

聚合物结晶成核剂作用的表征方法的比较和研究

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 用聚合物的等速降温过程的结晶温度,等温结晶过程的半结晶时间($t_{1/2}$)或结晶速度常数(K),结晶过程的晶核密度或球晶尺寸大小和聚合物结晶成核界面自由能($\sigma\sigma_c$ 或 σ_c)大小等方法描述了碳酸钙、对苯二甲酸、苯甲酸钠对聚丙烯成核结晶过程的影响.通过对不同方法的比较,结果表明不同方法是从不同角度来反映助剂对聚合物成核结晶过程的影响,聚合物结晶温度的高低和等温结晶过程的半结晶时间或结晶速度常数是描述聚合物整体结晶速度的参数;而聚合物结晶过程中晶核密度或结晶完了时聚合物球晶尺寸,和聚合物结晶成核界面自由能大小与聚合物的成核难易程度直接相关,是判断聚合物结晶成核速度的方法.但不同方法之间存在一定的相关性,所以用不同方法测定的结果之间有较好的可比性,可根据具体条件选用一种方法.多种方法的配合使用可以较全面的了解成核剂的作用.

关键词 成核剂,成核作用,表征方法

在聚合物成型加工过程中,结晶是普遍存在的现象,尤其是对分子链结构比较规整的聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、聚氧乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等.聚合物结晶学也一直是人们的热门研究课题.聚合物的结晶与小分子化合物的结晶存在明显的差别:一方面,由于高分子的分子量大,分子链长,分子链间的相互作用大,导致高分子链的运动比小分子困难,尤其是对刚性分子链或带庞大侧基的、空间位阻大的分子链,所以,高分子的结晶速度一般比小分子慢;另一方面,由于高分子分子链结构和分子量的不均一性,以及在结晶过程中由于高分子链的运动松弛时间长,分子链的迁移速度慢,使得高分子很难形成结构完整的晶体,也很难得到完全结晶的高分子材料(高分子材料一般以结晶部分与无定形部分共存的状态存在).聚合物材料结晶度的高低,结晶形态和结晶结构的差异将影响聚合物材料的性能,从而影响其应用,所以,在聚合物材料的加工过程中,常常要控制聚合物的结晶过程,以得到实用的高分子制品.人们在研究中发现,在聚合物中加入某些物质能够降低聚合物的球晶尺寸,提高聚合物的结晶速度,有时还能提高聚合物的结晶度,改善聚合物的加工性能,这些物质被称为成核剂.高效成核剂的用量很少就能有效的降低材料的球晶尺寸,提高聚合物的结晶速度,对材料的化学结构和其他性能影响很小,所以加成核剂的方法是工业上常用的,也是最简便实用的聚合物材料球晶尺寸控制,提高聚合物结晶速度的方法.

成核剂对聚合物结晶成核的促进作用有选择作用,并非一种成核剂能促进所有的聚合物的成核结晶.同时不同结构的成核剂对同一聚合物的成核结晶促进作用效果是不同

* 1997-08-30 收稿, 1998-03-25 修稿; ** 通讯联系人

的.如何考察成核剂对聚合物成核结晶促进作用的效果对选择适当的成核剂极有实际意义.另一方面,研究成核剂对聚合物成核促进作用机制可为寻找开发新的成核剂提供理论指导.所以研究成核剂对聚合物成核结晶的促进作用具有理论和实际意义.

聚合物的结晶过程可以在等温结晶条件下,也可以在非等温结晶条件下研究.而研究成核剂对聚合物结晶过程的影响的实验方法很多,有偏光显微镜(PLM)法、扫描电子显微镜(SEM)法、小角激光光散射(SALS)法、量热法、差示扫描量热(DSC)法、光谱法、体积热膨胀法、解偏振光法等等.虽然测试方法很多,但是考察聚合物成核结晶速度快慢的参数大致有如下四个:(1)聚合物的结晶温度.常用 DSC、量热法等方法测得聚合物在等速降温过程中的结晶温度.一般来说结晶温度越高结晶峰越尖锐,说明聚合物的结晶速度越快.(2)等温结晶过程的半结晶时间($t_{1/2}$)或等温结晶过程的 Avrami 方程中的速度常数 K 值.聚合物结晶过程总是伴随一些物理量,如体积、热焓等的变化,通过测定这些物理量随结晶时间的变化,可得到聚合物的等温结晶动力学数据,通常用 Avrami 方程来描述聚合物的等温结晶过程.在同样的结晶温度(或过冷度)下,半结晶时间越短或结晶速度常数越高,聚合物的结晶速度越快.测定聚合物的等温结晶过程的方法很多,如 DSC 法、量热法、光谱法、体积热膨胀法、PLM 法、解偏振光法等.(3)聚合物结晶过程中晶核密度,聚合物结晶完成时球晶尺寸.在同样的结晶条件下结晶时,晶核密度越大,结晶后球晶尺寸越小,说明聚合物成核速度越快.通常可以用 PLM、SEM、SALS 等方法直接或间接测定聚合物的球晶大小和晶核密度.(4)聚合物结晶成核的界面自由能(σ_e 或 $\sigma\sigma_e$).成核界面自由能越小,说明聚合物成核结晶越容易^[1~3].可用聚合物等温结晶速度对结晶温度的依赖关系,求算聚合物结晶过程的结晶成核界面自由能值.

可见研究成核剂对聚合物结晶成核和结晶的促进作用的测试方法很多,但是目前还没有统一的标准方法,用不同方法测定的结果之间如何关联,报道较少.所以有必要研究不同研究方法之间的相关性和各种方法的优缺点及其适应性.这对不同方法研究成核剂对聚合物成核结晶的促进作用的信息之间的交流利用,以及对成核剂的研究和应用是非常重要的.

等规聚丙烯(iPP)分子链结构规整,本身容易结晶生成大尺寸球晶,成核剂对它的结晶结构的影响明显,容易比较成核剂的成核效果,同时前人对聚丙烯成核剂的研究和开发作了很多研究,找到了许多不同结构、不同成核效果的成核剂^[4~6].等规聚丙烯是应用相当广泛的三大通用塑料之一,所以本文以等规聚丙烯为研究对象,选择了无机盐碳酸钙(CA)、有机盐对苯二甲酸钠(BNA)及有机物对苯二甲酸(DB)三种不同结构,不同成核效果的 α 晶型成核剂为代表,采用不同方法研究这些成核剂对聚丙烯结晶结构、结晶动力学等方面的影响,比较各种研究方法的特点及其相关性和适应性.

1 实验部分

实验中所用原料及规格列于表 1 中.

成核剂的用量为 iPP 重量的 0.5%.用无水乙醇浸润聚丙烯粉表面,用各自的溶剂溶解 DB、BNA,与聚丙烯湿法混和,真空干燥;碳酸钙固体粉末成核剂与聚丙烯干法混和.成核剂与聚丙烯混和后,用挤出机进一步挤出混合,得到含不同成核剂的聚丙烯(NPP)样

品, 样品分别记为: CA-PP, BNA-PP, DB-PP.

在 N_2 气氛中, 用 Perkin-Elmer DSC-4 型示差扫描量热分析仪测定不同 NPP 样品的非等温结晶过程和等温结晶过程. 等温结晶动力学研究的步骤是: 先以 $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 210°C , 恒温 8min 消除热史影响, 然后快速降温到一定温度等温结晶, 测定

试样在结晶过程中热焓 (H) 的变化. 为保持测试样品受热历史相同: 将 NPP 压成约 0.2mm 厚的薄片, 每次取样只作一个结晶温度的实验.

把不同 NPP 样品在 210°C 下熔融 8min, 放入温度为 125°C 的硅油浴中结晶 5h, 并测定 125°C 结晶的 NPP 的 WAXD 图谱, 研究成核剂对聚丙烯结晶结构的影响. 用正交偏光显微镜观测 NPP 的球晶大小.

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯样品的结晶温度

本文用 DSC 方法测定聚丙烯样品的结晶温度. 纯聚丙烯和 NPP 的 DSC 研究结果列于图 1 和表 2. 从图表中可以看到碳酸钙的引入使聚丙烯的结晶温度提高约 2.1°C , 而且结晶峰变得尖锐, 说明碳酸钙的引入对聚丙烯的结晶速度稍有提高; 而对苯二甲酸和苯甲酸钠的引入分别使聚丙烯的结晶温度提高了 15.3°C 和 13.2°C , 可见对苯二甲酸和苯甲酸钠大大地促进聚丙烯的结晶速度. 此方法比较简单快速, 重复性好. 而且结晶条件与实际加工过程相似, 在实际生产中常用. 同时可以从 DSC 曲线上得到聚合物的结晶热焓和熔融热焓, 从而求算聚合物的结晶度 (X_c):

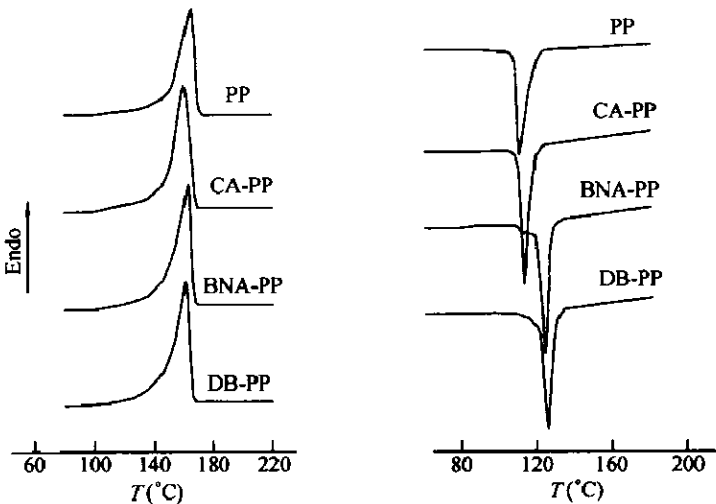


Fig. 1 DSC curves of NPPs
Heating rate: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Cooling rate: $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \tag{1}$$

其中 $\Delta H, \Delta H_0$ 分别为聚合物样品的结晶热焓(或熔融热焓)和完全结晶样品的结晶热焓(或熔融热焓). 表 2 的结果表明三种成核剂的引入对聚丙烯的结晶度稍有提高, 但不明显. 需要强调说明的是, 聚合物的结晶速度受成核速度和晶体生长两个方面的控制. 用测定聚合物结晶温度的方法只能大致判断聚合物的整体结晶速度大小, 不能分辨添加剂的引入是促进聚合物结晶成核还是促进晶体生长.

Table 2 DSC results for NPPs

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PP ₂₄₀₁	110.2	98.2	164.0	98.1
CA-PP	112.3	100.7	162.3	99.9
BNA-PP	123.4	101.2	162.0	102.7
DB-PP	125.5	104.7	162.0	103.0

T_c, T_m are top temperatures of crystallization and melting peaks respectively

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

2.2 聚丙烯等温结晶过程的半结晶时间和结晶速率常数

测定聚合物等温结晶动力学的方法很多, 我们用 DSC 方法测定聚合物的等温结晶动力学. 测试样品在某一时刻 t 的相对结晶度 ϑ 可由下式求得:

$$\vartheta = X_c(t)/X_c(\infty) = \int_0^t [dH(t)/dt] dt / \int_0^{\infty} [dH(t)/dt] dt \tag{2}$$

式(2)中 $dH(t)/dt$ 是热焓变化速率, $X_c(t), X_c(\infty)$ 分别为样品在 t 时刻的结晶度和结晶完成时的结晶度. 与膨胀计法相似, DSC 测定的结果可用 Avrami 方程解析, 从而求得结晶动力学参数.

$$\vartheta = X_c(t)/X_c(\infty) = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{3}$$

$$\lg[-\ln(1 - \vartheta)] = \lg K + n \lg t \tag{4}$$

上式中 K 为结晶速率常数, n 为 Avrami

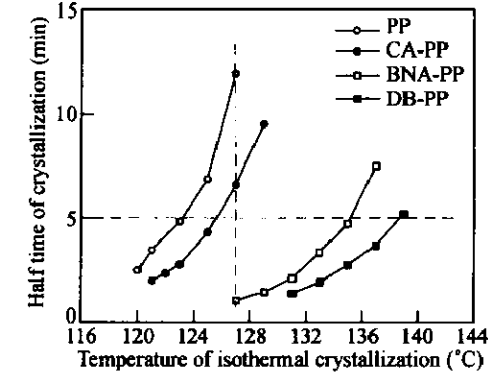


Fig. 2 Plots of $t_{1/2}$ vs. T_c for isothermal crystallization of NPPs

指数, 与成核机理及晶体生长速率有关. 纯聚丙烯和各 NPP 的等温结晶结果列于表 3. 在相同的结晶温度(相同的过冷度)下, 半结晶时间越短或 K 值越大, 说明结晶速度越快. 图 2 是不同聚丙烯样品的半结晶时间随结晶温度的变化图. 从图中可以看到, 当结晶温度为 127 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纯聚丙烯的半结晶时间为 11.95min, 而碳酸钙的引入使聚丙烯的半结晶时间降低为 6.85min, 可见碳酸钙能促进聚丙烯的结晶速度; 苯甲酸钠使聚丙烯的半结晶时间降低到 1.05min, 使聚丙烯的结晶速度提高很明显, 对

苯二甲酸使聚丙烯的结晶速度提高更大.

Table 3 Values of isothermal crystallization parameters of NPPs

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{min}^{-n})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$K_g(\text{K}^{-2})$	$\sigma_c(\text{J/m}^2)$
PP	120	2.45	7.32E-2	2.50	9.18×10^5	0.156
	211	2.43	3.35E-2	3.47		
	123	2.14	2.38E-2	4.82		
	125	2.16	1.07E-2	6.85		
	127	2.32	2.21E-3	11.95		
CA-PP	121	3.11	7.83E-2	2.01	8.30×10^5	0.141
	122	3.03	5.16E-2	2.36		
	123	3.07	2.98E-2	2.78		
	125	2.91	9.90E-3	4.30		
	127	2.93	2.75E-3	6.58		
	129	3.08	6.68E-4	9.50		
DB-PP	131	3.13	0.245	1.39	5.10×10^5	0.087
	133	3.31	7.87E-2	1.93		
	135	3.43	2.15E-2	2.75		
	137	3.55	6.80E-3	3.68		
	139	3.54	2.09E-3	5.18		
BNA-PP	127	3.49	0.577	1.05	6.64×10^5	0.113
	129	3.67	0.161	1.45		
	131	3.87	3.76E-2	2.12		
	133	3.93	5.90E-3	3.36		
	135	3.70	2.19E-3	4.73		
	137	3.62	4.76E-4	7.49		

可以比较样品以同一结晶速度结晶时所需的结晶过冷度的高低来判断聚合物的结晶难易程度:如果样品以同一速度结晶时要求的过冷度小(结晶温度高),说明此样品容易结晶.

从图 2 中得到不同聚丙烯样品在某一结晶速度下结晶时所要求的结晶温度,若以 208℃ 为 α 晶型聚丙烯的平衡熔点,可推算各自要求的结晶过冷度.表 4 列出了含不同成核剂聚丙烯半结晶时间为 5min 时要求的过冷度,可见含成核剂碳酸钙、苯甲酸钠、对苯二甲酸的聚丙烯样品所要求的过冷度依次降低,分别为 82.4℃、72.8℃、71.2℃,比纯聚丙烯样品要求的过冷度 84.8℃ 低.结果表明,碳酸钙、苯甲酸钠和对苯二甲酸的引入能缩短聚丙烯的结晶时间,提高聚丙烯的结晶速度,对苯二甲酸和苯甲酸钠对聚丙烯结晶速度的促进作用更明显.这些结果和前面非等温结晶结果是相吻合的.同样需要说明的是,测定聚合物的半结晶时间或结晶速度常数 K ,是表征聚合物的整体结晶速度,也不能分辨结晶成核速度和结晶生长速度.用等温结晶方法测定聚合物的半结晶时间或 K 值,其优点是能直接得到聚合物的结晶速度,指导加工过程中的成型时间.

从前面的等温结晶和非等温研究结果表明:碳酸钙、苯甲酸钠和对苯二甲酸都起到促进聚丙烯结晶的作用,是聚丙烯的结晶促进剂,苯甲酸钠和对苯二甲酸的促进效果比碳酸

钙的促进效果更显著。

Table 4 The degree of super cooling of samples required for crystallization with half-time of 5min

Samples	PP	CA-PP	BNA-PP	DB-PP
Super cooling degree	84.8	82.4	72.8	71.2

2.3 聚合物结晶过程中晶核密度大小和球晶尺寸

如果成核剂的引入能起到促进聚丙烯的结晶成核的作用,则聚丙烯在结晶过程中,球晶的数量增加,球晶的尺寸减小.聚丙烯球晶变得越小,说明成核剂的成核效果越强.本文采用 PLM 方法直接观察聚合物在结晶过程中的晶核密度和结晶样品的球晶大小,从而直接判断成核剂对聚合物成核速度的影响.对 NPP 在 125℃ 结晶 5h 后得到的试样进行观察可以看到碳酸钙使聚丙烯球晶稍有减小,而对苯二甲酸和苯甲酸钠的引入大大减小了聚丙烯的球晶尺寸.这说明这三种物质的加入,确实起到了促进聚丙烯结晶成核作用,是聚丙烯的结晶成核剂,只是碳酸钙的成核能力较弱.用 PLM、SEM 等方法观察成核剂对聚合物结晶过程的晶核密度和结晶得到的球晶尺寸,可直接得到成核剂对聚合物结晶成核速度的影响,但在观测样品时,往往因为视野面积小而使测定结果的误差大,不同的观察区域,可能得到不同的结论,所以,需要对多个结晶样品,不同区域的测试结果作统计平均,才能得正确的结果.

2.4 聚合物结晶过程的界面自由能

可用下式(5)表征结晶速度与结晶温度 T_c 间的依赖关系^[7]:

$$\ln(1/t_{1/2}) = A - B_k(T_m^*)^k/[T_c(\Delta T)^k] \quad (5)$$

T_m^* 是平衡熔点, $\Delta T = T_m^* - T_c$ 为结晶过程的过冷度.不同成核结晶模型 $k=1$ 或 2. A 在较小的过冷度范围内可以近似为常数. B_k 依赖于结晶成核过程的平均界面自由能($\bar{\sigma}$)和结晶热焓 ΔH_m^* ,可用式(6)表示:

$$B_k \propto (\bar{\sigma})^{k+1}/(\Delta H_m^*)^k \quad (6)$$

按式(5),以 $\ln(1/t_{1/2})$ 对 $(T_m^*)^k/[T_c(\Delta T)^k]$ 作图可以得到 B_k 值.图 3 是两个样品的作图情况,全体样品的 B_k 值列于表 5.

Table 5 The effect of nucleators on the values of B_k for the crystallization of NPP

Samples	T_m^* (K)	$B_1(\times 10^3)$	$B_2(\times 10^2)$
PP	481.15	1.57	1.22
CA-PP	481.15	1.43	1.09
BNA-PP	481.15	1.17	0.82
DB-PP	481.15	0.90	0.61

也可根据 Hoffman 等^[8,9]的结晶动力学理论按下式(7)求得成核因子 K_g :

$$\frac{1}{n} \ln K + U^*/R(T_c - T_\infty) = C - K_g/(fT_c\Delta T) \quad (7)$$

其中 U^* 是高分子链段迁移活化能, T_∞ 是低於 T_g 的某个温度,此时聚合物的粘度为无穷大, f 是一校正因子. $K_g \propto \sigma\sigma_e/\Delta H_m^*$, $\sigma\sigma_e$ 分别是平行和垂直分子链的晶面的界面自由

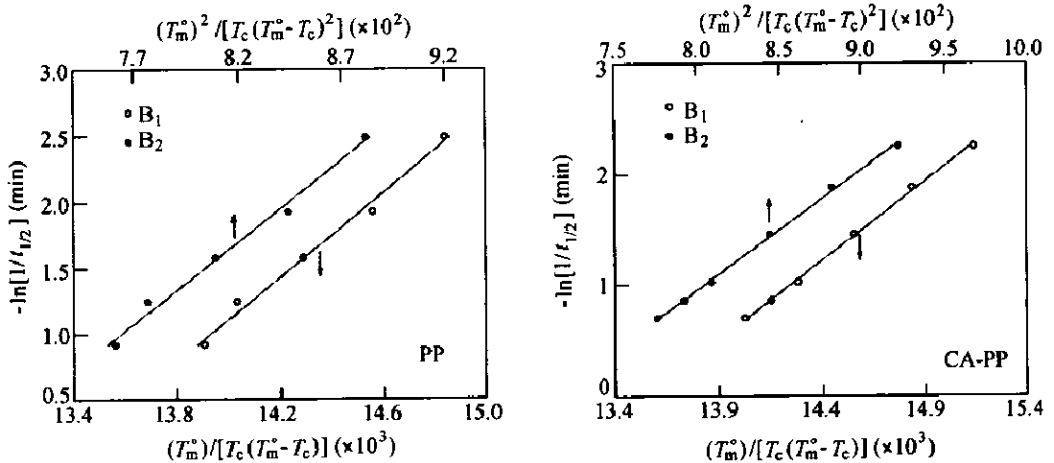


Fig.3 Plots of $\ln(1/t_{1/2})$ vs. $T_m^*/T\Delta T$ and $(T_m^*)^2/T(\Delta T)^2$ for PP and CA-PP

能.按式(7)的作图和 K_g 值见图 4 和表 3. 计算所需参数按文献[10]取值.

结果表明成核剂的引入都降低了聚丙烯结晶成核的界面自由能,碳酸钙的引入使 B_k 值和 K_g 值都略有下降,但下降幅度较小;成核剂 DB 和 BNA 的引入,使 B_k 值和 K_g 值明显降低. 聚合物熔体在结晶成核过程中,要克服新生的晶核界面自由能位垒,成核界面自由能的大小直接影响结晶成核的难易程度.成核的界面自由能越小,聚合物结晶成核过程中克服的位垒越小,成核越容易,反之,成核界面自由能越大,聚合物熔体不易结晶成核.考察成核剂对聚合物成核界面自由能影响是研究成核剂对聚合物成核结晶影响的直接研究方法.

2.5 不同表征方法的比较和研究

本文用不同方法研究了几种不同成核剂对聚丙烯成核结晶过程的影响,并比较了这些研究方法的特点.结果表明:虽然不同方法是用不同的参数,从不同角度反映成核剂对聚合物结晶过程的影响,但不同方法的研究结果是一致的,各种方法所描述的不同成核剂对聚丙烯成核结晶影响的变化规律是相同的.其原因是本文研究的等温结晶过程和非等温结晶过程都是受成核控制的结晶过程.聚合物在受成核控制的结晶温度区间内结晶,成核速度的提高必然加快聚合物的整体结晶速度,反过来,在受成核控制的结晶过程,聚合物整体结晶速度提高很有可能是由于聚合物的成核速度加快的原因.所以不同方法之间存在一定的相关性,不同测试方法的结果可以相互比较,在研究中只选用其中任何一种方法来研究成核剂对聚合物成核结晶的影响是可行的.同时,不同的研究方法有各自的优点和适应性,相比而言,用 DSC 方法测定聚合物等速降温过程的结晶温度,比较聚合物的

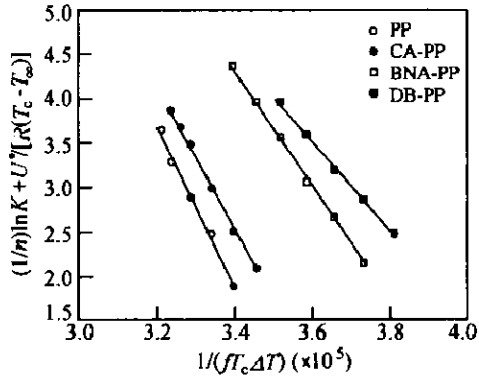


Fig.4 Plots of $1/n \ln K + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$ against $1/(f \cdot T_c \cdot \Delta T)$ for NPPs

结晶温度高低判断成核剂对聚合物的结晶的影响,其结果较为粗略,但此方法简单,而且重复性较高,结晶条件与实际加工过程更接近,比较具有实际应用价值.由于不同方法是从不同的角度来反映成核剂对聚合物结晶的影响,因此若选用多种方法配合研究,有可能得到成核剂对聚合物成核结晶过程影响的较全面的信息.

REFERENCES

- 1 Liu Xiaoping, Hu Shiru, Shi Lianghe, et al. *Polymer*, 1989, 30:273~280
- 2 Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, Vol. 2. New York: Academic Press, 1976.
- 3 Liu Jingjiang, Tang Gongben, Zhou Huarong, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47:2111~2117
- 4 Binsbergen F L. *Polymer*, 1970, 11:253~267
- 5 Beck H D. *J Appl Polym Sci*, 1967, 11:673~685
- 6 Rybníkar F. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38:1479~1490
- 7 Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- 8 Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24:3~26
- 9 Hoffman J D. *Soc Plast Eng Trans*, 1960, 4:315~321
- 10 Monasse B, Haudin J M. *Colloid Polym Sci*, 1985, 263:822~831

COMPARISON OF METHODS FOR CHARACTERIZING THE EFFECTS OF NUCLEATING AGENTS ON THE PROCESS OF POLYMER CRYSTALLIZATION

CHEN Yan, XU Mao

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

Abstract The influence of nucleating agent on the process of nucleation and crystallization of isotactic polypropylene from melt state was studied by different characterization methods including the measurements of the crystallization temperature in a non-isothermal cooling process, halftime and velocity constant in an isothermal crystallization process, the density of nuclei or the size of spherulites and the specific surface free energy for nucleus formation during crystallization. The nucleating agents used were calcium carbonate, sodium benzoate and terephthalic acid. It was found that all the three nucleating agents may have their influence on the crystallization of polypropylene. The results obtained by using different characterization methods were consistent with each other. It implies that there are some correlations between the parameters used for characterization in different methods. So it is feasible to use any one of these methods to evaluate the effect of additives on polymer crystallization in an applied research. However, the use of various characterization techniques may give you a comprehensive understanding of the effect of nucleating agents on the crystallization process of polymers.

Key words Nucleating agent of crystallization, Characterization method