

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.027

弹性体和成核剂协同改性聚丙烯研究进展^{*}

王国尧, 查小月, 张照, 顾花林, 赵刚, 马俊霞, 李亮, 彭娅

(西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要:简述了聚丙烯(PP)成核剂的分类及其增韧改性机理, 针对近年来 α 成核剂/弹性体、 β 成核剂/弹性体、复配型成核剂/弹性体协同改性PP的研究成果进行了综述, 并展望成核剂/弹性体改性PP的研究前景。

关键词:聚丙烯; 改性; 弹性体; 成核剂

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0139-04

Research Progress on Synergistic Modification of Polypropylene by Both Elastomer and Nucleating Agent

Wang Guoyao, Zha Xiaoyue, Zhang Zhao, Gu Hualin, Zhao Gang, Ma Junxia, Li Liang, Peng Ya

(School of Material Science & Technology, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The classification and the mechanism of the toughening modification of polypropylene(PP) nucleating agent were briefly introduced. In recent years, the researches on synergistic toughening modification of PP by α nucleating agent/elastomer, β nucleating agent/elastomer, compound nucleating agent/elastomer were reviewed respectively. The prospects of PP/nucleating agent/elastomer were also presented.

Keywords: polypropylene; modification; elastomer; nucleating agent

聚丙烯(PP)耐热性和电绝缘性好, 加工性能优良, 在众多领域都得到了很好的应用。虽然PP有很好的综合性能, 但对缺口十分敏感是PP非常明显的缺点, 特别是在低温或高应变速率情况下, 由于吸收的冲击功不能及时分散, 致使PP的脆性十分突出, 使其应用在很大程度上受到限制^[1]。

弹性体增韧改性PP得到了广泛关注^[2-4]。弹性体弹性高, 拥有远低于室温的玻璃化转变温度(T_g), 加入后使PP的低温脆性得到显著的改善。以弹性体为分散相, 引发PP基体产生屈服变形, 产生剪切变形和银纹从而达到吸收能量的目的^[5]。然而添加弹性体会使PP的刚性有一定程度的下降, 可通过采用添加成核剂改变PP结晶特性, 以解决弹性体增韧PP出现的刚性降低的问题^[6]。

成核剂的加入会对PP的物理性能以及外观有一定的影响。PP有多种晶型, 其中以 α 晶型PP与 β 晶型PP最为常见, 应用也最广泛。故现有研究开发的成核剂也以 α 成核剂和 β 成核剂为主。 α 晶型PP拥有较高的弹性模量及强度, 是由于子片晶与母片晶形成了刚性网络结构; 而 β 晶型PP则没有这种结构形成, 近似平行排列的片晶使 β 晶型PP在外力作用下塑性变形变得更加的容易, 使其冲击韧性更加优异。此外, 加入成核剂可改善PP的刚性和耐热性能, 因此在PP中添加成核剂是使其高性能化的一个重要的方法^[5, 7-9]。

目前, 将不同种类的成核剂与弹性体同时加入PP中,

通过两者的协同作用制备综合性能优良的PP复合材料成为研究热点^[10]。笔者对 α 成核剂/弹性体、 β 成核剂/弹性体、复配型成核剂/弹性体协同改性PP的研究进行综述。

1 成核剂/弹性体协同改性PP

为了使PP基体在较低含量的弹性体粒子作用下, 能够引发大量银纹表现出良好的冲击性能, 而依旧保持其它性能优良, 可以添加 α 成核剂。

α 成核剂加入到PP中可明显改善它的结晶性能, 不仅能提高结晶温度, 还能加快它的结晶速率, 并形成大量细小 α 晶体且均匀分布在PP基体中, 以此来达到使PP的刚性、冲击韧性提高的目的。故从PP晶体形态与结构着手, 通过利用高效成核剂有效调节断裂过程中基体的形变, 以达到改善PP性能这一目的, 这也为获得韧性和强度俱佳的PP提供了新的途径和方向^[8, 11-12]。

根据成核剂成分的差异, α 晶型成核剂又可分为高分子类、有机类和无机类成核剂; 根据成核效率和具体改性效果的不同又可分为增刚型、增透型及通用型成核剂。

白红伟等^[13]研究了 α 成核剂(1,3:2,4)-二(3,4-二甲苯基二苄叉)山梨醇(DMDBS)与乙烯-辛烯共聚物(POE)

^{*}教育部科学技术研究重点项目(210193); 四川省教育厅重点项目(12ZA15); 教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093)

联系人: 彭娅, 博士, 教授, 主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2015-01-22

对 PP 的协同增韧作用,结果表明,单独加入 DMDBS 对 PP 基体没有增韧作用,而单独加入 POE 虽可明显改善 PP 的冲击强度,但其增韧效果不理想,且刚性有所下降。当 PP/POE/DMDBS 为 1/1/0.2 时,具有优异的冲击韧性,其冲击强度是 PP/POE 共混物的 3 倍,且保持了纯 PP 本身的刚性,说明 DMDBS 与 POE 对 PP 具有协同增韧作用。

张华集等^[14]研究了 α 晶型成核剂二苯叉山梨醇衍生物 YS-688 对 PP/乙烯辛烯嵌段共聚物(OBC)共混体系结晶性能、结晶形态及力学性能的影响。结果表明,在 PP/OBC 共混物中加入 3% 的 YS-688 母粒,相较于 PP/OBC 共混物,缺口冲击强度提高了 36.01%、拉伸强度提高了 4%;与纯 PP 相比,共混体系的结晶温度提高了 12.30℃、 α 晶型衍射峰强度增大。加入成核剂使 OBC 增韧 PP 而刚性下降的缺陷得到改善,综合力学性能明显提高。

N. Fanegas 等^[15]研究了成核剂亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠盐 NA-11 对等规 PP 与(苯乙烯-乙炔/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)(SEBS)共混物冲击强度和刚性的影响。结果表明,加入 0.1% 的成核剂可使等规 PP/SEBS 共混物的韧性提高 50%,刚性提高 10%,明显改善了共混物的综合性能。

白玮等^[16]采用纳米成核剂 M42(20~30 nm)和 POE 增强增韧 PP,制备了高韧性 PP。纳米成核剂可使 PP 结晶,同时弹性体 POE 部分分子插入到晶体中,它们起到了协同增韧作用。加入 0.3% 的纳米成核剂到 PP/10%POE 体系中,体系的冲击强度提高 69.5%,拉伸强度提高 8.0%,改善了由于弹性体加入引起的刚性下降。

综上所述,大部分 α 成核剂对于体系没有明显的增韧作用,但弥补了由于弹性体加入引起的刚性下降的缺陷。

2 成核剂/弹性体协同改性 PP

β 成核剂的加入同样可使复合体系的强度和刚度得到改善,弥补弹性体增韧 PP 带来的刚度和强度降低的不足。但是大部分 β 成核剂还能起到增韧 PP 的作用,因此 β 成核剂和弹性体协同改性 PP 得到了广泛的关注和研究。

β 晶型成核剂可以诱导基体 PP 以 β 晶型结晶,不仅能够提高结晶温度,还可以加快结晶速率,并可以细化晶粒,从而赋予材料良好的冲击强度及较高的热变形温度。

β 晶型成核剂包括钙的化合物与庚二酸复合物、稠环芳烃类、有机酸及其盐类(己二酸肼、降冰片烯二酸肼)、酰胺类、稀土类和高分子类^[7-9,12,17-18]。

吕雅等^[19]研究了稀土 β 成核剂 WBG II(混配型稀土 β 晶型络合物)对无规共聚 PP/POE 共混体系力学性能的影响,并研究分析了体系的结晶性能及晶态结构。结果表明,POE 及 WBG II 都能使无规共聚 PP 的脆韧转变温度降

低,单独加入 20% 的 POE 时,脆韧转变温度相比于纯无规共聚 PP 下降 23℃左右。在 0℃时,加入 0.12% 的 β 成核剂到无规共聚 PP 中,相比于纯无规共聚 PP,其冲击强度提高 150%。两者协同增韧无规共聚 PP 的效果更加明显,加入 0.08% 成核剂添加到 PPR/10%POE 体系中,其脆韧转变温度达到 -10℃左右,且屈服强度和弯曲强度相对于纯无规共聚 PP 分别只下降了 20% 和 26%。一方面 POE 具有一定的异相成核作用,使无规共聚 PP 的结晶温度得到提高;另一方面由于 POE 的存在,抑制了 β 晶型 PP 向 α 晶型 PP 转化的过程,使整个体系表现出优良的冲击性能。

聂鑫等^[20]研究了 PP/聚甲醛(POM)/乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVAC)/稀土 β 成核剂复合材料的相关性能。适量的稀土 β 成核剂 WBG II、POM 和 EVAC 加入到无规共聚 PP 中,能起到增韧的效果,明显提高材料的冲击性能。当无规共聚 PP/POM/EVAC/WBG II 为 100/3/15/0.5 时,复合材料的缺口冲击强度由纯无规共聚 PP 的 10.3 kJ/m² 提高到 15.4 kJ/m²;此外,复合材料的断裂伸长率提高 190.8%,拉伸强度下降 8.2%。相较于纯无规共聚 PP,无规共聚 PP/POM/EVAC(100/3/15)复合材料的拉伸强度降低了 20% 左右,加入 0.5% 的 WBG II 后,复合材料的拉伸强度反而提高了 8.2%,并且缺口冲击强度由 12 kJ/m² 增加到 15.4 kJ/m²。WBG II 可以明显改善复合材料的综合力学性能。

陈鹏等^[21]研究了稀土 β 成核剂 WBG II 改性 PP/OBC 共混物,分析了其对共混体系力学和结晶性能的影响。PP/OBC 共混体系的缺口韧性随着 OBC 含量的增加而增大,而刚性有所下降;含 1.0% 的 WBG II 母粒、15% 的 OBC 的 PP/OBC 共混体系的综合性能最佳,相比于纯 PP,结晶温度提高 10.88℃,PP 球晶尺寸减小,缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高 264.82% 和 367.66%。

N. Petchwattana 等^[22]研究了 β 晶型盐类成核剂 β -NA 和全硫化粉末橡胶丁苯橡胶(SBR)对等规 PP 热性能、结晶性能和力学性能的影响。 β -NA 添加的范围为 0.05%~0.50%。在显微镜下可观察到整齐的等规 PP 晶体,并且生长得十分缓慢,其尺寸为 100~200 μ m;增加 β -NA 会使成核率增加而球晶变小,仅仅增加 0.05% 的 β -NA 就能使球晶尺寸显著地减小至 5 μ m;晶体生长将会变得非常迅速,能够细化晶粒。通过 X 射线衍射(XRD)分析,等规 PP/ β -NA 主要是 β 晶型结构。在挤压过程中会发生 β 晶型向 α 晶型的转变,虽然整体的结晶度保持不变,但有小部分的 β 晶型发生了变化。当 β -NA 从 0.10% 提高到 0.20% 时,体系的冲击强度提高约 124%,冲击性能显著改善,而刚性相对于纯 PP 变化不大。

D. M. Panaitescu 等^[23]对 PP/ 纳米 SiO₂/SEBS 复合材料进行了研究。结果表明,纳米 SiO₂ 和 SEBS 对 PP 的结晶结构没有明显的影响,但是观察到了大量的 β 晶型 PP,这是由于纳米 SiO₂ 的 β 成核作用导致的。加入 5% 的纳米 SiO₂ 和 10% 的 SEBS 时,相比于纯 PP, PP/ 纳米 SiO₂/SEBS 复合材料的结晶温度提高了 5℃ 左右,冲击强度提高 100%,拉伸强度基本保持不变,力学性能有较大改善。

综上所述, β 成核剂不仅能够提高体系的刚性,而且对韧性也有一定程度的提高。

3 复配型成核剂/弹性体协同改性 PP

为了充分发挥各类成核剂的优势,不同成核剂或成核剂与其它助剂之间的复配效应也引起了科研人员广泛的关注。研究表明,当选择恰当的配比时,可更加有效地改善 PP 的性能^[24-25]。复配型成核剂与弹性体协同改性 PP,可使 PP 表现出更加优良的综合性能。

梁勇^[26]研究了自制复配型 NF 系列成核剂 [PA6 粉末(金属羧酸盐类 β 成核剂)为主体,辅以 NUPRO 成核剂(聚烯烃成核剂)] 对 PP/POE 共混体系结晶行为的影响。结果表明,以低分子量 PA6 粉末为主制备复合成核剂能够有效地提高 PP/POE 的成核效果,而且配制方法简单,成本低,在较高温度下都具有很好的热稳定性,加入 0.6% 的成核剂, PP/POE 共混体系的结晶温度比没有添加成核剂时提高了 13℃ 以上,成核剂的加入也使储能模量提高了 27% 左右。

刘辉等^[27]研究了 POE 和自制复配型成核剂协同增透增韧 PP。结果表明, POE 作为弹性体和成核剂共同作用于 PP 时,少量 POE(小于 10%) 就能和自制复配型成核剂起到一定的协同增韧作用,可提高 PP 的结晶温度、结晶度,减小球晶粒径尺寸,降低球晶粒径分布,增加 PP 的透明性。当在 PP/POE/成核剂为 95/5/0.35 时,相较于纯 PP,雾度下降了 3%,对材料的增透效果最明显,冲击强度提高 2 倍,而拉伸强度和弯曲强度都只下降了 10% 左右,在提高 PP 韧性的同时可较好地保持材料的拉伸性能和弯曲性能,同时较好地改善了材料的加工性能。

李继鹏^[28]对无机纳米粒子(纳米 CaCO₃ 或 SiO₂)与 β 成核剂对苯二甲酸烷基酰胺(TATA)进行复配,制备了 PP/无机纳米粒子/TATA/POE 复合材料,并对其结构和性能进行了研究。用差示扫描量热法分析表明, PP 的结晶温度、结晶速率和结晶度提高,并生成 β 晶粒。在偏光显微镜下观察到,复配型成核剂的加入,使 PP 呈层片状结晶,球晶之间无明显界限,且球晶尺寸更加细化,形态均一。力学性能测试结果表明,当 PP/无机纳米粒子/TATA/POE 为 100/0.8/0.3/3 时,相对于纯 PP,复合材料的冲击强度、弯曲强度分别提高了 89.5%、32%,拉伸强度略有下降。

吴力立等^[29]使 β 成核剂(TMB-5)和纳米 SiO₂ 复合然后改性 PP/POE 复合材料。研究表明, POE 起到了很好的增韧作用,提高了 PP 的冲击强度。纳米 SiO₂ 粒子的存在起阻碍裂纹扩展或钝化终止裂纹的作用,能较好地传递所承受的外应力,消耗冲击能,在体系中起到一定的增韧作用。在复合材料中加入 0.4% 的成核剂,相较于不加成核剂,复合材料的缺口冲击强度提高了 16%,拉伸强度仅降低了 5%。 β 成核剂在纳米 SiO₂ 改性 PP/POE 复合材料中诱导 β 晶的生成,较好地弥补了复合材料的不足,使复合材料有更好的综合力学性能。

复配型成核剂可以充分发挥各自的作用,成本也更加低廉,为获得性能优异的改性 PP 提供了一条新思路。

4 结语

成核剂与弹性体协同改性 PP 是 PP 改性研究的重要手段之一,但成核剂/弹性体协同改性 PP 的研究还缺乏系统的研究成果,协同改性的机理尚不清楚。因此,要加大对成核剂/弹性体协同改性的原理和工艺控制等方面的研究,以实现成核剂和弹性体协同改性 PP 结构的控制,调控复合材料的性能。

参考文献

- [1] 廖小青,等. 重庆文理学院学报:社会科学版,2013,32(5):22-24.
Liao Xiaoqing, et al. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences: Social Sciences Edition, 2013, 32(5):22-24.
- [2] 王慧卉,等. 广东化工,2014,41(23):73-74.
Wang Huihui, et al. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(23):73-74.
- [3] 敖玉辉,等. 化工新型材料,2014,42(3):189-193.
Ao Yuhui, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(3):189-193.
- [4] 何小芳,等. 塑料包装,2011,21(5):12-16.
He Xiaofang, et al. Plastics Packaging, 2011, 21(5):12-16.
- [5] 赵丽丽. PP/弹性体共混体系性能的研究[D]. 长春:长春工业大学,2012.
Zhao Lili. Properties of PP/ elastomer blends[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.
- [6] 李娟,等. 现代塑料加工应用,2014,26(2):28-31.
Li Juan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(2):28-31.
- [7] 王苓,等. 西华大学学报:自然科学版,2012,31(6):4-8.
Wang Ling, et al. Journal of Xihua University: Natural Sciences, 2012, 31(6):4-8.
- [8] 胡庆云,等. 塑料科技,2010,38(9):73-76.
Hu Qingyun, et al. Plastics Science and Technology, 2010, 38(9):73-76.
- [9] 程雷,等. 塑料,2011,40(1):29-32.
Cheng Lei, et al. Plastics, 2011, 40(1):29-32.
- [10] Fanegas N, et al. Polym Eng Sci, 2008, 48(1):80-87.

- [11] 李海艳,等. 中国塑料,2014,28(5):91-96.
Li Haiyan, et al. China Plastics, 2014, 28(5):91-96.
- [12] 黄兆阁,等. 塑料工业,2009,31(5):41-42.
Huang Zhao, et al. China Plastics Industry, 2009, 31(5):41-42.
- [13] 白红伟,等. 成核剂与弹性体协同增韧聚丙烯的研究 [D]. 成都:西南交通大学,2009.
Bai Hongwei, et al. Study on synergistic toughening effect of nucleating agent and elastomer on polypropylene[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2009.
- [14] 张华集,等. 塑料,2013,42(1):29-31.
Zhang Huaji, et al. Plastics, 2013, 42(1):29-31.
- [15] Fanegasa N, et al. Polymer, 2007, 48(18):5 324-5 331.
- [16] 白玮,等. 当代化工,2008,37(3):225-230.
Bai Wei, et al. Contemporary Chemical Industry, 2008, 37(3):225-230.
- [17] 董穆,等. 石油化工,2012,41(6):728-735.
Dong Mu, et al. Petrochemical Technology, 2012, 41(6):728-735.
- [18] 严海彪,等. 塑料,2013,42(5):49-52.
Yan Haibiao, et al. Plastics, 2013, 42(5):49-52.
- [19] 吕雅,等. 中国塑料,2011,25(11):43-49.
Lü Ya, et al. China Plastics, 2011, 25(11):43-49.
- [20] 聂鑫. 稀土 β 成核剂 / POM / EVA / PP 复合材料的研究 [D]. 天津:河北工业大学,2011.
Nie Xin. Study on the composites of rare earth β -nucleating agent / POM / EVA / polypropylene[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2011.
- [21] 陈鹏,等. 中国塑料,2012,26(10):57-61.
Chen Peng, et al. China Plastics, 2012, 26(10):57-61.
- [22] Petchwattana N, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582:190-195.
- [23] Panaitescu D M, et al. Polymer Testing, 2012, 31(2):355-365.
- [24] 何文涛,等. 塑料,2013,42(5):17-20.
HE Wentao, et al. plastics, 2013, 42(5):17-20.
- [25] 赵桂良,等. 合成树脂及塑料,2008,25(2):79-82.
Zhao Guiliang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25(2):79-82.
- [26] 梁勇. 成核剂对 PP / POE 共混体系结晶行为的影响 [D]. 湘潭:湘潭大学,2010.
Liang Yong. Studies for the effect of nucleating agent on the crystallization behaviors of PP / POE blends[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2010.
- [27] 刘辉,等. 塑料工业,2011,39(5):42-56.
Liu Hui, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(5):42-56.
- [28] 李继鹏. PP / 无机纳米粒子 / TATA / POE / 复合材料的制备、结构和性能 [D]. 杭州:浙江大学,2006.
Li Jipeng. The preparation, structure and properties PP / Inorganic nanoparticles / TATA / POE composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [29] 吴力立,等. 塑料助剂,2010(3):34-40.
Wu Lili, et al. Plastic Additives, 2010(3):34-40.

欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元 / 期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元 / 期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2014 年底共 42 卷 302 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2014 年底

共 23 卷 103 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>