

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.024

β 晶成核剂己二酸锌对等规聚丙烯成核效应的影响^{*}

赵世成, 宫含章, 俞欣, 孙世宝, 周帅, 石尧麒, 辛忠

(华东理工大学上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 产品工程系, 上海 200237)

摘要: 合成了一种高效高选择性的等规聚丙烯 (PP) β 晶成核剂己二酸锌 (Adi-Zn), 研究了其用量对等规 PP 成核效应的影响。力学性能测试结果表明, 随 Adi-Zn 用量增加, PP 的冲击强度先升高后趋于稳定, 当 Adi-Zn 用量为 PP 质量的 0.6% 时, 成核 PP 的冲击强度达到最大, 是未加 Adi-Zn 时的 1.8 倍, 而拉伸强度和弯曲弹性模量略有降低。采用广角 X 射线衍射分析了 Adi-Zn 对 PP β 晶型含量的影响, 结果表明, Adi-Zn 用量为 PP 质量的 0.2%~0.8% 时, β 晶型含量保持在 95% 左右, 说明 Adi-Zn 具有较高的成核效率和选择性。利用差示扫描量热仪和偏光显微镜考察了 Adi-Zn 对 PP 结晶温度和晶体形态的影响, 结果表明, 当 Adi-Zn 用量达到 PP 质量的 0.6% 时, 成核 PP 的结晶温度提高了 3.1℃。同时随着 Adi-Zn 的用量增加, Adi-Zn 诱导生成了更多的高亮 β 晶型, 并且明显细化了球晶尺寸。

关键词: 等规聚丙烯; β 晶成核剂; 己二酸锌; 成核效应

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0111-04

Nucleating Efficiency of Highly Selective β -Nucleating Agent Zinc Adipate for Isotactic Polypropylene

Zhao Shicheng, Gong Hanzhang, Yu Xin, Sun Shibao, Zhou Shuai, Shi Yaoqi, Xin Zhong

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, Department of Product Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : A highly selective β -nucleating agent for isotactic polypropylene (iPP), Zinc adipate (Adi-Zn), was synthesized and its nucleation efficiency for iPP was investigated. The mechanical properties tests indicate that with increasing Adi-Zn content, the impact strength of iPP first increases and then tends to be stable, when the content of Adi-Zn is 0.6% of iPP mass, the impact strength of nucleated iPP reaches maximum and is 1.8 times of iPP without Adi-Zn, the flexural modulus and tensile strength of nucleated iPP decreases slightly. The effect of Adi-Zn on the β -crystals content of iPP was characterized by using wide-angle X-ray diffraction and the analysis shows that the β -crystals content remain approximately 95% in the studied Adi-Zn content range from 0.2% to 0.8% of iPP mass, which indicates Adi-Zn has high nucleation efficiency and selectivity. The dependences of the crystallization temperature and morphologies of iPP on the content of Adi-Zn were investigated by using differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy, respectively. The results show that the crystallization temperature of iPP with 0.6% Adi-Zn is increased by 3.1℃ compared with iPP without Adi-Zn. Meanwhile, the more highlight β -crystals are induced and spherulite sizes of iPP are gradually decreased with increase of Adi-Zn content.

Keywords : isotactic polypropylene ; β -nucleating agent ; Zinc adipate ; nucleation efficiency

β 晶型聚丙烯 (PP) (β -PP) 由于比 α 晶型 PP (α -PP) 具有更优异的抗冲击性, 在抗冲管材、汽车保险杠、微孔薄膜和纤维制品、蓄电池外壳等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。

近几十年来, 在实验室和工业条件下制备 β 晶型 PP (β -PP) 的研究越来越受到人们重视。目前, 获得 β -PP 的方法主要有剪切诱导结晶^[4-5]、在温度梯度场中取向结晶^[6]、PP 熔体淬火结晶^[7]、振动诱导结晶^[8] 以及加入 β 晶型成核剂诱导结晶^[9-12]。其中, 添加高效高选择性的 β 成核剂是目前生产 β -PP 最可靠的方法, 但目前高效高选择性的 β 晶

成核剂种类较少, 制约了 β -PP 在各种应用领域的发展。

笔者合成了一种 PP β 晶成核剂——己二酸锌 (Adi-Zn), 研究了其对等规 PP 力学性能、 β 晶含量、结晶温度以及晶体形态的影响, 发现其可以高选择性地诱导 β -PP 的生成, 是一种高效高选择性的 β 晶成核剂。

^{*} 国家自然科学基金项目 (21476085)

联系人: 辛忠, 教授, 博导, 主要从事聚烯烃添加剂及功能高分子材料的研究

收稿日期: 2016-05-10

1 实验部分

1.1 实验原料

等规 PP 粉: T30S, $M_w=451\,000$, $M_w/M_n=3.51$, 熔体流动速率为 $2.9\text{ g}/10\text{ min}$ ($230\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg), 中国石化九江石油化工股份有限公司;

抗氧剂 1010 和 168: 瑞士 Ciba 公司;

己二酸、氢氧化钠和氯化锌: 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械有限公司;

注塑机: CJ-80E 型, 广东震德塑料机械有限公司;

电子式悬臂梁冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美斯特工业系统(中国)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;

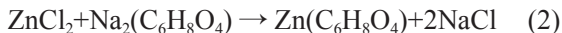
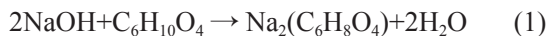
差示扫描量热(DSC)仪: Diamond DSC 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

正立式偏光显微镜(POM): BX51-P 型, 配有 DP70 型数码相机和 THMS600 型热台, 日本奥林巴斯公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: D8 Advance 型, 德国布鲁克公司。

1.3 成核剂 Adi-Zn 的合成^[13]

称取一定量的己二酸和氢氧化钠(物质的量之比 1:2), 加入去离子水溶于圆底烧瓶中。将其置于恒温水浴中, 在搅拌的作用下, 温度保持在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 30 min。后加入一定量配制好的氯化锌溶液(氯化锌:己二酸物质的量之比为 1:1), 继续 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴搅拌 1 h 后, 热水抽滤, 并用 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 热水充分洗涤 3 次, 保留滤渣, 置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 12 h, 收率为 93.8%。反应的方程式如下:



1.4 试样制备

将自制的成核剂 Adi-Zn 用 200 目筛筛分后, 按一定比例与抗氧剂 1010 和抗氧剂 168(两者用量分别为 PP 质量的 0.1%) 一同加入到 PP 粉料中, 均匀混合后, 将其放入双螺杆挤出机中挤出造粒, 然后用注塑机制备标准试样。挤出机的挤出条件如下: 挤出温度一区 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、二区~六区 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、机头 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 喂料螺杆转速 25 r/min , 主机螺杆转

速 200 r/min ; 注塑机的注塑条件如下: 注塑温度一段 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、二段 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 、三段 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 注射压力 45 MPa , 注射时间 15 s, 保压时间 10 s, 冷却时间 30 s。其中 Adi-Zn 用量以占 PP 质量的百分数表示, 分别为 0.025%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%。

1.5 测试与表征

(1) 力学性能测试。

将制备的试样在室温条件下放置 48 h 消除内应力后进行力学性能测试。试样的弯曲性能、拉伸性能和冲击性能分别按 ASTM D790-2010, ASTM D638-2014 和 ASTM D256-2010 测试。每个实验取 5 次测试结果计算平均值和标准差, 且平均值的标准偏差必须小于 10%。

(2) DSC 表征。

利用 DSC 仪对空白 PP 和成核 PP 的结晶行为进行研究, 测试气氛为氮气氛围, 仪器使用前经过铜和锌标准样校正。

称取质量为 3~5 mg 的试样, 将试样以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 min 以消除热历史, 然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温到 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 记录过程的热焓变化。根据结晶曲线可以得到 PP 试样的结晶温度。

(3) WAXD 表征。

取少量试样置于两片玻璃片之间熔融压制为约 1 mm 厚的薄片, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 min 以消除热历史, 然后快速降温至设定温度至等温结晶完成。利用 WAXD 仪获得谱图, 测试条件如下: Cu K_α 射线, 扫描角度 $10\sim30^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。试样中的 β 晶含量通过 Turner-Jone 公式^[14]计算得到, 计算公式见式(3)。

$$k_\beta = \frac{H_\beta(300) \times 100\%}{H_\beta(300) + H_\alpha(110) + H_\alpha(040) + H_\alpha(130)} \quad (3)$$

式中: k_β ——WAXD 测得成核 PP 的 β 晶相对含量; $H_\beta(300)$, $H_\alpha(110)$, $H_\alpha(040)$, $H_\alpha(130)$ ——相应晶型衍射峰的强度。

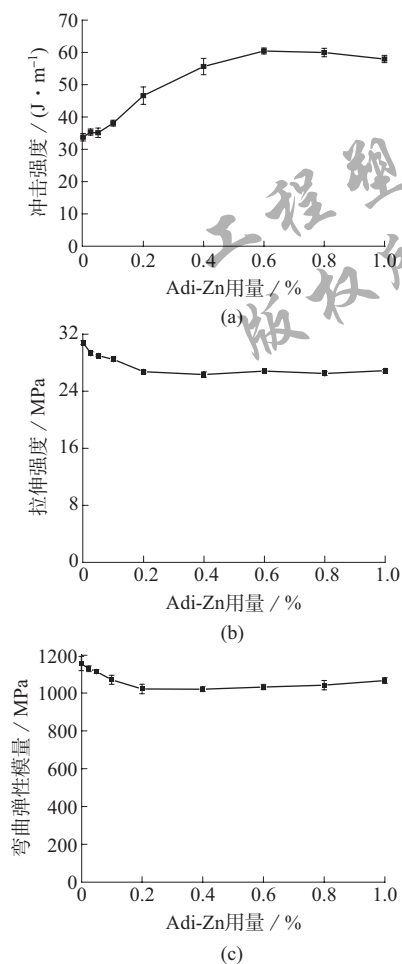
(4) POM 表征。

空白 PP 和成核 PP 球晶的微观形态利用 POM 表征。取少量试样置于两片玻璃片之间高温熔融压成薄膜, 并在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min 以消除热历史。然后以 $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快速降温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持此温度至结晶完成, 结晶过程中利用数码相机采集数字图像。

2 结果与讨论

2.1 Adi-Zn 对 PP 力学性能的影响

考察了不同用量的 β 晶成核剂 Adi-Zn 对 PP 力学性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1a 可以看出,随着 Adi-Zn 用量的增加,PP 的冲击强度逐渐提高,当 Adi-Zn 的用量为 0.6% 时,PP 冲击强度达到最大值,从未加 Adi-Zn 时的 33.7 J/m 提高到 60.4 J/m,为未加 Adi-Zn 的 PP 的 1.8 倍。随着 Adi-Zn 用量的进一步提高,PP 的冲击强度趋于稳定。从图 1b 和 1c 可以看出,随着成核剂用量的增加,拉伸强度和弯曲弹性模量均呈现先缓慢降低然后趋于稳定的趋势。拉伸强度和弯曲弹性模量的变化幅度较小,拉伸强度降低幅度在 15% 以内,弯曲弹性模量降低幅度在 12% 以内。综上所述,Adi-Zn 能够显著提高 PP 的韧性,但略微降低了 PP 的强度和刚性。



a—冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲弹性模量

图 1 不同 Adi-Zn 用量下 PP 的力学性能

2.2 Adi-Zn 对 PP β 晶含量的影响

DSC 和 WAXD 常被用于表征成核 PP 中 β 晶

的含量。但是由于 DSC 熔融曲线中的 α 晶型和 β 晶型熔融峰会有部分重叠以及 β 晶型熔融再结晶现象的发生,使得 β 晶型含量计算不准确,因此, WAXD 越来越多地被用来表征 PP 中的 β 晶型含量。不同 Adi-Zn 用量下 PP 在 124℃ 等温结晶后的 WAXD 谱图见图 2。从图 2 可以看出,未加入 Adi-Zn 的 PP 在 $2\theta=14.1^\circ$, 16.9° 和 18.5° 处分别出现强衍射峰为晶面 (110), (040) 和 (130) 的 α 晶型衍射峰,但在 $2\theta=16^\circ$ 处没有出现晶面 (300) 的 β 晶型衍射峰,说明其全部为 α 晶型;但添加了成核剂 Adi-Zn 后,在 $2\theta=16^\circ$ 处出现了明显的晶面 (300) 的 β 晶型衍射峰。

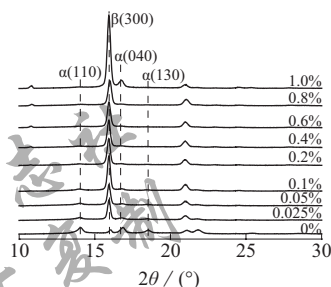


图 2 不同 Adi-Zn 用量下 PP 的 WAXD 谱图

利用式 (3) 计算了不同 Adi-Zn 用量下 PP 中 β 晶型的含量 (即 k_β),结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着 Adi-Zn 用量的增加, k_β 呈现先增加后趋于稳定的趋势。当 Adi-Zn 的用量为 0.025% 时, k_β 值可达到 75%;当 Adi-Zn 的用量为 0.2% 时, k_β 值达到 95%。并且 Adi-Zn 用量在 0.1%~0.8% 时, k_β 都保持在 90% 以上,当 Adi-Zn 用量在 0.2%~0.8% 时, k_β 保持在 95% 左右。这些结果表明, Adi-Zn 是一种高效高选择性的 PP β 晶成核剂。

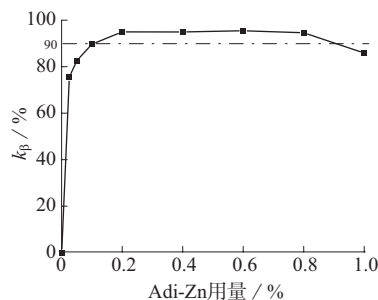


图 3 不同 Adi-Zn 用量下 PP 的 β 晶含量

2.3 Adi-Zn 对 PP 结晶温度及晶体形态的影响

研究 Adi-Zn 用量对 PP 结晶温度的影响有助于评估成核剂的成核效率并指导加工条件的选择和优化^[9,15],因此利用 DSC 研究了不同 Adi-Zn 用量下 PP 的非等温结晶曲线,如图 4 所示,由图 4 可得 Adi-Zn 用量对 PP 结晶温度的影响,如图 5 所

示。从图5可以看出,随着成核剂 Adi-Zn 用量的增加,成核 PP 的结晶温度逐渐升高然后趋于稳定。当 Adi-Zn 用量达到 0.6% 时,PP 的结晶温度提高到 123.0℃,与未加成核剂的 PP 相比,提高了 3.1℃。继续增加成核剂的用量,PP 的结晶温度几乎不再增加,这说明 Adi-Zn 存在饱和成核浓度,并且由结晶行为得到的饱和成核浓度与冲击性能得到的稳定用量完全吻合。

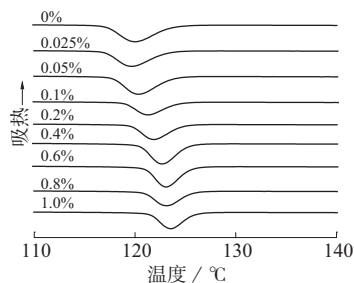


图4 不同 Adi-Zn 用量下 PP 的 DSC 结晶曲线

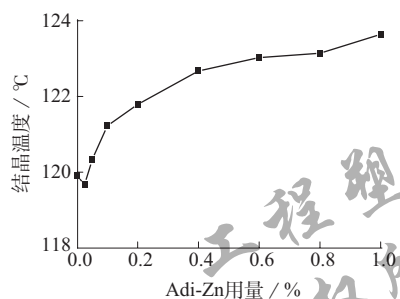
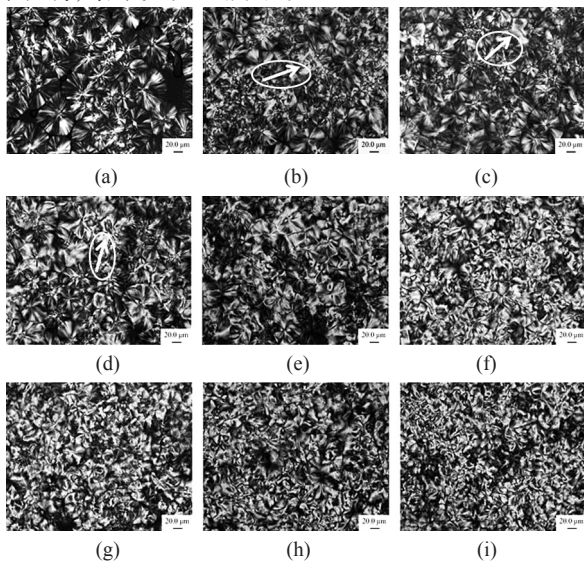


图5 不同 Adi-Zn 用量下 PP 的结晶温度

利用 POM 观察了 Adi-Zn 用量对 PP 晶体形态的影响,结果如图 6 所示。



Adi-Zn 用量: a—0%; b—0.025%; c—0.05%; d—0.1%; e—0.2%; f—0.4%; g—0.6%; h—0.8%; i—1%

图6 不同 Adi-Zn 用量下 PP 在 140℃ 等温结晶的 POM 照片

从图 6 可以看出,未添加 Adi-Zn 的 PP 为典型

的 α 晶型的球晶,并且球晶尺寸较大。随着 Adi-Zn 用量的添加,球晶尺寸明显减小,并且出现高亮的 β 晶型(图 6 中箭头所示)。同时随着 Adi-Zn 用量的增加, β 晶型含量也显著增加。这些结果进一步表明, Adi-Zn 是一种高效的 PP β 晶成核剂,诱导了高含量 β 晶型的形成,并且明显细化了球晶尺寸。

3 结论

(1) Adi-Zn 能够显著提高 PP 的冲击强度。随着 Adi-Zn 用量的增加,PP 的冲击强度呈现先升高然后基本保持不变的趋势。当 Adi-Zn 用量为 0.6% 时,冲击强度取得最大值,为未加 Adi-Zn 的 PP 的 1.8 倍。拉伸强度和弯曲弹性模量略有降低,拉伸强度降低幅度在 15% 以内,弯曲弹性模量降低幅度在 12% 以内,变化幅度较小。

(2) Adi-Zn 能够诱导 PP 产生高含量的 β 晶型。当 Adi-Zn 用量为 0.2%~0.8% 时, β 晶含量保持在 95% 左右,说明 Adi-Zn 是 PP 的高效高选择性 β 晶型成核剂。

(3) 随着成核剂 Adi-Zn 用量的增加,PP 的结晶温度逐渐升高然后趋于稳定。当 Adi-Zn 的用量为 0.6% 时,与未加 Adi-Zn 的 PP 相比,成核 PP 的结晶温度提高了 3.1℃。同时, Adi-Zn 的加入诱导了高亮 β 晶型的生成并且明显细化了球晶尺寸。

参考文献

- [1] Papageorgiou D G, Chrissafis K, Bikiaris D N. β -Nucleated polypropylene: Processing, properties and nanocomposites[J]. Polymer Reviews, 2015, 55(4):1-34.
- [2] 曹莉,李青,苏志强,等.聚丙烯成核剂研究进展[J].高分子通报, 2013(4):146-150.
Cao Li, Li Qing, Su Zhiqiang, et al. Research progress of nucleating agents for iPP[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(4):146-150.
- [3] 张友强,梁勇芳.聚丙烯成核剂的研究与发展[J].工程塑料应用, 2010, 38(2):85-88.
Zhang Youqiang, Liang Yongfang. Research and development of nucleating agent for polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):85-88.
- [4] Wang Long, Yang Mingbo. Unusual hierarchical distribution of small β -crystals and improved mechanical properties of injection-molded bars of isotactic polypropylene[J]. RSC Advances, 2014, 4(48):25 135-25 147.
- [5] Zhang C, Hu H, Wang D, et al. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2005, 46(19):8 157-8 161.

(下转第 119 页)

(4) 在3种细度的CC中,CC-2500在ABS中的分散性最好,且在其用量较高时,CC-2500粒子也能均匀地分散在ABS树脂基体中,没有明显的团聚现象发生。

参考文献

- [1] 于志省. ABS树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2012(5):40-46.
Yu Zhisheng. Research progress in ABS resin[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2012(5):40-46.
- [2] 吴晓音. 我国ABS树脂现状及其发展策略[J]. 当代石油石化, 2011(6):13-17.
Wu Xiaoyin. Research states and development strategies of ABS resin in China[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2011(6):13-17.
- [3] 刘仿军, 吕恒勇, 李亮, 等. 汽车内饰件用聚丙烯材料的研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(6):49-52.
Liu Fangjun, Lv Hengyong, Li Liang, et al. Study on PP material for automotive interior part[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):49-52.
- [4] 马鸣图, 魏莉霞, 朱丽娟. 塑料复合材料在汽车轻量化中的应用[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11):1-4.
Ma Mingtu, Wei Lixia, Zhu Lijuan. Application of plastic composite in vehicle lightweight[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11):1-4.
- [5] 任辉. 塑料在汽车轻量化中的应用[J]. 技术与市场, 2012, 19(6):58-59.
Ren Hui. Application of plastic in vehicle lightweight[J]. Technology and Market, 2012, 19(6):58-59.
- [6] 唐赛珍. 塑料包装材料轻量化薄型化发展概况与趋向[J]. 中国包装工业, 2010(12):9-10.
Tang Saizhen. Development state and trend of lightweight and thinning in plastic packaging materials[J]. China Packaging Industry, 2010(12):9-10.
- [7] 刘景富, 陈海洪, 夏正斌, 等. 纳米粒子的分散机理、方法及应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(2):36-40.
Liu Jingfu, Chen Haihong, Xia Zhengbin, et al. Advance on the nanoparticles, dispersion mechanism, methods and application[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(2):36-40.
- [8] 梁基照. 无机纳米粒子在聚合物熔体中分散机理及表征[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2):57-60.
Liang Jizhao. Dispersion mechanisms and characterization of inorganic nanoparticles in polymer melts[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(2):57-60.
- [9] 刘刚, 张代军, 张晖, 等. 纳米粒子改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2010(1):47-53.
Liu Gang, Zhang Daijun, Zhang Hui, et al. Mechanical properties of nanoparticles modified epoxy matrix and composites[J]. Materials Engineering, 2010(1):47-53.
- [10] 柯昌美, 胡永, 汤宁, 等. 纳米乳液改性纳米CaCO₃/PVC复合材料的结构和性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(5):510-513.
Ke Changmei, Hu Yong, Tang Ning, et al. Structure and properties of nanometer CaCO₃/PVC composites modified by nanosize acrylic microlatexes[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2009, 32(5):510-513.
- [6] Chen Yanai, Mao Yimin, Li Zhongming, et al. Competitive growth of α - and β -crystals in b-nucleated isotactic polypropylene under shear flow[J]. Macromolecules, 2010, 43(16):6760-6771.
- [7] Cho K, Nabi Saheb D, Yang H, et al. Memory effect of locally ordered α -phase in the melting and phase transformation behavior of β -isotactic polypropylene[J]. Environmental Pollution, 2003, 157(1):4053-4059.
- [8] Zhang Jie, Liu Hong, Zhang Lei, et al. The effects of vibration field on crystal structures and orientation of isotactic polypropylene injection samples[J]. Polymer Bulletin, 2011, 68(1):239-251.
- [9] Zhao Shicheng, Xu Na, Xin Zhong, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(1):108-117.
- [10] Dai Xin, Zhang Zishou, Wang Chuanguang, et al. A novel montmorillonite with β -nucleating surface for enhancing β -crystallization of isotactic polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 49:1-8.
- [11] Kang Jian, Yang Feng, Xiang Ming, et al. Comparative study on the crystallization behavior of β -isotactic polypropylene nucleated with different β -nucleation agents effects of thermal conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7):40115-40127.
- [12] Zhao Shicheng, Xin Zhong, Zhang Jing, et al. Combined effect of organic phosphate sodium and nanoclay on the mechanical properties and crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):617-626.
- [13] 孙聚堂, 王东利, 张克立, 等. 邻苯二甲酸锌配合物的合成, 红外光谱和晶体结构[J]. 应用化学, 1997(5):98-100.
Sun Jutang, Wang Dongli, Zhang Keli, et al. Synthesis, infrared spectra and crystal structures of zinc phthalate complexes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997(5):98-100.
- [14] Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 75(1):134-158.
- [15] Mohmeyer N, Schmidt H W, Kristiansen P M, et al. Influence of chemical structure and solubility of bisamide additives on the nucleation of isotactic polypropylene and the improvement of its charge storage properties[J]. Macromolecules, 2006, 39(17):5760-5767.