

# 成核剂对 iPP 晶体形态、结晶度与力学性能的影响

王 苓, 王正有, 何晓利, 王丽莎, 李 维, 杨翰博

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

**摘 要:** 利用偏光显微镜 (PLM) 和广角 X 射线衍射法 (XRD) 对  $\beta$  成核聚丙烯的结晶行为的表征, 以及拉伸性能和冲击性能测试研究的结果表明:  $\beta$  成核剂的加入使聚丙烯中有  $\beta$  晶型出现, 随着成核剂加入量的增加,  $\beta$  成核改性 iPP 的结晶度和晶体尺寸分别增大和减小,  $\beta$  成核剂为 0.1% 时成核改性 iPP 的冲击强度达到最佳,  $\beta$  成核剂加入量高于 0.1% 时, 成核改性 iPP 的冲击强度呈降低趋势, 拉伸强度、断裂强度和刚度则呈增大趋势。

**关键词:** 均聚聚丙烯;  $\beta$  成核剂;  $\beta$  晶; 结晶度; 冲击强度

中图分类号: TQ

文献标志码: A

## Study on the Effect of $\beta$ Nucleating Agent on the Mechanical Properties of Polypropylene

WANG Ling, WANG Zheng-you, HE Xiao-li, WANG Li-sha, LI Wei, YANG Han-bo

(School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039 China)

**Abstract:** Crystallization of  $\beta$  nucleated polypropylene was characterized by using the polarized optical microscopy (PLM) and wide-angle X-ray diffraction (XRD) and the research results of the tensile and impact properties indicate that  $\beta$  nucleating agent significantly introduced  $\beta$ -PP crystal and with the increase in  $\beta$  nucleating agent  $\beta$ -PP crystallinity of  $\beta$  nucleated PP increased, so that its impact strength achieved the highest value when there was 0.1% of  $\beta$  nucleating agent in iPP. While the content of  $\beta$  nucleating agent was over 0.1% the impact strength as well as the tensile and fracture strength and Young's modulus of iPP appeared decrease and increase respectively.

**Key words:** iPP;  $\beta$  nucleating agent;  $\beta$  crystal; crystallinity; impact strength

等规聚丙烯常形成  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  和拟六方态 5 种结晶形态, 稳定的结晶形态为单斜晶系的  $\alpha$ -PP 晶<sup>[1-3]</sup>。研究者们<sup>[4-6]</sup>早已揭示了六方晶系的  $\beta$ -PP 晶型易于拉伸, 具有较  $\alpha$ -PP 晶高的韧性, 因为  $\beta$ -PP 晶的晶体结构排列较  $\alpha$ -PP 晶疏松。 $\beta$ -PP 晶在热力学上属于亚稳态, 通过以下 3 种特殊方法可以获得<sup>[7-9]</sup>: 有温度梯度存在的结晶过程; 伴有剪切应力的结晶过程;  $\beta$  成核剂加入 PP 的诱导结晶过程。本文将讨论不同 TMB-5 型  $\beta$  成核剂加入量对均聚聚丙烯的性能、晶体结构的影响, 研究聚丙烯的  $\beta$ -PP 晶体形态、结晶度与力学性能的变化规律, 并探索其产生的原因和机理, 以便在后续的文章中进一步研究  $\alpha$ - 和  $\beta$ -成核剂对 iPP 的协同增

强增韧作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

本文采用的均聚聚丙烯是中国石油玉门炼化化工总厂的粉料 PPH-XD-140;  $\beta$  成核剂为山西省化工研究院精细化学品研究部研制的 TMB-5 型; 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 均为瑞士汽巴精细化工公司生产的; 硬脂酸钙为天津科密欧化学试剂有限公司的产品。

### 1.2 试样制备

按照质量分数比例称取原材料(配方见表 1), 将称好的料按 PP、成核剂、抗氧剂 1010、抗氧剂

收稿日期: 2012-10-12

基金项目: 四川省教育厅科研重点项目(07ZA106)

作者简介: 王 苓(1955-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为高分子材料性能与结构。E-mail: wl0999@mail.xhu.edu.cn

168、硬脂酸钙的顺序依次加入高速共混机,混合5 min后取出,加入到TSE-30A型双螺杆挤出机(南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司产品)熔融共混制备颗粒试样。再将共混颗粒经TTI-90型直射式注塑机(东华机械有限公司产品)制备。

### 1.3 力学性能测试

利用CMT6104型微机控制电子万能(拉力)试验机(深圳市新三思计量技术有限公司产品)按照GB/T 1040—2006对样品进行拉伸性能测试,测试温度为室温,拉伸速率为50 mm/min。利用GT-7045-MDL型高铁数位冲击试验机(高铁检测仪器有限公司)按照GB/T 1043—1993对样品进行简支梁缺口冲击强度测试,样品缺口深度为2 mm,测试温度分别为23、0、-20 °C,摆锤冲击能量1.0 J,

表1 样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的配方

样品名称	均聚PP/%	$\beta$ 成核剂/%	抗氧剂1010/%	抗氧剂168/%	硬脂酸钙/%
P0	100	0	0	0	0
PC1	99.9	0.1	0.04	0.04	0.02
PC2	99.8	0.2	0.08	0.08	0.04
PC3	99.7	0.3	0.12	0.12	0.06
PC4	99.6	0.4	0.16	0.16	0.08

挤出温度设置为240 °C,将挤出颗粒以80 °C烘干4 h之后,利用注塑机制备拉伸和冲击标准样条。

## 2 结果与讨论

### 2.1 球晶形态

利用 $\beta$ 成核剂改性iPP球晶形态如图1所示。P0为iPP,可见其球晶形态 $\alpha$ 晶,球晶尺寸较大;PC1为PP中加入0.1%的 $\beta$ 成核剂的样品,明显地

冲击速度2.9 m/s。

### 1.4 微观结构与形态观察

利用XP-203型透射偏光显微镜(上海立光精密仪器有限公司)对不同的样品进行微观形态的观察,并拍照。

利用DX-2500型广角X-射线衍射仪(丹东方圆仪器厂)对不同样品进行XRD测试,采用CuK $\alpha$ 辐射,电流为30 mA,电压为30 kV,扫描速度为2(°)/min,扫描范围在5°~45°内。根据Turner-Jones公式<sup>[10]</sup>: $K\beta = h\beta_1 / (h\beta_1 + h\alpha_1 + h\alpha_2 + h\alpha_3)$ ,式中: $h\beta_1$ 为 $\beta$ 晶(300)晶面的衍射峰强度; $h\alpha_1$ 、 $h\alpha_2$ 和 $h\alpha_3$ 分别为 $\alpha$ 晶(110)、(040)与(130)晶面的衍射峰强度。利用X射线衍射中聚丙烯结晶部分产生的衍射峰强度来表征 $\beta$ 晶的加入量。

有 $\beta$ 晶形态出现;当加入0.2%和0.3%的 $\beta$ 成核剂时, $\beta$ 晶数量随 $\beta$ 成核剂加入量的增加而增加,见PC2和PC3的偏光显微照片;PC4的 $\beta$ 晶尺寸明显减小, $\beta$ 晶密度增大。该结果说明 $\beta$ 成核剂的加入明显地改变了iPP的晶体结构,随着 $\beta$ 成核剂加入量的增加, $\beta$ 晶的尺寸和密度分别呈减小和增大的趋势。

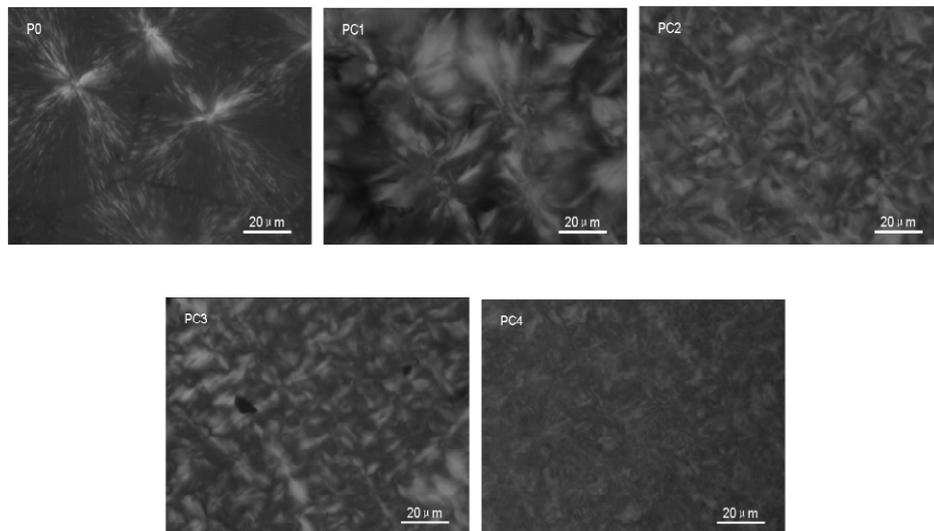


图1 样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的偏光显微镜照片

## 2.2 晶体结构

图2为 $\beta$ 成核剂改性iPP样品的广角X射线衍射(XRD)图谱。

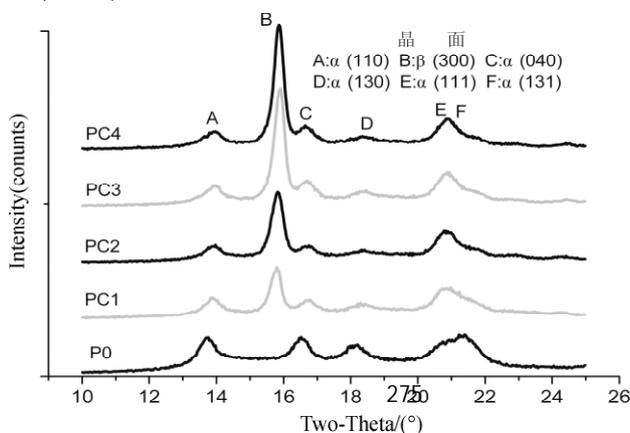


图2 样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的XRD图谱

从图2可以看出,iPP的XRD图谱中衍射角 $2\theta$ 分别为 $14.0^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $21.0^\circ$ 和 $21.8^\circ$ 出现的衍射峰,依次对应于 $\alpha$ 晶型(110)、(040)、(130)和交叠的(131)、(111)晶面,说明iPP仅具有 $\alpha$ 晶型。然而,样品PC1、PC2、PC3和PC4的XRD图谱中 $\alpha$ 晶面的特征衍射峰强度相应地随 $\beta$ 成核剂加入量的增加有明显降低,均在 $2\theta$ 为 $15.9^\circ$ 处出现了 $\beta$ 晶面(300)特征衍射峰,说明 $\beta$ 成核剂的加入促使iPP中出现了 $\alpha$ 晶向 $\beta$ 球晶的转变,并且随 $\beta$ 成核剂加入量从0.1%增加到0.4%,样品中 $\beta$ 晶面(300)特征衍射峰强度逐渐增强,这与偏光显微镜观察到 $\beta$ 晶密度增大的结果相一致。

表2 样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的 $\beta$ 晶加入量 $K_\beta$

样品名称	样品衍射峰强度				$K_\beta / \%$
	$h_\alpha(110)$	$h_\alpha(040)$	$h_\alpha(130)$	$h_\beta(300)$	
P0	712	495	335	0	0
PC1	381	205	140	984	58.5
PC2	275	136	104	1445	73.7
PC3	345	408	143	2676	74.9
PC4	306	399	124	2844	77.4

由Turner-Jones方程<sup>[10]</sup>计算出各样品中 $\beta$ 晶加入量 $K_\beta$ ,见表2。由表2和图2可知,随着 $\beta$ 成核剂加入量的增加,成核改性的iPP中 $K_\beta$ 逐渐增大,但其增大的幅度却逐渐减小,即 $\beta$ 成核剂加入量为0.1%和0.2%之间时, $K_\beta$ 的增加特别显著, $\beta$ 成核剂加入量在0.2%和0.3%之间时, $K_\beta$ 的增加较小。

通过对样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的XRD曲线进行分峰拟合分析,分别得到各样品的 $\alpha$ 晶结晶度 $X_c(\alpha)$ 、 $\beta$ 晶结晶度 $X_c(\beta)$ 和总结晶度

$X_c$ ,见表3。

表3 样品P0、PC1、PC2、PC3和PC4的结晶度

样品名	$X_c(\alpha) / \%$	$X_c(\beta) / \%$	$X_c / \%$
P0	24.4	0	24.4
PC1	24.1	12.8	36.9
PC2	19.2	18.2	37.4
PC3	18.9	23.9	42.8
PC4	18.3	25.5	43.8

表3揭示了iPP的 $\beta$ 结晶度为零,随 $\beta$ 成核剂的加入,iPP中有 $\beta$ 晶的形成,且随 $\beta$ 成核剂加入量的增加, $\beta$ 结晶度呈现递增的趋势,同时还可以看出, $\beta$ 成核剂加入量较低时, $\beta$ 结晶度增加更明显,而随 $\beta$ 成核剂加入量的增加, $\beta$ 结晶度增加幅度有减小的趋势。表3还揭示了由于 $\beta$ 晶的形成, $\alpha$ 结晶度随 $\beta$ 成核剂加入量增加呈递减的趋势,说明 $\beta$ 成核剂的加入促使了晶型的转变, $\beta$ 成核剂为2%时, $\alpha$ 晶向 $\beta$ 晶的转换率最大。从表3还可以看出:样品的总结晶度随 $\beta$ 成核剂加入量的增加呈现递增的趋势,与 $\beta$ 结晶度的变化趋势相似,说明总结晶度的增加主要依赖于 $\beta$ 晶结晶度的增加。

## 2.3 拉伸性能

$\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯杨氏模量的影响如图3所示。

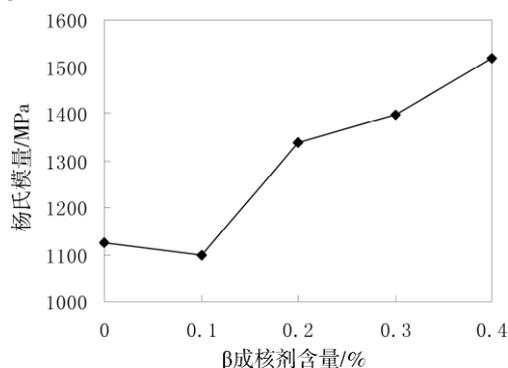
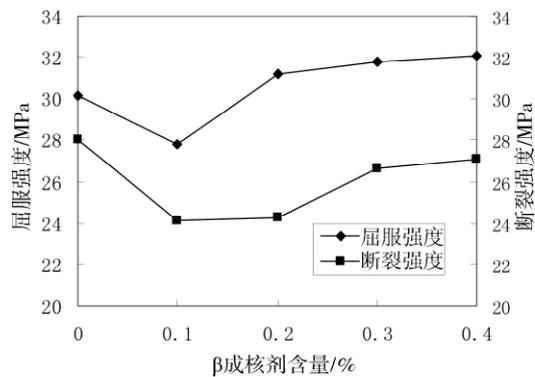
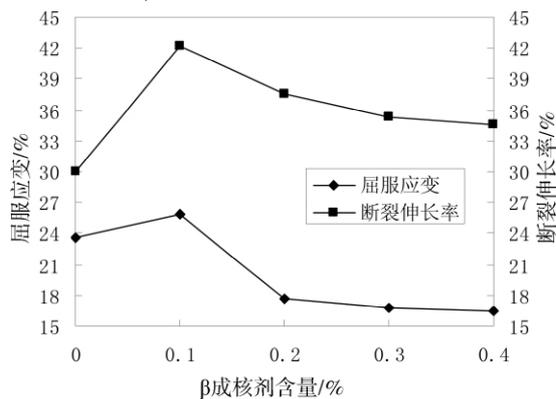


图3  $\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯杨氏模量的影响

从图3可看出: $\beta$ 成核剂为0.1%时,聚丙烯的杨氏模量 $E$ 比iPP减小了2.4%,随 $\beta$ 成核剂用量的增加,杨氏模量呈增大趋势,0.4%时比iPP增加了34.9%。

$\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯强度的影响见图4。由图4可知, $\beta$ 成核剂用量为1%时,聚丙烯的拉伸强度 $\sigma_y$ 和断裂强度 $\sigma_b$ 分别比iPP降低了13.9%和7.9%,但随着 $\beta$ 成核剂用量继续增加,拉伸强度逐渐增大,4%时拉伸强度比iPP增加了6.3%,而断裂强度比iPP减小了3.2%。 $\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯屈服应变和断裂伸长率的影响见图5。

图4  $\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯强度的影响图5  $\beta$ 成核剂加入量对聚丙烯屈服应变和断裂伸长率的影响

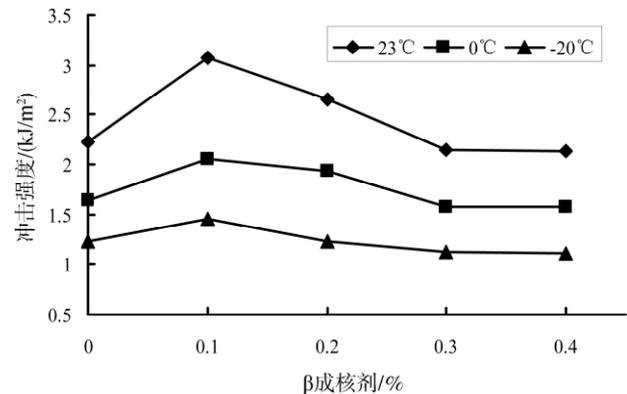
由图5可知,随 $\beta$ 成核剂加入量的增加,成核改性聚丙烯的屈服应变 $\delta_y$ 和断裂伸长率 $\delta_b$ 均出现先增加后减小的变化, $\beta$ 成核剂加入量在0.1%时屈服应变比iPP增加了9.3%,随 $\beta$ 成核剂加入量继续增加屈服应变逐渐降低, $\beta$ 成核剂加入量在0.4%时屈服应变比iPP减小了30.0%。成核改性聚丙烯的断裂伸长率在 $\beta$ 成核剂加入量为0.1%时比iPP增加了40.7%,随 $\beta$ 成核剂加入量继续增加,断裂伸长率逐渐降低,在0.4%时仅比iPP增加了15.3%。

随着 $\beta$ 成核剂加入量由0.1%增加到0.4%,成核改性聚丙烯的晶体形态变得较致密,晶体尺寸明显减小,总结晶度逐渐增大,尽管 $\alpha$ 结晶度略有减小,样品PC1、PC2、PC3和PC4刚性却大于iPP,它们的杨氏模量和拉伸强度也均高于iPP,屈服应变均低于iPP。同时,PC1、PC2、PC3和PC4中含有 $\beta$ 晶,其断裂机理常是耗能高的剪切屈服,因此它们的断裂韧性、断裂伸长率比仅含 $\alpha$ 球晶的iPP好。根据偏光显微镜的晶态观察和XRD图谱分析的结果可知, $\beta$ 成核剂的加入,引起了聚丙烯晶型结构的变化, $\beta$ 成核剂加入量在0.1%时,成核改性聚丙烯的 $\alpha$ 晶和 $\beta$ 晶的结晶度分别为24.1%和12.8%,因为 $\beta$ 晶型具有较iPP疏松形态,因此样品PC1的刚性较iPP差、韧性较iPP好。随着 $\beta$ 成核剂加入量

的增加,成核改性聚丙烯的 $\alpha$ 晶和 $\beta$ 晶的结晶度分别降低和增大,同时晶体尺寸和形态分别减小和致密化,PC2、PC3和PC4的强度和刚性逐渐增大,韧性逐渐减小。 $\beta$ 成核剂加入量为0.1%时,成核改性聚丙烯PC1具有最好的韧性。

#### 2.4 冲击性能

图6所示为 $\beta$ 成核剂改性聚丙烯样的简支梁分别在23、0、-20℃下随 $\beta$ 成核剂加入量的变化。

图6 不同温度下 $\beta$ 成核剂含量对冲击强度的影响

由图6可以看出:当测试温度分别在23、0、-20℃时,随 $\beta$ 成核剂的加入,成核改性聚丙烯的简支梁缺口冲击强度均呈现先增加后减小的趋势, $\beta$ 成核剂加入量为0.1%时冲击强度均有最大值,随着温度降低,分别为3.07、2.05、1.45 kJ/m<sup>2</sup>,比纯iPP分别增加了37.7%、25.0%和17.9%,说明无论是常温还是低温, $\beta$ 成核剂的加入,由于 $\beta$ 晶的形成,聚丙烯的韧性得到改善。当 $\beta$ 成核剂加入量从0.1%继续增加到0.4%时,成核改性聚丙烯的冲击强度逐渐降低。 $\beta$ 成核剂加入量为0.4%时,常温与低温时成核改性聚丙烯的冲击强度均低于iPP,23℃时比iPP降低了4.5%,0℃时比iPP降低了4.3%,-20℃时比iPP降低了9.8%,说明 $\beta$ 成核剂加入量过高会降低聚丙烯的冲击韧性,这主要是因为过多的 $\beta$ 成核剂会导致 $\beta$ 和 $\alpha$ 晶尺寸减小或晶体形态致密,从而提高材料的刚性和强度,降低其韧性。偏光显微镜的晶态观察和XRD图谱分析的结果已证实 $\beta$ 成核剂加入量为0.1%时,改性聚丙烯中有尺寸较大的 $\beta$ 晶,较大的 $\beta$ 晶形态较为疏松,在力的作用下易产生屈服变形<sup>[11]</sup>,断裂过程能吸收较多能量,因此PC1的韧性为最高。另外,加入 $\beta$ 成核剂后PP球晶尺寸的明显减小也可提高PP的冲击强度。

$\beta$ 晶尺寸随 $\beta$ 成核剂加入量递减,以及总结晶度的递增可能是引起PC2、PC3和PC4冲击韧性递减的原因。

### 3 结论

TMB-5型 $\beta$ 成核剂对iPP的成核改性可促使 $\beta$ 晶的形成,从而引起iPP结晶形态、结晶度和力学性能的改变。随着 $\beta$ 成核剂加入量由0.1%增加到0.4%, $\alpha$ 结晶度略有降低, $\beta$ 结晶度和总结晶度逐渐增大, $\beta$ 晶尺寸和密度分别减小和增大;因此,成核改性iPP的杨氏模量和拉伸强度均呈增加趋势,成核改性iPP的冲击韧性和断裂伸长率均呈降低的趋势。实验结果揭示了 $\beta$ 成核剂加入量为0.1%时成核改性iPP具有最好的韧性,但其强度和刚性为最低值。

#### 参 考 文 献

- [1] Chen H B, Karger K J, Wu J S, et al. Fracture Toughness of  $\alpha$  and  $\beta$  Phase Polypropylene Homopolymers and Random Block-copolymers[J]. *Polymer*, 2002, 43(24): 6505-6514.
- [2] Stocker W, Schumacher M, Graff S, et al. Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic poly(propylene), Beta Phase[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(3): 807-814.
- [3] Varga J.  $\beta$ -Modification of Polypropylene and Its Two-component Systems [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1989, 35(6): 1891-1912.
- [4] Tjong S C, Shen J S, Li R K Y. Morphological Behaviour and

Instrumented Dart Impact Properties of  $\beta$ -crystalline-phase polypropylene[J]. *Polymer*, 1996, 37(12): 2309-2316.

[5] Y Qing-Feng, W Xiao-Jing, D Jin-Yong, et al. A Novel Effective Way of Comprising a  $\beta$ -nucleating Agent in Isotactic Polypropylene (i-PP): Polymerized Dispersion and Polymer Characterization [J]. *Polymer*, 2008, 49(23): 5053-5063.

[6] Grein C, Plummer C J G, Kausch H H, et al. Influence of  $\beta$ -nucleation on the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene and Rubber Modified Isotactic Polypropylene [J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3279-3293.

[7] 张昱结,张师军.  $\beta$ 晶型成核剂对PP性能和结晶过程的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24(5): 43-46.

[8] 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, 19(1): 160-163.

[9] Zh Puyu, L Xiaoxia, L Yongqiang. Influence of  $\beta$ -nucleating agent on the Mechanics and Crystallization Characteristics of Polypropylene [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 434(1-2): 310-313.

[10] Turner-Jones A, Jean M A, Beckelt D R. Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene [J]. *Makromolekulare Chemie*, 1964, 75(1): 134-158.

[11] Hongwei B, Yong W, Danli Zh, et al. Fracture Studies of Poly(propylene)/elastomer Blend with  $\beta$ -form Nucleating Agent [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 513-514: 22-31.

(编校:夏书林)

(上接第3页)

新理念,是实施创新教育、培养创新型拔尖人才的重要途径<sup>[6]</sup>。创业教育对于促进大学生创业和就业、创新型人才培养、经济发展方式转变都有着十分重要的意义<sup>[7]</sup>。通过创业教育,可以培养学生的开创精神和创业能力。

美国高校目前已形成了一个完整的创业教育体系,各高校的创业活动已成为美国经济发展的直接驱动力。美国当代许多著名的科技公司如英特尔、戴尔和惠普等,几乎都是由大学生创业者们利用风险投资创造出来的。

因此,创业教育对于培养创新型人才和建设创新型国家都具有重要的战略意义。高校应通过学校学生创业中心、各种学生创业孵化基地、创业培训机构以及与企业联合等举措,有效利用社会各种创业资源,大力开展创业教育,培养适应社会发展需要的新型创新型人才。

### 3 结语

创新型人才培养是一项长期而又艰巨的系统工程,对国家参与未来科技竞争具有深远意义。高等学校作为人才培养的摇篮,作为学者的学术共同体,应时刻站在时代的前沿,引领科学技术的发展,构建创新型人才培养模式,努力培养能在未来科技

竞争中具有明显优势的高素质创新型人才,唯有如此,我们中华民族才能在科技竞争日益激烈的国际竞争中永远处于不败之地。

笔者多年来致力于教学、科研和人才培养研究,总结了创新型人才培养的思路、方法及路径,提出了“一支铅笔、一张纸、一块橡皮”创造发明思维的简易训练方法。希望这一方法对广大青年积极投身科学研究和科技创新具有指导作用,对高校培养创新型人才具有促进作用。

#### 参 考 文 献

[1]周亚萍,王志强,金鸿芹. 创新型人才培养与高等教育模式改革探讨 [J]. *中国电力教育*, 2011(4): 47-48.

[2]常秀娟. 高校创新型人才培养的思考 [J]. *黑龙江教育*, 2012(3): 80-81.

[3]涂铭旌,唐英,张进,等. 创新型人才培养的思路、方法及路径(一) [J]. *西华大学学报:自然科学版*, 2012(4): 1-4.

[4]涂铭旌,唐英,孟江平. 创造发明的思路与方法 [J]. *西南科技大学学报*, 2012(2): 1-4.

[5]涂铭旌. 材料创造发明学 [M]. 成都:四川大学出版社, 2007: 3-17.

[6]董志霞. 大力推动创业教育 培养高素质创新型人才:以北京航空航天大学为例 [J]. *创新与创业教育*, 2012(3): 58-60.

[7]李政. 以创业教育促进创新型人才培养的理论及路径 [J]. *高教研究与实践*, 2011(1): 16-21.

(编校:夏书林)