

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.022

不同金属离子复配的有机磷酸盐成核剂调控 PP 结晶行为和应用性能

林福华, 荀慧霞, 张秀芝

(山西工程科技职业大学, 山西晋中 030600)

摘要: 通过添加成核剂来调控聚丙烯(PP)的结晶行为进而改善其应用性能是非常有效且可行的调控手段。采用熔融共混法分别制备了添加成核剂磷酸酯盐/硬脂酸锂(AIP/LiSt)及成核剂磷酸酯盐/硬脂酸钠(AIP/NaSt)质量分数都为 0.5% 的 PP-Li 和 PP-Na 复合材料,通过差式扫描量热分析仪和偏光显微镜对 PP 复合材料的结晶行为进行测试,结果表明,成核剂 AIP/LiSt 和 AIP/NaSt 作为有效的成核位点,可显著提高 PP 的结晶温度及细化 PP 球晶;在降温速率为 5 °C/min 的条件下,相较于纯 PP 的结晶温度(113.5 °C),PP-Li 和 PP-Na 复合材料的结晶温度分别提高到 127.7 °C 和 131.3 °C。力学性能测试结果表明,PP-Li 和 PP-Na 复合材料的拉伸强度分别比纯 PP 提高了 6.7% 和 14.8%,而弯曲模量分别比纯 PP 增加了 16.6% 和 38.0%,说明 AIP/LiSt 和 AIP/NaSt 成核剂均可明显改善 PP 的拉伸强度和弯曲模量,其中 AIP/NaSt 成核剂的提升效果更为显著;PP-Na 复合材料的冲击强度与纯 PP 基本持平,PP-Li 复合材料的冲击强度比纯 PP 提高了 10.3%,说明 AIP/LiSt 成核剂更有利于提高 PP 的韧性。由 Kissinger 法计算得到的 PP 复合材料的热降解反应活化能(E_a)数据表明,两种成核剂均有利于提高 PP 的耐热性能,PP-Li,PP-Na 复合材料的 E_a 值较纯 PP 分别提高了 55.4 kJ/mol 和 49.3 kJ/mol,表明 PP-Li 和 PP-Na 热降解所需要的温度和能量均比纯 PP 高。

关键词: 磷酸酯盐成核剂;结晶性能;耐热性能;聚丙烯;力学性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0151-08

Crystallization behavior and application properties of PP modified by organic phosphate nucleating agents compounded with different metal ions

LIN Fuhua, XUN Huixia, ZHANG Xiuzhi

(Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract : It is an effective and feasible way to control the crystallization behavior of polypropylene (PP) by adding nucleating agents to improve its application performance of polymers. PP-Li or PP-Na composites with 0.5% AIP/LiSt mass fraction or 0.5% AIP/NaSt mass fraction were prepared by melt blending method. PP-Li or PP-Na composites with 0.5% AIP/LiSt mass fraction or 0.5% AIP/NaSt mass fraction were prepared by melt blending. The crystallization behavior of PP composites was analyzed by differential scanning calorimeter and polarizing microscope, the experimental results show that AIP/LiSt and AIP/NaSt nucleating agents, as effective nucleation sites, can significantly increase the crystallization temperature of PP and refine PP spherulites. At a cooling rate of 5 °C/min, the crystallization temperatures of PP-Li and PP-Na composites are increased to 127.7 °C and 131.3 °C respectively, compared with the crystallization temperature 113.5 °C of pure PP. The mechanical property results show that the tensile strength of PP-Li and PP-Na composites are 6.7% and 14.8% higher than that of pure PP, while the flexural modulus are 16.6% and 38.0% higher than that of pure PP, respectively. It indicates that AIP/LiSt and AIP/NaSt nucleating agents can greatly improve the tensile strengths and flexural modulus of PP. The impact strength of PP-Na composites is basically the same as that of pure PP, and the impact strength of PP-Li composites is still 10.3% higher than that of pure PP, indicating the improvement effect of AIP/NaSt nucleating agent is better than that of AIP/LiSt. AIP/LiSt nucleating agent is superior to improve the toughness of PP. The activation

基金项目: 山西省高等学校科技创新计划项目(2023L421)

通信作者: 林福华,高级工程师,博士,主要从事聚合物功能化改性研究

收稿日期: 2024-07-23

引用格式: 林福华,荀慧霞,张秀芝. 不同金属离子复配的有机磷酸盐成核剂调控 PP 结晶行为和应用性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 151-158.

LIN Fuhua, XUN Huixia, ZHANG Xiuzhi. Crystallization behavior and application properties of PP modified by organic phosphate nucleating agents compounded with different metal ions[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 151-158.

energy data of thermal degradation reaction (E_d) of PP composites calculated by Kissinger method show that both nucleating agents are beneficial to improve the heat resistance of PP. The E_d values of PP-Li and PP-Na composites are 55.4 kJ/mol and 49.3 kJ/mol higher than that of pure PP, which reflects that the temperature and energy required for thermal degradation of PP-Li and PP-Na composites are higher than that of pure PP.

Keywords : phosphate salt nucleating agent ; crystallization property ; heat resistance property ; polypropylene ; mechanical property

聚丙烯(PP)具有低密度、低成本以及易于加工等优点,是一种非常重要的商品聚合物,在汽车、家用电器和建筑行业等领域广受欢迎^[1-2]。但PP结晶速率慢导致其制品的力学性能以及透明性很差,严重限制了PP的应用范围,因此国内外对PP结晶性能的优化做了大量的研究^[3-4]。在PP基体中添加成核剂可明显改善PP自身的结晶速率,显著缩短加工周期,从而改善PP制品的应用性能,是目前改性PP最常用的方法之一^[5]。有机磷酸盐类成核剂可赋予PP制品更高的透明性、刚性、耐热性以及结晶温度,且所需添加量少,在加工和使用过程中均不会产生异味,是近年来广受关注的一类高效成核剂^[6]。有机磷酸盐类成核剂主要包含磷酸脂类金属盐及其复配物,不同复配成分组成的有机磷酸盐类成核剂对聚合物性能的影响不同。李春等^[7]研究了由有机磷酸铝和羧酸钠组成的有机磷酸盐成核剂对等规聚丙烯(iPP)力学性能和光学性能的影响,发现当有机磷酸盐成核剂中磷酸铝和羧酸钠的质量比为6:4时,其在改善iPP光学性能方面具有明显的协同作用,与单独添加羧酸钠相比,雾度值降低了16%;与单独添加有机磷酸铝相比,雾度值降低了45%。Liu等^[8]分析了芳杂环磷酸铝和月桂酸钠在iPP非等温结晶过程所起的作用,结果表明芳杂环磷酸铝和月桂酸钠复配组成的有机磷酸盐成核剂对提高iPP结晶温度和减小球晶尺寸有明显的协同效应。然而大部分的研究都局限在部分性能或者应用上。

基于此,笔者采用二[2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯]羟基铝盐(AIP)分别与硬脂酸锂(LiSt)和硬脂酸钠(NaSt)复配,组成AIP/LiSt成核剂和AIP/NaSt成核剂,研究不同复配金属离子对PP结晶性能、力学性能以及耐热性能的影响;采用差示扫描量热(DSC)分析仪和偏光显微镜(POM)分析了PP-Li和PP-Na复合材料的非等温结晶动力行为以及球晶晶体形貌,以深入了解AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂对PP结晶行为的影响;在此基础上,利用热重(TG)分析仪和维卡软化仪等仪器研究了AIP/LiSt

和AIP/NaSt成核剂对PP耐热性能以及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

无规共聚聚丙烯:K4912,熔体流动速率为12 g/(10 min),燕山石化公司;

AIP:工业级,山西省化工研究所(有限公司);

LiSt:分析纯,上海麦克林生化技术有限公司;

NaSt:分析纯,上海麦克林生化技术有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:TSH-25,南京创博机械设备有限公司;

注塑机:MA 1200/370,宁波海天塑机集团有限公司;

DSC仪:DSC 1,美国梅特勒公司;

POM:2700 P,美国徕卡公司;

TG分析仪:TGA 1,美国梅特勒公司;

万能试验机:LEGEND 2367,美国Instron公司;

冲击试验机:Ceast 9050,美国Instron公司;

雾度分析仪:SGW-810,上海仪电物理光学仪器有限公司;

维卡软化点测定仪:WKW-300B,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 成核剂的制备

分别称取一定量的AIP和LiSt于研钵中(质量比为AIP:LiSt=4:6),常温下研磨均匀备用,称为AIP/LiSt成核剂;将AIP和NaSt按照同样方法混匀,称为AIP/NaSt成核剂。

1.4 PP复合材料的制备

将质量分数0.5%的AIP/LiSt和质量分数0.5%AIP/NaSt成核剂分别加入到聚丙烯(PP)基体中,充分混合均匀,利用双螺杆挤出机(长径比20)熔融、挤出、注塑成标准测试样条,挤出机筒体温度分别设置为175,180,185 °C和200 °C,螺杆速度设置为300 r/min,将分别添加AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的样品依次称为PP-Li和PP-Na复合材料。

1.5 测试方法

DSC测试:称取6~8 mg样品置于坩埚中,在高纯氮气保护下进行测试。非等温结晶的测试条件为:以30 °C/min的速率将样品从常温升至210 °C,恒温5 min用于消除样品热历史,以10 °C/min的降温速率降至40 °C,记录结晶曲线,再以10 °C/min的升温速率升至210 °C,记录熔融曲线。循环升降温的测试条件为:以30 °C/min的速率将样品从30 °C升至210 °C,恒温5 min用于消除样品热历史,以10 °C/min的降温速率降至30 °C,记录为第1条结晶曲线,重复此测试步骤,对应结晶行为记录为第2~第22条结晶曲线

POM测试:取少量样品于盖玻片上,于200 °C的加热台上热压,得到厚度约为200 μm的样品薄片,冷却至室温后备用。测试条件为:首先加热样品从30 °C升至210 °C,升温速率设置为30 °C/min,在210 °C下恒温3 min用于消除样品热历史,然后将样品降温至135 °C,降温速率设置为50 °C/min,于135 °C下恒温5 h后观察样品的晶体形貌。

TG测试:称量样品5~10 mg,在高纯氮气保护下进行测试。测试的温度范围为30~750 °C,升温速率分别为5,10,15,20,5 °C/min。

力学性能测试:弯曲性能按照GB/T9341-2008进行测试,弯曲速率为2 mm/min;拉伸性能按照GB/T1040.2-2006进行测试,拉伸速率为50 mm/min;悬臂梁缺口冲击性能按照GB/T1843-2008进行测试,缺口深度为2 mm;135 °C恒温5 h。

维卡软化点温度测试:按照GB/T 1634.2-2004进行测试,每个样品平均测试5次。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对PP结晶性能的影响

2.1.1 PP复合材料的非等温结晶行为

图1为PP复合材料在升降温速率分别为5,10,20 °C/min条件下的结晶和熔融曲线。由图1可知,随着降温速率的提高,PP,PP-Li和PP-Na复合材料的结晶峰范围变宽,结晶温度(T_c)值变化较大,且呈现逐步下降趋势。当降温速率为5 °C/min时,PP,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_c 值分别为113.5,127.7和131.3 °C;当降温速率为20 °C/min时,PP,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_c 值降低为106.7,121.8和124.2 °C。这与降温速率的加快引起的热反应滞后相关^[9]。随着升温速率的提高,PP,PP-Li和PP-Na

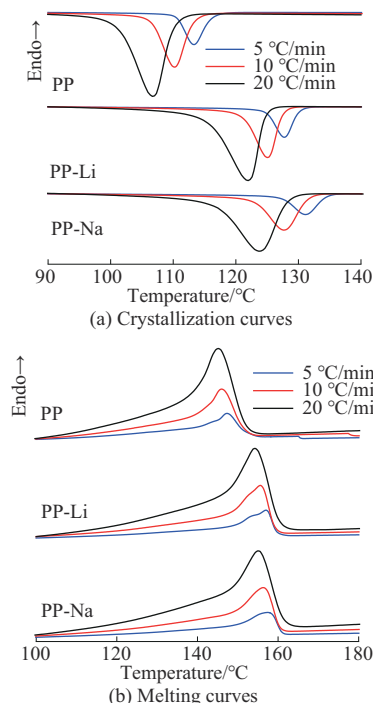


图1 PP复合材料在不同升降温速率下的结晶和熔融曲线

Fig. 1 Crystallization and melting curves of PP composites at different heating and cooling rates

复合材料的熔融峰范围变宽,熔融温度(T_m)值变化较小,且呈现逐步下降趋势,这是因为由于过冷度的增加意味着结晶速率加快,导致PP局部分子链瞬时运动受限,晶体状态不完美且晶区缺陷增多^[10],因此 T_m 值下降。在同一降温速率下,添加成核剂的PP复合材料的 T_c 值均高于纯PP,例如当降温速率为10 °C/min时,纯PP的 T_c 值为110.2 °C,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_c 值比纯PP提高了14.9和17.6 °C,这意味着成核剂的添加提高了PP的成核能力,加快了其结晶速率,使PP无需跨越更大的过冷度就能结晶,有效地缩短了PP的成型时间^[11];同时 T_m 值的提高更表明成核剂的添加优化了PP的结晶形态,使晶体的排列更加紧密。对比PP-Na和PP-Li复合材料的DSC曲线,可以发现PP-Na复合材料的 T_c 和 T_m 值更高,由此可知,AIP/NaSt成核剂的成核效果优于AIP/LiSt成核剂,具有良好的促进PP结晶的作用,Liu等^[8]也曾将AIP与月桂酸钠复配来研究其对iPP非等温结晶行为的影响,所得结果类似。

结晶活化能是用来表征材料结晶能力的重要参数之一。聚合物的非等温结晶过程包含了晶核形成以及晶体生长两个过程,在不同的生长阶段,成核剂对其结晶速率的影响均不相同。基于此,利用Friedman法^[12]研究了AIP/NaSt和AIP/LiSt成核剂

在不同结晶度下活化能的变化情况,用以分析成核剂在不同生长阶段对PP结晶行为的影响。根据Friedman法结晶活化能的计算公式如式(1)所示。

$$\ln\left(\frac{dX_i}{dt}\right)_{X,i} = \ln[A + f(X_i)] - \frac{\Delta E_x}{RT_{X,i}} \quad (1)$$

式中: $\ln(dX_i/dt)_{X,i}$ 表示在某一相对结晶度下对应的相对结晶速率,与程序设定的降温速率*i*有关; $T_{X,i}$ 表示在不同降温速率*i*下与相对结晶度对应的温度; ΔE_x 表示在某一相对结晶度下对应的结晶活化能; A 表示指前因子; $f(X_i)$ 表示描述结晶机理的参数; R 表示气体常数,8.314 J/(mol·K)。

设置降温速率*i*分别为5, 10, 20 °C/min, 选定相对结晶度区间为5%~90%, 利用图1中对应的结晶曲线及公式(1), 以 $\ln(dX_i/dt)_{X,i}$ 对 $-T^{-1}$ 作图, 拟合曲线如图2所示, 依据线性拟合曲线后所得斜率计算结晶活化能 ΔE_x , 计算所得的PP复合材料在各阶段 ΔE_x 值列于表1。可以看出, 图2中各PP复合材料的拟合曲线线性关系良好, 由此可知Friedman法适合于探究PP复合材料的非结晶行为, 对比 ΔE_x 值发现, 在结晶初期($X_i=5\%$)时, PP-Li和PP-Na复合材料的 ΔE_x 均低于纯PP, 其中PP-Li复合材料的 ΔE_x 值与纯PP相比, 降低了约22.6%, 说明AIP/NaSt和AIP/LiSt成核剂的引入充当了异相成核的中心, 降低了PP晶核形成的活化能, 其中AIP/LiSt成核剂更易诱导PP成核。随着相对结晶度的增加, 在结晶后期($X_i=90\%$)时, 所有样品的 ΔE_x 值较结晶初期均有大幅度提高, 说明随着晶体的进一步生长, 结晶变得困难, 这可能是由于非等温结晶出现在降温条件下, 随着结晶程度越高, 环境温度越低, PP分子链运动活性减弱, 因此需要耗费更多的能量获得分子链的重排。在整个结晶过程, PP-Li复合材料的 ΔE_x 值均低于纯PP, 由此可知, AIP/LiSt成核剂在PP成核和晶体生长阶段均具有良好的促进作用。AIP/NaSt成核剂在结晶初期降低PP结晶活化能的作用明显, 结晶后期PP-Na复合材料的 ΔE_x 值高于纯PP, 由此可知AIP/NaSt成核剂在PP成核阶段具有良好的促进作用。

2.1.2 PP复合材料的晶体形态

PP复合材料在135 °C等温结晶5 h后的晶体形态如图3所示。纯PP晶体为典型的十字消光球晶形貌^[13], 球晶尺寸大且晶界清晰, 完全结晶后可观察

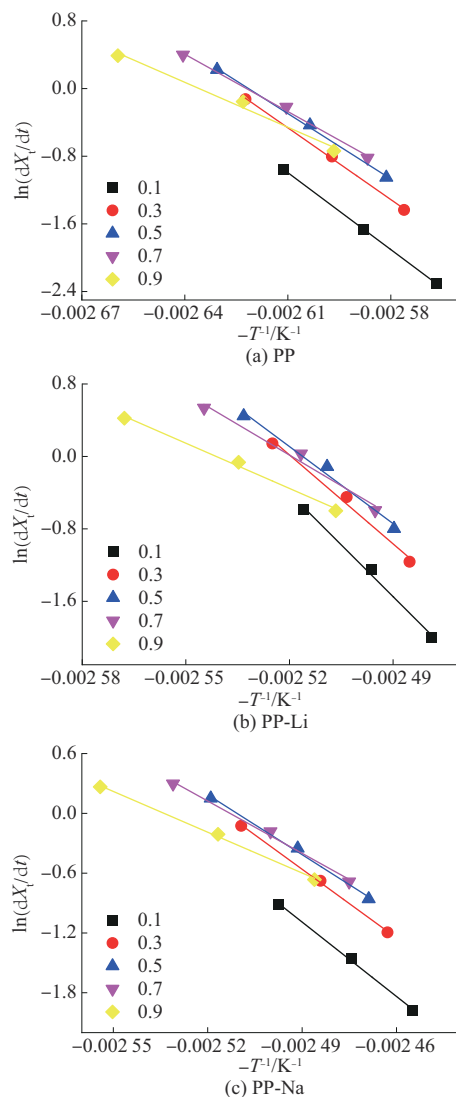


图2 PP及其复合材料 $\ln(dX_i/dt)$ 对应 $-T^{-1}$ 的Friedman曲线

Fig. 2 Friedman curves of $\ln(dX_i/dt)$ corresponding to $-T^{-1}$ for PP and its composites

表1 PP复合材料的结晶活化能(ΔE_x)

Tab. 1 Crystallization activation energy (ΔE_x) of PP composites

$X_i/\%$	$\Delta E_x/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	PP	PP-Li	PP-Na
5	-259.1	-317.8	-266.8
10	-252.1	-316.7	-207.0
30	-235.3	-272.1	-190.9
50	-228.1	-235.8	-166.6
70	-187.7	-192.1	-145.5
90	-147.2	-149.1	-113.4

到在球晶之间存在明显的非晶区。添加成核剂后, PP-Li和PP-Na复合材料的球晶尺寸和形态产生了很大的差异, 无法观察到明显的球晶形貌, 说明AIP/NaSt和AIP/LiSt这两种成核剂通过增加成核位点的方式极大地提高了PP的成核密度, 细化球晶的能力增强, 使PP表现出了极小的晶粒尺寸, 进一步

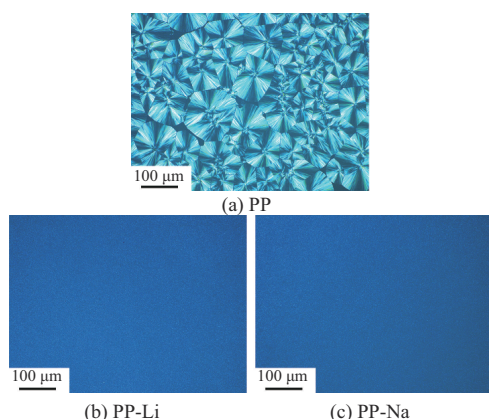


图3 PP及其复合材料在135 °C等温结晶5 h后的晶体形态

Fig. 3 Crystal morphology of PP and its composites after isothermal crystallization at 135 °C for 5 h

说明AIP/NaSt和AIP/LiSt成核剂具有很强的促进成核作用。

2.2 成核剂对PP力学性能的影响

AIP/NaSt和AIP/LiSt成核剂对PP力学性能的影响见表2,主要包括拉伸强度、冲击强度和弯曲模量。拉伸强度和弯曲模量均是非常重要的力学参数,其大小可反映材料本身的刚性。在同等添加量下,PP-Li和PP-Na复合材料的拉伸强度分别比纯PP提高了6.7%和14.8%,而弯曲模量分别比纯PP增加了16.6%和38.0%,说明AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂均可明显改善PP的拉伸强度和弯曲模量,其中AIP/NaSt成核剂的提升效果更为显著,这是因为成核剂的加入为PP提供了更多的成核位点,提高了PP的 T_c 和 T_m 值,使PP分子链的排列更加规整有序,因此有利于提高PP的刚性,而PP-Na复合材料的 T_c 、 T_m 以及结晶度更高,因此改善PP拉伸强度和弯曲模量的能力更强。冲击强度的大小是衡量材料韧性的指标之一,PP-Na复合材料的冲击强度与纯PP基本持平,然而,PP-Li复合材料的冲击强度仍比纯PP提高了10.3%,由此可知AIP/LiSt成核剂更有利于维持PP材料的刚韧平衡;而PP-Na复合材料的冲击强度弱于PP-Li复合材料可能是因为PP-Na复合材料高的 T_c 、 T_m 以及结晶度导致结晶速率优于PP-Li复合材料,这使得PP-Na复合材料分子链的有序

表2 PP及其复合材料的力学性能数据

Tab. 2 Mechanical property data of PP and its composites			
Sample	Tensile strength/ MPa	Impact strength/ (kJ/m ²)	Flexural modulus/ MPa
PP	25.34±0.38	4.18±0.14	897.93±10.98
PP-Li	27.05±0.16	4.61±0.08	1 046.65±17.53
PP-Na	29.09±0.08	4.19±0.09	1 238.93±14.71

性以及链之间的作用力均弱于PP-Li复合材料,分子链之间的缺陷增多,从而导致当受到外力的作用时,未能及时通过分子链的滑动和重排来吸收外部能量^[14],因此PP-Na复合材料的韧性弱于纯PP-Li复合材料。

2.3 成核剂对PP耐热性能的影响

2.3.1 PP复合材料的热变形温度和热稳定性

纯PP的维卡软化点为70.47 °C,PP-Li和PP-Na复合材料的维卡软化点分别为74.07 °C和85.02 °C,说明AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加均有利于提高PP的耐热温度,特别是PP-Na复合材料,其维卡软化点温度比纯PP提高了近15 °C,这可能是因为AIP/NaSt成核剂更利于提高PP分子链的规整性,从而获得更加完整的晶体形貌,使其具有更高的耐热温度。为进一步评估AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加是否会影响热过程后PP的结晶能力,采用反复升降温的程序测定热循环过程中PP复合材料的晶体稳定性,所得结晶曲线如图4a所示,热循环过程中相应的结晶温度变化曲线如图4b所示。纯PP在热循环过程中结晶峰的形态发生了些微的变化,主要表现在结晶峰型发生了少许的变化,但是结晶峰温度并未发生显著的改变;而PP-Li和PP-Na复合材料在热循环过程中无论是结晶峰型还是结晶峰温

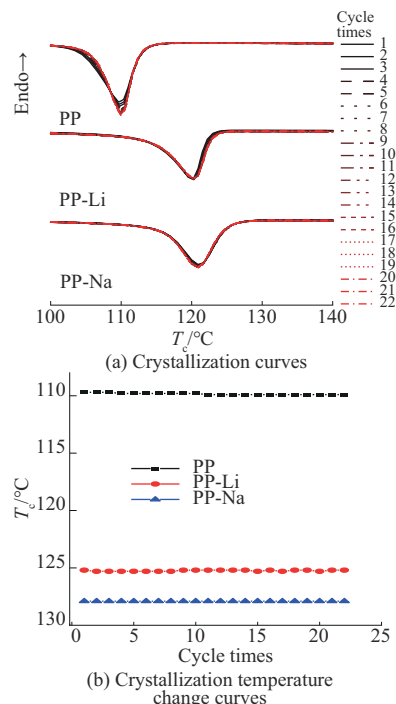


图4 PP复合材料的结晶曲线和结晶温度变化曲线

Fig. 4 Crystallization curve and crystallization temperature change curve of PP composites

度,均呈现稳定状态。由此可知,AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加,不仅使PP获得了更加完善的晶型,并且利于PP晶体的形态稳定。

2.3.2 PP复合材料的热分解动力学

图5和图6为PP复合材料在不同升温速率下的TG和DTG曲线,可以看出,PP复合材料的热降解过程均为一步降解,主要发生在400~500℃,且当温度达到500℃后,PP复合材料几乎无任何残留物;AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加并未改变PP的降解方式。随着升温速率 φ 的提高,所有样品的最大热降解温度(T_p)均提高,出现了热滞现象。在同一个升温速率下,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_p 值均比纯PP高,当升温速率为5 K/min时,纯PP的 T_p 值为442.1℃,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_p 值分别为449.5℃和447.5℃,相比纯PP,PP-Li和PP-Na复合材料的 T_p 值分别提高了7.4℃和5.4℃,说明AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加均可减缓PP的热降解速率,提高PP的热稳定性,这是因为AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加提高了PP分子链的规整性,

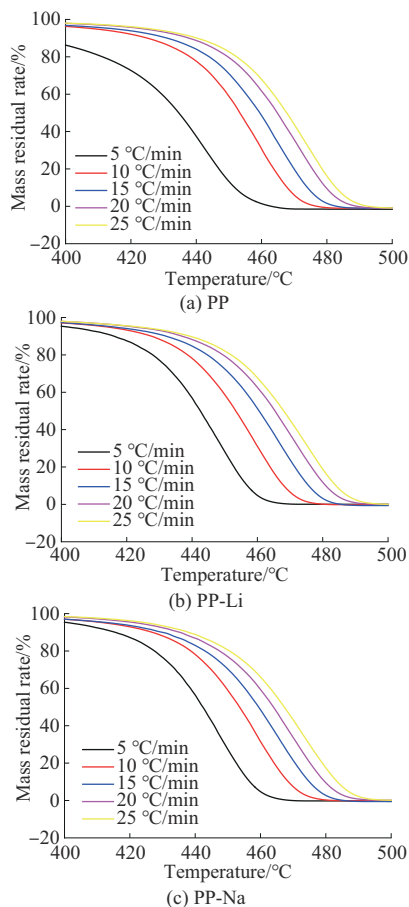


图5 PP及其复合材料的在不同升温条件下的TG曲线

Fig. 5 TG curves of PP and its composites at different heating rates

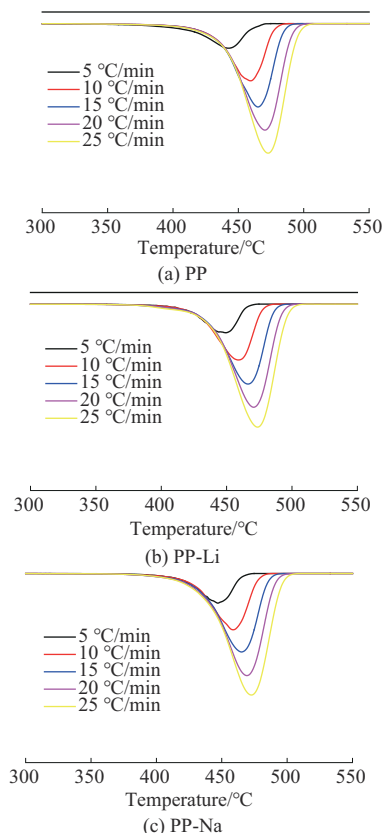


图6 PP及其复合材料的在不同升温条件下的DTG曲线

Fig. 6 DTG curves of PP and its composites at different heating rates

加强了分子链段间的界面作用力,PP分子首先要吸收能量打破这种界面作用力的束缚才可以开始自身的分解^[15],从而提高了最大热分解温度。

Kissinger法^[16]可以在不考虑反应机理的情况下利用最大热失重速率时对应的温度与升温速率之间的关系计算热降解反应活化能,其方程见式(2)。

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_d} - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

式中: φ 为升温速率,单位K/min; T_p 为不同升温速率下的最大热降解温度,单位K; R 为气体常数,8.314 J/(K·mol); E_d 为热降解反应活化能,单位J/mol; A 为指前因子,单位s⁻¹。

根据公式(2),以 $\ln(\varphi/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图并利用最小二乘法拟合得图7,根据获得的斜率和截距来计算热降解反应活化能 E_d ,其数据见表3。线性拟合曲线的相关系数 R^2 均大于0.99,说明数据的线性相关性显著,由此可以判断Kissinger法适合PP复合材料的 E_d 计算。PP-Li,PP-Na复合材料的 E_d 值较纯PP提高了55.4 kJ/mol和49.3 kJ/mol,反映了PP-Li和PP-Na热降解所需要的温度和能量均比纯PP高,进一步说明AIP/LiSt和AIP/NaSt成核剂的添加提高

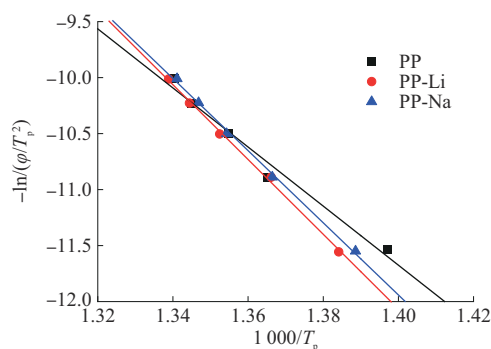


图7 Kissinger法得到的PP及其复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线
Fig. 7 Relationship curves of $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$ of PP and its composites by Kissinger method

表3 PP复合材料在不同升温条件下的热降解数据

Tab. 3 Thermal degradation data of PP composites at different heating rates

Sample	$T_p/^\circ\text{C}$					$E_d/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min	25 K/min		
PP	442.1	457.3	464.0	469.1	472.4	221.5	0.991 6
PP-Li	449.5	458.9	466.7	470.8	473.9	276.9	0.996 3
PP-Na	447.5	458.9	465.1	469.7	472.8	270.8	0.998 9

了PP的热稳定性,且AIP/LiSt成核剂略优于AIP/NaSt成核剂,说明AIP/LiSt成核剂可提高PP的高温稳定性。

3 结论

(1) AIP/LiSt, AIP/NaSt成核剂的添加均提高了PP的成核能力,加快结晶速率,缩短PP的成型时间,但不同金属离子成核剂赋予PP的结晶能力不一, AIP/LiSt成核剂可在PP成核和晶体生长阶段均具有良好的促进作用, AIP/NaSt成核剂仅在PP成核阶段具有良好的促进作用。

(2) AIP/LiSt, AIP/NaSt成核剂的添加均提高了PP的拉伸强度和弯曲模量,但PP-Na复合材料的拉伸强度和弯曲模量优于PP-Li复合材料,说明AIP/NaSt成核剂赋予了PP高刚性的特性;PP-Li复合材料在有良好的刚性的同时,冲击强度仍比纯PP提高了10.3%,说明AIP/LiSt成核剂更有利于维持PP材料的刚韧平衡。

(3) AIP/LiSt和AIP/NaSt的添加均有利于提高PP的耐热温度,而且PP-Li和PP-Na复合材料在热循环过程中无论是结晶峰型还是结晶温度,均呈现稳定状态,主要是因为成核剂的添加有利于提高PP分子链的规整性,从而获得更加完整的晶体形貌; AIP/NaSt成核剂提高PP的耐热温度能力更好, AIP/LiSt成核剂提高PP的高温热稳定性能力更好。

参考文献

- [1] ZHANG Z T, JI E Y, FU Z Z. Study on the tensile properties and application of gravelly soil reinforced by polypropylene fiber[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2022, 26(8): 3 265–3 274.
- [2] HUANG J K, JIANG P W, QIAN Y D, et al. Research on mechanical property and impact performance of composite rubber hybrid fiber concrete[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2022, 48(4): 4 339–4 355.
- [3] SAUJANYA C, RADHAKRISHNAN S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite[J]. Polymer, 2001, 42(16): 6 723–6 731.
- [4] LAOUTID F, ESTRADA E, MICHELL R M, et al. The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP-PC and PP-PA blends[J]. Polymer, 2013, 54(15): 3 982–3 993.
- [5] LIU W, CHEN P, WANG X D, et al. Effects of poly (butyleneadipate-co-terephthalate) as a macromolecular nucleating agent on the crystallization and foaming behavior of biodegradable poly(lactic acid)[J]. Cellular Polymers, 2017, 36(2): 75–96.
- [6] WU X, LI Z X, DAI X J, et al. Synergistic effect of organic phosphate salt nucleating agents and inorganic fillers on isotactic polypropylene[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2023, 148(23): 13 375–13 384.
- [7] 李春, 辛衷, 冯柄楠. 有机磷酸铝-羧酸钠复合成核剂对聚丙烯改性的协同效应[J]. 石油化工, 2008, 37(2): 149–152.
LI Chun, XIN Zhong, FENG Bingnan. Synergistic effect of aluminum organic phosphate sodium carboxylate composite nucleating agent on polypropylene modification[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(2): 149–152.
- [8] LIU Y F, ZHANG K, FU G, et al. Synergistic effect of aryl heterocyclic aluminum phosphate and sodium laurate on non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 30(5): 678–690.
- [9] 黄起中, 舒成. 基于Friedman法的成核PP非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(4): 134–137, 152.
HUANG Qizhong, SHU Cheng. Non isothermal crystallization kinetics of nucleated polypropylene based on friedman method[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(4): 134–137, 152.
- [10] 杨勉. 石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的合成及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
YANG Mian. Study on synthesis and properties of graphene/polyethylene terephthalate resin[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [11] 张元明. 基于成核剂法的聚丙烯结晶结构调控及效果表征[D]. 上海: 东华大学, 2019.
ZHANG Yuanming. Crystal structure regulation and effect charac-

- terization of polypropylene based on nucleating agent method[D]. Shanghai:Donghua University, 2019.
- [12] 黄勇,刘俊红,肖金富,等.聚丁二酸丁二醇酯/聚乙二醇硬脂酸酯共混物非等温结晶行为[J].化工进展,2018,37(12):4 744–4 751.
- HUANG Yong, LIU Junhong, XIAO Jinfu, et al. Non-isothermal crystallization behavior of poly(butylene succinate) and poly(ethylene glycol) stearate blends[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4 744–4 751.
- [13] 谢辉杰, GORAN Ungar, 刘咏松. 荧光纳米 SiO₂-等规聚丙烯复合材料的制备及其球晶的形态表征[J]. 浙江理工大学学报:自然科学版, 2020, 43(1): 17–24.
- XIE Huijie, GORAN Ungar, LIU Yongsong. Preparation of fluorescent nano-SiO₂-isotactic polypropylene composite and morphological characterization of spherulite[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University(Natural Sciences Edition), 2020, 43(1): 17–24.
- [14] 葛静远,付可欣,谢军,等. DGEBA/OSC 共混改性环氧树脂热力学性能的分子模拟与实验研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(3): 42–48.
- GE Jingyuan, FU Kexin, XIE Jun, et al. Molecular simulation and experimental study on thermodynamic properties of DGEBA/OSC blending modified epoxy resin[J]. Insulating Materials, 2021, 54(3): 42–48.
- [15] 关雅慧,汪秀丽,赵泽永,等. 木粉对阻燃聚丙烯材料热分解行为和燃烧性能的影响[J]. 塑料工业, 2019, 47(3): 87–90.
- GUAN Yahui, WANG Xiuli, ZHAO Zeyong, et al. Effect of wood flour on the decomposing behaviour and burning performance of polypropylene/wood flour composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(3): 87–90.
- [16] 李兴珍,周天达,张庆国,等. 无规抗冲共聚聚丙烯的非等温结晶动力学[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(4): 32–38.
- LI Xingzhen, ZHOU Tianda, ZHANG Qingguo, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of random impact copolymerized polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2023, 40(4): 32–38.