

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.001

超细微化有机磷酸盐成核剂对聚丙烯性能的影响^{*}

黄伟江^{1,2}, 张凯², 于杰^{1,2}, 秦舒浩², 张覃³, 何文涛²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 3. 贵州大学矿业学院, 贵阳 550025)

摘要: 采用超临界流体技术制备超细微化有机磷酸盐成核剂, 研究了超细微化有机磷酸盐成核剂对聚丙烯 (PP) 结晶行为及力学性能的影响。采用扫描电子显微镜分析成核剂的微观形貌, 通过差示扫描量热法和偏光显微镜分析超细微化处理前后有机磷酸盐成核剂对 PP 结晶度、结晶温度以及晶粒尺寸的影响。结果表明, 经超细微化处理, 成核剂微观形貌发生变化, 粒径变小, 分散更均匀。分别添加 0.2 份超细微化处理前后的成核剂 NA-11, NA-13, 均可使 PP 的结晶峰温度提高, 最高达到 131.7℃, 结晶度显著增加, 同时结晶速率提高, 球晶尺寸大幅下降, 成核剂经超细微化处理后, 其结晶成核效果更明显。成核剂可明显提高 PP 的拉伸强度、弯曲性能和透明性。成核剂超细微化处理后, PP 的拉伸、弯曲性能和透明性进一步提高, 弯曲弹性模量较纯 PP 提高 48.4%, 最小雾度为 15.3%。

关键词: 成核剂; 聚丙烯; 超细微化; 结晶; 性能

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0004-05

Effects of Ultra-Fine Organic Phosphate Nucleating Agents on the Properties of Polypropylene

Huang Weijiang^{1,2}, Zhang Kai², Yu Jie^{1,2}, Qin Shuhao², Zhang Qin³, He Wentao²

(1. College of Material and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550025, China;

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

3. Mining College of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Ultra-fine organic phosphate nucleating agent was prepared by supercritical fluid technology, the effects of ultra-fine organic phosphate nucleating agents on the crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene (PP) were investigated. The morphologies of organic phosphate nucleating agents were analyzed by scanning electron microscopy, and the effects of organic phosphate nucleating agents before or after the ultra-fine processing on the crystallinity, the crystallization temperatures and grain sizes of PP were analyzed by differential scanning calorimetry and polarizing microscope. The experimental results show that after ultra-fine processing the morphologies of nucleating agents is changed. The particle sizes of organic phosphate nucleating agents became smaller and the dispersion is better. In case of adding 0.2 phr organic phosphate nucleating agents NA-11, NA-13 before or after the ultra-fine processing, all the crystallization peak temperatures of PP are increased. Meanwhile, the highest temperature is up to 131.7 °C, the crystallinity significantly increases, the crystallization growth rates go up while the sizes of spherulite reduce significantly, and the crystallization nucleation effects are more apparent by the ultra-fine processing. Both the tensile strength, flexural properties and the transparency of PP are improved by nucleating agent. The tensile strength, flexural properties and transparency are further improved by the ultra-fine nucleating agents, the bending elastic modulus is improved by 48.4% comparing with pure PP, the smallest haze is 15.3%.

Keywords: nucleating agent; polypropylene; ultra-fine; crystallization; property

成核剂改性聚丙烯 (PP) 是实现 PP 高性能化、高透明化的一种简单有效方法。成核剂是一种新型的聚合物改性助剂, 添加成核剂能改变聚合物的结晶度和结晶形态, 从而大幅提高聚合物的刚性、强度以及透明性等性能。因此, 对成核剂的研究和应用日益受到人们的关注^[1]。

有机磷酸盐成核剂是国内外近年来新发展的一种聚烯烃成核剂, 与其它品种相比, 其对聚合物

的透明性、刚性、结晶速度和热变形温度都有更显著的改善^[2-3], 该类成核剂最初由日本旭电化公司研制成功, 目前, 已发展到第三代, 其产品牌号分别

^{*} 国家自然科学基金项目 (51263003), 贵州省国际科技合作计划项目 (黔科合外 G 字 [2012]7029 号), 国家科技支撑计划项目 (2013BAB07B00, 2013BAB07B03)

联系人: 何文涛, 博士, 主要研究方向为无机纳米粒子的表面修饰及其在聚合物中的应用

收稿日期: 2013-05-20

为 NA-10, NA-11 和 NA-21^[4], 其典型代表是 2, 2'-亚甲基双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠(即第二代产品 NA-11), 第三代产品 NA-21 是由双[2, 2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]羟基铝(即 NA-13)与其它多种复配物共同组成的混合物。由于有机磷酸盐成核剂具有成核效率高、结晶速度快、性能提高更加显著等特点, 目前已广泛应用于 PP 改性中, 对透明 PP 的高性能化研究和生产起到推动作用^[5-7]。张跃飞等^[8-9]的研究表明, 有机磷酸盐成核剂具有较高的成核效率, 能显著提高 PP 的力学和透明性能, 同时 NA-11 能显著减小 PP 的球晶尺寸, 成核效果明显, 而 NA-13 成核作用不明显。梁明霞等^[10]研究发现, 该类成核剂熔点较高, 在 PP 中分散较困难, 相容性较差, 其成核效率受到影响。顾民等^[11]研究结果表明, 通过减小成核剂的粒径, 能够有效改善成核剂与 PP 的相容性, 提高其在 PP 中的加工分散性和结晶性能, 具有较高的成核效率。因此, 研究细化化的 PP 成核剂, 成为国内外广泛关注的焦点。但是采用传统的细化化方法制备的成核剂粒径偏大, 尺寸差异较大, 成核剂的形态不容易掌握, 且较易出现团聚现象, 不能达到细化化成核剂的目的^[12-13]。

为克服传统细化技术的不足, 笔者采用超临界流体技术制备超细化有机磷酸盐成核剂, 并将其应用到 PP 中, 对比成核剂超细化处理前后对 PP 改性效果的差异, 通过差示扫描量热(DSC)法、偏光显微镜(PLM)及力学性能、透明性等测试, 探讨成核剂超细化前后对 PP 结晶行为、力学性能及透明性等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 新疆独山子石油化工有限公司;

有机磷酸盐成核剂: NA-11, NA-13, 自制。

1.2 主要设备与仪器

同向双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆科亚(南京)机械制造有限公司;

注塑机: CJ80MZ2 NC II 型, 震德塑料机械厂;

高速混合机: SHR100 型, 张家港市新科机械有限公司;

超临界细微粒子装备: HA220-50-06 型, 包括高压反应釜、分离器、计量泵等, 海安华安超临界设备有限公司;

DSC 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: WdW2 10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

透光率/雾度测定仪: WGT-S 型, 上海精密科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

PLM: XRD 型, 上海光学仪器一厂。

1.3 试样制备

将自制有机磷酸盐成核剂 NA-11, NA-13 分别注入超临界高压反应釜内, 釜内温度为 60.0℃, 压强为 20 MPa, 转速为 200 r/min, 以超临界二氧化碳为溶剂, 在此条件下恒温、恒压 4 h, 最终在分离器中收集得到超细化有机磷酸盐固体干燥粉末, 即超细微 NA-11、超细微 NA-13。

分别将 0.2 份超细化处理前后的成核剂加入到 PP 中, 在高速混合机中混合 5 min 后, 在双螺杆挤出机上共混、造粒, 挤出温度为 140~210℃, 然后在注塑温度为 210℃条件下, 注塑成力学性能、透明性测试用标准试样, 同时对纯 PP 进行同样处理, 作为空白试样。

1.4 性能测试与表征

(1) SEM 观察。

用 SEM 观察有机磷酸盐成核剂 NA-11, NA-13 超细化处理前后的微观形貌。

(2) DSC 分析。

称取约 7 mg 共混粒料, 在 N₂ 气氛下, 将试样从室温升温至 210℃, 保温 5 min, 以消除热历史影响; 以 10℃/min 速率降温至 30℃, 再以同样速率升温至 210℃, 记录升降温热流随温度变化的曲线。

相对结晶度(X_c)通过结晶热焓计算:

$$X_c = \Delta H_c / \Delta H_0 \quad (1)$$

式中: ΔH_c ——试样的结晶热焓, J/g;

ΔH_0 ——试样完全结晶时的结晶热焓, J/g。

对于完全结晶 PP, $\Delta H_0 = 209 \text{ J/g}$ ^[14]。

(3) PLM 分析。

将试样以 50℃/min 的速率升温至 230℃, 恒温 5 min, 再以 30℃/min 速率降温至 130℃, 观察其球晶形态及尺寸。

(4) 力学性能分析。

拉伸强度按 ASTM D638-2003 测试;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 ASTM D790-

2007 测试;

缺口冲击强度按 ASTM D256-2006 测试。

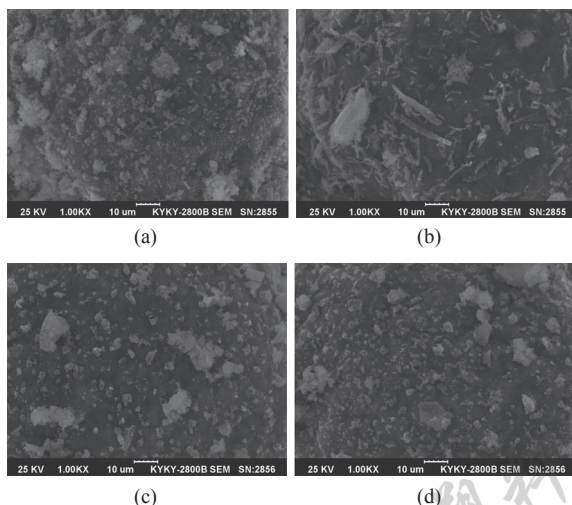
(5) 透明性分析。

雾度按 ASTM D1003-2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是超细微化处理前后有机磷酸盐成核剂 NA-11, NA-13 的 SEM 照片。



a—NA-11; b—超细微 NA-11; c—NA-13; d—超细微 NA-13

图 1 超细微化处理前后有机磷酸盐成核剂的 SEM 照片

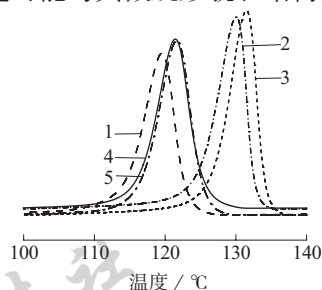
由图 1a、图 1b 可以看出,超细化处理前 NA-11 呈颗粒状,并有明显的团聚现象,颗粒粒径尺寸较大;经超细微化处理后,NA-11 的微观形貌和结构有明显变化,呈针棒状^[11],无明显团聚现象,每个针状体的长度一般不同,其长度在 10~20 μm 之间,且长径比大约在 5~20 之间。

由图 1c、图 1d 可以看出,超细化处理前 NA-13 呈颗粒状,部分呈团聚现象,粒径尺寸差异较大;经超细微化处理后,NA-13 的微观形貌无明显变化,但颗粒分散更均匀,粒径更小,大多在 5~10 μm 之间。

2.2 成核剂对 PP 结晶行为的影响

图 2 为纯 PP 和成核剂改性 PP 的非等温结晶曲线,表 1 为纯 PP 和成核剂改性 PP 的 DSC 数据。由图 2 和表 1 可以看出,加入成核剂后,PP 的结晶峰明显右移,与纯 PP 相比,结晶峰变得尖而窄,同时结晶焓面积增大。由表 1 可知,纯 PP 的结晶峰温度 T_c 为 119.6 $^{\circ}\text{C}$,加入 0.2 份 NA-11 后, T_c 提高 10.5 $^{\circ}\text{C}$;加入 0.2 份超细微 NA-11 后, T_c 更高,提高 12.1 $^{\circ}\text{C}$;两者使 PP 的 X_c 分别提高了 25.4% 和 33.6%,可见 NA-11 经超细微化处理后,其结晶成

核作用更明显。加入 NA-13 改性 PP,改性 PP 的 T_c 为 121.5 $^{\circ}\text{C}$,NA-13 经超细微化处理后,改性 PP 的 T_c 为 121.8 $^{\circ}\text{C}$, T_c 提高不显著;PP 经改性后的 X_c 分别提高 16.3% 和 17.9%,NA-13 超细微化处理效果不明显,这与 2.1 节中其微观形貌变化不明显有关。显然,两类成核剂的加入可以有效提高 PP 的 T_c ,NA-11 的成核效果明显优于 NA-13^[9],同时成核剂经超细微化处理后,其成核效果较未处理时有一定程度提高,这可能与其微观形貌和结构的改变有关。



1—纯 PP; 2—PP/NA-11; 3—PP/超细微 NA-11;

4—PP/NA-13; 5—PP/超细微 NA-13

图 2 纯 PP 和成核剂改性 PP 的 DSC 结晶曲线

表 1 纯 PP 和成核剂改性 PP 的 DSC 数据

项目	纯 PP	PP/NA-11	PP/超细微 NA-11	PP/NA-13	PP/超细微 NA-13
$T_c / ^{\circ}\text{C}$	119.6	130.1	131.7	121.5	121.8
$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	89.7	112.5	119.8	104.2	105.7
$X_c / \%$	42.9	53.8	57.3	49.9	50.6

2.3 成核剂对 PP 结晶形态的影响

图 3 是纯 PP 及成核剂改性 PP 的 PLM 照片。由图 3a 可以看出,纯 PP 呈明显的消光图像,球晶生长完整,晶粒尺寸大,可达到 150 μm 左右,且界限清晰。由图 3b~3e 可以看出,加入成核剂对 PP 异相成核作用明显,球晶变得细小而致密,表现出较高的结晶度。加入未处理 NA-13 能细化 PP 的球晶尺寸(见图 3b);加入超细微 NA-13,细化球晶、成核的作用更明显,并且球晶更均匀、排列更细密,球晶尺寸为 15~20 μm (见图 3c)。图 3d、图 3e 分别为未处理 NA-11、超细微 NA-11 细化 PP 球晶的照片,可以看出 PP 的球晶尺寸更小、排列更加致密,其尺寸均在 10 μm 以下,且图 3d 与图 3e 的晶体形态已看不出明显的差异,这与 NA-11 有较高的成核效率有关。当球晶细化到一定程度时,晶粒尺寸变化不明显。因此 PP/NA-11 的球晶尺寸明显小于 PP/NA-13 的球晶尺寸^[8],同时两类成核剂经超细微化处理后比未处理前的球晶更均匀、细密,成核效果更好,这与 DSC 的分析结果一致。

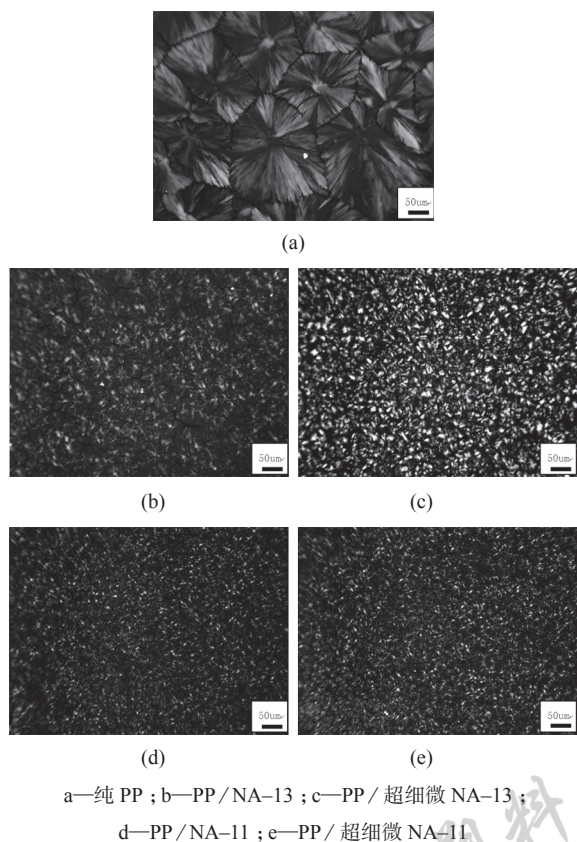


图3 纯 PP 和不同成核剂改性 PP 的 PLM 照片

2.4 成核剂对 PP 力学性能和透明性的影响

成核剂改性 PP 的力学性能可以直接反映成核剂对 PP 微观结晶性能的影响。表 2 为纯 PP 和成核剂改性 PP 的力学性能和透明性。

表 2 纯 PP 和成核剂改性 PP 的力学性能和透明性

项目	纯 PP	PP/NA-11	PP/超细微 NA-11	PP/NA-13	PP/超细微 NA-13
拉伸强度 / MPa	37.2	40.8	41.5	37.6	38.2
弯曲强度 / MPa	44.5	58.1	60.7	45.7	47.1
弯曲弹性模量 / GPa	1.61	2.31	2.39	1.75	1.80
冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	4.36	3.75	3.68	4.78	4.39
雾度 / %	41.3	15.5	15.3	35.4	34.7

由表 2 可以看出,加入成核剂对 PP 的力学性能有较大影响,PP/NA-11 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较纯 PP 分别提高 9.7%、30.6%、43.5%,而 PP/超细微 NA-11 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较纯 PP 分别提高 11.6%、36.4%、48.4%,可见超细微化处理 NA-11 使 PP 的拉伸、弯曲性能进一步提高;PP/NA-13 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较纯 PP 分别提高 1.1%、2.7%、8.7%,PP/超细化 NA-13 的拉伸强度、弯曲强度、

弯曲弹性模量较纯 PP 分别提高 2.7%、5.8%、11.8%。超细微化处理 NA-13 同样能进一步改善 PP 的拉伸和弯曲性能。PP/NA-11 的冲击强度较纯 PP 降低 14.0%,PP/NA-13 的冲击强度较纯 PP 提高 9.6%。NA-11,NA-13 经超细微化处理改性 PP,其冲击强度与未处理时相比均有降低,但降低程度较小。因此,两种未处理的成核剂对 PP 的拉伸、弯曲性能有明显的改善作用,NA-11 使纯 PP 的冲击强度降低,NA-13 使纯 PP 冲击强度提高,经超细微化处理后,PP 的拉伸和弯曲性能会进一步提高,冲击强度有一定程度的降低。

由表 2 还可以看出,在 PP 中加入成核剂 NA-11、超细微 NA-11 后,PP 的雾度分别降低 62.5%、63.0%,其中,PP/超细微 NA-11 的雾度达到 15.3%;加入 NA-13、超细微 NA-13 后,PP 的雾度分别降低 14.3%、16.0%。结果表明,成核剂的加入使 PP 的透明性明显改善,两类成核剂超细微化处理后改性 PP,其透明性与处理前相比有所提高。这是因为处理后的成核剂粒径更均匀,异相成核作用更明显,使透明性进一步改善。

基于上述结果与分析,成核剂的成核效率可能与成核剂的晶体结构密切相关,同时后处理工艺使成核剂的微观形貌、结构发生变化,并直接影响 PP 的拉伸强度、弯曲性能、结晶度等性能,这有待于对 NA-11 和 NA-13 的晶体结构进行进一步研究。

3 结论

(1) 成核剂经超细微化处理后,其微观形貌、结构发生明显变化,粒径尺寸变小。

(2) 成核剂的加入皆能使 PP 的 T_c 升高, T_c 最高达到 131.7℃,且结晶速率加快,使 PP 的结晶度明显提高。两类成核剂经超细微化处理后,其成核速率较未处理时有一定程度提高。

(3) 成核剂的加入均可显著减小纯 PP 的球晶尺寸,两类成核剂经超细微化处理后,PP 的晶粒更细密、均匀。

(4) 添加 0.2 份成核剂对 PP 的拉伸强度、弯曲性能有明显的改善作用,其中弯曲弹性模量提高最明显,但对冲击强度有不同的影响,NA-11 使 PP 的冲击强度降低,NA-13 使 PP 的冲击强度提高。经超细微化处理后,PP 的拉伸和弯曲性能会进一步提高,但冲击强度没有改善。成核剂的加入使 PP 的透明性显著改善,两类成核剂超细微化处理后改性 PP 的透明性进一步提高。

参考文献

- [1] 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 341–342.
Hong Dingyi. Polypropylene——principle, process and technology [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002: 341–342.
- [2] Zhang Guangping, Xin Zhong, Yu Jianyong, et al. Nucleating efficiency of organic phosphates in polypropylene[J]. J Macromol Sci, Part B: Phys, 2003, 42(3): 467–478.
- [3] 桂权德, 辛忠. 有机磷酸盐成核剂作用下聚丙烯结晶行为及其力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 117–120.
Gui Quande, Xin Zhong. The effect of organic phosphorus nucleating agent on crystallization behaviors and mechanic properties of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(4): 117–120.
- [4] 黄伟江, 张凯, 于杰, 等. 双[2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]羟基铝的制备及表征[J]. 塑料工业, 2013, 41(4): 87–90.
Huang Weijiang, Zhang Kai, Yu Jie, et al. Preparation and characterization of bis [2,2'-methylene-bis (4,6-di-tert-butylphenyl)phosphate] hydroxyl aluminum[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4): 87–90.
- [5] 宋帅, 罗筑, 于杰, 等. 三种类型有机透明成核剂成核对 PP 结晶行为的影响[J]. 塑料, 2009, 38(3): 7–10.
Song Shuai, Luo Zhu, Yu Jie, et al. The effect of crystallization behavior filled three types organic nucleating agent in polypropylene[J]. Plastics, 2009, 38(3): 7–10.
- [6] 张丽英, 武志军, 张浩. 成核剂对聚丙烯结晶形态及力学性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(4): 46–49.
Zhang Liying, Wu Zhijun, Zhang Hao. Effect of nucleating agent on the crystalline morphology and mechanical properties of PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2004, 21(4): 46–49.
- [7] Steraynask T, Oysaed H. Structure modification of isotactic polypropylene by bi-component nucleating systems[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(2): 352–361.
- [8] 张跃飞, 辛忠. 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂对等规聚丙烯性能和微观形态的影响[J]. 华东理工大学学报, 2006, 32(6): 699–703.
Zhang Yuefei, Xin Zhong. Effect of metal salts of substituted aromatic heterocyclic phosphate on the properties and morphology of isotactic polypropylene[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2006, 32(6): 699–703.
- [9] Zhang Yuefei, Xin Zhong. Effects of substituted aromatic heterocyclic phosphate salts on properties, crystallization, and melting behaviors of isotactic polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(6): 4 868–4 874.
- [10] 梁明霞, 张晓红, 宋志海, 等. 复合成核剂对聚丙烯结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2008(10): 985–992.
Liang Mingxia, Zhang Xiaohong, Song Zhihai, et al. The effect of compound nucleating agent on the crystallization behavior of polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(10): 985–992.
- [11] 顾民, 徐耀辉, 吕静兰, 等. 有机磷酸盐成核剂超细化制备的正交优化研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(3): 36–39.
Gu Min, Xu Yaohui, Lv Jinglan et al. The orthogonal study of preparation of ultrafine particles organic phosphate nucleating agent[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(3): 36–39.
- [12] 张跃飞, 辛忠. 纳米成核剂在聚丙烯中的应用研究[J]. 石油化工, 2004, 33(6): 585–589.
Zhang Yuefei, Xin Zhong. Application of nano-nucleating agent for polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(6): 585–589.
- [13] 朱胜杰, 刘赞, 李兰杰, 等. 聚丙烯结晶细化及其研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2): 61–64.
Zhu Shengjie, Liu Zan, Li Lanjie, et al. Study on the development of polypropylene in decreasing its spherulite size [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(2): 61–64.
- [14] Qin Shuhao, Liu Hui, Zhang Minmin, et al. Effect of elastomer on crystallization, transparence, morphology and mechanical properties of transparent PP containing nucleating agent[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(9): 867–872.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5 000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编: 250031

联系电话: 0531-85878223 85878057