

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.018

滑石粉对 PB-1 熔融、结晶行为的影响^{*}

孙剑,李涛,张俊平,薛美玲

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东青岛 266042)

摘要:采用双螺杆挤出机熔融制备了聚丁烯-1 (PB-1) / 滑石粉复合材料,研究了滑石粉含量对 PB-1 熔融及结晶行为的影响。结果表明,滑石粉显著促进了 PB-1 的结晶过程,其成核能力在滑石粉质量分数为 1% 时最佳。非等温结晶动力学研究表明,在滑石粉的实验用量范围内(1%~10%),要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料的完成温度明显高于纯 PB-1 的完成温度。当滑石粉质量分数为 1%~5% 时,要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉所需的时间明显比纯 PB-1 短;当用量为 7% 时稍短;当用量为 10% 时又稍长。但滑石粉不影响 PB-1 的依热成核方式和三维生长机制。偏光显微镜结果表明滑石粉对 PB-1 的异相成核作用显著。广角 X 射线衍射研究表明滑石粉阻碍了 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变过程,使晶型转变变缓。

关键词:聚丁烯-1; 熔融行为; 结晶; 结晶动力学

中图分类号: TQ327.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0071-05

Effects of Talcum on Melting and Crystallization Behaviors of Polybutylene-1

Sun Jian, Li Tao, Zhang Junping, Xue Meiling

(Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The polybutylene-1 / talcum (PB-1 / talcum) composites were prepared by twin-screw extruder, and effects of talcum on the melting and crystallization behaviors of PB-1 were investigated. The results showed that the crystallization process of PB-1 was accelerated by talcum. Talcum acted as a nucleation agent to PB-1's crystallization and its nucleation effect was optimum when its content was 1%. The investigations for the non-isothermal crystallization kinetics of PB-1 and PB-1 / talcum indicated that the temperature to reach a given crystallinity for PB-1 / talcum was much higher than that of pure PB-1 at the experimental talcum contents (1%~10%). Moreover, the time to reach a given crystallinity for PB-1 / talcum was much shorter than that of pure PB-1 as talcum content was 1%~5%, and it was a little shorter as talcum was 7%, whereas it changed a little longer as talcum was 10%. The thermal nucleation mode and three dimensional growth mechanism of PB-1's crystallization were remained unchanged even though talcum was presented. The polarizing optical microscope results indicated that the nucleation effect of talcum on the crystallization of PB-1 was markedly, whereas the WAXD results showed that the transition process of crystalline form II to form I for PB-1 was retarded by the presence of talcum.

Keywords : polybutylene-1 ; melting behavior ; crystallization behavior ; crystallization kinetics

国产本体法聚丁烯-1 (PB-1) 具有价格便宜、抗蠕变性能突出、耐应力龟裂性优良和耐腐蚀好等特点,享有“塑料黄金”的美誉^[1],适用作管材、薄膜和薄板,尤其适合用作热水管^[2]。但目前国产 PB-1 的结晶速率欠佳,成型收缩率较大,且熔融加工后存在由热力学不稳定晶型 II 向稳定晶型 I 转变的过程^[3],需要放置 3~7 d 才能出厂,这给生产造成了极大不便并限制了 PB-1 的实际应用。因此,目前生产上极为关注的问题之一是如何直接得到稳定的晶型 I 结构,以避免制品在晶型转变过程中所引起的制品变形。其次是如何缩短 PB-1 的晶型转变时间。无机粒子可在一定程度上影响 PB-1 的结晶行

为、结晶形态和晶型转变周期^[4-6]。已有研究表明,滑石粉在补强改性聚合物的同时,还是许多结晶聚合物的成核剂,能有效促进它们的结晶过程^[5]。笔者采用熔融法制备了 PB-1 / 滑石粉复合材料,旨在研究滑石粉及其含量对 PB-1 的非等温结晶性能、结晶形态和晶型转变周期的影响。

^{*} 国家自然科学基金项目(51173089)、山东省科技攻关计划项目(2010GGX10332)

联系人:薛美玲,副教授,主要研究方向为高分子材料高性能化和低成本化、高分子材料成型加工过程中的形态结构演变和控制、聚合物合金化中的结晶问题

收稿日期:2012-04-10

1 实验部分

1.1 主要原材料

PB-1: 等规度 98%, 熔体流动速率(MFR) 为 0.3 g/10 min, 山东东方宏业化工有限公司;
滑石粉, 山东平度白鹤滑石粉有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰思特机电有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-204F1 型, 德国 Netzsch 公司;

超薄切片机: Leica RM 2155, 德国徕卡仪器有限公司;

热台: JJY-1 型, 北京路广通公司;

偏光显微镜: BX-51 型, 日本奥林巴斯公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: Rigaku D/max 2500 m 型, Cu K α , $\lambda=0.154$ nm, 日本理学株式会社。

1.3 试样制备

将准确称量好的树脂粉和滑石粉在高混机中混合均匀, 采用双螺杆挤出机熔融制备 PB-1/滑石粉复合材料。在挤出过程中, 于同一冷却段截取样条, 干燥后用于 DSC 测试。

1.4 性能测试

DSC 测试: 采用 DSC 仪, 用高纯铜作温度校正, 在氮气保护下测试。试样质量为 (7.5 ± 0.5) mg。测试程序为: 试样由 -50 $^{\circ}\text{C}$ 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min 以消除热历史, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

偏光显微镜观察: 样品采用超薄切片机切成约 10 μm 厚的薄膜并置于两盖玻片之间, 于 200 $^{\circ}\text{C}$ 在热台上熔融 5 min 后迅速移至另一已预热至设定结晶温度的热台上进行等温结晶。结晶形态采用偏光显微镜观察。

WAXD 测试: 测试电压为 40 kV, 测试电流为 100 mA。室温下进行, $2\theta=1^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PB-1/滑石粉复合材料的熔融行为

图 1 示出不同滑石粉含量的 PB-1/滑石粉复合材料的熔融行为, 表 1 给出了熔融过程的相应 DSC 数据熔融温度(T_m)、熔融热焓(ΔH_m)。由图 1 可知, 与 PB-1 相比, 加入滑石粉后, 复合材料的熔融峰均明显移向高温。表 1 数据也表明加入 1% 的滑石粉即可使 PB-1 的 ΔH_m 提高 6.4 J/g, 这表明滑石粉显著促进了 PB-1 的结晶过程。

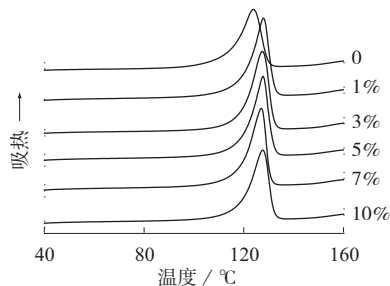


图 1 不同滑石粉含量的 PB-1/滑石粉复合材料的熔融行为

当滑石粉用量为 1%~3% 时, ΔH_m 随滑石粉用量的增加而稍有提高。若继续增加滑石粉用量(5%~10%), 则 ΔH_m 随滑石粉用量增加反而逐渐下降。以上变化说明滑石粉对 PB-1 结晶过程的促进作用存在一个最佳用量, 若超过这一用量, 则过多的滑石粉粒子会干扰 PB-1 结晶过程的链段迁移和有序排列, 反而使结晶度下降。

2.2 PB-1/滑石粉复合材料的结晶行为

图 2 示出不同滑石粉含量的 PB-1/滑石粉复合材料的非等温结晶行为, 各组成的结晶温度(T_c)、结晶热焓(ΔH_c)以及 $T_i - T_c$ 值(T_i 为起始结晶温度)均列于表 1 中。由图 2 可知, 加入滑石粉后, PB-1/滑石粉复合材料的 T_c 均显著移向高温。与纯 PB-1 相比, 加入 1% 的滑石粉可使 PB-1 的 T_c 提高 5.4 $^{\circ}\text{C}$, ΔH_c 提高 2.7 J/g。若用量再继续增加(3%~10%), 则 T_c 不再发生明显变化, 但 ΔH_c 稍下降。这说明滑石粉的成核作用在用量为 1% 时即已达到饱和, 若用量再继续增加, 则过多滑石粉的存在干扰了 PB-1 结晶过程的链段迁移和有序排列, 使晶体的生长过程受到阻碍。

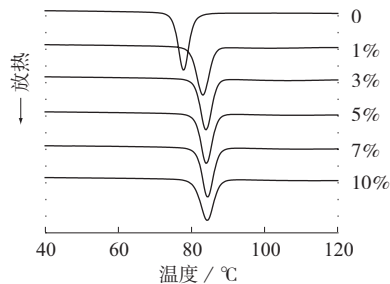


图 2 不同滑石粉含量的 PB-1/滑石粉复合材料的结晶行为

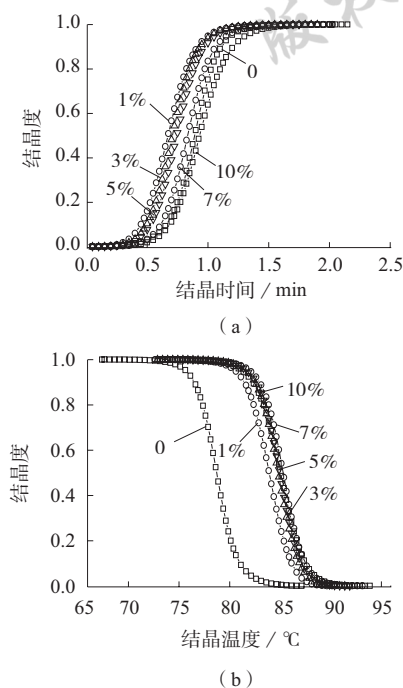
表 1 PB-1/滑石粉复合材料的熔融与结晶过程的 DSC 数据

滑石粉质量 分数 / %	$T_m /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_c /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$(T_i - T_c) /$ $^{\circ}\text{C}$
0	123.9	64.5	77.8	41.8	9.2
1	128.0	70.9	83.2	44.5	6.1
3	127.5	71.6	83.9	36.7	6.6
5	127.7	69.4	84.1	36.3	6.9
7	127.0	67.4	84.4	36.0	7.9
10	127.6	65.7	84.3	34.9	8.7

表 1 中的 $T_i - T_c$ 值可在一定程度上反映结晶的多层次性。加入滑石粉后, PB-1 / 滑石粉复合材料结晶过程的 $T_i - T_c$ 值明显减小,说明滑石粉促进了 PB-1 的结晶过程,使结晶过程加快,结晶的完善程度也更趋向一致。

2.3 PB-1 / 滑石粉复合材料的非等温结晶动力学

采用修正的 Avrami 方程对 PB-1 / 滑石粉复合材料的非等温结晶动力学进行分析。图 3a 是相对结晶度随结晶时间的变化曲线。由图 3a 可见,当滑石粉用量为 1%~5% 时,要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料所需的时间明显比纯 PB-1 短;当滑石粉用量为 7% 时稍短;当滑石粉用量为 10% 时又稍长,尤其在结晶中后期。这说明滑石粉在用量为 1%~5% 时,它对 PB-1 结晶过程的成核作用要显著于其对 PB-1 结晶过程链段迁移和有序排列的干扰作用,其结果是明显促进结晶过程。随着滑石粉用量的增加,没有起成核作用的过多滑石粉对 PB-1 结晶过程的“干扰作用”越来越明显,使得“促进作用”相对越来越弱。这种“消长”对峙在滑石粉用量为 10% 时发生逆转,转变为要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料所需的时间比纯 PB-1 要长。



a—结晶度随结晶时间变化; b—结晶度随结晶温度变化

图 3 不同滑石粉用量时 PB-1 / 滑石粉复合材料的相对结晶度变化

图 3b 是 PB-1 / 滑石粉复合材料的相对结晶度随结晶温度的变化曲线。由图 3b 可见,在滑石粉的

实验用量范围内,要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料的完成温度均明显高于纯 PB-1 的完成温度。说明滑石粉的成核作用对 PB-1 结晶过程的促进作用显著,使结晶过程可以在更高的温度下完成,缩短制品成型周期。

图 4 为 PB-1 / 滑石粉复合材料结晶过程 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系图。由图 4 可得出用以表征成核与生长特性的 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z_c , 均列于表 2 中。由表 2 可知,加入滑石粉并不影响 PB-1 的成核方式和生长机制,依然是依热成核和三维生长机制。另外,加入滑石粉后, PB-1 / 滑石粉体系非等温结晶过程的 Z_c 先是随着滑石粉的加入而增大,随后又随其用量的增加稍减小。

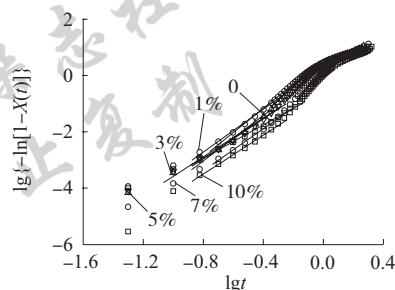


图 4 不同滑石粉含量复合材料 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

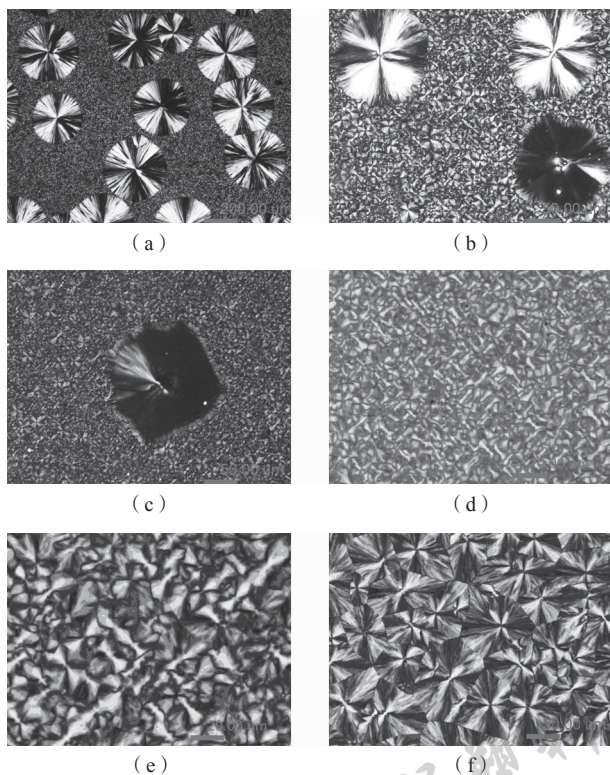
表 2 PB-1 / 滑石粉复合材料的非等温结晶动力学参数

滑石粉质量分数 / %	n	Z_c
0	3.39	0.87
1	3.81	1.08
3	3.45	0.97
5	3.54	0.97
7	3.74	0.91
10	3.46	0.84

2.4 滑石粉对 PB-1 结晶形态的影响

图 5 为 PB-1 及 PB-1 / 滑石粉 (1%) 在不同结晶温度结晶不同时间的结晶形态。由图 5 可见,纯 PB-1 在图示的三个结晶温度下均形成零星的大球晶或方晶 (90℃ 时),但球晶的黑十字消光图像明显。说明纯 PB-1 在以上三个结晶温度时的成核能力较低但形成的球晶较完善。值得注意的是,球晶或方晶周围的细碎球晶为结晶结束时样品由结晶温度向室温冷却过程中形成的结晶,并非在图示结晶温度下形成的结晶形态。当在 PB-1 中加入 1% 的滑石粉后,偏光显微镜视野中显示大量小而碎、堆积在一起的球晶,球晶之间的界限模糊不清,“黑十字消光”图像也随着结晶温度的降低而变得不明显。表明滑石粉的加入使晶核密度显著提高,其异相成

核作用显著,但球晶的完善程度比纯 PB-1 低。



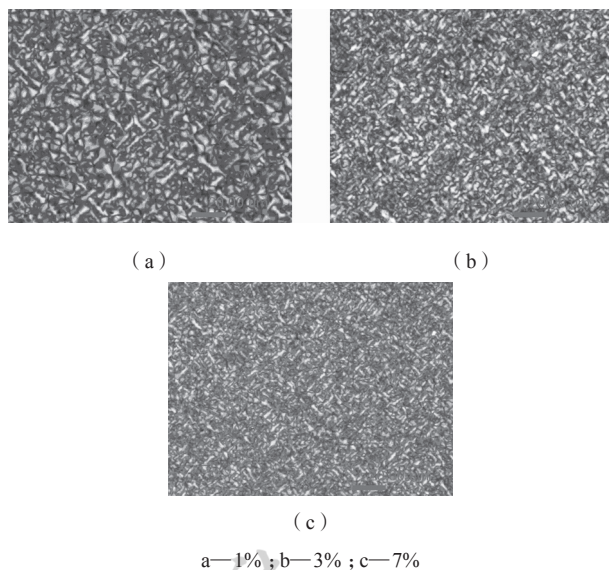
a—纯 PB-1, 70℃, 30 min; b—纯 PB-1, 80℃, 30 min;
c—纯 PB-1, 90℃, 2 h; d—PB-1 / 滑石粉, 70℃, 10 min;
e—PB-1 / 滑石粉, 80℃, 10 min; f—PB-1 / 滑石粉, 85℃, 10 min

图5 PB-1 及 PB-1 / 滑石粉在不同温度结晶不同时间的结晶形态

图6为不同滑石粉用量的PB-1 / 滑石粉在70℃结晶30 min的结晶形态。由图6可见,随着滑石粉用量的增加,晶粒粒径变小,晶粒之间紧密堆砌,相互拥挤,单位体积内的晶粒数目增多,球晶完善程度降低。这是由于随着滑石粉加入量的增加,单位体积内的晶核数量增多,片晶生长空间减少,因而球晶完善程度降低。

2.5 滑石粉对PB-1晶型转变的影响

通常, PB-1 亚稳定晶型Ⅱ的特征衍射出现在 2θ 分别为 11.7° , 16.7° 和 18.2° 处,分别对应于其四方晶型的(200), (220)和(310)衍射面;而稳定晶型Ⅰ的特征衍射出现在 2θ 分别为 10.1° , 17.4° , 20.2° 和 20.5° 处,分别对应于其六方晶型的(110), (300), (220)和(211)衍射面。图7给出了纯PB-1和PB-1 / 滑石粉(1%)加工后分别放置7 h时的WAXD谱图。由图7可见, PB-1 / 滑石粉与纯PB-1相比,除显示PB-1晶型Ⅱ和晶型Ⅰ所对应衍射面的特征衍射外,还在 2θ 为 28.5° , 9.4° 处出现衍射,这是滑石粉的特征衍射。此外, PB-1 / 滑石粉



a—1%; b—3%; c—7%

图6 不同滑石粉用量的PB-1 / 滑石粉的结晶形态

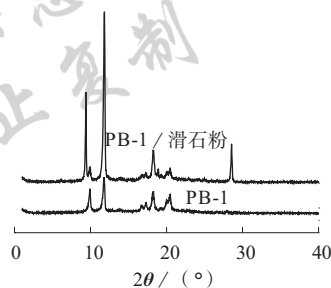


图7 PB-1 及 PB-1 / 滑石粉加工后放置7 h时的WAXD谱图

的衍射谱图中各衍射面的特征衍射峰强度明显比纯PB-1的高,表明加入1%的滑石粉后,促进了PB-1的结晶。

若定义 $I_{(110)} / I_{(200)}$, $I_{(211)} / I_{(310)}$ 为晶型Ⅰ与晶型Ⅱ特征衍射峰强度的比值,则由 $I_{(110)} / I_{(200)}$ 和 $I_{(211)} / I_{(310)}$ 的大小就可定性描述晶型Ⅱ向晶型Ⅰ的转变程度,比值越大说明晶型转变程度越大。分别比较纯PB-1和PB-1 / 滑石粉加工后放置不同时间时的WAXD数据,可以得到表3中的数据。

表3 纯PB-1及PB-1 / 滑石粉复合材料的WAXD数据

材料	加工后放置时间 / h	$I_{(110)} / I_{(200)}$	$I_{(211)} / I_{(310)}$
纯 PB-1	7	0.68	0.93
	55	6.56	6.54
	127	8.62	6.36
PB-1 / 滑石粉	7	0.09	0.47
	55	6.54	2.73
	127	7.66	3.20

由表3可以看出,放置时间越长,转变程度越大; PB-1 / 滑石粉加工后放置不同时间时的转变程度均比相应放置时间的纯PB-1的转变程度小,说

明滑石粉的加入阻碍了 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变过程,使晶型转变变缓。

3 结论

(1) DSC 研究表明,滑石粉显著促进了 PB-1 的结晶过程,其成核作用在用量为 1% 时即达到饱和,若用量继续增加,则过多的滑石粉会干扰 PB-1 结晶过程的链段迁移和有序排列。

(2) 非等温结晶动力学研究表明,在滑石粉的实验用量范围内(1%~10%),要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料的完成温度均明显高于纯 PB-1 的完成温度。当滑石粉用量为 1%~5% 时,要达到相同的结晶度, PB-1 / 滑石粉复合材料所需的时间明显比纯 PB-1 短;当用量为 7% 时稍短;当用量为 10% 时又稍长。

(3) 偏光显微镜观察表明滑石粉对 PB-1 的异相成核作用显著, WAXD 研究结果表明滑石粉阻碍了 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变过程,使晶型转

变变缓。

参考文献

- [1] 杨继搞,张俊平,薛美玲.聚丁烯-1 模压发泡工艺研究[J].现代塑料加工应用,2011,23(1):20-23.
- [2] Rubin I D. 聚丁烯-1 的制备和性能[M].天津合成材料研究所译.北京:化学工业出版社,1974.
- [3] Natta P C, Bassi B J. Crystal structure of isotactic poly-alpha-butene [J]. Makromol Chem, 1956, 21: 241.
- [4] Xue M L, Yu Y L, Zhang J P. Effects of montmorillonite on the nonisothermal crystallization behavior of the poly(trimethylene terephthalate)/polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2011, 50: 1955-1971.
- [5] 杨华明,曹建红,唐爱东.聚丙烯/滑石粉复合材料的等温结晶动力学[J].中国塑料,2004,18(1):15-19.
- [6] Broza G, Kwiatkowska M, Roslaniec Z, et al. Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes [J]. Polymer, 2005, 46: 5860-5867.

扬子聚丙烯填补高档汽车专用料空白

6月初,由扬子石化和中国石化北京化工研究院共同承担的“聚丙烯釜内合金开发及工业应用”科研项目通过了中国石油化工联合会组织的科技成果鉴定。专家组一致认为,该项新技术生产开发的聚丙烯釜内合金专用树脂产品,成功填补了国内高档汽车专用料的空白,产品技术性能达到国际先进水平,成功替代进口产品,有效满足了国内汽车行业的应用需要,市场前景非常广阔。

随着汽车工业的快速发展,人们对汽车的节能环保、美观舒适、安全可靠等性能的要求越来越高,因此,汽车塑料化成为一个国家汽车工业技术水平的重要标志之一。而在当前的车用塑料中,聚丙烯以优异的刚性、耐热性能、耐化学药品性、易于加工成型和回收等优点成为汽车专用料的首选产品,并成为车用塑料中用量较大、发展速度较快的品种之一。

然而,受催化剂和聚合工艺的制约,国内聚丙烯生产企业在汽车专用料生产方面能力不足,且连续生产非常困难。为此,从 2008 年开始,扬子石化和中国石化北京化工研究院合作,开始了“聚丙烯釜内合金开发及工业应用”的项目开发和工业应用。科研人员通过对催化剂体系的改良优化、添加合适的助剂、优化调整聚合工艺、平衡乙烯含量、加入具有自主知识产权的纳米化复合成核剂等手段,直接生产出了一系列模量由低到高的聚丙烯釜内合金专用树脂产品,并且在现有 20 万 t/a 的气相聚丙烯装置上,2009 年以来,先后实现了 K9015 和 YPJ-1215C 两个牌号的聚丙烯釜内合金专用树脂的工业化生产。2010 年起,实现了从科研转化阶段到批量生产阶段的转变。同传统改性聚丙烯相比,新产品在满足客户要求的前提下具有成本低、能耗小、质量稳定的优点,并

且抗低温冲击强度好,性能高,达到了国际先进水平,填补了国内高档汽车专用料的空白,成功替代进口产品。

其中,扬子石化以 K9015 为主要基料成功开发了海南马自达、标致 307 等车型的保险杠材料生产,以及标致 307 的耐候、着色功能母粒生产。尤其是 YPJ-1215C 产品,目前已经成功地应用于上海大众、上海通用、海南马自达、标志 307、天津夏利、安徽江淮及奇瑞等国内多种车型的保险杠生产。厂家普遍反映产品的流动性好,抗冲击性能与刚性的平衡性良好,加工成型性能好,完全满足了客户的需求,得到了下游厂家的肯定和青睐,成为国内知名度较高的自主品牌,目前扬子石化已经与国内许多汽车生产企业建立了稳定的供货关系。

并且,扬子石化以这两种聚丙烯牌号形成了系列产品,拓宽了聚丙烯树脂在汽车中的应用范围,为我国汽车行业的发展提供了有利条件,具有良好的社会效益。(石化新闻网)

迈图扩大聚氨酯添加剂产能

迈图新材料公司近日表示,最近正在对聚氨酯添加剂实施产能扩张,以期更好地服务北美以外的客户。

该公司已在中国、印度、巴西和比利时集中投资表面活性剂、催化剂及加工改性剂等产品。此外,为了对销售、库存、经营和规划系统升级,迈图公司还进行了如下投资:在中国,完成了南通工厂设施的扩建,提升了聚氨酯添加剂的产能;在印度,扩建了位于钦奈的制造和应用开发设施,逐步开始生产聚氨酯添加剂;在巴西,升级了生产设施,依托现代化的应用开发中心,使之能生产聚氨酯添加剂成品,以补充伊塔蒂巴的现有生产设施;在比利时,改进了安特卫普工厂的工艺,使产能明显增加,产量较以往增长了 20%。(中化报)