

二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐对聚丙烯的成核效果

吴 浩 徐日炜* 曹宏伟 余鼎声 吴一弦

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 考察了不同添加量的二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐(HPN-68)成核剂对均聚聚丙烯的成核效果,研究了 HPN-68 对聚丙烯的力学性能、结晶行为的影响。结果表明,成核剂 HPN-68 在聚丙烯中起到结晶增长点的作用,使结晶细化。结晶的细化给聚合物带来了性能上的变化。因而聚丙烯的冲击强度略有下降,而其他力学性能包括弯曲强度、弹性模量和拉伸强度均有提高,增幅分别为 21%、25% 和 5.6%;热变形温度也提高 19℃,结晶峰温度从 119℃ 提高到 136℃。因此 HPN-68 是聚丙烯优良的增刚成核剂。

关键词: 二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐; 聚丙烯; 成核剂

中图分类号: TQ325.14

引 言

聚丙烯作为一种来源丰富、价格低廉的通用热塑性塑料,与其他通用塑料相比具有较好的综合性能,在日常生活用品、交通、机械、电气等行业中得到了广泛应用。成核剂是一种用来改变聚丙烯结晶行为,进而改变其结晶形态,从而改善其力学性能、热力学性能和光学性能的功能性助剂。我国对成核剂的研究开发从 20 世纪 90 年代开始,已研究的成核剂主要有透明型(例如山梨醇类成核剂、氢化松香盐)和增刚型(例如有机羧酸盐和有机磷酸盐成核剂^[1-3])。在某些特定聚丙烯制品的加工过程中,以上成核剂的用量较高,结晶速度慢,体积收缩呈现各向异性,所以还需要寻找高性能的聚丙烯成核剂。二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐(HPN-68)作为聚丙烯的成核剂时高长径比的制品不发生翘曲^[4],是一种具有应用前景的新型成核剂。但 HPN-68 在聚丙烯中成核的理论研究尚鲜见报道。而对于性能优异的二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐成核剂(HPN-68)的研究鲜见报道。

本文通过熔融挤出将 HPN-68 分散到聚丙烯中,研究了改性聚丙烯的力学性能和结晶行为。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

粉状聚丙烯,牌号 K1008,熔体流动指数 8 g/10 min,北京燕山石化公司;二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐(HPN-68),Milliken 公司;四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂 1010)、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(抗氧剂 168),大连大成化工有限公司;硬脂酸钙,淄博大生化工有限公司。抗氧剂 1010、抗氧剂 168 和硬脂酸钙均为工业级。

双螺杆挤出机,TE-20 型,南京科亚公司;注射成型机,JN88-E 型,台湾震雄机器厂有限公司;悬臂梁冲击机,XLB-22 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司;电子万能试验机,WDT-10 型,深圳凯强利试验仪器有限公司;差示扫描量热仪(DSC),Pyris 1 型,美国 Perkin-Elmer 公司;偏光显微镜,SM-L UX-POL 型,莱茨公司(德国)。

1.2 聚丙烯样品的性能测试

1.2.1 力学性能

将 HPN-68 按照质量分数分别为 0, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 的配比添加到聚丙烯料中。通过双螺杆挤出机的挤出造粒得到成核剂含量不同的粒料。干燥后,再通过注射注塑的方式得到标准的聚丙烯测试样条。在 25℃ 下保温 24 h 后进行性能测试。拉伸性能按 GB/T104—1992 进行,拉伸速率为 20 mm/min。弯曲性能按 GB/T9341—2000 测试。冲击强度按 GB/T1843—1996 测试。热变形温度测试标准为 GB/T 1634—2004,负压为 0.45 MPa。

收稿日期: 2007-06-01

基金项目: 中国石化股份公司资助项目(X504024)

第一作者: 男,1982 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xurw@mail.buct.edu.cn

1.2.2 偏光显微镜

在 170~180℃ 的热台上,将各个物料取少量熔融压片。然后放到保温箱中 10 h,温度从 140℃ 逐渐降至室温 20℃。使用放大倍数为 200~250 的偏光显微镜拍结晶照片。

1.2.3 DSC

在氮气保护下先将样品快速升温至 200℃,恒温保持 5 min 消除热历史的影响,然后按照设定的冷却速率恒速降温至 50℃,记录结晶放热曲线。选用的冷却速率为 10℃/min。样品质量为 4~6 mg。

2 结果与讨论

2.1 HPN-68 的用量对聚丙烯力学性能和热变形温度的影响

聚丙烯力学性能的差异主要取决于其结晶形态和球晶大小^[2],表 1 表明了成核剂 HPN-68 对聚丙烯力学性能的影响。从表 1 可以看出,添加成核剂 HPN-68 达到 0.2% 的时候,聚丙烯的各项性能均达到最高值。聚丙烯的弯曲强度从 46.3 MPa 上升到

56.1 MPa,弹性模量则从 1.29 GPa 增加到 1.62 GPa,增幅分别为 21% 和 25%,刚性强度得到极大提高,拉伸强度增幅也有 5.6%。

这是由于成核剂 HPN-68 的加入,使聚丙烯在结晶时晶核增多,能在较高的温度下增加聚丙烯的结晶速率,聚丙烯的结晶更完善,受力更均匀,消除了由于球晶不均匀而导致的应力集中,从而更有效的改善了聚丙烯的力学性能。

没有添加成核剂的聚丙烯结晶过程为均相结晶。添加了成核剂后,聚丙烯为异相结晶。聚丙烯直接在成核剂的表面结晶生长,不存在过冷状态,因此其结晶温度就能够提高。由于晶核增多,球晶尺寸变小,结晶也更为致密均匀,从而聚丙烯的热变形温度也得到改善。

本文对聚丙烯样品进行了负荷热变形温度测试。如表 1 所示,在添加了成核剂后,聚丙烯的热变形温度有了明显提高。其中在 HPN-68 的质量分数为 0.1% 时,热变形温度达到最高 103℃,比纯料提高了 19℃。

表 1 不同成核剂 HPN-68 含量聚丙烯的力学和热学性能参数

Table 1 Effect of different contents of nucleating agent on the mechanical properties of polypropylene

$w(\text{HPN-68})/\%$	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弹性模量/ GPa	冲击强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	热变形温度/ ℃	结晶峰形 因子	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	结晶度/%
0	35.8	46.3	1.29	1.72	84	2.95	-107.3	0.513
0.05	36.7	50.4	1.04	1.52	97	2.99	-107.3	0.513
0.10	37.0	50.5	1.04	1.48	103	2.46	-112.1	0.536
0.20	37.8	56.1	1.61	1.66	102	2.72	-112.4	0.538
0.30	37.6	55.3	1.57	1.52	102	2.68	-116.3	0.556

2.2 偏光显微镜分析

聚丙烯是典型的结晶性高聚物,球晶结构为大陆晶,如图 1(a)所示,球晶之间有明显的界面,在界面处容易产生应力集中。由于成核剂(HPN-68)的加入,使聚丙烯熔体的晶核密度成倍增加,使同一体积内球晶生长数成倍增加,导致球径减小,当减小至可见光波长时,则允许可见光通过,从而使透明度和光泽度增强^[5]。图 1(b)、图 1(c)是添加 HPN-68 之后聚丙烯的结晶照片,在视野中可以看到很多细小的白斑,实际上这些就是细化的结晶颗粒。随着添加比例的增加,这种细化结晶的趋势更加明显而均匀。

2.3 结晶行为分析

将含不同比例成核剂的聚丙烯样条分别在相同

的降温速率(10℃/min)下进行 DSC 测试,得到的曲线如图 2 所示。随着成核剂用量的增加,成核微粒增加,结晶峰温度有上升的趋势。结晶峰温度是指最大结晶速度时的结晶温度,反映了晶核形成和晶体生长的能力。在图 2 中可以清楚的看出,在添加成核剂的量很少的时候,结晶峰温度就显著提高。当成 HPN-68 的质量分数为 0.05% 时,结晶峰温度由最开始的 119℃ 生至 129℃,且随着成核剂用量的增加,结晶峰温度仍有上升趋势。在 HPN-68 的质量分数为 0.3% 时,达到了 136℃,成核剂使结晶峰温度提高了大约 17℃。所添加的成核剂显然促进聚合物在较高的温度下开始结晶。纯净聚丙烯结晶化温度为 115℃,添加 HPN-68 之后结晶温度上升到 136℃。

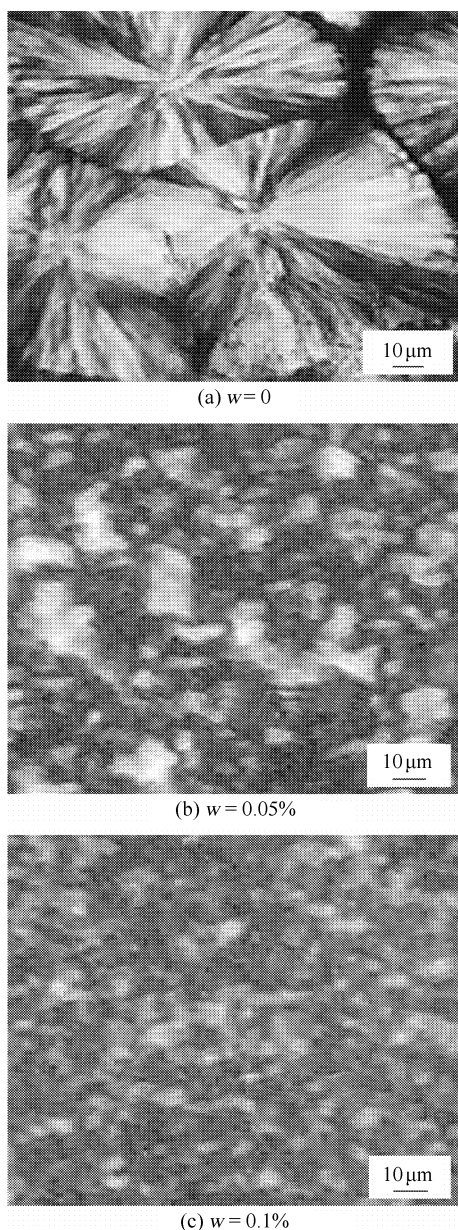


图1 不同成核剂质量分数的聚丙烯微观结构

Fig.1 Microstructure of PP with different contents of nucleating agent

添加成核剂 HPN-68 后在加工成型的过程中,即使不到过冷却的状态,树脂就开始了结晶化过程。这就使得在比较高的温度下加工成为可能。提高了聚丙烯结晶化温度可以缩短加工成型时间,减少毛边的发生,提高加工效率和成型品的质量。

DSC 曲线最直观的体现是结晶峰形^[6],定义结晶热焓与结晶峰宽之比为结晶峰形因子。峰形因子大,则峰窄;反之,则宽。结晶放热反映了结晶度的大小,一定降温速率下的结晶峰形因子就相当于平均结晶速率。从表 1 中看出,随着成核剂量的增加,

峰形因子先有增大的趋势,当 HPN-68 的质量分数超过 0.1% 后逐渐减小,平均结晶速率减小。

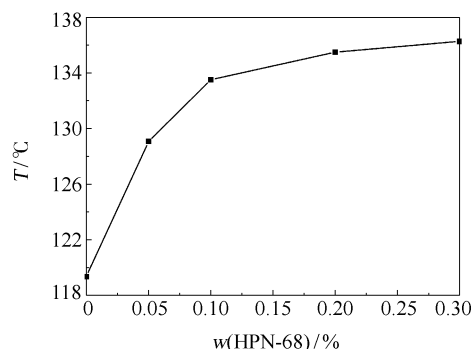


图2 结晶峰温度(T)与成核剂 HPN-68 质量分数之间的关系

Fig.2 Variation of crystallization peak temperature with content of nucleating agent

聚丙烯的结晶度也是反映性能的重要因素^[7],在表 1 中,随着成核剂 HPN-68 的使用量递增,聚丙烯的结晶度也逐渐提高。HPN-68 的质量分数为 0.3% 时,结晶度到达 55.67%。因而,添加成核剂后,聚丙烯的力学性能也得到了提高。

晶核的形成包括均相成核和异相成核^[8]。均相成核过程中高分子链段主要依靠热涨落而有序排列,形成高聚物核。在较高的温度下,均相的高聚物核容易被分子热运动所破坏,只有在较低的温度下形成,因此均相成核的结晶峰温度较低。添加成核剂后,体系中成核剂的熔点较聚丙烯的高,在降温过程中,成核剂凝聚成细微的颗粒状而成为晶核,聚丙烯围绕这些成核剂进行结晶过程称为异相成核。有成核剂加入的异相成核可以在较高的温度下形成大量晶核。适量的成核剂既能保证在高温下的成核能力和结晶速率,又能确保在达到结晶峰之前有较长的结晶时间。当成核剂的添加量超过一定比例(质量分数为 0.1%)后,在更高的结晶起始温度和结晶峰温度下,平均结晶速率反而下降。因此,在高温下较快的晶核形成,并不一定有利于结晶速率和结晶度的提高。这种现象与经典结晶理论有所区别,对于这种成核理论还需要继续研究。

参考文献:

- [1] 徐润华, 刘国海, 戴遵元, 等. 聚丙烯成核剂研究与开发进展[J]. 河南化工, 2003(6): 1-4.
- [2] Raab M, Scudla J, Kolarik J. The effect of specific nucleating on tensile mechanical behaviour of isotactic

- polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2004: 1317–1323.
- [3] 杨桂英. 新型透明剂和成核剂[J]. 国外塑料, 2003, 21(4): 30–33.
- [4] 上海纽诺化工科技有限公司. 美得肯成核剂: Hyperform HPN-68L[EB/OL]. [2007-05-25]. <http://www.nupro.com.cn/hpl.htm>.
- [5] 涂志刚, 麦堪成, 吴增青. 聚丙烯成核剂的成核活性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 1–3.
- [6] 张跃飞, 辛忠. 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂改性聚丙烯的等温结晶研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(4): 493–497.
- [7] 翟羽伸. 改善聚丙烯树脂性能用的成核剂评述[J]. 化工进展, 2004, 23(2): 153–157.
- [8] 尹振晏, 李艳云. 新型聚丙烯功能性助剂——成核剂的开发进展[J]. 北京市石油化工学院学报, 2004, 12(4): 20–26.

Investigation of the nucleating effect of bicyclic [2.2.1] heptane di-carboxylate on polypropylene

WU Hao XU RiWei CAO HongWei YU DingSheng WU YiXian

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The nucleating effects of varying amounts of bicyclic [2.2.1] heptane di-carboxylate (HPN-68) on the mechanical properties and crystallization of polypropylene (PP) have been investigated. It was found that the nucleating agent HPN-68 played a role as a crystallization growth point, which controlled the volume of crystallization and led to an enhancement in the properties of PP. The flexural strength, elasticity modulus and tensile strength of PP were increased by 21%, 25% and 5.56% respectively; there was a decline in impact strength however. The peak temperature of crystallization was increased from 119 °C to 136 °C, and the thermal distortion temperature was raised by 19 °C. These results showed that HPN-68 is an excellent nucleating agent for enhancing the rigidity of PP.

Key words: bicyclic [2.2.1] heptane di-carboxylate; polypropylene; nucleating agent

在线投稿指南

本刊稿件处理全部采用在线方式进行。为了缩短审理周期,提高稿件采用率,请作者登陆我刊网站后,先仔细阅读《征稿简则》、《投稿须知》、《我刊对文稿插图的要求》和《参考文献著录格式》等项内容,并按照我刊对文稿的具体要求,修改完善稿件。然后点击“作者在线投稿”栏目,提供作者信息,进行注册。接着按照页面提示,分别提交稿件各相关信息,逐步完成投稿步骤。最后,须对提交的稿件进行确认,方能完成最终投稿。投稿完毕,作者即可通过输入用户名和密码实时查询稿件状态,之后配合编辑部及时完成稿件处理的后续流程。

由于本刊采编系统在编辑进行流程处理时将自动选择“通讯作者”发送邮件,故特别提醒投稿作者务必认真核实通讯作者的电子邮箱地址,以免造成延误。

我刊网址: www.journal.buct.edu.cn/tech

欢迎校内外作者向我刊投稿!

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部