

·研究简报·

成核剂对聚丙烯熔融行为的影响*

陈彦 徐 慈**

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

关键词 成核剂, 聚丙烯, 平衡熔点

聚合物的熔融过程受分子量大小、分子量分布、分子链构型(等规度、分子结构单元的链接序列)、不同的结晶晶型、不同的热历史等诸多因素的影响, 所以其熔融行为显得非常复杂^[1], 而且等规聚丙烯在不同的结晶条件或在成核剂存在下能形成不同晶型的聚丙烯. β 晶型聚丙烯在升温时, DSC 熔融曲线上出现自己的吸热峰^[2], 使聚丙烯的熔融过程更为复杂. 在诸多熔融参数中, 平衡熔点(T_m^0)的测定值争论较大, 许多人^[1~10]用不同的方法测定了聚丙烯的平衡熔点, 得到的值也不尽相同, 到目前还没有一个定论. 综合文献中所研究的结果, 聚丙烯平衡熔点的不统一性的原因有: (1)聚丙烯样品结构不同, 包括样品的分子量大小及其分布不同; 等规度不同; 结晶度不同; (2)测定的结晶温度区间不同; (3)对熔融温度的不同定义; (4)不同的测试方法. 为改善聚丙烯的成型加工性能和力学性能, 文献在成核剂对聚丙烯结晶行为的影响方面有很多研究报道, 但成核剂对聚丙烯熔融行为的影响方面的研究却很少. 本文在同样的实验条件下, 用同样的测定方法研究聚丙烯的 α 晶型成核剂对聚丙烯平衡熔点的影响.

1 实验部分

本文选用了有机成核剂戊二酸(WA)、对苯二甲酸(DB), 无机成核剂碳酸钙(CA)为成核剂代表, 研究它们对聚丙烯平衡熔点的影响. 实验中所用原料及规格列于表1中.

Table 1 Experimental materials

Material	Specifications
Polypropylene(PP)	PP ₂₄₀₁ , Melt index: 1.5~2.5g/10min
Glutaric acid(WA)	C, P
Calcium carbonate(CA)	BG306, Particle size = 0.1~1 μ m
Terephthalic acid(DB)	C, P

成核剂的用量为 PP 重量的 0.5%. 用无水乙醇湿润聚丙烯的表面, 用溶剂溶解 DB、WA, 然后将它们与聚丙烯湿法混合, 真空干燥; 碳酸钙固体粉末成核剂与聚丙烯干法混合, 然后用挤出机挤出, 进一步混合, 得到含不同成核剂的聚丙烯(NPP)样品(WA-PP,

* 1997-07-18 收稿, 1997-11-30 修稿; ** 通讯联系人

CA-PP, DB-PP).

聚丙烯在 210℃ 熔融 5min, 然后在 125~150℃ 不同温度的油浴中结晶得到聚丙烯结晶样品. 然后在 N_2 气氛中, 用 Perkin-Elmer DSC-4 型差示扫描量热仪测定不同 NPP 样品的熔融温度. 所用 X-射线衍射仪为日本理学公司的 D/max-DB 衍射仪.

2 结果与讨论

经典的平衡熔点的定义是结晶温度(T_c)与熔融温度(T_m)相关曲线与直线 $T_m = T_c$ 的交点温度^[4]. 也有人用小角 X-ray 散射(SAXS)测定聚合物的片晶厚度(L)与熔融温度的关系, 然后外推到 $L = \infty$ ($1/L = 0$)得到的温度为平衡熔点^[1,5].

本文采用 DSC 方法, 测定聚丙烯的 T_m - T_c 相关曲线, 求得它与直线 $T_m = T_c$ 的交点温度, 即为平衡熔点.

首先要考虑的是成核剂的加入对聚丙烯结晶晶型的影响. WAXD 结果表明纯聚丙烯在 125℃ 下结晶时, 得到的是 α 晶型, 加入戊二酸、碳酸钙或对苯二甲酸, 得到的是也 α 晶型聚丙烯, 而且这些聚丙烯样品在不同结晶温度结晶得到的都是 α 晶型聚丙烯, 说明它们是聚丙烯的 α 晶型成核剂.

DSC 方法测定聚合物的熔融过程受升温速度的影响很大. 如果升温速度太慢, 存在熔融之后再结晶现象而影响测定结果, 尤其对 β 晶型聚丙烯^[3,7]; 如果升温速度太快, 高分子熔融的时温等效作用会使测定结果偏高. 我们选择升温速度为 20℃/min. 对高分子而言, 其熔融峰较宽, 所以熔融温度的定义对聚丙烯平衡熔点的测定是有影响的. 而文献中对熔融温度(T_m)的选取不统一, 有人选择熔融峰的峰尖温度, 也有人选择熔融峰低温侧的切点温度, 也有人选择熔融峰的终了温度. 在测定聚乙烯或其它聚合物的平衡熔点也存在同样的依赖性^[11], 本文选择熔融峰的峰尖温度定义为 T_m 值.

文献中报道了不同的 α 晶型聚丙烯平衡熔点值, 结晶温度区间的不同是造成这种不统一性的一个重要因素. 一般在低于 130℃ 下结晶外推得到 α 晶型聚丙烯的平衡熔点较低, 在 175.9~187.4℃ 之间; 而在 130℃~160℃ 之间结果外推得到的平衡熔点在 210±10℃. 作者认为结晶温度越高, 测定平衡熔点的值越可靠. 理论上说, 如果能象小分子一样选择接近平衡熔点的温度结晶为最好, 但对聚合物不现实, 因为如果结晶温度太高, 聚丙烯结晶时间太长, 很难使聚合物结晶完成, 同时由于结晶温度太高会使聚合物热降解而影响实验结果, 我们选择在 125~150℃ 温度区间内结晶, 而后外推求得聚丙烯的平衡熔点. 图 1 是纯聚丙烯和 CA-PP 试样在不同温度下结晶后的 DSC 曲线. 不同试样的熔融温度与结晶温度的依赖关系见图 2. 外推得到的 T_m^* 值列于表 2 中. 不加成核剂的 α 晶型聚丙烯的 T_m^* 值为 219℃, 和文献中^[2,6]的结果相近. 以戊二酸、碳酸钙、对苯二甲酸作成核剂成核的 α 晶型聚丙烯的 T_m^* 为 215~217℃, 与纯聚丙烯的平衡熔点值相差甚小. 这表明成核剂的引入对聚丙烯平衡熔点影响很小. 成核剂只影响聚丙烯成核结晶速度(对聚丙烯的结晶动力学方面有影响), 而不影响聚丙烯的平衡熔点(聚丙烯热力学参数).

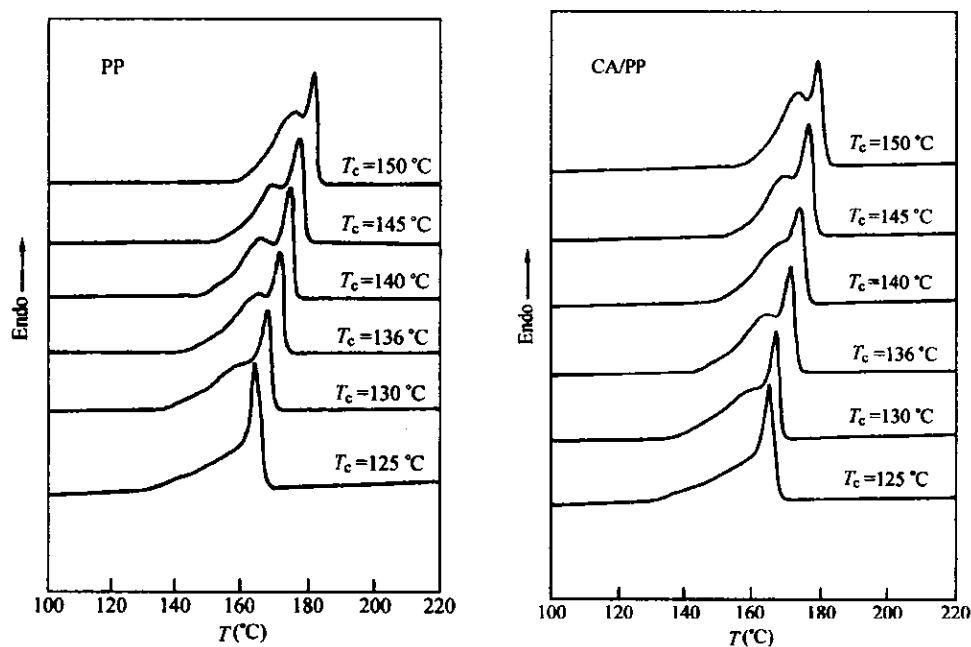


Fig. 1 Melting DSC curves of (a) PP and (b) CA-PP crystallized at different temperature (T_c)

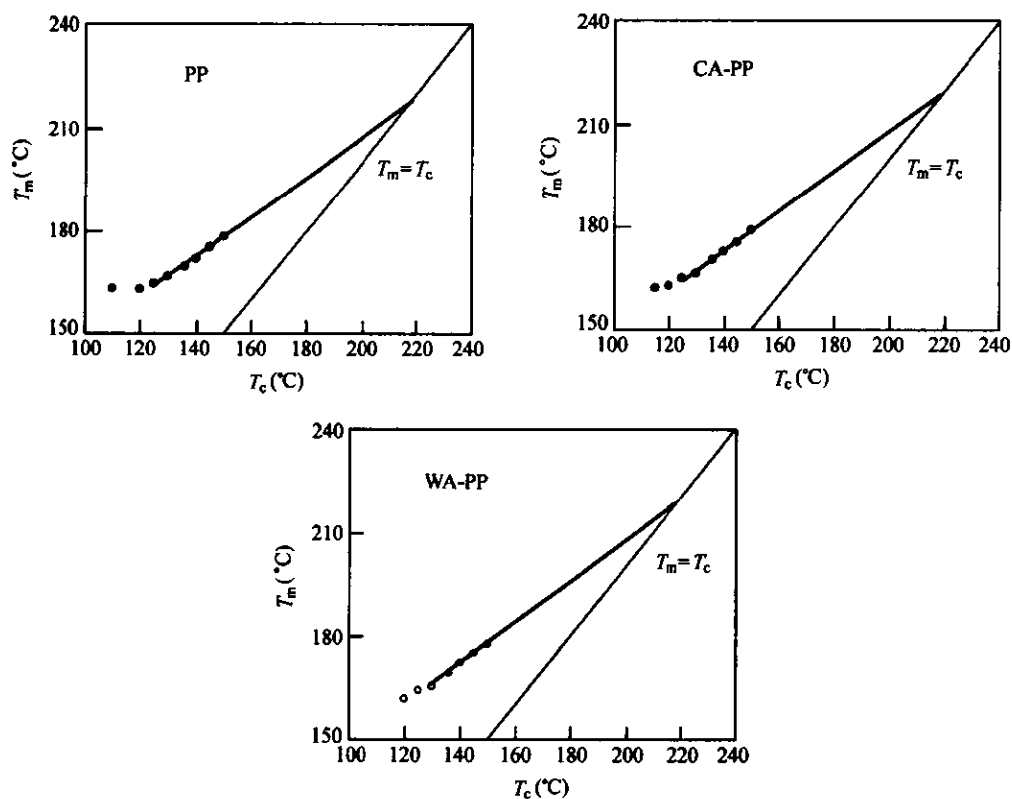


Fig. 2 Plots of the peak temperature of the melting endotherm (T_m) by DSC vs. the crystallization temperature (T_c)

Table 2 Values of the equilibrium melting temperature for NPP

Sample	Crystal modification	T_m^* (°C)
PP ₂₄₀₁	α	218.9
CA-PP	α	217.1
DB-PP	α	215.0
WA-PP	α	216.9

通过以上的研究表明,成核剂的引入只影响聚丙烯的结晶动力学,而聚丙烯的平衡熔点,这一熔融热力学参数(T_m^*)由聚丙烯本身来决定,成核剂对聚丙烯的平衡熔点值影响很小.

REFERENCES

- 1 Cheng S Z D, Janimak J J, Zhang A. *Macromolecules*, 1990, 23:298~303
- 2 Varga J. *Journal of Thermal Analysis*, 1986, 31:165~172
- 3 Petraccone V, Guerra G, Rosa C D, et al. *Macromolecules* 1985, 18:813~814
- 4 Monasse B, Haudin J M. *Colloid & Polymer Science*, 1985, 263:822~831
- 5 Mucha M. *J Polym Sci, Polymer Symposium*, 1981, 69:79~89
- 6 Lovinger A J, Chua J O and Gryte C C. *J Polym Sci, Polymer Physics Edition*, 1977, 15:641~656
- 7 Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24:3~26
- 8 Samuels R J. *J Polym Sci, Polymer, Physics Edition*, 1975, 13:1417~1446
- 9 Martuscelli E, Pracella M, Crispino L. *Polymer*, 1983, 24:693~699
- 10 Janimak J J, Cheng S Z D, Zhang A. *Polymer*, 1992, 33:728~735
- 11 Wunderlich B, Melillo L, Comier C M, et al. *J Macromol Sci Phys*, 1967, B1:485~487

INFLUENCE OF NUCLEATING AGENTS ON THE MELTING BEHAVIOR OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

CHEN Yan, XU Mao

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

Abstract The equilibrium melting temperature (T_m^*) of isotactic polypropylene (iPP) was studied by DSC technique for samples with different nucleating agents including calcium carbonate(CA), terephthalic acid(DB) and glutaric acid(WA). The (T_m^*) values of α -modification iPP crystals obtained for samples with different nucleating agents were found to be within a narrow temperature range of 488~492K, almost independent on the nucleating agents.

Key words Nucleating agent, Equilibrium melting temperature, Polypropylene