

# 负载型 $\beta$ -成核剂对无规共聚聚丙烯等温结晶行为与熔融特性的影响\*

李美<sup>1</sup>, 章自寿<sup>2</sup>, 麦堪成<sup>2</sup>

- (1. 广东轻工职业技术学院//广东高校高分子材料加工工程技术开发中心//广东省高分子材料先进加工工程技术研究中心, 广东 广州 510300;
2. 中山大学化学学院材料科学研究所//聚合物基复合材料及功能材料教育部重点实验室//广东省高性能树脂基复合材料重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘要:** 采用负载型  $\beta$ -成核剂制备了  $\beta$ -成核无规共聚聚丙烯 ( $\beta$ -PPR), 通过差示扫描量热法 (DSC) 对比研究了纯 PPR 和  $\beta$ -PPR 等温结晶行为和熔融特性, 采用 Avrami 方法描述了 PPR 和  $\beta$ -PPR 等温结晶动力学, 结果表明负载型  $\beta$ -成核剂加入明显提高 PPR 结晶速率, 缩短结晶时间; 且等温结晶行为受结晶温度影响小, 主要形成  $\beta$ -晶, 在低温等温结晶, 有利于  $\beta$ -PPR 形成。

**关键词:** 无规共聚聚丙烯;  $\beta$ -成核剂; 等温结晶动力学

中图分类号: O631.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2017) 06-0111-05

## The influence of supported $\beta$ -nucleating agent on isothermal crystallization behavior and melting characteristics of polypropylene random copolymer

LI Mei<sup>1</sup>, ZHANG Zishou<sup>2</sup>, MAI Kancheng<sup>2</sup>

- (1. Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Colleges and Universities//

Advance Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong//  
Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China;

2. Materials Science Institute, School of Chemistry, Sun Yat-sen University// Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education // Guangdong Provincial Key Laboratory of High Performance Resin-Based Composites, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** PPR were prepared with supported  $\beta$ -nucleating agent in this paper, the isothermal crystallization behavior and melting characteristics of PPR and  $\beta$ -PPR were studied with Differential Scanning Calorimeter (DSC). The isothermal crystallization kinetics of PPR and  $\beta$ -PPR were examined by Avrami model. It is indicated that the addition of supported  $\beta$ -nucleating agent improve the crystallization rate of PPR apparently and shorten the half crystallization time. Furthermore, the isothermal crystallization be-

\* 收稿日期: 2017-06-06

基金项目: 2016年广东省高性能树脂基复合材料重点实验室开放课题; 2017年度广东轻工职业技术学院人才类项目 (KYRC2017-0013)

作者简介: 李美 (1987年生), 女; 研究方向: 聚合物复合材料理论和应用基础研究; E-mail: 2016103058@gdip.edu.cn

通信作者: 麦堪成 (1956年生), 男; 研究方向: 高分子结晶、高分子合金高性能化及高分子复合材料高性能化; E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

havior of  $\beta$ -PPR depend little on the crystallization temperature and it mainly formed  $\beta$ -crystal. It is apt to form  $\beta$ -crystal for PPR when crystallization at low temperature.

**Key words:** Polypropylene random copolymer;  $\beta$ -nucleating agent; isothermal crystallization kinetics

无规共聚聚丙烯 (PPR) 是丙烯与少量乙烯通过无规共聚方式聚合而成的一种新型热塑性树脂。与等规聚丙烯 (iPP) 相比, PPR 具有更高的冲击强度和延展性能, 在工业中得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。然而, 为进一步扩大应用, PPR 的冲击强度, 特别是低温冲击强度, 还有待提高。

众所周知,  $\beta$ -晶聚丙烯 ( $\beta$ -PP) 比  $\alpha$ -晶聚丙烯 ( $\alpha$ -PP) 具有更高的冲击强度、热变形温度和延展性能<sup>[5-8]</sup>。为改善 PPR 的冲击强度,  $\beta$ -PPR 的研究引起研究者的兴趣。Chrissafis<sup>[9]</sup> 和 Luo<sup>[10]</sup> 等研究了稀土成核剂 (WBG) 成核 PPR 的结晶行为和力学性能, 观察到  $\beta$ -PPR 的结晶温度和结晶速率高于 PPR, 结晶活化能低于 PPR。 $\beta$ -PPR 比纯 PPR 具有更高的韧性和热稳定性。然而, 由于 PPR 中少量乙烯链段的存在破坏了链段的规整性,  $\beta$ -成核 PPR 中的  $\beta$ -成核效率明显低于 iPP。

据文献报道<sup>[1,9-11]</sup>, 传统  $\beta$ -成核剂成核 PPR 的  $\beta$ -晶含量均低于 50%。我们实验室自制的负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 的非等温结晶动力学和力学性能研究发现负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 比传统  $\beta$ -成核剂成核 PPR 具有更高的结晶速率、 $\beta$ -晶含量和冲击强度<sup>[12-13]</sup>。为进一步研究负载型  $\beta$ -成核剂对 PPR 结晶性能的影响, 本文研究了自制负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 的等温结晶行为、结晶动力学和熔融特性, 观察到负载型  $\beta$ -成核剂加快了 PPR 等温结晶速率, 缩短了等温结晶时间; 发现在 107 °C 等温结晶, 最利于  $\beta$ -PPR 的形成。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

以庚二酸/纳米碳酸钙 (嘉维化工实业有限公司, 粒径 40 ~ 50 nm) 质量比为 1/100 制备纳米碳酸钙负载型  $\beta$ -成核剂。

### 1.2 材料制备

采用 HL-200 密炼机于 170 °C 和 50 r/min 条件下密炼 7 min 制备 PPR 和  $\beta$ -PPR, 纳米碳酸钙负载型  $\beta$ -成核剂用量为 2 phr。

### 1.3 等温结晶表征

利用美国 PE 公司生产的 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪研究样品的等温结晶与熔融行为。

样品质量约为 5 mg, 测试条件如下: 在  $N_2$  保护下, 以 100 °C/min 速率从室温升温到 220 °C, 恒温 3 min 以消除热历史, 然后以 100 °C/min 速率降温至设定温度进行结晶。结晶完成后, 以 10 °C/min 升温至 220 °C, 以得到不同温度下的等温结晶与熔融数据。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 负载型 $\beta$ -成核剂对 PPR 等温结晶行为的影响

图 1 是 PPR 和负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR ( $\beta$ -PPR) 在不同温度下结晶 30 min 的等温结晶曲线。可见, 随着等温结晶温度的降低, 结晶峰宽变窄, 结晶时间缩短, 表明结晶加快。然而,  $\beta$ -PPR 结晶峰宽较 PPR 的窄, 结晶时间较 PPR 的短, 而且  $\beta$ -PPR 等温结晶行为受结晶温度影响较 PPR 小。这表明负载型  $\beta$ -成核剂对 PPR 具有明显的异相成核作用, 提高了结晶速率, 缩短了结晶时间。

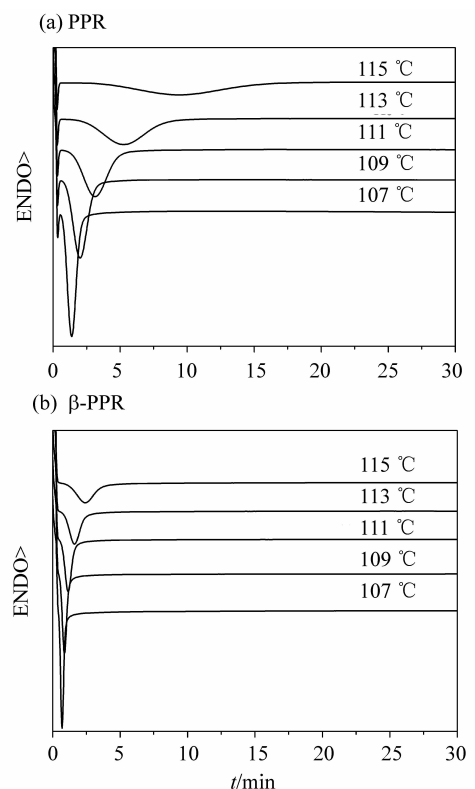


图 1 PPR 和  $\beta$ -PPR

不同温度下的等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC crystallization curves of PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

## 2.2 负载型 $\beta$ -成核剂对 PPR 等温结晶动力学的影响

在任意等温结晶温度下,  $t$  时刻的相对结晶度  $x_t$  可根据图 1 中的 DSC 曲线结合方程 (1)<sup>[14]</sup> 计算而得:

$$x_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (1)$$

其中,  $dH/dt$  是热焓, PPR 和  $\beta$ -PPR 的相对结晶度  $x_t$  与结晶时间  $t$  的关系曲线见图 2。从图中可以看出曲线呈 S 型, 这表明不同温度下样品的结晶过程大致分为三个阶段: 结晶诱导期,  $x_t$  未发生明显变化; 结晶中期,  $x_t$  随时间延长迅速增加; 结晶后期, 结晶速率变慢,  $x_t$  达到最大值。

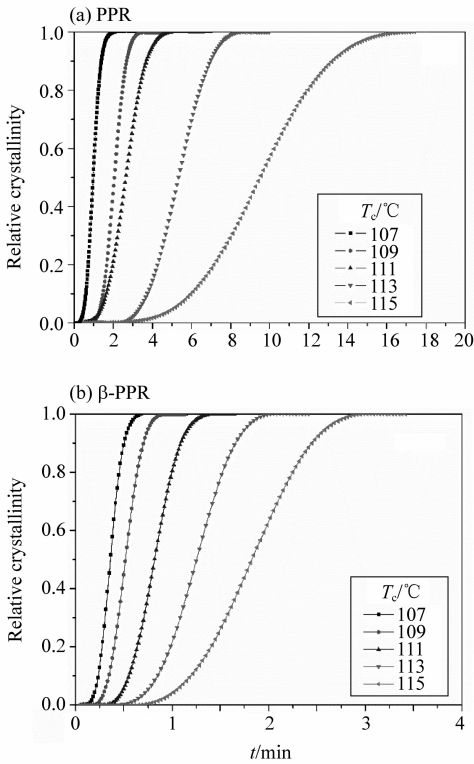


图 2 PPR 和  $\beta$ -PPR 在不同温度下等温结晶的相对结晶度随时间的变化曲线

Fig. 2 Plots of relative crystallinity versus time for PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

等温结晶过程一般用 Avrami 方程 (2)<sup>[15-17]</sup> 描述:

$$1 - x_t = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中,  $n$  是 Avrami 指数,  $K$  是包含成核速率和晶体生长速率的结晶速率常数。对方程 (2) 两边取双对数后即可得到方程 (3), 如下式所示

$$\lg[-\ln(1 - x_t)] = \lg K + n \lg t \quad (3)$$

用  $\lg[-\ln(1 - x_t)]$  对  $\lg t$  作图应得到一直线, 从截距和斜率求得等温结晶的动力学参数  $K$  和  $n$ 。样品结晶一半所需要的时间称为半结晶时间  $t_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$  与  $K$  和  $n$  存在以下关系。

$$t_{1/2} = \left[ \frac{\ln 2}{K} \right]^{1/n} \quad (4)$$

半结晶时间  $t_{1/2}$  的倒数可表示为  $G_{1/2}$ , 为描述聚合物结晶速率的参数。

$$G_{1/2} = \frac{1}{t_{1/2}} \quad (5)$$

从图 3 可以看出,  $\lg[-\ln(1 - x_t)]$  对  $\lg t$  都呈很好的线性, 表明各样品的等温结晶行为可以用 Avrami 方程来描述。由图 3 中直线的斜率和截距求得  $n$  和  $K$ , 由公式 (4) 和 (5) 分别求得  $t_{1/2}$  和  $G_{1/2}$ , 所得数据见表 1。其中, PPR 和  $\beta$ -PPR 在不同温度等温结晶  $t_{1/2}$  随温度的变化见图 4。可见, 随着结晶温度的提高, 结晶速率  $K$  常数减小, 而半结晶时间  $t_{1/2}$  延长, 结晶速率  $G_{1/2}$  加快, 这归结于结晶温度高, 分子链热运动加剧, 不利于晶核的形成和晶体生长, 表明在实验温度范围内 PPR 结晶受成核控制。在相同的结晶温度下,  $\beta$ -PPR 结晶

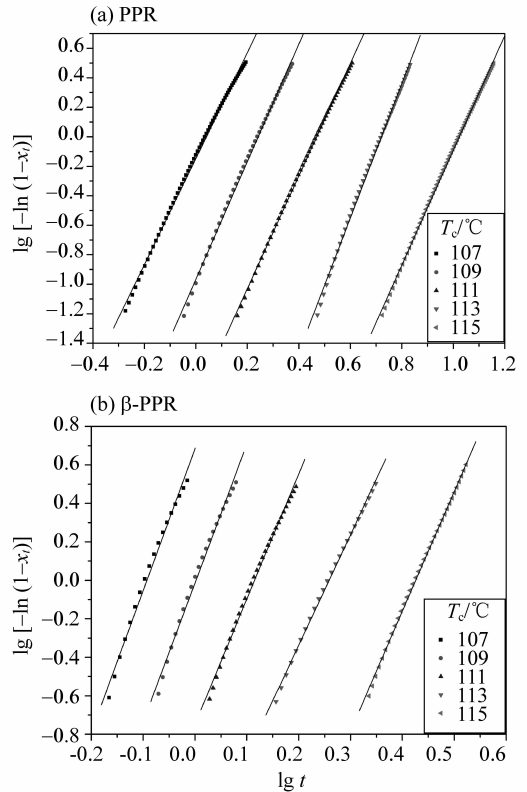


图 3 PPR 和  $\beta$ -PPR 在不同温度下等温结晶的  $\lg[-\ln(1 - x_t)]$  随  $\lg t$  变化曲线

Fig. 3 Plots of  $\lg[-\ln(1 - x_t)]$  versus  $\lg t$  for PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

速率常数  $K$  和结晶速率  $G_{1/2}$  大于纯 PPR, 在 115 °C 等温结晶,  $\beta$ -PPR 和 PPR 结晶速率常数  $K$  分别为  $2.2 \times 10^{-3}$  和  $1.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$ , 结晶速率  $G_{1/2}$  分别为 0.397 和  $0.104 \text{ min}^{-1}$ , 这表明负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 有利于 PPR 晶核形成和晶体生长, 使 PPR 的结晶速率加快, 半结晶时间减少。

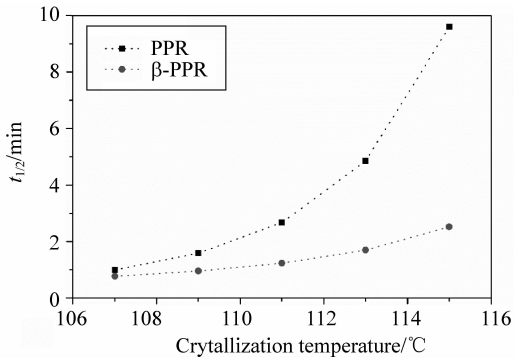


图 4 PPR 和  $\beta$ -PPR 不同温度下的等温结晶的  $t_{1/2}$   
Fig. 4  $t_{1/2}$  of PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

表 1 PPR 和  $\beta$ -PPR 不同温度下等温结晶动力学数据

Table 1 Isothermal crystallization kinetic parameters of PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

Samples	$T_c$ / °C	$n$	$K$ / $\text{min}^{-n}$	$t^{1/2}$ / min	$G^{1/2}$ / $\text{min}^{-1}$
PPR	107	3.6	$7.1 \times 10^{-1}$	0.99	1.006
	109	3.9	$1.1 \times 10^{-1}$	1.59	0.63
	111	3.8	$1.6 \times 10^{-2}$	2.67	0.374
	113	4.6	$5.3 \times 10^{-4}$	4.85	0.206
	115	3.9	$1.1 \times 10^{-4}$	9.6	0.104
$\beta$ -PPR	107	7.4	$4.8 \times 10^0$	0.77	1.298
	109	7.2	$9.7 \times 10^{-1}$	0.95	1.048
	111	6.5	$1.8 \times 10^{-1}$	1.23	0.811
	113	5.8	$3.2 \times 10^{-2}$	1.7	0.59
	115	6.2	$2.2 \times 10^{-3}$	2.52	0.397

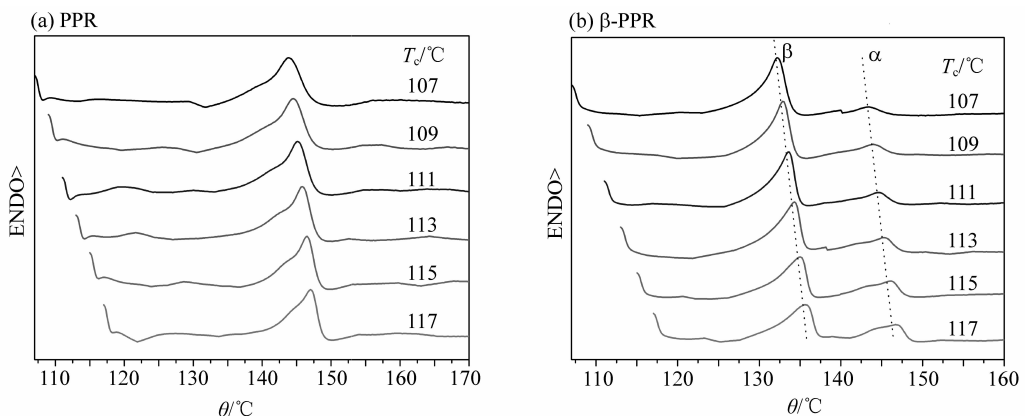


图 5 不同温度下等温结晶 PPR 和  $\beta$ -PPR 的熔融曲线

Fig. 5 DSC melting curves of PPR and  $\beta$ -PPR crystallized isothermally at different temperatures

### 2.3 负载型 $\beta$ -成核剂对 PPR 熔融特性的影响

图 5 是 PPR 和  $\beta$ -PPR 在不同温度下等温结晶 30 min 后的升温曲线。可见, 当等温结晶温度在 107 ~ 115 °C 范围, 结晶 PPR 仅出现单一熔融峰, 归结于  $\alpha$ -晶的熔融。随着等温结晶温度的提高, PPR 熔融峰宽变窄, 熔融峰温移向高温。这归结于在高温下 PPR 等温结晶形成晶片更厚的完善晶体。 $\beta$ -PPR 与 PPR 熔融行为不同, 在 107 ~ 115 °C 范围,  $\beta$ -PPR 出现两个熔融峰, 低温熔融峰归结于  $\beta$ -晶熔融, 高温熔融峰与 PPR 熔融峰温相近, 为  $\alpha$ -晶的熔融<sup>[10]</sup>。 $\beta$ -晶熔融峰强较  $\alpha$ -晶熔融峰的高, 表明在等温结晶下主要形成  $\beta$ -晶。同样可以看到, 随着结晶温度的提高,  $\beta$ -PPR 的  $\alpha$ -晶和  $\beta$ -晶熔融峰都移向高温, 归结于在高温下等温结晶,  $\alpha$ -晶和  $\beta$ -晶结晶晶片更厚、晶体完善性提高。但还是可以看到随着结晶温度的提高,  $\beta$ -晶熔融峰强降低,  $\alpha$ -晶熔融峰强提高。这表明在 107 ~ 115 °C 范围等温结晶,  $\beta$ -成核剂 PPR 在低温下等温结晶有利于  $\beta$ -晶的形成。

### 3 结 论

1) 负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 等温结晶行为受结晶温度的影响较 PPR 小, 负载型  $\beta$ -成核剂加入明显提高结晶速率, 缩短 PPR 结晶时间, 并且主要形成  $\beta$ -晶。

2) 随等温结晶温度提高, PPR 的  $\alpha$ -晶和  $\beta$ -晶熔点提高, 但等温结晶温度低有利于  $\beta$ -晶形成。

3) Avrami 方程能用于描述 PPR 和负载型  $\beta$ -成核剂成核 PPR 的等温结晶动力学。研究也表明负载型  $\beta$ -成核剂能提高 PPR 结晶速率常数, 加快结晶速率。

#### 参考文献:

- [1] FAN J, FENG J. Study on  $\beta$ -nucleated controlled-rheological polypropylene random copolymer: Crystallization behavior and a possible degradation mechanism [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 761–770.
- [2] PAPAGEORGIU D G, PAPAGEORGIU G Z, BIKIARIS D N, et al. Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymer. Homogeneous nucleation and  $\beta$ -nucleating agents [J]. *Eur Polym J*, 2013, 49: 1577–1590.
- [3] CHEN H, KARGER-KOCSIS J, WU J, et al. Fracture toughness of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers [J]. *Polymer*, 2002, 43(24): 6505–6514.
- [4] PAPAGEORGIU D G, VOURLIAS G, BIKIARIS D N, et al. Synergistic effect of functionalized silica nanoparticles and a  $\beta$ -nucleating agent for the improvement of the mechanical properties of a propylene/ethylene random copolymer [J]. *Macromol Mater Eng*, 2014, 299: 707–721.
- [5] GREIN C. Toughness of neat, rubber modified and filled  $\beta$ -nucleated polypropylene: From fundamentals to applications [J]. *Adv Polym Sci*, 2005, 188: 43–104.
- [6] MENYHÁRD A, DORA G, HORVÁTH Z, et al. Kinetics of competitive crystallization of  $\beta$ - and  $\alpha$ - modifications in  $\beta$ -nucleated iPP studied by isothermal stepwise crystallization technique [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 108: 613–620.
- [7] VARGA J, STOLL K, MENYHÁRD A, et al. Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of a  $\beta$ -nucleating agent based on a trisamide of trimesic acid [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 1469–1480.
- [8] GAHLEITNER M, GREIN C, BERNREITNER K. Synergistic mechanical effects of calcite micro- and nanoparticles and  $\beta$ -nucleation in polypropylene copolymers [J]. *Eur Polym J*, 2012, 48: 49–59.
- [9] PAPAGEORGIU D G, BIKIARIS D N, CHRISAFIS K. Effect of crystalline structure of polypropylene random copolymers on mechanical properties and thermal degradation kinetics [J]. *Thermochim Acta*, 2012, 543: 288–294.
- [10] LUO F, ZHU Y, WANG K, et al. Enhancement of  $\beta$ -nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2012, 53: 4861–4870.
- [11] NA B, LV R, XU W, et al. Effect of nucleating duality on the formation of  $\gamma$ -phase in a  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene copolymer [J]. *Polym Int*, 2008, 57: 1128–1133.
- [12] LI M, LI G, ZHANG Z, et al. Enhanced  $\beta$ -crystallization in polypropylene random copolymer with a supported  $\beta$ -nucleating agent [J]. *Thermochim Acta*, 2014, 598: 36–44.
- [13] 李美, 章自寿, 谭韵红, 等. 无规共聚聚丙烯中  $\beta$ -晶的增韧作用 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2015, 54(5): 62–67.  
LI Mei, ZHANG Zishou, TAN Yunhong, et al. Toughening of polypropylene random copolymer by  $\beta$ -modification [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunatseni*, 2015, 54(5): 62–67.
- [14] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150–158.
- [15] AVRAMI M. Kinetics of phase change. I. general theory [J]. *J Chem Phys*, 1939, 7(12): 1103–1112.
- [16] AVRAMI M. Kinetics of phase change. II. transformation-time relation for random distribution of nuclei [J]. *J Chem Phys*, 1940, 8(2): 212–224.
- [17] AVRAMI M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure [J]. *J Chem Phys*, 1941, 9(2): 177–184.