

聚丙烯成核剂成核效应及热稳定性研究*

陈彦徐懋**

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 为表征在聚合物材料热加工成型过程中成核剂的成核效果的热稳定性,设计了用反复升降温 DSC 实验,通过观察聚合物结晶温度和结晶热焓在反复升降温过程中的变化来考察成核剂的成核效率的稳定性.研究了碳酸钙、苯甲酸钠、对苯二甲酸和脂肪二元酸:庚二酸、辛二酸、壬二酸及其与碳酸钙组成的双组分成核剂对聚丙烯结晶成核效果的热稳定性.结果表明,高熔点物质碳酸钙,对苯二甲酸、苯甲酸钠的成核效果的热稳定性高,而脂肪二元酸的成核热稳定性低.庚二酸与碳酸钙组成的双组分成核剂的成核热稳定性高,但辛二酸、壬二酸与碳酸钙组成的双组分成核剂的成核热稳定性没有得到改善.这可能是由于庚二酸与碳酸钙之间存在某种相互作用,从而使成核效果得以稳定,而辛二酸、壬二酸与碳酸钙组成的双组分成核剂中,两个组分基本独立存在.

关键词 成核剂,成核效果,热稳定性

在聚合物材料成型加工过程中,常用加成核剂的方法来降低聚合物球晶尺寸,以改善产品抗冲击性能,提高结晶速度,缩短成型时间,提高生产效率^[1-13].在聚合物材料挤出混合及成型过程中,高温对成核剂的成核效果的影响是必须考虑的,我们称成核剂的成核效果耐高温的能力为成核剂的成核热稳定性.成核剂按其分子量的大小可分为小分子成核剂和高分子成核剂^[11].高分子成核剂不仅具有有机小分子成核剂的特点,同时在分散性方面性能突出,是今后聚合物成核剂发展的重要方向^[12,13],但目前应用较多的仍然是小分子成核剂.小分子物质的引入对聚合物材料的某些性能总是有些影响,如小分子增塑剂的加入会降低材料的抗张强度、硬度、耐热性等性能.之所以成核剂在聚合物材料加工中应用普遍,除了成核剂本身能改善聚合物材料的抗冲击性能和加工性能之外,另一个重要的原因是成核剂的用量很少,少量的成核剂对聚合物材料的化学结构和其它性能影响很小.对能反复使用的高分子材料,成核剂的成核热稳定性尤为重要.因为,如果成核剂的成核热稳定性不高,在反复加工成型过程中需不断补充成核剂,这样小分子物质的含量不断增加而影响材料的性能.文献在成核剂的成核热稳定性方面的研究工作报道很少,本文以等规聚丙烯(iPP)为研究对象,设计了用 DSC 方法,通过反复升降温实验来考察成核剂对聚丙烯结晶成核效果的热稳定性.

1 实验部分

选用了无机物碳酸钙,有机物苯甲酸钠、对苯二甲酸及脂肪二元酸:庚二酸、辛二酸、壬二酸和这三种脂肪二元酸与碳酸钙组成的双组分混和物作聚丙烯的成核剂.实验中所

* 1997-07-18 收稿,1997-12-18 修稿; ** 通讯联系人

用原料及规格列于表 1 中, 其中双组分成核剂是把两个组分固态混和. 在有机组分熔点下某个温度热处理约 12h.

Table 1 Experimental materials

Materials	Specification
Isotactic-Polypropylene	PP ₂₄₀₁ , Melt Index: 1.5--2.5g/10min
Calcium carbonate (CAC)	C. P, Particle size 0.1~1 μ m
Sodium Benzoate(SB)	C. P
Terephthalic acid (TA)	C. P
Pimelic acid (PA)	C. P
Suberic acid (SA)	C. P
Azelaic acid (AA)	C. P
PA/CAC	1/1 by weight
SA/CAC	1/1 by weight
AA/CAC	1/1 by weight

成核剂的用量为 iPP 重量的 1%. 可溶性成核剂用相应的溶剂溶解, 与聚丙烯湿法混和, 真空干燥; 不可溶成核剂, 碳酸钙及双组分成核剂固体粉末与聚丙烯干法混和, 然后用挤出机挤出混合, 得到含不同成核剂的聚丙烯(NPP)样品.

在 N₂ 气氛中, 用 Perkin-Elmer DSC-4 型示差扫描量热分析仪测定不同 NPP 样品反复升降温过程. 升降温速度分别为 20℃/min 和 10℃/min. 降温前试样在 210℃ 保持 8min.

2 结果与讨论

作者曾详细讨论了表征成核剂对聚合物成核结晶的各种方法及其特点, 其中以测定聚合物的结晶温度, 用聚合物的结晶温度的高低和结晶峰的尖锐程度来评价聚合物的结晶速度的方法最为简便^[14]. 一般来说, 聚合物的结晶温度越高, 结晶峰越尖锐, 说明聚合物的结晶速度越快. 本文用随着反复升降温次数的增加, 聚丙烯结晶温度和结晶热焓的变化来考察成核剂的成核热稳定性. 如果 NPP 样品在反复升降温实验中, 结晶温度变化较小, 说明 NPP 的结晶速度变化小, 表明成核剂对聚丙烯结晶的成核效果的热稳定性高; 结晶热焓的变化说明聚丙烯结晶度在反复升降过程中的变化.

2.1 聚丙烯结晶温度的变化

图 1 是不同 NPP 反复升降温 DSC 曲线谱.

从图中可以看到纯聚丙烯在反复升降温过程中, 结晶温度变化很小, 基本保持在 110℃ 左右. 含碳酸钙、对苯二甲酸、苯甲酸钠作成核剂的聚丙烯的结晶温度在反复升降温实验中保持稳定无多大变化, 说明这些成核剂的成核热稳定性高. 而脂肪二元酸, 庚二酸、辛二酸和壬二酸单独作成核剂时, 随着升降温次数的增加, NPP 的结晶温度逐渐降低, 继而转变成双峰, 最后转变成单峰, 转变后的结晶温度和纯聚丙烯的结晶温度接近. 聚丙烯样品的降温 DSC 曲线中最大放热峰的峰尖温度随升降温次数的变化关系列于图 2.

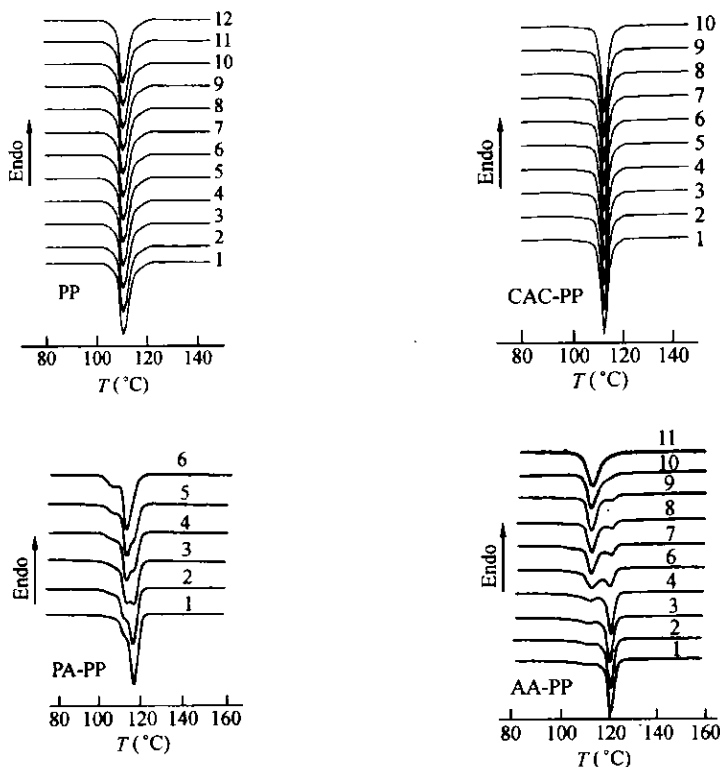


Fig. 1 DSC curves of NPPs

从图 2 中更能直观的看到聚丙烯样品的结晶峰温度由高温向低温的转变. 以脂肪二元酸作成核剂的成核聚丙烯的结晶速度随反复升降温次数的增加而降低, 表明脂肪二元酸的成核作用不稳定, 在反复升降温过程中, 其成核作用逐渐减弱, 直至消失. 这可能是由于脂肪二元酸的熔点低, 本身是极性小分子, 在非极性的聚丙烯熔体中, 由于界面张力等原因使之向表面迁移, 而使它们的分散性降低, 成核效率降低; 同时二元酸熔体的挥发性也是它们成核热稳定性差的一个原因. 表 2 是脂肪二元酸的 DSC 研究结果, 它们在 150°C 下就熔融了, 而碳酸钙、苯甲酸钠和对苯二甲酸在 210°C 是不能熔融的.

仔细分析 DSC 曲线谱中的双峰过渡态, 低温方向的结晶峰与聚丙烯本身的结晶峰位接近. 随着反复升降温次数的增加, 高温方向的结晶峰变小, 直到消失; 而低温方向的结晶峰增大, 这可能是聚丙烯自身成核结晶与二元酸促进聚丙烯成核结晶相互竞争的结果, 开始时, 二元酸的成核能力强, 所以聚丙烯的结晶成核主要依赖于二元酸的成核作用, 聚丙烯的结晶温度出现在比较高的温度. 随着二元酸的成核作用降低, 聚丙烯自身的成核结晶作用逐渐得到显现, 当两种成核作用能相互比较时, 在 DSC 曲线上出现双峰. 随着二元酸的成核作用进一步减弱, 聚丙烯自身成核作用占据主导地位, NPP 的 DSC 曲线上只出现接近纯聚丙烯的结晶峰位的单峰. 碳酸钙与辛二酸、壬二酸组成的双组分成核剂的成核热稳定性也不高, 这可能是在双组分成核剂中辛二酸、壬二酸与碳酸钙彼此独立存在, 碳酸钙和二元酸对聚丙烯的结晶都各自起到成核作用, 但二元酸的成核能力比碳酸钙强, 所以

开始时,聚丙烯的结晶成核受二元酸的成核作用控制.由于二元酸的成核热稳定性差,在反复升降温过程中,二元酸组分的成核作用降低直至消失,最终表现出碳酸钙的成核作用.当成核剂用量(重量)相同时,这两种双组分成核剂的成核效果比其相应的二元酸单独作成核剂时的成核效果弱,这是因为含双组分成核剂的聚丙烯样品中成核效果强的二元酸实际用量减半,而导致聚丙烯的结晶速度降低.

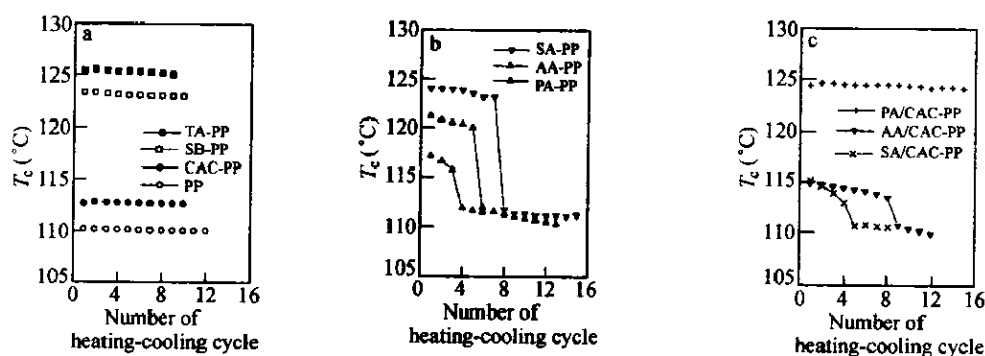


Fig. 2 Plots of minimum point temperature of crystallization peak (T_c) of NPPs vs. number of heating-cooling cycle in DSC experiments

表 3 列出了庚二酸、碳酸钙及其双组分成核剂成核的聚丙烯 DSC 结果.结果表明碳酸钙的成核效果一般,庚二酸的成核作用比碳酸钙强,两个组分复合之后,成核效果具有协同效应,使聚丙烯的结晶温度提高 14°C .而且它的成核热稳定性很高,反复升降温达 15 次,聚丙烯的结晶温度基本不变,而其熔融曲线上主要表现 β 晶型聚丙烯的熔融特征,如图 3 所示.

Table 2 DSC results of nucleating agents^{*}

Nucleating agent	Pimelic acid	Suberic acid	Azelaic acid
$T_c(^{\circ}\text{C})$	95.5	135.8	89.4
$T_m(^{\circ}\text{C})$	106.7	145.9	107.7

^{*} Heating rate: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Cooling rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Atmosphere: N_2

Table 3 DSC results of NPPs^{*}

NPP	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
PP	110.2	161.5
PP/CAC	112.6	163.4
PP/PA	117.0	163.8
PP/CAC/PA	124.4	153.7

^{*} Heating rate: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Cooling: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Atmosphere: N_2

T_c , T_m are the temperature of crystallization and melting peaks respectively in the first heating and cooling scanings

上面的研究结果表明,壬二酸、辛二酸的成核能力较强,但成核热稳定性不高,与成核

能力较弱而成核热稳定性高的碳酸钙混和热处理之后得到的双组分成核剂的成核热稳定性没有得到提高.然而成核热稳定性不高的庚二酸与碳酸钙混和热处理之后制得的双组分成核剂的成核能力比两个组分单独使用时的成核能力强,成核作用有协同效果,而且热稳定性显著提高.说明碳酸钙与庚二酸两个组分混合之后,彼此之间存在某种相互作用,而不是两个组分独立存在于聚丙烯中.在聚丙烯的结晶过程中,由于两个组分之间的相互作用使成核热稳定性提高,两个组分之间的相互作用方式将有待进一步研究.

2.2 聚丙烯结晶热焓的变化

从 DSC 的结晶曲线可以得到聚丙烯样品的结晶热焓,从而得到聚丙烯的结晶度,结晶热焓在反复升降温实验中的变化反映聚丙烯样品的结晶度变化.图 4 是各聚丙烯样品的结晶热焓随反复升降温次数的变化图.

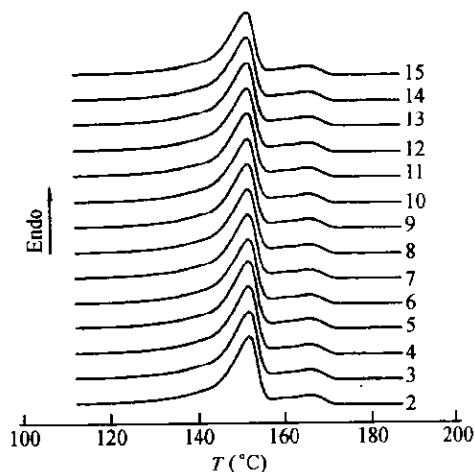


Fig. 3 DSC melting curves of PP with PA/CAC as nucleator

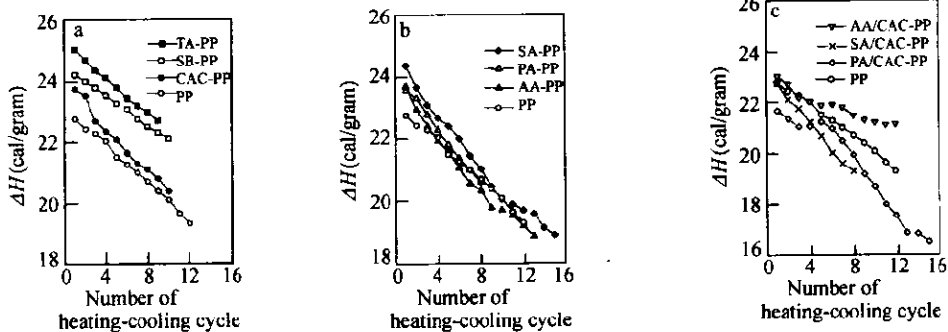


Fig. 4 Plots of entropy values of NPPs vs. number of heating-cooling cycle in DSC experiments

结果表明在反复升降过程中,纯聚丙烯和含不同成核剂的聚丙烯样品的结晶热焓是逐渐减小的,说明聚丙烯样品的结晶度是逐渐降低的.从第一次扫描的结果看,成核剂的引入使聚丙烯的结晶度稍有提高.虽然含庚二酸/碳酸钙双组分成核剂的聚丙烯的结晶热焓比聚丙烯的热焓小,但它成核的聚丙烯是 β 晶型聚丙烯, β 晶型聚丙烯的热焓(192J/g)比 α 晶型聚丙烯的热焓(221J/g)小^[15],折合成结晶度也表明庚二酸/碳酸钙使聚丙烯的结晶度稍有提高.在反复升降过程中聚丙烯样品的结晶度都逐渐降低,含脂肪二元酸的聚丙烯样品的热焓下降更快.结晶度变化的原因包括成核剂的成核效率热稳定性和聚丙烯本身的热稳定性两个方面.由于本文所用聚丙烯原料未加其它助剂,在反复升降温实验中聚丙烯可能发生热降解,使其结晶度降低.脂肪二元酸的引入可能加速了聚丙烯的降解.

REFERENCES

- 1 Takaki K(高木谦行). Polypropylene Resin(聚丙烯树脂). Beijing: Science Press, 1972
- 2 Zhu Nan(朱 男). Application and Modification of Polypropylene(聚丙烯的应用与改性), ch 1. Beijing: Light Industry Press, 1981
- 3 Garbarczyk J, Pauksztal D. Polymer, 1981, 22: 562~564
- 4 Pan Jianyuan(潘鉴元), Feng Kaicai(马开才), Huang Shaohui(黄少慧). Zhong Shan Da Xue Xue Bao(中山大学学报), 1984, (3): 44~49
- 5 Liu Jingjiang. J Appl Polym Sci, 1993, 47: 2111~2116
- 6 Garbarczyk J, Pauksztal D. Colloid & Polym Sci, 1985, 263: 985~990
- 7 Rybníkar F. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 1479~1490
- 8 Iroh J O, Berry J P. Eur Polym J, 1996, 32(12): 1425~1429
- 9 Ujhelyiova A, Marcincin A, Kiss M, et al. J Therm Anal, 1996, 46(2): 619~626
- 10 Ye Chunmin(叶春民), Tang Gongben(唐功本), Liu Jingjiang(刘景江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (2): 178~182
- 11 Wang Kezhi(王克智), Plastics Science and Technology(塑料科技), 1994, (101): 50~54
- 12 Avella M, dell'Erba R, Martuscelli E. Polym Compos, 1996, 17(2): 288~299
- 13 Igai Shigerum, Tamura Masanori, Ikeuchi Hiromichi, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 07228, 630
- 14 Guan Jiayu(关家玉), Sun Chunrong(孙春荣), Cui Shijun(崔士俊), et al. Polymer Communications(高分子通讯), 1981, (6): 449~453
- 15 Shi Guanyi, Huang Bin, Zhang Jingyun. Makromol Chem Rapid Commun, 1984, 5: 573~578

STUDIES ON THE THERMAL STABILITY OF THE NUCLEATING EFFECT OF NUCLEATING AGENTS IN POLYPROPYLENE

CHEN Yan, XU Mao

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract An experimental method was designed to characterize the thermal stability of nucleating effect of nucleating agents by repeated heating-cooling DSC experiments. The DSC results showed that calcium carbonate, sodium benzoate and terephthalic acid were the nucleating agents of polypropylene with high thermal stability of the nucleating effect, while the thermal stability of nucleating effect of pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and the two-component nucleating agents suberic acid/calcium carbonate and azelaic acid/calcium carbonate were poor. But the two-component nucleator, pimelic acid/calcium carbonate exhibited good thermal stability, which infer that there are some interactions between pimelic acid and calcium carbonate.

Key words Nucleating agent, Nucleating effect, Thermal stability