

成核剂含量对 β 晶相聚丙烯结晶与熔融行为的影响*

张晓东 史观一

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 邮政编码: 200032)

摘 要

用 DSC 研究了 β 成核剂含量对 β 聚丙烯在等温与非等温结晶条件下的结晶与熔融行为的影响, 发现当成核剂含量为 0.005% 时, 结晶焓 ΔH_c 、 β 晶的熔融焓 $\Delta H_m\beta$ 及熔点 $T_m\beta$ 均为最大, 而 α 晶的相对含量最小。广角 X-衍射数据表明, 成核剂含量高的试样的(301)衍射峰的相对强度下降, 反映分子链排列的纵向有序性降低。根据聚丙烯分子在 β 成核剂上附生结晶的成核机理解释了上述结果。

关键词 聚丙烯、结晶、熔融、 β 晶型

聚丙烯可结晶成 α 、 β 、 γ 等晶型。最常见的是 α 晶型。 β 晶型(即六方晶型)是热力学上准安定的、动力学上不利生成的晶型。因此, 纯的 β 晶型一般是在极少数具有特殊结构的成核剂存在下生成的^[1-3]。关于聚丙烯的 β 相结晶, 较少有人研究。史观一等用 DSC 研究了聚丙烯在成核剂存在下的 β 相结晶^[4], 发现加入 0.1% 的成核剂后, 聚丙烯的结晶不再符合 Avrami 方程, Avrami 指数 n 是随着结晶程度 X_c 的增加连续减少的, 而且初始的 n 值从未加成核剂时的 3 升到 5 以上。由于聚丙烯 β 相结晶主要生成束状的不完全球晶, 曾试图用 Stein 的不完全球晶结晶的动力学理论来描述其结晶过程。该理论虽能定性解释 n 值的增大及其随 X_c 的变化, 但实验数据与理论曲线并不完全符合。为了进一步阐明聚丙烯 β 相结晶的机制, 我们研究了 β 成核剂含量对聚丙烯结晶与熔融行为的影响, 并用附生结晶成核机理对所得结果作了解释。

实 验 部 分

聚丙烯试样为向阳化工厂产品, 牌号 SOF、熔融指数为 1g/10min、粘均分子量约 40 万。 β 成核剂由庚二酸与硬脂酸钙配制而成^[5]。试样的结晶与熔融在 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热仪上进行, 仪器配备 TADS 微机。X-衍射数据用 Rigaku Geigerflex D/max-RB 型 X-射线衍射仪测得。

结 果 与 讨 论

1. 成核剂含量对等温结晶过程的影响

* 1990 年 10 月 9 日收到;

中国科学院重大项目基金及国家自然科学基金资助课题

聚合物的等温结晶一般遵循 Avrami 方程,其结晶程度 X_c 与时间 t 的关系可由下式表示:

$$\theta = 1 - X_c = \exp(-Kt^n)$$

以 $\log(-\ln\theta)$ 对 $\log t$ 作图,可得到一条直线,其斜率即为 Avrami 指数 n 。我们用量热法研究聚丙烯 β 相结晶动力学。在测定它在某一温度的结晶释热曲线后,可按下式计算聚丙烯在某一时刻 t 的结晶程度 X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt}$$

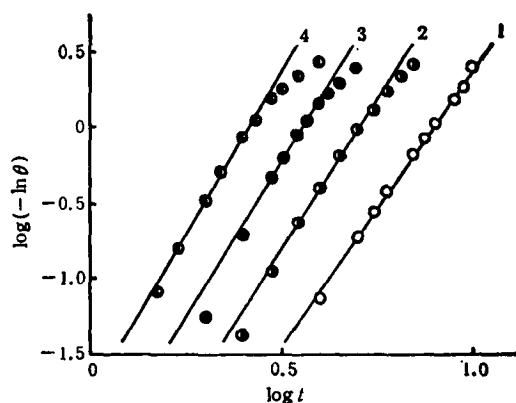


图1 聚丙烯在 130℃ 等温结晶的 $\log(-\ln\theta)$ 对 $\log t$ 图
 β 成核剂含量为 0.0001% (○)、0.0005% (●)、
 0.005% (●)、0.1% (●)

图1是含 0.0001、0.0005、0.005 及 0.1% β 成核剂的聚丙烯在 130℃ 等温结晶的 $\log(-\ln\theta)$ 对 $\log t$ 图。含 0.5% 成核剂的 PP 试样,由于结晶速率太快,未能记录完整的结晶释热曲线,故未将曲线绘出。从图1可知,除含 0.0001% 成核剂的曲线为直线外,其余均为曲线,与前文所得结果相同^[4]。曲线的曲率是随成核剂含量的增加而递增的。如果将曲线的中间部分近似作为直线测定斜率,则可以发现, n 值从 0.0001% 的 3.65 增加到 0.0005% 的 4.0, 再增加到 0.1% 的 4.3, 这表明 n 值是随

成核剂含量的增加逐渐增大的。我们测定了这些试样的半结晶时间 $t_{1/2}$ 及结晶释热曲线的面积 ΔH_c , 得到的结果列在表1。值得注意的是,当成核剂含量为 0.005% 时, ΔH_c 最大,达到 81.37 J/g。为了估计在此条件下形成的 β 晶的纯度,我们在 10℃/min 的升温速率下测定了这些试样的熔融曲线,由此得到了 β 及 α 晶型的熔点 $T_{m\beta}$ 、 $T_{m\alpha}$ 及相应的熔融焓 $\Delta H_{m\beta}$ 、 $\Delta H_{m\alpha}$ 等数据,均列在表1。表1表示,当成核剂含量为 0.005% 时, $\Delta H_{m\beta}$ 达到最大值,其时 $T_{m\beta}$ 也最高。

表1 β 成核剂含量对聚丙烯 130℃ 等温结晶的影响

成核剂含量 (重量%)	$t_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	$T_{m\beta}$ (℃)	$T_{m\alpha}$ (℃)	$\Delta H_{m\beta}$ (J/g)	$\Delta H_{m\alpha}$ (J/g)
0.0001	7.12	77.68	152.54	164.72	73.49	5.49
0.0005	4.58	78.65	153.35	165.03	76.30	3.23
0.005	3.28	81.37	153.69	165.16	78.39	3.60
0.1	2.38	78.73	152.99	163.61	75.96	4.86
0.5	1.87	69.18	153.35	163.64	71.94	7.50

虽然 $\Delta H_{m\beta}$ 、 $\Delta H_{m\alpha}$ 应该分别与 β 晶及 α 晶在试样中的含量及结晶度有关,但前人研究指出, β 晶熔融时要发生 β - α 重结晶,因此,测得的 $|\Delta H_{m\alpha}|$ 中包括原有的 α 晶及重结

晶生成的 α 晶的熔融焓等二部分的贡献^[4]。为了估计重结晶生成的 α 晶的熔融焓所占的比例,我们在低的升温速率 ($2.5^\circ\text{C}/\text{min}$) 下测定了不同成核剂含量试样的熔融曲线,得到的结果见图 2。从图 2 可知,对于含 0.005% 成核剂的试样,即使在 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下也只有一个 α 晶的熔融峰,没有 β - α 重结晶生成的 α 晶熔融峰;对于含 0.5% 的试样,虽然出现了由 β - α 重结晶生成的 α 晶的熔融峰,但它的贡献仍比较小。因此,在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下测得的 $\Delta H_{m\alpha}$ 、 $\Delta H_{m\beta}$ 应该能分别代表 α 、 β 晶在试样中的真正含量或结晶度。

我们又在 124 — 128°C 范围内,测定了不加成核剂与加 0.0001% β 成核剂的试样的结晶动力学曲线,发现所有曲线均为直线、符合 Avrami 方程。得到的 Avrami 指数 n 及 $t_{1/2}$ 值见表 2。从表 2 可知,加入 0.0001% 成核剂后, n 值从原来的 2.3 — 2.4 提高到 3.5 — 3.6 , 与结晶温度及结晶速率无关。

2. 成核剂含量对恒速降温结晶过程的影响

我们在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的恒速降温条件下,研究了 β 成核剂含量对 PP 结晶温度 T_c 、结晶释热 ΔH_c 的影响,得到的结果见表 3。从表 3 可知, T_c 均随成核剂含量的增加而上升,这符合成核剂能提高 PP 结晶温度的一般规律。值得注意的是,对大多数 PP 成核剂而言,只有当浓度超过 0.1% 时,才具有增加成核密度、诱导结晶的作用,可是对 β 成核剂来说,加入 0.0001 — 0.0005% 的成核剂,就能提高 PP 的结晶温度、诱导 β 相结晶。

表 2 聚丙烯等温结晶的结晶动力学数据

成核剂含量 (重量%)	0					0.0001				
结晶温度 ($^\circ\text{C}$)	124	125	126	127	128	124	125	126	127	128
Avrami 指数 n	2.38	2.36	2.36	2.34	2.44	3.65	3.56	3.60	3.58	3.63
$t_{1/2}$ (min)	4.67	6.23	8.12	9.90	12.42	1.65	2.06	2.64	3.17	4.22
ΔH_c (J/g)	80.32	79.57	80.07	77.68	77.77	77.89	78.02	79.32	79.78	81.91

为了估计其时生成的 β 晶及 α 晶的含量,同时我们也在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度下测定了降温结晶试样的 $\Delta H_{m\beta}$ 及 $\Delta H_{m\alpha}$, 得到的结果也列在表 3,表 3 还给出了 β 晶的熔点 $T_{m\beta}$ 。至于 α 晶的熔点在表 3 中未列入,因表 3 的试样是在冷却到室温的过程中结晶的,其结晶温度较低,形成的 β 晶熔融时易发生 β - α 重结晶而生成 α 晶,其熔点高于原有的 α 晶。这也是表 3 中 $\Delta H_{m\alpha}$ 值比表 1 中的相应值高的原因。

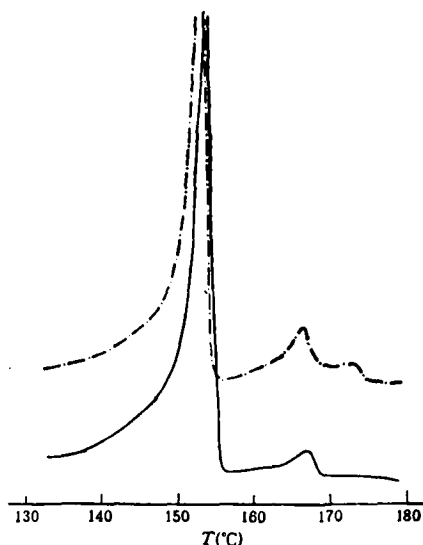


图 2 130°C 等温结晶试样的熔融曲线(升温速率 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$) β 成核剂含量为 0.0005% (—); 0.5% (---)

表 3 β 成核剂含量对聚丙烯降温结晶的影响

成核剂含量 (重量%)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	$T_{m\beta}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H_{m\beta}$ (J/g)	$\Delta H_{m\alpha}$ (J/g)	K	S
0	104.42	83.05					
0.0001	111.29	83.21	146.88	60.00	27.65	0.64	0.15
0.0005	112.80	81.75	148.64	68.67	19.15	0.90	0.15
0.005	114.50	85.69	150.20	74.29	16.34	0.92	0.14
0.1	116.24	83.76	149.12	73.37	16.76	0.94	0.084
0.5	116.67	83.21	150.41	72.82	17.35	0.93	0.067

我们还测定了这些试样的广角 X-射线衍射图, 见图 3。我们根据下式测得了 β 晶的相对含量即 K 值 (见表 3)

$$K = \frac{H(300)}{H(300) + H(110) + H(040) + H(130)}$$

式中 $H(110)$ 、 $H(040)$ 、 $H(130)$ 与 $H(300)$ 是 α 晶衍射峰 (110)、(040)、(130) 与 β 晶 (300) 峰的高度。周贵恩等发现 $\beta(301)$ 峰的相对强度 $H(301)$ 与成核剂含量及 T_c 有关^[9]。因为 $H(301)$ 反映分子链在 c 轴方向排列的有序性, 故提出用

$$S = \frac{H(301)}{H(300) + H(301)}$$

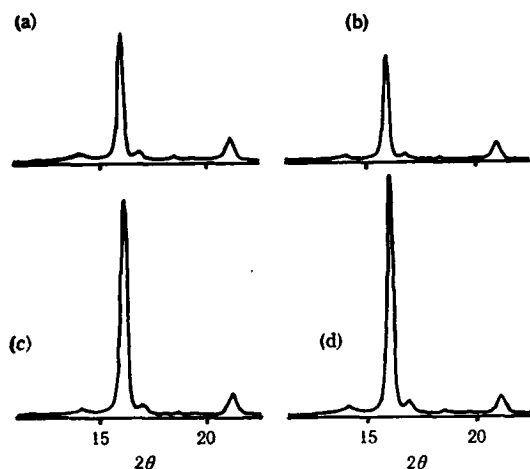


图 3 不同 β 成核剂含量试样的广角 X-射线衍射图
成核剂含量为 (a) 0.0005%; (b) 0.005%;
(c) 0.1%; (d) 0.5%

来表征 β 晶的有序性 (见表 3)。从表 3 可知, 当成核剂含量从 0.0001% 增加到 0.005%, K 值及 $\Delta H_{m\beta}$ 均增加, S 值保持不变, 说明生成的 β 晶的量是随成核剂含量的增加而增加的, $T_{m\beta}$ 值则随着 T_c 的增加而增大, 符合一般规律。当成核剂含量从 0.005% 增加到 0.5% 时, K 值及 $\Delta H_{m\beta}$ 基本保持不变, $T_{m\beta}$ 也不再随 T_c 的升高而升高, 而是保持常值, S 值显著下降, 这可以解释为由于 β 晶的纵向有序性的下降, 导致熔点降低, 抵销了因 T_c 上升而使 $T_{m\beta}$ 升高的影响。

我们发现的成核剂含量对 β 晶含量及熔点的影响的规律是不寻常的,

很难用传统的观点进行解释。要解释这些实验结果, 显然要考虑 β 晶的特殊成核机理。

Wittmann 等根据附生结晶的晶体与聚烯烃成核剂结构上的相似性, 提出可用附生结晶机理来解释聚合物成核剂的成核作用^[6]。他们指出, 过去否定聚烯烃在成核剂存在下结晶为附生结晶的理由是成核剂的非特异性, 所谓非特异性是指: i) 某一给定的成核剂对许多聚合物都有活性; ii) 同系列的羧酸盐都是聚烯烃的成核剂。他们认为这种论点是片面的。至于聚丙烯的 β 成核剂则具有特异性。首先, 只有在少数具有特殊结构的

β 成核剂存在下,聚丙烯才结晶成纯度高的 β 晶。已知的 β 成核剂主要有二类:一类是少数具有准平面结构的稠环化合物,如 γ 晶型喹吖啶酮红 (Quinacridone) 染料 E3B^[1]、三苯二噻嗪 (Triphenodithiazine)^{[2][7]}; 另一类由某些二元羧酸与周期表 IIA 族金属的氧化物、氢氧化物与盐组成^[3]。其次,同系列二元羧酸中只有少数几种具有成核活性。第三,作为底物的 β 成核剂与生长的聚丙烯 β 晶格之间具有结构上与结晶学上的相关性,即存在结构匹配。虽然许多问题有待阐明,但下列事实是已知的: (1) 只有 γ 晶型的 E3B 才能诱发 β 晶; (2) IIA 族金属的氢氧化物与碳酸钙均为六方晶^[4], 而 PP 的 β 晶也是六方晶; (3) 改变 IIA 族化合物晶体的阴、阳离子的性质,均会显著影响成核剂的活性。第四,这两类 β 成核剂均含有 C=O 及 C=S 基团, Garbarczyk 认为 C=O 或 C=S 与聚丙烯分子之间产生络合^[7]。因此,我们认为聚丙烯的 β 晶核是在作为底物的 β 成核剂晶体上附生结晶生成的。

当 β 成核剂含量很低 (0.0001%) 时,由于附生结晶中心很少或不完善 (完善的附生结晶中心应具有一定尺寸,并由一定数量的分子、原子构成), 因此生成的 β 晶核较少或不完善,故结晶生成的 β 晶稍少一些。随着成核剂含量增加,附生结晶中心也增加并趋于完善,形成了较多的 β 晶核使 β 晶生长更快,生成的 β 晶的有序性也高。当成核剂含量超过一定值后,由于结晶速率太快,附生结晶中心来不及完善化 (附生结晶中心最可能是络合二元羧酸的无机晶体,显然羧酸在晶体上的配置要符合一定的空间关系), 或是聚丙烯分子来不及调整手性以满足构成 β 晶的手性要求而产生了缺陷,降低了 β 晶在 C 轴方向的有序性,使熔点稍有下降,同时也使 α 晶含量增加。我们还发现,当结晶温度降低、结晶速率进一步增加时,形成了不稳定的、低熔点的 β 晶^[9]。只有较高的结晶温度、不太快的结晶速率,才能形成稳定的、有序度高的 β 晶。

参 考 文 献

- [1] Leugering H. J., *Makromol. Chem.*, **1967**, 109, 204
- [2] Garbarczyk J., Paukszta D., *Polymer*, **1981**, 22, 562.
- [3] 史观一、张景云等, β 晶型聚丙烯的生产方法, 中国专利 CN1004076B
- [4] 史观一、黄斌、张景云、曹友虹, *中国科学, B*, **1986**, 569
- [5] 周贵恩、何志群、郁建民、韩哲文、史观一, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 633
- [6] Wittmann J. C., Lotz B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1981**, 19, 1837.
- [7] Garbarczyk J., Paukszta D., *Colloid Polymer Sci.*, **1985**, 263, 985
- [8] Wyckoff R. W. G. *The Structure of Crystals*, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, **1924**
- [9] 史观一、曹友虹、黄斌、黄赛棠, *高分子学报*, **1987**, 359

EFFECT OF β -NUCLEATOR CONTENT ON THE CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVIOR OF β -PHASE POLYPROPYLENE

ZHANG Xiaodong, SHI Guanyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, Post code: 200032)

ABSTRACT

Effect of β -nucleator content on the isothermal and nonisothermal crystallization of β -phase polypropylene was studied using differential scanning calorimetry. The melting curves of the foregoing samples at isothermal and non-isothermal crystallization condition were also measured in DSC-2. The results obtained indicated that the sample containing 0.005% β -nucleator have the highest β -form crystallinity as expressed by ΔH_m , the highest melting temperature of β -form and lower α -form crystallinity. The WAXD measurement shows that the samples, crystallized in the presence of higher content of nucleator, have lower relative intensity of $\beta(301)$ diffraction peak which signifies the lower order of packing of β -form crystals along the chain direction.

Key words Polypropylene, Crystallization, Melting, β -Crystalline form