

稀土 β -成核剂对 1-丁烯本体聚合和产物 聚(1-丁烯)结晶性能的影响*

董小芳¹ 任合刚^{1,2} 刘智博¹ 段中余¹ 杨 敏¹
石艳红¹ 侯凯湖¹ 刘宾元^{1**}

(¹ 河北工业大学化工学院高分子材料科学与工程系 天津 300130)

(² 中国石油天然气股份有限公司 大庆化工研究中心 大庆 163714)

摘 要 采用 Ziegler-Natta 催化剂催化 1-丁烯本体聚合, 稀土 β -成核剂经原位聚合的方法加入到体系, 并考察成核剂加入量对产物聚(1-丁烯)的分子量和结晶性能的影响. 通过凝胶渗透色谱(GPC)、示差扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)和广角 X 射线衍射仪(WAXD)对聚合物进行表征分析. 实验结果表明, 随着稀土 β -成核剂加入量的增大, 催化活性有所下降, 聚合物等规度略有提高, 而聚合的分子量显著提高, 分子量分布变窄; 聚合时成核剂的加入提高了聚(1-丁烯)的结晶性能, 随着成核剂加入量的增多聚合物晶粒变小且尺寸趋向均一化, 聚合物结晶度也得到了提高, 当成核剂加入量为 30 mg 时, 聚合物结晶度和熔融焓出现突变现象. 此外, 稀土 β -成核剂的加入会改变熔融前聚(1-丁烯)中晶型 I' 和 III 所占比例从而影响聚合物的熔点, 成核剂的存在也改变了晶型 II 向晶型 I 的转变速率, 缩短了晶型转变周期.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 聚(1-丁烯), 稀土 β -成核剂, 结晶

等规聚(1-丁烯)是一种具有突出机械性能的半结晶聚烯烃塑料, 它存在 I、II、III、I'、II' 5 种晶型, 是一种多晶态的聚合物, 晶型 II、III、I' 不够稳定, 经熔融后在室温下约七天才可最终转变成稳定的晶型 I^[1-5], 由于聚(1-丁烯)的晶型转化时间比较长, 直接制约着其生产和使用, 故缩短晶型转变周期成为聚(1-丁烯)材料研究的重点之一.

加快聚(1-丁烯)中晶型 II 向晶型 I 的转变速率可采用共聚、共混或者添加成核剂等方法, 其中添加成核剂是改变结晶速度和晶型转变速率简单有效的办法. Shi 等^[6]研究了喹吡啶酮(E3B)、庚二酸和碳酸钙的混合物、山梨醇类、碳酸钙等成核剂对聚(1-丁烯)的结晶行为和晶型转变的影响, 发现喹吡啶酮(E3B)、庚二酸和碳酸钙的混合物在促进晶型转变方面效果较好. 上述添加成核剂的方法采用的是广泛使用的釜外添加成核剂即在聚合物加工过程中加入成核剂. 此外, 成核剂还可以在聚合时加入, 即釜内添加成核剂法, 此种方法可以使成核剂更好的分散在聚烯烃里面, 有利

于结晶的进行^[7-10]. Zhang 等^[7]首先开展了有关釜内添加成核剂进行丙烯聚合的研究, 作者未对成核剂对聚合行为的影响进行报道. 后来, Dong 课题组^[8-10]系统开展了釜内添加成核剂进行丙烯聚合的研究, 这些成核剂有的是作为催化剂的载体引入到聚合反应^[9]. 发现随着成核剂加入量的增加, 晶粒变小, 聚丙烯结晶峰温度增大, 结晶速率也增加. 但是釜内添加成核剂进行 1-丁烯聚合的研究尚鲜见报道.

本文研究了釜内添加稀土 β -成核剂对 Ziegler-Natta 催化剂催化 1-丁烯本体聚合的影响, 并采用 GPC、DSC、POM 和 XRD 对聚合物进行表征, 研究结果表明成核剂的加入使聚合物的分子量、熔点和结晶度均有所提高, 而且加快了不稳定晶型 II 向稳定晶型 I 的转变.

1 实验部分

1.1 实验原料

正己烷(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公

* 2014-01-22 收稿, 2014-02-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51373046, 21004017)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-10-0125)资助.

** 通讯联系人, E-mail: byliu@hebut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14024

司),分子筛干燥,并用高纯氩鼓泡除氧后使用;甲基环己基二甲氧基硅烷(工业级,天津市京凯化工有限公司)直接使用;四氯化钛(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)直接使用;邻苯二甲酸二异丁酯(AR,Acros 公司),分子筛干燥;氯化镁由大庆石化公司提供;助催化剂 AlEt_3 (美国 Albemarle 公司),用正己烷稀释成 1.0 mol/L 使用;稀土 β -成核剂(一类稀土羧酸盐)由广东炜林纳提供.1-丁烯(99.99%,天津市赛美特气体有限公司)直接使用.

1.2 催化剂的制备

在氩气保护下,把计量的氯化镁醇合物溶液加到冰盐浴冷却的四氯化钛中,滴加完毕升温至 120 ℃ 反应预定时间,静置,抽滤.等温度降至室温再加入定量的四氯化钛,后升温至 100 ℃ 并加入计量的邻苯二甲酸二异丁酯,在该温度下反应 0.5 h,再升温至 120 ℃ 反应一段时间,静置,用甲苯和正己烷洗涤数次,真空干燥得呈自由流动状态的固体催化剂,Ti 含量 2.59%.

1.3 1-丁烯本体聚合

将容积为 2 L 的不锈钢搅拌釜用高纯氮气充分置换后,在氮气的保护下,依次加入助催化剂三乙基铝(AlEt_3)、外给电子体甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS)、催化剂、 β -成核剂,启动搅拌.打开 1-丁烯进料阀,加入计量液态的 1-丁烯单体,再加入计量的氢气,升温至反应温度,聚合 2 h,反应过程中温度波动范围控制在 ± 0.1 ℃ 之内.聚合反应结束后,冷却并将多余的 1-丁烯放掉,真空干燥至恒重,称量计算活性.

1.4 分析测试

催化剂催化活性, $\text{Activity}(\text{g} \cdot (\text{g cat})^{-1}) = \text{产物的质量 } M(\text{g}) / \text{催化剂的质量 } m(\text{g})$;产物等规度($\text{II}(\%)$),经乙醚沸腾抽提 48 h 进行真空

干燥称重(g)与抽提前重量之比即为等规度^[11];分子量和分子量分布测试,以聚苯乙烯作标样,1,2,4-三氯苯为溶剂,150 ℃ 下在 PL GPC-220 型凝胶渗透色谱仪上进行测试,使用示差折光检测器;聚合物的 XRD 表征是在 PHILIPS 公司的 X'Pert 型 X 射线衍射仪进行,扫描速度 4 (°)/min,扫描范围 5° ~ 90°;熔点在美国 PE 公司的 Diamond 示差扫描量热仪上测试,温度范围为 30 ~ 150 ℃,升温速度 10 K/min.采用 3 次扫描的结果,计算熔点和结晶度.结晶度按下式计算:

$$\chi_c \% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \%$$

ΔH_f^0 为完全结晶的熔化热,聚(1-丁烯)完全结晶时的熔化热为 118.5 J/g^[12].

2 结果与讨论

2.1 稀土 β -成核剂对催化活性和聚(1-丁烯)物性的影响

从表 1 中可以看出,随着稀土 β -成核剂加入量的增多,催化剂的活性下降,而聚合物的等规度略有提高,聚合物的数均分子量显著提高,分子量分布变窄.成核剂的加入导致聚合物分子量增大的现象与 Dong 等^[8,9]研究结果类似.由于所加的稀土成核剂是一种羧酸盐,羧酸根具有一定的配位能力,我们推测加入的稀土 β -成核剂和外给电子体可能有类似的作用机理.催化剂中无规活性中心的 Lewis 酸性要强于等规活性中心的 Lewis 酸性^[13],成核剂中的羧酸根首先与催化剂中的无规活性中心作用而被减活化,因而催化剂活性会降低而聚合物等规度会增加.此外,稀土羧酸盐可以和烷基铝发生烷基化反应^[14-17],消耗一部分作为助催化剂的烷基铝,导致催化剂活性中心的数目减少,使体系活性下降,这一点也从体系里面活

Table 1 Characterization of poly(1-butene) with different contents of β -nucleating agent					
Nucleating agent(mg)	Activity (g·(g cat) ⁻¹)	II(%)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	MWD
0	15000	97.3	4.83	29.33	6.08
2	13000	99.7	6.56	25.30	3.86
4	12400	99.7	6.71	24.37	3.63
6	12100	99.9	7.33	26.14	3.57
10	10500	99.1	7.34	23.45	3.75
30	9200	98.1	7.15	27.26	3.81
50	8500	98.7	13.44	55.24	4.11
100	5400	98.4	13.37	54.62	4.08
200	3800	97.2	9.70	41.42	4.27

Polymerization conditions: 1-butene 200 g, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 300$, $n(\text{Al})/n(\text{Si}) = 30$, ED:CHMMS, $T = 30$ ℃, $P(\text{H}_2) = 0.15$ MPa, $t = 2$ h

性随成核剂用量的增加活性下降得到印证;同时,由于烷基铝的减少,减小了增长链向烷基铝的链转移^[18],有利于聚(1-丁烯)分子量增加.

2.2 POM 对聚(1-丁烯)结晶性能的分析

聚(1-丁烯)晶型生长和结晶形态变化的过程如图 1 所示,生长过程是从微小的晶粒开始,然后各个晶粒向四周慢慢生长,再相互重叠、覆盖,最终完成结晶^[19,20],形成球晶. 然而未加成核剂时聚合物体系晶粒比较大,“黑十字”球晶明显,生长较慢,且尺寸不均一,比较松散. 随着成核剂加入量增加,“黑十字”球晶清晰程度变弱,晶粒变小,晶粒明显变得完善且尺寸比较均一. 这主要是因为与未加稀土成核剂的聚合物相比,加有成核剂的聚(1-丁烯)更易于非均相成核,且体系里晶核多,有利于球晶的生长,晶核多也使球晶晶粒变小^[8, 21].

2.3 DSC 对聚(1-丁烯)结晶性能的分析

全同聚(1-丁烯)是一种多晶型聚合物,晶体型态有 I、II、III、I'、II' 5 种,其中晶型 III 和 I' 结构不稳定,当温度加热到接近熔融温度时转变成晶型 II,而亚稳态晶型 II 在经过室温放置 7 天以上最终转变为稳定的 I 型晶型^[1~5]. 从表 2 中可以看出,3 次 DSC 数据都表明,聚合时成核剂的加入使聚(1-丁烯)的熔点和结晶度提高了,且随着成核剂加入量的增多聚合物熔点和结晶度增大,这与所测聚合物等规度变化及 POM 观察结果一致. 当成核剂添加量为 30 mg 时 ΔH_{fi} 以及相应的

结晶度出现强烈的突变增大现象,这是因为聚(1-丁烯)的结晶度与成核剂的加入量有关^[22, 23]. 随着成核剂剂量的加大体系内的晶核数目随之增多,促进了聚(1-丁烯)的结晶,当体系内晶核数达到某一特定值时聚(1-丁烯)体系内形成晶型完善的球晶,结晶度达到最大;加入量超过该特定值时,由于结晶速率过快而不能形成完善的球型,导致聚合物结晶度有所降低. 此外还发现,在第一次升温时聚合物的熔融峰和熔融焓有所不同,这可能是由于成核剂的加入改变了原始聚合物中晶型 III 和 I' 的比例所致,这一推论在下面的 XRD 分析中可得到证明.

Table 2 DSC melting parameters of PB with different contents of β -nucleating agent

β -nucleating agent (mg)		0	4	10	30	100
T_{m1} (°C)	T'_{m1}	99.6	98.1	96.6	96.7	99.4
	T''_{m1}	118.4	117.5	116.6	116.9	119.2
ΔH_{f1} (J/g)	$\Delta H'_{fi}$	29.2	48.1	53.1	99.5	42.7
	$\Delta H''_{fi}$	26.9	34.4	35.0	64.4	30.5
χ_{c1} (%)	χ'_{c1}	24.6	40.5	44.8	83.9	36.0
	χ''_{c1}	22.7	29.0	29.5	54.4	25.7
T_{m2} (°C)		117.8	117.4	118.4	119.0	120.4
ΔH_{f2} (J/g)		29.0	30.9	33.9	37.1	42.8
χ_{c2} (%)		24.4	26.0	28.6	31.3	36.1
T_{m3} (°C)		123.1	125.1	126.1	127.4	128.9
ΔH_{f3} (J/g)		39.1	48.5	50.7	54.9	59.7
χ_{c3} (%)		33.0	40.9	42.8	46.3	50.4

2.4 XRD 对聚(1-丁烯)结晶性能的分析

图 2 是未经熔融的聚合产物的 XRD 谱图. 从

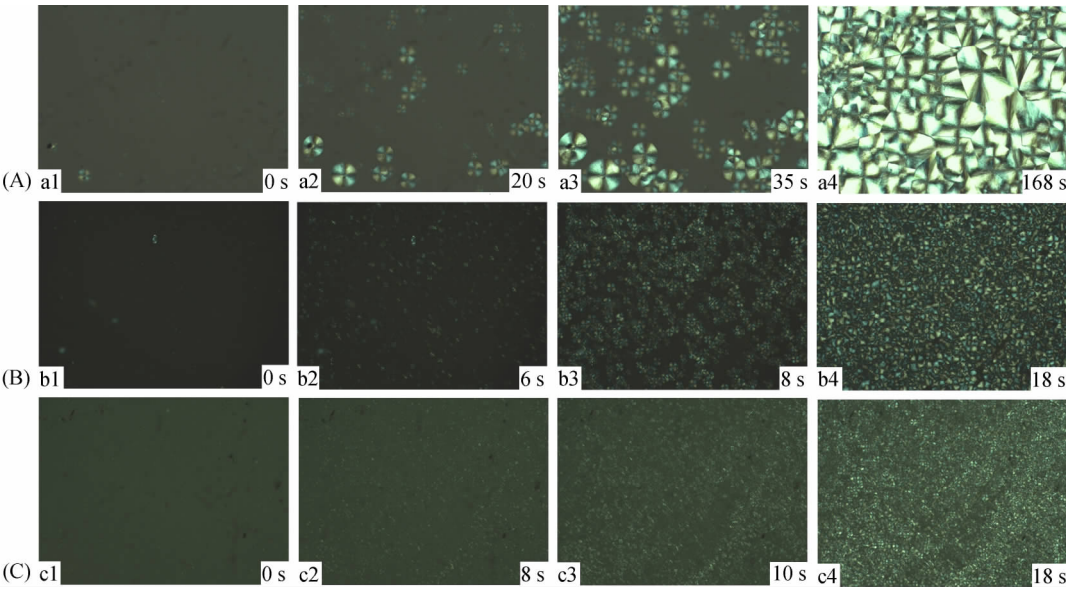


Fig. 1 POM images of crystalline morphology of PB (×100) with different contents of β -nucleating agent: (A) 0 mg, (B) 50 mg and (C) 100 mg

图 2 中可以看出, 无论成核剂加入与否, 聚合物均在 $2\theta = 10.2^\circ, 12.4^\circ, 14.3^\circ, 17.4^\circ, 18.8^\circ, 20.4^\circ, 23.4^\circ, 24.6^\circ$ 和 27.2° 处有衍射峰, 根据文献报道^[4-5,24], 全同聚(1-丁烯)晶型 III 的衍射峰 $2\theta = 12.2^\circ, 17.1^\circ, 18.6^\circ, 14.2^\circ, 21.0^\circ, 23.3^\circ, 24.5^\circ$ 和 27.0° , 晶型 I' 的衍射峰 $2\theta = 10.1^\circ, 17.3^\circ$ 和 20.3° , 晶型 II 的衍射峰 $2\theta = 11.8^\circ, 16.6^\circ$ 和 18.3° , 而晶型 I 的衍射峰 $2\theta = 9.9^\circ, 17.2^\circ$ 和 20.1° . 由此可知道聚合物中一定存在晶型 III. 聚合物第一次熔融升温 DSC 数据中不存在 120°C 以上的熔点, 而晶型 I 的熔点在 120°C 以上, 故推断 $2\theta = 10.2^\circ$ 处为晶型 I' 的衍射峰. 这也就说明了用 Ziegler-Natta 催化剂聚合出来的聚(1-丁烯)中仅含有晶型 III 和晶型 I' 这 2 种晶型. 利用 $2\theta = 10.2^\circ$ 和 $2\theta = 12.4^\circ$ 处晶型 I' 和晶型 III 的特征衍射峰的高度比来计算各晶型的相对含量 $K_{\text{I}'} [K_{\text{I}'} = H_{10.2} / (H_{10.2} + H_{12.4})]$ 和 $K_{\text{III}} [K_{\text{III}} = H_{12.4} / (H_{10.2} + H_{12.4})]$. 根据计算可知, 未加入成核剂的聚合物中晶型 III 占 51.1%, 晶型 I' 占 48.9%, 而加入 100 mg 成核剂的聚合物中晶型 III 占 69.2%, 晶型 I' 占 30.8%, 可以看出成核剂的加入确实改变了 2 种晶型的比例, 同时也可以解释聚合物熔点变高的原因.

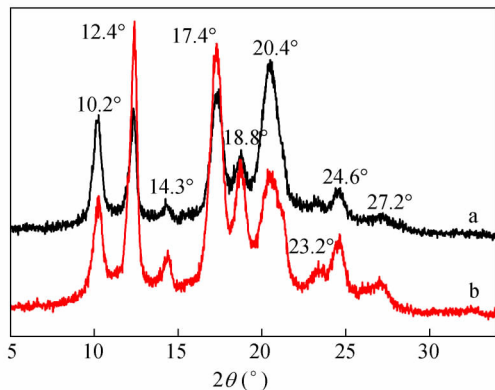


Fig. 2 XRD patterns of the nascent samples: (a) PB obtained without β -nucleating agent and (b) PB obtained in the presence of 100 mg β -nucleating agent

图 3 是不同聚(1-丁烯)产品经过熔融后随时间变化的 XRD 曲线. 从图 3 中可以看出, 经过熔融的聚合物均在 $2\theta = 9.8^\circ, 11.6^\circ, 16.5^\circ, 17.1^\circ, 18.0^\circ, 19.7^\circ, 20.2^\circ$ 处出现强衍射峰, 由上面可知这是晶型 II 和晶型 I 的特征衍射峰, 说明聚合物由未熔融前的晶型 III 和 I' 转变为亚稳态的晶型 II, 而亚稳态的晶型 II 又有部分转变为稳定的晶

型 I. 从图 3 中还可知, 熔融后的聚合物随着在室温下放置时间的延长, 晶型 II 的衍射峰明显变弱, 而晶型 I 的衍射峰显著增强. 这就进一步证明了晶型 I 是稳定的晶型.

为了表示晶型 II 向晶型 I 转变的快慢, 我们利用 $2\theta = 9.8^\circ$ 和 $2\theta = 11.6^\circ$ 处晶型 I 和晶型 II 的特征衍射峰的高度比来计算各晶型的相对含量 $K_{\text{I}} [K_{\text{I}} = H_{9.8} / (H_{9.8} + H_{11.6})]$ 和 $K_{\text{II}} [K_{\text{II}} = H_{11.6} / (H_{9.8} + H_{11.6})]$, 结果见图 4. 从图 4 中可以明显看出, 聚合时成核剂的加入加速了晶型 II 向晶型 I 的转变, 缩短了晶型转变周期.

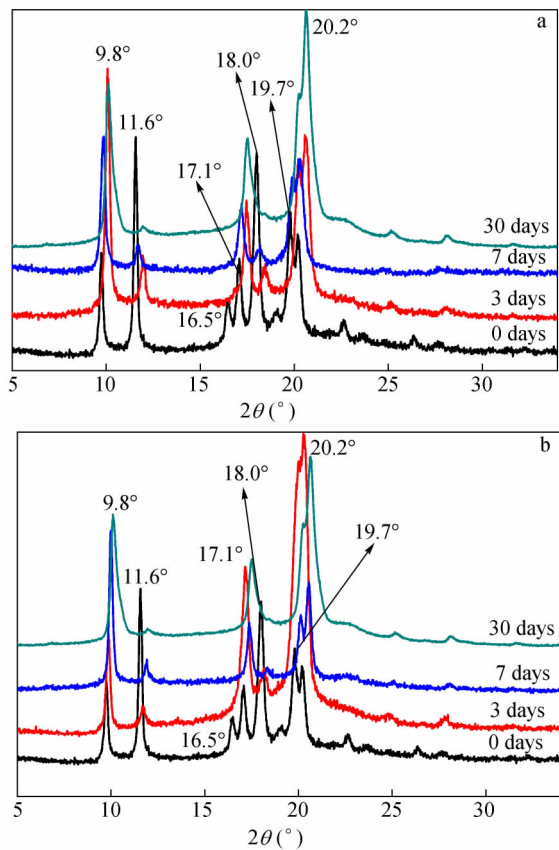


Fig. 3 XRD patterns of two samples under different aging time lengths: (a) PB obtained without β -nucleating agent and (b) PB obtained in the presence of 100 mg β -nucleating agent

2.5 聚(1-丁烯)的非等温结晶动力学分析

利用 DSC 分别测试了未添加成核剂的聚(1-丁烯)(PB0)、聚合时添加 10 mg 成核剂的聚(1-丁烯)(PB10)、添加 50 mg 成核剂的聚(1-丁烯)(PB50)和添加 100 mg 成核剂的聚(1-丁烯)-(PB100)4 种材料的非等温结晶行为, 所得热流-温度关系曲线如图 5 所示.

从图 5 中可以看出, 随着降温冷却速率的提高, 聚合物的结晶起始温度和结晶峰温度均降低,

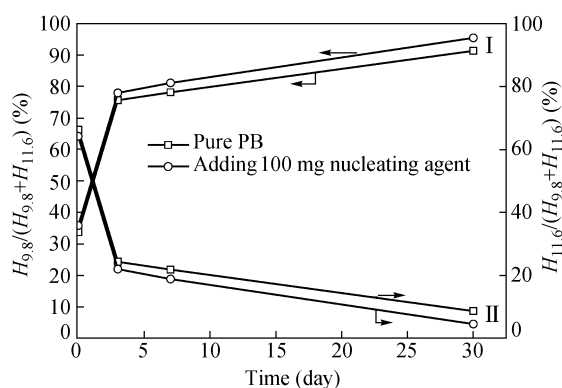


Fig. 4 Relative content of form I and form II under different aging time lengths of PBs: (a) obtained without β -nucleating agent and (b) obtained in the presence of 100 mg β -nucleating agent

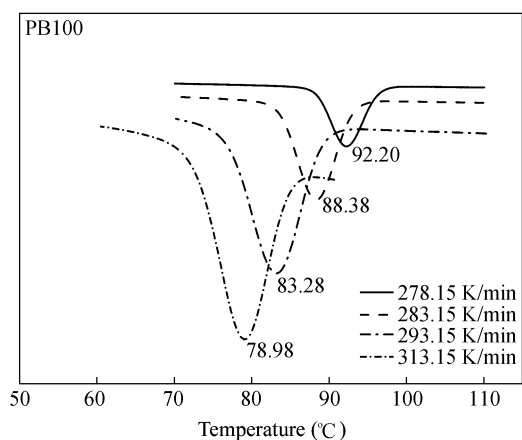
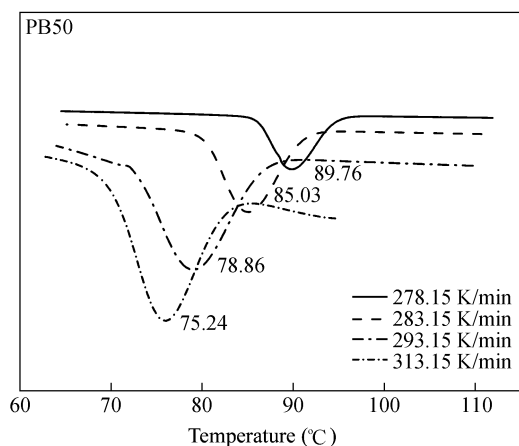
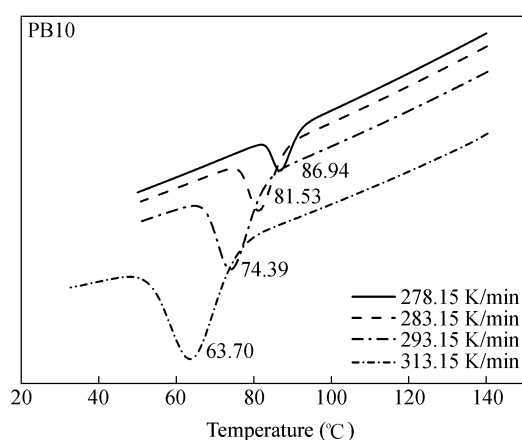
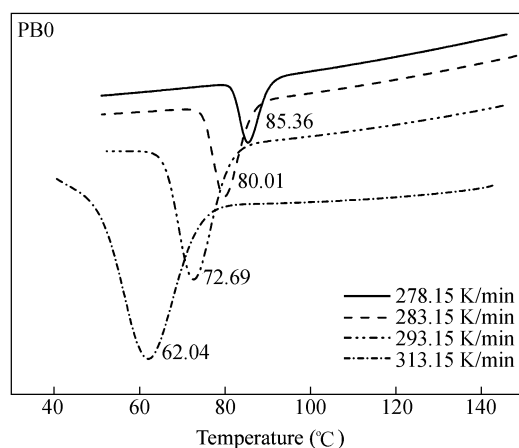


Fig. 5 DSC thermograms of PB with different contents of β -nucleating agent

式中 T_0 为开始结晶时的温度, T 是结晶完成时的温度. 用 Avrami 方程处理结晶过程, 有如下关系: $1 - X_t = \exp(-Z_t t^n)$, 则图 5 可转化为 X_t 与温度 T 的关系. 再利用公式 $t = (T_0 - T)/\Phi$ 可将结晶温度转化为时间 (Φ 为降温速率), 可得到 X_t 与时间 t 的关系. 对 $1 - X_t = \exp(-Z_t t^n)$ 取对数可得:

结晶峰变宽. 此外, 在相同的降温冷却速率下, 成核剂的加入能够提高聚合物的结晶温度, 而且聚合物结晶温度会随着成核剂加入量的增加而提高. 加入成核剂的聚(1-丁烯)结晶属于异相成核机理, 结晶过程包括成核和晶核生长两个过程, 成核剂的加入增加了核的密集程度为结晶提供大量的结晶中心, 并且成核剂的加入能够使聚合物在较高温度下结晶, 提高结晶速率.

任意结晶温度下的相对结晶度 X_t 可以用下列公式进行计算^[25]:

$$X_t = \int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT$$

$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t$. 式中 X_t 是在结晶时间 t 时的相对结晶度, n 是 Avrami 指数, 它反映的是高聚物结晶成核机理和生长方式, Z_t 是结晶速率常数, 与结晶温度、成核机理及生长速率有关^[25]. 将 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 可得到图 6, 利用直线斜率和截距可求出 n 和 $\ln Z_t$. $\ln Z_t$ 是

复合速率常数, 对非等温结晶过程, 采用 Jeziorny 方法^[26] $\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi$ 进行修正, 由此进一步求得

半结晶的时间 $t_{1/2} [t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n}]$, $t_{1/2}$ 表征样品结晶过程结晶速率的大小, 结果见表 3.

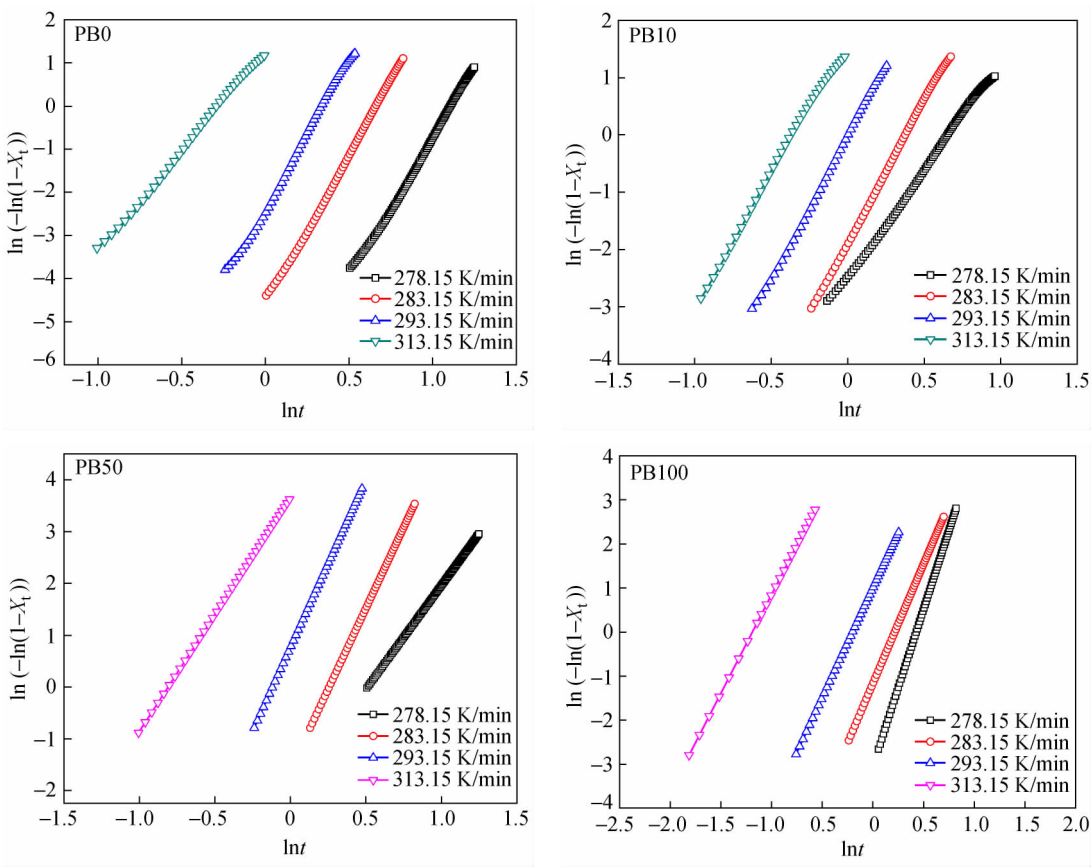


Fig. 6 Plots of $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln t$ for non-isothermal crystallization of PB with different contents of β -nucleating agent

Table 3 Non-isothermal crystallization parameters of PB analyzed by Jeziorny method

Sample	Φ (K/min)	n	$\ln Z_t$	$\ln Z_c$	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
PB0	278.15	6.64	-7.37	-1.474	0.23	2.87
PB0	283.15	7.00	-4.65	-0.465	0.63	1.84
PB0	293.15	6.95	-2.40	-0.120	0.87	1.34
PB0	313.15	4.86	1.39	0.035	1.04	0.70
PB10	278.15	3.77	-2.50	-0.500	0.61	1.76
PB10	283.15	5.04	-1.90	-0.190	0.83	1.36
PB10	293.15	5.05	-0.03	-0.002	1.00	0.93
PB10	313.15	4.91	1.82	0.046	1.05	0.64
PB50	278.15	4.01	-2.05	-0.410	0.66	1.52
PB50	283.15	6.25	-1.61	-0.161	0.85	1.22
PB50	293.15	6.47	0.76	0.038	1.04	0.84
PB50	313.15	4.51	3.65	0.092	1.10	0.41
PB100	278.15	7.15	-2.70	-0.540	0.58	1.38
PB100	283.15	5.42	-1.17	-0.117	0.89	1.16
PB100	293.15	4.98	1.00	0.050	1.05	0.76
PB100	313.15	4.48	5.33	0.133	1.14	0.28

图 6 表明聚(1-丁烯)和含成核剂的聚(1-丁烯)的 $t_{1/2}$ 随降温速率的增大而降低, 可见降温速

率越大, 结晶时间越短, 结晶速率越大. 在相同降温速率下, 添加成核剂的聚(1-丁烯)的 $t_{1/2}$ 比聚

(1-丁烯)的小,可见成核剂的加入可明显提高聚(1-丁烯)的结晶速率. Avrami 指数 n 反映高聚物的成核和生长机理. 表 3 数据的 n 值随降温速率的增大而减小,同降温速率下,聚(1-丁烯)的 n 值与含成核剂的聚(1-丁烯)的 n 值相近,都在 4.00 ~ 7.15 之间,说明含成核剂的聚(1-丁烯)与聚(1-丁烯)的成核和生长模式相似,都属于球晶三维生长^[26].

3 结论

本文制备的 Ziegler-Natta 催化剂催化 1-丁烯本体聚合时不仅具有较高的催化活性,而且聚合物具有高的等规度. 在未添加稀土 β -成核剂时,

催化剂活性可达 $15000\text{ g}\cdot(\text{g cat}^{-1})$,聚合物的等规度为 97.3%,分子量分布为 6.08;加入稀土 β -成核剂后,聚(1-丁烯)的等规度和数均分子量得到了提高,同时聚合物的分子量分布变窄,但稀土 β -成核剂的加入会使催化剂活性有所降低. 随着成核剂加入量增大,聚合物“黑十字”球晶清晰程度变弱,晶粒变小且尺寸趋于均一化,晶型趋于完善,而且聚合物的结晶度以及晶型 II 和晶型 I 的熔点也会增大. 最后,通过 XRD 证明 Ziegler-Natta 催化剂聚合出来的聚(1-丁烯)中含有晶型 III 和 I' 2 种晶型,而且成核剂的加入会使熔融前聚(1-丁烯)中晶型 III 所占比例增加,熔融后能够加快晶型 II 向晶型 I 的转变.

REFERENCES

1 Nakafuku C, Miyaki T. *Polymer*, 1983, 24, 141 ~ 147

2 Yamashita M. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 1739 ~ 1743

3 Shao H F, Li L, Wang Z D, He A H, Huang B C. *Mater Lett*, 2012, 73: 24 ~ 27

4 Li L, Liu T, Zhao L, Yuan W K. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2286 ~ 2290

5 Nakamura K, Aoike T, Usaka K, Kanamoto T. *Macromolecules*, 1999, 32: 4975 ~ 4982

6 Zhang X D, Zhang X Q, Shi G Y. *Thermochim Acta*, 1992, 205: 245 ~ 252

7 Zhu W P, Zhang G P, Yu J Y, Dai G. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 431 ~ 438

8 Yi Q F, Wen X J, Dong J Y, Han C C. *Polymer*, 2008, 49: 5053 ~ 5063

9 Yi Q F, Wen X J, Niu H, Dong J Y, Niu H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(2): 888 ~ 903

10 Yi Q F, Wen X J, Dong J Y, Han C C. *Macromol React Eng*, 2007, 1: 307 ~ 312

11 Krigbaum, W R, Kurz J E, Smith P. *J Phys Chem* 1961, 65: 1984 ~ 1989

12 Nakamura K, Aoike T, Usaka K, Kanamoto T. *Macromolecules*, 1999, 32(15): 4975 ~ 4982

13 Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, Locatelli P, Morini G, Baruzzi G, Albizzati E. *Macromol Symp*, 1995, 89: 91 ~ 96

14 Shen Z Q, Ouyang J, Wang F S, Hu Z Y, Yu F S, Qian B G. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18(12): 3345 ~ 3357

15 Zhang Q S, Li W S, Shen Z Q. *Eur Polym J*, 2002, 38(5): 869 ~ 873

16 Kobayashi E, Kaita S, Aoshima S, Furukawa J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1995, 33(13): 2175 ~ 2182

17 Kothandaraman H D, Sangeetha D A, Sriramulu A A, Nayagam M P M, Aminabhavi T M. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 995 ~ 1002

18 Koivumäki J, Seppälä J V, Kuutti L. *Polym Bull*, 1992, 29: 185 ~ 191

19 Luciani L, Seppälä J, Löfgren B. *Prog Polym Sci*, 1988, 13(1): 37 ~ 62

20 Abedi S, Sharifi S N. *J Appl Polym Sci*, 2000, (78): 2533 ~ 2539

21 Zhao S C, Cai Z, Xin Z. *Polymer*, 2008, 49: 2745 ~ 2754

22 Tu Z G, Mai K C, Wu Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(6): 3915 ~ 1919

23 ZhangXiaodong(张晓东), Shi Guanyi(史观一). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (3): 293 ~ 297

24 Lee K H, Snively C M, Givens S, Chase B, Rabolt J F. *Macromolecules*, 2007, 40: 2590 ~ 2595

25 Avrami M. *J Chem Phys*, 1940, 8(2): 212 ~ 224

26 Jeziorny A. *Polymer*, 1987, 19: 1142 ~ 1144

The Effect of Rare Earth β -Nucleating Agents on 1-Butene Bulk Polymerization and Crystallization Behavior

Xiao-fang Dong¹, He-gang Ren^{1,2}, Zhi-bo Liu¹, Zhong-yu Duan¹, Min Yang¹,
Yan-hong Shi¹, Kai-hu Hou¹, Bin-yuan Liu^{1*}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering & Technology,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(² Daqing Petrochemical Research Center of Petrochemical Research Institute of Petro China, Daqing 163714)

Abstract Poly(1-butene) was modified with rare earth β -nucleating agents which were introduced *in situ* during bulk polymerization of 1-butene. The influence of nucleating agent amount on the molecular weight, melting temperature (T_m), degree of crystallinity (χ_c), and crystallization behavior of resulting poly(1-butene) was investigated in detail by gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimeter (DSC), polarizing microscopy (POM), and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The results show that with the increase of nucleating agent content the isotacticity of poly(1-butene) was slightly increased, the number-average molecular weight (M_n) was obviously improved and the molecular weight distribution was narrowed while the activity of Ziegler-Natta catalyst was somewhat decreased. The addition of rare earth β -nucleating agents changed the crystallization behavior of polymers, the spherulite size of nucleated poly(1-butene) dramatically decreased compared with that of pure poly(1-butene) and tends to homogenization with the increasing of nucleating agents content, the χ_c of poly(1-butene) is improved, especially when the addition of β -nucleating agents is 300 mg, but dropped dramatically after this point. In addition, the rare earth β -nucleating agents not only play a positive role in improving T_m by changing the proportion of forms I' and III, but also speed up the transformation of crystalline form from II to I, shorten the crystal transformation period.

Keywords Ziegler-Natta catalyst, Poly(1-butene), Rare earth β -nucleating agents, Crystallization

* Corresponding author: Bin-yuan Liu, E-mail: byliu@hebut.edu.cn