

2,2-亚甲基-二(4,6-二正丁基苯酚)磷酸钠/凹凸棒土/ 二氧化硅复合成核剂改性聚丙烯的研究*

郭敏^{1,2} 李晋庆^{1,3} 苗壮^{1,2} 张杨²
潘国元² 严昊² 罗运军^{1**} 刘铁群^{2**}

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

(²中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

(³中国兵器科学研究院 北京 100089)

摘要 通过喷雾干燥技术制备了一系列无机纳米粒子(凹凸棒土和/或二氧化硅)与有机磷酸盐类成核剂(NA11)复配的复合成核剂.研究了复合成核剂对聚丙烯力学性能与结晶行为的影响.采用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、偏光显微镜(POM)、广角X射线衍射仪(WAXD)等对复合成核剂在聚丙烯中的分散和对结晶行为的影响进行了表征和分析,并且对复合成核剂改性聚丙烯的机理进行了探讨.结果表明,这种复合成核剂对聚丙烯力学性能的改善明显,聚丙烯的刚性迅速增加,其中三元成核剂对聚丙烯刚性的提高更显著,该成核剂在0.2%用量下对聚丙烯力学性能的改善效果,相当于同等添加量下纯NA11的改性效果.微观形态研究表明三元复合成核剂体系中,三组分形成了相互隔离的分散状态,使有机成核剂和无机纳米粒子可以在聚丙烯基体中实现良好分散.

关键词 聚丙烯,复合成核剂,NA11,二氧化硅,凹凸棒土,力学性能,结晶

聚丙烯是一种综合性能优良的热塑性树脂材料,其原材料来源丰富,易进行改性,从而被广泛应用于生产、生活各领域^[1].但是,聚丙烯也存在一些不足,如耐寒性差、低温易脆,收缩率大,抗蠕变性差,制品尺寸稳定性差,容易产生翘曲变形等.加入成核剂是提高聚丙烯性能的有效方法^[2-7].

根据成核剂分子结构的不同,聚丙烯成核剂可分为无机成核剂、有机成核剂、高分子成核剂.无机纳米粒子类成核剂主要包括滑石粉、二氧化硅、云母、凹凸棒土等.这类成核剂价格低廉、易得、少量使用能够提高制品的透明度,但是在聚丙烯中分散困难,并且对光线有屏蔽作用,用量太大会影响制品的透明度.有机磷酸盐类成核剂,例如NA11的成核效率高^[8],对聚丙烯力学性能的改善十分明显.NA11是一种有机磷酸盐成核剂,化学名称为2,2'-亚甲基-二(4,6-二正丁基苯酚)磷酸钠.作为成核效率较高的分散型成核剂,广泛应

用于聚丙烯的改性中,与无机成核剂相比价格较高^[9-11].

纳米级二氧化硅(SiO₂)具有较高的表面积与表面能,能作为聚丙烯的无机成核剂使用,但是其在聚丙烯中不易分散,从而影响成核效率.采用添加增溶剂或对二氧化硅表面改性能改善其在聚丙烯中的分散,从而提高改性聚丙烯的结晶性能与力学性能^[12-14].

凹凸棒土是一种棒状或纤维状的链层状黏土矿物,长度500~5000 nm,直径10~20 nm,属于一维纳米材料,其内部有类似沸石通道的微孔道,具有较大的比表面积和吸附能力,悬浮在水中有一定的吸附能力^[15].由于凹凸棒土的特殊结构以及低廉的价格,作为聚丙烯材料的纳米填充材料使用,需要通过对其进行表面改性,才能更好地与基体相容并分散^[16-18].

为了降低成核剂使用成本,一般将有机成核剂与无机成核剂复合,但是直接共混效果一般.本

* 2013-12-24 收稿,2014-02-24 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:yjluo@bit.edu.cn;liuyq.bjhy@sinopec.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13465

文尝试利用喷雾干燥技术将有机成核剂 NA11、无机纳米粒子凹凸棒土及二氧化硅组合制备出新型有机无机复合聚丙烯成核剂。即通过将几种成核剂共同分散在同一水溶液中,形成相互穿插、隔离的状态,然后通过喷雾干燥,在快速干燥水分后,使成核剂中的各组分依然保持相互分散隔离的状态。期待以相互隔离状态存在的有机/无机成核剂与在聚丙烯共混时,其各组分能在聚丙烯基体中获得良好的分散,以提高成核效率,并进一步提高聚丙烯的力学性能。采用有机无机复合法不但可大幅降低复合成核剂的成本,而且通过喷雾干燥这种物理方法可以不对无机粒子进行有机改性处理,就能将无机纳米粒子与有机成核剂粒子互相隔离分散,该方法简单易行,对制备高效低成本的聚丙烯复合成核剂是一种新的尝试和探索。

1 实验部分

1.1 实验原料

硅溶胶(ZA-25),青岛海洋化工有限公司生产,粒径 10 ~ 200 nm, SiO_2 质量含量为 25 wt%; 成核剂 NA11(NP-58),化学名称为 2,2'-亚基甲-二(4,6-二正丁基苯酚)磷酸钠,中达化工有限公司生产,白色粉末,熔点 > 400 °C,挥发度 < 0.5%;凹凸棒土(701A),安徽明美矿物有限公司生产,分子式为 $\text{Mg}_5(\text{Al})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种链层状硅酸盐类黏土矿物,外观呈棒状或纤维状,长约 500 ~ 5000 nm,直径 10 ~ 20 nm,细度 400 目。共聚聚丙烯粉料,北京化工研究院基地生产,熔融指数 $\text{MFR} = 5.52 \text{ g}/10\text{min}$, (230 °C, 2.16 kg)。乙醇,北京化工厂生产,分析纯。抗氧剂 1010 和 168,汽巴精化有限(中国)公司生产。

1.2 复合成核剂的制备

本文中的百分含量均为质量百分含量。按照表 1 中复合成核剂的配比,首先将 NA11 成核剂按 10 wt% 的浓度溶于无水乙醇中,得到充分溶解的 NA11 无水乙醇溶液。称取无机纳米黏土凹凸棒土(AT)加入去离子水中,浓度为 5 wt%,充分搅拌,制成可以自由流动的凹凸棒土悬浮液。硅溶胶加入去离子水中混合均匀,得到浓度为 5 wt% 的硅溶胶。然后将上述 3 种成核剂的溶液按照一定比例混合得到三元成核剂混合液,或者将 NA11 无水乙醇溶液分别与凹凸棒土悬浮液或稀释的硅溶胶混合

得到二元成核剂混合液。混合液经过高剪切分散机(FA25,德国 FLUKO 公司)混合均匀后,采用喷雾干燥机(QP-3X,北京化工研究院)进行干燥收集。喷雾干燥器的进口温度为 150 °C,出口温度为 60 °C,于旋风分离器中收集得到干燥后的二元或三元复合成核剂。一方面为了便于比较相同含量或相同有机成核剂含量时,复合成核剂对聚丙烯的改性效果,另一方面为了在复合成核剂中多加入无机成核剂以降低成本,采用了有机成核剂占 25 wt%,无机成核剂占 75 wt% 的配比。文中的 AT75/NA25 表示复合成核剂中成核剂及其含量分别为:凹凸棒土 75 wt%,NA11 为 25 wt%;Si75/NA25 表示二氧化硅 75 wt%,NA11 占 25 wt%;AT50/Si25/NA25 为三元复合成核剂,其中凹凸棒土占 50 wt%,二氧化硅占 25 wt%,NA11 占 25 wt%。

1.3 复合成核剂改性聚丙烯的制备

按照表 1 中的配比,将成核剂、抗氧剂和聚丙烯用高搅混合后,用双螺杆挤出机(ZSK-25,德国 Werner and Pleiderer)熔融挤出,并用卧式曲轴注塑机(HTF110X/1J,中国宁波海天公司)注塑得到样条测试力学性能与结晶行为。双螺杆挤出机的工艺参数为:螺杆从进料段至口模的温度分别为 180,200,200,200,200,190 °C,进料速度 8%,螺杆转速 350 r/min;注塑机的工艺参数为:螺杆从进料段至口模的温度分别为 190,200,210,220,220 °C,螺杆转速 400 r/min,注射温度 220 °C。

1.4 力学性能测试

测试样条按照标准规定时间调节状态后,拉伸性能采用拉伸试验机(AG-1,10KN 日本岛津公司)按照 ISO 527-2:1993 标准进行测试,弯曲强度采用弯曲试验机(AG-1,10KN 日本岛津公司)按照 ISO178:2001 标准进行测试,悬臂梁冲击强度采用悬臂梁冲击试验机(HIT25P,德国 Zwick/Roell 公司)按照 ISO180:2001 标准进行测试,热变形温度采用热变形温度测试仪(148-HDR-S,日本三田精机)按照 ISO75-2:2004 标准进行测试。

1.5 偏光显微镜(POM)测试

取少量的样品置于两片盖玻片之间,200 °C 下熔融压制成薄片,并采用 DMLP 偏光显微镜(POM)(DMLP,德国 Leica 公司)观察记录结晶过程。在 N_2 氛围下,将样品升温至 200 °C,保持 5 min,消除热历史,以 10 K/min 的速度从 200 °C 降温到 50 °C,记录结晶过程。

Table 1 The composition of PP modified with nucleating agents

Sample code	Nucleator		
	Nucleator code	Nucleator type	Loading(wt%)
1	—	—	0
2	NA11	NA11	0.1
3	NA11	NA11	0.2
4	NA11	NA11	0.4
5	AT75/NA25	AT/NA11 (75/25)	0.1
6	AT75/NA25	AT/NA11 (75/25)	0.2
7	AT75/NA25	AT/NA11 (75/25)	0.4
8	AT75/NA25	AT/NA11 (75/25)	0.8
9	AT50/Si25/NA25	AT/SiO ₂ /NA11 (50/25/25)	0.1
10	AT50/Si25/NA25	AT/ SiO ₂ /NA11 (50/25/25)	0.2
11	AT50/Si25/NA25	AT/ SiO ₂ /NA11 (50/25/25)	0.4
12	AT50/Si25/NA25	AT/ SiO ₂ /NA11 (50/25/25)	0.8
13	Si75/NA25	SiO ₂ /NA11 (75/25)	0.1
14	Si75/NA25	SiO ₂ /NA11 (75/25)	0.2
15	Si75/NA25	SiO ₂ /NA11 (75/25)	0.4
16	Si75/NA25	SiO ₂ /NA11 (75/25)	0.8

1.6 广角 X 射线衍射分析 (WAXD)

选取一定厚度和大小的冲击样条,机加工削去其表层 1/3 厚度,将切削表面朝上,放置到荷兰 PHILIPS 公司的 X’Pert MPD 型高功率转靶 X 射线衍射仪中测试,Cu 靶(波长 0.15406 nm),管压 40 kV,管流 300 mA,狭缝系统 DS = SS =0.6 mm,接收狭缝 0.2 mm,单色器为石墨单色器,闪烁计数器计数,扫描速度 1.2(°)/min,扫描范围(2θ) 5°~35°.

1.7 透射电镜 (TEM) 测试

复合成核剂在聚丙烯中的分散状态使用透射电镜 Tecnai20(美国 FEI 公司)观察,加速电压为 200 kV. 使用超薄切片机(A-1170,澳大利亚 LEICA EMFCS)在-55℃下进行超薄切片,厚度为 100 nm,不染色.

凹凸棒土和二氧化硅在水溶液状态下的形态由透射电子显微镜(TEM)(Tecnai 20,美国 FEI 公司)进行观察.将上述水溶液加水不断稀释,用胶头滴管取一滴滴在铜网上,室温风干,在透射电镜下观看.

1.8 扫描电镜 (SEM) 测试

使用扫描电子显微镜(SEM)(XL-30,美国 FEI 公司)对复合成核剂的表面形貌进行观察,复合成核剂粉体的表面需要喷金处理,以便于观察.在-55℃下对成核剂改性聚丙烯形态学样品进行切面,所切光滑截面进行喷金,扫描电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

将各种复合成核剂按照不同的比例加入到共聚聚丙烯中,考察其对聚丙烯力学性能的影响,图 1 为各种成核剂对聚丙烯力学性能的影响.结果表明,复合成核剂对聚丙烯冲击、弯曲、拉伸及热变形温度等性能都有很大的影响.

图 1(b)为不同种类和用量的成核剂对聚丙烯弯曲强度的影响.从图中可以看出,成核剂的添加对聚丙烯力学性能的影响很大.少量不同种类成核剂的加入(用量 0.1 wt%),使聚丙烯的弯曲强度由原来的 25 MPa 提高到 27 MPa 以上.单独 NA11 的加入,用量的增加对力学性能无明显变化,如添加量 0.1 wt%~0.4 wt%,聚丙烯弯曲强度保持在 28 MPa 左右,而对于复合成核剂而言,聚丙烯弯曲强度随着用量的增加而增加.当复合成核剂的用量小于 0.2 wt% 时,聚丙烯的弯曲强度低于单独 NA11 的加入,当复合成核剂的添加量大于 0.2 wt% 时,聚丙烯的弯曲强度高于单独 NA11 的加入.主要原因是在复合成核剂添加量少时,NA11 占复合成核剂的用量不到 0.1 wt%,用量太少无法发挥其成核作用.当复合成核剂的用量增加时,其所含的 NA11 含量也随之增加,成核效果逐渐显示出来.另外从图中可以发现,含 3 种组分的复合成核剂即 AT50/Si25/NA25 的力学性能改善高于二元

复合成核剂,即 Si75/NA25,AT75/NA25. 当成核剂的添加量为 0.2 wt% 时,三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 改性聚丙烯的弯曲强度已经超过了相同含量的单独 NA11 改性的聚丙烯. 0.2 wt% 三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 中 NA11 的含量只有 0.05 wt%,降低了有机成核剂的用量节约了成本,还说明无机纳米粒子凹凸棒土和二氧化硅的同时加入提高了有机成核剂 NA11 对聚丙烯弯曲性能的改善程度.

从图 1(c) 中发现,含有单独 NA11 成核剂的聚丙烯冲击强度随着 NA11 用量的增加增幅不大,含量在 0.1 wt% ~ 0.4 wt% 时,冲击强度保持在 45 kJ/m² 左右. 对于复合成核剂而言,复合成核含量在 0.1 wt% ~ 0.2 wt% 时,聚丙烯冲击强度随着成核剂用量的增加而基本保持不变,当成核剂用量超过 0.2 wt% 时,聚丙烯冲击强度随成核剂用量的增加而迅速降低. 另外,我们发现在相同成核剂添加量的情况下,含有二元复合成核剂

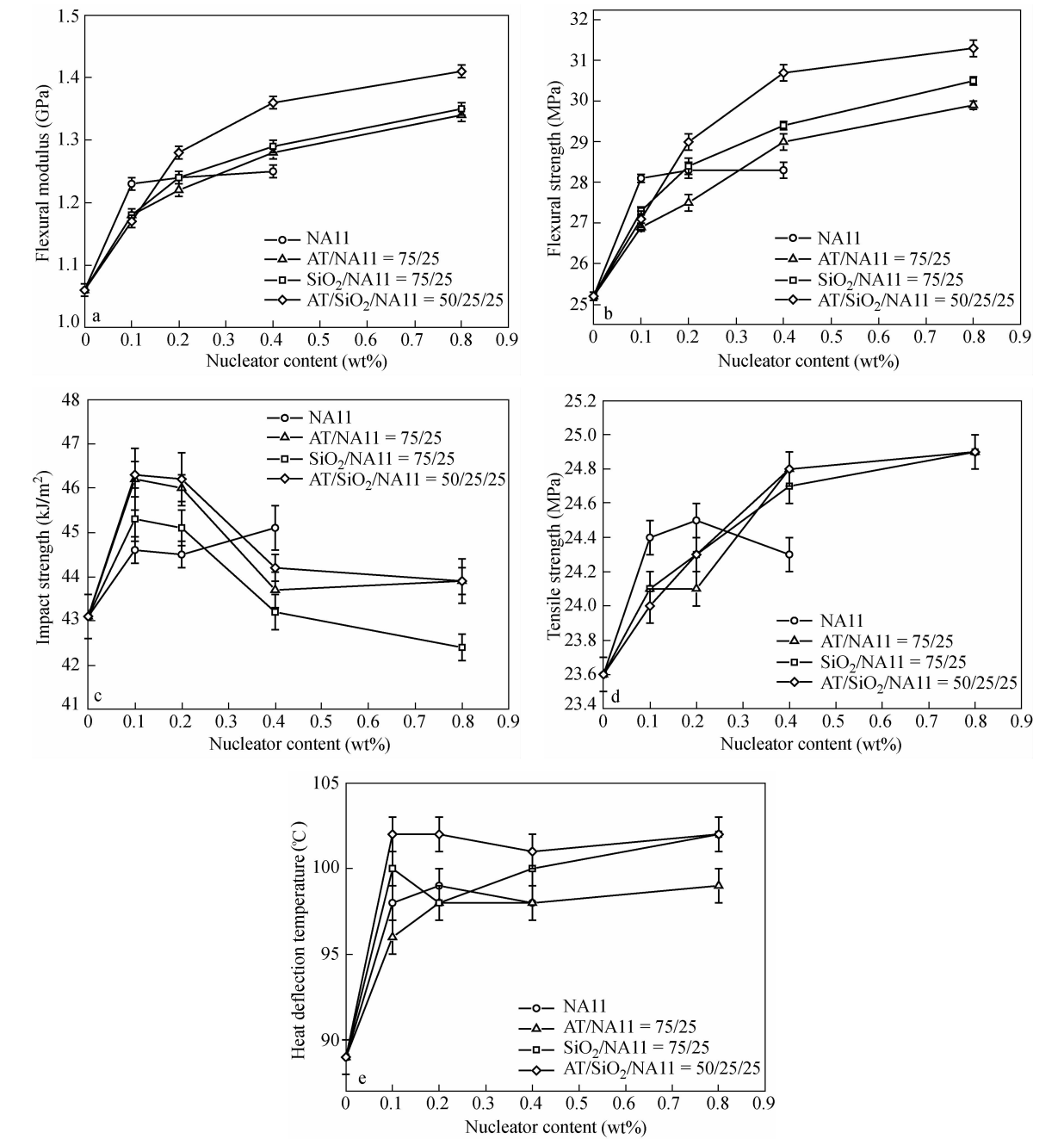


Fig. 1 The effects of types of nucleating agents as well as their concentrations on the properties of PP: (a) flexural modulus, (b) flexural strength, (c) impact strength, (d) tensile strength and (e) heat deflection temperature

Si75/NA25 聚丙烯的冲击强度比含有三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 和二元复合成核剂 AT75/NA25 的聚丙烯更低,且冲击强度随成核剂用量的增加下降程度更快.

另外,从力学性能图 1(d)中还发现,成核剂的加入可以提高聚丙烯的拉伸强度.对于添加纯 NA11 成核剂的聚丙烯而言,拉伸性能随着成核剂用量的增加变化不大.对于复合成核剂来说,聚丙烯的拉伸强度随着复合成核剂用量的增加而增大.

添加了成核剂的聚丙烯热变形温度都有所增加,但随成核剂用量的增加,热变形温度变化规律不明显,都在 100 ℃ 左右.其中含二元复合成核剂 Si75/NA25 的聚丙烯热变形温度最高,与纯聚丙烯相比,最大增幅可达到 13 K.

从实验数据中,发现添加 0.2 wt% 三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 的聚丙烯的各项力学性能已经超过添加相同含量 NA11 的聚丙烯,也就是说,自制的复合三元成核剂 AT50/Si25/NA25

可以与市售 NA11 相媲美,在降低 NA11 含量同时,降低了成本,提高材料性能.

2.2 形态观察

聚合物复合材料的形态学特征对聚合物制品的微观力学性能起着至关重要的作用^[19].成核剂在聚丙烯中的分散状态直接影响聚丙烯的力学性能,NA11 在聚丙烯中的分散性能差,处于团聚体中的 NA11 分子不能与聚丙烯分子链进行接触,实现定性排列,成核结晶.针对成核剂在聚丙烯中的分散情况进行讨论,研究经过特殊工艺流程喷雾干燥技术制备的多元复合成核剂在聚丙烯中的分散情况.在实际应用中成核剂对聚丙烯的用量在 0.05 wt% ~ 0.5 wt% 之间,用量很少的成核剂在聚丙烯基体中很难通过透射或者扫描电镜进行观察,鉴于此原因,我们将成核剂在聚丙烯的配方中的添加量调高到 5 wt%,制备了高成核剂添加量的样品以便于观察.图 2 为各成核剂改性制品在液氮中脆断截面的扫描电镜照片,图 3 为复合成核剂在聚丙烯中的透射电镜照片.

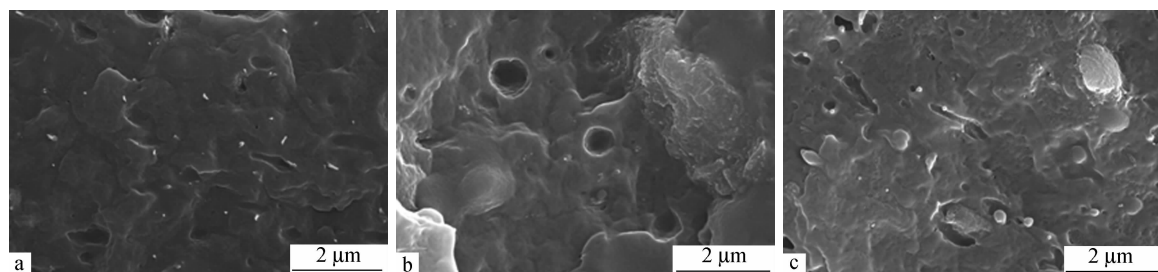


Fig. 2 SEM micrographs of the fracture surfaces of PP modified with nucleating agents: (a) 5 wt% AT50/Si25/NA25, (b) 5 wt% AT75/NA25 and (c) 5 wt% Si75/NA25

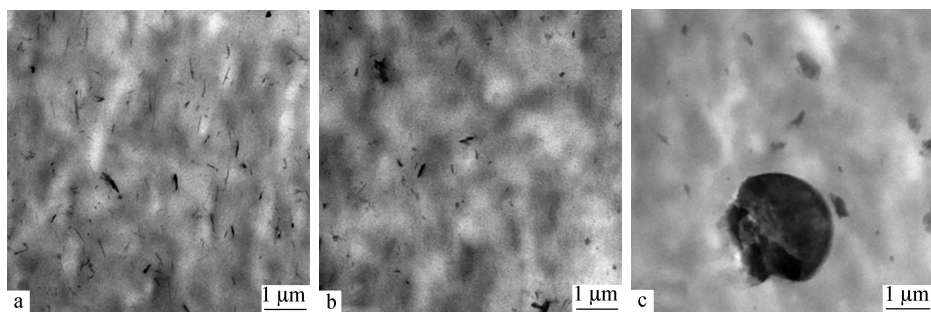


Fig. 3 TEM micrographs of composite nucleating agents in PP: (a) 5 wt% AT50/Si25/NA25, (b) 5 wt% AT75/NA25 and (c) 5 wt% Si75/NA25

从图 2,3 中可以看出不同种类的复合成核剂在聚丙烯中分散性能差异较大.三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 在聚丙烯中的分散性能最好.在图 2(a)中 SEM 图片视野中显示了很多米粒状的

物质均匀的分散在基体中,而二元复合成核剂(图 2(b)和 2(c))AT75/NA25、Si75/NA25 中并无此现象,TEM 照片中也表明添加三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25(图 3(a))的视野物质较多,分散较好.图

3(b)、3(c)所示 TEM 照片中,成核剂团聚,分散较差.图 4 表明三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 中组分在聚丙烯中可以形成纳米分散.

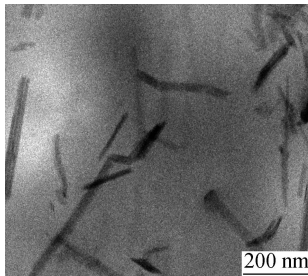


Fig. 4 Enlarged TEM micrograph of PP containing 5 wt% AT50/Si25/NA25

由于有机成核剂 NA11 在聚丙烯中的分散状况通过透射电镜和扫描电镜很难被观察到(在 SEM 和 TEM 照片中,有机成核剂 NA11 与基体聚丙烯色差相差不多).为考察 NA11 在聚丙烯中的分散状态,以及复合成核剂在聚丙烯中分散情况,本节针对 NA11 在共聚聚丙烯中很难观察到的问题,采用有机溶剂乙醇对成核剂改性的聚丙烯进行刻蚀,通过扫描电镜观察成核剂在聚丙烯中的分散状态.制备方法用含 5 wt% 成核剂的聚丙烯

密炼样品在低温下超薄切片,得到超平截面,然后将带有超平截面的样条浸泡在无水乙醇中 24 h 后室温风干,将经过乙醇浸泡的超平截面在扫描电镜下进行观察.

图 5(a)为未添加任何成核剂的聚丙烯经过乙醇浸泡的样品平面扫描电镜照片,可以发现,其表面有很多浅显的凹坑,这些凹坑的存在可能是由于实验所用共聚聚丙烯中所含的橡胶相被乙醇溶解所造成.图 5(b)和 5(c)为添加了成核剂的聚丙烯试样,与图 5(a)明显不同的是试样的截面出现了较深且大小不一的孔洞,而这些孔洞的形成应该是聚丙烯中的 NA11 溶于乙醇而留下的.从出现的众多孔洞可以推测出 NA11 在聚丙烯中的分散并不理想.图 5(b)和 5(c)中空洞的大小和形状并没有很大的区别,说明复合成核剂中的 NA11 和单独的 NA11 在聚丙烯中的分散状态无明显差别.另外从图 5(b)中看到,仍然有很多米粒状的颗粒出现,说明该米粒状物质肯定不是 NA11,结合图 2 中的米粒物质,及无机粒子凹凸棒土^[15]和二氧化硅^[20]的形状和尺寸,可推测出图 5(b)中米粒状物质为无机纳米粒子凹凸棒土.

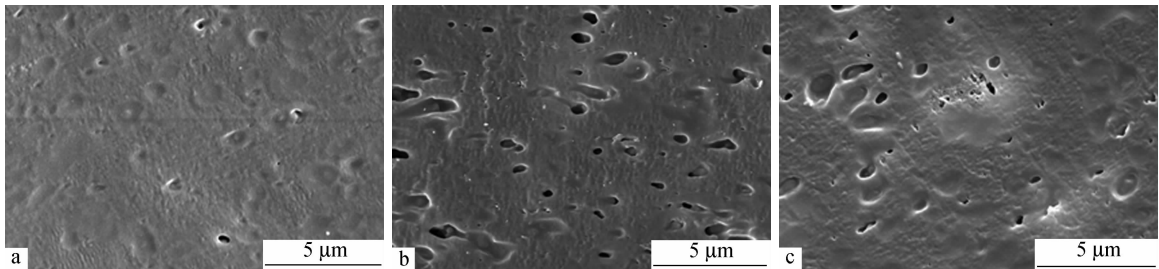


Fig. 5 SEM micrographs of cryotomed PP cross-sections after etching with ethanol: (a) PP, (b) 5 wt% AT50/Si25/NA25 and (c) 5 wt% NA11

通过透射电镜照片和扫描电镜图片来分析成核剂在聚丙烯中的分散性,可以得出结论为各种复合成核剂中的有机成核剂 NA11 在聚丙烯中的分散性能并没有由于无机纳米粒子凹凸棒土和二氧化硅的加入而得到改善.但是,三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25(其中包括有机成核剂 NA11、无机纳米粒子凹凸棒土和二氧化硅)改性的聚丙烯中无机纳米粒子凹凸棒土在聚丙烯中的分散状态得到了改善,也就是说三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 中 NA11 和二氧化硅组分有助于无机纳米粒子凹凸棒土在聚丙烯中的纳米分散,而分散性的提高能提高成核剂的成核效率,从而获得更好的力学性能.因此改性聚丙烯的力学性能提

高应该与其中无机纳米粒子的良好分散状态是密切相关的.

2.3 偏光显微镜(POM)分析

图 6 为不同种类和用量成核剂改性的聚丙烯的偏光照片.相比图 6(a)的纯聚丙烯样品,无论是单独的有机成核剂 NA11 还是复合成核剂 AT50/Si25/NA25 制备的聚丙烯样本的球晶大小都随着添加量的增加而变小.图 6(f)的球晶尺寸要小于图 6(b)的,证实无机纳米粒子的加入可以起到很好的成核效果.图 6(f)和 6(c)中可以看出球晶大小相当,而 6(f)中的有机成核剂 NA11 的含量只有 0.1 wt%,图 6(c)中 NA11 的含量为 0.2 wt%,说明降低高成本核有机成核剂的用量,

增加低成本无机纳米粒子的用量可以实现相同的球晶尺寸效果,同时可以降低成本. 由于晶核的增多,球晶生长空间受到极大的限制,球晶尺寸明显变小,球晶间变得更加致密均匀,当材料受到外力作用时,细化球晶可以吸收更多的能量,提高样品

的冲击强度,与力学性能结果一致. 但是当复合成核剂的添加量继续增加时,冲击强度下降,这可能与复合成核剂中无机粒子在聚丙烯中含量的增加有关.

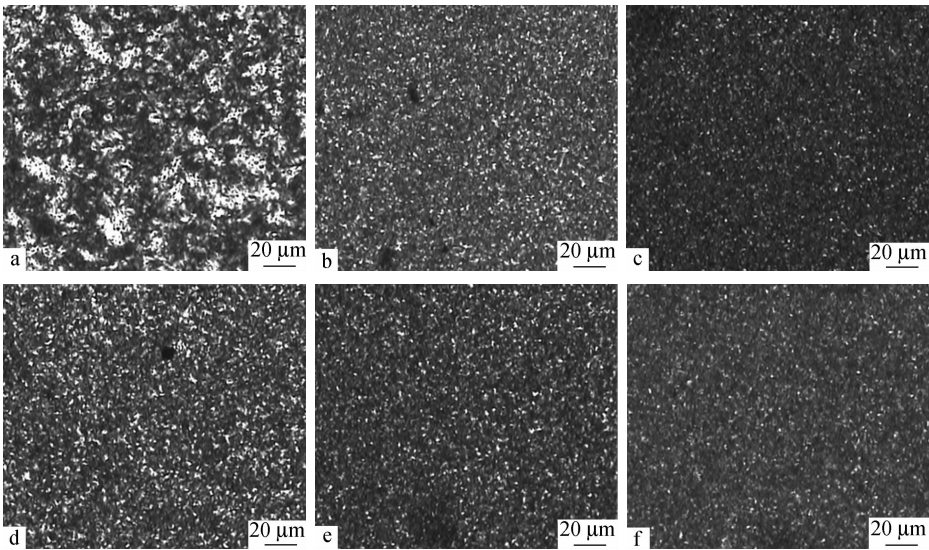


Fig. 6 POM micrographs of PPs modified with nucleating agents at 110℃ : (a) virgin PP, (b) 0.1 wt% NA11, (c) 0.2 wt% NA11, (d) 0.1 wt% AT50/Si25/NA25, (e) 0.2 wt% AT50/Si25/NA25 and (f) 0.4 wt% AT50/Si25/NA25

图 7 为聚丙烯中含有 0.2 wt% 不同种类复合成核剂的偏光照片. 从照片中,很难区分 3 种复合成核 AT75/ NA25、Si75/NA25、AT50/Si25/NA25

对聚丙烯球晶大小的影响,需要借助其他分析手段进行区别.

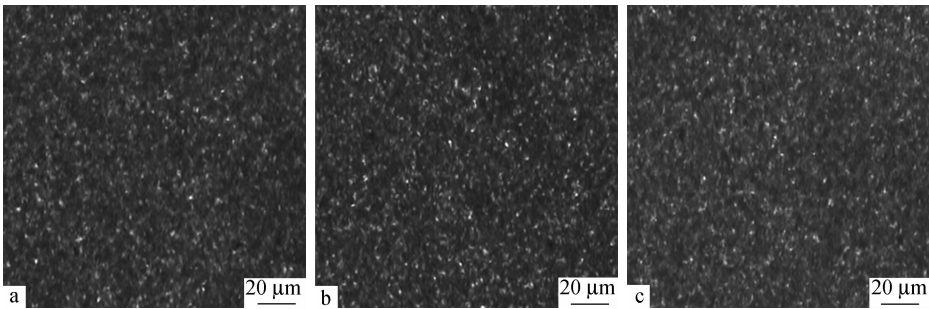


Fig. 7 POM micrographs of PPs modified with different composite nucleating agents at 110℃ : (a) 0.2 wt% AT75/NA25, (b) 0.2 wt% Si75/NA25 and (c) 0.2 wt% AT50/Si25/NA25

2.4 WAXD 数据分析

WAXD 是分析聚合物晶体类型和含量最直接的手段,用于 WAXD 测试的样品为 0.4 cm × 8 cm × 1 cm 标准注塑样条,经过机加工削去表面 1/3 厚度,样品测试面为机加工表面. 图 8 为室温 WAXD 谱图. 从图 8 中可以发现除纯样品 PP 外,各加入成核剂的样品除 α 晶峰 ($2\theta = 14.0^\circ, 16.8^\circ, 18.6^\circ, 21.0^\circ$ 和 21.8°)^[21] 外,都有极少量 γ 晶峰 ($2\theta =$

20.1°)^[22,23],加无机纳米粒子凹凸棒土和/或二氧化硅复合有机成核剂 NA11 制备的复合成核剂并没有改变共聚聚丙烯的结晶形态.

所测试的 WAXD 送测样品为已经注塑好的样条,接近实际生产制备过程中的最终制品. 从 WAXD 数据表 2 中看出,复合成核剂无论是二元 AT75/NA25、Si75/NA25 还是三元 AT50/Si25/NA25 对聚丙烯的结晶度都有提高.

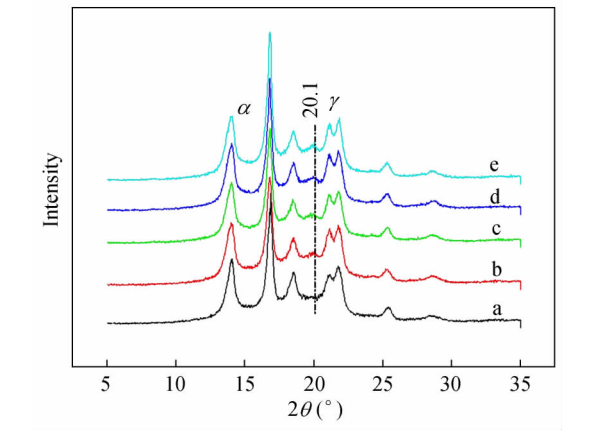


Fig. 8 WAXD diffractograms of PP modified with different nucleating agents: (a) virgin PP, (b) 0.1 wt% NA11, (c) 0.4 wt% AT75/NA25, (d) 0.4 wt% Si75/NA25 and (e) 0.4 wt% AT50/Si25/NA25

复合成核剂改性聚丙烯中复合成核剂的添加量为 0.2 wt% 时的结晶度已经超过了有机成核剂 0.1 wt% NA11 的聚丙烯,结晶度上升至 50 wt% 左右.在添加量为 0.4 wt% 的复合成核剂的聚丙烯样品(有机成核剂 NA11 仅含有 0.1 wt%)与含有 0.1 wt% NA11 的聚丙烯相比,结晶度进一步提升,提高到 55 wt% 左右.另外,从复合成核剂改性的样品中,可以观察到三元复合成核剂改性聚丙烯的结晶度与相同含量的二元复合成核剂样品相比最高.添加 0.4 wt% 三元复合成核与 0.1 wt% NA11 聚丙烯样品相比,结晶度提高 7 wt%.而且表 2 中所示的结晶度的变化规律与力学性能、热变形温度变化规律相一致.但是从表 2 中,我们也可以发现在含有相同含量复合成核剂的聚丙烯中结晶度区别相差不大.

Table 2 Crystallization data of PP with nucleating agents			
Nucleator type	Nucleator content (%)	Phase	Crystallinity (%)
—	0	α	48.0 ± 1.7
NA11	0.1	α, γ	48.8 ± 2.7
AT75/NA25	0.2	α, γ	49.7 ± 3.4
AT75/NA25	0.4	α, γ	55.3 ± 4.4
Si75/NA25	0.2	α, γ	50.1 ± 3.8
Si75/NA25	0.4	α, γ	54.4 ± 3.9
AT50/Si50/NA25	0.2	α, γ	51.7 ± 4.5
AT50/Si50/NA25	0.4	α, γ	56.0 ± 6.3

2.5 机理讨论

凹凸棒土是一种具有纤维状或链状结构的水合镁铝硅酸盐,由于它特殊的分子结构使其表面拥有大量的羟基和独特的纤维状晶体结构,赋予

其强烈的吸附性能^[24].通过实验证实凹凸棒土与二氧化硅在水溶液中可以形成相互吸附的特殊结构,如图 9.

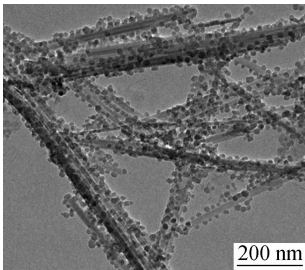


Fig. 9 TEM micrograph of the water solution containing attapulgite and silica sol

从图 9 中可以看出凹凸棒土和二氧化硅在水中可以完全紧密的吸附在一起,我们知道纳米级的凹凸棒土和二氧化硅由于大的表面积而极易团聚在一起.通过水溶液混合制备的复合成核剂中的凹凸棒土与二氧化硅能够相互隔离开,防止自身的相互团聚.将乙醇溶解的有机成核剂 NA11 倾倒入无机纳米粒子悬浮水溶液中,溶解在乙醇中的有机成核剂 NA11 遇水慢慢析出负载在凹凸棒土和二氧化硅中形成三元复合成核剂,三元复合成核剂中的各组分可以相互隔离形成松散结构(图 10 为三元复合成核剂形成结构示意图),添加到聚丙烯中,在外加螺杆剪切作用下,松散结构易于分散在基体中.三元复合成核剂中的凹凸棒土组分可以在聚丙烯基体中均匀的分散,分散好的凹凸棒土提高了聚丙烯的结晶度.

我们知道聚合物结晶性能与力学性能是直接相关的.WAXD 实验结果证明复合成核剂改性聚丙烯中聚丙烯的晶型主要以 α 形式存在,α 晶密度大,性能较脆,冲击韧性较小.随着复合成核剂在聚丙烯中添加量的增加,聚丙烯的结晶度上升,球晶尺寸变小,增加了其刚性,因此其弯曲强度和弯曲模量增加.另外在复合成核剂中添加的无机刚性纳米粒子凹凸棒土和二氧化硅本身具有很高的强度,无机刚性粒子的加入势必提高了聚合物基体的刚性特征.综合以上两方面因素,因此复合成核剂可以有效地增加聚丙烯的刚性.形态学研究结果显示,三元复合成核剂中的组分凹凸棒土可以在聚丙烯基体中均匀的分散,也是三元复合成核剂对聚丙烯刚性提高最大的依据.但是为何三元复合成核剂在聚丙烯中组分凹凸棒土的分散性能好,原因尚不知晓.因此三元型复合成核剂各组分对聚丙烯刚性提高起到了协同效果.

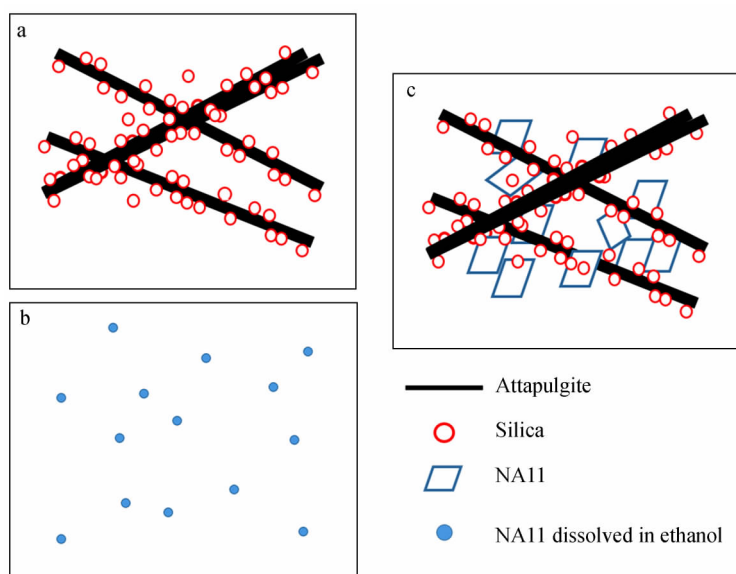


Fig. 10 Schematic diagram of the formation process of ternary composite nucleator: (a) morphology of attapulgite and silica in water, (b) NA11 dissolved in ethanol and (c) morphology of ternary composite nucleator after spray-drying

除影响聚丙烯的刚性外,随着复合成核剂的不断增加,聚丙烯冲击强度呈现先小幅度增加,再急剧下降的变化规律. 我们知道在少量复合成核剂加入的情况下,聚丙烯结晶度提高,球晶尺寸的减少,球晶界面结合强度提高. 当受到外力作用时,有更多的粒子承受外力冲击,使得应力得到均匀的分散,聚丙烯的冲击性能提高. 但是随着成核剂添加量的进一步增大(成核剂添加量超过 0.2 wt%),聚丙烯中无机粒子的添加量也不断的增加,添加量增大的无机粒子间相互碰撞、团聚的机会增多,当受到外力作用时,聚集的无机纳米粒子容易产生应力集中破坏材料,降低抗冲击性能. 另外,从三种复合成核剂对聚丙烯冲击强度的影响中发现,与含有凹凸棒土的三元复合成核剂 AT50/Si25/NA25 和二元复合成核剂 AT75/NA25 相比,含有二元复合成核剂 Si75/NA25 的聚丙烯冲击性能最低其随着含量的增加性能下降最多. 我们知道不同形状的无机纳米粒子对聚合物冲击强度的影响有很大的区别. 研究者们曾对针状的纳米晶须对聚合物冲击性能的影响提出的裂纹桥联、裂纹偏转、拔出效应等理论模型^[25],认为试样内部宏观裂纹尖端处存在晶须和集体界面开裂,在此区域内,晶须把裂纹桥联起来,并在裂纹的表面加上闭合应力,阻止裂纹扩展起来而起到增韧作用. 相比于尺寸更小的球形纳米粒子来说,长径比较大的针状纳米粒子对冲击性能提高更为显著,因此不同的复合成核剂对聚丙烯冲击性能的

影响也出现相类似的变化规律.

结晶聚合物的形变是由晶区和非晶区的形变共同贡献的. 非晶部分在结晶的限制下发生高弹变形,而结晶部分的变化结果复杂. 材料形变时,整个球晶可以发生变形而成椭圆形. 拉伸时,球晶之间产生滑移,片晶之间产生滑移. 与材料的形态相适应,片晶也要发生分子链的倾斜,沿分子链方向的滑移和转动,甚至把折叠链拉直,形成微纤结构^[26]. 由偏光显微镜结果和 WAXD 结果分析可知,随成核剂用量的增加,聚丙烯球晶尺寸递减,结晶度提高,因而在拉伸过程中,结晶束缚了大分子的移动,增加了材料抵抗变形的能力,表现为拉伸屈服强度有所提高. 随着成核剂用量增大,拉伸强度上升,符合结晶形态变化趋势.

综上所述,复合成核剂对聚丙烯力学性能的改善效果取决于聚丙烯结晶状况以及成核剂中无机纳米粒子所起的作用. 对于三元复合成核剂而言,其中有机成核剂和无机纳米粒子对提高聚丙烯的刚性起到了协同作用,主要是因为三种组分同时添加在聚丙烯基体中促使其中凹凸棒土在聚丙烯中达到更均匀的分散,但凹凸棒土在聚丙烯中均匀分散的具体机理尚不明朗.

3 结论

通过将有机成核剂 NA11 溶于有机溶剂,然后与无机纳米粒子凹凸棒土和二氧化硅悬浮液混合搅拌,经喷雾干燥制备出无机纳米粒子与有机

成核剂的复合成核剂. 研究复合成核剂改性聚丙烯发现,随添加量的增加,只加入有机成核剂的聚丙烯,刚性先增加后基本保持不变,而复合成核剂改性聚丙烯的刚性单调增加,其中凹凸棒土/二氧化硅/NA11 三元复合成核剂对聚丙烯刚性的提高最有效,在 0.2% 用量下该复合成核剂对聚丙烯力学性能改善效果相当于同等添加量下的纯 NA11.

复合成核剂中的 NA11 组分在聚丙烯基体中

的分散与纯 NA11 体系相比并无明显改善,但是三元复合成核剂中的无机纳米粒子可以在聚丙烯基体中实现良好分散,而二元复合体系的分散较差. 微观形态研究表明三元复合成核剂体系中,三组分形成了相互隔离的分散状态. 由于复合成核剂中无机纳米粒子可起到与其中的有机成核剂组分相似的成核作用,因而三元复合成核剂相互隔离后的分散程度提高,使得聚丙烯的球晶细化,结晶度提高.

REFERENCES

1 Baniasadi H,Ramazani S A A,Nikkhah S J. *Materials and Design*,2010,31(1):76~84

2 Thierry A,Straupé C,Wittmann J C. *Macromaol Symp*,2006,241(1):103~110

3 Lipp J,Shuster M,Terry A E,Cohen Y. *Langmuir*,2006,22:6398~6402

4 Guo M,Zh Y,Li J Q,Pan G Y,Yan H,Luo Y J,Liu Y Q. *RSC Advances*,2014,4:11931~11938

5 Mohmeyer N,Schmidt H W,Kristiansen P M,Altstädt V. *Macromolecules*,2006,39:5760~5767

6 Vychopnňová J,Habrová V,Obadal M,Cermák R,Cabla R. *Therm Anal Cal*,2006,86(3):687~691

7 Leng J H,Liu H,He B B,Yang B,Chen X,Qin Q Q. *Chinese J Polym Sci*,2013,31(11):1563~1578

8 Yoshimoto S,Ueda T,Yamanaka K,Kawaguchi A,Tobita E,Haruna T. *Polymer*,2001,42(23):9627~9631

9 Zhang G P,Xin Z,Yu J Y,Gui Q D,Wang S Y. *J Macromol Sci*,2003,Part B,42(3-4):467~478

10 Nagasawa S,Fujimori A,Masuko T,Iguchi M. *Polymer*,2005,46:5241~5250

11 Zhang Y,Xin Z. *Appl Polym Sci*,2006,100(6):4868~4874

12 Ruan W H,Huang X B,Wang X H,Rong M Z,Zhang M Q. *Macromol Rapid Commun*,2006,27(8):581~585

13 Chen J H,Rong M Z,Ruan W H,Mai Y L,Zhang M Q. *Macromol Chem Phys*,2008,209(17):1826~1835

14 Asuka K,Liu B,Terano M,Nitta K. *Macromol. Rapid Commun*,2006,27:910~913

15 Haden W L,Schwint I A. *Ind Eng Chem*,1967,59(9):58~69

16 Shu An(舒安),Cui Peng(崔鹏),Wei Fengyu(魏凤玉). *Anhui Chemical Industry(安徽化工)*,1997,87(2):34~37

17 Wang Pinghua(王平华),Xu Guoyong(徐国永). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*,2004,21(8):783~787

18 Chen J J,Chen J Y,Zhu S P,Cao Y,Li H L. *J Appl Polym Sci*,2011,121(2):899~908

19 Liu W,Wang Y J,Sun Z. *J. Appl Polym Sci*,2003,88(13):2904~2911

20 Liu Yiqun,Qiao Jinliang,Guo Min,Yuan Weiheng. Chinese patent,C09c C08k C08I,200910223929. X. 2009-11-20

21 Varga J,Mudra I,Ethreinstein G W. *J Appl Polym Sci*,1999,74(10):2357~2368

22 Hosier I. L,Alamo R. G,Esteso P,Isasi J. R,Mandelkern L. *Macromolecules*,2003,36(15):5623~5636

23 Hild S,Boger A,Troll C,Rieger B. *Polym J*,2009,41:993~1004

24 Yao Chao(姚超),Zhang Guoqing(张国庆),Zeng Yongbin(曾永斌),Chen Zhigang(陈志刚),Ding Yonghong(丁永红),Li Weimin(李为民),Wang Maohua(王茂华). Chinese patent,C08k7/10,2008101569226. 2008-09-12

25 Yang Mingshan(杨明山). *Modification and Formula of Polypropylene(聚丙烯改性及配方)*. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2009. 187~188

26 Huang Zhaoqe(黄兆阁),Feng Shaohua(冯绍华),Qiu Guixue(邱桂学),Hu Jun(胡俊),Song Guiying(宋桂英). *China Plastics Industry(塑料工业)*,2003,31(5):41~51

Modification of Polypropylene with Composite Nucleating Agents Containing 2,2-Methylene-bis-(4,6-di-*t*-butylphenylene) Phosphate/Attapulgite/Silica Nano-particles

Min Guo^{1,2}, Jin-qing Li^{1,3}, Zhuang Miao^{1,2}, Yang Zhang²,
Guo-yuan Pan², Hao Yan², Yun-jun Luo^{1*}, Yi-qun Liu^{2*}

(¹ School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

(³ Academy of Ordnance Science, Beijing 100089)

Abstract A series of composite nucleating agents based on inorganic nano-particles (attapulgite and/or silica) and organic phosphate nucleating agent (NA11) were prepared *via* spray drying technique. The effects of nucleating agents on the mechanical properties and nucleation behavior of PP were studied. Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), polarizing optical microscopy (POM) and wide angle X-ray diffraction (WAXD) were employed to characterize the dispersion of composite nucleating agents and their effects on the crystallization behavior of polypropylene. The mechanism of influences of composite nucleating agents on the properties of PP was also discussed. The research results suggested that the mechanical properties of PP were improved substantially with addition of composite nucleating agents into the system. The stiffness of PP was increased significantly with increasing the loading of composite nucleating agents. The ternary composite nucleating agents showed significant effect on improving the stiffness of PP at a loading of 0.2 wt% , which was similar as using pure NA11 at such loading. The observation on microscopic morphology showed that the three components in the ternary composite nucleating agent were inter-partitioned with each other, resulting in the improved dispersion of NA11 and the inorganic nano-particles in PP matrix.

Keywords Polypropylene, Composite nucleating agent, NA11, Silica, Attapulgite, Mechanical property, Crystallization

* Corresponding authors: Yun-jun Luo, E-mail: yjluo@bit.edu.cn

Yi-qun Liu, E-mail: liuyq.bjhy@sinopec.com