

无规共聚聚丙烯中 β -晶的增韧作用*

李美, 章自寿, 谭韵红, 戴欣, 李谷, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所//聚合物基复合材料及功能材料教育部重点实验室
//广东省高性能树脂基复合材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 为提高无规共聚聚丙烯(PPR)冲击强度, 制备了庚二酸钙成核PPR和纳米碳酸钙与负载庚二酸钙的纳米碳酸钙填充PPR, 采用力学性能测试方法、DSC、XRD和SEM对比研究了其力学性能、结晶性能和 β -晶含量。讨论了庚二酸钙和纳米碳酸钙及其负载庚二酸钙的纳米碳酸钙对PPR冲击强度、断裂伸长率、结晶温度和 β -晶含量的影响, 指出采用负载型 β -成核剂是提高PPR韧性的有效方法。

关键词: β -成核无规共聚聚丙烯; 力学性能; 结晶与熔融

中图分类号: O631.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)05-0062-05

Toughening of Polypropylene Random Copolymer by β -Modification

LI Mei, ZHANG Zishou, TAN Yunhong, DAI Xin, LI Gu, MAI Kancheng

(Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University // Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education // Guangdong Provincial Key Laboratory of High Performance Polymer-based Composites, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to improve the impact strength of polypropylene random copolymer (PPR), the calcium pimelate nucleated PPR, nano-CaCO₃ and calcium pimelate-supported CaCO₃ filled PPR were prepared. Their mechanical properties, crystallization behavior and the content of β -modification were studied using mechanical testing, differential scanning calorimetry, wide-angle X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The effect of calcium pimelate, nano-CaCO₃ and calcium pimelate-supported CaCO₃ on the impact strength, elongation at break, crystallization temperature and β -modification contents of PPR were investigated. The result indicated that using supported β -nucleating agent was an efficient method to increase the β -modification contents and improve the toughness of PPR.

Key words: β -modification polypropylene random copolymer; mechanical properties; crystallization and melting

等规聚丙烯是应用广泛的通用塑料, 具有良好的力学性能和加工性能; 但冲击性能较差, 应用范围受到一定的限制。近年来, 丙烯与少量乙烯、己烯、辛烯等共聚合成了许多聚丙烯共聚物^[1-2]。其中, 丙烯与少量乙烯无规共聚合成的无规共聚聚丙烯(PPR), 由于其良好的力学性能而被广泛应用

到管材、汽车和家具等行业。然而, 由于乙烯单元无规分布在丙烯分子链内, 导致聚丙烯大分子链的规整性、结晶能力和结晶温度降低。此外, 进一步提高PPR的冲击强度还有待研究。

众所周知, β -PP比 α -PP具有高的韧性^[3-4]。通过增强PP的 β -成核作用, 提高 β -晶含量,

* 收稿日期: 2015-02-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173208, 51373202); 广东省自然科学基金资助项目(S2011020001212); 广东省自然科学基金博士启动基金资助项目(20110171120018)

作者简介: 李美(1987年生), 女; 研究方向: 聚丙烯及其复合材料的改性研究; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

以制备高韧性 PP 已有大量报道^[5-7]。相对于 PP, β -成核 PPR 研究不多, Mai 等^[8]研究发现, $w = 0.10\% \sim 0.15\%$ 稀土成核剂成核 PPR, PPR 的 β -晶含量仅达 48%。Luo 等^[9]也发现, $w = 0.1\%$ WBG 成核 PPR 的 β -晶含量仅为 36%, 且 β -晶含量与成核剂用量无关。此外, Chen 等^[10]研究发现, $w = 0.1\%$ 的庚二酸钙成核 PPR 的 β -晶含量也仅为 34%。由此可见, 利用传统的 β -成核剂难以制备高 β -晶含量的 PPR。

因此, 制备高 β -晶含量 PPR 的技术有待于研究。已有研究表明采用负载型 β -成核剂可明显提高 PP 的 β -成核作用、 β -晶含量和韧性^[11-13], 本文利用负载型 β -成核剂制备了纳米碳酸钙填充 β -PPR 复合材料, 研究了庚二酸钙和纳米碳酸钙及其负载庚二酸钙的纳米碳酸钙对 PPR 冲击强度、断裂伸长率、结晶温度和 β -晶含量的影响, 观察到纳米碳酸钙负载型 β -成核剂不仅明显提高了 PPR 结晶温度和 β -晶含量, 而且提高 PPR 的冲击强度和模量。

1 实验部分

1.1 材料

无规共聚聚丙烯 (PPR): R200P, 粒料, MFI = 0.23 g/(10 min) (230 °C, 2.16 kg), $M_w = 72.2 \times 10^4$ g · mol⁻¹, $\rho = 0.91$ g · cm⁻³, 乙烯的 w 为 3.8%, 韩国晓星集团。以庚二酸/纳米碳酸钙 (嘉维化工实业有限公司, 粒径 40 ~ 50 nm) 质量比为 1/100 制备负载庚二酸钙的纳米碳酸钙 (β -CC), 以醋酸钙/庚二酸质量比为 1:1 合成庚二酸钙 (CaPA)。

采用 HL-200 密炼机于 170 °C 和 50 r/min 条件下密炼 7 min 制备填充 PPR 复合材料, F-120 垂直型注塑机于熔融温度 240 °C, 模压 60 MPa 和模温 60 °C 条件下制备拉伸、弯曲和冲击样条。低温冲击样品在 0 °C 恒温 12 h 后迅速进行冲击试验。

1.2 力学性能测试

采用 CMT-6503 型微机控制万能试验机, 按照 GB/T 1040.3-2006 和 GB/T 9341-2000 标准测试室温拉伸和弯曲性能。采用 ZBC-4A 悬臂梁冲击试验机测定缺口冲击强度。

1.3 断裂形态观察

采用日本日立公司的 S4800 扫描电镜观察 PPR 及其复合材料缺口冲击断面形貌。

1.4 非等温结晶表征

采用 TA 公司 Q20 型差示扫描量热仪, 在氮气保护下, 约 5 mg 样品以 30 °C/min 从室温升温到

220 °C 恒温 5 min, 以 10 °C/min 速率降到室温, 再以 10 °C/min 升到 220 °C。 β -晶的质量分数 $w_{\beta c}$ 可通过下式计算

$$w_{\beta c} = [X_{\beta} / (X_{\beta} + X_{\alpha})] \times 100\% \quad (1)$$

式中, X_{β} 和 X_{α} 分别表示 β -晶和 α -晶的结晶度, 可通过下式计算

$$X_i = (\Delta H_i / \Delta H_i^{\circ}) \times 100\%$$

式中, ΔH_i 代表 β -晶或 α -晶的热焓, ΔH_i° 代表 100% 结晶的 β -PPR 或 α -PPR 热焓, $\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ 为 177 J/g, ΔH_{β}° 为 168.5 J/g^[14]。

1.5 晶型表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/max 2200vpc 型粉末 X 射线衍射仪, 在管压 40 kV, 管流 30 mA, CuK α -射线, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 5° ~ 50°, 步幅 0.02 进行测试。 β -晶含量 K_{β} 根据 Turner-Jones 公式计算^[15]

$$K_{\beta} = H_{300} / (H_{110} + H_{040} + H_{130} + H_{300}) \quad (2)$$

式中, H_{300} 为 β -晶 300 衍射峰的高度, H_{110} 、 H_{040} 和 H_{130} 分别为 α -晶的 3 个最强的衍射峰的高度。不含 β -晶, $K_{\beta} = 0$; 全是 β -晶, 则 $K_{\beta} = 1$ 。

2 结果与讨论

2.1 β -晶对室温 PPR 的增韧作用

图 1 是 PPR 的室温冲击强度。纯 PPR 冲击强度为 14.2 kJ/m², CaPA 成核 PPR、CC 和 β -CC 填充 PPR 冲击强度分别为 17.9、17.2 和 42.0 kJ/m²。可见, CaPA 成核 PPR 和 CC 填充 PPR 都可以提高 PPR 的冲击强度, 但不明显; 前者归结于 β -晶的形成, 后者与刚性粒子增韧有关。而 β -CC 填充 PPR 室温冲击强度是 CaPA 成核 PPR 和 CC 填充 PPR 的 2 倍以上, PPR 的 3 倍, 这表明 CC 和 β -晶协同增韧 PPR。CC 和 β -CC 填充 PPR 的室温冲击强度随着填充量增加先升后降, 且在填充量为 2 phr 时达到最大, 归结于填充量过高, CC 团聚的影响。

图 2 是 PPR 的应力-应变曲线。纯 PPR、CaPA 成核 PPR、CC 和 β -CC 填充 PPR 断裂伸长率为分别 62.7%、72.9%、67.5% 和 212.2%, 也表明 CC 和 β -晶存在协同作用, 明显提高 PPR 断裂伸长率。当 β -CC 填充量为 2 phr 时, PPR 断裂伸长率也达到最大。然而, CaPA 成核 PPR 和 β -CC 填充 PPR 的拉伸强度略有下降 (表 1), 归结于拉伸强度和刚性较 α -晶低的 β -晶形成。但相对于 β -PPR, 纳米碳酸钙无机粒子增韧作用提高了 β -PPR 的刚性。

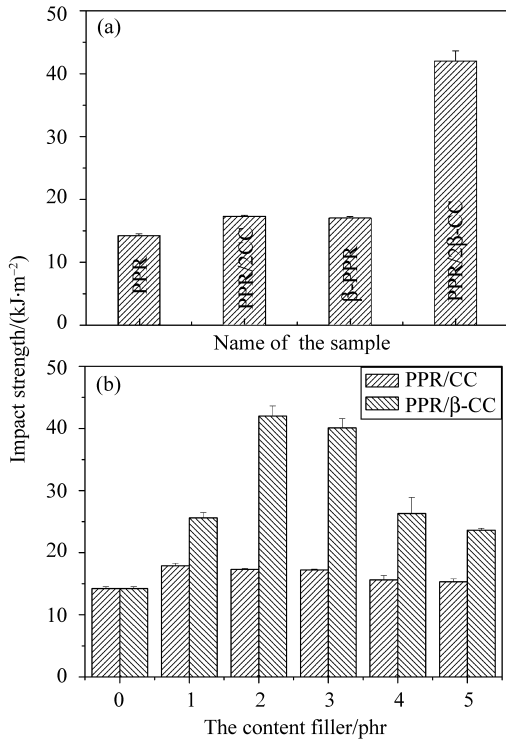


图1 PPR 与 β -成核 PPR 在 23 °C 的冲击强度
Fig. 1 Notched Charpy impact strength of PPR and β -nucleated PPR at 23 °C

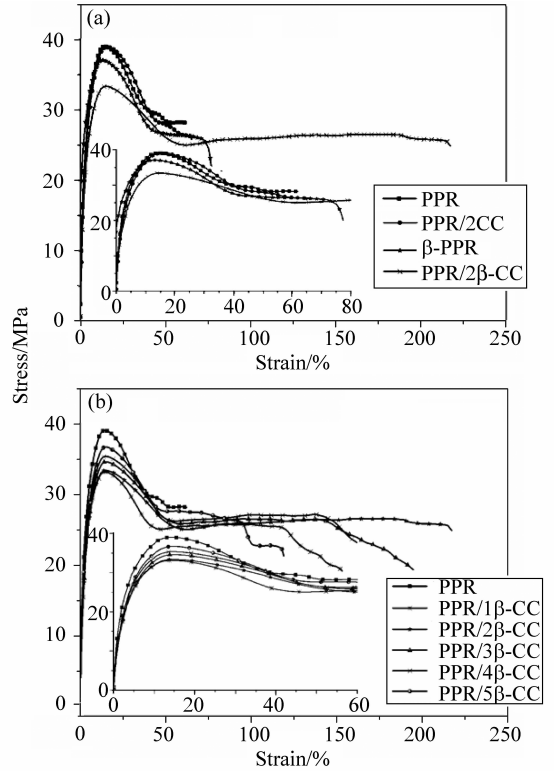


图2 PPR 与 β -成核 PPR 的应力应变曲线
Fig. 2 Stress and strain curves of PPR and β -nucleated PPR

表1 PPR 与 β -成核 PPR 的力学性能

Table 1 Mechanical properties of PPR and β -nucleated PPR

Samples	E /GPa	R_m /MPa	E_{bend} /MPa	σ /MPa	断裂伸长率/%
PPR	1.03 ± 0.02	39.8 ± 0.7	891.5 ± 4.7	27.9 ± 0.6	62.7 ± 1.9
β-PPR	1.01 ± 0.03	37.2 ± 0.2	852.2 ± 10.1	27.4 ± 0.2	72.9 ± 9.5
PPR/1CC	1.05 ± 0.02	38.7 ± 0.4	860.7 ± 4.1	27.5 ± 0.4	56.4 ± 1.3
PPR/2CC	1.06 ± 0.01	39.2 ± 0.2	866.3 ± 8.9	27.7 ± 0.3	67.5 ± 9.5
PPR/3CC	1.10 ± 0.02	38.4 ± 0.5	869.0 ± 13.8	27.9 ± 0.2	64.0 ± 9.0
PPR/4CC	1.12 ± 0.05	38.1 ± 0.4	870.5 ± 5.5	27.8 ± 0.6	68.5 ± 6.7
PPR/5CC	1.17 ± 0.02	36.9 ± 0.5	886.6 ± 6.5	28.2 ± 0.4	85.8 ± 5.7
PPR/1β-CC	1.10 ± 0.04	35.0 ± 0.6	868.1 ± 6.0	26.4 ± 0.4	170.6 ± 16.8
PPR/2β-CC	1.16 ± 0.01	35.3 ± 0.9	867.0 ± 7.9	26.5 ± 0.5	212.2 ± 26.9
PPR/3β-CC	1.10 ± 0.01	35.5 ± 0.9	865.4 ± 8.9	26.6 ± 0.5	194.1 ± 31.1
PPR/4β-CC	1.16 ± 0.02	35.6 ± 0.2	876.3 ± 4.0	26.7 ± 0.5	161.3 ± 5.4
PPR/5β-CC	1.14 ± 0.03	37.2 ± 0.5	880.6 ± 9.2	27.2 ± 0.3	122.7 ± 13.6

2.2 β -晶对低温 PPR 的增韧作用

从图 3 可见, 从室温降低到 0 °C, PPR 冲击强度从 14.2 kJ/m² 明显降低到 3.1 kJ/m²。虽然 Ca-PA 成核 PPR、CC 和 β -CC 填充 PPR 冲击强度也随

着温度降低而下降, 但都高于 PPR, 尤其 β -CC 填充 PPR 冲击强度 (6.8 kJ/m²) 是 PPR 的 2 倍。从图 4 可观察到, β -CC 填充 PPR 的断口形态也不同于其他三者。PPR、CaPA 成核 PPR 和 CC 填充

PPR 断面较为平整，而 β -CC 填充 PPR 断面较为粗糙，显示更多的塑性形变。

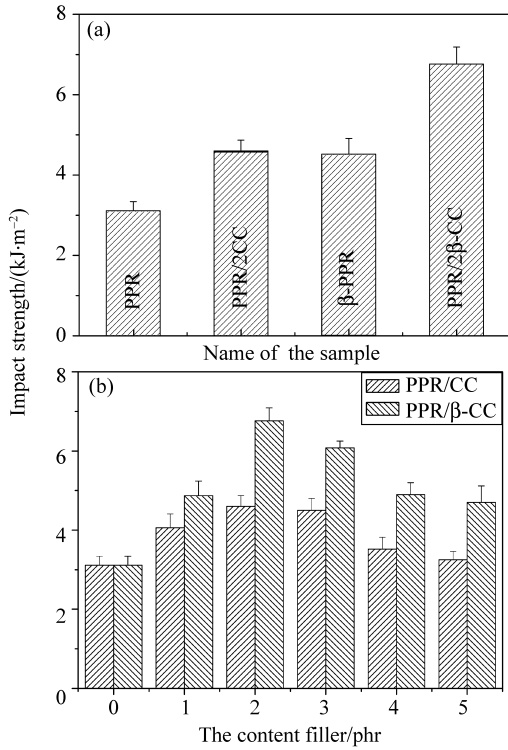


图 3 PPR 与 β -成核 PPR 在 0 °C 的冲击强度
Fig. 3 Notched Charpy impact strength of PPR and β -nucleated PPR at 0 °C

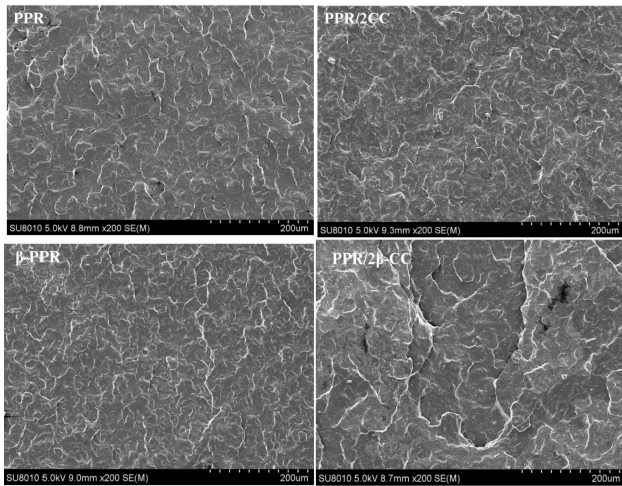


图 4 PPR 与 β -成核 PPR 在 0°C 的冲击断面的扫描电镜图
Fig. 4 SEM photographs for the impact-fractured surfaces at 0 °C of PPR and β -nucleated PPR

2.3 PPR 的 β -晶

DSC 和 XRD 是研究 PP 晶型的常用方法。从图 5 可见，PPR 结晶温度为 103.1 °C，CaPA 成核并不

明显提高 PPR 结晶温度。然而， β -CC 填充 PPR 的结晶温度提高到 108.0 °C，表明 β -CC 的异相成核作用高于 CaPA。从熔融曲线可见，PPR 只有一个 α -晶熔融峰，CaPA 成核 PPR 的 β -晶熔融峰强低于 α -晶熔融峰，而 β -CC 填充 PPR 的 β -晶熔融峰强高于 α -晶熔融峰，表明 β -CC 的异相成核作用高于 CaPA，形成更多的 β -晶。

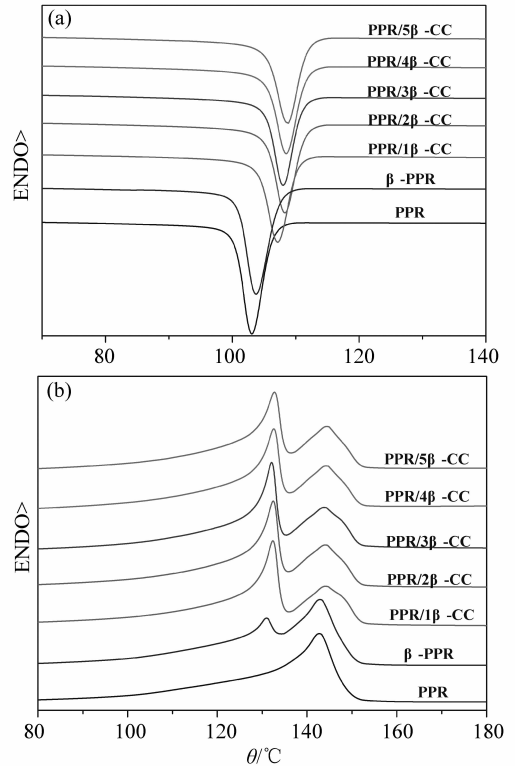


图 5 PPR 与 β -成核 PPR 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig. 5 Crystallization and melting curves of PPR and β -nucleated PPR

β -CC 填充 PPR 主要形成 β -晶，也为图 6 的 XRD 证实。纯 PPR 只有 α -晶衍射峰，CaPA 成核 PPR 的 α -晶衍射峰强高于 β -晶衍射峰，但 β -CC 填充 PPR 的 β -晶衍射峰强明显高于 α -晶衍射峰。DSC 和 XRD 求出的 β -晶含量见图 7， β -CC 填充 PPR 的 β -晶含量达到 70% 以上，而目前文献报道 β -成核 PPR 的 β -晶含量低于 50%。这归结于负载在高比表面积的纳米碳酸表面的庚二酸钙比直接加入庚二酸钙形成的聚集体具有更高的成核表面积，提高 CaPA 在 PPR 中的 β -成核效率和 β -晶含量，从而提高 PPR 的韧性。因此，认为采用负载型 β -成核剂是提高 PPR 的 β -晶含量从而实现提高 PPR 韧性的有效途径。

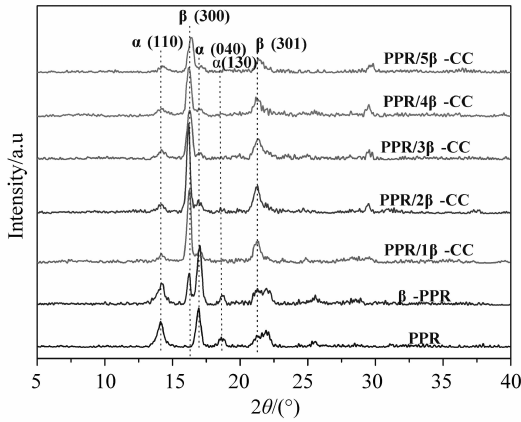


图 6 PPR 与 β -成核 PPR 的 X-射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of PPR and β -nucleated PPR

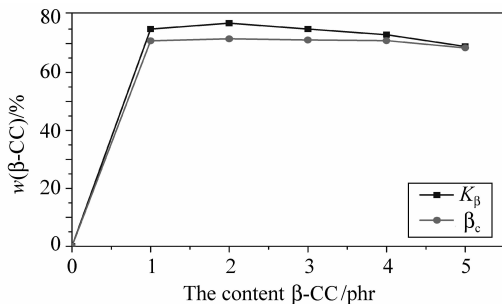


图 7 β -CC/PPR 的 K_β 和 β_c 值

Fig. 7 K_β and β_c as a function of β -CC/PPR

3 结 论

1) 负载在纳米碳酸钙表面的庚二酸钙比传统成核剂庚二酸钙成核 PPR 具有更高的异相成核作用, 结晶温度和 β -晶含量。

2) 庚二酸钙成核和纳米碳酸钙填充提高 PPR 冲击强度不明显, 负载庚二酸钙的纳米碳酸钙填充明显提高 PPR 室温、低温冲击强度和断裂伸长率, 室温冲击强度是纯 PPR 的 3 倍, 低温冲击强度是 PPR 的 2 倍。且纳米碳酸钙存在提高了 β -PPR 刚性。采用负载 β -成核剂的纳米碳酸钙粒子填充是获得高韧性 PPR 的有效方法。

参考文献:

[1] GALLI P, VECCELLIO G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins [J]. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1287-1336.
 [2] KONTOPOULOU M, WANG W, GOPAKUMAR T G, et al. Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin co-

polymer/polypropylene blends [J]. Polymer, 2003, 44 (24): 7495-7504.

- [3] VARGR J. Beta-modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application [J]. J Macromol Sci Phys, 2002, 41: 1121-1171.
 [4] GREIN C. Toughness of neat, rubber modified and filled β -nucleated polypropylene: from fundamentals to applications [J]. Adv Polym Sci, 2005, 188: 43-104.
 [5] ZHANG Z, WANG C, MENG Y, et al. Synergistic effects of toughening of nano- CaCO_3 and toughness of β -polypropylene [J]. Composites Part: A, 2012, 43: 189-197.
 [6] 章自寿, 张均萍, 张扬帆, 等. 碳酸钙填充 β -成核 PP 复合材料的力学性能 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(2): 73-77.
 [7] 章自寿, 张扬帆, 张均萍, 等. 纳米和微米碳酸钙填充 β -聚丙烯的结晶行为与熔融特性 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52(6): 81-85.
 [8] MAI J H, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nano- CaCO_3 / β -nucleated ethylene-propylene random copolymer composites [J]. Exp Polym Lett, 2012, 6 (9): 739-749.
 [9] LUO F, ZHU Y, WANG K, et al. Enhancement of β -nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene [J]. Polymer, 2012, 53: 4861-4870.
 [10] CHEN H, KARGER-KOCSIS J, WU J, et al. Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers [J]. Polymer, 2002, 43 (24): 6505-6514.
 [11] ZHANG Z, CHEN C, WANG C, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for polypropylene using nano- CaCO_3 as support [J]. Polym Int, 2010, 59: 1199-1204.
 [12] ZHANG Z, WANG C, YANG Z, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of iPP nucleated by a novel supported β -nucleating agent [J]. Polymer, 2008, 49: 5137-5145.
 [13] ZHANG Z, TAO Y, YANG Z, et al. Preparation and characteristics of nano- CaCO_3 supported β -nucleating agent of polypropylene [J]. Eur Polym J, 2008, 44: 1955-1961.
 [14] LI J X, CHEUNG W L, JIA D M. A study on the heat of fusion of β -polypropylene [J]. Polymer, 1999, 40 (5): 1219-1222.
 [15] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. Makromol Chem, 1964, 75: 134-58.