

α 和 β 成核剂对高流动性聚丙烯性能的影响

胡庆云 笪文忠 梅 利

(中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 南京 210048)

摘要 分析了 α 和 β 成核剂对高流动性聚丙烯 (PP) 的力学、结晶和耐热性能的影响。结果表明, α 成核剂使高流动性 PP 的刚性增加, 当其用量为 0.3 份时, PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、结晶和耐热性能达到最佳, 与国外同类材料 B[#] 的性能相当; β 成核剂能有效地改善高流动性 PP 的韧性, 当其用量为 0.3 份时, PP 的冲击强度达到最大; 在相同用量下, α 成核剂对高流动性 PP 结晶和耐热性能的改善效果要优于 β 成核剂。

关键词 成核剂 聚丙烯 高流动性 性能 结晶

聚丙烯 (PP) 作为一种结晶聚合物, 其内部存在大的球晶, 使得最终制品的抗冲击性能、透明性及光泽性较差, 从而影响了 PP 的应用。通过加入成核剂, 可以改善成型过程中的结晶速率、细化晶粒, 从而提高 PP 的性能。高流动性 PP 专用料因其出色的加工性能, 在实际应用中有着巨大的需求, 尤其是在薄壁洗衣机内桶中的应用更是体现了它的优异性。对高流动性 PP 专用料进行成核剂改性研究可以指导专用料的生产并扩大其应用领域, 还可为用户提供数据, 因而有着十分重要的实际意义。笔者采用高流动性 PP 作为基础树脂, 选用 α 和 β 两种不同的成核剂对其进行改性研究, 并与国内外同类产品的力学、结晶和熔融性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高流动性 PP: 牌号 A[#], 熔体流动速率 (MFR) 为 22 g/(10 min), 中国石化扬子石油化工有限公司研究院;

PP: K9927, 中国石化扬子石油化工有限公司;

PP: 牌号 B[#], 韩国 LG 公司;

α 成核剂、 β 成核剂: 市售。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TE-35 型, 张家港格兰机械有限公司;

注塑机: CPC-2 型, 震雄机械有限公司;

10L 高速混合机: 2R-10A 型, 张家港万塑机械有限公司;

电子拉力试验机: CMT5204 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

维卡软化点实验仪: ZWK1000 型, 深圳市新三

思集团公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC823E 型, 瑞士 Mettler Toled 公司。

1.3 试样制备

将成核剂和高流动性 PP 在高速混合机中混合均匀, 然后采用双螺杆挤出机挤出造粒, 得到成核剂改性 PP, 在 80℃ 烘箱中干燥 8 h, 将干燥好的粒料在注塑机上制成各种标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试;

DSC 测试: 在铝锅中放入 5 mg 左右的试样, 氮气氛围, 以 50℃/min 的升温速率快速升至 210℃, 恒温 5 min 后以消除热历史, 以 10℃/min 的降温速率降至室温。接着再以 10℃/min 的升温速率升至 210℃, 记录升温曲线。从升温曲线上可以直接读出熔点和熔融焓, 结晶度可按式 (1) 求出。

$$f_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f_c ——结晶度, %;

ΔH_f ——对应试样的熔融焓, J/g;

ΔH_f^* ——结晶度为 100% 的试样的熔融焓, J/g。

2 结果与讨论

2.1 α 成核剂对高流动性 PP 力学性能的影响

α 成核剂能够进一步细化 PP 的结晶构造, 使球晶均匀, 结晶度增大, 可使 PP 的拉伸强度和拉伸弹性模量明显提高^[1]。成核剂用量是影响 PP 成本的

一个关键因素,为达到改性效果与经济效益最大化,需对成核剂的用量进行研究,表 1 为 α 成核剂用量对高流动性 PP 力学性能的影响,其中 S1、S2、S3、S4 表示 100 质量份高流动性 PP 中 α 成核剂的用量分别为 0.1、0.2、0.3、0.5 份。

表 1 α 成核剂对高流动性 PP 力学性能的影响

编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
A [#]	24.32	0.39	62.65	32.01	6.98
S1	25.78	0.54	47.92	36.27	9.58
S2	26.69	0.95	27.05	40.19	10.88
S3	31.13	1.03	31.03	44.95	11.52
S4	26.02	0.58	46.12	39.91	9.33

由表 1 可知,随着 α 成核剂用量的增加,高流动性 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和冲击强度也随之增加,但是当 α 成核剂用量为 0.5 份时,又都出现了不同程度的下降。当 α 成核剂用量为 0.3 份时,高流动性 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和冲击强度出现最大值,其中对拉伸弹性模量的改善效果最为明显。另外,随 α 成核剂用量的增加,高流动性 PP 的断裂伸长率先减小后增大,当其用量为 0.2 份时,断裂伸长率出现最低值。

α 成核剂的加入有利于球晶的细化,使结晶粒度分布均匀。随着 α 成核剂的加入,PP 异相成核,结晶速率加快,结晶度明显提高,消除了拉伸过程中由于晶粒分布不均匀而导致的应力集中,从而使拉伸强度、弯曲强度和拉伸弹性模量等力学性能有了一定的提高,但同时随着 α 球晶尺寸的增长,在不同球晶间公用的高分子链减少,因此不可避免地导致断裂伸长率的降低。随着 α 成核剂含量的逐渐增加,过多的成核剂反而阻碍球晶的生长,从而使球晶出现相互挤压,因此导致力学性能不能进一步增加。

2.2 β 成核剂对高流动性 PP 力学性能的影响

C. Grein 等^[2]发现 β 成核剂改性的 PP 断裂面有应力发白现象,其主要由密集的裂纹构成并交织在一起,在断裂面形成一个连续的纤维结构。大量裂纹之间应力力场的相互干扰阻止了裂纹进一步发展,因而大幅度提高了 PP 的韧性,但裂纹的存在导致应力集中,使 PP 的拉伸强度和拉伸弹性模量下降^[3-4]。

表 2 为 β 成核剂用量对高流动性 PP 力学性能的影响,其中 F1、F2、F3、F4、F5 表示 100 质量份高流动性 PP 中 β 成核剂用量分别为 0.1、0.2、0.3、

0.5、0.7 份。

表 2 β 成核剂对高流动性 PP 力学性能的影响

编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
A [#]	24.32	0.39	62.65	32.01	6.98
F1	25.48	0.31	86.33	32.95	10.61
F2	22.62	0.26	92.06	37.62	12.16
F3	26.03	0.28	103.13	46.08	16.02
F4	27.88	0.23	135.28	37.02	13.28
F5	22.12	0.15	156.16	32.16	10.51

由表 2 可知,随着 β 成核剂用量的增加,高流动性 PP 的冲击强度、弯曲强度先增加后降低,当 β 成核剂用量为 0.3 份时,冲击强度和弯曲强度出现最大值,而断裂伸长率则随着 β 成核剂用量的增加而逐渐增大。其中, β 成核剂对冲击强度和断裂伸长率的改善效果尤为明显,当 β 成核剂用量为 0.3 份时,冲击强度为纯 PP 的 2 倍多,断裂伸长率则为纯 PP 的 1.5 倍多。而当 β 成核剂用量超过 0.3 份时,断裂伸长率继续增加,而拉伸弹性模量、弯曲强度和冲击强度均有所下降。这说明 0.3 份的用量已足够诱导生成适当数量及大小的 β 晶,因此 β 成核剂在高流动性 PP 增韧改性中的最佳用量为 0.3 份,此时拉伸强度和弯曲强度也有所提高。

对比 α 成核剂和 β 成核剂对高流动性 PP 力学性能的影响,可以发现 α 成核剂对高流动性 PP 的拉伸强度和拉伸弹性模量的改善效果显著,对冲击强度略有改善,对断裂伸长率则有负面影响。 β 成核剂则有利于高流动性 PP 断裂伸长率和冲击强度的提高,对弯曲强度略有改善。这是因为 α 成核剂使高流动性 PP 结晶度增加,从而增加了其刚性;而 β 成核剂使高流动性 PP 的晶型发生转变,从而使其韧性得到增强。

2.3 改性高流动性 PP 与国内外同类材料的力学性能比较

表 3 为高流动性 PP(A[#])、 α 成核剂改性高流动性 PP(S3)、 β 成核剂改性高流动性 PP(F3) 与 K9927、B[#] 等国内外同类材料的力学性能比较。

表 3 改性高流动性 PP 与国内外同类材料的力学性能比较

编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
A [#]	24.32	0.39	62.65	32.01	6.98
S3	31.13	1.03	31.03	44.95	11.52
F3	26.03	0.28	103.13	46.08	16.02
K9927	23.63	0.27	111.59	25.93	13.66
B [#]	34.37	0.95	38.37	46.02	5.58

从表 3 可以看出,B[#]有着较大的拉伸强度、拉伸

弹性模量和弯曲强度, 但断裂伸长率和冲击强度较低; K9927 的拉伸强度、拉伸弹性模量和弯曲强度最小, 断裂伸长率和冲击强度较高; 未经成核剂改性的高流动性 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量和弯曲强度均比 B[#] 低, 冲击强度和断裂伸长率则比 K9927 低。

经 α 成核剂改性后, 高流动性 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度均已接近或超过 B[#], 说明 α 成核剂能有效地提高 A[#] 的拉伸和弯曲性能, 使之达到国外同类材料的水平。而经 β 成核剂改性后, 高流动性 PP 的冲击强度已超过 K9927, 断裂伸长率与 K9927 比较接近, 说明 β 成核剂有效地提高了高流动性 PP 的韧性。

2.4 改性高流动性 PP 与国内外同类材料的结晶和耐热性能比较

表 4 为改性高流动性 PP 与 K9927、B[#] 等国内外同类材料的结晶和耐热性能比较。

表 4 改性高流动性 PP 与国内外同类材料的结晶和耐热性能比较

项 目	A [#]	S3	F3	K9927	B [#]
熔点 /℃	163.64	166.55	154.02	165.88	166.02
结晶度 /%	26.15	35.10	33.28	32.42	32.85
熔融焓 /J · g ⁻¹	53.45	72.73	69.68	67.41	68.25
维卡软化温度 /℃	128.65	138.63	133.98	130.89	138.90

从表 4 可见, B[#] 的熔点、结晶度和维卡软化温度较高, K9927 的熔点和结晶度与 B[#] 接近, 高流动性 PP 的结晶度、熔点、维卡软化温度最小。经 α 成核剂和 β 成核剂改性后高流动性 PP 的结晶度和维卡软化温度相比于未改性前有很大的提高, 其中 S3 的熔点、结晶度和维卡软化温度要高于 F3, 这表明在相同用量时, α 成核剂对高流动性 PP 结晶和耐热性能的改善效果要优于 β 成核剂。另外, S3 的熔点和维卡软化温度与 B[#] 接近, 进一步说明 α 成核剂能有效地提高高流动性 PP 的熔融和结晶性能。

由以上可以推断, 经 α 成核剂改性后, 高流动性 PP 的结晶温度大幅度提高, 平均晶粒尺寸有所减小, 这是因为 α 成核剂起到促进结晶的作用, 使得结晶温度提高, 这样分子链在较高的温度就开始结晶, 球晶数目增多, 尺寸变小。由于结晶温度提高和结晶速率加快, 在注射成型时, 可以提高加工速度, 缩短成型周期。

3 结论

(1) α 成核剂能有效地提高高流动性 PP 的拉伸强度、拉伸弹性模量和弯曲强度, 并适当提高了冲击强度, 当其用量为 0.3 份时这 4 种性能均出现最大值, 并超过或接近国外同类材料 B[#] 的水平。

(2) β 成核剂能有效地改善高流动性 PP 的韧性, 提高其断裂伸长率和冲击强度, 并适当提高了弯曲强度, 在其用量为 0.3 份时冲击强度和弯曲强度均出现最大值, 此时冲击强度超过 K9927。

(3) α 成核剂可有效地提高高流动性 PP 的结晶和耐热性能, 经 0.3 份 α 成核剂改性的高流动性 PP 的熔点和维卡软化温度接近国外同类产品 B[#] 的水平; 在相同用量下, α 成核剂对高流动性 PP 结晶和耐热性能的改善效果要优于 β 成核剂。

参 考 文 献

[1] 钱欣, 程蓉, 范文春, 等. α 和 β 成核剂对聚丙烯力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(2): 25 - 27.

[2] Grein C, Plummer C J G, Kausch H H, et al. Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene[J]. Polymer, 2002, 43(12): 3279 - 3284.

[3] 钱欣, 程蓉, 周珏, 等. α 和 β 成核剂对聚丙烯结晶行为的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(1): 24 - 26.

[4] Tjong S C, Shen J S, Li R K Y. Mechanical behavior of injection molded crystallization phase polypropylene[J]. Polym Eng Sci, 1996, 36(1): 100 - 105.

EFFECTS OF α AND β NUCLEATING AGENTS ON PROPERTIES OF HIGH-FLUIDITY POLYPROPYLENE

Hu Qingyun, Da Wenzhong, Mei Li

(Nanjing Research Institute of SINOPEC Yangzi Petrochemical Co. Ltd., Nanjing 210048, China)

ABSTRACT Effects of α and β nucleating agents on mechanical, crystalline and heat-resistant properties of high-fluidity polypropylene were analyzed. The results showed that α nucleating agent increased rigidity of high-fluidity polypropylene, when the content of α nucleating agent was 0.3 phr, the tensile strength, tensile elastic modulus, bending strength, crystallization and heat-resistant properties reached the best and were close to the properties of foreign same material B[#]. β nucleating agent effectively improved the toughness of high-fluidity polypropylene, when the content of β nucleating agent was 0.3 phr, the impact strength reached the largest. Under the condition of same content, the improvement of crystallization and heat-resistant properties by α nucleating agent was better than β nucleating agent.

KEYWORDS nucleating agent, polypropylene, high-fluidity, properties, crystalline