成核剂用量下 PP-HI/PTFE 共混物的划痕硬度随负荷变化的情况,三段式划痕硬度分段拟合线的交点分别可作为判断共混物表面损伤形貌向鱼鳞纹形貌及移除形貌转变的判据。

(2) 当磷酸盐成核剂用量为 0.15 份时,PP-HI/PTFE 共混物的结晶度和一段式划痕硬度最高,其表面刮擦损伤形貌由轻划形貌转为鱼鳞纹形貌所需

的临界负荷 F_{c1} 最高,摩擦系数最低,具有最好的耐刮擦性能。

参考文献

- [1] Chu J, Xiang C, Sue H J, et al. Scratch resistance of mineral-filled polypropylene materials[J]. Polymer Engineering and Science, 2000,40(4):944-955.
- [2] Chu J, Rumao L, Coleman B. Scratch and mar resistance of filled polypropylene materials[J]. Polymer Engineering and Science, 1998,38(11):1906-1914.
- [3] Moghbelli E, Browning R L, Boo W J, et al. Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets[J]. Tribology International, 2008,41(5):425-433.
- [4] Hadal R S, Misra R D K. Scratch deformation behavior of thermoplastic materials with significant differences in ductility[J]. Materials Science and Engineering A, 2005,398(1-2):252-261.
- [5] Dasari A, Rohrmann J, Misra R D K. On the scratch deformation of micrometric wollastonite reinforced polypropylene composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004,364(1-2):357-369.
- [6] Misra R D K, Hadal R S, Duncan S J. Surface damage behavior during scratch deformation of mineral reinforced polymer composites[J]. Acta Materialia, 2004,52(14):4363-4376.
- [7] Zokaie S, Lesan Khosh M R, Bagheri R. Study of scratch resistance in homo- and co-polypropylene filled with nanometric calcium carbonate[J]. Materials Science and Engineering A, 2007,445-446:526-536.
- [8] Xiang C, Sue H J, Chu J. Roles of additives in scratch resistance of high crystallinity polypropylene copolymers[J]. Polymer Engineering and Science, 2001,41(1):23-31.
- [9] Briscoe B J, Sinha S K. Scratch resistance and localized damage characteristics of polymer surfaces-a review[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2003,34(10-11):989-1002.
- [10] Williams J A. Analytical models of scratch hardness[J]. Tribology International, 1996,29(8):675-694.

我国塑料挤出机市场将有长足发展和突破

发展新技术是一个行业能不断前行的动力,目前,我国塑料挤出机技术不断升级,结束了手工上料的时代。工人可从重体力劳动和粉尘飞扬的环境中解脱出来,原来由人工完成的工作现在由输送设备等自动完成,为塑料行业做出了巨大贡献。

我国挤出机产品对发达国家出口以中低端为主,但这部分消费需求呈现刚性,另外我国挤出机正与战略性新兴产业紧密相联,且我国的挤出机产品具有高效、节能的优势和较高的性价比,因而,挤出机行业发展仍然具有较大的市场空间。

业界人士表示,近些年,我国的塑料机械企业市场会更加开拓,知名度也会进一步扩大,市场竞争力也会进一步的提高。对新兴国家出口比例也将大为提升。

我国塑料挤出技术市场正表现出 3 个显著的特点:其

一,业界对高效、节能技术的关注度日渐高涨,节能高效、高产挤出机成为技术创新的一个重要方向;其二,食品、饮料,以及新能源等工业领域对高性能软包装薄膜的需求持续高涨,推动塑料薄膜多层共挤技术不断推陈出新;其三,我国挤出技术开始在各种配套零部件与辅助设备领域加大研发力度,新技术应用与拓展的步伐加快,推动整体技术水平的迅速提升。

经过长期的发展,我国塑机行业的国际影响力不断提高,应对贸易保护主义能力增强,制造技术水平和整体实力进一步提高,因此,我国挤出机行业在外贸出口方面的有利条件不少。

目前,各种各样的节能新技术已经应用于挤出技术的方方面面,从挤出机本身的螺杆结构改进,到新型驱动电机的应用,以至各种新型加热技术的应用,都在推动挤出技术向着更加高效节能、高产的方向发展。(慧聪塑料网)