

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.023

增韧剂及成核剂对 PP-R 复合材料性能的影响^{*}

代前飞,尹晓刚,崔奥然,付海,班大明,龚维

(贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵阳 550025)

摘要:采用注射成型法制备无规共聚聚丙烯(PP-R)复合材料,结合差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、X射线衍射仪及偏光显微镜等技术,分析了乙烯-辛烯共聚物+高密度聚乙烯增韧剂及 WBG II 型 β 成核剂对 PP-R 复合材料力学性能和结晶行为的影响。结果表明,增韧剂与成核剂对复合材料的综合性能有明显的影响, β 成核剂和增韧剂同时加入到 PP-R 材料中,协效提高了复合材料的冲击强度,为 78.7 kJ/m^2 ,与纯 PP-R 材料比较提高了 175%,而对拉伸及弯曲强度影响较小。同时,加入增韧剂及成核剂均能诱导 α 晶向 β 晶转变,晶粒细化,进而改善其冲击韧性。

关键词:无规共聚聚丙烯;增韧剂;结晶行为; β 成核剂;力学性能

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)04-0108-05

Effects of Toughening Agent and Nucleating Agent on Properties of PP-R Composites

Dai Qianfei, Yin Xiaogang, Cui Aoran, Fu Hai, Ban Daming, Gong Wei

(College of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

Abstract : PP-R composites were prepared by injection molding method. The effects of toughening agent (POE+PE-HD) and β nucleating agent (WBG II) on the mechanical properties and crystallization behavior of PP-R composites were analyzed by DSC, SEM, XRD and POM techniques. The results show that the toughening agent and the nucleating agent have obvious effect on the comprehensive properties of the PP-R composites. When β nucleating agent and toughening agent are added into the PP-R material at the same time, the impact strength of the PP-R composites is 78.7 kJ/m^2 , which is 175% higher than that of pure PP-R, and the tensile and flexural strength has little effect. The addition of toughening agent and nucleating agent can induce the transformation of α crystal to β crystal form, and the grain refinement, so as to improve the impact toughness.

Keywords : PP-R ; toughening agent ; crystallization behavior ; β nucleating agent ; mechanical property

无规共聚聚丙烯(PP-R)管材是20世纪80年代末90年代初开发应用的新型塑料管道产品,它具有环保卫生、耐热保温、耐腐蚀性强、安装简便可靠等优点,已在塑料管材市场占据一席之地,是公认的绿色环保产品^[1]。PP-R是主链上无规则地分布着丙烯及其它共聚单体链段的共聚物^[2],由于乙烯分子无规则的链接在丙烯分子当中,导致其大分子的规整性下降,从而降低材料韧性,很大程度上制约了PP-R管材的良性发展^[3-4]。

目前,国内外在改善PP-R韧性方面开展了大量的工作。Mi D等^[5]研究了退火温度对其力学性能的影响,发现退火可以同时增加材料的拉伸和冲击强度。祝宝东等^[6]采用熔融挤出法制备PP-R/ β 成核剂复合材料,发现成核剂和退火温度能够有效诱导 β 晶生成提高材料的韧性。王潇梦等^[7]研究了不同增韧剂对PP-R专用管材低温性能的影响。发现增韧剂能够有效提高其低温韧性。高宇等

^[8]研究了退火处理对PP-R材料力学性能的影响,发现退火处理能够有效诱导 β 晶的转变,提高材料低温韧性。以上研究主要从增韧剂、成核剂及退火处理去改善PP-R复合材料的冲击韧性,取得了很好的增韧效果。而对高密度聚乙烯(PE-HD)、乙烯-辛烯共聚物(POE)等增韧剂的协同增韧研究较少,实际上POE可以岛状结构分散在PP基体中,当加入PE-HD后,一部分分散在PP基体中,另一部分进入POE颗粒中。处于PP基体中的PE-HD导致PP的结晶温度和结晶度下降,才会使得其韧性得到提高^[9]。笔者通过注射成型技术制备PP-R复合材料,从材料的微观结构和结晶行为角度,分析了增韧

^{*} 黔科合农科特派项目([2015]4003-5号),大学生创新项目(201510663030),贵州省科技创新人才团队项目([2015]4006号),贵州省科技优秀人才项目[黔科合人字(2015)29号]

联系人:龚维,教授,博士,主要研究方向为高分子结构与性能

收稿日期:2017-01-17

剂 (PE-HD+POE) 及成核剂 (WBG II) 对 PP-R 复合材料力学性能和结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP-R: T4401, 中国石油大庆炼化公司;

POE: 8200, 辛烯含量 25%, 熔体流动速率 (MFR) 为 5.0 / 10 min (230 °C, 2.16 kg), 美国陶氏化学公司;

PE-HD: 5200B, MFR 为 0.35 g / 10 min (190 °C, 2.16 kg), 中石化北京燕山石油化工有限公司;

稀土 β 成核剂: WBG II, 广东炜林纳功能材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: CTE20 型, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司;

注塑机: BT80V-H 型, 博创机械股份有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC7151-B 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

万能试验机: CMT4204 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: X'Pert PRO 型, 荷兰帕纳科公司;

扫描电子显微镜 (SEM): FEG250 型, 美国 FEI 公司;

偏光显微镜 (POM): DM4500P 型, 德国徕卡公司。

1.3 试样制备

按照表 1 配方称料并通过双螺杆挤出机制备 PP-R 复合粒料, 配方中增韧剂体系 POE 与 PE-HD 质量比为 2 : 1, 挤出机各段温度依次为 190, 190, 200, 200 °C, 主机转速 300 r / min。粒料于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 然后通过注塑机制备 PP-R 复合材料样条, 注塑机各段温度依次为 200, 200, 200, 190 °C, 注塑压力采用 60, 55, 50, 45 MPa 分级控制。

表 1 PP-R 复合材料配方

试样编号	PP-R	增韧剂	成核剂
0 [#]	100		
1 [#]	99.88		0.12
2 [#]	90	10	
3 [#]	89.88	10	0.12

1.4 测试与表征

(1) 力学性能。

拉伸及弯曲性能在万能试验机上分别按 GB /

T 1040-2006 和 GB / T 9341-2008 测试。冲击性能在摆锤式冲击试验机上按 GB / T 1843-2008 测试。

(2) 结晶行为。

DSC 表征: 按 GB / T 19466.1-2004 测试, 将处理后的 PP-R 复合材料切取 5 ~ 10 mg 置于铝坩埚内, 采用 DSC 仪进行测试。氮气流量为 40 mL / min, 升温速率为 10 °C / min, 由 40 °C 升温至 250 °C, 恒温 5 min 以消除热历史。然后以相同速率降温至 40 °C, 记录结晶熔融曲线。结晶度按式 (1)^[10] 计算。

$$X_{C-DSC} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-\varphi)} \quad (1)$$

式中: X_{C-DSC} 为 DSC 法测得的结晶度; ΔH_m 为试样升温熔融过程热焓; ΔH_m^0 为 100% 结晶时的熔融热焓, 其值为 177 J / g^[11]; φ 为添加改性剂的百分比。

(3) 晶态结构。

采用 XRD 仪 (XRD) 表征晶态结构, CuK α 靶, X 射线波长 0.154 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA。截取块状试样, 以 5° / min 的步进扫描, 扫描范围 10° ~ 30°。XRD 法结晶度 (X_{C-XRD}) 按式 (2)^[12] 计算。

$$X_{C-XRD} = \frac{\sum A_{cryst}}{\sum A_{cryst} + \sum A_{amorp}} \quad (2)$$

式中: A_{cryst} 表示结晶衍射峰积分强度; A_{amorp} 表示非晶漫散射峰积分强度。

β 晶型的结晶度根据式 (3) 计算。

$$X_{\beta} = K_{\beta} \times X_{C-XRD} \quad (3)$$

式中: K_{β} 表示 β 晶型的相对含量, 根据式 (4)^[13] 进行计算。

$$K_{\beta} = \frac{I_{\beta(300)}}{I_{\beta(300)} + I_{\alpha(110)} + I_{\alpha(040)} + I_{\alpha(130)}} \times 100\% \quad (4)$$

式 (4) 中: $I_{\alpha(110)}$, $I_{\alpha(130)}$, $I_{\alpha(040)}$ 分别表示 α 晶的三个特征衍射峰 (110), (130), (040) 的强度; $I_{\beta(300)}$ 为 β 晶 (300) 特征衍射峰。

(4) 微观结构表征。

将试样放置于液氮中冷却 3 h, 取出后迅速冲断, 断口表面喷金并用 SEM 观察拍照。

(5) 结晶形貌。

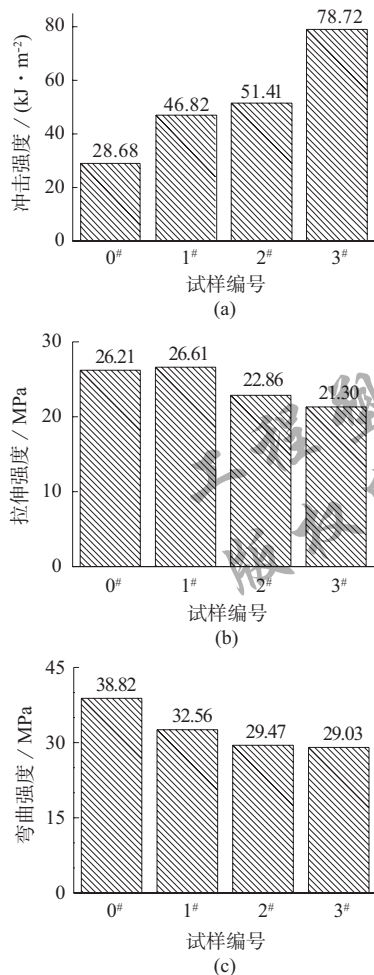
取少量待测试样放在两载玻片中间, 在 220 °C 保温 5 min, 加压制备成厚约 10 μ m 的膜, 然后降到 150 °C。采用 POM 拍摄偏光照片, 观察球晶形貌。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为增韧剂及成核剂对 PP-R 复合材料力

学性能的影响。由图 1a 可知,增韧剂及成核剂对 PP-R 复合材料的冲击强度影响显著。PP-R/成核剂复合材料的冲击强度为 46.8 kJ/m^2 ,比纯 PP-R 材料的冲击强度增加了 63.1%。PP-R/增韧剂复合材料的冲击强度为 51.4 kJ/m^2 ,比 PP-R/成核剂提高 4.6 kJ/m^2 。当增韧剂和成核剂协同作用时,PP-R 复合材料的冲击强度最大,为 78.7 kJ/m^2 ,比 PP-R/增韧剂体系提高了 53%。由图 1b 及 1c 可知,随着成核剂及增韧剂的加入,复合材料的拉伸强度及弯曲强度呈现一定程度的降低。

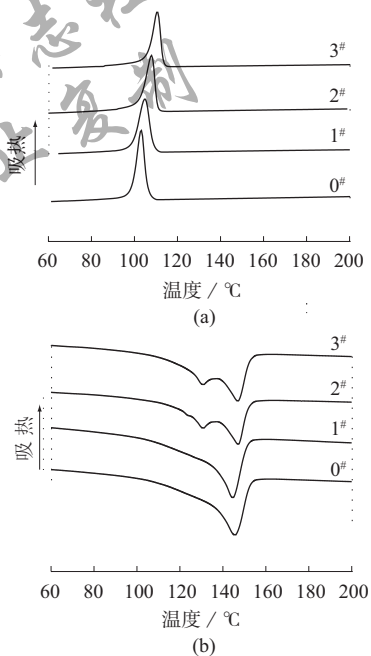


a—冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲强度
图 1 不同 PP-R 复合材料的力学性能

2.2 结晶行为分析

图 2 为不同 PP-R 复合材料的结晶熔融曲线,相应数据见表 2,其中 T_c 为结晶温度, T_m 为熔融温度, ΔT_c 为过冷度, ΔH_m 为结晶热焓。由图 2a 及表 2 可知,增韧剂和成核剂同时加入, T_c 由 104.8°C 增加到了 108.9°C 。这主要是由于随着增韧剂及成核剂共同加入,加大了 PP-R 复合材料异相成核的

作用,使得 PP-R 复合材料在高温下就可以结晶,有效促进了其结晶能力^[6]。由图 2b 可知,在加入增韧剂以及增韧剂与成核剂协同作用后,PP-R 复合材料呈现出双肩熔融峰,并且由表 2 可知后者较纯 PP-R 的 α 结晶度降低的更多。说明增韧剂和成核剂的协同作用提高了 PP-R 复合材料中 β 晶的形成能力,使得 α 晶在竞争中的地位降低。此外,由表 2 可知,随着增韧剂和成核剂的加入,PP-R 复合材料的结晶度明显降低。当增韧剂及成核剂共同加入时,PP-R 复合材料的结晶度较小,为 30.86%,较之纯 PP-R 的 37.11% 降低了 6.25%。这主要由于随着增韧剂及成核剂的协同作用加速了分子链的热降解,分子间作用力减弱,抑制了其结晶过程,从而降低了复合材料的结晶度^[7],结晶度的降低可以有效地提高冲击韧性。



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 2 不同 PP-R 复合材料的结晶熔融曲线

表 2 不同 PP-R 复合改性材料的结晶及熔融数据

试样编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_{C-DSC} / \%$
0#	104.8	145.6	40.8	60.52	37.11
1#	104.9	130.3	25.6	61.79	34.91
2#	105.5	144.6	39.1	58.50	32.05
3#	108.9	130.4	21.5	54.63	30.86

图 3 为不同 PP-R 复合材料的 XRD 曲线,相应数据见表 3,其中 X_α , X_β 分别表示 α 晶、 β 晶的结晶度。由图 3 可以看出,随着成核剂及增韧剂的加入,PP-R 复合材料在 $2\theta = 14.2^\circ, 16.8^\circ, 18.5^\circ$ 处均出现明显的衍射峰,分别对应着 (110), (040), (130) 等 α

晶面衍射峰。在 $2\theta=16.1^\circ$ 处均出现了一个 $\beta(300)$ 晶面衍射峰,未加入助剂时 β 晶含量只有 3.4%,而加入增韧剂、成核剂及增韧剂+成核剂时 β 晶含量分别达到了 29.0%,35.8%,50.2%。这表明随着成核剂及增韧剂的加入,诱导了 PP-R 复合材料内 α 晶转变为 β 晶型。同时,由表 3 可知,随着成核剂及增韧剂的混入,PP-R 复合材料的结晶度逐渐减小,这与 DSC 分析的结果一致。此外,当增韧剂及成核剂共同混入时, K_β 最大,为 66.2%, β 晶含量的增加,可以提高能量耗散,从而提高材料的低温韧性。这进一步证实,增韧剂及成核剂的协同作用能促进 PP-R 复合材料晶态结构的改善。

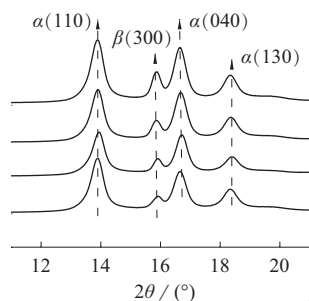


图 3 不同 PP-R 复合改性材料的 XRD 谱图

表 3 不同 PP-R 复合改性材料的 XRD 测试值

试样编号	$X_{C-XRD}/\%$	$X_\alpha/\%$	$X_\beta/\%$	$K_\beta/\%$
0 [#]	96.6	93.2	3.4	
1 [#]	94.4	65.4	29.0	44.8
2 [#]	90.1	54.3	35.8	50.4
3 [#]	88.9	38.7	50.2	66.2

2.3 微观结构分析

图 4 为不同 PP-R 复合材料的微观结构 SEM 照片。从图 4a 可以看出,纯 PP-R 材料的断口平齐光滑,是典型的脆性断裂特征,因而冲击强度较小。在 PP-R 材料中加入成核剂后,其断面较为粗糙并伴有少量应力发白区(图 4b 所示),这是由于成核剂的加入诱导了部分晶型的转变,导致材料存在脆性-韧性断裂的特征,主要以韧性断裂特征为主。当向 PP-R 材料添加增韧剂后,其断面比较粗糙且呈纤维状,出现较多的应力发白区,为典型的韧性断裂的特征(图 4c 所示)。这说明增韧剂的加入,促使材料断裂特征由脆性断裂向韧性断裂的转变。随着增韧剂和成核剂共同混入,PP-R 复合材料断面呈现显著的褶皱及大量的应力发白区,且界面层较厚,为典型的韧性断裂特征(图 4d 所示)。当受到外力冲击时吸收大量的能量,宏观表现为较高的韧性,这表明由于增韧剂与成核剂的协同作用,

有利于改善 PP-R 复合材料冲击韧性。表 4 列出不同 PP-R 复合材料 SEM 照片中的应力发白区长度。由表 4 可知,同时加入增韧剂和成核剂的 PP-R 试样应力发白区最长,为 171.96 μm ,纯 PP-R 试样最短,为 81.78 μm ,另加入成核剂和增韧剂后应力发白区长度分别为 90.32,130.84 μm 。已有研究表明,聚合物的冲击韧性与应力发白区长度存在线性正比关系,长的应力发白区对应着高的冲击韧性^[14-15]。这表明增韧剂和成核剂协同作用时,PP-R 复合材料的冲击韧性最为理想,这与图 1a 分析一致。

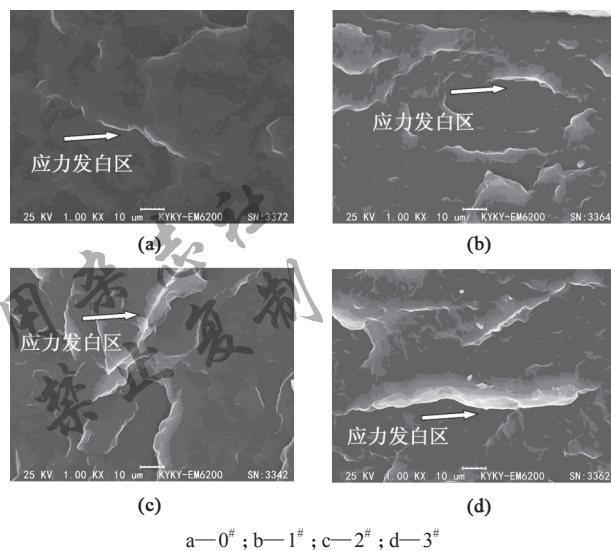
a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]

图 4 不同 PP-R 复合材料的 SEM 照片

表 4 不同 PP-R 复合材料的应力发白区长度 μm

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
应力发白长度	81.78	90.32	130.84	171.96

2.4 结晶形态分析

图 5 为不同 PP-R 复合材料的 POM 照片。由

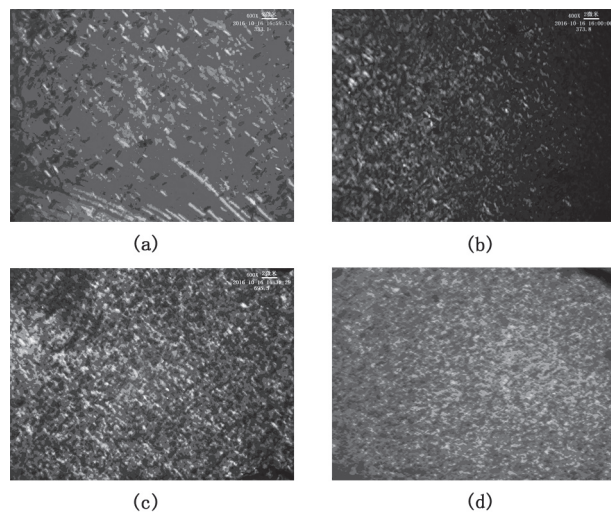
a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]

图 5 不同 PP-R 复合材料的 POM 照片

图5可以看出,PP-R球晶比较粗大,束晶向外呈放射状生长,当加入增韧剂和成核剂后晶粒尺寸减小,得到均匀细小的晶粒^[16],使晶界增多,晶界面积增大,从而克服了粗大晶粒界面间易应力集中的缺陷。因而,当PP-R复合材料受到外力时,应力易分散,具有较高的冲击韧性。

3 结论

(1) 增韧剂(POE/PE-HD)和稀土 β 成核剂(WBG II)均能明显改善PP-R材料的冲击性能。并且增韧剂和成核剂同时添加对PP-R材料有协同增韧效果,其冲击强度为78.7 kJ/m²,与纯PP-R材料比较提高了175%,而对拉伸强度及弯曲强度影响较小。

(2) 增韧剂加快了PP-R材料的结晶速率,使结晶温度升高;成核剂对PP-R材料结晶温度的影响不大,但两者都有效降低了PP-R材料的结晶度,能够有效地诱导 α 晶型向 β 晶型转变并细化晶粒。

参考文献

- [1] 杨红艳,周兰,顾雪梅,等.聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学[J].合成树脂及塑料,2016,33(2):51-54.
Yang Hongyan, Zhou Lan, Gu Xuemei, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2016, 33(2): 51-54.
- [2] 张庆民,许普,张治,等. PPR管材专用料的结构与性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(1): 61-63.
Zhang Qingmin, Xu Pu, Zhang Zhi, et al. Structure and properties of PPR pipe material[J]. Journal of Petroleum and Chemical Engineering University, 2006, 19(1): 61-63.
- [3] 钱伟,郭绍辉,王佳琪,等. 亚酰胺类 β 成核剂制备及对聚丙烯性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(2): 30-32.
Qian Wei, Guo Shaohui, Wang Jiaqi, et al. Preparation of nucleating agents and effects on properties of polypropylene[J]. Plastic, 2016, 45(2): 30-32.
- [4] 李美,章自寿,谭韵红,等. 无规共聚聚丙烯中 β -晶的增韧作用[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2015, 54(5): 63-66.
Li Mei, Zhang Zishou, Tan Yunhong, et al. Toughening of polypropylene random copolymer by β -modification[J]. Cata Scintiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2015, 54(5): 63-66.
- [5] Mi D, Liu H, Zhang L, et al. The changes of microstructure and physical properties of isotactic polypropylene/ β nucleation agent/polyolefin elastomer induced by annealing following processing[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2015, 69(7): 1376-1389.
- [6] 祝宝东,张爽,朱泓宇,等. β 成核剂含量和退火处理对改性聚丙烯力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2015, 29(4): 93-97.
Zhu Baodong, Zhang Shuang, Zhu Hongyu, et al. Effects of β -nucleating agent content and annealing treatment on mechanical properties of modified polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(4): 93-97.
- [7] 王潇梦,尹晓刚,刘卫,等. PP-R管材专用料抗低温性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2): 20-25.
Wang Xiaomeng, Yin Xiaogang, Liu Wei, et al. Study on low-temperature crack resistance of PP-R pipe composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2): 20-25.
- [8] 高宇,蒋文君,付海,等. 退火工艺对PP-R复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4): 133-137.
Gao Yu, Jiang Wenjun, Fu Hai, et al. Effects of annealing on properties of PP-R composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2016, 44(4): 133-137.
- [9] 陈延安,陈桂吉,孙刚,等. HDPE/POE协同增韧改性聚丙烯[J]. 上海塑料, 2016(4): 35-39.
Chen Yanan, Chen Guiji, Sun Gang, et al. HDPE/POE synergistic toughening modification of polypropylene[J]. Shanghai Plastics, 2016(4): 35-39.
- [10] Liu B B, Shanguan Y G, Zheng Q. Toughening of ethylene-propylene random copolymer/clay nanocomposites: comparison of different compatibilizers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 30(5): 853-864.
- [11] Xiao M W, Xiao G Y, Wei G. Dynamic mechanical properties, crystallization behaviors, and low temperature performance of polypropylene random copolymer composites[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(2): 42-48.
- [12] Geng C, Yang G, Bai H, et al. Towards high-performance polypropylene and its random copolymer: Insight into toughening mechanism of supercritical carbon dioxide assisted annealing[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 87(1): 83-92.
- [13] Ding Huili, Guo Liyuan, Li Dongjing, et al. Effect of annealing temperature on low-temperature toughness of β -nucleated polypropylene random copolymer/ethylene-propylene-diene terpolymer blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(2): 256-264.
- [14] Chen G L, Zhou Y, Jiao X, et al. Study on new type of alloy of polypropylene[J]. Plastics Science & Technology, 2002, 31(2): 11-14.
- [15] 成威,廖秋慧,曹云龙,等. β 成核剂对PPR管材专用料力学性能和结晶行为的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(1): 120-124.
Cheng Wei, Liao Qiuhui, Cao Yunlong, et al. Effect of beta nucleating agents on mechanical properties and crystallization behaviors of special resin for PPR Tubes[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(1): 120-124.
- [16] 王亮亮,陈科宇,商亚东,等. 成核剂对聚甲醛结构与性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(6): 84-87.
Wang Liangliang, Chen Keyu, Shang Yadong, et al. Effect of nucleating agent on the structure and properties of polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6): 84-87.