

负载型 β -成核剂对PP结晶与熔融行为的影响^{*}

章自寿, 王春广, 杨竹根, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院//教育部聚合物基复合材料及功能材料

重点实验室//新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 采用纳米 CaCO_3 作为载体制备了负载型 β -成核剂及其 β -成核-PP, 用DSC和XRD研究了载体纳米 CaCO_3 用量和负载型 β -成核剂用量对成核PP结晶与熔融行为和 β -PP含量的影响, 并与传统 β -成核剂庚二酸钙(CaHA)成核PP比较。结果表明, 负载型 β -成核剂比 β -成核剂CaHA成核PP具有高的结晶温度, 负载型 β -成核剂成核PP结晶温度随其用量增加而提高, 但随载体用量增加而降低。负载型 β -晶成核剂 β -成核作用高于CaHA成核剂, β -PP含量达90%以上; 且负载型 β -晶成核剂成核PP的 β -PP含量受成核剂用量和成核剂中载体用量影响不大。

关键词: β -晶成核剂; β -聚丙烯; 结晶; 熔融

中图分类号: O631.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 03-0051-05

Influences of Supported β -Nucleating Agent on Crystallization and Melting Behaviors of Polypropylene

ZHANG Zishou, WANG Chunguang, YANG Zhugen, MAI Kancheng

(Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education//

Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material//School of

Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A nano-calcium carbonate supported calcium pimelate (CaHA) β -nucleating agent and β -nucleated PP was prepared. The influences of the content of support nano-calcium carbonate and supported β -nucleating agent on crystallization behaviors, melting characteristics and the content of β -PP were investigated by differential scanning calorimeter (DSC) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) analyses, and compared with calcium pimelate (CaHA) nucleated PP. The results indicated that PP nucleated by supported β -nucleating agent showed higher crystallization temperature than that of CaHA nucleated PP. The crystallization temperature and melting temperature of PP nucleated by supported β -nucleating agent increased with increasing the content of supported β -nucleating agent and decreased with increasing the content of the support nano-calcium carbonate. The content of β -iPP in the PP nucleated by supported β -nucleating agent was higher than that of CaHA nucleated PP. Further more, the content of β -PP was independent on the content of supported β -nucleating agent and nano-calcium carbonate.

Key words: β -nucleating agent; β -polypropylene; crystallization; melting

聚丙烯(PP)是一种半结晶聚合物^[1], 其性能取决于结晶结构和结晶形态。 β -PP比 α -PP具有

高的冲击强度、热变形温度等优点^[2-3], 引起人们的广泛研究^[4-5]。目前, 添加 β -成核剂是制备 β -

^{*} 收稿日期: 2008-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50873115); 高等学校博士生学科点专项科研基金资助项目; 广东省科技计划资助项目(0711020600002)

作者简介: 章自寿(1981年生), 男, 博士研究生; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmke@mail.sysu.edu.cn

PP 的主要方法。 β -成核剂主要有 4 类,分别为具有平面结构的稠环化合物(如 E3B)^[6]、双组分化合物(如硬脂酸钙和庚二酸的混合物)^[7-8]、芳香胺类化合物(如 NC)^[9-10]以及稀土类化合物^[11]等。已有研究表明,庚二酸钙(CaHA)是一种热稳定性好、能在分子水平起成核作用的高效 β -晶成核剂^[8, 12]。然而, β -PP 屈服强度和刚性相对较低,限制其应用范围。如何提高 β -PP 屈服强度和刚性,提高 β -成核剂的成核效率,较低成本还是目前科技界和工业界的研究课题。

依据乙烯聚合中高效负载型催化剂的制备与作用原理,本课题组首次采用高比表面积的纳米 CaCO_3 为载体制备了一种高效的 β -成核剂,该 β -成核剂由于纳米 CaCO_3 粒子作为载体,成核剂有效成分在其表面高效分散,将有利于提高成核剂的成核效率;其次,利用纳米 CaCO_3 的增强增韧作用^[13-15],可以制备高屈服强度和高刚性的 β -PP。由于载体作用提高成核剂成核效率,减少成核剂用量,对于研究开发 PP 的新型 β -成核剂,降低 β -PP 成本具有重要的实用意义。为此,本文研究了该 β -成核剂对 PP 结晶与熔融行为、 β -PP 含量等的影响。

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯(iPP): H030SG, 粒料, 熔融指数为 3 g/10 min, Reliance Industries Limited 提供; 纳米 CaCO_3 : 经脂肪酸表面处理, 粒径为 40~60 nm, 嘉维化工实业有限公司提供; 庚二酸(HA): 上海虹生实业有限公司提供; 负载型 β -成核剂采用纳米 CaCO_3 负载庚二酸, 庚二酸与纳米 CaCO_3 反应在纳米 CaCO_3 表面原位形成庚二酸钙 β -成核剂。 β -成核剂庚二酸钙(CaHA), 自制。

1.2 材料的制备

将 PP 粒料与成核剂混合后, 在吉林大学科教仪器厂的 HL-200 型混炼机中混炼, 转子转速 50 r/min, 共混温度 180~190 $^{\circ}\text{C}$, 共混 10 min 制备成核 PP。

1.3 表征

1.3.1 结晶与熔融行为的 DSC 表征 采用美国 TA 公司的 Q10 型差示扫描量热仪, 在流量为 50 mL/min 的 N_2 保护下, 快速升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 随后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 。记录降温与第二次升温曲线及收集数据。

1.3.2 XRD 法表征 β -晶的含量 用日本 Rigaku 公司的 D/Max-III A 型 X-射线(粉末)衍射仪(管电压 35 kV, 管电流 25 MA, $\text{CuK}\alpha$ 射线)收集样品的 XRD 图: 扫描范围 5~40 $^{\circ}$ (2 θ), 步长 0.02, 扫描速率为 4($^{\circ}$)/min。 β -PP 的相对含量 K_{β} 根据 Turner-Jones 公式计算^[16]:

$$K_{\beta} = \frac{H_{300}}{H_{110} + H_{040} + H_{130} + H_{300}}$$

式中, H_{300} 为 β -PP(300)衍射峰的高度, H_{110} 、 H_{040} 和 H_{130} 分别为 α -PP 的 3 个最强的衍射峰(110)、(040)和(130)的高度。不含 β -PP, $K_{\beta}=0$; 全是 β -PP, 则 $K_{\beta}=1$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 和 CaHA 对 PP 结晶与熔融行为的影响

图 1 是添加 CaHA、纳米 CaCO_3 的 PP 结晶(a)与熔融(b)曲线, 相应的结晶与熔融数据见表 1。从结晶曲线(a)可以看出, 纳米 CaCO_3 、CaHA 和庚二酸(HA)在不同程度上均使 PP 的结晶温度(T_c)提高。 $w=0.1\%$ HA 使 PP 的 T_c 从 115.3 $^{\circ}\text{C}$ 提高为 124.0 $^{\circ}\text{C}$, 提高了 8.7 $^{\circ}\text{C}$ 。 $w=0.1\%$

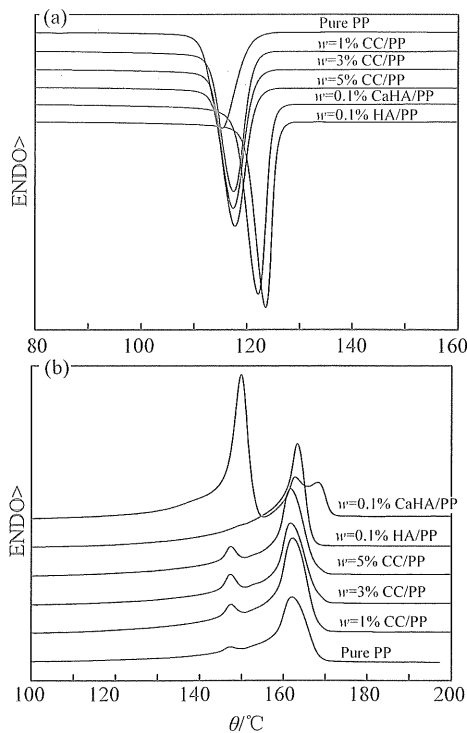


图 1 PP、成核 PP 以及 PP/纳米 CaCO_3 复合材料结晶(a)与熔融(b) DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of nucleated PP and nano- CaCO_3 /PP compositions: (a) crystallization and (b) melting

CaHA 使 PP 的 T_c 提高 6.9 $^{\circ}\text{C}$ 。然而, $w=5\%$ 纳米 CaCO_3 对 PP 的 T_c 提高不明显。从图 1 (b) 可见, 纯 PP 在 162.1 $^{\circ}\text{C}$ 出现 α -PP 熔融峰外, 在 146.8 $^{\circ}\text{C}$ 有一个小熔融峰, 归结于 β -PP 熔融。HA/PP 无 β -PP 熔融峰出现, 而 CaHA/PP 中出现 3 个熔融峰, 高强度的低温峰为 β -PP 熔融峰, 高温两个峰为 α -PP 熔融峰。

根据图 2 的 XRD 图计算的 β -PP 含量 K_β 值见表 1。可见, 纯 PP 的 K_β 为 0.30, $w=0.1\%$ HA/PP 的 K_β 为 0, 纳米 CaCO_3 加入也使 K_β 值降低。然而, 加入 $w=0.1\%$ CaHA 的 PP, K_β 值达 0.90。以上结果表明 CaHA 是 PP 的高效 β -成核剂, 而 HA 为 PP 的 α -成核剂。

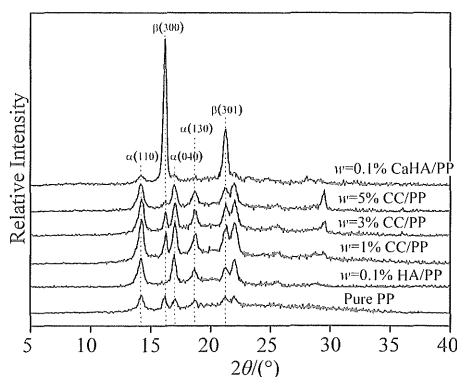


图 2 PP、成核 PP 以及 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的 X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction diagrams of pure PP, nucleated PP and PP/ nano- CaCO_3 compositions

表 1 PP、成核 PP 以及 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的 DSC 数据¹⁾

Table 1 DSC data of PP, nucleated PP and PP/nano- CaCO_3 compositions

样品	T_c $^{\circ}\text{C}$	ΔH_c ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	T_β^m $^{\circ}\text{C}$	ΔH_β^m ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_{\alpha 1}^m$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\alpha 1}^m$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_{\alpha 2}^m$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\alpha 2}^m$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_β
Pure PP	115.3	91.9	146.8	1.2	162.1	88.8	—	—	0.30
$w=0.1\%$ HA/PP	124.0	102.9	—	—	163.3	104.5	—	—	0
$w=5\%$ CaCO_3 /PP	117.8	97.5	147.3	4.2	161.7	95.3	—	—	0.10
$w=0.1\%$ CaHA/PP	122.2	92.2	149.9	73.2	163.1	18.7	168.3	9.9	0.90
$w=1\%$ NA200/PP	125.4	91.9	150.5	86.5	163.6	19.9	167.8	4.9	0.95
$w=2\%$ NA200/PP	126.0	89.8	151.0	76.3	163.2	20.6	167.1	3.0	0.96
$w=3\%$ NA200/PP	126.9	93.5	150.7	76.3	163.3	23.2	167.4	2.4	0.97
$w=4\%$ NA200/PP	127.6	90.3	151.3	69.0	161.9	23.2	164.6	0.9	0.95
$w=5\%$ NA200/PP	127.8	92.9	151.8	64.7	160.5	22.2	164.8	0.4	0.96

1) 在 NA_x 中, NA 代表 β -成核剂, x 表示 HA 与 CaCO_3 的质量比, T_β^m 为 β 晶的熔融峰温, $T_{\alpha 1}^m$ 为 α_1 晶的熔融峰温, $T_{\alpha 2}^m$ 为 α_2 晶的熔融峰温, ΔH_β^m 为 β 晶的熔融热焓, $\Delta H_{\alpha 1}^m$ 为 α_1 的熔融热焓, $\Delta H_{\alpha 2}^m$ 为 α_2 的熔融热焓

2.2 纳米 CaCO_3 负载的 β -成核剂对 PP 结晶和熔融行为的影响

图 3 是纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂 NA200 ($m(\text{HA})/m(\text{Ca})=1/200$) 成核 PP 的结晶与熔融曲线, 其结晶与熔融数据见表 1。可见, CaCO_3 负载 β -成核剂使 PP 的 T_c 提高, 且随 β -成核剂用量增加, T_c 有所提高。从熔融曲线可见, 纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂成核 PP 出现 3 个熔融峰, 与 CaHA 成核 PP 熔融曲线极为相似。从图 4 的 XRD 图计算的 β -PP 含量 K_β 值见表 1。可见, K_β 达 0.95 以上。因此, 认为 CaCO_3 负载 β -成核剂是 PP 的高效 β -成核剂。

2.3 纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂中载体用量对 β -PP 含量的影响

图 5 是不同 HA/Ca 组成制备负载型 β -成核

剂成核 PP 结晶温度与成核剂用量的关系曲线。可见, $w=1\%$ 用量负载型 β -成核剂加入, PP 结晶温度明显提高, 随着成核剂用量增加, PP 结晶温度还有所提高, 表明该成核剂对 PP 结晶具有明显的异相成核作用。

图 6 是含 $w=5\%$ NA_x 的不同 HA/Ca 质量比制备负载型 β -成核剂成核 PP 的 XRD 曲线, β -PP 含量见表 2。可见, 随着 HA/Ca 质量比从 1/5 增加到 1/800, β -PP 含量都在 90% 以上。相对于 CaHA 成核剂 (硬脂酸钙/HA 质量比通常为 1/1), 负载成核剂中成本的 HA 用量明显减少, 而且随着纳米 CaCO_3 用量增加, 成核剂的成本降低更加明显。这对于降低 β -PP 成本, 扩大 β -PP 应用具有重要的意义。

表 2 成核 PP 的结晶温度与 K 值

Table 2 Crystallization temperatures and K values of nucleated PP

$m(\text{HA})/m(\text{Ca})$	1/5	1/10	1/25	1/50	1/75	1/100	1/200	1/400	1/800
$T_c/^\circ\text{C}$	127.8	125.5	125.0	122.7	123.7	121.7	125.2	120.9	120.5
K_β	0.92	0.98	0.99	0.96	0.92	0.93	0.96	0.90	0.89

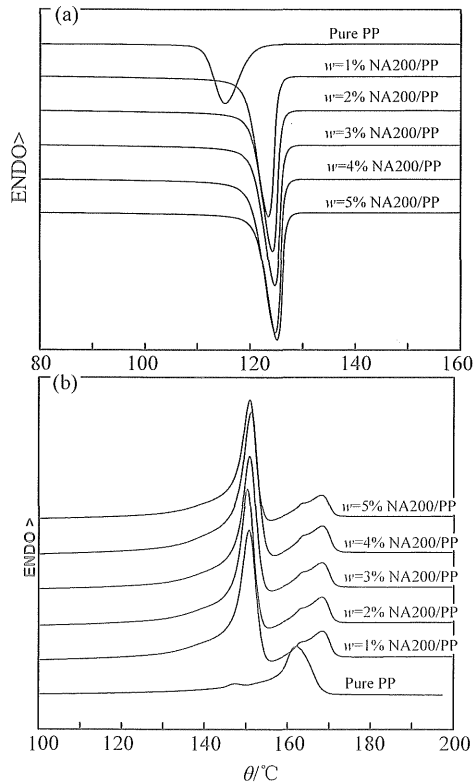


图 3 纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂成核 PP 的结晶 (a) 与熔融 (b) DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PP/nano- CaCO_3 supported β -nucleating agents: (a) crystallization and (b) melting

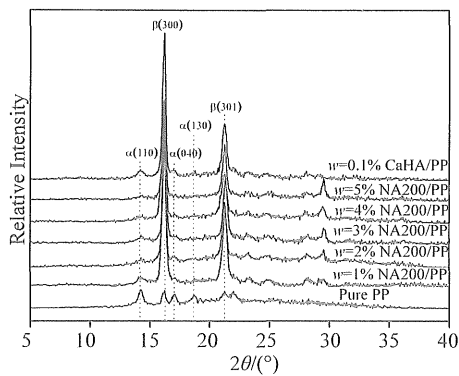


图 4 纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂成核 PP 的 X-射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction diagrams of PP/nano- CaCO_3 supported β -nucleating agents

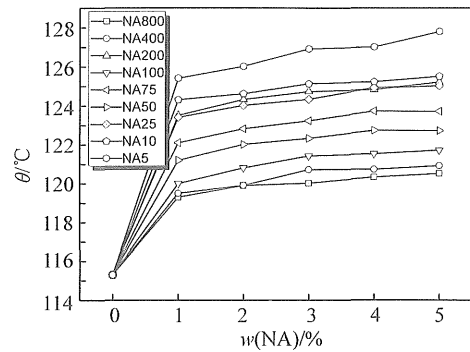


图 5 β -成核 PP 中成核剂含量与结晶温度的关系
Fig. 5 Crystallization temperature as a function of the content of nucleating agent

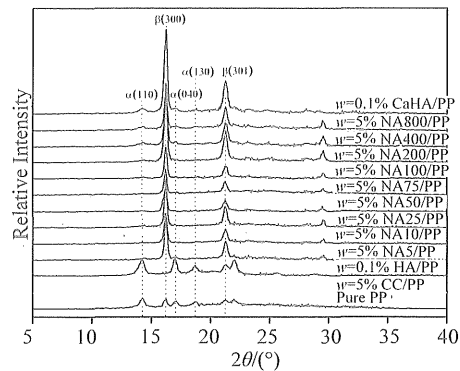


图 6 纳米 CaCO_3 负载不同含量 β -成核剂的 X-射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of PP/nano- CaCO_3 supported different contents of β -nucleating agents

3 结 论

- (1) 纳米 CaCO_3 负载 β -成核剂成核 PP 结晶与熔融行为与传统 β -成核剂 CaHA 的相似;
- (2) 负载型 β -成核剂成核 PP 比传统 β -成核剂 CaHA 具有高的结晶温度、 β -PP 含量和成本低等特点;
- (3) 负载型 β -成核剂中载体纳米 CaCO_3 用量增加, 对 β -PP 含量影响不大。

参考文献:

- [1] KEITH H D, PADDEN F J, WALTER N M, et al. Evidence for a second crystal form of polypropylene [J]. *J Appl Phys*, 1959, 30(12): 1485 - 1488.
- [2] KARGER-KOCSIS J. How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers [J]. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(2): 203 - 210.
- [3] TORDJEMAN P, ROBERT C, MARIN G, et al. The effect of α , β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene [J]. *Eur Phys J E*, 2001, 4(4): 459 - 465.
- [4] HUO H, JIANG S C, AN L J. Influence of shear on crystallization behavior of the β -phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(7): 2478 - 2483.
- [5] YAMAMOTO Y, INOUE Y, ONAI T. Deconvolution analyses of differential scanning calorimetry profiles of β -crystallized polypropylenes with synchronized X-ray measurements [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2745 - 2750.
- [6] GARBARCZYK J, PAUKZTA D. Influence of additives on the structure and properties of polymer. 2: polymorphic transition of isotactic polypropylene caused by aminosulphur compounds [J]. *Polymer*, 1981, 22: 562 - 564.
- [7] JACOBY P, BERSTED B H, KISSEL W J, et al. Studies on the β -crystalline form of isotactic polypropylene [J]. *J Polym Sci(B): Polym Phys(B)*, 1986, 24(3): 461 - 491.
- [8] VARGE J, MUDRA I, EHRENSTEIN G W. Highly active thermally stable β -nucleating agents for isotactic polypropylene [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(10): 2357 - 2368.
- [9] Marco C, Gomez M A, Ellis G, et al. Activity of a β -nucleating agent for isotactic polypropylene and its influence on polymorphic transitions [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(3): 531 - 539.
- [10] KOTEK J, RAAB M, BALDRIAN J, et al. The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85(6): 1174 - 1184.
- [11] 冯嘉春, 陈鸣才, 黄志铿. 硬脂酸铜复合物对聚丙烯 β 晶的诱导作用 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1): 154 - 156.
- [11] FENG Jiachun, CHEN Mingcai, HUANG Zhitang. Lanthanum stearate composite act as β -modification nucleating agent of isotactic polypropylene [J]. *Chem J Chinese Universities*, 2001, 22(1): 154 - 156.
- [12] LI X, HU K, JI M, et al. Calcium dicarboxylates nucleation of β -polypropylene [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(3): 633 - 638.
- [13] LABOUR T, GAUTHIER C, SÉGUÉLA R, et al. Influence of the β -crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO_3 -filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization [J]. *Polymer*, 2001, 42(16): 7127 - 7135.
- [14] CHAN C, WU J, LI J, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. *Polymer*, 2002, 43(10): 2981 - 2992.
- [15] LABOUR T, VIGIER G, SÉGUÉLA R, et al. Influence of β -crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and calcium carbonate-filled polypropylene: Ductile cracking and impact behavior [J]. *J Polym Sci (B): Polym Phys*, 2001, 42(16): 31 - 42.
- [16] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Makromol Chem*, 1964, 75(1): 134 - 158.

(上接第 50 页)

- [8] LEVY M. Parabolic equation methods for electromagnetic wave propagation [M]. London: IEE. 2000.
- [9] DONOHUE D J, KUTTLER J R. Propagation modeling over terrain using the parabolic wave equation [J]. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2000, 48(2): 260 - 277.
- [10] 胡绘斌. 预测复杂环境下电波传播特性的算法研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2006: 11 - 69.
- [11] ORAIZI H, HOSSEINZADEH S. Radio wave propagation modeling in the presence of multiple knife edges by the bidirectional parabolic-equation method [J]. *IEEE Trans. Vehicular Technology*, 2007, 56(3): 1033 - 1040.
- [12] AKBARPOUR R, WEBSTER A R. Ray-tracing and parabolic equation methods in the modeling of a tropospheric microwave link [J]. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2005, 53(11): 3785 - 3791.
- [13] HOLM P D. Wide-angle shift-map PE for a piecewise linear terrain-A finite difference approach [J]. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2007, 55(10): 2773 - 2789.
- [14] DOCKERY G D, AWADALLAH R S, FREUND D E, et al. An overview of recent advances for the TEMPER radar propagation model [C] // Radar conference, Boston, 2007 IEEE, 2007: 896 - 905.