

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.024

β 晶成核剂与纳米蒙脱土在等规聚丙烯中的协同效应

聂莹,夏胜利,何晓春

(南通职业大学化学与生物工程学院,江苏南通 226001)

摘要:为使等规聚丙烯(iPP)在增刚的同时增韧,采用 β 晶型成核剂TMB-5和纳米蒙脱土(MMT)复合的方法进行改性,研究了复合体系的力学性能、晶型结构以及结晶熔融行为。结果表明,TMB-5和纳米MMT在iPP存在协同效应,能够同时改善iPP的刚性和韧性。0.2%的TMB-5和4%的纳米MMT能够使iPP的冲击强度和弯曲弹性模量分别提高120%和8.5%。协同效应还体现TMB-5和纳米MMT复合使用能够提高iPP的结晶峰值温度,其效果优于两者单独添加的效果。广角X射线衍射和差示扫描量热仪表征结果表明,TMB-5和纳米MMT复合后仍然能够诱导iPP获得较高含量的 β 晶型,揭示了此复合体系协同增刚增韧的原因。

关键词:等规聚丙烯;成核剂;纳米蒙脱土;协同效应

中图分类号:TQ316.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)02-0120-04

Synergistic Effect of β -nucleating Agent and Nano Montmorillonite in Isotactic Polypropylene

Nie Ying, Xia Shengli, He Xiaochun

(College of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226001, China)

Abstract: In order to simultaneously improve the stiffness and toughness of isotactic polypropylene (iPP), the compounds of β nucleating agent TMB-5 and nano montmorillonite (nano-MMT) were added to iPP matrix. The effects of the compound system on the mechanical properties, crystal structure, crystallization and melting behavior of iPP were investigated. The results showed that the compounds of TMB-5 and nano-MMT simultaneously improved the stiffness and toughness of iPP, which showed a synergistic effect. The impact strength and flexural modulus of iPP were increased by 120% and 8.5% by the addition of the compounds of 0.2% TMB-5 and 4% nano-MMT, respectively. Meanwhile, the compounds of TMB-5 and nano-MMT could increase the crystallization peak temperature of iPP compared to the single addition of TMB-5 or nano-MMT. The results of wide angle X-ray diffraction and differential scanning calorimeter showed that the compounds still induced the high content of β crystal form, which was responsible for the improvement of stiffness and toughness of iPP.

Keywords: isotactic polypropylene; nucleating agent; nano montmorillonite; synergistic effect

聚丙烯(PP)为一种具有多晶型的半结晶聚合物,目前发现的晶型主要为 α 、 β 和 γ 晶型^[1]。其中, α 晶型是热力学最稳定的晶型,在常规的加工条件就可以得到^[2]。 α 晶型赋予PP良好的透明性和刚性,但是在韧性方面没有改善效果。与此相反, β 晶型赋予了PP良好的韧性,但在刚性方面略有劣化^[3]。研究表明, β 晶型是热力学不稳定的晶型,在通常的加工条件下难以获得,目前获得 β 晶型最为简单有效的方法为添加 β 晶型成核剂^[4-6]。提高

PP刚性比较有效的方法主要是添加 α 晶型成核剂^[7]、纤维^[8-10]或者无机纳米粒子^[11-13]。其中添加 α 晶型成核剂增刚效果有限, α 晶型成核剂的添加更多是提高其透明度。纤维是增刚最为显著的材料,但是纤维种类较多,比较常用的纤维为玻璃纤维、碳纤维和碳纳米管等。玻璃纤维的添加通常会给PP制品带来密度的大幅增加,达不到轻量化的目的。碳纳米管是一种特殊的碳纤维,其增刚效果非常突出,但是其成本较高,并且给制品带来了颜色,限制

通讯作者:何晓春,教授,主要研究方向为化工新材料的开发、高分子材料的改性及应用、绿色环保精细化学品的合成及应用等

E-mail: 27883316@qq.com

收稿日期:2017-11-26

引用格式:聂莹,夏胜利,何晓春. β 晶成核剂与纳米蒙脱土在等规聚丙烯中的协同效应[J].工程塑料应用,2018,46(2):120-123.

Nie Ying, Xia Shengli, He Xiaochun. Synergistic effect of β -nucleating agent and nano montmorillonite in isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):120-123.

了其工业化的推广应用。相比较而言,添加纳米粒子具有密度增加少、成本低,同时效果好的特点,尤其是纳米蒙脱土(MMT)由于其价格低廉、改性效果突出而备受青睐^[12-13]。在一些实际的应用领域中经常需要PP同时具有较高的刚性和韧性,所以同时添加 β 晶型成核剂和纳米粒子不失为一种简单有效的增刚增韧的方法^[14-15]。目前,这方面的应用研究还较少。

笔者选用一种酰胺类的 β 晶型成核剂和纳米MMT共同使用,协同调控PP的刚性和韧性,研究了两者对于PP晶型结构以及结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

等规PP(iPP): T30S, 粉料, 熔体流动速率为3.4 g/10 min, 中石化九江分公司;

酰胺类 β 晶型成核剂: TMB-5, 山西省化工研究所;

MMT: I.44P, 美国Nanocor公司;

抗氧剂1010和168: 瑞士Ciba公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR100型, 张家港轻工机械厂;

双螺杆挤出机: SJSH-30型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: CJ-80E型, 广东震德塑料机械厂有限公司;

微机控制电子万能试验机: GDXA40/150型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

电子式悬臂梁冲击试验机: ZBC1400-B型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Diamond型, 美国Perkin-Elmer公司;

广角X射线衍射(WXRD)仪: Rigaku D/max-2500型, 日本理学公司;

扫描电子显微镜(SEM): Nova Nano450型, 美国FEI公司。

1.3 试样制备

根据前期探索的成核剂TMB-5和纳米MMT在iPP中的浓度效应, 选择0.2%的成核剂TMB-5和4%的纳米MMT分别与iPP混合, 挤出造粒, 分别命名为iPP/TMB-5和iPP/MMT; 将0.2%成核剂TMB-5和4%纳米MMT同时与iPP混合造粒产物命名为iPP/TMB-5/MMT; 同时为了对比, 将纯iPP应用同样的条件进行挤出造粒。然后将造粒后的样品在注塑机中注塑成标准样条进行

力学性能测试。在每个样品中加入0.1%的抗氧剂1010和168, 以抑制iPP的降解。

1.4 性能测试与结构表征

晶型结构使用WXRD仪分析。将颗粒料加热熔融后压制成约1 μm 厚的薄片, 在200℃保温5 min以消除热历史, 随之快速降温到140℃进行等温结晶(60 min), 降温速率100℃/min。测试条件为: Ni滤过CuK α , X射线辐射(40 kV, 100 mA), 扫描范围3°~50°, 扫描速率8°/min。

结晶和熔融行为使用DSC仪进行分析。仪器用纯钢进行校正, 氮气气氛, 样品质量3~5 mg。以50℃/min速率升温到200℃, 保温5 min, 然后以10℃/min的速率降温到50℃, 再以10℃/min的速率升温到200℃, 记录此过程的热焓值变化。

注塑冲击样条在液氮中冷却淬断, 然后在断面上进行真空镀金, 应用SEM观察冲击断面的微观形貌, 加速电压为15 kV。

弯曲性能按ASTM D790-2003测试; 拉伸性能按ASTM D638-2014测试; 冲击性能按ASTM D256-2006测试。

2 结果与讨论

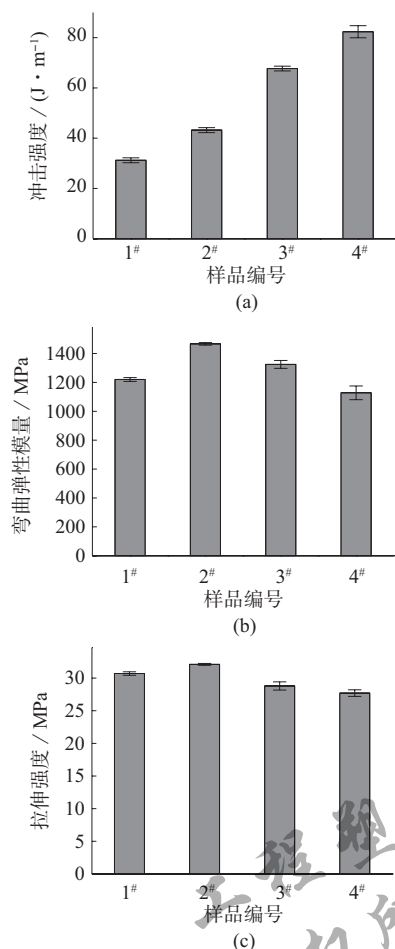
2.1 不同iPP样品的力学性能

图1示出不同iPP样品的力学性能, 其中编号1[#]~4[#]分别对应iPP, iPP/MMT, iPP/TMB-5/MMT和iPP/TMB-5。从图1可以看出, 与空白iPP相比, 单独添加 β 晶成核剂能够使iPP的冲击强度提高160%, 但是却使弯曲弹性模量和拉伸强度分别降低了7.5%和9.7%。单独添加纳米MMT能够使iPP的弯曲弹性模量和拉伸强度分别提高20%和4.6%, 但对冲击强度的改善效果不显著。而 β 晶成核剂和纳米MMT复合使用后, iPP的冲击强度和弯曲弹性模量分别提高了120%和8.5%, 即同时起到了增刚和增韧的协同效果。

图2为iPP和iPP/TMB-5/MMT样条冲击断面的SEM照片。从图2可以看出, iPP的断面比较光滑平整, 为典型的脆性断裂; 而iPP/TMB-5/MMT的冲击断面起伏不平, 褶皱较多, 为典型的韧性断裂。这个结果和力学性能的结果是比较吻合的, 从微观结构上揭示了 β 晶成核剂TMB-5和纳米MMT复合使用能够改善iPP的冲击性能的原因。

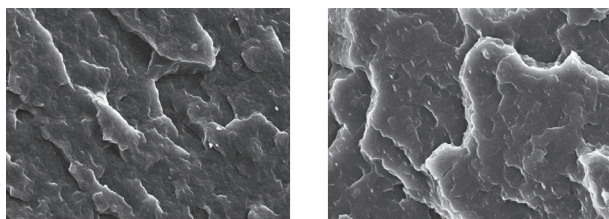
2.2 不同iPP样品的晶型结构

图3为不同iPP样品的WXRD谱图。PP的 α 晶型的三个特征衍射峰一般位于14.1°, 16.8°和



a—冲击强度; b—弯曲弹性模量; c—拉伸强度

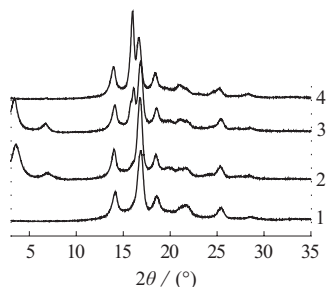
图1 不同 iPP 样品的力学性能



(a) (b)

a—iPP; b—iPP/NC/TMB-5

图2 冲击断面 SEM 照片



1—iPP; 2—iPP/MMT; 3—iPP/TMB-5/MMT; 4—iPP/TMB-5

图3 不同 iPP 样品的 WAXRD 谱图

18.6°处,分别由(110), (040), (130)晶面产生。从图3可以看出,纯iPP和iPP/MMT只出现了典型α晶型的特征衍射峰,这说明纳米MMT只诱导了iPP的α晶型。在iPP/TMB-5和iPP/TMB-5/MMT的衍射图谱中,典型的β晶型特征衍射峰(2θ = 16.08°)被观察到,其对应的晶面为(300)晶面,而与α晶型相关的3个特征衍射峰强度较弱,这说明了TMB-5诱导了β晶型,并且与α晶型共存。根据Turner-Jone^[16]提出的经验公式,按式(1)可以计算出体系中β晶型的相对含量(k值)。

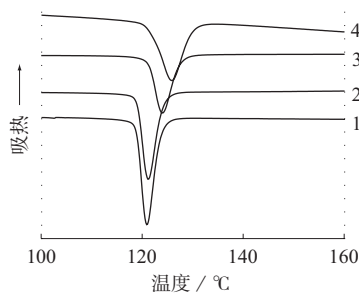
$$k = H_{(300)} / [H_{(300)} + H_{(110)} + H_{(040)} + H_{(130)}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $H_{(300)}$ 表示β晶(300)晶面的峰高; $H_{(110)}$, $H_{(040)}$ 和 $H_{(130)}$ 分别表示α晶型(110), (040)和(130)晶面的峰高。

经过计算,iPP/TMB-5的β晶含量为0.37%, iPP/TMB-5/NC的β晶含量为0.30%。由此可以看出,β晶成核剂TMB-5和纳米蒙脱土复合后,虽然其β晶成核效率有所降低,但降低幅度不大。这揭示了β晶成核剂TMB-5和纳米蒙脱土复合使用能够同时增刚和增韧的原因。

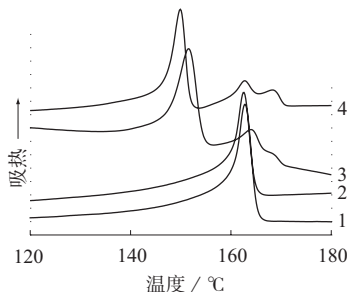
2.3 不同 iPP 样品的结晶和熔融性能

图4、图5分别为不同iPP样品的结晶曲线和熔融曲线。从图4可以看出,纳米MMT的加入没有提高iPP的结晶峰值温度,而β成核剂TMB-5



1—iPP; 2—iPP/MMT; 3—iPP/TMB-5/MMT; 4—iPP/TMB-5

图4 不同 iPP 样品的 DSC 结晶曲线



1—iPP; 2—iPP/MMT; 3—iPP/TMB-5/MMT; 4—iPP/TMB-5

图5 不同 iPP 样品的 DSC 熔融曲线

的加入使 iPP 的结晶峰值温度从 121 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 124 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为纳米 MMT 是无机物,虽然经过有机表面改性,但是其与 iPP 的粘附性和相容性仍然较差,所以其诱导 iPP 成核结晶的能力较弱。当纳米 MMT 和 β 成核剂 TMB-5 复合后, iPP 的结晶峰值温度进一步提高到 126 $^{\circ}\text{C}$, 优于单独添加 TMB-5 的效果。这表明 TMB-5 和纳米 MMT 在促进 iPP 成核结晶方面有协同作用,可能是两者复合后促进了他们在基体中的分散所致。

从图 5 可以看出, iPP 和 iPP/MMT 都只在 162 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个 α 晶型的熔融峰,而 iPP/TMB-5 和 iPP/TMB-5/MMT 均在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了 β 晶型的熔融峰,并且出现两个 α 晶型的熔融峰。较高温度的 α 晶型的熔融峰可能是由于 β 晶型熔融再结晶所致^[5]。这个结果再次说明 TMB-5 和纳米 MMT 复合使用后仍然能够有效地诱导 iPP 的 β 晶型生成,与 WXR D 的结果一致。

3 结论

(1) 单独添加 β 晶成核剂 TMB-5 能够提高 iPP 的韧性,单独添加纳米 MMT 能够改善 iPP 的刚性,而 β 晶成核剂 TMB-5 和纳米 MMT 复合使用能够同时改善 iPP 的刚性和韧性。

(2) WXR D 和 DSC 分析结果表明, β 成核剂 TMB-5 和纳米 MMT 复合后仍然能够诱导 iPP 获得较高含量的 β 晶型,揭示了复合体系协同增刚增韧的原因。

(3) β 晶成核剂 TMB-5 和纳米 MMT 复合使用能够提高 iPP 的结晶峰值温度,其效果优于两者单独添加的效果,说明两者在促进 iPP 成核结晶方面也存在协同作用。

参考文献

- [1] Bai Hongyi, Wang Yong, Zhang Zhijie, et al. Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of isotactic polypropylene with β -phase nucleating agent[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17):6 647–6 655.
- [2] Quan Yannan, Li Huihui, Yan Shouke. Comparison study on the heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene by its own fiber and α nucleating agents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (13):4 772–4 778.
- [3] Zhao Shicheng, Xu Na, Xin Zhong, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(1):108–117.
- [4] Zhao Shicheng, Xin Zhong. Nucleation characteristics of the α / β compounded nucleating agents and their influences on crystallization behavior and mechanical properties of isotactic

polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B—Polymer Physics*, 2010, 48(6):653–665.

- [5] Zhao Shicheng, Cai Zhi, Xin Zhong. A highly active novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2008, 49(11):2 745–2 754.
- [6] 马月博,褚海斌,谢伦嘉. 二元羧酸盐类聚丙烯 β 成核剂研究进展 [J]. *中国塑料*, 2015, 29(2):8–14.
Ma Yuebo, Chu Haibin, Xie Lunjia. Advances in study on dicarboxylate β -nucleating agents of polypropylene[J]. *China Plastics*, 2015, 29(2):8–14.
- [7] 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.
- [8] Mi Dashan, La Renxi, Wang Tao. Hierarchic structure and mechanical property of glass fiber reinforced isotactic polypropylene composites molded by multiflow vibration injection molding[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(12):2 707–2 717.
- [9] Chen Yanhui, Yang Song, Yang Haoqing. Toughness reinforcement in carbon nanotube-filled high impact polypropylene copolymer with beta-nucleating agent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (32):8 733–8 742.
- [10] Dai Jian, Shen Ying, Yang Jinghui. Crystallization and melting behaviors of polypropylene admixed by graphene and beta-phase nucleating agent[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(4):923–933.
- [11] 任显诚,白兰英,王贵恒. 聚丙烯 / 纳米 CaCO_3 结构复合材料的断裂损伤分析 [J]. *塑料工业*, 2002, 30(5):42–44.
Ren Xiancheng, Bai Lanying, Wang Guiheng. Analysis of PP / nano- CaCO_3 structural composite rupture process[J]. *China Plastics Industry*, 2002, 30(5):42–44.
- [12] 江梅,范家起,王清国,等. 不同有机化蒙脱土对聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料结构和性能的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(7):1 483–1 487.
Jiang Mei, Fan Jiaqi, Wang Qingguo, et al. Effect of different organo-montmorillonites on structure and properties of PP / montmorillonite nanocomposite materials[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(7):1 483–1 487.
- [13] Ferreira J A M, Reis P N B, Costa J D M, et al. Study of the mechanical behaviour on injection moulded nanoclay enhanced polypropylene composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(26):721–732.
- [14] Zhang Zishou, Chen Chunyan, Wang Chunguang. A novel highly efficient beta-nucleating agent for polypropylene using nano- CaCO_3 as a support[J]. *Polymer International*, 2010, 59(9):1 199–1 204.
- [15] Duan Jiawei, Dou Qiang. Investigation on beta-polypropylene / PP-g-MAH / surface treated talc composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1):206–221.
- [16] Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1964, 75(1):134–158.