

文章编号: 1005- 8893 (2003) 04- 0011- 04

成核剂对聚丙烯性能的影响^{*}

龚方红, 徐建平, 刘春林

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 研究了山梨醇苄叉衍生物等6种常用的成核剂对聚丙烯性能的影响, 并着重讨论了山梨醇苄叉衍生物成核透明剂的用量对聚丙烯力学性能和光学性能的影响, 探讨了用山梨醇苄叉衍生物成核透明剂制备透明聚丙烯的方法。

关键词: 聚丙烯; 改性; 成核剂; 二苄叉山梨醇; 透明性

中图分类号: TQ 325. 1 文献标识码: A

聚丙烯作为通用型热塑性树脂, 具有密度小, 耐热性优良, 耐腐蚀性和电绝缘性优良, 易加工, 热变形温度高、价廉等特点, 其应用领域不断扩大, 特别是近年来所兴起的通用塑料工程塑料化技术中, 聚丙烯作为首选材料不断地引起了人们的重视。

近年来国内外对PP成核剂的研究和开发相当活跃^[1~5], 已商品化的品种也很多, 可分为无机物和有机物两大类, 无机成核剂为滑石粉、碳酸钙等一类物质; 有机类成核剂一般是指低分子量有机化合物, 主要有脂肪酸金属皂, 山梨醇苄叉衍生物、芳香族羧酸金属皂和有机磷酸盐等。山梨醇苄叉衍生物类成核剂因与PP相容性好和良好的成核透明效果, 已成为国内外开发最活跃、品种最多、产量最大的一类PP成核透明剂。本文研究了对苯二甲酸钠、己内酰胺、碳酸钙、磷酸酯类成核剂、山梨醇苄叉衍生物类成核剂和尼龙-6等多种成核剂对PP性能的影响, 并着重考察了在不同山梨醇苄叉类成核剂用量下聚丙烯力学性能和光学性能的变化。

1 实验部分

1.1 成核剂在聚丙烯树脂中的分散

将PP (F401, 扬子石化生产)、成核剂、抗氧

剂1010及液体石蜡按所需比例混合均匀后加入双螺杆挤出机, 挤出造粒。挤出工艺为: 挤出机转速为540 r/min, 各区温度为: 150℃, 170℃, 180℃, 200℃, 210℃, 200℃。

1.2 透明聚丙烯样品的制备

将挤出料在上海塑料机械厂生产的ST-100/80型塑料注射机中注射拉伸, 弯曲, 圆片和缺口冲击样条。注射温度为225℃~230℃。

1.3 聚丙烯熔体流动速率的测定

按照GB3682-83, 采用熔体流动速率测定仪(XLR-400, 吉大科教仪器厂)测定聚合物的熔体流动速率, 测定的条件为负荷2160g, 温度190±0.2℃, 单位为g/10min。

1.4 常温力学性能的测定

参照GB/T 1042-92进行拉伸性能的测定, 拉伸速度定为10mm/min。

用注射机注射成的含缺口的试样, 按GB/T 1042-93进行冲击性能的测定。

1.5 洛氏硬度的测定

按GB9342-88规定检查试样, 调节实验环境。根据材料软硬程度选择适宜的标尺, 再按试样

* 收稿日期: 2003-05-06

作者简介: 龚方红(1966-), 男, 江苏南通人, 副教授, 主要从事聚合物改性方面的研究。

形状、大小挑选及安装工作台,把试样置于工作台上,按照要求进行测试,每一试样测试 5 点,取平均值为试样的洛氏硬度值。

1.6 热变形温度测定

按 GB/T 1043-89 进行测试,在每分钟 2℃ 的升温速率下,将样条放置于热变形实验仪中,加上额定的砝码,使试验承受 0.45 MPa 的载荷,记录形变为 0.21 mm 时的温度值,得到热变形温度。

1.7 透光率的测定

采用分光光度计 (721-100 型,上海第二分析仪器厂),测定标准聚丙烯试片的透光率。首先检查仪器各个调节旋钮的起始位置是否正确,接通电源开关,仪器预热 10~15 min 后,选择确定的波长和相应的灵敏度档。选用两个相同的比色皿,一个为空皿,聚丙烯试片垂直放入另一比色皿中,将此两比色皿放入比色槽架内,然后盖上比色槽的暗盒,旋转仪器的光量调节器,使放置空比色皿时透光率刻度处于 100% 位置,然后将放有聚丙烯试片的比色皿中推入光路中,即可测得试样的透光率。

1.8 黄色指数的测定

按 GB2409-80 进行仪器的校准和测量 (SC-80A,北京康光仪器有限公司),对于不透明和半透明试样应测定相对于基准白板的光谱反射率 (反射法),背景为白色工作板,经仪器自动积分求得试样相对于标准照明体 C 的光谱三刺激值 x , y , z 。测得试样的黄色指数。

1.9 偏光显微镜法观察成核 PP 球晶形态

将各种成核 PP 粒料放在已于 260℃ 电炉上恒温的载玻片上,待粒料熔融后,加上盖玻片,加压成模,保温 1 min,然后迅速放入 140℃ 烘箱中,结晶 1 h 后取出。使用偏光显微镜观察在正交偏光条件下 PP 球晶,按照目镜标尺,读出球晶的平均刻度数,再按放大倍数换算成球晶的直径。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 PP 力学性能影响的比较

聚丙烯 (PP) 的分子链结构比较规整,具有较强的结晶能力,自然冷却结晶形成的球晶尺寸非

常大,有时甚至可以达到毫米数量级,球晶粗大导致聚丙烯制品的收缩率大、表面光泽度和透明性差,甚至还会引起其他力学性能下降。加入成核剂可以使球晶细化,从而改进聚丙烯的光学和力学性能。对苯二甲酸钠、磷酸酯类成核剂、山梨醇苄叉衍生物类成核剂等 6 种常用的成核剂对聚丙烯的改性结果列于表 1。

表 1 常用成核剂对聚丙烯力学性能和光学性能的影响

试样号	1	2	3	4	5	6	7
熔体流动速率/(g/10 min)	3.3	4.2	4.1	2.5	3.8	3.7	3.5
拉伸强度/MPa	30.6	32.4	33.2	31.5	33.0	34.1	34.2
缺口冲击强度/(J·m ⁻¹)	8.7	9.8	9.3	9.0	9.3	9.3	10.4
断裂伸长率/%	260	330	330	260	330	340	270
洛氏硬度	96	101	102	101	103	103	103
热变形温度/℃	144	148	149	146	148	149	150
透光率/%	3.5	5.5	4.0	4.5	9.5	12.3	10.5
黄色指数	19.8	17.3	16.5	18.5	16.0	15.6	15.0
球晶平均直径/μm	250	101	101	174	55	50	75

说明:上表中 1 号试样为纯聚丙烯,2~6 号分别为聚丙烯加入对苯二甲酸钠、己内酰胺、碳酸钙 (平均粒径 0.5 μm)、磷酸酯类成核剂和山梨醇苄叉衍生物类成核剂,加入量均为 0.2 phr,7 号试样为加入 0.4 phr 尼龙-6 和 0.2 phr 的 PP 接枝马来酸酐,2~7 号配方均加入抗氧化剂 1010,用量为 0.2 phr。

从表 1 的数据可以看出,加入成核剂后,PP 的缺口冲击强度都有不同程度的提高,冲击强度的大小与物料在接受冲击时吸收的能量有关,未经改性的 PP,内部的球晶较大,接受冲击时,粗大的球晶成为应力集中物,导致聚合物的冲击强度下降,而加入成核剂后,球晶变小,而且均匀,外界的冲击能量容易分散,冲击强度变高,实验证明了这一点。其中以接枝马来酸酐为相容剂的成核剂尼龙-6 效果为最佳,提高了 20%。

从表 1 的数据也可以看出,加入成核剂后,PP 材料的拉伸强度得到了一定程度的提高,这与 PP 的结晶度提高有关。加入成核剂后,聚丙烯的结晶度和结晶的完善程度提高,分子链规整的排列,有利于材料抵抗外力,提高拉伸强度。而成核剂种类的变化,对拉伸强度的影响不大,其中以 4、5、6 号配方的效果较佳,提高了 10% 左右。从断裂伸长率的数据可以得出,加入成核剂后,PP 的断裂伸长率基本不变,成核剂的加入,未对 PP 的断裂伸长率造成很大的影响。

从表 1 还可以看出,加入成核剂后,聚丙烯的洛氏硬度得到了提高和改善。因为加入成核剂,PP 材料的结晶度得到了提高,大分子的 3 维有序排列,使聚合物的表面硬度得到了提高。成核剂种类的不同,对洛氏硬度的变化影响不大。

加入成核剂后, PP 的热变形温度得到了提高, 结晶度和结晶完善程度的提高导致了材料热变形温度的提高。透明 PP 比其它透明材料 PVC, PS 等的优势, 就是有高的热变形温度。

从表 1 也可以看出, 加入成核剂后, PP 的透明性大大改善, 异相成核剂的加入大大增加了晶核的数量, 这使聚丙烯的球晶细化并均匀化, 而球晶的细化导致了 PP 透光率大大增加, 实验数据证明了这一点。反映材料光泽度的黄色指数也呈现类似的变化趋势, 成核剂的加入使黄色指数明显下降。

综上所述, 成核剂的加入使聚丙烯的球晶变小, 提高了聚丙烯的拉伸强度、冲击强度和表面硬度, 聚丙烯的透光率和表面光泽度也明显提高。对六种成核剂的横向比较也可以发现山梨醇苄叉衍生物类成核剂的成核透明性优于其他成核剂, 下文详细讨论山梨醇苄叉衍生物类成核剂用量对聚丙烯力学性能和光学性能的影响。

2.2 成核剂用量对 PP 力学性能的影响

图 1 为山梨醇苄叉衍生物类成核剂用量 w 与体系拉伸强度 σ_s 和断裂伸长率 δ 关系图, 从图中可以看出, 当成核剂的用量小于 0.25% 时, 体系的拉伸强度随成核剂用量的增大而增大, 成核剂的加入导致了 PP 结晶度的上升, 这使 PP 材料的拉伸强度得到了提高。但小分子物质的加入毕竟会影响聚合物的力学性能, 当成核剂加入量超过 0.3% 后, PP 的力学性能出现下降趋势。断裂伸长率也有类似的变化趋势, 加入成核剂后, PP 材料断裂伸长率得到了提高, 成核剂的量为 0.3% 时, 效果为最佳。

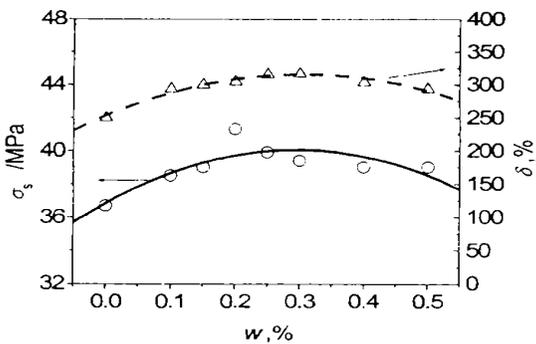


图 1 w 与 σ_s 和 δ 的关系

图 2 是成核剂用量与冲击强度 σ_i 和洛氏硬度 H 的关系图, 从图中可以得出, 成核剂的加入使 PP 的球晶得到细化, 较大的球晶容易成为应力集中物, 球晶尺寸的减小导致了冲击强度的较大幅度

提高, 但是低分子量物质的超量加入, 也会使体系的缺口冲击强度下降, 所以当成核剂用量超过 0.3% 时, 材料的缺口冲击强度出现下降趋势。

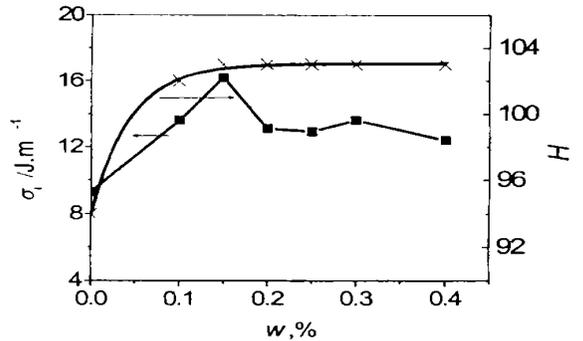


图 2 w 与 σ_i 和 H 的关系

图 2 还列出了洛氏硬度与成核剂用量的关系图, 可以看出, 成核剂的加入, PP 材料的洛氏硬度明显提高, 聚合物结晶度和结晶完善程度的提高, 必然会使聚合物的表面硬度提高, 成核剂用量超过 0.1% 后, 洛氏硬度的增加趋势趋缓。

热变形温度 t_r 与 w 的关系见图 3, 由图 3 可以看出, 加入成核剂后, PP 材料的热变形温度得到了提高, 随着成核剂用量的增加而提高, 在含量为 0.3% 时, 效果达到了最大, 随后成核剂量的增加对 PP 材料的热变形温度的影响不大。

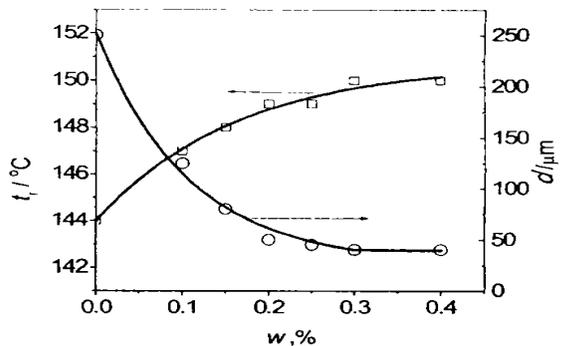


图 3 w 与 t_r 和球晶直径 d 的关系

2.3 成核剂用量对 PP 光学性能的影响

成核剂用量与 PP 透光率的关系曲线列于图 4 中, 从图中可以看出, 随着成核剂的用量的增加, PP 材料的透光率 λ 得到了提高, 当用量达到 0.2% 时, 透光率的上升速度加快, 而当用量超过 0.3% 时, 透光率的变化趋于平缓。显然异相晶核的加入, 会大大增加体系中晶核的总数, 众多晶核同时生长, 必然会使球晶变小, 球晶尺寸的减小导致了透光率的增大, 而当晶核数量超过一定数值

后, 球晶已经变得足够小, 这种由于晶核数量增加而带来的球晶变小的趋势已不再明显, 继续增加成核剂的用量效果也就不会显著了, 偏光显微镜的观察得到的球晶平均尺寸列于图 3, 也能得出同样的结果。

0.20%~ 0.3% 时, 已经取得较好的效果, 继续增加用量黄色指数变化不大, 而力学性能却会因过多的小分子物质的加入而下降。

参考文献:

[1] 苗迎春. 透明聚丙烯性能的研究 [J]. 塑料科技, 1999, (4): 23- 26.
 [2] 徐涛, 雷华. 成核剂对聚丙烯结晶形态及冲击断裂行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, (1): 161- 164.
 [3] 施红伟, 金鹰泰, 杨德才. 成核剂对聚丙烯及其共聚物的结晶行为和性能的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2002, (8): 1 610- 1 613.
 [4] 俞强, 刘建忠, 林明德, 等. 间规聚丙烯与等规聚丙烯混合物的结晶行为 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (1): 25- 28.
 [5] Velasco J L, De Sala J A, Martinez A B. Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Surface- modified Talc [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61 (1): 125- 132.
 [6] Rabello M S, Whil I R. Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64 (4): 2 505- 2 517.

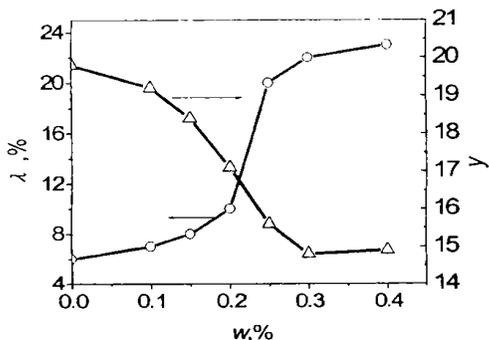


图 4 w 与 λ 和黄色指数 y 的关系

从成核剂用量与黄色指数的变化曲线, 可以看出, 随成核剂量的增加, 试样的黄色指数值减小, 这说明成核剂的加入可以使 PP 的色变减弱, 稳定性增强, 当然成核剂用量也不宜过多, 在含量为

Effect of Nuclear Agents on Properties of Polypropylene

GONG Fang- hong, XU Jian- ping, LIU Chun- lin

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The effect of dibenzylidene sorbitol and other five kinds of nuclear agents on properties of polypropylene was studied in this paper. The effect of addition amount and addition ways of dibenzylidene sorbitol and its derivative used as nuclear clarifier on mechanics and optics properties of polypropylene was emphatically discussed.

Key words: polypropylene; modification; nuclear agent; dibenzylidene sorbitol; clarification