

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.022

卤素吸收剂与聚丙烯 β 成核剂己二酸锌的匹配性

陈亮,彭文理,陈振斌,柳春丽
(兰州理工大学材料科学与工程学院,兰州 730050)

摘要: 用物质的量比为 1 : 2 的己二酸和氢氧化锌制备 β 成核剂己二酸锌 [Adi-Zn(OH)₂], 研究了其对等规聚丙烯 (iPP) 增韧改性时与卤素吸收剂硬脂酸钙和硬脂酸锌的配伍关系, 实验保持 Adi-Zn(OH)₂ 的添加量始终为 iPP 质量的 0.2%。结果表明, 硬脂酸钙的添加使 iPP 中的 β 晶型数量减少, 对 Adi-Zn(OH)₂ 成核作用阻碍大, 冲击强度急剧下降; 而当采用硬脂酸锌为卤素吸收剂且添加量小于 0.04% (相对于 iPP) 时, 其对 iPP 的 β 晶型数量和冲击强度几乎没有影响。此外, 探讨了硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)₂ 成核 iPP 氧化诱导期以及熔体流动速率的影响, 证实了硬脂酸锌能改善 iPP 的抗氧化降解作用, 并且可以显著提高 iPP 的熔体流动速率。

关键词: 等规聚丙烯; β 成核剂; 己二酸锌; 硬脂酸钙; 硬脂酸锌

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0117-07

Matching of Halogen Absorber with β Nucleating Agent Zinc Adipate for Polypropylene

Chen Liang, Peng Wenli, Chen Zhenbin, Liu Chunli

(School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract : The zinc adipate as nucleating agent [Adi-Zn(OH)₂] was prepared by the molar ratio of adipic acid to zinc hydroxide being 1 : 2, and the compatibility of Adi-Zn(OH)₂ with halogen absorbers in the toughening modification of isotactic polypropylene (iPP) was studied, and the addition of Adi-Zn(OH)₂ was always 0.2% (relative to iPP). The results showed that the addition of calcium stearate reduced the number of β -crystal forms in iPP and the impact strength decreased sharply. However, when zinc stearate was used as the halogen absorbent and the addition amount was less than 0.04% (relative to iPP), it had little effect on the β -crystal form number and impact strength of iPP. In addition, the effects of zinc stearate on the oxidation induction period and melt index of iPP which nucleated by Adi-Zn(OH)₂ were investigated. It was confirmed that zinc stearate not only improved the anti-oxidative degradation of iPP, but also significantly increased the melt index of iPP.

Keywords : isotactic polypropylene ; β nucleating agent ; zinc adipate ; calcium stearate ; zinc stearate

聚丙烯 (PP) 是一种具有优异力学性能、加工成型性以及耐化学药品性的热塑性塑料, 在诸多领域均展现出了巨大的发展潜力^[1-4]。然而, PP 的冲击韧性较低, 尤其在低温条件下脆性更大^[5], 限制了其应用范围的拓展, 因此, 对 PP 的增韧改性已成为业内广泛关注的问题。添加 β 成核剂是众多增韧改性方法最简单、最高效的一种, 研究成果易工业化转化, 因此广受关注, 成为 PP 行业的一个研究热点, 部分研究成果也已经在汽车保险杠和工程塑料管道等方面得到应用^[6-11]。在众多 β 成核剂中, 己二酸锌由于成本低、实施方便、成核性能优异、不变色等

优点而受到行业专家的青睐^[12-13], 相关研究主要集中在其制备方法、原料配比、形核机理和增韧效果等方面。但目前为止, 并没有研究者系统性地研究工业常用添加剂对己二酸锌成核 PP 性能的影响。

卤素吸收剂是 PP 产品生产常用的添加剂之一, 因为 PP 生产过程中所使用的催化剂绝大多数是含 TiCl₄ 和 TiCl₃ 等氯化物的 Ziegler-Natta 催化体系^[14-15], 当聚合完成后产品中会残留一定量的卤素离子, 大多数 PP 产品在使用前需要添加相应的卤素吸收剂以提高稳定性。这些卤素吸收剂可以对卤素离子进行吸附并将其稳定地固定在晶型中, 阻

通讯作者: 陈振斌, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料 E-mail: zhenbinchen@163.com

收稿日期: 2019-07-14

引用格式: 陈亮, 彭文理, 陈振斌, 等. 卤素吸收剂与聚丙烯 β 成核剂己二酸锌的匹配性 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):117-123.

Chen Liang, Peng Wenli, Chen Zhenbin, et al. Matching of halogen absorber with β nucleating agent zinc adipate for polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):117-123.

止其对材料力学性能的损害。此外,添加适量卤素吸收剂还可以防止材料的老化降解以及对设备造成的腐蚀,还能起到润滑和易于脱模的作用^[16-17]。然而,卤素吸收剂的添加对己二酸锌的成核作用有无影响、如何影响等问题并未引起足够重视。

为了能够使 β 成核剂己二酸锌的增韧作用真正地得到应用,笔者用物质的量比为1:2的己二酸和氢氧化锌制备 β 成核剂己二酸锌[Adi-Zn(OH)₂],考察了其工业常用卤素吸收剂硬脂酸钙和硬脂酸锌的匹配性。

1 实验部分

1.1 原材料

氢氧化锌:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

己二酸:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

抗氧剂:Irganox 1010,纯度 $\geq 98\%$,德国巴斯夫公司;

抗氧剂:IRGAFOS 168,纯度 $\geq 98\%$,德国巴斯夫公司;

硬脂酸锌:淄川瑞丰塑料助剂厂;

硬脂酸钙:河北千友新材料科技有限公司;

等规PP(iPP)粉料:T30S,兰州化工研究中心中试料。

1.2 仪器及设备

电子天平:PB303-S/FACT型,上海志荣电子科技有限公司;

电热鼓风干燥箱:101-A型,北京市永光明医疗仪器厂;

研钵:60 mm,洛阳伊耐陶瓷科技有限公司;

筛子:200目(74 μm),浙江上虞市五四仪器厂;

高速混合机:GRH100型,阜新红旗塑料机械厂;

双螺杆挤出造粒机:ZSE-34型,德国Leistritz公司;

注塑机:UN-100型,柳州注塑机械厂;

全自动切缺口机:AKM型,德国凯哥公司;

摆锤冲击试验机:92T型,美国Tinius Olsen公司;

电子万能材料试验机:5566型,美国Instron公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214Ployma型,德国耐驰仪器制造有限公司;

偏光显微镜(PLM):DM2500P型,德国Leica公司;

熔融指数仪:7028型,意大利Ceast公司。

1.3 试样制备

(1) β 成核剂的制备。

己二酸和氢氧化锌以物质的量比为1:2称量,在研钵中研细并混合均匀,接着将其置于100℃的烘箱中干燥,最后用200目筛子进行筛分,收集粒径小于200目的Adi-Zn(OH)₂样品。

(2) 样条制备。

将一定量的抗氧剂1010和168添加到iPP中(1010和168的质量比为1:2,其中1010为iPP质量的0.05%),接着添加 β 成核剂Adi-Zn(OH)₂(为iPP质量的0.02%)和一定比例的卤素吸收剂,将配好的料样注入高速混合机中进行共混,再经挤出造粒、注塑成型得到标准测试样条。

1.4 测试及表征

(1) 力学性能。

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843-2008测试,摆锤能量2.75 J;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,试验速度2 mm/min,弯曲终止位移为6 mm;拉伸性能按GB/T 1040.1-2006测试,试验速度50 mm/min。所有力学性能测试的标准样条都在23℃下调节24 h。每个样品均测量5次取平均值。

(2) DSC测试。

测试之前用锌和钢的标准样品进行校正。称取5 mg样品,先以10℃/min速率升温到200℃,恒温5 min以消除热历史;之后以相同速率降温到30℃并恒温5 min,记下结晶曲线;再以相同速率升温到200℃并恒温5 min,记下熔融曲线。最后以10℃/min速率降温到30℃,测试程序结束。

β 晶型的相对结晶度 φ_β 按式(1)计算^[18-19]。

$$\varphi_\beta = [X_\beta / (X_\alpha + X_\beta)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_α 和 X_β 分别表示PP中 α 晶型和 β 晶型的绝对结晶度。

依据DSC测试的熔融峰面积可以得到 α 晶型和 β 晶型的熔融热焓 ΔH_α 和 ΔH_β , α 晶和 β 晶的绝对结晶度可由式(2)求出。

$$X_i = (\Delta H_i / \Delta H_i^0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_i 和 ΔH_i^0 分别对应晶型的真实熔融热焓和标准熔融热焓; α 晶型和 β 晶型的标准熔融热焓值分别为177,168 J/g^[18-20]。

由于 β 晶型 PP 的 DSC 曲线中 α 晶型和 β 晶型的熔融吸收峰相互重叠,从 α 晶型熔融峰和 β 晶型熔融峰的最低处作一条垂直线相交于基线,通过校正因子 A ,能够计算出真实的熔融热焓值 $\Delta H_\beta, \Delta H_\alpha$,其计算公式如式 (3)~式 (5)。各参数如图 1 所示。

$$A = [1 - h_2/h_1]^{0.6} \quad (3)$$

$$\Delta H_\beta = A/\Delta H_\beta^* \quad (4)$$

$$\Delta H_\alpha = \Delta H - \Delta H_\beta \quad (5)$$

式中: h_1 和 h_2 分别表示 β 晶型熔融峰的峰顶和两熔融峰最低点到基线的直线距离。

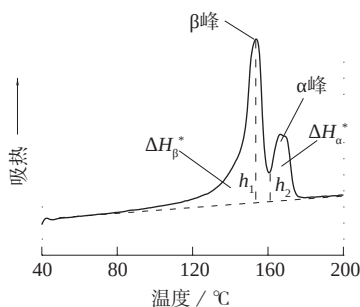


图 1 DSC 方法计算晶型相对含量的示意图

(3) 氧化诱导期测试。

使用 DSC 仪对成核 iPP 进行氧化诱导期的测试,测试样品为 5 mg 左右。测试程序为:以 20℃/min 速率升温到 200℃,并恒温 5 min 以消除热历史,然后以 20℃/min 速率降到 190℃,在 190℃ 进行氧化诱导期测试,氧气流量始终保持 50 mL/min。在进行氧化诱导期测试之前始终通氮气保护样品。

(4) PLM 测试。

纯 iPP 和成核 iPP 的结晶形貌采用 PLM 分析。程序设定为:在 30℃ 下以 20℃/min 速率升温到 200℃,并恒温 5 min 以消除热历史。接着以 100℃/min 速率急剧降温到 145℃ 并等温结晶 8 min。从等温结晶开始每隔 5 s 拍摄一张 PLM 照片。照片拍摄完成之后,以 20℃/min 速率从 145℃ 降温到 30℃,测试结束。

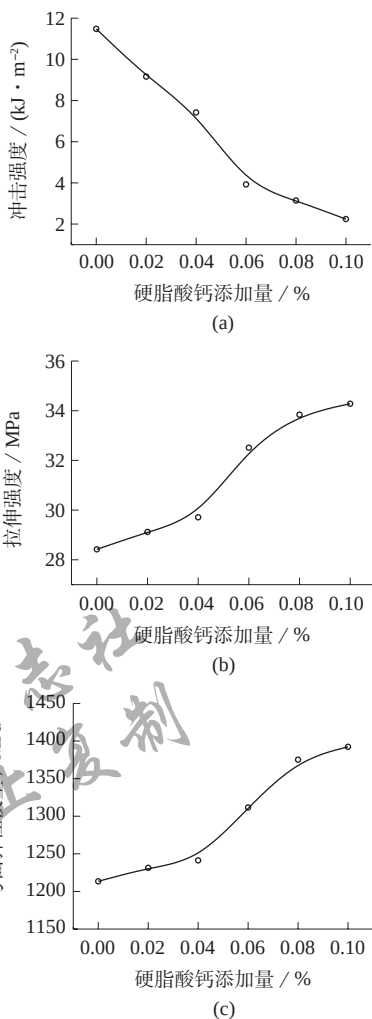
(5) 熔体流动速率 (MFR) 测定。

使用熔融指数仪按照 GB/T 3682-2000 测试,熔融温度为 230℃,载荷为 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 硬脂酸钙与 Adi-Zn(OH)_2 的匹配性

不同硬脂酸钙添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的力学性能如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着硬



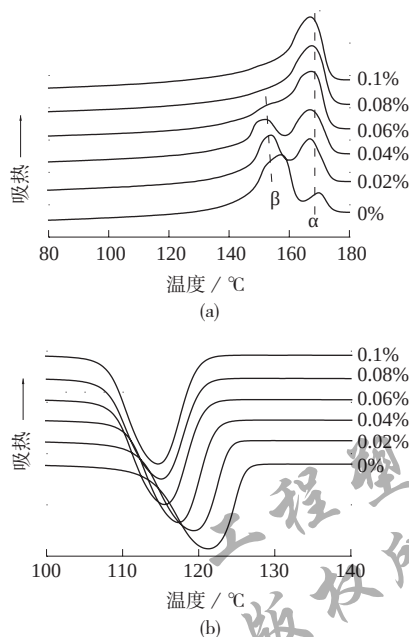
a—冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲弹性模量

图 2 不同硬脂酸钙添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的力学性能

脂酸钙添加量增多, iPP 的冲击强度几乎呈现直线下降趋势,而其拉伸强度和弯曲弹性模量则迅速上升。当硬脂酸钙添加量仅为 0.02% 时, iPP 的冲击强度下降了 20%,其拉伸强度和弯曲弹性模量则分别提高了 2.5% 和 1.5%。预示着硬脂酸钙的添加严重阻碍了 Adi-Zn(OH)_2 的成核作用,硬脂酸钙添加量越多,其阻碍作用越明显,即硬脂酸钙和 Adi-Zn(OH)_2 的匹配性较差。其原因可归因于酸碱的软硬匹配作用原理下的基团交换反应。在硬脂酸钙和 Adi-Zn(OH)_2 的四种离子中, Ca^{2+} 是较 Zn^{2+} 更硬的酸,而已二酸根是较硬脂酸根更硬的碱,根据软硬酸碱理论软亲软、硬亲硬的原则,当硬脂酸钙和 Adi-Zn(OH)_2 共同添加到 iPP 中时,硬脂酸钙可以优先和 Adi-Zn(OH)_2 中的己二酸在熔融状态发生反应生成硬脂酸和己二酸钙。根据相关文献报道,己二酸钙是一类非常弱的 β 成核剂^[21],基本不具备 β 成

核作用。这样,硬脂酸钙的加入不仅生成了成核能力很弱的己二酸钙,还严重消耗了己二酸的含量,导致体系中己二酸锌量的减少,成核位点数目也相应减少,β成核能力降低,因此,Adi-Zn(OH)₂成核iPP的冲击强度急剧下降。

为了证明硬脂酸钙导致Adi-Zn(OH)₂成核iPP冲击强度急剧下降的原因是β晶型含量降低这一推断,采用DSC仪研究不同硬脂酸钙添加量时Adi-Zn(OH)₂成核iPP的熔融和结晶行为,如图3所示。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图3 不同硬脂酸钙添加量时Adi-Zn(OH)₂成核iPP的DSC曲线

从图3a能够看出,随着硬脂酸钙添加量增多,Adi-Zn(OH)₂成核iPP的β晶型熔融峰面积急剧减小,而α晶型的熔融峰面积急剧增大。当硬脂酸钙添加量超过0.06%后,在DSC熔融曲线上几乎看不到β晶型的熔融峰,即此时Adi-Zn(OH)₂在iPP中几乎不起β成核作用。根据式(1)~(5)求出的不同含量的硬脂酸钙对Adi-Zn(OH)₂成核iPP中β晶型相对含量,结果见表1。由表1可以看出,随着硬脂酸钙添加量增多,Adi-Zn(OH)₂成核iPP中的 ΔH_β , X_β 和 ϕ_β 值不断减小,而其 ΔH_α 和 X_α 值不断增大。当硬脂酸钙添加量仅为0.02%时,Adi-Zn(OH)₂成核iPP的 ϕ_β 值由88.05%下降到59.80%,下降幅度达到了32%,这些与图2中Adi-Zn(OH)₂成核iPP的冲击强度变化趋势一致,表明硬脂酸钙的添加确实严重阻碍了β晶型的形成。此外,从图3b可以看出,随着硬脂酸钙添加量的增

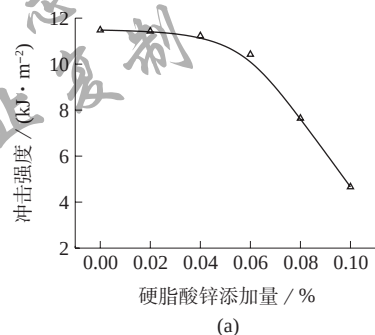
表1 不同硬脂酸钙添加量时Adi-Zn(OH)₂成核iPP的结晶性能

硬脂酸钙添加量 / %	$\Delta H_\alpha / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_\beta / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_\alpha / \%$	$X_\beta / \%$	$\phi_\beta / \%$
0	13.37	93.53	7.55	55.67	88.05
0.02	46.32	65.41	26.17	38.93	59.80
0.04	62.07	49.02	35.07	29.18	43.39
0.06	85.85	20.41	48.50	12.15	20.03
0.08	98.29		55.53		
0.10	101.12		56.44		

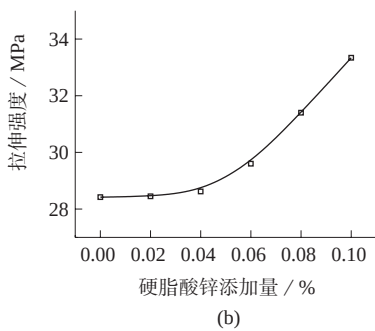
多,Adi-Zn(OH)₂成核iPP的结晶峰温度不断降低,表明硬脂酸钙的加入对Adi-Zn(OH)₂的成核速率具有明显的阻碍作用。

2.2 硬脂酸锌与Adi-Zn(OH)₂匹配性

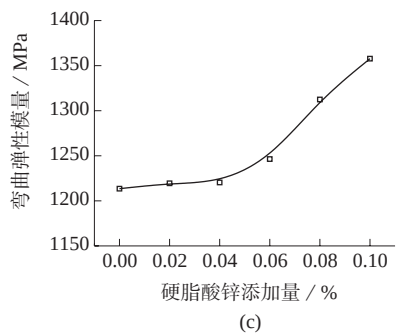
不同硬脂酸锌添加量时Adi-Zn(OH)₂成核iPP的力学性能见图4。从图4可以看出,随着硬脂酸锌添加量增多,Adi-Zn(OH)₂成核iPP的冲击强度先平缓降低然后迅速下降。当硬脂酸锌的添加量小



(a)



(b)



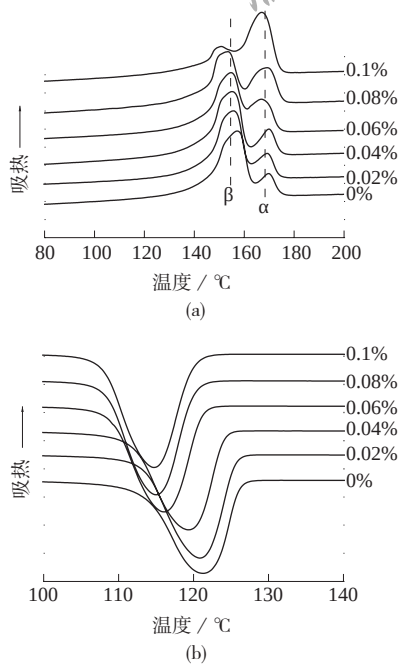
(c)

a—冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲弹性模量

图4 不同硬脂酸锌添加量时Adi-Zn(OH)₂成核iPP的力学性能

于 0.04% 时, iPP 的冲击强度几乎保持不变,添加量超过 0.04% 之后, iPP 的冲击强度才不断下降,表明少量的硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 的成核作用影响较小,当硬脂酸锌添加量过多时, iPP 冲击强度急剧下降可归因于过量的硬脂酸锌严重阻碍了分子链的运动,从而使链段排入晶格中的能力减弱,导致了 β 晶型含量的降低。此外,由于卤素吸收剂在工业上的添加量通常为 0.04%,硬脂酸锌在该添加量下对 Adi-Zn(OH)_2 的成核作用影响很小,能够满足工业上的一般应用需求。硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的冲击强度影响较小是由于 Adi-Zn(OH)_2 在加工过程中不发生反应损耗所导致的。当硬脂酸锌作为卤素吸收剂时,硬脂酸锌和 Adi-Zn(OH)_2 宏观上不发生反应,相应地, Adi-Zn(OH)_2 的量不发生变化, PP 的 β 晶结晶过程所受影响也相应较小。但是,通过力学性能表征发现,硬脂酸锌的加入仍然可降低 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的冲击强度,其原因可能是由于硬脂酸锌的加入限制了 PP 分子链的运动,导致其 β 晶结晶能力下降所致。

为了证明硬脂酸锌的加入会降低 PP 的 β 晶结晶能力,通过 DSC 测试表征了不同硬脂酸锌加入量时的熔融和结晶曲线,结果见图 5 和表 2。由图 5a 可知,随着硬脂酸锌添加量增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 β 晶型熔融峰面积逐渐减小,而 α 晶型



a—熔融曲线; b—结晶曲线

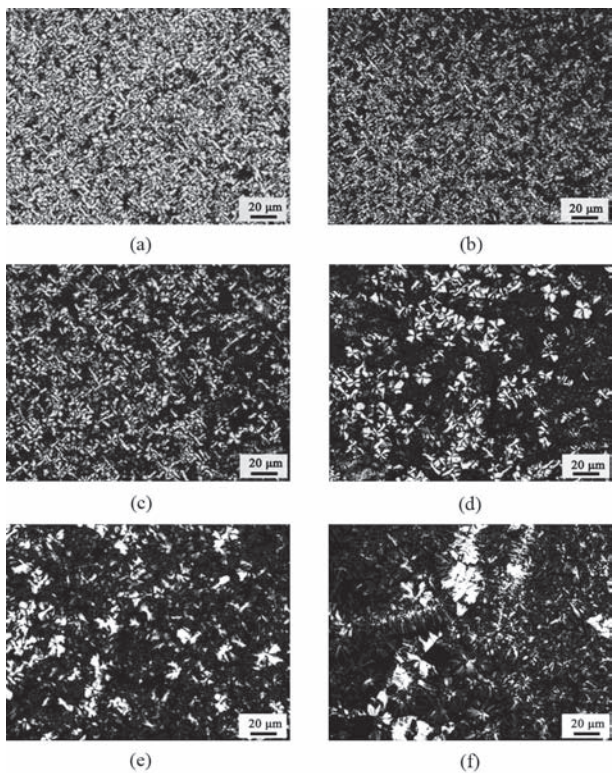
图 5 不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 DSC 曲线

表 2 不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的结晶性能					
硬脂酸锌添加量 / %	$\Delta H_{\alpha} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_{\beta} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_{\alpha} / \%$	$X_{\beta} / \%$	$\varphi_{\beta} / \%$
0	13.37	93.53	7.55	55.67	88.05
0.02	14.42	93.22	8.15	55.49	87.19
0.04	15.01	92.86	8.48	55.27	86.70
0.06	19.32	83.32	10.09	49.59	83.09
0.08	30.53	69.07	17.25	41.11	70.74
0.10	56.86	35.53	32.12	19.96	38.32

的熔融峰面积逐渐增大。根据表 2 数据也得到了同样的变化趋势。此外,从图 5b 还能够看出,随着硬脂酸锌添加量增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的结晶峰温度不断降低,预示着硬脂酸锌的加入阻碍了 Adi-Zn(OH)_2 的成核速率。

2.3 硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 结晶形态的影响

图 6 为不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 PLM 照片。从图 6 可以直观看出,随着硬脂酸锌添加量增多, iPP 中 β 晶型的数量不断减少,而 α 晶型的数量逐渐增多,这是因为过量的硬脂酸锌严重阻碍了高分子链的运动,从而使高分子链段排入晶格中的能力减弱,导致了 β 晶型含量的降低。此外,由于硬脂酸锌并不具备 β 成核作用^[17],



a—0%; b—0.02%; c—0.04%; d—0.06%; e—0.08%; f—0.1%

图 6 不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 PLM 照片

当硬脂酸锌添加到 iPP 中时,过多的硬脂酸锌也可能会由于异相成核作用诱导 iPP 形成 α 晶型。因此,随着硬脂酸锌添加量的增多, iPP 中 β 晶型的晶体数量不断减少,而 α 晶型的晶体数量也相应增多,这与表 2 中硬脂酸锌的添加使 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 ΔH_β 和 φ_β 值减小, ΔH_α 值增大的结论相一致。

2.4 硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 氧化诱导期的影响

图 7 为不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的氧化诱导期曲线。从图 7 能够看出,随着硬脂酸锌添加量增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的氧化诱导期先增大后减小,硬脂酸锌添加量在 0.06% 时达到最大值。由于硬脂酸锌可以捕获 iPP 中的卤素离子并将其稳定地固定在晶格中,因此随着硬脂酸锌添加量的增多,其氧化诱导期先逐渐增加。但是当硬脂酸锌的添加量超过 0.06% 之后,其氧化诱导期开始下降,这可能是因为过多的硬脂酸锌影响并阻碍了高分子链的运动,从而使高分子链排入晶格中的能力减弱,导致晶体的完善程度降低,疏松程度增加,更容易被氧化。根据以上的实验结果可以看出卤素吸收剂硬脂酸锌对 iPP 具有抗氧化降解的作用,证实了工业上在 iPP 中添加卤素吸收剂的必要性。

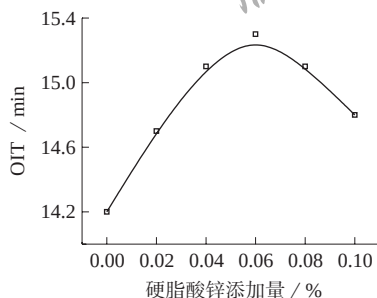


图 7 不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的氧化诱导期

2.5 硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP MFR 的影响

图 8 为不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 MFR 曲线。从图 8 可以看出,随着硬脂酸锌添加量的增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 MFR 先快速上升然后缓慢下降。当硬脂酸锌添加量达到 0.06% 时, iPP 的 MFR 由 2.813 g/10 min 增加到最大值 6.913 g/10 min, 增加幅度约为 146%。对于添加硬脂酸锌后, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 MFR 显著增加,这是由于硬脂酸锌本身具有润滑的作用,将其添加到 iPP 中可以减小分子链之间的摩擦阻

力,从而提高 MFR。然而,随着硬脂酸锌添加量的不断增多, iPP 的 MFR 出现下降的趋势,这可能是因为过多的硬脂酸锌阻碍了分子链段的运动,从而提高了 iPP 熔体的黏度使其 MFR 下降。总之硬脂酸锌作为卤素吸收剂不仅可以起到抗氧化降解的作用,还能够显著提高 iPP 的 MFR,有利于大型 iPP 制品的加工成型,是 iPP 制品中不可或缺的一类工业添加助剂。

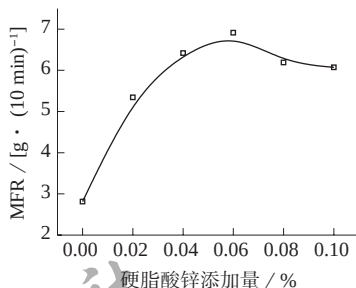


图 8 不同硬脂酸锌添加量时 Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 MFR

3 结论

(1) 硬脂酸钙的添加严重阻碍了 Adi-Zn(OH)_2 的 β 成核作用。随着硬脂酸钙添加量增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的冲击强度急剧下降且几乎呈现直线下降的趋势,拉伸强度和弯曲弹性模量略微上升。此外,随着硬脂酸钙添加量增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 ΔH_β , X_β 和 φ_β 值均急剧减小,而 ΔH_α 和 X_α 值则不断增大,其原因是硬脂酸钙和 Adi-Zn(OH)_2 之间发生了交换反应,严重消耗了己二酸的含量,导致体系中己二酸锌量减少,使 Adi-Zn(OH)_2 的 β 成核能力降低。

(2) 硬脂酸锌对 Adi-Zn(OH)_2 具有较弱的阻碍作用。硬脂酸锌添加量小于 0.04% 时, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的冲击强度几乎保持不变,添加量超过 0.04% 之后冲击强度才不断下降, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的拉伸强度和弯曲弹性模量与其冲击强度的变化趋势相反。此外, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的 ΔH_β , X_β 和 φ_β 的变化趋势与其冲击强度的变化趋势相同。随着硬脂酸锌添加量的增多, Adi-Zn(OH)_2 成核 iPP 的氧化诱导期和 MFR 先升高然后逐渐下降,表明硬脂酸锌不仅可以防止材料的老化降解,还具有润滑并提高加工成型的目的。

(3) 硬脂酸钙和硬脂酸锌作为工业上常用的卤素吸收剂,在 β 成核剂 Adi-Zn(OH)_2 增韧改性 iPP 过程中,硬脂酸钙对 Adi-Zn(OH)_2 阻碍作用太大,而适当添加硬脂酸锌可以使 β 成核剂 Adi-Zn(OH)_2

具备一定的应用价值,基本满足工业生产要求。

参考文献

- [1] Ghoshal S, Wang P H, Gulgunje P, et al. High impact strength polypropylene containing carbon nanotubes[J]. Polymer, 2016, 100:259–274.
- [2] Lv Y, Huang Y, Kong M, et al. Improved thermal oxidation stability of polypropylene films in the presence of β -nucleating agent[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2):179–186.
- [3] Liu Z, Liu X, Zheng G, et al. Mechanical enhancement of melt-stretched β -nucleated isotactic polypropylene: The role of lamellar branching of β -crystal[J]. Polymer Testing, 2017, 58:227–235.
- [4] Wang N, Niu H, Li Y. A novel catalytic way of comprising a β -nucleating agent in isotactic polypropylene: Catalyst design strategy and polymerization-assisted dispersion[J]. Polymer, 2017, 113:259–266.
- [5] 孙颜文, 赵红竹, 姜文芳. 汽车保险杠用抗冲共聚聚丙烯发展概况[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(5):58–62.
Sun Yanwen, Zhao Hongzhu, Jiang Wenfang. Development of impact polypropylene copolymer for bumpers of automobiles[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2009, 26(5):58–62.
- [6] 窦强, 孙广平. 汽车保险杠专用料 β 晶型聚丙烯的研制[J]. 塑料工业, 2003, 31(11):46–48.
Dou Qiang, Sun Guangping. Preparation of β -crystal form special PP compound for automobile bumper[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(11):46–48.
- [7] 窦强, 王斌. 聚丙烯蓄电池外壳专用料的研制[J]. 塑料工业, 2001, 29(5):17–18.
Dou Qiang, Wang Bin. Development of special PP compound for battery cases[J]. China Plastics Industry, 2001, 29(5):17–18.
- [8] 邱丽莎. 汽车保险杠用改性聚丙烯 (PP) 复合材料性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
Qiu Lisha. Study on properties of modified polypropylene (PP) composite material for automobile bumper[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [9] 孙佰平, 苏家凯. β 晶型成核剂在聚丙烯管材中的应用[J]. 塑料制造, 2009(1):88–90.
Sun Baiping, Su Jiakai. Application of β -nucleating agent in PP tube[J]. Plastics Manufacture, 2009(1):88–90.
- [10] 臧秀云, 孟凡兴, 许庆明. β -PP 管材专用料的研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(10):112–115.
Zang Xiuyun, Meng Fanxing, Xu Qingming. Research progress in β -PP special material for tube[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(10):112–115.
- [11] 郝洪波, 林云青, 张文霖, 等. β 成核剂对聚丙烯管材性能影响的研究[J]. 塑料制造, 2011(10):64–66.
Hao Hongbo, Lin Yunqing, Zhang Wenlin, et al. Effect of β nucleating agent on crystallization and mechanical property of polypropylene tube[J]. Plastics Manufacture, 2011(10):64–66.
- [12] Yang Y D, Zhang W X, Qin W, et al. The nucleation effect of self-dispersed β -nucleating agent in ethylene-propylene block copolymerized polypropylene[J]. Colloid & Polymer Science, 2018, 296(10):1 627–1 633.
- [13] 宫含章. 聚丙烯 β 晶成核剂己二酸锌的制备及成核性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
Gong Hanzhang. Preparation and nucleation properties of zinc adipate, a nucleating agent for polypropylene beta crystal[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [14] 田广华, 刘玉奇, 宋程鹏, 等. 吸酸剂对 MTP 均聚聚丙烯产品的影响[J]. 煤化工, 2012, 40(6):37–39.
Tian Guanghua, Liu Yuqi, Song Chengpeng, et al. Impact of acid absorption agent on coal-based HOPP[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(6):37–39.
- [15] 王志武. 丙烯聚合用齐格勒-纳塔催化剂的作用机理[J]. 工业催化, 2003, 11(11):1–6.
Wang Zhiwu. Functional mechanism of Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization[J]. Industrial Catalysis, 2003, 11(11):1–6.
- [16] 李明, 袁茂全, 张勇, 等. 不同润滑剂对 PP/POE 性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(5):35–38.
Li Ming, Yuan Maoquan, Zhang Yong, et al. Effect of lubricants on the properties of PP/POE blends[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(5):35–38.
- [17] 宋月华. 医用聚丙烯润滑改性的研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
Song Yuehua. Study on lubrication modification of medical polypropylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [18] 何阳. 稀土 β 成核剂改性聚丙烯的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
He Yang. Study on modification of polypropylene with rare earth β nucleating agent[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [19] Li J, Cheung W, Jia D. A study on the heat of fusion of β -polypropylene[J]. Polymer, 1999, 40(5):1 219–1 222.
- [20] 何彬, 张跃飞, 周培章, 等. 硫酸钙晶须/TMB-5 复合成核剂改性聚丙烯的结晶和熔融行为研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(4):81–84.
He Bin, Zhang Yuefei, Zhou Peizhang, et al. Effect of crystallization and melting behaviors of polypropylene modified with CaSO₄ Whiskers/TMB-5 combined nucleating agent[J]. China Plastics, 2017, 31(4):81–84.
- [21] 水恒毅, 王益龙, 张帆, 等. 各种羧酸二盐对嵌段共聚聚丙烯的 β 成核研究[J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(4):49–52.
Shui Hengyi, Wang Yilong, Zhang Fan, et al. Effect of carboxylate on β -nucleation of polypropylene block copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(4):49–52.