

复合成核剂对聚丙烯结晶行为的影响^{*}

梁明霞 张晓红 宋志海 张红彬 高建明 赖金梅 蔡传伦 乔金□^{**}

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 以超细橡胶粒子与有机磷酸盐成核剂复配的方法制备了一种新型复合成核剂,通过示差扫描量热法(DSC)比较了复合成核剂改性 PP 以及有机磷酸盐成核剂改性 PP 的结晶温度、等温结晶行为及等温结晶动力学,利用扫描电子显微镜(SEM)的能谱附件和透射电子显微镜(TEM)研究了复合成核剂的微观形态及其在 PP 中的分散情况.研究表明,复合成核剂中超细橡胶粒子作为载体使有机磷酸盐成核剂附着在其表面,提高了成核剂在聚丙烯中的分散性,因而提高了成核剂的成核效率,当成核剂用量较小时,即可明显提高 PP 的结晶速率和力学性能.

关键词 超细橡胶粒子,复合成核剂,有机磷酸盐成核剂,结晶,聚丙烯

聚丙烯(PP)自从 1958 年商品化以来,在人们的生产和生活的各个领域得到了广泛的应用,并迅速成为包括聚乙烯、聚氯乙烯、ABS 及聚苯乙烯在内的五大通用塑料之一^[1,2].在聚丙烯中加入成核剂,可改善成型过程的结晶速度,细化晶粒,提高制品的刚性和耐热性,是实现聚丙烯高性能化的重要方法.有机磷酸盐成核剂是目前广泛用于聚丙烯的增刚成核剂,有机磷酸盐成核剂能够显著提高聚合物的结晶速率,特别是对材料热力学性能和机械加工性能更有显著改善^[3-8],但此类成核剂的形态为针状,在 PP 中分散较为困难,成核效率受到影响.中国石化北京化工研究院发明的复合成核剂(牌号为 VP101B)是采用超细橡胶粒子^[9,10]与有机磷酸盐成核剂 $C_{29}H_{42}O_2PNa$ 复配的方法制备的,利用了超细橡胶粒子易于分散的特点,使有机磷酸盐成核剂的分散状态得到改善.与单一的有机磷酸盐成核剂 $C_{29}H_{42}O_2PNa$ 相比,超细橡胶粒子的引入大幅度提高了 $C_{29}H_{42}O_2PNa$ 的效率,目前,该复合成核剂已在多种高性能 PP 产品中得到应用.本文拟对这种复合成核剂提高 PP 成核效率的机理进行探讨.

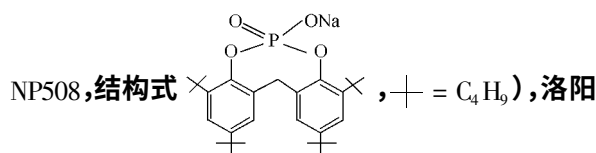
1 实验部分

1.1 原料

均聚 PP,粉料(MFR = 14 g/10 min,等规度为 97.61%),中石化北京化工研究院环管中试装置

制备.

有机磷酸盐成核剂 $C_{29}H_{42}O_2PNa$ (牌号为



市中达化工有限公司生产,本文称成核剂 A.

复合成核剂(牌号为 VP101B),中国石化北京化工研究院生产.

1.2 设备和仪器

ZSK-1925 型双螺杆挤出机,德国 WP 公司生产;SL-30 型场发射环境扫描电镜,美国 SEI 公司生产;H800 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司生产;DSC7 型差示扫描量热分析仪,美国 Perkin Elmer 公司生产.

1.3 成核剂改性聚丙烯试样的制备

将上述 PP 粉料与 0.1% 的 1010、0.05% 的硬脂酸钙以及一定比例的成核剂在高速搅拌机中混合均匀后,在双螺杆挤出机上混合造粒,挤出温度根据树脂相的加工温度确定.将所得粒料按照测试要求注射成样条.

1.4 分析与测试

1.4.1 力学性能 弯曲模量和弯曲强度按照 GB/T9341-2000 标准测定,热变形温度按照 GB/T1634-2004 标准测定.

1.4.2 结晶温度的测定 样品的质量为 5 mg

^{*} 2008-01-17 收稿,2008-03-25 修稿.国家重大基础研究专项经费(项目号 2005CB623805)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:

jqiao@brici.ac.cn

左右,气氛为氮气,气流量为 50 mL/min.将试样快速升温至 240℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 K/min 降温至 50℃,DSC 记录了降温过程的结晶放热曲线,由放热峰可得到结晶温度的数据.然后再以 10 K/min 升温至 240℃,DSC 记录了升温过程的熔融吸热曲线,由熔融峰可得到熔融温度的数据.

1.4.3 等温结晶动力学的测定 样品的质量为 5 mg 左右,气氛为氮气,气流量为 50 mL/min.将试样快速升温至 240℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后快速降温至结晶温度,恒温至结晶完成,并记录 DSC 曲线,结晶温度分别为 130℃、132℃、134℃、136℃、138℃、140℃.

1.4.4 复合成核剂的微观形态 采用场发射环境扫描电镜(SEM)进行微观形态观测并用能谱附件分析复合成核剂化学成分.

1.4.5 橡胶粒子的分散形态 将试样冷冻切片后,用四氧化锇染色,然后用透射电子显微镜(TEM)观察改性 PP 试样中橡胶粒子的分散形态.

2 结果与讨论

2.1 复合成核剂对 PP 力学性能的影响

图 1 是复合成核剂用量对 PP 力学性能的影响.从图 1 可看出,加入纯有机磷酸盐成核剂 C₂₉H₄₂O₂PNa(简称成核剂 A)和复合成核剂后,都能使 PP 的弯曲强度、弯曲模量和热变形温度提高,而复合成核剂可以更有效地提高 PP 的弯曲强度、弯曲模量和热变形温度.

2.2 复合成核剂对 PP 结晶温度的影响

图 2 为空白 PP、加入 0.1% 粉末橡胶的改性 PP、加入混合成核剂(0.02% 成核剂 A 与 0.08% 粉末橡胶)的改性 PP 和加入 0.1% 复合成核剂的改性 PP 的非等温结晶曲线.可以看出,空白 PP 的结晶温度为 118.5℃,加入 0.1% 粉末橡胶后,PP 的结晶温度并没有提高;而加入混合成核剂(0.02% 成核剂 A 与 0.08% 粉末橡胶)后,改性 PP 的结晶温度(119.5℃)也没有明显的提高;加入 0.1% 复合成核剂改性 PP 的结晶温度达到 125.6℃,与空白 PP 相比提高了 7.1℃.显然,复合成核剂可以更有效的提高 PP 的结晶温度.

2.3 复合成核剂对 PP 等温结晶行为的影响

图 3(a)、(b)、(c)为空白 PP、加入 0.03% 成核剂 A 和加入 0.15% 复合成核剂(含 0.03% 成核剂 A)的改性 PP 在不同温度下的等温结晶曲线.可

以看出,加入 0.15% 复合成核剂的改性 PP 的结晶放热峰明显比加入 0.03% 成核剂 A 的改性 PP 的结晶放热峰要窄,高温下表现更加明显.从图中还可以得出达到最大热流速率所需的时间 t_{max} .

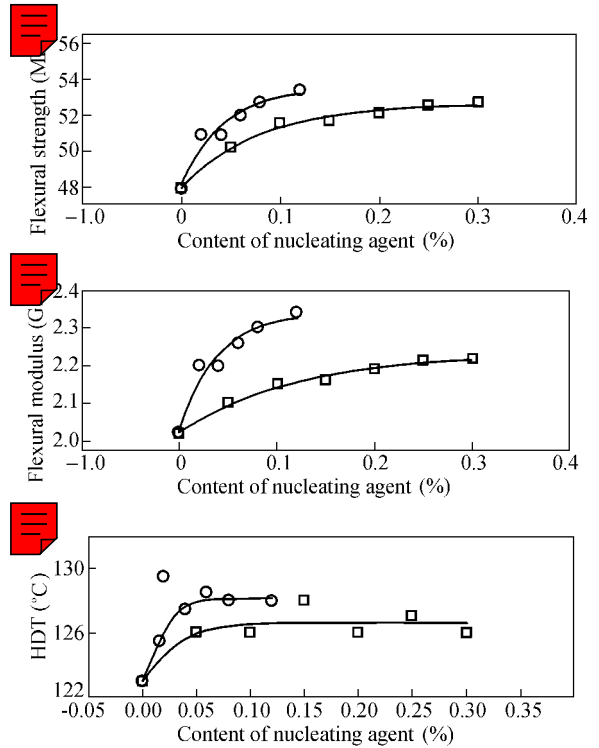


图 1 Effect of content of compound nucleating agent on mechanical properties of PP
□ Nucleating agent A ; ○ Compound nucleating agent CVP-101B

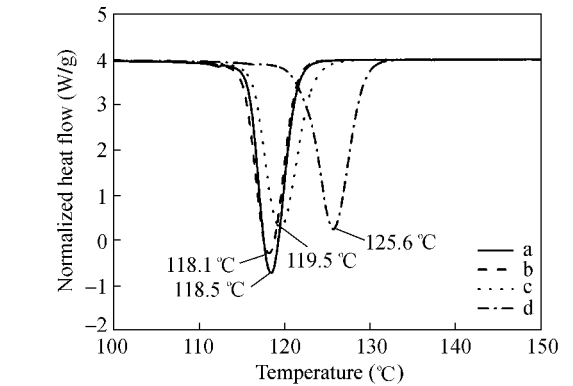


图 2 Non-isothermal crystallization curves of pure PP and modified PPs
a) Pure PP ; b) PP with 0.1% rubber particle ; c) PP with 0.02% nucleating agent A and 0.08% rubber particle ; d) PP with 0.1% compound nucleating agent (containing 0.02% nucleating agent A and 0.08% rubber particle)

利用 Avrami 方程可以对等温结晶动力学进行较全面的分析^[11,12],图 4 为空白 PP 和加入

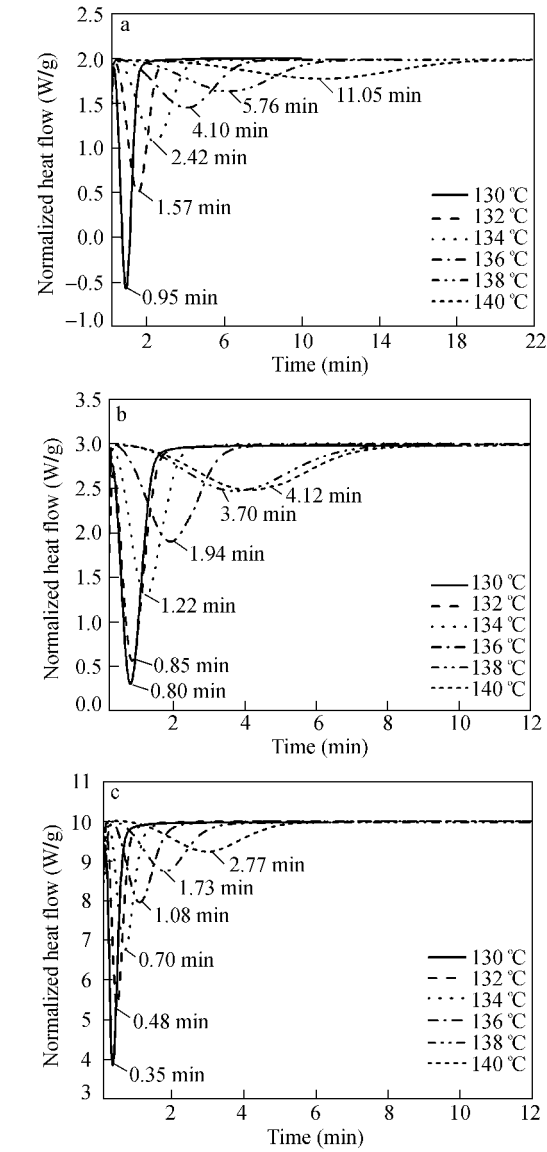


图 3 等温结晶化曲线 of 纯 PP (a), PP 与 0.03% 成核剂 A (b) 和 PP 与 0.15% 复合成核剂 (c) 在不同结晶温度下

0.03% 成核剂 A、加入 0.15% 复合成核剂 (含 0.03% 成核剂 A) 3 种 PP 的 Avrami $\lg \{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$ 图。

以 $\lg \{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图, 由直线部分的截距和斜率可分别得出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K 。

$$\lg \{-\ln[1-X(t)]\} = n \lg t + \lg K \quad (1)$$
$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (2)$$
$$G_{1/2} = 1 / t_{1/2} \quad (3)$$

n 、 K 、 $t_{1/2}$ 、 $G_{1/2}$ 以及从 DSC 曲线上得到的最大结晶速率时间 $t_{\max}$ 列于表 1。

以半结晶时间 $t_{1/2}$ 对结晶温度作图 (见图 5),

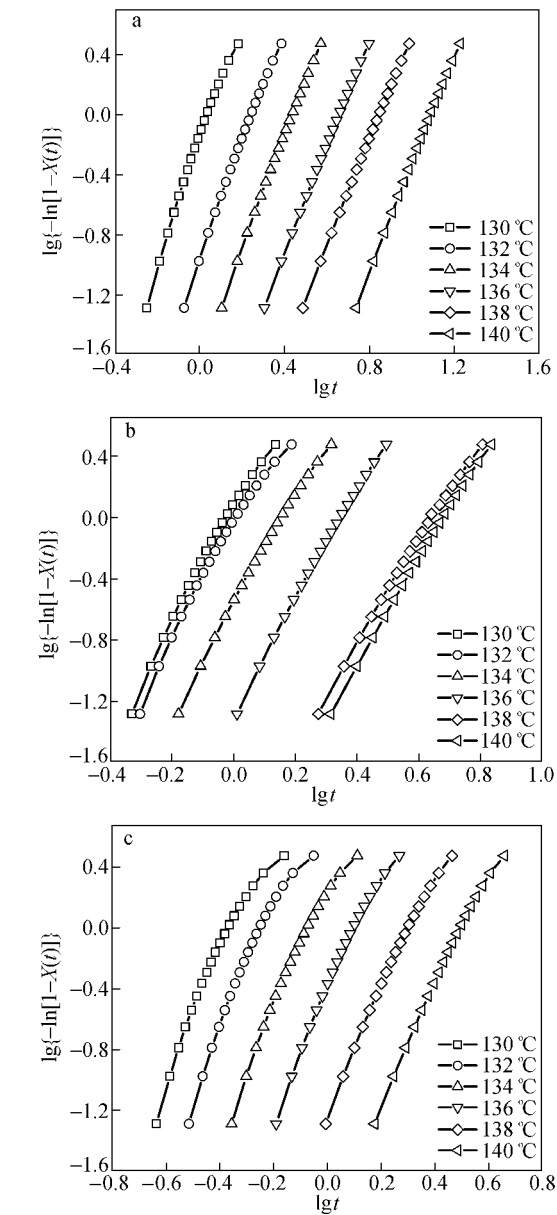


图 4 $\lg \{-\ln[1-X(t)]\}$ versus $\lg t$ for 纯 PP (a), PP 与 0.03% 成核剂 A (b) 和 PP 与 0.15% 复合成核剂 (c)

可以看出, 在相同温度下, 加入复合成核剂的改性 PP 的 $t_{1/2}$ 明显小于相同温度下加入成核剂 A 改性 PP 的 $t_{1/2}$, 这再次说明, 相同成核剂 A 含量下 (0.03%) 复合成核剂可以使 PP 的结晶速率更快。

2.4 复合成核剂的用量对改性聚丙烯等温结晶动力学的影响

由加入 0.1% 成核剂 A 和加入 0.15%、0.2%、0.3%、0.4% 复合成核剂 (分别含 0.03%、0.04%、0.06%、0.08% 成核剂 A) 的改性 PP 的 Avrami $\lg \{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$ 图的直线部分的截距和斜率可分别得出 Avrami 指数 n 和结晶速

Table 1 The various parameters of samples from Avrami equation

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{min}^{-n})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$t_{\max}(\text{min})$	$G_{1/2}(\text{min}^{-1})$
Pure PP	130	4.39	7.30×10^{-1}	0.99	0.950	1.01
	132	3.98	1.11×10^{-1}	1.59	1.567	0.63
	134	3.82	2.23×10^{-2}	2.46	2.417	0.41
	136	3.61	4.26×10^{-3}	4.10	4.100	0.24
	138	3.57	9.77×10^{-4}	6.30	5.767	0.16
	140	3.65	1.07×10^{-4}	11.06	11.050	0.09
PP with 0.03% nucleating agent A	130	4.06	1.33	0.85	0.800	1.18
	132	3.946	9.85×10^{-1}	0.91	0.850	1.10
	134	3.78	2.73×10^{-1}	1.28	1.217	0.78
	136	3.75	5.16×10^{-2}	1.99	1.933	0.50
	138	3.45	6.27×10^{-3}	3.91	3.700	0.26
	140	3.50	4.28×10^{-3}	4.28	4.117	0.23
PP with 0.15% compound nucleating agent	130	4.38	43.32	0.39	0.350	2.56
	132	4.52	14.18	0.51	0.483	1.96
	134	4.25	2.16	0.77	0.700	1.30
	136	4.26	4.00×10^{-1}	1.14	1.083	0.88
	138	4.03	6.33×10^{-2}	1.81	1.733	0.55
	140	3.93	1.15×10^{-2}	2.83	2.767	0.35

Table 2 The various parameters of samples from Avrami equation

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{min}^{-n})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$t_{\max}(\text{min})$	$G_{1/2}(\text{min}^{-1})$
PP with 0.1% nucleating agent A	130	4.61	62.44	0.38	0.333	2.63
	132	4.90	27.04	0.47	0.433	2.13
	134	4.67	4.53	0.68	0.617	1.47
	136	4.60	7.78×10^{-1}	0.98	0.933	1.02
	138	4.36	1.06×10^{-1}	1.54	1.500	0.65
	140	4.06	1.28×10^{-2}	2.67	2.533	0.37
PP with 0.15% compound nucleating agent	130	4.38	43.32	0.39	0.350	2.56
	132	4.52	14.18	0.51	0.483	1.96
	134	4.25	2.16	0.77	0.700	1.30
	136	4.26	4.00×10^{-1}	1.14	1.083	0.88
	138	4.03	6.33×10^{-2}	1.81	1.733	0.55
	140	3.93	1.15×10^{-2}	2.83	2.767	0.35
PP with 0.20% compound nucleating agent	130	4.57	91.02	0.34	0.283	2.94
	132	4.71	28.16	0.46	0.417	2.17
	134	4.48	4.86	0.65	0.617	1.54
	136	4.41	7.93×10^{-1}	0.97	0.950	1.03
	138	4.23	1.16×10^{-1}	1.53	1.483	0.65
	140	4.01	1.64×10^{-2}	2.55	2.417	0.39
PP with 0.30% compound nucleating agent	130	4.17	51.41	0.36	0.300	2.78
	132	4.57	27.16	0.45	0.400	2.22
	134	4.66	8.00	0.59	0.533	1.69
	136	4.62	1.67	0.83	0.783	1.20
	138	4.33	2.10×10^{-1}	1.32	1.267	0.76
	140	4.15	2.59×10^{-2}	2.21	2.150	0.45
PP with 0.40% compound nucleating agent	130	4.54	128.48	0.32	0.267	3.13
	132	4.82	36.03	0.44	0.400	2.27
	134	4.86	11.33	0.56	0.517	1.79
	136	4.40	1.31	0.87	0.817	1.15
	138	4.43	2.60×10^{-1}	1.25	1.200	0.80
	140	4.18	3.55×10^{-2}	2.04	1.967	0.49

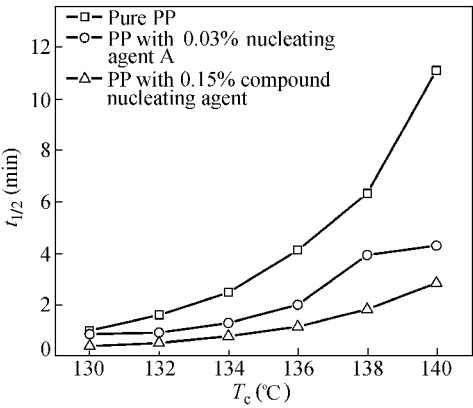


图 5 Plots of $t_{1/2}$ and crystallization temperature of pure PP, PP with 0.03% nucleating agent A and PP with 0.15% compound nucleating agent

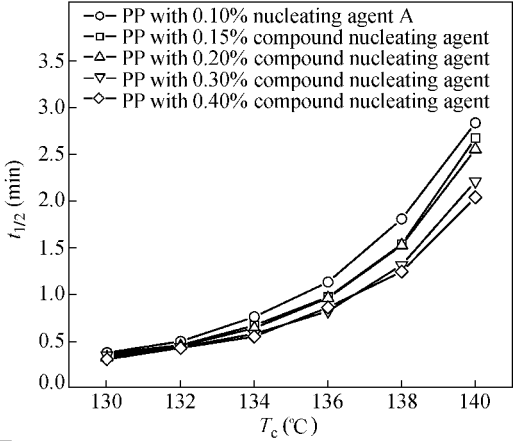


图 6 Plots of $t_{1/2}$ and crystallization temperature of PP with 0.1% nucleating agent A and PP with 0.15%, 0.20%, 0.30%, 0.40% compound nucleating agent

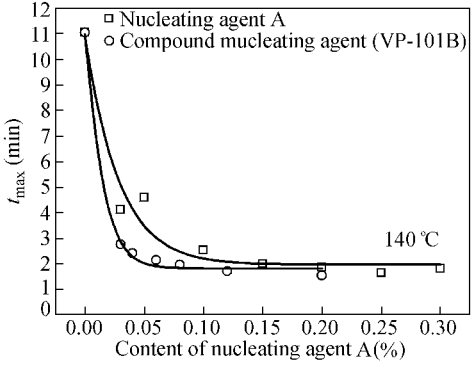
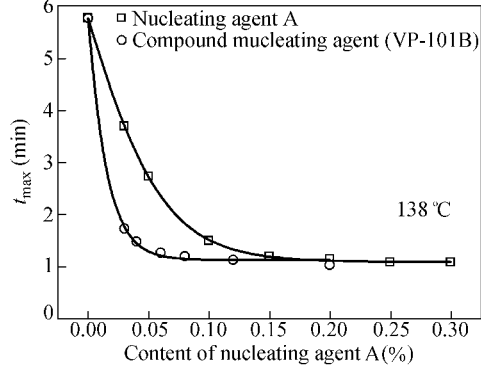
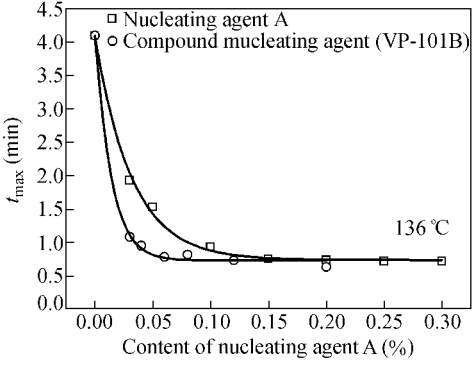
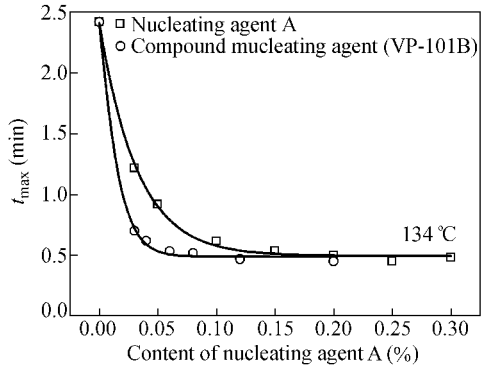
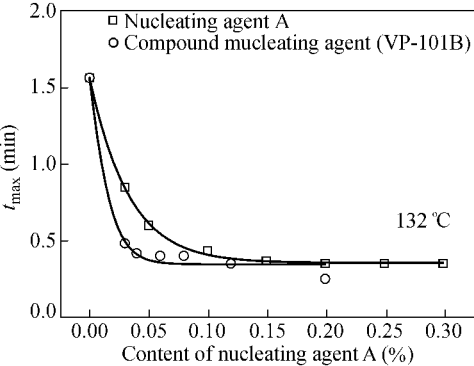
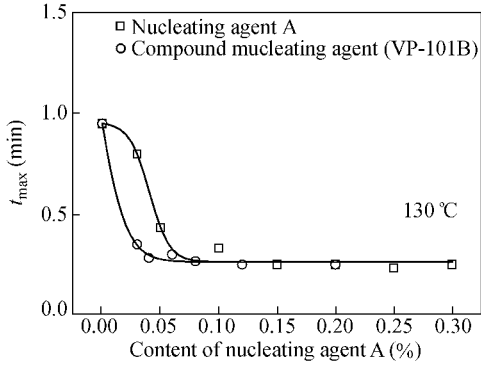


图 7 Plots of t_{max} and content of nucleating agent A at different crystallization temperatures

率常数 K 、 n 、 K 、 $t_{1/2}$ 、 $G_{1/2}$ 以及从 DSC 曲线上得到的最大结晶速率时间 $t_{\max}$ 列于表 2.

同样,以半结晶时间 $t_{1/2}$ 对结晶温度做图,得图 6.

可以看出,加入 0.1% 成核剂 A 后成核 PP 的 T_c - $t_{1/2}$ 曲线和加入 0.2% 复合成核剂(含 0.04% 成核剂 A)成核 PP 的 T_c - $t_{1/2}$ 曲线基本重合,而加入 0.3% 复合成核剂和 0.4% 复合成核剂改性 PP 的 $t_{1/2}$ 都明显小于同温度下加入 0.1% 成核剂 A 的 $t_{1/2}$. 此数据再次说明,复合成核剂可以有效地提高成核剂 A 的成核效率.

从 DSC 曲线图上还可以得到达到最大热流速率所需的时间 $t_{\max}$,它和与 Avrami 方程计算出的半结晶时间 $t_{1/2}$ 接近. 为确认上述计算的结果,我们用 $t_{\max}$ 对成核剂用量作图,研究了复合成核剂中成核剂 A 含量对 PP 结晶速率的影响,并与相同含量下单独加入成核剂 A 的 PP 进行了比较(见图 7).

由图 7 可以看出,复合成核剂中的成核剂成核效率确实明显高于单独使用的成核剂,成核剂 A 用量为 0.05% (VP101B 的加入量为 0.3%) 后,PP 的结晶速率即达到最大值,而单独使用成核剂 A 时,用量达到 0.15% 方能达到同样的效果.

由此可以看出,复合成核剂可以提高成核剂的成核效率,因此用量较小时就可明显提高 PP 的

结晶速率和力学性能. 我们需要研究的是,复合成核剂为什么可以提高成核剂的成核效率.

2.5 改性 PP 试样中成核剂的分散状态

图 8 为成核剂 A 和复合成核剂的扫描电镜照片. 可以看出,在纯成核剂体系中,成核剂 A 聚集在一起,在 PP 中比较难均匀分散. 而复合成核剂中的成核剂 A 附着在橡胶粒子表面,很少聚集在一起. 当橡胶粒子在 PP 中分散时,成核剂 A 会随之均匀分散在 PP 中.

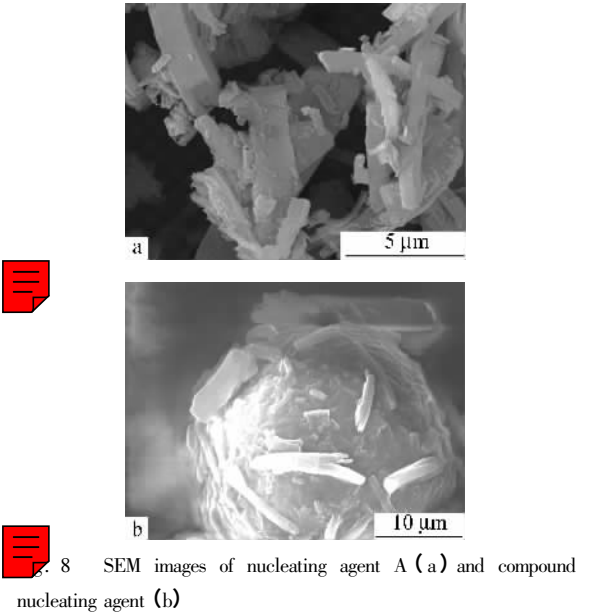


图 9 为复合成核剂不同区域扫描电镜能谱照

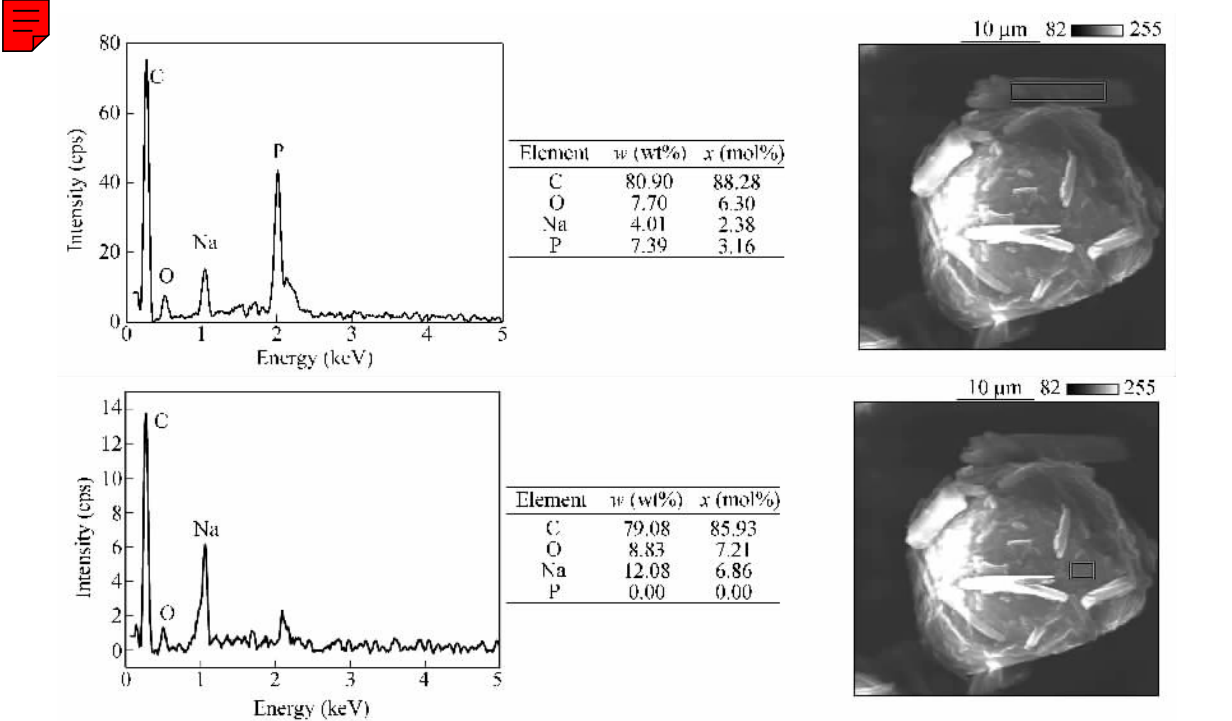


Fig. 9 SEM images of different areas of compound nucleating agent

片,由不同区域的元素扫描可以看出在复合成核剂中超细橡胶粒子作为载体,成核剂 A 附着在载体上.

图 10 为复合成核剂中 P 元素的分布情况,该图更加直观地反应出成核剂 A(含 P 元素)比较均匀的分散在橡胶粒子载体上.

将加入不同量复合成核剂的 PP 试样冷冻切

片后,用四氧化钬染色,然后用透射电子显微镜(TEM)观察改性 PP 试样中橡胶粒子的分散形态(见图 11).可以看出,当复合成核剂的加入量在 0.6% 以下时,橡胶粒子可均匀地分散在连续相 PP 中,负载在橡胶粒子上的成核剂也会随之均匀地分散在 PP 连续相中,因而成核剂 A 在聚丙烯中的分散得到改善,成核剂的成核效率得到提高.

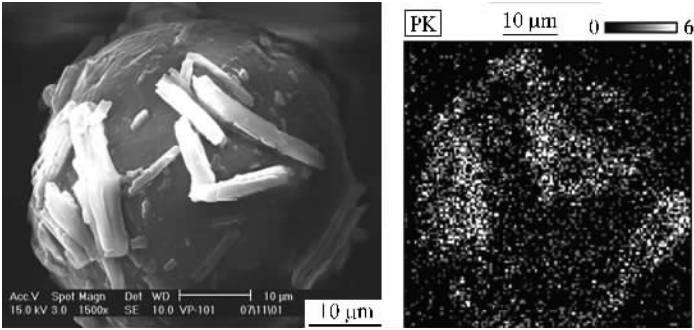


Fig. 10 Dispersion of phosphorus (P) in compound nucleating agent

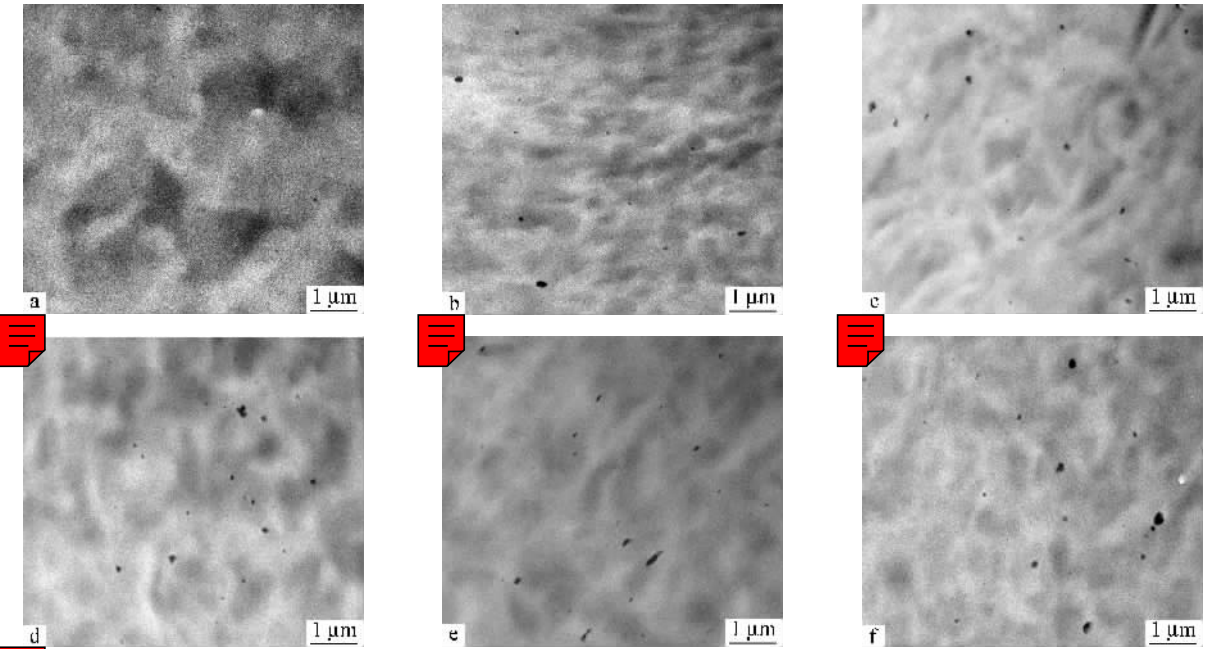


Fig. 11 TEM micrographs of ultra-fine powdered rubber in different modified PP
a) Pure PP ; b) PP with 0.08% compound nucleating agent (VP101B) ; c) PP with 0.2% VP101B ; d) PP with 0.3% VP101B ; e) PP with 0.4% VP101B ; f) PP with 0.6% VP101B

3 结论

复合成核剂中超细橡胶粒子作为载体使成核

剂 A 附着在其表面,提高了成核剂 A 在聚丙烯中的分散,提高了成核剂的成核效率,在成核剂用量较小时,即可明显提高 PP 的力学性能.

REFERENCES

1 Hong Dingyi(洪定一). Principle Process and Technology of PP(聚丙烯——原理、工艺与技术). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 2002. 341 ~ 342

2 Miao Yingchun(苗迎春), Li Dewen(李德文), Yang Junzhong(杨军忠). Plastic Science & Technology(塑料科技), 2001, (3): 11 ~ 13

3 Gui Q D, Xin Z, Zhu W P. J Appl Polym Sci, 2003, (88): 297 ~ 301

4 Chi Shengxian(池圣贤), Le Daojin(乐道进), Xu Xiangbin(徐祥兵), Long Linlin(龙林林). Plastic Additives(塑料助剂), 2006, (1): 12 ~ 14

5 Wang K, Mai K, Zeng H. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 2547 ~ 2553

6 Zhang Guangping(张广平), Yu Jianyong(俞建勇), Xin Zhong(辛忠). Petrochemical(石油化工), 2003, 32(9): 771 ~ 774

7 Zhang G P, Yu J Y, Xin Z. J Macromol Sci Phys Ed, 2003, 3-4: 467 ~ 478

8 Qiao J L, Wei G S, Zhang X H, Zhang S J, Gao J M, Zhang W, Liu Y Q, Li J Q, Zhang F R, Zhai R L, Shao J B, Yan K H, Yin H. US patent, US 6 423 760. 2002-07-23

9 Liu Y Q, Zhang X H, Wei G S, Gao J M, Huang F, Zhang M L, Guo M F, Qiao J L. Chinese J Polym Sci, 2002, 20(2): 93 ~ 98

10 Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7: 1103 ~ 1112

11 Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8: 212 ~ 224

THE EFFECT OF COMPOUND NUCLEATING AGENT ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE

LIANG Mingxia, ZHANG Xiaohong, SONG Zhihai, ZHANG Hongbin,
GAO Jianming, LAI Jinmei, CAI Chuanlun, QIAO Jinliang
(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract A new type of nucleating agent (NA), compound nucleating agent made of ultra-fine rubber particles and organic phosphate, was applied to modify polypropylene (PP) resin. It is found that the new NA is a high efficiency nucleating agent. A small amount of organic phosphate NA can increase the crystallization rate and crystallization temperature of PP obviously. For example, a PP with crystallization temperature of 118.5℃ may have a crystallization temperature raised up to 125.6℃ while it is modified with 0.1% of this new NA containing only 0.02% organic phosphate NA. It is impossible to reach so high crystallization temperature if we use so small amount of pure organic phosphate NA. The morphology study showed that ultra-fine rubber particles acted as carriers of organic phosphate NA. The organic phosphate NA in compound NA could disperse better with the rubber particle dispersion in the PP matrix. Good dispersion of organic phosphate NA resulted in the high nucleating efficiency of new NA; therefore, PP modified with this new NA had high crystallization rate, high crystallization temperature and good mechanical properties while only a small amount of organic phosphate NA was used.

Keywords Ultra-fine rubber particle, Compound nucleating agent, Organic phosphate nucleating agent, Crystallization, Polypropylene