

· 研究论文 ·

成核剂六氢邻苯二甲酸钙减缓线性低密度聚乙烯结晶的机理探究

沙璇¹ 彭伟² 李广全² 冯嘉春^{1*}

(¹复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程全国重点实验室 上海 200433)

(²中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心 兰州 730060)

摘要 添加成核剂是高分子工业中优化产品质量、提高生产效率的重要手段。研究发现,在线性低密度聚乙烯(LLDPE)中加入成核剂 Hyperform® HPN-20E 时,存在整体结晶速率下降的现象。一般认为其可归因于成核剂加入后结晶温度提高导致的晶体生长变慢,但这一现象与大多数高分子添加成核剂后同时提高结晶温度和结晶速率的普遍现象不一致。为进一步探究这一问题,本工作合成了上述成核剂的有效成分-六氢邻苯二甲酸钙(Ca-HHPA),系统考察了其对于一种茂金属线型低密度聚乙烯(mLLDPE)结晶行为的影响。结果表明, Ca-HHPA 虽可显著促进 mLLDPE 中具有高结晶能力链序列的成核,但成核密度增加对提高结晶速率的贡献不及结晶温度升高后生长速率降低的效果;同时, Ca-HHPA 加入后会抑制弱结晶能力链序列的成核,使其在更低温度下结晶。两种因素共同作用,导致整体结晶速率减缓。

关键词 成核剂, 线性低密度聚乙烯, 结晶速率

引用: 沙璇, 彭伟, 李广全, 冯嘉春. 成核剂六氢邻苯二甲酸钙减缓线性低密度聚乙烯结晶的机理探究. 高分子学报, 2025, 56(12), 2371-2380

Citation: Sha, X.; Peng, W.; Li, G. Q.; Feng, J. C. Mechanistic investigation of nucleating agent calcium hexahydrophthalate in retarding the crystallization of linear low-density polyethylene. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(12), 2371-2380

对于半结晶聚合物而言,生产效率及最终性能与其结晶行为密切相关,因此,结晶调控是高分子材料领域的重要研究课题。在工业生产中,添加成核剂是调控聚合物结晶过程最为简便高效的方法之一^[1-3]。成核剂可为聚合物熔体提供异质表面,降低成核能垒,从而提高成核密度并促进结晶^[2,3]。目前,已开发出多种成核剂,广泛应用于聚丙烯、聚乳酸、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等半结晶聚合物^[1,4]。相比之下,聚乙烯(PE)由于自身结晶速率快,难以通过添加成核剂进一步显著提升结晶速率,因此针对PE的高效成核剂也较为有限^[3,5-7]。

Hyperform® HPN-20E 是 Milliken 公司开发的一种可用于 PE 的成核剂^[8],其有效成分为六氢邻苯二甲酸钙(Ca-HHPA)^[9]。根据 Dotson 有关该成核剂的手册介绍^[3],板条状 Ca-HHPA 的上下表面与 PE 的(100)晶面存在特定的晶格匹配关系,冷却过程中良好的外延作用可降低形成稳定晶核所需的自由能,从而促进 PE 成核。研究表明^[3,7,10,11],在 10 或 20 °C/min 的冷却速率下,HPN-20E 可使高密度聚乙烯(HDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)等多种 PE 树脂的结晶温度(T_c)提升 3~5 °C,表明其对 PE 具有明显的成核作用。值得注意的是, Qiao 等^[12]发现 LLDPE 在引入

高分子复合材料与自修复材料专辑; 2025-08-15 收稿, 2025-09-18 录用, 2025-11-12 网络出版; 国家新材料重大专项项目(项目号 2024ZD0602900)资助。

* 通信联系人, E-mail: jcfeng@fudan.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org)。

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25195; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7469

HPN-20E后结晶峰变宽且半结晶时间延长,即整体结晶速率反而降低.他们将此现象归因于晶体生长速率的下降.诚然,生长速率会随结晶温度的升高而降低并影响结晶速率,但在大多数含成核剂的聚合物体系中,结晶温度升高普遍存在,整体结晶速率通常仍会加快.相比之下,LLDPE/HPN-20E体系呈现整体结晶速率减缓、起始结晶温度升高而终止结晶温度降低的现象,表明可能还有其他因素影响该体系的结晶行为.鉴于HPN-20E是少数用于PE的成核剂之一,且成核剂引起整体结晶速率减缓的现象较为少见,有必要对LLDPE/HPN-20E体系的结晶行为进行系统研究,以阐明结晶减缓的可能机理.

考虑到HPN-20E商业成核剂中含有密化剂(densification agent)等组分^[3],为了排除其中各种配合组分对LLDPE结晶行为的影响,本工作合成了HPN-20E成核剂的有效成分Ca-HHPA,并将其以0.2 wt%的用量加入一种茂金属催化剂生产的LLDPE树脂(mLLDPE),通过对比考察含成核剂样品和纯样品的结晶行为,系统研究了Ca-HHPA引入对mLLDPE结晶行为的影响.结果表明,Ca-HHPA的引入的确促进具有较强结晶能力的可结晶序列在更高温度下结晶但在动力学上降低了结晶速率.通过计算归一化成核密度比($N^{1/n}_{PE-0.2}/N^{1/n}_{PE-0}$)和生长速率比($G_{PE-0.2}/G_{PE-0}$),发现这一阶段生长速率的降低超过成核密度增加对结晶速率的影响.此外,还发现添加成核剂的体系中结晶能力弱的可结晶序列只能在更低的温度下结晶,热力学上延缓了结晶过程.受限结晶和等温结晶实验结果表明,具有弱结晶能力链序列在成核剂存在时结晶过程受阻可能与前期可结晶长序列在更高温下的结晶有关.本工作不仅阐明了HPN-20E减缓LLDPE结晶的机理,也为深入理解LLDPE的结晶行为提供了更全面的认识.

1 实验部分

1.1 实验原料

mLLDPE粉料(牌号HPR1018HA)由中国石油独山子石化公司提供,其熔体流动速率为0.8 g/10min (190 °C, 2.16 kg),重均分子量(M_w)为62 kg/mol,多分散性指数(PDI)为1.6.通过核磁共振碳谱(¹³C-NMR)测得该树脂含有1.5 mol%的1-丁烯共聚单体,千碳支化度为10(电子支持信息

图S1).聚苯乙烯(PS,牌号GPS-525)由中信国安化工有限公司生产, M_w 和PDI分别为338 kg/mol和2.2.六氢邻苯二甲酸钙Ca-HHPA由六氢邻苯二甲酸(HHPA)与氢氧化钙(Ca(OH)₂)通过中和法合成^[9],相关表征见电子支持信息图S2.抗氧剂1010和抗氧剂168由巴斯夫生产.

1.2 样品制备

将mLLDPE粉料与0.2 wt%的Ca-HHPA在HAAKE PolyLab OS密炼机(Thermo Fisher,美国)中,于160 °C、80 r/min下熔融共混8 min.共混过程中同时加入0.1 wt%的抗氧剂1010和0.1 wt%的抗氧剂168以防止降解.所得共混物经平板硫化机(台湾高铁检测仪器有限公司,中国)于160 °C、10 MPa下模压5 min,获得厚度约0.5 mm的薄片,记为PE-0.2.纯mLLDPE粉料采用相同共混和模压条件制备,记为PE-0.

受限样品的制备:将mLLDPE粉料和2.0 wt%的Ca-HHPA在160 °C、80 r/min下熔融共混5 min,制成高成核剂含量的“母料”,将此“母料”与PS以20/80质量比按上述条件熔融共混5 min后得到的共混物,模压成0.5 mm的薄片,记作PS/PE-2.0.纯mLLDPE与PS按照20/80质量比经相同的共混、模压过程制得,记作PS/PE-0.

1.3 表征方法

示差扫描量热(DSC):利用Mettler DSC 3+型示差扫描量热仪(Mettler Toledo,瑞士)在氮气氛围下表征样品的热行为.非等温结晶的热程序:升温至200 °C并保温5 min消除热历史,随后以10 °C/min的速率冷却至0 °C后再升温至200 °C,同时记录热流曲线.等温结晶分析的热程序:升温至200 °C并保温5 min后以30 °C/min的速率冷却至设定的等温结晶温度($T_{c,iso}$),在该温度下保持至不再放热以完成等温结晶过程,随后以10 °C/min的速率冷却至0 °C后升温至200 °C,同时记录上述等温、降温及升温时的热流曲线.

表征自成核行为的热程序:升温至200 °C并保温5 min后冷却至0 °C,升温至设定的自成核温度(T_g)并保温5 min,随后冷却至0 °C并升温至200 °C,同时记录热流曲线.升降温速率均为10 °C/min.

半动态结晶分析方法的热程序^[3]:升温至200 °C并保温5 min后以30 °C/min的速率冷却至140 °C,随后立即以0.5 °C/min的速率继续冷却

至0 °C, 同时记录热流曲线.

小角/广角X射线散射(SAXS/WAXS): 利用配备 Cu K α X射线光源($\lambda=0.154$ nm)和Pilatus3R 200K-A 探测器(490 \times 400 像素)的Xeuss 2.0 装置(Xenocs, 法国)表征样品的结晶结构. SAXS 与WAXS 测试时样品到探测器之间的距离分别约为2350 和158 mm.

2 结果与讨论

2.1 整体结晶行为

为评估该成核剂对 mLLDPE 结晶行为的影响, 利用 DSC 记录了 PE-0 和 PE-0.2 在降温结晶过程中的热流曲线并进行了动力学分析.

如图 1(a)所示, PE-0 的降温曲线显示多重放热峰: 70~110 °C 范围内的双重放热峰, 以及随后 50~70 °C 范围内的弱放热峰. 这种多重结晶过程是 LLDPE 的典型特征, 对应具有不同结晶能力的序列结晶^[3,6,13]. 根据文献报道^[14,15], 共聚单体的插入使得 LLDPE 呈现宽的乙烯序列长度分布, 其中结晶能力较强的长序列在高温下结晶, 而结晶能力较弱的短序列则需更深的过冷度才能

结晶. 对于本研究所用的 mLLDPE (PE-0), 高温结晶峰的起始结晶温度($T_{c,onset}$)和峰值温度($T_{c,p}$)分别为 113.6 和 104.9 °C; 低温区间结晶峰位于 66.3 °C. 引入 Ca-HHPA 后, PE-0.2 在 66.3 °C 处的低温区间结晶峰与 PE-0 基本重合, 但原本 70~110 °C 高温区间结晶峰的形状及位置发生显著变化, 说明这一成核剂的加入主要导致 mLLDPE 高温区域结晶行为发生变化, 因此本工作后续主要研究成核剂加入后对该高温区间结晶行为的影响.

对比图 1(a)中 PE-0 和 PE-0.2 结晶曲线上高温区间的变化, 可以发现成核剂的加入使 mLLDPE 中结晶能力较强的可结晶长序列(对应图 1(a)中区域 A)在更高温度下结晶, 其 $T_{c,onset}$ 和 $T_{c,p}$ 分别升高至 125.8 和 108.3 °C, 表明 Ca-HHPA 在基体中发挥了成核作用并促进了部分长乙烯序列的结晶. 值得注意的是, 虽然加入成核剂使 A 区间的 $T_{c,onset}$ 和 $T_{c,p}$ 显著提高, 但整体结晶峰宽度明显变宽且在较低温度(图 1(a)的区域 B)出现结晶, 表明部分结晶能力弱的短乙烯序列受到热力学阻碍需要更高的过冷度结晶. 成核剂引入之后既提高了区域 A 链序列的结晶温度, 同时也出现结晶温度下降的区域 B, 说明 Ca-HHPA 在促进部分长序列结晶的同时也延缓了部分短序列的结晶. WAXS 和 SAXS 谱图表明 PE-0 和 PE-0.2 降温结晶后的晶体均为正交晶系, 且具有相近的长周期(电子支持信息图 S3). 图 1(b) 2 种样品的 DSC 升温曲线显示, PE-0 和 PE-0.2 均存在双重吸热峰, 表明乙烯序列长度分布宽的 mLLDPE 经历多重结晶过程后形成了不同厚度的晶片.

为进一步分析上述结晶过程的动力学, 对图 1(a)的 DSC 曲线进行积分以获得结晶程度(X_t). 扣除结晶开始前的诱导时间(t_0), 将 X_t 绘制成有效时间($t - t_0$)的函数, 见图 2(a)和 2(a'). 结果显示, PE-0 的半结晶时间($t_{50\%}$)和结晶完成时间($t_{100\%}$)分别为 1.8 和 9.0 min, 而 PE-0.2 的 $t_{50\%}$ 和 $t_{100\%}$ 分别延长至 3.1 和 11.3 min; 并且, 在任何相同结晶时间下, PE-0.2 的 X_t 均低于 PE-0. 上述结果表明 Ca-HHPA 的引入降低了 mLLDPE 的整体结晶速率. 在结晶过程中, 结晶程度随时间变化的导数(dX_t/dt)反映了瞬时结晶速率^[12]. 如图 2(b)所示, 二者的瞬时结晶速率在结晶初期迅速升高至最大值后逐渐下降. PE-0 的最大瞬时结晶速率为 77.6 %/min, 而 PE-0.2 的最大值仅为 36.1 %/min. 最

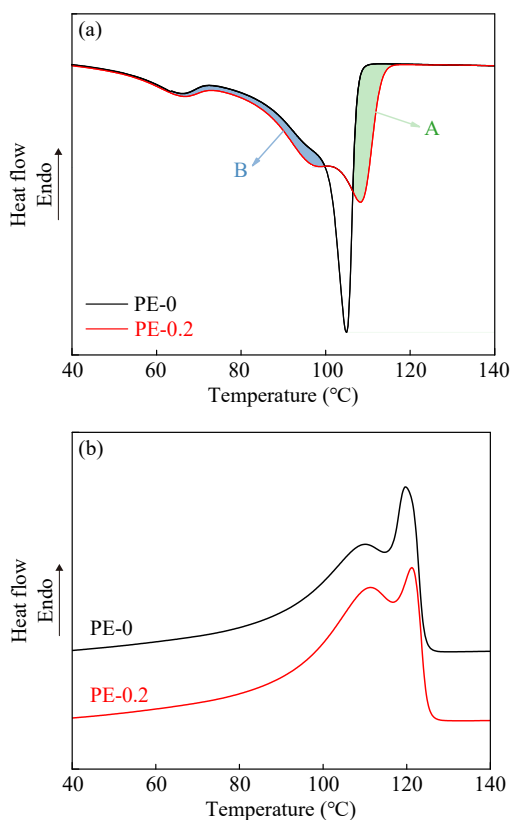


Fig. 1 DSC (a) cooling and (b) subsequent heating curves of PE-0 and PE-0.2 at a rate of 10 °C/min.

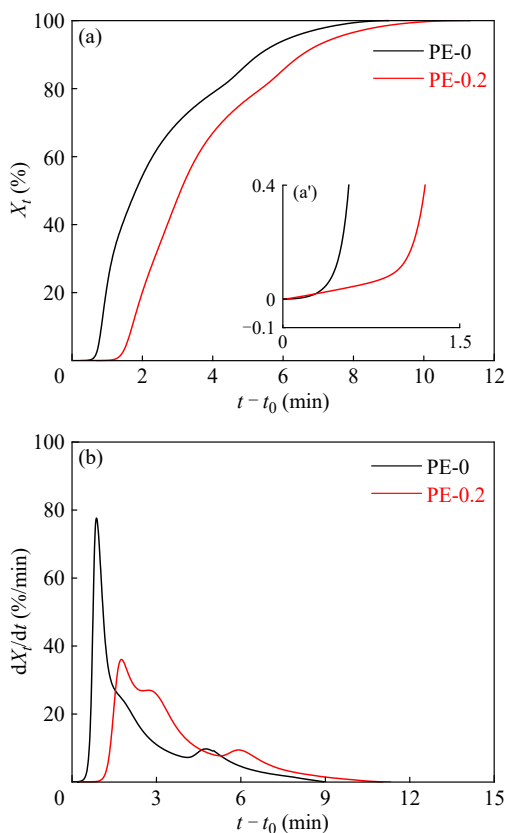


Fig. 2 The evolution of (a) X_t and (b) dX_t/dt as a function of time for PE-0 and PE-0.2, and (a') partial enlarged curves of X_t at the initial stage of crystallization.

大瞬时结晶速率的降低进一步说明了Ca-HHPA的引入减缓了mLLDPE的结晶速率。

综合上述结晶行为的表征和动力学分析可知, Ca-HHPA在mLLDPE中发挥了成核作用但又使整体结晶速率变慢. 成核剂的加入除了促进部分长乙烯序列在更高温度结晶外, 还抑制了部分短序列使其在更低温度下结晶. 对图1(a)区域A对应的强结晶能力序列而言, 生长速率随结晶温度的升高而下降, 会降低整体结晶速率; 对区域B中对应的弱结晶能力序列而言, 受到热力学阻碍在更低的温度下结晶, 也延缓了整体结晶速率. 为了弄清成核剂加入导致整体结晶减缓的机理, 以下分别对区域A和区域B对应序列的结晶行为进行进一步研究.

2.2 区域A对应长序列的结晶减慢

这里首先探讨Ca-HHPA的成核能力, 随后对结晶初期进行动力学分析, 以明确区域A结晶时成核增强与生长减缓对结晶速率的贡献.

成核剂的成核作用在非等温结晶过程中表现为 T_c 的升高. 为评估成核剂的成核能力, Fillon

等^[16]提出将成核剂提高 T_c 的能力与自核对比, 以表示成核效率. 为表征PE-0的自成核行为, 图3记录了其从不同 T_s 降温结晶和随后升温熔融的DSC曲线. 当 T_s 高于157 °C时(图3中Domain I), 结晶和熔融行为基本不随温度变化, 表明PE-0在此温度完全熔融; 当 T_s 降至123~156 °C时(图3中Domain II), 结晶峰随 T_s 的降低向高温偏移, 说明熔体中残留的晶体碎片或有序结构作为自核在后续降温时促进结晶, 其中Domain I和II分界温度附近的结晶曲线对比图见电子支持信息图S4; 当 T_s 降至122 °C及以下时(Domain III), 熔融曲线上在更高温度处出现新的吸热峰, 表明发生了退火. 上述结果表明其理想自成核温度($T_{s,ideal}$)为123 °C. PE-0的 $T_{c,p}$ 最高可被自核提高1.3 °C(至106.2 °C). 相比之下, Ca-HHPA将 $T_{c,p}$ 提高3.4 °C(图1(a)), 成核效率达261.5%. 高效成核剂的效率通常为60%~70%^[17]. Ca-HHPA在mLLDPE中的成核效率远超100%, 这种超过自核的强成核能力也被称为“超成核”^[18].

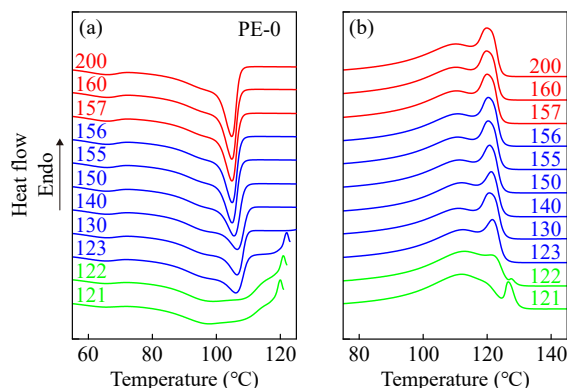


Fig. 3 DSC (a) cooling curves from various T_s and (b) subsequent heating curves for PE-0. Different domains are distinguished by different colors: Domain I, red; Domain II, blue; and Domain III, green.

Avrami方程常用来描述结晶初期的结晶动力学(X_t 随时间变化)^[19,20]. 该方程通常适用于生长速率恒定的等温结晶过程^[21,22], 但mLLDPE在等温结晶过程中仅有少量链序列结晶(详见图7). 图7(a)记录的PE-0和PE-0.2的等温结晶曲线均显示不再放热, 即在设定的温度下等温结晶基本结束; 而在后续图7(b)记录的降温曲线上仍出现显著的放热峰, 表明大量可结晶序列未在等温结晶过程结晶, 而是在后续降温过程中结晶. 因此, 本研究采用文献报道的半动态结晶法对结晶初期

的动力学进行分析^[3]。

将样品从 140 °C 以 0.5 °C/min 缓慢降温至 0 °C，见图 4(a)。以结晶开始前的时间作为 t_0 ，得到 X_t 和 dX_t/dt 随 $(t - t_0)$ 的变化，见图 4(b) 和 4(c)。结果显示，相比 PE-0，PE-0.2 的 X_t 增加慢，且结晶初期 dX_t/dt 明显更低，表明其初期结晶速率更慢。将 X_t 为 5%~10% 时的数据进行线性 Avrami 拟合，斜率和截距分别为 Avrami 指数 n 和整体结晶速率常数 k 。其中 n 代表生长维数(1、2、3)与成核的时间依赖性(0-1)的综合贡献^[20]。经图

4(d) 所示拟合，PE-0 和 PE-0.2 的 n 分别为 4.5 和 3.1，超过 1 的下降表明结晶的生长方式发生了改变。PE-0 和 PE-0.2 的 k 分别为 $3.62 \times 10^{-6} \text{ min}^{-4.5}$ 和 $5.35 \times 10^{-5} \text{ min}^{-3.1}$ 。由于 PE-0 和 PE-0.2 的 n 值差异大，相应 k 单位存在较大差别，故引入与整体结晶速率成正比的归一化参数 $k^{1/n}$ 对二者进行对比^[20]。经计算，PE-0 和 PE-0.2 的 $k^{1/n}$ 分别为 0.0618 和 0.0419 min^{-1} 。PE-0.2 的 $k^{1/n}$ 仅为 PE-0 的 67.8%，进一步表明 Ca-HHPA 的引入导致结晶初期(区域 A)的结晶速率降低。

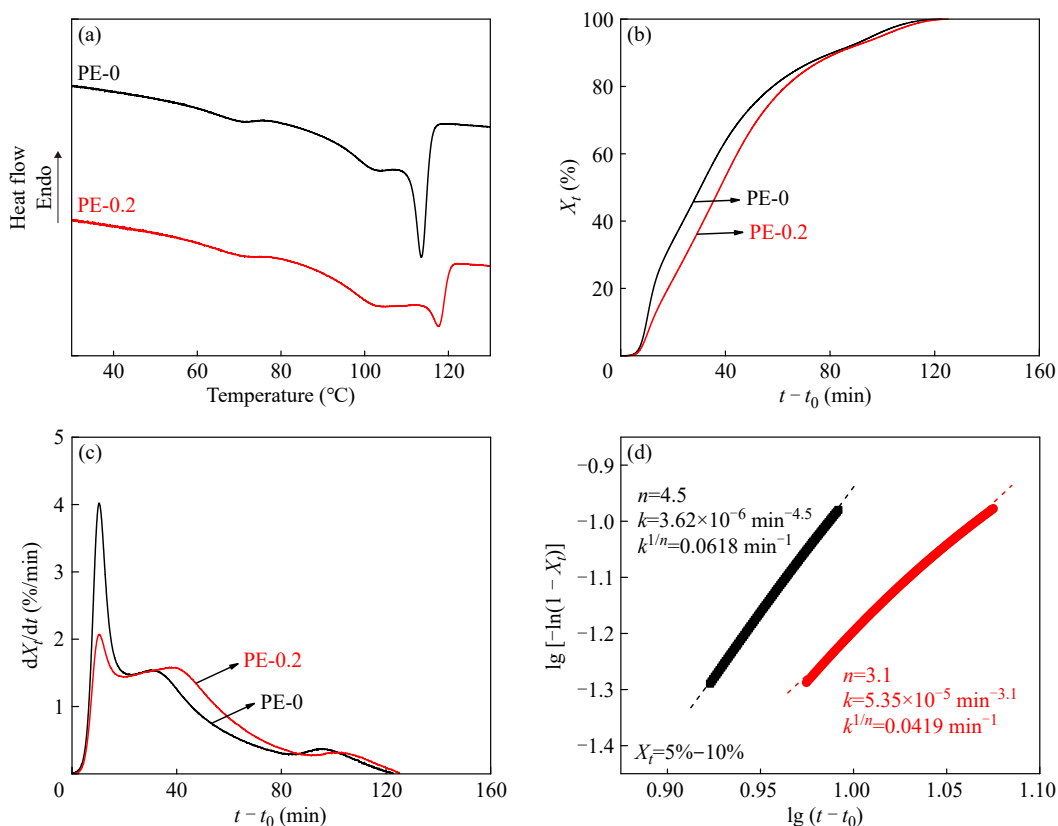


Fig. 4 The (a) semi-dynamic DSC cooling curves, and the corresponding (b) evolution of X_t , (c) dX_t/dt , and (d) Avrami fitting lines as a function of time for PE-0 and PE-0.2.

结晶速率受成核密度和生长速率共同影响。引入 Ca-HHPA 提高了成核密度，但生长速率不可避免地随结晶温度升高而下降。根据文献中基于最小二乘法建立的统计模型^[15]，生长速率符合以下公式：

$$G(T) = G_{\max} \exp \left[-c_g (T - T_{\text{ref}})^2 \right] \quad (1)$$

式中， c_g 为常数 $5.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2}$ ， G_{\max} 和 T_{ref} 分别为最大生长速率及对应参考温度，分别为 $5.548 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 和 336.5 K ^[15]。当 PE-0.2 和 PE-0 的 X_t 达到 5% 时，结晶温度分别为 118.1 和 114.5 °C。根据

上述公式，此时 PE-0.2 和 PE-0 的生长速率 $G_{\text{PE-0.2}}$ 和 $G_{\text{PE-0}}$ 分别为 2.8×10^{-12} 和 $2.4 \times 10^{-11} \text{ m/s}$ ，生长速率比 ($G_{\text{PE-0.2}}/G_{\text{PE-0}}$) 为 0.118。Avrami 拟合结果表明结晶速率 $k^{1/n}_{\text{PE-0.2}}$ 和 $k^{1/n}_{\text{PE-0}}$ 为 0.0419 和 0.0618 min^{-1} 。基于结晶速率 $k^{1/n}$ 正比于 $N^{1/n}G$ ，可计算出归一化成核密度 $N^{1/n}_{\text{PE-0.2}}$ 和 $N^{1/n}_{\text{PE-0}}$ 分别为 1.47×10^{10} 和 2.57×10^9 ，二者归一化成核密度比 ($N^{1/n}_{\text{PE-0.2}}/N^{1/n}_{\text{PE-0}}$) 为 5.74。也就是说，在 mLLDPE 中加入 0.2 wt% 的 Ca-HHPA 后，归一化成核密度约提高到原来的 6 倍，而生长速率下降至原来的 1/8.5，

结晶速率仅为原来的67.8%。这一结果进一步支持了先前文献中的推测：生长变慢超过成核增强对结晶速率的影响，导致结晶变慢^[12]。

以上对成核能力和区域A对应结晶动力学的分析表明，Ca-HHPA对mLLDPE中可结晶长序列表现出超成核能力，促进部分可结晶长序列在更高温度下结晶。此时，虽然归一化的成核密度增加，但生长速率导致的下降程度更大，动力学上降低了结晶速率。

2.3 区域B对应短序列的结晶延缓

区域B的放热峰对应于结晶能力弱的短序列结晶，以下考察Ca-HHPA对这些可结晶短序列成核能力的影响。

当聚合物受限于不相容聚合物时分散成大量微小液滴，大量液滴因结晶能力差异发生分级结晶，从而将基体中的不同结晶行为分离；同时足够小的液滴内结晶生长时间相较于成核可忽略，更能够反映结晶过程中的成核行为^[6,23,24]。为评估Ca-HHPA对不同可结晶序列，尤其是结晶能力较弱的短序列的成核作用，将含高浓度Ca-HHPA的mLLDPE分散于PS中，并利用DSC表征其降温结晶和熔融行为(图5)。

如图5所示，PS的冷却和加热曲线上均在90℃附近出现斜率变化，对应其玻璃化转变。对于PS/PE-0，冷却曲线上还出现多个放热峰，分别对应不同结晶能力的液滴结晶。根据文献报道^[25,26]，90~110℃的结晶峰对应含高活性异质的液滴，70℃左右的结晶峰对应含低活性异质或结晶能力较弱序列的液滴，40℃左右的结晶峰源于含高度支化链的液滴。相比之下，PS/PE-2.0在90~110℃的结晶峰起始温度明显升高，表明Ca-HHPA的成核效率高于粉料本身或者加工过程引入的活性杂质；同时，40℃左右的结晶峰消失，70℃左右的结晶峰显著减弱，而90~110℃的峰面积增加，说明Ca-HHPA的存在使原本结晶能力弱的液滴在更高温度下结晶，即Ca-HHPA对结晶能力弱的可结晶序列也有显著成核能力。

尽管Ca-HHPA对结晶能力差的可结晶序列也具有显著成核能力，但添加该成核剂样品在区域B的结晶反而变慢，如图1(a)所示，说明对应链序列结晶受阻还有其它的因素。对于添加Ca-HHPA的体系，与纯mLLDPE样品相比，最明显

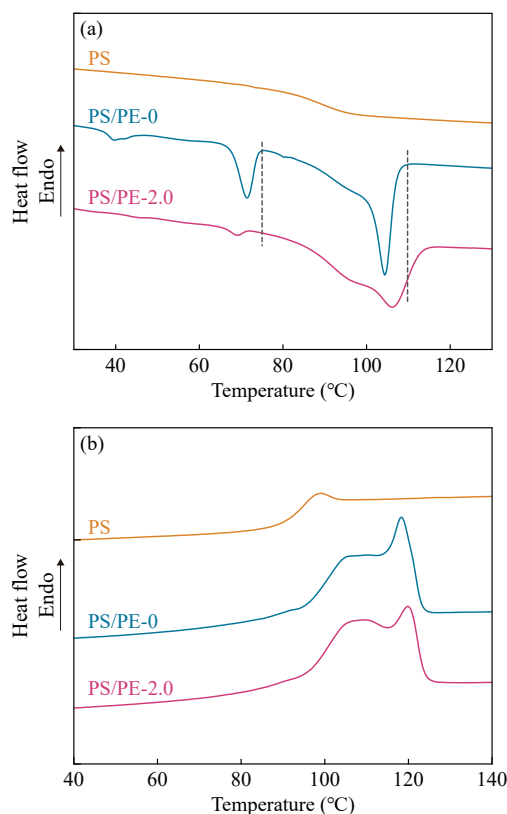


Fig. 5 DSC (a) cooling and (b) subsequent heating curves for PS, PS/PE-0, and PS/PE-2.0.

的差异在于先前区域A结晶行为的不同。因此，区域B的热力学受阻可能与添加成核剂后区域A在更高温度下的结晶有关。考虑到Ca-HHPA和自核在提高区域A结晶温度方面的能力不同：与PE-0.2相比，PE-0- $T_{s,ideal}$ 中区域A比例更低且结晶温度更低，如果将二者区域B结晶行为进行对比，有望说明区域B结晶受阻是否与区域A的结晶有关。因此，图6对PE-0、PE-0.2和PE-0- $T_{s,ideal}$ 的结晶行为进行了详细比较。

与PE-0.2相比，PE-0- $T_{s,ideal}$ 中区域A比例更低且结晶温度更低，相应区域B的比例也更低，表明区域B的热力学阻碍与区域A结晶密切相关。在前期研究mLLDPE结晶行为的文献中^[15]，曾经报道过相似的阻碍作用，并将其归因于预先形成的片晶对残余链段拓扑运动的限制。因此，有理由推断本工作中区域B弱结晶能力链序列结晶受到的热力学阻碍也可能源于区域A预先形成的片晶对剩余链段运动的限制。

为验证上述猜测，利用等温结晶对预先形成的片晶进行调控。当PE-0和PE-0.2在相同温度下(119℃)等温结晶时，二者最终达到相似的结晶

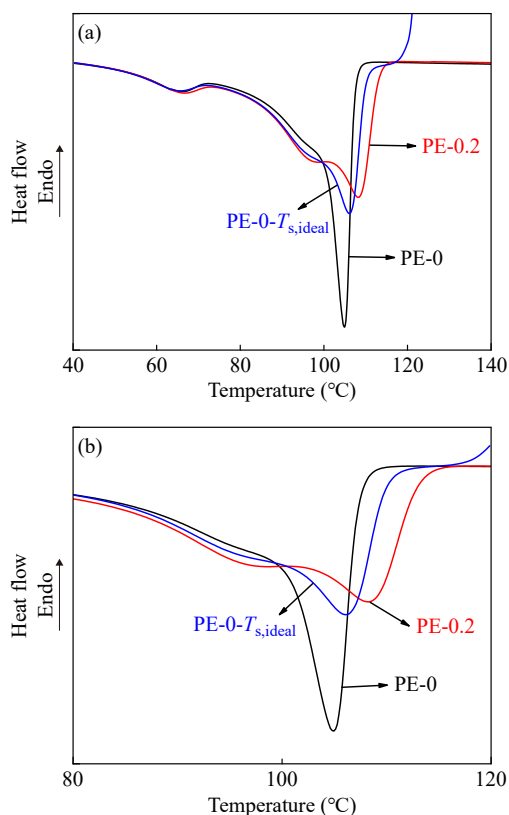


Fig. 6 (a) DSC cooling curves and (b) partial enlargement for PE-0, PE-0.2, and PE-0- $T_{s,ideal}$.

度. 值得注意的是, PE-0和PE-0.2只有极少部分可结晶序列在等温结晶过程中结晶, 还有大量可

结晶序列只能在后续降温过程中结晶, 见图7(b). 相比于PE-0, PE-0.2降温时更早开始结晶, 但仍有部分可结晶序列在更低温度下结晶, 即热力学阻碍依旧存在. 图7(c)中PE-0和PE-0.2的加热曲线上均存在两个吸热峰, 分别对应降温阶段和等温阶段形成晶体的熔融^[13]. 相近的熔点表明PE-0和PE-0.2等温结晶形成的片晶厚度相近. 上述结果表明即使PE-0和PE-0.2均先在相同温度等温结晶形成片晶厚度和结晶度相近的晶体, 区域B的热力学阻碍依旧存在.

考虑到先形成的片晶对剩余链序列运动的限制还可能与结晶速率有关. 进一步通过等温温度和时间对结晶速率进行调控. 基于PE-0和PE-0.2在不同温度下的DSC等温结晶曲线(电子支持信息图S5), 积分得到PE-0在116和117 °C及PE-0.2在119 °C结晶时的焓变(ΔH)随时间演化曲线, 如图7(d)所示. 在交点处, 2种样品在同一时间达到相同结晶度, 即相同结晶速率. 2个交点分别位于8.4 min、19.2 min, 表明PE-0和PE-0.2分别在116和119 °C等温结晶8.4 min时达到相近的结晶速率, 以及分别在117和119 °C等温结晶19.2 min时达到相近的结晶速率. 通过控制等温结晶的温度和时间, 样品后续降温结晶的曲线如图7(e)和7(f)所示. PE-0和PE-0.2二者降温曲线

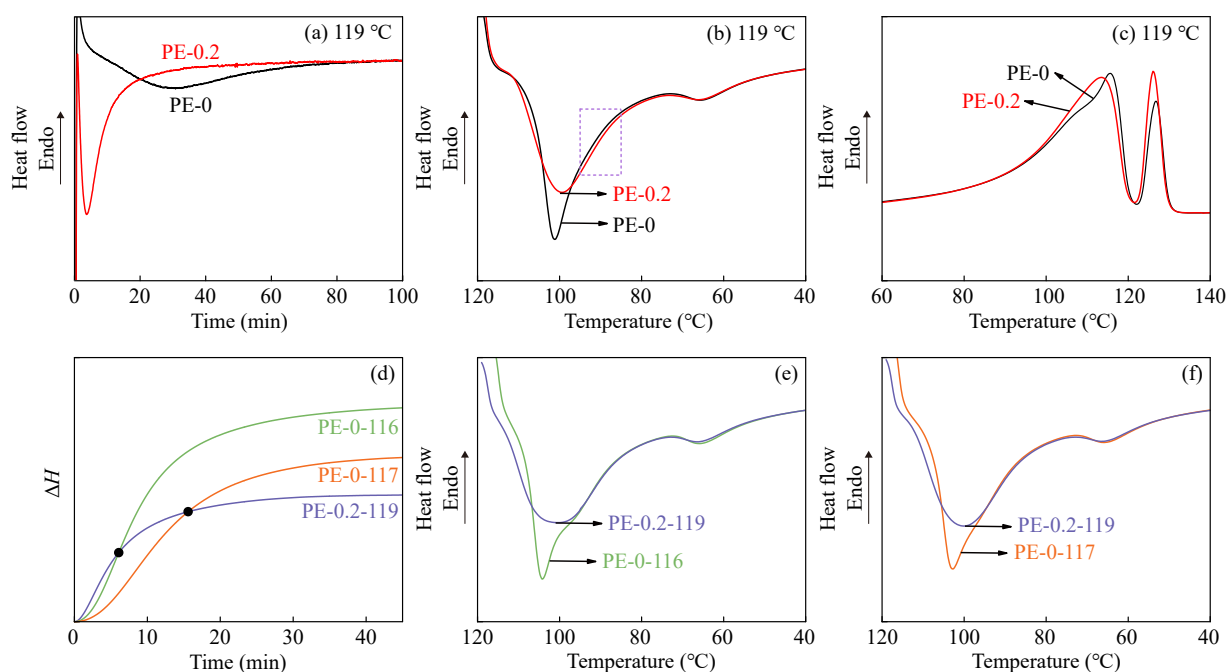


Fig. 7 DSC curves during (a) isothermal crystallization at 119 °C for 120 min, (b) subsequent cooling to 0 °C, and (c) final heating for PE-0 and PE-0.2; (d) The evolution of ΔH with time for PE-0-116, PE-0-117, and PE-0.2-119; DSC cooling curves after (e) PE-0-116 and PE-0.2-119 isothermally crystallized for 8.4 min and (f) PE-0-117 and PE-0.2-119 for 19.2 min.

在后期基本重合,表明含成核剂体系在这种情况下区域B的结晶不再受阻.可见,区域B对应序列结晶行为的受阻确实与区域A在高温的结晶速率密切相关.

结合受限结晶和等温结晶调控的结果可知,虽然Ca-HHPA对不同结晶能力的可结晶序列均具有成核能力,但由于成核剂使可结晶长序列在高温结晶,导致区域B对应弱结晶能力链序列更难成核,从而在更低温度下结晶.

2.4 Ca-HHPA减缓mLLDPE结晶的可能原因

综合上述结果可知,Ca-HHPA对部分可结晶长序列表现出超成核作用,使结晶温度升高.但成核密度增加对结晶速率的贡献不及生长速率降低的效果,降低了结晶速率;同时,可结晶长序列在高温的结晶会限制剩余可结晶序列的拓扑运动,使部分可结晶短序列更难成核,需要更大的过冷度结晶.

据文献报道^[15,27],LLDPE的非等温结晶过程包括3个阶段:可结晶长序列在高温下折叠形成贯穿球晶的堆叠片晶(初级结晶);堆叠片晶之间的可结晶短序列在无定形区形成更薄的片晶并嵌入其中(次级结晶);预先形成的片晶限制了剩余可结晶序列的拓扑运动,使自由的可结晶序列在大过冷度下局部有序排列为束状结构(次级结晶的第二阶段).利用Peters等^[15]提出的方法,对PE-0和PE-0.2的结晶放热峰进行拟合分峰的结果如图8所示.

图8中的①②③分别对应初级结晶、次级结晶和次级结晶的第二阶段.显然,图1(a)中的区域A属于初级结晶,而区域B对应次级结晶.Ca-HHPA对可结晶长序列的初级结晶表现出超成核作用,而生长速率的大幅下降导致该部分结晶速率变慢;同时,区域A序列高温结晶形成的片晶阻碍了剩余短序列的拓扑运动,使其需要更大过冷度进行次级结晶.因此,长序列结晶速率

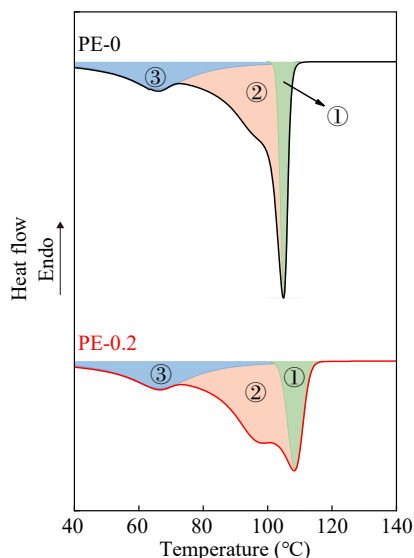


Fig. 8 Schematic of the peak decomposition of the DSC cooling curves for PE-0 and PE-0.2.

的降低与短序列结晶受到热力学阻碍共同作用,导致整体结晶速率减缓.

3 结论

系统比较了PE-0和PE-0.2的结晶行为,Ca-HHPA在显著提高结晶温度的同时反而使整体结晶速率减缓.结晶过程中,确有部分可结晶长序列被促进成核,使结晶温度升高(区域A),自成核行为表明Ca-HHPA表现超成核效果,进一步动力学分析揭示了成核密度增加对结晶速率的贡献不及生长速率降低的效果,导致该过程结晶速率降低.同时,加入成核剂的体系中还有部分短序列的结晶进一步受阻,需要更高的过冷度结晶(区域B),受限结晶和等温结晶结果表明这些短序列受到的热力学阻碍可能源于区域A在高温预先形成的片晶对剩余序列拓扑运动的阻碍.总之,长序列结晶时结晶速率的变慢和短序列受到热力学阻碍共同导致了该成核剂减缓mLLDPE结晶的现象.

REFERENCES

- 1 Wypyc, G. *Handbook of Nucleating Agents*. 2nd Ed. Toronto: Elsevier, 2021, 33–52.
- 2 Horváth, F.; Molnár, J.; Menyhárd, A. *Polypropylene Handbook*. Budapest: Springer International Publishing, 2019, 121–184.
- 3 Dotson, D. L. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*. New York: Wiley, 2017, 935–965.
- 4 Libster, D.; Aserin, A.; Garti, N. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.*, 2007, 18(9), 685–695.

- 5 Seven, K. M.; Cogen, J. M.; Gilchrist, J. F. Nucleating agents for high-density polyethylene—a review. *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, 56(5), 541–554.
- 6 Carmeli, E.; Fenni, S. E.; Dziza, K.; Gebauer, K.; Gahleitner, M.; Cavallo, D. A method for studying nucleating additives in high-density polyethylene *via* crystallization of micro-droplets in immiscible blends. *Polymer*, **2023**, 279, 126017.
- 7 Chung, C. K. The influence of pigments and additives on the crystallisation and warpage behaviour of polyethylenes. Ph.D. Dissertation, Loughborough University, **2013**.
- 8 Dotson, D. L., Zhao, X. Metals salts of hexahydrophthalic acid as nucleating additives for crystalline thermoplastics. US patent, C08K, 6599971, **2003-07-29**.
- 9 Sun, H. W.; Feng, J. C. Nucleation efficiencies of calcium hexahydrophthalic acid for poly(ϵ -caprolactone) crystallization. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(1), 627–634.
- 10 Andrade, N. F. A. Cristalização de homopolímero e copolímero de polietileno de alta densidade por nucleação Heterogênea. M.S. Thesis, Universidade Federal de Campina Grande, **2010**.
- 11 Zhang, Y. F.; Li, D.; Chen, Q. J. Preparation and nucleation effects of nucleating agent hexahydrophthalic acid metal salts for isotactic polypropylene. *Colloid Polym. Sci.*, **2017**, 295(10), 1973–1982.
- 12 Jiang, H. B.; Zhang, X. H.; Qiao, J. L. Different influences of nucleating agents on crystallization behavior of polyethylene and polypropylene. *Sci. China Chem.*, **2012**, 55(6), 1140–1147.
- 13 王丽娟, 张艺怀, 张瑞, 杨琦, 卢影, 门永锋. 等温结晶热历史对聚乙烯非等温结晶行为影响. *高分子学报*, **2025**, 56(4), 632–643.
- 14 Islam, M. A.; Hussein, I. A.; Atiqullah, M. Effects of branching characteristics and copolymer composition distribution on non-isothermal crystallization kinetics of metallocene LLDPEs. *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(2), 599–610.
- 15 van Drongelen, M.; Roozmond, P. C.; Troisi, E. M.; Doufas, A. K.; Peters, G. W. M. Characterization of the primary and secondary crystallization kinetics of a linear low-density polyethylene in quiescent- and flow-conditions. *Polymer*, **2015**, 76, 254–270.
- 16 Fillon, B.; Wittmann, J. C.; Lotz, B.; Thierry, A. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1993**, 31(10), 1383–1393.
- 17 Fillon, B.; Lotz, B.; Thierry, A.; Wittmann, J. C. Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. definition of a convenient calorimetric “efficiency scale” and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (α phase). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1993**, 31(10), 1395–1405.
- 18 Müller, A. J.; Arnal, M. L.; Trujillo, M.; Lorenzo, A. T. Super-nucleation in nanocomposites and confinement effects on the crystallizable components within block copolymers, miktoarm star copolymers and nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47(4), 614–629.
- 19 Banks, W.; Sharples, A. The AVRAMI equation in polymer crystallization. *Makromol. Chem.*, **1963**, 59(1), 233–236.
- 20 Pérez-Camargo, R. A.; Liu, G. M.; Wang, D. J.; Müller, A. J.. Experimental and data fitting guidelines for the determination of polymer crystallization kinetics. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(6), 658–691.
- 21 Sha, X.; Duan, J. J.; Feng, J. C. Comparative investigation on the crystallization behavior of polypropylene nucleated by sorbitol-based nucleating agents with and without fibrous network formation. *Macromolecules*, **2025**, 58(7), 3622–3634.
- 22 Zhang, X. S.; Buzinkai, J.; Quinn, E.; Rhoades, A. Key insights into the differences between bimodal crystallization kinetics of polyamide 66 and polyamide 6. *Macromolecules*, **2022**, 55(20), 9220–9231.
- 23 Wang, B.; Utzeri, R.; Castellano, M.; Stagnaro, P.; Müller, A. J.; Cavallo, D. Heterogeneous nucleation and self-nucleation of isotactic polypropylene microdroplets in immiscible blends: from nucleation to growth-dominated crystallization. *Macromolecules*, **2020**, 53(14), 5980–5991.
- 24 Sangroniz, L.; Wang, B.; Su, Y. L.; Liu, G. M.; Cavallo, D.; Wang, D. J.; Müller, A. J. Fractionated crystallization in semicrystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 115, 101376.
- 25 Arnal, M. L.; Müller, A. J. Fractionated crystallisation of polyethylene and ethylene-/olefin copolymers dispersed in immiscible polystyrene matrices. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200(11), 2559–2576.
- 26 Gelfer, Y.; Winter, H. H. Effect of branch distribution on rheology of LLDPE during early stages of crystallization. *Macromolecules*, **1999**, 32(26), 8974–8981.
- 27 Hoffman, J. D.; Miller, R. L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer*, **1997**, 38(13), 3151–3212.

Research Article

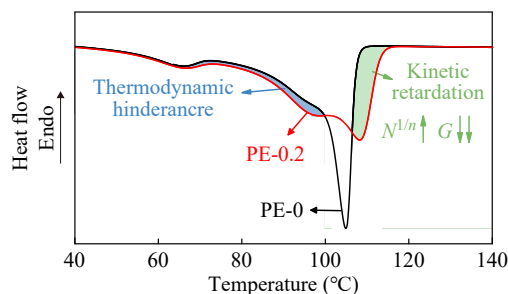
Mechanistic Investigation of Nucleating Agent Calcium Hexahydrophthalate in Retarding the Crystallization of Linear Low-density Polyethylene

Xuan Sha¹, Wei Peng², Guang-quan Li², Jia-chun Feng^{1*}

(¹State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(²Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of PetroChina, Lanzhou 730060)

Abstract The introduction of nucleating agents is an important approach to improve product quality and production efficiency in the polymer industry. Interestingly, it has been observed that the addition of the nucleating agent Hyperform[®] HPN-20E into linear low-density polyethylene results in a decrease in the overall crystallization rate. Although this reduction is commonly explained by the decreased crystal growth rate at higher crystallization temperatures, it contradicts the general behavior observed in most nucleated polymer systems, where both crystallization temperature and crystallization rate increase. To further elucidate this unusual behavior, the active component of HPN-20E, calcium hexahydrophthalate (Ca-HHPA), was synthesized, and its influence on the crystallization behavior of a linear low-density polyethylene prepared by metallocene catalyst (mLLDPE) was systematically investigated. Our results reveal that Ca-HHPA promotes nucleation of these segments with high crystallization ability, while the increase in nucleation density contributes less to the crystallization rate than the reduction in growth rate caused by the elevated crystallization temperature. Meanwhile, the Ca-HHPA addition inhibits nucleation of segments with lower crystallization ability, leading to their crystallization at a greater undercooling. The combination of these two effects results in the observed decrease in the overall crystallization rate.



Keywords Nucleating agent, Linear low-density polyethylene, Crystallization rate

* Corresponding author: Jia-chun Feng, E-mail: jcfeng@fudan.edu.cn