

β 晶型成核剂改性聚丙烯纤维研究

窦 强¹ 王 斌²

- (1. 南京工业大学材料科学与工程学院高分子系, 江苏 南京 210009;
2. 中国石油天然气新疆独山子石化公司研究院, 新疆 独山子 833600)

摘 要: 研究了含 0.25% β 晶型成核剂(酰胺化合物)的聚丙烯 Z30S 及其纤维的力学性能、晶型结构和微观形态。通过纺丝-拉伸实验和力学性能测试、广角 X 射线衍射分析、SEM 观察, 发现成核改性后生成了 β 晶型聚丙烯(K 值约为 75.3%), 抗冲性能大幅度提高。 β 晶型聚丙烯在纺丝卷绕过程中发生了 β 晶型 \rightarrow α 晶型转变, 纤维中产生约 10% 微孔隙, 改性纤维的力学性能有所降低。

关键词: 聚丙烯 β 晶型 成核剂 聚丙烯纤维 力学性能 分析

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2002)04-0006-03

等规聚丙烯的晶体形态有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方态 5 种, 其中以 α 和 β 晶型较为常见。 α 晶型是单斜晶系所形成的最普通和最稳定的形式, 商品化聚丙烯中主要含有 α 晶型。 β 晶型属六方晶系, 与 α 晶型聚丙烯相比, β 晶型聚丙烯易于拉伸, 具有较高的热变形温度, 特别是韧性得到了大幅度的提高。添加 β 晶型成核剂是目前公认的得到高含量 β 晶型聚丙烯的最有效途径之一。常用 β 晶型成核剂有红色颜料喹丫啉酮红、庚二酸钙、酰胺化合物等。由于 β 晶型聚丙烯具有独特的增韧效果及在制造电容器粗化膜等方面的好应用效果, 因而研究者日众^[1~4]。随着聚丙烯熔体流动速率(MFR)的增加, β 晶型成核剂增韧改性效果随之下降, 因而其在较低 MFR 的聚丙烯中研究较多, 而在高 MFR 的纤维级聚丙烯中的研究极少。作者研究了酰胺化合物 β 晶型成核剂在纤维级聚丙烯中的成核改性效果, 进行了力学性能测试、广角 X 射线衍射和 SEM 分析。

1 实验

1.1 原料

Z30S 聚丙烯粉料, 独山子石化公司乙烯厂生产; β 晶型成核剂, 酰胺化合物, 自制; 抗氧化剂 1010, 168, 吸氯爽滑剂 CaSt, 均为市售工业品。

1.2 设备与仪器

SHL-35 型双螺杆挤出机, ϕ 35 mm, L/D 为

25, 上海化工机械四厂产; ϕ 25 mm \times 2 熔融纺丝机, 日本 ABE 公司产; 3013 型 24 锭拉伸加捻机, 德国 Barmag 公司产; WD-10 型电子万能试验机, 长春第二试验机厂产; 6542/020 型组合式熔体流动指数仪, Ceast 公司产; XD-3A 型广角 X 射线衍射仪(WAXD), 日本岛津公司产; SX-40 型扫描电镜(SEM), 日本明石公司产。

1.3 纺丝-拉伸试验与性能测试

按配方准确称取聚丙烯、 β 晶型成核剂等组分, 混合均匀后加入双螺杆挤出机, 在 170~230 C 下挤出造粒、纺丝, 36 孔三叶型喷丝板, 螺杆温度 240~278 C, 箱体温度 280 C, 纺丝速度 800 m/min, 单丝线密度约 40 dtex; 拉伸热盘温度 70 C, 热板温度 100 C, 拉伸倍率 3.3, 拉伸速度 800 m/min, 拉伸丝单丝线密度约为 12 dtex。

挤出粒子熔融压片、纤维剪碎成粉末样品进行 WAXD 分析, CuK α 辐射, 波长 0.152 nm, 激发电压 40 kV, 电流 40 mA; 将纤维在液氮中淬断喷金后, 用 SEM 分析纤维表面和内部形态。

2 结果与讨论

2.1 成核改性 PP 粒子及其纤维的力学性能

PP 粒子和含质量分数 0.25% β 晶型成核剂

收稿日期: 2002-02-25; 修订日期: 2002-04-01。

作者简介: 窦强(1970—), 男, 江苏盱眙人, 讲师, 硕士, 主要从事高分子复合材料研究。

PP 粒子及其纤维的力学性能见表 1。

表 1 PP 和成核改性 PP 及其纤维的力学性能比较

Tab. 1 Comparison of mechanical properties of PP, nucleated PP and their fibers

性能	PP	成核 PP	PP 纤维	成核 PP 纤维
拉伸强度/MPa	35.06	34.38	—	—
断裂伸长率, %	580	570	—	—
弯曲强度/MPa	40.9	35.9	—	—
弯曲模量/MPa	1 516	1 455	—	—
缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	1.25	3.03	—	—
MFR(10 min)/g	19.35	23.03	—	—
强度/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	—	—	3.35	2.77
伸长率, %	—	—	56.30	40.27
初始模量/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	—	—	30.54	29.45

由表 1 可见,加入 β 晶型成核剂的 PP 粒子的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲模量均低于纯 PP 的,缺口冲击强度高于纯 PP,这是生成 β 晶型 PP 在力学性能上的典型表现。MFR 的提高,是因为采用的 β 晶型成核剂熔点约 210 C (DSC 测定),在 PP 的 MFR 测定条件下(2.16 kg, 230 C)业已熔化,降低了 PP 的熔体粘度造成的。成核改性纤维的力学性能低于纯 PP 纤维的性能。

2.2 成核改性 PP 粒子及其纤维的 WAXD 分析

β 晶型成核剂改性 Z30S PP 前后的 WAXD 谱图见图 1。图 1 曲线 1 中从左至右衍射峰依次为 α (110)、 β (300)、 α (040)、 α (130)、 α (111)、 α (131),其中 β (300)峰很低, β (301)与 α (111)重合,强度也很低,按照 Turner-Jones 表征 β 晶型含量的 K 值公式^[5],计算的 K 值约为 8.3%,说明 Z30S PP 主要生成 α 晶型。与 Z30S PP 相比,加入质量分数 0.25% β 晶型成核剂的改性 PP(曲线 2)中, β (300)、 β (301)衍射峰显著增大,而 α 衍射峰明显减小, K 值约为 75.3%,说明 β 晶型成核剂促使 PP 生成 β 晶型。

β 晶型成核剂改性 Z30S PP 前后纺丝-卷绕纤维的 WAXD 谱图见图 2,拉伸纤维的 WAXD 谱图与图 2 相同。由图 1、图 2 可见,不论 PP 纤维成核改性与否,均出现了拟六方态的准晶或称为近晶的新衍射峰,这是在 PP 纤维纺丝过程中经常出现的一种较为混杂且不完整的形态,可使 PP 纤维易于进行后加工^[6,7]。图 2 曲线 2 中, β 晶型的衍射峰(300)和(301)消失,出现了 α 晶型的各

衍射峰,说明 β 晶型成核剂改性 PP 的纤维在纺丝-卷绕过程中发生了 β 晶型 \rightarrow α 晶型转变,这种转变是分子链滑移、重排的结果,是一种结构趋向更有序化的过程^[8]。

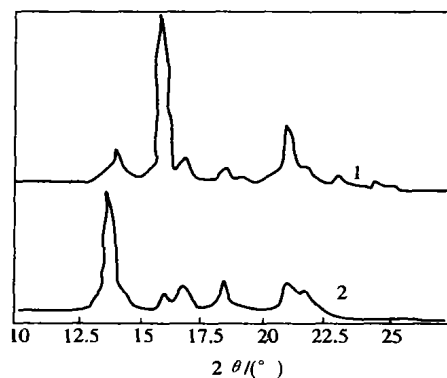


图 1 成核改性 Z30S PP 的 WAXD 谱

Fig. 1 WAXD spectra of nucleated Z30S PP

(β 成核剂质量分数:1:0%;2:0.25%(下同)。)

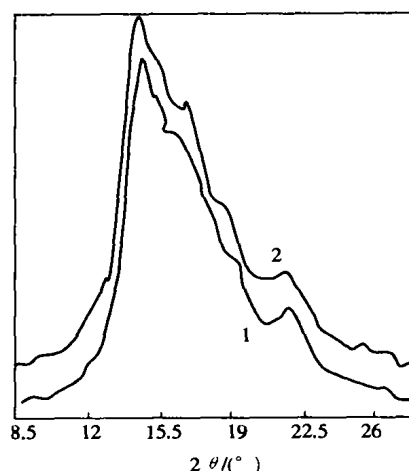


图 2 成核改性 Z30S PP 纤维的 WAXD 谱

Fig. 2 WAXD spectra of nucleated Z30S PP fibers

2.3 成核改性 PP 纤维的 SEM 观察

β 晶型成核剂改性 Z30S PP 纤维前后的 SEM 照片见图 3 和图 4。由图 3 和 4 可见,与 Z30S PP 纤维相比,加入 0.25% β 晶型成核剂的 PP 的纤维的表面和内部出现了明显的孔隙,孔隙率约为 10%,这是因为在纺丝-卷绕过程中发生了 β 晶型 \rightarrow α 晶型转变, α 晶体的密度(0.936 g/cm³)要大于 β 晶体的密度(0.922 g/cm³)^[9],从低密度的 β 晶体向高密度的 α 晶体的转变过程中,发生体积收缩,因此在纤维中产生微孔隙。纤维中的微孔隙以及纤维中引入的“ β 晶型成核剂杂质”,使成核改性 PP 纤维力学性能降低。



图 3 Z30S PP 纤维的 SEM 照片 (2.5 μm)

Fig. 3 SEM photos of Z30S PP fiber

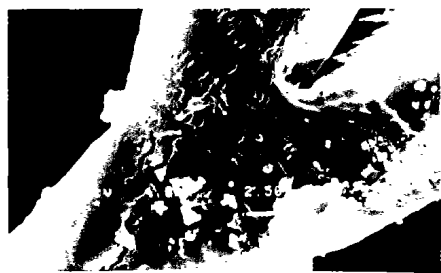


图 4 质量分数 0.25% β 晶型成核剂的改性 PP 纤维的 SEM 照片 (2.5 μm)

Fig. 4 SEM photos of PP fiber modified by 0.25% β nucleator

3 结论

加入质量分数 0.25% 的 β 晶型成核剂后, Z30S PP 的力学性能发生变化, WAXD 分析表明

生成了 β 晶型聚丙烯。成核改性聚丙烯纤维的力学性能降低, WAXD 和 SEM 分析表明 β 晶型聚丙烯在纺丝-卷绕过程中发生 β 晶型 → α 晶型转变, 产生许多微孔隙。

【致谢】: 感谢东华大学纤维材料改性国家重点实验室提供的相关帮助。

参 考 文 献

- 1 黄美荣, 李新贵, 戚慰光等. β 晶型等规聚丙烯的成核剂结构特征[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (3): 62~65
- 2 Feng Chu, Tetsuji Yamaoka, Yoshiharu Kimura. Crystal Transformation and Micropore Formation During Uniaxial Drawing of β-form Polypropylene Film[J]. Polymer, 1995, 36(13): 2 523~2 530
- 3 窦强, 王斌. β 晶型聚丙烯的力学性能与结晶行为研究[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(3): 338~340
- 4 窦强, 王斌. 聚丙烯蓄电池外壳专用料的研制[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 17~18
- 5 Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R. Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene[J]. Makromol Chem. 1964, (75): 134~159
- 6 李良训, 卢善真, 郭群. 化学降解改性剂对聚丙烯纺丝成形的影响[J]. 合成纤维, 1999, 28(2): 16~18
- 7 陈稀, 仲蕾兰, 屈凤珍等. 国产 Z30S 聚丙烯纺制细旦丙纶复丝的研究[J]. 合成纤维工业, 1995, 18(2): 1~5
- 8 韩哲文, 何志群, 周贵恩等. 聚 β 聚丙烯晶型在拉伸时的晶型转化[J]. 中国科学技术大学学报, 1986, 16(2): 175~180
- 9 周贵恩. 聚合物 X 射线衍射[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1989. 225

Study on polypropylene fiber modified by β crystal form nucleator

Dou Qiang¹, Wang Bin²

(1. Dept. of Polymer Science, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210009; 2. Research Institute of Dushanzi Petrochemical Co., Dushanzi 833600)

Abstract: The mechanical properties, crystal structure and morphology of Z30S PP and its fiber modified by 0.25% β crystal form nucleator (amide compound) were studied by spin-drawing experiments, mechanical property determination, WAXD and SEM. β crystal form PP (*K* value of about 75.3%) formed after nucleation, and the impact strength was improved significantly. And the β crystal form was transformed into α crystal form during the stage of spinning and winding, then the micropores formed in fibers with void content in order of 10%, with loss somewhat of the mechanical properties of modified fibers.

Key words: polypropylene; β crystal type; nucleator; polypropylene fiber; mechanical property; analysis